



MINISTERUL EDUCAȚIEI
Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București
Blvd. Splaiul Independenței, nr. 313, sector 6,
București



ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA ȘI INGINERIA
MATERIALELOR

REZUMAT

TEZĂ DE DOCTORAT

**Cercetări experimentale privind tratamentele de
suprafață prin oxidare în plasmă electrolică**

Conducător științific

Prof.univ.dr.habil. Adriana-Gabriela ȘCHIOPU

Drd. Ion PĂTRAȘCU

2024

CUPRINS

INTRODUCERE	5
1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND OXIDAREA ÎN PLASMA ELECTROLITICĂ.....	7
1.1 PRINCIPIILE OXIDĂRII ÎN PLASMĂ ELECTROLITICĂ - CINETICA DE REACȚIE	7
1.2 PARAMETRI DE PROCES ȘI INFLUENȚA ACESTORA ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRATURILOR	9
1.2.1 SUBSTRATUL	9
1.2.2 ELECTROLITUL.....	9
1.2.3 PARAMETRII DE LUCRU	10
1.3 CARACTERISTICILE ACOPERIRILOR PEO ȘI APLICAȚII FUNCȚIONALE	10
1.4 TEHNICI DE CARACTERIZARE A STRATURILOR OBȚINUTE PRIN PEO.....	12
1.5 STUDIU SCIENTOMETRIC PRIVIND PEO	13
2. METODOLOGIA CERCETĂRII	14
2.1 DIRECȚII DE CERCETARE	14
2.2 PLANIFICAREA ACTIVITĂȚII EXPERIMENTALE	14
3. PROIECTAREA ȘI CONSTRUCȚIA INSTALAȚIEI DE TRATAMENTE DE SUPRAFAȚĂ	16
3.1 PROIECTAREA CAD A INSTALAȚIEI PEO	16
3.2 CONSTRUCȚIA ȘI PUNEREA ÎN FUNCȚIUNE A INSTALAȚIEI.....	17
3.3 TRANSPUNEREA LA NIVEL INDUSTRIAL A INSTALAȚIEI EXPERIMENTALE PEO	18
4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA TIMPULUI DE PROCESARE PEO ASUPRA ALIAJULUI DE MG AZ63.....	21
4.1 CONDIȚII EXPERIMENTALE PEO	Error! Bookmark not defined.
4.2 ANALIZA MORFOLOGICĂ ȘI CHIMICĂ ELEMENTALĂ A SUPRAFEȚELOR PEO PRIN SEM-EDS	Error! Bookmark not defined.
4.3 ANALIZA POROZITĂȚII ȘI RUGOZITĂȚII SUPRAFEȚELOR PEO.....	Error! Bookmark not defined.
4.4 ANALIZA MORFO-STRUCTURALA ȘI CHIMICĂ ELEMENTALĂ ÎN SECȚIUNE A ACOPERIRILOR PEO	Error! Bookmark not defined.
4.5 CARACTERIZAREA MICROSTRUCTURALĂ A ACOPERIRILOR PEO PRIN DIFRAȚIE CU RADIAȚII X.....	Error! Bookmark not defined.
4.6 ANALIZA MICRO-DURITĂȚII ACOPERIRILOR PEO	Error! Bookmark not defined.

4.7 STUDIUL COMPORTAMENTULUI LA COROZIUNE A ACOPERIRILOR PEO	Error! Bookmark not defined.
4.8 CONCLUZII.....	Error! Bookmark not defined.
5. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA ELECTROLITULUI ÎN PEO A ALIAJULUI DE MG AZ63.....	24
5.1 CONDIȚII EXPERIMENTALE PEO.....	Error! Bookmark not defined.
5.2 ANALIZA MORFOLOGICĂ ȘI CHIMICĂ ELEMENTALĂ A SUPRAFETELOR PEO PRIN SEM-EDS	Error! Bookmark not defined.
5.3 ANALIZA POROZITĂȚII ȘI RUGOZITĂȚII SUPRAFETELOR PEO.....	Error! Bookmark not defined.
5.4 ANALIZA MORFO-STRUCTURALA ȘI CHIMICĂ ELEMENTALĂ ÎN SECȚIUNE A ACOPERIRILOR PEO	Error! Bookmark not defined.
5.5 CARACTERIZAREA MICROSTRUCTURALĂ A ACOPERIRILOR PEO PRIN DIFRAȚIE CU RADIAȚII X.....	Error! Bookmark not defined.
5.6 ANALIZA PROPRIETĂȚILOR TRIBOLOGICE AFERENTE ACOPERIRILOR PEO	Error! Bookmark not defined.
5.7 STUDIUL COMPORTAMENTULUI LA COROZIUNE A ACOPERIRILOR PEO	Error! Bookmark not defined.
5.8 CONCLUZII.....	Error! Bookmark not defined.
6. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE.....	27
6.1 CONCLUZII.....	27
6.2 APLICAȚII VIZATE ȘI PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE.....	28
Bibliografie.....	29
Listă cu lucrările științifice publicate	30
Listă cu abrevieri și simboluri.....	Error! Bookmark not defined.
Anexe	Error! Bookmark not defined.

MULȚUMIRI

Mulțumesc în mod deosebit conducătorului științific al acestei teze, doamnei Prof.univ.dr.habil. Adriana-Gabriela ȘCHIOPU, pentru coordonarea cercetărilor, pentru îndrumarea și susținerea oferite de-a lungul stagiului doctoral.

De asemenea, doresc să mulțumesc domnului Conf.univ.dr. Cătălin DUCU – Directorul Centrului Regional de Cercetare Dezvoltare pentru Materiale, Procese și Produse Inovatoare Destinate Industriei de Automobile (CRC&D-AUTO) din cadrul Universității Naționale de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București - CENTRUL UNIVERSITAR PITEȘTI, și colegilor dânsului din cadrul Laboratoarelor de Materiale Avansate, dl. Dr.fiz. CSII Sorin MOGA și dl. Dr.fiz. CSII Denis NEGREA, pentru sprijinul în utilizarea infrastructurii de cercetare din cadrul centrului și pentru mentoratul oferit de-a lungul stagiului.

Calde mulțumiri adresez grupului pentru procese elementare în plasmă și aplicații, din cadrul Institutului Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiațiilor (INFLPR), Măgurele, Județ Ilfov, colaboratorilor din cadrul Facultății de Științe și Ingineria Materialelor, din cadrul Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași și ELSSA Laboratory SRL din Pitești pentru colaborările pe care le-am avut în activitatea de cercetare și pentru sprijinul acordat în vederea publicării unor lucrări în reviste de specialitate.

Nu în ultimul rând, mulțumesc foarte mult colegilor de muncă din cadrul SC iP AUTOMATIC DESIGN SRL pentru sprijinul acordat în realizarea, punerea în funcțiune și testarea instalației experimentale de oxidare în plasmă electrolitică, fapt care a contribuit semnificativ la finalizarea cercetărilor prezentate în această teză.

INTRODUCERE

Magneziul și aliajele sale sunt utilizate în mod frecvent în inginerie deoarece acestea sunt ușoare și au proprietăți foarte bune: densitate redusă, raportul mare rezistență / greutate, durabilitate dimensională foarte bună și ecranare electromagnetică, prelucrabilitate bună și capacitate ridicată de amortizare [1-3]. Principalele aplicații ale magneziului și aliajelor sale se regăsesc în domeniile auto, aerospațial și comunicații [4]. Din păcate, un dezavantaj major al acestor materiale este rezistența scăzută la uzură în medii corozive [5-8], motiv pentru care este nevoie de un tratament de suprafață adecvat pentru a îmbunătăți rezistența la uzură și la coroziune a magneziului și a aliajelor sale.

Oxidarea în plasmă electrolitică (PEO) este un tratament de suprafață electrochimic asistat de plasmă care este utilizat pentru a converti suprafețele metalelor ușoare (de ex. Al, Mg și Ti) în straturi de oxid dure și bine aderente [9]. Procesul are loc la potențiale anodice ridicate (de obicei câteva sute de volți) care declanșează numeroase evenimente de micro-descărcare la interfața metal-electrolit, generând instantaneu condiții de presiune și temperaturi ridicate care alternează cu răcirea rapidă a materialului de către electrolitul din jur, afectând astfel semnificativ morfologia, compoziția fazelor și tensiunile acoperirii [10] și conducând la formarea fazelor de oxid la temperaturi ridicate, structuri ceramice fuzionate, pori și rețele de fisurare.

Pentru obținerea unor acoperiri PEO optime, se efectuează teste repetate variind factorii cheie și analizând/testând de fiecare dată calitatea acoperirilor până se optimizează procesul.

Scopul principal al cercetărilor prezentate în această teză a fost dezvoltarea unei instalații de oxidare în plasmă electrolitică (PEO) pentru magneziu și aliajele sale și obținerea de acoperiri compozite cu proprietăți superioare față de materialul de bază în ceea ce privește duritatea, uzura și rezistența la coroziune.

Modelul demonstrativ vizat a pornit de la formularea conceptului și aplicației tehnologice care a constat în planificarea și proiectarea instalației experimentale de oxidare în plasmă electrolitică pentru tratamente de suprafață și acoperiri; apoi s-a abordat demonstrarea funcționalității conceptului prin studii analitice și experimentale care au constat în construcția și testarea propriu-zisă a instalației experimentale PEO; și în cele din urmă s-a ajuns la validarea în condiții de laborator a sistemului prin (1) efectuarea de experimente prin PEO pe aliajul de magneziu AZ63 pentru a se obține acoperiri compozite avansate cu proprietăți superioare comparativ cu materialul de bază, (2) caracterizare chimică elementară, morfologică și microstructurală avansată a acoperirilor obținute prin PEO și (3) testarea acoperirilor PEO pentru demonstrarea proprietăților de duritate, rezistență la uzură și coroziune.

Teza de doctorat este structurată pe 6 capitole, după cum urmează:

➤ **Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor privind oxidarea în plasmă electrolitică**

În primul capitol sunt prezentate principiile oxidării în plasmă electrolitică (cinetica de reacție), parametri de proces și influența acestora asupra proprietăților straturilor PEO, caracteristicile acoperirilor și aplicații funcționale, tehnicile de caracterizare a straturilor obținute prin PEO, împreună cu studiul bibliografic și scientometric privind publicațiile aferente procesului de oxidare în plasmă electrolitică.

➤ **Capitolul 2. Metodologia cercetării**

În cel de-al doilea capitol sunt prezentate direcțiile de cercetare și planificarea activității experimentale, cu evidențierea obiectivelor, a etapelor și a metodelor de cercetare.

➤ **Capitolul 3. Proiectarea și construcția instalației de tratamente de suprafață**

În cel de-al treilea capitol sunt prezentate: proiectarea asistată de computer (CAD) a unei instalații PEO la nivel de laborator, construcția și punerea în funcțiune a instalației precum și stabilirea parametrilor de proces. Tot în acest capitol este prezentată transpunerea tehnologiei și a instalației PEO de la nivel de laborator la nivel industrial.

➤ **Capitolul 4. Cercetări experimentale privind influența timpului de procesare PEO asupra aliajului de Mg, AZ63**

În capitolul 4 sunt prezentate rezultatele experimentale privind investigarea acoperirilor PEO obținute în soluție apoasă de aluminat de sodiu (10 g/l NaAlO_2) pentru timpi de procesare de 5, 10 și respectiv 20 minute.

➤ **Capitolul 5. Cercetări experimentale privind influența electrolitului în PEO a aliajului de Mg, AZ63**

În capitolul 5 sunt prezentate rezultatele experimentale privind investigarea acoperirilor PEO obținute în 3 electroliti pe baza de fosfat de sodiu (Na_3PO_4) și aluminat de sodiu (NaAlO_2), având compoziții chimice diferite de aluminat de sodiu (15g/l, 20g/l și 25g/l NaAlO_2), pentru un timp de procesare constant, de 10 minute.

➤ **Capitolul 6. Concluzii și contribuții personale**

În capitolul 6 sunt prezentate sintetic rezultatele cercetărilor experimentale privind oxidarea în plasmă electrolitică pe aliaje de Mg, cu evidențierea contribuțiilor originale.

După capitolul 6 de concluzii și contribuții personale, structura tezei se încheie cu secțiunile de Bibliografie, Listă cu lucrările științifice publicate, Listă cu abrevieri și simboluri, iar la final sunt inserate Anexele aferente cercetărilor efectuate.

1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND OXIDAREA ÎN PLASMA ELECTROLITICĂ

1.1 PRINCIPIILE OXIDĂRII ÎN PLASMĂ ELECTROLITICĂ - CINETICA DE REACȚIE

Oxidarea în plasmă electrolitică (PEO) este o metodă electrochimică folosită pentru obținerea de straturi ceramice și de oxizi ceramici cu proprietăți foarte bune privind rezistența la uzură termică și coroziune, proprietăți dielectrice, izolare termică sau aderență la interfață. PEO este, de fapt, un proces de acoperire prin conversie pentru îmbunătățirea suprafeței ce poate fi aplicat mai multor tipuri de materiale metalice, care tind să pasivizeze în anumite soluții de electroliți apoși. Pe lângă denumirea de oxidare în plasmă electrolitică (PEO), în literatura de specialitate se mai folosesc și termenii de oxidare în micro-arc (MAO - *micro-arc oxidation*), depunere anodică prin scânteie (ASD - *anodic spark deposition*), oxidare chimică a plasmei (PCO - *plasma chemical oxidation*) sau oxidare anodică prin descărcare în scânteie (ANOF - *anodic oxidation by spark discharge*) [11].

Principiul oxidării în plasmă electrolitică se bazează pe descărcări electrice generate de un câmp electric puternic într-un sistem format din substrat, stratul de oxid pasivator format, o zonă de descărcare în gaz, plasmă și electrolit. Aceste elemente determină în mod specific morfologia, precum și compoziția acoperirilor produse. Descărcările electrice generează bule de plasmă, în care, sub polarizare anodică, materialul superficial al substratului este transformat într-un compus, format din materialul de bază în sine (inclusiv elementele de aliere), oxigen și componentele electrolitului.

Frank Simchen et al. [11] oferă o prezentare generală asupra reacțiilor chimice care au loc în timpul creșterii stratului de oxid sau hidroxid, prezentare sintetizată în tabelul 1.1.

Tabel 1.1. Reacții chimice generalizate care au loc în timpul formării stratului de oxid sau hidroxid.

	Reacția	Descriere	Localizare
H ₂ O	↔ 2H ⁺ + O ²⁻	disocierea apei	-
Me	→ Me ⁿ⁺ + ne ⁻		
xMe ⁿ⁺ + yO ²⁻	→ Me _x O _y	oxidarea / hidratarea metalelor	anod
xMe ⁿ⁺ + y(OH) ⁻	→ Me _x (OH) _y		
nH ⁺ + ne ⁻	→ 0.5nH ₂	evoluția hidrogenului	catod
xMe + yH ₂ O	→ Me _x O _y + yH ₂	reacția generală	-

T.W. Clyne et al. [12] (figura 1.1) sintetizează foarte sugestiv evoluția ciclică a cineticii de reacție care generează fenomenul de oxidare în plasmă electrolytică pentru un singur por în următorii pași:

- Inițierea descărcării prin străpungere dielectrică;
- Fluxul de curent se propagă prin plasma în expansiune și se eliberează căldură;
- Se formează oxidul în plasmă, bula de vapori crește, intensitatea curentului scade, plasma se răcește;
- Curentul se sistează, plasma colapsează și bula se micșorează odată cu condensarea vaporilor, încălzind electrolitul;
- Porul se reumple cu electrolit, după care ciclul se reia.

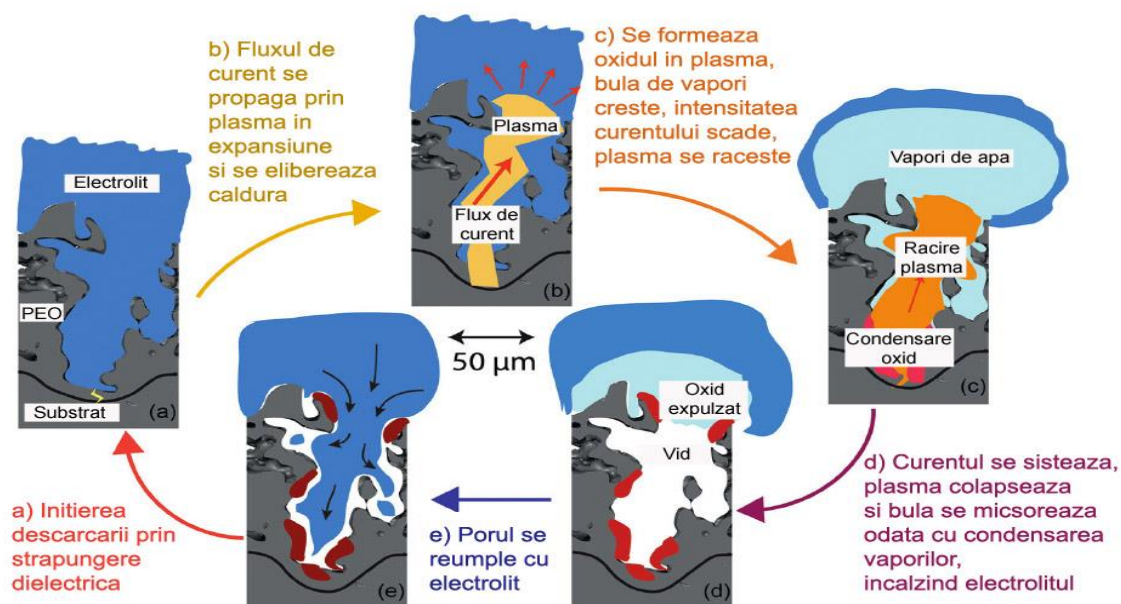


Figura 1.1. Evoluția cineticii de reacție care conduce la PEO explicitată pentru un singur por. (figură adaptată din [12])

Frank Simchen et al. [11] ilustrează cel mai bine evoluția descărcărilor pe o probă de aliaj de magneziu AZ31 în timpul procesului PEO într-o soluție alcalină de silicat (figura 1.2). Punctele luminoase reprezintă zonele de descărcare iar luminozitatea acestora sunt o măsură a intensității fenomenului de descărcare. După cum se poate observa din figura 1.2, de-a lungul procesului PEO, deși numărul descărcărilor scade, acestea cresc în intensitate.

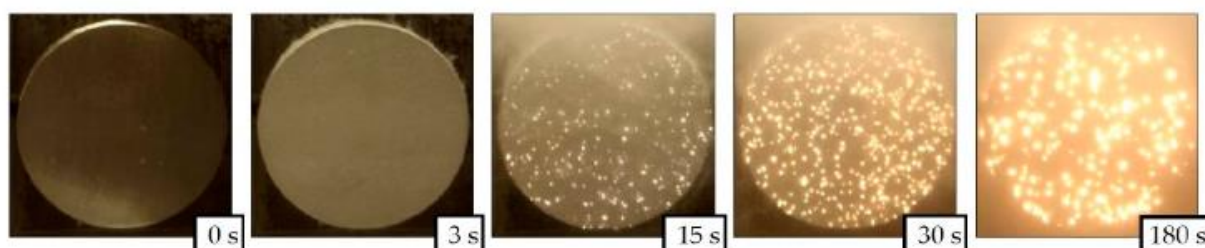


Figura 1.2. Evoluția distribuției și intensității descărcării în raport cu timpul procesului PEO pentru un aliaj de magneziu AZ31 într-un electrolit de silicat alcalin [11].

În cele ce urmează, sunt discutate diferitele dependențe ale procesului PEO, în primul rând în funcție de compoziția substratului, electrolitul utilizat, regimul electric aplicat, precum și modul de interacțiune al acestora, cu implicații directe asupra proprietăților proiectate pentru a satisface aplicații concrete.

Schema logică a procesului PEO este cel mai bine reprezentată de Frank Simchen et al. [11] (figura 1.3) și prezintă schematic etapele procesului oxidării în plasmă electrochimică și dependențele caracteristicilor acoperirilor produsului finit de parametrii de proces PEO.

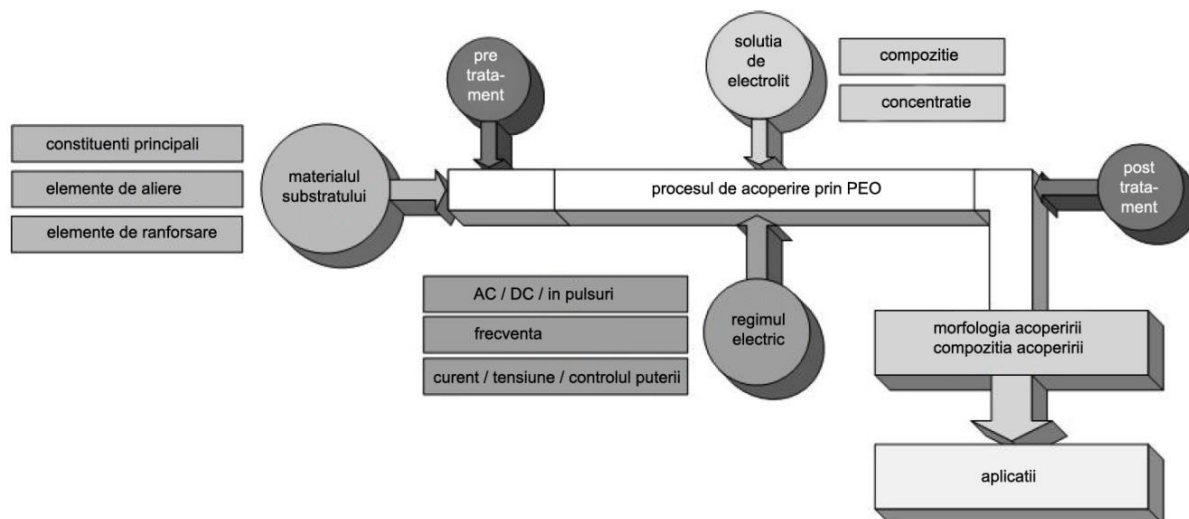


Figura 1.3. Reprezentare schematică a procesului PEO și dependența acestuia de materialul substratului, parametrii de proces și aplicațiile vizate. (figură adaptată din [11])

1.2 PARAMETRI DE PROCES ȘI INFLUENȚA ACESTORA ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRATURILOR

SUBSTRATUL

Oxidarea în plasmă electrochimică în electroliți apoși cu concentrație scăzută este de fapt un proces de acoperire prin conversie. Prin urmare, natura oxidului depinde puternic de compoziția substratului. Ionii metalici care participă la reacțiile electrochimice în timpul procesului PEO (Tabelul 1.1) sunt determinați, în principiu, de materialul de bază. În general, oxizii metalului substratului sunt principalii constituenți ai acoperirilor. Conversia substratului include în mod natural elemente de aliere și precipitate metalice, precum și faze de ranforsare în cazul compozitelor cu matrice metalică.

ELECTROLITUL

Soluțiile de electrolit sunt clasificate în funcție de comportamentul lor de pasivare sau dizolvare față de substrat.

În ceea ce privește încorporarea compușilor străini în stratul de oxid, electroliții sunt clasificați după cum urmează [9]:

- (1) electroliți care conduc doar la încorporarea oxigenului,
- (2) electroliți care conduc la încorporarea compușilor străini de către anioni,
- (3) electroliți care conduc la încorporarea compușilor străini de către cationi și
- (4) electroliți care conțin particule macroscopice, care sunt încorporate în stratul de oxid prin procese cataforetice.

Sărurile obișnuite folosite pentru oxidarea în plasmă electrolitică în medii alcaline pentru aluminiu, magneziu, titan și aliajele acestora sunt, printre altele, silicați, fosfați, aluminați, fluoruri, borați și stanați (săruri ale acidului stanic).

Conform celor prezentate de Gh. Barati Darband et al. [13], pentru oxidarea în plasmă electrolitică a magneziului și a aliajelor sale sunt indicați în special electroliții alcalini, deoarece mediile acide conduc la dizolvarea anodului.

PARAMETRII DE LUCRU

Frank Simchen et al. [11] precizează faptul că regimul electric în timpul PEO poate fi determinat de parametrii de control (densitatea curentului sau tensiunea celulei), tipul parametrului curent / tensiune (continuu, alternativ sau în pulsuri) și definiția regimului (frecvență, pauze, limite, factor de umplere etc.). La acestea se mai poate adăuga ca parametru de lucru și durata procesului sau timpul de oxidare în plasmă electrolitică.

În general, interacțiunile combinației substrat/electrolit cu regimul electric sunt complexe și încă fac obiectul a numeroase cercetări. Deoarece, spre deosebire de alte metode de tratare a suprafeței electrolitice, PEO are ca rezultat formarea de straturi ohmice cu rezistență ridicată, acestea afectează (mai ales în cazul regimurilor controlate de curent), măsura în care pulsul electric predefinit este mapat/proiectat corect în setarea experimentală.

1.3 CARACTERISTICILE ACOPERIRILOR PEO ȘI APLICAȚII FUNCȚIONALE

Oxidarea în plasmă electrolitică permite obținerea de suprafețe/acoperiri funcționale, care sunt superioare substratului în ceea ce privește caracteristicile lor mecanice (duritate, rezistență la uzură, aderență la substraturi metalice), protecția termică și rezistența la coroziune.

Studiind morfologia și proprietățile straturilor PEO pe aliaje de aluminiu (AlMgSi1), produse într-un electrolit de silicat alcalin utilizând un curent bipolar-pulsat dreptunghiular, M. Sieber et al. [14] identifică o structură generală a acoperirilor (figura 1.4) formată din stratul barieră amorf, stratul de lucru care se caracterizează prin numeroase microfisuri și mici defecte, precum și stratul tehnologic brut și mai puțin compact din partea superioară a acoperirilor care prezintă numeroși pori (deschiși și închiși).

Odată cu creșterea succesivă a adâncimii de pătrundere în secțiune, numărul defectelor este redus substanțial, tocmai de aceea, pentru a optimiza straturile PEO pentru aplicații tribologice, stratul tehnologic este uneori îndepărtat printr-o etapă suplimentară de polizare superficială.

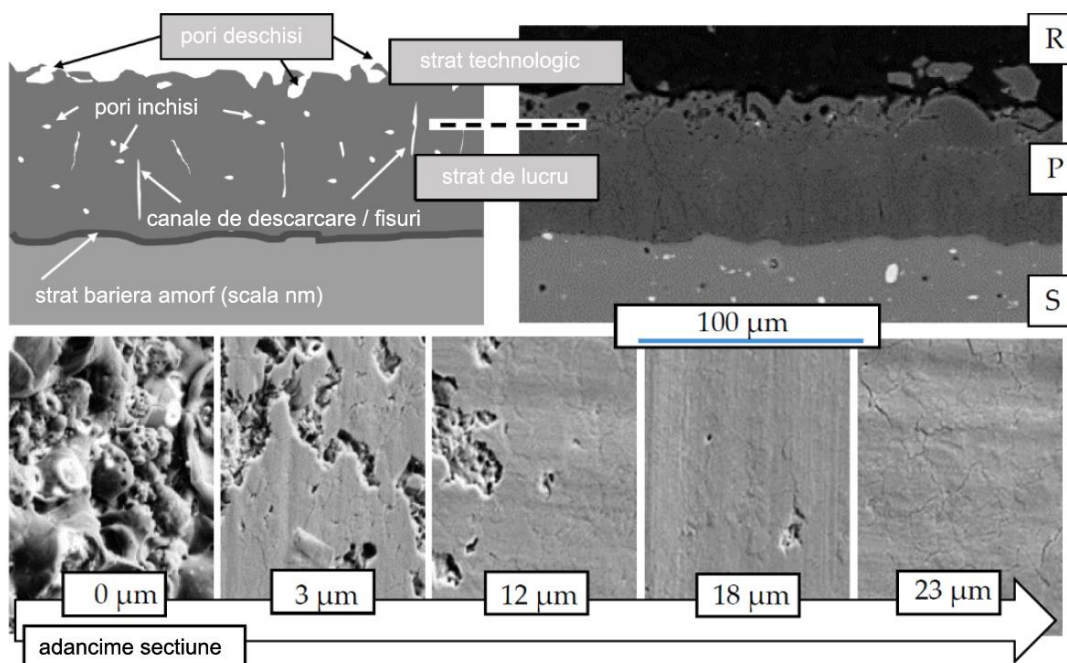


Figura 1.4. Morfologia unui strat PEO produs pe aliajul AlMgSi1, reprezentarea schematică și micrograțiile unei secțiuni transversale (R - Rășină de înglobare, P – acoperire PEO, S - Substrat), vedere în suprafață a filmului, precum și mai multe vederi în secțiune la diferite adâncimi de pătrundere, care arată o creștere a compactității structurii straturilor. (figură adaptată din [14])

Acoperirile PEO pe materiale de magneziu și titan prezintă o stabilitate mecanică mai mică decât cele produse pe aliajele de aluminiu deoarece fazele de oxid obținute prin conversia substratului precum MgO cubic sau TiO₂ rutil și anatas (modificări tetragonale ale TiO₂) au o duritate mai mică decât oxidului de aluminiu. Din acest motiv, pentru tratarea PEO a acestor materiale, sunt adesea folosite medii de proces foarte concentrate, pentru a schimba compoziția de fază a straturilor produse în favoarea compușilor mai rezistenți prin încorporarea concentrată a componentelor electrolitice. Mai mult, subprocesele din timpul formării stratului conduc la acoperiri PEO pe aliajele de Mg și Ti cu o structură mult mai puțin compactă decât cea obținută pentru materialele din Al.

Frank Simchen et al. [11] sintetizează în review-ul din 2020 principalele contribuții în domeniul PEO, clasificându-le în funcție de aplicație și materialul folosit ca substrat (tabelul 1.2).

Tabel 1.2. Aplicații și exemple de tratamente PEO aplicate pe diferite materiale [11].

Aplicația/proprietatea proiectată	Materialul de bază/substratul
Protecție împotriva coroziunii și uzurii	Al, Mg, Ti, Zn, alamă, Fe / Oțel, Nb, Be, Ta, materiale tip c-grafit
Ajustarea comportamentului la radiații, emisie termică îmbunătățită, absorbanță redusă	Ti, Mg
Scop decorativ (prin colorare)	Al, Mg
Îmbunătățirea izolației termice	Al
Domeniul medical, formarea hidroxiapatitei (HA) pentru a îmbunătăți bioactivitatea	Zr, Ta, Ti
Contribuții în fenomenul de fotoluminescență	Hf
Contribuții în fenomenul de activitate catalitică	Fe

1.4 TEHNICI DE CARACTERIZARE A STRATURILOR OBTINUTE PRIN PEO

Cele mai frecvent utilizate tehnici de caracterizare pentru evaluarea calității și proprietăților straturilor obținute prin PEO sunt:

1. Microscopia electronică de scanare sau baleiaj (SEM) este folosită pentru a examina morfologia și topografia suprafeței. Analiza SEM este adesea combinată cu analiza elementară prin spectrometrie dispersivă în energie (EDS) pentru a determina compoziția chimică a straturilor folosind diverse moduri de scanare (point-scan, line-scan sau mapping).

2. Difrakția cu radiații X (XRD) este utilizată pentru a identifica și cuantifica fazele cristaline prezentate în stratul oxidic.

3. Spectroscopia fotoelectronică cu radiații X (XPS) permite analiza stării chimice și a compoziției elementare a suprafeței stratului.

4. Microscopia de forță atomică (AFM) oferă imagini tridimensionale ale suprafeței, permițând măsurarea directă a rugozității suprafeței și a caracteristicilor topografice la nivel nanometric.

5. Testele de duritate și aderență măsoară rezistența mecanică a stratului oxidic.

6. Testele de coroziune.

7. Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) este o tehnică folosită pentru măsurarea rezistenței la coroziune a straturilor oxidice, oferind informații despre comportamentul electrochimic al sistemului metal-strat-lichid.

Aceste tehnici de caracterizare sunt esențiale pentru dezvoltarea și optimizarea proceselor de oxidare în plasma electrolitică, permițând cercetătorilor și inginerilor să ajusteze proprietățile straturilor în funcție de cerințele specifice ale aplicațiilor.

1.5 STUDIU SCIENTOMETRIC PRIVIND PEO

Conform bazei de date Web of Science - Core Collection [15], evoluția publicațiilor și citărilor pe tema oxidării în plasmă electrolytică a crescut fulminant în ultimii 2 ani, numărul de publicații depășind 400 de articole, proceeding-uri și review-uri pe an, ceea ce denotă un interes tot mai mare pentru acest subiect.

Studiul scientometric arată o creștere semnificativă a numărului de publicații pe an, începând din anii 2000, cu un vârf notabil în ultimii 5 ani ceea ce denotă faptul că oxidarea în plasma electrolytică rămâne un subiect de cercetare vibrant și în expansiune. Pe măsură ce tehnologia maturizează, este de așteptat ca cercetarea să se orienteze către optimizarea proceselor și explorarea de noi aplicații.

Abordarea oxidării în plasmă electrolytică a magneziului sau a aliajelor de magneziu a început mult mai târziu, în 2002, dar și aceasta a crescut și continuă să crească până în prezent.

Topul țărilor care sunt interesate de procesul oxidării în plasmă electrolytică în funcție de numărul de publicații pe tema PEO include: Republica Populară Chineză (754 publicații reprezentând 42.455% din total), Coreea de Sud (181 publicații reprezentând 10.191% din total) și Iran (176 publicații reprezentând 9.910% din total).

La nivelul național, conform bazei de date Web of Science - Core Collection [15], începând din 2011 până în momentul de față (09.04.2024), avem un număr total de 26 de publicații pe tema PEO cu autori afiliați la instituții din România. Tot la nivelul național dar pe tema oxidării în plasmă electrolytică a magneziului sau a aliajelor de magneziu, conform bazei de date Web of Science - Core Collection [15], începând din 2018, când există prima evidență în baza de date, până în momentul de față (09.04.2024), avem un număr total de doar 3 publicații cu autori afiliați la instituții din România iar un articol din cele 3 face parte din cercetările acestei teze, ceea ce denotă inițiativă și originalitatea temei abordate, cel puțin la nivel național.

2. METODOLOGIA CERCETĂRII

2.1 DIRECȚII DE CERCETARE

Direcțiile principale de cercetare constau în construcția unei instalații de oxidare în plasmă electrolitică (PEO) pentru magneziu și aliajele sale și obținerea de acoperiri compozite pe aliajul de magneziu AZ63 (6%Al, 3%Zn), cu proprietăți superioare față de materialul de bază în ceea ce privește duritatea, rezistența la uzură și rezistența la coroziune.

Alegerea aliajului de magneziu AZ63 s-a făcut datorită faptului că acest aliaj prezintă interes în aplicațiile industriale, este ușor de achiziționat și, așa cum reiese din capitolul anterior, nu există cercetări experimentale la nivel național privind îmbunătățirea proprietăților de suprafață prin oxidare în plasmă electrolitică pe AZ63.

Justificarea alegerii temei de cercetare constă în faptul că oxidarea în plasmă electrolitică este o metodă eficientă și ecologică de obținere a unor acoperiri protectoare cu proprietăți superioare materialului de bază sau chiar comparativ cu cele obținute prin alte tehnici. PEO este o tehnică versatilă și poate fi ușor particularizată pentru a se plia pe aplicații reale cerute pe piață în momentul de față. PEO este o tehnică în continuă dezvoltare, departe de a-și atinge pragul de saturație.

Gradul de noutate îl reprezintă faptul că, prin PEO, se pot obține acoperiri protective noi pe aliaje ușoare pe bază de Mg, cu proprietăți superioare filmelor obținute prin alte tehnici, în ceea ce privește compactitatea stratului PEO, gradul de acoperire al suprafeței substratului, duritatea și aderența stratului PEO, rezistența la coroziune și uzură, etc. Aplicabilitatea tehnicii PEO este vastă și cuprinde piese și ansamble din domenii precum: inginerie auto și aero-spațială (cilindrii/pistoane, valve, rotoare sau turbine), fabricație (unelte pentru tăiere, strunjire, frezare sau ascuțire), sport (părți componente sau cadre de bicicletă), medicină (buffere pentru implanturi – ex. HA pe Ti) etc.

2.2 PLANIFICAREA ACTIVITĂȚII EXPERIMENTALE

Planul experimental vizat include următoarele activități:

- A1. Proiectarea unei instalații PEO pilot pentru tratamentul de suprafață a aliajelor de Mg;
- A2. Construcția și punerea în funcțiune a instalației PEO;
- A3. Efectuarea de teste PEO pe eșantioane reprezentative;
- A4. Caracterizarea morfo-structurală a acoperirilor obținute (OM, SEM-EDS, XRD); Această etapă cuprinde și studiul comportamentului la coroziune, testele tribologice și de duritate a mostrelor obținute prin PEO;
- A5. Optimizarea parametrilor de proces;

A6. Validarea cercetărilor experimentale;

A7. Diseminarea rezultatelor; Rezultatele obținute sunt diseminate pe parcursul activităților de cercetare experimentală prin publicarea de articole științifice în jurnale de prestigiu.

Diagrama Gantt a activităților experimentale proiectate este prezentată în figura 2.1.

Activitatea proiectată	Anul I de studii doctorale	Anul II de studii doctorale	Anul III de studii doctorale	Perioada de prelungire
A1. Proiectare instalație PEO				
A2. Construcție și punere în funcțiune a instalației				
A3. Efectuarea de teste PEO pe eșantioane reprezentative				
A4. Caracterizarea și testarea acoperirilor obținute				
A5. Optimizarea parametrilor de proces				
A6. Validarea cercetărilor experimentale				
A7. Diseminarea rezultatelor				

Figura 2.1. Diagrama Gantt a activităților experimentale

Procedura experimentală de caracterizare și testare a acoperirilor obținute a cuprins:

- 1. Pregătirea probelor**
- 2. Metalografia**
- 3. Microscopia electronică**
- 5. Analiza microstructurală prin difracție cu radiații X**
- 6. Testele tribologice și de duritate**
- 7. Studiul comportamentului la coroziune**

Pentru studiul caracteristicilor chimice, fizico-structurale și mecanice ale acoperirilor PEO au fost folosite o serie de tehnici moderne și complementare, grupate pe următoarele tipuri de analize:

- 1. Analiza dimensiunii de film, morfologia, porozitatea și rugozitatea suprafețelor;**
- 2. Compoziție chimică elementală și analiză microstructurală;**
- 3. Teste tribologice și de duritate;**
- 4. Studiul comportamentului la coroziune.**

3. PROIECTAREA ȘI CONSTRUCȚIA INSTALAȚIEI DE TRATAMENTE DE SUPRAFAȚĂ

3.1 PROIECTAREA CAD A INSTALAȚIEI PEO

Proiectarea CAD a instalației PEO s-a efectuat folosind softul Surface-EDGE. Conform proiectului, instalația prezentată în figura 3.1 are următoarea componență generală:

- (1) - cadru metalic mobil;
- (2) - cuvă electrolit (D=300 mm; H=350 mm);
- (3) - unitate de răcire a electrolitului (*chiller*) pentru a-l menține la temperatură constantă;
- (4) - sistem de recirculare a electrolitului pentru omogenizarea acestuia și pentru a-l menține la temperatură constantă;
- (5) - sistem manipulare probă pentru a introduce și a scoate proba din electrolit;
- (6) - sursă de tensiune MARIS GX 150/1000;
- (7) - generator bipolar de curent RD400;
- (8) - panou de comandă;
- (9) - senzor de temperatură pentru monitorizarea temperaturii electrolitului din cuvă.

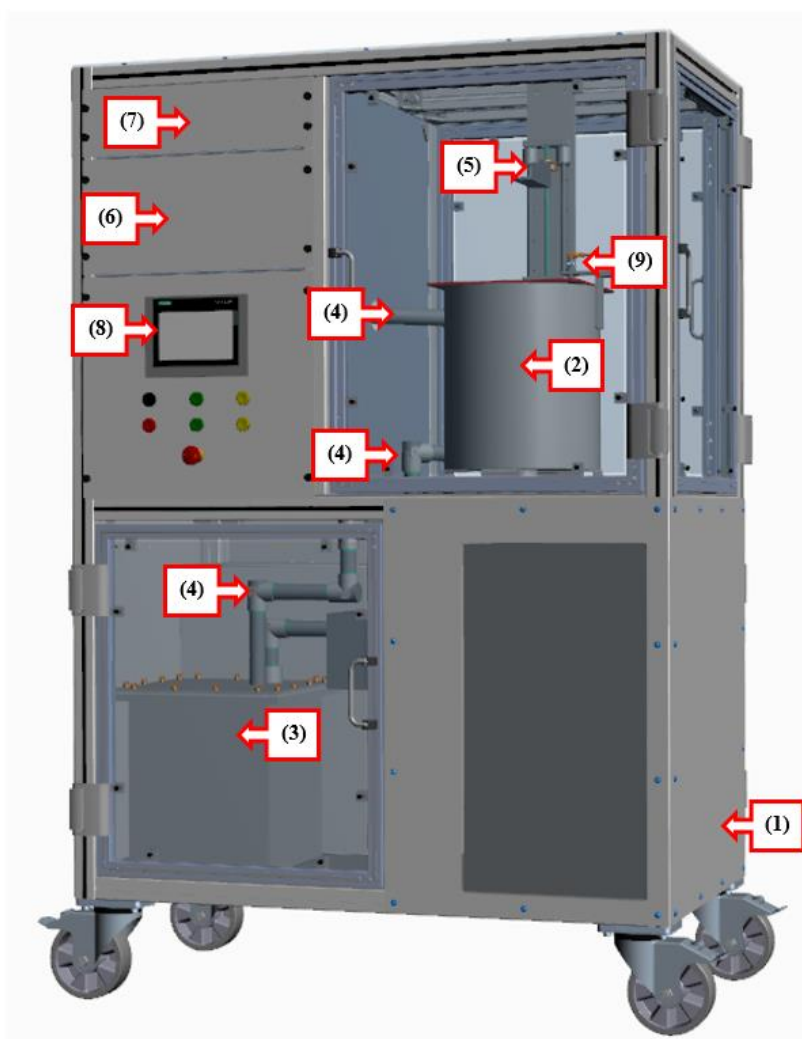


Figura 3.1. Proiectare CAD instalație PEO – vedere laterală

3.2 CONSTRUCȚIA ȘI PUNEREA ÎN FUNCȚIUNE A INSTALAȚIEI

Instalația de oxidare în plasmă electrolitică construită (figura 3.2) are următoarele caracteristici:

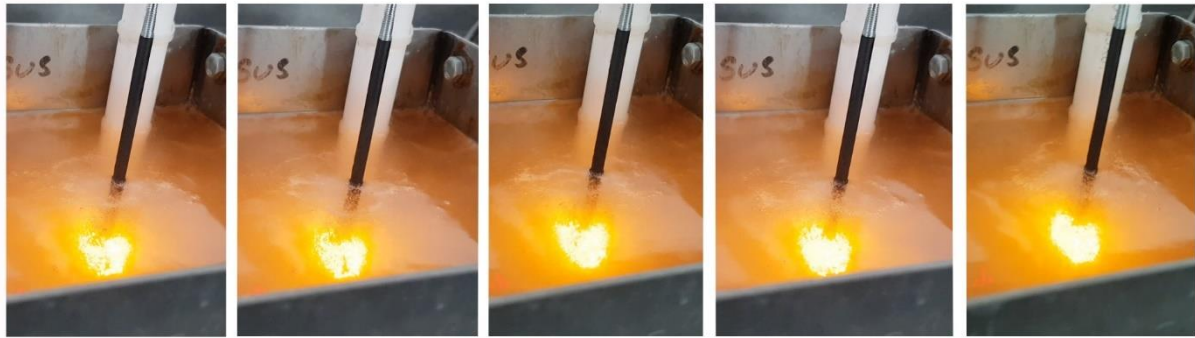
- Dimensiuni de gabarit: 1202x745x1845 mm;
- Sursă de tensiune MARIS GX 150/1000 (P:15kW, U:1000V, I:30A)
- Generator bipolar de curent RD400 care poate genera tensiune 0 - 1000V DC sau pulsată, curent 0 – 37.5 A, DC sau 0 – 200 A pe puls, cu o putere 0 – 30 kW DC și o frecvență în intervalul 0,5Hz - 75kHz;
- Tensiune de alimentare: 380V;
- Dimensiuni cuva: D=300 mm; H=350 mm,
- Volum total ~ 25 litri; volum utilizare ~ 20 litri;
- Dimensiuni maxime piesă: D=100 mm; înălțime 100 mm.



Figura 3.2. Imagini ansamblu - Instalația de oxidare în plasmă electrolitică construită

Punerea în funcțiune și testarea instalației se efectuează folosind mostre de aliaj de magneziu AZ63, într-un electrolit de aluminat de sodiu (NaAlO_2), la un curent constant de 2A.

S-au efectuat 3 teste PEO la timpi de procesare diferiți, de 5, 10 și 20 min. Procesul de oxidare în plasmă electrolitică a decurs normal, iar pe suprafața aliajului de magneziu s-a obținut acoperiri ceramice poroase de culoare albă (figura 3.3).



a.



b.



c.

Figura 3.3. Teste preliminare: a) procesul PEO într-un electrolit de NaAlO_2 la un curent constant de 2A și un timp de procesare PEO de 10 min., b) aliajul de magneziu AZ63 brut, c) acoperire ceramică obținută prin PEO pe aliajul de magneziu AZ63

Analizele prin difracție de radiații X efectuate pe proba brută de aliaj de Mg, AZ63, și pe cele 3 probe obținute prin PEO la timpi diferiți de procesare PEO, au confirmat depunerea straturilor ceramice constituite în principal din fazele MgAl_2O_4 și MgO . Rezultatele detaliate sunt prezentate în capitolul 4 din această teză și sunt diseminate în articolul ISI intitulat “*The Influence of Processing Time on Morphology, Structure and Functional Properties of PEO Coatings on AZ63 Magnesium Alloy*”[16].

3.3 TRANSPUNEREA LA NIVEL INDUSTRIAL A INSTALAȚIEI EXPERIMENTALE PEO

Având în vedere faptul că s-a reușit construcția și testarea cu succes a instalației PEO la nivel de laborator, s-a decis trecerea la următorul nivel tehnologic prin transpunerea tehnologiei și a instalației PEO la nivel industrial. Pentru aceasta s-a achiziționat o sursă de curent de la firma Plasma Technology (figura 3.4).

Instalația analizată cuprinde o cuvă de procesare, o cuvă de răcire, o serpentină de răcire, și o sursă de curent și impulsuri. Cuvă de procesare are o capacitate totală de 25 litri, dintre care 20 litri sunt efectiv utilizabili. Recircularea permanentă a lichidului electrolic este asigurată de o pompă de transvazare, care menține rezistența în mediul electrolic. Acest proces de recirculare continuă are două obiective esențiale: în primul rând, răcirea lichidului electrolic, și în al doilea rând, omogenizarea constantă a acestuia. Materialul utilizat pentru fabricarea cuvei este oțelul inoxidabil de tip 316L, având o grosime de 3 mm. Această alegere a fost făcută pentru a garanta obținerea unei structuri rezistente și durabile, care să asigure o durată lungă de utilizare.



Figura 3.4. Imagini ansamblu - sursă de curent Plasma Technology pentru instalație PEO industrială

Pentru a face față noii configurații industriale, s-a efectuat re-proiectarea și construcția cuvei electrolice și a sistemului de răcire și recirculare a electrolicului (figura 3.5).



Figura 3.5. Proiectare CAD și construcție - cuvă cu sistem de răcire și recirculare a electrolitului

Punerea în funcțiune și testarea instalației se efectuează folosind mostre de aliaj de magneziu ZE41 (3.5–5% Zn, 0.4–1% Zr, 0.8–1.7% elemente din grupa pământurilor rare), într-un electrolit mixt de 10 g/l Na_2SiO_3 (furnizor – *Sigma Aldrich*), 6 g/l Na_3PO_4 (furnizor – *Thermo Scientific*) și 2 g/l NaOH (furnizor – *Emsure*), în regim unipolar, la o frecvență de 600 Hz și un curent constant de 3 A pentru o durată a procesului de 5 minute (figura 3.6).

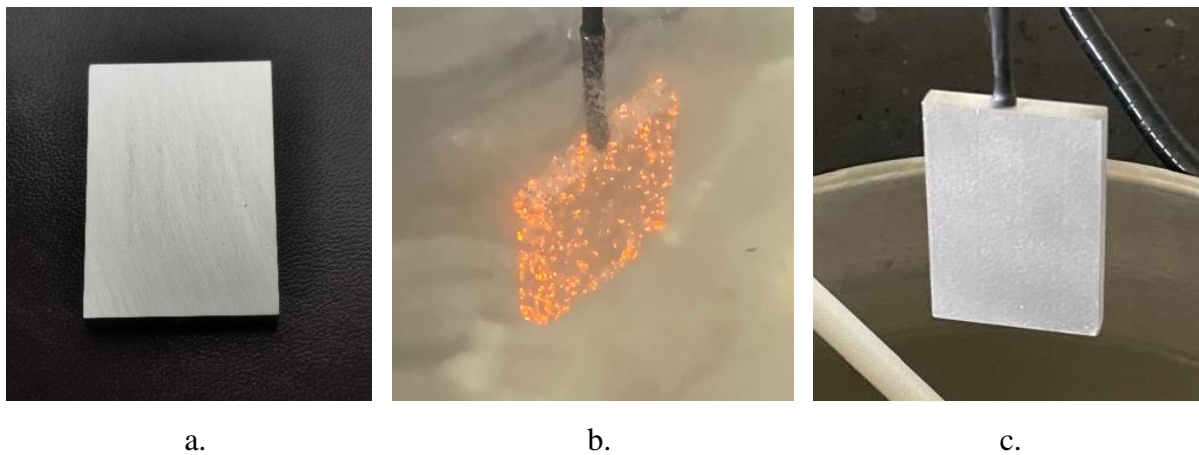


Figura 3.6. Reprezentare a) aliaj ZE41 brut, b) proces PEO pe aliaj de Mg ZE41 și c) acoperire PEO pe aliaj de Mg ZE41

Analizele prin difracție cu radiații X au indicat obținerea unor acoperiri având compuși pe bază de silicați de Mg (Mg_2SiO_4) ca faze majoritare.

4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA TIMPULUI DE PROCESARE PEO ASUPRA ALIAJULUI DE MG AZ63

Cercetările experimentale au constat în investigarea influenței timpului de procesare PEO asupra compoziției, structurii și proprietăților protectoare ale acoperirilor PEO asupra aliajului AZ63 Mg format în electrolit de aluminat.

Probele de aliaj de Mg, AZ63, au fost tăiate sub formă de disc cu un diametru de 20 mm și o grosime de 4 mm. Fiecare disc astfel obținut a fost prevăzut cu o gaură filetată cu diametrul de 2 mm pentru a asigura contactul electric printr-o tijă de oțel 316L. Probele au fost polizate cu diferite granulații (până la 2000) și apoi curățate ultrasonor în acetonă. Suprafața totală probă supusă procesului PEO a fost de aproximativ $8,76 \text{ cm}^2$ [16].

Procesul PEO a constat în utilizarea unui curent continuu de 2A, în regim pozitiv pulsant, în mod galvanostatic (intensitatea curentului constantă). Astfel, densitatea de curent aplicată eșantioanelor de aliaj de magneziu a fost de $2A/8,76 \text{ cm}^2=0,23 \text{ A/cm}^2$.

Condiții experimentale obținere probe:

- Electrolit: 10 g/l NaAlO₂ (furnizor - Sigma-Aldrich, Merck Group, Germania) fără alți aditivi;
- curent 2A-ct;
- pH electrolit 12,3;
- conductibilitatea electrică $k=11.5 \text{ mS/cm}$;
- timp de procesare PEO: 5 min pentru S1, 10 min pentru S2 și 20 min pentru S3.

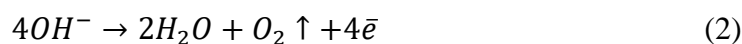
Oxidarea în plasmă electrochimică a Mg și aliajelor sale în electrolit pe bază de aluminat de sodiu, este guvernată de următoarele reacții electrochimice de la interfețele metal/oxid și oxid/electrolit [17]:

Interfața metal oxid

- Disoluția anodică a magneziului

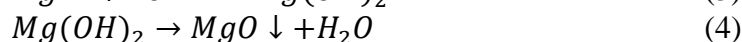
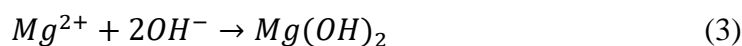


- Reacția de evoluție a oxigenului

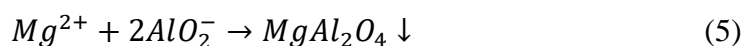


Interfața oxid/electrolit

Cationul liber de Mg (ec. 1) se combina cu anionii din electrolit conform ecuațiilor:



și



Dependența de timp a caracteristicilor morfo-structurale investigate prin analiza SEM-EDS și XRD a arătat că:

- Acoperirile PEO formate pe aliaj de magneziu AZ63, în electrolit NaAlO_2 fără aditivi, au fost compuse în principal din Mg, Al și O (figura 4.1);

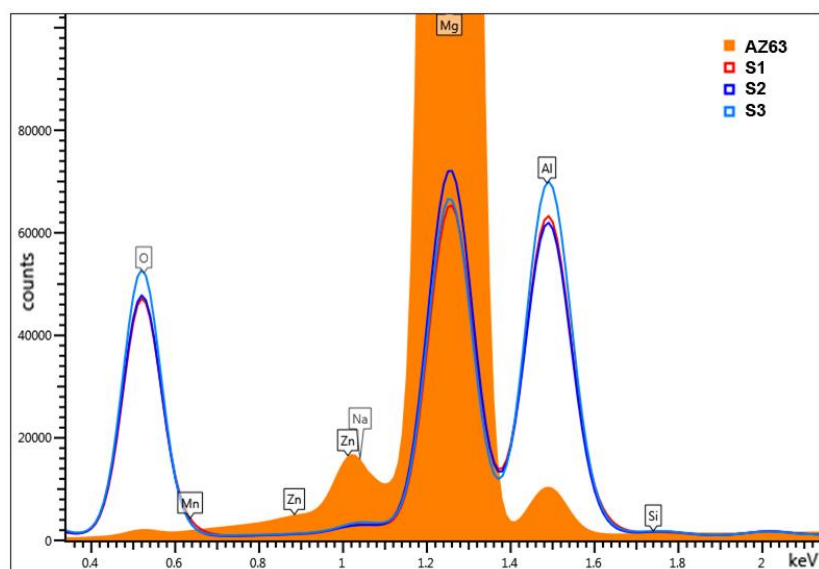


Figura 4.1 Spectrele EDS suprapuse pentru aliajul brut de magneziu AZ63 și cele 3 probe PEO

- Deși acoperirile PEO au structuri de suprafață caracteristice similare (figura 4.2), s-a observat o scădere a porozității aparente relative și o creștere a rugozității suprafețelor odată cu creșterea timpului de prelucrare (tabelul 4.1);

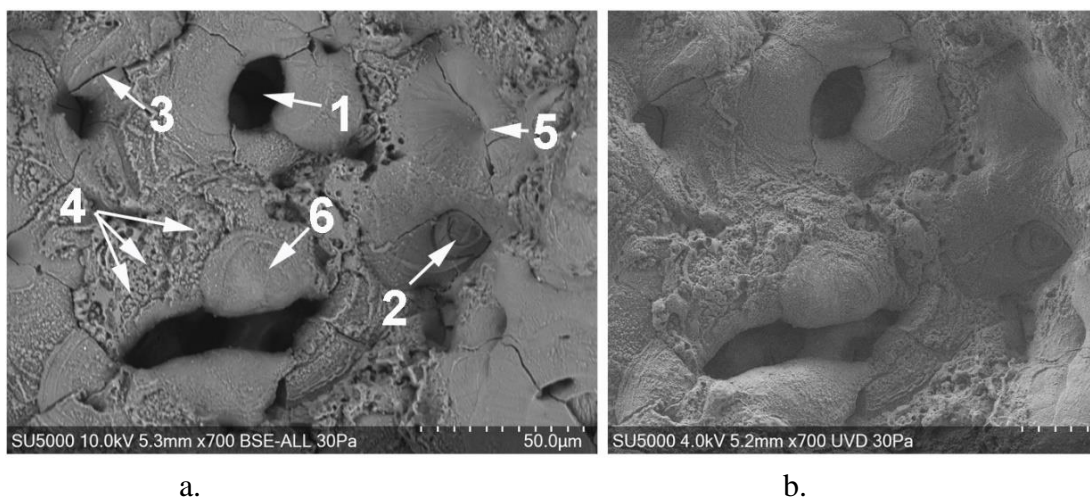


Figura 4.2. Micrograful SEM care prezintă morfo-structura unei suprafețe a probei S2 la o mărire de $\times 700$ obținute în (a) electroni retroîmprăștiați respectiv (b) electroni secundari.

Se disting următoarele structuri caracteristice (1) pori adânci, (2) pori superficiali, (3) microfisuri radiale, (4) particule sinterizate, (5) zona de colapsare a unui por complet închis și (6) material topit și resolidificat pe muchia porului.

Tabel 4.1. Rezultatele analizei porozității și rugozității

Codul probei	S1	S2	S3
Porozitatea medie ± SD (%)	19.17 ± 1.96	14.59 ± 1.40	11.30 ± 1.36
Sa - rugozitatea medie a suprafeței ± SD (μm)	4.28 ± 2.04	4.17 ± 0.29	5.23 ± 1.03

- Acoperirile PEO conțin în principal din faza cristalină $MgAl_2O_4$, raportul său relativ crescând cu timpul de procesare (figura 4.3);

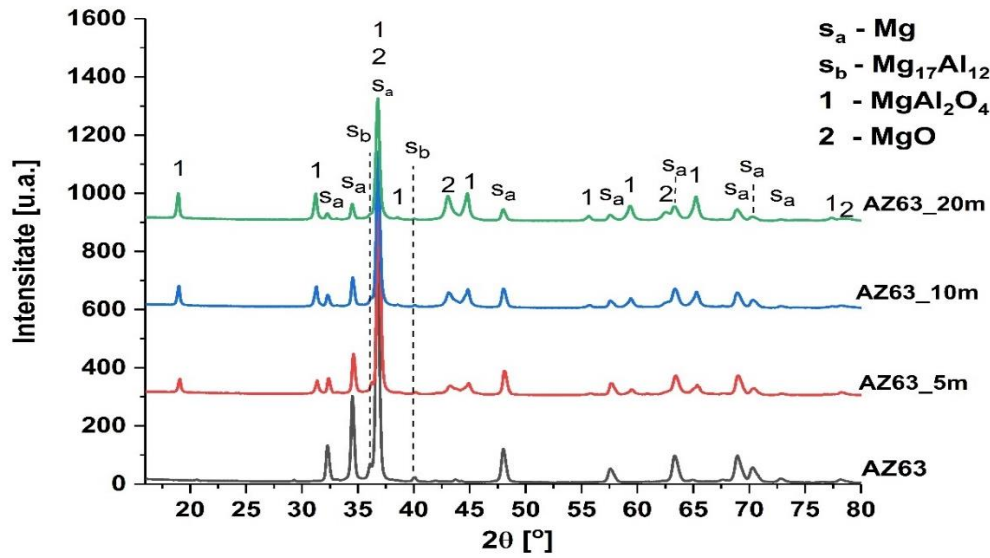


Figura 4.3. Sa – Mg (substrate) (DB card number 04-006-2605); Sb – $Mg_{17}Al_{12}$ (DB card number 04-010-7477); 1 – $MgAl_2O_4$ (DB card number 04-007-4175); 2 – MgO (DB card number 01-076-2583)

- Grosimea și compactitatea straturilor de acoperire (și stratul de barieră) au crescut odată cu timpul de procesare (tabelul 4.2).

Tabel 4.2. Tabel centralizator cu grosimile medii de strat PEO

DETERMINAREA	COD PROBĂ		
	S1	S2	S3
Grosimea medie a stratului PEO ± SD (μm)	15.14 ± 4.21	23.78 ± 11.64	36.60 ± 9.22
Grosimea medie a stratului barieră ± SD (μm)	0.36 ± 0.06	0.66 ± 0.08	0.67 ± 0.05

Proprietățile funcționale ale suprafeței determinate prin intermediul măsurătorilor Vickers de microduritate și polarizare potențiodinamică au fost corelate cu caracteristicile morfo-structurale dependente de timp, astfel:

- O îmbunătățire de 2 ordine de mărime a proprietăților de protecție împotriva coroziunii (tabelul 4.3) a fost corelată cu o creștere a conținutului de $MgAl_2O_4$, a grosimii acoperirilor și o scădere a nivelului de porozitate aparentă;

Tabel 4.3. Valorile calculate ale potențialului de coroziune, a densității de curent de coroziune și a vitezei de coroziune pentru probele analizate

Cod proba	E_{corr} (V vs. SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mmpy)
AZ63	-1.49	510	11.1
S1	-1.48	155.9	4.0
S2	-1.35	29.14	2.4
S3	-1.39	8.33	0.8

- O creștere de 5 ori a microduranței Vickers (tabelul 4.4) a fost corelată cu o creștere a rugozității acoperirilor, a grosimii de strat și al unui raport crescut al fazei cristaline (MgAl_2O_4).

Tabel 4.4. Valorile micro-duranței Vickers pentru etalon și acoperirile PEO

Cod proba	AZ63	S1	S2	S3
HV/0.3 (GPA) \pm SD	0.88 ± 0.09	2.04 ± 0.09	3.42 ± 0.17	4.44 ± 0.12

5. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA ELECTROLITULUI ÎN PEO A ALIAJULUI DE MG AZ63

Cercetările experimentale au constat în investigarea influenței compoziției electrolitului asupra proprietăților mecanice și anticorozive a straturilor PEO obținute pe aliaje de Mg AZ63.

Aliajul de Mg AZ63 a fost tăiat sub formă de discuri cu diametrul de 20 mm și grosimea de 4 mm. Acestea au fost șlefuite cu granulații diferite de până la 1400, curățate în baie de ultrasunete în acetonă și apoi supuse oxidării în plasma electrolitică.

Condițiile de oxidare în plasmă electrolitică au fost următoarele: frecvență 150 Hz, regim unipolar pulsant galvanostatic, densitate de curent $0.13 \text{ A}/\text{cm}^2$, factor de umplere mediu de 25% și timp de procesare de 10 minute. Amplitudinea maximă a tensiunii de lucru a fost de aproximativ 450 V [18]. S-au folosit 3 combinații de electroliți pe bază de Na_3PO_4 (furnizor – *Thermo Scientific*) și NaAlO_2 (furnizor - *Sigma-Aldrich, Merck Group, Germania*). Compoziția și proprietățile electroliților apoși folosiți în proces sunt prezentate în tabelul 5.1.

Tabel 5.1. Caracteristicile electrolitului

Cod probă	Electrolit		
	Compoziție	pH	Conductivitatea electrică (mS/cm)
S1	10g/l Na_3PO_4 + 15g/l NaAlO_2	12.7	24.5
S2	10g/l Na_3PO_4 + 20g/l NaAlO_2	12.8	27.4
S3	10g/l Na_3PO_4 + 25g/l NaAlO_2	12.9	30.1

Dependența de compoziția electrolitului ($10\text{g/l Na}_3\text{PO}_4 + 15\text{g/l NaAlO}_2$; $10\text{g/l Na}_3\text{PO}_4 + 20\text{g/l NaAlO}_2$; $10\text{g/l Na}_3\text{PO}_4 + 25\text{g/l NaAlO}_2$) a caracteristicilor morfo-structurale investigate prin analiza SEM-EDS și XRD a arătat că:

- Morfologia suprafețelor este relativ similară și tipică probelor obținute prin PEO (figura 5.1).

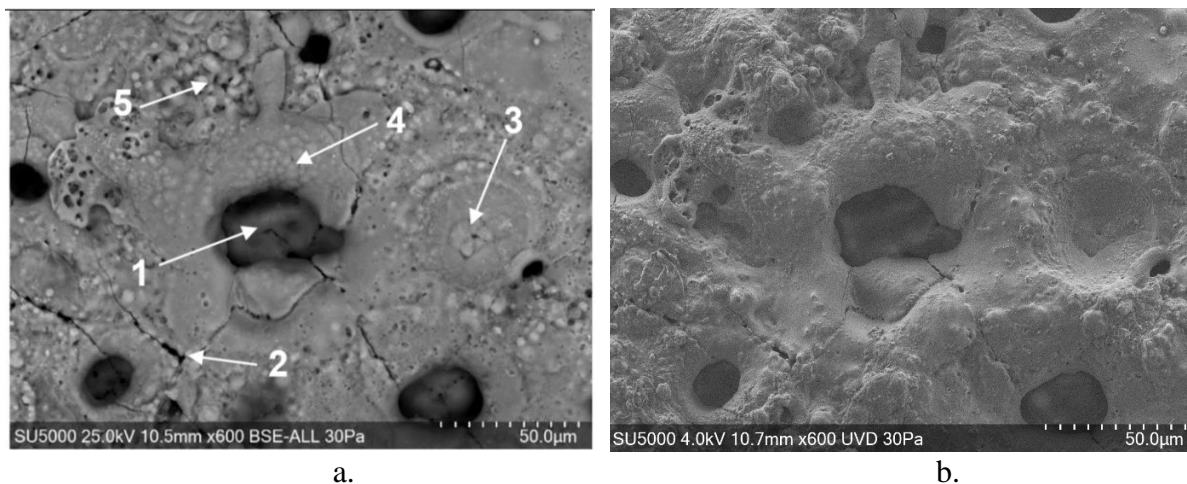


Figura 5.1. (a) Micrograțiile SEM în electroni retroîmprăștiați pentru proba S1 ($\times 600$) și (b) micrograțiile SEM în electroni secundari pentru aceeași suprafață.

Principalele structuri morfologice ale suprafeței sunt: 1 – pori majori și minori, 2 - micro-fisuri radiale, 3 – pori închiși colapsați, 4- zone de topitură resolidificată și 5 - particule sinterizate.

- Nu exista diferențe semnificative între probe privind porozitatea și rugozitatea suprafețelor PEO (tabelul 5.2).

Tabel 5.2. Valorile medii ale porozității și rugozității suprafețelor obținute prin PEO.

Cod probă	Porozitatea medie a suprafeței \pm SD (%)	Rugozitatea medie a suprafeței \pm SD (μm)
S1	3.99 ± 0.14	5.8973 ± 0.5897
S2	3.75 ± 0.04	5.9813 ± 0.5981
S3	2.98 ± 0.07	6.0903 ± 0.6090

- Datele despre grosimea medie a acoperirilor arată o creștere a grosimii acoperirii PEO de la proba S1 la S3 (tabelul 5.3).

Tabel 5.3. Valorile medii ale grosimii acoperirilor PEO

Cod probă	Grosimea medie a stratului \pm SD (μm)
S1	34.48 ± 9.57
S2	39.34 ± 8.44
S3	46.25 ± 11.91

- Analizele prin difracție cu radiații X au arătat că cele trei acoperiri au compoziții similare, prezentând o structură formată din spinel, oxid de magneziu și fosfat de magneziu (figura

5.2). Creșterea concentrației de aluminat de sodiu a condus la creșterea în procente masice a fazei de spinel $MgAl_2O_4$ (tabelul 5.4).

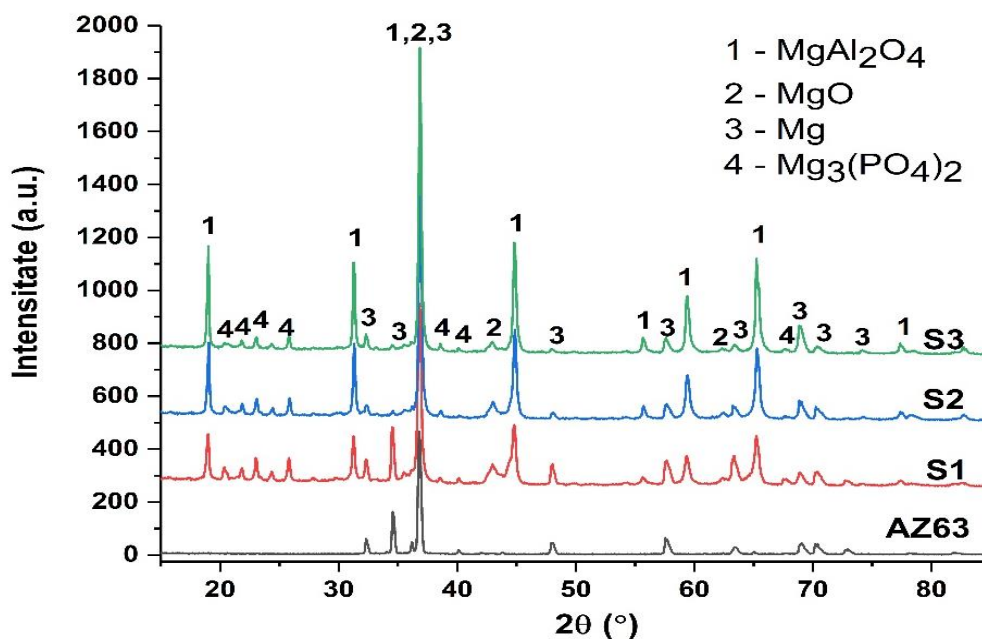


Figura 5.2. Spectrele XRD și analiza de fază calitativă pentru aliajul de bază AZ63 și probele tratate prin PEO

Tabel 5.4. Analiza de fază cantitativă a probelor procesate prin PEO

Sample	Quantitative phase composition (wt ± SD, %)			
	$MgAl_2O_4$	MgO	Mg	$Mg_3(PO_4)_2$
S1	34.75±0.57	41.67±3.86	11.45±0.41	12.13±1.13
S2	62.16±0.56	23.69±0.56	5.08±0.27	9.09±0.87
S3	74.69±0.62	15.19±3.69	4.69±0.3	5.43±0.64

Analiza tribologică arată faptul că toate probele supuse procesării prezintă caracteristici tribologice superioare substratului, proba obținută în electrolitul cu cea mai mică cantitate de $NaAlO_2$, S1, având cea mai mare duritate, cea mai bună aderență și cel mai mic grad de uzura. În schimb, proba S3 prezintă cel mai scăzut coeficient de frecare.

În ceea ce privește protecția la coroziune, studiile de impedanță sugerează că formarea straturilor de oxid este un proces de reacție multi-etapă care implică intermediari adsorbiți pe suprafață, aceștia fiind produși de reacția de transfer de sarcină în timpul procesului de coroziune.

În reprezentarea Nyquist și în reprezentarea Bode, se observă o rezistență mai bună a probei S2, atât prin valori mai mari ale buclei capacitive la frecvențe mari, cât și prin valoarea mare a impedanței. Valoarea redusă a buclei inductive, în reprezentarea Nyquist, a acestei probe indică faptul că procesul de absorbție este mai mic.

6. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

6.1 CONCLUZII

Motivația științifică principală care stă la baza cercetărilor constă în faptul că aliajele de magneziu sunt considerate unele dintre cele mai promițătoare materiale structurale ale viitorului. Cu toate acestea, din cauza rezistenței lor slabe la coroziune, aplicațiile lor viitoare sunt limitate. De aceea studierea și dezvoltarea procesului de oxidare în plasmă electrolică pentru îmbunătățirea rezistenței la coroziune dar și a proprietăților mecanice ale aliajelor de magneziu este o preocupare actuală și de interes.

Scopul principal al acestor cercetări a fost **proiectarea și construcția** unei instalații de oxidare în plasmă electrolică la nivel de laborator pentru **obținerea de acoperiri ceramice** pe aliajele de Mg, AZ63, cu proprietăți superioare față de materialul de bază în ceea ce privește duritatea, rezistența la uzura și rezistența la coroziune. Ulterior s-a trecut la următorul nivel tehnologic prin transpunerea tehnologiei și a instalației PEO la nivel industrial.

Modelul demonstrativ vizat a constat în efectuarea de teste PEO pe aliaje de Mg AZ63 și validarea în condiții de laborator a acoperirilor cu proprietăți superioare obținute prin:

- ✓ efectuarea de experimente prin PEO pe aliaje de Mg AZ63 pentru a se obține acoperiri ceramice avansate cu proprietăți superioare comparativ cu materialul de bază;
- ✓ caracterizare chimică elementală, morfologică și microstructurală avansată a acoperirilor obținute prin PEO;
- ✓ și testarea acoperirilor PEO pentru demonstrarea proprietăților de duritate, rezistență la uzură și coroziune.

Cercetările experimentale efectuate au vizat două studii principale:

- I. Influența timpului de procesare asupra caracteristicilor morfo-structurale și rezistenței la coroziune a aliajelor de Mg, AZ63, în electrolit de aluminat de sodiu
- II. Influența compoziției electrolitului ($10\text{g/l Na}_3\text{PO}_4 + 15 / 20 / 25 \text{ g/l NaAlO}_2$) asupra proprietăților mecanice și anticorozive a straturilor PEO obținute pe aliaje de Mg, AZ63.

Contribuțiile personale în cadrul acestor cercetări au constat în proiectarea și construcția instalației de oxidare în plasmă electrolică la nivel de laborator, pregătirea mostrelor de aliaj de Mg, AZ63, proiectarea modelului de procesare PEO și a metodelor de investigare, pregătirea probelor, a soluțiilor de electrolit și efectuarea testelor PEO. Pentru efectuarea caracterizărilor și testării acoperirilor PEO obținute s-a colaborat cu următoarele colective:

- 🔧 SEM-EDS și XRD: Laboratoarele de Materiale Avansate din cadrul Centrului Regional de Cercetare - Dezvoltare pentru materiale, procese și produse inovatoare destinate

industrii de Automobile (CRC&D-Auto), Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București – Centrul Universitar Pitești

✚ Tribologie: Grupul pentru procese elementare în plasmă și aplicații, Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiațiilor (INFLPR), Măgurele, Județ Ilfov.

✚ Coroziune: Facultatea de Științe și Ingineria Materialelor, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași și ELSSA Laboratory SRL din Pitești.

Contribuția inovatoare constă în construire instalației la nivel industrial (conform subcapitolului 3.3), punerea în funcțiune și obținerea de acoperiri ceramice prin PEO pe aliajul de magneziu, ZE41. Cercetările experimentale au fost validate prin rezultatele analizei de fază prin difracție de radiații X.

6.2 APLICAȚII VIZATE ȘI PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE

Aliajul AZ63 (6% Al, 3% Zn) este unul dintre aliajele de magneziu utilizate pe scară largă fiind un material versatil cu o gamă largă de aplicații potențiale datorită proprietăților sale benefice, cum ar fi greutatea redusă, rezistența bună la tracțiune și raportul favorabil rezistență-greutate. Alegerea AZ63 pentru o anumită aplicație depinde de o serie de factori, cum ar fi cerințele de performanță, greutate, cost, prelucrabilitate și rezistență la coroziune – unde aliajul de magneziu ca atare, fără tratamente de suprafață, este deficitar.

Cercetările experimentale efectuate și prezentate în această teză au demonstrat faptul că se pot obține acoperiri compozite cu proprietăți superioare față de materialul de bază în ceea ce privește duritatea, uzura și rezistența la coroziune prin procesul de oxidare în plasmă electrolitică, ceea ce mărește gama de aplicații posibile pentru aliajul AZ63.

Luând în considerare cele menționate anterior, precum și soluțiile tehnice care s-au obținut (și care s-au prezentat în această teză) pentru funcționalizarea suprafețelor aliajului de magneziu, AZ63, prin oxidare în plasmă electrolitică, se dorește, ca perspectivă de dezvoltare, trecerea procesului de la nivel de laborator, la nivel industrial pentru vizând următoarele tipuri de aplicații:

- ✓ **Echipamente sportive și de recreere**
- ✓ **Părți și componente din industria auto**
- ✓ **Electronice portabile**
- ✓ **Industria aeronautică și spațială**

De asemenea, cercetările vor viza obținerea, la nivel industrial, de acoperiri ceramice cu proprietăți superioare pe aliajul de magneziu, ZE41, care are o ductilitate mai mare, ceea ce îl face potrivit pentru aplicații care necesită o combinație de rezistență mecanică și ductilitate, cum ar fi piese turnate sub presiune, componente pentru vehicule și echipamente sportive.

Bibliografie selectivă

- [1] J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou, și T. Xu, „Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, nr. 2, pp. 345–351, oct. 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.01.007.
- [2] Y. Zhang și C. Yan, „Development of anodic film on Mg alloy AZ91D”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, nr. 6, pp. 2381–2386, dec. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.015.
- [3] Y. K. Lee, K. Lee, și T. Jung, „Study on microarc oxidation of AZ31B magnesium alloy in alkaline metal silicate solution”, *Electrochem. Commun.*, vol. 10, nr. 11, pp. 1716–1719, nov. 2008, doi: 10.1016/j.elecom.2008.08.048.
- [4] X. P. Zhang, Z. P. Zhao, F. M. Wu, Y. L. Wang, și J. Wu, „Corrosion and wear resistance of AZ91D magnesium alloy with and without microarc oxidation coating in Hank’s solution”, *J. Mater. Sci.*, vol. 42, nr. 20, pp. 8523–8528, aug. 2007, doi: 10.1007/s10853-007-1738-z.
- [5] D. S. Mehta, S. H. Masood, și W. Q. Song, „Investigation of wear properties of magnesium and aluminum alloys for automotive applications”, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 155–156, pp. 1526–1531, nov. 2004, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2004.04.247.
- [6] P. J. Blau și M. Walukas, „Sliding friction and wear of magnesium alloy AZ91D produced by two different methods”, *Tribol. Int.*, vol. 33, nr. 8, pp. 573–579, aug. 2000, doi: 10.1016/S0301-679X(00)00108-0.
- [7] L. J. Liu și M. Schlesinger, „Corrosion of magnesium and its alloys”, *Corros. Sci.*, vol. 51, nr. 8, pp. 1733–1737, aug. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.04.025.
- [8] R. Gadow și D. Scherer, „Composite coatings with dry lubrication ability on light metal substrates”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 151–152, pp. 471–477, mar. 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01636-X.
- [9] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, și S. J. Dowey, „Plasma electrolysis for surface engineering”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 122, nr. 2–3, pp. 73–93, dec. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00441-7.
- [10] C. S. Dunleavy, I. O. Golosnoy, J. A. Curran, și T. W. Clyne, „Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, nr. 22, pp. 3410–3419, aug. 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.05.004.
- [11] F. Simchen, M. Sieber, A. Kopp, și T. Lampke, „Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—An Overview of the Process and Applications”, 2020.
- [12] T. W. Clyne și S. C. Troughton, „A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals”, *Int. Mater. Rev.*, vol. 64, nr. 3, pp. 127–162, apr. 2019, doi: 10.1080/09506608.2018.1466492.
- [13] Gh. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, P. Hamghalam, și N. Valizade, „Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications”, *J. Magnes. Alloys*, vol. 5, nr. 1, pp. 74–132, mar. 2017, doi: 10.1016/j.jma.2017.02.004.
- [14] M. Sieber *et al.*, „Wear-resistant coatings on aluminium produced by plasma anodising—A correlation of wear properties, microstructure, phase composition and distribution”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 240, pp. 96–102, feb. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.021.
- [15] „Web of Science Core Collection”, Clarivate. Data accesării: 9 aprilie 2024. [Online]. Disponibil la: <https://clarivate.com/products/scientific-and-academic-research/research-discovery-and-workflow-solutions/webofscience-platform/web-of-science-core-collection/>

- [16] S. G. Moga *et al.*, „The Influence of Processing Time on Morphology, Structure and Functional Properties of PEO Coatings on AZ63 Magnesium Alloy”, *Appl. Sci.*, vol. 12, nr. 24, p. 12848, dec. 2022, doi: 10.3390/app122412848.
- [17] R. O. și D. O., „Production of Anti-Corrosion Coatings on Light Alloys (Al, Mg, Ti) by Plasma-Electrolytic Oxidation (PEO)”, în *Developments in Corrosion Protection*, M. Aliofkhazraei, Ed., InTech, 2014. doi: 10.5772/57171.
- [18] I. Patrascu *et al.*, „Magnesium AZ63 Alloy Protective Coatings by Plasma Electrolytic Oxidation in Mixed Aqueous Electrolytes”, *Eng. Technol. Appl. Sci. Res.*, vol. 14, nr. 3, Art. nr. 3, iun. 2024, doi: 10.48084/etasr.7303.

Listă cu lucrările științifice publicate

1. **I Patrascu**, M C Ducu, A D Negrea, S G Moga, A G Plaiasu, “Overview on plasma electrolytic oxidation of magnesium alloys for medical and engineering applications”, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 1251 (2022) 012001, doi:10.1088/1757-899X/1251/1/012001 (Anexa 1)
2. Moga S., Negrea D., Ducu C., Malinovschi V., Schiopu G., Coaca E., **Patrascu I (autor corespondent)**, “The Influence of Processing Time on Morphology, Structure and Functional Properties of PEO Coatings on AZ63 Magnesium Alloy”, *Appl. Sci.* 2022, 12, 12848. <https://doi.org/10.3390/app122412848> (Anexa 2)
3. **Ion Patrascu**, Aurelian Denis Negrea, Viorel Malinovschi, Cristian Petrica Lungu, Ramona Cimpoesu, Marian Catalin Ducu, Adriana-Gabriela Schiopu, Sorin Georgian Moga, „Magnesium AZ63 Alloy Protective Coatings by Plasma Electrolytic Oxidation in Mixed Aqueous Electrolytes”, *Engineering, Technology & Applied Science Research*, Vol. 14, No. 3, 2024, 14248-14256, DOI: <https://doi.org/10.48084/etasr.7303> (Anexa 3)