UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 544.653.1:546:620.3(043)

MÎRZAC VIORICA

EFECTE DIMENSIONALE ALE VITEZEI DE COROZIUNE ÎN OBȚINEREA ELECTROCHIMICĂ A NANOMATERIALELOR

144.02. ELECTROCHIMIE

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2024

Teza a fost elaborată în Laboratorul Metode Electrofizice și Electrochimice de Prelucrare a Materialelor „Boris Lazarenco” al Institutului de Fizică Aplicată, USM

Conducător științific:

DICUSAR Alexandr	membru corespondent, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar

Referenți oficiali:

COVALIOVA Olga	doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie, USM
ARSENE Ion	doctor în științe chimice, conferențiar universitar, UPSC

Componența Consiliului Științific Specializat:

1. GONȚA Maria	**președinte,** doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar
2. ISAC-GUȚUL Tatiana	**secretar științific**, doctor în științe chimice, conferențiar universitar
3. DUCA Gheorghe	academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar
4. LUPAȘCU Tudor	academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar
5. URSACHI Veaceslav	membru corespondent, doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător
6. POVAR Igor	doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar

Susținerea va avea loc la 16 ianuarie 2024, ora 14^{00} (sala 222), în ședința Consiliului științific specializat D 144.02-23-51 din cadrul Universității de Stat din Moldova, str. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009, Republica Moldova.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Universității de Stat din Moldova, str. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009, Republica Moldova și pe pagina web a ANACEC (http://www.cnaa.md).

Rezumatul a fost expediat la „14” decembrie 2023

Secretar științific al Consiliului științific specializat,
ISAC-GUȚUL Tatiana, dr. în științe chimice, conf. univ. _____

Conducător științific,
DICUSAR Alexandr mem. cor., dr. hab. șt. chim., prof. univ. _____

Autor:
MÎRZAC Viorica _____

(**© Mîrzac Viorica, 2024**)

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII 4
CONȚINUTUL TEZEI 6
1. EFECTE DIMENSIONALE ÎN ELECTROCHIMIE ȘI IMPLICAȚIILE LOR ASUPRA NANOMATERIALELOR ȘI PROCESELOR ELECTROCHIMICE 6
2. MATERIALE ȘI METODE 7
3. EFECTUL DIMENSIONAL AL VITEZEI DE COROZIUNE A CUPRULUI 7
3.1. Evaluarea potențialului de coroziune a cuprului în condițiile sintezei template cu impuls și a probelor masive 7
3.2. Influența oxigenului în procesul de coroziune a cuprului în probe masive și în ansambluri de nanofire 10
3.3. Cercetarea efectului dimensional al vitezei de coroziune a cuprului prin spectre de impedanță electrochimică 13
3.4. Investigații voltametrice ale efectului dimensional al vitezei de coroziune a cuprului 15
4. EFECTUL DIMENSIONAL MACROSCOPIC AL VITEZEI DE COROZIUNE A DEPUNERILOR NANOCRISTALINE ALE WOLFRAMULUI CU FIERUL 20
4.1. Efectul dimensional al vitezei de depunere a acoperirilor Co-W prin „codepunere indusă” 20
4.2. Efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a acoperirilor Fe-W 21
4.3. Dependența densității curentului de coroziune de densitatea volumetrică de curent 23
4.4. Natura efectului dimensional macroscopic al coroziunii acoperirilor Fe-W 24
4.5. Efectul dimensional macroscopic al proprietăților ca bază în transferul rezultatelor cercetării de laborator spre studii la scară largă a aplicațiilor practice 26
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI 27
BIBLIOGRAFIE 28
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE 29
ADNOTARE 32
АННОТАЦИЯ 33
ANNOTATION 34

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța problemelor abordate

În ultimele decenii a crescut semnificativ interesul pentru obținerea și studiul nanostructurilor datorită proprietăților unice ale nanomaterialelor, dictate de dimensiunile lor mici și aplicațiile practice în diferite domenii ale științei și tehnicii [1]. Datorită nanotehnologiilor s-au dezvoltat sisteme de păstrare și prelucrare a informației, de conexiune mobilă etc. De exemplu, nanofirele de cupru sunt întrebuințate în diverse aplicații în micro și nanoelectronică.

Printre metodele cunoscute de obținere a nanostructurilor un loc important îl ocupă depunerea electrochimică, deoarece este universală, poate fi controlată și nu necesită cheltuieli considerabile. Prin reglarea condițiilor experimentului (compoziția electrolitului, densitatea curentului, potențialul, temperatura, etc.) se pot obține nanoobiecte cu caracteristici dorite.

În electrodepunerea templată, de exemplu, se obțin în porii șabloanelor nanofire și nanofibre cu *aspect ratio* (raportul lungimii porilor către diametrul lor) așteptat, care pot fi folosite la miniaturizarea componentelor electronice [2]. Raportul foarte mare suprafață-volum caracteristic nanoobiectelor creează multe posibilități pentru obținerea materialelor noi cu proprietăți care depind de dimensiunea și forma particulelor.

Proprietățile nanostructurilor sunt determinate în mare măsură de procesele electronice și atomice care apar atât în volum, cât și la interfază. Este dificil de caracterizat și controlat aceste procese datorită dimensiunilor mici ale particulelor. Cu toate acestea, în literatură sunt prezentate studii ale unor fenomene caracteristice obiectelor cu dimensiuni mici, de exemplu ale efectelor dimensionale ale unor procese sau proprietăți. Însă efectul dimensional al vitezei de coroziune a nanomaterialelor la obținerea lor electrochimică este studiat mai puțin.

Cunoașterea proprietăților nanomaterialelor este importantă și în contextul selectării materialelor în aplicații tehnologice. Obținerea aliajelor nanocristaline ale wolframului cu metale din familia fierului este relevantă grație proprietăților lor promițătoare cum ar fi duritatea, rezistența la coroziune, proprietăți catalitice și magnetice, etc. Aliajele wolframului constituie o alternativă a acoperirilor cromului, care au o serie de dezavantaje, printre care toxicitatea electroliților de cromare.

Interesul pentru aceste materiale se datorează nu doar necesității soluționării problemelor aplicative, dar și a electrodepunerii specifice a acestor aliaje numită „codepunere indusă” [3-5], al cărei mecanism este încă în discuție. Dezvoltarea abordărilor de control a proceselor de obținere electrochimică a acestor nanomateriale implică studiul caracteristicilor lor, de exemplu a coroziunii.

Scopul lucrării

Studiul efectului dimensional al vitezei de coroziune în obținerea ansamblului de nanofire de cupru în baza cercetării coroziunii microelectrozilor în electrolitul pirofosfat și în soluții care modelează mediul coroziv; cercetarea coroziunii acoperirilor nanocristaline ale fierului cu wolframul, obținute în condițiile „codepunerii induse" din electrolitul citrat și a efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a aliajului Fe-W.

Stabilirea obiectivelor de cercetare este motivată de existența efectelor dimensionale ale vitezei de coroziune în obținerea electrochimică a nanomaterialelor. Realizarea scopului lucrării a impus evidențierea următoarelor obiective: obținerea ansamblului de nanofire de cupru în porii membranelor de oxid de aluminiu cu diferite dimensiuni din electrolitul pirofosfat și cercetarea dependenței vitezei de coroziune de suprafața electrodului; cercetarea influenței oxigenului dizolvat în procesul de coroziune a cuprului; investigarea efectului dimensional al vitezei de coroziune a cuprului pe exemplul microelectrozilor cu disc; obținerea acoperirilor nanocristaline Fe-W și cercetarea dependenței vitezei de coroziune a aliajului de suprafața electrodului și de volumul electrolitului; studiul cauzei efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a depunerilor nanocristaline Fe-W.

Ipoteza de cercetare

Analiza literaturii presupune că, la electrodepunerea templată cu impuls a cuprului din electrolitul pirofosfat, în pauze suficient de lungi, poate avea loc coroziunea metalului electrodepus; viteza de coroziune a ansamblurilor de nanofire de cupru obținute din electrolitul pirofosfat poate fi dimensional dependentă. Studiul literaturii presupune că coroziunea aliajului nanocristalin a fierului cu wolframul, obținut prin „codepunere indusă" din electrolitul citrat poate avea caracter dimensional dependent.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

Pentru realizarea scopului și obiectivelor propuse a fost stabilită metodologia de cercetare și folosită experiența cercetătorilor Laboratorului Metode Electrofizice și Electrochimice de Prelucrare a Materialelor „Boris Lazarenco" al Institutului de Fizică Aplicată, USM.

Studiul coroziunii nanomaterialelor a implicat metode de cercetare precum: voltametria liniară și ciclică (CV) prin înregistrarea curbelor de polarizare, voltamogramelor ciclice, evaluarea potențialului de coroziune (E_{cor}), densității curentului de coroziune (j_{cor}); spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS), care permite determinarea rezistenței transferului de electroni; microscopia electronică cu scanare (SEM), ce permite obținerea imaginilor de mărire înaltă, determinarea dimensiunii și morfologiei nanomaterialelor, compoziției elementare a probelor; metoda fluorescenței cu raze X, folosită pentru obținerea compoziției elementare.

Problema științifică soluționată constă în stabilirea dependenței vitezei de coroziune de suprafața electrodului (efectul dimensional al vitezei de coroziune) și cauza fenomenului, precum și dimensiunile electrozilor pentru care acest fenomen se observă.

Semnificația teoretică: s-a arătat prezența efectului dimensional al vitezei de coroziune în intervalul de microni al dimensiunilor electrodului, iar cauza efectului dimensional este prezența limitărilor de difuzie pentru etapele proceselor de electrod; s-a demonstrat că rolul determinant asupra vitezei de coroziune a acoperirilor Fe-W revine dimensiunii suprafeței pe care se efectuează depunerea, în special, influența ei asupra vitezei de coroziune, fenomen care a fost numit efect dimensional macroscopic al vitezei de coroziune.

Valoarea aplicativă: efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a acoperirilor nanocristaline Fe-W este un factor major în transferul testelor de laborator către tehnologia industrială. Transferul procesului de electrodepunere este posibil, menținând constantă densitatea volumetrică de curent.

Implementarea rezultatelor științifice: unele rezultate ale tezei au fost folosite ca material didactic la disciplina „Metode fizico-chimice de analiză” la programul de studii Farmacie al USMF „Nicolae Testemițanu”.

Publicații la tema tezei. Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 15 lucrări științifice, inclusiv: 6 articole și 9 rezumate la conferințe.

Structura tezei. Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, referințe bibliografice din 193 surse științifice citate. Lucrarea este prezentată pe 153 pagini (108 pagini text de bază) și conține 68 figuri, 10 tabele și o anexă.

Cuvinte cheie: efecte dimensionale în electrochimie, potențial de coroziune, viteza de coroziune, coroziune cu depolarizare de oxigen.

CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere** este descrisă actualitatea și importanța temei lucrării, se definește scopul și obiectivele cercetării, se remarcă metodologia de cercetare și justificarea metodelor de cercetare utilizate, sumarul capitolelor tezei.

1. EFECTE DIMENSIONALE ÎN ELECTROCHIMIE ȘI IMPLICAȚIILE LOR ASUPRA NANOMATERIALELOR ȘI PROCESELOR ELECTROCHIMICE

Acest capitol al lucrării este structurat în 6 subcapitole și conține informații generale ale electrodepunerii, particularități ale proceselor de electrodepunere șablon a cuprului din electrolitul

pirofosfat și a sintezei aliajului nanocristalin Fe-W prin „codepunere indusă”. Este analizat specificul coroziunii cuprului și aliajului nanocristalin Fe-W. Sunt prezentate efecte dimensionale întâlnite în electrochimie în contextul investigării efectului dimensional al vitezei de coroziune. Se atestă o atenție insuficientă acordată studiului coroziunii nanomaterialelor cu toate că, odată cu micșorarea dimensiunilor obiectelor, rezistența la coroziune a materialelor devine o cerință fundamentală.

2. MATERIALE ȘI METODE

Capitolul respectiv conține informații despre pregătirea și implementarea practică a experimentelor. Sunt prezentate metode folosite pentru investigații, este argumentată eficiența lor în contextul obținerii rezultatelor veridice și fiabile. Sunt descrise materialele folosite pe parcursul cercetărilor, echipamentul, electroliții și condițiile generale privind decurgerea experimentelor.

3. EFECTUL DIMENSIONAL AL VITEZEI DE COROZIUNE A CUPRULUI

Studiul electrodepunerii template cu impuls a cuprului din electrolitul pirofosfat a arătat că în pauze suficient de lungi are loc micșorarea vitezei de depunere datorită coroziunii metalului în electrolitul de depunere. Dacă coroziunea cuprului are loc cu depolarizare de oxigen, atunci reducerea electrochimică a oxigenului dizolvat pe nanoobiecte este controlată de difuzie la anumite potențiale [6]. Pentru astfel de sisteme electrochimice se înregistrează proprietăți care depind de dimensiuni. Ca exemplu este efectul dimensional al vitezei de coroziune.

3.1. Evaluarea potențialului de coroziune a cuprului în condițiile sintezei template cu impuls și a probelor masive

Studiul coroziunii probelor masive

Modificarea vitezei de coroziune, la trecerea de la suprafețe masive la suprafețe care reprezintă nanofire de cupru în membrane de oxid de aluminiu și dependența ei de dimensiunile electrozilor, a fost determinată prin evaluarea potențialului staționar al electrodului (OCP), care este considerat potențial de coroziune.

Pentru studiul coroziunii au fost obținute acoperiri de cupru (h ~ 5 μm) pe plăci de cupru cu diferite dimensiuni la densitatea de curent 2 mA/cm^2 din electrolitul pirofosfat cu compoziția, mol/L: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 0,05; $Na_4P_2O_7 \cdot 5H_2O$ – 0,28; pH = 8; 20±2°C. În calitate de electrod auxiliar s-a folosit o placă de cupru, iar ca electrod de referință a servit electrodul $Ag/AgCl/KCl_{sat}$.

Potențialele staționare au fost măsurate atât în electrolitul pirofosfat, cât și în soluția clorură-sulfat cu compoziția, mol/L: NaCl - 0,012, Na_2SO_4 - 0,005.

Tabelul 3.1. Influența dimensiunii electrodului asupra potențialului staționar pentru probele masive

Nr	S, cm^2	OCP_{dep}, V	OCP_{med}, V	$OCP_{NaCl+Na2SO4}$ după 1 h, V	OCP_{med}, V	$OCP_{NaCl+Na2SO4}$ după 24 h, V	OCP_{med}, V
1	0,13	-0,205	-0,210±0,003	-0,142	-0,134±0,008	-0,130	-0,110±0,014
2	3,60	-0,210		-0,140		-0,101	
3	4,00	-0,212		-0,125		-0,098	
4	11,2	-0,212		-0,130		-0,112	

Valorile potențialelor de coroziune a probelor masive cu depunere galvanică de cupru în electrolitul pirofosfat și în soluția model corozivă au arătat că potențialul OCP (Tabelul 3.1) nu depinde de suprafața probelor cercetate și alcătuiește în medie -0,210 V în electrolitul pirofosfat și -0,134 V în soluția clorură-sulfat (după o oră de expunere). După menținerea probelor timp de 24 ore în soluția clorură-sulfat, potențialul $OCP_{med.}$ s-a deplasat spre regiunea anodică până la -0,110 V.

Cercetarea coroziunii ansamblurilor de nanofire de cupru

Alegerea condițiilor de electrosinteză cu impuls a ansamblurilor de nanofire de cupru a urmărit asigurarea unei viteze optime de depunere a cuprului în pori, care ar permite determinarea coroziunii lui în pauză și evaluarea acestui proces. Electrodepunerea cuprului în membrane de oxid de aluminiu cu diametrul porilor 20, 100 și 200 nm s-a realizat din electrolitul pirofosfat la densitate de curent 10 mA/cm^2 în impuls timp de 0,5 s și pauză timp de 2 s. Suprafața de electrodepunere a fost 0,033 cm^2 cu porozitatea de ~ 50%. Timpul de depunere a fost calculat în așa mod ca porii membranei să fie umpluți pe jumătate (Figura 3.1). În acest caz la catod decurg procesele [7]:

$$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-} \rightleftarrows [Cu(P_2O_7)]^{2-} + P_2O_7^{4-}, \quad (3.1)$$

$$[Cu(P_2O_7)]^{2-} + 2e^- \rightarrow Cu + P_2O_7^{4-}. \quad (3.2)$$

Valoarea potențialului de coroziune depinde de condițiile de măsurare (expunerea la aer, compoziția mediului coroziv). Din Figura 3.2 se observă deplasarea spre valori pozitive a potențialelor staționare a probelor cercetate în electrolitul pirofosfat după expunerea lor în aer timp de cinci zile. Se remarcă o deplasare mai mare în cazul membranei cu dimensiuni mai mici a porilor. Fenomenul observat indică mărirea vitezei de coroziune la trecerea de la suprafața masivă la suprafața ansamblului de nanofire.

Dependența potențialului de coroziune de diametrul porilor ansamblului de nanofire de cupru (Figura 3.2) indică asupra efectului dimensional al vitezei de coroziune, fenomen care nu a fost observat în cazul probelor masive (Tabelul 3.1).

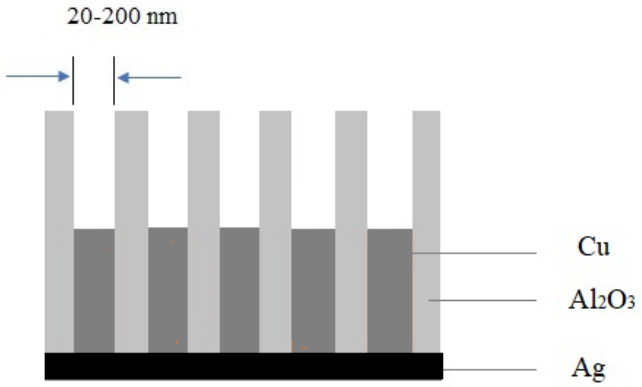


Fig. 3.1. Reprezentarea schematică a membranelor de oxid de aluminiu cu diametrul 20-200 nm cu porii umpluți pe jumătate

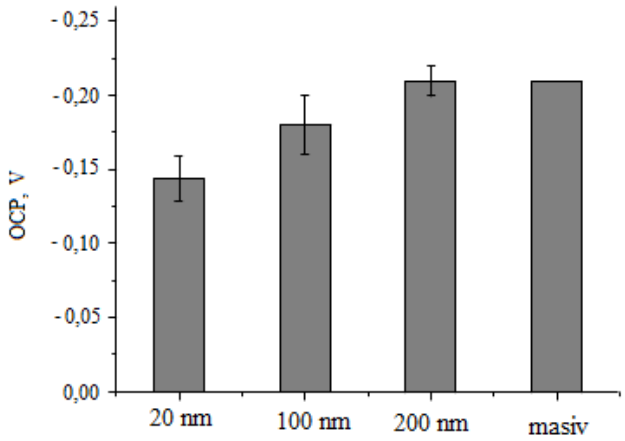


Fig. 3.2. Dependența OCP a ansamblurilor de nanofire de cupru de diametrul porilor și a probei masive în electrolitul pirofosfat după expunerea lor în aer timp de cinci zile

Efectul observat poate fi explicat în baza teoriei cinetice a coroziunii. Conform acestei teorii, valoarea măsurată OCP este potențialul la care viteza de ionizare anodică a metalului este egală cu viteza de reducere catodică a oxidantului. În cazul efectului dimensional este necesar ca viteza unui proces din cele menționate să crească la micșorarea dimensiunii suprafeței care este în contact cu mediul coroziv. Acest fenomen trebuie să fie observat cu condiția că viteza procesului la electrod este controlată de difuzie.

Dacă procesul catodic de reducere a oxigenului dizolvat este cuplat cu procesul anodic de ionizare a metalului, atunci este cazul coroziunii cu depolarizare de oxigen. În practică această

situație este frecventă, deoarece în mediile apoase în care decurge coroziunea se găsește oxigen dizolvat. Procesul de reducere a oxigenului depinde de mediul electrolitului, concentrația lui în soluție și de factorii care influențează această concentrație, cum ar fi: temperatura, agitarea.

Dacă coroziunea cuprului decurge cu depolarizare de oxigen, atunci trebuie să fie observat efectul dimensional de creștere a vitezei procesului difuzional de reducere a oxigenului dizolvat, și în consecință, deplasarea potențialului de coroziune spre valori pozitive (Figura 3.3).

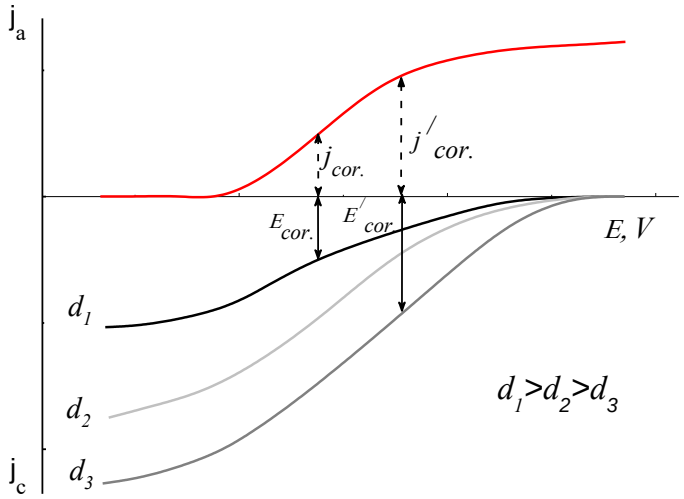


Fig. 3.3. Influența dimensiunilor nanomaterialului (d_1, d_2, d_3 - diametrul porilor) asupra vitezei de coroziune cu depolarizare de oxigen

Micșorarea dimensiunilor porilor membranei duce la mărirea vitezei de reducere a oxigenului (j'_{cor}), determinată de difuzie și la deplasarea potențialului spre valori pozitive (E'_{cor}). În consecință, micșorarea mărimilor porilor duce la creșterea vitezei de coroziune. Densitatea de curent (j_{cor}), care corespunde reducerii oxigenului dizolvat, crește odată cu scăderea diametrului porilor (Figura 3.3).

3.2. Influența oxigenului în procesul de coroziune a cuprului în probe masive și în ansambluri de nanofire

Spectre de impedanță electrochimică ale probelor masive

În contextul coroziunii cuprului cu depolarizare de oxigen, au fost înregistrate spectre de impedanță electrochimică (EIS) pentru plăci de cupru (S=2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat (Figura 3.4) în prezența oxigenului și în absența lui (în atmosferă de argon). În acest scop s-a trecut argon timp de 30 minute prin celula standard înainte de măsurare și în timpul înregistrării datelor.

Circuitele echivalente, utilizate în modelarea spectrelor de impedanță a plăcilor de cupru în electrolitul pirofosfat (Figura 3.5), constau din rezistența ohmică a soluției Re, rezistența de

transfer de sarcină R1, elementul cu fază constantă al stratului dublu CPE1, rezistența la adsorbție R2, elementul cu fază constantă al adsorbției CPE2 și inductanța L1. Valorile lor au fost obținute cu soft-ul ZView.

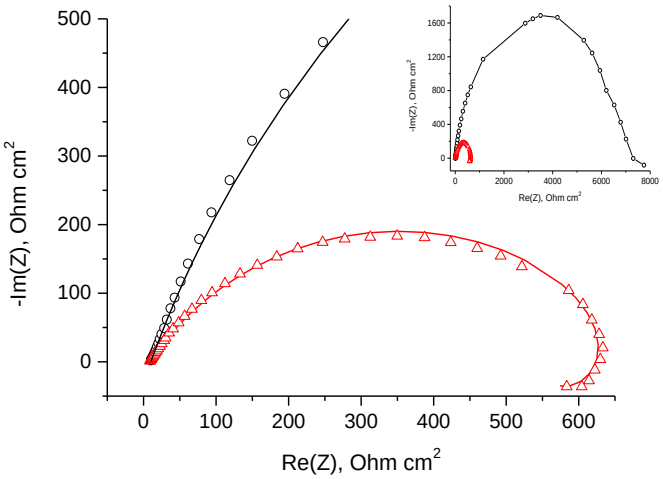


Fig. 3.4. Diagrame Nyquist pentru plăci de cupru (2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat în prezența oxigenului (Δ) și în absența lui (○). Simbolurile reprezintă datele experimentale, iar liniile continue – rezultatele modelării. *Insert*-ul corespunde spectrului complet



a) b)

Fig. 3.5. Circuite echivalente folosite în modelarea spectrelor EIS a plăcilor de cupru (S=2,5 cm^2) în electrolitul pirofosfat în prezența oxigenului (a) și în absența lui (b)

Valorile elementelor circuitului echivalent, obținute la potențialul staționar, arată că în electrolitul pirofosfat în absența oxigenului crește rezistența de transfer de sarcină și se micșorează valoarea elementului de fază constantă a stratului dublu. Creșterea rezistenței la coroziune de la 0,68 până la 3,13 kOm·cm^2 (Tabelul 3.2) la excluderea oxigenului indică scăderea vitezei de reducere a oxigenului și micșorarea vitezei de coroziune, care decurge cu depolarizare de oxigen.

Înregistrarea și modelarea spectrelor de impedanță a plăcilor de cupru în soluție de sulfat de sodiu cu concentrația 0,5 mol/L au prezentat efecte similare. Creșterea rezistenței la coroziune în absența oxigenului este de la 1,25 până la 15,58 kOm·cm^2. Rezultatele obținute prin impedanța electrochimică (Tabelul 3.2) confirmă influența oxigenului asupra coroziunii cuprului, atât în electrolitul pirofosfat cât și în soluția corozivă de sulfat de sodiu.

Tabelul 3.2. Valorile OCP și ale elementelor circuitelor echivalente obținute la modelarea spectrelor EIS ale cuprului (S=2,5 cm^2) în prezența și absența oxigenului

Condițiile experimentului		Elementele circuitului echivalent				
Soluția	**Potențialul, V**	**R1, kOm·cm^2 (rezistența de transfer de sarcină)**	**CPE1, mF/cm^2 (capacitatea stratului dublu)**	**n (unghiul de fază al CPE)**	**R2, kOm·cm^2 (rezistența la adsorbție)**	**CPE2, mF/cm^2 (capacitatea la adsorbție)**
Pirofosfat	-0,209	0,68	0,65	0,64	1,75	-
Pirofosfat (cu Ar)	-0,218	3,13	0,20	0,79	4,25	0,22
Sulfat	-0,006	1,25	0,35	0,73	15,00	1,11
Sulfat (cu Ar)	-0,027	15,58	0,10	0,64	0,92	0,04

Spectre de impedanță electrochimică ale ansamblurilor de nanofire de cupru

Spectre de impedanță pentru ansambluri de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20, 100 și 200 nm au fost înregistrate în electrolitul pirofosfat după 1 oră, 24 și 26 ore de la depunere. Spectrele EIS după 26 ore au fost obținute în absența oxigenului (în atmosferă de argon).

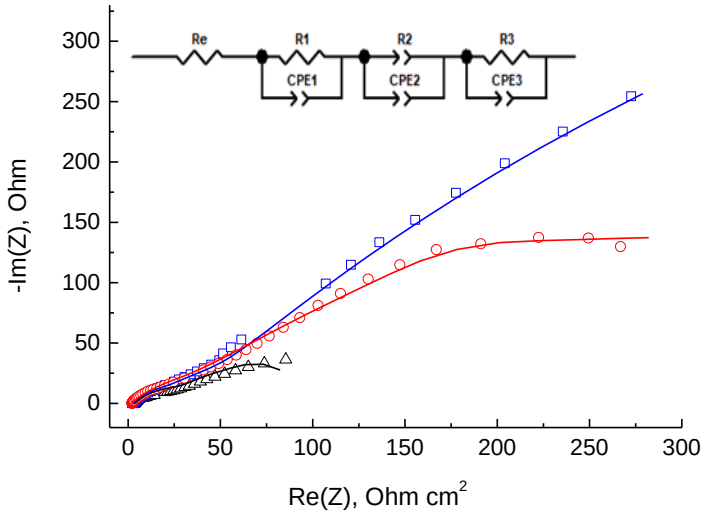


Fig. 3.6. Diagrame Nyquist pentru ansambluri de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20 nm după 1 oră (Δ), 24 (□) și 26 ore (○, în atmosferă de argon) de la depunere și circuitul echivalent folosit la fitare

Se observă din Figura 3.6 că este mai mică rezistența la coroziune obținută după o oră de la încetarea depunerii și este mai mare cea înregistrată după 26 de ore în absența oxigenului. Mărirea rezistenței la coroziune în atmosferă de argon se datorează diminuării vitezei de reducere a oxigenului și, respectiv viteza de coroziune se micșorează. Datele obținute indică că rezistența

la coroziune a cuprului în electrolitul pirofosfat depinde atât de prezența sau absența oxigenului (Figura 3.6), cât și de diametrul porilor membranei (Figura 3.7).

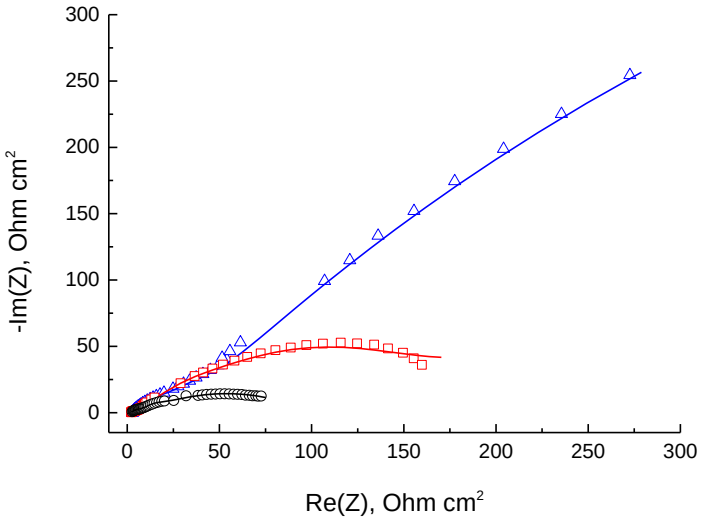


Fig. 3.7. Diagrame Nyquist pentru ansambluri de nanofire de cupru cu diametrul porilor 20 (Δ), 100 (□) și 200 (○) nm după 24 de ore de la depunere. Simbolurile corespund datelor experimentale, iar liniile continue - rezultatelor modelate

Circuitul electric echivalent utilizat pentru modelarea spectrelor EIS a ansamblurilor de nanofire de cupru se deosebește de cel folosit în cazul plăcilor masive și e format din rezistența soluției și trei „circuite Voigt" (Figura 3.6) în cazul porilor cu diametrul 100 și 200 nm. Un bloc R-CPE corespunde rezistenței la transfer de sarcină și elementului de fază constantă al stratului dublu.

Rezultatele obținute prin spectroscopie de impedanță electrochimică confirmă coroziunea cuprului cu depolarizare de oxigen în electrolitul pirofosfat, însă nu se pronunță univoc asupra efectului dimensional al vitezei de coroziune. Rezultatele cercetării dependenței coroziunii cuprului de diametrul porilor membranelor sunt ambigui și se datorează, probabil difuziei diferite în pori și exactității mici a suprafețelor cuprului în contact cu soluția.

3.3. Cercetarea efectului dimensional al vitezei de coroziune a cuprului prin spectre de impedanță electrochimică

Efectul dimensional al vitezei de coroziune a cuprului a fost evaluat în baza cercetării coroziunii microelectrozilor cu disc, care reprezintă fire de aur cu diametrul 10, 25, 50 și 500 μm fixate în tuburi de sticlă. Suprafețele lor alcătuiesc respectiv $7{,}85\cdot10^{-7}$; $4{,}9\cdot10^{-6}$; $2{,}0\cdot10^{-5}$; $2{,}0\cdot10^{-3}$ cm^2. În contextul cercetării efectului dimensional ei au permis elucidarea relației dintre

dimensiunea electrodului și densitatea curentului limită de difuzie în condițiile controlului difuzional al proceselor de electrod.

Depunerea cuprului pe microelectrozii cu disc (h=6 µm) s-a efectuat la potențialul -1,0 V din electrolitul pirofosfat. Spectrele de impedanță au fost înregistrate la potențialele OCP și OCP+100 mV în soluția de pirofosfat de sodiu cu concentrația 0,28 mol/L (Figura 3.8). Se utilizează soluția de pirofosfat de sodiu deoarece la electrodepunerea templată concentrația ionilor complecși ai cuprului la suprafața de depunere în cazul concentrației limită ar trebui să fie aproape de zero.

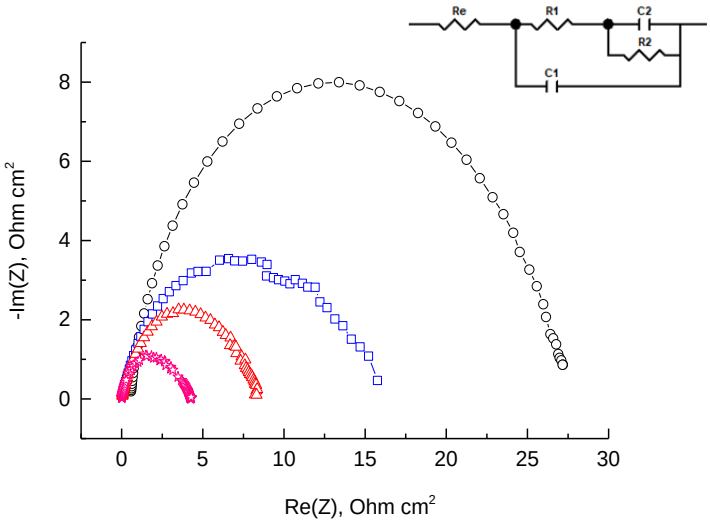


Fig. 3.8. Diagrame Nyquist pentru electrozii cu diametrul 10 (*), 25 (Δ), 50 (□) și 500 (○) µm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialul OCP+100mV, și circuitul echivalent folosit la modelare

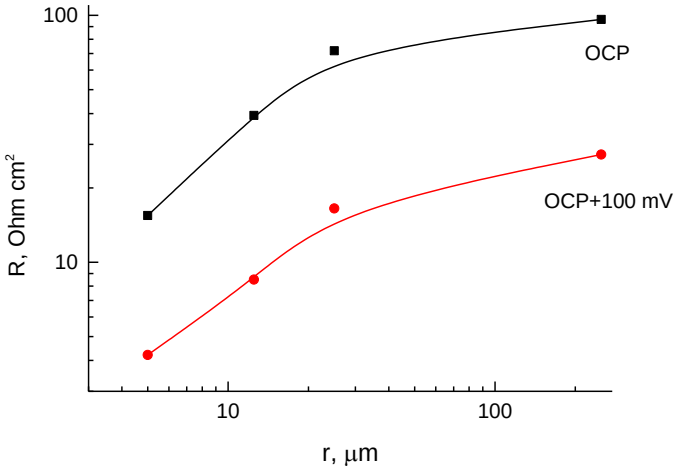


Fig. 3.9. Dependența rezistenței la coroziune de raza microelectrozilor în soluția de pirofosfat de sodiu la potențialele OCP și OCP+100mV

Dependența rezistenței la coroziune a microelectrozilor cu disc (cu depunere de cupru) de raza lor în soluția de pirofosfat de sodiu (Figura 3.9) indică că odată cu mărirea razei electrodului se mărește rezistența de transfer de sarcină (rezistența la coroziune) atât la potențialul staționar, cât și la potențialul mai pozitiv cu 100 mV.

Studiul spectrelor EIS pentru microelectrozii cu disc a arătat că viteza de coroziune (care este invers proporțională cu rezistența la coroziune) este mai mare pentru suprafețe mai mici (în domeniul micronic). S-a stabilit efectul dimensional al vitezei de coroziune în cazul microelectrozilor cu raza de 5 - 25 μm. Pentru cei cu raza mai mare de 25 μm viteza de coroziune depinde puțin de dimensiunea liniară a electrodului (Figura 3.9).

3.4. Investigații voltametrice ale efectului dimensional al vitezei de coroziune a cuprului

Efectul dimensional al vitezei de coroziune a cuprului a fost investigat prin metoda voltametrică, care permite măsurarea directă a vitezei de coroziune, dar și determinarea dimensiunilor liniare caracteristice pentru care se observă acest efect.

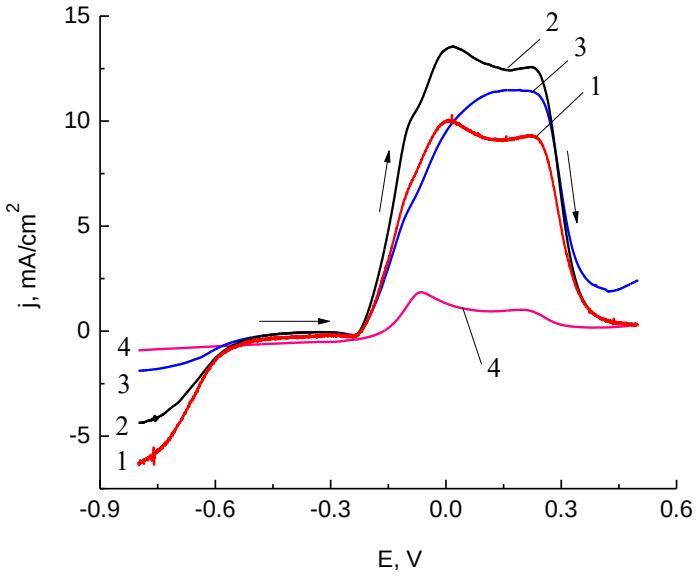


Fig. 3.10. Curbe de polarizare a electrozilor cu diametrul 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) μm cu depunere de cupru în electrolitul pirofosfat

Pentru studiul proceselor catodo-anodice au fost utilizați electrozii cu disc cu depuneri de cupru (h=15 μm) cu diametrul 10, 25, 50 și 500 μm. Din curbele de polarizare prezentate în Figura 3.10 se observă că ramurile catodice și anodice depind de dimensiunile electrodului. Viteza de reducere a cuprului (ramurile catodice ale voltamogramelor) crește odată cu micșorarea diametrului electrodului cu disc pentru toate dimensiunile menționate (la un potențial fix).

Prezența unei astfel de dependențe este o consecință a efectului dimensional al vitezei de electrodepunere (creșterea vitezei de depunere odată cu scăderea dimensiunilor electrodului).

Atât potențialul de coroziune cât și densitatea de curent depind de diametrul electrozilor cu disc. Viteza de coroziune a cuprului este mai mare pentru electrodul cu diametrul 10 μm și este mai mică pentru electrodul cu diametrul 500 μm. Din Figura 3.10 se poate constata prezența efectelor dimensionale ale proceselor de depunere-dizolvare a cuprului în electrolitul pirofosfat. Pentru procesul de dizolvare, dependența observată a densității de sarcină consumată la dizolvarea cuprului (ramurile anodice ale curbelor de polarizare) de dimensiunile liniare ale electrodului este mai complexă (Figura 3.11) și se datorează mărimilor foarte mici ale microelectrozilor.

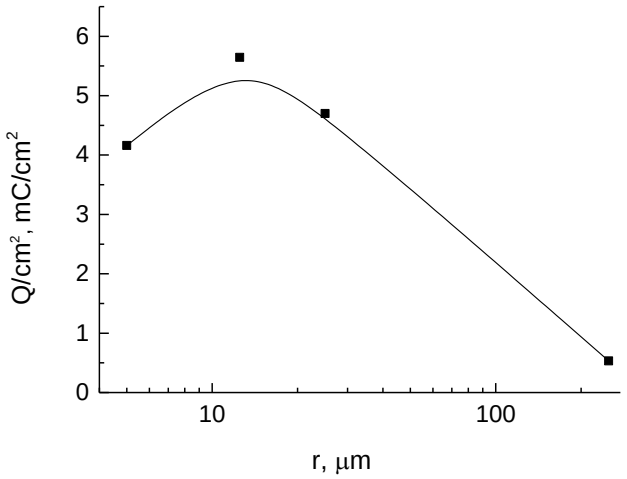


Fig. 3.11. Dependența densității cantității de electricitate consumată la dizolvarea cuprului de raza microelectrodului

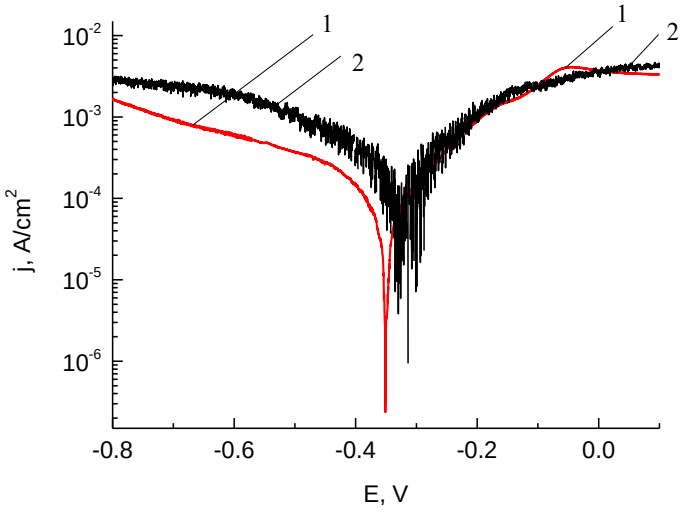


Fig. 3.12. Curbe de polarizare a electrodului cu diametrul 500 μm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu fără agitare (1) și la agitare (2)

În scopul determinării naturii procesului de coroziune au fost înregistrate curbe de polarizare în soluția de pirofosfat de sodiu (0,28 mol/L) la agitare și fără agitare cu viteza de scanare 1 mV/s de la -0,8 până la +0,1 V (Figura 3.12). Viteza procesului catodic crește la agitare, iar potențialul de coroziune se deplasează spre valori mai pozitive. Totodată, viteza procesului anodic nu se modifică la agitare. Acest fenomen indică prezența restricțiilor de concentrație (de difuzie) a vitezei procesului catodic și a procesului de coroziune în ansamblu.

Dependența vitezei de reducere de dimensiunile electrodului este observată pentru procesul catodic în soluția de pirofosfat de sodiu și din Figura 3.13. Fiindcă experimentele s-au realizat fără îndepărtarea oxigenului dizolvat din soluții, cel mai probabil este ca procesul de reducere dimensional dependent să fie cel de reducere a oxigenului $O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$.

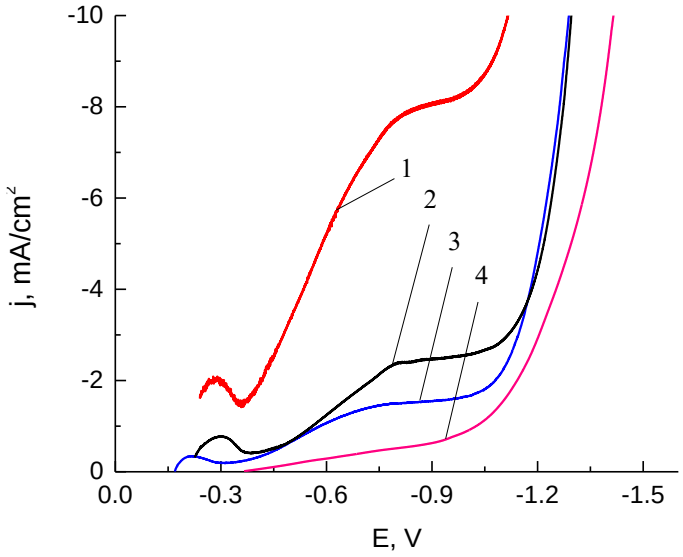


Fig. 3.13. Curbe de polarizare a electrozilor cu diametrul 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) μm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu

Din curbele de polarizare în coordonate semilogaritmice ale microelectrozilor cu diferite dimensiuni în soluția de pirofosfat de sodiu (Figura 3.14) a fost determinată dependența vitezei de coroziune a cuprului de raza lor (Figura 3.15).

Atât în electrolitul pirofosfat (Figura 3.10), cât și în soluția de pirofosfat de sodiu (Figura 3.13) se observă dependența densității de curent de dimensiunea microelectrozilor. Din Figura 3.15 se constată că pentru microelectrozii cu raza mai mică de 25 μm viteza de coroziune crește considerabil. Pentru microelectrozii cu raza 50-250 μm viteza de coroziune este aproape constantă. Este evident că coroziunea cuprului în electrolitul pirofosfat și în soluția de pirofosfat de sodiu este dimensional dependentă pentru microelectrozii cu raza mai mică de 25 μm, și este controlată de procesul de reducere catodică a oxigenului, care este controlat prin difuzie.

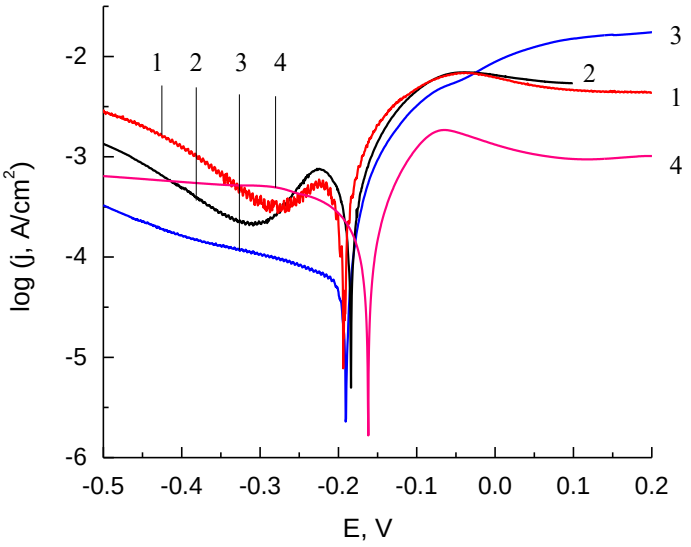


Fig. 3.14. Curbe de polarizare a electrozilor cu diametrul 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) µm cu depunere de cupru în soluția de pirofosfat de sodiu.

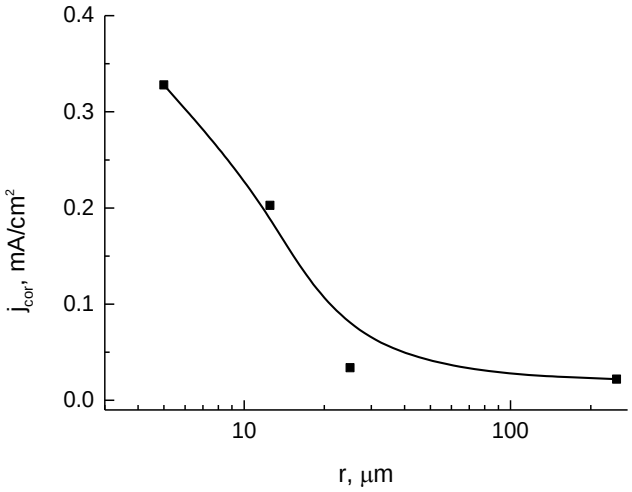


Fig. 3.15. Dependența densității curentului de coroziune de raza electrozilor în soluția de pirofosfat de sodiu

Deoarece efectul dimensional al vitezei de coroziune este deja observat la dimensiuni micronice a razei electrodului, în condițiile sintezei electrochimice template, în care se formează elemente de suprafață cu mărimi de câteva ordine mai mici, fenomenul ar trebui să se manifeste într-o măsură și mai mare.

Cercetări cronoamperometrice

Pentru a evalua influența dimensiunilor electrodului asupra vitezei procesului electrochimic controlat prin difuzie (viteza transferului de masă) și mărimii electrodului pentru

care efectul dimensional (creșterea densității curentului de difuzie cu micșorarea dimensiunilor microelectrodului) are loc, au fost calculate densitățile curentului de difuzie a proceselor de reducere a oxigenului dizolvat și a ionului Cu (II) la cupru metalic conform ecuației 3.3 [8].

$$j_d = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} + \frac{4nFDc}{\pi r} \qquad (3.3)$$

Expresia (3.3) este o ecuație semiempirică prezentată de Shoup și Szabo pentru răspunsul cronoamperometric la un electrod cu disc [9]. Ea reprezintă dependența densității curentului de difuzie j_d de timpul *t*, obținută în condiții potențiostatice pentru microelectrodul cu rază *r*, cu condiția ca migrarea să fie neglijată.

Pentru microelectrozi se observă efectul dimensional al procesului la electrod, care se manifestă prin creșterea densității curentului limită de difuzie odată cu micșorarea dimensiunilor suprafeței electrozilor. Specificul difuziei la suprafața microelectrozilor se datorează faptului că în acest caz nu este valabil modelul difuziei planare. Pentru electrozi cu dimensiuni mici difuzia decurge în două direcții, atât paralel cât și perpendicular suprafeței.

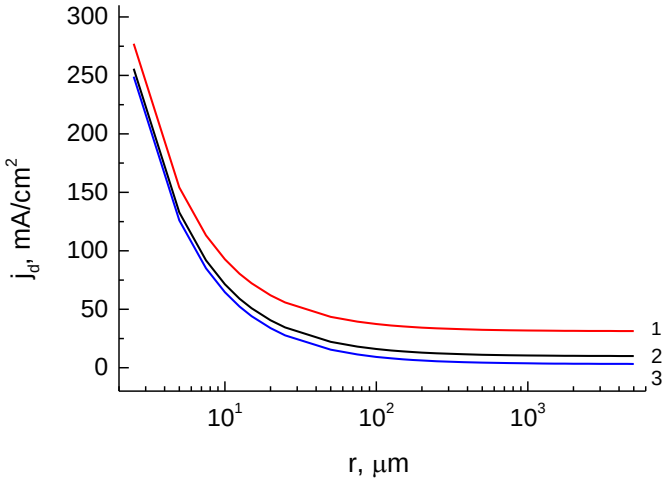


Fig. 3.16. Dependența densității curentului de difuzie de raza microelectrodului cu disc pentru reducerea cuprului (II) la timpul fixat egal cu 0,1 s (1), 1 s (2) și 10 s (3)

Din Figura 3.16 se observă că viteza procesului care decurge la electrod, calculată conform ecuației 3.3 (de exemplu, reducerea cuprului (II)) crește considerabil în cazul electrozilor cu raze mai mici de 10-25 μm. Pentru electrozii cu dimensiuni mai mari, efect dimensional de această natură nu se remarcă.

4. EFECTUL DIMENSIONAL MACROSCOPIC AL VITEZEI DE COROZIUNE A DEPUNERILOR NANOCRISTALINE ALE WOLFRAMULUI CU FIERUL

4.1. Efectul dimensional al vitezei de depunere a acoperirilor Co-W prin „codepunere indusă”

Obținerea aliajului Co-W din electrolitul gluconat prin „codepunere indusă” pe electrozi cu suprafețe diferite și studiul proprietăților lui a identificat dependențe care au suspectat fenomene dimensional dependente. În această ordine de idei, s-a cercetat efectul dimensional al vitezei de depunere a aliajului Co-W prin estimarea vitezei de depunere după cantitatea de curent consumată pentru dizolvarea anodică a acoperirilor, dar și prin măsurarea densității de curent.

Obținerea aliajului Co-W s-a efectuat din electrolitul gluconat cu compoziția, mol/L: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,05; H_3BO_3 – 0,65; $C_6H_{11}NaO_7$ (gluconat de sodiu) – 0,39; $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ – 0,05; NaCl – 0,51; pH = 6,5. Electrodepunerea s-a realizat la densitatea de curent 2 A/dm^2 la temperatura de 25 și 80ºC pe microelectrozi cu disc de aur cu diametrul 10, 25 și 50 µm, electrozi de platină cu diametrul 500 µm și cu suprafața 0,159 cm^2.

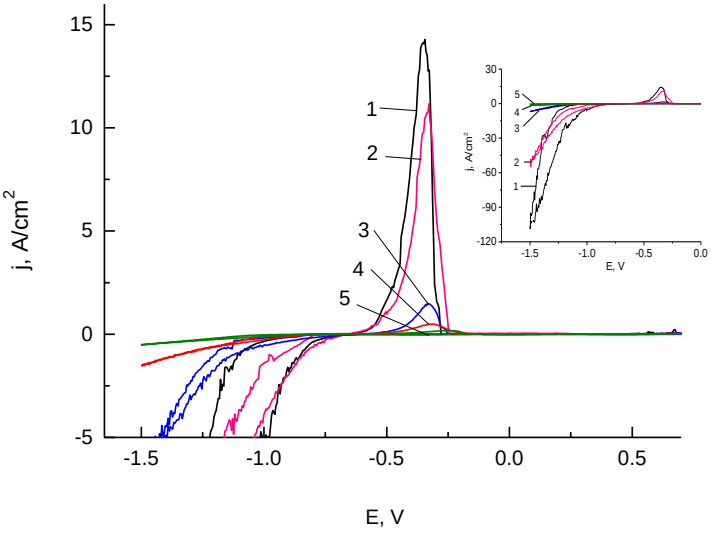


Fig. 4.1. Voltamograme ciclice ale aliajului Co-W cu diametrul electrodului 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4) µm și S=0,159 cm^2 (5) obținut din electrolitul gluconat la 80ºC. *Zoom*-ul reprezintă CV complet

Din voltamogramele ciclice (Figura 4.1) se poate observa că viteza de electrodepunere (ramurile catodice ale voltamogramelor) crește odată cu micșorarea diametrului electrodului. Pentru procesul de dizolvare, de asemenea, se observă dependența suprafeței picului anodic, care corespunde cantității de electricitate consumată pentru dizolvarea anodică a aliajului, de suprafața electrodului pe care a fost efectuată depunerea.

Fiindcă la depunerea aliajelor Fe-W din electrolitul gluconat sunt curenți de cinetică mixtă (de difuzie și cinetică) [10], prezența componentei de difuzie a curentului permite a lua în considerare existența efectului dimensional pentru curentul de difuzie pe microelectrozi (Ecuația 3.3) [8].

Din curbele de polarizare ale aliajului Co-W cu diametrul 10, 25, 500 μm și S=0,159 cm^2 obținute în electrolitul gluconat s-a observat că micșorarea razei electrodului duce la mărirea densității curentului de difuzie. Fenomenul este confirmat și de dependența densității cantității de curent consumată la dizolvarea anodică (Figura 4.2). Astfel, efectul dimensional de electrodepunere este o consecință a faptului că curenții limită înregistrați sunt de difuzie.

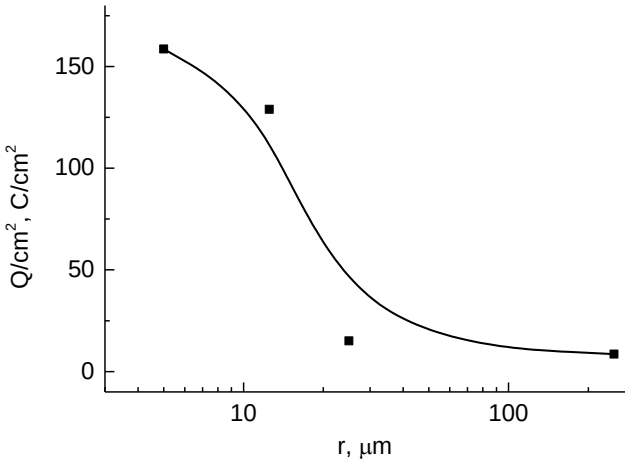


Fig. 4.2. Dependența densității cantității de electricitate consumată la dizolvarea aliajului Co-W depus la temperatura 80ºC de raza microelectrodului

Efectul dimensional de electrodepunere la temperatura de 80ºC este observat pentru electrozii cu diametrul 10 și 25 μm (Figura 4.2). În același timp, în cazul experimentelor efectuate la temperatura 25ºC, dependența densității cantității de electricitate consumată la dizolvarea anodică a aliajului este observată pentru microelectrodul cu diametrul 10 μm. Cauza poate fi că la temperaturi mai joase se micșorează considerabil randamentul procesului de depunere catodică, iar în acest caz se mărește la electrod aportul procesului de degajare a hidrogenului, care este însoțit de alcalinizarea spațiului adiacent electrodului.

4.2. Efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a acoperirilor Fe-W

Electrodepunerea aliajului Fe-W s-a realizat din electrolitul citrat cu compoziția, mol/L: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,2; $C_6H_8O_7$ (acid citric) – 0,17; $Na_3C_6H_5O_7$ (citrat de sodiu) – 0,33; $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ – 0,5; pH = 6,9, la temperatura 80°C. Depuneri cu grosimea de ~30 μm au fost obținute la densitatea de curent constantă 20 mA/cm^2 prin modificarea suprafeței catodului de la 0,1 până la

2,5 cm^2. Preventiv a fost depus un strat subțire de nichel (~ 0,5 μm) la densitatea de curent 30 mA/cm^2 din electrolitul cu compoziția, mol/L: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 1,6; HCl – 2,2 la agitare.

Curbele de polarizare ale aliajului Fe-W au fost înregistrate din regiunea catodică (–0,7 V) spre regiunea anodică (+0,8 V) cu viteza de scanare 1 mV/s în soluții de H_2SO_4 și HCl cu concentrația 10^{-3} mol/L. Densitatea curentului a fost determinată atât pe straturi proaspăt depuse, cât și după îndepărtarea mecanică a stratului de suprafață cu hârtie șmirghel 64C.

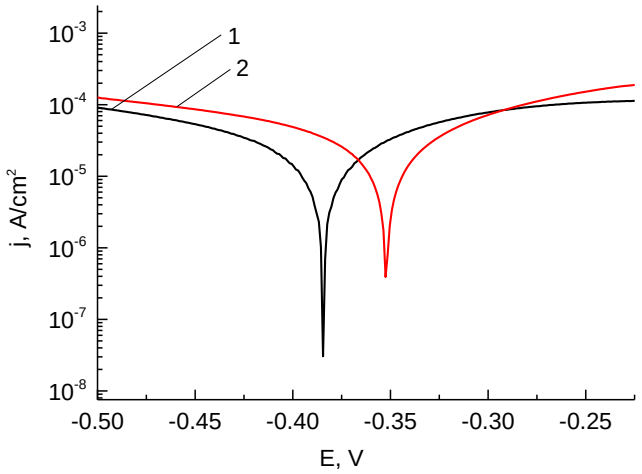


Fig. 4.3. Curbe de polarizare ale aliajului Fe-W (S=0,1 cm^2) în soluția de H_2SO_4 (10^{-3} mol/L) până la îndepărtarea stratului superficial (1) și după (2)

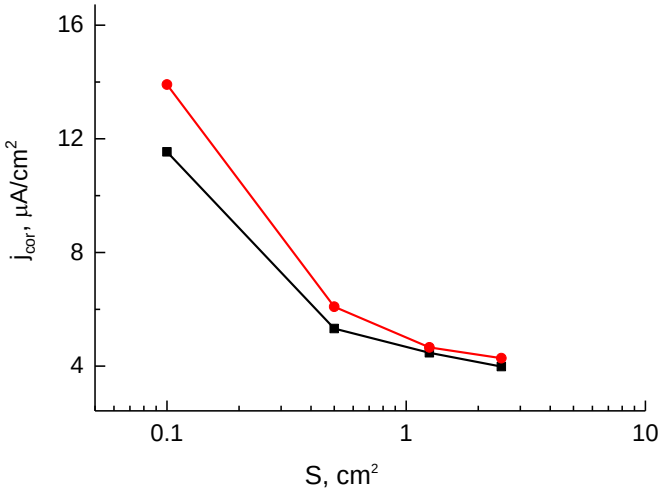


Fig. 4.4 Dependența densității curentului de coroziune de suprafața aliajului Fe-W în soluții de H_2SO_4 (■) și HCl (●) (10^{-3} mol/L)

Valorile înregistrate ale densității curentului de coroziune în soluțiile de H_2SO_4 și HCl depind de suprafața pe care s-a efectuat electrodepunerea. Mai mult, din valorile j_{cor} obținute s-a constatat că îndepărtarea stratului de suprafață a dus la creșterea densității curentului de coroziune,

prin urmare, la mărirea vitezei de coroziune (Figura 4.3). Astfel, prezența oxidului în stratul de suprafață a asigurat acoperirilor rezistență la coroziune.

Trebuie de menționat că scăderea densității curentului de coroziune odată cu creșterea suprafeței se manifestă nu doar până la șlefuirea mecanică a probelor (Figura 4.4), dar și după șlefuire. S-a observat și deplasarea ușoară dar stabilă a potențialului de coroziune în direcția potențialelor anodice după îndepărtarea stratului de suprafață, deplasarea maximă fiind pentru suprafețele minime. Astfel, fenomenele simultane precum creșterea vitezei de coroziune la îndepărtarea stratului de suprafață și deplasarea potențialului de coroziune în direcția anodică sunt, în mod evident, o consecință a faptului că viteza de coroziune este determinată de prezența peliculei pasive de oxid la suprafață.

4.3. Dependența densității curentului de coroziune de densitatea volumetrică de curent

Pentru a evalua influența densității volumetrice de curent asupra densității curentului de coroziune acoperirile Fe-W s-au obținut la densitate de curent (20 mA/cm^2) și suprafață (S=0,5 cm^2) constante, dar cu modificarea densității volumetrice de curent (j_V) prin variația volumului electrolitului de depunere de la 50 până la 1000 mL.

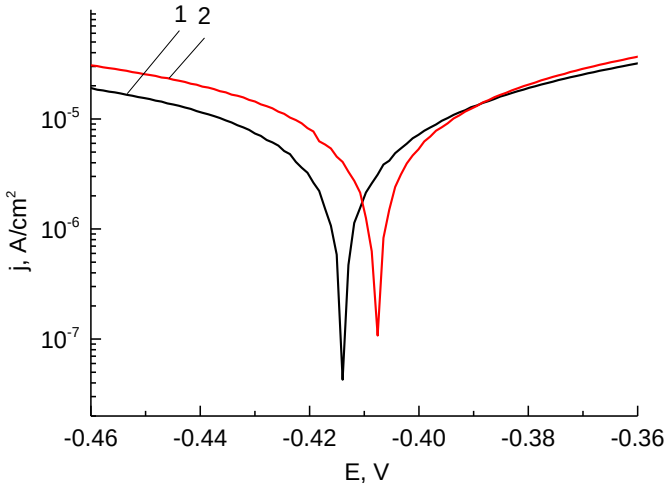


Fig. 4.5. Curbe de polarizare a aliajului Fe-W (S=0,5 cm^2, jV=10 mA/L) în soluția de HCl (10^{-3} mol/L) până la îndepărtarea stratului superficial (1) și după (2)

Din curbele potențiodinamice ale aliajului nanocristalin Fe-W cu suprafața 0,5 cm^2 (jV=10 mA/L) în soluția de HCl (10^{-3} mol/L) se poate observa (Figura 4.5) că îndepărtarea stratului superficial a dus la deplasarea potențialului de coroziune în direcția potențialelor anodice. Rezultate similare au fost obținute și în cazul măsurărilor efectuate în soluția de H_2SO_4 (10^{-3} mol/L). Totodată, mărirea densității volumetrice de curent la obținerea aliajului Fe-W a dus la

scăderea densității curentului de coroziune (Figura 4.6), ceea ce indică creșterea rezistenței la coroziune a acoperirilor.

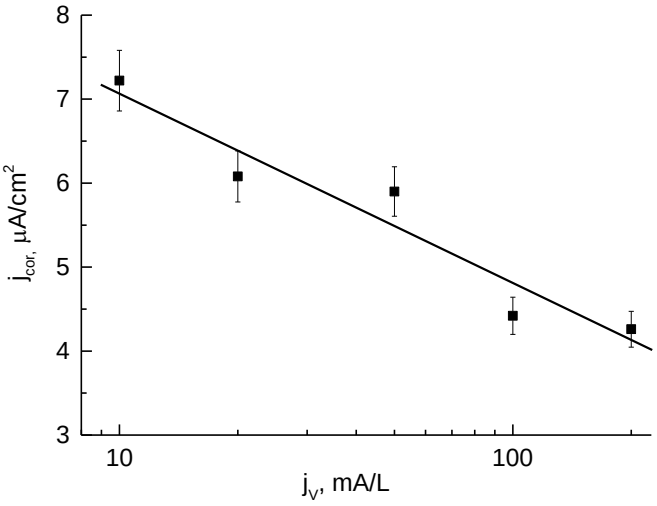


Fig. 4.6. Influența densității volumetrice de curent asupra vitezei de coroziune a acoperirilor Fe-W obținute la densitatea de curent 20 mA/cm^2 (S=0,5 cm^2)

Rezultatele obținute pot fi considerate doar semicantitative, deoarece gradul de îndepărtare a stratului de suprafață este dificil de cuantificat.

4.4. Natura efectului dimensional macroscopic a coroziunii acoperirilor Fe-W

O serie de dovezi experimentale printre care și influența volumului electrolitului asupra vitezei de coroziune la o densitate de curent constantă, indică că efectele observate sunt o consecință a proceselor care au loc în volumul electrolitului.

La electrodepunerea acoperirilor Fe-W din electrolitul citrat la densitate de curent fixă, s-a constatat că, odată cu creșterea suprafeței de electrodepunere, densitatea curentului de coroziune scade de câteva ori (Figura 4.4). Iar efectul observat se datorează prezenței în stratul de suprafață a peliculei de oxid, îndepărtarea căreia duce la micșorarea rezistenței la coroziune.

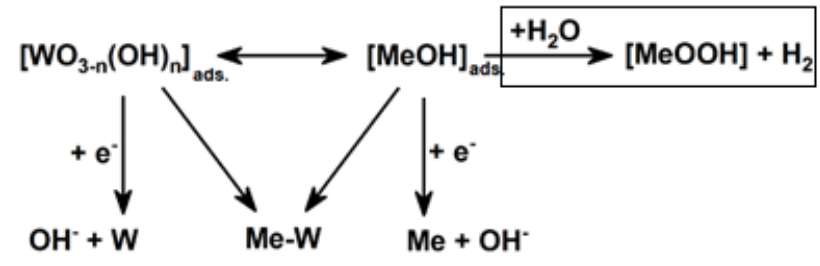
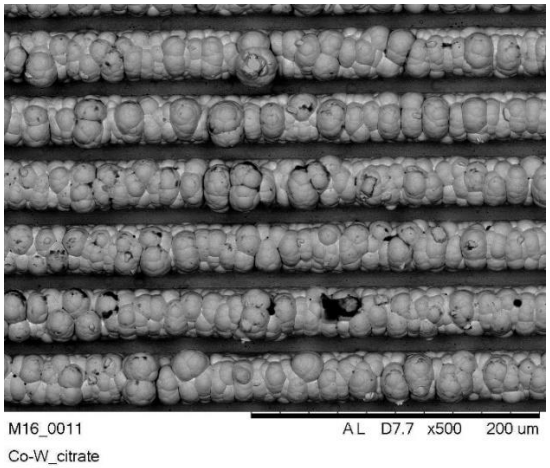
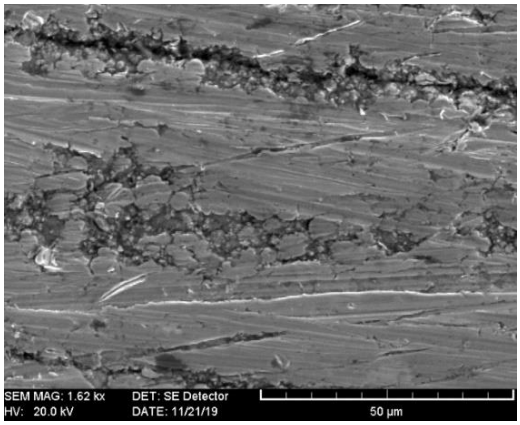


Fig. 4.7. Schema de formare a aliajului MeW și a stratului de suprafață prin mecanismul „codepunerii induse” [13]

Formarea stratului de oxid este o consecință a mecanismului propus în [11] în baza rezultatelor lucrărilor [3; 12]. În conformitate cu procesele prezentate în Figura 4.7, oxidarea suprafeței catodului este o consecință a procesului evidențiat cu un chenar, care se datorează vitezei mari de micșorare a concentrației complexului metalului care se depune. Datele obținute indică că creșterea rezistenței la coroziune are loc odată cu mărirea suprafeței electrodului și volumului electrolitului.





Element	Weight%	Atomic%
O	10.21	35.99
Fe	51.87	52.38
W	37.92	11.63

a)

Element	Weight%	Atomic %
Fe	61.32	83.92
W	38.68	16.08

b)

Fig. 4.8. Morfologia acoperirilor Co-W depuse din electrolitul citrat la densitatea de curent 20 mA/cm^2 și rezultatele analizei elementare (Fe-W) până (a) și după (b) înlăturarea mecanică a stratului superficial [14]

O altă cauză a efectului dimensional, constatat pentru aliajele metalelor din familia fierului cu wolfram, este considerată depunerea electrolitului predominant pe micropicuri (Figura 4.8a) [14]. Fenomenul este o consecință a două motive: controlul difuzional al procesului de electrodepunere și dependența crescândă a randamentului electrodepunerii aliajului de densitatea curentului. În acest caz, distribuția densităților locale de curent și, prin urmare, vitezele de depunere și concentrația oxigenului din acoperiri variază. Dimensiunea coloanelor (pașilor) care se repetă în aliaj este egală cu ~ 20 μm [14]. În Figura 4.8b este prezentată morfologia suprafeței după prelucrarea mecanică a stratului superficial.

Este evident că numărul de „pași” depinde de suprafața totală și, ca rezultat, creșterea concentrației de oxid în pelicula superficială care determină viteza de coroziune și prezența efectului dimensional macroscopic. Conform schemei prezentate în Figura 4.7, creșterea

concentrației oxigenului în acoperire, care are loc la mărirea densității curentului local și a suprafeței (la menținerea densității medii de curent constantă) ar trebui să fie însoțită de creșterea conținutului hidrogenului în stratul de suprafață.

Astfel, prezența efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune în cazul „codepunerii induse" a aliajelor este asociat cu formarea peliculei de oxid (și, eventual, obținerea hidrogenului) în stratul de suprafață. Iar îndepărtarea stratului superficial duce la mărirea vitezei de coroziune a suprafeței.

4.5. Efectul dimensional macroscopic al proprietăților ca bază în transferul rezultatelor cercetării de laborator spre studii la scară largă a aplicațiilor practice

Efectul macroscopic dimensional al vitezei de coroziune a aliajului asemenea altor proprietăți (de exemplu, microduritatea) prezintă interes pentru transferul pe scară largă a experimentelor de laborator spre tehnologia industrială. Fenomenul este determinat de dimensiunile suprafeței și se modifică atât cu creșterea, cât și cu micșorarea ei. Prezența efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a aliajului se datorează formării la electrodepunere a stratului superficial de oxid-hidroxid, precum și saturația cu hidrogen a stratului extern al aliajului. Îndepărtarea stratului superficial (prin prelucrare mecanică) a dus la micșorarea rezistenței la coroziune și, în consecință, la diminuarea efectului dimensional, care este important pentru transfer.

Formarea stratului de oxid-hidroxid și hidrogenarea stratului extern este o consecință a mecanismului de obținere a aliajului. Creșterea densității de curent duce la posibilitatea participării moleculelor de apă în procesul de obținere a aliajului [15]. Aceasta, la rândul său, duce la formarea stratului de suprafață de oxid-hidroxid care diminuează coroziunea.

Pentru transferul pe scară largă în cazul „codepunerii induse" a aliajelor metalelor din familia fierului cu wolfram e necesar să fie constante atât compoziția electrolitului, pH-ul, temperatura, densitatea curentului dar, de asemenea, și densitatea volumetrică de curent. Motivul pentru aceasta constă în viteza de modificare a concentrației complexului metalului precipitant $\Delta c/\Delta \tau$, care este determinată de valoarea densității volumetrice de curent.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Efectuarea cercetărilor și analiza rezultatelor obținute au generat următoarele concluzii:

1. A fost arătat, pe exemplul ansamblurilor de nanofire de cupru și microelectrozilor cu disc, că viteza de coroziune este dimensional dependentă, iar cauza este prezența limitărilor de difuzie pentru oricare dintre etapele proceselor de electrod, de ionizare a metalului sau de reducere a oxidantului. *(capitolul 3, pp.68-72; capitolul 3, pp.82-84; capitolul 3, pp.88-90; capitolul 3, pp.93-95; capitolul 3, pp.97-99)*

2. Prin înregistrarea potențialului de coroziune $E_{cor.}$, densității curentului de coroziune $j_{cor.}$ și a spectrelor de impedanță electrochimică în prezența și absența oxigenului, s-a arătat că coroziunea ansamblurilor de nanofire de cupru în electrolitul pirofosfat decurge cu depolarizare de oxigen. *(capitolul 3, pp.72; capitolul 3, pp.78-81; capitolul 3, pp.82-85)*

3. Prin tehnici voltametrice și de impedanță electrochimică s-a arătat că, atât la reducerea oxigenului dizolvat și a ionilor de cupru (II), cât și la oxidarea cuprului efectul dimensional se manifestă pentru electrozii cu raza de 25 microni și mai mică. *(capitolul 3, pp.88-90; capitolul 3,pp.93-95; capitolul 3, pp.97-99)*

4. Pe exemplul aliajului nanocristalin Fe-W, s-a indicat efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune, care constă în dependența vitezei de coroziune de suprafața pe care se efectuează depunerea. *(capitolul 4, pp.110-114)*

5. S-a arătat că viteza de coroziune a acoperirilor nanocristaline Fe-W obținute din electrolitul citrat la parametri constanți de electrodepunere (compoziția electrolitului, pH, temperatură, potențial, densitate de curent) depinde de densitatea volumetrică de curent. *(capitolul 4, pp.115-117)*

6. S-a stabilit că cauza efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a depunerilor nanocristaline Fe-W este formarea peliculei de oxid în stratul de suprafață al acoperirilor, care crește rezistența la coroziune. Îndepărtarea oxidului din stratul superficial prin șlefuire mecanică duce la scăderea rezistenței la coroziune a suprafețelor. *(capitolul 4, pp.118-120)*

În baza cercetărilor realizate se recomandă:

Obținerea electrochimică a acoperirilor nanocristaline Fe-W prin „codepunere indusă” se recomandă de realizat cu menținerea constantă a densității volumetrice de curent în condiții de tranziție de la testele de laborator la tehnologia industrială pe scară largă.

BIBLIOGRAFIE

[1] FAHRNER, W.R. In: *Nanotechnology and Nanoelectronics: Materials, Devices, Measurement Techniques*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005. 269 p. ISBN 978-3-540-26621-1.

[2] GEREIN, N.J., HABER, J.A. Effect of Ac Electrodeposition Conditions on the Growth of High Aspect Ratio Copper Nanowires in Porous Aluminum Oxide Templates. In: *Journal of Physical Chemistry. B*. 2005, vol. 109, 37, pp. 17372–17385. ISSN 1520-6106.

[3] PODLAHA, E.J., LANDOLT, D. Induced Codeposition: III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt and Iron. In: *Journal of the Electrochemical Society.* 1997, vol. 144, pp. 1672–1680. ISSN 0013-4651.

[4] ELIAZ, N., GILEADI, N. Induced codeposition of alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with transition metals. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008, vol. 42, pp. 191-301. ISBN 978-0-387-49488-3.

[5] TSYNTSARU, N., CESIULIS, H., DONTEN, M., SORT, J., PELLICER, E., PODLAHA-MURPHY, E.J. Modern trends in Tungsten alloys electrodeposition with Iron – group metal. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, vol. 48, nr. 6, pp. 491-520. ISSN 1068-3755.

[6] GLOBA, P.G., SIDEL'NIKOVA, S.P., TSYNTSARU, N.I., DIKUSAR, A.I. Effect of dissolved oxygen on the rate of pulsed electrodeposition of copper and bismuth nanowires under the conditions of template synthesis. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, vol. 47, nr. 3, pp. 379–483. ISSN 1068-3755.

[7] ГРИЛИХЕС, С.Я., ТИХОНОВ, К.И. *Электролитические и химические покрытия.* Теория и практика. Л.: Химия, 1990, 288 с. ISBN 5-7245-0533-9.

[8] GALUS, Z. *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, Ch. 5, New York*:* Horwood and Polish Sci. Publ. PWN, 1994. Disponibil: https://www.gbv.de/dms/ilmenau/toc/120513625.PDF

[9] SHOUP, F., SZABO, A. Chronoamperometric current at finite disk electrodes. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.* 1982, vol. 140(2), pp. 237-245. ISSN 1572-6657.

[10] BELEVSKII, S.S., SILKIN, S.A., TSYNTSARU, N., CESIULIS, H., DIKUSAR, A. The influence of sodium tungstate concentration in the electrode reactions at iron-tungsten alloy electrodeposition. In: *Coatings.* 2021, vol. 11, nr. 8, p. 981. ISSN 2079-6412.

[11] BELEVSKII, S.S., DANILCHUK, V.V., GOTELYAK, A.V., LELIS, M., YUSHCHENKO, S.P., DIKUSAR, A.I. Electrodeposition of Fe-W alloys from citrate bath: impact of anode material. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2020, vol. 56, pp. 1-12. ISSN 1068-3755.

[12] BELEVSKII, S.S., GOTELYAK, A.V., SILKIN, S.A., DIKUSAR, A.I. Macroscopic size effect of the microhardness of electroplated Iron-group metal-tungsten alloy coatings. Impact of electrode potential and oxygen-containing impurities. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2019, vol. 55, nr. 1, p. 46. ISSN: 1068-3755.

[13] БАРАНОВ, С.А., ДИКУСАР, А.И. Кинетика электрохимической нанонуклеации при индуцированном соосаждении металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re). In: *Электронная обработка материалов*. 2021, т. 57, № 5, с. 1. ISSN: 0013-5739.

[14] BOBANOVA, ZH., PETRENKO, V., TSYNTSARU, N., DIKUSAR, A. Leveling power of Co-W and Fe-W electrodeposited coatings. In: *Key Engineering Materials. Trans Tech Publication Ltd,* 2019, vol. 813, p. 248-253. ISSN: 1662-9795.

[15] BELEVSKII, S.S., CESIULIS, H., TSYNYSARU, N., DIKUSAR, A.I., The role of mass transfer in the formation of the composition and structure of Co-W coatings electrodeposited from citrate solutions. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, vol. 46, nr. 6, p. 570-578. ISSN: 1068-3755.

LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI DE DOCTORAT

1. Articole în reviste științifice

1.1. în reviste din baze de date Web of Science și SCOPUS

1. **MYRZAC, V.A.,** GLOBA, P.G., SIDEL'NIKOVA, S.P., DIKUSAR, A.I., The effect of the corrosion rate of a copper nanowire array. Part I: The corrosion potential variation. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2012, vol. 48, nr. 5, pp. 412-417. ISSN:1068-3755. https://doi.org/10.3103/S1068375512050092 (IF: 0.289).
2. **MYRZAK, V.A.,** Comparison of the corrosion properties of bulk copper samples and an electrodeposited copper nanowire array in a pyrophosphate electrolyte. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2013, vol. 49, pp. 457-461. ISSN:1068-3755. https://doi.org/10.3103/S1068375513060112 (IF: 0.360).
3. **MYRZAK, V.,** DIKUSAR, A.I., On size effect of rate of corrosion of copper nanowire ensemble: Part 2. Size effect of rate of corrosion of copper in pyrophosphate solution. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2016, vol. 52, pp. 140-144. ISSN:1068-3755. https://doi.org/10.3103/S1068375516020083 (IF: 0.553).
4. **MYRZAK, V.,** GOTELYAK, A.V., DIKUSAR, A.I., Size effects in the surface properties of electroplated alloys between iron group metals and tungsten. In: *Surface Engineering*

and Applied Electrochemistry. 2021, vol. 57, nr. 4, pp. 409-418. ISSN:1068-3755. https://doi.org/10.3103/S1068375521040128 (IF 0.870).

1.2. în reviste din Registrul Național al revistelor de profil categoria C

1. **МЫРЗАК, В.А.** Размерный эффект скорости осаждения Co-W покрытий из цитратной ванны. In: *Электронная обработка материалов*, 2022, vol. 58, nr. 6, pp. 37-41. ISSN:0013-5739. https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.6.37

2. Articole în culegeri științifice

2.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

1. **MIRZAC, V.** Proprietățile corozive ale cuprului depus electrochimic din soluţia de pirofosfat. In: *Conferinţa Ştiinţifică Internaţională: Folosirea raţională a resurselor naturale-baza dezvoltării durabile*. 10-11 octombrie 2013, Bălţi: USARB, pp.45-50. ISBN 978-9975-50-117-0. Disponibil: http://dspace.usarb.md:8080/jspui/bitstream/123456789/1744/1/Saragov%20conf..pdf

3. Materiale/teze la forurile științifice

3.1. în conferințe internaționale (peste hotare)

1. СИДЕЛЬНИКОВА, С.П., ГЛОБА, П.Г., **МЫРЗАК, В**., ДИКУСАР, А.И. Размерные эффекты скорости коррозии в условиях импульсного электроосаждения наноматериалов методом темплатного синтеза. В: *III Международная научно-техническая конференция – Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии*. *Тезисы докладов.* 3-7 октября, 2011, Плёс, Россия, с.23. ISBN 978-5-9616-0413-9.
2. **МЫРЗАК, В.А**., ГЛОБА, П.Г, БЕЛЕВСКИЙ, С.С., СИДЕЛЬНИКОВА, С.П., КАЗДОБИН, К.А., ПЕРШИНА, Е.Д., ДИКУСАР, А.И. Сравнительная характеристика спектров электрохимического импеданса поверхностей меди, электроосажденной из пирофосфатного электролита и ансамбля нанопроводов меди, полученных электрохимическим темплатным синтезом. В: *IV Международная научно-техническая конференция современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии.* 1-5 октября, 2012, Плес, Россия, с.125 ISBN 978-5-905364-01-3.
3. **МЫРЗАК, В.А.,** СИДЕЛЬНИКОВА, С.П. Исследование процесса коррозии нанокомпозита, полученного электроосаждением меди в матрицу из пористого оксида алюминия. В: *Международная объединенная конференция: V конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» и IV*

конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». 16-20 сентября, 2013, Плес, Россия, с.146 ISBN 978-5- 905364-03-7.

4. **МЫРЗАК, В.А.** Влияние объемной плотности тока на плотность тока коррозии Fe-W покрытий. В: *XII Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии».* 13-17 сентября, 2021**,** Плес, Россия, с. 98. ISBN 978-5-905364-18-1.
5. **МЫРЗАК, В.А.** Размерный эффект коррозионных свойств Fe-W покрытий, полученных при электроосаждении из цитратного электролита. В: *XII Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии».* 13-17 сентября, 2021, Плес, Россия, с. 99. ISBN 978-5-905364-18-1.

3.2. conferințe internaționale (Republica Moldova)

1. **MYRZAK, V.A**., GLOBA, P., SIDEL'NIKOVA, S., DIKUSAR, A.I. The dimensional effect of corrosion rate in obtaining of nanomaterials by electrochemical template synthesis. In: *Materials Science and Condensed Matter Physics*. Editia 6, 11-14 septembrie 2012, Chișinău: IFA, Moldova, p. 292. ISBN 978-9975-66-290-1.
2. **MYRZAK, V**., DIKUSAR, A.I. The size effect of the corrosion rate of copper in the pyrophosphate electrolyte. In: *The XVIII-th International Conference Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry*. October 8–9, 2015, p.106, Chişinău, Moldova, P77. ISBN 78-75-71-692-5

3.3. conferințe naționale

1. **MÎRZAC, V.** Effect of oxygen on copper corrosion. In: *Abstract book. Conferința științifică anuală. „Cercetarea în biomedicină și sănătate: Calitate, Excelență și Performanță".* USMF „Nicolae Testemițanu", Chișinău, 19-21 octombrie, 2022, p. 497. ISSN 2345-1467

3.4. în alte culegeri de lucrări științifice editate peste hotare

1. GLOBA, P.G., SIDELINIKOVA, S.P., **MIRZAC, V**., KUBLANOSKY, V.S. Corrosion of nanomaterials at template pulse electrodeposition. In: 12th *Polish – Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications*, August 24-28, 2010, Ameliowka (Kielce), Poland, p. 132. ISBN 978-83-227-3180-2

ADNOTARE

Mîrzac Viorica, „Efecte dimensionale ale vitezei de coroziune în obținerea electrochimică a nanomaterialelor”, teză de doctor în științe chimice, la specialitatea 144.02. Electrochimie, Chișinău, 2023.

Structura tezei: Teza este scrisă în limba română, este formată din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, și lista lucrărilor citate. Lucrarea conține 108 pagini text de bază, 68 figuri, 10 tabele, o anexă, bibliografie, care cuprinde 193 referințe. Rezultatele obținute au fost publicate în 15 lucrări științifice, inclusiv: 6 articole și 9 rezumate la conferințe.

Cuvinte-cheie: efecte dimensionale în electrochimie, potențial de coroziune, viteza de coroziune, coroziune cu depolarizare de oxigen.

Scopul lucrării a constatat în studiul efectului dimensional al vitezei de coroziune în obținerea ansamblului de nanofire de cupru în baza cercetării coroziunii microelectrozilor în electrolitul pirofosfat și în soluții care modelează mediul coroziv, cercetarea coroziunii acoperirilor nanocristaline ale fierului cu wolframul, obținute în condițiile „codepunerii induse” din electrolitul citrat și a efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a aliajului Fe-W.

Obiectivele cercetării: obținerea ansamblului de nanofire de cupru în porii membranelor de oxid de aluminiu cu diferite dimensiuni din electrolitul pirofosfat și cercetarea dependenței vitezei de coroziune de suprafața electrodului; cercetarea influenței oxigenului dizolvat în procesul de coroziune a cuprului; investigarea efectului dimensional al vitezei de coroziune a cuprului pe exemplul microelectrozilor cu disc; obținerea acoperirilor nanocristaline Fe-W și cercetarea dependenței vitezei de coroziune a aliajului de suprafața electrodului și de volumul electrolitului; studiul cauzei efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a depunerilor nanocristaline Fe-W.

Noutatea și originalitatea științifică: a fost arătat, pe exemplul ansamblului de nanofire de cupru și a microelectrozilor cu disc, că viteza de coroziune este dimensional dependentă, iar cauza este prezența limitărilor de difuzie pentru oricare dintre etapele cuplate a proceselor de electrod, de ionizare anodică a metalului sau de reducere a oxidantului. A fost arătat că viteza de coroziune a aliajului nanocristalin Fe-W depinde de suprafața electrodului și densitatea volumetrică de curent la obținerea lui. A fost determinat că efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a aliajelor Fe-W se datorează formării peliculei de oxid în stratul superficial al acoperirilor.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante: Stabilirea dependenței vitezei de coroziune a aliajului nanocristalin Fe-W de suprafața electrodului și densitatea volumetrică de curent la obținerea lui a condus la depistarea efectului dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a aliajului, care se datorează formării peliculei de oxid în stratul superficial al acoperirilor și care este un factor ce determină condițiile de direcționare a rezultatelor cercetării de laborator la tehnologia industrială.

Semnificația teoretică: s-a arătat prezența efectului dimensional al vitezei de coroziune în intervalul de microni a dimensiunilor suprafeței electrodului, iar cauza efectului dimensional este prezența limitărilor de difuzie pentru etapele proceselor de electrod; s-a demonstrat că rolul determinant asupra vitezei de coroziune a acoperirilor Fe-W revine suprafeței pe care se efectuează depunerea, în special, influența ei asupra vitezei de coroziune, fenomen care a fost numit efect dimensional macroscopic al vitezei de coroziune.

Valoarea aplicativă efectul dimensional macroscopic al vitezei de coroziune a acoperirilor nanocristaline Fe-W este un factor major în transferul testelor de laborator către tehnologia industrială. Transferul procesului de electrodepunere este posibil, menținând constantă densitatea volumetrică de curent.

Implementarea rezultatelor științifice: unele rezultate ale tezei au fost folosite ca material didactic la disciplina „Metode fizico-chimice de analiză” la programul de studii Farmacie al USMF „Nicolae Testemițanu”.

АННОТАЦИЯ

Мырзак Виорика, «Размерные эффекты скорости коррозии при электрохимическом получении наноматериалов», диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, специальность 144.02. Электрохимия, Кишинёв, 2023.

Структура диссертации: Диссертация написана на румынском языке, состоит из введения, четырех глав, общих выводов и рекомендаций, и списка цитируемой литературы. Работа содержит 108 страниц текста, 68 рисунков, 10 таблиц, 1 приложение, список литературы, включающий 193 источника. Полученные результаты опубликованы в 15 научных работах, в том числе: 6 статьей и 9 тезисов, представленных на конференциях.

Ключевые слова: размерные эффекты в электрохимии, коррозионный потенциал, скорость коррозии, коррозия с кислородной деполяризацией.

Цель работы состояла в изучении размерного эффекта скорости коррозии при получении ансамбля медных нанопроводов на основе исследования коррозии микроэлектродов в пирофосфатном электролите, а также в растворах, моделирующих коррозионную среду, исследование коррозии нанокристаллических покрытий железа с вольфрамом, полученных в условиях «индуцированного соосаждения» из цитратного электролита, и макроскопического размерного эффекта скорости коррозии сплава Fe-W.

Задачи исследования: получение ансамбля медных нанопроводов в порах мембран из оксида алюминия разного размера из пирофосфатного электролита и исследование зависимости скорости коррозии от площади электрода; исследование влияния растворенного кислорода на коррозию меди; исследование размерного эффекта скорости коррозии меди на примере дисковых микроэлектродов; получение нанокристаллических покрытий Fe-W и исследование зависимости скорости коррозии сплава от площади электрода и объема электролита; исследование причин макроскопического размерного эффекта скорости коррозии нанокристаллических покрытий Fe-W.

Научная новизна и оригинальность: показано на примере ансамбля нанопроводов меди и дисковых микроэлектродов, что скорость коррозии является размерно-зависимой и это объясняется наличием диффузионных ограничений электродного процесса одной из сопряженных стадий, анодного растворения металла или восстановления окислителя. Показано, что скорость коррозии сплава Fe-W зависит от площади электрода и объемной плотности тока. Установлено, что макроскопический размерный эффект скорости коррозии сплава Fe-W обусловлен образованием оксидной пленки в поверхностном слое покрытий.

Результаты, способствующие решению важной научной задачи: установление зависимости скорости коррозии нанокристаллических покрытий Fe-W от площади электрода и объемной плотности тока привело к обнаружению макроскопического размерного эффекта скорости коррозии сплава, который обусловлен образованием оксидной пленки в поверхностном слое покрытий и является одним из факторов, определяющий условия переноса результатов испытаний в промышленную технологию.

Теоретическая значимость: показано наличие размерного эффекта скорости коррозии в микронном диапазоне размеров поверхностей, причиной которого являются диффузионные ограничения стадий электродных процессов; показано, что определяющую роль скорости коррозии покрытий Fe-W выполняет площадь поверхности электрода, и именно она обуславливает макроскопический эффект скорости коррозии.

Практическое значение: макроскопический размерный эффект скорости коррозии покрытий Fe-W, является основным фактором переноса лабораторных испытаний к промышленной технологии. Перенос процесса электроосаждения возможен при сохранении постоянной объемной плотности тока.

Внедрение научных результатов: некоторые результаты диссертации были использованы в качестве дидактического материала по дисциплине «Физико-химические методы анализа» в учебной программе «Фармация» ГУМФ «Николае Тестемицану».

ANNOTATION

Mirzac Viorica, „Size effects of corrosion rate in electrochemical synthesis of nanomaterials", PhD thesis in chemistry, speciality 144.02. Electrochemistry, Chisinau, 2023.

Thesis structure: The thesis is written in Romanian and comprises an introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, and bibliography. The work consists of 108 main text pages, 68 figures, 10 tables, 1 annexe and 193 references. The obtained results have been published in 15 scientific papers, including: 6 articles and 9 conferences abstracts.

Keywords: size effects in electrochemistry, corrosion potential, corrosion rate, oxygen depolarization corrosion.

The aim of the thesis: the study of the size effect of corrosion rate in obtaining copper nanowire arrays, using microelectrode corrosion research in pyrophosphate electrolyte and solutions simulating the corrosive environment; the investigation of the corrosion of nanocrystalline iron coatings with tungsten, obtained under „induced codeposition" conditions from the citrate electrolyte, and the macroscopic size effect of the corrosion rate of the Fe-W alloy.

Research objectives: obtaining a copper nanowire array within the pores of aluminium oxide membranes of varying sizes from the pyrophosphate electrolyte; exploring the dependency of corrosion rate on the electrode surface; investigating the impact of dissolved oxygen on the corrosion process of copper; examining the size effect of copper corrosion rate using microelectrodes as a representative example; obtaining Fe-W nanocrystalline coatings and exploring the dependency of the corrosion rate of the alloy to both the electrode surface and the electrolyte volume; unravelling the cause of the size effect of the corrosion rate observed in nanocrystalline Fe-W deposits.

Scientific novelty and originality: It has been demonstrated, using the example of the ensemble of copper nanowires and disc microelectrodes, that the corrosion rate is dependent on dimensions, attributed to the presence of diffusion limitations for any of the coupled stages of electrode processes, such as the anodic metal ionization or oxidant reduction. It has been shown that the corrosion rate of the nanocrystalline Fe-W alloy depends on both the electrode surface and the volumetric current density during its production. It has been determined that the macroscopic size effect of the corrosion rate in Fe-W alloys is due to the formation of an oxide film in the superficial layer of the coatings.

The results obtained that contribute to solving an important scientific problem: Establishing the dependency of the corrosion rate of the nanocrystalline Fe-W alloy on the electrode surface and the volumetric current density during its production led to identifying the macroscopic size effect on the corrosion rate of the alloy. This effect arises from the formation of an oxide film within the superficial layer of the coatings, acting as a decisive factor in directing laboratory research outcomes toward industrial technological advancements.

Theoretical significance: lies in revealing the presence of the size effect on the corrosion rate within the micron range of electrode dimensions. This size effect is attributed to diffusion limitations in the electrode processes. It was established that the primary determinant of the corrosion rate of Fe-W coatings is the surface on which the deposition occurs. Specifically, its influence on the corrosion rate has been named the macroscopic size effect on the corrosion rate.

Applicative value: macroscopic size effect on the corrosion rate of nanocrystalline Fe-W coatings is a significant factor in transitioning laboratory tests to industrial technology. The transfer of the electrodeposition process is achievable while maintaining a constant volumetric current density.

Implementation of the scientific results: several results from the thesis were used as teaching material in the 'Physicochemical Methods of Analysis' course within the Pharmacy program at the 'Nicolae Testemițanu' State University of Medicine and Pharmacy.

MÎRZAC VIORICA

EFECTE DIMENSIONALE ALE VITEZEI DE COROZIUNE ÎN OBȚINEREA ELECTROCHIMICĂ A NANOMATERIALELOR

144.02. ELECTROCHIMIE

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 29.11.2023	Formatul hârtiei 60x84 1/16
Hârtie ofset. Tipar ofset.	Tiraj 50 ex.
Coli de tipar.: 1,7.	Comanda nr. 338

Centrul Editorial-Poligrafic *Medicina*

bd. Ștefan cel Mare, 165, Chişinău, MD-2004