

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

Suprafețe funcționale obținute prin metode electrochimice și caracterizarea acestora

Doctorand,

ec. Valentin Marian DUMITRAȘCU

Conducător științific,

Prof. univ. dr. chim. Lidia BENEĂ

Seria I 5: Ingineria Materialelor Nr. 11

GALAȚI

2018

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

Suprafețe funcționale obținute prin metode electrochimice și caracterizarea acestora

Doctorand,

ec. Valentin Marian DUMITRAȘCU

Președinte

Prof. univ. dr. Iulian Gabriel BÎRSAN

Conducător științific,

Prof. univ. dr. chim. Lidia BENEĂ

Referenți științifici

Prof. univ. dr. ing. Leandru Gheorghe BUJOREANU

Prof. univ. dr. ing. Cristian PREDESCU

Prof. univ. dr. fiz. Adrian CÎRCIUMARU

Seria I 5: Ingineria Materialelor Nr. 11

GALAȚI

2018

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

Domeniul ȘTIINȚE INGINEREȘTI

Seria I 1: **Biotehnologii**

Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**

Seria I 3: **Inginerie electrică**

Seria I 4: **Inginerie industrială**

Seria I 5: **Ingineria materialelor**

Seria I 6: **Inginerie mecanică**

Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**

Seria I 8: **Ingineria sistemelor**

Domeniul ȘTIINȚE ECONOMICE

Seria E 1: **Economie**

Seria E 2: **Management**

Domeniul ȘTIINȚE UMANISTE

Seria U 1: **Filologie- Engleză**

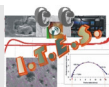
Seria U 2: **Filologie- Română**

Seria U 3: **Istorie**

The science of today
is the technology of tomorrow.

Edward Teller

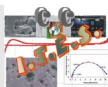
*Nicio parte a acestei lucrări nu poate fi reprodusă sau copiată fără acordul scris al autorului și al conducătorului de doctorat.



CC-ITES

Competences Center for Interfaces – Tribocorrosion and Electrochemical Systems

www.cc-ites.ugal.ro



CUVÂNT ÎNAINTE

Prezenta teză de doctorat a fost elaborată în cadrul Centrului de Competențe Interfețe-Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice din cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați sub îndrumarea doamnei Prof. univ. dr. chim. Lidia Benea.

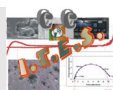
În primul rând aș dori să îmi exprim profunda recunoștință față de doamna Prof. univ. dr. chim. Lidia Benea care m-a îndrumat cu răbdare în tainele cercetării științifice, pentru sprijinul acordat și pentru lecțiile de viață pe care mi le-a oferit astfel încât să reușesc să finalizez această etapă din viața mea academică.

De asemenea, aș dori să îi mulțumesc încă odată doamnei Prof. univ. dr. chim. Lidia Benea pentru includerea mea în cadrul grupului de cercetare al proiectului UEFISCDI – PNII-PCE – 10(2013 – 2016) HyBioElect – „New hybrid (inorganic-organic) functionalization of biomaterials (metals alloys) surfaces with functional molecules by electrochemical techniques”, care mi-a oferit posibilitatea de a-mi dezvolta competențele de cercetare și de a acumula experiență în domeniul electrochimiei, precum și pentru suportul financiar care mi-a oferit posibilitatea de a participa la conferințe internaționale în vederea atingerii obiectivelor de cercetare propuse.

În mod deosebit aș dori să adresez mulțumiri referenților oficiali: domnului prof. univ. dr. ing. Leandru Gheorghe BUJOREANU, domnului prof. univ. dr. ing. Cristian PREDESCU, domnului prof. univ. dr. fiz. Adrian CÎRCIUMARU pentru onoarea de a accepta să evalueze prezenta teză de doctorat, și domnului Prof. dr. ing. Iulian Gabriel Bîrsan pentru onoarea că a acceptat calitatea de președinte al comisiei de evaluare.

Adresez mulțumiri calde membrilor comisiei de îndrumare și evaluare formată din doamna Ș.L. dr. chim. Alina Mureșan, domnul Conf. univ. dr. ing. Ștefan Baltă, prorector al Universității ”Dunărea de Jos,, din Galați și domnul Prof. univ. dr. Marian Bordei, decan al Facultății de Inginerie din cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați pentru sfaturile și încurajările oferite în cei 3 ani de studiu.

Se cuvine să adresez deosebite mulțumiri domnului Prof. univ. dr. Iulian Gabriel Bîrsan, domnului Prof. dr. fiz. Adrian Cîrciumaru și doamnei Ș.L. dr. ing. Iulia Graur pentru că mi-au permis accesul în cadrul laboratoarelor Centrului de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide (CDCOMT) din Universitatea „Dunărea de Jos” din



Galați și mi-au oferit îndrumare în vederea desfășurării testelor mecanice. De asemenea adresez mulțumiri doamnei Ș.L. dr. fiz. Alina Cantaragiu pentru analizele SEM-EDX, domnului Prof. univ. dr. ing. Virgil Teodor pentru analizele de profilometrie 2D și domnului dr. Vasile Bașliu pentru analizele XRD.

Aș dori să le mulțumesc tuturor membrilor CC-ITES pentru ajutorul oferit precum și colegilor mei de la doctorat: Laurențiu Mardare și Nicoleta Simionescu pentru sprijinul moral oferit și pentru sfaturile de încurajare.

Adresez mulțumiri calde și recunoștință din inimă părinților mei Ion și Jenica, fratelui meu Ionuț care mi-au oferit atât suport financiar cât și suport moral pe durata anilor de studiu.

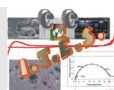
Nu în ultimul rând, aș dori să îi mulțumesc jumătății mele, Adriana, care mă motivează și mă sprijină necondiționat în vederea atingerii obiectivelor propuse.

În final, aș dori să le mulțumesc prietenilor pentru încurajări și sfaturi și nu în ultimul rând Lui Dumnezeu care mi-a oferit putere de muncă și înțelepciune.

ec. Valentin Marian Dumitrașcu,

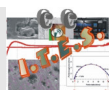
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Aprilie, 2018



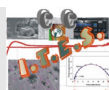
CUPRINS

<i>Cuvânt înainte</i>	VII-VIII	VII-VIII
<i>Cuprins</i>	IX-XIV	IX-XX
Introducere	XV-XVI	XXI-XXVI
<i>Simboluri și Abrevieri</i>	-	XXVII-XXVIII
<i>Listă figuri</i>	-	XXIX-XXXVI
<i>Listă tabele</i>	-	XXXVII-XXXVIII
Capitolul 1. Stadiul actual privind obținerea suprafețelor funcționale	1	1
1.1. Suprafețe funcționale.....	1	1
1.2. Obținerea suprafețelor funcționale pe suportți de aluminiu și aliaje de aluminiu.....	1	2
1.3. Obținerea suprafețelor funcționale prin metoda electrochimică de oxidare anodică.....	2	4
1.4. Clasificarea straturilor de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică.....	3	7
1.4.1. StratURI compacte de oxid de aluminiu.....	3	7
1.4.2. StratURI nanoporoase de oxid de aluminiu.....	4	10
1.5. Evaluarea rezistenței la coroziune a straturilor de oxid de aluminiu.....	6	14
1.5.1. StratURI de conversie.....	6	16
1.5.2. StratURI organice.....	6	17
1.5.3. Filme subțiri de protecție obținute prin depunere de atomi.....	7	17
1.5.4. Oxidare anodică.....	7	18
1.6. Evaluarea rezistenței la uzură a straturilor de oxid de aluminiu.....	7	19
1.7. Concluzii parțiale.....	8	21
1.8. Obiective și direcții de cercetare.....	9	21
1.9. Program de cercetare experimentală.....	9	22
1.10. Bibliografie capitolul 1.....	11	24
Capitolul 2. Materiale, metode și tehnici experimentale..	15	33
2.1. Materiale.....	15	33
2.1.1. Aluminiul și aliajele sale.....	15	33
2.1.2. Oxidul de aluminiu.....	15	35
2.2. Metode electrochimice de modificare a suprafeței aliajului de aluminiu 1050.....	17	38
2.2.1. Pregătirea suprafețelor aliajului de aluminiu 1050.....	17	38
2.2.2. Lustruirea electrochimică a aliajului de		

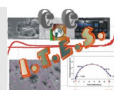


aluminu 1050.....	17	39
2.2.3. Oxidarea anodică a aliajului de aluminu 1050	17	40
2.3. Tehnici experimentale de caracterizare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminu.....	18	42
2.3.1. Caracterizarea morfologică și compozițională...	19	42
2.3.2. Caracterizarea structurală.....	19	43
2.3.3. Rugozitate.....	19	44
2.3.4. Evaluarea proprietăților de umectare.....	19	45
2.3.5. Evaluarea comportamentului la coroziune a straturilor nanoporoase de oxid de aluminu.....	19	46
2.3.6. Evaluarea comportamentului la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminu.....	20	53
2.4. Concluzii parțiale.....	21	55
2.5. Bibliografie capitolul 2.....	22	57
Capitolul 3. Influența parametrilor electrochimici impuși în cadrul procesului de oxidare anodică asupra proprietăților straturilor nanoporoase de oxid de aluminu.....	23	61
3.1. Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj.....	23	61
3.1.1. Evaluarea dimensiunii nanoporilor formați în straturile de oxid de aluminu obținute prin oxidare anodică.....	23	61
3.1.2. Caracterizarea morfologică a substratului de aluminu 1050 lustruit electrochimic.....	26	66
3.1.3. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra morfologiei straturilor de oxid de aluminu.....	27	67
3.1.4. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra morfologiei straturilor de oxid de aluminu.....	28	69
3.2. Evaluarea grosimilor de strat prin micrografii SEM în secțiune transversală.....	29	72
3.2.1. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra grosimii straturilor de oxid de aluminu.....	29	72
3.2.2. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra grosimii straturilor de oxid de aluminu.....	30	74
3.3. Analiza compozițională SEM-EDX.....	31	77
3.3.1. Analiza compozițională a substratului de aluminu 1050 lustruit electrochimic.....	-	77
3.3.2. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra structurii compoziționale a straturilor de oxid de aluminu.....	-	78
3.3.3. Influența duratei procesului de oxidare anodică		

asupra structurii compoziționale a straturilor de oxid de aluminiu.....	-	80
3.4. Analiza structurală prin difracția de raze X	31	82
3.4.1. Analiza structurală a substratului de aluminiu 1050 lustruit electrochimic.....	-	82
3.4.2. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra structurii straturilor de oxid de aluminiu.....	-	82
3.4.3. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra structurii straturilor de oxid de aluminiu.....	-	84
3.5. Caracterizarea rugozității suprafețelor.....	32	86
3.5.1. Rugozitatea substratului de aluminiu 1050 lustruit electrochimic.....	-	86
3.5.2. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra rugozității straturilor de oxid de aluminiu.....	-	87
3.5.3. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra rugozității straturilor de oxid de aluminiu.....	-	91
3.6. Evaluarea proprietăților de umectare.....	32	94
3.6.1. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra proprietăților de umectare a straturilor de oxid de aluminiu.....	32	94
3.6.2. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra proprietăților de umectare a straturilor de oxid de aluminiu.....	33	97
3.7. Concluzii parțiale.....	34	100
3.8. Bibliografie capitolul 3.....	35	102
Capitolul 4. Influența parametrilor electrochimici impuși în cadrul procesului de oxidare anodică asupra proprietăților anticorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.....	37	105
4.1. Evoluția potențialului liber – OCP.....	37	105
4.1.1. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra evoluției potențialului liber.....	37	106
4.1.2. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra evoluției potențialului liber.....	39	108
4.2. Spectroscopia de impedanță electrochimică – EIS.....	40	109
4.2.1. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra evoluției rezistenței de polarizare determinată din diagramele de spectroscopie de impedanță electrochimică.....	41	111
4.2.2. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra evoluției rezistenței de polarizare determinată din diagramele de spectroscopie de impedanță		



electrochimică.....	-	115
4.3. Curbe de polarizare în regim potențiodinamic – PD.....	43	118
4.3.1. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra curbelor de polarizare în regim potențiodinamic.....	-	119
4.3.2. Influența duratei procesului de oxidare asupra curbelor de polarizare în regim potențiodinamic.....	-	122
4.4. Curbe de voltametrie ciclică – CV.....	44	124
4.4.1. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra curbelor de voltametrie ciclică	-	124
4.4.2. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra curbelor de voltametrie ciclică.....	-	126
4.5. Concluzii parțiale.....	45	128
4.6. Bibliografie capitolul 4.....	46	130
Capitolul 5. Efectul parametrilor electrochimici impuși în cadrul procesului de oxidare anodică asupra rezistenței la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.....	47	133
5.1. Coeficient de frecare.....	47	133
5.1.1. Efectul potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra coeficienților de frecare a straturilor de oxid de aluminiu.....	48	134
5.1.2. Efectul duratei procesului de oxidare anodică asupra coeficienților de frecare a straturilor de oxid de aluminiu.....	49	139
5.2. Caracterizarea morfologică a urmei de uzură.....	50	141
5.2.1. Caracterizarea morfologică a urmei de uzură formată pe suprafața substratului de aluminiu 1050 lustruit electrochimic.....	50	142
5.2.2. Efectul potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra morfologiei urmelor de uzură formate pe straturile nanoporoase de oxid de aluminiu	51	142
5.2.3. Efectul duratei procesului de oxidare anodică asupra morfologiei urmelor de uzură formate pe straturile nanoporoase de oxid de aluminiu.....	52	145
5.3. Determinarea profilelor 2D și 3D ale urmelor de uzură	53	148
5.3.1. Determinarea profilelor 2D și 3D corespunzătoare urmei de uzură formată pe suprafața substratului de aluminiu 1050 lustruit electrochimic....	-	148
5.3.2. Efectul potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra profilelor 2D și 3D ale urmelor de uzură formate pe straturile nanoporoase de oxid de aluminiu.....	-	149
5.3.3. Efectul duratei procesului de oxidare anodică		

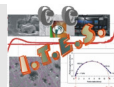


asupra profilelor 2D și 3D ale urmelor de uzură formate pe straturile nanoporoase de oxid de aluminiu	-	151
5.4. Caracterizarea cantitativă a urmei de uzură.....	54	153
5.4.1. Efectul potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra vitezei de uzură a straturilor de oxid de aluminiu.....	-	154
5.4.2. Efectul duratei procesului de oxidare anodică asupra vitezei de uzură a straturilor de oxid de aluminiu	-	156
5.5. Concluzii parțiale.....	55	159
5.6. Bibliografie capitolul 5.....	56	161
Capitolul 6. Corelarea parametrilor electrochimici impuși în procesul de oxidare anodică cu proprietățile anticorozive și rezistență la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.....	57	163
Capitolul 7. Concluzii generale și Perspective.....	61	167
7.1. Concluzii generale.....	61	167
7.1.1. Concluzii generale privind parametrii de obținere a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu pe aliajul de aluminiu 1050.....	61	167
7.1.2. Concluzii generale privind caracterizarea și performanțele straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute anodic pe aliajul de aluminiu 1050..	62	168
7.2. Perspective și Direcții viitoare de cercetare.....	64	170
Capitolul 8. Contribuții personale și Realizări științifice în domeniul temei de cercetare.....	65	171
8.1. Contribuții personale.....	65	171
8.2. Realizări științifice în domeniul temei de cercetare.....	66	172
8.2.1. Publicații în jurnale ISI și ISI Proceeding Volume.....	66	172
8.2.2. Publicații în jurnale indexate în baze de date internaționale.....	67	173
8.2.3. Lucrări și postere prezentate la Congrese internaționale, workshop-uri și seminarii.....	69	175
8.2.4. Lucrări și postere prezentate la Congrese internaționale, workshop-uri și seminarii.....	72	178

* Numerotarea capitolelor, figurilor, tabelelor, formulelor și a referințelor bibliografice corespund numerotării din cadrul tezei de doctorat.

Cuvinte cheie:

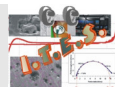
Suprafețe funcționale, oxidare anodică, oxid de aluminiu, straturi nanoporoase de oxid de aluminiu, coroziune, uzură



CC-ITES

Competences Center for Interfaces – Tribocorrosion and Electrochemical Systems

www.cc-ites.ugal.ro



CC-ITES

Competences Center for Interfaces – Tribocorrosion and Electrochemical Systems

www.cc-ites.ugal.ro

INTRODUCERE

Suprafețele funcționale au primit o atenție deosebită în ultimile decenii datorită nevoilor tot mai complexe și mai diversificate ale oamenilor, cât și a nevoilor de a obține materiale cu proprietăți îmbunătățite indiferent de mediul în care sunt utilizate și care să necesite atât un preț scăzut de producție cât și un cost scăzut de mentenanță.

Straturile de oxid de aluminiu formate prin procesul electrochimic de oxidare anodică sunt utilizate într-o gamă variată de domenii, fiind folosite ca mijloace de protecție anticorozivă, cât și ca modalitate pentru decorarea clădirilor sau în arhitectură, de la metode de îmbunătățire a proprietăților mecanice ale aluminiului și aliajelor sale la funcționalizarea acestora ca temple-uri pentru fabricarea de nanofire, nanotuburi sau membrane nanoporoase.

Lucrarea abordează elaborarea prin metoda electrochimică de oxidare anodică a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu și evaluarea influenței parametrilor impuși în cadrul procesului de formare asupra caracteristicilor morfologice, structurale și compoziționale ale acestora. De asemenea a fost analizată influența parametrilor impuși în cadrul proceselor de oxidare anodică asupra proprietăților anticorozive, a proprietăților mecanice și a proprietăților de umectare ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

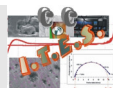
Lucrarea de doctorat intitulată *„Suprafețe funcționale obținute prin metode electrochimice și caracterizarea acestora”* poate fi structurată în 3 părți: o parte teoretică, o parte de cercetare experimentală și o parte în care sunt prezentate concluziile generale, direcțiile ulterioare de cercetare și contribuțiile științifice ale autorului în domeniul temei de cercetare, totalizând un număr de **8 capitole**, **99 figuri** și **21 tabele**. La finalul fiecărui capitol sunt expuse concluzii parțiale și referințe bibliografice.

În capitolul 1 cu titlul *„Stadiul actual privind obținerea suprafețelor funcționale”* s-a realizat un studiu bibliografic ce vizează cercetările desfășurate în plan național și internațional în domeniul suprafețelor funcționale, accentul fiind pus pe obținerea straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu prin metoda electrochimică de oxidare anodică. De asemenea au fost prezentate rezultate din literatura de specialitate care descriu comportamentul la coroziune a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu și comportamentul acestora sub acțiunea factorilor mecanici. La finalul capitolului 1 au fost prezentate atât direcțiile de cercetare urmate în cadrul tezei de doctorat cât și obiectivele propuse, dar și programul de cercetare experimentală.

În cadrul capitolelor 2, 3, 4, 5 și 6 se prezintă metodele experimentale utilizate, rezultatele obținute și interpretarea acestora.

În capitolul 2 cu titlul *„Materiale, metode și tehnici experimentale”* s-a realizat o prezentare detaliată a materialelor utilizate în cadrul activității de cercetare experimentală, a metodelor de pregătire a substratului, a metodei de elaborare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu și a metodelor de caracterizare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

Capitolul 3 cu titlul *„Influența parametrilor electrochimici impuși în cadrul procesului de oxidare anodică asupra proprietăților straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu”* prezintă influența parametrilor (potențial, durată, agitarea electrolitului) implicați în cadrul



procesului de oxidare anodică asupra proprietăților morfologice, structurale, compoziționale, grosimi de strat, profilometrie 2D și de umectare ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în H_2SO_4 1 M în care a fost adăugat 1 g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ la temperatura camerei.

În cadrul capitolului 4 intitulat „*Influența parametrilor electrochimici impuși în cadrul procesului de oxidare anodică asupra proprietăților anticorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu*” s-a realizat un studiu comparativ de evaluare a rezistenței la coroziune a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la diverși parametri și a substratului de Al1050 lustruit electrochimic.

Evaluarea proprietăților anticorozive a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu și a substratului de Al1050 lustruit electrochimic s-a realizat după imersia într-o soluție de NaCl 3.5% prin intermediul metodelor electrochimice, atât în curent continuu, cât și în curent alternativ: variația potențialului liber, spectroscopia de impedanță electrochimică, polarizare potențiodinamică și voltametrie ciclică. De asemenea, a fost evaluată influența parametrilor impuși în cadrul procesului de oxidare anodică asupra proprietăților anticorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute.

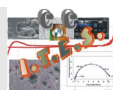
În capitolul 5 cu titlul „*Efectul parametrilor electrochimici impuși în cadrul procesului de oxidare anodică asupra rezistenței la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu*” este descris comportamentul la uzură prin frecare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică comparativ cu comportamentul la uzură a substratului de Al1050 lustruit electrochimic. De asemenea, s-a urmărit influența parametrilor impuși în cadrul procesului de obținere a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu asupra rezistenței la uzură prin frecare, utilizându-se atât metode in-situ de analiză (coeficient de frecare) cât și metode ex-situ de analiză a urmei de uzură (SEM urmă de uzură, volumul de material pierdut și rata de uzură).

Capitolul 6, intitulat „*Corelarea parametrilor electrochimici impuși în procesul de oxidare anodică cu proprietățile anticorozive și rezistența la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu*” corelează proprietățile straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu evidențiind straturile obținute care cumulează atât proprietăți hidrofobe, anticorozive și rezistență la uzură, precum și parametrii electrochimici care au fost impuși în procesele electrochimice de formare a acestora.

În cadrul capitolului 7 intitulat „*Concluzii generale, Perspective și Direcții viitoare de cercetare*” sunt expuse concluziile generale asupra rezultatelor experimentale prezentate în cadrul tezei de doctorat în domeniul obținerii suprafețelor funcționale prin oxidare anodică pe suprafața aliajului de aluminiu 1050.

Tot în cadrul capitolului 7 sunt prezentate perspectivele și direcțiile viitoare de cercetare privind modificarea suprafețelor aliajelor de aluminiu 1050, studii de cercetare privind comportamentul la tribocoroziune a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu, studii de evaluare a adeziunii straturilor organice la straturile nanoporoase de oxid de aluminiu.

În capitolul 8 cu titlul „*Contribuții personale și Realizări științifice în domeniul temei de cercetare*” sunt prezentate contribuțiile autorului în domeniul temei de cercetare, realizările științifice care reflectă elementele de originalitate aduse în domeniul tezei de doctorat prin publicarea de articole științifice și participarea la manifestări științifice naționale și internaționale.



CAPITOLUL 1.

Stadiul actual privind obținerea suprafețelor funcționale

1.1. Suprafețe funcționale

Dezvoltarea de noi materiale sau îmbunătățirea proprietăților materialelor existente a fost întotdeauna o preocupare a oamenilor de știință. Încă din cele mai vechi timpuri, oamenii au încercat să îmbunătățească proprietățile materialelor pe care le au la dispoziție, în vederea creșterii duratei de viață a acestora sau utilizarea acestora în cadrul unor domenii variate.

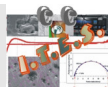
În vederea dezvoltării suprafețelor funcționale, oamenii de știință s-au inspirat din natură, încercând să descopere și să înțeleagă principiile care stau la baza suprafețelor funcționale descoperite în natură ca apoi să le reproducă [1.1–1.5]. În vederea obținerii de materiale funcționale și/sau suprafețe funcționale pe materialele clasice, activitățile de cercetare ale oamenilor de știință s-au axat pe prepararea, caracterizarea și dezvoltarea de materiale la scală nanometrică, sub 100 nm.

În ultimele decenii, activitățile de cercetare s-au focusat pe dezvoltarea de nanomateriale și nanotehnologii dar și pe transferul cunoștințelor din cadrul laboratoarelor de cercetare în industrie. Dezvoltarea nanotehnologiilor și implicit a suprafețelor funcționale a permis o creștere a productivității în industrie, o utilizare mai eficientă a resurselor materiale și energetice, un impact mai redus al poluării produse de industrie și transporturi [1.14].

1.2. Obținerea suprafețelor funcționale pe suporturi de aluminiu și aliaje de aluminiu

Modificarea suprafețelor aluminiului și aliajelor sale se poate realiza printr-o gamă variată de procese (metode), în funcție de scopul aplicațiilor în care vor fi utilizate acestea. Combinația dintre proprietățile aliajelor de aluminiu și îmbunătățirea proprietăților suprafețelor aliajelor de aluminiu dezvoltă un larg orizont de utilizare a acestora.

Metodele de fabricare a suprafețelor funcționale se pot împărți în 2 categorii: metode de „jos în sus” (bottom up) și metode de „sus în jos” (top down) [1.15]. De asemenea, în funcție de starea de agregare a precursorilor care vor fi utilizați în fabricarea suprafețelor funcționale, metodele de fabricare pot fi împărțite în două categorii (figura 1.1): metode de fabricare a suprafețelor funcționale prin sintetizare din precursori în stare gazoasă și metode de fabricare a suprafețelor funcționale prin sintetizare din precursori în stare lichidă [1.16].



1.3. Obținerea suprafețelor funcționale prin metoda electrochimică de oxidare anodică

Straturile de oxid de aluminiu se pot obține printr-un proces de gravare electrochimică a substratului de aluminiu (pur sau aliat), într-un mediu lichid (electrolit), care poartă denumirea de oxidare anodică.

Substratul de aluminiu utilizat ca electrod de lucru (anod) este imersat într-un electrolit, fiind paralel față de un electrod (catod) din același material sau un material inert în contact cu electrolitul (platină, grafit, plumb, oțel inoxidabil, etc.), iar sub acțiunea unui câmp electric speciile pozitive din electrolit (H^+) se deplasează către catod, unde primesc un electron și se transformă în hidrogen gazos, iar speciile negative se deplasează către anod, având loc următoarele reacții chimice [1.22]:



sau



care conduc la o formare și dizolvare aproape simultană a oxidului de aluminiu.

În funcție de parametrii implicați în procesul de oxidare anodică, și mai ales în funcție de tipul electrolitului ales, morfologia straturilor de oxid de aluminiu poate fi una compactă sau una nanoporoasă (compusă dintr-un strat exterior nanoporos și un strat interior compact sau barieră).

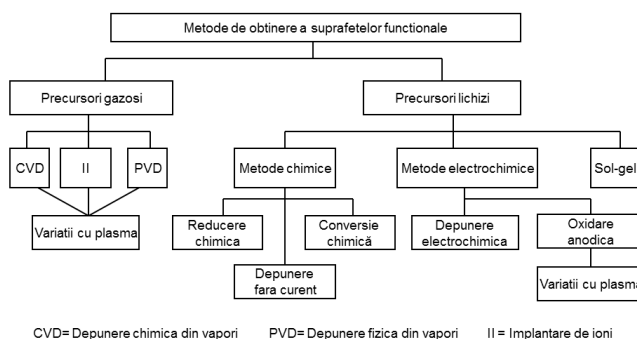


Figura 1.1. Clasificarea metodelor de obținere a suprafețelor funcționale în funcție de starea precursorilor utilizați. Adaptare după [1.16].

Sub influența câmpului electric anionii încărcăți negativ din soluție migrează către anod, unde aluminiul este încărcat pozitiv datorită pierderii de electroni. Pe suprafața anodului, reacțiile chimice au loc atât la nivelul interfeței metal-strat de oxid cât și la nivelul interfeței strat de oxid-electrolit [1.26].

La nivelul interfeței metal-strat de oxid, anionii de oxigen se deplasează către

substratul de aluminiu conform reacției:



iar la nivelul interfeței strat de oxid-electrolit, cationii de aluminiu reacționează cu moleculele de apă:



În cazul formării unui strat de oxid poros, dizolvarea substratului de aluminiu are loc conform reacției:



Pe suprafața catodului, are loc o evoluție a hidrogenului gazos:



Reacția generală care are loc pe durata procesului de oxidare anodică este:



1.4. Clasificarea straturilor de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică

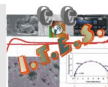
1.4.1. Straturi compacte de oxid de aluminiu

Straturile compacte de oxid de aluminiu, de tip barieră, se obțin atunci când în procesul de oxidare anodică este utilizat un electrolit care prezintă o reacție slabă cu oxidul de aluminiu: electroliti pe bază de acid tartaric, acizi organici, etc. Straturile compacte de oxid de aluminiu au în general o grosime uniformă pe toată suprafața substratului, datorită eficienței ridicate a curentului impus în cadrul procesului de oxidare anodică, cu o pierdere neglijabilă de ioni de Al^{3+} în electrolit.

Straturile compacte de oxid de aluminiu se pot obține prin impunerea unui potențial constant sau a unui curent constant, pe durata procesului de oxidare anodică (figura 1.2) [1.28].

În condiții galvanostatice (curent constant) stratul de oxid de aluminiu se dezvoltă într-un câmp electric constant. Pentru menținerea câmpului electric constant, datorită creșterii rezistenței electrice a stratului de oxid de aluminiu, voltajul din celula electrochimică crește simultan cu grosimea stratului de oxid de aluminiu.

În cazul utilizării unui potențial constant în procesul de oxidare anodică, curentul are un trend descendent în timp, până când atinge o valoare scăzută și staționară. Valoarea scăzută a curentului este determinată de defectele stratului de oxid de aluminiu, care permit o trecere facilă a acestuia sau de coroziunea (dizolvarea) stratului de oxid în electrolit [1.29, 1.30].



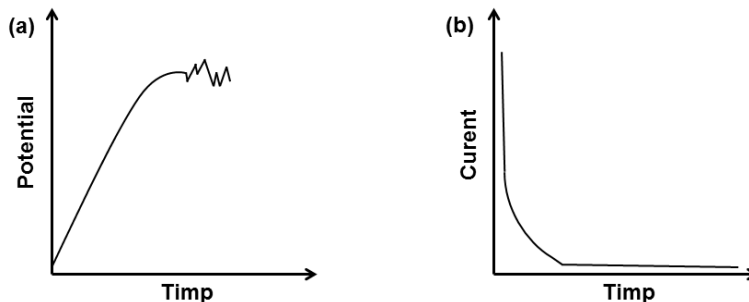


Figura 1.2. Reprezentarea schematică a evoluției potențialului și curentului pe durata desfășurării unui proces de oxidare anodică în (a) condiții galvanostatice și (b) condiții potențiostatice.

Adaptare după [1.28].

Grosimea stratului de oxid de aluminiu este direct proporțională cu voltajul impus în procesul de oxidare anodică, aceasta fiind adesea exprimată în funcție de voltaj, iar stratul de oxid de aluminiu prezintă o creștere de aproximativ 1.2-1.4 nm/V [1.31].

1.4.2. Straturi nanoporoase de oxid de aluminiu

Straturile nanoporoase de oxid de aluminiu sunt studiate intens datorită proprietăților pe care acestea le prezintă, putând fi utilizate într-o gamă variată de domenii, de la domeniul nanotehnologiilor la diferite domenii industriale sau în domeniul medical.

Straturile nanoporoase de oxid de aluminiu sunt obținute atunci când în cadrul procesului de oxidare anodică este utilizat un electrolit acid care are proprietatea de a dizolva oxidul de aluminiu: acid sulfuric, acid oxalic, acid fosforic, etc..

Straturile nanoporoase de oxid de aluminiu au o structură complexă fiind alcătuite dintr-un substrat nanoporos, cu o grosime ridicată, situat la interfața cu electrolitul și un substrat compact subțire, de tip barieră, situat la interfața cu metalul. Straturile nanoporoase de oxid de aluminiu se pot obține atât în condiții galvanostatice cât și în condiții potențiostatice, iar evoluția curbelor potențial-timp și curent-timp este prezentată schematic în figura 1.3 [1.48].

În cazul utilizării unui potențial constant pe durata procesului de oxidare anodică se observă o scădere bruscă a curentului, de la o valoare maximă la una minimă, urmată de o creștere a acestuia și apoi atingerea unei stări de echilibru. Diagramele de potențial înregistrate pe durata procesului de oxidare anodică la un curent constant, prezintă o creștere inițială până la o valoare maximă iar apoi un trend descendent în timp.

Pe durata procesului de oxidare anodică pot fi identificate patru etape de creștere a nanoporilor [1.48]:

- în prima etapă, un strat compact de oxid de aluminiu crește pe suprafața aluminiului, iar sub acțiunea electrolitului agresiv apar „fisuri” la interfața strat de oxid-electrolit.
- în a doua etapă, datorită penetrării electrolitului în fisuri și scăderea rezistenței, trecerea curentului către substratul de aluminiu este facilitată, iar ionii de Al^{3+} sunt expulzați în

electrolit. Odată cu expulzarea ionilor de Al^{3+} în electrolit, „fisurile” se transformă în nanopori.

- în a treia etapă are loc o ordonare a nanoporilor, până când curentul sau potențialul ating o stare de echilibru.

- în a patra etapă, curentul sau potențialul se află într-o stare de echilibru, acțiunea câmpului electric se concentrează pe substratul barieră de la baza nanoporilor, iar stratul nanoporos de oxid de aluminiu crește în grosime simultan cu durata procesului de oxidare anodică [1.49].

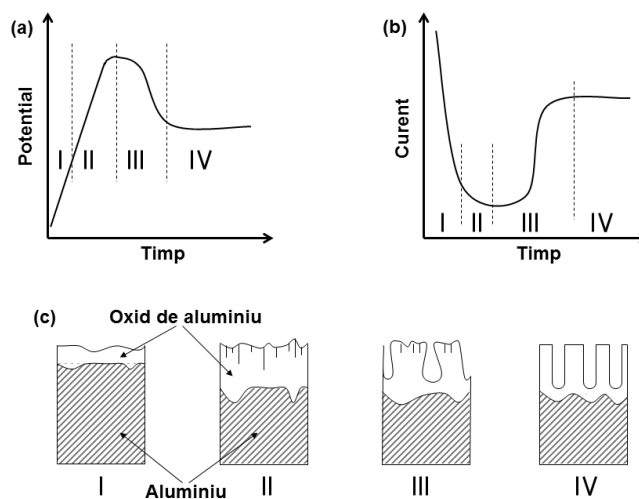


Figura 1.3. Reprezentarea schematică a evoluției potențialului și curentului pe durata desfășurării unui proces de oxidare anodică în (a) condiții galvanostatice și (b) condiții potențiostatice pentru obținerea unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu. (c) etapele de creștere a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu. Adaptare după [1.48].

Parametrii procesului de oxidare anodică, precum și tipul electrolitului utilizat în procesul electrochimic influențează caracteristicile straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu: diametrul și densitatea porilor, grosimea stratului, etc.

M.S. Hunter și P. Fowle [1.58] au determinat rata de creștere a substratului de tip barieră de la interfața metal-strat de oxid, aceasta menținându-se aproximativ constantă pe durata procesului de oxidare. Rata de creștere a substratului de tip barieră este dependentă de potențialul implicat în procesul de oxidare anodică și este specifică fiecărui electrolit: astfel viteza de creștere a substratului barieră în acid sulfuric 15% este de 1 nm/V, în acidul fosforic 4% este de 1.19 nm/V, în acidul oxalic 2% este 1.18 nm/V.

În vederea obținerii unor straturi poroase cu o structură „ordonată”, diverse metode au fost utilizate pentru ordonarea nanoporilor: pretexturare, gravare laser, nanoidentare cu ajutorul unei matrițe, gravare cu un fascicol de ioni, [1.65–1.68], dar cea mai uzuală metodă este cea de oxidare anodică în 2 pași, care de asemenea presupune și costuri reduse de obținere. Controlul precis al parametrilor impuși în cadrul procesului de oxidare anodică duce la obținerea unor straturi nanoporoase cu o configurație ordonată a nanoporilor.

1.5. Evaluarea rezistenței la coroziune a straturilor de oxid de aluminiu

Aluminiul pur este un metal reactiv conform poziției sale în seria de reactivitate a metalelor. Datorită stratului nativ de oxid de aluminiu care acoperă metalul la expunerea în aer, aluminiul prezintă o rezistență crescută la coroziune. La o temperatură ambientală, grosimea stratului nativ de oxid de aluminiu este cuprinsă între 2.5 și 10 nm [1.75]. Aluminiul și aliajele sale pot fi utilizate într-o gamă variată de medii, fără o protecție suplimentară, bazându-se doar pe protecția oferită de stratul nativ de oxid de aluminiu.

Conform diagramei lui Pourbaix, stratul nativ de oxid de aluminiu, este stabil și oferă substratului o protecție eficientă atât timp cât pH-ul electrolitului este cuprins între 4 și 8.5. Într-un mediu acid, cu pH-ul mai mic de 4, aluminiul se dizolvă în ioni de Al^{3+} , iar într-un mediu bazic, cu pH mai mare de 8.5, acesta se dizolvă sub forma unor ioni de AlO_2^- . În aceste situații are loc o coroziune a aluminiului la interacțiunea cu soluția (electrolitul) [1.29, 1.76].

În timp ce aluminiul pur prezintă o rezistență destul de bună la coroziune, aliajele de aluminiu, datorită particulelor intermetalice prezente pe suprafața lor, pot prezenta local, diverse forme de coroziune. Apariția formelor de coroziune locală sunt determinate de 2 factori: tipul și agresivitatea electrolitului precum și structura chimică și metalografică a materialului.

Dintre fenomenele de coroziune localizată, coroziunea în puncte sau pittingul afectează cel mai mult aluminiul și aliajele sale, fiind de asemenea cea mai des întâlnită formă de coroziune a aluminiului și aliajelor sale.

Coroziunea în puncte se manifestă în zonele heterogene de pe suprafața aluminiului și aliajelor sale: limite de grăunți, defecte, incluziuni sau dislocări de material. Pittingul se manifestă inițial la interfața strat de oxid-electrolit, iar apoi migrează spre interior, prin stratul de oxid către substratul metalic.

În vederea îmbunătățirii rezistenței la coroziune a aluminiului și aliajelor sale, au fost utilizate diferite metode de protecție:

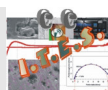
- straturi de conversie;
- straturi organice;
- filme subțiri obținute prin depunere de atomi;
- oxidare anodică.

1.5.1. Straturi de conversie

Straturile de conversie sunt utilizate atât ca strat intermediar între substratul de aluminiu și un strat organic cât și efectiv ca strat de protecție anticorozivă.

1.5.2. Straturi organice

Straturile organice oferă protecție anticorozivă atât prin formarea pe suprafața metalului a unei bariere active de protecție, cât și prin eliberarea de pigmenți în electrolit, care acționează ca inhibitori de coroziune [1.89].



1.5.3. Filme subțiri de protecție obținute prin depunere de atomi

Obținerea filmelor subțiri prin depunere de atomi presupune expunerea substratului la diverși precursori gazoși, într-un mod secvențial și o durată controlată [1.91, 1.92]. Avantajele obținerii unor filme subțiri de protecție prin depunerea de atomi sunt: controlul riguros al compoziției și grosimii filmului obținut, numărul scăzut al defectelor care pot apărea, reproductibilitatea și uniformitatea filmelor obținute.

1.5.4. Oxidarea anodică

Procesul de oxidare anodică presupune formarea unui strat de oxid de aluminiu la interfața cu metal-electrolit, cu o grosime variabilă, care să îi ofere proprietăți îmbunătățite substratului și în special o rezistență crescută la coroziune. Testele de coroziune electrochimice au dezvăluit o rezistență crescută la coroziune a straturilor de oxid de aluminiu, indiferent de structura pe care o prezintă: strat compact de oxid de aluminiu sau strat nanoporos de oxid de aluminiu. Chiar dacă stratul nanoporos de oxid de aluminiu este penetrat de electrolitul coroziv, stratul compact de tip barieră de la baza acestuia protejează substratul.

1.6. Evaluarea rezistenței la uzură a straturilor de oxid de aluminiu

Tribologia este știința care se ocupă cu studierea fenomenelor de uzură care se produc între 2 sau mai multe suprafețe în contact, aflate într-o mișcare relativă [1.16].

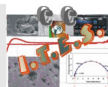
Proprietățile tribologice ale suprafețelor funcționale depind atât de natura suprafeței și rugozitatea acesteia cât și de următorii factori:

- presiunea de contact și forța normală;
- viteza de mișcare a suprafeței;
- condițiile de mediu (temperatură, umiditate, etc.);
- natura mișcării (continuă, intermitentă).

Aluminiul și aliajele sale supuse unui proces de oxidare anodică sunt utilizate în special în domeniul aeronautic și în transporturi, unde înlocuiesc piesele din oțel, care prezintă o greutate crescută și implică costuri mai ridicate.

Pentru aplicații tribologice sunt utilizate în special straturile nanoporoase de oxid de aluminiu deoarece structura nanoporoasă a acestora poate fi utilizată ca nano-rezervoare pentru lubrifianți lichizi sau template-uri pentru lubrifianți solizi [1.101, 1.102].

H. Kim și echipa sa [1.104] au investigat comportamentul la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică în acid sulfuric la 25 V, acid oxalic la 40 V și 140 V și acid fosforic la 195 V utilizând o frecare liniară bidirecțională cu o bilă de oțel 440C, și aplicând 4 forțe normale cuprinse între 1 mN și 1 N. Aceștia au observat că diametrul nanoporilor formați în stratul de oxid au un rol important în ceea ce privește proprietățile mecanice ale straturilor obținute. Creșterea în diametru al nanoporilor determină o scădere a rezistenței la uzură și implică o creștere a coeficientului de frecare dintre bila de



oțel și stratul de oxid. De asemenea, creșterea forței normale impusă în procesul de uzură determină o scădere a coeficientului de frecare, deoarece pe suprafața straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu se formează un strat subțire și neted (tribostrat) datorită reacțiilor tribochimice și a resturilor de uzură.

Creșterea duratei procesului de oxidare anodică desfășurat în acid sulfuric duce la o creștere a porozității și o scădere a grosimii stratului de oxid de aluminiu (datorită dizolvării sub influența câmpului electric). Valorile nanodurității straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu sunt invers proporționale cu durata proceselor de oxidare anodică în care sunt obținute [1.110].

1.7. Concluzii parțiale

În ultimele decenii, cercetările în domeniile suprafețelor funcționale au preocupat un număr însemnat de cercetători iar studiile acestora au determinat obținerea unei game diversificate de suprafețe funcționale cu proprietăți inedite.

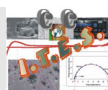
Aluminiul și aliajele sale primesc o deosebită atenție datorită proprietăților intrinseci ale acestora cât și a noilor proprietăți care pot fi oferite de suprafețele funcționale, acestea putând fi utilizate într-o gamă diversificată de domenii: de la transporturi la aeronautică, de la medicină la obținerea de energie sau comunicații.

Fabricarea suprafețelor funcționale pe aluminiu și aliajele sale se poate realiza printr-o gamă variată de metode, dar cea mai frecvent utilizată este metoda electrochimică de oxidare anodică.

Metoda de oxidare anodică presupune impunerea unor parametri externi pe durata procesului electrochimic, iar variația acestora permite un control riguros al structurii morfologice și funcționale a straturilor de oxid formate pe suprafața aluminiului și aliajelor sale. Alte avantaje ale metodei de oxidare anodică o reprezintă costurile reduse de obținere a suprafețelor funcționale (atât costurile echipamentelor cât și ale electroliților), formarea suprafețelor funcționale pe suporturi neregulate, aderența ridicată a suprafețelor funcționale la substratul de aluminiu, aplicabilitatea industrială atât a metodei cât și a suprafețelor obținute.

Mecanismul de formare a straturilor de oxid de aluminiu prin oxidare anodică constă în disocierea moleculelor din electrolit și transportul acestora sub influența câmpului electric către anod, unde are loc o reacție cu ionii de aluminiu expulzați din substrat și formarea oxidului de aluminiu pe suprafața aluminiului. Straturile nanoporoase de oxid de aluminiu se formează sub acțiunea electroliților acizi care provoacă o dizolvare parțială a stratului de oxid și formarea unei structuri nanoporoase la interfața strat de oxid-electrolit.

Suprafețele funcționale obținute prin oxidare anodică oferă proprietăți fizico-chimice și mecanice îmbunătățite substratului de aluminiu pe care sunt formate.



1.8. Obiective și direcții de cercetare

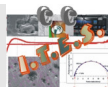
- Realizarea unui raport documentar privind stadiul actual al cercetărilor pe plan național și internațional în domeniul suprafețelor funcționale obținute prin metode electrochimice pe aluminiu și aliajele sale.
- Studiul mecanismelor de formare a straturilor de oxid de aluminiu pe suprafețele de aluminiu sau aliajelor sale prin oxidare anodică.
- Optimizarea parametrilor de lucru în vederea obținerii straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu pe suprafețele aliajului de aluminiu 1050.
- Obținerea prin oxidare anodică a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu pe suprafața aliajului de aluminiu 1050.
- Caracterizarea morfologică, compozițională și structurală a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.
- Determinarea grosimii straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj.
- Determinarea profilelor de rugozitate 2D și a proprietăților de umectare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.
- Studii privind comportamentul la coroziune a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu în soluție de NaCl 3.5%, un mediu coroziv foarte agresiv, care simulează agresivitatea mediului marin, prin intermediul metodelor electrochimice de evaluare a rezistenței la coroziune: evoluția potențialului liber (OCP), spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS), polarizare potențiodinamică (PD) și voltametrie ciclică (CV).
- Evaluarea comportamentului la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu prin determinarea coeficientului de frecare și a volumului de uzură.
- Caracterizarea urmelor de uzură cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj și a rugozimetrului 2D.
- Corelarea proprietăților straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu cu variația parametrilor impuși în cadrul procesului de oxidare anodică.
- Diseminarea rezultatelor obținute și transferul cunoștințelor dobândite către industrie.

1.9. Program de cercetare experimentală

Programul de cercetare experimentală s-a desfășurat în cadrul laboratoarelor Centrului de Competențe Interfețe-Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES) și Centrului de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite în Matrice Termorigide (CDCOMT) din cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați.

În cadrul Centrului de Competențe Interfețe-Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES) s-au desfășurat următoarele etape din programul de cercetare experimentală:

- Prepararea soluțiilor utilizate în cadrul proceselor de lustruire electrochimică, oxidare anodică și coroziune.
- Pregătirea probelor de aluminiu Al1050 care au fost utilizate ca suport de creștere a

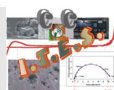


straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu (debitare, curățare, șlefuire mecanică, lustruire electrochimică, izolare, etc.).

- Obținerea straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu variind potențialul și durata procesului de oxidare anodică precum și viteza de agitare a electrolitului pe durata procesului electrochimic.
- Evaluarea comportamentului la coroziune a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu prin intermediul metodelor electrochimice de coroziune: evoluția potențialului liber, spectroscopia de impedanță electrochimică, polarizare potențiodinamică și voltametrie ciclică.
- Evaluarea proprietăților de umectare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu în raport cu picăturile de apă distilată.

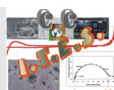
În cadrul Centrului de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite în Matrice Termorigide (CDCOMT) s-au desfășurat următoarele etape:

- Caracterizarea morfologică, elementală și structurală a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.
- Evaluarea comportamentului la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu prin metode in-situ și ex-situ.
- Determinarea profilelor de rugozitate ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu precum și profilele de rugozitate ale urmelor de uzură.

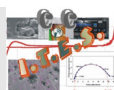


1.10. Bibliografie selectivă capitolul 1

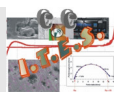
- [1.1] X. Yao, Y. Song, L. Jiang, Applications of bio-inspired special wettable surfaces, *Advances Materials*, 23, (2011), 719 – 734, DOI: 10.1002/adma.201002689
- [1.2] H. Yang, F. Liang, Y. Chen, Q. Wang, X. Qu, Z. Yang, Lotus leaf inspired robust superhydrophobic coating from strawberry-like Janus particles, *NPG Asia Materials*, 7, (2015), e176, DOI: 10.1038/am.2015.33
- [1.3] S.S. Latthe, A.B. Gurav, C.S. Maruti, R.S. Vhatkar, Recent progress in preparation of superhydrophobic surfaces: a review, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2, (2012), 76 – 94, DOI: 10.4236/jsemat.2012.22014
- [1.4] Z. Guo, W. Liu, B.-L. Su, Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional, *Journal of Colloid and Interface Science*, 353, (2011), 335 – 355, DOI: 10.1016/j.jcis.2010.08.047
- [1.5] S. Shin, J. Seo, H. Han, S. Kang, H. Kim, T. Lee, Bio-inspired extreme wetting surfaces for biomedical applications, *Materials*, 9, (2016), 116 - 142, DOI:10.3390/ma9020116
- [1.14] M.C. Roco, W.S. Bainbridge, Societal implications of nanoscience and nanotechnology: Maximizing human benefit, *Journal of Nanoparticle Research*, 7, (2005), 1 – 13, DOI: 10.1007/s11051-004-2336-5
- [1.15] A. Biswas, I.S. Bayer, A.S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel, Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects, *Advances in Colloid and Interface Science*, 170, (2012), 2 – 27, DOI: 10.1016/j.cis.2011.11.001
- [1.16] K. Holmberg, A. Matthews, *Coatings tribology, properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering 2nd Edition*, Elsevier, Amsterdam, Olanda, 2009, ISBN: 978-0-444-52750-9
- [1.22] X. Qin, J. Zhang, X. Meng, C. Deng, L. Zhang, G. Ding, H. Zeng, X. Xu, Preparation and analysis of anodic aluminum oxide films with continuously tunable interpore distances, *Applied Surface Science*, 328, (2015), 459 – 465, DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.12.048
- [1.26] Marloes van Put, Teză de disertație, Potentiodynamic anodizing and adhesive bonding of aluminum for the aerospace industry, Delft University of Technology, 2013, <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:19144038-253f-46fd-aac8-ce58208d8a8a?collection=education>, (accesat în data de 4 ianuarie 2018)
- [1.28] T. Aerts, I. De Graeve, H. Terryn, Anodizing of aluminium under applied electrode temperature: Process evaluation and elimination of burning at high current densities, *Surface and Coatings Technology*, 204, (2010), 2754 – 2760, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.02.031
- [1.29] P.G. Sheasby, R. Pinner, *The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys*, 6th Edition, Finishing Publications Ltd. and ASM International, 2001, ISBN: 0-904477-21-5
- [1.30] G.E. Thompson, Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, *Thin Solid Films*, 297, (1997), 192 – 201, DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09440-0
- [1.31] J.P. O’Sullivan, G.C. Wood, The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium, *Proceedings of the Royal Society A*, 317, (1970), 511 – 543, DOI: 10.1098/rspa.1970.0129

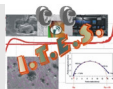


- [1.48] V.P. Parkhytik, V.I. Shershulsky, Theoretical modeling of porous oxide growth on aluminium, IOP Series: Journal of Physics D: Applied Physics, 25, (1992), 1258, ISSN: 1361-6463, <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/25/8/017/meta> (accesat în data de 8 ianurie 2018)
- [1.49] G.D. Sulka, Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing, Chapter 1 in Nanostructured Materials in Electrochemistry, ed. A. Eftekhari, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, DOI: 10.1002/9783527621507.ch1
- [1.58] M.S. Hunter, P. Fowle, Determination of barrier layer thickness of anodic oxide coatings, Journal of the Electrochemical Society, 101, (1954), 481 – 485, DOI: 10.1149/1.2781304
- [1.65] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda, Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pret textured Al, Journal of the Electrochemical Society, 148, (2001), B152 – B156, DOI: 10.1149/1.1355686
- [1.66] S. Shingubara, Y. Murakami, K. Murimoto, T. Takahagi, Formation of aluminum nanodot array by combination of nanoidentation and anodic oxidation of aluminum, Surface Science, 532-535, (2003), 317 – 323, DOI: 10.1016/S0039-6028(03)00433-3
- [1.67] K.R. Zavadil, J.A. Ohlhausen, P.G. Kotula, Nanoscale void nucleation and growth in the passive oxide on aluminum as a prepitting process, Journal of the Electrochemical Society, 153, (2006), B296 – B303, DOI: 10.1149/1.2207739
- [1.68] A.P. Robinson, G. Burnell, M. Hu, J.L. MacManus-Driscoll, Controlled, perfect ordering in ultrathin anodic aluminum oxide templates on silicon, Applied Physics Letters, 91, (2007), 143123, DOI: 10.1063/1.2794031
- [1.75] V.F. Henley, Anodic oxidation of aluminium and its alloys, Pergamon Press, Oxford, Anglia, 1982, ISBN: 9781483147338
- [1.76] N.L. Sukiman, X. Zhou, N. Birbilis, A.E. Hughes, J.M.C. Mol, S.J. Garcia, X. Zhou, G.E. Thompson, Chapter 2: Durability and Corrosion of aluminium and its alloys: Overview, property space, techniques and developments, in Aluminium alloys – new trends in fabrication and applications, Ed. Z. Ahmad, InTech, 2012, ISBN: 978-953-51-0861-0, DOI: 10.5772/53752
- [1.89] S.B. Lyon, R. Bingham, D.J. Mills, Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know, Progress in Organic Coatings, 102, (2017), 2 – 7, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.04.030
- [1.91] S.M. George, Atomic Layer Deposition: An overview, Chemical Reviews, 110, (2010), 111 – 131, DOI: 10.1021/cr900056b
- [1.92] R.L. Puurunen, Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process, Journal of Applied Physics, 97, (2005), 121301, DOI: 10.1063/1.1940727
- [1.101] T. Kmita, M. Bara, Surface oxide layers with an increased carbon content for applications in oil-less tribological systems, Chemical and Process Engineering, 33, (2012), 479 – 486, ISSN: 2300-1925, DOI: 10.2478/v10176-012-0040-z
- [1.102] Y. Wang, L. Xia, J. Ding, N. Yuan, Y. Zhu, Tribological behaviors of lubricants modified nanoporous anodic alumina film, Tribology Letters, 49, (2013), 431 – 437, DOI: 10.1007/s11249-012-0086-6



- [1.104] H. Kim, D. Kim, W. Lee, S.J. Cho, J.-H. Hahn, H.-S. Ahn, Tribological properties of nanoporous anodic aluminum oxide film, *Surface and Coatings Technology*, 205, (2010), 1431 – 1437, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.056
- [1.110] A. Belwalkar, E. Grasing, W. Van Geertryden, Z. Huang, W.Z. Misiolek, Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes, *Journal of Membrane Science*, 319, (2008), 192 – 198, DOI: 10.1016/j.memsci.2008.03.044





CAPITOLUL 2.

Materiale, metode și tehnici experimentale

În acest capitol sunt descrise materialele suport, metodele de pregătire ale substratului și soluțiile utilizate, precum și procedurile experimentale folosite în obținerea straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu. De asemenea sunt prezentate metodele și echipamentele utilizate în caracterizarea in-situ și ex-situ a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

2.1 Materiale

2.1.1. Aluminiul și aliajele sale

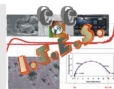
Aluminiul este al treilea cel mai des întâlnit element chimic, după oxigen și siliciu în scoarța pământului, dar nu în formă pură, ci sub formă de compuși de aluminiu, în special bauxită [2.2]. Aluminiul, prescurtat cu simbolul chimic Al, are numărul atomic egal cu 13, ceea ce înseamnă că pe stratul exterior are prezenți 3 electroni, oferindu-i valența egală cu 3 și o reactivitate ridicată, în special cu oxigenul.

Aliajul de aluminiu 1050 face parte din grupa 1 a aliajelor de aluminiu, ceea ce semnifică o puritate cel puțin egală cu 99.5%. Aliajul de aluminiu 1050 (Al1050, 99.5% puritate) este maleabil, ductil iar principalele elemente de aliere sau impurități sunt fierul și siliciul. Datorită impurităților prezente dar și a procesului de laminare, aluminiul comercial pur prezintă un grad de rezistență crescut și de obicei este produs sub formă de plăci (tablă). Acesta devine ductil după ce este supus tratamentelor termice, prezintă o rezistență la coroziune ridicată și este ideal pentru a fi folosit în industria alimentară sau chimică. În general este utilizat pentru fabricarea de recipiente și țevi, ambalaje utilizate în industria alimentară, dar poate fi folosit și în fabricarea de panouri pentru autovehicule unde rata de alungire este un factor important în procesul de utilizare al acestora.

2.1.2. Oxidul de aluminiu

Oxidul de aluminiu (alumina, Al_2O_3) este unul dintre cei mai simpli oxizi covalenți iar în comparație cu alte metale ceramice, acesta prezintă proprietăți termice, fizice și chimice superioare [2.7]. Structura oxidului de aluminiu poate fi cristalină, policristalină sau amorfă, în funcție de metoda de obținere utilizată [2.8].

Din multitudinea de metode utilizate în obținerea straturilor de oxid de aluminiu



(poroase sau compacte/barieră), procesul de oxidare anodică a atras atenția cercetătorilor datorită versatilității ridicate, costurilor scăzute ale echipamentelor, dar și a proprietăților fizice, mecanice și anticorozive ridicate ale straturilor de oxid de aluminiu obținute.

În funcție de parametri implicați în cadrul procesului de oxidare anodică pot fi obținute două tipuri de straturi de oxid de aluminiu: un strat compact (figura 2.1) sau un strat nanoporos (figura 2.2) [2.18]. Straturile compacte de oxid de aluminiu se obțin datorită faptului că acestea se dizolvă foarte lent sau deloc pe durata procesului de oxidare anodică [2.18]. Straturile compacte de oxid de aluminiu se obțin în electroliți cu un pH neutru sau bazic iar principalele caracteristici sunt: duritatea, rezistența la uzură și acționează ca un izolator electric. Acestea prezintă proprietăți anticorozive ridicate deoarece acționează ca o barieră împotriva ionilor agresivi și oferă protecție substratului de aluminiu [2.18].

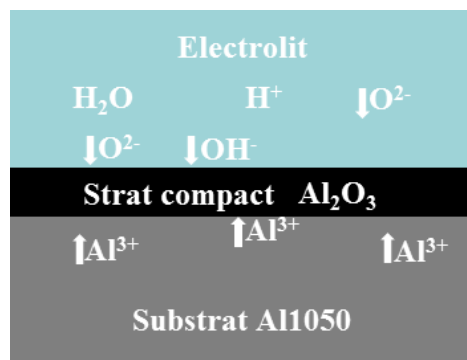


Figura 2.1. Reprezentarea schematică a straturilor compacte de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică. Adaptare după [2.18].

Straturile poroase sau nanoporoase de oxid de aluminiu prezintă în partea superioară o structură poroasă iar la bază prezintă un strat subțire și continuu de oxid de aluminiu (un strat barieră) [2.18, 2.22]. Acestea se obțin în urma oxidării anodice a suprafețelor de aluminiu în electroliți (acidul sulfuric [2.14, 2.17], acidul oxalic [2.23], acidul fosforic [2.24], etc.) care reacționează chimic cu stratul de oxid de aluminiu, producându-se o dizolvare parțială a acestuia.

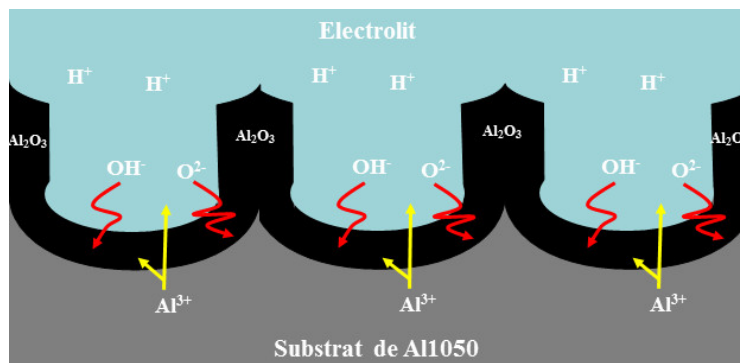


Figura 2.2. Reprezentarea schematică a straturilor poroase de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică. Adaptare după [2.18].

Straturile nanoporoase de oxid de aluminiu, datorită proprietăților pe care le manifestă, sunt utilizate într-o gamă variată de industrii, de la domeniul nanotehnologiilor unde sunt folosite în fabricarea de senzori sau ca template-uri pentru obținerea de nanofire, nanotuburi, etc., cu diverse dimensiuni [2.26, 2.27], până la domeniul suprafețelor anticorozive, cu structură complexă [2.28], de la domeniul de epurare a apelor uzate până la domeniul medical unde sunt utilizate ca suport pentru creșterea celulelor în incubatoare [2.27, 2.29].

2.2. Metode electrochimice de modificare a suprafețelor aliajului de aluminiu 1050

2.2.1. Pregătirea suprafețelor aliajului de aluminiu 1050

Aliajul de aluminiu 1050 (Al1050, 99.5%) a fost utilizat ca substrat pentru creșterea straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu prin metode electrochimice. Foaia de aluminiu Al1050 a fost tăiată la dimensiunea de 2 x 30 x 35 mm cu ajutorul unei ghilotine, iar apoi, plăcuțele obținute au fost polizate mecanic succesiv cu hârtie abrazivă pentru a fi îndepărtate atât defectele macroscopice cât și stratul nativ de oxid de aluminiu.

Probele de Al1050 șlefuite au fost clătite cu apă distilată și apoi au fost curățate chimic prin imersie în NaOH, spălate sub jet de apă pentru 60 de secunde, clătite cu apă distilată timp de 30 de secunde și uscate în etuvă, după care au fost păstrate într-un exicator.

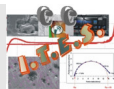
2.2.2. Lustruirea electrochimică a aliajului de aluminiu 1050

Plăcuțele de Al1050 au fost lustruite electrochimic în soluție de 15% Na₂CO₃ și 5 Na₃PO₄ pentru a îndepărta toate impuritățile rămase pe suprafețele acestora după procesul de șlefuire mecanică. Celulă electrochimică utilizată în procesul de lustruire electrochimică a fost compusă din 2 electrozi (anod și catod). Plăcuța de aluminiu Al1050 care a fost supusă procesului de lustruire electrochimică cu o suprafață de 6.5 cm² a fost utilizată ca anod, iar o plăcuță de Al1050, cu o suprafață de 7.54 cm² a fost utilizată ca, catod. Cele 2 plăcuțe de Al1050 au fost imersate în electrolit, cu suprafețele active paralele, iar apoi cu ajutorul unor clești au fost conectate la o sursă de tensiune externă (TDK LAMBDA GEN 300–8).

Procesul de lustruire electrochimică s-a desfășurat la un voltaj impus de 2 V, o temperatură de 80°C. După finalizarea procesului de lustruire electrochimică, plăcuțele de Al1050 au fost clătite sub jet de apă distilată, uscate în etuvă sub jet de aer cald iar apoi au fost depozitate în exicator până la utilizarea lor în procesul de oxidare anodică.

2.2.3. Oxidarea anodică a aliajului de aluminiu 1050

Procesul de oxidare anodică implică formarea unui strat de oxid de aluminiu pe suprafața aliajului de aluminiu Al1050 utilizat ca substrat. Probele de aluminiu Al1050 lustruite electrochimic au fost supuse unui proces de oxidare anodică, sub regim potențiostatic, în soluție de H₂SO₄ 1 M în care a fost adăugat 1 g/L Al₂(SO₄)₃ x 18 H₂O pentru



a se simula un electrolit reutilizat (îmbătrânit). Parametrii implicați în procesul de oxidare anodică (potențial, durată, viteza de agitare a electrolitului) au fost variați pentru a se observa influența acestora asupra caracteristicilor morfologice, compoziționale și structurale precum și a proprietăților fizice, mecanice și chimice ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

Procesul de oxidare anodică a avut loc într-o celulă electrochimică clasică, prezentată în figura 2.5, unde plăcuța de Al1050 lustruită electrochimic cu o suprafață activă de 4 cm² a fost utilizată ca anod iar pentru catod a fost utilizată o plăcuță de Al1050 cu o suprafață activă de 12 cm². Cele 2 plăcuțe de aluminiu Al1050 au fost imersate în 200 mL de electrolit, iar apoi cu ajutorul a doi clești au fost conectate la o sursă de tensiune cu potențial ridicat (TDK LAMBDA GEN 300-8).

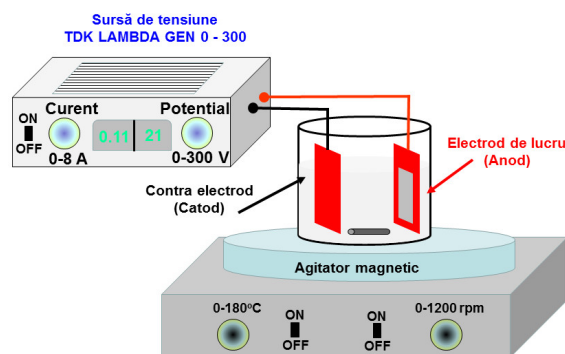


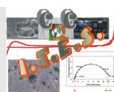
Figura 2.5. Set-up experimental utilizat în procesul de oxidare anodică

În vederea obținerii unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu cu o structură celulară cât mai uniformă, parametrii impuși în procesul de oxidare anodică au fost variați astfel: potențialul impus în procesul de oxidare anodică a fost alternat între 1 și 25 V, durata procesului de oxidare anodică a fost cuprinsă între 10 și 480 de minute, iar viteza de agitare a electrolitului a fost oscilată între 0 și 700 rotații pe minut.

2.3. Tehnici experimentale de caracterizare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu

Caracterizarea morfologică, compozițională și structurală a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu s-a realizat în cadrul laboratoarelor de cercetare din Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați. Caracterizarea proprietăților de umectare și anticorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu s-a realizat în cadrul Centrului de Competențe Interfețe-Tribocorozivitate și Sisteme Electrochimice, din cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați.

Evaluarea rezistenței la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu a fost realizată cu ajutorul echipamentelor din cadrul Centrului de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide din Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.



2.3.1. Caracterizarea morfologică și compozițională

Caracterizarea morfologică a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică atât pe suprafață cât și în secțiune transversală a fost realizată cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj (SEM) FEI QUANTA 200, din cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați. Conectarea unui analizator de raze X disperse la SEM a permis realizarea unei analize elementale (compoziționale) a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

2.3.2. Caracterizarea structurală

Caracterizarea structurală a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin metoda electrochimică de oxidare anodică s-a realizat cu ajutorul metodei de difracție de raze X (XRD) folosind echipamentul Dron-3 din cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați. Difractogramele XRD au fost înregistrate folosindu-se un anod de Molibden (Mo, $\lambda_{K\alpha}=0.71073 \text{ \AA}$), iar apoi au fost analizate cu ajutorul software-ului MATCH 3 conectat la baza de date gratuită Crystallography Open Database (COD).

2.3.3. Rugozitate

Profilele de rugozitate 2D au fost măsurate cu ajutorul unui rugozimetru Mytutoyo SurfTest SJ-210 Series prin deplasarea acului palpator pe suprafața straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu pentru o distanță de 2.5 mm și cu o viteză de 0.5 $\mu\text{m/s}$.

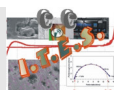
2.3.4. Evaluarea proprietăților de umectare

Determinarea valorilor unghiurilor de contact dintre suprafețele analizate și picăturile de apă distilată s-a realizat cu ajutorul instrumentului de măsurare a unghiului de contact (goniometru) OCA 15 EC, Dataphysics, Germania, conectat la un PC și pilotat cu ajutorul software-ului SCA20.

Suprafețele aliajului de aluminiu Al1050 au fost plasate pe masa de lucru a echipamentului, sub acul unei seringi (care conține apă distilată) conectată la un sistem de dozare controlat de PC. Volumele picăturilor plasate pe suprafețele analizate au fost de aproximativ 5 μL . După ce picătura de apă distilată a atins suprafața analizată, a fost fotografiat profilul acesteia iar apoi cu ajutorul metodei Young-Laplace au fost fitate, pentru a se obține valoarea medie a unghiului de contact.

2.3.5. Evaluarea comportamentului la coroziune a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu

Evaluarea proprietăților anticorozive prin metode electrochimice ale suprafețelor de aluminiu 1050 netratate sau tratate electrochimic s-a realizat în cadrul Laboratorului de Electrochimie și Coroziune, Centrul de Competențe Interfețe-Tribocoroziune și Sisteme



Electrochimice din Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.

Au fost supuse evaluării, în soluție de NaCl 3.5% cu un pH = 5.75 (care simulează agresivitatea mediului marin) atât probele de Al1050 lustruite electrochimic cât și probele de Al1050 oxidate anodic la diverși parametri, pentru a se observa influența parametrilor de obținere asupra proprietăților anticorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

Probele supuse testelor de coroziune, au fost conectate la un fir de cupru și apoi au fost izolate cu rășină epoxidică, pentru a se obține o suprafață activă de aproximativ 1.6 cm². Celula electrochimică prezentată în figura 2.13, a fost compusă dintr-un recipient de sticlă inertă cu un volum de 150 mL, în care a fost adăugat electrolitul, apoi au fost imersați electrodul auxiliar compus (desemnat) dintr-o rețea de Pt-Rh și electrodul de referință Ag/AgCl (KCl saturat, +199 mV vs. NHE), cât și electrodul de lucru, format din probele de Al1050 lustruite electrochimic și probele oxidate anodic la diverși parametri. Celula electrochimică a fost conectată la un potențiostat/galvanostat VoltaLab PGZ301 pilotat cu ajutorul software-ului Voltmaster 4.0.

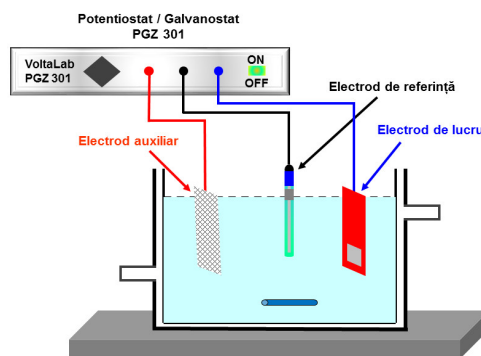


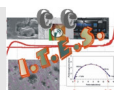
Figura 2.13. Set-up experimental utilizat în testele de coroziune

Protocolul experimental utilizat pentru evaluarea rezistenței la coroziune a fost compus din următoarele metode electrochimice:

- evaluarea potențialului liber (OCP) pentru o perioadă de 17 ore;
- curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) versus potențialul liber, în domeniul de frecvențe: 10⁵ Hz – 10¹ Hz, prin impunerea unui semnal sinusoidal cu o amplitudine de 10 mV;
- coulometrie;
- curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD) în domeniul de potențial cuprins între -1.45 V vs. Ag/AgCl și -0.4 V vs. Ag/AgCl, cu o viteză de baleiere a potențialului de 1 mV/s.
- curbe de voltametrie ciclică (CV) cu o viteză de baleiere a potențialului de 1 mV/s într-un domeniu de potențial cuprins între -1.45 V vs. Ag/AgCl și -0.4 V vs. Ag/AgCl.

2.3.6. Evaluarea comportamentului la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu

Comportamentul la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu a fost analizat cu ajutorul tribometrului TRM 1000 (Wazau, Germania) din cadrul Centrului de Cercetare-



Dezvoltare pentru Compozite în Matrice Termorigide (CDCOMT) al Universității „Dunărea de Jos” din Galați, într-o configurație Ball-on-Disc, conectat la un computer pilotat cu ajutorul software-ului Tribo Control V9 pentru achiziția de date.

Pin-ul utilizat pe durata testelor de uzură a fost o bilă de alumina de grad 10, cu un diametru de 10 mm (Ceratec, Olanda), iar discul a fost suprafața de Al1050 lustruită electrochimic sau suprafața de Al1050 oxidată anodic la diverși parametri.

Pentru evaluarea rezistenței la uzură a suprafețelor de Al1050 lustruite electrochimic sau oxidate anodic la diverși parametri, testele de uzură s-au desfășurat la o forță normală de 5 N pentru o durată de 50 minute și cu o viteză de rotație de 9.55 rotații pe minut.

Urmele de uzură formate pe suprafețele supuse testelor de uzură au fost analizate cu ajutorul rugozimetrului Mytutoyo SurfTest SJ-210 Series, pentru a se observa profilele 2D ale acestora, iar caracterizarea morfologică s-a realizat cu ajutorul SEM-ului, FEI QUANTA 200.

2.4. Concluzii parțiale

În acest capitol au fost prezentate metodele utilizate în formarea straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu și a pașilor parcurși până la desfășurarea procesului de oxidare anodică, precum și a echipamentelor utilizate în caracterizarea suprafețelor obținute.

Probele de Al1050 au fost șlefuite mecanic, curățate chimic și lustruite electrochimic pentru a se obține o suprafață netedă, pe care să fie crescute straturi nanoporoase de oxid de aluminiu prin oxidare anodică în H_2SO_4 1 M în care s-a adăugat 1 g/L $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$.

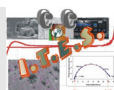
Caracterizarea morfologică de suprafață și în secțiune transversală precum și caracterizarea compozițională a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu s-a realizat cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj cuplat la un analizator de raze X.

Caracterizarea structurală a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu s-a realizat cu ajutorul unui difractometru de raze X iar caracterizarea topografică cu ajutorul unui rugozimetru cu ac palpator.

De asemenea, s-a evaluat influența parametrilor de obținere (fabricație) a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu asupra proprietăților de umectare, anticorozive și mecanice.

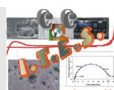
Procesul electrochimic de oxidare anodică la care au fost supuse probele de Al1050 a determinat schimbări morfologice, structurale, compoziționale și topografice ale suprafețelor acestora, schimbări care au dus la o îmbunătățire a proprietăților de umectare și anticorozive precum și o creștere a rezistenței la uzură.

Echipamentele și metodele in-situ și ex-situ de analiză au oferit informații detaliate despre proprietățile suprafețelor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin metode electrochimice precum și rolul parametrilor impuși.



2.5. Bibliografie selectivă capitolul 2

- [2.2] N.N. Greenwood, A. Earnshaw – Chemistry of the elements, A doua Ediție, Capitolul 7: Alumiul, Galiul, Indiul și Taliul, Butterworth-Heinemann, Oxford, Anglia, 1997, ISBN: 978-0-7506-3365-9
- [2.7] S.K. Lee, S.B. Lee, S.Y. Park, Y.S. Yi, C.W.Ahn, Structure of amorphous aluminum oxide, *Physical Review Letters*, 103, (2009), 095501-1 – 095501-4, DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.095501
- [2.8] T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, Structural properties and surface Characteristics on aluminum oxide powders, Annual report of the Ceramics Research Laboratory Nagoya Institute of Technology, 9, (2009), 23 – 31, <http://id.nii.ac.jp/1476/00002232/> (accesat în 24 decembrie 2017).
- [2.14] **V.M. Dumitrascu**, L. Benea, Improving the corrosion behaviour of 6061 aluminum alloy by controlled anodic formed oxide layer, *Revista de chimie (Bucuresti)*, 68, (2017), 77 – 80, http://www.revistadechimie.ro/article_eng.asp?ID=5393 (accesat în 24 decembrie 2017).
- [2.17] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution, *Japanese Journal of Applied Physics*, 37, (1998), L1340 – L1342, <http://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.37.L1340> (accesat în 24 decembrie 2017).
- [2.22] J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding, Anodic oxide films on aluminum, *Chemical Reviews*, 69, (1969), 365 – 405, DOI: 10.1012/cr60259a005
- [2.23] M. Mohajeri, H. Akbarpour, Knowledge-based prediction of pore diameter of nanoporous anodic aluminum oxide, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 705, (2013), 57 – 63, DOI: 10.1016/j.elechem.2013.07.026
- [2.24] M. Schenider, K. Krammer, The effect of bath aging on the microstructure of anodic oxide layers on AA1050, *Surface and Coatings Technology*, 246, (2014), 64 – 70, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.03.008
- [2.26] J. Ferre-Borrull, J. Pallares, G. Macias, L.F. Marsal, Nanostructural engineering of nanoporous anodic alumina for biosensing applications, *Materials*, 7, (2014), 5225 – 5253, DOI: 10.3390/ma7075225
- [2.27] A.M.M. Jani, D. Losic, N.H. Voelcker, Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications, *Progress in Materials Science*, 58, (2013), 636 – 704, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.01.002
- [2.28] Y. Zuo, P.-H. Zhao, J.-M. Zhao, The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions, *Surface and Coatings Technology*, 166, (2003), 237 – 242, DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00779-X
- [2.29] D. Bruggemann, Nanoporous aluminium oxide membranes as cell interfaces, *Journal of Nanomaterials (Hindawi Publishing Corporation)*, 2013, ID 460870, 18 pagini, DOI: 10.1155/2013/460870
- [2.30] **V. Dumitrascu**, L. Benea, Influence of the anodic oxidation treatment on the corrosion behaviour of aluminium and aluminium alloys, *The Annals of „Dunarea de Jos” University of Galați, Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science*, No. 3 – 2015, ISSN 1453 – 083X, http://www.fascicula9.ugal.ro/uploads/pdf/A2_3_2015.pdf (accesat în 24 decembrie 2017)



CAPITOLUL 3.

Influența parametrilor electrochimici impuși în cadrul procesului de oxidare anodică asupra proprietăților straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu

În acest capitol al lucrării s-a analizat influența parametrilor aplicați în cadrul procesului de oxidare anodică asupra caracteristicilor morfologice, compoziționale și structurale ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin metode electrochimice (oxidare anodică) pe suprafața aliajului de aluminiu 1050 (Al1050, 99.5% puritate).

De asemenea s-a urmărit efectul parametrilor impuși în procesul de oxidare anodică asupra grosimii în secțiune transversală a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute. Investigațiile efectuate au vizat totodată determinarea parametrilor de rugozitate a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu precum și evaluarea proprietăților de umectare ale acestora.

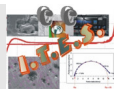
3.1. Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj

Caracterizarea morfologică s-a realizat cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj (SEM) pe suprafețele probelor de Al1050 lustruite electrochimic atât înainte cât și după procesul de oxidare anodică.

3.1.1. Evaluarea dimensiunii nanoporilor formați în straturile de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică

Plăcuțele de Al1050 lustruite electrochimic în soluție de 15% Na_2CO_3 și 5% Na_3PO_4 au fost supuse procesului de oxidare anodică într-un electrolit acid, de H_2SO_4 1 M în care a fost adăugat 1 g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ în vederea formării pe suprafețele active ale acestora de straturi nanoporoase de oxid de aluminiu. Parametrii impuși (aplicați) în cadrul proceselor de oxidare anodică au fost variați în vederea obținerii unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu cât mai uniforme. Astfel potențialul a fost variat între 1 V și 24 V, durata proceselor de oxidare a fost cuprinsă între 10 minute și 480 minute iar viteza de agitare a electrolitului a fost cuprinsă între 0 și 700 de rotații pe minut.

Formarea unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu s-a observat atunci când



potențialul aplicat a fost cuprins între 15 V și 21 V, durata procesului de oxidare anodică a fost variată între 25 și 45 minute iar viteza de agitare a electrolitului a fost între 0 și 500 rpm.

Suprafețele straturilor de oxid de aluminiu obținute în regim dinamic al electrolitului pentru o durată de 45 minute și un potențial variat între 15 V și 21 V pe parcursul procesului electrochimic prezintă nanopori cu diverse dimensiuni după cum se poate observa în figura 3.2.

Micrografiile SEM ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute într-un regim dinamic al electrolitului (figura 3.2) prezintă pe suprafețele acestora atât un număr mai ridicat al defectelor cât și un număr mai scăzut al nanoporilor. Suprafața stratului nanoporos de oxid de aluminiu format la un potențial de 15 V are o porozitate scăzută precum și o distribuție neuniformă a nanoporilor, cu diametre cuprinse între 25 nm și 47.6 nm. Impunerea unui potențial de 18 V respectiv 21 V în cadrul proceselor de oxidare anodică determină o creștere a porozității straturilor de oxid de aluminiu din cauza creșterii densității de nanopori concomitent cu o scădere în diametru a acestora. Stratul de oxid de aluminiu obținut la 18 V prezintă nanopori cu diametre cuprinse între 17.8 nm și 38 nm iar diametrele nanoporilor formați la un potențial de 21 V sunt cuprinse între 25 nm și 30.9 nm.

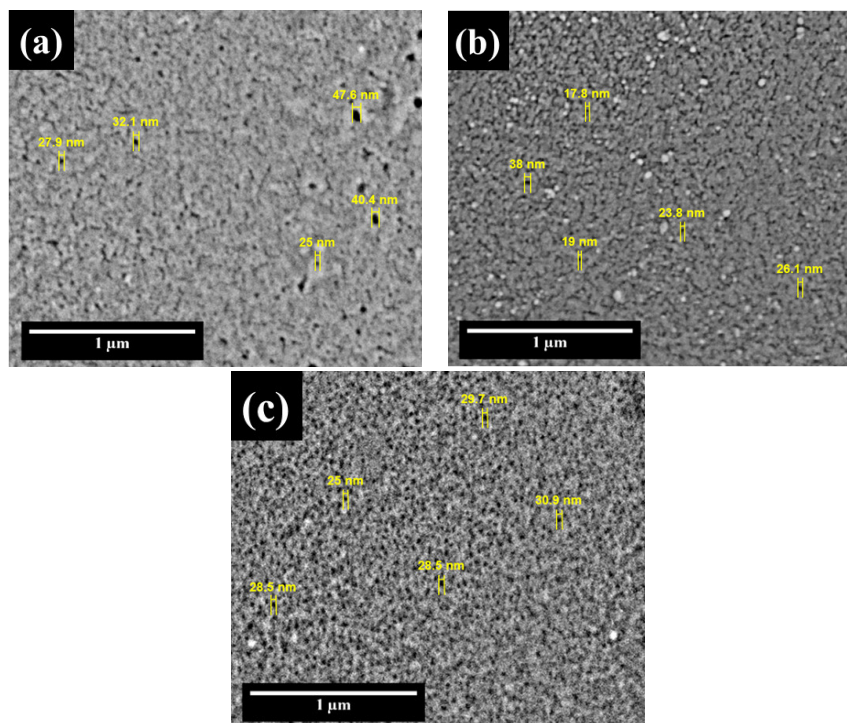


Figura 3.2. Evaluarea dimensiunii nanoporilor din micrografiile SEM corespunzătoare suprafețelor oxidate anodic la un potențial anodic de (a) 15 V, (b) 18 V și (c) 21 V în regim dinamic al electrolitului

Din comparația micrografiilor SEM ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim static și dinamic al electrolitului se identifică menținerea unui trend de creștere a porozității straturilor de oxid de aluminiu și a uniformității diametrelor nanoporilor simultan cu creșterea potențialului impus în cadrul procesului de oxidare anodică. De

asemenea, straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute într-un regim static al electrolitului prezintă o porozitate mai ridicată precum și diametre mai crescute ale nanoporilor în comparație cu straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute într-un regim dinamic al electrolitului.

Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra dimensiunii nanoporilor straturilor de oxid de aluminiu obținute într-un regim dinamic al electrolitului este prezentată în cadrul figurii 3.4.

Micrografiile SEM expuse în figura 3.4 dezvăluie menținerea unui trend de creștere a porozității straturilor de oxid de aluminiu și a ordonării nanoporilor formați concomitent cu creșterea duratei proceselor de oxidare anodică. Creșterea duratei procesului de oxidare anodică de la 25 minute la 35 minute respectiv 45 minute a determinat obținerea unor straturi de oxid de aluminiu cu diametre ale nanoporilor cuprinse între 17.2 nm și 25 nm, între 22.6 nm și 32.1 nm respectiv între 25 nm și 30.9 nm.

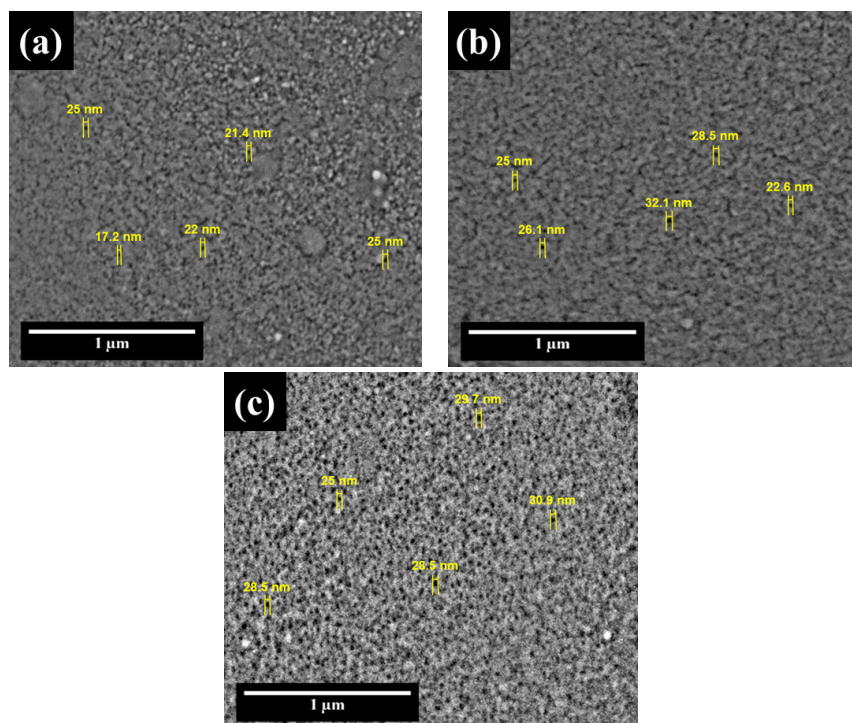


Figura 3.4. Evaluarea dimensiunii nanoporilor din micrografiile SEM corespunzătoare suprafețelor oxidate anodic la o durată de (a) 25 minute, (b) 35 minute și (c) 45 minute în regim dinamic al electrolitului

Din analiza microografiilor SEM înregistrate pe suprafețelor straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim static și dinamic al electrolitului, se identifică un trend de creștere a porozității straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu simultan cu creșterea duratelor proceselor de oxidare anodică. De asemenea, indiferent de regimul static sau dinamic al electrolitului, straturile nanoporoase de oxid de aluminiu concomitent cu creșterea duratelor proceselor de formare manifestă o tendință de auto-ordonare a nanoporilor.

3.1.2. Caracterizarea morfologică a substratului de aluminiu 1050 lustruit electrochimic

Procesul de lustruire electrochimică a probelor de Al1050 s-a efectuat într-o soluție de 15% Na_2CO_3 și 5% Na_3PO_4 („Brytal”) [3.1, 3.2] cu scopul de a curăța suprafața și de a obține o rugozitate cât mai redusă, care să prezinte un număr scăzut al defectelor macroscopice.

Din figura 3.5 (b) se poate observa că suprafața aliajului Al1050 devine mai netedă după procesul de lustruire electrochimică și prezintă un număr foarte redus al defectelor macroscopice comparativ cu suprafața șlefuită mecanic și prezentată în figura 3.5 (a).

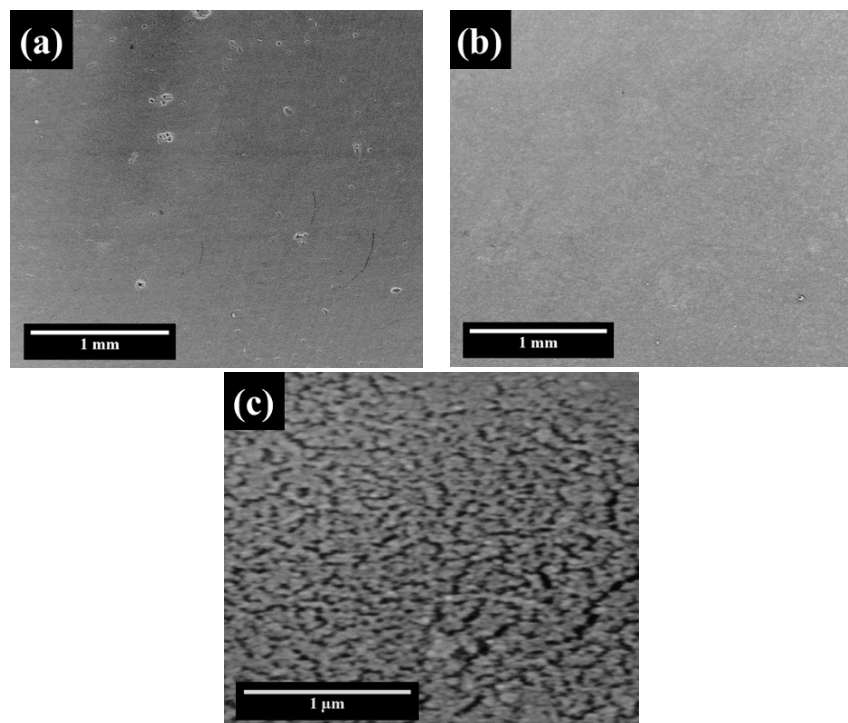


Figura 3.5. Micrografii SEM corespunzătoare suprafețelor aliajului Al1050 (a) înainte și (b) după procesul de lustruire electrochimică, (c) după procesul de lustruire electrochimică la o mărire mai mare

În figura 3.5 (c) este prezentată morfologia suprafeței aliajului Al1050 după procesul de lustruire electrochimică în soluție „Brytal”, la o rezoluție mai mare. Se poate observa o dizolvare neuniformă a stratului nativ de oxid de aluminiu care acoperă proba analizată, ceea ce duce la formarea unor crevase (șanțuri) cu dimensiuni și o distribuție aleatorie [3.5].

3.1.3. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra morfologiei straturilor de oxid de aluminiu

Micrografiile SEM corespunzătoare suprafețelor probelor oxidate anodic timp de 45 de minute, la potențiale diferite (15 V, 18 V și 21 V), pentru regimul dinamic de agitare al electrolitului, sunt prezentate în figura 3.7.

Din figura 3.7 (a) se poate observa pe suprafața stratului nanoporos de oxid de aluminiu, obținut în regim dinamic al electrolitului la un potențial de 15 V, un număr ridicat al defectelor, de asemenea porozitatea suprafeței este foarte mică, diametrul nanoporilor este foarte neregulat iar distribuția acestora este neuniformă.

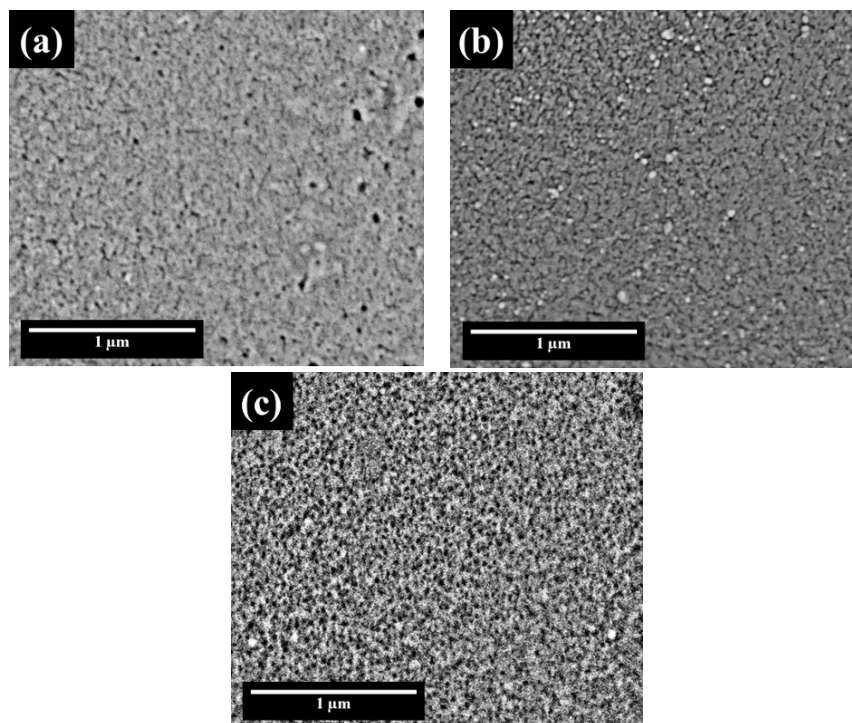


Figura 3.7. Micrografiile SEM corespunzătoare suprafețelor oxidate anodic la un potențial anodic de (a) 15 V, (b) 18V și (c) 21 V în regim dinamic al electrolitului

Creșterea potențialului de la 15 V la 18 V conduce la reducerea numărului defectelor (figura 3.7 (b)), numărul de nanopori de pe suprafața analizată este mai mare, dar distribuția și diametrul acestora rămân neuniforme. Creșterea potențialului de la 18 V la 21 V duce la creșterea porozității suprafeței analizate dar și la o distribuție mai uniformă a nanoporilor (figura 3.7 (c)). De asemenea, numărul defectelor scade în comparație cu suprafața obținută la potențialul de 18 V.

Micrografiile SEM înregistrate pe suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim static al electrolitului au dezvăluit o porozitate mai crescută a acestora precum și un număr mai redus al defectelor în comparație cu micrografiile SEM corespunzătoare straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim dinamic al electrolitului.

3.1.4. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra morfologiei straturilor de oxid de aluminiu

Micrografiile suprafețelor probelor oxidate anodic la temperatura camerei, la un potențial de 21 V și o durată de 25 minute, 35 minute respectiv 45 minute sunt prezentate în figura 3.9 pentru regimul dinamic al electrolitului. Din analiza micrografiilor SEM prezentate în figura 3.9 se poate observa faptul că numărul defectelor de pe suprafața probelor a scăzut simultan cu creșterea duratei procesului de oxidare anodică de la 25 minute la 35 minute respectiv 45 minute.

De asemenea, din figura 3.9 se observă că o creștere a duratei procesului electrochimic de fabricare determină o creștere a porozității suprafețelor oxidate anodic în regim dinamic al electrolitului și o distribuție uniformă a nanoporilor obținuți.

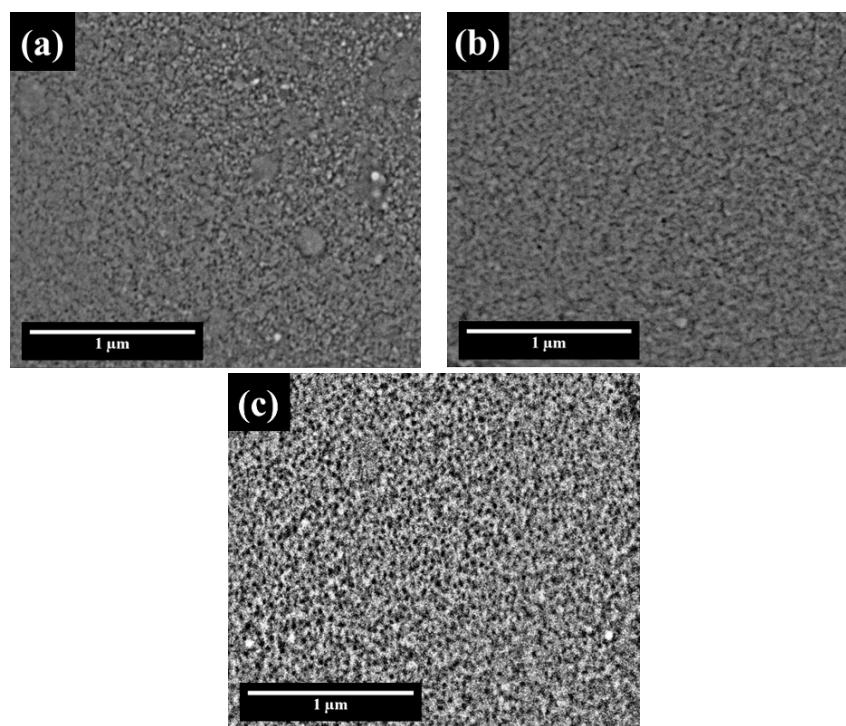


Figura 3.9. Micrografii SEM corespunzătoare suprafețelor oxidate anodic la o durată de (a) 25 minute, (b) 35 minute și (c) 45 minute în regim dinamic al electrolitului

Suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim static al electrolitului pentru o durată a procesului de oxidare anodică cuprinsă între 25 minute și 45 minute, la un potențial de 21 V, prezintă o porozitate mai ridicată și o scădere a numărului defectelor în comparație cu suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim dinamic.

Diminuarea numărului defectelor și creșterea porozității este cauzată de o dizolvare accelerată a substratului concomitent cu creșterea temperaturii electrolitului sub sarcină electrică pe durata procesului de oxidare anodică [3.9, 3.11, 3.12].

3.2. Evaluarea grosimilor de strat prin micrografii SEM în secțiune transversală

Straturile nanoporoase de oxid de aluminiu au fost analizate cu ajutorul SEM-ului în secțiune transversală pentru a putea fi observată influența parametrilor implicați în procesul de oxidare anodică asupra grosimii acestora. Pentru a se determina grosimea medie a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu au fost efectuate minim 3 măsurători, în diferite zone, pe suprafața secțiunii transversale observată în micrografiile SEM, fiind calculată astfel o grosime medie a straturilor.

3.2.1. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra grosimii straturilor de oxid de aluminiu

În figura 3.11 sunt prezentate micrografiile SEM în secțiune transversală ale probelor de Al1050 oxidate anodic la temperatura camerei, pentru o perioadă de 45 minute, într-un regim dinamic al electrolitului și cu o variație a potențialului impus între 15 V și 21 V.

Din micrografiile SEM înregistrate pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim dinamic (figura 3.11), se observă că la potențialul de 15 V, impus pe durata procesului de oxidare anodică, s-a obținut un strat nanoporos de oxid de aluminiu cu o grosime medie de 8.46 μm .

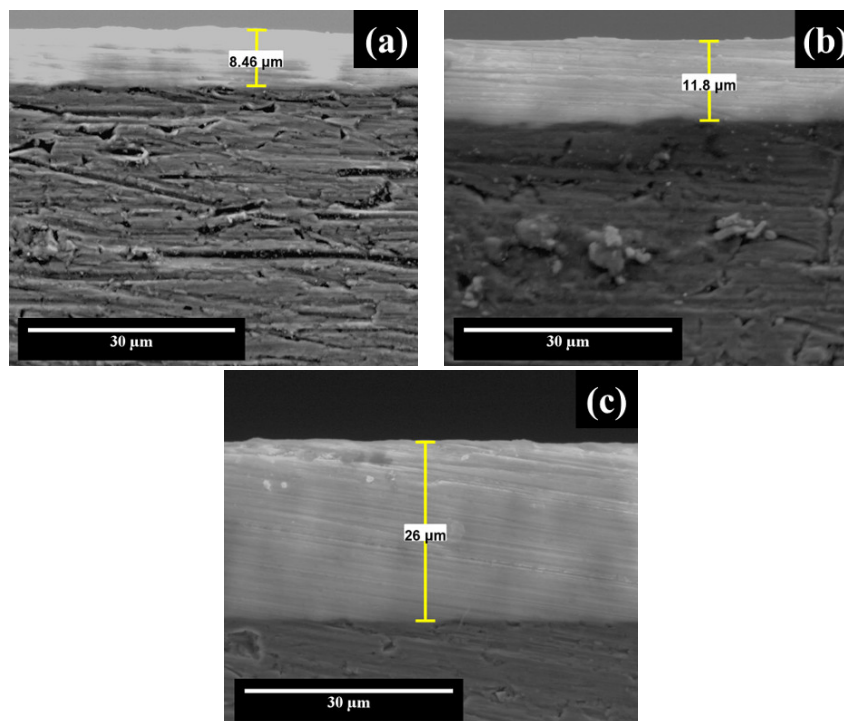


Figura 3.11. Micrografii SEM în secțiune transversală corespunzătoare probelor oxidate anodic la un potențial de (a) 15 V, (b) 18V și (c) 21 V în regim dinamic al electrolitului

Creșterea potențialului de la 15 V la 18 V respectiv 21 V determină obținerea unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu cu o grosime medie de 11.8 μm , respectiv 26 μm , după cum se poate observa din figura 3.11.

În comparație cu grosimile straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim dinamic, straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim static prezintă grosimi mai ridicate datorită temperaturii mai crescute a electrolitului pe durata procesului de oxidare anodică care favorizează creșterea stratului de oxid de aluminiu. De asemenea, se menține același trend de creștere a grosimilor straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu odată cu creșterea potențialului impus în cadrul proceselor de oxidare anodică.

O creștere a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu simultană cu creșterea potențialului impus în procesul de oxidare anodică a fost observată de G.D. Sulka și W.J. Stepniowski [3.9] pentru straturile de oxid de aluminiu formate pe suprafețele aluminiului pur, în soluție de acid oxalic 0.3 M și o variație a potențialului cuprinsă între 30 V și 65 V.

3.2.2. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra grosimii straturilor de oxid de aluminiu

În figura 3.13 sunt expuse micrografiile SEM în secțiune transversală corespunzătoare regimului dinamic al electrolitului pentru probele de Al1050 supuse procesului de oxidare anodică la un potențial de 21 V cu o durată de 25 minute, 35 minute respectiv 45 minute.

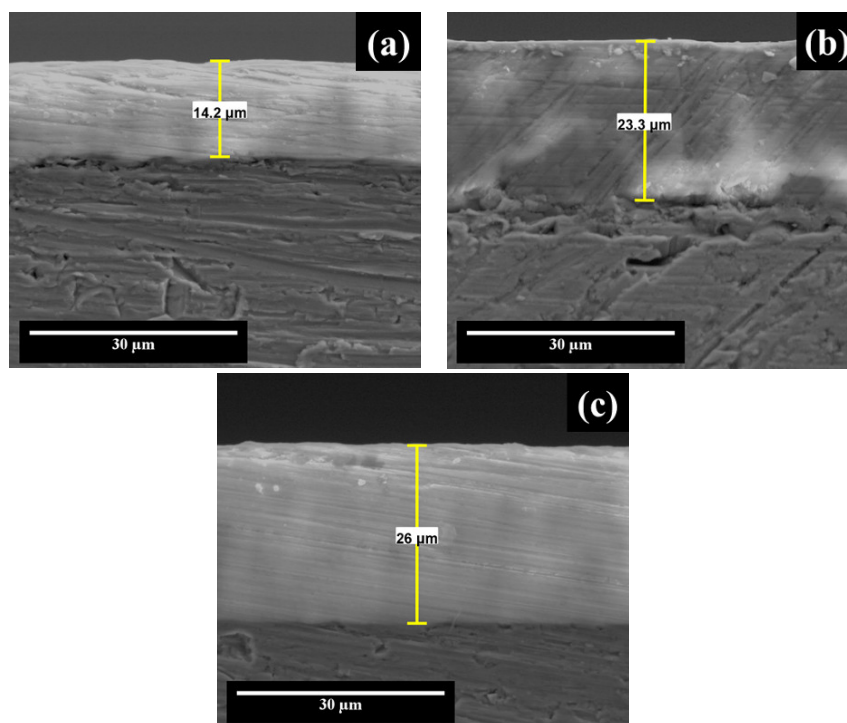


Figura 3.13. Micrografiile SEM în secțiune transversală corespunzătoare probelor oxidate anodic la o durată (a) 25 minute, (b) 35 minute și (c) 45 minute în regim dinamic al electrolitului

Din figura 3.13 se poate remarca un trend de creștere a grosimii straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu simultan cu creșterea duratei procesului de oxidare anodică. Astfel creșterea duratei procesului de oxidare anodică de la 25 minute (figura 3.13 (a)) la 35 minute (figura 3.13 (b)), respectiv 45 minute (figura 3.13 (c)), determină o creștere a stratului de oxid de aluminiu de la 14.2 μm la 23.3 μm respectiv 26 μm .

Un trend de creștere a grosimii stratului nanoporos de oxid de aluminiu determinat de creșterea duratei procesului de oxidare anodică a fost observat de D. Veys-Renaux et al [3.14] pentru aliajul Al1050 în soluție de acid sulfuric 2 M. R.K. Choudhary et al. [3.12] au observat că o creștere cu 20 minute a duratei procesului de oxidare anodică a determinat o creștere cu 69% a grosimii stratului de oxid de aluminiu obținut pe suprafața aluminiului (96%) în acid oxalic 10%.

Straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim dinamic al electrolitului prezintă grosimi mai reduse în comparație cu straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim static la valori ale potențialului impus sau duratei procesului de oxidare anodică identice. S-a constatat menținerea trendului de creștere în grosime a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu simultan cu creșterea duratei procesului de oxidare anodică.

3.3. Analiza compozițională SEM–EDX

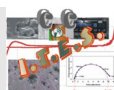
Analizele SEM–EDX au fost efectuate pe întreaga suprafață a probelor oxidate anodic expuse în micrografiile SEM din subcapitolul 3.1 astfel încât să se obțină o imagine de ansamblu a compoziției chimice a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

Din analiza procentelor de masă determinate din spectrele SEM–EDX ale suprafeței de Al1050 lustruite electrochimic și ale suprafețelor de Al1050 oxidate anodic la diverși parametri se observă o creștere a procentului de masă pentru elementul oxigen simultan cu creșterea potențialului, duratei și a vitezei de agitare a electrolitului iar pentru elementul aluminiu se remarcă o scădere a procentelor de masă.

3.4. Analiza structurală prin difracția de raze X

Caracterizarea structurală a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu s-a realizat cu ajutorul metodei de difracție de raze X (XRD) pentru a se observa modificările de fază ale suprafețelor straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin metoda de oxidare anodică, în funcție de parametrii impuși în cadrul procesului electrochimic.

Analiza difractogramelor XRD dezvăluie o creștere a intensității peak-urilor corespunzătoare oxidului de aluminiu concomitent cu o scădere a intensității peak-urilor aluminiului metalic pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu în comparație cu substratul de aluminiu Al1050 lustruit electrochimic.



3.5. Caracterizarea rugozității suprafețelor

Profilelor 2D ale straturilor nanoporoase de oxid aluminiu s-au obținut utilizându-se un rugozimetru cu ac palpator care s-a deplasat pe suprafața probei analizate pe o distanță predefinită și a înregistrat evoluția mișcărilor pe verticală ale acestuia. Din analiza profilelor 2D pot fi obținuți mai mulți parametri de rugozitate, cel mai important fiind parametrul de rugozitate medie Ra.

Evoluția parametrului de rugozitate Ra calculat din profilele 2D ale suprafețelor analizate confirmă schimbările morfologice de pe suprafețele probelor de Al1050 supuse procesului de oxidare anodică indiferent de regimul static sau dinamic al electrolitului. Odată cu creșterea duratei procesului de oxidare anodică pentru potențialele de 15 V și 18 V impuse în procesul de oxidare anodică se observă o scădere a parametrilor de rugozitate Ra, iar în cazul potențialului de 21 V se observă o creștere a parametrilor de rugozitate Ra în comparație cu parametrul de rugozitate Ra corespunzător suprafeței de Al1050 lustruite electrochimic.

3.6. Evaluarea proprietăților de umectare

Pentru a se determina valoarea medie a unghiului de contact dintre suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin metoda electrochimică de oxidare anodică și picătura de apă distilată, au fost efectuate minim 9 măsurători cu ajutorul echipamentului de măsurare a unghiului de contact OCA 15 EC pe zone diferite de pe suprafața straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

3.6.1. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra proprietăților de umectare a straturilor de oxid de aluminiu

Valorile medii ale unghiurilor de contact pentru suprafețele obținute într-un regim dinamic al electrolitului sunt prezentate în figura 3.33 (b).

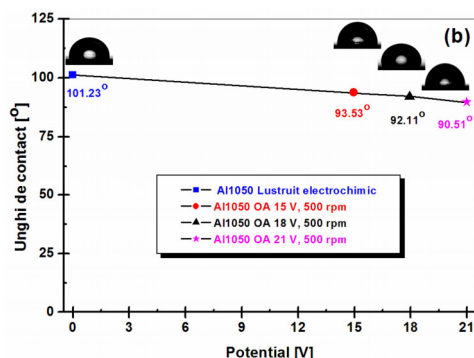


Figura 3.33. Influența potențialului de oxidare anodică asupra unghiului de contact a suprafețelor obținute (b) în regim dinamic al electrolitului

Din figura 3.33 (b) se observă că valoarea medie a unghiului de contact dintre picătura de apă distilată și suprafața straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu scade simultan cu creșterea potențialului impus în procesul de oxidare anodică.

Pentru suprafața stratului de oxid de aluminiu obținut la 15 V a fost determinată o medie a unghiului de contact cu o valoare de 93.53° iar creșterea potențialului la 18 V a determinat o scădere a valorii medii a unghiului de contact până la 92.11° . Pentru potențialul de 21 V a fost calculată o valoare medie a unghiului de contact egală cu 90.51° . Scăderea valorilor medii ale unghiurilor de contact corespunzătoare suprafețelor obținute într-un regim dinamic al electrolitului este influențată atât de structura morfologică a acestora cât și de porozitatea și densitatea defectelor de pe suprafețele analizate după cum se poate observa în micrografiile SEM prezentate în figura 3.7.

Straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim static al electrolitului prezintă valori mai scăzute ale unghiurilor de contact datorită porozității mai ridicate pe care acestea le prezintă în comparație cu valorile unghiurilor de contact determinate pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim dinamic. De asemenea, se menține același trend de scădere a valorilor medii ale unghiurilor de contact odată cu creșterea valorilor potențialelor impuse în cadrul proceselor de oxidare anodică.

3.6.2. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra proprietăților de umectare a straturilor de oxid de aluminiu

Valorile medii ale unghiurilor de contact obținute pentru suprafețele oxidate anodic într-un regim dinamic al electrolitului sunt prezentate în figura 3.35 (b).

Se poate constata că valorile medii ale unghiurilor de contact prezintă un trend de scădere odată cu creșterea duratei procesului de oxidare anodică. Pentru suprafața oxidată anodic la 21 V și o durată de 25 minute a fost calculată cea mai mare valoare medie a unghiului de contact cu o valoare de 100.17° , iar odată cu creșterea duratei procesului de oxidare anodică la 35 minute și 45 minute, valorile medii ale unghiurilor de contact au scăzut până la 95.58° și respectiv 90.51° . Structura morfologică a suprafețelor oxidate anodic într-un regim dinamic împreună cu porozitatea crescută a acestora determină o scădere a valorilor medii a unghiurilor de contact.

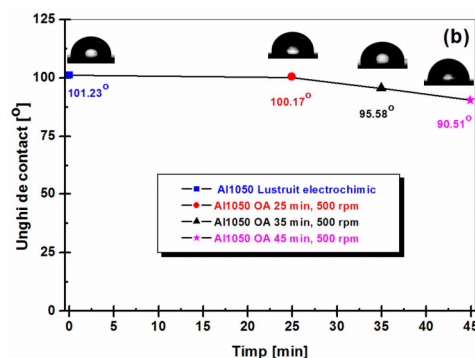


Figura 3.35. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra unghiului de contact a suprafețelor obținute (b) în regim dinamic al electrolitului

Valorile medii ale unghiurilor de contact determinate pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute într-un regim static al electrolitului prezintă același trend de scădere a valorilor calculate ale unghiurilor de contact odată cu creșterea duratei de oxidare anodică.

De asemenea, creșterea porozității straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim static determină obținerea unor valori medii mai scăzute ale unghiurilor de contact.

3.7. Concluzii parțiale

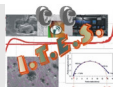
În urma procesului de oxidare anodică pe suprafețele probelor de Al1050 s-a format un strat nanoporos de oxid de aluminiu care a schimbat radical morfologia acestora în comparație cu suprafața probei de Al1050 lustruite electrochimic.

Datorită faptului că toți parametrii implicați în procesul de oxidare anodică pot influența caracteristicile morfologice, structurale și compoziționale ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu, în cadrul prezentei teze de doctorat s-a urmărit evidențierea influențelor produse de variația potențialului impus și a duratei procesului de oxidare anodică precum și rolul regimului static sau dinamic al electrolitului asupra caracteristicilor straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în soluție de H_2SO_4 1 M în care a fost adăugat 1 g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$.

Din morfologiile SEM de suprafață ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu s-a observat că o creștere a potențialului impus și a duratei procesului de oxidare conduce la obținerea unor straturi mai uniforme (număr redus al defectelor) și a unei porozități ridicate atât timp cât electrolitul se află într-un regim static, iar trecerea la un regim dinamic favorizează dezvoltarea unor morfologii care prezintă atât o porozitate mai scăzută.

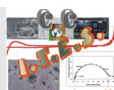
Creșterea valorilor potențialului impus și a duratei procesului de oxidare anodică determină o creștere a grosimilor straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute, indiferent de regimul dinamic sau static al electrolitului.

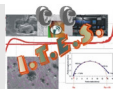
Din analiza valorilor medii ale unghiurilor de contact dintre picătura de apă distilată și suprafețele oxidate anodic se remarcă un trend de scădere în comparație cu valoarea medie a unghiului de contact determinat pentru suprafața lustruită electrochimic. De asemenea se observă că pentru potențialele de 15 V și 18 V, valorile medii ale unghiurilor de contact indiferent de regimul static sau dinamic al electrolitului prezintă un trend ascendent odată cu creșterea duratei procesului de oxidare anodică, iar pentru potențialul de 21 V se observă o scădere a valorilor medii ale unghiurilor de contact simultan cu creșterea duratei procesului de oxidare anodică.



3.8. Bibliografie selectivă capitolul 3

- [3.1] A. Rauf, M. Mehmood, M.A. Rasheed, M. Aslam, The effects of electropolishing on the nanochannel ordering of the porous anodic alumina prepared in oxalic acid, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, (2009), 321 – 332, DOI: 10.1007/s10008-008-0550-2
- [3.2] G. Schimo, A.W. Hassel, 3D printed double flow cell for local through-thickness anodization in aluminum, *Electrochemistry Communications*, 69, (2016), 84 – 88, DOI: 10.1016/j.elecom.2016.06.005
- [3.5] **V. Dumitrascu**, L. Benea, E. Danaila, Characterization of nanoporous aluminum oxide layers obtained by controlled anodic oxidation, *Proceeding Conference of 17th International Multidisciplinary Scientific Geoconference, SGEM 2017*, Vol. 17, Micro and Nano Technologies, (2017), 43 – 50, ISBN 978-619-7408-12-6, ISSN: 1314-2704, DOI: 10.5593/sgem2017/61/S24.006
- [3.9] G.D. Sulka, W.J. Stepniowski, Structural features of self-organized nanopores arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures, *Electrochimica Acta*, 54, (2009), 3683 – 3691, DOI: 10.1016/j.electacta.2009.01.046
- [3.11] G.D. Sulka, K.G. Parkola, Temperature influence on well-ordered nanopores structures grown by anodization of aluminum in sulphuric acid, *Electrochimica Acta*, 52 (2007), 1880 – 1888, DOI: 10.1016/j.electacta.2006.07.053
- [3.12] R.K. Choudhary, P. Mishra, V. Kain, K. Singh, S. Kumar, J.K. Chakravartty, Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: Effect of anodizing potential, *Surface and Coatings Technology*, 283, (2015), 135 – 147, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.042
- [3.14] D. Veys-Renaux, N. Chahboun, E. Rocca, Anodizing of multiphase aluminium alloys in sulfuric acid: in-situ electrochemical behaviour and oxide properties, *Electrochimica Acta*, 211, (2016), 1056 – 1065, DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.131





CAPITOLUL 4.

Influența parametrilor electrochimici impuși în cadrul procesului de oxidare anodică asupra proprietăților anticorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu

Rezistența la coroziune a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la diverși parametri impuși în cadrul procesului de oxidare anodică a fost determinată într-o soluție de NaCl 3.5%, cu un pH = 5.75, utilizându-se metode electrochimice și comparată cu rezistența la coroziune a suprafeței aliajului de aluminiu Al1050 lustruite electrochimic.

În cadrul prezentului capitol s-a urmărit evaluarea influenței parametrilor implicați în procesul de oxidare anodică asupra proprietăților anticorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute.

4.1. Evoluția potențialului liber – OCP

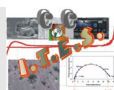
Potențialul liber sau potențialul în circuit deschis este o metodă electrochimică care oferă informații despre comportarea la coroziune a unui material după imersia acestuia într-o soluție corozivă, indicând tendința de interacțiune a acestuia cu mediul coroziv.

Monitorizarea potențialului în circuit deschis a fost prima metodă electrochimică inițiată după imersia probelor supuse testelor de coroziune, cu scopul de a se observa interacțiunea stratului nanoporos de oxid de aluminiu cu soluția corozivă (NaCl 3.5%, pH = 5.75). Durata de monitorizare a OCP-urilor a fost de 17 ore, în vederea atingerii unei valori staționare a acestora.

4.1.1. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra evoluției potențialului liber

Influența potențialului impus în cadrul procesului de oxidare anodică asupra evoluției potențialelor libere a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute într-un regim dinamic al electrolitului, imersate în soluție de NaCl 3.5%, este prezentată în figura 4.1 (b).

Pentru proba de aluminiu Al1050 lustruită electrochimic și supusă testelor de coroziune se observă o stabilizare a potențialului liber în jurul valorii de -700 mV vs. Ag/AgCl, KCl saturat, datorită penetrării stratului de oxid de către ionii de Cl⁻ și a modificării pH-ului electrolitului de lângă suprafața acestuia [4.1].



Din analiza evoluției valorilor înregistrate pentru potențialele în circuit deschis aferente straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu se observă o stabilizare a potențialelor după aproximativ 300 minute de la imersie, indiferent de potențialul utilizat în procesul electrochimic de obținere. Stabilizarea mai dificilă a potențialului poate fi provocată de infiltrarea electrolitului prin straturile nanoporoase de oxid de aluminiu care determină reacții heterogene, în prezența ionilor de clor din electrolit, datorită morfologiei, structurii și compoziției neuniforme a straturilor barieră de la baza nanoporilor. După aproximativ 300 minute de la imersie, valorile potențialelor libere în circuit deschis corespundătoare straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu se stabilizează, confirmând faptul că pe suprafețele analizate s-a format un strat pasiv de oxid de aluminiu care le protejează de acțiunea ionilor agresivi de clor din electrolit.

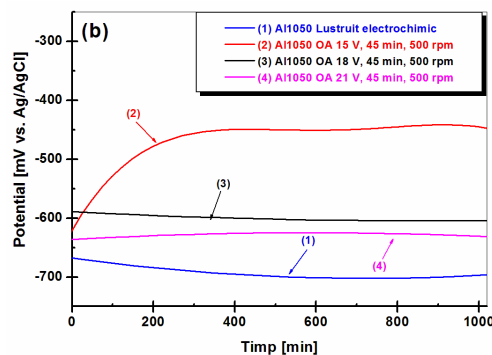


Figura 4.1. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP) pentru (1) suprafața lustruită electrochimic și suprafețele oxidate anodic la un potențial de (2) 15 V, (3) 18 V, (4) 21 V și o durată de 45 minute, (b) în regim dinamic al electrolitului, imersate în soluție de NaCl 3.5%, pH = 5.75

Din figura 4.1 (b), se poate observa că valorile potențialelor libere corespundătoare straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim dinamic al electrolitului sunt mai pozitive pentru probele oxidate anodic la potențiale mai mici. Astfel pentru stratul oxidat anodic la 15 V a fost înregistrată cea mai pozitivă (nobilă) valoare de stabilizare a potențialului liber de -450 mV vs. Ag/AgCl cu un ușor trend descendent. Odată cu creșterea potențialului impus în procesul de oxidare anodică, valoarea potențialului liber după imersia în soluția de NaCl 3.5% scade, fiind înregistrate valori staționare de -605 mV vs. Ag/AgCl pentru stratul nanoporos de oxid de aluminiu oxidat anodic la 18 V și de -630 mV pentru stratul obținut la 21 V. Această scădere a potențialului liber se poate datora apariției unui număr mai mare de nanopori pe suprafețele straturilor de oxid de aluminiu odată cu creșterea potențialului impus în cadrul procesului de oxidare anodică, care favorizează o pătrundere mai ușoară a electrolitului și implicit a ionilor agresivi de clor către stratul barieră de la baza nanoporilor.

Din figura 4.1 (b) se observă faptul că, straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică prezintă valori mai pozitive ale potențialelor libere în comparație cu valoarea potențialului liber înregistrat pentru suprafața lustruită electrochimic. De asemenea, se păstrează același trend de scădere a valorilor potențialelor libere odată cu creșterea potențialului impus în cadrul procesului de oxidare anodică atât pentru straturile

nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim static cât și pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute într-un regim dinamic al electrolitului.

4.1.2. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra evoluției potențialului liber

În figura 4.2 (b) sunt prezentate potențialele în circuit deschis înregistrate după imersia în soluție de NaCl 3.5% timp de 17 ore a probelor de aluminiu Al1050 supuse unui proces de oxidare anodică la un potențial de 21 V într-un regim dinamic al electrolitului, la o durată de 25 minute, 35 minute respectiv 45 minute.

Pentru stratul nanoporos de oxid de aluminiu obținut la o durată de 25 minute a procesului de oxidare anodică, potențialul liber se stabilizează, atingând o valoare de aproximativ -460 mV vs. Ag/AgCl, cu un ușor trend descendent. Creșterea duratei procesului de oxidare anodică de la 25 minute la 35 minute determină o creștere a potențialului liber până în jurul valorii de -520 mV vs. Ag/AgCl, dar se stabilizează la o valoare a potențialului liber de -540 mV vs. Ag/AgCl, cu un ușor trend negativ, iar creșterea duratei procesului de oxidare până la 45 minute determină o stabilizare a potențialului liber la o valoare mai scăzută, în jur de -630 mV vs. Ag/AgCl. Scăderea valorilor de stabilizare a potențialelor libere concomitent cu creșterea duratei proceselor de oxidare anodică este determinată de o creștere a numărului de pori de pe suprafețele analizate (figura 3.9) dar și a diametrului acestora, care permit o pătrundere mai facilă a electrolitului în interiorul nanoporilor, inclusiv a ionilor de clor către stratul barieră de la baza acestora.

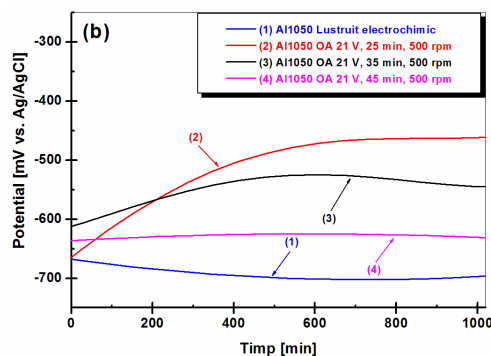


Figura 4.2. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP) pentru (1) suprafața lustruită electrochimic și suprafețele oxidate anodic la o durată de (2) 25 minute, (3) 35 minute, (4) 45 minute și un potențial de 21 V, (b) în regim dinamic al electrolitului, imersate în soluție de NaCl 3.5%, pH = 5.75

Straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute într-un regim static al electrolitului prezintă mențin un trend de scădere a valorilor potențialelor libere concomitent cu creșterea valorilor potențialelor impuse în cadrul proceselor de oxidare anodică. Chiar dacă straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute într-un regim static al electrolitului prezintă un trend descendent al valorilor potențialelor libere, valorile staționare ale acestora sunt mai nobile (pozitive) decât valoarea potențialului liber înregistrat pentru suprafața de Al1050 lustruită electrochimic.

4.2. Spectroscopia de impedanță electrochimică – EIS

Spectroscopia de impedanță electrochimică este o metodă electrochimică în curent alternativ folosită pentru a caracteriza procesele de la interfața electrod–electrolit.

În cadrul studiilor de coroziune, diagramele EIS oferă informații complete despre cinetica proceselor complicate (reacții) care au loc la interfața electrod–electrolit (mediul coroziv în care a fost imersat) [4.11, 4.12].

Reprezentarea în plan complex (Nyquist) a diagramelor EIS este adesea utilizată în literatura de specialitate deoarece permite o identificare ușoară a elementelor circuitului echivalent care sunt utilizate pentru fitarea datelor experimentale înregistrate și determinarea rezistenței la polarizare.

Datorită porozității și/sau neomogenității suprafețelor supuse testelor de coroziune [4.13, 4.14], pentru fitarea diagramelor EIS în cadrul circuitelor echivalente nu au putut fi utilizate doar elemente simple (rezistențe, condensatori, inductori, etc.), astfel a fost necesară utilizarea unui element de fază constant (CPE) care permite o reprezentare a dispersiei frecvenței, a cărei valoare este determinată conform relației lui A. Lasia [4.15]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (4.1)$$

unde: $j = \sqrt{-1}$, ω este viteza angulară ($\omega = 2\pi f$, f este frecvența în Hz), Q este constanta reală independentă de frecvență ($F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{(1-\alpha)}$) iar α este dependent de unghiul de rotație a unui capacitor pur într-un plan complex.

Pentru fitarea diagramei EIS înregistrată pentru suprafața lustruită electrochimic supusă testelor de coroziune în soluție de NaCl 3.5% a fost utilizat un circuit simplu, prezentat în figura 4.3. Din figura 4.3 se poate observa că R_s reprezintă rezistența electrolitului iar R_e și CPE_e reprezintă rezistența la polarizare și respectiv elementul de fază constantă aferente suprafeței de Al1050 lustruite electrochimic.

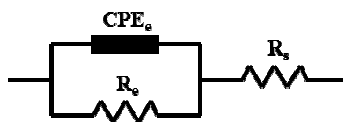
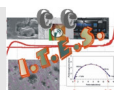


Figura 4.3. Circuit echivalent utilizat pentru fitarea diagramei EIS a probei de Al1050 lustruite electrochimic și supusă testelor de coroziune în soluție de NaCl 3.5%, pH = 5.75

În figura 4.4 este reprezentat circuitul echivalent utilizat pentru fitarea diagramelor EIS corespunzătoare suprafețelor oxidate anodic la diverși parametri. Datorită faptului că stratul nanoporos de oxid de aluminiu poate fi împărțit în două componente (o componentă este reprezentată de partea superioară compusă din stratul nanoporos iar cealaltă componentă, partea inferioară, care este reprezentată de stratul barieră de la baza nanoporilor), a fost folosit câte un circuit echivalent simplu pentru fiecare componentă, iar acestea au fost apoi legate în serie.

Astfel, din figura 4.4 se poate observa faptul că R_s este rezistența soluției, R_p și CPE_p



reprezintă rezistența la polarizare și elementul de fază constant aferente stratului nanoporos iar R_b și CPE_b reprezintă rezistența la polarizare și elementul de fază constant aferente stratului barieră de la baza nanoporilor. Rezistența de polarizare a suprafețelor supuse testelor de coroziune se poate deduce prin extrapolarea arcului de cerc la intersecția cu abscisa sau prin fitarea rezultatelor experimentale cu ajutorul circuitului electric echivalent.

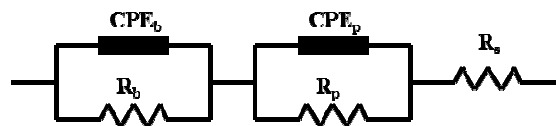


Figura 4.4. Circuit echivalent utilizat pentru fitarea diagramelor EIS ale probelor oxidate anodic și supuse testelor de coroziune în soluție de NaCl 3.5%, pH = 5.75

Astfel, din figura 4.4 se poate observa faptul că R_s este rezistența soluției, R_p și CPE_p reprezintă rezistența la polarizare și elementul de fază constant aferente stratului nanoporos iar R_b și CPE_b reprezintă rezistența la polarizare și elementul de fază constant aferente stratului barieră de la baza nanoporilor. Rezistența de polarizare a suprafețelor supuse testelor de coroziune se poate deduce prin extrapolarea arcului de cerc la intersecția cu abscisa sau prin fitarea rezultatelor experimentale cu ajutorul circuitului electric echivalent.

Determinarea curbilor de spectroscopie de impedanță electrochimică a fost efectuată după 17 ore de la imersia în soluția de NaCl 3.5%, perioadă în care s-a atins starea de echilibru în cadrul celei electrochimice, versus OCP, frecvența a fost baleiată între 10^5 Hz și 10^1 Hz, fiind utilizată o amplitudine de 10 mV și înregistrate 10 puncte per decadă. Datele experimentale înregistrate au fost prelucrate cu ajutorul softului specializat Zview 3.4f care a permis fitarea la un model de circuit echivalent, iar calitatea fitărilor a fost evaluată cu ajutorul elementului chi-square (χ^2), a cărui valoare a fost mai mică de 10^{-3} .

4.2.1. Influența potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra evoluției rezistenței la polarizare determinată din diagramele de spectroscopie de impedanță electrochimică

În figura 4.6 (a) sunt prezentate în plan Nyquist atât diagrama EIS corespunzătoare suprafeței lustruite electrochimic cât și diagramele EIS, aferente suprafețelor oxidate anodic la o durată de 45 minute, în regim dinamic al electrolitului, la un potențial de 15 V, 18 V și 21 V iar în figura 4.6 (b) sunt prezentate zoom-uri într-un domeniu mai ridicat al frecvențelor, pentru a se observa mai ușor diagrame EIS corespunzătoare suprafeței de aluminiu Al1050 lustruite electrochimic. Pentru reprezentarea datelor experimentale au fost utilizate simboluri iar pentru reprezentarea rezultatelor fitate cu ajutorul circuitelor echivalente din figura 4.3 și figura 4.4 au fost utilizate linii continue.

Diagrama EIS aferentă suprafeței lustruite electrochimic, are forma unui arc de cerc, cu o înălțime redusă în comparație cu diagramele EIS înregistrate pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu, ceea ce indică o rezistență la coroziune mult mai scăzută în comparație cu rezistența la coroziune a suprafețelor oxidate anodic. Pentru obținerea

rezultatelor fitate a fost utilizat circuitul echivalent prezentat în figura 4.3 iar valorile elementelor din circuit sunt prezentate în tabelul 4.1. În urma fitării diagramei EIS corespunzătoare suprafeței lustruite electrochimic a fost determinată o rezistență la polarizare în valoare de 25.781 kohm cm^2 .

Tabelul 4.1. Valorile elementelor circuitului echivalent utilizat pentru fitarea datelor experimentale corespunzătoare suprafeței lustruite electrochimic.

Elemente circuit echivalent	Suprafața de Al1050 lustruită electrochimic
$R_s [\Omega \text{ cm}^2]$	10.9
$CPE_e [F \text{ cm}^2 \text{ s}^{(1-\alpha)}]$	5.2975 E^{-6}
α_e	0.88556
$R_e [\Omega \text{ cm}^2]$	25781
Chi^2	0.8113 E^{-3}

Din figura 4.6 se poate observa faptul că diagramele EIS corespunzătoare suprafețelor oxidate anodic prezintă același aspect de arc de cerc, cu un caracter aproape capacitiv. Creșterea potențialului impus în cadrul procesului de oxidare anodică duce la o creștere a înălțimii arcelor de cerc, ceea ce semnifică o creștere a rezistenței la coroziune.

Cu ajutorul circuitului echivalent prezentat în figura 4.4 au fost fitate diagramele EIS corespunzătoare suprafețelor oxidate anodic în regim dinamic al electrolitului iar valorile elementelor circuitului echivalent sunt prezentate în tabelul 4.3.

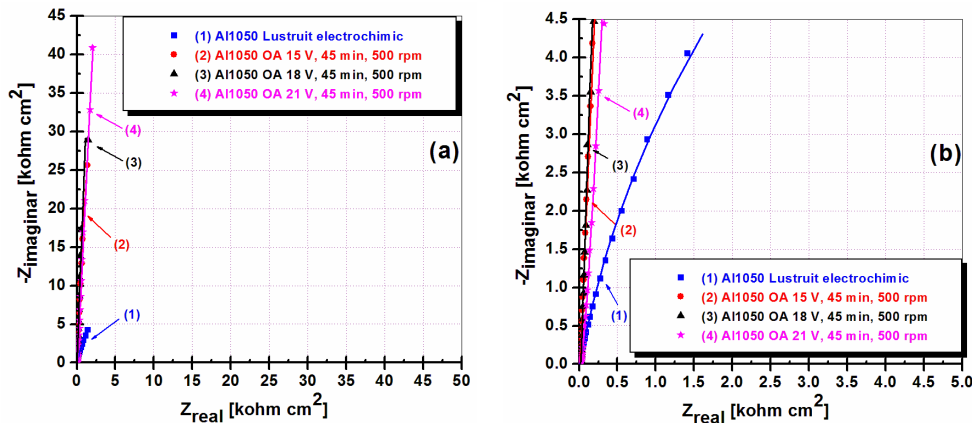


Figura 4.6. (a) Reprezentarea Nyquist a curbelor EIS corespunzătoare (1) suprafeței lustruite electrochimic și suprafețelor oxidate anodic la (2) 15 V, (3) 18 V și (4) 21 V și o durată de 45 minute, în regim dinamic al electrolitului, imersate în soluție de NaCl 3.5%, pH = 5.75 și (b) zoom al reprezentării Nyquist pentru observarea diagramei EIS corespunzătoare suprafeței lustruite electrochimic

Conform datelor prezentate în tabelul 4.3 se observă că o creștere a potențialului impus în cadrul procesului de oxidare anodică de la 15 V la 18 V determină o creștere a

rezistenței de polarizare de la 2596.9 kohm cm^2 la 4105.8 kohm cm^2 iar o creștere a potențialului până la valoarea de 21 V produce o creștere exponențială a rezistenței la polarizare, fiind obținută o valoare de 36850 kohm cm^2 .

Din comparația diagramelor EIS înregistrate pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim static și dinamic al electrolitului se observă faptul că acestea prezintă același aspect (de arc de cerc), ale căror înălțimi cresc atât cu creșterea potențialului impus în cadrul procesului de oxidare anodică cât și cu trecerea de la un regim static la un regim dinamic al electrolitului.

Tabelul 4.3. Valorile elementelor circuitului echivalent utilizat pentru fitarea datelor experimentale corespunzătoare suprafețelor oxidate anodic la o durată de 45 minute în regim dinamic al electrolitului.

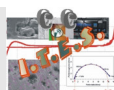
Elemente circuit echivalent	Potențial oxidare anodică [V]		
	15	18	21
$R_s [\Omega \text{ cm}^2]$	14.3	15.4	16.1
$CPE_p [F \text{ cm}^2 \text{ s}^{(1-\alpha)}]$	1.1129 E^{-3}	6.0594 E^{-5}	7.2014 E^{-5}
α_p	0.625	0.634	0.623
$R_p [\Omega \text{ cm}^2]$	33.2	43.67	95.57
$CPE_b [F \text{ cm}^2 \text{ s}^{(1-\alpha)}]$	5.5161 E^{-7}	5.4091 E^{-7}	4.3789 E^{-7}
α_b	0.969	0.967	0.97
$R_b [\Omega \text{ cm}^2]$	$2.596.9 \text{ E}^6$	$4.105.8 \text{ E}^6$	3.685 E^7
χ^2	0.7914 E^{-3}	0.6642 E^{-3}	0.6007 E^{-3}

Creșterea rezistenței la polarizare este influențată în special de o creștere a grosimii stratului nanoporos de oxid de aluminiu care determină o creștere a stratului barieră de la baza nanoporilor. De asemenea, scăderea porozității suprafețelor obținute în regim dinamic (determinată de o scădere a diametrului nanoporilor) duce la o creștere a rezistenței la polarizare.

4.3. Curbe de polarizare în regim potențiodinamic – PD

Curbele de polarizare în regim potențiodinamic sunt folosite pentru studierea cineticii proceselor de coroziune în vederea determinării domeniului de pasivare a unui material după imersia într-un electrolit coroziv. Prin domeniul de pasivare se înțelege formarea unui strat de oxid la interfața material–electrolit care determină o scădere a valorii curentului de coroziune în domeniul de potențial analizat. Din evaluarea curbelor de polarizare potențiodinamică se pot distinge 4 domenii principale de activitate la nivelul interfeței material–electrolit [4.17]:

- domeniul catodic: este domeniul de potențial în care filmul pasiv de pe suprafața materialului este distrus de eliberarea hidrogenului;
- domeniul critic: este domeniul de potențial în care au loc simultan atât un proces de formare a stratului pasiv cât și un proces de dizolvare a substratului;



- domeniul pasiv: este domeniul de potențial în care are loc formarea stratului pasiv;
- domeniul transpasiv: este domeniul de potențial în care are loc o deteriorare a filmului pasiv și dizolvarea substratului.

Din analiza curbelor de polarizare în regim potențiodinamic, în special din analiza domeniilor de pasivare se pot evalua performanțele anticorozive ale suprafețelor testate în contact cu mediul coroziv.

Suprafața de Al1050 lustruită electrochimic cât și suprafețele oxidate anodic la diverși parametri au fost supuse unui tratament catodic la -2.1 V vs. Ag/AgCl timp de 3 minute iar apoi au fost înregistrate curbele de polarizare potențiodinamică pentru un domeniu de potențial cuprins între -1.45 V vs. Ag/AgCl și -0.4 V vs. Ag/AgCl, cu o viteză de scanare de 1 mV/s.

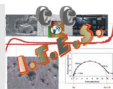
Analiza curbelor de polarizare în regim potențiodinamic, a evidențiat faptul că o creștere a valorilor parametrilor impuși în cadrul proceselor de oxidare anodică determină atât o creștere a domeniilor de pasivare cât și o scădere a valorilor densităților de curent aferente domeniilor pasive și transpasive.

4.4. Curbe de voltametrie ciclică – CV

Metoda de voltametrie ciclică (densitate de curent versus potențial) este o metodă electrochimică utilizată pentru a studia comportamentul suprafețelor straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu la corозиunea în puncte (pitting). Din reprezentarea liniară a curbelor de voltametrie ciclică (voltamograme) se poate identifica formarea unui histerezis din momentul în care direcția de scanare a potențialului este inversată și cu cât histerezisul este mai mare cu atât mai ușor apare fenomenul de corозиune în puncte [4.22, 4.23].

Înainte de înregistrarea curbelor de voltametrie ciclică suprafețele analizate au fost tratate catodic la un potențial de -2.1 V vs. Ag/AgCl timp de 3 minute. Curbele de voltametrie ciclică au fost înregistrate pentru suprafața de Al1050 lustruită electrochimic cât și pentru suprafețele oxidate anodic la diverși parametri, pentru un domeniu de potențial cuprins între -1.45 V și -0.4 V vs. Ag/AgCl, direcția de scanare fiind de la -1.45 V vs. Ag/AgCl către -0.4 V vs. Ag/AgCl iar apoi inversată către -1.45 V vs. Ag/AgCl, cu o viteză de scanare de 1 mV/s.

Din evaluarea diagramelor de voltametrie ciclică corespunzătoare suprafețelor oxidate anodic se poate observa o scădere a valorilor densităților de curent de pe ramurile reverse comparativ cu ramurile directe, ceea ce determină formarea unor histerezisuri cu suprafețe mai reduse concomitent cu creșterea duratei sau a potențialului impus în cadrul procesului de oxidare anodic. Diminuarea suprafețelor histerezisurilor voltamogramelor formate de ramurile reverse determină o scădere a susceptibilității la corозиunea în puncte a suprafețelor oxidate anodic.



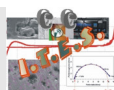
4.5. Concluzii parțiale

Suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin intermediul procesului de oxidare anodică, în H_2SO_4 1 M în care s-a adăugat 1 g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$, la diverși parametri impuși, au fost supuse testelor de coroziune în soluție de NaCl 3.5%, pH = 5.75, pentru a se evalua proprietățile anticorozive ale acestora în comparație cu suprafețele nemodificate prin metoda electrochimică de oxidare anodică. De asemenea, s-a evaluat și influența parametrilor de obținere asupra proprietăților anticorozive ale acestora.

Din analiza diagramelor în care a fost prezentată evoluția potențialului liber în timp, atât pentru suprafața lustruită electrochimic cât și pentru suprafețele oxidate anodic, se observă că pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu, potențialul liber prezintă valori mai nobile, doar că acestea prezintă un trend descendent odată cu creșterea potențialului sau a duratei impuse în cadrul procesului de oxidare anodică, atât pentru regimul static cât și pentru regimul dinamic al electrolitului.

Metoda de spectroscopie de impedanță electrochimică a evidențiat faptul că toți parametrii implicați în cadrul procesului de oxidare anodică influențează proprietățile anticorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute. Odată cu creșterea duratei procesului de oxidare anodică și a potențialului impus, rezistențele la polarizare, obținute prin fitarea datelor experimentale cu ajutorul unor circuite electrice, corespunzătoare straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu prezintă un trend ascendent, atât pentru regimul static cât și pentru regimul dinamic al electrolitului. De asemenea, se observă că utilizarea unui regim dinamic al electrolitului în cadrul procesului de oxidare anodică determină o creștere a rezistenței la polarizare în comparație cu utilizarea unui regim static al electrolitului.

Din analiza rezultatelor testelor de coroziune realizate prin metode electrochimice, s-a constatat faptul că utilizarea metodei de oxidare anodică pe suprafețele probelor de Al1050 îmbunătățește proprietățile anticorozive ale acestora. De asemenea, creșterea valorilor potențialului impus de la 15 V la 21 V precum și creșterea duratelor proceselor de oxidare anodică de la 25 minute la 45 minute determină obținerea unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu cu proprietăți anticorozive îmbunătățite.



4.6. Bibliografie selectivă capitolul 4

- [4.1] K. Mansouri, K. Ibrik, N. Bensalah, A. Abdel-Wahab, Anodic dissolution of pure aluminum during electrocoagulation process: Influence of supporting electrolyte, initial pH and current density, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, (2011), 13362 – 13372, DOI: 10.1021/ie201206d
- [4.11] Y. Huang, H. Shih, H. Huang, J. Daugherty, S. Wu, S. Ramanathan, C. Chang, F. Mansfeld, Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminum 6061 using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Corrosion Science*, 50, (2008), 3569 – 3575, DOI: 10.1016/j.corsci.2008.09.008
- [4.12] J.A. Gonzalez, V. Lopez, A. Bautista, E. Otero, Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, (1999), 229 – 238, DOI: 10.1023/A:1003481418291
- [4.13] **V.M. Dumitrascu**, L. Benea, Improving the corrosion behaviour of 6061 aluminum alloy by controlled anodic formed oxide layer, *Revista de Chimie*, 68, (2017), 77 – 80, ISSN: 2537-5733, http://www.revistadechimie.ro/article_ro.asp?ID=5393 (accesat în data de 8 ianuarie 2018)
- [4.14] J.-B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 51, (2006), 1473 – 1479, DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.128
- [4.15] A. Lasia, Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, in *Modern aspects of electrochemistry*, edited by B.E. Conway, J.O`M. Bockris, R.E. White, Kluwer Academic Publishers, New York, SUA, 2002, 143–248, ISBN: 0-306-46916-2
- [4.17] E. Danaila, I. Bounegru, L. Benea, A. Chiriac, Improving biocompatibility of Co-Cr alloy used in dentistry by surface modification with electrochemical methods – corrosion of untreated Co-Cr alloy in solution with different pH, , *The Annals of „Dunarea de Jos” University of Galați, Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science*, No. 2 – 2014, ISSN 1453 – 083X
- [4.22] L. Wang, L. Chen, Z. Yan, H. Wang, J. Peng, Effect of potassium fluoride on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation films formed on AZ31 magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 480, (2009), 469 – 474, DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.01.012
- [4.23] D. Shen, G. Li, C. Guo, J. Zou, J. Cai, D. He, H. Ma, F. Li, Microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on 6061 aluminum alloy pre-treated by high-temperature oxidation, *Applied Surface Science*, 287, (2013), 451 – 456, DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.09.178

CAPITOLUL 5.

Efectul parametrilor electrochimici impuși în cadrul procesului de oxidare anodică asupra rezistenței la uzură a straturilor de oxid de aluminiu

În cadrul prezentului capitol s-a urmărit influența parametrilor electrochimici impuși în cadrul procesului de oxidare anodică asupra rezistenței la uzură (proprietăților mecanice) a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute. Rezistența la uzură a straturilor de oxid de aluminiu și a suprafeței de Al1050 lustruite electrochimic au fost testate cu ajutorul tribometrului TRM 1000, Wazau, Germania din cadrul Centrului de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite Matrice Termorigide (CDCOMT) al Universității „Dunărea de Jos” din Galați, într-o configurație Ball-on-Disc, metodă descrisă în subcapitolul 2.3.6.

În vederea observării comportamentului la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu au fost evaluate diagramele coeficienților de frecare înregistrate pe durata testelor de uzură la o forță de 5 N care simulează utilizarea straturile oxidate anodic în domenii industriale precum transporturile (panouri pentru portiere), construcțiile (elemente de tâmplărie și acoperișuri), publicitatea (litere volumetrice) sau producția de echipamente (componente pentru generatoare / transformatoare electrice) unde materialele utilizate trebuie să prezinte un cumul de proprietăți: greutatea redusă, sudabilitate, rezistență la coroziune și/sau rezistență la uzură moderată, etc., iar apoi au fost analizate urmele de uzură formate pe suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

5.1. Coeficient de frecare

Coeficientul de uzură este o unitate adimensională care reprezintă raportul dintre modulele a două forțe care acționează perpendicular (forța normală) și paralel (forța tangențială) la interfața dintre două corpuri aflate în contact [5.1, 5.2].

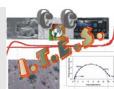
$$\mu = F_t / F_n \quad (5.1)$$

unde:

μ = coeficient de frecare; F_t = modul forței tangențiale; F_n = modulul forței normale.

Coeficientul de frecare este un factor important care determină alegerea unui material pentru a fi utilizat în diferite medii specifice [5.1].

Testele de uzură la care au fost supuse straturile nanoporoase de oxid de aluminiu s-au desfășurat aplicându-se o forță normală de 5 N pentru o durată de 50 minute și o viteză de rotație de 9.55 rpm.



5.1.1. Efectul potențialului aplicat în procesele de oxidare anodică asupra coeficienților de frecare a straturilor de oxid de aluminiu

În figura 5.1 (b) sunt reprezentate diagramele coeficienților de frecare corespunzătoare straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică la o durată a procesului electrochimic de 45 minute, la potențiale variate între 15 V și 21 V, într-un regim dinamic al electrolitului.

Diagrama coeficientului de frecare corespunzătoare probei lustruite electrochimic prezentată în figura 5.1 (b) are un trend descrescător odată cu creșterea distanței de alunecare datorită formării unui tribostrat în zona de contact dintre probă și pin (bilă de alumina, corundum).

Din figura 5.1 (b) se observă că straturile nanoporoase de oxid de aluminiu prezintă o valoare medie a coeficientului de frecare mai scăzută în comparație cu valoarea coeficientului de frecare de 0.484 înregistrat pentru aliajulul de aluminiu Al1050 a cărui suprafață a fost lustruită electrochimic. De asemenea, creșterea potențialului impus în cadrul procesului electrochimic de formare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu determină o scădere a valorilor medii ale coeficienților de frecare înregistrați, de la 0.461 pentru stratul nanoporos de oxid de aluminiu obținut la 15 V la 0.317 respectiv 0.273 pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la un potențialele de 18 V și 21 V.

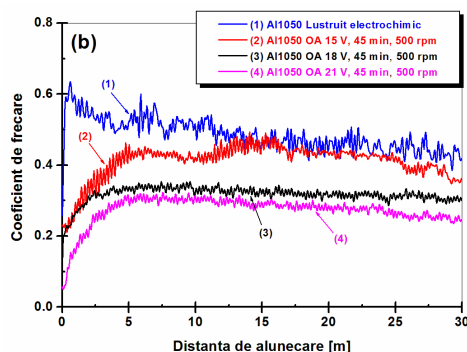


Figura 5.1. Influența potențialului de oxidare anodică asupra variației coeficienților de frecare corespunzători suprafețelor obținute (b) în regim dinamic al electrolitului pe durata procesului de oxidare anodică

Diagrama coeficientului de frecare înregistrată pentru stratul nanoporos de oxid de aluminiu obținut la 15 V prezintă fluctuații în primii 15 m ai distanței de alunecare datorită degradării stratului nanoporos de oxid a cărui grosime este destul de redusă (subcapitolul 3.2).

Din comparația diagramelor coeficienților de frecare înregistrate pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim static și dinamic al electrolitului se observă faptul că indiferent de parametrii impuși în cadrul procesului de oxidare anodică, diagramele coeficienților de frecare prezintă un trend descrescător odată cu creșterea distanței de alunecare datorită formării unui tribostrat în zona de contact dintre suprafața stratului nanoporos de oxid de aluminiu și pin. Formarea unui tribostrat în zona de contact dintre suprafața stratului nanoporos de oxid de aluminiu și pin duce la o creștere a durității

materialului și la o viteză de degradare a materialului mai redusă. De asemenea, tribostratul format poate avea rol de lubrifiere, conducând la scăderea coeficientului de frecare [5.7].

Valorile medii ale coeficienților de frecare înregistrate pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu în regim static prezintă valori mai ridicate în comparație cu cele înregistrate pentru straturile nanoporoase obținute în regim dinamic al electrolitului datorită porozității mai crescute a acestora, cu excepția celor înregistrate la un potențial impus de 15 V. Datorită grosimii reduse a stratului nanoporos de oxid de aluminiu obținut la 15 V în regim dinamic, acesta se degradează cel mai repede, iar valoarea coeficientului de frecare crește.

W. Bensalah et al. [5.8] au observat că proprietățile mecanice ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute pe suprafața aliajului de aluminiu Al1050 cresc odată cu scăderea temperaturii electrolitului în cadrul procesului de oxidare și de asemenea cresc odată cu creșterea densității de curent impuse în cadrul procesului de oxidare anodică.

Straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la cel mai ridicat potențial (21 V) într-un regim dinamic al electrolitului datorită structurii morfologice complexe cât și grosimii ridicate prezintă cele mai mici valori ale coeficienților de frecare oferind astfel substratului o rezistență crescută la acțiunea factorilor mecanici.

5.1.2. Efectul duratei procesului de oxidare anodică asupra coeficienților de frecare a straturilor de oxid de aluminiu

Diagramele coeficienților de frecare înregistrate pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu oxidate anodic la un potențial de 21 V într-un regim dinamic al electrolitului sunt expuse în figura 5.3 (b). Acestea prezintă un trend descrescător al valorilor coeficienților de frecare corespunzător straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu în comparație cu valoarea coeficientului de frecare al suprafeței lustruite electrochimic, care prezintă o valoare medie a coeficientului de frecare de 0.484.

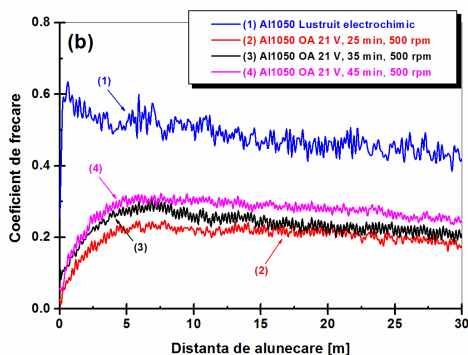


Figura 5.3. Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra variației coeficienților de frecare corespunzător suprafețelor obținute (b) în regim dinamic al electrolitului în cadrul procesului de oxidare anodică

Creșterea duratei procesului de oxidare anodică de la 25 minute la 35 minute respectiv 45 minute determină o creștere a valorilor medii ale coeficienților de frecare ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu de la 0.203 la 0.235 respectiv 0.273, datorită porozităților

mai ridicate pe care acestea le prezintă. Creșterea porozității determină o scădere a dimensiunii pereților nanoporilor și implicit o scădere a rezistenței la uzură.

Din comparația diagraamelor coeficienților de frecare se observă că straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la o durată mai mică a procesului de oxidare anodică prezintă o rezistență la uzură mai ridicată, indiferent de regimul static sau dinamic al electrolitului. De asemenea se observă că porozitatea mai redusă a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute într-un regim dinamic al electrolitului determină o scădere a coeficienților de frecare în comparație cu valorile coeficienților de frecare determinați pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim static al electrolitului.

Același trend de scădere a coeficientului de frecare odată cu creșterea porozității a fost observat de N. Tyntсарu și echipa sa [5.10] pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în acid sulfuric pe suprafața aluminiului pur.

5.2. Caracterizarea morfologică a urmei de uzură

Caracterizarea morfologică a urmelor de uzură s-a realizat cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj FEI Quanta 200 din cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați. Determinarea diametrului urmei de uzură s-a realizat în patru puncte cardinale pe suprafața urmei de uzură apoi a fost calculată media aritmetică a acestora. În subcapitolul 5.2. vor fi prezentate micrografiile SEM în care diametrul urmei de uzură este cel mai apropiat valoric de valoarea medie.

5.2.1. Caracterizarea morfologică a urmei de uzură formată pe suprafața substratului de aluminiu 1050 lustruit electrochimic

În figura 5.5 este prezentată urma de uzură formată pe suprafața lustruită electrochimic a substratului de aluminiu Al1050 supusă testelor de frecare aplicând o forță normală de 5 N pentru o durată de 50 minute și o viteză de rotație de 9.55 rpm.

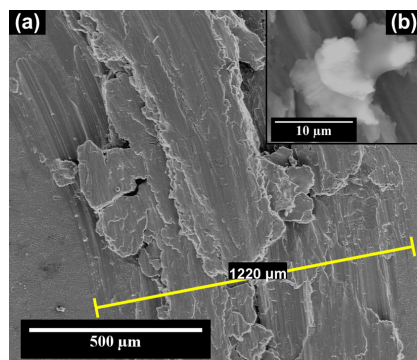


Figura 5.5. Micrografiile SEM corespunzătoare urmei de uzură formată pe substratul de Al1050 lustruit electrochimic (a) dimensiunea întreagă a urmei de uzură și (b) resturi de uzură din interiorul urmei la o rezoluție mai ridicată.

Din figura 5.5 (a) se observă că diametrul urmei de uzură are o valoare medie de 1220 μm . În zona de contact dintre pin și suprafața de aluminiu se observă formarea unui tribostrat care prezintă o structură discontinuă, fiind vizibile o cantitate mare de resturi de uzură, rupturi de material și crevase. Din figura 5.5 (b) se observă că resturile de uzură prezintă atât dimensiuni cât și forme diferite.

Datorită faptului că aluminiul și aliajele sale prezintă o ductilitate crescută, acestea sunt dispuse la o uzură adezivă. Resturile de uzură formate pe durata testelor de uzură nu sunt îndepărtate în totalitate de pe suprafața probei de aluminiu și pe durata procesului de frecare aderă la tribostratul format în zona de contact dintre probă și pin după cum se poate observa din figura 5.5. P. Groche și F. Resch [5.13] au observat, de asemenea, apariția fenomenului de uzură adezivă pe suprafața aliajului de Al1050 netratată prin oxidare anodică.

5.2.2. Efectul potențialului aplicat în procesul de oxidare anodică asupra morfologiei urmelor de uzură formate pe straturile de oxid de aluminiu

În figura 5.7 sunt prezentate comparativ urmele de uzură formate pe suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute într-un regim dinamic al electrolitului pentru o durată a procesului de oxidare anodică de 45 minute și un potențial impus cuprins între 15 V și 21 V.

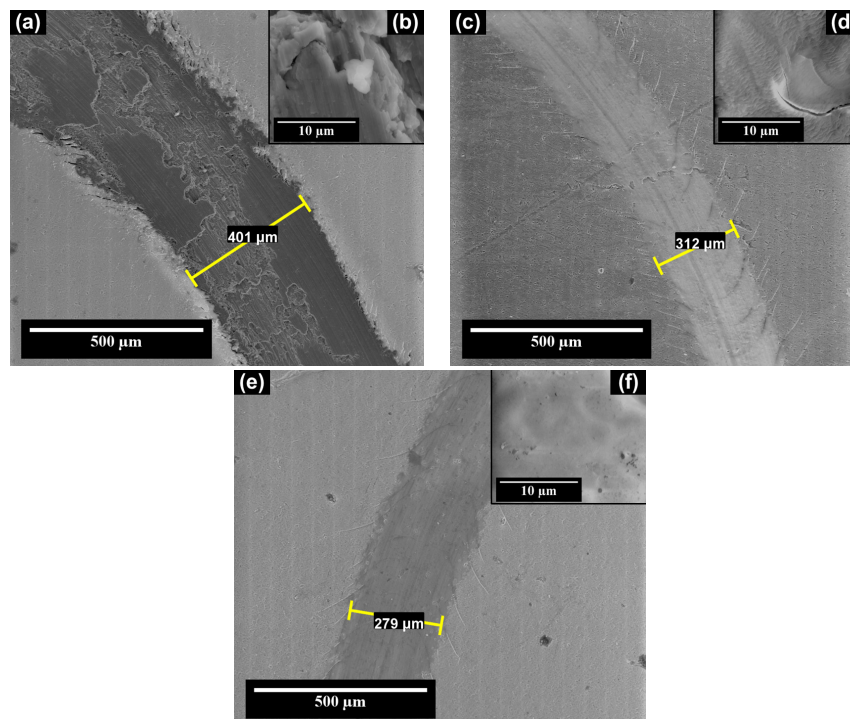
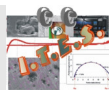


Figura 5.7. Micrografii SEM corespunzătoare urmelor de uzură formate pe suprafețele oxidate anodic la un potențial anodic de (a) 15 V, (c) 18 V și (e) 21 V în regim dinamic al electrolitului. (b), (d), (f) Micrografii SEM din interiorul urmelor de uzură la o rezoluție mai ridicată

Urma de uzură formată pe suprafața stratului nanoporos de oxid de aluminiu obținut la



15 V (figura 5.7 (a și b)) prezintă un număr ridicat al defectelor, desprinderi și rupturi de material. Diametrul urmei de uzură formată pe stratul de oxid de aluminiu obținut la 15V prezintă cea mai mare valoare medie, de 401 μm , dintre straturile obținute în regim dinamic al electrolitului. La o mărire mai ridicată (figura 5.7 (b)), în interiorul urmei de uzură sunt vizibile desprinderi de material și resturi de uzură cu dimensiuni și forme diferite.

În figura 5.7 (c și d) este prezentată urma de uzură formată pe suprafața probei de Al1050 oxidată anodic la 18 V cu un diametru mediu de 312 μm . Pe suprafața probei de aluminiu oxidată anodic la 18 V se observă un număr redus de fisuri în zonele exterioare urmei de uzură iar adâncimea acestora este redusă. În interiorul urmei de uzură, la o mărire mai ridicată tribostratul format în zona de contact prezintă rupturi de material (figura 5.7 (d)).

Din figura 5.7 (e și f) se observă că urma de uzură formată pe suprafața stratului de oxid de aluminiu obținut la un potențial de 21 V prezintă cel mai scăzut diametru al urmei de uzură, cu o valoare medie de 279 μm dar și un număr redus al defectelor, indiferent de mărirea la care au fost înregistrate micrografiile SEM. Grosimea crescută a stratului nanoporos de oxid de aluminiu obținut la 21 V cumulat cu o porozitatea relativ ridicată oferă substratului de Al1050 protecție ridicată împotriva factorilor mecanici.

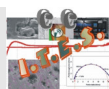
Din comparația urmelor de uzură formate pe suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la o durată de 45 minute și un regim static sau dinamic al electrolitului se observă faptul că o creștere a potențialului impus în cadrul procesului de oxidare anodică determină o scădere a diametrului mediu al urmelor de uzură. De asemenea, trecerea de la un regim static la un regim dinamic al electrolitului determină obținerea unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu care prezintă o scădere a diametrului mediu al urmei de uzură și implicit o creștere a rezistenței la uzură din cauza porozității mai scăzute a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute într-un regim dinamic al electrolitului.

5.2.3. Efectul duratei procesului de oxidare anodică asupra morfologiei urmelor de uzură formate pe straturile de oxid de aluminiu

Influența duratei procesului de oxidare anodică asupra morfologiei urmelor de uzură formate pe straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la un potențial impus de 21 V și o durată cuprinsă între 25 și 45 minute se poate observa din figura 5.9 pentru utilizarea unui regim dinamic al electrolitului.

Din micrografiile SEM reprezentate în figura 5.9 se observă faptul că diametrul mediu al urmelor de uzură scade odată cu creșterea duratei procesului de oxidare anodică. Pentru stratul nanoporos de oxid de aluminiu obținut la o durată de 25 minute al procesului electrochimic urma de uzură formată pe suprafața acestuia, reprezentată în figura 5.9 (a), are un diametru mediu de 320 μm . Tribostratul format în zona de contact cu pin-ul (bila de alumina) are un număr ridicat de fisuri cu dimensiuni și forme neregulate care pornesc din interiorul urmei de uzură către exteriorul acesteia. Micrografia SEM înregistrată la o mărire ridicată expusă în figura 5.9 (b) confirmă faptul că tribostratul format nu este compact și uniform fiind vizibile fisuri în material.

Pe suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la o durată de 35 respectiv 45 minute a proceselor de oxidare anodică reprezentate în figurile 5.9 (c și e) urmele



de uzură formate au valori medii ale diametrelor mult mari reduse, de 286 μm respectiv 279 μm . Tribostraturile formate în zonele de contact dintre straturile nanoporoase de oxid de aluminiu și pin sunt uniforme pe întreaga suprafață a urmelor de uzură iar defectele sunt reduse atât ca densitate cât și ca diametre.

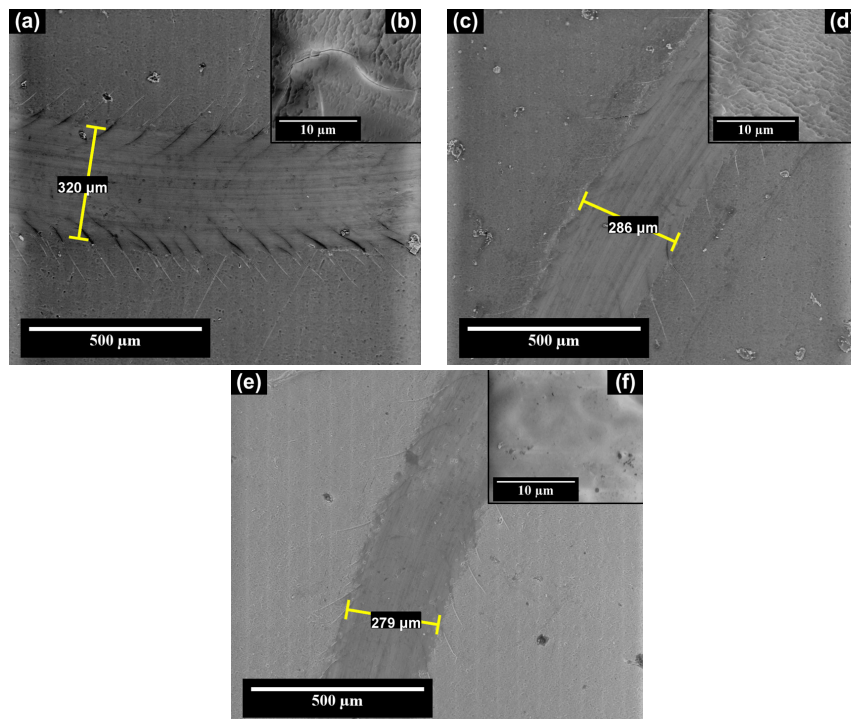


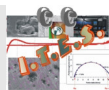
Figura 5.9. Micrografii SEM corespunzătoare urmelor de uzură formate pe suprafețele oxidate anodic la o durată de (a) 25 minute, (c) 35 minute și (e) 45 minute în regim dinamic al electrolitului. (b), (d), (f) Micrografii SEM din interiorul urmelor de uzură la o rezoluție mai ridicată

Din comparația urmelor de uzură formate pe straturile nanoporoase de oxid de aluminiu supuse testelor de uzură se constată că o creștere a duratei procesului de oxidare anodică determină o scădere a dimensiunii medii a urmei de uzură. De asemenea se observă că trecerea de la un regim static la un regim dinamic al electrolitului pe durata procesului de obținere a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu determină modificări în morfologia acestora care induc o rezistență crescută la uzură.

5.3. Determinarea profilelor 2D și 3D ale urmelor de uzură

Determinarea profilelor 2D ale urmelor de uzură formate pe suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu s-a realizat cu ajutorul rugozimetrului Mytutoyo SurfTest SJ-210 prin deplasarea acului palpator pe o distanță de 2.5 mm cu o viteză de 0.5 $\mu\text{m/s}$.

Profilele 3D s-au obținut prin prelucrarea microgafiilor SEM corespunzătoare urmelor de uzură cu ajutorul software-ului gratuit ImageJ 1.50i dezvoltat de Institutul Național de Sănătate, USA (<http://www.imagej.nih.gov/ij>). Cu ajutorul funcțiilor matematice,



care corelează intensitatea nuațelor gri cu înălțimea/rugozitatea suprafețelor, software-ul permite transpunerea pe axa Z a intensității nuațelor de gri din micrografiile SEM. O intensitate scăzută a nuațelor de gri determină o scădere a valorilor de pe axa Z iar o intensitate crescută a nuațelor de gri determină o creștere a valorilor de pe axa Z, fiind astfel obținut un profil 3D corespunzător urmei de uzură formată pe suprafața stratului nanoporos de oxid de aluminiu.

Profilele 2D și 3D au dezvăluit formarea unor tribostraturi mult mai compacte și uniforme în zonele de contact dintre pin și suprafața straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu supuse testelor mecanice în comparație cu tribostratul format pe suprafața substratului de aluminiu Al1050 lustruit electrochimic. Creșterea potențialului impus și a duratei procesului de oxidare anodică determină formarea unor tribostraturi mai uniforme și mai compacte pe suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

Din analiza imaginilor SEM și a profilelor 2D și 3D se observă faptul că substratul de aluminiu Al1050 prezintă un mecanism de uzură adevzivă, straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la un potențial de 15 V prezintă atât un mecanism de uzură adevzivă cât și un mecanism de uzură abrazivă iar straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la 18 V și 21 V prezintă un mecanism de uzură abrazivă.

5.4. Caracterizarea cantitativă a urmei de uzură

În vederea evaluării proprietăților tribologice ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică, în urma testelor de uzură s-a determinat volumul de uzură (cantitatea de material pierdută pe durata testelor mecanice) precum și viteza de uzură.

Volumul urmei de uzură (V_u) a fost calculat cu ajutorul formulei [5.15]:

$$V_u = \pi D \left(\arcsin\left(\frac{L_u}{2r}\right) r^2 - \left(L \frac{\sqrt{4r^2 - L_u^2}}{4}\right) \right) \quad (5.4)$$

unde:

D = diametrul urmei de uzură (10 mm);

L_u = lățimea urmei de uzură (mm);

r = raza bilei de alumina (10 mm).

Viteza de uzură (k) a fost determinată cu ajutorul formulei [5.15]:

$$k = \frac{V_u}{PS} \quad (5.5)$$

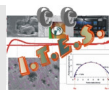
unde:

V_u = volumul de uzură (mm^3);

P = forța normală (5 N);

S = distanța de alunecare (30 m).

Evoluția valorilor volumelor de uzură și a vitezelor de uzură confirmă faptul că straturile nanoporoase de oxid de aluminiu prezintă o rezistență la uzură ridicată în comparație cu substratul de aluminiu Al1050 lustruit electrochimic. Creșterea potențialului impus, a duratei procesului de oxidare și a vitezei de agitare a electrolitului (regim dinamic) determină obținerea unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu cu o rezistență la uzură îmbunătățită.



5.5. Concluzii parțiale

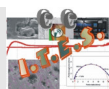
Proprietățile mecanice ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin procesul de oxidare anodică în H_2SO_4 1 M în care a fost adăugat 1 g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$, la diverși parametri impuși au fost evaluate în urma supunerii acestora la teste de uzură utilizându-se atât metode de investigare in-situ (înregistrarea coeficientului de frecare) cât și ex-situ (caracterizare morfologică și microtopografică a urmelor de uzură).

S-a urmărit atât o evaluare a proprietăților mecanice ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu comparativ cu proprietățile mecanice ale substratului de Al1050 lustruit electrochimic cât și influența parametrilor de obținere a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu asupra proprietăților mecanice ale acestora.

Din analiza diagramelor coeficienților de uzură s-a observat că straturile nanoporoase de oxid de aluminiu prezintă valori mai scăzute ale coeficienților de uzură în comparație cu substratul de aluminiu Al1050 lustruit electrochimic. De asemenea, o creștere a potențialului impus în cadrul procesului de oxidare anodică duce la o scădere a valorilor coeficienților de uzură iar o creștere a duratei proceselor electrochimice determină o creștere a valorilor coeficienților de uzură, indiferent de regimul static sau dinamic al electrolitului utilizat.

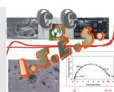
Utilizarea unui regim dinamic al electrolitului duce la obținerea unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu cu valori mai scăzute ale coeficienților de frecare în comparație cu valorile înregistrate pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la același potențial sau durată dar într-un regim static al electrolitului.

Micrografiile SEM dezvăluie o scădere a valorii medii ale diametrelor urmelor de uzură formate pe suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu în comparație cu valoarea medie a diametrului urmei de uzură formată pe suprafața substratului de Al1050 lustruit electrochimic. Creșterea potențialului impus și a duratei procesului de oxidare anodică determină o scădere a valorii medii a diametrului urmei de uzură. De asemenea, trecerea de la un regim static la un regim dinamic al electrolitului în cadrul procesului electrochimic determină o scădere a valorilor medii a diametrelor urmelor de uzură.



5.6. Bibliografie selectivă capitolul 5

- [5.1] P.J. Blau, The significance and use of the friction coefficient, *Tribology International*, 34, (2001), 585 – 591, DOI: 10.1016/S0301-679X(01)00050-0
- [5.2] K. Holmberg, A. Matthews, *Coatings tribology, properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering* 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam, Olanda, 2009, ISBN: 978-0-444-52750-9
- [5.7] A.R. Riahi, A.T. Alpas, The role of tribo-layers on the sliding wear behavior of graphitic aluminum matrix composites, *Wear*, 251, (2001) 1396 – 1407, DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00796-7
- [5.8] W. Bensalah, K. Elleuch, M. Feki, M. Wery, H.F. Ayedi, Mechanical and abrasive wear properties of anodic oxide layers formed on aluminum, *Journal of Material Science and Technology*, 25, (2009), 508 – 512, ISSN: 1005-0302, <http://www.jmst.org/EN/Y2009/V25/I04/508> (accesat în data de 09 ianuarie 2018)
- [5.10] N. Tsyntaru, B. Kavas, J. Sort, M. Urgan, J.-P. Celis, Mechanical and frictional behaviour of nano-porous anodised aluminium, *Materials Chemistry and Physics*, 148, (2014), 887 – 895, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.08.066
- [5.13] P. Groche, F. Resch, Dry forming of aluminum alloys – Wear mechanisms and influencing factors, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science & Engineering Technology)*, 46, (2015), 813 – 828, ISSN: 1521-4052, DOI: 10.1002/mawe.201500429
- [5.15] D. Zhang, G. Dong, Y. Chen, Q. Zeng, Electrophoretic deposition of PTFE particles on porous anodic aluminum oxide film and its tribological properties, *Applied Surface Science*, 290, (2014), 466 – 474, DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.114



CAPITOLUL 6.

Corelarea parametrilor electrochimici impuși în procesul de oxidare anodică cu proprietățile anticorozive și rezistență la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu

Dezvoltarea suprafețelor funcționale pe diferite materiale la interfața acestora cu mediul înconjurător (mediul de utilizare) a determinat obținerea de materiale cu proprietăți noi și/sau îmbunătățite precum și adaptarea la noi domenii de utilizare.

Dezvoltarea de straturi nanoporoase de oxid de aluminiu prin metoda electrochimică de oxidare anodică este una dintre cele mai avantajoase metode de obținere a suprafețelor funcționale pe aluminiu și aliajele sale.

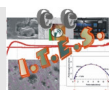
Formarea straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu pe suprafețele aluminiului și aliajelor sale într-un mediu controlat a determinat îmbunătățirea proprietăților anticorozive sau de rezistență la uzură, fără pierderea proprietăților intrinseci ale acestora.

Controlul riguros al parametrilor electrochimici impuși în procesele de oxidare anodică a permis obținerea de straturi de oxid de aluminiu cu morfologii și structuri complexe, care prezintă proprietăți inedite precum: straturi compacte de oxid de aluminiu cu proprietăți anticorozive și o rezistivitate electrică ridicată, straturi nanoporoase de oxid de aluminiu cu rezistență la uzură și/sau coroziune ridicată, membrane de oxid de aluminiu utilizate ca suport (template) pentru creșterea de nanotuburi, nanofire, cu grosimi și lungimi predefinite, membrane biocompatibile utilizate pentru creșterea de celule epiteliale în incubatoare, straturi de oxid de aluminiu cu proprietăți optice, reflexive, etc. ridicate.

Din punct de vedere al performanțelor anticorozive, formarea de straturi nanoporoase de oxid de aluminiu la interfața substratului cu mediul înconjurător (electrolitul) determină o creștere a rezistenței la coroziune datorită aerului prins în pori sau între iregularitățile suprafeței, suprafața activă (în contact cu electrolitul) scade iar ionii de clor din electrolit reacționează cu stratul barieră de la baza nanoporilor iar apoi cu substratul după o perioadă mai lungă de la imersie.

Evaluarea proprietăților anticorozive a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu s-a realizat prin metode electrochimice, după imersia într-o soluție de NaCl 3.5% care simulează agresivitatea mediului marin, la care pot fi expuse straturile nanoporoase de oxid de aluminiu, acestea fiind utilizate în diferite domenii: răcitoare pentru aparatele de aer condiționat, elemente de tâmplărie și acoperiș, componente de instalații, subansamble, transformatoare electrice, etc.).

Evaluarea influenței parametrilor electrochimici asupra proprietăților anticorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu (prezentată detaliat în cadrul capitolului 4) a



dezvăluit faptul că creșterea valorilor parametrilor impuși în procesul de oxidare anodică determină obținerea unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu cu proprietăți anticorozive ridicate datorită schimbărilor morfologice și structurale pe care le produc.

Creșterea valorilor potențialului de oxidare anodică de la 15 V la 21 V concomitent cu menținerea celorlalți parametri constanți a determinat o creștere în grosime a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu precum și o creștere a densității nanoporilor pe suprafața și în interiorul stratului iar creșterea duratei procesului de oxidare anodică de la 25 minute la 45 minute a determinat pe lângă creșterea în grosime a straturilor de oxid de aluminiu și o ordonare a distribuției nanoporilor, aceștia prezentând diametre aproximativ egale.

Trecerea de la un regim static (0 rpm) la un regim dinamic (500 rpm) al electrolitului pe durata proceselor de formare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu a determinat obținerea unor straturi de oxid cu o grosime mai redusă iar diametrele nanoporilor au prezentat valori mai reduse (pereții nanoporilor prezintă grosimi mai crescute).

Modificările morfologice și structurale produse de variația parametrilor electrochimici impuși în procesele de formare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu, în urma testelor de coroziune au evidențiat faptul că, concomitent cu creșterea valorilor parametrilor electrochimici se manifestă o tendință de îmbunătățire a proprietăților anticorozive a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu, după cum se poate observa schematic în figurile 6.1 și 6.2.

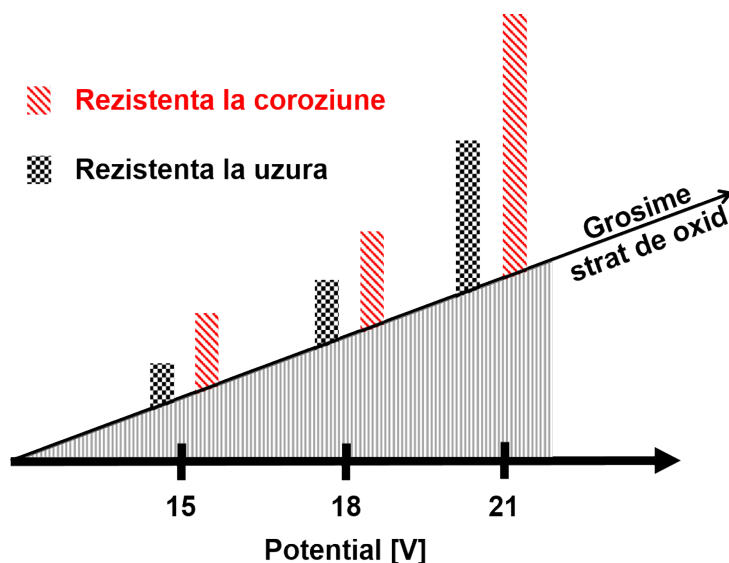


Figura 6.1. Reprezentarea schematică a evoluției rezistenței la coroziune și rezistenței la uzură înregistrate pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu oxidate anodic la o durată de 45 minute

Controlul riguros al parametrilor electrochimici impuși în procesele de oxidare anodică determină atât o creștere în grosime a acestora precum și formarea unor nanopori cu o distribuție mai ordonată și diametre reduse care conduc la îmbunătățirea performanțelor anticorozive a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu formate.

Din punct de vedere tribologic, nanoporii sau iregularitățile suprafețelor pot fi utilizate ca rezervoare pentru lubrifianții lichizi iar în cazul testelor de uzură desfășurate în absența lubrifianților, suprafețele nanoporoase care prezintă nanopori cu o grosime mai ridicată a pereților manifestă o rezistență la uzură mai ridicată datorită degradării mai lente a pereților nanoporilor, iar concomitent cu cedarea acestora, în zona de contact, are loc o comprimare a nanoporilor, iar expansiunea degradării, către exteriorul zonei de contact, este încetinită.

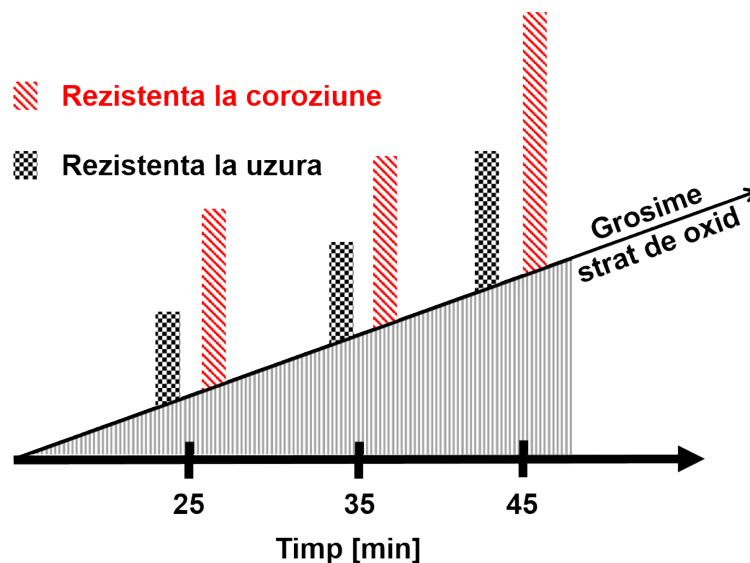


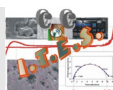
Figura 6.2. Représentarea schematică a evoluției rezistenței la coroziune și rezistenței la uzură înregistrate pentru straturile nanoporoase de oxid de aluminiu oxidate anodic la un potențial de 21 V

Rezistența la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică a fost evaluată prin intermediul testelor de frecare prin alunecare, în absența lubrifianților, aplicându-se o forță normală de 5 N care simulează forțele reduse care pot acționa asupra straturilor de oxid de aluminiu în mediile de utilizare.

Din analiza datelor experimentale prezentate în capitolul 5 s-a observat faptul că variația parametrilor electrochimici pe durata proceselor de formare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu determină schimbări morfologice și structurale care influențează comportamentul la uzură a acestora.

Creșterea valorilor potențialului anodic de la 15 V la 21 V, a duratelor proceselor de oxidare anodică de la 25 minute la 45 minute și a vitezei de agitare a electrolitului de la 0 rpm la 500 rpm produc schimbări morfologice și structurale care determină o îmbunătățire a proprietăților de rezistență la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu după cum se poate observa în figurile 6.1 și 6.2.

Creșterea în grosime a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu concomitent cu o distribuție cât mai ordonată a nanoporilor formați și o scădere ușoară a diametrelor acestora a determinat o creștere a rezistenței la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică.



CAPITOLUL 7.

Concluzii generale, Perspective și Direcții viitoare de cercetare

7.1. Concluzii generale

7.1.1. Concluzii generale privind parametrii de obținere a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu pe aliajul de aluminiu 1050

În vederea obținerii de straturi nanoporoase de oxid de aluminiu, a fost identificate atât electrolitul utilizat în producerea acestora, metodele adecvate pregătirii substratului de aluminiu 1050 cât și valorile optime ale parametrilor impuși în cadrul proceselor de oxidare anodică, astfel încât straturile nanoporoase de oxid de aluminiu să prezinte o structură celulară cât mai uniformă.

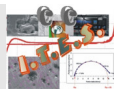
Scopul activității de cercetare a fost de a evalua influența parametrilor de fabricare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu asupra proprietăților morfologice, structurale, compoziționale, topografice și de umectare ale acestora. De asemenea au fost identificate valorile optime ale parametrilor impuși în procesele electrochimice de obținere a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu astfel încât acestea să prezinte cele mai ridicate proprietăți anticorozive și rezistență la uzură prin frecare.

Din analiza micrograțiilor SEM realizate în secțiune transversală s-a identificat o creștere în grosime a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu simultan cu creșterea potențialului impus și a duratei procesului de oxidare anodică. În comparație cu utilizarea unui regim static al electrolitului, utilizarea unui regim dinamic determină o scădere a grosimilor straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu indiferent de durata sau potențialul impus în cadrul proceselor de oxidare anodică.

Micrograțiile SEM înregistrate pe suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu au evidențiat faptul că o creștere a potențialului și a duratei procesului de oxidare anodică determină obținerea unor straturi de oxid de aluminiu cu o porozitate mai crescută și mai uniformă, iar trecerea de la un regim static la un regim dinamic al electrolitului determină obținerea unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu cu un număr mai ridicat al defectelor.

Din analiza evoluției procentelor masice corespunzătoare elementelor aluminiu și oxigen prezentate în spectrele SEM-EDX se confirmă formarea straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu pe suprafețele de Al1050 lustruite electrochimic supuse proceselor de oxidare anodică, de asemenea apariția procentului masic al elementului sulf confirmă desfășurarea procesului de oxidare anodică într-un electrolit pe bază de acid sulfuric.

În urma proceselor electrochimice de oxidare anodică, indiferent de valorile impuse



parametrilor, pe suprafețele probelor de Al1050 lustruite electrochimic s-au format straturi nanoporoase de oxid de aluminiu care au determinat o schimbare a morfologiei și compoziției suprafețelor de aluminiu 1050 lustruite electrochimic.

7.1.2. Concluzii generale privind caracterizarea și performanțele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute anodic pe aliajul de aluminiu 1050

Profilele 2D corespunzătoare straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu au evidențiat o scădere a parametrilor de rugozitate Ra aferenți straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu concomitent cu creșterea potențialului impus de la 15 V la 18 V, indiferent de durata procesului de oxidare anodică. Parametrii de rugozitate Ra corespunzători straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la 21 V manifestă un trend crescător simultan cu creșterea duratei procesului de oxidare anodică în regim static sau dinamic al electrolitului.

Valorile medii ale unghiurilor de contact dintre suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu și picăturile de apă distilată prezintă un trend ascendent pentru potențialele impuse de 15 V și 18 V și un trend descrescător pentru potențialul de 21 V odată cu creșterea duratelor proceselor de oxidare anodică indiferent de viteza de agitare a electrolitului.

Proprietățile anticorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute printr-un proces electrochimic de oxidare anodică au fost analizate după imersia într-o soluție de NaCl 3.5% utilizându-se metode electrochimice și au fost comparate cu proprietățile anticorozive ale substratului de aluminiu 1050 lustruit electrochimic.

Analiza diagramelor OCP a evidențiat faptul că straturile nanoporoase de oxid de aluminiu manifestă valori mai nobile ale potențialului liber în comparație cu potențialul liber corespunzător substratului de aluminiu 1050 lustruit electrochimic. Creșterea valorii potențialului impus și a duratei procesului de oxidare anodică precum și a vitezei de agitare a electrolitului în cadrul procesului electrochimic a determinat o scădere a valorilor potențialelor libere.

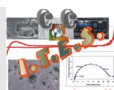
În urma fitării diagramelor EIS cu ajutorul circuitelor electrice s-a constatat faptul că o creștere a potențialului și a duratei procesului de oxidare anodică determină obținerea unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu care prezintă valori ale rezistențelor la polarizare mai ridicate.

Din analiza diagramelor de polarizare în regim potențiodinamic s-a remarcat atât o creștere a dimensiunii domeniilor de pasivare, cât și o scădere a densităților de curent aferente domeniilor pasive și transpasive simultan cu creșterea valorilor parametrilor impuși în cadrul proceselor de oxidare anodică.

Din evaluarea diagramelor CV se constată că o creștere a valorilor parametrilor impuși în cadrul proceselor de oxidare anodică determină obținerea unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu care prezintă o susceptibilitate mai redusă la coroziunea în puncte (pitting).

Rezistența la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu a fost evaluată în urma testelor de frecare în absența lubrifianților.

Diagramele coeficienților de frecare corespunzătoare straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu au evidențiat o scădere a valorilor medii odată cu creșterea potențialului impus în



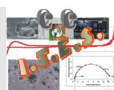
cadrul procesului de oxidare anodică și o creștere a valorilor medii ale acestora odată cu creșterea duratelor proceselor electrochimice de oxidare anodică, indiferent de regimul static sau dinamic al electrolitului utilizat în procesele electrochimice de formare. De asemenea, utilizarea unui regim dinamic al electrolitului a determinat obținerea unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu care prezintă un coeficient de frecare mai redus în comparație cu straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute în regim static al electrolitului.

Micrografiile SEM corespunzătoare urmelor de uzură formate pe suprafețele straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu au dezvăluit o scădere a lățimilor urmelor de uzură simultan cu creșterea valorilor parametrilor impuși în cadrul proceselor de obținere.

Analiza profilelor 2D și 3D corespunzătoare urmelor de uzură au evidențiat formarea unor tribostraturi mai uniforme și mai compacte concomitent cu creșterea valorilor parametrilor impuși în cadrul proceselor de oxidare anodică.

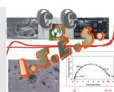
Din analiza micrografiilor SEM și a profilelor 2D și 3D s-a remarcat faptul că substratul de aluminiu prezintă un mecanism de uzură adevărată, straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la un potențial de 15 V indiferent de durata procesului de oxidare anodică sau a regimului de agitare a electrolitului prezintă un mecanism de uzură mixt format atât din uzură adevărată cât și din uzură abrazivă, iar straturile nanoporoase de oxid de aluminiu obținute la potențialele de 18 V și 21 V prezintă un mecanism de uzură abrazivă.

De asemenea, evoluția descendentă a valorilor calculate atât pentru volumele de uzură, cât și pentru vitezele de uzură simultan cu creșterea valorilor parametrilor impuși în cadrul proceselor de oxidare anodică confirmă o îmbunătățire a proprietăților de rezistență la uzură prin frecare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.



7.2. Perspective și Direcții viitoare de cercetare

- Extinderea cercetării experimentale de formare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu pe suporturi din alte aliaje de aluminiu.
- Evaluarea concentrației de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ adăugat în electrolit asupra proprietăților straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.
- Optimizarea parametrilor impuși în cadrul proceselor de oxidare anodică în vederea obținerii unor straturi nanoporoase de oxid de aluminiu cu o structură celulară mai ordonată.
- Evaluarea proprietăților tribocorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică.
- Evaluarea proprietăților anticorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu prin expunerea acestora în alte medii controlate.
- Evaluarea proprietăților anticorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu prin expunerea la medii corozive pentru o perioadă îndelungată de timp.
- Determinarea proprietăților de adeziune a straturilor organice de protecție la suprafața straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.
- Evaluarea rezistenței la zgâriere, determinarea durtății și a modului de elasticitate a straturilor nanoporoase de oxidare anodică.
- Evaluarea rezistenței la uzură a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu în prezența lubrifianților.



CAPITOLUL 8.

Contribuții personale și Realizări științifice în domeniul temei de cercetare

8.1. Contribuții personale

Elaborarea unui studiu bibliografic bazat pe articole din revistele de specialitate privind obținerea straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu prin metoda electrochimică de oxidare anodică și a metodelor de caracterizare a proprietăților straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

Identificarea metodelor optime de pregătire a substratului în vederea utilizării acestuia ca suport pentru creșterea straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu prin metode electrochimice.

Determinarea intervalelor de valori corespunzătoare parametrilor: potențial, durată și viteză de agitare a electrolitului utilizați în cadrul proceselor de fabricare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

Fabricarea straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu variind parametrii aleși și reproducerea de minim 20 ori a rezultatelor, astfel încât procesul să aibă reproductibilitate.

Elaborarea unei metodologii de evaluare a proprietăților straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu obținute prin oxidare anodică.

Caracterizarea morfologică, structurală, compozițională a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu precum și caracterizarea proprietăților de topografie și de umectare a acestora.

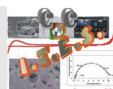
Determinarea grosimilor straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu prin intermediul microscopiei electronice de baleiaj în secțiune transversală.

Identificarea metodelor electrochimice optime precum și a parametrilor acestora în vederea evaluării proprietăților anticorozive ale straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

Stabilirea unui plan de evaluare a proprietăților anticorozive a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu.

Identificarea variabilelor impuse în testele mecanice și determinarea parametrilor tribologici: coeficient de frecare, volum de uzură și viteză de uzură.

Interpretarea datelor experimentale obținute în urma desfășurării metodelor de evaluare a straturilor nanoporoase de oxid de aluminiu și diseminarea rezultatelor obținute prin publicarea de articole științifice și participarea la conferințe naționale și internaționale.



8.2. Realizări științifice în domeniul temei de cercetare

8.2.1. Publicații în jurnale ISI și ISI Proceeding Volume

1) Valentin Marian Dumitrașcu, Lidia Benea, **Improving the corrosion behaviour of 6061 aluminum alloy by controlled anodic formed oxide layer**, *Revista de Chimie*, Vol. 68, p.77–80, (2017), ISSN: 2537-5733, http://www.revistadechimie.ro/article_ro.asp?ID=5393 (accesat în data de 8 ianuarie 2018) I.F. 2016 = 1.232

2) Valentin Dumitrașcu, Lidia Benea, Eliza Dănăilă, **Characterization of nanoporous aluminum oxide layers obtained by controlled anodic oxidation**, *Proceedings of 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017*, Vol. 17 – Micro and Nano Technologies, p. 43–50, 2017, ISSN: 1314-2704.
DOI: 10.5593/sgem2017/61/S24.006

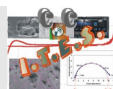
3) Valentin Dumitrașcu, Lidia Benea, Eliza Dănăilă, **Influence of the sealing process on the corrosion performance of nanoporous aluminum oxide**, *Proceedings of 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017*, Vol. 17 – Micro and Nano Technologies, p. 171–178, 2017, ISSN: 1314-2704.
DOI: 10.5593/sgem2017/61/S24.023

4) Valentin Dumitrașcu, Lidia Benea, Eliza Dănăilă, **Corrosion behaviour of aluminum oxide film growth by controlled anodic oxidation**, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 209, 2017, Article number 012016, ISSN: 1757-8981.
DOI: 10.1088/1757-899X/209/1/012016

5) Valentin Marian Dumitrașcu, Lidia Benea, Laurențiu Mardare, **Influence of anodizing voltage on the morphology and corrosion resistance of 1050 aluminum alloy**, *Proceedings of 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, Book 6 – Nano, Bio and Green – Technologies for a Sustainable Future*, Vol. 1 – Micro and Nano Technologies, Advances in Biotechnology, p. 167–174, 2016, ISSN: 1314-2704.
DOI: 10.5593/SGEM2016/B61/S24.022

6) Lidia Benea, Valentin Marian Dumitrașcu, **Hybrid composite layers obtained by electro-codeposition: challenges – results and future applications**, *Proceedings of 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, Book 6 – Nano, Bio and Green – Technologies for a Sustainable Future*, Vol. 1 – Micro and Nano Technologies, Advances in Biotechnology, p. 151–158, 2016, ISSN: 1314-2704.
DOI: 10.5593/SGEM2016/B61/S24.020

7) Laurențiu Mardare, Lidia Benea, Valentin Dumitrașcu, **Behavior of naval steel with polymer protective coatings in sea water**, *Proceedings of 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, Book 6 – Nano, Bio and Green – Technologies for a Sustainable*



Future, Vol. 2 – Green Buildings Technologies and Materials, Green Design and Sustainable Architecture, p. 49–56, 2016, ISSN: 1314-2704.

DOI: 10.5593/SGEM2016/B62/S26.007

8) Doinița Pîrvu-Neagu, Lidia Benea, Valentin Marian Dumitrașcu, Laurențiu Mardare, **Some corrosion problems in municipal waste water collection system of Galati**, *Proceedings of 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, Book 5 – Ecology, Economics, Education and Legislation*, Vol. 2 – Ecology and Environmental Protection, p. 743–750, ISSN: 1314-2704.

DOI: 10.5593/SGEM2016/B52/S20.096

9) Lidia Benea, Eliza Dănăilă, Valentin Marian Dumitrașcu, Pierre Ponthiaux, **The effect of anodic oxidation treatment of Ti-10Zr alloy on tribocorrosion behavior in a simulated physiological solution**. *Proceedings of the 5th IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering - EHB 2015*, IEEE Xplore Conference Publications. ISBN: 978-1-4673-7545-0.

DOI:10.1109/EHB.2015.7391574

8.2.2. Publicații în jurnale indexate în baze de date internaționale

1) Lidia Benea, Eliza Dănăilă, Valentin Marian Dumitrașcu, **Vegetable extracts as inhibitors of carbon steel corrosion in acidic environment**. *Advanced Materials Research*, Vol. 1139, p.46–51, 2016, ISSN: 1662-8985.

DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1139.46

Jurnalul *Advanced Materials Research*, ISSN: 1662-8985 este indexat de:

Index Copernicus Journals Master List: www.indexcopernicus.com.

Google Scholar: scholar.google.com.

Chemical Abstracts (CAS): www.cas.org.

Cambridge Scientific Abstracts (CSA): www.csa.com.

Inspec (IET, Institution of Engineering Technology): www.theiet.org.

SCImago Journal & Country Rank (SJR): www.scimagojr.com.

ProQuest: www.proquest.com.

EBSCO: www.ebsco.com.

2) 4. Lidia Benea, Valentin Dumitrașcu, Eliza Dănăilă, Iulian Bounegru, **Electrochemical behavior of cobalt - chromium alloy as biomaterial in different pH environments**. *Advanced Materials Research*, Vol. 1139, p.59–63, 2016, ISSN: 1662-8985.

DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1139.59

Jurnalul *Advanced Materials Research*, ISSN: 1662-8985 este indexat de:

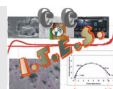
Index Copernicus Journals Master List: www.indexcopernicus.com.

Google Scholar: scholar.google.com.

Chemical Abstracts (CAS): www.cas.org.

Cambridge Scientific Abstracts (CSA): www.csa.com.

Inspec (IET, Institution of Engineering Technology): www.theiet.org.



SCImago Journal & Country Rank (SJR): www.scimagojr.com.

ProQuest: www.proquest.com.

EBSCO: www.ebsco.com.

3) Laurențiu Mardare, Lidia Benea, Eliza Dănăilă, Valentin Dumitrașcu, **Polymeric coatings used against marine corrosion of naval steel EN32**, *Key Engineering Materials*, Vol. 699, p. 71–79, 2016, ISSN: 1662-9795.

DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.699.71

Jurnalul Key Engineering Materials, ISSN: 1662-9795 este indexat de:

SCOPUS: www.scopus.com.

Index Copernicus Journals Master List: www.indexcopernicus.com.

Google Scholar: scholar.google.com.

Ei Compendex (CPX): www.ei.org.

Chemical Abstracts (CAS): www.cas.org.

Cambridge Scientific Abstracts (CSA): www.csa.com.

Inspec (IET, Institution of Engineering Technology): www.theiet.org.

SCImago Journal & Country Rank (SJR): www.scimagojr.com.

ProQuest: www.proquest.com.

EBSCO: www.ebsco.com.

CiteSeerX: citeseerx.ist.psu.edu.

4) Georgeta Toderașcu, Valentin Dumitrașcu, Lidia Benea, Alexandru Chiriac, **Corrosion behaviour and biocompatibility of 316 stainless steel as biomaterial in physiological environment**, *The Annals of “Dunărea de Jos” University of Galați, Fascicle IX - Metallurgy and Materials Science*, Vol. 4, p. 16–22, 2015, ISSN 1453-083X.

Jurnalul Analele Universității „Dunărea de Jos” din Galați, Fascicula IX. Metalurgie și Știința Materialelor este indexat de:

SCIPPIO-RO: <http://www.scipio.ro/web/182206>

EBSCO: <http://www.ebscohost.com/titleLists/a9h-journals.pdf>,

Google Academic: <https://scholar.google.ro>.

5) Valentin Dumitrașcu, Lidia Benea, **Influence of the anodic oxidation treatment on the corrosion behaviour of aluminium and aluminium alloys**, *The Annals of “Dunărea de Jos” University of Galați, Fascicle IX - Metallurgy and Materials Science*, Vol. 3, p. 10–15, 2015, ISSN 1453-083X.

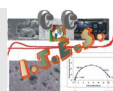
Jurnalul Analele Universității „Dunărea de Jos” din Galați, Fascicula IX. Metalurgie și Știința Materialelor este indexat de:

SCIPPIO-RO: <http://www.scipio.ro/web/182206>

EBSCO: <http://www.ebscohost.com/titleLists/a9h-journals.pdf>,

Google Academic: <https://scholar.google.ro>.

6) Adrian Diaconu, Cătălin Solomon, Lidia Benea, Valentin Dumitrașcu, Laurențiu Mardare, **Corrosion resistance of zinc coated steel in sea water environment**. *The Annals of “Dunărea*



CC-ITES

Competences Center for Interfaces – Tribocorrosion and Electrochemical Systems

www.cc-ites.ugal.ro

de Jos” University of Galați, Fascicle IX - Metallurgy and Materials Science, Vol. 3, p. 43–48, 2015, ISSN 1453-083X.

Jurnalul Analele Universității „Dunărea de Jos” din Galați, Fascicula IX. Metalurgie și Știința Materialelor este indexat de:

SCIPIO-RO: <http://www.scipio.ro/web/182206>

EBSCO: <http://www.ebscohost.com/titleLists/a9h-journals.pdf>,

Google Academic: <https://scholar.google.ro>.

8.2.3. Lucrări și postere prezentate la Congrese internaționale, workshop-uri și seminarii

1) Valentin Marian Dumitrașcu, Lidia Benea, **Nanostructuration of material surfaces by top-down electrochemical techniques**, 4th Edition of the International Conference “New Trends in Environmental and Materials Engineering” – TEME 2017, p. 27 – Book of Abstracts, <http://www.teme.ugal.ro/Book-of-abstracts.pdf>.

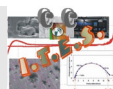
2) Lidia Benea, Valentin Dumitrașcu, **Nanostructuration and functionalization of materials and biomaterials by electrochemical methods - a promising route**, 4th Edition of the International Conference “New Trends in Environmental and Materials Engineering” – TEME 2017, p. 22 – Book of Abstracts, <http://www.teme.ugal.ro/Book-of-abstracts.pdf>.

3) Marius Socola, Valentin Marian Dumitrașcu, Sorina Picioruș, Lidia Benea, **Comparative corrosion evaluation of galvanized steel passivated with trivalent and hexavalent chromium solutions**, 4th Edition of the International Conference “New Trends in Environmental and Materials Engineering” – TEME 2017, p. 21 – Book of Abstracts, <http://www.teme.ugal.ro/Book-of-abstracts.pdf>.

4) Valentin Marian Dumitrașcu, Lidia Benea, Eliza Dănăilă, **Characterization of the nanoporous aluminum oxide layer obtained by controlled anodic oxidation**, 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference – SGEM 2017, Section: Micro and Nano Technologies, <http://www.sgem.org/index.php/sgem-deadline/sgem-programme2017>.

5) Valentin Marian Dumitrașcu, Lidia Benea, Eliza Dănăilă, **Influence of the sealing process on the corrosion performance of nanoporous aluminum oxide**, 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference – SGEM 2017, Section: Micro and Nano Technologies, <http://www.sgem.org/index.php/sgem-deadline/sgem-programme2017>.

6) Valentin Marian Dumitrașcu, Lidia Benea, Eliza Dănăilă, Nicoleta Lucica Simionescu, **Corrosion behavior of aluminum oxide film growth by controlled anodic oxidation**, International Conference on Innovative Research – ICIR EUROINVENT 2017, Section I:



Synsthesis and characterization of materials, p. 39 – Book of Abstracts,
http://www.euroinvent.org/cat/ICIR_2017.pdf.

7) Valentin Marian Dumitrascu, Lidia Benea, **Enhancing the anticorrosion properties of anodic oxide film by sealing process**, *7th Virtual Nanotechnology Poster Conference – Nanoposter 2017*, ID: P17-15,
<http://www.nanopaprika.eu/group/nanoposter/page/p17-15>

8) Valentin Marian Dumitrascu, Lidia Benea, **Characterization of porous aluminum oxide film obtained by hard anodization**, *11th International Conference on Surface Coatings and Nanostructured Materials – NANOSMAT 2016*, Section: NanoEngineering, ID: NANO-3, p. 22 – Book of Abstracts,
[http://www.nanosmat.co.uk/Downloads/Programme%20NANOSMAT%202016%20\(FINAL\).pdf](http://www.nanosmat.co.uk/Downloads/Programme%20NANOSMAT%202016%20(FINAL).pdf).

9) Lidia Benea, Valentin Dumitrascu, **Hybrid composite layers obtained by electro-codeposition: challenges – results and future applications**, *16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference – SGEM 2016*, Section: Micro and Nano Technologies,
<http://www.sgem.org/index.php/sgem-deadline/sgem-programme2016>.

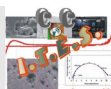
10) Valentin Marian Dumitrascu, Lidia Benea, Laurențiu Mardare, **Influence of anodizing voltage on the morphology and corrosion resistance of 1050 aluminum alloy**, *16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference – SGEM 2016*, Section: Micro and Nano Technologies,
<http://www.sgem.org/index.php/sgem-deadline/sgem-programme2016>.

11) Laurențiu Mardare, Lidia Benea, Valentin Marian Dumitrascu, **Behavior of naval steel with polymer protective coatings in sea water**, *16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference – SGEM 2016*, Section: Green Buildings Technologies and Materials,
<http://www.sgem.org/index.php/sgem-deadline/sgem-programme2016>.

12) Doinița Pîrvu-Neagu, Lidia Benea, Valentin Marian Dumitrascu, Laurențiu Mardare, **Some corrosion problems in municipal waste water collection system of Galați**, *16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference – SGEM 2016*, Section: Ecology and Environmental Protection,
<http://www.sgem.org/index.php/sgem-deadline/sgem-programme2016>.

13) Valentin Marian Dumitrascu, Lidia Benea, **Enhancing corrosion properties of aluminium anodic formed oxide layer by sealing process**, *7th Conference On Material Science & Engineering – UGALMAT 2016*, Section I: Advanced Materials and Technologies (TMA 2016),
<http://www.ugalmat.ugal.ro/Poster/FINAL%20PROGRAMME%20UgalMat2016.pdf>.

- 14) Lidia Benea, Valentin Marian Dumitrașcu, Pierre Ponthiaux, **Improving the surface properties of Ti-10Zr biomedical alloy by controlled electrochemical oxidation to form a thin nanoporous oxide film**, *6th Virtual Nanotechnology Poster Conference – Nanoposter 2016* ID: P16-04,
<http://www.nanopaprika.eu/group/nanoposter/page/p16-04>.
- 15) Lidia Benea, Eliza Dănăilă, Valentin Marian Dumitrașcu, Pierre Ponthiaux, **The effect of anodic oxidation treatment of Ti-10Zr alloy on tribocorrosion behavior in a simulated physiological solution**, *The 5th IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering – EHB 2015*, Paper ID: 60,
http://www.ehbconference.ro/Portals/0/PROGRAM_DETAILAT.pdf.
- 16) Laurențiu Mardare, Valentin Dumitrașcu, Lidia Benea, **Advanced materials and coatings for marine corrosive environment – improving the corrosion resistance of naval steel by polymeric coatings**, *The 3rd International Conference of Young Researchers - New Trends in Environmental and Material Engineering – TEME 2015*,
<http://www.teme.ugal.ro>.
- 17) Valentin Dumitrașcu, Lidia Benea, Eliza Dănăilă, **Advanced materials for aerospace applications – influence of anodic oxidation treatment on the corrosion behavior of aluminium and aluminium alloys**, *The 3rd International Conference of Young Researchers - New Trends in Environmental and Material Engineering – TEME 2015*,
<http://www.teme.ugal.ro>.
- 18) Laurențiu Mardare, Lidia Benea, Valentin Dumitrașcu, Eliza Dănăilă, **Polymeric coatings used against marine corrosion of naval steel EN32**, *The 3th International Conference on Polymers Processing in Engineering – PPE 2015*, Symposium 3, Session 2: Polymers, Functional Surface and Interfaces II, PPE2015 – 35,
http://www.if.ugal.ro/PPE2015/PPE2015_Technical_Programe.pdf.
- 19) Valentin Marian Dumitrașcu, Lidia Benea, Eliza Dănăilă, **Vegetable extracts as inhibitors of carbon steel corrosion in acidic environment**, *International Conference on Sustainable Materials Science and Technology – SMST15*, Session: Materials in research. p. 69 – Book of Abstracts. ISBN: 978-84-944311-0-4,
http://www.scienceknowconferences.com/files/scientific_programs/General_Info_SustainableMaterials.pdf.
- 20) Lidia Benea, Eliza Dănăilă, Valentin Dumitrașcu, **Influence of electro-codeposition parameters on TiO₂ nanoparticles inclusion into nickel matrix: structure, morphology and corrosion resistance**, *15th International Balkan Workshop on Applied Physics – IBWAP 2015*, Session I: Materials Physics, S1 O3. p. 29–30 – Book of Abstracts,
<http://www.ibwap.ro/2015/uploads/template/BOOK%20of%20Abstracts%20July%202015.pdf>.



21) Eliza Dănăilă, Lidia Benea, Valentin Dumitrașcu, Pierre Ponthiaux, **Effects of nano-TiC content on morphology, hardness and tribological properties of Ni/TiC nanocomposite coatings**, 7th EuroNanoForum Conference, Session: Modelling and characterisation at nanoscale. Poster ID: 1B-113, <http://euronanoforum2015.eu/poster-sessions>.

8.2.4. Lucrări și postere prezentate la Congrese naționale, workshop-uri și seminarii

1) Valentin Marian Dumitrașcu, Lidia Benea, **The influence of the anodizing parameters on the morphology and corrosion resistance of 1050 aluminium alloy**, 5th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools from “Dunărea de Jos” University of Galați, Section 1: Advanced research in mechanical engineering, industrial engineering and electrical /electronic engineering, O.P. 1.7, p. 36 – Book of Abstracts.

Această lucrare a primit premiul II la Section 1: Advanced research in mechanical engineering, industrial engineering and electrical /electronic engineering.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-2017>.

2) Valentin Marian Dumitrașcu, Lidia Benea, Eliza Dănăilă, **Nanoporous alumina film anodic formed on aluminium alloy to enhance the anticorrosion properties in specific environments**, 4th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools from “Dunărea de Jos” University of Galați, Session 3: Functional Materials & Nanotechnologies, O.P. 3.5, p. 45 – 46 – Book of Abstracts.

Această lucrare a primit premiul II la Session 3: Functional Materials & Nanotechnologies.

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/invitatie/Program_detaliat_al_conferintei_2016.pdf.

3) Valentin Marian Dumitrașcu, Lidia Benea, Eliza Dănăilă, **Electrodeposition of nanocomposite coatings – advantages and challenges**, 3th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools from “Dunărea de Jos” University of Galați, Session 3 & UGALnano 5: Functional Materials & Nanotechnologies, O.P. 3.3, p. 81 – Book of Abstracts.

Această lucrare a primit premiul III la Session 3 & UGALnano 5: Functional Materials & Nanotechnologies.

[http://www.cssd-](http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/invitatie/final/Program_detaliat_al_conferintei_2015_final_corectat.pdf)

[udjg.ugal.ro/files/invitatie/final/Program_detaliat_al_conferintei_2015_final_corectat.pdf](http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/invitatie/final/Program_detaliat_al_conferintei_2015_final_corectat.pdf).

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2015/prizes-2015>.

