



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00501**

(22) Data de depozit: **13/07/2016**

(41) Data publicării cererii:
28/04/2017 BOPI nr. **4/2017**

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS"
DIN GALAȚI, STR. DOMNEASCĂ NR. 47,
GALAȚI, GL, RO

(72) Inventatori:
• BENEĂ LIDIA, STR. ENERGIEI NR. 7,
BL. C. AP. 13, GALAȚI, GL, RO;
• ȘORCARU FLORENTINA SIMONA,
STR. ZORILOR NR. 123, INDEPENDENȚA,
GL, RO

(54) **SUPRAFEȚE FUNCȚIONALE Co/nano-ZrO₂, OBȚINUTE
PRIN ELECTRODEPUNERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor suprafețe funcționale Co/nano-ZrO₂, utilizate în biomedicină, pentru fabricarea de implanturi sau proteze. Procedeu conform invenției constă în electro-codpunerea oxidului de zirconiu în matrice metalică de cobalt, la temperatura de 23...27°C și densitatea de

curent cuprinsă între 23 și 96 mA/cm², din care rezultă straturi nanocompozite, cu conținut de fază dispersă nano-ZrO₂ cuprins între 10 și 30 g/l.

Revendicări: 7
Figuri: 10



Prezentarea temei sau problemei pe care o rezolvă invenția, cu precizarea domeniului tehnic la care se refera.

Invenția abordează elaborarea pe cale electrochimică a unor straturi nanocompozite în matrice de cobalt cu fază dispersă de oxid de zirconiu de dimensiuni nanometrice (diametrul mediu de 30 nanometri) în scopul obținerii unor suprafețe funcționale cu uz biomedical și / sau industrial.

Această invenție se referă la materiale noi avansate, și are ca obiective principale obținerea straturilor nanocompozite cu fază dispersă de oxid de zirconiu în matrice metalică de cobalt, obținute prin procesul de electro-co-depunere, caracterizarea proprietăților fizico chimice și mecanice ca și analizarea structurii și comportarea la coroziune-tribocoroziune în soluție ce simulează fluidele din corpul uman (SBF, Hank), comparativ cu straturile de cobalt pur. Referitor la acest tip de materiale nanocompozite în literatura de specialitate nu există referințe raportate, așadar studiul realizat este cu grad de noutate și originalitate.

Invenția se referă la obținerea de materiale nanocompozite cu particule ceramice de oxid de zirconiu destinate protecțiilor suprafețelor cu rezistențe la medii corozive și uzură. Materialele nanocompozite, conform invenției, sunt constituite din matricea metalică de cobalt și nanoparticule de oxid de zirconiu. Prin studiile efectuate s-a încercat obținerea unor straturi nanocompozite cu proprietăți fizico - chimice net superioare comparativ cu depunerile de cobalt metalic.

Invenția poate fi considerată o etapă semnificativă în cadrul cercetărilor referitoare la caracterizarea straturilor nanocompozite în matrice de cobalt pentru aplicații în biomedicină ca biomateriale pentru fabricarea de implanturi sau proteze.



a-2016--00501-
13-07-2016**Prezentarea stadiului cunoscut al tehnicii care face obiectul invenției, cu menționarea dezavantajelor soluțiilor tehnice cunoscute**

Invenția se referă la straturi nanocompozite Co/nano-ZrO₂ destinate să protejeze suprafețele metalice supuse la coroziune și uzură și la o durabilitate mai mare a acestora. Nu există în literatura de specialitate studii asupra acestui sistem compozit.

Straturile nanocompozite pot fi obținute printr-o serie de metode precum (co-depunere chimică, co-depunere în matrice metalică, pulverizare în vid, co-depunere electrochimică, depunere chimică prin evapoarare, pulverizare în plasmă, etc. Electro-co-depunerea este una din cele mai importante metode de obținere a compozitelor cu constituenți metalici sau nemetalici, fiind o metodă net superioară metodelor metalurgice de obținere a materialelor compozite prin sinterizare sau presare. La obținerea straturilor nanocompozite cu matrice metalică se disting:

- Formarea filmului metalic pe suprafața catodului folosind anodi și catodi verticali și o agitare a electrolitului realizată cu ajutorul unui agitator magnetic pentru a menține în suspensie omogenă nanoparticule disperse.

- Înglobarea particulelor în strat este condiționată de tipul metalului, parametrii de lucru, dimensiunea particulelor.

Literatura de specialitate menționează materiale compozite nanometrice cu diferite utilizări. Astfel, numai în ultimii ani în literatura de specialitate au fost publicate sute de articole și brevete de invenții. Cele mai utilizate sunt matricile metalice, precum Fe, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb și Pd. Datorită proprietăților fizice, mecanice, chimice, electrice, magnetice, optice, estetice și de prelucrabilitate, materialele compozite sunt utilizate pe scară largă în domenii de vârf ale industriei: în construcții aerospațiale alături de oțelurile de înaltă rezistență, de aliajele pe bază de aluminiu și titan, de superaliajele de refractare pe bază de nichel și cobalt, de materialele sinterizate și polimeri. Materialele compozite, fie sub formă de fibre de siliciu, de bor, de carbon, de carburi și oxizi metalici, fie ca materiale complementare de armare în matrice din materiale plastice, metalice, ceramice etc, sunt utilizate pentru realizarea unor componente vitale la construcția avioanelor și navelor cosmice, care reprezintă peste 40 % din greutatea totală a acestora.

Electro-depunerea anumitor materiale-ceramice din sărurile de metal, inclusiv oxizi de metal/hidroxizi, a fost demonstrată pe parcursul ultimilor ani. În particular, depunerile de oxid de zirconiu au primit o atenție deosebită, deoarece oxidul de zirconiu îmbunătățește rezistența



la coroziune a metalelor și aliajelor, cum ar fi: oțel carbon, oțel inox, zinc, bronz, aluminiu, cupru, nichel. Studiul experimental de depunere a nanoparticulelor de oxid de zirconiu în matricea de cobalt a fost în primul rând motivată de necesitatea de a înlocui Cr, inhibitor de coroziune pe bază de strat de protecție, având în vedere că Cr este extrem de toxic și cancerigen. Straturile nanocompozite pe baza de cobalt pot oferi proprietăți comparabile sau chiar mai bune (duritate, rezistență la coroziune și uzură) decât compozitele de nichel sau alte compozite cu diferite matrici metalice (Cu, Zn, etc.).

Revizuirea datelor din literatura de specialitate ne arată că sunt puține încercări de co-depunere de particule ceramice în matrice de cobalt, carburi SiC, Cr₃C₂, oxizi Cr₂O₃, ZrO₂, TiO₂, oxizi lanthanidici. Prin urmare, scopul acestei invenții a fost de a oferi perspective în procesul de co-depunere a nanoparticulelor ceramice de oxid de zirconiu cu cobalt. Majoritatea și-au axat investigațiile pe proprietățile fizice și mecanice ale acestora. Există foarte puține studii care să investigheze comportarea acestor materiale la coroziune și nu sunt făcute studii pentru comportarea acestor materiale la tribocoroziune.

În condiții de tribocoroziune, deteriorare mecanică asistată și rezistență slabă la coroziune a stratului de protecție devine o chestiune de îngrijorare privind performanța acestor tipuri de acoperiri.

Caracteristica principală a acestor produse este rezistența la uzură dată de structura omogenă a materialului compozit obținut, faze dure (oxidul de zirconiu) într-o matrice metalică de cobalt.

Duritatea, rugozitatea și densitatea materialului compozit pe bază de oxid de zirconiu depinde de proporția acestei faze disperse. Duritatea Vickers a materialelor nanocompozite au limita superioară de 500 HV_{0,01} și cea inferioară de 300 HV_{0,01}, cele cu duritate ridicată corespunzând straturilor nanocompozite cu un conținut de 30 g/L particule în soluția de electrolit, iar cele cu duritate mai mică corespund materialelor compozite cu 0 g/L particule în soluția de electrolit.

Scopul invenției a fost de elaborare a unor noi materiale compozite destinate utilizării în diferite domenii industriale și biomedicale, care să întrunească caracteristicile superioare din punct de vedere al adeziunii precum și rezistenței superioare la coroziune și la solicitările mecanice.

Înglobarea nanoparticulelor în sistemul compozit are un efect benefic atât asupra proprietăților mecanice ale compozitelor datorită caracteristicilor lor de ramforsare în sistem, cât și asupra caracteristicilor fizico-chimice, funcție de aplicația acestor produse nanocompozite.

Sunt cunoscuți de asemenea electroliți de cobaltare acidă, având ca sursă de ioni de cobalt, sulfat de cobalt, clorura de cobalt, acești electroliți mai conțin un adaos de substanțe pentru reglarea pH-lui (acid boric, acid sulfuric) substanțe pentru mărirea conductibilității electrice dar și agenți de luciu substanțe organice în diferite combinații organice și cantități variabile.

Sunt cunoscute materiale compozite realizate pe bază de aliaje, pământuri rare și procedee de obținere a acestora, care prezintă dezavantajul că sunt constituite din materiale deficitare, cu prețuri ridicate și proprietăți sau caracteristici tehnice inferioare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este stabilirea unui raport adecvat între componenți, cobalt și nanoparticulele de oxid de zirconiu, care să îi confere stratului nanocompozit o aderență crescută la substrat în scopul obținerii unor suprafețe funcționale care prezintă proprietăți superioare, rezistență mecanică îmbunătățită, rezistență la coroziune, uzură și durabilitate mărită.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Procedeele permite obținerea unor straturi de cobalt și straturi nanocompozite Co/nano-ZrO₂ și asigură obținerea unor depuneri uniforme și netede.
- Domeniul straturilor compozite (suprafețelor funcționale) se află într-o continuă și rapidă extindere, existând un număr imens de combinații posibile între două sau mai multe componente. Avantajul major al straturilor compozite constă din posibilitatea obținerii în acest fel a unei game variate de materiale a căror utilizare este să acopere aproape toate domeniile de activitate.
- Electrolitul este simplu de întreținut, este nesensibil la impuritățile metalice, substanțele chimice utilizate la prepararea acestuia sunt accesibile.
- Realizarea unor acoperiri protectoare având rezistența la coroziune cu aproximativ 40 de ori mai mare ($R_p = 45 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), comparativ cu rezistența la coroziune a straturilor de cobalt pur ($R_p = 5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$).
- Posibilitatea de a înlocui electrodepunerile ce conțin ioni de crom extern de nocive cu straturi nanocompozite Co/nano-ZrO₂ care prezintă grad redus de poluare.
- Straturile nanocompozite Co/nano-ZrO₂ conform invenției prezintă proprietăți anticorozive îmbunătățite comparativ cu straturile de cobalt pur datorită prezenței nanoparticulelor ceramice de oxid de zirconiu care modifică structura co-depunerii.
- Straturile nanocompozite au compoziția cuprinsă: - fază dispersă: ZrO₂ (2 - 16 %), -

matrice metalică: Co (84 - 98 %).

Straturile nanocompozite se obțin dintr-un electrolit sulfat-clorură de cobalt. Utilizarea unui astfel de electrolit prezintă avantajul că nu produce coroziunea utilajelor de galvanizare și de asemenea nu este toxic.

Parametrii de lucru pentru realizarea co-depunerii sunt: viteza de agitare de 300 rpm, densitatea de curent aplicată fiind cuprinsă între 23 mA/cm² și 96 mA/cm², lucrându-se la temperatura camerei (25 ± 2).

Depunerile se realizează pe oțel-inox, suprafața activă pe care se realizează co-depunerea nu necesită tratamente post acoperire (cromare, nichelare), în scopul măririi aderenței și a rezistenței la coroziune.

Domeniul de aplicabilitate a invenției este în industrie (industria electrotehnică, industria auto) și industria biomedicală la realizarea de proteze și implanturi, suprafețele funcționale au rol funcțional anticoroziv și antitribocoroziv.

Exemple de realizare a invenției:

1. Soluția de electrolit realizată din 300 g/L CoSO₄ x 7H₂O, 50 g/L CoCl₂ x 6H₂O, 30 g/L H₃BO₃, 1 g/L dodecil sulfat de sodiu și 10 g/L nanoparticule de oxid de zirconiu (diametrul mediu fiind 30 nm), se agită timp de 24 de ore cu ajutorul unui agitator magnetic pentru o omogenizare cât mai bună a particulelor în soluția de electrolit. Electrodepunerea se realizează cu ajutorul unui potențiostat/galvanostat, la temperatura camerei, la o viteza de agitare constantă de 300 rpm, timpul de depunere de 30 minute și o densitate de curent de 23 mA/cm². Pentru a asigura o distribuție uniformă a curentului în procesul de electrodepunere, s-a utilizat o celulă electrochimică (Fig. 1) de formă cilindrică, cu un volum util de 450 cm³. Baia electrolitică a fost agitată pentru a menține particulele în suspensie cu ajutorul unui agitator magnetic. Placa de oțel inox cu o suprafață activă de 22 cm² a reprezentat catodul, iar anodul (placă de cobalt de puritate 99,9 %). Înainte de electrodepunere substraturile au fost polizate mecanic la o rugozitate a suprafeței de 0,08 - 0,12 μm, apoi curățate cu ajutorul unei soluții alcaline de NaOH (50 g/L) la o temperatură a băii de 70 - 80 °C, timp de 10 minute, alcalinitatea soluției accelerând reacția de saponificare a grăsimilor animale și vegetale de pe suprafața suportului. Pregătirea suportului s-a finalizat cu decaparea substratului în acid clorhidric 1:1 cu scopul de a îndepărta straturile de coroziune de pe suprafața acestuia. După decaparea chimică suporturile au fost spălate cu apă, respectiv apă distilată, urmând să fie introduse în electrolitul de electrodepunere.

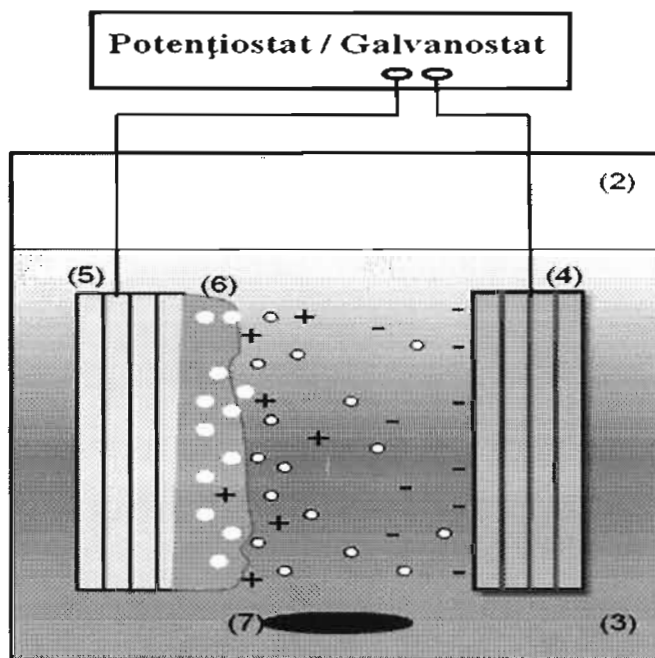


Fig. 1 Reprezentarea schematică a celulei de electroliză: (1) - Potențiosat/Galvanostat, (2) - celula electrochimică, (3) - soluție de electrolit cu nanoparticule de oxid de zirconiu în suspensie, (4) - anod CE - Co pur, (5) - catod WE – oțel inox, (6) - strat electrodepus, (7) - agitator magnetic.

- Instalația de depunere a straturilor conform figurii 1;
- (1) - Potențiosat /Galvanostat -Sursă de tensiune continuă,
- (2) - Celula electrochimică,
- (3) - Soluția de electrolit cu nanoparticule de oxid de zirconiu în suspensie,
- (4) - Anod (CE) - Co pur, puritate 99,99 %;
- (5) - Catod (WE) – oțel-inox,
- (6) - Strat electrodepus,
- (7) - Agitator magnetic,
- Ceas cronometru;

În băile de depunere a cobaltului se adaugă pentru realizarea unor performanțe superioare, substanțe tampon pentru menținerea constantă a pH-ului precum acidul boric, substanțe tensioactive și uneori oxidanți, pentru reducerea porozității stratului de cobalt, precum și adaosuri de luciu, care asigură depunerea cobaltului, creând o suprafață netedă.

Testări

Straturile compozite au fost testate și analizate structural, din punct de vedere al microdureității, rugozității, caracterizarea acestor suprafețe din punct de vedere al morfologiei, coroziunii și tribocoroziunii. Testările au fost destinate urmării coroziunii și uzurii filmelor nanocompozite în medii corozive (soluții ce simulează fluidele din corpul uman).

Procedeul prezintă următoarele **avantaje**:

- permite obținerea unor depuneri de cobalt și straturi nanocompozite,
- realizează o capacitate bună de acoperire,
- asigură obținerea unor depuneri uniforme și netede,
- o dispersie omogenă a particulelor în matricea metalică conform figurii 2.

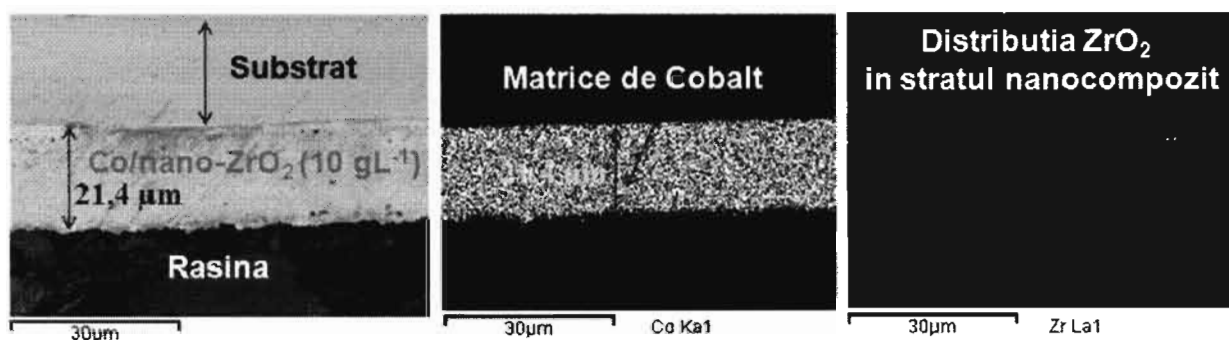


Fig. 2. Analiză SEM-EDX în secțiune transversală și harta de distribuție a elementelor (elements mapping) Co/nano-ZrO₂ (10 gL⁻¹ particule în soluția de electrolit), magnitudine x2000: (a) micrografie SEM a secțiunii transversale a stratului, (b) harta de distribuție a elementului Co, (c) harta de distribuție a elementului Zr.

- au rezistența mai mare la uzură datorită creșterii microdureității constituenților de tip ceramic din stratul compozit.

- prezintă o rezistență mai mare la atacul coroziv în soluții ce simulează fluidele din corpul uman, conform diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică prezentate în figura 3.

13-07-2016

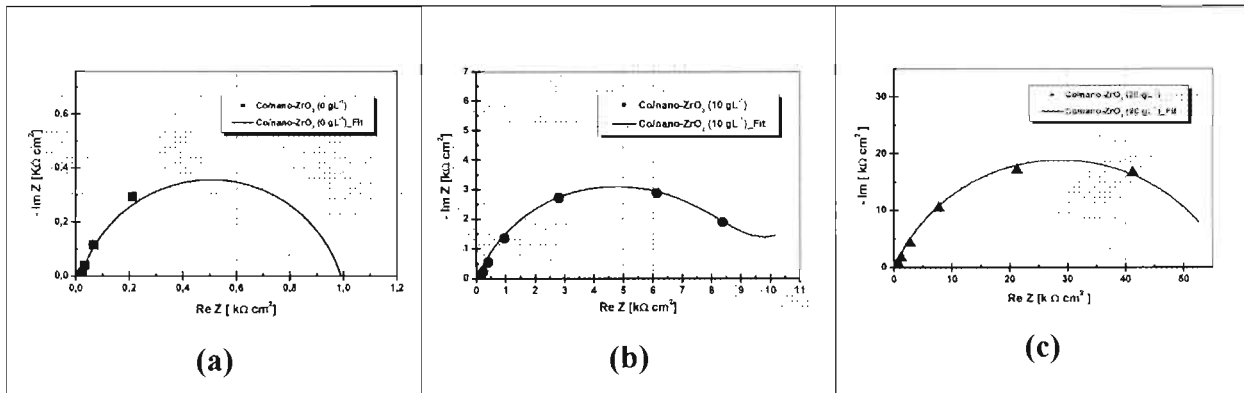


Fig.3. Reprezentările Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru straturile de cobalt pur și a straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO₂ după 24 ore de imersie în soluția Hank:

- (■) date experimentale Co/nano-ZrO₂ (0 gL⁻¹),
- (—) linie neagră -fitare Co/nano-ZrO₂ (0 gL⁻¹),
- (●) date experimentale Co/nano-ZrO₂ (10 gL⁻¹),
- (—) linie albastră -fitare Co/nano-ZrO₂ (10 gL⁻¹),
- (▲- verde) date experimentale Co/nano-ZrO₂ (20 gL⁻¹),
- (— linie verde) -fitare Co/nano-ZrO₂ (20 gL⁻¹).

- pierderile de uzură sunt mai mici, datorită componentului ceramic care împiedică materialul să se degradeze rapid în timp conform figurii 4.

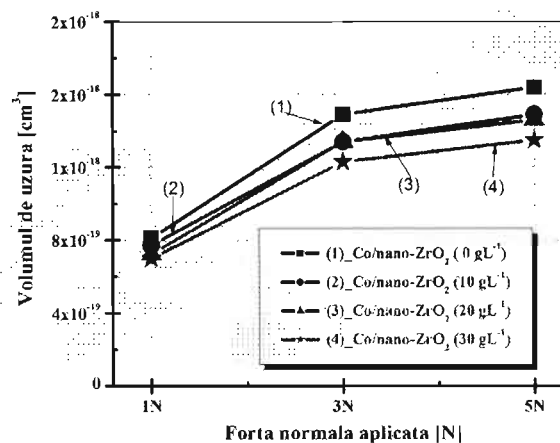


Fig. 4. Reprezentarea volumului pierdut în urma de uzură obținut pentru straturile electro-co-depuse funcție de forțele aplicate:

- (■- negru) (1) Co/nano-ZrO₂ (0 gL⁻¹),
- (●- albastru) (2) Co/nano-ZrO₂ (10 gL⁻¹),
- (▲- verde) (3) Co/nano-ZrO₂ (20 gL⁻¹),
- (* - roșu) (4) Co/nano-ZrO₂ (30 gL⁻¹).

Această invenție permite ca straturile nanocompozite Co/nano-ZrO₂ să înlocuiască mai multe materiale de construcție tradiționale, inclusiv metalele, deoarece straturile nanocompozite prezintă o bună rezistență la intemperii, soluții alcaline și care prezintă o durabilitate mai mare.

Revendicări

1. Straturile nanocompozite Co/nano-ZrO₂, cu compoziții de fază dispersă nano-ZrO₂ cuprinsă între 10 și 30 g/L, care sunt obținute prin procesul de electro-co-depunerea oxidului de zirconiu în matrice metalică de cobalt, conform diagramei schematice din figura 5.

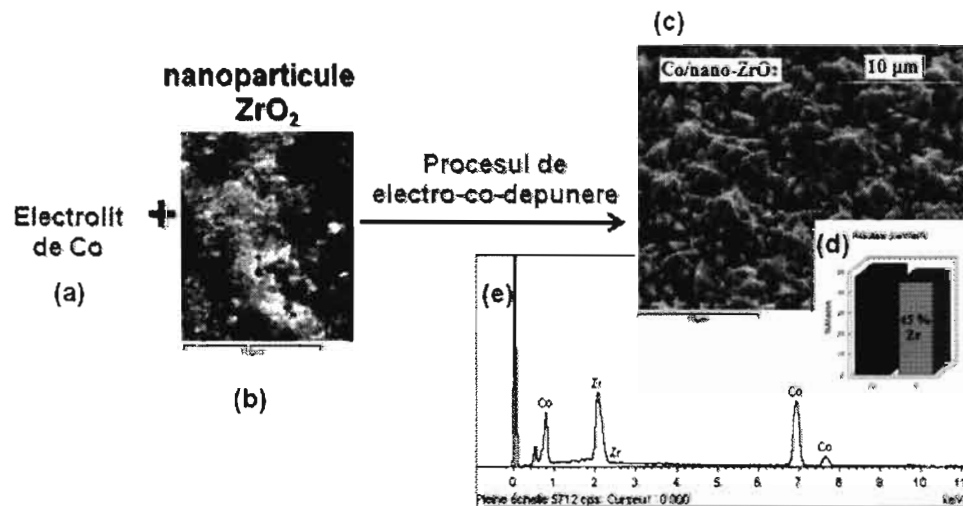


Fig. 5. Reprezentarea schematică a obținerii straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO₂ prin co-depunerea particulelor bioceramice de ZrO₂ cu cobalt: (a) electrolit de cobalt, (b) imagine SEM a nanoparticulelor de oxid de zirconium x5000 mărire, (c) imagine SEM strat nanocompozit Co/nano-ZrO₂ x5000 mărire, (d) rezultat cantitativ pentru identificarea elementelelor Co și Zr, realizat cu ajutorul SEM-EDX într-un punct pe suprafața Co/nano-ZrO₂, (e) spectru de analize de raze X (EDX) ce pune în evidență semnalul caracteristic pentru zirconiu și cobalt.

2. Pentru electrodepunerea straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO₂, cu rezistență mare la coroziune și uzură se folosește un electrolit acid ce conține 300 g/L CoSO₄ × 7 H₂O, 50 g/L CoCl₂ × 6 H₂O, 30 g/L H₃BO₃, 10 - 30 g/L nanoparticule de ZrO₂ (30 nm) și 1 g/L dodecil sulfat de sodiu. Procesul are loc la temperatura camerei 25 ± 2 °C, densitatea de curent cuprinsă între 23 și 96 mA/cm². Densitatea de curent este un parametru important de obținere a straturilor prin procesul de electrodepunere. Creșterea densității de curent determină în majoritatea cazurilor formarea unor straturi cu structură fină ca urmare a înmulțirii germinilor de cristalizare de pe catod. Această influență a densității de curent se explică prin creșterea suprafeței active a catodului, germinii cristalini formându-se pe porțiuni inactive ale catodului sau mai puțin active anterior.

13-07-2016

S-au urmărit grosimiile straturilor nanocompozite comparativ cu a straturilor de cobalt pur funcție de parametrii variabili de co-depunere respectiv: densitate de curent, concentrația particulelor în soluția de electrolit, timpul de co-depunere și viteza de agitare constantă. Grosimile straturilor electrodepuse cresc cu creșterea densității de curent conform figurii 6, această tendință de creștere a grosimii straturilor este observată și la creșterea timpilor de co-depunere conform figurii 7, pentru toate tipurile de straturi co-depuse. Grosimea straturilor crește cu creșterea concentrației de nanoparticule de oxid de zirconiu în soluția de electrolit.

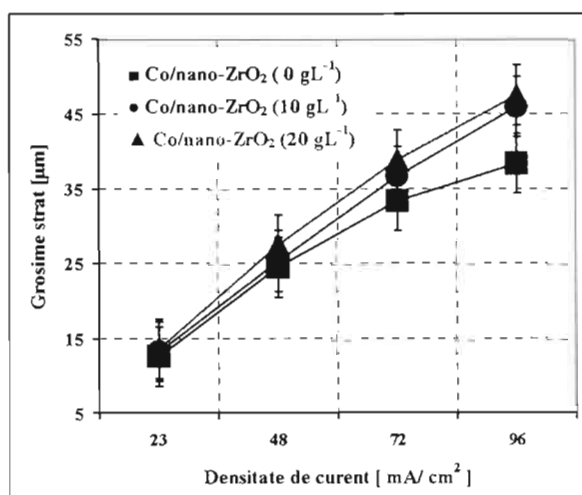


Fig. 6. Variația grosimii straturilor electrodepuse funcție de densitatea de curent: (■- negru) - Co/nano-ZrO₂ (0 gL⁻¹), (●- albastru) - Co/nano-ZrO₂ (10 gL⁻¹), (▲- verde) - Co/nano-ZrO₂ (20 gL⁻¹).

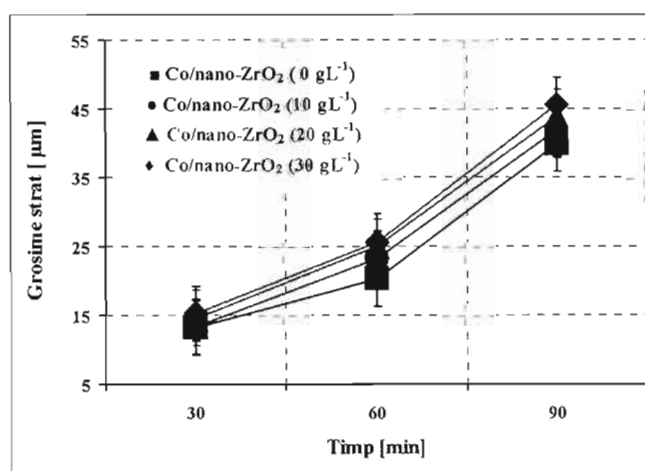


Fig. 7. Variația grosimii straturilor electrodepuse funcție de timpul de co-depunere, la densitatea de curent de 23 mA/cm²:

(■- negru) - Co/nano-ZrO₂ (0 gL⁻¹), (●- albastru) - Co/nano-ZrO₂ (10 gL⁻¹), (▲- verde) - Co/nano-ZrO₂ (20 gL⁻¹), (◆- roșu) - Co/nano-ZrO₂ (30 gL⁻¹).

3. Microduratea straturilor nanocompozite crește semnificativ față de cea a straturilor de cobalt pur, cu creșterea densității de curent și a concentrației de nanoparticule de oxid de zirconiu în soluția de electrolit.

Microduratea crește de la 402 HV_{0,01} (23 mA/cm²) la 433 HV_{0,01} (96 mA/cm²) pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO₂ (10 gL⁻¹ particule de oxid de zirconiu în electrolit). Pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO₂ (20 gL⁻¹ particule de oxid de zirconiu în electrolit), valoarea microduratei este de 452 HV_{0,01} (23 mA/cm²) și crește până la valoarea de 491,01 HV_{0,01} (96 mA/cm²), comparativ cu microduratea straturilor de cobalt pur care este net inferioară de la 303 HV_{0,01} (23 mA/cm²) la 319 HV_{0,01} (96 mA/cm²), figura 8.

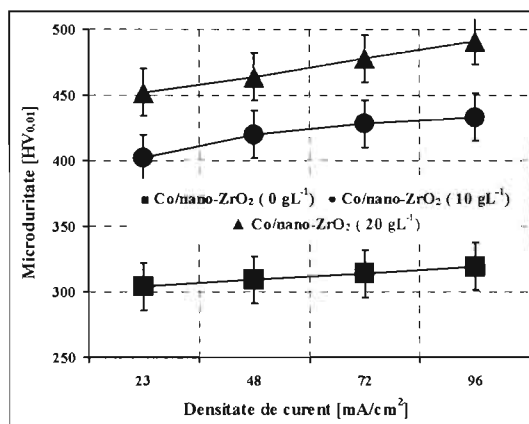


Fig. 8. Variația microduratei pentru straturile compozite funcție de densitatea de curent, (■- negru) - Co/nano-ZrO₂ (0 gL⁻¹), (●- albastru) - Co/nano-ZrO₂ (10 gL⁻¹), (▲- verde) - Co/nano-ZrO₂ (20 gL⁻¹).

4. Pentru straturile electrodepușe parametrii de rugozitate cresc cu creșterea densității de curent. Prezența nanoparticulelor de oxid de zirconiu influențează rugozitatea straturilor nanocompozite comparativ cu a straturilor de cobalt pur, astfel parametrii de rugozitate pentru straturile nanocompozite scad cu creșterea concentrației de nanoparticule de oxid de zirconiu în soluția de electrolit. Acest efect de diminuare a rugozității este observat pentru fiecare densitate de curent în parte, conform figurii 9.

Pentru straturile de cobalt pur parametrii de rugozitate cresc de la S_a=0,24 μm (23 mA/cm²) la S_a=0,57 μm (96 mA/cm²). Pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO₂ (10 gL⁻¹ nanoparticule în soluția de electrolit), rugozitatea crește de la S_a=0,31 μm (23 mA/cm²) la S_a=0,45 μm (96 mA/cm²), iar pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO₂ (20 gL⁻¹

nanoparticule în soluția de electrolit), rugozitatea crește de la $S_a=0,20 \mu\text{m}$ (23 mA/cm^2) la $S_a=0,32 \mu\text{m}$ (96 mA/cm^2).

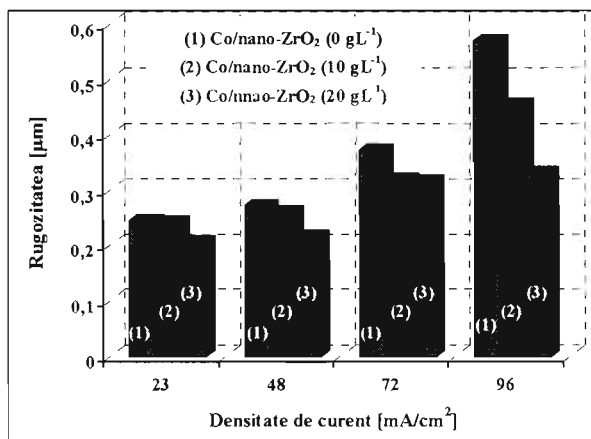


Fig. 9 Rugozitatea straturilor electrodepuse funcție de densitatea de curent, (1- negru) - Co/nano-ZrO_2 (0 gL^{-1}), (2- albastru) - Co/nano-ZrO_2 (10 gL^{-1}), (3- verde) - Co/nano-ZrO_2 (20 gL^{-1}).

5. Rezistența de polarizare pentru straturile nanocompozite crește în funcție de creșterea concentrației de nanoparticule din matricea metalică de cobalt, conform figurii 3.

După 24 de ore de imersie în soluția Hank, se poate observa că rezistența de polarizare a straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO_2 crește cu creșterea concentrației particulelor de oxid de zirconiu în soluția de electrolit (grade diferite de includere). Pentru un grad de includere al oxidului de zirconiu în stratul nanocompozit de 10,44 % procente de masă (10 gL^{-1} particule oxid de zirconiu în soluția de electrolit) rezistența de polarizare are valoarea $R_p = 10,23 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (figura 3b), pentru un grad de includere de 15,38 % procente de masă (20 gL^{-1} particule oxid de zirconiu în soluția de electrolit) rezistența de polarizare are valoarea $R_p = 42,56 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (figura 3c), comparativ cu cea a stratului de cobalt pur care indică o valoare $R_p = 1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (figura 3a).

6. Conținutul de nano- ZrO_2 în straturile nanocompozite contribuie la îmbunătățirea performanțelor în sistemul de utilizare tribocoroziv a Co/nano-ZrO_2 , deoarece particulele bioceramice de oxid de zirconiu, se dispersează și se consolidează foarte bine în matricea metalică de cobalt fapt în acord cu literatura de specialitate.

Volumul de uzură crește cu creșterea forței aplicate în timpul procesului de

tribocoroziune. Tendința de scădere se păstrează comparativ cu concentrația de particule de oxid de zirconiu în matricea de cobalt, conform figurii 4. Volumul de uzură pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO₂ (30 gL⁻¹) a variat de la valoarea de 7 x 10⁻¹⁹ cm³ (pentru forța de 1N) la valoarea de 5,91 x 10⁻¹⁹ cm³ (pentru forța de 5N). Iar pentru straturile de cobalt pur valoarea volumul de uzură a fost de la 8,11 x 10⁻¹⁹ cm³ (pentru forța de 1N) la valoarea de 1,64 x 10⁻¹⁸ cm³ (pentru forța de 5N). Astfel masa pierdută în urma de uzură scade funcție de modul de evaluare, fie o raportăm la forța aplicată asupra straturilor nanocompozite sau o raportăm funcție de concentrația de particule înglobate în matricea metalică.

Relevant este și faptul că lățimea urmelor de uzură pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO₂ este mai mică comparativ cu cele ale straturilor de cobalt pur la cele trei forțe aplicate pe suprafețele acestora. Ceea ce se poate concluziona prin faptul că particulele bioceramice de oxid de zirconiu prezintă o bună influență asupra îmbunătățirii proprietăților straturilor la coroziune și tribocoroziune.

7. Funcție de condițiile de încercare pot apare multe modificări în timpul frecării pe parcursul unui test. Există o perioadă foarte scurtă de frecare redusă care rezultă din contaminarea pe suprafață (ex: umiditate), urmată de un nivel ridicat de frecare ca urmare a eliminării rugozității suprafeței și în cele din urmă o stare de echilibru, în care frecarea este relativ constantă. Starea de echilibru este adesea luată ca medie a coeficientul de frecare în ultimile 1000 secunde de alunecare și este adesea folosit pentru a compara performanța materialului analizat.

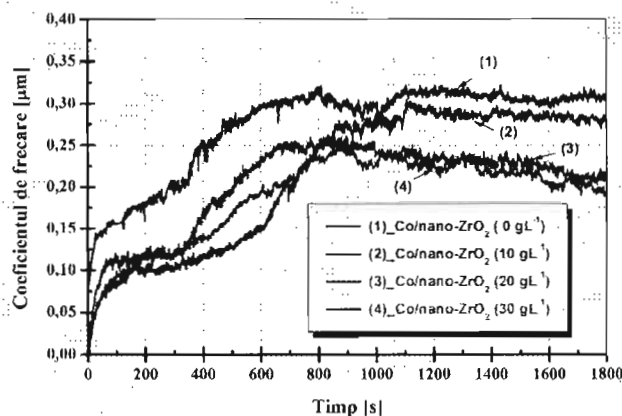


Fig. 10. Reprezentarea coeficientului de frecare înregistrat în timpul testelor de frecare continuă, la forța normală de 5N, grosimea straturilor de 25 μm:
 (— negru) 1_Co/nano-ZrO₂ (0 gL⁻¹), (— albastru) 2_Co/nano-ZrO₂ (10 gL⁻¹),
 (— verde) 3_Co/nano-ZrO₂ (20 gL⁻¹), (— roșu) 4_Co/nano-ZrO₂ (30 gL⁻¹).

[Signature]

Din reprezentarea coeficientului de frecare înregistrat în timpul testelor de frecare continuă la forța normală de 5N aplicată pe straturile nanocompozite Co/nano-ZrO₂ se poate observa o scădere a acestuia de la valoarea de 0,305 μm pentru straturile de cobalt pur, până la valori de 0,196 μm pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO₂ 30 gL⁻¹ particule în soluția de electrolit. Această tendință de scădere a coeficientului de frecare spre valori cât mai apropiate de valoarea 0,1 conform literaturii de specialitate este observată și la celelalte forțe aplicate 1N, 3N pe suprafața straturilor electrodepuse.