

Obținerea și caracterizarea în sistem tribocoroziv a straturilor nanostructurate în matrice de cobalt cu fază dispersă de particule bioceramice de CeO₂

Domeniul: INGINERIA MATERIALELOR

 <p>UNIVERSITAS GALATIENSIS</p>	<p>Universitatea Dunărea de Jos din Galați www.ugal.ro</p>
 <p>ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE FUNDAMENTALE ȘI INGINEREȘTI</p> <p>PhD</p>	<p>Școala Doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești http://www.ugal.ro/studii/doctorat/scoli-doctorale/scoala-doctorala-de-stiinte-fundamentale-si-ingineresti</p>
 <p>CC-ITES</p>	<p>Centrul de Competențe Interfețe - Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES) www.cc-ites.ugal.ro</p>

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

**OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA ÎN SISTEM
TRIBOCOROZIV A STRATURILOR
NANOSTRUCTURATE ÎN MATRICE DE COBALT CU
FAZĂ DISPERSĂ DE PARTICULE BIO CERAMICE DE
CeO₂**

**Doctorand,
Ing. Nicoleta - Lucica SIMIONESCU**

**Conducător științific,
Prof. univ. dr. chim. Lidia BENEĂ**

Seria I 5: Ingineria Materialelor Nr. 18

**GALAȚI
2020**

Obținerea și caracterizarea în sistem tribocoroziv a straturilor nanostructurate în matrice de cobalt cu fază dispersă de particule bioceramice de CeO₂

Domeniul: INGINERIA MATERIALELOR

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA ÎN SISTEM TRIBOCOROZIV A STRATURILOR NANOSTRUCTURATE ÎN MATRICE DE COBALT CU FAZĂ DISPERSĂ DE PARTICULE BIO CERAMICE DE CeO₂

Doctorand,
Ing. Nicoleta - Lucica SIMIONESCU

Conducător științific,
Prof. univ. dr. chim. Lidia BENEĂ

Președinte

Prof. univ. dr. ing. Elena SCUTELNICU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Conducător științific,

Prof. univ. dr. chim. Lidia BENEĂ
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Referenți științifici

Prof. dr. habil. ing. Florin MICULESCU
Universitatea Politehnică din București
Prof. dr. ing. fiz. Ionel CHICINAȘ
Universitatea Tehnică din Cluj - Napoca
Prof. dr. habil. Geta CÂRÂC
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Seria I 5: Ingineria Materialelor Nr. 18

GALAȚI

2020

Seriile tezelor de doctorat sustinute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul fundamental ȘTIINȚE INGINEREȘTI

- Seria I 1: **Biotehnologii**
Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**
Seria I 3: **Inginerie electrică**
Seria I 4: **Inginerie industrială**
Seria I 5: **Ingineria materialelor**
Seria I 6: **Inginerie mecanică**
Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**
Seria I 8: **Ingineria sistemelor**
Seria I 9: **Inginerie și management în agricultură și dezvoltare rurală**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE SOCIALE

- Seria E 1: **Economie**
Seria E 2: **Management**
Seria SSEF: **Știința sportului și educației fizice**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE UMANISTE ȘI ARTE

- Seria U 1: **Filologie- Engleză**
Seria U 2: **Filologie- Română**
Seria U 3: **Istorie**
Seria U 4: **Filologie - Franceză**

Domeniul fundamental MATEMATICĂ ȘI ȘTIINȚE ALE NATURII

- Seria C: **Chimie**

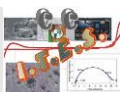
Domeniul fundamental ȘTIINȚE BIOLOGICE ȘI BIOMEDICALE

- Seria M: **: Medicină**

“You don't write because you want to say something; you write because you've got something to say”.

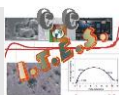
F. Scott Fitzgerald

***Nicio parte a acestei lucrări nu poate fi reprodusă sau copiată fără acordul scris al autorului și al conducătorului de doctorat.**



Obținerea și caracterizarea în sistem tribocoroziv a straturilor nanostructurate în matrice de cobalt cu fază dispersă de particule bioceramice de CeO_2

Domeniul: INGINERIA MATERIALELOR



CC-ITES

Competences Center for Interfaces – Tribocorrosion and Electrochemical Systems

www.cc-ites.ugal.ro

CUPRINS

TITLU CAPITOL	Pag.
Titlul tezei	i
Comisia	iii
Motto.....	v
Cuprins	1
INTRODUCERE	5
CAPITOLUL I	
ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR ÎN DOMENIUL TEMEI DE DOCTORAT.....	9
1.1. Aspecte generale privind biomaterialele.....	9
1.2. Metode și tehnici diferite de îmbunătățire a suprafeței biomaterialelor.....	9
1.3. Electrodepunerea.....	10
1.4. Factorii care influențează obținerea unor straturi funcționale pe biomateriale.....	10
1.5. Faze disperse folosite la obținerea straturilor hibride și nanocompozite.....	10
1.6. Caracterizarea specifică a straturilor funcționale pe biomateriale în sisteme fiziologice corozive.....	11
1.7. Caracterizarea specifică a straturilor funcționale pe biomateriale în sisteme tribocorozive (coroziune și uzură)	11
1.8. Domenii de utilizare ale straturilor funcționale.....	12
1.9. Concluzii parțiale.....	12
1.10. Direcții de cercetare. Principalele obiective propuse.....	13
1.11. Program de cercetare experimentală	13
CAPITOLUL II	
METODOLOGIA CERCETĂRII PENTRU SINTEZA STRATURILOR FUNCȚIONALE ȘI CARACTERIZAREA LOR	14
2.1. Materiale.....	14
2.1.1. Suportul folosit pentru codepuneri electrochimice: Oțel inoxidabil 304L	14
2.1.2. Cobalt matrice pentru electrodepuneri	14
2.1.3. Faza dispersă de oxid de ceriu (CeO ₂).....	14
2.1.4. Soluții și electroliți utilizați.....	14



2.2. Metode și tehnici de modificare a suprafețelor biomaterialelor	15
2.2.1. Celule electrochimice și electrozi utilizați.....	15
2.2.2. Protocoale experimentale de lucru	15
2.3. Tehnici de caracterizare a biomaterialelor și straturilor funcționale	17
2.3.1. Grosimea straturilor funcționale	17
2.3.1.1. Grosimea straturilor prin microscopie electronică cu scanare în secțiune transversală.....	17
2.4. Caracterizarea morfologică și compozițională a suprafețelor biomaterialelor și straturilor funcționale prin microscopie electronică cu scanare (SEM-EDX).....	17
2.5. Analiza microtopografică a suprafețelor biomaterialelor și straturilor funcționale.....	17
2.6. Analiza structurală cu difractometrul de raze X	17
2.7. Analiza microdureții.....	18
2.8. Analiza hidrofobității prin măsurarea unghiului de contact	18
2.9. Evaluarea comportamentului tribocoroziv al biomaterialelor și straturilor funcționale în soluții biologice specifice. Protocolul experimental....	18
2.10. Concluzii parțiale	19

CAPITOLUL III

CINETICA ȘI MECANISMUL OBȚINERII STRATURILOR

FUNCȚIONALE PRIN ELECTRODEPUNERE	20
---	-----------

3.1. Mecanismul și cinetica electrocodepunerii fazelor disperse nanometrice cu matrice metalice	20
3.2. Trasarea curbelor de voltametrie ciclică (CV) cu și fără fază dispersă	20
3.3. Trasarea diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică la potențiale catodice (EIS), cu și fără fază dispersă	21
3.4. Cantitatea și densitatea de curent în funcție de timp (Q și i) cu și fără fază dispersă	21
3.5. Concluzii parțiale	22

CAPITOLUL IV

INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTROCHIMICI DE OBȚINERE A STRATURILOR FUNCȚIONALE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR

ACESTORA	22
-----------------------	-----------

4.1. Influența timpului de electrocodepunere	23
4.1.1. Influența grosimii straturilor funcționale asupra timpului de electrodepunere	23
4.1.2. Influența timpului de electrodepunere asupra randamentului (η [%]).....	24
4.1.3. Gradul de includere al nanoparticulelor de CeO ₂ funcție de timpul de electrodepunere	24



4.2. Influența densității de curent aplicate procesului.....	25
4.2.1. Influența densității de curent asupra grosimii straturilor funcționale	25
4.2.2. Influența densității de curent asupra randamentului (η [%])	26
4.2.3. Influența densității de curent asupra gradului de includere al nanoparticulelor de CeO ₂ în matricea de cobalt	26
4.3. Concluzii parțiale	26

CAPITOLUL V**CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ ȘI**

TOPOGRAFICĂ	27
--------------------------	-----------

5.1. Analiza morfologică și compozițională a suprafețelor biomaterialelor și straturilor electrodeuse prin microscopie electronică (SEM-EDX)	27
5.2. Analiza rugozității.....	29
5.3. Caracterizarea structurală prin difracția de raze X (XRD)	29
5.4. Analiza microdureității straturilor.....	29
5.5. Caracterizarea hidrofobicității suprafețelor	29
5.6. Concluzii parțiale.....	30

CAPITOLUL VI**STUDIUL REZISTENȚEI LA TRIBOCOROZIUNE (COROZIUNE ȘI UZURĂ) A BIOMATERIALELOR ȘI STRATURILOR FUNCȚIONALE**

OBȚINUTE	31
-----------------------	-----------

6.1. Tribocoroziunea oțelului inoxidabil 304L	31
6.1.1. Evaluarea parametrilor electrochimici	31
6.1.1.1. Evoluția potențialului liber (OCP).....	31
6.1.1.2. Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS)	32
6.1.2. Evaluarea parametrilor mecanici, coeficient de frecare	32
6.1.3. Profilul 2D și 3D al urmei de uzură. Calcul volumul pierdut în urmă	33
6.1.4. Analiza morfologică SEM a urmei de uzură	33
6.2. Straturi funcționale Co/nano-CeO₂	33
6.2.1. Evaluarea parametrilor electrochimici	33
6.2.1.1. Evoluția potențialului liber (OCP)	33
6.2.1.2. Spectroscopia de impedanță electrochimică la potențial liber (EIS)	34
6.2.2. Evaluarea parametrilor mecanici, coeficient de frecare	35
6.2.3. Profilul 2D și 3D al urmei de uzură. Calcul volum pierdut în urmă funcție de forța normală aplicată	35
6.2.4. Analiza comparativă a urmelor de uzură a straturilor nanocompozite și oțelului inoxidabil 304L	36
6.2.5. Analiza morfologică SEM a urmei de uzură.....	36
6.3. Concluzii parțiale	37

CAPITOLUL VII

CONCLUZII GENERALE, PERSPECTIVE DE VIITOR.....	38
7.1. Concluzii generale	38
7.2. Perspective de viitor.....	40
CAPITOLUL VIII	
VALORIFICARE ȘI IMPACTUL REZULTATELOR CERCETĂRII.....	41
8.1. Contribuții personale	41
8.2. Realizări științifice în domeniul temei de cercetare	41
8.2.1. Publicații în jurnale cotate ISI	41
8.2.2. Publicații în ISI Proceeding volume	42
8.2.3 Publicații în jurnale indexate în baze de date internaționale (BDI)	42
8.2.4. Lucrări și postere prezentate la congrese internaționale, workshop-uri și seminarii	43
8.2.5 Lucrări și postere prezentate la congrese naționale	45
8.2.6 Premiarea rezultatelor cercetări de către UEFISCDI	47
8.2.7 Citări ISI (Clarivate Analytics)	47
REFERINȚE BIBLIOGRAFICE.....	49

--/--



INTRODUCERE

Această lucrare este rezultatul studiilor de cercetare efectuate în cadrul Centrului de Competențe Interfețe - Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES), Facultatea de Inginerie, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați al cărui director este Prof. Dr. Lidia Benea în colaborare cu Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM), CentraleSupélec - Université Paris-Saclay, Franța coordonat de Prof. Pierre Ponthiaux.

Obiectivul general al cercetării prezentate în lucrare este de a îmbunătăți suprafața oțelului inoxidabil 304L prin metoda electrochimică de codepunere în matrice metalică de cobalt a fazei disperse de nanoparticule de CeO₂. Metoda electro-codepunerii se încadrează în metodele generale de obținere a nanomaterialelor ca fiind o metodă de **bottom-up** nanotehnologie. S-au utilizat trei concentrații diferite de nanoparticule în electrolitul de cobalt, respectiv 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L de nanoparticule de CeO₂ în vederea optimizării efectului de ranforsare a nano-CeO₂ asupra îmbunătățirii performanțelor tribocorozive a straturilor nanocompozite rezultate în fluide biologice. În special, acest studiu a urmărit să evalueze posibilitățile acestor straturi nanocompozite (materiale) ca și utilizare pentru aplicații biomedicale. De asemenea studiul a urmărit obținerea unei înțelegeri mai profunde asupra comportamentului tribocoroziv (coroziune și uzură) al suportului oțel inoxidabil 304L și a straturilor nanocompozite obținute în mediu biologic care simulează fluidele din corpul uman.

Obiectivele specifice ale proiectului de cercetare doctorală au constat în:

Studiul cineticii și mecanismului obținerii straturilor funcționale prin electro-codepunere a fazelor disperse nanometrice de CeO₂ în matrice de cobalt.

Influența parametrilor electrochimici de obținere a straturilor funcționale nanocompozite asupra proprietăților acestora (influența densității de curent și a timpului aplicate procesului).

Evaluarea proprietăților straturilor nanocompozite Co/nano-CeO₂ din punct de vedere morfologic, structural, topografic (SEM-EDX, XRD, rugozitate), mecanic (microduritate, uzură) și evaluarea proprietăților de umectare a straturilor nanocompozite obținute.

Evaluarea efectului de nanostructurare al nanoparticulelor de CeO₂ asupra matricei de cobalt prin codepunerea lor în procesul de electroreducere a cobaltului.

Studiul rezistenței la tribocoroziune (coroziune și uzură) a biomaterialului oțel inoxidabil 304L și straturilor nanocompozite obținute prin: evaluarea parametrilor electrochimici in - situ, evaluarea parametrilor mecanici, coeficient de frecare in - situ și prin metode ex - situ de caracterizare a urmelor de uzură.

Colectarea datelor din softul de achiziție al datelor și interpretarea lor.

Teza de doctorat se extinde pe un număr de 192 pagini și este structurată în două părți: o parte teoretică care reprezintă aproximativ 12,50 % din lucrare și o parte experimentală reprezentând contribuțiile personale în domeniul abordat.

Lucrarea conține un studiu bibliografic cu un total de 302 referințe din care 187 referințe sunt



din ultimii 10 ani. Dintre cele 302 referințe bibliografice care sunt prezentate în teză, 2 sunt lucrări proprii, una dintre acestea fiind cotate ISI (Clarivate Analytics).

Lucrarea este ilustrată cu 87 de figuri și 20 tabele.

Partea teoretică a lucrării (**Capitolul I**), **ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL ÎN DOMENIUL TEMEI DE DOCTORAT**, prezintă în sinteză o imagine de ansamblu generală a domeniului biomaterialelor și a evoluției sale de-a lungul istoriei. În primul rând, sunt revizuite diverse metode și tehnici de îmbunătățire a suprafețelor biomaterialelor. De asemenea sunt rezumați factorii care influențează obținerea unor straturi nanocompozite pe biomateriale.

Din literatura de specialitate reiese faptul că cei mai importanți parametri care influențează obținerea straturilor nanocompozite sunt: curentul, concentrația particulelor, dimensiunea nanoparticulelor, compoziția electrolitului, pH-ul electrolitului, timpul de depunere și viteza de agitare. Sunt prezentate fazele disperse folosite la obținerea straturilor nanocompozite în matrice de cobalt.

Și în cele din urmă, sunt discutate principalele aspecte ale coroziunii, tribocoroziunii metalelor și straturilor nanocompozite în medii biologice cât și domeniile de utilizare ale biomaterialelor și straturilor nanocompozite.

Partea a II-a a lucrării prezintă suma rezultatelor experimentale proprii care sunt dezvoltate pe opt capitole.

Capitolul al II-lea intitulat **METODOLOGIA CERCETĂRII PENTRU SINTEZA STRATURILOR FUNCȚIONALE ȘI CARACTERIZAREA LOR**, prezintă materialele, metodele și tehnicile experimentale, structurate pe cele două mari direcții de cercetare ale tezei: (1) studiul cineticii și mecanismului de obținere a straturilor nanocompozite prin electrodepunere în prezența și în absența fazelor disperse nanometrice și (2) evaluarea proprietăților și studiul comportamentului tribocoroziv al straturilor nanocompozite obținute în soluția biologică Hank.

Atât obținerea cât și caracterizarea straturilor nanocompozite a necesitat o fundamentare riguroasă a metodelor de caracterizare electrochimice și mecanice care sunt aplicate în domeniul științei și ingineriei materialelor. Au fost aplicate metode in-situ atât la obținerea cât și la caracterizarea proprietăților straturilor nanocompozite.

De asemenea studiile au fost completate cu metode ex-situ pentru evaluarea rugozității, microdureității, hidrofobității, morfologiei, compoziției și structurii straturilor nanocompozite.

În **capitolul al III-lea** intitulat **CINETICA ȘI MECANISMUL OBTINERII STRATURILOR FUNCȚIONALE PRIN ELECTRODEPUNERE** se prezintă studiul cineticii și mecanismului electrocodepunerii fazei disperse nanometrice de oxid de ceriu în matrice de cobalt prin trasarea curbelor de voltametrie ciclică, spectroscopie de impedanță electrochimică la diferite potențiale catodice și curbe amperometrice de înregistrare a curentului și cantității de electricitate în funcție de timp la diferite potențiale catodice conform protocolului experimental stabilit. Rezultatele studiului au relevat informații importante asupra mecanismului și cineticii electro-codepunerii nanoparticulelor de CeO₂ cu cobaltul pentru obținerea straturilor nanocompozite Co/nano-CeO₂. Capitolul se finalizează cu concluziile parțiale ale studiului.

Capitolul al IV-lea, intitulat **INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTROCHIMICI DE OBTINERE A STRATURILOR FUNCȚIONALE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ACESTORA**



se discută influența parametrilor de electrodepunere asupra proprietăților straturilor nanocompozite obținute prin procesul electrochimic. Se discută, astfel, despre influența densității de curent, a timpului de electrodepunere cât și a concentrației de nanoparticule din soluția de electrolit asupra calității straturilor nanocompozite, din punct de vedere al grosimii de strat, randamentului (eficiența curentului) cât și al gradului de includere al nanoparticulelor de oxid de ceriu în matricea de cobalt.

Capitolul se încheie cu concluziile parțiale.

Capitolul al V-lea intitulat **CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ ȘI TOPOGRAFICĂ** examinează proprietățile straturilor nanocompozite obținute prin metode de caracterizare clasice și avansate pentru a evidenția modificările care se produc în morfologia suprafeței și în structura straturilor obținute, accentele punându-se pe caracterizarea suprafețelor obținute cu ajutorul microscopiei electronice cu scanare (SEM-EDX) din punct de vedere morfologic și compozițional, topografic (rugozitate), mecanic (microduritate), structural (XRD), biologic (analiza hidrofobicității prin măsurarea unghiului de contact). Capitolul se finalizează cu concluziile parțiale ale studiului.

Capitolul al VI-lea intitulat **STUDIUL REZISTENȚEI LA TRIBOCOROZIUNE (COROZIUNE ȘI UZURĂ) A BIOMATERIALELOR ȘI STRATURILOR FUNCȚIONALE OBȚINUTE** descrie comportamentul la tribocoroziune (coroziune și uzură) a straturilor electrodepușe obținute cât și a materialului suport utilizat (oțelul inoxidabil 304L). S-au aplicat metode in-situ precum (evoluția potențialului liber, spectroscopia de impedanță electrochimică, evoluția coeficientului de frecare în funcție de concentrația de nanoparticule adăugate în electrolitul de cobalt). S-au folosit diferite forțe de frecare și un număr de cicluri constant pentru toate sistemele studiate. S-au aplicat apoi, metodele ex-situ de caracterizare morfologică și topografică pentru evaluarea adâncimii, lățimii și pierderii de material în urmele de uzură comparative pe sistemele nanocompozite obținute. În finalul capitolului sunt prezentate concluzii parțiale asupra rezultatelor rezistenței la tribocoroziune a straturilor nanocompozite obținute.

În **capitolul al VII-lea** intitulat **CONCLUZII GENERALE, PERSPECTIVE DE VIITOR** se sumarizează concluziile asupra rezultatelor experimentale ale tezei de doctorat, în domeniul obținerii și caracterizării rezistenței la tribocoroziune a straturilor nanocompozite obținute. De asemenea sunt prezentate perspective și noi direcții de cercetare asupra temei de cercetare abordate.

Capitolul al VIII-lea intitulat **VALORIFICAREA ȘI IMPACTUL REZULTATELOR CERCETĂRII** prezintă realizările științifice prin publicații în jurnale cotate ISI (Clarivate Analytics) și volume ale unor conferințe indexate ISI, publicații în jurnale din baze de date internaționale și prin participarea la manifestări științifice internaționale și naționale.

-- // --





CAPITOLUL I

ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR ÎN DOMENIUL TEMEI DE DOCTORAT

1.1. Aspecte generale privind biomaterialele

Pierderea unui organ sau parte a unui organism generează, în afară de pierderea funcțiilor, tulburări sociale cât și psihologice. Odată cu avansarea medicinei moderne, a crescut și mai mult speranța vieții umane datorită utilizării biomaterialelor, care pot rezolva problemele legate de reconstrucția țesuturilor, organelor cât și traume provocate de trecerea anilor la cei vârstnici [1].

Termenul de „biomaterial” poate fi întâlnit atât în știința materialelor, cât și în medicina clinică și se poate defini ca un material sintetic utilizat pentru a înlocui o parte a unui sistem viu sau pentru a funcționa în strânsă legătură cu țesutul viu. Un biomaterial este diferit de un material biologic, cum ar fi osul, care este produs de un sistem biologic.

Biomaterialele reprezintă o zonă de cercetare interdisciplinară care necesită suficiente cunoștințe din trei domenii diferite:

- (1) știința materialelor și structura de procesare a ingineriei, inter-relația proprietății materialelor sintetice și biologice, inclusiv metale, ceramică, polimeri, compozite, țesuturi;
- (2) biologie, fiziologie celulară, biologie moleculară, anatomie, fiziologie animală și umană;
- (3) științe clinice stomatologie, oftalmologie, ortopedie, chirurgie plastică și reconstructivă, chirurgie cardiovasculară, neurochirurgie, imunologie, histopatologie, chirurgie experimentală, medicină veterinară și chirurgie [4-7].

În general materialele utilizate ca biomateriale se împart în patru categorii: metalice, polimerice, ceramice și compozite [5, 8-11].

1.2. Metode și tehnici diferite de îmbunătățire a suprafeței biomaterialelor

Aplicarea acoperirilor este una dintre abordările disponibile pentru îmbunătățirea suprafeței materialelor. De-a lungul anilor au fost utilizate diverse tehnici și materiale de acoperire cu scopul de a îmbunătăți proprietățile suprafețelor biomaterialelor.

Cu toate acestea, au apărut unele probleme cu acoperirile, în principal cu delaminarea sau uzura acoperirii [26-28]. Însă, investigațiile cercetătorilor continuă să găsească materiale și tehnici adecvate pentru a îmbunătăți proprietățile biomaterialelor metalice. Modificarea suprafețelor biomaterialelor poate produce un randament mai profitabil într-un timp mult mai scurt comparativ cu procesele laborioase de inventare a unor noi materiale. Din punct de vedere economic, modificarea suprafeței este considerată un proces ieftin, deoarece trebuie modificat doar stratul de suprafață.

Cu alte cuvinte, cu modificarea suprafeței, proprietățile fizice cheie ale unui biomaterial pot fi păstrate, în timp ce numai suprafața exterioară este modificată pentru a se adapta biointeracțiilor.

Scopul principal al modificării suprafeței este de a îmbunătăți rezistența la coroziune, rezistența la uzură, proprietățile antibacteriene, biodeziunea și biocompatibilitatea, în timp ce alte cerințe importante, cum ar fi rezistența mecanică adecvată și procesabilitatea sunt reglementate de proprietățile materialului. Metodele de modificare a suprafeței pot fi împărțite în două mari categorii: metode fizice și chimice.

Metodele fizice, în majoritatea cazurilor, nu modifică compoziția chimică a suprafeței. Aceste metode pot modifica rugozitatea suprafeței, mărimile și limitele grăunților cât și fațetarea. Metodele

fizice se referă adesea la utilizarea de lasere, plasmă, temperatură, lustruire și șlefuire pentru a modifica suprafața unui material de interes.

Metodele chimice sunt adesea clasificate ca atare, deoarece aceste metode introduc o modificare a compoziției chimice la suprafața unui material. Suprafața poate avea proprietăți chimice diferite față de materialul de bază.

1.3. Electrodepunerea

Constă în depunerea pe suprafața substratului a unor particule metalice sau nemetalice de diferite dimensiuni printr-un proces de electroliză, prin modificări chimice care sunt produse la trecerea unui curent pentru a îmbunătăți proprietățile materialului [51,52]. Principalele avantaje ale acestei tehnici sunt costul scăzut, puritate ridicată, aplicabilitate industrială, etc [53].

Având în vedere cele de mai sus, putem afirma că metoda electrodepunerii de-a lungul timpului a condus la dezvoltarea unor acoperiri nanocompozite cu filme subțiri pe implanturile metalice în vederea utilizării lor în aplicații biomedicale.

1.4. Factorii care influențează obținerea unor straturi funcționale pe biomateriale

Electrodepunerea acoperirilor de nanocompozite cu matrice metalică este foarte complexă și necesită optimizarea parametrilor de funcționare a procesului pentru a produce acoperiri de înaltă calitate, cu proprietăți funcționale îmbunătățite. Din literatura de specialitate au fost raportați mai mulți parametri care sunt foarte importanți în fabricarea compozitelor, după cum urmează [67-69]:

Curentul, concentrația particulelor, dimensiunea particulelor, compoziția electrolitului, pH-ul, temperatura, timpul de depunere și viteza de agitare.

1.5. Faze disperse folosite la obținerea straturilor hibride și nanocompozite

De-a lungul anilor cercetătorii au depus eforturi continue pentru explorarea alternativelor la materialele convenționale și au avansat în ceea ce privește performanța materialelor, făcând deosebit de tentantă zona dezvoltării sistemelor nanocompozite [76]. Nanocompozitele sunt compozite în care una sau mai multe faze au dimensiuni nanometrice. Este necesar de menționat că materialele sunt considerate nano atunci când una dintre dimensiunile componentelor se află la scara nanometrică, cu dimensiuni tipice mai mici de 100 nm. Materialele nanocompozite sunt cunoscute în mod obișnuit ca materiale care constau din două sau mai multe materiale diferite, cu interfețe bine definite. În general, un material formează o matrice continuă, în timp ce, celălalt asigură întărirea [77]. Cercetări privind acoperirile nanocompozite, prin codepunerea electrochimică a particulelor fine în matrice metalică din soluții electrolitice, au fost raportate de numeroși autori [62, 63, 66, 70, 78-79,]. Constatându-se că introducerea nanoparticulelor ceramice în matricea metalică duce la o îmbunătățire a proprietăților fizice și mecanice cum sunt rezistența la coroziune și uzură [80]. Deși în ciuda numeroaselor informații pe care le găsim în literatura de specialitate cu straturile nanocompozite obținute în matrice de nichel, pe atât de puține găsim cu cele în matrice de cobalt [81].

De reținut este faptul că, cantitatea de nanoparticule încorporate reprezintă un parametru cheie pentru succesul aplicațiilor nanocompozitelor cu matrice metalică, deoarece cantitatea de nanoparticule prezentă în stratul depus, determină în mare măsură proprietățile nanocompozitului, și anume o rezistență la uzură, oxidare și coroziune mai mare [81].

1.6. Caracterizarea specifică a straturilor funcționale pe biomateriale în sisteme fiziologice corozive



Coroziunea este definită ca deteriorarea unui material datorită reacției cu mediul înconjurător. Degradarea materialului poate fi cauzată de reacții chimice, electrochimice sau fizice sau de o combinație a acestora [88].

Metalele implantate în organism sunt expuse la lichide biologice, care sunt lichide apoase care conțin substanțe nutritive diferite, specii organice, electroliți, etc [89].

Natura apoasă a fluidelor din corp face ca procesele electrochimice să fie dominante în coroziunea biomaterialelor metalice. Diferitele specii purtate de fluidele fiziologice pot afecta mobilitatea ionilor în interiorul fluidului, afectând viteza de coroziune a implanturilor metalice.

În plus, deși fluidele corporale sunt în general soluții de tamponare cu un pH de aproximativ 7.4, pH-ul lor se poate modifica în cazul infecțiilor sau după operații [90-92] acest fapt influențând semnificativ coroziunea materialelor atunci când intră în contact cu ele. Având în vedere ca una dintre cerințele utilizării unui biomaterial este ca acesta să fie rezistent la coroziune, modificarea suprafețelor biomaterialelor rămâne una dintre puținele opțiuni disponibile în prezent pentru a reduce coroziunea materialelor metalice [94].

Lidia B și echipa sa [66] au demonstrat că o data cu creșterea conținutului de microparticule de ZrO_2 în matricea de Co pe un substrat de oțel inoxidabil 304L, crește rezistența la coroziune cât și microduritatea straturilor în comparație cu cobaltul pur în soluția biologică Hank de testare a coroziunii.

1.7. Caracterizarea specifică a straturilor funcționale pe biomateriale în sisteme tribocorozive (coroziune și uzură)

Tribocoroziunea este un proces de degradare a materialului datorită efectului combinat al coroziunii și uzurii [102]. Este definit [103] ca studiul influenței substanțelor chimice, electrochimice și / sau biologice, factorilor de mediu, asupra comportamentului la frecare și uzură a suprafețelor materialelor aflate în contact mecanic unul cu celălalt și suferind o mișcare relativă unul cu celălalt.

Biomaterialele utilizate pentru implanturile artificiale de șold și genunchi sunt supuse sarcinii statice a greutateii corporale și a sarcinilor dinamice datorită activităților precum mersul sau urcarea scărilor și mișcarea relativă între suprafețe datorită gamei de mișcare a suprafețelor. Efectul combinat al uzurii și coroziunii poate avea loc pe suprafețele articulate, dar și pe alte suprafețe aflate în contact datorită încărcării și descărcării variabile, așa cum se arată în figura 1.9 (a).

Dispozitivele de fixare a fracturilor și implanturile dentare (figura 1.9 (b) și 1.9 (c)) sunt alte exemple în care efectul combinat al uzurii și coroziunii poate avea loc datorită mișcării cu rază mică produsă în timpul activităților, cum ar fi mersul sau mestecatul [94].

Rolul acoperirilor / filmelor subțiri și a performanțelor sale în condiții de uzură și coroziune combinate este un alt domeniu de cercetare în tribocoroziune. Este esențial să înțelegem modul în care acoperirile se desfășoară în condiții diferite de tribocoroziune, pentru a prezice durata de viață a echipamentului și pentru a explora modalitățile de îmbunătățire a acestuia [114].

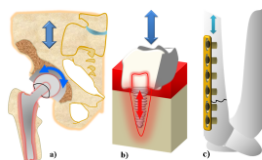


Figura 1.9. Dispozitivele medicale unde poate avea loc tribocoroziunea în corpul uman, cum ar fi implanturile de șold (a), implanturile dentare (b) și dispozitivele de fixare a fracturilor (c). Săgeata albastră reprezintă direcția tipică de încărcare și descărcare, iar zonele roșii reprezintă zonele care sunt mai predispușe la coroziune și uzură [adaptată după 94]

Studiul performanței la coroziune și tribocoroziune al biomaterialelor metalice este un domeniu necesar care poate ajuta la precizarea comportamentului acestora atunci când sunt implantate în corp și la posibilitatea evaluării unor materiale noi cu scopul general de a crește succesul implanturilor medicale [94].

1.8. Domenii de utilizare ale straturilor funcționale

Nanocompozitele sunt materiale de înaltă performanță care dezvăluie proprietăți rare și au o viteză anuală de creștere în secolul 21 estimată la 25% [119]. Perspectivele lor sunt atât de importante încât sunt valoroase în numeroase domenii, începând de la ambalaje până la aplicații biomedicale [119]. De-a lungul numeroaselor studii făcute de către cercetătorii s-a demonstrat faptul că utilizarea nanocompozitelor îmbunătățește substanțial proprietățile mecanice (rezistența la uzură), rezistența la coroziune, electrice, fizice etc [119]. Nanocompozitele concepute pentru diferite scopuri biomedicale, sunt adesea numite „nanocompozite biomedicale”. Cele mai importante utilizări biomedicale ale acestor nanocompozite includ administrarea de medicamente [121], proprietăți antimicrobiene [122-123], țesuturi, pansamente [124-125], terapie cu celule stem, terapia cancerului, proteză cardiacă, vase de sânge artificiale, implanturi și biosenzori [126]. Tehnologiile inovatoare necesită materiale care prezintă proprietăți și performanțe unice. Metodele de procesare a diferitelor tipuri de nanocompozite reprezintă provocări, oferind astfel oportunități cercetătorilor de a depăși problemele cu care se confruntă materialele cu dimensiuni nano [119]. Aceștia propun o mai bună performanță față de materialele cu dimensiuni micro și sunt apoi materiale adecvate pentru a depăși restricțiile multor materiale și dispozitive predominante în prezent. Astfel, toate tipurile de nanocompozite oferă oportunități creând un interes mondial crescut pentru aceste tipuri de materiale noi [119].

1.9. Concluzii parțiale

Acest capitol oferă o imagine de ansamblu generală a domeniului biomaterialelor și a evoluției sale de-a lungul istoriei. În primul rând, sunt revizuite diverse metode și tehnici de îmbunătățire a suprafețelor biomaterialelor. În zilele noastre, un număr foarte mare de echipamente spitalicești, dispozitive medicale, stomatologice și de laborator care au fost fabricate din diverse tipuri de metale precum oțelul datorită rezistenței mecanice adecvate și caracteristicilor economice. În ciuda diverselor avantaje ale acestora, astfel de materiale prezintă unele dezavantaje precum rezistența la coroziune / uzură inferioară, proprietăți necorespunzătoare la duritate. Pentru a depăși aceste probleme, au fost propuse diverse metode de îmbunătățire a suprafețelor biomaterialelor, una dintre ele și cea mai populară fiind electrodepunerea. Apoi, sunt rezumați factorii care influențează obținerea unor straturi funcționale pe biomateriale, din literatura de specialitate reiese faptul că cei mai importanți parametri care influențează obținerea straturilor funcționale sunt: curentul, concentrația particulelor, dimensiunea nanoparticulelor, compoziția electrolitului, pH-ul electrolitului, timpul de depunere și viteza de agitare. Sunt prezentate fazele disperse folosite la obținerea straturilor hibride și nanocompozite în matrice de cobalt. Și în cele din urmă, sunt discutate principalele aspecte ale coroziunii, tribocoroziunii metalelor straturilor funcționale în medii biologice cât și domeniile de utilizare ale materialelor straturilor funcționale. În concluzie, noile tehnologii necesită materiale care prezintă proprietăți noi și / sau performanțe îmbunătățite în comparație cu componentele prelucrate convențional. În acest context, nanocompozitele sunt materiale adecvate pentru a răspunde solicitărilor emergente care decurg din progresele științifice și tehnologice.

1.10. Direcții de cercetare. Principalele obiective propuse

Prin urmare, obiectivul acestei lucrări este de a îmbunătăți suprafața oțelului inoxidabil 304L prin metoda electrochimică de codepunere în matrice metalică de cobalt a fazei disperse de nanoparticule de CeO₂. Metoda electro-codepunerii se încadrează în metodele generale de obținere a nanomaterialelor ca fiind o metodă de bottom-up nanotehnologie. S-au utilizat trei concentrații diferite de nanoparticule în electrolitul de cobalt, respectiv 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L de nanoparticule de CeO₂ în vederea optimizării efectului de ranforsare a nano-CeO₂ asupra îmbunătățirii performanțelor tribocorozive a straturilor nanocompozite rezultate în fluide biologice. În special, acest studiu a

urmărit să evalueze posibilitățile acestor straturi nanocompozite (materiale) ca și utilizare pentru aplicații biomedicale. De asemenea studiul a urmărit obținerea unei înțelegeri mai profunde asupra comportamentului tribocoroziv (coroziune și uzură) al suportului oțel inoxidabil 304L și a straturilor nanocompozite obținute în mediu biologic care simulează fluidele din corpul uman..

Pentru aceasta s-a realizat un studiu bibliografic al celor mai recente cercetări pe plan național și internațional cu privire la straturile hibride nanocompozite cu posibile aplicații biomedicale în sisteme tribocorozive, corozive etc.

S-a urmărit optimizarea parametrilor de lucru în vederea obținerii straturilor hibride nanocompozite.

Studiul cineticii și mecanismului obținerii straturilor funcționale prin electro-codepunere a fazelor disperse nanometrice de CeO₂ în matrice de cobalt.

Influența parametrilor electrochimici de obținere a straturilor funcționale nanocompozite asupra proprietăților acestora (influența densității de curent și a timpului aplicate procesului).

Evaluarea proprietăților straturilor nanocompozite Co/nano-CeO₂ din punct de vedere morfologic, structural, topografic (SEM-EDX, XRD, rugozitate), mecanic (microduritate, uzură) și evaluarea proprietăților de umectare a straturilor nanocompozite obținute.

Evaluarea efectului de nanostructurare al nanoparticulelor de CeO₂ asupra matricei de cobalt prin codepunerea lor în procesul de electroreducere a cobaltului.

Studiul rezistenței la tribocoroziune (coroziune și uzură) a biomaterialului oțel inoxidabil 304L și straturilor nanocompozite obținute prin: evaluarea parametrilor electrochimici in - situ, evaluarea parametrilor mecanici, coeficient de frecare in - situ și prin metode ex - situ de caracterizare a urmelor de uzură.

Colectarea datelor din softul de achiziție al datelor și interpretarea lor.

1.11. Program de cercetare experimentală

În cadrul Centrului de Cercetare Competențe Interfețe – Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES) s-au desfășurat următoarele activități:

- Prepararea soluțiilor utilizate la cinetica electrodepunerii straturilor nanocompozite și la studiul comportării la tribocoroziune.
- Pregătirea probelor de oțel inoxidabil 304L (folosit ca suport): debitare, curățare, izolare, contact, cântărire înainte și după electrodepunere.
- Optimizarea parametrilor de lucru pentru cinetica cât și la depunerea electrochimică (volum electrolit în celula electrochimică, distanța dintre anod și catod, pH-ul soluțiilor de electroliti utilizați etc.).
- Obținerea straturilor funcționale hibride nanocompozite.
- Caracterizarea morfologică și compozițională a suprafețelor biomaterialelor și straturilor funcționale prin microscopie electronică cu scanare (SEM-EDX).
- Analiza rugozității și a unghiului de contact.
- Analiza structurală cu difractometrul de raze X.
- Interpretarea rezultatelor obținute cu diferite programe de simulare și corelarea lor.
- Microduritatea straturilor.

În cadrul laboratorului Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM), CentraleSupélec - Université Paris-Saclay, Franța:

- Datorită acordului de colaborare dintre CC-ITES (Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați) <https://www.centralesupelec.fr/fr/laboratoire-genie-des-procedes-et-materiaux-lgpm-ea-4038> s-au realizat experimentele de tribocoroziune in-situ pe un tribocorozimetru (tribometru adaptat care constă dintr-un potențostat electrochimic Solartron 1287 asociat cu un Solatron 1255, pilotate cu ajutorul unui PC utilizând softwarele CorrWare și Zware). Acest aparat poate achiziționa atât datele electrochimice rezultate din parametri mecanici impuși (viteza, forța normală de apăsare, cât și datele mecanice (coeficient de frecare) în funcție de aceeași parametrii mecanici prestabiliți). De asemenea si teste ex-situ de caracterizare.

În ceea ce privește prelucrarea, modelarea și interpretarea datelor experimentale, acestea au fost efectuate în cadrul centrului de cercetare (CC-ITES) de către doctorand.



CAPITOLUL II

METODOLOGIA CERCETĂRII PENTRU SINTEZA STRATURILOR FUNCȚIONALE ȘI CARACTERIZAREA LOR

În acest capitol sunt descrise principalele materiale, tehnici și metode experimentale utilizate pentru realizarea cercetărilor experimentale ale tezei de doctorat cu titlul *Obținerea și caracterizarea în sistem tribocoroziv a straturilor nanostructurate în matrice de cobalt cu fază dispersă de particule bioceramice de CeO_2* . Astfel sunt descrise stratul suport pe care s-au realizat depunerile, matricea metalică utilizată, descrierea tipului de nanoparticule folosite, descrierea protocoalelor de lucru și a electroliților utilizați, reprezentarea schematică a tuturor echipamentelor și celulelor electrochimice folosite pentru realizarea acestei lucrări.

2.1. Materiale

2.1.1. Suportul folosit pentru codepuneri electrochimice: Oțel inoxidabil 304L

În acest studiu s-a folosit oțel inoxidabil de tip 304L ca strat suport pentru electrocodepunere, achiziționat de la Direct Line Inox, București sub formă de plăci cu grosimea de 1,2 mm.

2.1.2. Cobalt - matrice pentru electrodepuneri

Matricea de cobalt pentru electrodepuneri a fost achiziționată de la firma Godfellow sub formă de plăci cu dimensiunea de 50 mm x 50 mm, grosime de 2 mm, având o puritate de 99,9 %.

2.1.3. Faza dispersă de oxid de ceriu (CeO_2)

Pentru realizarea straturilor hibride nanocompozite în matricea de cobalt s-au utilizat ca fază dispersă nanoparticule de CeO_2 sub formă de nanopudră (CAS nr. 1306-38-3) achiziționate de la firma Sigma Aldrich cu dimensiunea medie a particulelor < 25 nm, ambalată sub formă de flacoane cu greutatea de 25 g.

2.1.4. Soluții și electroliți utilizați

Pentru partea experimentală de electrodepunere și de caracterizare la tribocoroziune s-au folosit următorii electroliți:

1. Electrolitul de cobalt utilizat pentru procesul de electrocodepunere cât și pentru studierea mecanismului și cineticii electro-codepunerii fazelor disperse nanometrice cu matrice metalică.
2. Soluția care simulează fluidul biologic cunoscută sub numele Hank, utilizată pentru testele de tribocoroziune.

Toți electroliții utilizați pentru partea experimentală au fost preparați proaspăt cu reactivi



chimici de puritate analitică achiziționați de la firma Merk, cu apă distilată, purificată, păstrate în flacoane sterile de 5L pentru a avea suficientă cantitate cât și pentru păstrarea constantă a aceluiași parametri pe toată durata procesului electrochimic.

2.2. Metode și tehnici de modificare a suprafețelor biomaterialelor

2.2.1. Celule electrochimice și electrozi utilizați

Pentru realizarea acestei cercetări s-au folosit 3 celule electrochimice (1 - celula pentru studierea cineticii, 2 - celula pentru electrodepunere, 3 - celula pentru testele de tribocoroziune). Pentru studierea mecanismului și cineticii electro-codepunerii fazelor disperse nanometrice cu matrice metalică cât și pentru realizarea procesului de electrodepunere s-a folosit un potențostat / galvanostat VoltaLab PGZ 301 conectat la un laptop pe a cărui software rulează programul Voltmaster4 (aparatură disponibilă în dotarea centrului de cercetare CC-ITES).

Celulele electrochimice au fost confecționate la strung astfel încât poziția electrozilor să fie dispusă vertical și paralel cât și pentru păstrarea constantă a distanței dintre electrozi pe toată durata procesului.

Ca și în cazul celulei electrochimice utilizate la studierea mecanismului și cineticii fazelor disperse nanometrice în matrice de cobalt s-a utilizat același aparat cu același principiu de funcționare numai că aici s-a schimbat configurația electrodului de lucru (pentru depunerile electrochimice s-au utilizat ca strat suport plăcuțe din oțel inoxidabil 304L) cât și configurația anodului (respectiv, pentru aceste procese s-a folosit o placă de cobalt), electrodul de referință rămânând același.

Testele de coroziune și uzură (tribocoroziune) au fost realizate utilizând un tribometru unidirecțional (pin on disk). Tribometrul este modificat pentru lucrul cu o celulă electrochimică formată din trei electrozi. Prin urmare, eșantioanele utilizate ca electrod de lucru (WE) și anume straturile hibride nanocompozite obținute prin procesul de electrodepunere sunt montate în poziție orizontală în celula electrochimică aceasta fiind conectată la un potențostat.

Pentru testele de tribocoroziune s-a utilizat un potențostat / galvanostat Solartron Instruments 1287 cu un analizor de răspuns de frecvență SI 1255 pilotat cu ajutorul unui PC utilizând softwarele CorrWare și Zware, utilizate pentru a monitoriza parametri electrochimici în timpul încercărilor de frecare în mediu coroziv. Analiza ulterioară a datelor a fost realizată de software-urile CView și ZView de la Scribner Associates, Inc. Firul de platină este utilizat ca și contra electrod (CE) iar ca electrod de referință (RE) este utilizat Ag / AgCl (soluție saturată de KCl, E = + 199 mV vs. NHE la 22°C). Acești electrozi sunt așezați în celula de tribocoroziune într-un asemenea mod, încât doar 3 cm² din suprafața electrodului de lucru (WE) a fost expusă electrolitului.

În timpul testului de tribocoroziune, forța normală, forța tangențială, coeficientul de frecare, numărul de cicluri, precum și parametri electrochimici (potențialul liber, spectroscopia de impedanță electrochimică), au fost monitorizate continuu.

2.2.2. Protocoale experimentale de lucru

a) Protocolul experimental utilizat pentru studiul cineticii electro-codepunerii:

Tipul de echipament utilizat:

Potențostat / Galvanostat PGZ 301 pilotat de un laptop cu ajutorul softului VoltMaster4

Pregătirea electrodului de lucru (WE):

Ca electrod de lucru (catod) s-a folosit un cilindru de alamă, probele au fost debitate, tarodate la strung iar suprafața a fost izolată cu rășină epoxidică pentru a avea o suprafață activă bine delimitată de 2,21 cm². Pentru contactul electric s-a folosit o tijă metalică din alamă tarodată la strung înșurubată în partea de sus a cilindrului catodic. Fiecare probă înainte să fie imersată în electrolit s-a curățat cu hârtie de șlefuit, s-a degresat și decapat, după care a fost clătită cu apă distilată și uscată în etuvă, iar

după fiecare măsurătoare anodul de cobalt a fost curățat cu acid clorhidric 1:1 timp de 2 min.

Pregătirea contra electrodului (CE):

- Ca și anod s-a folosit un electrod circular de Co pur (care este matricea metalică în stratul electrodepus), cu contact electric a cărui diametru a fost de $\varnothing = 7$ cm.
- Anodul de Co pur înainte de a fi imersat în soluție, s-a degresat cu alcool, clătit cu apă distilată, uscat la etuvă.

Electrod de referință (RE):

- Ag/AgCl (cu soluție saturată de KCl), $E = + 199$ mV vs. NHE la 22°C.

Celula de electroliză:

- este compusă din trei electrozi (WE (catod), CE (anod), RE);
- volum de 160 mL de electrolit;
- cu sistem de agitare electromagnetic;
- capac special confecționat la strung, astfel încât poziționarea electrozilor să se facă cu ușurință la aceeași distanță pentru fiecare măsurătoare;

Parametri de lucru:

- pH = 4,21; temperatura = 22 ± 1 °C; agitare magnetică = 300 rpm.

Măsurători electrochimice:

- Trasarea curbelor de voltametrie ciclică (CV) cu și fără fază dispersă;
- Trasarea diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică la potențiale catodice (EIS) cu și fără fază dispersă;
- Cantitatea și densitatea de curent în funcție de timp (Q și i) cu și fără fază dispersă.
- Măsurătorile electrochimice de la cinetica depunerii au fost repetate de 4 ori pentru a observa dacă rezultatele sunt reproductibile.

b) Protocolul experimental utilizat pentru realizarea procesului de electrodepunere:

Pentru realizarea straturilor hibride nanocompozite s-a utilizat același tip de echipament menționat la punctul (a) anterior.

Pregătirea electrodului de lucru (WE):

Ca electrod de lucru (catod) s-a folosit o placă de oțel inoxidabil 304L, probele au fost trasate, debitate, punctate, găurite, și debavurate iar contactul electric a fost făcut cu ajutorul unui fir de cupru, izolate cu rășină epoxidică pentru a avea o suprafață bine delimitată de 4,25 cm². Probele (stratul suport din oțel inoxidabil 304L) au fost curățate conform protocolului experimental. Respectiv au fost curățate mecanic cu hârtie de șlefuit pentru îndepărtarea neregularităților, degresare chimică cu o soluție de NaOH 50 g / L prin imersia totală a probei în soluție timp de 10 min la o temperatură a băii de 70° C având drept scop îndepărtarea grăsimilor de pe suprafața materialului, decapare chimică cu o soluție de HCl 1:1 timp de 5 min, clătite cu apă distilată, după care imediat introduse în baia de electrolit.

Pregătirea contra electrodului (CE):

- Ca și anod s-a folosit o placă de Co pur, cu contact electric a cărui suprafață activă a fost de 9 cm². Anodul de Co pur înainte de a fi imersat în soluție, s-a degresat cu alcool, clătit cu apă distilată, uscat la etuvă, iar după fiecare măsurătoare anodul de cobalt a fost curățat cu acid clorhidric 1:1 timp de 2 min.

Electrod de referință (RE):

- Ag/AgCl (cu soluție saturată de KCl), $E = + 199$ mV vs. NHE la 22°C.

Celula de electroliză:

- Este compusă din trei electrozi cu un volum de 160 mL de electrolit, dispersia nanoparticulelor s-a făcut cu ajutorul unui sistem cu agitare electromagnetic iar agitarea magnetică a fost de 300 rotații pe minut.

Parametri de lucru:

- pH-ul electrolitului a fost menținut la 4,21 ajustat cu HCl după necesitate, măsurat înainte, în timpul



procesului și după finalizarea procesului de electrodepunere. Depunerile au fost realizate la temperatura camerei = 22 ± 1 °C;

Măsurători electrochimice impuse:

- Trasarea curbelor de cronopotențiometrie în absența nanoparticulelor de CeO₂ în intervalul de densități de curent 23 mA/cm², 48 mA/cm², 72 mA/cm² cu o durată de 30 de min, 60 de min și 90 min, notate în această lucrare cu denumirea de Co pur;

- Trasarea curbelor de cronopotențiometrie în prezența nanoparticulelor de CeO₂ (nanoparticule a căror cantitate prezentă în electrolitul de cobalt este de 10 g / L notate Co/nano-CeO₂ – 10 g/L , 20 g / L (Co/nano-CeO₂ – 20 g/L) și 30 g /L (Co/nano-CeO₂ – 30 g/L) în intervalul de densități de curent 23 mA/cm², 48 mA/cm², 72 mA/cm² cu o durată de 30 de min, 60 de min și 90 min.

2.3. Tehnici de caracterizare a biomaterialelor și straturilor funcționale

2.3.1. Grosimea straturilor funcționale

2.3.1.1. Grosimea straturilor prin microscopie electronică cu scanare în secțiune transversală

Pentru determinarea grosimii straturilor de cobalt pur și a straturilor nanocompozite de Co/nano-CeO₂ obținute s-a folosit una dintre cele mai populare tehnici folosite la caracterizarea materialelor și anume microscopia electronică cu scanare (SEM), a cărei descriere detaliată se regăsește în subcapitolul 2.4. Pentru vizualizarea grosimii straturilor probele au fost pregătite după cum urmează: au fost tăiate în secțiune transversală, curățate cu alcool, uscate la etuvă, acoperite cu Aur (Au) cu un film subțire a cărui grosime este de 5nm, fixate pe un suport metalic cu bandă de carbon pentru o mai bună conductivitate electrică.

2.4. Caracterizarea morfologică și compozițională a suprafețelor biomaterialelor și straturilor funcționale prin microscopie electronică cu scanare (SEM-EDX)

În cadrul tezei au fost efectuate analize SEM pentru un număr de 9 probe din fiecare studiu (fiecare probă fiind aurită cu un strat de aur a cărui grosime a fost de 5 nm) și evaluate pentru modificările de suprafață și în secțiune. Microscopul electronic de scanare FEI QUANTA 200, a fost utilizat pentru a determina și compara variațiile morfologice între probele cu straturi de cobalt pur și probele cu straturi nanocompozite Co/nano-CeO₂. De asemenea, probele au fost analizate din punct de vedere al compoziției chimice prin spectrofluorimetria dispersivă de raze X (EDX) cu ajutorului softului de achiziție al datelor EDAX Genesis.

2.5. Analiza microtopografică a suprafețelor biomaterialelor și straturilor funcționale

Pentru testarea rugozității suprafeței probelor s-a utilizat un rugozimetru portabil SurfTest SJ-210 (Mitutoyo, Japonia). Lungimea de analiză a fost de 4 mm cu o viteză de scanare de 0,25 μm / s și s-au făcut 9 măsurători pentru fiecare eșantion, urmând ca ulterior să fie prezentate mediile valorilor extrase.

2.6. Analiza structurală cu difractometrul de raze X



Conform testelor de difracție cu raze X, înregistrate cu ajutorul aparatului Dron 3, folosind un anod de Cobalt (Co, $\lambda_{\text{Ka}} = 1,790300 \text{ \AA}$), la o tensiune (U) de 30 kV, o intensitate (I) de 20 mA, cu un pas de $0,05^\circ / \text{s}$, pe un domeniu cuprins între $15 - 90^\circ$, timp de expunere 3 sec, iar timpul total / probă 2 h și 13 min, iar spectrele obținute au fost corelate folosind datele standardizate ale software-lui Match! 3 pentru identificarea fazelor (<http://www.crystalimpact.com/match>). Rezultatele au fost corelate cu Baza de Date Cristalografice (Crystallography Open Database, COD), identificabile cu un cod format din 9 cifre. Microstructura și morfologia materialului depus se schimbă iar modelul de difracție cu raze X se modifică în aceeași măsură. Diferențele în concentrație sau tipul de modificare au avut în mod direct o influență asupra rezultatelor prin schimbări diferite în modelul de difracție cu raze X. Măsurarea difracției cu raze X este una dintre etapele necesare în caracterizarea acestor materiale hibride nanocompozite, datorită elucidării cu succes a structurilor cristaline din tiparele de difracție [212].

2.7. Analiza microdunității

Microdunitatea a fost măsurată cu ajutorul microdurimetrului Leitz (Wetzal GMBH, Wetzlar, Germany), acesta fiind dotat cu un penetrator standard de diamant de tip Vickers (indenter de $0,2 \text{ kgf} / \text{mm}^2$), pe fiecare probă făcându-se un set de 5 măsurători pe fiecare esanțion (iar perioada de expunere pentru fiecare măsurătoare a fost de 15 sec.).

2.8. Analiza hidrofobității prin măsurarea unghiului de contact

Pentru determinarea umectabilității straturilor nanocompozite obținute pentru această lucrare s-a folosit un echipament OCA 15 EC, Dataphysics, Germania, conectat la un laptop, pilotat cu ajutorul unui software numit SCA20, în a cărui seringă de testare a fost introdusă soluția biologică Hank, volumul de soluție dozat pentru fiecare măsurătoare (9 măsurători pe fiecare probă) a fost de $10 \mu\text{L}$.

2.9. Evaluarea comportamentului tribocoroziv al biomaterialelor și straturilor funcționale în soluții biologice specifice. Protocolul experimental

Pentru investigarea comportamentului la coroziune și uzură (tribocoroziune) a straturilor hibride nanocompozite obținute, s-a utilizat un potențiostat numit Solartron Instruments 1287 care are un analizor de răspuns de frecvență SI 1255.

Electrozii de lucru utilizați (WE) au fost:

- Straturile notate în această lucrare cu denumirea de Co pur, Co/nano-CeO₂ – 10 g/L , Co/nano-CeO₂ – 20 g/L și 30 g/L (Co/nano-CeO₂ – 30 g/L), a căror suprafață activă pentru aceste teste a fost de 3 cm^2 .

Celula de electroliză:

- Este compusă din trei electrozi: electrodul de lucru, electrodul de referință (cu soluție saturată de KCl), $E = +199 \text{ mV vs. NHE}$, contra electrod (fir de platină), cu un volum de 450 mL de electrolit Hank, iar testele au fost făcute la temperatura camerei și de fiecare dată schimbându-se soluția.

- Pinul utilizat este un cilindru de alumina (Al_2O_3) (7 mm în diametru), montat vertical pe un cap rotativ, deasupra probei. Capătul sferic inferior al pinului (raza = 100 mm), poate fi aplicat pe suprafața straturilor cu o forță normală reglabilă, care a fost de 1 N , 3 N , 5 N pentru investigații comparative la tribocoroziune a cobaltului pur și a straturilor nanocompozite. Când se aplică forța, capătul acului desenează o suprafață de uzură circulară (10 mm în diametru) pe suprafața activă a probei.

Măsurători electrochimice:

- Măsurarea potențialului în circuit deschis (OCP) al straturilor obținute comparativ cu electrodul de referință Ag / AgCl, de la imersie pentru o perioadă de 18 ore până la atingerea unei valori stabile, fără



frecare.

- Măsurarea spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS) la potențialul liber măsurat și stabilizat în soluția biologică Hank, fără frecare.
- Măsurarea coeficientului de frecare unde potențialul în circuit deschis este măsurat vs. electrodul de referință Ag / AgCl.
- Măsurarea spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS) la potențialul liber măsurat și stabilizat în soluția biologică Hank, în timpul frecării.
- Măsurarea potențialului în circuit deschis (OCP) al suprafeței după ce testele de frecare sunt oprite pentru o perioadă de 120 min, astfel încât să se observe capacitatea de repasivare a suprafețelor testate.
- Măsurarea spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS) la potențialul liber măsurat și stabilizat în soluția biologică Hank, după ce testele de frecare au fost oprite.
- Testele de uzură au fost efectuate prin aplicarea a trei forțe: 1N, 3N și 5N la o viteză constantă de 120 rpm și cu o durată de 5000 de cicluri.
- Testele de tribocoroziune au fost repetate de minim trei ori pentru a vedea dacă există reproductibilitate.

2.10. Concluzii parțiale

În acest capitol sunt descrise pe larg principalele materiale utilizate pentru realizarea straturilor nanocompozite hibride, respectiv stratul suport (oțelul inoxidabil 304L), este descrisă faza dispersă de CeO₂ utilizată, matricea de cobalt și sunt prezentate soluțiile și electroliți utilizați pentru pregătirea și obținerea straturilor nanocompozite.

Sunt prezentate schematic celulele electrochimice utilizate, protocoalele experimentale de lucru cât și echipamentele de lucru utilizate pentru realizarea acestui studiu.

Sunt descrise principalele tehnici și instrumente de caracterizare a materialelor respectiv, utilizarea microscopului electronic de baleiaj pentru caracterizarea morfologică și compozițională cât și în secțiune transversală a straturilor hibride nanocompozite obținute.

Pentru caracterizarea structurală cu difractometru de raze X este prezentat principiul metodei, descrierea echipamentului utilizat, de asemenea este prezentat și programul de interpretare al spectrelor.

Îmbunătățirea suprafeței prin adăgarea fazei disperse nanometrice de oxid de ceriu în matricea de cobalt prin tehnica electrodepunerii a dus la o îmbunătățire a proprietăților de umectabilitate, microduritate, rugozitate cât și la o creștere a rezistenței la coroziune și uzură (tribocoroziune) a straturilor nanocompozite obținute.

CAPITOLUL III

CINETICA ȘI MECANISMUL OBTINERII STRATURILOR FUNCȚIONALE PRIN ELECTRODEPUNERE

Cinetica electrochimică este domeniul electrochimiei care studiază viteza proceselor electrochimice. Aceasta include studiul modului în care condițiile procesului, cum ar fi concentrația și potențialul electric, influențează viteza reacțiilor de oxidare și reducere care apar la suprafața unui electrod, precum și o investigare a mecanismelor de reacție electrochimice. Datorită fenomenelor electrochimice care se desfășoară la interfața dintre un electrod și un electrolit, există fenomene de însoțire a reacțiilor electrochimice care contribuie la viteza de reacție totală [228].

3.1. Mecanismul și cinetica electrodepunerii fazelor disperse nanometrice cu matrici metalice

Mecanismul electrodepunerii se referă la faptul că în momentul introducerii nanoparticulelor în soluție, la suprafața acestora se crează un strat de specii ionice adsorbite, formându-se în jurul fiecărei nanoparticule un strat dublu electric difuziv. Sub influența curentului electric și agitării electrolitului, nanoparticulele sunt transportate pe suprafața catodului, iar când speciile ionice distribuite pe nanoparticule sunt reduse, nanoparticulele se înglobează în strat. De menționat că speciile ionice nu pot trece fără intermediar printr-o etapă de transfer de încărcare, astfel că primul pas în depunerea unui metal trebuie să fie transformarea chimică a acestuia într-o specie electroactivă. Această etapă are loc în timpul transportului de difuzie a speciilor ionice la suprafața electrodului care are loc în interiorul stratului dublu electric [229].

3.2. Trasarea curbelor de voltametrie ciclică (CV) cu și fără fază dispersă

În acest studiu s-a utilizat metoda voltametriei ciclice, pentru a determina potențialul în care se produce electro-cristalizarea cobaltului, astfel măsurarea potențialului a fost efectuată în intervalul de potențial care a pornit de la -1200 mV până la -278 mV (vs. Ag/AgCl) cu o viteză de scanare de 3 mV / sec.

Curbele de voltametrie ciclică ale Co și Co/nano - sistemele nanocompozite CeO₂ cu concentrație diferită de nanoparticule de CeO₂ înregistrate cu o viteză de scanare de 3 mV / sec sunt prezentate în figura 3.1.

Așa cum se arată în figura 3.1, adăugarea nanoparticulelor CeO₂ în soluție duce la o deplasare a curbei de reducere a cobaltului la valori potențiale mai pozitive, cu creșterea concentrației de nanoparticule de CeO₂. Același comportament este raportat și în cazul particulelor nano-TiO₂ la electrodepunerea nichelului dintr-un electrolit Watts [232]. Deplasarea potențialului de reducere poate fi cauzată de nanoparticulele de CeO₂ adăugate în electrolit modificând astfel mecanismul de nucleere al cobaltului în timpul electrodepunerii. Având în vedere o valoare constantă a potențialului catodic de $-0,9$ V (față de Ag/AgCl), în figura 3.1, se observă că densitatea de curent ia cea mai mică valoare catodică pentru sistemul Co pur, fiind egal cu $-34,26$ mA / cm² ($t = 98$ sec).

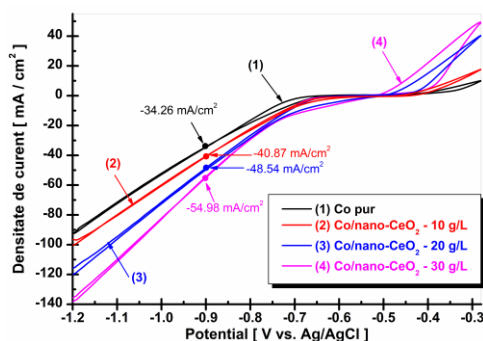


Figura 3.1. Voltamograme ciclice comparate pentru: (1) Co pur, (2) Co/nano-CeO₂ – 10 g/L, (3) Co/nano-CeO₂ – 20 g/L și (4) Co/nano-CeO₂ – 30 g/L

Pentru sistemul Co/nano-CeO₂ – 10 g/L, densitatea curentului relevă o valoare catodică crescută de -40,87 mA / cm² (t = 98 sec), pentru sistemul Co/nano-CeO₂ – 20 g/L densitatea de curent arată o valoare catodică suplimentară față de sistemul Co/nano-CeO₂ – 10 g/L această valoare fiind de -48,54 mA / cm² (t = 98 sec). Iar pentru sistemul Co/nano-CeO₂ – 30 g/L densitatea de curent atinge valoarea catodică cea mai mare de -54,98 mA / cm² (t = 98 sec) în comparație cu celelalte sisteme. Aceste rezultate confirmă activarea procesului de electro-reducere a matricei de Co în prezența nanoparticulelor de CeO₂, demonstrându-se astfel că una dintre etapele intermediare ale codepunerii este absorbția ionilor metalici de pe suprafața particulelor și migrarea lor către catod. Rezultate similare privind tendința de creștere a densității de curent în timpul adăugării de nanoparticule la electrodepunere a fost observată și de alți autori [232-233].

3.3. Trasarea diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică la potențiale catodice (EIS) cu și fără fază dispersă

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) este o metodă non-distructivă, ce a câștigat interesul în ultimile decenii, mai ales pentru răspunsurile spectroscopiei de impedanță electrochimică în timpul electrodepunerii, datorită posibilității de a determina mai mulți parametri ai sistemelor de ex. pentru caracterizarea proceselor electrodului și pentru determinarea cineticii sistemelor electrochimice [234]. Unul dintre avantajele sale este posibilitatea de a investiga suprafața electrodului, speciile adsorbite și creșterea straturilor. Spectrele de impedanță ale proceselor de depunere de metale / aliaje prezintă de obicei una sau mai multe bucle (capacitive sau inductive) [239].

Măsurătorile spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS) au fost înregistrate în electrolitul de cobalt în prezența și în absența nanoparticulelor de CeO₂ pentru a se observa efectul pe care îl au nanoparticulele asupra mecanismului de electrodepunere. Aceste măsurători au fost realizate la diferite potențiale catodice cuprinse între -750 și -840 mV (vs. Ag/AgCl).

3.4 Cantitatea și densitatea de curent în funcție de timp (Q și i) cu și fără fază dispersă

În această cercetare, metoda cronoamperometriei este utilizată pentru a determina mecanismul de electrodepunere a cobaltului în prezența și absența nanoparticulelor de CeO₂ la diferite potențiale catodice (variind de la -750 mV la -840 mV (vs. Ag/AgCl)) pentru un timp de depunere de 300 de secunde.

Cronocoulometria este o metodă care măsoară proprietățile interfaciale ale suprafeței prin cantitatea de electricitate consumată la electrodepunerea metalului sau compozitului.

3.5. Concluzii parțiale

Electrodepunerea cobaltului dintr-o baie de electrolit la care au fost adăugate diferite concentrații de nanoparticule de CeO₂ a fost studiată la diferite potențiale catodice (vs. Ag/AgCl) prin următoarele metode: voltametrie ciclică (CV), spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) cronoamperometrie și cronocoulometrie.

Studiul voltametriei ciclice arată că adăugarea nanoparticulelor CeO₂ în soluție duce la o deplasare a curbei de reducere a cobaltului la valori potențiale mai pozitive odată cu creșterea concentrației de nanoparticule în electrolit, afectând astfel mecanismul de nucleere a cobaltului.

Spectrele de impedanță sunt influențate de adăugarea nanoparticulelor de CeO₂ și, prin urmare, rezistența de transfer de sarcină scade pentru toate sistemele nanocompozite în comparație cu sistemul de Co pur.

Prin creșterea concentrației de nanoparticule CeO₂ reducerea cobaltului este activată, transportul ionic este îmbunătățit, precum și densitatea siturilor de nucleere.

Din curbele de cronocoulometrie ale Co pur și sistemelor Co/nano - CeO₂ se evidențiază o creștere a densității de curent odată cu creșterea concentrației de nanoparticule CeO₂, datorită creșterii suprafeței active.

Ca o concluzie finală, particulele nano - CeO₂ induc modificări structurale ale matricei de cobalt prin creșterea numărului de situri favorabile pentru nucleerea cobaltului.

CAPITOLUL IV

INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTROCHIMICI DE OBȚINERE A STRATURILOR FUNCȚIONALE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ACESTORA

În prezentul capitol s-a urmărit influența unora dintre cei mai importanți parametri electrochimici aplicați procesului de electrodepunere respectiv influența timpului cât și a densității de curent asupra grosimii straturilor funcționale obținute, comparativ cu straturile de Co pur, asupra randamentului de electrodepunere cât și asupra gradului de includere al nanoparticulelor de oxid de ceriu prezente în straturile nanocompozite obținute în această lucrare. Totodată, acest capitol este întreprins pentru a spori cunoștințele formale pe care trebuie să le aibă un tânăr cercetător asupra modului în care timpul și densitatea de curent aplicate procesului influențează electrodepunerea straturilor funcționale tocmai pentru a concluziona dacă condițiile impuse procesului de electrodepunere au fost optime. Condițiile optime conducând astfel la îmbunătățirea calității electrodepunerii, reducerea costurilor de producție și nu în ultimul rând la scopul final, acela de a îmbunătăți rezistența la coroziune, la uzură sau la tribocoroziune, etc.

4.1. Influența timpului de electrodepunere

4.1.1. Influența grosimii straturilor funcționale asupra timpului de electrodepunere

Așa cum am menționat și în subcapitolul 1.4, timpul este unul din factorii care afectează procesul de electrodepunere. În general, grosimea straturilor se mărește direct proporțional cu timpul și densitatea de curent conform legilor Faraday, cantitatea de electricitate (Q măsurat în Coulombi) este direct proporțională cu intensitatea curentului electric (I măsurată în Amper) ori timpul (t măsurat în secunde) [241].

Pentru a se observa cum fluctuează grosimea straturilor funcționale în funcție de timp în procesul de electrodepunere s-a avut în vedere variația a trei timpi luați ca multiplu de 30 minute, respectiv 30 minute, 60 minute și 90 minute, atât pentru straturile de Co pur cât și pentru straturile funcționale nanocompozite folosind diferite concentrații de nanoparticule de CeO₂ (10 g/L, 20 g/L, 30 g/L) pentru cele trei densități de curent aplicate (23 mA/cm², 48 mA/cm², 72 mA/cm²).

Din analiza grosimii straturilor se poate observa că odată cu creșterea timpului de electrodepunere și a concentrației de fază dispersă (nanoparticule CeO₂), cresc și grosimile straturilor obținute.

Pentru Co pur la timpul de 30 minute grosimea stratului are o valoare de 10,63 μm, pentru Co/nano-CeO₂ – 10 g/L se observă că grosimea stratului crește în comparație cu stratul de Co pur la o valoare de 13,52 μm. Odată cu creșterea concentrației de nanoparticule de CeO₂ la 20 g/L, grosimea stratului atinge o valoare de 19,81 μm la același timp de depunere, iar pentru Co/nano-CeO₂ – 30 g/L grosimea stratului are o valoare de 23,70 μm. Aceste valori ale grosimii de strat cresc și odată cu creșterea timpului pentru toate sistemele ajungând la timpul de 90 minute la 24,11 μm pentru stratul de Co pur, 30,02 μm pentru Co/nano-CeO₂ – 10 g/L, 36,13 μm pentru Co/nano-CeO₂ – 20 g/L și 41,35 μm pentru Co/nano-CeO₂ – 30 g/L.

Odată cu creșterea nanoparticulelor de CeO₂ în electrolit, grosimile straturilor nanocompozite hibride cresc ușor în comparație cu stratul de cobalt pur la același timp de depunere, dovedindu-se încorporarea oxidului de ceriu în matricea de cobalt. Creșterea grosimii straturilor odată cu creșterea



timpului de electrodepunere a fost raportată în literatura de specialitate și de alți autori [242-244, 115].

4.1.2. Influența timpului de electrodepunere asupra randamentului (η [%])

În figura 4.3. este evidențiată influența timpului (30, 60, 90 min) asupra randamentului de electrodepunere pentru straturile nanocompozite Co/nano-CeO_2 cu diferite concentrații de CeO_2 (10, 20, 30 g/L) în comparație cu straturile fără adaos de nanoparticule (Co pur) la densități de curent diferite (23, 48, 72 mA/cm^2).

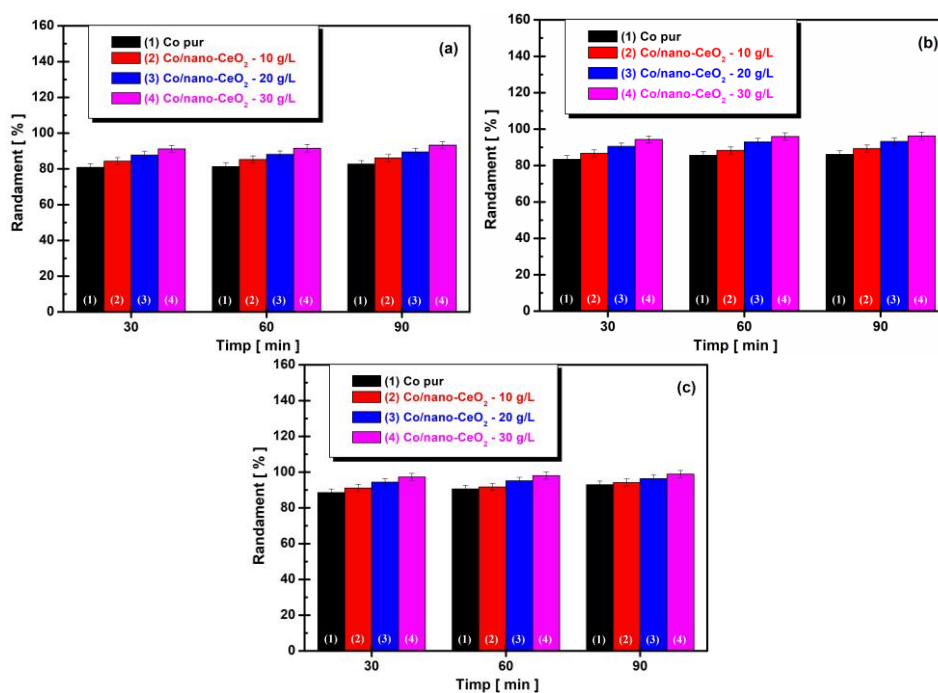


Figura 4.3. Variația randamentului de electrodepunere în funcție de timpul de depunere pentru: (1) Co pur; (2) $\text{Co/nano-CeO}_2 - 10 \text{ g/L}$; (3) $\text{Co/nano-CeO}_2 - 20 \text{ g/L}$ și (4) $\text{Co/nano-CeO}_2 - 30 \text{ g/L}$ la densitățile de curent de: (a) 23 mA/cm^2 , (b) 48 mA/cm^2 și (c) 72 mA/cm^2

Din figura 4.3 (a) se observă că pentru stratul de Co pur la timpul de depunere de 30 de minute și densitatea de curent de 23 mA/cm^2 , randamentul de depunere are valoarea cea mai mică pornind de la 80,91 %, această valoare crește odată cu creșterea timpului de depunere, ajungând la timpul de 90 min la o valoare a randamentului de 82,69 %, în timp ce valoarea randamentului pentru stratul $\text{Co/nano-CeO}_2 - 10 \text{ g/L}$ la același timp (30 min.) crește, având o valoare de 84,33 % ajungând la timpul de depunere de 90 min la 86,10 %. Odată cu creșterea concentrației de nanoparticule de CeO_2 în soluția de electrodepunere, valoarea randamentului crește la o valoare de 87,65 % pentru stratul $\text{Co/nano-CeO}_2 - 20 \text{ g/L}$ la timpul de 30 min, ajungând la o valoare de 89,52 % la timpul de 90 min. În cazul straturilor $\text{Co/nano-CeO}_2 - 30 \text{ g/L}$ la timpul de 30 minute, randamentul pornește de la o valoare de 91,16%, această valoare de asemenea crește cu timpul de depunere și în acest caz ajungând la sfârșitul celor 90 minute la o valoare de 93,31%.

Această tendință de creștere a eficienței curentului (randamentul) de electrodepunere odată cu creșterea timpului de depunere a fost raportată în literatura de specialitate și de alți autori [115, 244-245].

4.1.3. Gradul de includere al nanoparticulelor de CeO_2 funcție de timpul de electrodepunere

Gradul de includere al nanoparticulelor de oxid de ceriu au fost calculate din analiza elementală

SEM-EDX, funcție de cei trei timpi de depunere (30, 60, 90 minute) la densitățile de curent 23, 48, 72 mA / cm². Datele pentru analiza EDX au fost colectate din întreaga zonă de scanare a probelor pentru a putea stabili procentul de includere al elementului Ce în matricea de cobalt.

Procentul de încorporare al nanoparticulelor CeO₂ în matricea de Co a fost determinată prin transformarea procentului masic Ce (wt.%) din analiza generală a masei moleculare a CeO₂. Masa atomică standard a elementului Ce are o valoare de 140,116 g / mol.

Având în vedere diagramele exemplificate putem afirma că, gradul de includere al nanoparticulelor de CeO₂ în matricea de cobalt crește odată cu creșterea timpului pentru toate sistemele (Co /nano-CeO₂ – 10 g/L, Co /nano-CeO₂ – 20 g/L, Co /nano-CeO₂ – 30 g/L) studiate și odată cu creșterea concentrației de nanoparticule din electrolitul de electrodepunere.

Aceșlasi trend de creștere al gradului de nanoparticule în diferite matrici metalice odată cu creșterea timpului de depunere și cu creșterea concentrației de nanoparticule în electrolit a fost observat și de alți autori în lucrările lor de doctorat [115, 244].

4.2. Influența densității de curent aplicate procesului

4.2.1. Influența densității de curent asupra grosimii straturilor funcționale

Densitatea de curent joacă un rol important în controlul vitezei de depunere, care, la rândul său, va afecta concentrația, compoziția și morfologia particulelor încorporate în acoperiri. De asemenea, influențează grosimea straturilor nanocompozite, astfel încât densitatea curentului duce la o creștere a grosimilor acoperirilor iar o densitate scăzută a curentului produce filme cu defecte de suprafață mari [77]. Pentru a se observa influența densității de curent asupra grosimii straturilor obținute pentru acest studiu, în figura 4.5. sunt expuse diagramele cu valorile obținute din grosimea straturilor măsurată în secțiune transversala la SEM pentru cele trei densități de curent aplicate procesului de electrodepunere respectiv: 23 mA/cm², 48 mA/cm², 72 mA/cm² pentru toate straturile nanocompozite obținute prin adaosul de nanoparticule de CeO₂ în electrolit într-o concentrație de 10 g/L, 20 g/L și 30 g/L comparativ cu straturile de Co pur la cei trei timpi de depunere aplicați procesului (30', 60', 90').

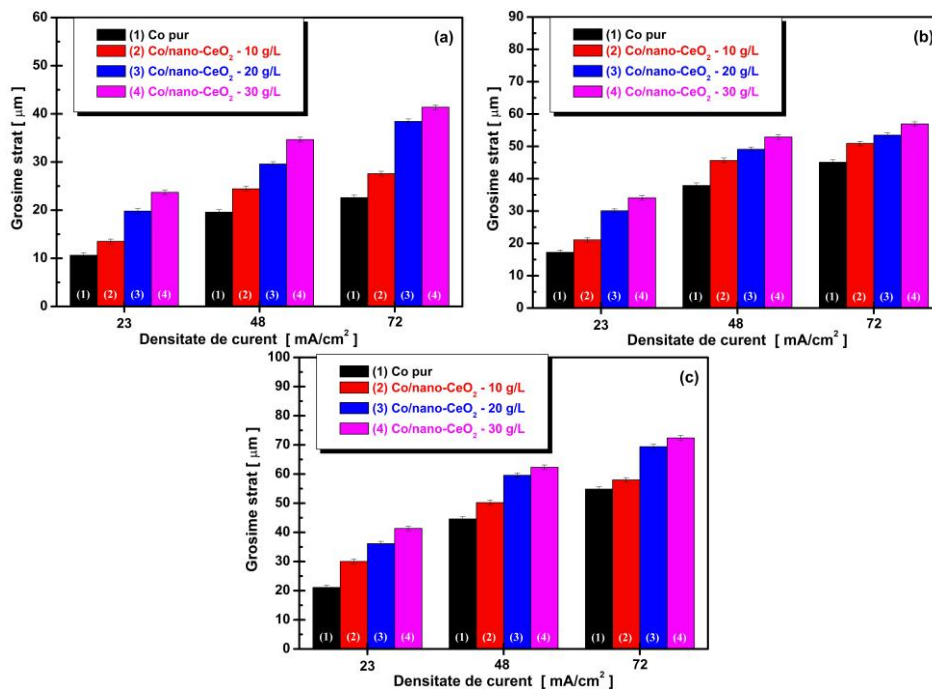


Figura 4.5. Variația grosimii de strat funcție de densitatea de curent obținută prin microscopie electronică cu scanare în secțiune transversală pentru: (1) Co pur; (2) Co /nano-CeO₂ – 10 g/L; (3) Co /nano-CeO₂ – 20 g/L și (4) Co /nano-CeO₂ – 30 g/L la cei trei timpi de electrodepunere de: (a) 30 min,

(b) 60 min și (c) 90 min

Din figura 4.5 reiese faptul că odată cu creșterea densității de curent grosimea straturilor crește pentru toate sistemele studiate. Alți autori [243-245, 115] au raportat de asemenea o creștere a grosimii straturilor odată cu creșterea densității de curent aplicate și a concentrației de nanoparticule adăugate în electrolit.

4.2.2. Influența densității de curent asupra randamentului (η [%])

Influența densității de curent (23 mA/cm², 48 mA/cm² și 72 mA/cm²) aplicate procesului de electrodepunere pentru obținerea straturilor nanocompozite în matricea de cobalt asupra randamentului de depunere (eficiența curentului) η [%] pentru stratul de Co pur și straturile nanocompozite de Co /nano-CeO₂ obținute prin adăugarea a diferite concentrații de nanoparticule (10, 20 și 30 g/L) și timpi de depunere (30 minute, 60 minute, 90 minute) Rezultate similare în ceea ce privește creșterea eficienței curentului în funcție de creșterea densității de curent au fost raportate și de alți autori [245-246].

4.2.3. Influența densității de curent asupra gradului de includere al nanoparticulelor de CeO₂ în matricea de cobalt

Procedeul de calcul pentru a determina gradul de includere al nanoparticulelor de oxid de ceriu, este cel rezumat la subcapitolul 4.1.3.

Gradul de includere al nanoparticulelor scade odată cu creșterea densității de curent pentru toate sistemele studiate. Alți autori au raportat de asemenea că gradul de includere al nanoparticulelor scade odată cu creșterea densității de curent, acest comportament este posibil deoarece densitatea de curent are un efect considerabil asupra relației curent-potențial în orice proces de electrodepunere [247-250].

4.3. Concluzii parțiale

În concluzie, parametri precum densitatea curentului, sistemul de agitare, pH-ul electrolitului, concentrația electrolitului, și timpul de depunere joacă roluri foarte importante în performanța calității electrodepunerii. Prin urmare, pentru a obține condiții de electrodepunere de înaltă calitate, acești parametri trebuie studiați în mod corespunzător. Din datele prezentate în acest capitol putem concluziona următoarele:

Din analiza influenței densității de curent și a timpului asupra grosimii straturilor obținute măsurate în secțiune transversală se observă o creștere a grosimii straturilor odată cu creșterea timpului și a densității de curent, de asemenea și cu creșterea concentrației de nanoparticule prezente în electrolitul de depunere.

Creșterea densității de curent și a timpului asupra eficienței curentului a avut un rol important asupra creșterii valorilor eficienței curentului (randamentului) pentru straturile nanocompozite studiate. Din datele prezentate se observă că pentru straturile de Co pur la toate densitățile de curent și timpii studiați au avut valori ale randamentului mai mici (însă peste 80%) în comparație cu straturile nanocompozite în care s-au adăugat diferite concentrații de nanoparticule; în acest caz pentru sistemul Co /nano-CeO₂ – 30 g/L valoarea eficienței curentului ajunge la 98.90%.

Din analiza SEM-EDX metodă prin care s-a calculat gradul de includere al nanoparticulelor s-a observat că odată cu creșterea timpului de depunere și a concentrației de nanoparticule de CeO₂ gradul de includere al nanoparticulelor în stratul nanocompozit crește, însă acest grad de includere al nanoparticulelor scade pentru același sistem studiat odată cu creșterea densității de curent.

CAPITOLUL V

CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ ȘI TOPOGRAFICĂ

Este din ce în ce mai recunoscut faptul că straturile hibride nanocompozite sau nanostructurate prezintă o serie de provocări în ceea ce privește caracterizarea suprafețelor care au potențialul de a inhiba sau întârzia impactul științific și tehnologic al nanoștiinței și nanotehnologiei de suprafață și, în cele din urmă, pentru a le crea pe cele mai bune, este necesar să se studieze modificările fizice, mecanice și chimice pe care acestea le provoacă.

Acest capitol examinează proprietățile straturilor nanocompozite obținute prin metode de caracterizare clasice și avansate pentru a evidenția modificările care se produc în morfologia suprafeței și în structura straturilor obținute, accentele punându-se pe caracterizarea suprafețelor obținute cu ajutorul microscopiei electronice cu scanare (SEM-EDX) din punct de vedere morfologic și compozițional, topografic (rugozitate), mecanic (microduritate), structural (XRD), biologic (analiza hidrofobicității prin măsurarea unghiului de contact). Capitolul se finalizează cu concluziile parțiale ale studiului.

5.1. Analiza morfologică și compozițională a suprafețelor biomaterialelor și straturilor electrodepuse prin microscopie electronică (SEM-EDX)

Analiza morfologică și compozițională (SEM-EDX) a suprafețelor obținute s-a realizat cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj descris la capitolul II (subcapitolul 2.4) iar spectrele EDX au fost achiziționate cu ajutorul soft-ului EDAX Genesis.

Analiza cu ajutorul microscopiei electronice SEM evidențiază diferențe morfologice ale suprafețelor cu nanoparticule de CeO₂ prezente în soluție în diferite concentrații în comparație cu metalul pur electrodepus. Micrografiile (SEM) pentru probele cu cobalt pur obținute în aceleași condiții de electrodepunere ca și cele pentru straturile funcționale Co/nano-CeO₂ prezintă morfologii diferite. Morfologia electrodepunerii straturilor obținute se diferențiază funcție de densitatea de curent aplicată și cantitatea de nanoparticule de CeO₂ din soluția de electrolit. Astfel în figura 5.1 sunt prezentate morfologiile SEM obținute pentru straturile de cobalt pur la 23 mA/cm², 48 mA/cm², 72mA/cm² la timpul cel mai mare studiat.

Din figura 5.1. se poate observa că odată cu creșterea densității de curent aplicate procesului de electrodepunere morfologia stratului de cobalt pur se modifică. În figura 5.1 (a) pentru Co pur se observă că forma cristalelelor de cobalt este una poliedrică neregulată, iar odată cu creșterea densității de curent la 48 mA/cm² (figura 5.1 (b)) se observă că aceste cristale devin mai proeminente. Odată cu creșterea densității de curent la 72 mA/cm² (figura 5.1 (c)) se observă că stratul de cobalt pur prezintă o structură cristalină aciculară ramificată. Comportament similar în ceea ce privește modificarea structurilor odată cu creșterea densității de curent a fost observată și de alți autori [82, 251].

De asemenea sunt prezentate morfologiile SEM obținute pentru straturile de Co/nano-CeO₂ (10 g/L, 20 g/L, 30 g/L) la 23 mA/cm², 48 mA/cm², 72mA/cm² la timpul cel mai mare studiat.

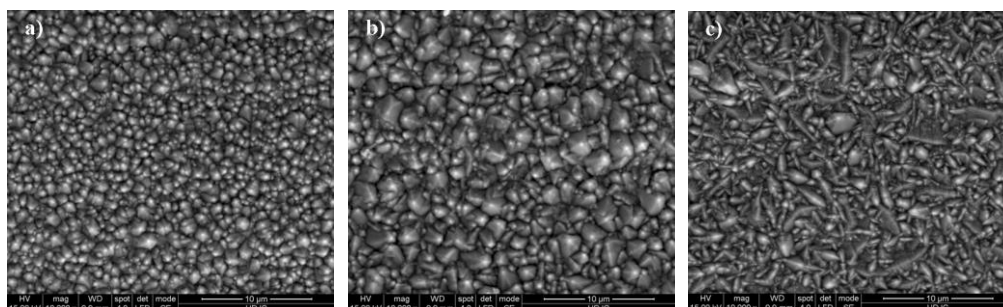


Figura 5.1. Morfologiile SEM obținute pentru straturile de Co pur la: a) densitatea de curent de 23 mA/cm^2 , b) densitatea de curent de 48 mA/cm^2 , c) 72 mA/cm^2

Putem observa că odată cu prezența fazei disperse de oxid de ceriu (10 g/L) în matricea de cobalt structurile devin mai omogene, se observă de asemenea că nanoparticulele de oxid de ceriu se prezintă și sub formă de mici aglomerări, iar odată cu creșterea densității de curent prezența nanoparticulelor de CeO_2 este diminuată.

Acest trend este confirmat și de gradul de includere al nanoparticulelor prezente în straturile obținute. În cazul adăugării a 20 g/L nanoparticule CeO_2 se observă că structurile cristaline devin mai omogene odată cu creșterea fazei disperse comparativ cu straturile obținute prin adăugarea a 10 g/L CeO_2 . Se observă că odată cu creșterea concentrației de nanoparticule la 30 g/L gradul de includere al nanoparticulelor este vizibil mai mare comparativ cu straturile Co /nano- CeO_2 – 10 g/L și Co /nano- CeO_2 – 20 g/L. Totodată, perturbarea creșterii cristalelor de cobalt poate fi cauzată de o creștere locală a pH-ului, indusă de adsorbția de H^+ la nivelul particulelor dispersate care are loc la nivelul fenomenului de adsorbție-desorbție la interfața cobalt-electrolit [115].

Analizele compoziționale SEM-EDX corespund micrografiilor SEM. Iar principalele elemente identificate sunt Co, O, Ce. Un alt aspect de menționat este faptul ca toate probele au fost aurite de aceea picul de aur apare în intervalul 2.12 keV. Trebuie menționat că pentru calculul compozițional al spectrelor EDX a fost eliminat aurul din elementele analizate.

S-a observat că elementul cobalt (Co) prezintă un semnal în două regiuni distincte pe axa x cuprinse între 0,67 keV – 0,72 keV și 6,9 keV – 7,66 keV. De asemenea se remarcă faptul că intensitatea picurilor de Co crește odată cu creșterea densității de curent însă păstrându-și poziția semnalelor din cele două regiuni menționate mai sus. Pentru straturile Co /nano- CeO_2 – 10 g/L obținute la densitățile de curent de 23, 48, 72 mA/cm^2 . Observăm că în cazul straturilor Co /nano- CeO_2 – 10 g/L elementul Co își păstrează cele două regiuni distincte acestea nemodificându-se ca poziție în cazul straturilor nanocompozite. Observăm apariția elementului O în regiunea semnalului de 0,523 keV și apariția elementului Ce care prezintă semnale cuprinse în regiunea 4,73 – 6,64 keV. De asemenea se observă elementul ceriu. La densitatea de curent de 23 mA/cm^2 este prezent într-un procent masic de 5,55%, în timp ce pentru densitatea de curent de 48 mA/cm^2 prezența elementului Ce scade în comparație cu densitatea de curent de 23 mA/cm^2 la un procent masic de 3,79%, iar în cazul densității de curent de 72 mA/cm^2 această valoare a wt. pentru Ce scade și mai mult la o valoare de 2,73 %. Creșterea elementului oxigen la creșterea densității de curent nu coincide cu scăderea elementului ceriu deoarece acest comportament a fost explicat în literatura de specialitate ca fiind posibil datorita oxidării metalelor active, cobaltul, în timpul procesului de reducere electrochimică cu creșterea densității de curent [252-254].

În cazul straturilor Co /nano- CeO_2 – 20 g/L obținute la cele trei densități de curent procentul de includere al elementului ceriu crește pentru toate densitățile de curent în comparație cu cele obținute la adăugarea a 10 g/L CeO_2 , însă în cazul păstrării aceleiași concentrații de 20 g/L nanoparticule de CeO_2 se observă o scădere a prezenței elementului ceriu odată cu creșterea densității de curent.

Se observă că elementul ceriu în cazul straturilor unde s-au adăugat 30 de g/L nanoparticule de CeO_2 este prezent în procentul masic cel mai mare la toate densitățile de curent studiate comparativ cu straturile Co /nano- CeO_2 – 20 g/L și Co /nano- CeO_2 – 10 g/L. Acest lucru se datorează creșterii concentrației de fază dispersă din electrolitul de depunere, însă păstrându-se același trend de scădere a procentului masic de includere al elementului ceriu odată cu creșterea densității de curent, acest

comportament fiind în concordanță și cu rezultatele obținute de alți cercetători din literatura de specialitate [247-250].

5.2. Analiza rugozității

Analiza rugozității s-a făcut cu aparatul descris în cap II, valorile medii ale rugozității (R_a) s-au analizat în funcție de densitatea de curent (23, 48, 72 mA) și timpul de depunere (30, 60, 90 min).

Din analiza datelor obținute la rugozitate putem concluziona că rugozitatea suprafețelor studiate crește odată cu timpul, cu densitatea de curent și creșterea concentrației de nanoparticule.

5.3. Caracterizarea structurală prin difracția de raze X (XRD)

Pentru identificarea fazelor cristaline cât și pentru estimarea dimensiunilor cristalelor compușilor formați pe suprafețele studiate Co pur comparativ cu straturile nanocompozite Co/nano-CeO₂ în funcție de densitatea de curent la timpul cel mai mare studiat s-a realizat analiza prin metoda difracției de raze X (XRD) cu ajutorul aparatului descris în cap. II. Sunt prezentate spectrele XRD obținute la densitatea de curent de 23, 48, 72 mA/cm² pentru straturile Co pur comparativ cu sistemele Co/nano-CeO₂ obținute electrochimic prin adaugarea a trei concentrații de nanoparticule (10 g/L, 20 g/L, 30 g/L).

Deci includerea nanoparticulelor de CeO₂ în matricea de cobalt conduce la nanostructurarea matricei de cobalt prin micșorarea dimensiunilor cristalitelor de cobalt.

Creșterea densității de curent în cazul depunerilor de cobalt pur conduce la creșterea dimensiunii cristalitelor de cobalt din stratul electrodepus, în timp ce pentru straturile nanocompozite dimensiunea cristalitelor scade cu creșterea densității de curent, ceea ce confirmă efectul de nanostructurare al particulelor de nano-CeO₂ electrodepuse cu cobaltul.

Includerea nanoparticulelor de CeO₂ în matricea de cobalt perturbă și cristalizarea preferențială a acestuia.

5.4. Analiza microduranței straturilor

Testele de microduranță Vickers pe straturile obținute au fost efectuate cu ajutorul aparatului descris în cap. II. subcapitolul 2.7, în acord cu standardul ASTM E-384-C1327 [286].

Din analiza microduranței straturilor nanocompozite se observă o creștere a valorilor microduranței odată cu creșterea conținutului de nanoparticule de CeO₂ în electrolitul de depunere, fiind aproape constantă, cu creșterea timpului de depunere. Îmbunătățirea durității straturilor hibride nanocompozite Co / nano-CeO₂ este legată de efectul de întărire cauzat de dispersia nanoparticulelor de CeO₂ încorporate în straturi, care împiedică mișcarea dislocărilor în matricea metalică de cobalt. G. Cârâc și echipa sa [287] a observat o creștere a microduranței straturilor odată cu creșterea concentrației de fază dispersă (nanoparticule de Al₂O₃) în matrice de nichel obținute prin metoda electrodepunerii.

5.5. Caracterizarea hidrofobității suprafețelor

Prin urmare, umectarea suprafețelor pentru această lucrare a fost determinată cu ajutorul metodei unghiului de contact (sessile drop) folosind o picătură de soluție biologică Hank (10 μL), descrisă și la cap. II. Valorile medii ale măsurătorilor pe diferite acoperiri au fost făcute în funcție de densitatea de curent și timpul impus procesului de electrodepunere.

Din analiza hidrofobității putem afirma că valorile unghiului de contact scad odată cu creșterea timpului, creșterea densității de curent, cât și cu creșterea concentrației de nanoparticule.

Această scădere a valorilor unghiului de contact este în concordanță cu creșterea valorilor



obținute la studierea rugozităților susținută de relația Wenzel.

$$\cos\theta_w = r \cos\theta_y \quad (5.2)$$

Unde r , este rugozitatea medie, Θ_w , este valoarea unghiului de contact măsurată, Θ_y , este valoarea unghiului de contact Young pentru o suprafață netedă ideală [280, 288-289].

Această ecuație arată că rugozitatea crescută reduce unghiul de contact, ceea ce înseamnă că apare o suprafață mai hidrofilă.

5.6. Concluzii parțiale

Din prezentul capitol denumit caracterizarea morfologică, topografică și structurală a suprafețelor obținute prin metoda electrodepunerii nanoparticulelor de CeO₂ în matrice de cobalt pe un substrat de oțel inoxidabil 304L, regăsite în această lucrare cu denumirea de (Co pur, Co /nano-CeO₂ – 10 g/L, Co /nano-CeO₂ – 20 g/L și Co /nano-CeO₂ – 30 g/L) putem trage următoarele concluzii:

Din analiza SEM-EDX a straturilor funcționale nanocompozite se observă că pentru Co pur dimensiunea cristalelor de cobalt tind să crească odată cu creșterea densității de curent, iar odată cu adăugarea nanoparticulelor de oxid de ceriu, acestea își schimbă morfologia iar dimensiunea cristalelor tinde să scadă. Totodată pentru straturile funcționale cu adaos de nanoparticule de oxid de ceriu se observă că odată cu creșterea densității de curent uniformitatea straturilor este mai bună.

Analiza EDX a straturilor confirmă prezența nanoparticulelor de CeO₂ prezente în straturile obținute, totodată observându-se că gradul de includere al nanoparticulelor studiate scade odată cu creșterea densității de curent.

Din analiza rugozității straturilor obținute se observă o creștere a rugozității straturilor odată cu creșterea densității de curent și cu timpul impus procesului de electrodepunere.

Din analiza microdureității straturilor se observă de asemenea o creștere a valorilor microdureității odată cu timpul, densitatea de curent aplicată procesului de obținere a straturilor funcționale și creșterea concentrației de nanoparticule CeO₂.

Din analiza unghiului de contact se observă că odată cu creșterea timpului, creșterea concentrației de nanoparticule și a densității de curent suprafețele devin mai hidrofile indicând că din punct de vedere biologic acest comportament conduce la o mai bună osteointegrare a posibilului implant.

Din analiza XRD s-a observat că nanoparticulele CeO₂ încorporate în matricea de Co perturbă orientarea preferențială a stratului de cobalt totodată scăzând în intensitate picul corespunzător stratului Co pur.

Includerea nanoparticulelor de CeO₂ în matricea de cobalt conduce la nanostructurarea matricei de cobalt prin micșorarea dimensiunilor cristalitelor de cobalt.

Creșterea densității de curent în cazul depunerilor de cobalt pur conduce la creșterea dimensiunii cristalitelor de cobalt din stratul electrodepus, în timp ce pentru straturile nanocompozite dimensiunea cristalitelor scade cu creșterea densității de curent, ceea ce confirmă efectul de nanostructurare al particulelor de nano-CeO₂ electrodepuse cu cobaltul.

CAPITOLUL VI

STUDIUL REZISTENȚEI LA TRIBOCOROZIUNE (COROZIUNE ȘI UZURĂ) A BIOMATERIALELOR ȘI STRATURILOR FUNCȚIONALE OBȚINUTE

Necesitatea selectării sau proiectării de noi suprafețe pentru biomaterialele viitoare, precum și minimizarea costurilor de exploatare și prelungirea duratei de viață a biomaterialelor existente a dus la necesitatea unei mai bune înțelegeri a procesului de degradare al suprafețelor, în special atunci când unele părți din corpul uman sunt supuse procesului de tribocoroziune. Acest lucru a dat naștere zonei de cercetare activă numită tribocoroziune, care încearcă să abordeze problemele de mai sus și să înțeleagă mecanismele de degradare a suprafețelor atunci când uzura mecanică și procesele chimice / electrochimice interacționează între ele. În acest capitol, comportamentul la tribocoroziune al suportului utilizat pentru codepunere și anume stratul suport din oțel inoxidabil 304L, al straturilor funcționale obținute prin electrodepunerea nanoparticulelor de CeO₂ în matrice de cobalt comparativ cu stratul de Co pur fără adaos de nanoparticule obținute la densitatea de curent de 23 mA/cm² (deoarece gradul de includere al nanoparticulelor a fost mult mai mare) au fost monitorizați și evaluați prin măsurători electrochimice și de uzură (trei forțe aplicate: 1N, 3N și 5N, la o viteză constantă de 120 rpm și cu o durată de 5000 de cicluri) în soluția biologică Hank la temperatura camerei cu ajutorul unui tribometru modificat descris în cap. II. S-au utilizat măsurători electrochimice, cum ar fi OCP, EIS pentru a caracteriza comportamentul la coroziune al oțelului inoxidabil 304L și al straturilor funcționale. Analiza morfologică după efectuarea testelor de uzură a fost făcută cu ajutorul SEM iar profilometria optică a fost utilizată pentru a determina volumul total de uzură la sfârșitul testelor de uzură.

6.1. Tribocoroziunea oțelului inoxidabil 304L

În această parte oțelul inoxidabil 304L, care a fost utilizat ca strat suport pentru straturile nanocompozite Co/nano-CeO₂ obținute, prin metoda electrodepunerii este testat la tribocoroziune în aceeași soluție biologică și cu aceiași parametri ca și straturile nanocompozite. Acest oțel inoxidabil este un material care este des utilizat în domeniul biomedical, în special în diferite structuri din medicina dentară. Aspecte tribocorozive ale oțelului inoxidabil 304L în soluție biologică Ringer au fost studiate prin alt mod de dispunere a probei și alt mod de frecare, frecare bidirecțională, cu amplitudine 200 μm [138, 290].

În aceste teste de tribocoroziune s-a utilizat metoda pin-on-disc unidirecțională, descrisă în capitolul 2.

6.1.1. Evaluarea parametrilor electrochimici

6.1.1.1. Evoluția potențialului liber (OCP)

În figura 6.1 este prezentată evoluția potențialului liber a oțelului inoxidabil 304L pentru testul de tribocoroziune prin aplicarea unei forțe de 3N unde se observă evoluția potențialului liber la imersia probei în soluția biologică, înainte de aplicarea forței de frecare, în timpul frecării și după ridicarea



forței de frecare și oprirea frecării.

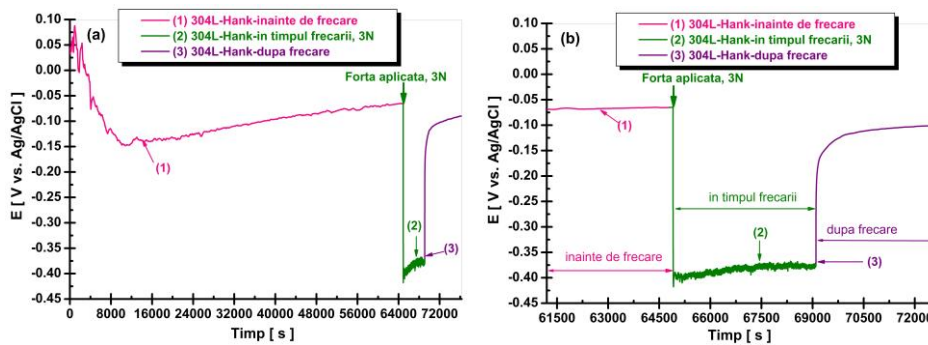


Figura 6.1. Variația potențialului liber pentru oțelul inoxidabil 304L în soluția biologică Hank: (1) în timpul imersiei înainte de aplicarea forței de frecare; (2) în timpul aplicării forței de frecare și frecării la forța normală aplicată de 3N, (3) după ridicarea forței și oprirea frecării; (a) toată perioada testului tribocoroziv (înainte, cu frecare, după frecare); (b) zoom în regiunea evoluției potențialului unde forța de 3N a fost aplicată

Din figura 6.1. se observă că la începutul testului, la imersarea probei în soluție, înainte să fie aplicată forța de 3N, valoarea potențialului pornește de la o valoare de 37,51 mV vs. Ag/AgCl, valoare care are o ușoară deplasare spre valori mai negative timp de aprox 4h până la potențialul de -14,86 mV vs. Ag/AgCl. După 4 h potențialul se deplasează spre valori mai pozitive (mai nobile) ajungând la sfârșitul celor 18 h la o valoare a potențialului de aprox. -6,5 mV vs. Ag/AgCl. O deplasare a potențialului spre valori mai nobile înainte de aplicarea forței normale indică pasivizarea materialului în timpul imersiei în soluție. Atunci când forța normală a fost aplicată, se observă o deplasare bruscă a potențialului spre valori mai negative, în domeniul catodic ajungând la o valoare de -410,34 mV.

Diferența de potențial a acestei deplasări fiind mare de $\Delta E = 372,83$ mV, ne indică o degradare a materialului în zona urmei de uzură prin îndepărtarea filmului pasiv de pe suprafața oțelului inoxidabil 304L în soluția biologică Hank, zona respectivă devenind activă la procesul de coroziune.

În perioada frecării potențialul rămâne în această zonă catodică având totuși o tendință ușoară de creștere, $\Delta E = 12,95$ mV până la oprirea forței de frecare, ceea ce confirmă faptul că în urma frotorului suprafața oțelului inoxidabil are tendința de repasivare (de refacere a filmului pasiv).

După stoparea aplicării forței de 3N și, se observă o deplasare bruscă a potențialului spre valori mai nobile ajungând la sfârșitul măsurătorii la un potențial de -90,75 mV vs. Ag/AgCl, care este cu aproximativ 33,88 mV mai negativă decât valoarea potențialului suprafeței oțelului inoxidabil pasivat înainte de aplicarea frecării, $E = -6,5$ mV. Acest comportament dezvăluie atât capacitatea de repasivare a suprafeței oțelului în zona urmei de uzură dar și o degradare în zona urmei de uzură care nu mai poate reveni la starea inițială.

6.1.1.2. Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS)

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) este cea mai sofisticată tehnică dintre metodele electrochimice în acest studiu fiind impusă pentru a caracteriza reactivitatea și rezistența de polarizare a oțelului inoxidabil 304L în fluidul biologic Hank. Pentru EIS, o variație a semnalului sinusoidal de 10 mV a fost impus versus OCP la frecvențe de la 10^4 Hz până la 10^{-3} Hz, 10 frecvențe per decadă, înregistrate înainte de testele de frecare, în timpul frecării și după oprirea frecării, la diferite sarcini aplicate (3N, 5N). Viteza de rotație a fost aleasă la 120 rpm și numărul total de rotații pentru fiecare test a fost stabilit la 5000 de cicluri.

6.1.2. Evaluarea parametrilor mecanici, coeficient de frecare



Coeficientul de frecare (COF) este un număr fără dimensiuni care este definit ca raportul dintre forța tangențială care se opune frecării și forța normală aplicată [298].

Se prezintă coeficientul de frecare (COF) înregistrat în timpul frecării pin-on-disc (alunecării) înregistrat concomitent cu potențialul în circuit deschis din timpul frecării și cu impedanța din timpul frecării. Coeficientul mediu de frecare a fost calculat pentru ambele forțe din valorile înregistrate la starea de echilibru în timpul testului de frecare în mediul coroziv al soluției biologice Hank.

Se observă o creștere a coeficientului de frecare a oțelului inoxidabil 304L odată cu creșterea forței normale aplicate. Valoarea medie a coeficientului de frecare pentru oțelul inoxidabil 304L la forța aplicată de 3N are o valoare de 0,367 iar pentru forța aplicată de 5N această valoare crește la 0,709. Rezultate similare în ceea ce privește creșterea coeficientului de frecare odată cu creșterea sarcini aplicate a fost raportată și de alți autori [244].

6.1.3. Profilul 2D și 3D al urmei de uzură. Calculul volum pierdut în urmă

Volumul de uzură a fost determinat folosind un microtopograf, STIL (France) cu rezoluție ridicată, echipat cu fibră optică pentru captarea semnalului luminos și analiza intensității acestuia cu o rezoluție laterală de 1 μm și o rezoluție verticală de 30 nm. Imaginea este apoi transformată într-o suprafață cu profil 2D și 3D cu ajutorul aplicației software MountainsMap Universal. Volumul total de uzură pentru fiecare probă a fost determinat prin măsurarea profilului 3D corespunzător urmelor de uzură în patru puncte distincte. Din cele 4 puncte ale profilului de uzură 3D distribuite uniform pe urmă a fost calculat volumul local datorat pierderii de material prin uzură (w). Media valorii pierderii de uzură rezultată se înmulțește cu lungimea urmei de uzură (L) pentru a obține pierderea totală a volumului de uzură pe întreaga urmă de uzură (W). Pierderea volumului de material în urma de uzură a fost mai mică pentru oțelul inoxidabil 304L imersat în soluția Hank, la sarcina normală aplicată de 3N ($3,32 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^3$) în comparație cu oțelul inoxidabil 304L în soluția Hank supus la aplicarea unei forțe de 5N ($4,62 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^3$). Acest comportament indică faptul că odată cu creșterea forței normale aplicate în testele de tribocoroziune degradarea materialului este mult mai pronunțată.

6.1.4. Analiza morfologică SEM a urmei de uzură

Morfologiile de suprafață ale oțelului inoxidabil 304L după frecarea continuă prin alunecare unidirecțională la diferite F_n la 3 N și 5 N în soluția biologică Hank, au fost obținute cu ajutorul SEM. Lățimea urmei de uzură pentru oțelul inoxidabil 304L imersat în soluția Hank obținute după testele de frecare la F_n de 3 N este de 464,92 μm în timp ce lățimea urmei de uzură pentru același tip de material studiat dar la F_n de 5 N este mult mai mare de aproximativ 482,63 μm.

Din rezultatele obținute la studierea tribocoroziunii oțelului inoxidabil 304L neacoperit prezentate mai sus putem concluziona necesitatea utilizării metodelor de modificare a suprafețelor în scopul îmbunătățirii comportamentului la tribocoroziune a oțelului inoxidabil 304L și nu în ultimul rând la creșterea duratei de viață în vederea utilizării lui în aplicațiile cu potențial biomedical.

6.2. Straturi funcționale Co/nano-CeO₂

6.2.1. Evaluarea parametrilor electrochimici

6.2.1.1. Evoluția potențialului liber (OCP)

Prima etapă a protocolului de testare la tribocoroziune [110] este măsurarea comportamentului electrochimic al straturilor funcționale obținute, imersate în soluția biologică Hank. A fost monitorizată evoluția potențialului în circuit deschis pe o durată de 18 ore, înainte de aplicare forțelor normale aplicate (1N-5N), a straturilor nanocompozite Co/nano-CeO₂ obținute.

Timpul este un parametru esențial pentru a se observa atingerea unei stări de echilibru în soluția



Hank deoarece este o caracteristică importantă a procesului de pasivare.

Dacă vrem să comparăm această deplasare a potențialului spre valori mai negative și deci spre valori ale potențialului în domeniul activ pentru toate suprafețele materialelor studiate, atunci când perturbarea mecanică prin frecare în mediul coroziv este aplicată, o schematizare este prezentată în figura 6.14.

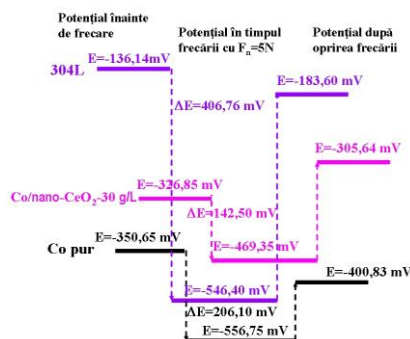


Figura 6.14. Reprezentarea schematică a deplasării potențialului la aplicarea și la oprirea forței normale de frecare de 5N pentru suportul din oțel inoxidabil 304L și pentru straturile electrodepuse de Co pur și nanocompozit Co/nano-CeO₂-30g/L

Așa cum se observă în figura 6.14 cea mai mare deplasare de potențial la aplicarea forței de frecare de 5N se înregistrează la oțelul inoxidabil 304L, $\Delta E=406,706\text{ mV}$, ceea ce confirmă că este cel mai sensibil la degradarea sa prin frecare în mediu coroziv, adică cel mai sensibil la degradarea prin tribocoroziune (coroziune și uzură simultane). De asemenea oțelul inoxidabil 304L nu mai poate atinge valoarea inițială a potențialului în stare pasivă înregistrată înainte de frecare confirmând modificările ireversibile ale degradării suprafeței sale în aceste condiții.

Cel mai puțin afectat de procesul de degradare tribocoroziv este nanocompozitul Co/nano-CeO₂ - 30 g/L, a cărui potențial la pornirea forței de frecare de 5N se deplasează spre valori mai negative (active) doar cu $\Delta E=142,50\text{ mV}$. De asemenea potențialul de repasivare a suprafeței nanocompozite, după oprirea forței, ajunge chiar la valori mai pozitive (nobile) decât valoarea inițială înregistrată înainte de pornirea forței de frecare. Putem spune că frecarea pune în evidență mai multe nanoparticule de CeO₂ la suprafața nanocompozitului, care îi conferă în continuare o rezistență mai bună la procesul de degradare tribocoroziv, așa cum se va evidenția și mai departe prin analiza urmelor de frecare.

6.2.1.2. Spectroscopia de impedanță electrochimică la potențial liber (EIS)

Dacă prima etapă în evaluarea parametrilor electrochimici la studierea tribocoroziunii este evaluarea potențialului în circuit deschis, metodă care ne arată tendința de pasivare / repasivare a materialului, o a doua etapă în protocolul experimental este trasarea diagramelor EIS (înainte, în timpul și după frecare) la potențialul liber în intervalul de frecvență de la 10^4 Hz până la 10^{-3} Hz la forța normală aplicată de 5N, și 10 frecvențe / decadă, având drept scop evaluarea rezistenței de polarizare a suprafețelor studiate înainte de frecare, în timpul frecării și după frecare în soluția biologică Hank. Pentru interpretarea datelor s-a folosit soft-ul Z_{view} , iar pentru modelarea matematică (simularea) datelor experimentale s-a utilizat circuitul echivalent simplu.

Rezistența de polarizare pentru straturile nanocompozite cu nanoparticule de CeO₂ sunt mult mai mari în comparație cu rezistența de polarizare pentru stratul de Co pur.

Pentru o mai bună vedere de ansamblu a rezultatelor rezistenței de polarizare obținute din diagramele EIS, înainte de frecare, în timpul frecării și după frecare, modelate și simulate cu ajutorul circuitului echivalent, în figura 6.16 sunt prezentate aceste valori ale rezistențelor de polarizare sub formă de grafic pe coloane.

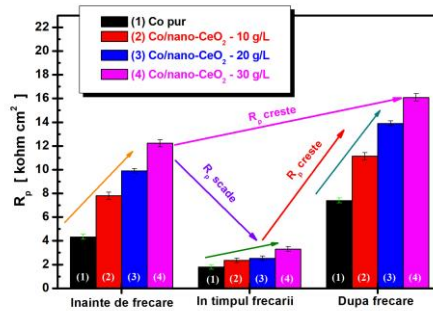


Figura 6.16. Rezistența de polarizare obținută din simularea datelor experimentale EIS obținute pentru straturile de cobalt pur și nanocompozite studiate, înainte de frecare, în timpul frecării și după frecare, testate în soluția biologică Hank la forța normală aplicată de 5N:

- (1) Co pur, (2) Co /nano-CeO₂ – 10 g/L, (3) Co /nano-CeO₂ – 20 g/L și
(4) Co /nano-CeO₂ – 30 g/L

Din figura 6.16. se observă că înainte de testele de frecare rezistența de polarizare, R_p , pentru stratul de Co pur are o valoare de $4,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, pentru stratul Co /nano-CeO₂ – 10 g/L această valoare crește la $7,8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, la 20 g/L CeO₂, $R_p = 9,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, în timp ce pentru concentrația maximă de CeO₂ studiată această valoare a R_p atinge valoarea cea mai mare de $12,230 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

6.2.2. Evaluarea parametrilor mecanici, coeficient de frecare

Straturile Co/nano-CeO₂ afișează un coeficient de frecare mai mic în comparație cu stratul de Co pur, totodată observând că valoarea coeficientului scade odată creșterea concentrației de nanoparticule CeO₂.

Pentru cobaltul pur observăm o valoare medie a coeficientului de frecare de aproximativ 0,326, pentru Co /nano-CeO₂ – 10 g/L o valoare medie de 0,236, pentru Co /nano-CeO₂ – 20 g/L o valoare de 0,228 atingând pentru suprafața cu 30g/L nanoparticule CeO₂ o valoare de 0,175. Aceste rezultate dovedesc un efect bun al încorporării nanoparticulelor de oxid de ceriu în matricea de cobalt. Nanoparticulele de CeO₂ par să aibă capacitatea de a elimina efectele adezive dintre contragreutate și suprafața stratului, reducând astfel coeficientul de frecare.

Comportament similar în ceea ce privește scăderea coeficientului de frecare odată cu creșterea concentrației de nanoparticule a fost raportat și de alți autori în literatura de specialitate [301-302]. Același trend s-a observat și în cazul forțelor aplicate de 1 și 3N însă valorile coeficienților de frecare fiind mai mari odată cu scăderea sarcinii aplicate procesului.

6.2.3. Profilul 2D și 3D al urmei de uzură.

Calcul volum pierdut în urmă în funcție de forța normală aplicată

Rezultatele pierderii de volum în urma de uzură a straturilor de cobalt pur și a straturilor nanocompozite Co/nano-CeO₂ calculate în funcție de forțele normale aplicate de 1, 3 și 5 N, sunt prezentate în fig. 6.19.

Din figura 6.19 se poate observa că pierderea volumului de uzură din urmele de uzură ale tuturor straturilor crește odată cu creșterea forței normale aplicate. Prin creșterea conținutului de oxid de ceriu dispersat în electrolitul de depunere a cobaltului, pierderea volumului de material din urmele de uzură ale straturilor nanocompozite are un trend descendent decât cele ale urmelor de uzură ale stratului de cobalt pur la toate forțele normale aplicate. Acest comportament confirmă încă odată îmbunătățirea performanțelor la tribocoroziune prin încorporarea de nanoparticule de CeO₂ în matricea de cobalt în condiții de lubrifiere.

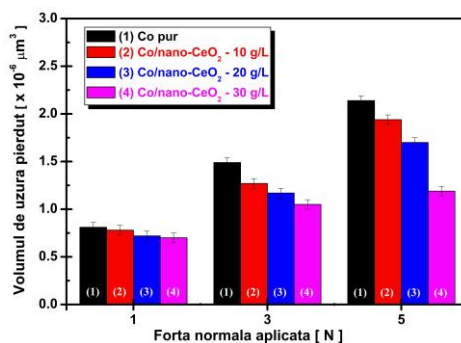


Figura 6.19. Pierderea de volum calculată de la fiecare urmă de uzură după investigațiile de tribocoroziune în soluție biologică Hank a straturilor de cobalt pur comparativ cu cele nanocompozite Co/nano-CeO₂ [116]

6.2.4. Analiza comparativă a urmelor de uzură a straturilor nanocompozite și oțelului inoxidabil 304L

Pentru o evaluare comparativă a comportamentului în condiții tribocorozive în figura 6.20 se prezintă pierderea de material în urma de uzură atât pentru materialul suport oțel inoxidabil 304L cât și pentru straturile electrodepuse de cobalt pur și straturi nanocompozite Co/nano-CeO₂ (10, 20, 30 g/L) rezultate în urma testelor de tribocoroziune în soluție biologică Hank, prin frecare cu o forță normală aplicată de 5N.

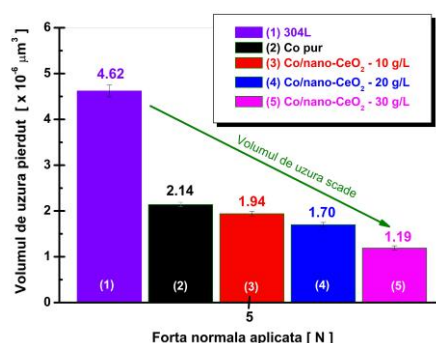


Figura 6.20. Volumul de uzură pierdut din urma de uzură prin efectul tribocoroziv în soluție biologică Hank la aplicarea unei forțe normale de frecare de 5N pentru: (1) oțel inoxidabil 304L; (2) Co pur; (3) Co /nano-CeO₂ – 10 g/L, (4) Co /nano-CeO₂ – 20 g/L, (5) Co /nano-CeO₂ – 30 g/L

Așa cum se observă în figura 6.20, cea mai mare pierdere de material în urma de uzură o suportă oțelul inoxidabil 304L prin aplicarea unei forțe de frecare de 5N în mediul coroziv al soluției biologice Hank. Aceasta confirmă faptul că oțelul inoxidabil 304L este cel mai afectat de procesul de degradare prin tribocoroziune (coroziune și uzură) în mediul biologic Hank. Dintre straturile electrodepuse pe suportul din oțel inoxidabil 304L, cel mai rezistent la procesul de tribocoroziune este stratul nanocompozit de Co/nano-CeO₂-30 g/L, care are cea mai mică pierdere de material în urma de uzură. Acest comportament se datorează atât efectului de ranforsare a nanoparticulelor de CeO₂ cât și efectului de nanostructurare al acestora prin înglobarea lor în matricea de cobalt.

6.2.5. Analiza morfologică SEM a urmei de uzură



După testele de tribocoroziune, suprafața probelor a fost analizată cu ajutorul microscopiei electronice (SEM). Sunt prezentate micrografiile SEM ale urmelor de uzură după frecarea continuă (5000 de cicluri ale pinului cu o forță aplicată de 5N pe suprafața straturilor).

Din Figura 6.21 se distinge că lățimea urmelor de uzura pentru straturile nanocompozite scade semnificativ odată cu creșterea concentrației de nanoparticule de CeO₂. Pentru stratul de Co pur se observă că lățimea urmei de uzură este de 460 μm, în timp ce pentru stratul cu 10 g/L nanoparticule de CeO₂ lățimea urmei de uzură scade la 397 μm, ajungând la concentrația cea mai mare studiată la 378 μm.

Acest lucru ne arată că fără încorporarea nanoparticulelor CeO₂ în matricea de Co, rezistența la uzură a stratului Co pur este destul de slabă.

Se poate concluziona că, încorporarea nanoparticulelor de CeO₂ în matricea de cobalt poate reduce în mare măsură uzura straturilor nanocompozite în matrice de cobalt; în plus, rezistența la uzură a stratului nanocompozit Co/nano-CeO₂ este îmbunătățită în comparație cu stratul de Co pur fără adaos de nanoparticule.

Întrucât nanoparticulele de CeO₂ asigură atât consolidarea dispersiei, cât și un efect bun asupra comportamentului la coroziune evidențiat prin diagramele EIS rezultate înainte de frecare, în timpul frecării cât și după oprirea frecării și a îmbunătățirii comportamentului tribologic, rezultă că performanțele la tribocoroziune ale straturilor de nanocompozit Co/ nano-CeO₂ sunt superioare atât straturilor de cobalt pur cât și suportului oțel inoxidabil 304L.

6.3. Concluzii parțiale

Pentru investigarea comportamentului tribocoroziv în soluția biologică Hank a straturilor funcționale obținute în această lucrare s-au utilizat atât metode electrochimice de investigare in situ (OCP, EIS), in-situ de măsurare a coeficientului de frecare (COF) cât și metode ex - situ de caracterizare a urmelor de uzură.

Din evoluția potențialului liber înainte de frecare se observă o deplasare a potențialului spre valori mai nobile (pozitive) pentru straturile nanocompozite de Co/nano-CeO₂ în soluția biologică Hank în comparație cu stratul de cobalt pur.

Când forța normală de 5N este aplicată, variația potențialului liber duce la o deplasare a acestuia spre valori mai negative (active) ale stratului de cobalt pur în comparație cu cele ale straturilor nanocompozite, care sunt mai pozitive în timpul frecării. După oprirea forței de frecare s-a observat că straturile nanocompozite se repasivează mai repede atingând starea pasivă după oprirea testelor de uzură, chiar la potențiale mai pozitive decât potențialele înregistrate înainte de frecare.

Măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică înainte, în timpul și după frecare, au arătat un comportament mai bun pentru straturile Co/nano-CeO₂, valorile R_p crescând odată cu creșterea concentrației de nanoparticule prezente în electrolit, atunci când sunt supuse unui proces de tribocoroziune în soluție biologică Hank în comparație cu stratul de Co pur.

Din micrografiile SEM se distinge că lățimea urmelor de uzura pentru straturile nanocompozite scade semnificativ odată cu creșterea concentrației de nanoparticule de CeO₂.

Totodată straturile nanocompozite Co/nano-CeO₂ prezintă o rezistență la uzură crescută demonstrată prin coeficienți de frecare mai mici, inclusiv o pierdere mai mică a volumului de uzură în comparație cu stratul de Co pur.

Creșterea forței normale aplicate afectează degradarea suprafețelor în timpul încercărilor de frecare prin alunecare unidirecționale continue pentru straturile studiate.

Se poate astfel sublinia necesitatea utilizării metodelor de modificare a suprafețelor în scopul îmbunătățirii comportamentului la tribocoroziune a oțelului inoxidabil 304L și nu în ultimul rând la creșterea duratei de viață în vederea utilizării lui în aplicațiile cu potențial biomedical.

CAPITOLUL VII

CONCLUZII GENERALE, PERSPECTIVE DE VIITOR

7.1. Concluzii generale

În ultimii ani, a existat o necesitate generală de a dezvolta noi biomateriale care pot fi inserate în corpul uman fără a provoca reacții adverse. Prin urmare, obiectivul acestei lucrări este de a îmbunătăți suprafața oțelului inoxidabil 304L prin tehnica electrodepunerii în matricea metalică de cobalt folosind ca fază dispersă nanoparticule de oxid de ceriu cu diferite concentrații în vederea îmbunătățirii performanțelor tribologice în soluția biologică Hank. În special, acest studiu a urmărit să evalueze posibilitățile acestui nou candidat nanomaterial pentru aplicații biomedicale, precum și obținerea unei înțelegeri mai profunde asupra comportamentului tribocoroziv în mediu care simulează fluidul din corpul uman și anume sângele (Hank).

Din analiza capitolului I putem concluziona că una dintre cele mai avansate metode de modificarea a suprafețelor este **electrodepunerea**, care se asimilează cu metoda **bottom-up a nanotehnologiei**.

Cei mai importanți factori care influențează depunerea straturilor funcționale sunt, densitatea de curent, timpul, concentrația particulelor, dimensiunea nanoparticulelor, compoziția electrolitului, pH-ul electrolitului și viteza de agitare.

Pornind de la faptul că s-a identificat metoda cea mai rentabilă din punct de vedere economic / calitativ cât și materialele necesare desfășurării planului experimental, rezultatele obținute au un caracter inovativ.

Primul pas a fost studierea cineticii și mecanismul obținerii straturilor funcționale prin electrodepunere. Electrodepunerea cobaltului dintr-o baie de electrolit la care au fost adăugate diferite concentrații de nanoparticule de CeO₂ a fost studiată la diferite potențiale catodice (vs. Ag/AgCl) prin următoarele metode: voltametrie ciclică (CV), spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) cronocoulometrie și cronoamperometrie.

Studiul voltametriei ciclice a arătat că adăugarea nanoparticulelor de CeO₂ în soluție duce la o deplasare a curbei de reducere a cobaltului la valori ale potențialului mai pozitive odată cu creșterea concentrației de nanoparticule în electrolit, afectând astfel mecanismul de nucleere și creștere a matricei de cobalt.

Spectrele de impedanță electrochimică sunt influențate de adăugarea nanoparticulelor de CeO₂ și, prin urmare, rezistența de transfer de sarcină scade în comparație cu sistemul de Co pur. Prin creșterea concentrației de nanoparticule CeO₂ reducerea cobaltului este activată, transportul ionic este îmbunătățit, precum și densitatea siturilor de nucleere.

Din curbele de cronocoulometrie ale Co pur și sistemelor Co/nano- CeO₂ se evidențiază o creștere a densității de curent odată cu creșterea concentrației de nanoparticule CeO₂, datorită creșterii suprafeței active.

După studierea cineticii și mecanismului obținerii straturilor, următorul pas a fost studiul influenței parametrilor electrochimici de obținere a straturilor funcționale asupra proprietăților straturilor obținute.

Din analiza influenței densității de curent și a timpului asupra grosimii straturilor obținute măsurate în secțiune transversală se observă o creștere a grosimii straturilor odată cu creșterea timpului și a densității de curent, de asemenea și cu creșterea concentrației de nanoparticule prezente în electrolitul de depunere.

Creșterea densității de curent și a timpului asupra eficienței curentului a avut un rol important asupra creșterii valorilor procentului eficienței curentului (randamentului) pentru straturile

nanocompozite studiate.

Din datele prezentate se observă că pentru straturile de Co pur la toate densitățile de curent și timpii studiați valorile procentului randamentului au fost mai mici (însă peste 80%) în comparație cu straturile nanocompozite în care s-au adăugat diferite concentrații de nanoparticule.

În cazul electro-codepunerii, pentru sistemul Co /nano-CeO₂ – 30 g/L valoarea eficienței curentului ajunge la 98,90%.

Din analiza SEM-EDX, metodă prin care s-a calculat gradul de includere al nanoparticulelor s-a observat că odată cu creșterea timpului de depunere și a concentrației de nanoparticule de CeO₂ gradul de includere al nanoparticulelor prezente în strat crește, însă acest grad de includere al nanoparticulelor scade pentru același sistem studiat o dată cu creșterea densității de curent.

Din caracterizarea morfologică, topografică și structurală a suprafețelor obținute prin metoda electro-codepunerii nanoparticulelor de CeO₂ în matrice de cobalt pe un substrat de oțel inoxidabil 304L, regăsite în această lucrare cu denumirea de (Co pur, Co /nano-CeO₂ – 10 g/L, Co /nano-CeO₂ – 20 g/L și Co /nano-CeO₂ – 30 g/L) putem trage următoarele concluzii:

Din analiza SEM-EDX a straturilor funcționale nanocompozite se observă că pentru Co pur dimensiunea cristalelor de cobalt tind să crească odată cu creșterea densității de curent, iar odată cu adăugarea nanoparticulelor de oxid de ceriu, acestea își schimbă morfologia iar dimensiunea cristalelor tinde să scadă.

Totodată pentru straturile funcționale cu adaos de nanoparticule de oxid de ceriu se observă că odată cu creșterea densității de curent uniformitatea straturilor este mai bună.

Astfel se dovedește și efectul de nanostructurare al particulelor de CeO₂ care ranforsează matricea de cobalt prin electro-codepunerea lor cu cobaltul, efect observat în investigațiile cu raze X a structurii (XRD).

Analiza EDX a straturilor confirmă prezența nanoparticulelor de CeO₂ în straturile nanocompozite obținute, totodată observându-se și faptul că gradul de includere al nanoparticulelor studiate scade odată cu creșterea densității de curent.

Din analiza rugozității straturilor obținute se observă o creștere a rugozității straturilor odată cu creșterea densității de curent și cu timpul impus procesului de electrodepunere.

Din analiza microdureității straturilor se observă de asemenea o creștere a valorilor microdureității odată cu timpul și densitatea de curent aplicate procesului de obținere a straturilor funcționale.

Din analiza unghiului de contact se observă că odată cu creșterea timpului, creșterea concentrației de nanoparticule și a densității de curent suprafețele devin mai hidrofile indicând că din punct de vedere biologic acest comportament conduce la o mai bună osteointegrare a posibilului implant.

Din analiza XRD s-a observat că nanoparticulele de CeO₂ încorporate în matricea de Co perturbă orientarea preferențială a stratului de cobalt totodată scăzând în intensitate picul corespunzător stratului de Co pur odată cu creșterea concentrației de fază dispersă (nanoparticule de CeO₂).

Din studiul rezistenței la tribocoroziune (coroziune și uzură) a straturilor funcționale obținute putem sublinia următoarele:

Din evoluția potențialului liber înainte de frecare se observă o deplasare a potențialului spre valori mai nobile (pozitive) pentru straturile nanocompozite de Co/nano-CeO₂ în soluția biologică Hank în comparație cu stratul de cobalt pur.

Când forța normală de 5N este aplicată, variația potențialului liber duce la o deplasare a potențialului spre valori mai negative (active) ale stratului de cobalt pur în comparație cu cele ale straturilor nanocompozite, care sunt mai pozitive în timpul frecării.

După încetarea frecării s-a observat că straturile nanocompozite se repasivează mai repede atingând starea pasivă după oprirea testelor de uzură.

Măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică înainte, în timpul și după frecare, au arătat un comportament mai bun pentru straturile Co/nano-CeO₂, valorile R_p crescând odată cu creșterea concentrației de nanoparticule prezente în electrolit, atunci când sunt supuse unui proces de tribocoroziune în soluție biologică Hank în comparație cu stratul de Co pur.

Din micrografiile SEM se distinge că lățimea urmelor de uzură pentru straturile nanocompozite scade semnificativ odată cu creșterea concentrației de nanoparticule de CeO₂.

Totodată straturile nanocompozite Co/nano-CeO₂ prezintă o rezistență la uzură crescută



demonstrată prin coeficienți de frecare mai mici, inclusiv o pierdere mai mică a volumului de uzură în comparație cu stratul de Co pur.

Creșterea forței normale aplicate afectează degradarea suprafețelor în timpul încercărilor de alunecare unidirecționale continue pentru straturile studiate.

Din rezultatele obținute la studierea tribocoroziunii oțelului inoxidabil 304L neacoperit prezentate în acest capitol putem sublinia necesitatea utilizării metodelor de modificare a suprafețelor în scopul îmbunătățirii comportamentului la tribocoroziune a oțelului inoxidabil 304L și nu în ultimul rând la creșterea duratei de viață în vederea utilizării lui în aplicațiile cu potențial biomedical.

7.2. Perspective de viitor

Comportamentul la tribocoroziune al biomaterialelor care au suferit modificări ale suprafeței poate fi un proces complicat totodată și interesant. Deși rezultatele acestei lucrări sunt utile pentru înțelegerea și dezvoltarea / îmbunătățirea suprafețelor biomaterialelor metalice (prin metoda electrodeunerii cu scopul de a extinde durata de viață a acestora privind comportamentul la tribocoroziune în medii ce simulează fluidele din corpul uman) studiile pot continua în următoarele direcții:

Studii privind comportamentul la coroziune și tribocoroziune al straturilor obținute în diferite soluții biologice la temperatura corpului uman prin adaosul de (proteine (albumină), H_2O_2 , acid lactic, acid hialuronic etc.) pentru a se vedea influența acestora asupra rezistenței straturilor obținute.

Selecția unei game de forțe medii și mari pentru testele de uzură și coroziune cu scopul de a simula biomecanica corpului uman.

Studii suplimentare privind activitatea microbiologică a straturilor obținute cât și posibilitatea testării in vivo a straturilor funcționale obținute.

Dezvoltarea de noi straturi pe alte tipuri de biomateriale metalice cum ar fi aliajele de titan și testarea acestora din punct de vedere biologic, mecanic, electrochimic.

Studiile ar putea continua de asemenea prin identificarea altor metode de obținere a straturilor funcționale pentru a îmbunătăți coroziunea și comportamentul la tribocoroziune.

De asemenea și investigarea suplimentară a efectului diferitelor metode de modificare a suprafeței asupra coroziunii și comportamentului la tribocoroziune al straturilor Co/nano- CeO_2 și nu numai în diferite condiții de solicitare mecanică care sunt de asemenea importante pentru a ghida utilizarea implanturilor biomedicale.

CAPITOLUL VIII

VALORIFICAREA ȘI IMPACTUL REZULTATELOR CERCETĂRII

8.1. Contribuții personale

Pentru această lucrare s-a realizat un studiu bibliografic al celor mai recente cercetări pe plan național și internațional cu privire la straturile hibride nanocompozite cu posibile aplicații biomedicale cu rezistență mai bună decât materialele de bază în sisteme tribocorozive și corozive etc.

Identificarea celor mai rentabile metode de modificare a suprafețelor biomaterialelor cât și găsirea celor mai bune tehnici și metode de pregătire a stratului suport în vederea obținerii straturilor funcționale.

Prepararea electroliților utilizați pentru această lucrare.

Optimizarea parametrilor de lucru în vederea obținerii straturilor hibride nanocompozite.

Studiul cineticii și mecanismul obținerii straturilor funcționale prin electrodepunere în prezența și în absența fazelor disperse nanometrice de CeO₂ în matricea de cobalt.

Influența parametrilor electrochimici de obținere a straturilor funcționale asupra proprietăților acestora (influența densității de curent și al timpului aplicate procesului).

Studiul caracterizării morfologice, structurală și topografică (SEM-EDX, XRD, rugozitate, microduritate și evaluarea proprietăților de umectare a straturilor obținute).

Cel mai important aport de originalitate este observarea efectului de nanostructurare al nanoparticulelor de CeO₂ asupra matricei de cobalt atunci când sunt electro-codepuse cu acesta. Includerea lor în cobalt conduce la o micșorare a dimensiunii cristalitelor de cobalt care se accentuează cu creșterea densității de curent.

Studiul rezistenței la tribocoroziune (coroziune și uzură) a biomaterialelor și straturilor funcționale obținute in-situ: evaluarea parametrilor electrochimici, evaluarea parametrilor mecanici, coeficient de frecare și aplicarea metodelor ex-situ pentru caracterizarea urmelor de uzură.

Reprezentarea schematică a tuturor echipamentelor și celulelor electrochimice utilizate.

Pilotarea pe calculator a experimentelor efectuate, colectarea datelor din softul de achiziție al datelor, interpretarea și reprezentarea lor grafică.

8.2. Realizări științifice în domeniul temei de cercetare

8.2.1. Publicații în jurnale cotate ISI (Clarivate Analytics) - 3

1) Lidia Benea, **Nicoleta Simionescu**, Jean Pierre Celis, **Electro-codeposition of CeO₂ nanoparticles into cobalt matrix to improve the tribocorrosion performances of Co/nano CeO₂ composite layers in biological solution for medical applications**, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Volume 101, January 2020, 103443. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103443>. Impact Factor = 3.485, Q1
Accession Number: WOS:000502881800029

2) **Simionescu Nicoleta**, Ravoiu Anca, Lidia Benea, **Electrochemical in vitro Properties of 316L Stainless Steel for Orthodontic Applications**, *Revista de Chimie*, 2019, Vol. 70, Issue 4, p. 1144-1148. Impact Factor = 1.605, Q3, <https://doi.org/10.37358/RC.19.4.7081>, Q3
Accession Number: WOS:000469387200008



3) Lidia Benea, Laurentiu Mardare, **Nicoleta Simionescu**, **Anticorrosion performances of modified polymeric coatings on E32 naval steel in sea water**, *Progress in Organic Coatings*, 2018, vol 123, p. 120-127. Impact Factor = 3.420, **Q1**, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.06.020>
Accession Number: WOS:000444357000013

8.2.2. Publicatii în ISI Proceeding Volume - 6

1) **N Simionescu**, L Benea, J P Celis, **Wear-Corrosion Response of Cerium Oxide Reinforced Cobalt Hybrid Composite Layers in Biological Solution**, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 572 (2019) 012003. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/572/1/012003/pdf>
DOI:10.1088/1757-899X/572/1/012003.

2) L Benea , **N Simionescu**, **Corrosion Behavior of Ni/WC Nano-Structured Composite Layers Synthesized by Electrochemical Method**, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 572 (2019) 012004, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/572/1/012004/pdf>
DOI: 10.1088/1757-899X/572/1/012004

3) L Dragus, L Benea, **N Simionescu**, A Ravoiiu, V Neaga, **Effect of the Inflammatory Conditions and Albumin Presence on the Corrosion Behavior of Grade 5 Titanium Alloy in Saliva Biological Solution**, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 572 (2019) 012005. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/572/1/012005/pdf>
DOI: 10.1088/1757-899X/572/1/012005.

4) Anca Ravoiiu, **Nicoleta Simionescu**, Lidia Benea, **Influence of different concentration of hydrogen peroxide on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy immersed in physiological solution**, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 572 (2019) 012006. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/572/1/012006/pdf>
DOI: 10.1088/1757-899X/572/1/012006.

5) **N Simionescu**, L Benea and V M Dumitrascu, **The Synergistic Effect of Proteins and Reactive Oxygen Species on Electrochemical Behaviour of 316L Stainless Steel for Biomedical Applications**. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 374 (2018) 012058. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/374/1/012058/pdf>
Accession Number: WOS:000446775900058
doi: 10.1088/1757-899X/374/1/012058

6) V M Dumitrascu, L Benea and **N L Simionescu**, **Evaluation of Sealing Process on the Surface Properties of Nanoporous Aluminum Oxide Layers Electrochemically Growth on 1050 Aluminum Alloy Surface**. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 374 (2018) 012013. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/374/1/012013/pdf>
Accession Number: WOS:000446775900013
doi:10.1088/1757-899X/374/1/012013.

8.2.3. Publicatii în jurnale indexate în baze de date internaționale - 5

1) Lidia Benea, **Nicoleta Simionescu**, **Effect of Biological Solution and pH on Corrosion Resistance of 304L SS for Dental Brackets**, *Revista de Chimie*, 2020, Vol. 71, Issue 4, p. 180-187, <https://doi.org/10.37358/RC.20.4.8056>.

2) L Benea , **N Simionescu**, **Evaluation of corrosion resistance of implant-use Ti6Al4V alloy in Hank biological solution in the presence of microorganism's metabolic product Lactic Acid**, *The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science*, No.



1 - 2020, ISSN 2668-4748; e-ISSN 2668-4756, Pages 31-38. <https://doi.org/10.35219/mms.2020.1.04>.

3) **Nicoleta Simionescu**, Lidia Benea, Anca Ravoiiu, **Effect of hydrogen peroxide addition to phosphate buffered saline solutions on corrosion resistance of 316l stainless steel**, *Proceeding Volume of 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018*, Volume:18, Book number: 6.1, Pages:169-176, ISSN: 1314-2704, 24. Section Micro and Nano Technologies, 30 June - 9 July, 2018, Albena, Bulgaria.

Doi: 10.5593/sgem2018/6.1.

4) Valentin Marian Dumitrascu, Lidia Benea, **Nicoleta Lucica Simionescu**, **Surfaces morphology, roughness and wetting properties of nanoporous aluminum oxide film formed on 1050 aluminum alloy by controlled electrochemical oxidation**, *Proceeding Volume of 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018*, Volume:18, Book number: 6.1, Pages:473-480, ISSN: 1314-2704, 24. Section Micro and Nano Technologies, 30 June - 9 July, 2018, Albena, Bulgaria.

Doi: 10.5593/sgem2018/6.1.

5) **Nicoleta Lucica Simionescu**, Lidia Benea; **The corrosion behavior of 316l stainless steel in different simulated body fluids solutions**, *Proceeding Volume of 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017*, Volume:17, Book number: 61, Pages: 353-360, ISSN: 1314-2704, 24. Section Micro and Nano Technologies, 29 June - 5 July, 2017, Albena, Bulgaria.

<https://doi.org/10.5593/sgem2017/61>

8.2.4. Lucrări și postere prezentate la congrese internaționale, workshop-uri și seminarii - 16

1) **N Simionescu**, L Benea, A Chiriac, **The Effect of H₂O₂ and Lactic Acid addition in Biological Saliva on the Corrosion Behaviour of 304L Stainless Steel**, *Poster presentation*. International Conference on Innovative Research, Iasi, 21th – 22th of May 2020.

http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program_ICIR_2020.pdf

2) **N Simionescu**, L Benea, J P Celis, **Wear-Corrosion Response of Cerium Oxide Reinforced Cobalt Hybrid Composite Layers in Biological Solution**, *Oral presentation*. International Conference on Innovative Research, Iasi, 16th – 17th of May 2019.

http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program_ICIR2019.pdf

3) **Nicoleta Simionescu**, Lidia Benea, Anca Ravoiiu, **The influence of dispersed CeO₂ nanoparticles on the electro-crystallization mechanism of cobalt**, *Oral presentation*. The Vth international conference "New trends in environmental and materials engineering" (TEME 2019), 23-25 October 2019, Galați, Romania.

www.teme.ugal.ro

http://www.teme.ugal.ro/Program_COMPLET_TEME_2019.pdf

4) Anca Ravoiiu, Lidia Benea, **Nicoleta Lucica Simionescu**, Alexandru Chiriac, **Influence of inflammatory conditions on the corrosion behavior of titanium alloy in buffered biological solution**, *Oral presentation*. The Vth international conference "New trends in environmental and materials engineering" (TEME 2019), 23-25 October 2019, Galați, Romania.

www.teme.ugal.ro

http://www.teme.ugal.ro/Program_COMPLET_TEME_2019.pdf

5) L Benea , **N Simionescu**, **Corrosion Behavior of Ni/WC Nano-Structured Composite Layers Synthesized by Electrochemical Method**, *Oral presentation*. International Conference on Innovative Research, Iasi, 16th – 17th of May 2019. **Această lucrare a primit premiul BEST**



ORAL PRESENTATION.

http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program_ICIR2019.pdf

6) L Dragus, L Benea, **N Simionescu**, A Ravoiiu, V Neaga, **Effect of the Inflammatory Conditions and Albumin Presence on the Corrosion Behavior of Grade 5 Titanium Alloy in Saliva Biological Solution**, *Oral presentation*. International Conference on Innovative Research, Iasi, 16th – 17th of May 2019

http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program_ICIR2019.pdf

7) Anca Ravoiiu, **Nicoleta Simionescu**, Lidia Benea, **Influence of different concentration of hydrogen peroxide on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy immersed in physiological solution**, *Oral presentation*. International Conference on Innovative Research, Iasi, 16th – 17th of May 2019

http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program_ICIR2019.pdf

8) **Nicoleta Simionescu**, Lidia Benea, Anca Ravoiiu, **Effect of hydrogen peroxide addition to phosphate buffered saline solutions on corrosion resistance of 316L stainless steel**, *Oral presentation*. 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018, 24. Section Micro and Nano Technologies, 30 June - 9 July, 2018, Albena, Bulgaria.

www.sgem.org

<http://www.sgem.org/index.php/sgem-deadline/sgem-programme2018>.

9) Valentin Marian Dumitrascu, Lidia Benea, **Nicoleta Lucica Simionescu**, **Surfaces morphology, roughness and wetting properties of nanoporous aluminum oxide film formed on 1050 aluminum alloy by controlled electrochemical oxidation**. *Oral presentation*. 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018, 24. Section Micro and Nano Technologies, 30 June - 9 July, 2018, Albena, Bulgaria, www.sgem.org

<http://www.sgem.org/index.php/sgem-deadline/sgem-programme2018>.

10) **N Simionescu**, L Benea and V M Dumitrascu, **The Synergistic Effect of Proteins and Reactive Oxygen Species on Electrochemical Behaviour of 316L Stainless Steel for Biomedical Applications**. *Poster presentation*. ICIR Euroinvent 2018, International Conference on Innovative Research, Iasi, 17th – 18th of May 2018.

http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program_ICIR2018.pdf

11) V M Dumitrascu, L Benea and **N L Simionescu**. **Evaluation of Sealing Process on the Surface Properties of Nanoporous Aluminum Oxide Layers Electrochemically Growth on 1050 Aluminum Alloy Surface**. *Oral presentation*. ICIR Euroinvent 2018, International Conference on Innovative Research, Iasi, 17th – 18th of May 2018.

http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program_ICIR2018.pdf

12) **Nicoleta Simionescu**, Lidia Benea, Anca Ravoiiu, **The effect of commercial juices on the corrosion resistance of 316L stainless steel used for orthodontic applications**. *Oral presentation*. UgalMat 2018 - Conference on Material Science & Engineering, October 11-13, 2018, Galati, Romania.

www.ugalmat.ugal.ro/

<http://www.ugalmat.ugal.ro/FINAL%20PROGRAMME%20UgalMat2018.pdf>

13) **Nicoleta Simionescu**, Sara Hondrilă, Lidia Benea, **Corrosion - A major problem in the functioning of the installations: Assessment of copper and brass corrosion resistance in water and chloride content solutions**. *Oral presentation*. UgalMat 2018 - Conference on Material science & engineering, October 11-13, 2018, Galati, Romania.

www.ugalmat.ugal.ro/

<http://www.ugalmat.ugal.ro/FINAL%20PROGRAMME%20UgalMat2018.pdf>



14) Lidia Benea, **Nicoleta Simionescu**, Anca Ravoiu, **Corrosion resistance of 304L stainless steel for orthodontic fixed appliances in saliva and different pH solutions from food or drinks.** *Oral presentation.* UgalMat 2018 - Conference on Material Science & Engineering, October 11-13, 2018, Galati, Romania.

www.ugalmat.ugal.ro/

<http://www.ugalmat.ugal.ro/FINAL%20PROGRAMME%20UgalMat2018.pdf>

15) Valentin Dumitrascu, **Nicoleta Simionescu**, Lidia Benea, **Optimizing the electrochemical parameters to obtain a nanoporous aluminum oxide on 1050 aluminum alloy: A SEM-EDX and hydrophobicity study.** *Oral presentation.* UgalMat 2018 - Conference on Material Science & Engineering, October 11-13, 2018, Galati, Romania.

www.ugalmat.ugal.ro/

<http://www.ugalmat.ugal.ro/FINAL%20PROGRAMME%20UgalMat2018.pdf>

16) **Nicoleta Simionescu**, Lidia Benea. **Electrochemical in-vitro properties of 316L stainless steel for orthodontic applications,** *Oral presentation.* The fourth international conference "New trends in environmental and materials engineering" (TEME 2017), 25-27 October 2017, Galați, Romania.

www.teme.ugal.ro

http://www.teme.ugal.ro/Program_TEME_2017.pdf

8.2.5. Lucrări și postere prezentate la congrese naționale, workshop-uri și seminarii - 12

1) **Nicoleta Simionescu**, Lidia Benea, **Influence of current density on the electrodeposition of CeO₂ nanoparticle into cobalt matrix on 304L stainless steel substrate.**

Oral presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2020, The 8th Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 18th-19th of June 2020. S.6: Future of Eco-nanotechnologies, Functional Materials and Coatings.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/programme-2020>

2) Lidia Benea, **Nicoleta Simionescu**, **The influence of different concentration of Lactic acid added in simulated body fluid solution as a function in time on the corrosion behavior of titanium alloy.**

Oral presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2020, The 8th Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 18th-19th of June 2020. S.6: Future of Eco-nanotechnologies, Functional Materials and Coatings.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/programme-2020>

3) **Nicoleta Lucica Simionescu**, Valentin Marian Dumitrascu, Lidia Benea, **Improving corrosion resistance of aluminium alloy by top-down nano-electrochemical film growth.**

Poster presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2020, The 8th Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 18th-19th of June 2020. S.6: Future of Eco-nanotechnologies, Functional Materials and Coatings.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/programme-2020>

4) **Nicoleta Lucica Simionescu**, Laurentiu Mardare, Lidia Benea, **Modification of surface properties as roughness, microhardness and hydrophobicity of polymeric primer used to protect maritime structures made of E32 steel.**

Poster presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2020, The 8th Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 18th-19th of June 2020. S.6: Future of Eco-nanotechnologies, Functional Materials and Coatings.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>



<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/programme-2020>

5) **Nicoleta Simionescu**, Lidia Benea, **Tribocorrosion behavior of 304L stainless steel in sliding contact immersed in Hank biological solution.**

Oral presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2019, The seventh Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 13th-14th of June 2019. S.5.1: Emerging nanotechnology and future of advanced materials and coatings.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/2019/Program_detaliat_al_conferintei_nou_2.pdf

6) **Nicoleta Simionescu**, Lidia Benea. **Surface modification of metallic biomaterials to improve the body integration and corrosion resistance in body environment.**

Oral presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2019, The seventh Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 13th-14th of June 2019. S.5.1: Emerging nanotechnology and future of advanced materials and coatings. **Această lucrare a primit premiul I.**

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/2019/Program_detaliat_al_conferintei_nou_2.pdf

7) Lidia Benea, **Nicoleta Simionescu**, Laurențiu Dragus, Veaceslav Neaga, Anca Ravoiiu. **Effect of the presence of hydrogen peroxide reactive oxygen specie on the corrosion behavior of titanium alloy in buffered saline solution.**

Oral presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2019, The seventh Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 13th-14th of June 2019. S.5.1: Emerging nanotechnology and future of advanced materials and coatings.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/2019/Program_detaliat_al_conferintei_nou_2.pdf

8) **Nicoleta SIMIONESCU**, Lidia Benea, Anca Ravoiiu. **Effect of human serum albumin on the corrosion behaviour of 316L stainless steel in phosphate buffered saline solution.**

Oral presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2018, The Sixth Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 7th-8th of June 2018. S.5.1: Emerging nanotechnology and future of advanced materials and coatings. **Această lucrare a primit premiul al III-lea.**

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/2018/05_Program_detaliat_al_conferintei_2018.pdf

9) Lidia Benea, **Nicoleta Simionescu**, Anca Ravoiiu. **Effect of pH and biological solution composition on corrosion resistance of 304L stainless steel for orthodontic fixed appliances.**

Oral presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2018, The Sixth Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 7th-8th of June 2018. S.5.1: Emerging nanotechnology and future of advanced materials and coatings.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/2018/05_Program_detaliat_al_conferintei_2018.pdf

10) Anca Răvoiiu, Lidia Benea, **Nicoleta Simionescu**, Alexandru Chiriac. **Hydrogen peroxide and its effect on electrochemical behavior of titanium implant alloy.**

Oral presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2018, The Sixth Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 7th-8th of June 2018. S.5.1: Emerging nanotechnology and future of advanced materials and coatings.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/2018/05_Program_detaliat_al_conferintei_2018.pdf

11) Valentin Marian Dumitrașcu, Lidia Benea, **Nicoleta Lucica Simionescu**. **Performance evaluation of nanoporous aluminum oxide layers obtained by controlled anodic oxidation**



process.

Oral presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2018, The Sixth Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 7th-8th of June 2018. S.5.1: Emerging nanotechnology and future of advanced materials and coatings.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/> **Această lucrare a primit premiul I.**

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/2018/05_Program_detaliat_al_conferintei_2018.pdf

12) **Nicoleta Simionescu**, Lidia Benea, **Electrochemical Study of 316L Stainless Steel as an Effective Biomaterial for Orthodontic Applications**, *Oral presentation.* SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2017, The fifth Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 8th-9th of June 2017. S.4: Advanced investigation methods in environment and biohealth. **Această lucrare a primit Premiul III.**

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/2017/Program_detaliat_al_conferintei_2017_FINAL.pdf

8.2.6 Premiarea rezultatelor cercetării de către UEFISCDI

1) L Benea, L Mardare, **Nicoleta Simionescu**, **Anticorrosion performances of modified polymeric coatings on E32 naval steel in sea water**, *Progress in Organic Coatings* 123 (2018) 120 - 127, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.06.020>, Q1, I.F. = 3.420. WOS:000444357000013. Nr. curent 94, Lista 10.

[https://uefiscdi.gov.ro/resource-](https://uefiscdi.gov.ro/resource-80293?&wtok=&wtkps=XY1RDsIgEETvwrFLpSWbu9gTDxBBawYLVhaMTheXeIP0a+d7Myb6bHGVOCOJFhNuoAVQwKVF7MQ/n52se7BjpVfymMt26GAZpAXxQsIz3aKIROAxOabQAFZpDK1k2URqjYHGIRa+3F/2PKmZJLJUsvSOj3s2EAggNw4GutWKndHwMlkt9g2o1m3U3q5vRyNdRNA13MyQalLX1YE2k/zVa5K+neHw==&wchk=b330d4c966bfffdeca666071794baf014e053347)

[80293?&wtok=&wtkps=XY1RDsIgEETvwrFLpSWbu9gTDxBBawYLVhaMTheXeIP0a+d7Myb6bHGVOCOJFhNuoAVQwKVF7MQ/n52se7BjpVfymMt26GAZpAXxQsIz3aKIROAxOabQAFZpDK1k2URqjYHGIRa+3F/2PKmZJLJUsvSOj3s2EAggNw4GutWKndHwMlkt9g2o1m3U3q5vRyNdRNA13MyQalLX1YE2k/zVa5K+neHw==&wchk=b330d4c966bfffdeca666071794baf014e053347](https://uefiscdi.gov.ro/resource-80293?&wtok=&wtkps=XY1RDsIgEETvwrFLpSWbu9gTDxBBawYLVhaMTheXeIP0a+d7Myb6bHGVOCOJFhNuoAVQwKVF7MQ/n52se7BjpVfymMt26GAZpAXxQsIz3aKIROAxOabQAFZpDK1k2URqjYHGIRa+3F/2PKmZJLJUsvSOj3s2EAggNw4GutWKndHwMlkt9g2o1m3U3q5vRyNdRNA13MyQalLX1YE2k/zVa5K+neHw==&wchk=b330d4c966bfffdeca666071794baf014e053347)

8.2.7 Citări ISI (Clarivate Analytics) - 7

1. L Dragus, L Benea, **N Simionescu**, A Ravoiiu, V Neaga, **Effect of the Inflammatory Conditions and Albumin Presence on the Corrosion Behavior of Grade 5 Titanium Alloy in Saliva Biological Solution**, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 572 (2019) 012005. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/572/1/012005/pdf>

DOI: 10.1088/1757-899X/572/1/012005.

Citat 1 dată în jurnal cotat ISI

1.1. Hedberg, Y. S., Gamna, F., Padoan, G., Ferraris, S., Cazzola, M., Herting, G., Odnevall Wallinder, I. (2020). Surface modified Ti6Al4V for enhanced bone bonding ability – Effects of silver and corrosivity at simulated physiological conditions from a corrosion and metal release perspective. *Corrosion Science*, 108566. doi:10.1016/j.corsci.2020.108566

2. **N Simionescu**, L Benea and V M Dumitrascu, **The Synergistic Effect of Proteins and Reactive Oxygen Species on Electrochemical Behaviour of 316L Stainless Steel for Biomedical Applications**. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 374 (2018) 012058. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/374/1/012058/pdf>

Accession Number: WOS:000446775900058

doi:10.1088/1757-899X/374/1/012058.

Citat 1 dată în lucrare de licență

2.1. López Puerto, M.J. (2019). Progresos en el desarrollo de soportes metálicos para su empleo en prótesis e implantes. (Trabajo Fin de Grado Inédito, Grado en Farmacia). Universidad de Sevilla, Sevilla, Departamento de Química Física.



3. Lidia Benea, Laurentiu Mardare, **Nicoleta Simionescu**, **Anticorrosion performances of modified polymeric coatings on E32 naval steel in sea water**, *Progress in Organic Coatings*, **2018**, vol 123, p. 120-127. Impact Factor = 3.420, **Q1**, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.06.020>

Accession Number: WOS:000444357000013

Citat de 6 ori în jurnale cotate ISI

3.1. Foteinidis G, Tsirka K, Tzounis L, Baltzis D, Paipetis A.S. The Role of Synergies of MWCNTs and Carbon Black in the Enhancement of the Electrical and Mechanical Response of Modified Epoxy Resins. 2019, *Applied Sciences*, 9(18), 3757. doi:10.3390/app9183757.

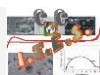
3.2. Radhamani A, Lau H.C, Ramakrishna S. Nanocomposite coatings on steel for enhancing the corrosion resistance: A review. 2019, *Journal of Composite Materials*, 002199831985780. doi:10.1177/0021998319857807.

3.3. Solano, R., Patiño-Ruiz, D., & Herrera, A. (2020). Preparation of modified paints with nano-structured additives and its potential applications. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 10, 184798042090918. doi:10.1177/1847980420909188.

3.4. Chen, L., Yu, Z., Yin, D., & Cao, K. (2020). Preparation and anticorrosion properties of BTA@HNTs-GO nanocomposite smart coatings. *Composite Interfaces*, 1–16. doi:10.1080/09276440.2020.1733371

3.5. Ma, Z., Sun, M., Li, A., Zhu, G., & Zhang, Y. (2020). Anticorrosion behavior of polyvinyl butyral (PVB) / polymethylhydrosiloxane (PMHS) / chitosan (Ch) environment-friendly assembled coatings. *Progress in Organic Coatings*, 144, 105662. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105662

3.6. Manoj, M., Kumaravel, A., Mangalam, R. et al. Exploration of high corrosion resistance property of less hazardous pyrazolidine-based benzoxazines in comparison with bisphenol-F derivatives. *J Coat Technol Res* (2020). <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00312-4>.



BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] Zavaglia C.A.C., Prado da Silva M.H., Feature Article: Biomaterials, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering (2016) 1-5. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.04109-6
- [4] Donglu S., Introduction to Biomaterials, Tsinghua University Press, 2006, ISBN 981-256-627-9, China. <http://samme.parsaspace.com/Introduction%20to%20Biomaterials%20%20Donglu%20Shi.pdf>
- [5] Biomaterials, edited by Joyce. Y. Yong, Joseph. D. Bronzino, 2007, CRC Press Taylor and Francis Group, ISBN-13: 978-0-8493-7888-1, London.
- [6] Williams, D.F., 1999. The Williams Dictionary of Biomaterials. Liverpool: Liverpool University Press. (Print). <https://doi.org/10.5949/UPO9781846314438>.
- [7] Noam E., Corrosion of metallic biomaterials: A Review, Materials, 2019, 12 (3), 407; doi:10.3390/ma12030407
- [8] Bauer, S., Schmuki, P., von der Mark, K., & Park, J. (2013). Engineering biocompatible implant surfaces. Progress in Materials Science, 58(3), 261–326. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.09.001
- [9] Patitapabana P., Ajit B., Subash C.M., Classification of Biomaterials used in Medicine, International Journal of Advances in Applied Sciences (IJAAS), Vol.1, No.3, Month 2012, pp. 31-35.
- [10] Mabileau, G., Kwon, Y.-M., Pandit, H., Murray, D. W., & Sabokbar, A. (2008). Metal-on-metal hip resurfacing arthroplasty: A review of periprosthetic biological reactions. Acta Orthopaedica, 79(6), 734–747. doi:10.1080/17453670810016795
- [11] Pibul I., Biomaterials an Overview, Journal of Metals, Materials and Minerals, vol 11, nr.1, 2001, 15-21.
- [26] Miran Mozetic Surface Modification to Improve Properties of Materials, Materials 2019, 12, 441; doi:10.3390/ma12030441
- [27] Santiago Arango , Alejandro Peláez-Vargas and Claudia García, Coating and Surface Treatments on Orthodontic Metallic Materials, Coatings 2013, 3, 1-15; doi:10.3390/coatings3010001
- [28] Shaurya Prakash, M.B. Karacor , S. Banerjee, Surface modification in microsystems and nanosystems, Surface Science Reports 64 (2009) 233–254. doi:10.1016/j.surfrep.2009.05.001
- [51] Gamburg, Y. D., Zangari, G. (2011). Theory and Practice of Metal Electrodeposition. doi:10.1007/978-1-4419-9669-5
- [52] Nasirpouri, F. (2017). Electrodeposition of Nanostructured Materials. Springer Series in Surface Sciences. doi:10.1007/978-3-319-44920-3
- [53] Gurrappa, I., & Binder, L. (2008). Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization—A review. Science and Technology of Advanced Materials, 9(4), 043001. doi:10.1088/1468-6996/9/4/043001
- [62]. Benea, L., Dănăilă, E. (2016). Electrochemical Codeposition of UHMWPE Biopolymer into Cobalt Matrix for Biomedical Applications. Key Engineering Materials, 699, 57–62. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.699.
- [63]. L. Benea, M. Mardare-Prlea, Electrodeposition of UHMWPE particles with cobalt for biomedical applications, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 6, No 3, July-September 2011, p. 1025-1034.
- [66]. Benea, L., Ponthiaux, P., Wenger, F. (2011). Co-ZrO₂ electrodeposited composite coatings exhibiting improved micro hardness and corrosion behavior in simulating body fluid solution. Surface and Coatings Technology, 205(23-24), 5379–5386. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.05.050
- [67]. Nicholus Malatji and Patricia A.I. Popoola. (2015) Tribological and Corrosion Performance of Electrodeposited Nickel Composite Coatings, Electrodeposition of Composite Materials, <http://dx.doi.org/10.5772/62170>.
- [68]. Walsh, F. C., Ponce de Leon, C. (2014). A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology. Transactions of the IMF, 92(2), 83–98. doi:10.1179/0020296713z.000000000161

- [69]. Güler, E. S. (2016). Effects of Electroplating Characteristics on the Coating Properties. Electrodeposition of Composite Materials. doi:10.5772/61745
- [70]. Guglielmi, N. (1972). Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths J. Electrochem. Soc., 119, 1009–1012. doi:10.1149/1.2404383.
- [76] Singh VB, Singh DK (2014) An Overview on the Preparation, Characterization and Properties of Electrodeposited-Metal, Matrix Nanocomposites. Nanosci Technol 1(3): 1-20. DOI: <http://dx.doi.org/10.15226/2374-8141/1/3/00120>
- [77] Abdel-Karim, R. (2016). Electrochemical Synthesis of Nanocomposites. Electrodeposition of Composite Materials. doi:10.5772/62189
- [78] Casati, R., Vedani, M. (2014). Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles—A Review. Metals, 4(1), 65–83. doi:10.3390/met4010065
- [79] Mahdavi, S., Allahkaram, S. R. (2015). Composition, characteristics and tribological behavior of Cr, Co–Cr and Co–Cr/TiO₂ nano-composite coatings electrodeposited from trivalent chromium based baths. Journal of Alloys and Compounds, 635, 150–157. doi:10.1016/j.jallcom.2015.02.119
- [81] Gomes A, Pereira I, B. Fernandez, R. Pereiro, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications, (edit. B. S. R. Reddy) chapter 21, Electrodeposition of Metal Matrix Nanocomposites: Improvement of the Chemical Characterization Techniques, INTECH, 2011. <https://www.intechopen.com/books/electrodeposition-of-composite-materials/electrochemical-synthesis-of-nanocomposites>
- [88] Germain, M. A., Hatton, A., Williams, S., Matthews, J. B., Stone, M. H., Fisher, J., Ingham, E. (2003). Comparison of the cytotoxicity of clinically relevant cobalt–chromium and alumina ceramic wear particles in vitro. Biomaterials, 24(3), 469–479. doi:10.1016/s0142-9612(02)00360-5
- [89] Willert, H.-G., Buchhorn, G. H., Fayyazi, A., Flury, R., Windler, M., Köster, G., Lohmann, C. H. (2005). Metal-on-Metal Bearings and Hypersensitivity in Patients with Artificial Hip Joints. The Journal of Bone & Joint Surgery, 87(1), 28–36. doi:10.2106/jbjs.a.02039pp
- [90] N. Hallab, K. Merritt and J. Jacobs, Metal Sensitivity in Patients with Orthopaedic Implants, J. Bone Joint Surg. Am., 2001, 83(3), 428–428. DOI: 10.2106/00004623-200103000-00017
- [91] Abdeen, D., El Hachach, M., Koc, M., Atieh, M. (2019). A Review on the Corrosion Behaviour of Nanocoatings on Metallic Substrates. Materials, 12(2), 210. doi:10.3390/ma12020210
- [92] Rezende, T. G. L., Cesar, D. V., do Lago, D. C. B., Senna, L. F. (2016). A review of Corrosion Resistance Nanocomposite Coatings. Electrodeposition of Composite Materials. doi:10.5772/62048
- [102] Mathew, M. T., Srinivasa Pai, P., Pourzal, R., Fischer, A., & Wimmer, M. A. (2009). Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status. Advances in Tribology, 2009, 1–12. doi:10.1155/2009/250986
- [103] Celis, Jean-Pierre, Ponthiaux, P. (2012). Testing tribocorrosion of passivating materials supporting research and industrial innovation: Testing Tribocorrosion of Passivating Materials Supporting Research and Industrial Innovation: Handbook. 1-13. European Federation of Corrosion, nr. 62, ISBN-13: 9781907975202.
- [110] Diomidis, N., Celis, J.-P., Ponthiaux, P., Wenger, F. (2009). A methodology for the assessment of the tribocorrosion of passivating metallic materials. Lubrication Science, 21(2), 53–67. doi:10.1002/lis.73
- [114] Wood, R. J. K. (2007). Tribo-corrosion of coatings: a review. Journal of Physics D: Applied Physics, 40(18), 5502–5521. doi:10.1088/0022-3727/40/18/s10
- [115] Sorcaru F. S, Teza de doctorat, Suprafețe funcționale Co/nano-ZrO₂ obținute prin electrodepunere pentru utilizarea în industrie și biomedicină, Galati, 2012. Universitatea Dunarea de Jos din Galati.
- [119] Sajad Hussain Din, M. A. Shah , N. A. Sheikh , M. Mursaleen Butt, Nano-composites and their applications: A review, EnPress Publisher, LLC. United States, 2018, DOI: 10.24294/can.v0i0.875.
- [121] Subramanian, S. B., Francis, A. P., Devasena, T. (2014). Chitosan–starch nanocomposite particles as a drug carrier for the delivery of bis-desmethoxy curcumin analog. Carbohydrate Polymers, 114, 170–178. doi:10.1016/j.carbpol.2014.07.053
- [122] Wang, B.-L., Liu, X.-S., Ji, Y., Ren, K.-F., Ji, J. (2012). Fast and long-acting antibacterial properties of chitosan-Ag/polyvinylpyrrolidone nanocomposite films. Carbohydrate Polymers, 90(1), 8–15. doi:10.1016/j.carbpol.2012.03.080
- [123] Nathanael, A. J., Lee, J. H., Mangalaraj, D., Hong, S. I., Rhee, Y. H. (2012). Multifunctional

- properties of hydroxyapatite/titania bio-nano-composites: bioactivity and antimicrobial studies. *Powder Technology*, 228, 410–415. doi:10.1016/j.powtec.2012.06.001
- [124] Khalid, A., Khan, R., Ul-Islam, M., Khan, T., Wahid, F. (2017). Bacterial cellulose-zinc oxide nanocomposites as a novel dressing system for burn wounds. *Carbohydrate Polymers*, 164, 214–221. doi:10.1016/j.carbpol.2017.01.061
- [125] Baghayeri, M., Nazarzadeh Zare, E., Mansour Lakouraj, M. (2014). A simple hydrogen peroxide biosensor based on a novel electro-magnetic poly(p-phenylenediamine)@Fe₃O₄ nanocomposite. *Biosensors and Bioelectronics*, 55, 259–265. doi:10.1016/j.bios.2013.12.033
- [126] Hasnain, M. S., Nayak, A. K. (2019). Nanocomposites for improved orthopedic and bone tissue engineering applications. *Applications of Nanocomposite Materials in Orthopedics*, 145–177. doi:10.1016/b978-0-12-813740-6.00008-9
- [138] Felicia Bratu, Lidia Benea, Jean-Pierre Celis, The influence of fretting parameters on tribocorrosion behaviour of AISI 304L stainless steel in ringer solution, *Rev. Chim. (Bucuresti)*, 59 Nr. 3, 2008, 346-350. <https://doi.org/10.37358/RC.08.3.1760>
- [212] Zhang, G., Xu, B., Chong, H., Wei, W., Wang, C., Wang, G. (2019). Effect of glyphosate on X-ray diffraction of copper films prepared by electrochemical deposition. *RSC Advances*, 9(25), 14016–14023. doi:10.1039/c9ra01385g
- [228]. Vetter, K. J. (1967). Methods of Determining Electrochemical Reaction Mechanisms. *Electrochemical Kinetics*, 396–454. doi:10.1016/b978-1-4832-2936-2.50007-x
- [229]. Benea, L. *Electrodepuneri composite in teorie si practica*, Editura Porto Franco, Galati, 1998, ISBN: 973-557-490-X.
- [232]. Benea, L., Danaila, E. (2016). Nucleation and Growth Mechanism of Ni/TiO₂ Nanoparticles Electro-Codeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(13), D655–D662. doi:10.1149/2.0591613jes
- [233]. Benea, L., Bonora, P. L., Borello, A., Martelli, S., Wenger, F., Ponthiaux, P., Galland, J. (2001). Composite Electrodeposition to Obtain Nanostructured Coatings. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(7), C461. doi:10.1149/1.1377279
- [234]. Cesiulis, H., Tsyntaru, N., Ramanavicius, A., Ragoisha, G. (2016). The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *NanoScience and Technology*, 3–42. doi:10.1007/978-3-319-30198-3_1
- [239]. I. Danaee. (2013). Theoretical and experimental studies of layer by layer nucleation and growth of palladium on stainless steel, *Chemija*. 24 (2), 128–136. <http://mokslozurnalai.lmaleidykla.lt/publ/0235-7216/2013/2/128-136.pdf>
- [241]. K, Sunil., S, Pande., P, Verma. (2015). Factor Effecting Electro-Deposition Process. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 5(2), 700-703. <https://inpressco.com/wp-content/uploads/2015/03/Paper18700-703.pdf>
- [242]. S, Fazli., Bahrololoom, M. E. (2016). Effect of plating time on electrodeposition of thick nanocrystalline permalloy foils. *Transactions of the IMF*, 94(2), 92–98. doi:10.1080/00202967.2015.1122918
- [243]. D, Oloruntoba., O, Eghwubare., O, Oluwole. (2011). Effect of Some Process Variables on Nickel Electroplating of Low Carbon Steel, *Leonardo El J Pract Technol*, 1-12. http://lejpt.academicdirect.org/A18/get_htm.php?htm=079_094
- [244]. Pavlov I. A, Teza de doctorat, Influența tratamentelor electrochimice a suprafețelor (straturi nanocompozite în matrice de nichel) asupra rezistenței la coroziune și uzură, Galati, 2012. Universitatea Dunarea de Jos din Galati.
- [245]. Benea, L., Celis, J.-P. (2016). Effect of Nano-TiC Dispersed Particles and Electro-Codeposition Parameters on Morphology and Structure of Hybrid Ni/TiC Nanocomposite Layers. *Materials*, 9(4), 269. doi:10.3390/ma9040269
- [247]. Kuo, S. (2004). The influence of process parameters on the MoS₂ content of Ni-MoS₂ composite coating by the robust design method. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, 27(2), 243–251. doi:10.1080/02533839.2004.9670869.
- [248]. Beltowska-Lehman, E., Indyka, P., Bigos, A., Szczerba, M. J., Guspiel, J., Koscielny, H., Kot, M. (2016). Effect of current density on properties of Ni–W nanocomposite coatings reinforced with zirconia particles. *Materials Chemistry and Physics*, 173, 524–533. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.02.050.

- [249]. Xia, X., Zhitomirsky, I., McDermid, J. R. (2009). Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(5), 2632–2640. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.06.031.
- [250]. Zheng, H.-Y., An, Mao-Zhong (2008). Electrodeposition of Zn–Ni–Al₂O₃ nanocomposite coatings under ultrasound conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 459(1-2), 548–552. doi:10.1016/j.jallcom.2007.05.043.
- [252]. Abdel-Karim, R., Reda, Y., Muhammed, M., El-Raghy, S., Shoeib, M., Ahmed, H. (2011). Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Fe Alloys. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 1–8. doi:10.1155/2011/519274.
- [253]. Abdallah, B., Jazmati, A. K., Refaai, R. (2017). Oxygen Effect on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Materials Research*, 20(3), 607–612. doi:10.1590/1980-5373-mr-2016-0478
- [254]. Matsumiya, M. (2015). Nucleation Behaviors of Nd and Dy in TFSA-Based Ionic Liquids. *Electroplating of Nanostructures*. doi:10.5772/61292.
- [286]. ASTM E–384-05a, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. <https://www.koopaco.com/Content/file/ASTM-E384.pdf>.
- [280]. Paterlini, T. T., Nogueira, L. F. B., Tovani, C. B., Cruz, M. A. E., Derradi, R., Ramos, A. P. (2017). The role played by modified bioinspired surfaces in interfacial properties of biomaterials. *Biophysical Reviews*, 9(5), 683–698. doi:10.1007/s12551-017-0306-2.
- [287]. G. Cârâc, C. Iticescu, L. Benea, T. Lampke, S. Steinhauser (2007). The effect of nano-Al₂O₃ dispersed phase in nickel matrix electrocodeposited. *Revue Roumaine de Chimie* 52(11), 1057–1062. http://revroum.lew.ro/wp-content/uploads/2007/RRCh_11_2007/Art%2007.pdf
- [288]. Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8), 988–994. doi:10.1021/ie50320a024.
- [289]. Wolansky, G., Marmur, A. (1999). Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1-3), 381–388. doi:10.1016/s0927-7757(99)00098-9
- [290]. Berradja, A., Bratu, F., Benea, L., Willems, G., Celis, J.-P. (2006). Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer's solution. *Wear*, 261(9), 987–993. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.003>
- [298]. Zhang, H. (2016). Surface characterization techniques for polyurethane biomaterials. *Advances in Polyurethane Biomaterials*, 23–73. doi:10.1016/b978-0-08-100614-6.00002-0
- [301]. Sun, X., Yang, G., Song, W., Li, J., Ma, Y., Zhou, Y. (2012). Wear performance of Ni/ZrO₂ infiltrated composite layer. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 27(1), 73–78. doi:10.1007/s11595-012-0410-x.
- [302]. Xue, Y.-J., Jia, X.-Z., Zhou, Y.-W., Ma, W., Li, J.-S. (2006). Tribological performance of Ni–CeO₂ composite coatings by electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, 200 (20-21), 5677–5681. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.002.

-- // --

