

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI
ȘCOALA DOCTORALĂ „INGINERIE MECANICĂ ȘI CIVILĂ”

Cu titlu de manuscris
CZU: 621.7.012(043.21)

MARIN LAURENȚIU

CERCETARI PRIVIND OMITEREA EFECTELOR DE PRIZĂ
DINTRE SUPRAFETELE METALICE ȘI NEMETALICE PRIN
INTERMEDIUL PELICULELOR DE GRAFIT

242.05 TEHNOLOGII, PROCEDEE ȘI UTILAJE DE PRELUCRARE

Teză de doctor în științe inginerești

Conducători științifici: _____

Topală Pavel,
Prof. univ., dr. hab. în tehn.
Specialitatea științifică 242.05

Stoicev Petru,
Prof. univ., dr. hab. în tehn.
Specialitatea științifică 242.05

Autorul: _____

Marin Laurențiu

CHIȘINĂU, 2022

© Marin Laurențiu 2022

Cuprins

ADNOTARE	5
ADNOTARE (ENGLEZĂ)	7
ADNOTARE (RUSĂ)	9
LISTA TABELELOR	11
LISTA FIGURILOR	12
LISTA ABREVIERILOR	19
INTRODUCERE	22
1. STUDIUL BIBLIOGRAFIC PRIVIND REALIZĂRILE TEHNICO-STIINTIFICE ÎN DOMENIUL PROBLEMEI CERCETATE	28
1.1. Depunerea din stare de vapori (PVD) în strat subțire prin metode fizice.....	28
1.2. Depuneri în strat subțire prin metode chimice (CVD).....	35
1.3. Depuneri în strat subțire de peliculă de carbon.....	40
1.4. Concluzii la capitolul I.....	44
2. MATERIALE ȘI METODICA REALIZĂRII CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE	45
2.1. Obținerea epruvetelor experimentale.....	45
2.2. Instalația experimentală de generare și aplicare a descărcărilor electrice în impuls....	47
2.3. Stabilirea condițiilor tehnologice ale procedurii de aplicare a peliculelor de grafit prin descărcări electrice în impuls.....	52
2.4. Tehnologia formării peliculelor de grafit prin procedeul descărcărilor electrice în impuls.....	60
2.5. Adezivul poliuretanic experimental pentru demonstrarea proprietăților de antiaderență a peliculei de grafit.....	63
2.6. Verificarea capacității funcționale de reducător al aderenței a peliculelor de grafit depuse prin procedeul descărcărilor electrice în impuls.....	67
2.7. Analiza termogravimetrică a peliculei de grafit.....	70
2.8. Metodica stabilirii proprietăților anticoroziune a peliculelor de grafit.....	71
2.9. Concluzii la capitolul II.....	74
3. PROGRAMA ȘI METODOLOGIA CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE	75
3.1. Analiza dependenței dintre forma electrozilor de grafit și uzura acestora.....	75
3.2. Analiza peliculei de grafit efectuată prin spectroscopie în raze X.....	81

3.3. Analiza chimică și spectrală a peliculei de grafit	83
3.4. Analize de microscopie electronică SEM a peliculei de grafit.....	84
3.5. Formarea peliculelor de grafit pe suport din siliciu.....	87
3.6. Cercetări RAMAN a compoziției fazice a depunerilor de grafit.....	91
3.7. Modelul fizic al formării peliculelor de grafit obținute prin aplicarea descărcărilor electrice în impuls.....	93
3.8 Aspecte tehnologice la formarea depunerilor carbonice pe suprafețele pieselor executate din aliaje ale fierului.....	96
3.9. Concluzii la capitolul III.....	97
4. CERCETAREA EXPERIMENTALĂ– PROPRIETĂȚILE FUNCȚIONALE ALE PELICULELOR DE GRAFIT.....	98
4.1. Termograma peliculei de grafit depusă prin DEL.....	98
4.2. Analiza chimică a peliculelor carbonice depuse prin procedeul DEL.....	103
4.3. Analiza prin microscopie electronică SEM a peliculelor de grafit a eșantioanelor 10/1.5/600/250 și 10/1.5/600/200 după tratarea cu α Cl naftalină.....	106
4.4. Analiza termografică a eșantionului 10/1.5/600/250 după tratarea cu α Cl naftalină...	107
4.5. Stabilirea proprietăților de antiaderență a peliculelor de grafit prin intermediul adezivului structural poliuretanic.....	107
4.6. Proprietăți antipriză ale peliculelor de grafit.....	115
4.7. Rezistența la uzură a peliculelor de grafit.....	116
4.8. Rezistența la coroziune a peliculelor de grafit.....	119
4.9. Concluzii la capitolul IV.....	122
CONCLUZII GENERALE.....	124
RECOMANDĂRI TEHNOLOGICE.....	126
PROPUNERI DE PERSPECTIVĂ.....	126
BIBLIOGRAFIE.....	127
ANEXE.....	142
Anexa la capitolul 2.....	142
Anexa la capitolul 3.....	167
Anexa la capitolul 4.....	196
Act implementare.....	199
Declarația privind asumarea răspunderii.....	200
CV Marin Laurentiu.....	201

ADNOTARE

MARIN Laurențiu, „Cercetări privind omiterea efectelor de priză dintre suprafețele metalice și nemetalice prin intermediul peliculelor de grafit”, teza de doctor în științe inginerești, Chișinău, 2022

Lucrarea este compusă din: Introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 169 titluri, o anexă, 126 pagini text de baza (până la Bibliografie) 168 figuri (71 în teză și 97 în anexă) și 24 tabele (8 în teză și 16 în anexă). Rezultatele obținute sunt publicate în 24 lucrări științifice.

Cuvintele cheie: electrod de grafit, descărcări electrice în impuls, regim de subexcitare, pelicula de grafit, adeziv poliuretanic, formațiuni spațiale de carbon, fulereni, nanotuburi.

Domeniul de studii: științe inginerești și tehnologii.

Scopul lucrării: elaborarea tehnologiei de formare a depunerilor de grafit aplicate prin DEI în vederea omiterii efectului de priză și aderență a suprafețelor metalice cu alte suprafețe metalice sau nemetalice.

Obiectivele lucrării:

- identificarea *condițiilor tehnologice* de formare a peliculelor de grafit pe suprafețe metalice în cazul aplicării *descărcărilor electrice în impuls (DEI)*;
- **elaborarea modelului fizic de formare a depunerilor de grafit** în condiții optime;
- determinarea compoziției chimice, structurale și de fază a depunerilor formate pe suprafețele lucrătoare a pieselor;**
- **determinarea proprietăților funcționale** (*solubilitate, absorbție, anti-aderență, anti-adeziune, anti-coroziune*) a peliculelor de grafit depuse;
- **elaborarea recomandărilor** de aplicare în practică a *peliculelor de grafit*.

Noutatea și originalitatea științifică a lucrării: Noutatea științifică principală rezultată chiar din titlul tezei o constituie faptul că **s-a elaborat o tehnologie de aplicare a unor pelicule aderente de grafit pe o suprafață metalică printr-un procedeu inovativ** și anume *descărcări electrice în impuls*. Pelicula de grafit astfel obținută are capacitatea de diminuare a aderenței între două suprafețe metalice sau nemetalice care vin în contact. Modalitatea de verificare tehnică a acestui atribut al peliculei de grafit reprezintă o altă noutate științifică și a fost realizată prin utilizarea unui adeziv poliuretanic structural, concepție științifică a doctorandului. O noutate științifică subsidiară a tezei o reprezintă obținerea și identificarea prin analize specifice a formațiunilor de tip fulerene și de nanotuburi de carbon în pelicula de grafit depusă prin procedeul descărcărilor electrice în impuls.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante: În urma tratamentului DEI pe suprafețele metalice s-au depus peliculele de grafit ale căror proprietăți s-au studiat în cadrul lucrărilor tezei.

Problema științifică importantă soluționată: a constat în diminuarea semnificativă a efectului de priză și aderență a suprafețelor metalice cu alte suprafețe metalice sau nemetalice la temperaturi normale sau sporite, prin formarea depunerilor carbonice cu aplicarea DEI, aceste conținând structuri de tipul fulerenilor și nano-tuburilor monoparietale. În acest context s-a determinat modul de conexiune a componentelor în circuitul de descărcare: piesă (anod) și electrodul-sculă (catod), dat fiind faptul că în acesta schemă tehnologică, se asigură atât eficiența eroziunii sculei cât și transferul de material pe suprafața prelucrată și formarea depunerii.

Semnificația teoretică: În baza cercetărilor teoretice și experimentale a fost înaintată și fundamentată o nouă ipoteză a fenomenului eroziunii, care vine să demonstreze, că acesta este unul complicat, fiind de natura fizică, chimică și de bombardament cu particule energetice (disipare catodică) iar în baza acestor constatări, **în lucrare este elaborat un model fizico-chimic și tehnologic al eroziunii grafitului și formării depunerilor carbonice cu fulereni și nanotuburi sub acțiunea descărcărilor electrice în impuls în condiții normale.**

Valoarea aplicativă a tezei: Lucrările științifice ce s-au derulat în cadrul tezei de doctorat, sunt importante deoarece s-au stabilit **parametrii tehnologici ai procedului de aplicare a peliculelor de grafit prin descărcări electrice în impuls pe suprafețe metalice.** De asemenea, în urma lucrărilor de cercetare *s-a identificat o metodă nouă de obținere a formațiunilor spațiale* tip **fulerene și nanotuburi de carbon.** Proprietățile antiaderente ale peliculei de grafit au valoare tehnologică deosebită în procesele tehnologice care presupun **alunecarea unei suprafețe pe alta** în scopul diminuării frecărilor reciproce, **în scop antiblocaj la structurile ”șurub/piuliță”, la diminuarea aderenței între materialul fluid – sticla - și pereții matriței la curgerea printr-o matriță a unui material topit.** *Peliculele carbonice, formate pe suprafețele pieselor aplicate în procesele de turnare a sticlei, sporesc funcționalitatea lor de cca 3 ori, înlăturând efectul de aderență și protejându-le pe acestea antirefractar,* iar cele aplicate pe suprafețele îmbinărilor ”șurub-piuliță” **înlătură efectul de priză chiar și pentru temperaturi de 800 °C.**

Implementarea rezultatelor științifice: *În baza rezultatelor științifice a încercărilor reale la întreprinderea ÎS „Fabrica de sticlă” din Chișinău a fost obținut un act de implimentare.* Rezultatele științifice sunt aplicate și la elaborarea curriculumului privind cursului de Master: **„Tehnologii moderne și inovații în inginerie”** din cadrul Universității de Stat „Alec Russo” din Bălți.

ANNOTATION

MARIN Laurentiu, "The elimination of stick effect between metallic and non-metallic surfaces using graphite pellicles", PhD thesis in engineering sciences, Chisinau, 2022

The work consists of an introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, a bibliography of 169 titles, 1 appendices, 126 pages (before the bibliography), 168 figures, 24 tables. The results are published in 24 scientific papers.

Keywords: graphite electrode, pulsed electric discharge machining, sub-exciting regime, graphite pellicle, polyurethane glue, 3D carbon structures, fullerene nanotubes.

Field of studies engineering sciences and technologies.

The purpose of the work: Development of technology for the formation of graphite coatings used to eliminate the stick and adhesion effect of metal surfaces with other metal or non-metal surfaces.

Objectives of work:

- *identification of technological conditions for the formation of graphite pellicles on metal surfaces by applying pulsed electric discharge machining;*
- **development of physical model for obtaining** graphite coatings under optimal conditions;
- **determination of the chemical, structural and phase composition of coatings** formed on the piece surfaces;
- determination of **functional properties** (*solubility, absorption, anti-stick, anti-adhesive, anti-corrosion properties*) of applied pellicles;
- **development of recommendations** for the practical application of graphite pellicles.

Scientific novelty: The main scientific novelty resulting from the title of the thesis reflecting the fact that **a technology has been developed for the application of graphite films** on a metal surface using an *innovative process by pulsed electric discharge machining (PEDM)*. The graphite film thus obtained has the ability to reduce the adhesion between two metallic or non-metallic surfaces in contact. The way of technical verification of this attribute of graphite film is another scientific novelty and was made using a structural polyurethane adhesive - a scientific concept of PhD student. A scientific novelty subsidiary to the thesis is the identification by specific analysis of 3D formations composed of carbon atoms such as fullerenes or carbon nanotubes in graphite film obtained by PEDM.

Results that contribute to solving a scientific problem. Following the PEDM treatment, graphite films were deposited on the metallic surfaces, the properties of which were studied during the elaboration of the thesis.

The important scientific problem: It consisted of a significant decrease the effect of stick and adhesion between metallic surfaces and other metallic and/or non-metallic surfaces at normal or high temperatures, by the formation of carbon films obtained through PEDM. They contain structures such as fullerenes and single-walled carbon nanotubes. In this context, the connection mode of components (the anode (workpiece) and the cathode (tool-electrode)) in the discharge circuit of the impulse generator was determined, because in this technological scheme both the efficiency of tool erosion and the transfer of material on the machined surface are ensured and also obtaining the carbon film deposition.

Theoretical significance: Based on theoretical and experimental research, a new hypothesis was advanced and substantiated of the erosion phenomenon which comes to prove that this is a complicated one being of physical, chemical nature accomplished by bombardment with energy particles and based on these findings in the paper **physico-chemical and technological model** of graphite erosion and the formation of **carbon deposits with fullerenes and nanotubes under the action of PEDM** under normal conditions **is developed**.

Applied value of the work: the scientific works that took place within the doctoral thesis are important because the **technological parameters of the process of applying graphite pellicles on metallic and non-metallic surfaces through the PEDM process were established**. *Also, following the research works, a new method of obtaining fullerene and carbon nanotubes type 3D formations was identified.* The non-stick properties of graphite film have a special technological value in technological processes that involve **sliding one surface over another** in order to reduce mutual friction, for **anti-lock purposes in screw-nut joints**, to **decrease the adhesion between the fluid material and the surface of the mold at the flow through a mold of a fluid material**. Carbon pellicles formed on the surface of parts used in glass-molding processes allowed to increase their functionality by about 3 times, eliminating the effect of adhesion and giving them refractory properties, and the pellicles applied on the surface of the screw-nut joints eliminate the stick-effect even at a temperature of 800 °C.

The implementation of scientific results: After the implementation of scientific results based on industrial tests in the State Enterprise “Chisinau Glass Factory”, an **act of technology implementation** was obtained. The scientific results are also used in the teaching of the master's course “**Modern Technologies and Innovations in Engineering**” at the Alecu Russo Balti State University.

АННОТАЦИЯ

МАРИН Лауренциу, «Исследования по исключению эффекта схватывания между металлическими и неметаллическими поверхностями с помощью графитных пленок», Кишинев, 2022

Работа состоит из введения, четырех глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 169 названий, 1 приложения, 126 страниц (до библиографии), 168 рисунков, 24 таблицы. Полученные результаты опубликованы в 24 научных работах.

Ключевые слова: графитный электрод, импульсный электрический разряд, режим недонапряжения, графитная пленка, полиуретановый клей, пространственные углеродные структуры, фуллерен.

Область исследований - технические науки и технологии.

Цель работы: Разработка технологии формирования графитных покрытий, применяемой для исключения эффекта схватывания и адгезии металлических поверхностей с другими металлическими или неметаллическими поверхностями.

Задачи работы:

- выявление технологических условий формирования графитных пленок на металлических поверхностях в случае применения электрических импульсных разрядов (ЭИР);
- разработка физической модели получения графитных покрытий при оптимальных условиях;
- определение химического, структурного и фазового состава покрытий, образующихся на поверхностях деталей;
- разработка рекомендаций по практическому применению разработанной технологии.

Научная новизна: было показано, что графит более эффективно эродирует и осаждается на поверхности, если электрод-инструмент подключен к разрядной цепи генератора в качестве катода. Эрозия графита вызвана электрофизическими и электрохимическими эффектами, происходящими при высоких температурах.

Покрытия, образованные на металлических поверхностях, отличаются от исходного материала тем, что они образуют трехмерные структуры типа фуллеренов и одностенных углеродных нанотрубок.

Решаемая научная проблема: устранение эффекта схватывания металлических и неметаллических поверхностей с другими металлическими и неметаллическими поверхностями.

Теоретическая значимость: В работе представлена физическая модель эрозии графита и образования углеродных покрытий в форме фуллеренов и нанотрубок под действием ЭИР в нормальных условиях.

Результаты, способствующие решению научной проблемы. После обработки ЭИР на металлические поверхности наносились графитовые пленки, свойства которых изучались в ходе выполнения диссертации. Наблюдалось значительное снижение эффекта схватывания и адгезии металлических поверхностей с другими металлическими или неметаллическими поверхностями при нормальных или высоких температурах за счет образования с применением ЭИР углеродных покрытий, содержащих такие структуры, как фуллерены и нанотрубки. В связи с этим был определен режим подключения компонентов в разрядную цепь импульсного генератора (детали – анод и электрода-инструмента – катод), учитывая тот факт, что в данной технологической схеме обеспечиваются как эффективность эрозии инструмента, так и перенос материала на обрабатываемую поверхность с образованием покрытий.

Прикладная ценность работы: в работе приведено практическое применение для увеличения срока службы стеклолитейного штупера и шнека для производства гранул. Углеродные пленки, образованные на поверхности деталей, используемых в стеклолитейном производстве позволили повысить их функциональность примерно в 3 раза, устранив эффект адгезии и придав им жаропрочные свойства, а пленки, применяемые на поверхности соединений «винт-гайка», устраняют эффект схватывания даже при температуре в 800 °С.

После внедрения научных результатов, основанных на промышленных испытаниях в ГП «Кишиневский стекольный завод», **был получен акт внедрения технологии.**

Научные результаты работы также применяются и в преподавании курса мастерата «Современные технологии и инновации в инженерии» Бэлцкого Государственного Университета им. Алеку Руссо.

LISTA TABELELOR

<i>Tabelul</i>	<i>pag.</i>
Tabel nr. 1.1. Pelicule de carbon.....	40
Tabel nr. 3.1. Eroziunea electrozilor din grafit pirolitic la prelucrarea prin DEI.....	78
Tabel nr. 3.2. Compoziția chimică pe suprafețe de siliciu.....	90
Tabel nr. 3.3. Compoziția chimică a depunerii carbomice pe suprafețe de siliciu.....	90
Tabel nr.4.1. Solubilitatea formațiunilor de carbon tip fullerene C 60 în diferiți solvenți ..	104
Tabel nr. 4.2.Valorile tensiunilor de forfecare pentru diferite moduri de lipire a epruvetelor.....	108
Tabel nr. 4.3. Caracteristici inițiale, puterea adezivă liniară și valorile forței de forfecare.	112
Tabel nr. 4.4. Valorile momentului de înșurubare a piulițelor acoperite cu o peliculă de grafit.....	115
Tabel nr.A.2.7.1.1-1 proprietăți polieterpoliol PETOL 36-3BR.....	156
Tabel nr. A2.7.1.2.-1 Proprietăți. TDI 80/20.....	156
Tabel nr. A2.7.1.2-2 Proprietăți MDI – difenilmetan 4,4' diizocianat.....	157
Tabel nr. A2.7.1.2-3 Furnizori pentru TDI / MDI și denumiri comerciale.....	158
Tabel nr. A2.7.1.3-1. Catalizatori de reacție	158
Tabel nr .A3.3.1. Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1.5/600/250.....	169
Tabel nr.A3.3.2. Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1/600/250.....	172
Tabel nr.A3.3.3. Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1.5/500/250.....	174
Tabel nr.A3.3.4. Condiționarea eşantioanelor cu indicativul 10/1/500/250.....	176
Tabel nr.A3.3.5 Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1,5/400/250.....	178
Tabel nr.A3.3.6 Condiționarea eşantioanelor cu indicativul 10/1/400/250.....	180
Tabel nr.A3.3.7 Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1.5/400/200.....	182
Tabel nr. A3.3.8 Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1.5/500/200.....	184
Tabel nr.A3.3.9 Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1.5/600/200.....	186
Tabel nr A3.6.1. Solubilitatea eşantionului 10/1.5/600/250 în CH ₃ – OH, CH ₃ - CH ₂ – OH, á Cl naftalina.....	192
Tabel nr. A3.6.2. Rezultatele cantaririlor pentru eşantionul 10/1.5/600/200	193

LISTA FIGURILOR

<i>Figura</i>	<i>pag.</i>
Fig. 1.1. Sursa de arc catodic.....	29
Fig. 1.2. Schema dispozitivului de depunere fizică a peliculei de grafit din stare de vapori cu fascicul de electroni sau EBPVD.....	31
Fig. 1.3. Camera cu vid pentru depunere evaporativă.....	32
Fig. 1.4. Schema dispozitivului de depunere prin procedeul laser pulsant.....	33
Fig. 1.5. Schema dispozitivului de depunere prin pulverizare.....	34
Fig. 1.6. Traiectorie aleatoare.....	35
Fig. 1.7. Camera CVD cu perete fierbinte.....	36
Fig. 1.8. Camera CVD cu plasmă asistată cu microunde.....	37
Fig. 1.9. Compuși organo-metalici.....	38
Fig. 1.10. Cu Hexafluoroacetylacetone.....	39
Fig. 1.11. Peliculă de carbon amorf.....	41
Fig. 1.12. Peliculă de diamant.....	42
Fig. 1.13. Peliculă de grafit.....	43
Fig. 2.1. Format de tablă de ambutisare 800x600x2.....	46
Fig. 2.2. Modificarea structurii metalice în zona debitării cu flacără oxiacetilenică.....	46
Fig. 2.3 Epruvete experimentale 100x26x2mm.....	46
Fig. 2.4. Schema electrică a generatorului de impulsuri destinat formării peliculelor de grafit.....	48
Fig. 2.5. Vedrea generală a electrozilor din grafit.....	49
Fig. 2.6. Dispozitiv de prindere a epruvetei.....	50
Fig. 2.7. Dispozitivul de prindere a electrodului-sculă.....	50
Fig. 2.8. Scheme de prelucrare la modificarea micro geometriei suprafețelor.....	51
Fig. 2.9. Epruvete cu peliculă de grafit depusă prin descărcări electrice în impuls.....	60
Fig. 2.10. Morfologia suprafeței tratate urmărită la microscop mărită ×80.....	60
Fig. 2.11. Epruvete cu tratament superficial de grafit pregătite pentru adezivare.....	67
Fig. 2.12. Epruvete fără tratament superficial de grafit pregătite – probe martor.....	68
Fig. 2.13. Ansamblu lipit-privire laterală.....	68
Fig. 2.14. Ansamblu lipit-privire normală.....	69
Fig. 2.15. Dinamometru tip HECKERT FPZ 100.....	69

Fig. 2.16. Prinderea ansamblului în aparat.....	70
Fig. 2.17. Vederea general a aparatului Du Pont Instruments 951.....	71
Fig. 2.18. Vederea generală a nacelei aparatului.....	71
Fig. 2.19. Termograma probei martor (grafit chimic pur).....	72
Fig. 2.20. Schema de principiu a instalației electrochimice.....	73
Fig. 3.1. Dependența uzurii „electrodului-sculă” confecționat din grafit în funcție de energia acumulată pe bateria de condensatoare: partea activă are forma unei semisfere.....	75
Fig. 3.2. Dependența uzurii „electrodului-sculă” confecționat din grafit în funcție de energia acumulată pe bateria de condensatoare: partea activă are forma unui con.....	76
Fig. 3.3. Dependența masei catodului de grafit în funcție de mărimea interstițiului.....	79
Fig. 3.4. Dependența masei „electrodului-piesă” din oțel în funcție de mărimea interstițiului conectat în circuitul electric al descărcărilor electrice în impuls în calitate de anod.....	79
Fig. 3.5. Dependența maximă a masei anodului din oțel și a catodului din grafit.....	80
Fig. 3.6. Prezența elementelor sus-menționate, compoziția elementală a regiunii de suprafață.....	82
Fig. 3.7. Prezența oxigenului în 3 tipuri de legături chimice.....	82
Fig. 3.8. Distribuția carbonului în suprafața prelucrată.....	83
Fig. 3.9. Compoziția chimică a peliculei de carbon formate determinată prin metoda EDX...	84
Fig. 3.10. Morfologia SEM a peliculei de grafit depusă pe suport din Oțel 45.....	85
Fig. 3.11. Morfologia SEM a probelor 10/1,5/600/250 și 10/1,5/600/200 imag. comparative.	86
Fig. 3.12. Formațiuni spațiale tip fullereni (imagini microscop electronic.....	87
Fig. 3.13. Suprafața probei prelucrată prin DEI cu „electrodul-sculă” din grafit.....	89
Fig. 3.14. Analiza SEM și EDX a piesei din Si în urma prelucrării prin DEI.....	90
Fig. 3.15. Vedere SEM și analiza EDX a formațiunilor din SiC.....	90
Fig. 3.16. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 1.....	91
Fig. 3.17. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 2.....	91
Fig. 3.18. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 3.....	91
Fig. 3.19. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 4.....	91
Fig. 3.20. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 5 (netratată).....	92
Fig. 3.21. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 6.....	92
Fig. 3.22. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 7.....	92
Fig. 3.23. Modelul fizic presupus al formării peliculelor de grafit obținute prin DEI.....	94
Fig. 4.1. Procentul de absorbție al apei din probele de grafit depuse prin procedeul de	

aplicare a descărcărilor electrice în impuls.....	100
Fig. 4.2. Reprezentare grafică a <i>proprietății</i> structurilor spațiale formate din atomi de carbon și a fenomenului adsorpției de molecule mici - N ₂	102
Fig. 4.3. Structuri carbonice 3D: a – Fullerene (C ₂₀ -C ₇₀); b – Nanotuburi de C.....	103
Fig. 4.4. Grafic comparativ al valorilor forțelor de forfecare pentru cele trei categorii de probe.....	109
Fig. 4.5. Schema principială a ruperii la forfecare a ansamblurilor.....	109
Fig. 4.6. Morfologia ruperii a ansamblului fără tratament superficial după forfecare.....	110
Fig. 4.7. Morfologia ruperii a ansamblului cu tratament superficial după forfecare.....	110
Fig. 4.8. Forma grafică (a-h) a rezultatelor studierii eșantioanelor analizate.....	113
Fig. 4.8. (prelungire) Forma grafică (a-h) a rezultatelor studierii eșantioanelor analizate....	114
Fig. 4.9. Imagine SEM ale suprafețelor pieselor metalice durificate cu aplicarea descărcărilor electrice în impuls cu „electrodului-sculă” din grafit.....	116
Fig. 4.10. Vedere generală a suprafeței poansonului: a) inițial; b) după prelucrare.....	117
Fig. 4.11. Vedere generală a paletelor de finisare.....	118
Fig. 4.12. Vedere generală a arborelui-melc: a) inițial; b) după prelucrare.....	118
Fig. 4.13. Dependența diferenței de diametru a piesei pe lungimea părții active a lui.....	119
Fig. 4.14. Caracteristica volt-amperică a procesului de dizolvare electrochimică.....	120
Fig. 4.15. Coroziunea masică a piesei în funcție de timp în electrolit cu concentrație de NaCl.....	121
Fig. A2.1-1. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (2-10).....	142
Fig. A2.1-2. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (10-16).....	142
Fig. A2.1-3. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (2).....	142
Fig. A2.1-4. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (4).....	142
Fig. A2.1-5. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (6).....	142
Fig. A2.1-6. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (8).....	142
Fig. A2.1-7. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-	143

un punct (10).....	
Fig. A2.1-8 Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (12).....	143
Fig. A2.1-9. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (14).....	143
Fig. A2.1-10. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (16).....	143
Fig. A2.2.1-1. Calitatea peliculei de grafit obținută prin descărcări electrice în impuls la o capacitate de 400 μ F, 1,5 mm.....	143
Fig. A2.2.1-2. Calitatea peliculei de grafit obținută prin descărcări electrice în impuls la o capacitate de 500 μ F, 1.5 mm.....	144
Fig. A2.2.1-3. Calitatea peliculei de grafit obținută prin descărcări electrice în impuls la o capacitate de 600 μ F, 1.5 mm.....	144
Fig. A2.2.2-1. Calitatea peliculei de grafit obținută prin descărcări electrice în impuls la o capacitate de 400 μ F, 1 mm.....	144
Fig. A2.2.2-2. Calitatea peliculei de grafit obținută prin descărcări electrice în impuls la o capacitate de 500 μ F, 1 mm.....	145
Fig. A2.2.2-3. Calitatea peliculei de grafit obținută prin descărcări electrice în impuls la o capacitate de 600 μ F, 1 mm.....	145
Fig. A2.3-1. Comparație între petele de grafit obținute în urma descărcărilor electrice în impuls la 400 de μ F la 1,5 mm (stânga) și 1 mm (dreapta)	145
Fig. A2.3-2. Comparație între petele de grafit obținute în urma descărcărilor electrice în impuls la 500 de μ F la 1,5 mm (stânga) și 1 mm (dreapta).....	146
Fig. A2.3-3. Comparație între petele de grafit obținute în urma descărcărilor electrice în impuls la 600 de μ F la 1,5 mm (stânga) și 1 mm (dreapta).....	146
Fig. A2.4.1-1. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1mm	147
Fig. A2.4.1-2. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1mm	147
Fig. A2.4.1-3. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 500 μ F de la distanță de 1mm.....	147
Fig. A2.4.1-4. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 600 μ F de la distanță de 1mm.....	147

Fig. A2.4.2-1. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1,5mm.....	148
Fig. A2.4.2-2. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1,5mm.....	148
Fig. A2.4.2-3. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 500 μ F de la distanță de 1,5mm.....	148
Fig. A2.4.2-4. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 600 μ F de la distanță de 1,5mm.....	148
Fig. A2.5-1. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1mm stânga și 1,5 mm dreapta.....	148
Fig. A2.5-2. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1mm stânga și 1,5 mm dreapta.....	149
Fig. A2.5-3. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 500 μ F de la distanță de 1mm stânga și 1,5 mm dreapta	149
Fig. A2.5-4. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 600 μ F de la distanță de 1mm stânga și 1,5 mm dreapta	149
Fig. A2.6.1-1. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1,5 mm	150
Fig. A2.6.1-2. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 500 μ F de la distanță de 1,5 mm.....	150
Fig. A2.6.1-3. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 600 μ F de la distanță 1,5 mm.....	150
Fig. A2.6.2-1. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1,5 mm.....	150
Fig. A2.6.2-2. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 500 μ F de la distanță de 1,5 mm.....	150
Fig. A2.6.2-3. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 600 μ F de la distanță de 1,5 mm.....	150
Fig. A2.6.3-1. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V, 1,5 mm și 400 μ F (stânga) și 250 V, 1,5 mm și 400 μ F (dreapta).....	151
Fig. A2.6.3-2. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V, 1,5 mm și 400 μ F (stânga) și 250 V, 1,5 mm și 500 μ F (dreapta).....	151
Fig. A2.6.3-3. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de	151

200 V, 1,5 mm si 600 μ F (stânga) și 250 V, 1,5 mm si 600 μ F (dreapta).....	
Fig. A.2.7-1. Sinteza chimică prin poliadiția macrocatenei poliuretane.....	151
Fig. A.2.7-2. <u>Polieter polioli</u> obținut prin reacția glicerina – propilen oxid (polioli 3).....	152
Fig. A.2.7-3. <u>Polieter polioli</u> obținut prin reacția glicerina – etilen oxid (polioli 3).....	152
Fig. A.2.7-4. <u>Polieter polioli</u> obținut prin reacția etilenglicol – propilen oxid (polioli 2).....	152
Fig. A.2.7-5. <u>Polieter polioli</u> obținut prin reacția etilenglicol – etilen oxid (polioli 2).....	152
Fig. A.2.7-6. Poliester polioli obținut prin reacția γ butiractona cu pentaertritol (polioli 4)..	152
Fig. A.2.7-7. DABCO 1,4-diazobiciclo [2.2.2] Octane.....	153
Fig. A.2.7-8. dimetiletanolamina.....	153
Fig. A.2.7-9. trietilamina.....	153
Fig. A.2.7-10. pentametildietilenetriamina.....	153
Fig. A.2.7-11. 4,4' Metilen difenil diizocianat (MDI).....	153
Fig. A.2.7-12. toluen diizocianat (TDI).....	154
Fig. A.2.7-13. toluen diizocianat (TDI).....	154
Fig. A.2.7-14. hexametilendiizocianat (HDI).....	154
Fig. A.2.7.1.1.1.-1. schema reacției de sinteză a polieter polioliului PETOL 36 3 BR.....	155
Fig. A.2.7.1.1.1.-2. formula structurală a polieter polioliului PETOL 36 3 BR – unde n aprox 30-34.....	155
Fig. A.2.7.1.4-1. Structura moleculară a montmorillonitului.....	158
Fig. A.2.7.1.4-2. Nanocompozit poliuretan/ montmorillonite.....	159
Fig.A.2.7.2-1. Componenta nanopoliolică pe bază de polioli cu masă molecular ridicata (PETOL 36 3BR).....	159
Fig.A.2.7.2-2. Schema de reacție dintre un diizocianat (in cazul de față 4.4' diizocianatdifenilmetan MDI) și polioliul 36 3 BR.....	160
Fig. A3.1.1. Termogravimetru tip Du Pont Instruments 951.....	167
Fig. A3.1.2. Camera de încălzire.....	168
Fig. A3.1.3. Microbalanta electronica.....	168
Fig. A 3.1.4. Nacela cu probă	168
Fig. A3.1.5. Zona de comanda si reglaj a aparatului.....	168
Fig. A3.2-1. Lignit bazin Ostrava N ₂	169
Fig. A3.2-2. Lignit bazin Ostrava aer.....	169
Fig. A3.2-3. Cărbune brun Coreea N ₂	169
Fig. A3.2-4. Cărbune brun Coreea aer.....	169

Fig. A3.2-5. Cărbune negru (hUILă) bazin Donet.....	169
Fig. A3.4.1a. Diagrama termogravimetrică a probei recoltate de pe epruveta metalică (brută).....	188
Fig. A 3.4.1b. Diagrama termogravimetrică a probei recoltate de pe epruveta metalică (prelucrată).....	188
Fig. A 3.5.1. Microscop electronic SEM Quanta FEI –Phillips.....	189
Fig. A3.5.2. 10/1,5/600/250 mărire x 1000.....	189
Fig. A3.5.3. 10/1,5/600/200 mărire x 1000.....	189
Fig. A3.5.4. 10/1,5/600/250 mărire x 5000.....	189
Fig. A3.5.5. 10/1,5/600/200 mărire x 5000.....	189
Fig. A3.5.6. 10/1,5/600/250 mărire x 10000.....	190
Fig. A3.5.7.10/1,5/600/200 mărire x 10000.....	190
Fig. A3.5.8. 10/1,5/600/250 mărire x 20000.....	190
Fig. A3.5.9.10/1,5/600/200 mărire x 20000.....	190
Fig. A3.6.1. a,b eșantionul 10/1.5/600/250 la agitare.....	191
Fig. A3.6.2. a,b Balanță analitică tip SARTORIUS precizie 0,0001g.....	191
Fig. A3.7.1. Eșantion 10/1.5/600/250 înainte de tratarea acestuia cu \acute{a} Cl naftalinei x 5000...	194
Fig. A3.7.2. Eșantion 10/1.5/600/250 după tratarea acestuia cu \acute{a} Cl naftalinei x 5000.....	194
Fig. A3.7.3. Eșantion 10/1.5/600/250 înainte de tratarea acestuia cu \acute{a} Cl naftalinei x 1000...	195
Fig. A3.7.4. Eșantion 10/1.5/600/250 după tratarea acestuia cu \acute{a} Cl naftalinei x 1000.....	195
Fig. A3.7.5. Eșantion 10/1.5/600/200 înainte de tratarea acestuia cu \acute{a} Cl naftalinei x 5000...	195
Fig. A3.7.6. Eșantion 10/1.5/600/200 după tratarea acestuia cu \acute{a} Cl naftalinei x 5000.....	195
Fig. A3.7.7. Eșantion 10/1.5/600/200 înainte de tratarea acestuia cu \acute{a} Cl naftalinei x 1000...	195
Fig. A3.7.8. Eșantion 10/1.5/600/200 după tratarea acestuia cu \acute{a} Cl naftalinei x 1000.....	195
Fig. A3.8.1. Diagrama termogravimetrică a eșantionului 10/1.5/600/250 după acțiunea \acute{a} Cl naftalina.....	196
Fig. A4.1. valorile forțelor de forfecare pentru epruvetele netratate cu pelicule de grafit, daN/4cm ²	196
Fig. A4.2. Valorile forțelor de rezistență la forfecare pentru epruvetele mixte daN/4cm ²	197
Fig. A4.3. Valorile forțelor de rezistență la forfecare pentru epruvetele tratate cu pelicule de grafit, dan/4cm ²	197
Fig. A4.4. grafic comparativ valori forte de rezistenta la forfecare.....	198

LISTA ABREVIERILOR

- PVD** - Physical vapor deposition;
- Arc-PVD** - Cathodic arc deposition;
- EBPVD** - Electron-beam physical vapor deposition;
- PLD** - Pulsed laser deposition;
- PVD** - Pulverized vapor deposition;
- CVD** - Chemical vapor deposition;
- APCVD** - Atmospheric pressure Chemical vapor deposition;
- LPCVD** - Low-pressure Chemical vapor deposition;
- UHVCVD** - Ultrahigh vacuum Chemical vapor deposition;
- AACVD** - Aerosol assisted Chemical vapor deposition;
- DLICVD** - Direct liquid injection Chemical vapor deposition;
- HW CVD** - Hot wall Chemical vapor deposition;
- CW CVD** - Cold wall Chemical vapor deposition;
- PACVD** - Plasma-assisted Chemical vapor deposition;
- MPCVD** - Microwave plasma-assisted Chemical vapor deposition;
- PECVD** - Plasma-Enhanced Chemical vapor deposition;
- RPECVD** - Remote plasma-enhanced Chemical vapor deposition;
- ALCVD** - Atomic-layer Chemical vapor deposition;
- CCVD** - Combustion Chemical Vapor Deposition;
- HFCVD** - Hot filament Chemical Vapor Deposition;
- (HPCVD)** - Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition;
- MOCVD** - Metalorganic Chemical vapor deposition;
- RTCVD** - Rapid termic Chemical Vapor Deposition;
- PICVD** - Photo initiate Chemical Vapor Deposition;
- DLC** - Diamond-like carbons Amorphous carbon pelicles;
- A3** - Ambutisare adanca;
- OL 37** - Otel laminat 37 daN/cm;
- ICECHIM** - Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie București;
- DEI** - Descărcări electrice în impuls;
- A** - Amper;

V - Volt;
F - Farad;
m - mili, 10^{-3} ;
μ - micro, 10^{-6} ;
μm - micrometru;
mm - milimetru;
cm - centimetru;
U - diferenta de potențial (tensiune electrică);
-OH - grupare hidroxil;
-NH₂ - grupare amino;
-N=C=O - grupare izocianat;
UAM - unitate atomică de masă;
R-O-R - grupare eter;
R – CO – O – R - grupare ester;
DABCO - 1,4- - diazobiciclo [2.2.2] octane;
DMAE - dimetil aminoetanol;
N(CH₂CH₃)₃ - trietilamina;
TDI - tolulendiizocianat;
MDI - difenilmetan – 4, 4' diizocianat;
PETOL 36 3 BR - polieterpoliol 36 – marca OLTCHIM Rm.Vâlcea;
MM - montmorillonite aluminosilicat stratificat tip bentonită;
TG - termogravimetrie;
J - Joule;
g - gram;
W - energie;
X - radiatii X;
eV - electronvolt;
O - oxigen atomic;
C - carbon;
Si - siliciu;
TGA - termogravimetrie;
N₂ - azot molecular;
Al - aluminiu;
H₂ - hidrogen molecular;

HOH - apa;

K - grad Kelvin;

SEM - Scanning Electronic Microscope – microscopie electronică prin scanare;

XPS - Analiza spectroscopică în raze X;

Cl - clor;

CH₃ – CH₂ – OH - etanol;

CH₃-OH - metanol;

daN/cm² - decaNewton /centimetru pătrat;

EDI - Electrical Discharges Impulse;

Nm - Newton.metru;

kN - kiloNewton;

NaCl - clorura de sodiu;

HNO₃ - acid azotic;

Fe₃O₄ - oxid de fier;

FeO·Fe₂O₃ - oxid de fier valență II, III.

INTRODUCERE

La etapa actuală, în scopul măririi durabilității pieselor și rezistenței la uzură a suprafețelor lucrătoare se aplică diferite tratamente termice, termochimice și depuneri de straturi rezistente atât prin metode tradiționale cât și prin cele neconvenționale, printre care am putea menționa: prelucrarea termică și termochimică tradițională; prelucrarea prin metalizare; prelucrarea prin deformare plastică; prelucrarea cu flacăra de gaz; prelucrarea prin galvanizare; durificarea prin nitrurare ionică, prin magneto-impulsuri, prin radiație laser, prin descărcări electrice în impuls, în regim de contact electric și în regim de subexcitare etc. [1]. Tratamentele de suprafață au rolul de a modifica compoziția chimică a suprafeței metalice pe o adâncime mică – 3-6 micrometri. Astfel, în urma tratamentelor de suprafață se obțin: oxizi, azoturi, sau săruri ale metalului cărora i se aplică tratamentul de suprafață.

În lucrare este utilizată metoda descărcărilor electrice în impuls, în regim de subexcitare, cu utilizarea „electrozilor-sculă”, din grafit pirolitic. După cum este menționat într-un șir de lucrări [4-6] electrodul din grafit fiind un nemetal poate fi utilizat în circuitul de descărcare cu diferite polarități: polaritatea anod, catod și regim combinat. La utilizarea electrocului din grafit cu polaritatea anod la suprafața piesei au loc tratamente termice cu difuzie a grafitului în stratul superficial ceea ce conduce la mărirea micro-durității de circa 5 ori [2]. În cazul folosirii electrocului din grafit în calitate de catod [4] mărirea micro-durității are loc de 2-3 ori față de materialul de bază, însă pe suprafața piesei se obține și o peliculă de grafit de dimensiuni micrometrice, a cărei grosime depinde de regimurile de prelucrare. La utilizarea regimului combinat de prelucrare putem obține mărirea micro-durității stratului superficial de circa 10 ori [5]. Depunerea peliculelor din grafit a fost aplicată în industrie și anume la tratarea termică a plonjoarelor formelor de turnare a sticlei [7, 8]. Rezultatele sunt prezentate în lucrarea [8] și confirmă mărirea durabilității pieselor în comparație cu cele neprelucrate prin descărcări electrice în impuls. În aceste lucrări am presupus faptul că un fenomen care ar duce la mărirea durabilității plonjoarelor este și *fenomenul de aderență* a suprafeței acoperite cu grafit de masă sticloasă. Anterior [7, 8] a fost demonstrat că, grosimea peliculelor din grafit formate cu aplicarea descărcărilor electrice în impuls nu depășesc 7 μm.

De aceea, în această lucrare avem ca scop cercetarea experimentală a aderenței peliculelor de grafit cu suprafețele metalice și nemetalice.

Formarea peliculelor de grafit la scara micrometrică și nano-metrică pe suprafețele pieselor executate din diferite aliaje metalice provoacă difuzia acestora în stratul superficial

însoțită de formarea carburilor cu duritatea înaltă, iar ca rezultat sporește rezistența de uzură a acestui strat [1-5]. Procesul de formare a peliculelor de grafit în toate cazurile conduce la micșorarea rugozității suprafeței prelucrate. În conformitate cu rezultatele obținute de autorii [4], aplicarea peliculelor pe suprafețele pieselor ce funcționează în cuplurile cinematice conduce la micșorarea coeficientului de frecare de cel puțin 3 ori. Încercările experimentale privind efectul de priză în îmbinările cu filet a demonstrat că efectul de priză cauzat de difuzia reciprocă a materialelor constituente ale pieselor de îmbinare este împiedicată de prezența peliculelor de grafit și chiar în cazul menținerii cuplului în cuptoare la temperaturi cuprinse în limitele 400 – 800 °C a demonstrat de asemenea că și în *piesele executate din oțeluri de construcție efectul de priză în îmbinare nu este prezent* [4].

Formarea peliculelor pe suprafețele interne ale țevelor permite eliminarea efectului de priză pentru dopurile de parafină care sunt o problemă în cazul conductelor de transportare a petrolului. Cercetările experimentale [57, 58] și încercările industriale [140] vin să demonstreze că, depunerile se formează mai eficient în cazul includerii piesei prelucrate în conturul de descărcare a generatorului de impulsuri de curent în calitate de anod, iar peliculele formate pot atinge grosimi de până la 7 micrometri, acestea sporind durabilitatea de funcționare a componentelor formelor de turnare de cel puțin 2 ori, datorită calităților sale bune de lubrifiere în stare solidă și proprietăților anti-refractare pe care le posedă [2, 5]. Din acest motiv, tema (problema) abordată este foarte actuală și are o importanță majoră pentru industria constructoare de mașini.

Actualitatea temei:

Actualitatea temei de investigație și gradul de studiere a acesteia sunt argumentate de următoarele deziderate: **dezvoltarea tehnicii contemporane** este cauzată de criza energetică și cea a materialelor care a cuprins întreaga omenire. Soluționarea problemelor principale a acestei crize poate fi realizată pe mai multe căi, iar în calitate de soluție principală a acestei crize poate fi menționată tehnologia de elaborare și prelucrare a materialelor. Ultima se poate transforma în același timp și în principala sursă de economisire a materialelor prin reciclarea materialelor uzate, prin elaborarea de noi materiale și aliaje, prin înlocuirea construcțiilor pieselor executate dintr-o bucată, prin cele compuse multi-strat și prin formarea prin diferite metode a straturilor de protecție pe suprafețele pieselor ce funcționează în medii agresive și la temperaturi înalte, ori în condiții de uzură mecanică, chimică etc. Tema de cercetare este racordată la programul național de cercetare – dezvoltare, prioritatea: **COMPETITIVITATE ECONOMICĂ ȘI TEHNOLOGII INOVATIVE**, direcțiile strategice Direcția strategică: Materiale, tehnologii și produse inovative. Nanotehnologii, precum și proiecte din Romania NUCLEU”Creșterea competitivității și

promovarea inovării în domeniul valorificării bioresurselor, chimie și petrochimie INOVACHIMBIO”, **Obiectiv 4**, Dezvoltarea de noi tehnologii pentru obținerea de nanocompozite, materiale inteligente și compuși cu proprietăți dirijate, Program nucleu: Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă - PRIORICHEM, **Obiectiv 2**, Tehnologii și produse ecologice pentru protecția mediului în industria chimică și petrochimică.

Rezultatele cercetărilor au fost aprobate și diseminate în cadrul proiectelor de cercetare.

Descrierea situației în domeniul de cercetare și identificarea problemelor de cercetare:

Cercetarea științifică dezvoltată în teza este consacrată elaborării noilor procedee de formare a depunerilor carbonice în vederea sporirii anti-aderenței, anti-adeziunii, anti-coroziunii, rezistenței la uzură și refractivității cu aplicarea descărcărilor electrice în impuls (DEI) în vederea sporirii performanțelor de exploatare a pieselor executate din materiale uzuale aplicate în construcția de mașini și aparate.

Scopul lucrării: *Elaborarea tehnologiei de formare a depunerilor de grafit aplicate în vederea omiterii efectului de priză și aderență a suprafețelor metalice cu alte suprafețe metalice sau nemetalice.*

Obiectivele lucrării:

- identificarea *condițiilor tehnologice* de formare a peliculelor de grafit pe suprafețe metalice în cazul aplicării *descărcărilor electrice în impuls (DEI)*;
- **elaborarea modelului fizic de formare a depunerilor de grafit** în condiții optime;
- **determinarea compoziției chimice, structurale și de fază a depunerilor formate** pe suprafețele lucrătoare a pieselor;
- **determinarea proprietăților funcționale** (*solubilitate, absorbție, anti-aderență, anti-adeziune, anti-coroziune*) a peliculelor de grafit depuse;
- **elaborarea recomandațiilor** de aplicare în practică a *tehnologiei elaborate*.

Ipoteza de cercetare:

Ipoteza de cercetare inițială a pornit de la studiul unor tehnologii clasice de tratare termochimică a suprafețelor metalice (cemetare, cianurare etc), formarea acoperirilor carbonice cu aplicarea alierii prin scânteii electrice, la ideea că o acoperire carbonică are proprietatea de a proteja antiuzura, de a durifica suprafața pe care este depusă, de a determina reducerea frecărilor în cuplurile cinematice evitându-se blocarea acestora, de reducere a consumurilor energetice la prelucrarea materialelor. Reieșind din acestea, în teza se dezvoltă capacitatea peliculei de grafit depusă prin DEI de a diminua efectele de priză între suprafețe metalice și nemetalice.

Metodologia cercetării științifice:

În calitate de obiect al cercetărilor au servit probe executate din oțeluri de construcție și piese executate din oțeluri și fonte speciale, care se utilizează la producerea diferitor tipuri de piese din construcția de mașini. Electrozii-sculă aplicați se prezintă sub formă de bare cilindrice executate din grafit pirolitic. Pe suprafețele probelor au fost depuse formațiuni carbonice cu aplicarea metodei DEI. Instalația experimentală pentru cercetarea procesului de formare a depunerilor este un generator de impulsuri de curent de tipul RC cu amorsare paralelă a interstițiului. Pentru cercetarea cantitativă a depunerilor a fost utilizată metoda gravimetrică (cântarul analitic), iar pentru cea calitativă (morfologia suprafeței prelucrate și forma electrozilor) s-a folosit microscopia optică și cea electronică. În scopul determinării compoziției chimice și de fază a peliculelor formate, se aplică microscopia electronică SEM, metoda termogravimetrică TGA, metode spectroscopice XPS, EDX și RAMAN, În scopul determinării proprietăților funcționale a depunerilor s-au aplicat încercări la uzură, la antiaderență, solubilitate, coroziune, etc. Rezultatele cercetărilor experimentale au fost supuse modelării matematice cu ajutorul programelor Microsoft Excel, MathLab.

Noutatea și originalitatea științifică a lucrării: Noutatea științifică principală rezultată chiar din titlul tezei *o constituie faptul* că s-a **elaborat o tehnologie de aplicare a unor pelicule aderente de grafit pe o suprafață metalică printr-un procedeu inovativ** și anume *descărcări electrice în impuls*. Pelicula de grafit astfel obținută are capacitatea de diminuare a aderenței între două suprafețe metalice sau nemetalice care vin în contact. Modalitatea de verificare tehnică a acestui atribut al peliculei de grafit reprezintă o alta noutate științifică și a fost realizată prin utilizarea unui adeziv poliuretanic structural, concepție științifică a doctorandului. O noutate științifică subsidiară a tezei o reprezintă obținerea și identificarea prin analize specifice a formațiunilor de tip fulerene și de nanotuburi de carbon în pelicula de grafit depusă prin procedeul descărcărilor electrice în impuls.

Problema științifică importantă soluționată: *peliculele carbonice*, formate pe suprafețele pieselor **aplicate în procesele de turnare a sticlei**, *sporesc funcționalitatea lor de cca 3 ori, înlăturând efectul de aderență și le protejează pe acestea antirefractar*.

Semnificația teoretică: în baza cercetărilor teoretice și experimentale a fost înaintată și fundamentată o nouă ipoteză a fenomenului eroziunii, care vine să demonstreze, că acesta este unul complicat, fiind de natura fizică, chimică și de bombardament cu particule energetice (disipare catodică), iar în baza acestor constatări, **în lucrare este elaborat un model fizico-chimic și tehnologic al eroziunii grafitului și al formării depunerilor carbonice cu fulereni și nanotuburi sub acțiunea descărcărilor electrice în impuls în condiții normale**.

Valoarea aplicativă a tezei. Lucrările științifice ce s-au derulat în cadrul tezei de doctorat, sunt importante **deoarece s-au stabilit parametrii tehnologici ai procedului de aplicare a peliculelor de grafit prin descărcări electrice în impuls pe suprafețe metalice.** De asemenea, în urma lucrărilor de cercetare *s-a identificat o metodă nouă de obținere a formațiunilor spațiale* tip **fulerene și nanotuburi de carbon.** Proprietățile antiaderente ale peliculei de grafit au valoare tehnologică deosebită în procesele tehnologice care presupun **alunecarea unei suprafețe pe alta** în scopul diminuării frecărilor reciproce, **în scop antiblocaj la structurile ”șurub/piuliță”, la diminuarea aderenței între materialul fluid – sticla - și pereții matriței la curgerea printr-o matriță a unui material topit.**

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:

Identificarea parametrilor tehnologici - număr de descărcări aplicate unei porțiuni de suprafață prelucrată, mărimea interstițiului, capacitatea condensatorului de descărcare și tensiunea de încărcare a bateriei de condensatoare, optime, analizele cantitative și calitative ale peliculei de grafit depuse prin intermediul DEI, modelul fizic al procedurii de depunere a peliculelor de grafit prin intermediul DEI, geometria electrodului catod din grafit pirolitic.

Implementarea rezultatelor științifice:

În baza rezultatelor științifice a încercărilor reale la întreprinderea ÎS „Fabrica de sticlă” din Chișinău a fost obținut un act de implimentare. Rezultatele științifice sunt aplicate și la elaborarea curriculumului privind cursului de Master: „Tehnologii moderne și inovații în inginerie” din cadrul Universității de Stat „Alec Russo” din Bălți.

Aprobarea rezultatelor științifice:

Rezultatele științifice obținute au au fost prezentate la conferințe naționale și internaționale, colocvii științifice și simpozioane: CONFERINTA STIINTIFICA INTERNATIONALA A DOCTORANZILOR” – Tendințe Contemporane ale Dezvoltării Științei: Viziuni ale Tinerilor Cercetători, Advanced Manufacturing Technologies 2013; 7 th Intrenational seminar Advanced Manufacturing Technologies Szopol, Bulgaria; International Scientific Conference Light and Photonics : Science and Technology, 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry CEEC-TAC 4; ModTech International Conference, Modern Technologies In Industrial Engineering ModTech 2014 Gliwice Poland; International Conference on Manufacturing Science and Education MSE 2017; 16th International Balkan Workshop on Applied Physics, INTERNATIONAL CONFERENCE ON INNOVATIVE RESEARCH ICIR 2017; Advanced Manufacturing Technologies, 7th International seminar Advanced Manufacturing Technologies. Publicațiile au obținut 4 distincții la forurile științifice.

Publicațiile la tema tezei:

In cadrul lucrarilor tezei s-au elaborate următoarele publicații: 1 capitol de monografie, Doua articole cu factor de impact **0.87, 2.601**, 4 articole categoria B, un articol categoria A, 15 teze conferințe științifice, 2 cereri de brevet de invenții, articole de unic autor 2, cereri de brevet de unic autor 2.

Volumul și structura tezei:

Introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 168 titluri, 1 anexă, 106 pagini text de baza (până la bibliografie) 163 (72 în teză și 91 în anexă) figuri și 24 (8 în teză și 16 în anexă) tabele. Rezultatele obținute sunt prezentate în 24 lucrări științifice.

Cuvintele-cheie: electrod de grafit, descărcări electrice în impuls, regim de subexcitare, peliculă de grafit, adeziv poliuretanic, formațiuni spațiale de carbon, fulereni, nanotuburi.

1. STUDIUL BIBLIOGRAFIC PRIVIND REALIZĂRILE TEHNICO-STIINTIFICE ÎN DOMENIUL PROBLEMEI CERCETATE

Elaborarea unei tehnologii eficiente de formare a depunerilor de grafit pe suprafețele active ale pieselor din industria constructoare de mașini și aparate, ar permite rezolvarea cu succes a unui șir de probleme cum ar fi: asigurarea refractivității suprafețelor, obținerea unor suprafețe rezistente la uzură, micșorarea coeficientului de frecare a suprafețelor pieselor ce funcționează în cupluri cinematice, formarea peliculelor tampon la interfața dintre două suprafețe dintr-un cuplu, eliminarea parțială sau totală a efectului de priză dintre piesele din cupluri, etc. Tratamentul de suprafață în general, aplicat unor materiale are drept scop principal îmbunătățirea calității acestuia. Ca metode de lucru de tratament de suprafață, literatura menționează o gamă largă de proceduri, pe care le vom prezenta în continuare fără a fi însă exhaustivă.

1.1. Depunerea din starea de vapori (PVD) în strat subțire prin metode fizice

Depunerea din starea de vapori în strat subțire prin metoda fizică (PVD) descrie o varietate de metode de așezare a peliculelor subțiri de material pe diverse suprafețe, efectuată în vid și are loc prin condensarea materialului vaporizat sub forma unei pelicule subțiri, pe suprafețele piesei de prelucrat. Metoda de acoperire implică procese pur fizice, cum ar fi: evaporarea în vid, la temperaturi înalte, cu condensare ulterioară, sau bombardarea prin pulverizare cu plasmă. Termenul de depunere fizică a peliculelor din starea de vapori a apărut inițial în 1966 [17], dar Michael Faraday folosea PVD pentru depunerea straturilor de acoperire încă din 1838.

Depunerea fizică din starea de vapori (PVD) este utilizat în prezent pentru a îmbunătăți calitățile superficiale inclusiv pentru componente auto-cilindri și pistoane, unelte chirurgicale, burghie, arme de foc. Versiunea actuală a tehnologiei depunerii fizice din stare de vapori a fost finalizată în 2010 de către oamenii de știință de la NASA Glenn Research Center din Cleveland, Ohio. În domeniul fabricării automobilelor, este cea mai nouă procedură utilizată pentru cromarea pieselor din subansamble deoarece stratul de crom obținut *este mai subțire* – fără a-și diminua proprietățile, este mai omogen și mai aderent decât stratul de crom obținut prin procedee clasice electrochimice. În continuare se prezintă o serie de variante de PVD:

Depunerile prin arc catodic, „Arc PVD” este o tehnică de depunere fizică pe o suprafață solidă a unei substanțe aflată în stare de vapori. Pentru a aduce în stare de vapori materialul de depunere pe electrodul țintă care este conectat la polul negativ al unei surse (catod) este utilizat

un arc electric. Atunci când materialul vaporizat se condensează pe o suprafață solidă– formează o peliculă subțire pe acel substrat. Tehnica poate fi utilizată pentru a depune pelicule subțiri metalice, ceramice și composite. Utilizarea industrială a variantei moderne a procedurii de depunere prin arc catodic își are originea în URSS și a fost lansat în anii 1960-1970. În ultima perioadă a anilor 70' guvernul URSS a permis utilizarea acestei tehnologii și în vest în special a variantei elaborate de L.P.Sablev [10,11].

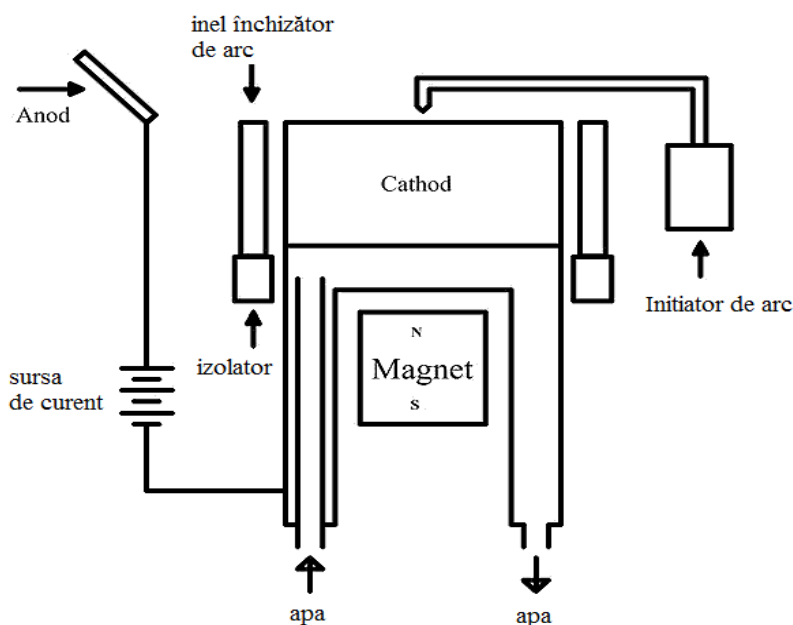


Fig. 1.1. Sursa de arc catodic [10, 11]

Procesul de depunere prin arc catodic începe cu șocul electric realizat de un arc electric și generat de un curent cu intensitate scăzută și tensiune ridicată pe suprafața unui catod – denumit electrod țintă – care dă naștere unei mici zone – de dimensiuni de ordinul micronilor – caracterizată de o stare energetică deosebit de ridicată-denumită zona catodică. Temperatura localizată la fața locului pe suprafața catodului țintă este extrem de ridicată (în jur de 15000 °C). Temperatura deosebit de ridicată și viteza mare (10 km/s) a jetului de material catodic vaporizat, lasă în urmă un crater pe suprafața catodului. Spotul catodic este activ doar pentru o perioadă scurtă de timp, după care se auto-stinge și se reaprinde într-o nouă zonă aproape de craterul precedent. Acest comportament determină mișcarea aparentă a arcului. Arcul voltaic constituie o stare de agregare a materiei caracterizată printr-o înaltă densitate energetică și cu un nivel ridicat de ionizare a particulelor constituente 30 – 100 %, alcătuit din ioni, particule neutre, grupuri și macro-particule [12]. Deoarece arcul voltaic este de fapt un curent electric – deci un flux de sarcini electrice – electroni – aflați în mișcare, poate fi ușor influențat de aplicarea unui câmp

magnetic. În practică aplicarea unui câmp magnetic asupra spotului catodic conduce la deplasarea acestuia, astfel încât să se producă fenomenul de depunere pe toată suprafața dorită. Procesul de depunere prin arc catodic trebuie stăpânit foarte bine, deoarece nerespectarea parametrilor tehnici poate conduce la obținerea unor acoperiri catodice necalitative. Dacă spotul catodic staționează un timp mai îndelungat pe suprafața catodică țintă poate avea loc un proces de expulzare a unei cantități nedorit de mari sub forma unor nano picături de material din catodul țintă. Acest fenomen este în detrimentul unei acoperiri de bună calitate, deoarece nano-picăturile rezultate ca urmare a acțiunii spotului catodic au aderența scăzută pe substrat, iar acoperirea rezultată poate fi îndepărtată relativ ușor.

Aplicarea procedurii de depunere prin arc catodic este utilizată în mod activ și pentru tratament superficial de suprafață cu rezultatul obținerii unei pelicule extrem de dură la suprafața uneltelor de tăiere și pentru a le extinde semnificativ durabilitatea. Prin această tehnologie pot fi sintetizate o varietate largă de straturi subțiri de pelicule dure și acoperiri nano-compozite inclusiv TiN, TiAlN, CrN, ZrN, AlCrTiN și TiAlSiN [13]. Procedeu este utilizat, de asemenea, adesea și pentru depunerea de ioni de carbon pentru a crea pelicule de carbon de tip diamant. În urma acestui procedeu de depunere se expulzează pe suprafața catodului cantități sporite – la nivel atomic – de atomi de carbon astfel încât nu se pot obține pelicule monoatomice de atomi de carbon. Pelicula de carbon astfel obținută conține un procent extrem de mare de diamant (carbon hibridizat sp³, cunoscut sub numele de carbon tetraedric).

Depunerea fizică din stare de vapori cu fascicul de electroni sau EBPVD este o formă de depunere fizică a grafitului din stare devapori, în care un anod țintă este bombardat cu un fascicul de electroni eliberat de un filament de tungsten sub vid înaintat. Fascicolul de electroni determină transformarea atomilor din materialul țintă într-o fază gazoasă. Acești atomi precipită apoi în formă solidă, acoperind totul în camera de vid cu un strat subțire din materialul anodic. În procesul de depunere sub formă de peliculă subțire. Într-un sistem EBPVD, camera de depunere trebuie să se găsească la o presiune de cel mult $7,5 \times 10^{-5}$ Torr (10^{-2} Pa) pentru a permite trecerea electronilor de la sursa de electroni la materialul de evaporare, care poate fi sub formă de un lingou sau o tijă [14].

Fluxurile de electroni pot fi generate prin emisii termice, emisii de electroni de câmp sau prin metoda arcului anodic. Fasciculul de electroni generat este accelerat la o energie cinetică ridicată și direcționat spre materialul de evaporare. La lovirea materialului de evaporare, electronii își vor pierde energia foarte rapid [15]. Energia cinetică a electronilor este transformată prin interacțiuni cu materialul de evaporare în energie termică. Energia termică produsă încălzește materialul de evaporare, determinându-l să se topească sau să se sublimeze. Dacă

temperatura este suficient de ridicată și nivelul de vid suficient de înaintat, din topitură sau din starea solidă a „suprafeței țintă” vor rezulta vapori. Vaporii rezultați pot fi apoi utilizați pentru acoperirea suprafețelor țintă.

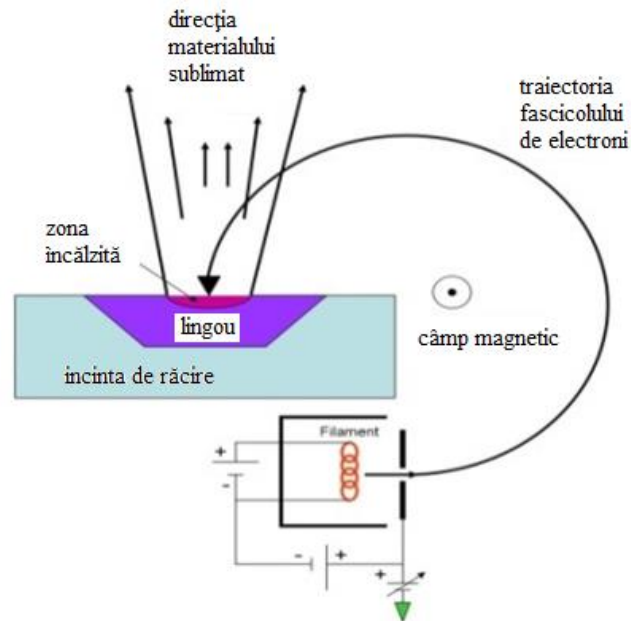


Fig. 1.2. Schema dispozitivului de depunere fizică a peliculei de grafit din stare de vapori cu fascicul de electroni sau EBPVD [16, 17]

Tensiunea de accelerare a fascicolului de electroni poate fi între 3 și 40 kV. Dacă tensiunea de accelerare este de ordinul 20-25 kV, iar curentul fascicolului este de câțiva amperi, atunci 85% din energia cinetică a fluxului de electroni este convertită în energie termică. O parte din energia incidentă a electronilor este consumată prin producerea de raze X și emisii de electroni secundari. Rata de depunere în acest proces poate fi de la 1 nm pe minut - până la câțiva micrometri pe minut. Eficiența utilizării acestei proceduri de depunere este ridicată față de alte metode, iar procesul oferă control structural și morfologic al peliculelor de material depus. Datorită ratei mari de depunere, acest proces își poate găsi potențiale utilizări industriale pentru acoperiri rezistente la uzură, barieră termică în industriile aerospațiale, acoperiri dure pentru industria de tăiere și scule, pelicule electronice și optice pentru industriile semiconductoare.

Depunerea evaporativă este o metodă obișnuită de depunere a peliculelor subțiri. Materialul sursă este evaporat sub vid. Vacuumul permite particulelor aflate în stare de vapori să circule direct la suprafața țintă (substrat), unde se condensează înapoi în stare solidă [16]. Evaporarea se utilizează pentru a obține produse la scară macro, peliculă de material plastic

metalizată [17]. Procesul de depunere evaporativă implică două procese de bază: evaporarea unui material sursă încălzit și condensarea acestuia pe substrat.



Fig. 1.3. Camera cu vid pentru depunere evaporativă [25]

Evaporarea are loc într-un vid înaintat, din care urmele unei alte substanțe, alta decât materialul sursă, sunt îndepărtate aproape în întregime înainte de începerea procesului. Într-un vid înaintat, particulele rezultate în urma unui proces de evaporare pot călători direct către ținta de depunere fără a se ciocni cu alte particule ale gazului de fond. În urma unor măsurători efectuate s-a constatat că la o presiune de 10^{-4} Pa, o particulă de 0,4 nm are o cale liberă medie de 60 m [26]. Elementele fierbinți din camera de evaporare, cum ar fi filamentele de încălzire, produc vapori nedorți care limitează calitatea vidului. Prezența particulelor străine afectează procesul de depunere evaporativă. Atomii aflați în stare de vapori care se ciocnesc cu particule străine și pot reacționa cu ele; de exemplu, dacă aluminiul este depozitat în prezența oxigenului, acesta va forma oxid de aluminiu. De asemenea, particulele străine reduc cantitatea de vapori care ajunge la substrat, ceea ce face ca grosimea să fie dificil de controlat. **Procedeul are dezavantajul ca materialul depus prin procedeu evaporativ se depozitează neuniform dacă substratul are o suprafață grosieră nefinisată.** De asemenea, deoarece materialul evaporat atacă substratul dintr-o singură direcție, eventualele proeminențe ale suprafeței blochează accesul materialului evaporat pe anumite zone. Acest fenomen este numit „shadowing” (umbrire) sau „cover step” (depunere secvențială).

Depunerea prin fascicol de laser pulsant (PLD) este o tehnică fizică de depunere din vapori (PVD), în care un fascicul laser cu impulsuri de mare putere este focalizat în interiorul unei camere vidate pentru a lovi o țintă din materialul care urmează să fie depus. Acest material este vaporizat din țintă (într-un plafon de plasmă) care ulterior îl depune ca o peliculă subțire pe un substrat (cum ar fi o placă de siliciu orientată spre țintă, vezi fig. 1.4).

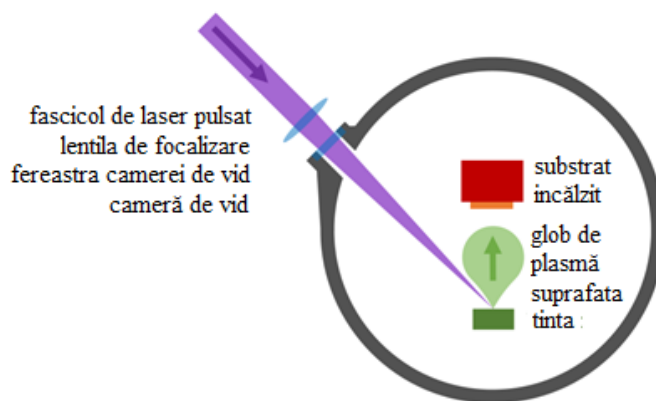


Fig. 1.4. Schema dispozitivului de depunere prin procedeul laser pulsat [21, 22]

Acest procedeu poate avea loc în vid înaintat sau în prezența unui gaz de fond, cum ar fi oxigenul care este utilizat în mod obișnuit atunci când se depun oxizi pentru a oxida complet peliculele depuse. În timp ce principiul de bază este simplu în raport cu alte tehnici de depunere, fenomenele fizice conexe ale interacțiunii „laser-țintă”, și ale creșterii peliculei sunt destul de complexe [18]. Atunci când impulsul laser este absorbit de țintă, energia este mai întâi convertită la excitație electronică și apoi la energia termică, chimică și mecanică, rezultând evaporarea, ablația, formarea plasmă și exfolierea materialului. Speciile ejectate expandează în vidul înconjurător sub forma unui nor de plasmă care conține multe specii energetice incluzând atomi, molecule, electroni, ioni, grupuri, particule și picături topite, înainte de a fi depuse pe substrat. Mecanismele detaliate ale PLD sunt foarte complexe, incluzând procesul de ablație al materialului țintă în urma iradierii cu impulsuri laser, dezvoltarea unei atmosfere de plasmă alcătuită din ioni cu energie ridicată, electroni și în egală măsură cu atomi și alte specii neutre, creșterea cristalină a peliculei de material depus pe substratul încălzit. Procesul PLD poate fi, în general, împărțit în cinci etape:

1. Absorbția laserului pe suprafața țintă;
2. Ablația prin laser a materialului țintă și crearea unei plasmă alcătuită din specii chimice; încărcate electric și în egală măsură: electroni, atomi, molecule radicali;
3. Dinamică plasmă;
4. Depunerea materialului de ablație pe substrat;
5. Nuclearea și creșterea peliculei pe suprafața substratului.

Fiecare dintre aceste etape este importantă pentru cristalinitatea și uniformitatea peliculei rezultate. Cele mai utilizate metode de modelare a procesului PLD sunt tehnicile Monte Carlo [19]. Metodele Monte Carlo (sau experimente Monte Carlo) reprezintă o clasă de algoritmi computaționali care se bazează pe recoltarea aleatorie repetată de date pentru a obține rezultate

numerice și a crea modele matematice pentru diferite procese. Procesul de nucleare și cinetica de creștere a peliculei de material depus pe substrat depind de o serie de parametri:

a. Parametrii laserului - câțiva factori, cum ar fi fluența laserului (J/cm^2), energia laserului și gradul de ionizare a materialului ablat vor afecta calitatea peliculei, stoichiometria [20] și fluxul de depunere. În general, densitatea de nucleare crește atunci când fluxul de depunere este crescut;

b. Temperatura suprafeței - are un efect mare asupra densității de nucleare. În general, densitatea nucleației scade odată cu creșterea temperaturii [21]. Încălzirea suprafeței poate implica o placă de încălzire sau utilizarea unui laser de CO₂ [22];

c. Natura suprafeței substratului - nuclearea și creșterea pot fi influențate de pregătirea suprafeței (cum ar fi gravarea chimică [23]), de distorsionare a substratului, precum și de rugozitatea substratului;

d. Presiunea de fond – importanta mai ales în depunerile de oxid, este nevoie de o presiune de fond de oxigen pentru a asigura transferul stoichiometric de la țintă la peliculă. Dacă, de exemplu, presiunea de oxigen este prea mică, se va afecta densitatea de nucleație și calitatea peliculei [24].

Depunerea prin pulverizare este o metodă fizică de depunere din stare de vapori (PVD) și are ca rezultat obținerea unei pelicule subțiri de material în urma unui proces de pulverizare. Procedeu se desfășoară sub acțiunea unui curent de gaz inert denumit gaz de pulverizare.

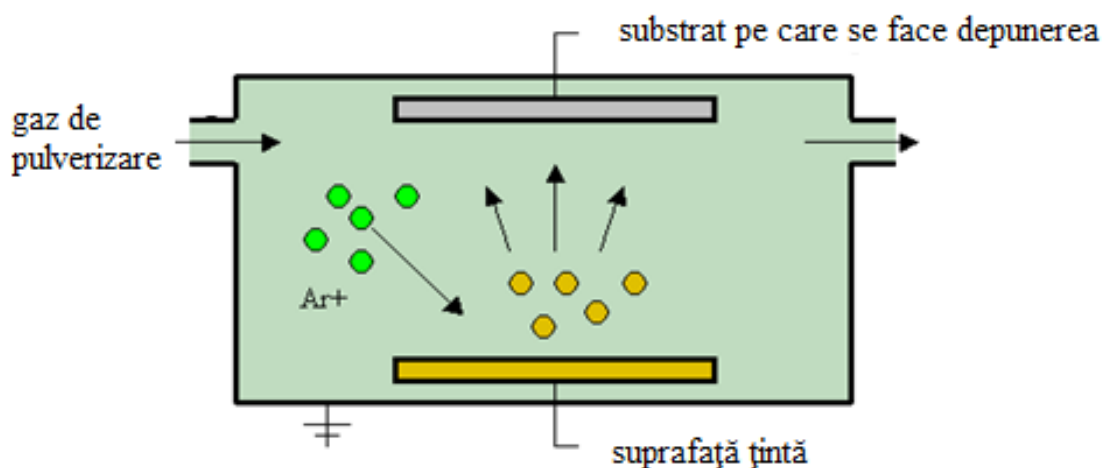


Fig. 1.5. Schema dispozitivului de depunere prin pulverizare [25]

Acest procedeu implică ejectarea de particule dintr-o „țintă” pe un „substrat”, cum ar fi o placă de siliciu. Atomii pulverizați ejectați din țintă au, de obicei energie ridicată până la zeci de eV (100.000 K). Din țintă se pot ejecta și particule ionizate. Ioni ejectați în mod obișnuit sunt doar o mică parte din particulele ejectate – de ordinul a 1% din totalul particulelor.

La presiuni scăzute ale gazului de pulverizare particulele ejectate au o traiectorie balistică de la țintă la substrat. Drumul liber al particulelor ejectate este invers proporțional cu presiunea gazului din camera de pulverizare. La presiuni sporite ale gazului de pulverizare, posibilitatea ca ionii sau atomii ejectați să se ciocnească cu atomii de gaz este mai probabilă. Acestea din urmă acționează ca moderatori scăzând energia particulelor ejectate care vor căpăta o traiectorie difuză, ajungând la substratul de depunere sau peretele camerei de vid unde condensează după o traiectorie aleatorie [25].

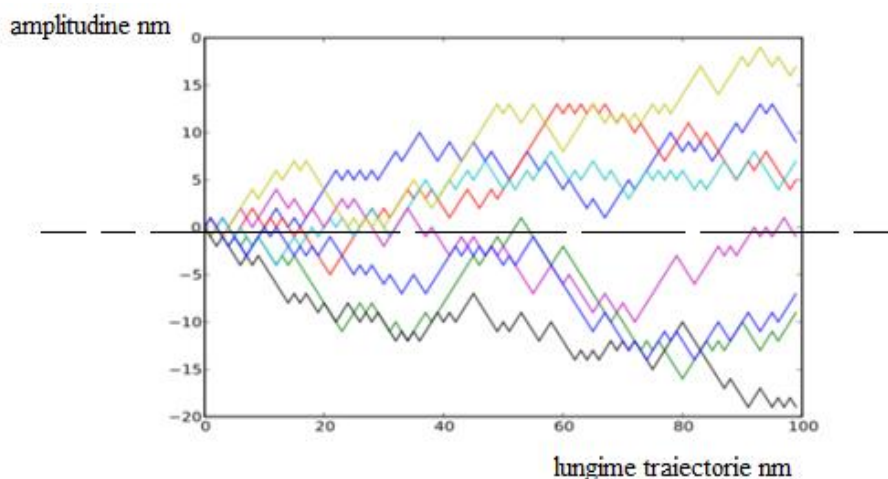


Fig. 1.6. Traiectorie aleatoare [25]

Întreaga gamă de energii de care dispun particulele ejectate, de la cele mai ridicate care generează impactul balistic de mare putere până la cea care determină o mișcare termică redusă, este posibilă prin schimbarea presiunii gazului de fond. Gazul de pulverizare este de cele mai multe ori un gaz inert, cum ar fi argonul. Pentru un transfer eficient al impulsului de la particula incidentă la particula țintă, care ulterior este ejectată, trebuie ca greutatea atomică a gazului de pulverizare să fie apropiată de greutatea atomică a țintei. Astfel, pentru elemente ușoare drept gaz de pulverizare se preferă neonul, în timp ce pentru elementele grele se utilizează kryptonul sau xenonul. Drept gaze de pulverizare se pot utiliza și gaze reactive ex O_2 în cazul în care se dorește a se obține pe substrat peliculă de oxizi.

1.2. Depuneri în strat subțire prin metode chimice (CVD)

Clasificarea metodelor chimice de depunere se face după cum urmează:

Clasificarea CVD după presiunea de lucru:

- CVD (APCVD) - CVD la presiune atmosferică;

- CVD de joasă presiune (LPCVD) - CVD la presiuni sub-atmosferice [26]. Presiunile reduse au tendința de a reduce reacțiile nedorite în fază gazoasă și de a îmbunătăți uniformitatea peliculei de-a lungul plăcii;

- CVD la vacuum ultraînalt (UHVCVD) - CVD la o presiune foarte scăzută, de regulă sub 10^{-6} Pa ($\sim 10^{-8}$ torr). Pentru alte domenii, noțiunea de vid înalt și ultraînalt este definită de valoarea 10^{-7} Pa. Cele mai des întâlnite proceduri de CVD moderne sunt LPCVD sau UHVCVD.

Clasificarea CVD după caracteristicile fizice ale vaporilor:

- CVD de aerosoli (AACVD) - CVD în care precursorii sunt în stare de aerosoli (pulbere foarte fină) care pot fi generați cu ultrasunete și sunt transportați la substrat cu ajutorul unui curent de gaz,. Această tehnică este potrivită pentru utilizarea cu precursori non-volatili;

- CVD cu injecție directă de lichid CVD (DLICVD) - CVD în care precursorii sunt în formă lichidă (lichid sau solid dizolvat într-un solvent convenabil). Soluțiile lichide sunt injectate într-o cameră de vaporizare cu ajutorul unor injectoare (similare cu injectoarele auto). Vaporii precursori sunt apoi transportați la substrat ca și în CVD clasic. Această tehnică este adecvată pentru utilizarea pe precursori lichizi sau solizi. *Folosind această tehnică pot fi atinse rate de creștere ridicate ale materialului depus pe substrat.*

Clasificarea CVD după modul de încălzire al substratului:

- CVD – CVD în cameră cu perete fierbinte, în care camera este încălzită de o sursă externă de energie termică și substratul este încălzit prin radiație din pereții camerei încălzite (fig. 1.7).

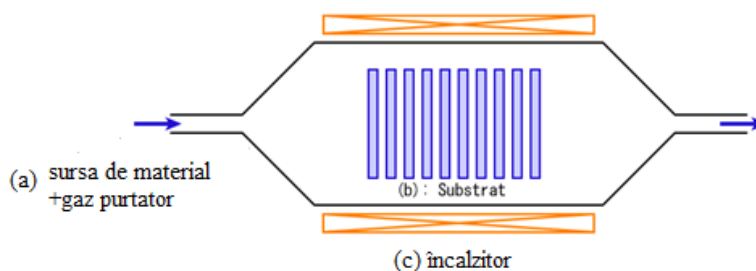


Fig. 1.7. Camera CVD cu perete fierbinte [26]

-CVD în camera cu pereți reci, în care numai substratul este încălzit direct fie prin inducție, fie prin trecerea curentului prin substratul însuși sau printr-un încălzitor în contact cu substratul. Peretele camerei este la temperatura camerei.

CVD prin metode cu plasma:

-CVD prin microunde cu asociere cu plasmă (MPCVD) (fig. 1.8).

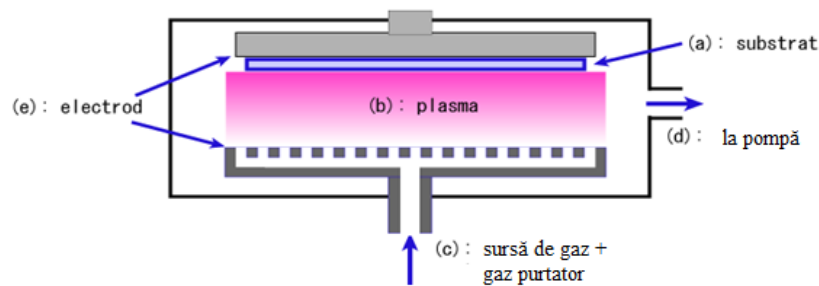


Fig. 1.8. Camera CVD cu plasmă asistată cu microunde [26]

- CVD cu plasma amplificator (PECVD) - CVD care utilizează plasma pentru a intensifica viteza de reacție chimică a precursorilor [27]. Metoda PECVD permite depunerea peliculelor la temperaturi mai scăzute, absolut necesare în fabricarea semiconductorilor. Temperaturile mai scăzute ce se utilizează în această variantă de CVD permit, de asemenea, depunerea acoperirilor organice, cum ar fi polimerii funcționalizați [28];

- CVD cu plasmă amplificator la distanță (RPECVD) - similar cu PECVD, cu excepția faptului că substratul nu se află direct în zona de descărcare cu plasmă. Îndepărtarea plachetei de substrat din zona de plasmă permite ca procesarea să aibă loc la temperatura camerei.

- CVD cu depunere în strat atomic (ALCVD) - depune straturi succesive monoatomice de diferite substanțe pentru a obține pelicule stratificate, cristaline;

- CVD prin combustie de vapori (CCVD) - sau piroliza prin flacără este o tehnică bazată pe combustie în atmosferă deschisă, pentru depunerea peliculelor subțiri de înaltă calitate a nanomaterialelor;

- CVD prin filament incandescent (HFCVD) - cunoscut și ca CVD catalitic (Cat-CVD) sau mai frecvent, CVD inițiat (iCVD). Acest proces folosește un filament fierbinte pentru a descompune chimic gazele sursă [29]. Temperatura filamentului și temperatura substratului sunt controlate independent una de alta, asigurând astfel substratului temperaturi mai scăzute pentru o mai bună viteză de adsorbție și temperaturi mai ridicate necesare pentru descompunerea precursorilor la radicalii liberi ai filamentului;

- CVD hibridă (HPCVD) - acest proces implică atât descompunerea chimică a gazului precursor, cât și vaporizarea unei surse solide;

- CVD din compușii organometalici (MOCVD) - acest proces CVD se bazează pe descompunerea precursorilor organometalici (fig. 1.9). Compușii organometalici sunt o clasă de compuși chimici organici care conțin metale și liganzi organici, ceea ce le conferă solubilitate în solvenți organici sau volatilitate. Compușii cu aceste proprietăți își găsesc aplicații în știința

materialelor, sinteze organice, pentru depunerea de metale prin CVD (MOCVD) sau procesarea sol-gel.

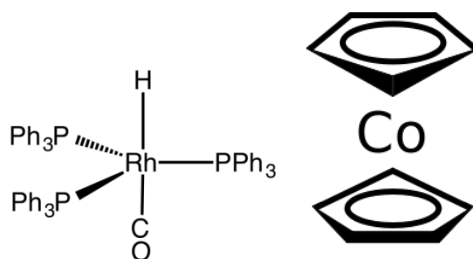


Fig. 1.9. Compuși organo-metalici [27]

- CVD cu încălzire rapidă CVD - (RTCVD) - acest proces CVD utilizează lămpi de încălzire sau alte metode pentru încălzirea rapidă doar a substratului. Încălzirea numai a substratului, nu a pereților camerei sau a gazului, ajută la diminuarea reacțiilor nedorite în fază gazoasă;

- *CVD foto-inițiată (PICVD)* -acest procedeu de CVD utilizează lumină UV pentru a stimula reacțiile chimice. Este similar cu CVD cu plasmă, dat fiind că plasmele sunt emițătoare puternice de radiații UV. În anumite condiții, PICVD poate fi efectuată sub presiunea atmosferică [30].

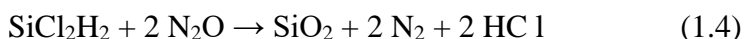
Exemple de materiale obținute prin procedee CVD:

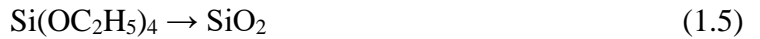
- macrocristalul de siliciu, siliciul policristalin este depus din triclorosilan (SiHCl_3) sau silan (SiH_4), folosind următoarele reacții [31]:



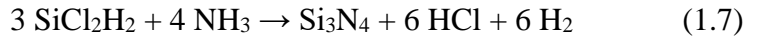
Această reacție este de obicei efectuată în procedeul LPCVD, utilizând silan pur, sau o soluție de silan în azot de 70-80%. Parametrii de reacție, temperatura între 600 și 650 °C și presiunea între 25 și 150 Pa, asigură o viteză de creștere a macrocristalului de Si între 10 și 20 nm pe minut.

- dioxidul de siliciu SiO_2 (denumit de obicei simplu „oxid” în industria semiconductorilor) poate fi depus prin mai multe procese diferite. Gazele sursă obișnuite sunt amestecul de silan și oxigen, diclorosilan (SiCl_2H_2) și protoxid de azot [32] (N_2O) sau tetraetilortosilicatul (TEOS; și $(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Reacțiile chimice care stau la baza acestor procese chimice de depunere sunt următoarele:





- azotura de siliciu Si_3N_4 – este utilizată ca izolator și barieră chimică. Reacțiile chimice ce stau la baza procesului de depunere chimică din faza gazoasă sunt următoarele:



Azotura de siliciu se depune printr-un procedeu de LPCVD dintr-un amestec de gaze de silan SiH_4 ce conține până la 8% hidrogen;

- Wolframul (W) se obține prin CVD din hexafluorură de wolfram (WF_6), după următoarele reacții:



Și alte metale, în special aluminiul și cuprul, pot fi depozitate prin CVD. Pentru cupru nu există CVD cu rentabilitate economică, deși există surse volatile, cum ar fi Cu (HFAC) Cu - hexafluoroacetylacetone (fig. 1.10). Cuprul este de obicei depus prin galvanizare.

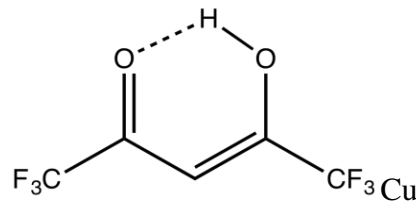


Fig. 1.10. Cu Hexafluoroacetylacetone [27]

- Aluminiu (Al) poate fi depus din triizobutilaluminiu (TRIBAL). CVD este utilizat pe scară largă pentru obținerea molibdenului, tantalului, titanului, nichelului. Acestea sunt depuse printr-un procedeu de LPCVD, din pentaclorurile lor:



- Nichelul, molibdenul și wolframul pot fi depuse și la temperaturi scăzute din precursorii lor carbonilici:



Straturile subțiri de oxid de Niobiu (V) se pot obține prin descompunerea termică a etoxidului de Niobiu cu pierdere de dietileter în conformitate cu ecuația chimică [33, 34]:



- **Grafene. CVD** în multe variante poate fi utilizată pentru a sintetiza grafenul.

Deși s-au făcut multe progrese științifice, procesele enumerate mai jos **nu sunt încă aplicabile din punct de vedere economic**. Ele au doar valoare științifică deocamdată. **Cea mai facilă sursă** de carbon utilizată pentru a **produce grafen** este **gazul metan**. Variante mai puțin

aplicabile sunt asfaltul deoarece este mai ieftin, dar este mai dificil de a fi utilizat [35]. Pentru îmbunătățirea procesului de obținere a grafenului prin CVD o opțiune viabilă este utilizarea catalizatorilor. Ca exemple notabile de catalizator se pot menționa **nano-particulele de fier, nichelul spongios și vaporii de galiu**. Acești catalizatori pot fi utilizați fie în-situ în timpul acumulării de grafen [36], fie situați la o oarecare distanță de zona de depunere [37]. Unii catalizatori necesită o etapă ulterioară procesului de CVD pentru a fi eliminați de mediul de reacție.

1.3. Depuneri în strat subțire de pelicule de carbon

Peliculele de carbon sunt acoperiri care constau predominant din elementul chimic de carbon. Acestea pot fi pelicule de carbon amorf (DLC), pelicule de diamant CVD, precum și pelicule din grafit. Peliculele de carbon fac posibilă implementarea unui număr mare de funcții de suprafață, în special în domeniul tribologiei - cu alte cuvinte, în aplicații în care uzura este un factor major. Sunt cunoscute trei mari categorii de pelicule de carbon [39]:

Tabelul 1.1. Pelicule de carbon

Pelicle de Carbon			
Pelicle de carbon polimeric depuse prin procedeu CVD cu ajutorul plasmei	Pelicle de carbon amorf	Pelicle de carbon cristalin	
		Pelicle de diamante depuse prin CVD	Pelicle de grafit depuse prin CVD

Pelicle de carbon polimeric depuse cu ajutorul plasmei - au aceeași structură ca și materialele plastice (polimerii), dar nu sunt fabricate prin polimerizarea monomerilor, reticulari sau alte reacții de mărire de catenă (policondensari, poliadiții) ci prin depunerea din faza gazoasă prin metoda CVD (Chemical Vapor Deposition) cu plasmă. Peliculele polimerice de carbon depuse prin procedeul CVD conțin în plus față de carbon, hidrogen adesea și alte elemente chimice. În comparație cu acoperirea cu carbon amorf, aceste acoperiri au o duritate superficială redusă. Exemple de aplicații ale acestei proceduri:

- **protecția împotriva difuziei** - de exemplu, pentru sticle de băuturi PET, ambalaje pentru alimente, pentru medicamente, sau pentru rezervoare de combustibil din plastic;
- protecția **anticorozivă** a metalelor sau a acoperirilor metalice;
- proprietăți **anti-adezive** sau hidrofobe, aplicație dezvoltată în cadrul prezentei teze de doctorat;
- reducerea frecării - de exemplu, pentru lagarele uscate cu alunecare;
- protecție transparentă împotriva zgârieturilor.

Pelicle de carbon amorf (DLC). Acest grup este, de asemenea, cunoscut sub numele de carbura de diamant (pseudodiamant) - Diamond like Carbon - (DLC). Acest lucru se datorează faptului că unele tipuri de Pelicle de carbon amorf pot avea o duritate foarte mare aproximativ egală cu a diamantului de până la 90 GPa (diamantul în sine este de 100 GPa). Ca grup peliclele de carbon amorf sunt foarte variate. Proprietățile de acoperire pot fi ajustate în intervale largi prin modificarea conținutului de hidrogen și, de asemenea, prin adăugarea de elemente modificatoare.

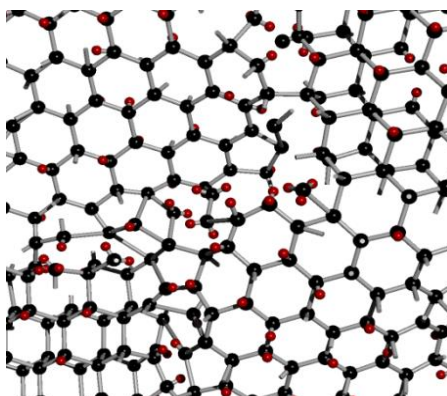


Fig. 1.11. Peliculă de carbon amorf [38]

Peliclele de carbon amorf sunt depozitate prin metodele PVD sau PA CVD sau prin combinații ale acestora (fig. 1.11).

Sub aspectul clasificării peliclele de carbon amorf sunt de mai multe feluri [38]:

- pelicle de carbon amorf fără hidrogen a-C;
- pelicle de carbon tetraedric amorf, fără hidrogen, ta-C;
- pelicle de carbon amorf cu metale fără conținut de hidrogen a-C:Me;
- peliclele de carbon amorf cu conținut de hidrogen, o-C: H;
- pelicle din carbon amorf, tetraedric cu conținut de hidrogen, ta-C: H;
- pelicle de carbon amorf cu hidrogen, conținând metal, o-C: H: Me;
- pelicle de carbon amorf modificat cu conținut de hidrogen a-C:H:X.

Peliclele de carbon amorf sunt folosite în *special pentru aplicații tribologice* [39, 40].

Pe lângă faptul că oferă un grad înalt de **protecție împotriva uzurii**, acestea prezintă - spre deosebire de multe pelicle dure ceramice (cum ar fi TiN) - un **coeficient foarte scăzut de frecare** în raport cu multe materiale [41, 42]. Pe oțel se pot obține coeficienți de frecare foarte reduși (μ : 0,05). Peliclele de carbon amorf *au de asemenea caracteristici* foarte bune de antiaderență [43], O altă proprietate utilă constituie un modul de elasticitate relativ scăzut care,

în comparație cu duritatea, este o condiție prealabilă benefică pentru aderență înaltă a peliculei [44, 45]. Aplicații ale acestei proceduri s-au identificat în următoarele domenii de activitate:

- protecție la uzură - de exemplu, pentru rulmenții cu bile;
- reducerea frecării - de exemplu, pentru elementele în contact de frecțiune ale dispozitivelor mecanice;
- proprietăți antiaderente;
- aplicații în medicină și tehnologie medicală.

Pelicle de carbon cristalin – peliculele de diamante depuse prin procedeu CVD. Diamantele artificiale pot fi realizate nu numai prin sinteze la temperaturi ridicate, ci și prin așa-numita sinteză de presiune joasă [46, 47]. Proprietățile lor materiale sunt aproape identice cu cele ale diamantului natural. Pentru obținerea peliculelor de carbon cristalin – diamantul - poate fi utilizată numai metoda CVD ca metodă de depunere în vid. Diamantul este depus direct ca acoperire, prin folosirea unui gaz care conține carbon și care se depune sub formă de atomi de carbon formând o structură în formă de cristale de diamant pe suprafața substratului. Diamantul depus prin procedura CVD se utilizează ca peliculă subțire depusă pe substrat, sau depus sub forma unei pelicule groase cu grosimi de până la doi milimetri [48].



Fig. 1.12. Peliculă de diamant [48]

Pelicula de diamant se poate detașa de pe substrat, prelucra și utiliza ca diamant CVD autoportant. Se disting următoarele tipuri de pelicule de diamant depus prin procedeu CVD [32]:

- peliculă de diamant depus prin CVD *nanocristalin*;
- peliculă de diamant depus prin CVD *microcristalin*;
- peliculă de diamant *dopat* depus prin CVD;
- diamant depus prin CVD;
- diamant *dopat* depus prin CVD.

Datorită numeroaselor sale proprietăți extreme, diamantul obținut prin procedeul CVD are o gamă largă și variată de aplicații. Când este dopat cu atomi străini, se poate obține și o versiune conducătoare electric de diamant obținut prin procedura CVD.

Ca aplicații ale peliculelor de diamant obținut prin procedura CVD se menționează [49]:

- protecție la **uzură** - de exemplu pentru scule de prelucrare prin aschiere;
- protecție **anticorozivă** împotriva tuturor substanțelor chimice;
- **reducerea frecării** coroborate cu un grad înalt de protecție la uzură - de exemplu, pentru etanșări și ansambluri de piese componente asociate aflate în contact de frecțiune;
- electrozi de acoperire pentru procesele electrochimice - de exemplu, pentru curățarea apei uzate;
- dispozitive iradiante de împrăștiere a căldurii pentru electronica de mare putere;
- ferestre pentru radiații penetrante - de exemplu, pentru aplicațiile cu raze X [50, 52];
- componente acustice - de exemplu, tweetere;
- aplicații decorative - de exemplu, bijuterii, ceasuri de mână.

Peliculele grafit sunt **utilizate în special pentru aplicații tribologice** – reducerea frecării între piesele aflate în contact de frecțiune. Ca strat de acoperire reprezintă un sistem dur de protecție împotriva uzurii realizând o funcție suplimentară de lubrifiere „uscată”. Un alt domeniu de aplicare este în electronică, unde sunt utilizate pentru realizarea de trasee conductive pe plăcile de circuite precum și ca pelicule rezistive.

Alt domeniu de utilizare include obținerea de acoperiri ale probelor pentru microscopia electronică de scanare SEM, realizând astfel suprafețele de probe neconductive din punct de vedere electric pentru a le permite să fie expuse în această formă de microscop.

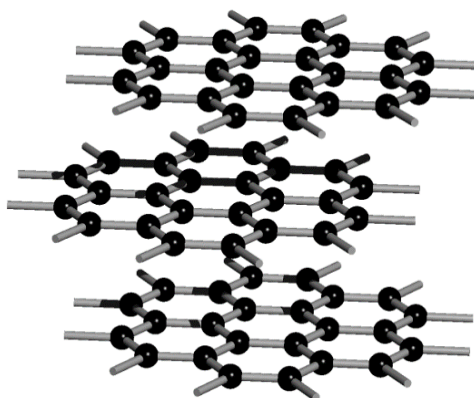


Fig. 1.13. Peliculă de grafit [51]

În cele mai multe cazuri peliculele de grafit se obțin prin procedura de PVD, dar sunt și cazuri în care sunt obținute prin procedura CVD. Colectivul de cercetare condus de prof. univ.,

dr. hab., Topală Pavel care coordonează activitatea Laboratorului Științific de Micro- și Nanotehnologii, din cadrul Universitatii de Stat „Alecă Russo” din Bați, fiind ca parte componentă a Centrului Științifico-Educațional Interuniversitar „UTM-USARB NANOTEHNOLOGII DE REZONANȚĂ” are preocupări științifice în domeniul tratamentelor superficiale în special prin metoda PVD. S-au realizat acoperiri cu diverse metale și în ultima vreme are preocupări în depunerea peliculelor de grafit [51, 52, 53].

1.4. Concluzii la capitolul I

În urma consultării unui volum mare de referințe bibliografice s-au identificat următoarele:

- metodele de tratament de suprafață sunt de două tipuri – metode **fizice** de depunere și metode **chimice** de depunere;
- depunerile de material sub formă de pelicule subțiri, fie că se efectuează prin metode fizice sau prin metode chimice, au loc din starea de vapori. Datorită acestui fapt este necesar ca această procedură să se efectueze la temperaturi ridicate și în condiții de lucru deosebite;
- ca metode fizice de tratament de suprafață s-au identificat următoarele categorii principale: depuneri prin arc catodic, depunerea fizică din stare de vapori cu fascicul de electroni, depunerea evaporativă, depunerea prin fascicul de laser pulsant și depunerea prin pulverizare;
- metodele de depunere prin procedee chimice se pot efectua la presiune atmosferică, la presiune scăzută (mai mică decât presiunea atmosferică) și în vid înaintat;
- literatura științifică menționează și o serie de surse bibliografice referitoare la obținerea peliculelor de carbon prin procedee de depunere în strat subțire. Astfel prin procedee exclusiv chimice se pot obține pelicule de carbon polimeric, pelicule de carbon amorf sau chiar pelicule de carbon cristalin (diamant);
- în **literatura de specialitate** este mai puțin reliefată obținerea peliculelor de grafit necesare cu proprietăți antipriză.

2. MATERIALE ȘI METODICA REALIZĂRII CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE

În lucrările de cercetare ale prezentei teze de doctorat este utilizată metoda descărcărilor electrice în impuls (DEI), în regim de subexcitare, cu utilizarea „electrozilor-scule” din grafit pirolitic. După cum este menționat într-un șir de lucrări științifice [53-56] electrodul din grafit fiind un nemetal, poate fi utilizat în circuitul de descărcare cu diferite polarități – polaritatea anod, catod și regim combinat. La utilizarea „electrodului-sculă” din grafit cu **polaritatea anod** la suprafața piesei au loc tratamente termice cu difuzie a grafitului în stratul superficial ceea ce conduce la mărirea microdurității de circa 5 ori față de metalul de bază [54]. În cazul folosirii „electrodului-sculă” **combinat** [53] microduritatea s-a majorat de 2-3 ori față de materialul de bază, însă pe suprafața piesei se obține și o peliculă de grafit de dimensiuni micrometrice, grosimea căreia depinzând de regimurile de prelucrare.

La utilizarea **regimului catod** de prelucrare se poate obține mărirea microdurității stratului superficial de circa 10 ori față de cel de bază [54]. Depunerea peliculelor din grafit a fost aplicată în industrie și anume la tratarea termică a plonjoarelor formelor de turnare a sticlei [57, 58]. Rezultatele sunt prezentate în lucrarea [58] și reflectă mărirea durabilității pieselor prelucrate prin descărcări electrice în impuls în comparație cu cele neprelucrate. **Reieșind din rezultatele acestei lucrări** am presupus faptul că *un fenomen care ar duce la mărirea durabilității plonjoarelor este și fenomenul de aderență a suprafeței acoperite cu grafit de masa sticloasă*. Anterior [57, 58] a fost demonstrat că, grosimea peliculelor din grafit formate cu aplicarea descărcărilor electrice în impuls **nu depășesc 7μm**.

Teza de doctorat are ca scop elaborarea tehnologiei de formare a filmelor de grafit prin cercetarea experimentală a modificării aderențelor superficiale între suprafețele metalice și nemetalice prin intermediul peliculelor de grafit depuse prin procedeul descărcărilor electrice în impuls (DEI).

2.1. Obținerea epruvetelor experimentale

Pentru această operațiune tehnologică s-au utilizat o serie de epruvete metalice confecționate dintr-un format de tablă deambutisare (tip A3 – pentruambutisare adâncă) obținut prin laminare la scara industrială, **materialul OL 37** și un **adeziv poliuretanic** – concepție științifică a doctorandului, cu o foarte bună compatibilitate, ceea ce determină o bună aderență la suporturi metalice.

Probele pentru tratamentul superficial cu grafit s-au obținut din formate mari de tablă obținute prin laminare la scară industrială.



Fig. 2.1. Format de tablă de ambutisare 800x600x2

Formatele inițiale au avut dimensiunea 2500x1200x2mm. Pentru a se putea lucra ușor din aceste formate industriale s-au debitat cu flacăra oxiacetilenică formate mai mici de dimensiuni 800x600x2 mm (fig. 2.1, 2.2).

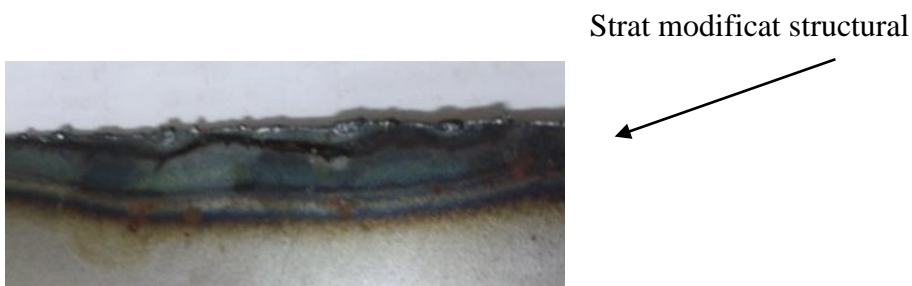


Fig. 2.2. Modificarea structurii metalice în zona debitării cu flacăra oxiacetilenică

În urmă debitării pe linia de tăiere (de cca 40-50 mm) de-o parte și de alta a acesteia au apărut modificări ale structurii metalice ca urmare a influenței temperaturii ridicate – de cca 3000 °C (fig. 2.2). Din acest format de tablă s-au confecționat mai multe tipuri de epruvete. Confecționarea epruvetelor s-a efectuat prin debitare mecanică cu ajutorul unei ghilotine. S-a optat pentru acest procedeu deoarece nu presupune încălzirea materialului în urma procedurii de debitare pentru a nu se induce schimbări în structura cristalină a materialului. S-au confecționat epruvete de dimensiuni 26x100x2 mm (fig. 2.3).



Fig. 2.3. Epruvete experimentale 100x26x2mm

Suprafața metalică este de culoare alb-argintie neoxidată cu o rugozitate care rezultă din procesul tehnologic de laminare. Asupra ariei epruvetelor nu s-a intervenit în vederea modificării rugozității (lustruire) sau a îndepărtării stratului superficial de oxid. Epruvetele astfel obținute au fost supuse procedurii de grafitizare.

Cercetările experimentale privind depunerile de grafit au fost efectuate în condiții normale în mediu de aer, **în regim de subexcitare a descărcărilor electrice în impuls**. În scopul realizării experiențelor a fost utilizată sursa de alimentare care posedă următorii parametri: energia degajată în interstițiu $W_s = (0 - 4,8) J$; energia acumulată pe bateria de condensatoare $W_c = (0 - 12) J$; tensiunea de încărcare a bateriei de condensatoare $U_c = (0 - 250) V$, capacitatea $C = (100 - 600) \mu F$ cu pasul de $100 \mu F$, interstițiu $S = (0,05 - 2,5) mm$; frecvența descărcărilor electrice $f = (0 - 50) Hz$, durata impulsului $\tau = (0 - 250) \mu s$. Datorită acestor parametri pe care îi posedă sursa de alimentare s-a putut asigura funcționarea DEI în regimul petelor electrodice „calde” (cu topirea suprafețelor supuse prelucrării) și regimul petelor electrodice „reci” (fără topirea suprafețelor supuse prelucrării, deși la nivelul nanometrilor acestea au loc).

2.2. Instalația experimentală de generare și aplicare a DEI

Aceste cercetări experimentale de acoperire cu peliculă de grafit a plăcilor metalice utilizând catod de grafit pirolitic prin procedeul descărcărilor electrice în impuls s-au efectuat utilizând instalația din dotarea Laboratorului de Aparatură Specială și Tehnologii Neconvenționale al Universității de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova.

Generatorul de impulsuri pentru formarea peliculelor de grafit pe suprafețele metalice ale pieselor cu aplicarea descărcărilor electrice în impuls, elaborat anterior lucrărilor de cercetare aferente tezei de doctorat cuprinde următoarele blocuri electrice: *generatorul de impulsuri de putere*, *blocul de amorsare* (destinat pentru inițierea descărcărilor electrice) și *blocul de comandă*, rolul căruia este de a sincroniza impulsurile de putere și amorsare s-a ajuns la concluzie că, pentru aplicarea peliculelor de grafit pe suprafețele pieselor conductoare, pot fi utilizate cu succes generatoare de tipul RC cu amorsarea paralelă [165].

În fig. 2.4 este prezentată schema electrică a generatorului menit pentru modificarea compoziției chimice a suprafețelor pieselor conductoare de electricitate sub acțiunea descărcărilor electrice în impuls [165].

Generatorul de impulsuri de putere este compus din autotransformatorul (T1), transformatorul de putere (T2), redresorul (D1-4), rezistența de balast (R1), bateria de condensatoare (C1- C6), întrerupătoarele (k1-k6), blocul de diode (D5), tiristorul (D7). Blocul de

amorsare conține următoarele elemente: transformatorul (T4), redresorul (D9-12), condensatorul (C7), tiristorul (D8), transformatorul de tensiune înaltă (T3).

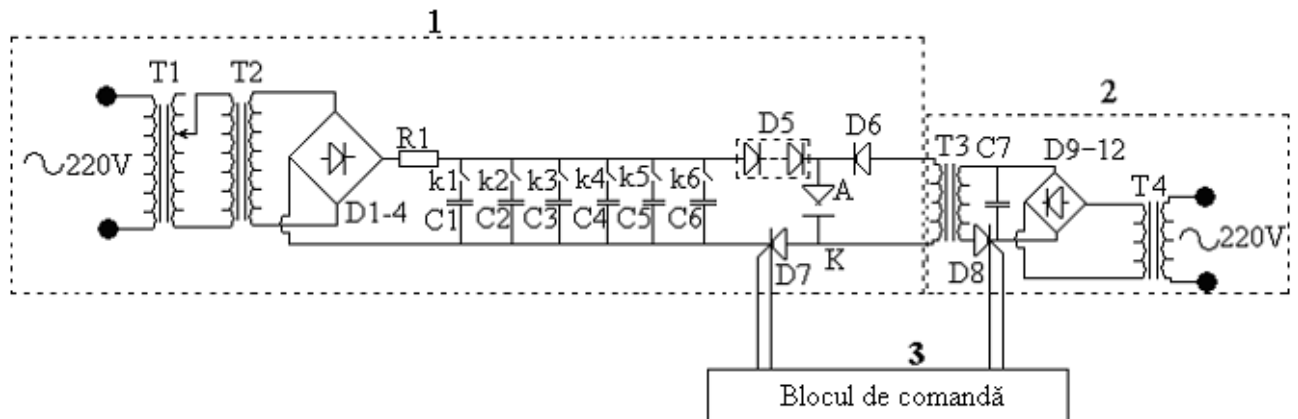


Fig. 2.4. Schema electrică a generatorului de impulsuri destinat formării peliculelor de grafit [169]: 1 – generatorul de impulsuri de putere; 2 – blocul de amorsare; 3 – blocul de comandă

Blocul de comandă permite de a efectua nu numai sincronizarea impulsurilor, dar și modificarea frecvenței de lucru a generatorului. Principiul de funcționare a generatorului, schema electrică a căruia este prezentată în **fig. 2.4**, se bazează pe acumularea unei cantități de energie electrică pe bateria de condensatoare și descărcarea ei într-un impuls de durată scurtă ($\tau = 50-220 \mu s$). De la o sursă de curent conținuu, care este formată din autotransformatorul **T1**, transformatorul de putere **T2** și redresorul **D1-4** sunt alimentate, prin impedența de încărcare **R1**, capacitățile **C1-C6**. Autotransformatorul **T1** permite reglarea fină a tensiunii de lucru și alimentează generatorul de impulsuri. Blocul de diode **D5** este destinat pentru protejarea generatorului de pătrunderea tensiunii înalte în acesta. Rezistența **R1** are funcția de limitare a curentului de încărcare, ceea ce împiedică transformarea descărcării electrice în impuls în descărcarea prin arc electric. În procesul de funcționare a instalației are loc încărcarea simultană a bateriei de condensatoare **C1-C6** și condensatorului **C7**. Blocul de comandă emite un semnal care provoacă deschiderea tiristorului **D8**. Datorită acestui fapt, condensatorul **C7** se descarcă prin bobina primară a transformatorului de tensiune înaltă **T3** și prin ea începe să circule curentul electric. Acest curent electric provoacă apariția tensiunii înalte (de străpungere) la bornele bobinei secundare, care se unesc respectiv cu anodul și catodul instalației. Datorită tensiunii înalte, are loc străpungerea interstițiului și formarea canalului de conductibilitate. Concomitent, blocul de comandă emite un alt semnal, care provoacă deschiderea tiristorului **D7** și descărcarea bateriei de condensatoare **C1-C6**, cu formarea impulsului de bază. În continuare acest proces se

repetă din nou. Durata dintre momentele de deschidere a tiristorului **D7** și tiristorului **D8** este foarte mică și poate fi reglată în limite largi, datorită blocului de comandă. În calitate de bloc de comandă poate fi folosit generatorul de impulsuri standard **Γ5-60**, care permite atât modificarea frecvenței de lucru, cât și sincronizarea **impulsurilor de putere** și de **amorsare**.

Procesul de cercetare are următorul principiu: între doi electrozi – **un catod din grafit** și un **anod constituit din epruveta metalică** se aplică microdescărcări electrice. Microarcul electric care se produce pentru o perioadă de timp de foarte scurtă durată – de ordinul microsecundelor – are o temperatură foarte ridicată de cca 10^4 °C. La această temperatură grafitul erodează (sub formă de atomi de carbon separați, sau compuși chimici de tipul CO și CO₂ care în continuare se descompun în carbon și oxigen, primul fiind ionizat se depune pe suprafața metalică sub formă de peliculă, iar oxigenul în plasmă. Aflându-se într-un câmp electric, particulele de grafit aflat în stare de vapori sunt transportate către electrodul de semn contrar (anod) constituit din epruveta metalică. Astfel pe suprafața metalică a anodului se depune un strat de grafit de ordinul micrometrilor.

Electrozii - sunt baghete de grafit de grosime \varnothing 3 mm și lungime de cca $l = 50$ mm (fig. 2.5).



Fig. 2.5. Vedrea generală a electrozilor din grafit

Dispozitivul de prindere a epruvetelor este un dispozitiv de tip menhină. Este izolat electric în raport cu dispozitivul de prindere al electrodului de grafit. Dispozitivul de prindere a epruvetei are posibilitatea deplasării pe orizontală „stânga –dreapta” astfel încât să se poată efectua descărcări electrice în zone diferite ale suprafeței active a epruvetei și este prezentat în fig. 2.6.

Dispozitivul de prindere a electrodului de grafit este un dispozitiv tip mandrină cu trei bacuri cu strângere prin rotație. În acesta se prinde electrodul de grafit poziționat perpendicular pe suprafața epruvetei. Dispozitivul de prindere are posibilitatea reglării pe verticală – astfel încât electrodul de grafit să se poată apropia și îndepărta de suprafața metalică a epruvetei (fig. 2.7).

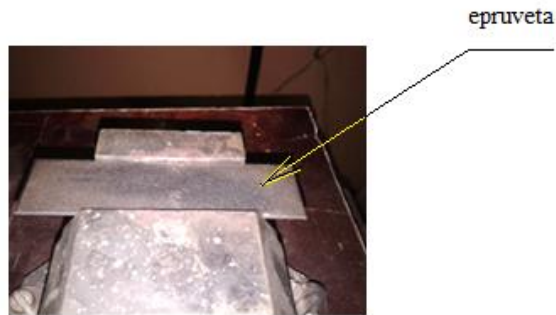


Fig. 2.6. Dispozitiv de prindere a epruvetei

În dispozitivul de prindere a epruvetei se prinde epruveta cu dimensiuni 100x26x2 mm astfel încât suprafața sa să fie perfect orizontală pentru a nu genera diferența de distanță între electrodul de grafit și suprafața epruvetei în timpul efectuării tratamentului.

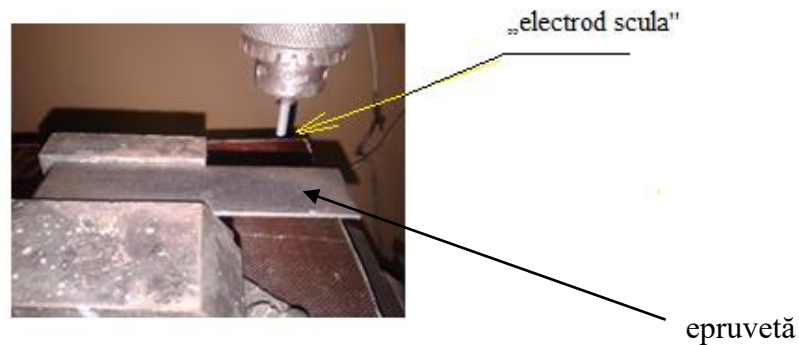


Fig. 2.7. Dispozitivul de prindere a electrocului-sculă

În dispozitivul de prindere a electrocului se prinde electrodul de grafit astfel încât acesta să fie perfect perpendicular pe suprafața epruvetei. Se reglează interstițiul dintre electrodul și suprafața epruvetei la valoarea de 1,5 mm. Această distanță trebuie să rămână constantă pe tot parcursul determinării prin păstrarea reglajului dispozitivului de prindere (fig. 2.7).

Alegerea formei și materialului electrocului - în procesul prelucrării prin DEI, fie prelucrare dimensională sau formarea straturilor de depunere, are loc prelevarea anumitei cantități de material de pe suprafața „electrocului-sculă”. Datorită acestui fapt „electrocului-sculă” își schimbă dimensiunile sale ceea ce duce la modificarea condițiilor de prelucrare. Reșind din aceste considerente pentru sporirea preciziei de prelucrare, în prealabil este necesar de ales corect materialul „electrocului-sculă” și de selectat un regim energetic la care uzura acestuia să fie liniară. Astfel, se impune alegerea materialului „electrocului-sculă” din grafit reșind din motivul, că se dorește obținerea peliculelor de grafit pe suprafețele prelucrate. Pentru viteze mici de prelucrare, s-a determinat forma optimală a electrocului-sculă din grafit care este

în formă de bară cilindrică cu \varnothing 3-6 mm (fig. 2.5, a, b). Schema prezentată în fig. 2.8, a, b, presupune utilizarea unui electrod executat din grafit și ascuțit conic la capătul activ sub un unghi de $88...90^\circ$. În acest caz „electrodului-sculă” i se vor transmite mișcări de avans după toate cele trei direcții ale spațiului: x, y și z.

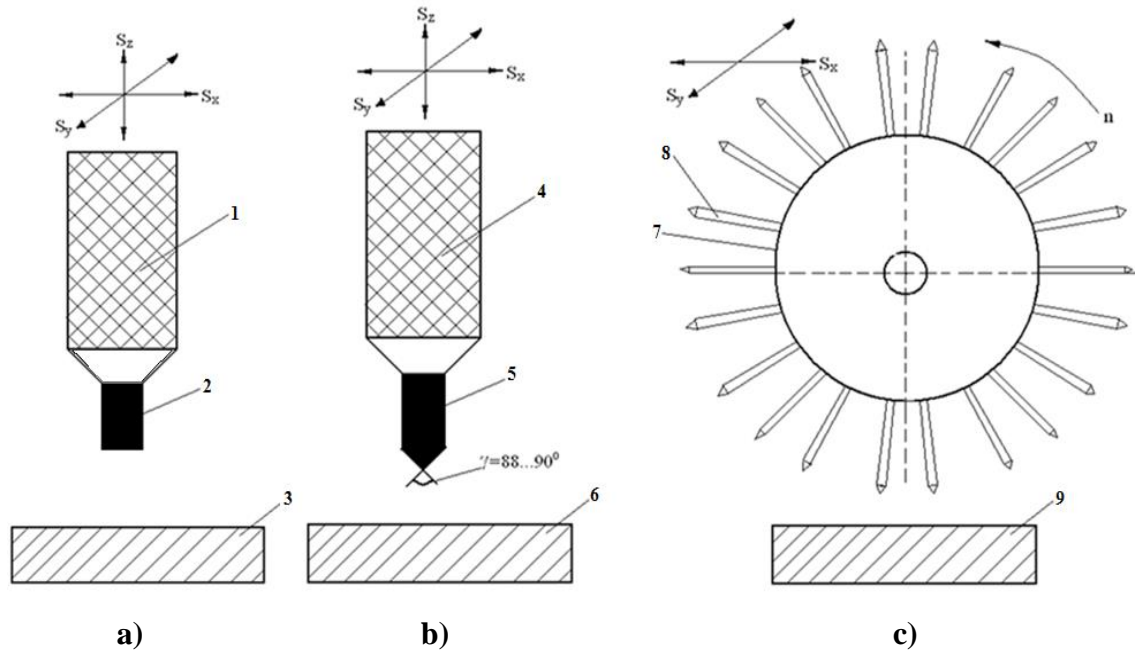


Fig. 2. 8. Scheme de prelucrare la modificarea micro geometriei suprafețelor [102]:
a) prelucrarea suprafeței plane (3) cu „electrod-bară” (2) fixat în mandrină (1) și deplasat după cele trei direcții ale spațiului x, y și z; b) prelucrarea suprafeței plane (6) cu „electrod-bară” din grafit și ascuțit conic la capătul activ sub un unghi de $88...90^\circ$ (5) fixat în mandrină (4), și deplasat după cele trei direcții ale spațiului x, y și z); c) prelucrarea suprafeței plane cu aplicarea „electrodului-sculă” rotitor (7) în corpul căruia sunt fixate barele (8) a căror capete active sunt ascuțite și orientate spre suprafața de prelucrare a piesei (9)

Utilizarea primului procedeu – „electrod-bară” fixă - este irațională din motivul uzării prin eroziune electrică a „electrodului-sculă”, modificării micro-geometriei lui și încălcării regimului tehnologic de prelucrare (sporește mărimea interstițiului, crește mărimea căderii de tensiune pe el, intensitatea curentului în impulsul de descărcare se micșorează). Cele expuse mai sus impun schimbarea frecventă a electrodului, iar ca rezultat - se complică procesul de prelucrare și scade productivitatea. Studiind literatura de specialitate și particularitățile constructive ale diferitor tipuri de „electrozi-scule” a fost propusă și realizată următoarea schemă de prelucrare a cărei construcție este prezentată în fig. 2.8, c. Analizând cel de-al doilea procedeu de prelucrare – „electrod rotitor” - putem observa, că în acest caz fiecare electrod elementar

participă ciclic la prelucrarea suprafeței (o singură dată la o cantitate de n descărcări electrice). Dacă admitem că prelucrarea se execută cu frecvența de 20 Hz, atunci rezultă că fiecare dintre ei participă la prelucrare o singură dată în decurs de 1 secundă. La prima constatare s-ar părea că „electrodul-sculă” ar trebui să se încălzească foarte repede, iar dacă se ține cont de faptul că durata unui impuls este de numai 20 μ s, atunci **se poate ușor stabili pe baza raportului de timpi** că, durata de răcire a acestuia în raport cu cea de funcționare este relativ mare, cu atât mai mult că **dimensiunile zonei de încălzire nu depășesc limitele de 100 μ m**. Astfel pentru realizarea în practică a procesului de obținere a peliculelor de grafit pe suprafețele prelucrate (pentru energii foarte mari) este **necesară utilizarea unui „electrod-sculă”** ce ar satisface prescripțiile tehnologiei descrise.

2.3. Stabilirea condițiilor tehnologice ale procedurii de aplicare a peliculelor de grafit prin descărcări electrice în impuls

Depunerea peliculelor de grafit pe suprafețele metalice s-a efectuat prin descărcări electrice în impuls, utilizând o *suprafață țintă* – din **OL 37** (fig. 2.3) pe care se aplică pelicula de grafit, un *electrod de grafit* (fig. 2.5) din care sub influența arcului electric realizat la un moment dat se desprinde o microcantitate de grafit sub formă de vapori (în condițiile arcului electric pentru timpi de ordinul milisecundelor se realizează temperaturi de peste 6000 °K care vaporizează grafitul) care se depune pe suprafața țintă și un dispozitiv electronic care asigură condițiile tehnologice necesare acestui proces .

Astfel dispozitivul electronic (fig. 2.4) asigură următorii parametri tehnologici măsurabili și reglabili totodată:

- tensiunea de lucru – de încărcare a bateriei de condensatoare (reglabilă în intervalul 0 – 500 V);
- capacitatea bateriei de condensatoare de descărcare (reglabilă în intervalul 0 – 600 μ F);
- distanța electrodului de depunere – suprafața țintă -interstițiul - (reglabilă în intervalul 0 – 10 mm);
- numărul de descărcări efectuate într-un punct al suprafeței țintă reglabil (0 – n).

Pentru a se stabili condițiile tehnologice optime și a se stabili o tehnologie de tratament a suprafețelor metalice prin depunerea peliculelor de grafit sub descărcări electrice în impuls, s-au studiat acești parametri prin efectuarea unui număr ridicat de probe. Pentru a se identifica influența specifică pe care fiecare parametru o are asupra calității peliculei de grafit s-a procedat la menținerea constantă a celorlalți parametri tehnologici și modificarea într-un interval bine stabilit a parametrului căruia i se stabilește influența tehnologică.

Stabilirea numărului de descărcări electrice într-un punct necesar aplicării peliculei de grafit. Pentru a se stabili calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări electrice. S-au efectuat un număr de probe începând cu 2 descărcări și terminând cu 16 descărcări. Într-un punct s-a efectuat o descărcare electrică în impuls. Apoi s-a inspectat vizual pata de grafit realizată în urma descărcării electrice. S-a mutat apoi electrodul de grafit într-o altă zonă a suprafeței țintă unde s-au aplicat 2 descărcări. S-a inspectat apoi acest loc în vederea evaluării vizuale a calității peliculei de grafit realizate. Ulterior s-au efectuat un număr de cca 20 de astfel de încercări cu un număr progresiv de descărcări pentru fiecare punct în parte. Rezultatele acestui set de experimente sunt prezentate în fig. A2.1-1 – A2.1-10).

Din acest set de experimente se identifică următoarele observații:

– **pentru un număr de 2-6 descărcări** efectuate într-un punct (păstrându-se constantă tensiunea de încărcare a bateriei de condensatoare 200 V, capacitatea condensatoarelor de descărcare 500 μ F și interstițiul dintre electrod și suprafața țintă de 1,5 mm) se obțin **pelicule de o calitate slabă**, dispuse difuz - pata de grafit *nu are consistența necesară și nici omogenitate*. De asemenea pata de grafit depusă pe suprafața țintă nu are o geometrie regulată și prezintă aureole de carbon de culoare mai închisă – grafitul având culoarea gri - ceea ce denotă o slabă aderență a peliculei pe suprafața metalică țintă (fig. A.2.1-3 – A.2.1-5);

– **pentru un număr de 8-10 descărcări** efectuate într- un singur punct (păstrându-se constantă tensiunea de încărcare a bateriei de condensatoare 200 V, capacitatea condensatoarelor de descărcare 500 μ F și distanța dintre electrod și suprafața țintă de 1,5 mm) se obțin pelicule de o *bună calitate*. Pata de grafit are o geometrie circulară destul de regulată (mai ales în cazul a 10 descărcări (fig. A.2.1-6-A.2.1-7). Pata de grafit nu prezintă aureola de carbon – depunere de culoare neagră) decât într-o mică măsură și mai ales la periferia acesteia. Majoritatea suprafeței petei – în special la pata determinată în urma a 10 descărcări este de *culoare gri*, ceea ce denotă o *calitate bună* a grafitului depus, are o geometrie aproape circulară, ceea ce determină o ușoară poziționare ulterioară a electrodului de depunere în situația în care se dorește o depunere pe o suprafață mai mare, pata de grafit are o aderență ridicată -verificată prin aplicarea unei forțe ușoare de abraziune cu un material textil aspru - la suprafața metalică țintă (fig. A.2.1-7);

– **-pentru un număr mai mare de 12 descărcări** (fig. A.2.1-8 – A.2.1-10) se constată că geometria petei de grafit este *din ce în ce mai regulată* – în special pentru *14 descărcări*, calitatea peliculei de grafit dată de culoarea gri *este bună*, petele de descărcări prezintă puține aureole de carbon ceea ce denotă lipsa carbonului neaderent în compoziția peliculei. **Însă în același timp, se constată și topiri punctiforme ale suprafeței metalice țintă.** Aceste puncte în care apar topituri de material în interiorul conturului petei de descărcare, încep să apară după 12

descărcări și își măresc suprafața direct proporțional cu numărul de descărcări efectuate în acel punct (12 – 16 descărcări). Deși calitatea peliculei de grafit este bună, apariția punctelor de topire a materialului suprafeței țintă este **inacceptabilă, deoarece conduce la degradarea materialului** din care este alcătuită suprafața țintă supusă tratamentului de depunere a peliculelor de grafit prin descărcări electrice în impuls.

Stabilirea capacității condensatorului de descărcări electrice necesare aplicării unei pelicule de grafit. Identificarea valorii optime de capacitate a condensatorului de descărcare s-a efectuat prin metoda încercărilor succesive. Astfel păstrând constant numărul optim de descărcări stabilit anterior (10) s-au aplicat descărcări electrice în impuls asupra suprafeței țintă utilizând condensatoare cu capacitatea de 400, 500 și 600 μF . Seturile de determinări s-au efectuat la distanțe dintre electrodul de grafit și suprafața metalică țintă – interstițiu - de 1 mm și 1,5 mm.

Stabilirea capacității condensatorului de descărcări electrice în impuls necesare aplicării unei pelicule de grafit în cazul interstițiului între catodul de grafit și anodul metalic țintă de 1,5 mm. Modul de lucru a fost următorul: într- un punct s-au efectuat 10 descărcări electrice în impuls – număr stabilit la aliniatul anterior, în condițiile în care s-au păstrat constantă tensiunea de încărcare a bateriei de condensatoare – exprimată în V și distanța – exprimată în mm – dintre electrodul de depunere și suprafața țintă. Primul set de descărcări s-a efectuat utilizând un condensator cu capacitatea de 400 μF . După acest nou set de determinări s-a modificat capacitatea condensatorului de descărcări aducând-o la valoarea de 500 apoi 600 μF . Cu această nouă valoare a capacității condensatorului de descărcări electrice în impuls s-au efectuat o nouă serie de descărcări electrice în impuls pe suprafața țintă, apoi s-a inspectat vizual pata de grafit obținută în urma descărcărilor electrice A2.2.1-1 – A2.2.1-3.

Din acest set de determinări s-au stabilit următoarele concluzii:

– **pentru capacitate de 400 μF** se obțin pete de grafit de *calitate destul de slabă*. Forma acestora este neregulată, suprafața de culoare gri raportată la suprafața totală a petei de grafit este redusă ceea ce denotă că în urma aplicării descărcărilor electrice în impuls la o capacitate de 400 μF se obține o cantitate redusă de grafit și o cantitate mai ridicată de carbon (fig. A2.2.1-1);

– **pentru o capacitate de 500 μF** se constată o *îmbunătățire a calității* peliculei petei de descărcare. De asemenea se constată și o *îmbunătățire a formei* petei. Aureola de carbon care înconjoară pata de grafit a scăzut ca amploare, iar procentul de suprafață de culoare gri caracteristică depunerii de grafit a crescut (fig. A2.2.1-2);

– **pentru o capacitate de 600 μF** se constată o *îmbunătățire a calității* peliculei petei de descărcare. Forma devine și mai regulată, aproape circulară, iar culoarea petei devine gri în

totalitate. Excepție sunt mici porțiuni periferice (porțiunile de culoare neagră), unde se mai găsesc mici cantități de carbon (fig. A2.2.1-3).

În urma acestor determinări efectuate într-un număr asigurător pentru a determina capacitatea optimă a condensatorului de descărcare se constată că există o dependență direct proporțională între capacitatea condensatorului ca parametru de lucru și calitatea peliculei de grafit depusă pe suprafața țintă în urma descărcărilor electrice în impuls.

Stabilirea capacității condensatorului de descărcări electrice în impuls necesare aplicării unei pelicule de grafit având interstițiul de 1 mm. S-au repetat experimentele prezentate până acum efectuându-se descărcările electrice în impuls având o distanță între electrodul de grafit și suprafața metalică țintă de 1 mm. Consecutivitatea a fost următoarea: într-un punct s-au efectuat 10 descărcări electrice în impuls – număr stabilit în condițiile în care s-au păstrat constantă tensiunea de lucru – exprimată în V și distanța – exprimată în mm – dintre electrodul de depunere și suprafața țintă. Primul set de descărcări s-a efectuat utilizând un condensator cu capacitatea de 400 μF . După acest nou set de determinări s-a modificat din nou capacitatea condensatorului de descărcări ducând-o la valoarea de 500 apoi 600 μF . Cu aceasta nouă valoare a capacității condensatorului de descărcări electrice în impuls s-au efectuat o nouă serie de descărcări electrice în impuls pe suprafața țintă. Apoi s-a inspectat vizual pata de grafit obținută în urma descărcărilor electrice fig. A2.2.2-1 – A2.2.2-3.

Din acest set de determinări s-au stabilit următoarele concluzii:

– **pentru capacitatea de 400 μF** se obțin pete de grafit de calitate bună. Forma acestora este regulată, suprafața de culoare gri raportată la suprafața totală a petei de grafit este mare ceea ce denotă că în urma aplicării descărcărilor electrice în impuls la o capacitate de 400 μF se obține o cantitate ridicată de grafit și o cantitate mai redusă de carbon. Poziționarea carbonului este la periferia petei. Forma petei de grafit este foarte regulată – aproape circulară. Totuși pe centrul petei de grafit apar porțiuni de material topit ca urmare a arcului electric ce se formează (fig. A.2.2.2-1);

– **pentru capacitatea de 500 μF** se constata o îmbunătățire a calității peliculei petei de descărcare. Forma acestora este regulată, suprafața de culoare gri raportată la suprafața totală a petei de grafit este mare ceea ce denotă ca în urma aplicării descărcărilor electrice în impuls la o capacitate de 500 μF se obține o cantitate ridicată de grafit și o cantitate mai redusă de carbon. Poziționarea carbonului este la periferia petei. Forma petei de grafit este foarte regulată – aproape circulară. Pe centrul petei de grafit apar porțiuni de material topit. Suprafața acestor zone topite este mai mare, iar gradul de topire a acestora este mai accentuat (fig. A.2.2.2-2);

– **pentru capacitatea de 600 μ F** se constată o îmbunătățire și mai substanțială a calității peliculei petei de descărcare. Forma devine circulară, iar culoarea petei devine gri în totalitate. Excepție sunt mici porțiuni periferice unde se mai găsesc mici cantități de carbon. Pe zona centrală a petei apar zone de topire a materialului metalic al suprafeței țintă. Aceste zone de topire sunt mai mari ca dimensiune și mai accentuate decât în cazurile precedente (fig. A.2.2.2-3).

Studiu comparativ efectuat între determinările conduse la interstițiul de 1 mm și 1,5 mm. Pentru identificarea influenței capacității condensatorului de descărcare asupra calității peliculei de grafit s-au studiat în paralel determinările efectuate la aceeași tensiune de încărcare a bateriei de condensatoare și capacitate dar la interstiții diferite.

Din imaginile prezentate la (fig. A2.3-1 – A2.3-3) se pot trage următoarele concluzii:

-capacitatea condensatorului de descărcare influențează direct proporțional calitatea peliculei de grafit. O dată cu creșterea capacității bateriei de condensatoare – de la 400 la 600 μ F crește calitatea peliculei de grafit, (porțiunea gri a petei) scade proporția de carbon (zona neagră a petei) care în cazul capacității de 600 μ F mai apare doar periferic. În același timp capacitatea condensatorului de descărcare nu influențează sau influențează foarte puțin forma, geometria petei de grafit depusă pe suprafața metalică țintă în urma descărcării electrice în impuls (fig. A2.3-1 – A2.3-3);

- distanța dintre electrodul de grafit și suprafața țintă – interstițiul - influențează puternic calitatea și forma petei de grafit. Astfel chiar și la capacități mici ale condensatorului se obțin pete de formă regulată – aproape circulare, iar calitatea peliculei de grafit (zona gri a petei) este de bună calitate. Calitatea peliculei și forma petei de grafit cresc odată cu creșterea capacității condensatorului de descărcare. În același timp însă se constată că, la această distanță – 1 mm, între electrod și suprafața metalică țintă, chiar și la capacitate de 400 μ F, apar zone de topire a materialului metalic al suprafeței metalice țintă. Suprafața și intensitatea porțiunilor de topire se modifică direct proporțional cu creșterea capacității condensatorului de descărcare. Acest lucru nu este acceptabil chiar dacă celelalte caracteristici ale depunerii de grafit sunt corespunzătoare. Aplicarea peliculelor de grafit nu trebuie să conducă în nici un caz la apariția de zone de material topit. Se concluzionează astfel că în nici un caz aplicarea peliculelor de grafit nu trebuie efectuată la distanțe mai mici de 1,5 mm între electrodul de grafit și suprafața metalică țintă. Din acest set de determinări se concluzionează că parametrii optimi sunt: distanța între electrod și suprafața țintă de 1,5 mm și capacitatea condensatorului 600 μ F (fig. A2.2.1-3);

Stabilirea mărimii optime a interstițiului. Pentru a se stabili interstițiul optim obținerii unor pelicule de grafit de bună calitate pe suprafața metalică țintă s-au efectuat o serie de

încercări la distanțe de 1 mm și 1,5 mm folosind tensiuni de încărcare a bateriei de condensatoare de 200 respectiv 250 V și capacitate de 400-600 μF ;

Determinări efectuate la interstițiu de 1 mm. Modul de lucru a fost următorul: într-un punct s-a efectuat o serie de 10 descărcări electrice în impuls păstrându-se interstițiul între electrodul de grafit și suprafața metalică țintă de 1 mm. Determinările s-au efectuat cu tensiuni de încărcare de 200 și 250 V și capacitate de 400 – 600 μF .

Din imaginile prezentate în fig. (A2.4.1-1 – A2.4.1-4) se pot face următoarele observații:

– în toate situațiile apar zone de topire ale materialului țintă chiar și la parametri mai puțin energici (tensiunea de 200 V și capacitatea de 400 μF fig. (A2.4.1-1);

– odată cu creșterea tensiunii de încărcare – de la 200 la 250 V se produce o accentuare a fenomenului de topire în zona centrală a petei de grafit (fig. A2.4.1-2, fig. A2.4.1-4);

– odată cu creșterea capacității condensatorului de descărcare – de la 400 la 600 μF se produce o accentuare a fenomenului de topire în zona centrală petei de grafit (fig. A2.4.1-2, fig. A2.4.1-4);

– petele de grafit au o formă regulată – circulară – iar calitatea peliculei de grafit este bună;

– pe zona periferică a petei de grafit apare o porțiune redusă de carbon.

Din aceste observații se pot trage următoarele concluzii:

– în toate situațiile – în cazul interstițiului de 1 mm între electrodul de grafit și suprafața metalică țintă – apar zone de topire în centrul petei de grafit;

– cu toate că de la această distanță se obțin pete de grafit cu suprafețe regulate și pelicule de grafit omogene (fără zone de carbon de culoare neagră), din cauza apariției zonelor de topire a materialului suprafeței țintă, interstițiul de 1 mm între electrodul de grafit și suprafața metalică țintă este *considerat prea redus* pentru continuarea determinărilor în vederea obținerii peliculelor de grafit;

– interstițiul dintre electrodul de grafit și suprafața țintă influențează în mod direct forma și omogenitatea petei de grafit depusă prin procedeul descărcărilor electrice în impuls.

Determinări efectuate de la interstițiu de 1,5 mm. Din imaginile prezentate în fig. A2.4.2-1 – A2.4.2-4, se pot efectua următoarele observații:

– în nici o situație nu apar zone de topire ale materialului țintă (fig. A2.4.2-1 – A2.4.2-4);

– odată cu creșterea tensiunii de încărcare a bateriei de condensatoare – de la 200 la 250 V se produce o îmbunătățire a calității petei de grafit – mai puțină zonă neagră (fig. A2.4.2-1 – A2.4.2-4);

– odată cu creșterea tensiunii de încărcare a bateriei de condensatoare – de la 200 la 250 V se produce o regularizare a formei petei de grafit (fig. A2.4.2-1 – A2.4.2-4);

– odată cu creșterea capacității condensatorului de descărcare – de la 400 la 600 μF se produce o îmbunătățire a **calității petei de grafit** – mai **puțină zonă neagră** (fig. A2.4.2-1 – A2.4.2-4);

– odată cu creșterea capacității condensatorului de descărcare – de la 400 la 600 μF se produce o regularizare a formei petei de grafit (fig. A2.4.2-1 – A2.4.2-4);

– petele de grafit au o formă regulată – circulară, iar **calitatea peliculei** de grafit este bună;

– pe zona periferică a petei de grafit apare o porțiune redusă de carbon.

Din aceste observații se pot trage următoarele **concluzii**:

– în toate situațiile în cazul distanței de 1,5 mm între electrodul de grafit și suprafața metalică țintă - **nu apar zone de topire** pe pata de grafit;

– tensiunea de lucru și capacitatea condensatorului de descărcare influențează în mod direct forma și omogeneitatea petei de grafit depusă prin procedeul descărcărilor electrice în impuls.

Studiu comparativ efectuat între determinările conduse la interstițiu de 1 mm și 1,5 mm. Pentru identificarea influenței distanței dintre electrodul de grafit și suprafața metalică țintă asupra calității peliculei de grafit, s-au studiat în paralel determinările efectuate la aceeași tensiune de încărcare a bateriei de condensatoare și capacitate dar la interstiții diferite. Din acest set de determinări se concluzionează ca parametrii optimi sunt: distanța între electrod și suprafața țintă de 1,5 mm tensiunea de încărcare a bateriei de condensatoare 250 V și capacitate baterie de condensatoare 600 μF (fig. A2.5-4).

Stabilirea tensiunii de încărcare a bateriei de condensatoare la aplicarea peliculelor de grafit pe suprafețele țintă metalice prin descărcări electrice în impuls. Pentru a se stabili tensiunea optimă de încărcare a bateriei de condensatoare la obținerea unor pelicule de grafit de bună calitate pe suprafața metalică țintă s-au efectuat o serie de încercări la un interstițiu între electrodul de grafit și suprafața metalică țintă de 1,5 mm folosind tensiuni de încărcare de 200 respectiv 250 V și capacitate de 400-600 μF .

Determinări efectuate de la o tensiune de încărcare a bateriei de condensatoare de 200 V. Modul de lucru a fost următorul: într-un punct s-a efectuat o serie de 10 descărcări electrice în impuls păstrându-se distanța între electrodul de grafit și suprafața metalică țintă de **1,5 mm** (stabilită la punctele anterioare). Determinările s-au efectuat după aplicarea unei tensiuni de încărcare de 200 V și capacitate de 400 – 600 μF .

Din imaginile prezentate în fig. A2.6.1-1 – A2.6.1-3 se pot efectua vizual următoarele observații:

- în nici una din situații nu apar zone de topire ale materialului țintă (tensiune 200 V și capacitate 400 μF);

- odată cu creșterea capacității condensatorului de descărcare – de la 400 la 600 μF se produce o omogenizare a porțiunii gri a petei de grafit de pe suprafața metalică țintă (fig. A2.6.1-1 – A2.6.1-3);

- la tensiunea de 200 V petele de grafit au o formă regulată (fig. A2.6.1-1 – A2.6.1-3);

- pe zona periferică a petei de grafit apare o porțiune redusă de carbon.

Din aceste observații se pot trage următoarele concluzii:

- în toate situațiile – în cazul distanței de 1,5 mm între electrodul de grafit și suprafața metalică țintă – **nu apar zone de topire** în centrul petei de grafit;

- la tensiuni de încărcare de 200 de V nu se obțin pete de grafit de formă regulată.

Determinări efectuate de la o tensiune de încărcare a bateriei de condensatoare de 250 V. Modul de lucru a fost următorul: într-un punct s-a efectuat o serie de 10 descărcări electrice în impuls păstrându-se interstițiul între electrodul de grafit și suprafața metalică țintă de 1,5 mm (fig. A2.2-1-4). Determinările s-au efectuat cu tensiuni de 250 și capacitate de 400 – 600 μF . Din imaginile prezentate în fig. A2.6.2-1. – A2.6.2-3, se pot efectua următoarele observații:

- în nici o situație nu apar zone de topire ale materialului țintă chiar și în condițiile creșterii tensiunii de încărcare de la 200 la 250 V (fig. A2.6.2-1 – A2.6.2-3);

- odată cu creșterea tensiunii de încărcare – de la 200 la 250 V se produce o îmbunătățire a calității petei de grafit – mai puțină zonă neagră (fig. A2.6.2-1. – A2.6.2-3);

- odată cu creșterea tensiunii de încărcare – de la 200 la 250 V se produce o regularizare a formei petei de grafit – (fig. A2.6.2-1. – A2.6.2-3);

- petele de grafit au o formă regulată – circulară – iar calitatea peliculei de grafit este bună;

- pe zona periferică a petei de grafit apare o porțiune redusă de carbon.

Din aceste observații se pot trage următoarele concluzii: Tensiunea de încărcare a bateriei de condensatoare și capacitatea condensatorului de descărcare influențează în mod direct forma și omogeneitatea petei de grafit depusă prin procedeul descărcărilor electrice în impuls.

Studiu comparativ efectuat între determinările conduse la tensiuni de încărcare diferite (200-250 V). Pentru identificarea influenței tensiunii de încărcare asupra calității peliculei de grafit s-au studiat în paralel determinările efectuate la valori diferite ale tensiunii de încărcare a bateriei de condensatoare.

Din acest set de determinări se concluzionează că parametrii optimi sunt: interstițiul între electrod și suprafața țintă de 1,5 mm, tensiunea de incarcare a bateriei de condensatoare 250 V și capacitatea bateriei de condensatoare de 600 μ F (fig. A2.6.3-3).



Fig. 2.9. Epruvete cu peliculă de grafit depusă prin descărcări electrice în impuls

Din *setul de determinări* s-a stabilit că acești parametri tehnologici sunt cei optimi. Toate peliculele de grafit necesare derulării lucrărilor de cercetare s-au obținut prin aplicarea lor. **Proba reprezentativă pentru toată lucrarea va fi codificată 10/1.5/600/250.** În urma aplicării procedurii de depunere prin descărcări electrice în impuls se tratează o suprafață de cca 26x26 mm la un capăt al epruvetei metalice.



Fig. 2.10. Morfologia suprafeței tratate urmărită la microscop mărită $\times 80$

Ca rezultat pe suprafața probelor se obțin pelicule de grafit după cum sunt prezentate în fig. 2.9 și o morfologie evidențiată printr-o **vizare la microscop** cu putere de mărire de $\times 80$ în fig. 2.10.

2.4. Tehnologia formării peliculelor de grafit prin procedeul descărcărilor electrice în impuls

Cercetările derulate la cap 2 (2.1-2.3) au avut drept scop identificarea aparaturii de lucru, a parametrilor de lucru, precum și a unui mod de lucru constând în identificarea succesiunii logice a acțiunilor tehnologice elementare și a atributelor tehnologice care caracterizează fiecareia dintre ele, care adunate să poată conduce la elaborarea tehnologiei de aplicare a peliculelor de

grafit prin intermediul DEI. Definiția conceptului de "tehnologie" este ansamblul proceselor, metodelor, operațiilor care au scopul de a obține un produs. În cazul de față produsul este pelicula de grafit obținută prin procedeul DEI. Punctul inițial de plecare și în același timp motivația elaborării tehnologiei a fost proprietatea peliculei de grafit de atenuator al coeficientului de frecare dintre două suprafețe aflate în contact. Reducerea frecărilor conduce la diminuarea consumurilor energetice la prelucrarea pieselor, prezența peliculei de grafit are ca rezultat evitarea gripării ansamblurilor demontabile chiar în urma utilizării lor în condiții de temperatură ridicată sau în condiții de medii corozive. Materialele utilizate au fost cele prezentate la cap. 2.1 și anume table metalice din oțel laminat care au fost prelucrate prin debitare directă fără a se induce degradări ale structurii cristaline la dimensiuni adecvate aparatului de lucru utilizate. Suprafața acestora nu a fost prelucrată inițial, iar electrozii din grafit pirolitic au fost utilizați în regim de catod – ceea ce reprezintă o abordare inovativă a procedurii DEI. Aparatura de lucru a constatat într-un generator de impulsuri electrice ale cărui caracteristici sunt prezentate la cap. 2.2, un sistem de prindere a anodului metalic, un dispozitiv de prindere a electrozului de grafit pirolitic cu posibilitatea tehnică de mișcare pe toate axele de coordonate. Modul de lucru la obținerea peliculelor de grafit depuse prin procedeul DEI pe suprafețe metalice a fost următorul: Piesa metalică se debitează dintr-un format industrial prin tăiere fără a se încălzi pentru a nu i se modifica structura cristalină internă la o dimensiune adecvată aparatului existente. Dimensiunile de debitare sunt prezentate în fig. 2.3. Piesa metalică se atașează dispozitivului de prindere fig. 2.6 și este conectată la anod. Electrozu de grafit pirolitic având formă cilindrică și dimensiunile prezentate în fig. 2.5 este poziționat în dispozitivul de prindere al electrozului care este cuplat la polul catod. Se măsoară foarte precis interstițiul piesa / electroz. Din determinările experimentale s-a constatat că interstițiul optim este de 1,5 mm. Se pornește generatorul de impulsuri și se aplică un număr de 10 descărcări electrice într-un punct de pe anodul metalic. Numărul de 10 descărcări a rezultat în urma multiplelor încercări pentru identificarea acestuia. Impulsurile electrice s-au obținut prin descărcarea unui condensator de capacitate 600 microfarazi, valoare a capacității determinată prin încercări preliminare de asemenea. Energia degajată la interstițiu a fost de 4,8 J, iar regimul a fost unul de subexcitare. După formarea petei de grafit în acest punct în urma a 10 descărcări, se mută dispozitivul purtător al electrozului de grafit pe o traiectorie rectilinie, păstrandu-se interstițiul până la o distanță care să asigure petei următoare de grafit o poziție tangentă cu precedenta. Înaintea pornirii descărcărilor electrice în această nouă poziție a electrozului, se remăsoară interstițiul pentru a verifica păstrarea acestuia. Pata de grafit rezultată are o formă circulară cu diametru comparativ cu diametrul electrozului de grafit. Se continuă astfel procedura, până la acoperirea

totală a suprafeței ce se dorește a fi protejată cu pelicula de grafit. Ulterior procedurii, piesele acoperite pot fi introduse în procesele tehnologice în care acestea sunt implicate fără alte tratamente suplimentare.

Formarea peliculelor de grafit la scară micrometrică și nanometrică pe suprafețele pieselor obținute din oțel sau alte aliaje metalice este influențată de difuzia lor în stratul de suprafață însoțită de formarea de carburi cu duritate ridicată și, ca urmare, determină creșterea rezistenței la uzură a acestui strat [59-63]. Procesul de formare a peliculelor de grafit, conduce în toate cazurile la o descreștere a rugozității suprafeței prelucrate. Conform rezultatelor obținute de autori [62, 64-66, 67], aplicarea peliculelor de grafit pe suprafețele componentelor care lucrează în cuplurile cinematice duce la o **scădere a coeficientului de frecare** de cel puțin 3 ori raportat la cupluri cinematice identice dar **fără tratament de suprafață**. Testele experimentale privind efectul de aderență al îmbinărilor filetate au arătat că acest efect, cauzat de difuzia reciprocă a materialelor constituente ale părților comune, este împiedicată de prezența peliculelor de grafit. Acest lucru conduce la evitarea fenomenului de blocare a filetelor ansamblurilor filetate care nu au mai fost folosite o perioadă mai îndelungată. Această proprietate a peliculei de grafit se menține chiar dacă cuplul este menținut în cuptoare la temperaturi cuprinse între 400-800 °C. S-a demonstrat că nu are loc efectul de aderență între părțile cuplului, realizate din oțel de construcție [62]. Disponerea peliculelor de grafit pe suprafețele interioare ale țevelor permite eliminarea efectului de aderență al dopurilor de parafină, ceea ce reprezintă în momentul de față o problemă reală pentru conductele de transport de petrol. Cercetarea experimentală și testele industriale urmăresc să demonstreze că depozitele se formează mai eficient dacă piesa prelucrată este inclusă în conturul de descărcare al generatorului de impulsuri de curent utilizat ca anod. Peliculele formate pot ajunge până la 7 μm în grosime și asigură creșterea de cel puțin de două ori a durabilității în funcționare a componentelor matrițelor de turnare, datorită proprietăților de lubrifiant solid și a proprietăților anti-refractare [63, 68, 69]. Testele experimentale de formare a depunerilor de grafit pe suprafețele metalice s-au efectuat în mediul normal de lucru - aer. Pentru a dezvolta această tehnologie a fost utilizată o instalație specială descrisă în detaliu ca alcătuire și ca sistem de operare în lucrare [64]. Pentru a obține pelicula de grafit, s-au aplicat descărcări electrice în impulsuri, care au interacționat cu suprafețele electrozilor într-un regim de menținere „rece” pentru a evita topirea, vaporizarea și îndepărtarea materialelor din electrozi. Pentru catod s-a utilizat bare realizate din grafit tehnic, având o formă cilindrică și o secțiune transversală de 4-7 mm². Pentru a veni cât mai aproape în întâmpinarea intereselor tehnologice ale agenților economici cu activitate de producție industrială au fost alese pentru testari piesele: **piulițe și șuruburi cu filet metric M16**, pistoane utilizate la turnarea sticlelor de ambalaj în matrițe, piese

componente din forme de turnare a sticlei, segmente de țevi, din diferite materiale, etc. Aceste piese au fost conectate la generatorul de impulsuri de curent de descărcare ca anodi. Materialele lor de fabricație au fost relativ diverse, grupul de oțeluri (**oțel 45 și oțel 37**), **fontă aliată și bronz**. Acest lucru asigură formarea impulsurilor curente cu o durată cuprinsă între $10^{-6} - 10^{-7}$ secunde, ceea ce corespunde duratei de viață a petelor electrod „reci”. Generatorul determină formarea impulsurilor curente cu următorii parametri: energia eliberată $W_s = 0 - 4,8$ J, energia acumulată pe condensator $W_c = 0 - 12$ J la tensiunea aplicată la condensatorul de încărcare $U_c = 0 - 250$ V, pentru capacitatea sa cuprinsă între $C = 100 - 600$ μ F cu 100 μ F. Acest lucru asigură amorsarea descărcărilor electrice în impuls la valorile distanței dintre $S = 0,01 - 2,5$ mm, cu frecvența de descărcare $f = 0 - 50$ Hz. Morfologia suprafețelor tratate a fost studiată prin metoda SEM, iar metodele de fază EDX și XPS au fost utilizate pentru a studia compoziția sa chimică.

2.5. Adezivul poliuretanic experimental pentru demonstrarea proprietăților de antiaderență a peliculei de grafit

Poliuretanii [70, 71] sunt polimeri care de cele mai multe ori sunt fabricați „în situ”. Practic, într-o componentă majoritară care conține toate elementele compoziției (componenta hidroxilică, antioxidanți, coloranți, catalizatori), denumită componenta poliolică, datorită faptului că în structura sa moleculară conține grupări cu hidrogen activ (-OH sau -NH₂), se introduce în momentul utilizării, un agent de reticulare, care este un di sau poliizocianat. În urma reacției chimice dintre grupările cu hidrogen activ (-OH sau -NH₂) și gruparea izocianat – N=C=O rezultă legături chimice puternice (fig. A2.7-1 – A2.7-5), care dau naștere unei catene macromoleculare în adevăratul sens al cuvântului (masa moleculară 100 000 – 300 000 UAM). O matrice polimerică poliuretanică se sintetizează utilizând următorii reactanți:

– **un polioliol sau un amestec de poliolioli** (purtător de grupe -OH) [72]; Poliolioli sunt compuși cu multiple grupări funcționale cu caracter puternic acid - OH. Poliolioli utilizați în sintezele de poliuretani sunt în general compuși cu molecule mari cu mase moleculare cuprinse între 250 și 5000 UAM [73]. Acestea se obțin prin adății succesive în urma unei reacții dintre o specie chimică ce conține ciclu epoxy, cu o moleculă organică care conține grupare (grupări) funcționale –OH. În funcție de grupările funcționale conținute poliolioli se clasifică în polieteripolioli- specii chimice care conțin grupare eter -R-O-R- și poliesteripolioli –specii chimice care conțin gruparea ester R – CO – O – R [74]. în funcție de raportul molar grupări – OH /grupări epoxy se obține un polioliol cu masa molară mai mare sau mai mică. Procedul chimic este cunoscut ca o sinteză „polimerizare pas cu pas” – „step –growth polymerization”;

– **un catalizator de reacție** pentru reacția de poliadiție.

Catalizatorii reacției de poliadiție care conduce la formarea unei macromolecule de poliuretan se pot clasifica în două categorii:

1. **amine organice** [74, 75] în special amine terțiare – **DABCO** ori 1,4 –diazobiciclo [2.2.2] octane [76], **Dimetilaminoetanol**, cunoscut de asemenea sub denumire **DMAE** ori **dimetiletanolamina** [77], **trietilamina** $N(CH_2CH_3)_3$ [78], fig. A2.7-6-9;

2. **Săruri organice de metale foarte grele în valențe inferioare** Sn, Pb, Hg [79], Bi, ale acizilor grași (octoați, naftenați, carboxilați) [80, 81];

- **un reticulant și sau poliizocianat** (purător de grupe $-N=C=O$).

Izocianații pot fi alifatici sau aromatici. Cei mai utilizați izocianați pentru sinteze de poliuretani sunt prezentați în fig. A.2.7-11-14.

Materiile prime utilizate la obținerea adezivului poliuretanic cu structură nanocompozită experimental. Un nanocompozit este un material solid multifază în care una din faze are una două sau toate cele trei dimensiuni ale particulelor ce o alcătuiesc de ordinul de marime de max 100 nm. Aceasta fază este omogen dispersată într-o matrice polimerică căreia îi conferă proprietăți noi [82]. Nanocompozitul cu matrice poliuretanică este un material nou, obținut printr-un procedeu de modificare a matricei poliuretanică cu o specie chimică cu o structură moleculară specială ce permite construirea și ulterior dezvoltarea între spațiile interstițiale ale acesteia a unor macromolecule în cazul de față a unor macromolecule poliuretanică.

Componentele polioliice [83]. Industria românească are prin OLTCHIM Rm Vlcea un important producător de componente polioliice. Combinatul mai sus amintit are și certificarea internațională ISO 9000 privind calitatea produselor. Denumirea comercială a acestor produse este PETOL urmată de un set de cifre și / sau litere prin care este atestat tipul și unele caracteristici tehnice. Pentru realizarea recepturilor de poliuretan s-au utilizat tipurile de polioli aflați în producția curentă din care s-a selectat polieter **poliolul PETOL 36 - 3 BR**. Schema reacției de sinteză a acestuia este prezentată în fig. A.2.7.1.1.1-1, iar formula sa structurală este prezentată în fig. A.2.7.1.1.1-2. Proprietățile acestui tip de polioli sunt prezentate în Tab. A.2.7.1.1.1-1. Produsul se poate livra în vrac (cisterne auto sau CF) sau ambalat în butoaie de 220 l. Produsul este stabil, non coroziv și cu un punct de inflamabilitate ridicat. Aceste caracteristici îl fac nepericulos la manipulare. Produsul este higroscopic. Din acest motiv ambalajele indiferent tipul trebuie să fie etanșe. Produsul se ambalează la producător sub pernă de azot.

Componenta izocianurică [84].

Toluilendiizocianat TDI (amestec de izomeri 2.4 și 2.6, 80/20 – 80 % izomer 2,4 și 20 % izomer 2.6) prezentat în fig. A2.7-11 și A2.7-12 are proprietățile prezentate Tab.A2.7.1.2-1;

Difenilmetan – 4, 4’ diizocianat MDI (Monomer M Polimeric P) prezentat în fig. A2.7-10 are proprietățile prezentate în Tab. A2.7.1.2-2. În tabelul A2.7.1.2-3 sunt prezentați o serie de furnizori și denumirile comerciale sub care acestia se desfac;

Catalizatorul de reacție: în calitate de catalizator de reactive s-a utilizat **Octoatul stanos și octoatul de Pb²⁺** ale căror caracteristici sunt prezentate în Tab. A2.7.1.3-1.

Componenta nano. Pentru obținerea nanocompozitului poliuretanic s-a utilizat bentonita naturala [85, 86] conținut de 60-62 % (cf. fișa tehnică) montmorillonită achiziționată de la cariera Bucov Jud Prahova. Acest mineral are o structură molecular stratificată, care permite intercalarea sau construirea între două straturi succesive de lanțuri de atomi constituenți ai moleculei a altor macromolecule organice cu obținerea unui nanocompozit. Structura moleculară a montmorillonitului este prezentată în fig. A2.7.1.4-1. Motivația tehnică a alegerii montmorillonitului ca element de ranforsare la nivel nanometric a matricei poliuretanic și obținerea nanocompozitului poliuretanic [87] a fost dată de:

1. structura spațial lamelară a cristalelor de aluminosilicat;
2. existența grupărilor-OH (hidroxil) ce conțin hidrogen activ;
3. posibilitatea de a fi procurat ușor fiind produs natural;
4. preț scăzut.

Structura lamealar / stratificată a montmorillonitului permite autoconstruirea macromoleculei de poliuretan printre straturile succesive, precum și înglobarea acestora în urma creșterii macromoleculei de poliuretan. Existența grupărilor OH în structura montmorillonitului va conduce în plus și la realizarea unor legături chimice între macromolecula organică și nanoumplutură. În final se obține un compozit la nivel nanometric legat nu numai prin forțe fizice ci și prin legături chimice [88] nanoumplutura/macro-moleculă așa cum este prezentat schematic în fig. A2.7.1.4-2.

Modul experimental de obținere a adezivului poliuretanic cu structura nanocompozită: un nanocompozit este un material solid multifază în care faza dispersă are una două sau toate cele trei dimensiuni de ordinul de mărimi mai mici de 100 nm (10^{-9} m). De asemenea, un nanomaterial mai poate fi definit și ca acea structură la care fazele care îl alcătuiesc se repetă spațial la distanțe ce nu depășesc ordinul de mărime amintit [74]. Un nanocompozit polimeric poate fi definit ca: fiind acel material alcătuit dintr-o matrice macromoleculară în care este dispersată o nanoumplutură – o fază dispersă la care dimensiunile pariculelor ce o alcătuiesc sunt de max 100 nm. Proprietățile mecanice, electrice, termice, catalitice ale nanocompozitelor sunt

complet diferite de cele ale componentelor care le alcătuiesc [75]. Pentru obținerea nanocompozitelor poliuretanic s-au utilizat două tipuri de polioli și montmorillonit. Principiul științific de obținere a nanocompozitului poliuretanic a fost următorul: între straturile succesive ale moleculei de montmorillonit se introduc lanțuri hidrocarbonate cu terminații hidroxilice (ramuri ale moleculei de polioli) care ulterior s-a reticulat cu un izocianat potrivit. Componenta nanopoliolică se obține prin modificarea polioliului inițial cu aluminosilicat stratificat tip bentonită [168]. Ulterior această componentă, astfel modificată, devine reactant în reacția de poliadiție cu un diizocianat cu obținerea unei matrice poliuretanic nanocompozite.

Astfel s-a utilizat un polieterpolioli tip 3 (molecula cu trei ramificații alifatic sintetizat cu pornire de la glicerina) – PETOL 36 3 BR – și cu masa moleculară ridicată 5000 UAM (ramificație alifatică lungă 110-120 atomi). Acesta are o reactivitate ridicată. S-a optat pentru acest tip de polioli deoarece are masa moleculară ridicată – 5000 UAM – ceea ce înseamnă că are o catenă hidrocarbonată lungă. Acest atribut îl face potrivit pentru realizarea ulterioară a unui nanocompozit poliuretanic ca urmare a faptului că o catenă lungă este neîmpiedicată steric pentru o reticulare ulterioară conform fig. A2.7.2-1, bentonita de carieră a fost micronizată într-un mojar până la stadiul de pulbere. Cu această bentonită pulverizată s-a realizat un amestec 1/1 în părți gravimetrice cu polioli PETOL 36 3 BR. Acest amestec a fost lăsat în repaus timp de 48 de ore. După 48 de ore s-a constatat o ușoară depunere a bentonitei cu formare a două straturi.

S-a constatat de asemenea că umectarea bentonitei cu polioli a fost foarte bună. Amestecurile bentonită (50%) polioli PETOL 36 3 BR în proporțiile bine stabilite prin calcule s-au obținut în vase din sticlă prin amestecare energetică de 200 rot/min. timp de 2 ore. Inițial s-a constatat că s-au obținut suspensii mate, de culoare albă. Amestecurile astfel obținute au fost lăsate în repaus timp de 48 de ore. După acest timp s-a constatat că în toate vasele în care s-au obținut amestecurile s-au produs depuneri de material solid. [164, 165, 166] Din acest amestec după o prealabilă omogenizare s-au luat cantități necesare pentru obținerea unor amestecuri 2/100, 4/100, 6/100, 10/100 bentonita/PETOL 36 3 BR.

S-a constatat că la toate amestecurile polioli/MM rămase după îndepărtarea rezidului solid este prezent efectul optic Tyndall, ceea ce conduce la concluzia că s-au obținut coloizi stabili POLIOL / MM. De asemenea s-a mai tras concluzia că polioliul PETOL 36 3 BR cu masa moleculară 5000 UAM poate realiza coloizi stabili cu un conținut de 6-7 % fracție solidă. Pentru amestecul PETOL 36 3 BR / bentonita 90 / 10 se constată că rezidul solid este în cantitate mai mare de 39-41%. Acest lucru se explică prin faptul că și o parte din MM se depune în reziduu solid, polioliul PETOL 36 3 BR neputând îngloba o cantitate mai mare de MM. Macromolecula poliuretanică se obține printr-o reacție de poliadiție la grupa puternic nesaturată izocianat –

$N=C=O$ în care atomul de carbon este hibridizat „sp” a unei grupări puternic acide respectiv –OH sau $-NH_2$.

În funcție de cantitatea de izocianat cu care va reacționa polioliul se obțin polimeri mai slab, sau mai puternic reticulați. Stoechiometric pentru o reticulare completă se utilizează 3/2 moli izocianat raportat la un mol de polioli 3. În realitate se adaugă o cantitate cu 15-20 % mai mare decât cea necesară din punct de vedere strict stoechiometric pentru a compensa eventualele pierderi de grupări izocianat care realizează reacții de adiție intramoleculară, sau care polimerizează reciproc. Acest lucru s-a determinat în urma unor încercări de laborator, prin polimerizări repetate utilizând diferite cantități în surplus de izocianat [167].

Pentru o determinare riguroasă a cantității necesare de izocianat pentru reticularea completă s-a utilizat numai izocianat tip MDI (4, 4' diizocianatdifenilmetan (fig. A2.7-10) ale cărei grupări –NCO sunt perfect echivalente din punct de vedere al reactivității. fig. A2.7.2.-2.

Nanocompozitul poliuretanic s-a utilizat pentru verificarea modificării proprietăților de aderență date de pelicula de grafit. Structură sa este prezentată în fig. A2.7.1.4-2.

2.6. Verificarea capacității funcționale de reducător al aderenței a peliculelor de grafit depuse prin procedeul descărcărilor electrice în impuls DEI

Identificarea modificărilor apărute în proprietățile de aderență ca urmare a aplicării peliculelor de grafit s-a efectuat prin măsurarea comparativă a forțelor de desprindere a unor ansambluri realizate cu ajutorul unui adeziv puternic – poliuretanic - între un set de epruvete tratate cu grafit și epruvete fără tratament.

Realizarea epruvetelor experimentale. Un set de câte 3 epruvete cu tratament de grafit din cele prezentate la fig. 2.11 și un set de 3 epruvete fără tratament fig. 2.12 se adhezivează, epruvetele tratate la capătul cu pelicula de grafit. După adhezivare epruvetele se suprapun pe o suprafață de 25x25 mm, iar după reticularea (întărirea) adezivului se supun tracțiunii.

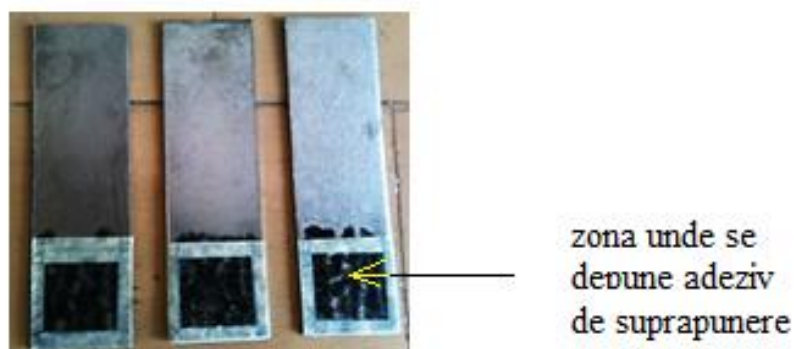


Fig. 2.11. Epruvete cu tratament superficial de grafit pregătite pentru adhezivare

Pentru efectuarea încercărilor la forfecare, epruvetele de dimensiune 100x26x2 mm (fig. 2.9) se pregătesc astfel: cu ajutorul unei benzi adezive, se selectează o zonă de 20x20mm astfel încât zona selectată să se găsească pe centrul porțiunii tratate. Această zonă conține suprafața unde tratamentul cu grafit a avut randamentul maxim. Grosimea benzii adezive a fost 0,26 mm. Această grosime determină grosimea stratului de adeziv cu ajutorul căruia se realizează ansamblul. Se procedează identic și pentru setul de epruvete nesupuse tratamentului superficial cu grafit.

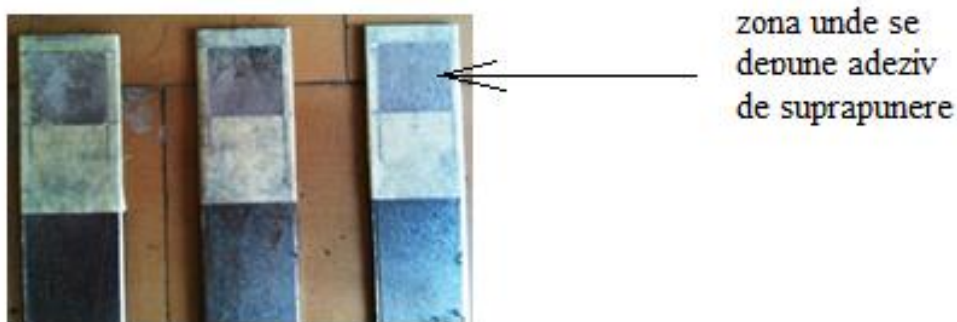


Fig. 2.12. Epruvete fără tratament superficial de grafit pregătite pentru adezivare – probe martor

În spațiul obținut prin decuparea spațiului central se toarnă o cantitate mică de adeziv poliuretanic astfel încât spațiul creat prin decuparea benzii adezive pentru trasare să se umple cu adeziv. După evaporarea solventului din receptura adezivului – cca 10 min – două epruvete se suprapun astfel încât spațiile obținute prin decuparea benzilor adezive să se suprapună perfect. În acest mod suprafața de lipire a două epruvete va fi de 4 cm². Grosimea stratului de adeziv este dată de grosimea benzii adezive utilizată la delimitarea spațiului de lipire. Un astfel de ansamblu este prezentat în fig. 2.13-2.14.

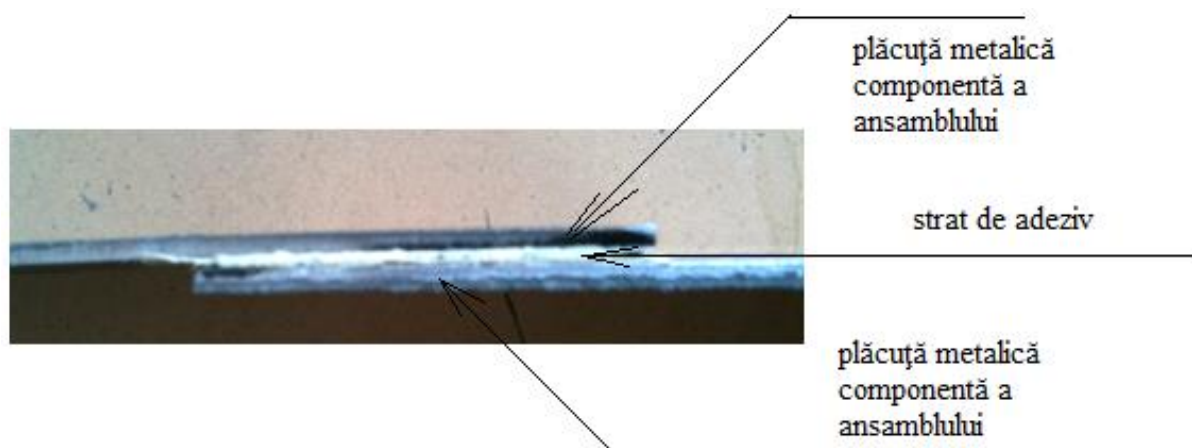


Fig. 2.13. Ansamblu lipit-privire laterală



Fig. 2.14. Ansamblu lipit-privire normală

S-au realizat astfel următoarele seturi de ansambluri:

1. un set de câte 3 epruvete **tratate** suprapuse peste 3 epruvete **tratate**;
2. un set de câte 3 epruvete **tratate** suprapuse peste 3 epruvete **netratate**;
3. un set de câte 3 epruvete **netratate** suprapuse peste 3 epruvete **netratate**.

Încercarea la forfecare a ansamblurilor realizate cu adezivul poliuretanic nanocompozit.

Epruvetele confecționate prin lipire cu adeziv poliuretanic au fost lăsate la condiționat în atmosfera laboratorului timp de 24 de ore. Această procedură este cuprinsă în standardul STAS 4587-90 referitor la încercările la tracțiune prin forfecare. După condiționare epruvetele s-au supus pe rând încercărilor la forfecare. Încercările la forfecare s-au efectuat pe un dinamometru tip HECKERT FPZ 100 (Germania), fig. 2.15.



Fig. 2.15. Dinamometru tip HECKERT FPZ 100



Fig. 2.16. Prinderea ansamblului în aparat

Prinderea ansamblului în aparat este prezentată la fig. 2.16. Aparatul este unul performant care asigură un diapazon de forțe cuprins între 100 N și 10 kN, iar vitezele de tracțiune sunt cuprinse între 1 și 100 mm/min.

2.7. Analiza termogravimetrică a peliculelor de grafit

Pelicula de grafit depusă pe suprafața epruvetelor metalice a fost supusă unor analize termogravimetrice –TGA (termogravimetrie) pentru a se identifica ce produși de reacție – în afara peliculei de grafit apar în urma tratamentului. Pentru a se analiza din punct de vedere al compoziției chimice pelicula de grafit rezultată în urma aplicării tratamentului de electrodepunere prin descărcări electrice în impuls s-au efectuat în paralel determinări termogravimetrice pentru o probă martor de grafit recoltat din electrodul de depunere și o probă din materialul recoltat de pe suprafața unei epruvete supusă tratamentului de electrodepunere prin descărcări electrice în impuls.

Aparatura utilizată: analiza termogravimetrică a peliculelor de grafit s-a efectuat cu ajutorul aparatului **Du Pont Instruments 951**, a cărui vedere generală este prezintă în fig. 2.17. Pentru a nu se induce erori – determinate de procesele de oxidare care au loc la temperaturi ridicate procese care aduc aport de masă – analizele termogravimetrice ale peliculelor de grafit s-au efectuat în mediu de azot. De la panoul de comandă al aparatului se reglează parametrii determinării. Aceștia au fost identici cu cei în care s-a efectuat determinarea pentru proba martor:

1. Interval de temperatură 20-800 °C;
2. Viteza de modificare a temperaturii 10°C/min;
3. Mediu de analiză - N₂;
4. Presiune de lucru – 760 mm Hg.

Principiul metodei este următorul: proba aflată în nacela fig. 2.18, introdusă în camera de încălzire, pe măsură ce temperatura crește suferă modificări fizice și/sau chimice, care conduc la pierderi de masă – deshidratări, descompuneri, polimerizări, etc.



Fig. 2.17. Vederea general a aparatului Du Pont Instruments 951

Din cauza pierderilor de masă proba devine mai ușoară, iar microbalanța (fig. 2.18) se dezechilibrează. Dezechilibrarea microbalanței, se transformă în semnal electric care este înregistrat de înregistrator și prezentat ca termodiagrama (fig. 2.19).

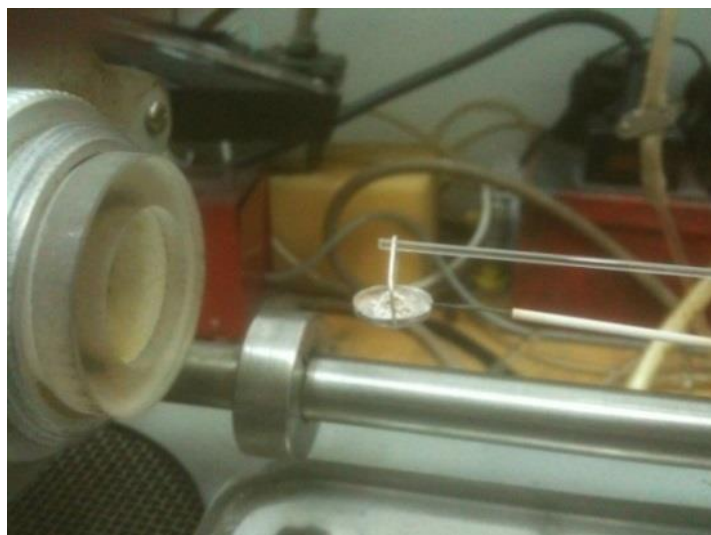


Fig. 2.18. Vederea generală a nacei aparatului

Termogravimetrie proba martor. Inițial s-a efectuat o analiză termogravimetrică - care să fie considerată probă martor – a unui eșantion de grafit pirolitic chimic pur din care este fabricat

electrodul catod. De pe suprafața catodului s-a recoltat prin raclare ușoare o cantitate de cca 5 mg de praf de grafit. Aceasta a fost introdusă în nacela pentru proba aparatului fig. 2.18. S-au setat următorii parametri de analiză:

- interval de temperatură 20- 800 °C;
- viteza de modificare a temperaturii +10°C/min;
- mediu de analiză - N₂;
- presiune de lucru – 760 mm Hg.

Înregistrarea determinării probei martor (termograma) este prezentată în fig. 2.19.

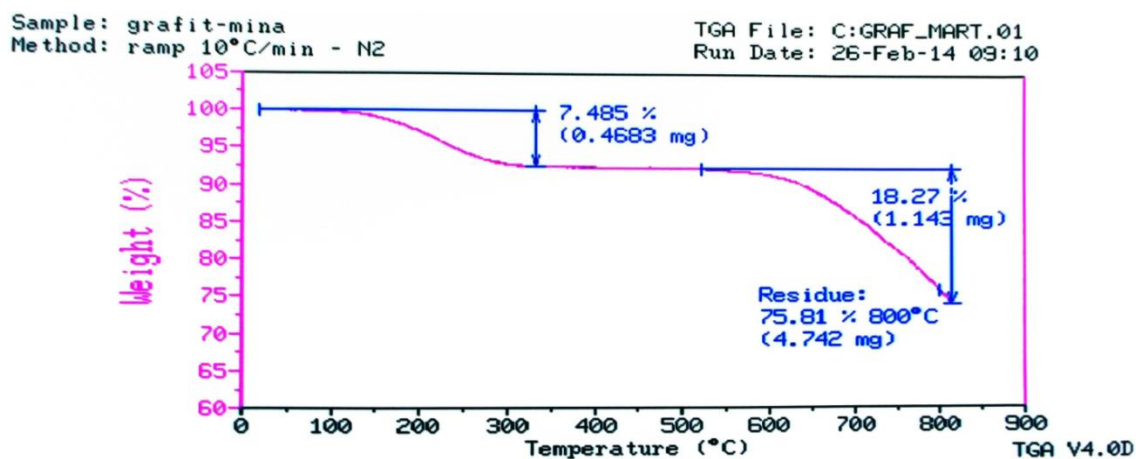


Fig. 2.19. Termograma probei martor (grafit chimic pur)

Înregistrarea analizei relevă următoarele aspecte:

- alura curbei **nu prezintă aspecte neobișnuite** în comportamentul la temperatura pentru grafit;
- pe porțiunea 100 – 280 °C se constată o pierdere de masă de 7,485% (0,4683 mg) determinată în cea mai mare măsură a volatilizării și apei conținute;
- pe porțiunea 280 – 600 °C nu se constată pierderi de masă pentru proba supusă analizei termogravimetrice ceea ce denotă o ridicată stabilitate termică a grafitului;
- o oarecare descompunere dar nu foarte accentuată (cca 18 % din cantitatea inițială) are loc în intervalul de temperatură 650 – 800 °C, determinată de descompunerea gudroanelor și a hidrocarburilor grele care se găsesc în cele mai multe varietăți de grafit;
- cea mai mare parte a grafitului se regăsește în reziduu – peste 75 % la sfârșitul determinării la 800 °C.

Aceste aspecte sunt caracteristice grafitului, care se cunoaște că este un compus deosebit de stabil atât chimic cât și termic.

Printr-o procedură similară s-au analizat peliculele de grafit depuse pe mai multe eșantioane obținute în parametrii tehnologici stabiliți în urma determinărilor. Deoarece cantitatea avută la dispoziție a fost extrem de redusă s-a recoltat praf de grafit de pe mai multe eșantioane. Recoltarea grafitului s-a efectuat prin procedeu mecanic – răzuire, fără a se atinge suprafața grafitată a eșantionului. Analizele termogravimetrice au început cu eșantioanele care au prezentat cea mai ridicată absorbție de apă codificate 10/1,5/600/250 și 10/1/600/200. După introducerea probei în nacelă, aceasta se introduce în camera de încălzire și se pornește determinarea. La final aparatul trasează termograma rezultată.

2.8. Metodica stabilirii proprietăților anticorozive a peliculelor de grafit

Pentru determinarea expresă a capacității de protecție anticorozivă a peliculelor de grafit a fost aleasă metoda electrochimică de cercetare. S-a utilizat această metodă deoarece permite accelerarea procesului de coroziune, care reprezintă nimic altceva decât dizolvare anodică astfel economisind timpul de studiere a unei probe.

Instalația electrochimică este compusă dintr-o celulă de electroliză ce conține o soluție de **NaCl cu concentrația 1-5 %** în care sunt plasați doi electrozi: catodul oțel și anodul din oțel sau oțel acoperit cu o peliculă de grafit, aceștea fiind uniți prin intermediul voltmetrului și ampermetrului la o sursă de curent continuă reglabilă în diapazonul 0-40 V fig. 2.20. De asemenea un șir de probe au fost amplasate într-o soluție **30% HNO₃**.

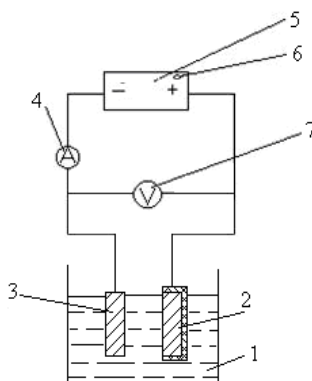


Fig. 2.20. Schema de principiu a instalației electrochimice [159]: 1 - celula de electroliză; 2 - anod; 3 - catod; 4 - ampermetrul; 5 - sursa de curent; 6 - potențiometrul; 7 - voltmetrul

Viteza de coroziune a fost determinată după relația[159]:

$$K_m = \frac{\Delta m}{A \tau} \quad (2.1)$$

în care: Δm – diferența de masă metalică, g; τ - timpul, s; A - suprafața supusă coroziunii, cm².

2.9. Concluzii la capitolul II

Din cele prezentate în conținutul acestui capitol, privind dotarea tehnică și metodele de cercetare aplicate putem concluda că:

- generatorul de impulsuri de curent asigura posibilitatea obținerii descărcărilor electrice în impuls cu limite cuprinse între 0.1 – 4.8 J și durata de la 0.1 până la 200 μ s;
- dispozitivul de fixare a epruvetei și electrozului permit reglarea interstițiului cu o precizie de 0.5 mm;
- metoda electrochimică aplicată **permite stabilirea proprietăților anticorozive** ale depunerii;
- metoda lipirii cu adezivi speciali **permite a se evalua gradul de antiaderență** a peliculei de grafit depuse;
- metoda analizei termogravimetrice permite a se stabili compoziția și proprietățile funcționale ale depunerii.

3. PROGRAMA ȘI METODOLOGIA CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE

3.1. Analiza dependenței dintre forma electrozilor de grafit și uzura acestora

Au fost supuși cercetărilor „electrozii-sculă” cu suprafața activă bară cilindrică cu diametre de 1 – 6 mm, cu suprafața activă ascuțită până la **semisferă** și „electrozii-sculă” cu partea activă ascuțită sub **formă de con**. Acest lucru a fost realizat în scopul determinării influenței geometriei suprafeței de lucru a „electrodului-sculă” **asupra uzurii acestuia**. Cu acest scop, au fost selectate patru valori ale energiei acumulate pe bateria de condensatoare: 0,5 J; 1 J; 1,5 J; 2 J.

Uzura electrozilor cu partea activă sub forma unei semisfere. În fig. 3.1 se prezintă dependențele uzurii electrozilor-sculă confecționați din materiale conductibile (grafit). După cum se poate observa din aceste dependențe, uzura electrozilor-sculă crește în toate cazurile cu creșterea energiei acumulate pe bateria de condensatoare.

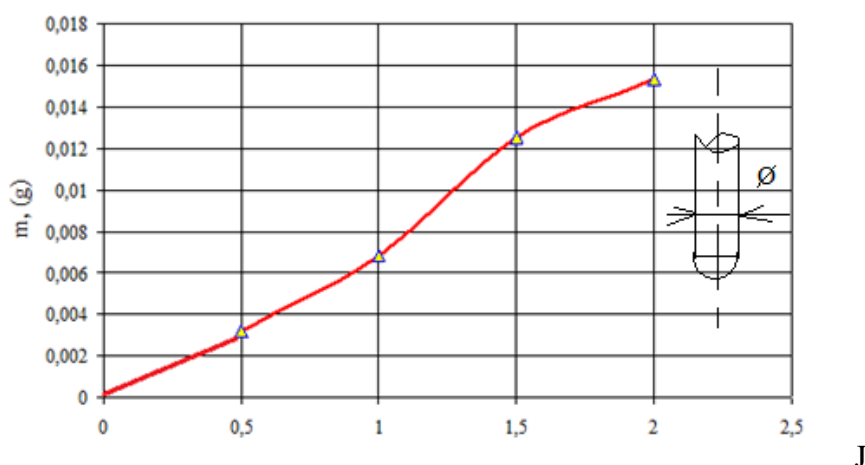


Fig. 3.1. Dependența uzurii „electrodului-sculă” confecționat din grafit în funcție de energia acumulată pe bateria de condensatoare: partea activă a electrodului-sculă are forma unei semisfere

Uzura „electrodului-sculă” confecționat din grafit poate fi explicată prin faptul că, acest material nu este un metal, iar legăturile dintre constituenții lui sunt de tip Wan der Wales (legături slabe). În același timp este necesar a menționa că, grafitul interacționează cu plasma și din punct de vedere chimic este activ la oxidare, ceea ce produce suplimentar eroziunea lui.

Din analiza surselor bibliografice [163] și în urma efectuării cercetărilor experimentale s-a constatat că practic în toate cazurile prelevarea materialului de pe suprafața catodului este mai

pronunțată în raport cu prelevarea materialului de pe suprafața anodului. Eficiența obținerii peliculelor de grafit în cazul când „electrodului-sculă” este conectat în circuitul de descărcare în calitate de anod este foarte mică și de aceea nu s-a studiat mai detaliat caracteristicile proceselor (uzura) ce au loc.

Uzura electrozilor cu partea activă sub forma unui con. Mai jos, în fig. 3.2 se prezintă dependența uzurii „electrozilor-sculă” cu părțile active ascuțite în prealabil sub formă de con în raport cu variația energiei acumulate pe bateria de condensatoare. Cum și în cazul precedent, se observă că uzura „electrozilor-sculă” bară ascuțiți sub formă de con crește cu creșterea energiei acumulate pe bateria de condensatoare. În afară de aceasta, s-a observat că în acest caz uzura „electrozilor-sculă” este puțin mai intensivă, dar fără a fi diferențe substanțiale, decât în cazul când corpul de lucru a acestora este prelucrat sub formă de emisferă.

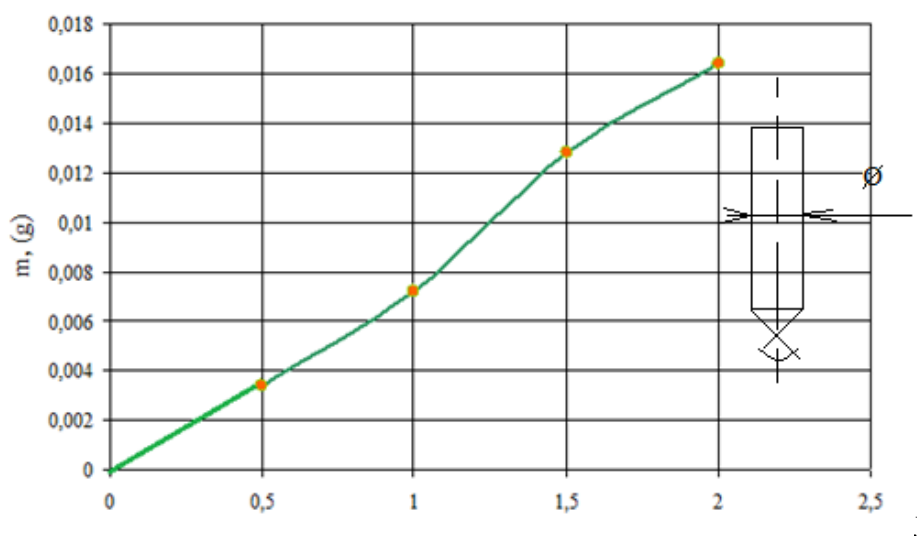


Fig. 3.2. Dependența uzurii „electrodului-sculă” confecționat din grafit în funcție de energia acumulată pe bateria de condensatoare: partea activă are forma unui con

Din analiza surselor biografice [92, 93, 94] și a rezultatelor obținute în urma cercetărilor experimentale se poate menționa că uzura „electrozilor-sculă” depinde nu numai de parametrii energetici, dar și de geometria suprafețelor active ale acestora. Pentru confecționarea electrodului este necesar de ales un material **mai rezistent la eroziune**, deoarece uzura electrodului implică la *schimbarea interstițiului dintre electrozi*, iar aceasta la rândul său conduce la nerespectarea procesului tehnologic de prelucrare. În conformitate cu rezultatele obținute anterior [89, 90, 91], stabilitatea la eroziune a materialelor se determină de proprietățile termofizice ale lor:

$$\gamma = C\rho\lambda T_{m}^2 \quad (3.1)$$

în care: C - capacitatea termică; ρ - densitatea; λ - conductibilitatea termică corespunzător; T_{nn}^2 - temperatura de topire. Materialul „electrozilor-sculă” din grafit este în formă de bară cilindrică de diametru 4 mm. Ulterior, dacă era necesar, se obțineau prin metoda aşchierii diametre mai mici de până la 1 mm.

Pentru alegerea formei electrozilor se impune condiția ca, fiecare descărcare ce se recepționează să se înceapă de la o nouă suprafață rece. Cel mai bine satisface această condiție forma de disc sau de bară cilindrică din grafit rezultată de disc, deoarece cunoscând frecvența impulsurilor de lucru și diametrul zonei de interacțiune a descărcării pe suprafața electrozilor, se poate determina viteza lui liniară cu relația :

$$V=fd \quad (3.2)$$

în care: f – frecvența succesiunii impulsurilor de lucru; d – diametrul zonei de interacțiune a canalului de plasmă cu suprafața electrozilor.

Frecvența impulsurilor de lucru se stabilește la generator, iar d – diametrul zonei de interacțiune a descărcării unitare pe anod, se calculează cu relația :

$$d = \sqrt{\frac{4W}{QS}} \quad (3.3)$$

sau se determină experimental.

În relația:

$$W = \int_0^{\tau} i(t)U(t)dt \quad (3.4)$$

în care: W - energia degajată în interstițiu, $Q = q\rho$ - căldura de topire, S – mărimea interstițiului.

Încercările experimentale de formare a depunerilor din grafit pe suprafețe metalice au fost executate în condiții normale în mediul de lucru – aer. În acest scop au fost aplicate descărcări electrice în impuls, canalul de plasmă a cărora interacționează cu suprafețele electrozilor în regimul de întreținere pe pete electrozilor „reci” pentru a evita topirea, vaporizarea și prelevarea de material de pe acestea.

În calitate de material pentru execuția probelor, a fost utilizat oțelul 45, în stare normalizată, cu dimensiunile 20×20×5 mm. Pentru executarea „electrozilor-scule”, a fost ales materialul – grafit pirolitic, cu secțiunea circulară, cu diametrul de 4 mm. Alegerea acestor materiale este impusă de tematica proiectului, de datele teoretice și practice studiate în literatura de specialitate [67, 68, 69].

După cum a fost menționat, obținerea peliculelor de grafit a fost efectuată pe suprafețe din oțel 45 cu folosirea „electrozilor-scule” din grafit, conectat în circuitul electric de descărcare

în calitate de catod, deoarece acesta erodează mai mult la această polaritate. A fost ales o asemenea conectare dat fiind faptul că grafitul erodează mai mult în calitate de catod, după cum este descris și în literatura de specialitate [91] și după cum a fost observat experimental [66]. Experimentele au decurs în atmosferă, la temperatura camerei, în regim de subexcitare. „Electrodul-sculă”, fiind utilizat în calitate de catod se află în poziție fixă față de instalația de prelucrare. „Electrodul-piesă” fiind conectat în circuitul electric de descărcare în calitate de anod, se află în poziție mobilă și se poate deplasa față de „electrodului-sculă” cu un avans prestabilit. Frecvența de descărcare a impulsurilor constituia: $f=10$ Hz, tensiunea de încărcare a bateriei de condensatoare: $U_c = 200$ V, mărimea interstițiului: $S = 0,2 - 1,8$ mm, capacitatea: $C = 600 \mu\text{F}$, durata descărcării: $\tau = 200 \mu\text{s}$, timpul necesar de prelucrare pentru 1 cm^2 constituia: $t = 1 - 3$ min.

În rezultatul cercetării morfologiei suprafeței supuse prelucrării, s-a constatat, că în rezultatul descărcărilor electrice în impuls pe suprafața electrodului-piesă se observă o peliculă de grafit care se formează cu topirea suprafeței anodului la **interstiții mici** cât și cu microtopiri în regimul de întreținere a petelor electrodice „reci”.

Pentru a determina gradul de uzură pe interstițiu, electrozii din oțel și grafit au fost cântăriți înaintea de prelucrare și după prelucrarea cu descărcări electrice în impuls calculându-se diferența de masă cu relația:

$$\Delta m = m_{\text{final}} - m_{\text{inițial}}(\text{mg}) \quad (3.5)$$

În scopul micșorării erorii de măsurare prin cântărire a masei electrozilor, a fost ales cântarul analitic KERN ABJ – NM / ABS – N cu precizia de 10^{-5} grame.

Rezultatele experimentale cu electrod din grafit pirolitic sunt incluse în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Eroziunea electrozilor din grafit pirolitic la prelucrarea prin DEI

Timpul de prelucrare	„Electrodului-sculă” din grafit pirolitic			„Electrodul-piesă” din oțel 45		
	1 min/cm ²	2 min/cm ²	3 min/cm ²	1 min/cm ²	2 min/cm ²	3 min/cm ²
S	Δm	Δm	Δm	Δm	Δm	Δm
0,2	-0,0004	-0,0015	-0,0028	-0,0057	0,0002	0,0011
0,4	-0,0006	-0,0019	-0,003	0,0004	0,00041	0,001
0,6	-0,004	-0,002	-0,004	0,0001	0,00040	0,001
0,8	-0,0004	-0,0036	-0,0066	0,0006	0,0006	0,0017
1	-0,0011	-0,0021	-0,0044	0,00012	0,0006	0,0011
1,2	-0,0003	-0,0041	-0,008	0,00013	0,0007	0,0018
1,4	-0,0008	-0,0024	-0,006	0,0001	0,0005	0,0015
1,6	-0,0006	-0,0013	-0,003	0,0002	0,0003	0,0012
1,8	-0,00013			0,0003		

În fig. 3.3 și fig. 3.4 sunt prezentate graficile experimentale privind electroeroziunea catodului din grafit și respectiv variația masei anodului, placa din oțel în dependență de mărimea interstițiului.

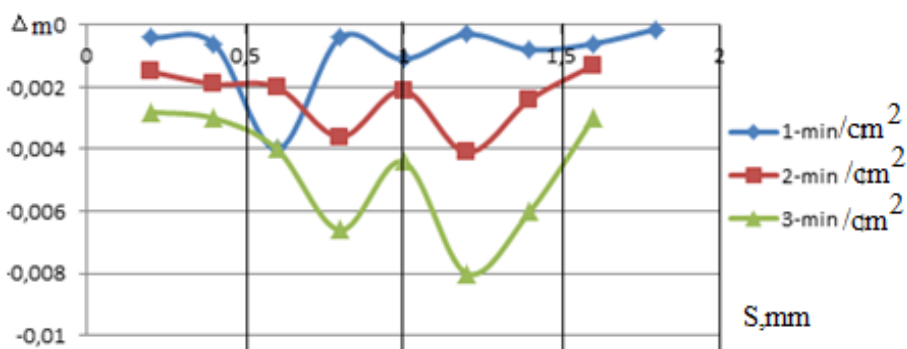


Fig. 3.3. Dependenta masei catodului de grafit în functie de mărimea interstițiului: parametrii regimului energetic din cadrul cercetărilor experimentale pentru curbele 1, 2 și 3 au constatat $U_c = 200$ V, $C = 600$ μ F; $f = 10$ Hz; Timpul necesar: 1) $t = 1$ min/cm²; 2) $t = 2$ min/cm²; 3) $t = 3$ min/cm²

Din grafic, se atestă faptul, că la toate cele trei regimuri de prelucrare se observă câte un maxim, adică putem determina experimental electroeroziunea maximală a grafitului la o valoare concretă a interstițiului, însă se și observă că electroeroziunea unui așa material nu este uniformă ci variază foarte mult de la o valoare a interstițiului la alta.

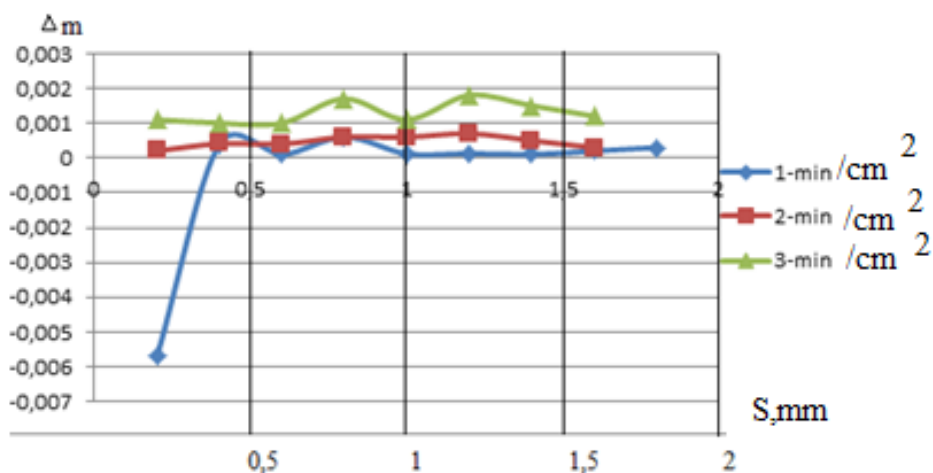


Fig. 3.4. Dependenta masei „electrodului-piesă” din oțel în functie de mărimea interstițiului conectat în circuitul electric al descărcărilor electrice în impuls în calitate de anod: parametrii regimului energetic din cadrul cercetărilor experimentale pentru curbele 1, 2 și 3 au constatat $U_c = 200$ V, $C = 600$ μ F; $f = 10$ Hz; Timpul necesar: 1) $t = 1$ min/cm²; 2) $t = 2$ min/cm²; 3) $t = 3$ min/cm²

Se observă faptul, că eroziunea maximă se cuprinde în regiunea ambelor pete electrodice „calde” și „rece” pentru timpul de prelucrare 1 – 3 min.

Pentru regimul 1 timpul de prelucrare $t = 1 \text{ min/cm}^2$, maximul eroziunii se observă la interstițiul de 0,6 mm, la timpul de prelucrare $t = 2 \text{ min/cm}^2$ și $t = 3 \text{ min/cm}^2$ maximul eroziunii se observă în ambele cazuri la interstițiu de 1,2 mm.

În cazul studierii modificării de masă a „electrodului-piesă” din oțel conectat în calitate de anod, în circuitul electric de descărcare, se observă aproximativ **același caracter** cu maximile respective, însă **nu toată masa de grafit erodată se depune pe anod formând pelicula respectivă**. La regimurile de prelucrare studiate, maximul depunerilor pe oțel au fost aproximativ de 1 - 1,7 mg pe când valorile maxime ale masei eroziunii grafitului alcătuiau pînă la 8 mg, adică nu toată cantitatea de grafit erodată a fost transferată pe „electrodul-piesă”. Conform măsurărilor nu toată cantitatea de grafit erodată de pe electrod se depune pe materialul de bază, probabil o parte este expulzată de pe electrodul-piesă la acțiunea impulsului de descărcare, iar cealaltă se descompune în interstițiu. În realitate cantitatea depusă de grafit alcătuiește aproximativ 30-40 % din cantitatea maximă erodată.

Pentru primul regim de prelucrare se observă o micșorare a masei anodului ceea ce poate fi explicată prin expulzarea materialului datorită topirii intense a lui.

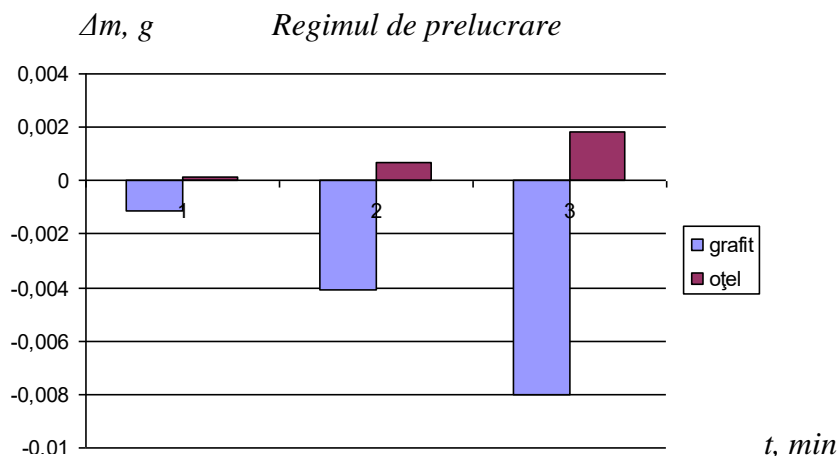


Fig. 3.5. Dependența maximă a masei anodului din oțel și a catodului din grafit pentru: parametrii regimului energetic din cadrul cercetărilor experimentale pentru diagramele 1, 2 și 3 au fost $U_c = 200 \text{ V}$, $C = 600 \mu\text{F}$; $f = 10 \text{ Hz}$; Valoarea interstițiului și timpul necesar prelucrării constituia: 1) $S=0,6 \text{ mm}$; $t = 1 \text{ min/cm}^2$; 2) $S=1,2 \text{ mm}$; $t = 2 \text{ min/cm}^2$; 3) $S=1,2 \text{ mm}$; $t = 3 \text{ min/cm}^2$

Pentru timpul de prelucrare $t = 1 \text{ min/cm}^2$, valoarea maximă a eroziunii grafitului alcătuiește 1,1mg, pentru timpul $t = 2 \text{ min/cm}^2$ – 4,1 mg și pentru $t = 3 \text{ min/cm}^2$ – 8 mg (fig. 3.5),

adică cu cât timpul de prelucrare este mai mare cu atât, eroziunea grafitului este mai înaltă. În cazul regimului de prelucrare cu timpul de 3 min., eroziunea grafitului este de aproape 8 ori mai mare decât în cazul folosirii unui minut de prelucrare.

3.2. Analiza peliculei de grafit efectuată prin spectroscopie în raze X

Analiza XPS a suprafeței în cazul eșantioanelor supuse analizei în studiul de față, măsurătorile au fost efectuate folosind un echipament PHI 500 VersaProbe (fabricat de PHI-ULVAC Inc. USA) care folosește un analizor hemisferic de energie cinetică a fotoelectronilor (rezoluție 0.50 eV). Echipamentul folosește o sursă de radiații X monocromatizate ($h\nu=1486,7$ eV) și analizează electroni emiși sub un unghi de 45° față de suprafață (*take-off angle*). În felul acesta, adâncimea de sondare tipică a avut valoarea de 5 nm. Suprafața analizată a probelor a fost, în prealabil, supuse unui bombardament cu un flux de ioni de Ar^+ cu energia de 1.5 keV, (3×10^{15} electroni/mm²), în vederea reducerii contaminanților de suprafață [158].

Au fost înregistrate spectrele XPS largi (survey) în întreg intervalul energiilor de legătură de interes (0 – 750 eV), cu un pas de 0.50 eV, precum și spectrele de înaltă rezoluție ale oxigenului (orbitalul O 1s), carbonului (C 1s), fierului ($2p_{1/2}$ și $2p_{3/2}$) și siliciului (Si 2p și 2s). Un spectru survey tipic al suprafețelor investigate, prezentat în fig. 3.7, relevă prezența elementelor sus-menționate, compoziția elementală a regiunii de suprafață fiind: carbon 60.7%, oxigen 22.9%, fier 6.2%, siliciu 6.2% și azot 2.7%, alte elemente 1.3%. Se remarcă valoarea ridicată a concentrației atomice a carbonului. Deconvoluția picului carbonului a evidențiat că acesta este prezent în mod preponderent (aprox. 80%) ca element adsorbit la suprafață (BE=285.3 eV) și într-o măsură mai mică (aprox. 20%), în structuri de tipul C-O (BE=286.6 eV), O-C=O (BE=288.9 eV).

Prezentăm, cu titlu de exemplu, spectrul XPS de înaltă rezoluție al oxigenului (curba 1 în fig. 3.7), în care, în grafic, unele puncte experimentale au fost ignorate, din motive de vizibilitate. Spectrele au fost achiziționate folosind pachetul software PHI SUMMIT XPS, iar procesarea lor – folosind pachetul PHI MultiPack 8.2C, a urmat procedura standard, descrisă în detaliu în ref. [95,96,97], pe baza datelor de referință ale echipamentului VersaProbe5000 [98].

Analiza semnalului O 1s a relevat prezența oxigenului în 3 tipuri de legături chimice (denumite - în continuare – componente). Acestea sunt: (a) componenta O_2^- (cuprinzând atomii de oxigen implicați în oxizii elementelor metalice din eșantion și notată cu 3 în fig. 3.7), cu energia de legătură specifică de 529.6 eV; (b) componenta OH^- cu energia de legătură 531.5 eV

(notată cu 2 în fig. 3.7, c) componenta datorată legăturilor de tip O-C și O-C=O (BE=533.4 eV notată cu 4 în fig. 3.7).

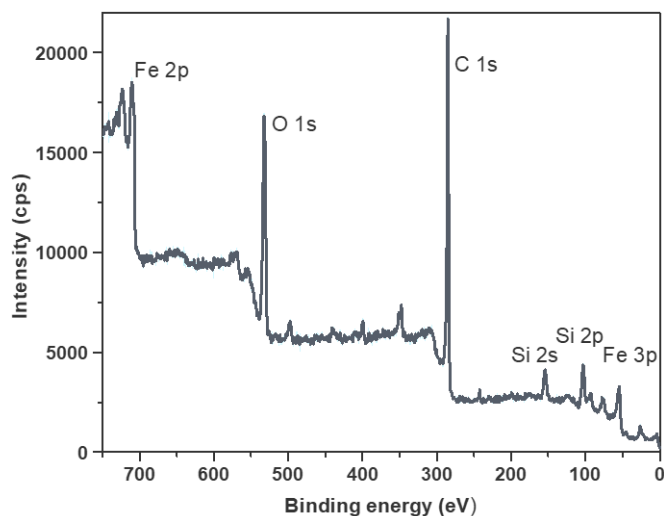


Fig. 3.6. Prezența elementelor sus-menționate, compoziția elementală a regiunii de suprafață [158]

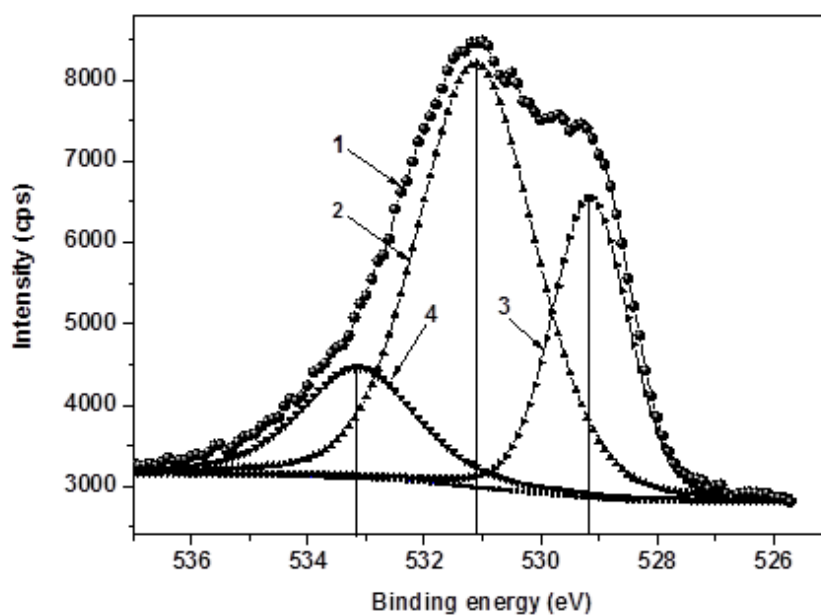


Fig. 3.7. Prezența oxigenului în 3 tipuri de legături chimice [158, 159]

Analiza chimică a demonstrat că rapoartele concentrațiilor celor 3 componente C(a):C(b):C(c) sunt 0.89:1.00:0.50. Teste suplimentare au arătat că ar putea exista și o a 4-a componentă a oxigenului, care intră în legătura O-H, însă concentrația sa relativă nu depășește valoarea de 0.15.

3.3. Analiza chimică și spectrală a peliculei de grafit depus prin descărcări electrice în impuls pe suport de oțel

Cercetările experimentale cu formare a peliculelor de grafit pe suprafața metalică a unui plonjor al formei de turnare a sticlei confecționat din fontă au demonstrat: analiza morfologiei suprafeței supuse prelucrării a confirmat că formațiunile pe suprafață nu depășesc mărimi micrometrice; în afară de componentele inițiale ale materialului prelucrat se atestă o cantitate considerabilă de carbon (circa 80%) în conținut atomic [99]. Acesta nu poate exista în stare liberă și el formează legături în structura metalică formând carburi sau în structuri separate sub formă de grafit [158].

Dacă analizăm cele prezentate în fig. 3.8 putem constata că, marea majoritate a carbonului transferat pe suprafața piesei se atestă la adâncimi de ordinul micrometrilor, ceea ce permite a concluda că este posibilă formarea fazelor de carburi și a celor de grafit în mod separat. În favoarea celor menționate sunt *rezultatele* obținute la încercarea plonjoarelor în condiții reale de exploatare astfel s-a stabilit că plonjoarele formelor de turnare pe a căror suprafață activă au fost formate pelicule de grafit au funcționat la 57600 cicluri în lipsa modificării formei și dimensiunile acestora.

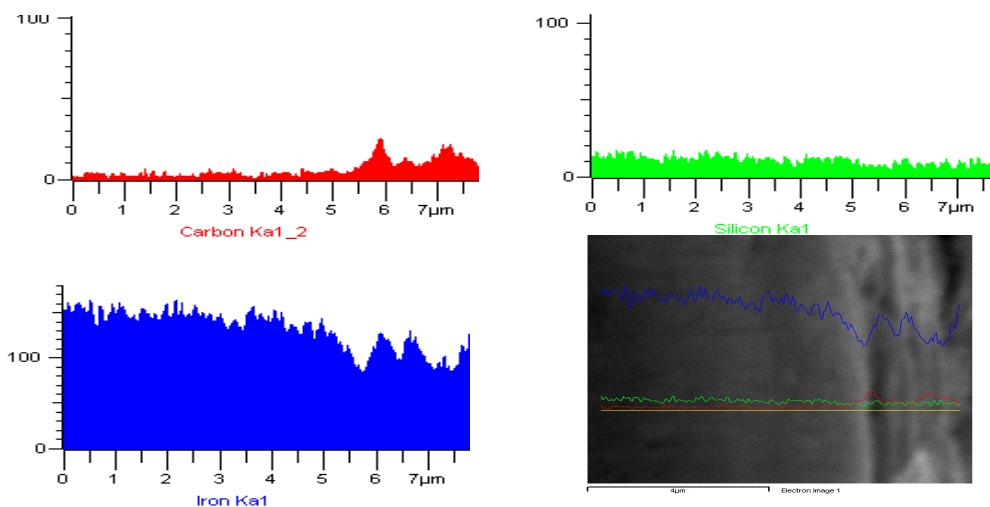


Fig. 3.8. Distribuția carbonului în suprafața prelucrată [158, 160]

Ca urmare a formării pe suprafața piesei a peliculei de grafit, diametrul plonjorului s-a mărit în medie cu aproximativ 14 μm față de diametrul inițial, adică există depuneri de grafit cu dimensiunea respectivă pe suprafață sub formă de peliculă continuă.

Astfel aplicarea peliculelor de grafit (cu conținut majoritar de carbon Fig. 3.9) pe suprafețele pieselor constituenți ale formelor de turnare a sticlei a permis a stabili funcționalitatea acestora foarte eficientă.

Pieselor li-a fost asigurată o **durabilitate de cel puțin 2 ori mai mare în raport cu piesele** venite din fabrică [100-104]. Acest fapt poate fi explicat și prin aceea, că grafitul prezintă un unguent în stare solidă și împiedică aderarea sticlei la suprafața piesei, și respectiv uzura acesteia prin aderență, cât și prin faptul că, pelicula de grafit posedă proprietăți antirefractare și servește în calitate de izolator termic între suprafața piesei metalice și sticla lichidă.

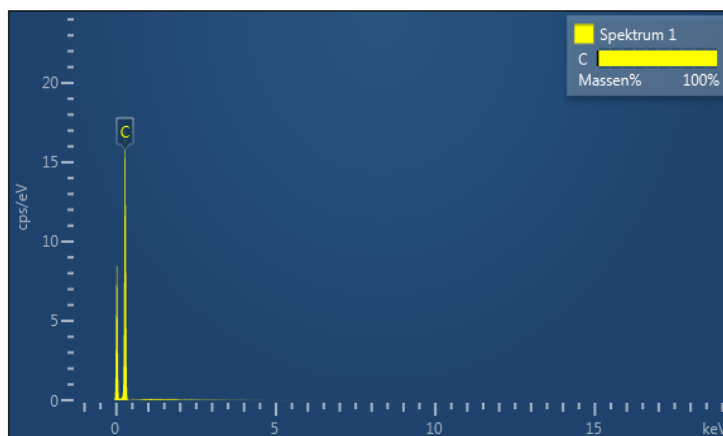


Fig. 3.9. Compoziția chimică, determinată prin metoda EDX, a peliculei de carbon obținute [158]

Cele expuse mai sus se confirmă și de rezultatele obținute de autorii lucrării [105 – 109], care au supus încercărilor plonjoarele în condiții reale de exploatare, ca rezultat s-a stabilit că plonjoarele formelor de turnare pe suprafața activă a cărora au fost formate pelicule de grafit au funcționat la 57600 cicluri în lipsa modificării formei și dimensiunilor acestora.

În acest sens, pentru a compara uzura plonjoarelor formelor de turnare a sticlei s-au executat cercetări experimentale în ciclul tehnologic [110].

3.4. Analize de microscopie electronică SEM a peliculei de grafit depusă prin procedeul descărcărilor electrice în impuls pe suprafața țintă de oțel

Fenomenul interesant al adăugării de masă relevat în urma analizelor termogravimetrice efectuate materialului extras din peliculele de grafit depuse prin descărcări electrice în impuls a determinat echipa de cercetare pentru realizarea tezei de doctorat condusa de dr. hab., prof. univ. Pavel Topala și dr. hab., prof. univ. Stoicev Petru să propună și să susțină o nouă serie de analize. Astfel pelicula de grafit de pe o altă serie de eșantioane obținute în aceleași condiții a fost supusă analizei de microscopie electronică prin procedeul SEM (Scanning electronic microscope). Astfel în urma analizelor s-au obținut o serie de imagini deosebit de interesante. Imaginile cele mai interesante și relevante s-au obținut pe eșantioanele codificate 10/1,5/600/250

și 10/1,5/600/200 – care au prezentat și cele mai importante procente de absorbție de apă și adițiuni de masă. Imaginile au fost luate cu microscopul electronic **Tip Quanta FEI** furnizor **Phillips**, fig. A3.5.1.

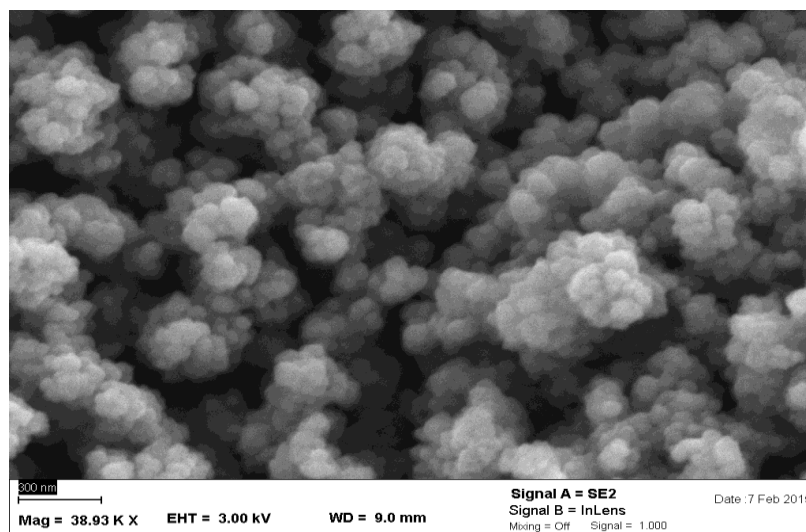


Fig. 3.10. Morfologia SEM a peliculei de grafit depusă pe suport din Oțel 45 [158]

Analiza *morfologiei* suprafeței prelucrate prin descărcări electrice în impuls cu „electrozi-sculă” din grafit a demonstrat că **schimbările fizico-chimice** de pe *suprafață nu depășesc* mărimi *micrometrice*. În afară de componentele inițiale ale materialului prelucrat se atestă o cantitate considerabilă de carbon (circa 80%) în **conținut atomic**. Analiza microstructurii micro-șlifurilor transversale demonstrează, că marea majoritate a carbonului transferat pe suprafața piesei se atestă la adâncimi de ordinul micrometrilor, ceea ce permite a concluda că este posibilă formarea fazelor de carburi și a celor de grafit în mod separat la interfața piesa metalică și depunerea formată cu aplicarea DEI. Dacă e să analizăm cele prezentate în fig. 3.10, putem constata că, pelicula este formată din *clustere de formațiuni nanometrice*.

Pentru a obține o serie de imagini mai concludente și pentru ca să nu apară interferențe de ordin electromagnetic s-au realizat o serie de eșantioane de pelicule de grafit prin descărcări electrice în impuls pe așchii de siliciu utilizate în calitate de anod. Pentru a nu îngroșa excesiv stratul de grafit și pentru a nu genera puncte de topire s-a utilizat pentru fiecare eșantion o singura descărcare electrică pulsată poziționată tangențial la anod. Imaginile s-au obținut la grade de marire 1000x - 20 000x și sunt prezentate în fig. **A 3.5-2.-A3.5-10**.

Din imaginile prezentate în fig. A3.5-2. – A3.5-3 (grad de mărire x 1000) se observă în primul rând că pelicula de grafit este depusă relativ **omogen** fără defecțiuni majore de structură superficială fisuri sau porțiuni cu lipsă de continuitate. Totuși în cazul eșantionului

10/1,5/600/250 se constată că apar o serie de fisuri – datorate probabil tensiunii de încărcare mai ridicată (250 V față de 200 V) – ale peliculei de grafit depusă pe suprafața metalică. În același timp se mai observa o serie de formațiuni sferice deosebit de *interesante*, mai dese în cazul eșantionului 10/1,5/600/250.

Aceste formațiuni au condus la concluzia că este nevoie de o serie de alte analize efectuate la *grade de mărire mai ridicate*. Astfel s-au efectuat analize ale suprafețelor de grafit precum și ale formațiunilor sferice prezente pe suprafața de grafit depusă prin descărcări electrice în impuls la grade de *mărire mai ridicate* (grad de mărire de x 5000). Se observă de asemenea ca și în cazul precedent, structura care prezintă fisuri a peliculei de grafit depusă prin descărcări electrice în impuls la tensiunea de încărcare de 250 V, precum și formațiunile globulare care prezintă prin forma lor regulată sferică un deosebit interes. Interesant de asemenea este și faptul că se întâlnesc formațiuni sferice de dimensiuni diferite (fig. A3.5-4 – A3.5-5). Ca și în situația precedentă, frecvența apariției formațiunilor globulare este mai ridicată în cazul eșantionului 10/1,5/600/250 obținut prin descărcări electrice realizate după o tensiune de încărcare de 250 V. Ridicându-se gradul de mărire la x 10 000 s-au obținut o altă serie de imagini interesante prezentate în fig. A3.5-6. – A3.5-7.

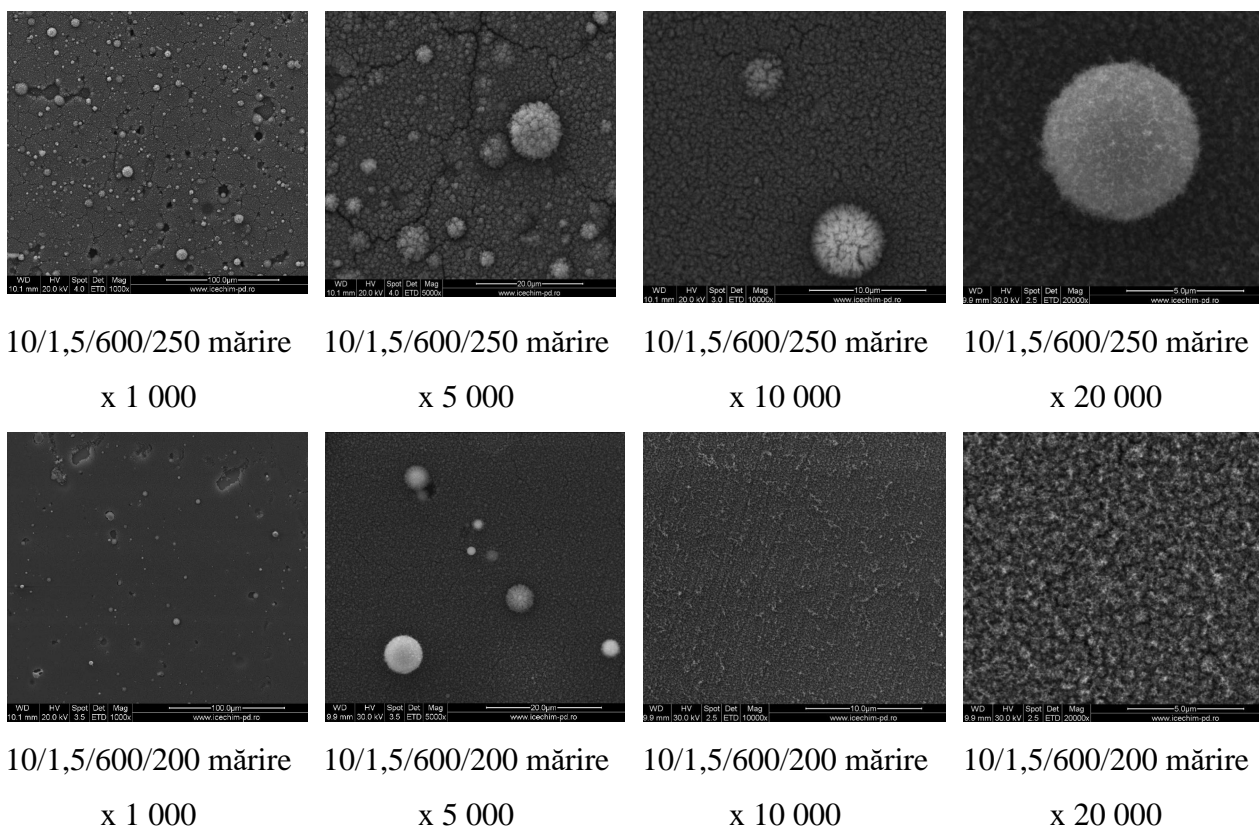


Fig. 3.11. Morfologia SEM a probelor 10/1,5/600/250 și 10/1,5/600/200 imagini comparative

Aceste imagini obținute la o mărire de X 10 000 nu fac decât să confirme observațiile efectuate la grade de mărire mai reduse. În continuare s-a ridicat gradul de mărire la x 20 000 imaginile sunt prezentate în fig. A3.5-8-A3.5-9. Observațiile sunt în concordanță cu cele prezentate la gradele de mărire mai reduse. Consultând în continuare literatura de specialitate am identificat imagini cu formațiuni spațiale alcătuite din atomi de carbon tip fullerene [127, 128]. Acestea sunt prezentate în fig. 3.12.

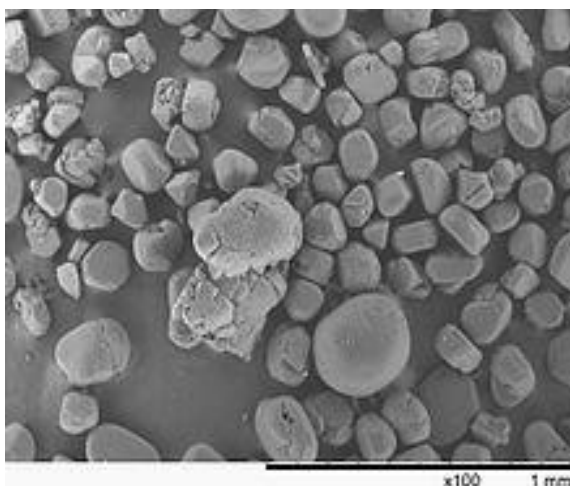
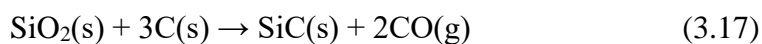


Fig. 3.12. Formațiuni spațiale tip fullerene (imagini SEM) [127, 128]

Aceste formațiuni, prezentate în fig 3.12 sunt asemănătoare ca formă, iar dimensiunile sunt comparative cu ale formațiunilor globulare identificate din imaginile luate peliculelor de grafit. Această observație conduce la o primă concluzie, și anume că aceste formațiuni globulare apărute pe suprafața metalică pe care s-a depus pelicula de grafit prin intermediul descărcărilor electrice în impuls sunt de tip fullerene [169]. Dimensiunile spațiale diferite ale acestora coroborat cu alura graficului termogramei eșantionului de grafit recoltat din pelicula de grafit depusă prin descărcări electrice în impuls din fig. A3.4.1 (a și b), care prezintă picuri de adiție de masă la temperaturi diferite și de proporții diferite, conduc de asemenea la concluzia că sunt formațiuni fullerenice cu număr diferit de atomi de carbon și că aceste formațiuni spațiale sunt de dimensiuni diferite – literatura consemnează C 20 (cea mai mică formațiune spațială) – C 100 [129, 130].

3.5. Formarea peliculelor de grafit pe suport din siliciu

Carbura de siliciu prezintă un material ceramic destul de important [159], din care motiv apare necesitatea de a aplica pelicule pe suprafața suportului executat din siliciu și de cercetat transformările ce se produc în suprafața probei cât și în depunerea formată. De obicei în natură siliciul se găsește sub formă de oxizi. Reacția de reducere a oxizilor de siliciu este:



În condițiile interacțiunii cu plasma DEI ce conține atomi de carbon în stare excitată pot fi sintetizate carburi de tipul SiC cu formă de particule, fibre și pelicule.

Pentru a asigura condițiile energetice de formare a depunerilor de carbon pe suport de siliciu este necesar a se satisface condiția:

$$Q = \frac{4W_s}{\pi d_c^2 S} \approx Q_{top}, \quad (3.18)$$

în care: Q este cantitatea volumetrică de căldură degajată în interstițiu, J/m^3 ; d_c - diametru petei de interacțiune a canalului de plasmă cu suprafața prelucrată, m; S - mărimea interstițiului, m ; $Q_{top} = q_{top} \cdot \rho_{top}$ este căldura specifică volumetrică de topirea a materialului J/m^3 ; q_{top} - căldura specifică a materialului piesei, J/kg ; ρ_{top} este densitatea materialului probei, kg/m^3 .

Energia degajată în interstițiu diferă de cea acumulată pe bateria de condensatoare a generatorului de impulsuri de curent este determinată de randamentul instalației η și poate fi determinată cu relația:

$$W = \frac{CU^2}{2} \eta \quad (3.19)$$

în care: C este capacitatea bateriei de condensatoare, F ; U -tensiunea de încărcare a acesteia, V .

Căldura generată în interstițiu poate fi calculată cu relația:

$$q = JE \quad (3.20)$$

în care: J și E sunt respectiv densitatea de curent și intensitatea câmpului electric în interstițiu.

Investigarea rezultatelor experimentale. DEI au fost folosite cu scopul obținerii structurilor SiC. Acest fenomen nu prea controlat, permite a obține pe suprafața probei din siliciu formațiuni de SiC. Aceasta se datorește faptului, că „electrodul-sculă” este confecționat din grafit și este conectat în circuitul de descărcare în calitate **de catod**. S-a observat, că particulele de grafit din componența „electrodului-sculă” s-au deplasat spre „electrodul-piesă” care este confecționat din Si, conectat în circuitul de descărcare în calitate de anod.

În cadrul cercetărilor experimentale au fost aplicate generatoare de impulsuri de curent de tip RC, prin variația capacității bateriei de condensatoare, iar densitatea de energie în interstițiu se realiza și prin modificarea mărimii acestuia, iar unele aspecte ale suprafeței prelucrate sunt prezentate în fig. 3.13.

După prelucrare se observă cratere de eroziune, ca rezultat al conexiunii piesei prelucrate în calitate de anod în conturul de descărcare a generatorului de impulsuri de curent. Posibil că are loc și străpungerea simultană a semiconductorului cu pierderea proprietăților, deoarece procesul este însoțit de topirea și vaporizarea simultană a suprafeței cu sinteza în ea a unor noi structuri posibil și amorfe.

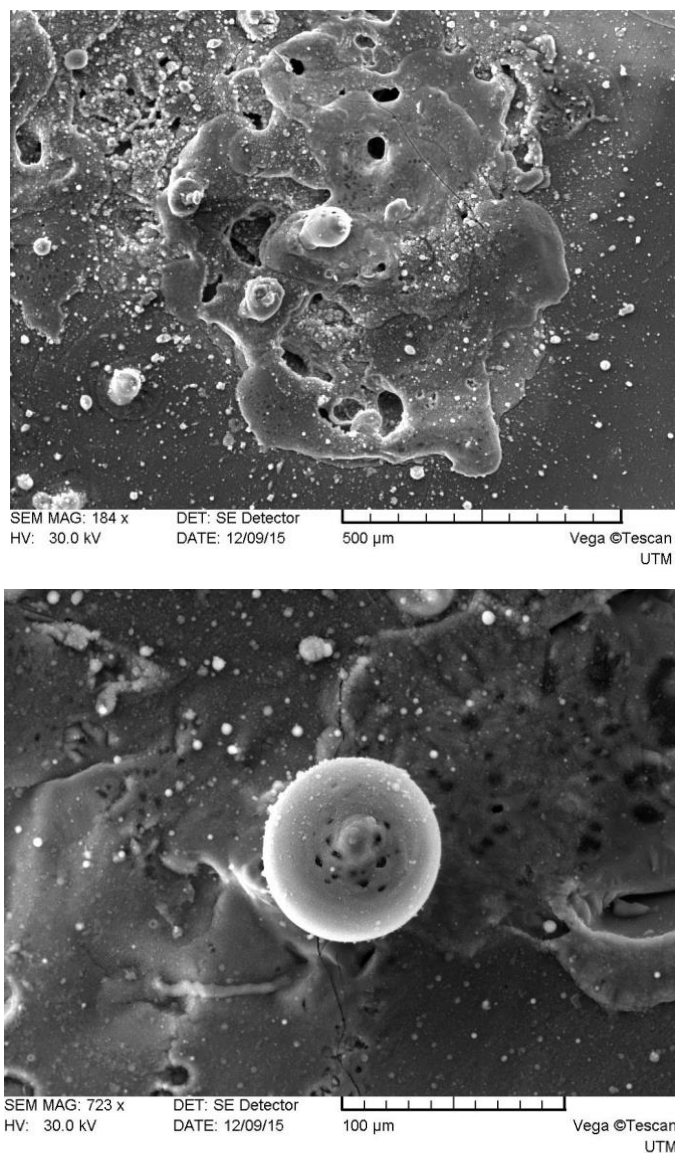


Fig. 3.13. Suprafața probei (conectată în circuitul de descărcare în calitate de anod) prelucrată prin DEI cu „electrodul-sculă” din grafit: $C = 200 \mu\text{F}$; $f = 5 \text{ Hz}$; $S = 1 \text{ mm}$; $U = 100 \text{ V}$ [159]

Energia descărcărilor electrice în impuls la anumite valori ale parametrilor circuitului de intrare este destul de mare ca să producă topirea, sau să creeze o stare apropiată de cea de topire a materialului electrozilor, apoi urmează într-un timp scurt legarea Si din componența „electrodului-piesă” și a C din componența „electrodului-sculă” executat din grafit, astfel obținându-se pe suprafața electrodului-piesă formațiuni de **SiC**.

Efectuându-se analize SEM și EDX asupra probelor prelucrate prin metoda descărcărilor electrice în impuls s-a observat, că greutatea sau masa (Weight) de carbon pe suprafața electrodului-piesa în anumite puncte variază în limite de 50-70%, iar partea atomică variază în limitele 70-85% (vezi fig. 3.14 și fig. 3.15) [158].

Tabelul 3.2. Compoziția chimică pe suprafețe de siliciu [158, 160]

Element	Weight%	Atomic%
C K	53.25	71.73
O K	3.07	3.10
Si K	43.68	25.17
Totals	100.00	

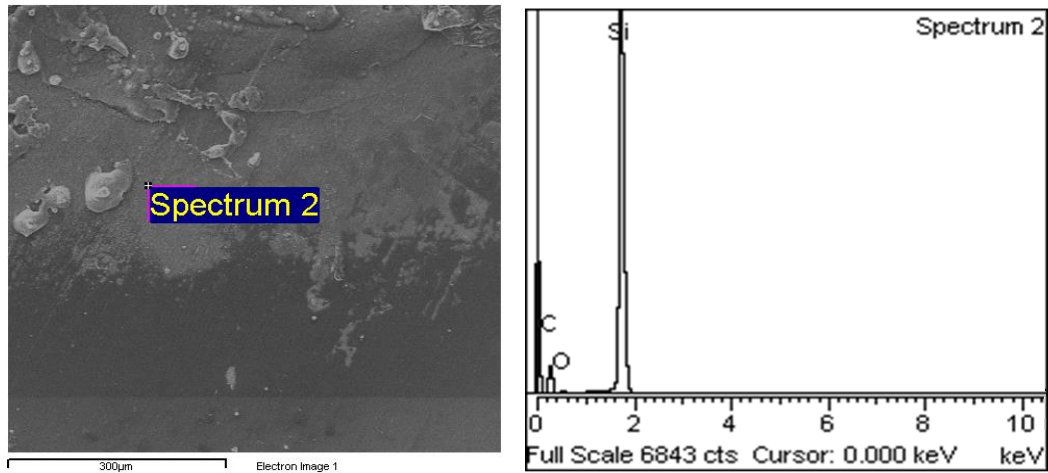


Fig. 3.14. Analiza SEM și EDX a piesei din Si în urma prelucrării prin DEI [158-160]

Oxygenul care apare în tabelele din fig. 3.15 și fig. 3.16, se explică prin faptul, că experimentul a decurs în mediu de aer, la condiții normale de presiune și temperatură și variază în limite mici de 1-3%.

Tabelul 3.3. Compoziția chimică a depunerii carbomice pe suprafețe de siliciu

Element	Weight%	Atomic%
C K	70.92	84.59
O K	1.51	1.35
Si K	27.57	14.06
Totals	100.00	

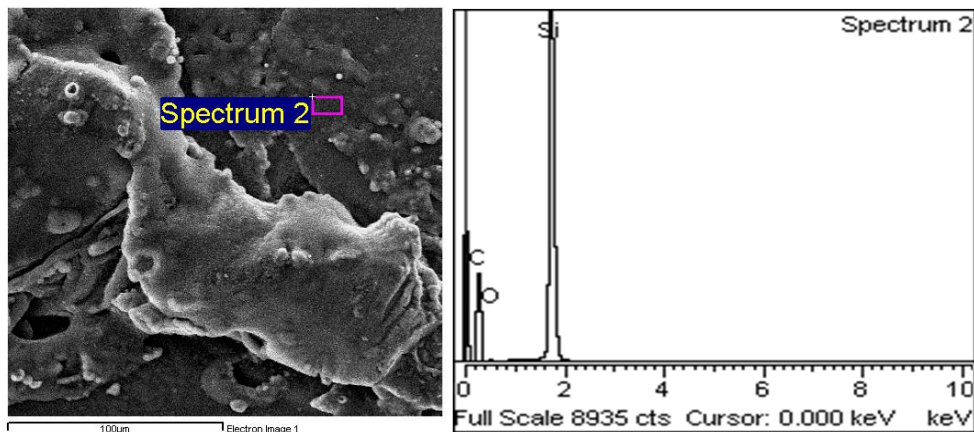


Fig. 3.15. Vedere SEM și analiza EDX a formațiunilor din SiC [159]

Pentru a afirma cu certitudine ce cantitate de **SiC** se obține pe suprafața piesei executate din Si prelucrat prin DEI cu electrozi-sucle din grafit se cere a efectua și **analiza RAMAN**.

3.6. Cercetări RAMAN a compoziției fazice a depunerilor de grafit

Pentru a avea o explicație plauzibilă a rezultatelor obținute, nu este suficient a le interpreta pe acestea din punct de vedere a formării depunerilor de grafit sau depunerilor ce conțin negru de fum, care și unele și altele servesc în calitate de lubrifianți în stare solidă și care, la rândul lor sunt **termorezistente**.

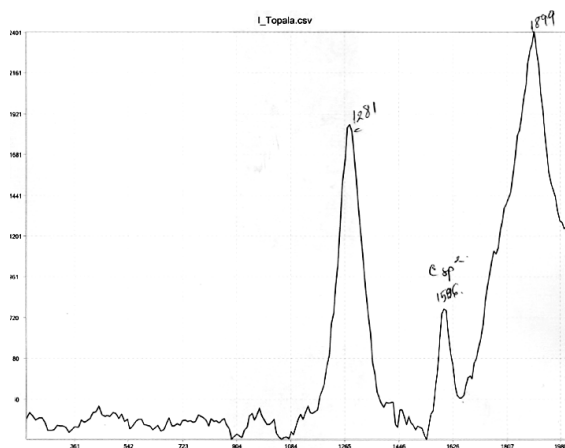


Fig. 3.16. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 1

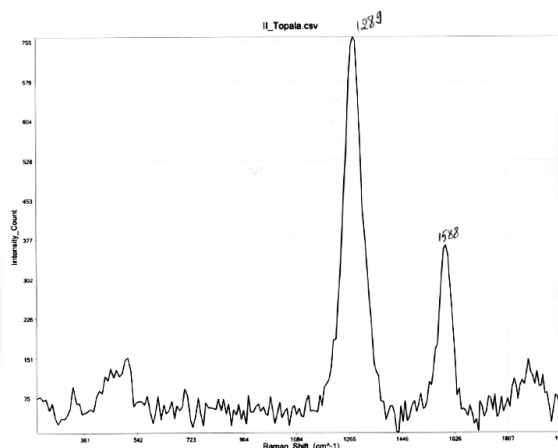


Fig. 3.17. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 2

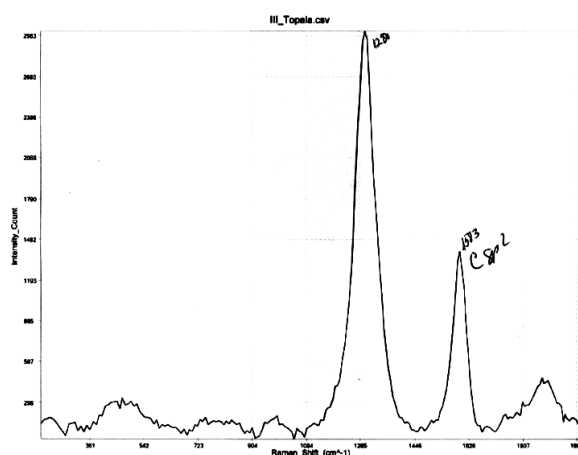


Fig. 3.18. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 3

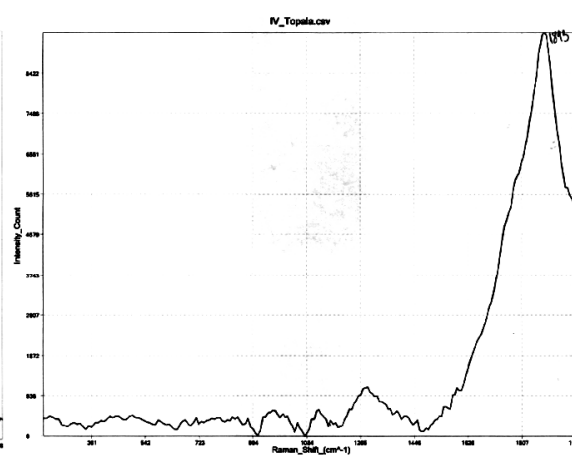


Fig. 3.19. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 4

Dacă am considera, că depunerile sunt formațiuni de grafit, atunci cunoscând constanța rețelei cristaline și presupunând, că are loc ruperea strat pe strat a formațiunilor și cunoscând grosimea depunerii ca valoare maximă și minimă, am determina numărul maxim de cicluri la

care acesta poate rezista, însă comportamentul depunerii nu corespunde uzurii obișnuite a grafitului, motiv **din care au fost executate analize Raman a depunerilor carbonice.**

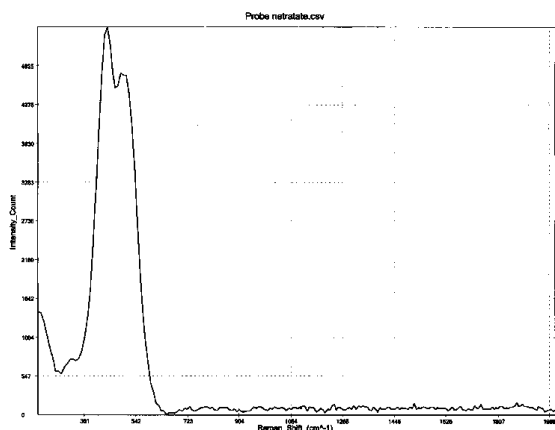


Fig. 3.20. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 5 (netratată)

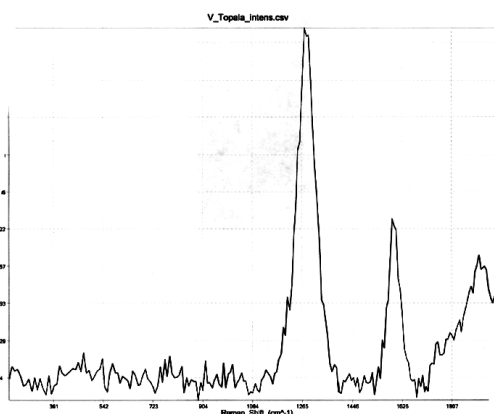


Fig. 3.21. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 6

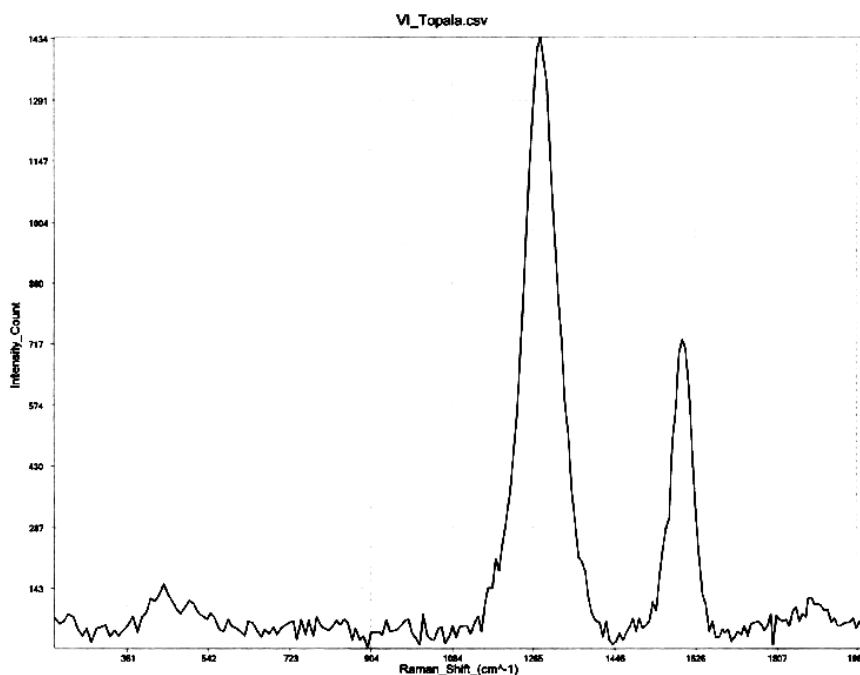


Fig. 3.22. Analiza RAMAN a peliculei de grafit nr. 7

Astfel, dacă comparăm benzile Raman a probei netratate (vezi fig. 3.20, proba nr. 5 caracteristică pentru grafit) cu cele prezentate în fig. 3.16 - 3.19, 3.21 și 3.22 (proba notată cu nr. 1 – 4 și 6 – 7), atunci pe acestea se atestă maxime corespunzător „1281, 1596 și 1899”, „1289 și 1588”, „1280 și 1583”, „1843”, „1289 și 1583”, „1283 și 1588”, iar *acestea corespund structurilor caracteristice nanotuburilor monoparietale de carbon.*

3.7. Modelul fizic al formării peliculelor de grafit obținute prin aplicarea descărcărilor electrice în impuls

Eficiența formării depunerilor de grafit pe suprafața prelucrată este determinată de faptul că, în momentul descărcărilor electrice în impuls temperatura în jetul de plasmă atinge valori de până la 10^4 K, ceea ce este mai mult decât suficient pentru vaporizarea grafitului și transferul său polar pe suprafața piesei ce urmează a fi prelucrată.

În continuare este prezentat **modelul fizic presupus** [158] **al transferului** materialului „electrodului-sculă” executat din grafit pe suprafața piesei supuse prelucrării, prin descărcări electrice în impuls, în regim de subexcitare. Este de menționat faptul că, electroeroziunea grafitului este una **deosebită** în raport cu materialele metalice și cele semiconductoare. Concepția modelului fizic pleacă de la analiza rezultatelor experimentale obținute anterior de autorii lucrărilor [119, 120] în care s-a stabilit că **eroziunea mai evidentă** a grafitului are loc atunci când electrodul este cuplat în circuitul de descărcare a generatorului de impulsuri de curent în **calitate de catod**.

Pentru cazul general al prelucrării materialelor conductoare de electricitate în lucrarea [120] s-a stabilit că, masa de material prelevat de pe suprafața electrodului în procesul descărcărilor electrice în impuls poate fi determinată cu o relație de forma [158]:

$$m = k\rho U_e \int_0^{\tau} i(t) dt \quad (3.33)$$

în care: k - este coeficient de proporționalitate; ρ - densitatea materialului electrodului; U_e - căderea de tensiune la suprafața electrodului; i - valoarea momentană a curentului descărcării electrice în impuls; τ - durata descărcării electrice în impuls.

Pentru aceleași condiții de formare a peliculelor de grafit, tratare termică sau termochimică, în conformitate cu lucrările [119, 120] poate fi scrisă cu relația [158]:

$$\frac{m_a}{m_c} = \frac{U_a}{U_c} \quad (3.34)$$

În care: m_a - masa de material prelevată de pe suprafața anodului; m_c - masa de material prelevată de pe suprafața catodului; U_a - căderea de tensiune la suprafețele anodului; U_c - căderile de tensiune la suprafețele catodului.

Dacă se ține cont de faptul că eroziunea electrodului din grafit este mai mare în cazul conectării lui în calitate de catod, atunci rezultă că și căderea de tensiune la suprafața lui este mai mare [158]:

$$U_c \gg U_a \quad (3.35)$$

Odată cu creșterea căderii de tensiune la suprafața electrodului-catod, crește și cantitatea de energie electrică degajată la suprafața lui, care este egală cu [158]:

$$W_c = U_c \int i(t) dt \quad (3.36)$$

în care: U_c - căderea de tensiune pe catod; i - valoarea momentană a curentului descărcării electrice în impuls.

În conformitate cu teoria electroeroziunii, de pe suprafața anodului materialul este prelevat sub formă de ioni pozitivi, pe când din cea a catodului sunt emiși în esență electroni. Aceste constatări nu sunt valabile și pentru electrodul executat din grafit utilizat în calitate de catod. Dacă ținem cont de faptul că, procesul electroeroziunii este de fapt unul *electrochimic*, ce decurge la temperaturi înalte, atunci putem presupune că au loc, la suprafața „*electrodului-anod*”, la cea a „*electrodului-catod*” și în *canalul de plasmă procese recombinatorice și disociative*. Sintetizând cele menționate anterior în lucrarea [121] și ținând cont de procesele ce au loc în interstițiu se propune următorul tablou fizic presupus de **formare a depunerilor de grafit sub acțiunea plamei descărcărilor electrice în impuls**.

În faza inițială (a) (vezi fig. 3.23) se produce amorsarea descărcării electrice în conformitate cu mecanismul Townsend și formarea canalului de conductivitate.

La faza (b) au loc un șir întreg de disocieri a componentelor atmosferice în atomi separați, ioni de oxigen, hidrogen și azot, și desigur în plasmă sunt prezenți electronii din faza precedentă;

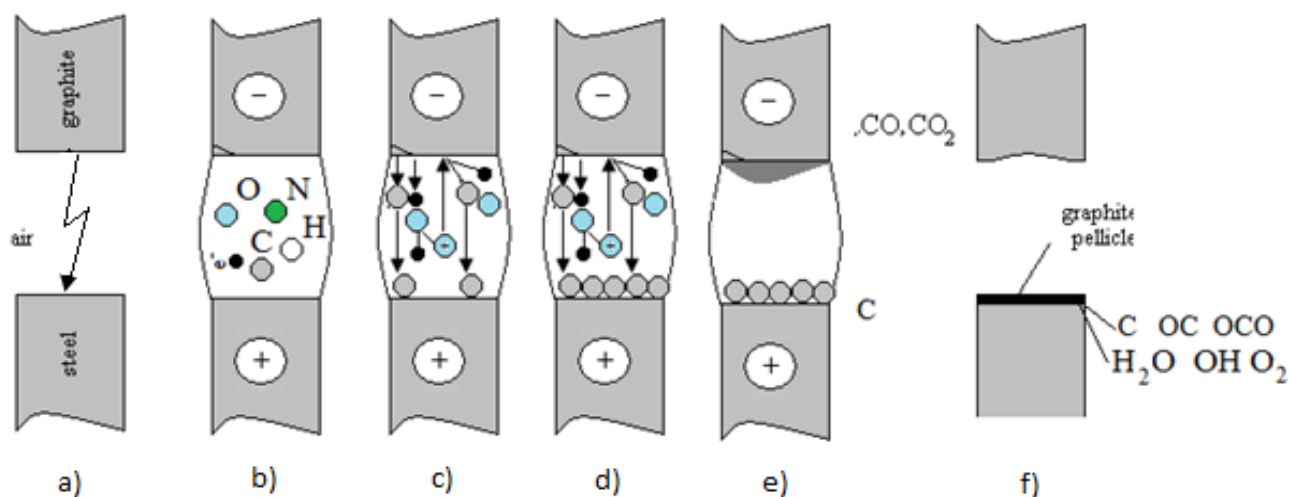


Fig. 3.23. Modelul fizic presupus al formării peliculelor de grafit obținute prin descărcări electrice în impuls [158]

La faza (c) acestea interacționează între ei și cu suprafețele electrozilor producând activarea suprafețelor și cauzând eroziunea acestora;

Atât în faza (c), cât și în faza (d) se produc o serie de reacții intense de oxidare a suprafeței electrodului din grafit, cât și disocierea produsului în oxigen și carbon cu transferul de mai departe pe suprafața prelucrată, atât sub acțiunea câmpului electric din interstițiu, cât și sub acțiunea atomilor componenți ai plasmăi.

Procesul se finalizează cu *sinteza unei pelicule* care conține carbon sub diferite forme de cristalizare, cât și faze constituite din elementele componente ale gazului plasmogen (e).

Datorită faptului că, oxigenul din canalul de plasmă interacționează mai intens cu suprafața „electrodului-catod”, *au loc reacții de oxidare* cu degajarea oxidului de carbon CO însoțită de degajarea suplimentară a căldurii Q la suprafața catodului și *posibil formarea bioxidului de carbon* CO₂ conform reacțiilor [158]:



Ca rezultat al acestor fenomene ce se produc la suprafața catodului energia degajată la acesta crește respectiv cu cea provocată de oxidarea intensivă, iar energia sumară pe acesta poate fi exprimată cu relația [158]:

$$W_c = U_c \int i(t) dt + W_Q \quad (3.39)$$

în care: U_c - căderea de tensiune pe catod; i - valoarea momentană a curentului DEI.

Drept **confirmare a proceselor de oxidare** a grafitului la suprafața catodului *pot servi rezultatele obținute* de către autorii lucrării [126] în ceea ce privește procesele de formare a peliculelelor de oxizi pe suprafețele pieselor metalice cu aplicarea descărcărilor electrice în impuls. Oxidul de carbon, în plasma descărcării electrice în impuls se electrizează negativ prin captarea unui electron și este supus deplasării spre suprafața „anodului-piesă”.

Datorită faptului că energia degajată la suprafața anodului este mai mare ca cea în interstițiu, molecula de gaz disociază în ioni de carbon și oxigen. Cei de oxigen revin în canalul de plasmă, execută din nou oxidarea superficială a catodului, iar cei de carbon se recombina la suprafața anodului, formând pelicula de grafit. În continuare, **pelicula de grafit** formată pe suprafața piesei, sub acțiunea căldurii degajate la interfața cu canalul de plasmă, este supusă *proceselor de difuzie* în suprafața piesei, cu formarea stratului durificat. Nu este însă exclusă în ultimă fază a procesului de depunere a peliculei de grafit eroziunea unei cantități de grafit de pe această suprafață.

În același timp procesele ce se produc în plasma de aer sunt însoțite de disocierea moleculelor de oxigen, hidrogen și azot cu formarea ionilor acestora și apariția electronilor liberi. Ionii elementelor mediului de lucru la rândul lor prezentând particule grele accelerate în câmpul

electric din interstițiu, servesc în calitate de particule pulverizatoare a suprafeței catodului provocând pulverizarea suprafeței acestuia similar procesului sputtering în radio frecvențe [122, 125]. În această situație unele din elementele enumerate probabil că ar putea într-un fel sau altul să interacționeze cu depunerea de grafit de pe suprafața prelucrată și să modifice atât compoziția ei cât și structura, iar ca rezultat să influențeze proprietățile funcționale ale ei.

3.8. Aspectele tehnologice la formarea depunerilor carbonice pe suprafețele pieselor executate din aliaje ale fierului

Din analiza rezultatelor obținute anterior se constată că, nu se impune o pregătire specială a suprafeței (doar curățare, înlăturare de uleiuri sau oxizi deoarece această funcție o preia carbonul provenit din pelicula carbonică formată).

În scopul formării depunerilor de grafit în lipsa topirii și vaporizării suprafeței prelucrate a piesei în calitate de sursă de energie se aplica generatorul de impulsuri de curent a cărui construcție și principiu de funcționare au fost descris anterior. Acesta asigură formarea impulsurilor de curent cu durata cuprinsă în 10^{-4} - 10^{-6} s, ceea ce corespunde duratei de viață a petelor electrodice. Generatorul asigură formarea impulsurilor de curent cu următorii parametrii: energia degajată în interstițiu $W_s = 0 - 4,8$ J, energia acumulată pe bateria de condensatoare $W_c = 0 - 12$ J, la tensiunea aplicată la încărcarea bateriei de condensatoare $U_c = 0 - 250$ V, pentru o capacitate a acesteia cuprinsă în limitele de $C = 100 - 600$ μ F cu pasul 100 μ F. Generatorul asigură și formarea impulsurilor de tensiune înaltă ($U = 12 - 24$ kV), fapt prin care se asigură amorsarea descărcărilor electrice în impuls la valori ale interstițiului $S = 0,05 - 2,5$ mm cu frecvența reglabilă descărcărilor a descărcărilor electrice în impuls cuprinsă în limitele $f = 0 - 50$ Hz. În baza analizei rezultatelor cercetărilor experimentale executate în acest capitol s-au stabilit următoarele elemente științifico-tehnologice și regimuri de prelucrare a suprafețelor în vederea soluționării problemelor puse în calitate de obiectiv al tezei:

1. Alegerea materialului electrodului-sculă, grafitul pirolitic, ca unul de puritate înaltă și predictibil după compoziția chimică;
2. Conectarea electrodului-sculă în circuitul de descărcare a generatorului de impulsuri de curent **în calitate de catod**, reieșind din specificul eroziunii grafitului și transferului acestuia pe suprafața prelucrată;
3. Nu se impune o pregătire specială a suprafeței (doar curățare, înlăturare de uleiuri sau oxizi deoarece această funcție o preia carbonul provenit din pelicula carbonică formată);
4. Stabilirea mărimii interstițiului în limitele de la $0,1 - 1,5$ mm;
5. Determinarea energiei descărcării solitare din relația:

$$Q = \frac{4W_s}{\pi a_c^2 S} \approx Q_{top}, \quad (3.40)$$

6. Determinarea diametrului zonei prelucrate pe suprafața piesei din relația:

$$d = \sqrt{\frac{4W}{QS}} \quad (3.41)$$

7. Numirea frecvenței descărcărilor electrice în impuls:

$$P = \frac{km l^2 f}{4} \quad (3.42)$$

8. Productivitatea de prelucrare se va stabili din relația:

$$P = 60 k\pi d^2 f / 4 \text{ (mm}^2/\text{min)} \quad (3.43)$$

în care: k - este coeficient de suprapunere a zonelor de interacțiune a camalului de plasmă cu suprafața prelucrată la o descărcare solitară.

3.9. Concluzii la capitolul 3

În urma realizării cercetărilor acestui capitol putem trage următoarele concluzii:

- eroziunea grafitului și transferul său pe suprafață de metal urmată de obținerea de pelicule subțiri de depuneri carbonice pe suprafețele metalice țintă sub acțiunea descărcărilor electrice în impuls este *mai eficientă* atunci când „*electrodul sculă*” din grafit pirolitic este conectat la circuitul de descărcare al generatorului de impulsuri *în calitate de catod*;

- *procesul de eroziune* desfășurat în condiții normale de presiune și temperatură în atmosferă de aer *este unul complex*, este un proces *electrofizic* și electrochimic ceea ce denotă că are loc la **temperaturi înalte**;

- dacă se ține cont că în interstițiu plasma se formează în aer, atunci suplimentar se produc și efecte de bombardare a catodului cu particule energetice (ioni, atomi sau molecule) care conduc la disiparea suplimentară a materialului acestuia, similar cazului disipării catodice;

- pe suprafață mostrelor de siliciu supuse tratamentului de descărcări electrice în impuls cu catod de grafit pirolitic s-a *scos în evidență* prezența unor formațiuni spațiale alcătuite din atomi de carbon de tipul **fullerenelor și al nanotuburilor**, fapte confirmate și de analizele termogravimetrice, a peliculelor de grafit depuse, efectuate în mediu de azot, când s-au constatat adășuni de masă la temperaturi de 222.99°C, 476.12°C și 614.73°C.

- prezența acestor formațiuni spațiale a fost confirmată și prin analize XPS, care atestă în depunere prezența -O-C-, -O-C-O- și -O-H-, care aderă doar la suprafața nanotuburilor monoparietale.

4. CERCETAREA EXPERIMENTALĂ – PROPRIETĂȚILE FUNCȚIONALE ALE PELICULEI DE GRAFIT

Carbonul și respectiv formele sale alotropice în care acesta cristalizează prezintă un deosebit interes pentru cercetători, atât ca material, cât și îndeosebi ca proprietăți funcționale cu aplicabilitate în tehnică și tehnologiile contemporane. În cele ce urmează sunt prezentate un șir de proprietăți funcționale ale peliculelor de grafit depuse pe suprafețele active ale diferitor tipuri de piese aplicate în construcția de mașini și aparate.

4.1. Termograma peliculei de grafit depusă prin descărcări electrice în impuls

Pelicula de grafit depusă pe suprafața epruvetelor metalice prin DEI a fost supusă unor analize termogravimetrice –TGA (termogravimetrie) pentru a se identifica ce produși de reacție – în afara peliculei de grafit apar în urma tratamentului [158].

Pentru a se analiza din punct de vedere al compoziției chimice pelicula de grafit rezultată în urma aplicării tratamentului de electrodepunere prin descărcări electrice, s-au efectuat în paralel determinări termogravimetrice pentru o probă martor de grafit recoltat din electrodul de depunere și o probă din materialul recoltat de pe suprafața unei epruvete supusă tratamentului de electrodepunere prin descărcări electrice în impuls.

Dr. hab., prof. univ. Topala Pavel și dr. hab., prof. univ. Petru Stoicev și colaboratorii lor au identificat o serie de proprietăți interesante ale peliculelor de grafit ceea ce denotă probabilitatea existenței unor compuși cu structura moleculară spațială complicată având drept constituenți principali atomi de carbon hibridizați sp^2 .

Aparatura utilizată. Analizele termogravimetrice s-au efectuat cu ajutorul aparatului tip DuPont Instruments Termic Analyzer 951, prezentat în fig. A3.1-1 – A3.1-4. Graficele determinărilor *au avut drept elemente de comparație curbele de degradare termogravimetrică* (pierdere de masă ca urmare a creșterii temperaturii) ale unor substanțe înrudite în ceea ce privește compoziția chimică, cu depunerea de grafit realizată pe suprafața epruvetelor.

Analiza termogravimetrică a probei martor [158]. Pentru comparație s-au studiat curbele de degradare termogravimetrică pentru câteva varietăți de *cărbune natural* și a unei probe de praf de grafit recoltată din electrodul de depunere. S-au selectat pentru comparație curbele caracteristice cărbunelui deoarece și grafitul este o formă alotropica a carbonului și are proprietăți termice comparabile cu ale cărbunelui [111]. Aceste termograme sunt prezentate în fig. A3.2-1 ... A3.2 -5. Termograma probei martor este prezentată la Capitolul 2 pagina 65. Din

aceste termograme se constată că varietățile de cărbune de calitate inferioară prezintă pe prima parte a curbei o serie de modificări ale pantei acesteia ceea ce denotă existența unor substanțe volatile (cu temperaturi de descompunere 100-200 °C (vezi fig. A3.2.-1 A3.2-4).

Pentru cărbunii de calitate ridicată fig. A3.2.-5, (conținut ridicat de carbon se constată existența unui palier al curbei termogravimetrice până în jurul valorii de 400°C (practic lipsa volatilelor) cu un conținut ridicat și o puritate ridicată de C:

Din baza de date se constată că pentru majoritatea varietăților de cărbune de **bună calitate** – huila, antracit – care au un conținut de carbon de peste 90 % curbele termogravimetrice au o structură asemănătoare – stabilitate până la nivelul de 350-400 °C (cărbune Donetk);

Pentru cărbunii de **calitate mai slabă** (conținut mai scăzut de carbon și mai multe volatile) apar pierderi de masă la niveluri mai joase – 150-200°C (cărbune brun Coreea);

Curba de degradare termogravimetrică– pierderea de masă se desfășoară între 300-500°C pentru toate varietățile de cărbune.

Parametrii de lucru ai analizei termogravimetrice ai **probei martor** au fost prezentați la un capitol anterior, iar termograma rezultată este în linii mari asemănătoare cu termograma prezentată în fig. A3.2.-5, caracteristică unei varietăți de cărbune superior.

Analiza termogravimetrică a peliculei de grafit depusă prin procedeul descărcărilor electrice în impuls. Au fost supuse analizei termogravimetrice TGA probe de praf de grafit recoltate de pe un set de mostre metalice asupra cărora s-a aplicat tratamentul de depunere a peliculei de grafit prin descărcări electrice în impuls, în condițiile tehnologice prezentate în capitolul 2. Pentru a nu se induce erori – determinate de procesele de oxidare care au loc la temperaturi ridicate și care aduc aport de masă – analizele termogravimetrice ale peliculelor de grafit s-au efectuat în mediu de azot.

Probele supuse analizei termogravimetrice au fost mici porțiuni de praf de grafit recoltat de pe suprafața plăcuțelor metalice supuse descărcărilor electrice în impuls. Masa probei de grafit recoltată a fost de ordinul 1,1 mg. Înaintea recoltării probelor de praf de grafit eșantioanele metalice au fost condiționate timp de 48 ore într-o atmosferă controlată perfect uscată pentru a se îndepărta umiditatea [112, 113]. Condiționarea s-a efectuat într- un exicator de laborator prin menținerea acestora timp de 48 de ore într-o atmosferă perfect uscată. Condiționarea s-a efectuat pe seturi de eșantioane. Periodic din 6 în 6 ore eșantioanele s-au extras pe rând din exicator și s-au cântărit. S-au repetat cântăririle timp de 48 de ore, până când toate eșantioanele au ajuns la masa constantă. În tabelele prezentate în anexa A3.3-1...A3.3-10 sunt prezentate valorile maselor probelor supuse condiționării și a variației acestora.

Condiționarea eșantioanelor în vederea supunerii acestor analize termogravimetrice a condus la următoarele observații:

– peliculele de grafit adsorb o cantitate de apă într-un interval de la 0,058% - eșantion 4 10/1,5/400/200 la 0,15 % - eșantioanul 1 10/1.5/600/250. Procentele sunt exprimate gravimetric;

– peliculele de grafit depuse în condiții energice 600 μ F și 250 V prezintă cele mai ridicate procente de absorbție de apă 0,14 – 0,16 % în raport cu celelalte eșantioane 0,058 – 0,06 % procente gravimetrice;

– peliculele care prezintă cel mai ridicat procent de absorbție de apă 10/1.5/600/250 și 10/1.5/600/200 se suprapun peste cele obținute în parametri optimi determinate în capitolul 2;

– tensiunea de încărcare ridicată, 200 – 250V și capacitatea ridicată a condensatorului de descărcare - 600 μ F- determină o serie de particularități ale peliculei de grafit.

Aceste observații sunt cuprinse în fig. 4.1.

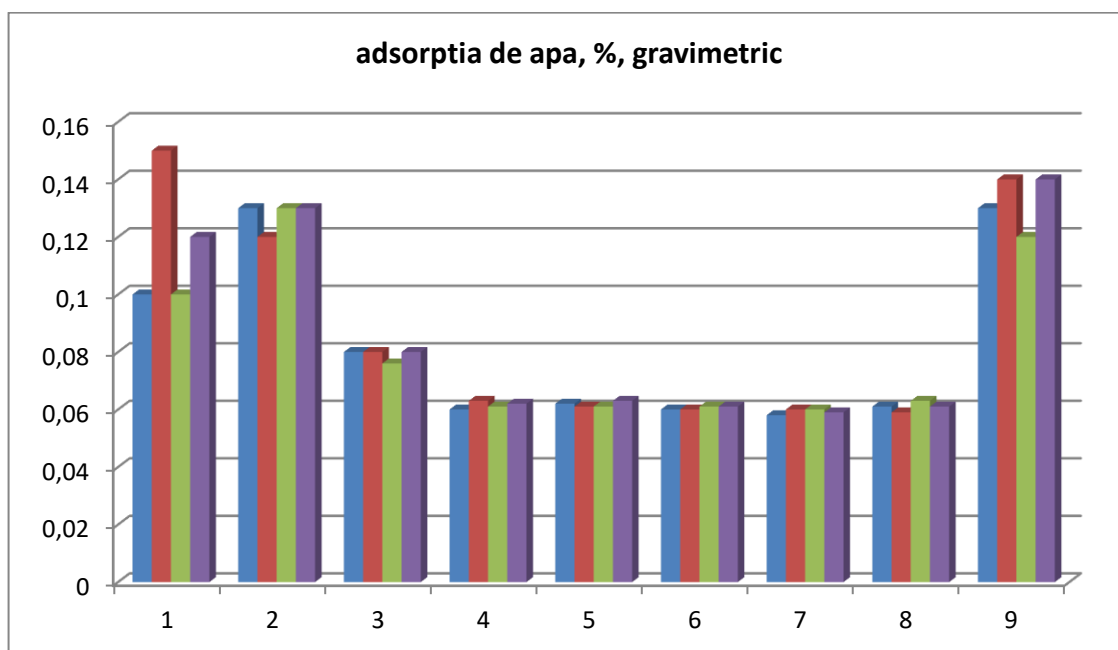


Fig. 4.1. Procentul de absorbție al apei din probele de grafit depuse prin procedeul de aplicare a descărcărilor electrice în impuls:

**1.10/1.5/600/250; 2.10/1/600/250; 3.10/1.5/500/250; 4.10/1/500/250; 5.10/1.5/400/250;
6.10/1/400/250; 7.10/1.5/400/200; 8.10/1.5/500/200; 9.10/1.5/600/200**

Parametrii de lucru ai procedurii de analiză TGA pentru grafitul recoltat de pe plăcuțele metalice au fost identici cu cei ai probei martor prezentați la capitolul 2

1. Intervalul de temperatură 20-800 °C;
2. Viteza de modificare a temperaturii - 10°C/min;
3. Mediu de analiză- N₂;

4. Presiunea de lucru – 760 mm Hg.

Curbele TGA sunt prezentate în fig. A3.4.1a – b. Acestea prezintă o serie de anomalii (adiții de masă). Acest fenomen este cu atât mai puțin explicabil având în vedere că analiza termogravimetrică s-a efectuat în atmosfera de N₂. Termograma analizei TGA a eșantionului de grafit recoltat prezintă o alură complet diferită de a celei caracteristice grafitului pur (proba maror) prezentata la cap. 2 Graficul prezintă o serie de aspecte deosebit de interesante ceea ce denotă faptul că pelicula de grafit depusă prin descărcări electrice în impuls are o structură complet diferită de aceea a grafitului pur sau că în afară de grafit se mai obțin și alți compuși chimici ai carbonului .

1. În intervalul de temperatură 200 – 300 °C (la 222,99 °C) se produce o adiție de masă într- un procent de 1,999 %. Acest lucru arată că proba de grafit în loc să piardă masă ca urmare a descompunerii sau pierderii de volatile, câștigă masă – ceea ce denotă o absorbție de materie în structura peliculei de grafit;

2. Fenomenul este reversibil – în jurul valorii de 300 °C câștigul de masă este anulat;

3. În intervalul de temperatură 450 – 550 °C (la 476,12 °C) se produce o nouă adiție de masă într- un procent important de 1,365 %. Acest lucru arată că proba de grafit în loc să piardă masă ca urmare a descompunerii sau pierderii de volatile câștigă masă – ceea ce denotă o absorbție de materie în structura peliculei de grafit. Temperatura deosebit de ridicată anulează presupunerea unei erori a aparatului, fenomenul de adiție de masă fiind concret și real;

4. Fenomenul este reversibil – în jurul valorii de 550 °C câștigul de masă este anulat;

5. În intervalul de temperatură 600 – 750 °C (la 614,73 °C) se produce o noua adiție de masă într- un procent important 2,769 %. Acest lucru arată că proba de grafit în loc să piardă masă ca urmare a descompunerii sau pierderii de volatile câștigă masă – ceea ce denotă o absorbție de materie în structura peliculei de grafit. Temperatura deosebit de ridicată anulează presupunerea unei erori a aparatului, fenomenul de adiție de masă fiind concret și real;

6. Adițiile reversibile de masă produse în intervalurile 200-300 °C, 450-550 °C, 600-700 °C au valori suficient de ridicate pentru a nu fi considerate erori ale aparatului (max. 0,1 %). Fenomenul de absorbție urmat de desorbție (reversibilitate) este foarte asemănător cu fenomenul de absorbție/desorbție care se produce în cazul zeoliților. Zeoliții sunt structuri moleculare spațiale alcătuite din atomi de Si, O și Al, care pot închide în interiorul lor molecule mai mici pe care ulterior le pot elibera. Fenomenul asemănător care are loc în cazul peliculei de grafit, conduce la concluzia că se obțin – așa cum presupune dl. dr.hab., prof.univ.Topala Pavel, pe lângă grafit și structuri spațiale alcătuite de astă dată din atomi de carbon denumite fullerene. Aceste structuri sunt molecule spațiale alcătuite din 20 – 100 atomi de carbon de dimensiuni 20-

40 nm. Deoarece mediul în care se efectuează analiza termogravimetrică este azotul, procesul chimic de oxidare, care eventual ar fi putut aduce aport de masă este exclus. Singura explicație științifică este prezența unor structuri spațiale care să înmagazineze molecule mici (N_2) pe care le eliberează ulterior. Apariția fenomenului de adsorbție/desorbție la diferite temperaturi și procente de asemenea diferite denotă faptul că eventualele structuri spațiale din atomi de carbon au dimensiuni diferite;

7. Pe porțiunea 20-750 °C pelicula de grafit nu suferă nici un fel de modificări generate de degradarea termică.

Literatura de specialitate [114, 115] arată că structurile spațiale conținând atomi de carbon de tipul fulleranelor se găsesc în particulele de carbon rezultate din arderile hidrocarburilor și în general în tot ceea ce presupune arderi violente.

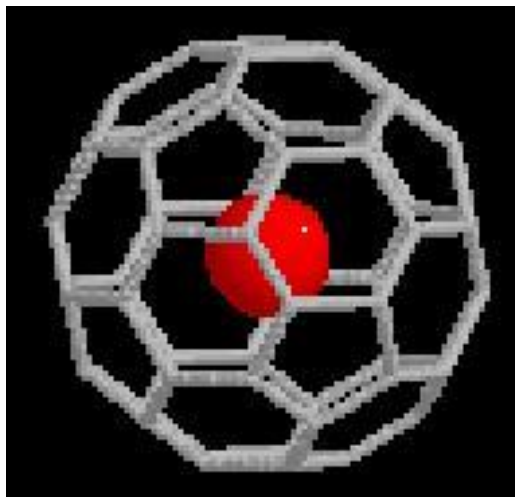


Fig. 4.2. Reprezentare grafica a proprietății structurilor spațiale formate din atomi de carbon și a fenomenului adsorbției de molecule mici - N_2 - [116, 158]

Literatura de specialitate mai precizează de asemenea că aceste moleculele spațiale ale acestor structuri formate din atomi de carbon, pot îngloba – fără a reacționa cu acestea – în interiorul structurii lor spațiale molecule de mici dimensiuni (H_2 , N_2 , molecule monoatomice de gaze inerte, HOH,) [116, 158].

Aceste prezentări științifice vin în sprijinul afirmației dl. dr.hab., prof.unv. Topală Pavel că în urma tratamentului suprafețelor metalice prin descărcări electrice în impuls, utilizând electrod de grafit – deci de carbon - pe lângă pelicula de grafit se pot obține și alte substanțe ale căror molecule au structuri spațiale formate din atomi de carbon [117, 118]. Aceste posibile structuri spațiale pot fi responsabile și de procentul dublu de apă adsorbit (0,12 – 0,15 % față de 0,053 – 0,006 %) prezentat de celelalte eșantioane.

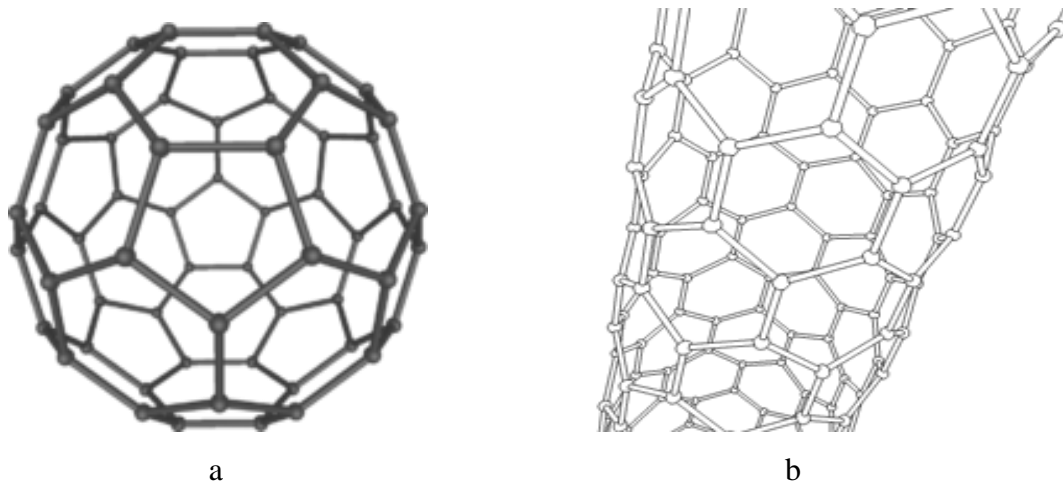


Fig. 4.3. Structuri carbonice 3D: a – Fulerene (C₂₀-C₇₀); b – Nanotuburi de C [117, 118]

Pornind de la aceste date științifice prezentate în literatura de specialitate precum și de la observația **deosebit de justă și argumentată științific** a dl. dr. hab., prof. unv. **Topală Pavel**, s-au efectuat în continuare cercetări științifice specifice pentru elucidarea și demonstrarea totodată a afirmației că în urma tratamentului prin descărcări electrice în impuls se obțin **și alte substanțe** în afara **peliculei de grafit**.

4.2. Analiza chimică a peliculelor de grafit depuse prin procedeul DEI

Având ca punct de plecare concluziile științifice trase în urma analizelor TGA (termogravimetrie și SEM (microscoapie electronică cu baleiaj de electroni), pentru a se confirma prezența formațiunilor spațiale în pelicula de grafit, în continuare s-a *efectuat o analiză chimică* a peliculelor de grafit depuse prin procedeul descărcărilor electrice în impuls [158]. Analizele chimice s-au efectuat pentru eșantioanele codificate 10/1,5/600/250 și 10/1,5/600/200. Literatura de specialitate arată că formațiunile spațiale de carbon tip fullerene prezintă solubilități diferite în solvenții organici [131, 132]. Pe baza acestei informații analizele prezentate în continuare au avut ca bază de plecare solubilizarea și ulterior analiza, pentru a pune în evidență prezența formațiunilor spațiale de carbon tip fullerene. Astfel ultimele două eșantioane câte unul din fiecare probă 10/1,5/600/250 și 10/1,5/600/200 au fost supuse acțiunii unor solvenți organici. În tabelul 4.1 sunt prezentate solubilitățile specifice ale fullerenelor în diverși solvenți organici. Aceste date au servit ca informație științifică în alegerea solventului organic cu care să se trateze pelicula de carbon depusă prin DEI.

Tabel 4.1. Solubilitatea formațiunilor de carbon tip fullerene C 60 în diferiți solvenți organici [164]

Solvent	Solubilitate (mg/ml)
1-chloronaphthalene	51
1-methylnaphthalene	33
1,2-dichlorobenzene	24
1,2,4-trimethylbenzene	18
tetrahydronaphthalene	16
carbon disulfide	8
1,2,3-tribromopropane	8
xylene	5
bromoform	5
cumene	4
toluene	3
benzene	1.5
carbon tetrachloride	0.447
chloroform	0.25
n-hexane	0.046
cyclohexane	0.035
tetrahydrofuran	0.006
acetonitrile	0.004
methanol	0.00004
ethanol	0.004
octane	0.025
isooctane	0.026
decane	0.070
dodecane	0.091
tetradecane	0.126
dioxane	0.0041

Eșantioanele au fost păstrate în condiții de atmosferă uscată în exicatori etanșe pentru a nu mai absorbi molecule de HOH. S-au păstrat eșantioanele cu masa cea mai mare pentru ușurarea măsurătorilor.

Analiza chimică pe bază de solventare selectivă a eșantioanelor 10/1.5/600/250 și 10/1.5/600/200. Pentru analiză s-au utilizat următoarele tipuri de solvenți organici: Metanol, etanol, și Cl naftalina. Literatura de specialitate [131, 132] arată ca *fullerenele* au o **mare solubilitate în solvenții halogenați organici clorurați** și o **foarte mică solubilitate în hidrocarburi alifatiche saturate** (cf. tab. 4.1). În acest capitol sunt prezentate graficele de solubilitate numai pentru și Cl naftalina. Graficele de solubilitate aferente celorlalți doi solvenți sunt prezentate în fig. A3.6.3-1 – A3.6.4-3.

Astfel eșantioanele 10/1.5/600/250 și 10/1.5/600/200 au fost tratate pe rând timp de 48 ore cu metanol, etanol și , și Cl naftalina. Din 6 în 6 ore s-au extras din mediul de solvent

organic, s-au lăsat să se usuce într- un exicator și s-au cântărit. Setul de cântăriri succesive s-a efectuat până la ajungerea la o masă constantă

Analiza eșantionului 10/1.5/600/250. Eșantionul 10/1.5/600/250 a fost introdus într- un pahar Erlenmeyer într- un mediu de alcool metilic $\text{CH}_3\text{-OH}$. Acesta a fost așezat pe un agitator magnetic fig. A3.6.1. a,b și sub o ușoară încălzire (max 40°C pentru a nu induce fierberea alcoolului metilic) s-a păstrat timp de 48 de ore sub agitare. Agitatorul magnetic a imprimat o viteză de agitare de cca 300 rot/ min. Din 6 în 6 ore eșantionul a fost extras cu ajutorul unei pensete și a fost așezat într- un exicator pentru uscare timp de 30 de min. S-a repetat procedura de solubilizare la aceeași parametri cu $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$. S-a repetat procedura desolubilizare la aceeași parametrii cu α Cl naftalina. S-a efectuat cântărirea pe o balanță analitică (precizie 10^{-4} g tip Sartorius (fig. A3.6.2. a,b).

Rezultatele cântăririlor sunt prezentate în **tabelul A3.6.3.** iar rezultatele de solubilitate în graficele A3.6.3-1 – A3.6.3-3.

Din graficele aferente solubilităților în metanol și etanol A3.6.3.1 – A3.6.3.2 se desprind următoarele observații:

Masele eșantioanelor 10/1.5/600/250 supuse analizei nu se modifică. Diferențele înregistrate de 0,1 mg se încadrează în plaja de eroare a aparatului de măsurare. Rezultă că solvenții nu au avut nici un efect de solvatare asupra eșantioanelor.

În urma acțiunii α Cl naftalinei, eșantionul 10/1.5/600/250 pierde o porțiune sensibilă – 0.6 mg - perceptibilă pentru instrumentele de măsurat (de la 10.0111 g la 10.0105 g) ceea ce denotă că o componentă chimică a peliculei de grafit este îndepărtată prin dizolvare, așa cum se observă în graficul A3.6.3.3.

Analiza eșantionului 10/1.5/600/200. Procedura aplicată la pct. precedent se repetă și pentru eșantionul 10/1.5/600/200. Acesta a fost introdus într- un pahar Erlenmeyer într- un mediu de metanol $\text{CH}_3\text{-OH}$. apoi a fost așezat pe un agitator magnetic și sub o ușoară încălzire (max 40°C pentru a nu induce fierberea alcoolului metilic) s-a păstrat timp de 48 de ore sub agitare. Agitatorul magnetic a imprimat o viteză de agitare de cca 300 rot/ min. Din 6 în 6 ore eșantionul a fost extras cu ajutorul unei pensete și a fost așezat într- un exicator pentru uscare timp de 30 de min.

S-a repetat procedura de solubilizare la aceeași parametri cu etanol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$. S-a repetat procedura de solubilizare la aceeași parametri cu α Cl naftalina. S-a efectuat cântărirea pe balanța prezentată la fig. A3.6.2 (a și b).

Rezultatele cântăririlor sunt prezentate în tabelul A3.6.4, iar graficele de solubilitate în graficele A3.6.4.1 – A3.6.4.3.

Din graficele aferente solubilităților în metanol și etanol prezentate în anexa fig. A3.6.4.1 – A3.6.4.2 se desprind următoarele observații: masele eșantioanelor 10/1.5/600/200 supuse analizei *nu se modifică*. Diferențele înregistrate de 0,1 mg (5.7997 – 5.7998 g) se încadrează în plaja de eroare a apărăturii de măsurare.

În urma acțiunii α Cl naftalinei, eșantionul 10/1.5/600/200 *pierde o porțiune sensibilă – 0.4 mg* - perceptibilă pentru instrumentele de măsurat (de la 5.7998 g la 5.7994 g) ceea ce denotă că o componentă chimică a peliculei de grafit *este îndepărtată prin dizolvare*, așa cum se observă în graficul din fig. A3.6.4.3.

Observațiile științifice conduc de asemenea la concluzia că pe *suprafața peliculei de grafit* apar și alte specii chimice susceptibile a fi dizolvate în urma unui tratament cu un solvent adecvat. Presupunând inițial, ca urmare a analizelor de microscopie electronică prezentate la capitoul 3 în urma tratamentului de suprafață prin descărcări electrice în impuls se obțin și alte formațiuni chimice – probabil structuri spațiale de carbon de tip **fullerene** – comportamentul eșantioanelor tratate cu un dizolvant specific fullerenelor oferă un prim indiciu în demonstrarea teoriei domnului dr. hab., prof. univ. Topală Pavel, portrivot căreia în urma tratamentului prin descărcări electrice în impuls cu rezultat obținerea peliculelor de grafit se obțin și asemenea formațiuni spațiale alcătuite din atomi de C.

4.3. Analiza prin microscopie electronică SEM a peliculelor de grafit a eșantioanelor 10/1.5/600/250 și 10/1.5/600/200 după tratarea cu α Cl naftalină

În urma acestei analize s-au obținut o serie de imagini deosebit de sugestive care privesc în comparație *lămuresc pe deplin* ipoteza făcută aprioric de dl. dr.hab., prof.univ. Topală Pavel și anume că odată cu pelicula de grafit care se depune pe suprafața metalică iau naștere și formațiuni spațiale tip fullerene a căror prezență a fost demonstrată printr-o succesiune de analize efectuate într-o ordine științifică logică. Consultând comparativ imaginile SEM luate înainte și după tratamentul eșantioanelor 10/1.5/600/250 și 10/1.5/600/200 cu α Cl naftalinei fig. A3.7.1-8 se constată de asemenea diferențe majore în ceea ce privește morfologia peliculelor de grafit depuse prin descărcări electrice în impuls. Astfel înainte de acțiunea solventului clorurat asupra peliculei prezența formațiunilor globulare pe suprafața peliculei era mult mai accentuată. După tratamentul eșantioanelor cu α Cl naftalină, *prezența acestor formațiuni chimice s-a redus substanțial*. Acest lucru este demonstrat și de termogramele efectuate eșantioanelor 10/1.5/600/250 și 10/1.5/600/200 după tratarea acestora cu α Cl naftalină.

4.4. Analiza termografică a eșantionului 10/1.5/600/250 după acțiunea α Cl naftalină

După tratarea cu α Cl naftalină eșantionul 10/1.5/600/250 este supus unui regim de condiționare. După condiționare eșantioanele se supun unui proces mecanic de răzuire a peliculei de grafit. Răzuirea se efectuează cu ustensile complet curate, inerte din punct de vedere chimic și care nu lasă în proba răzuită impurități, evitându-se de asemenea atingerea suprafețelor de grafit cu degetele pentru a nu aduce în sistem alte substanțe (grăsimi de pe suprafața pielii). S-au utilizat lame din otel inoxidabil, având grijă totodată să nu se recolteze și microporțiuni de șpan metalic de sub pelicula de grafit. În urma analizei termogravimetrice a eșantionului 10/1.5/600/250, care anterior fusese supus acțiunii solventului α Cl naftalina s-a obținut următoarea diagramă TGA diferită de cea inițială. Aceasta este prezentată în fig. A.3.8.1.

În urma studierii acestui grafic – comparându-l cu diagrama termogravimetrică a aceluiași eșantion prezentată în fig. A3.4.1.b dinaintea acțiunii α Cl naftalinei asupra eșantionului – se constată diferențe majore între cele două diagrame. Acest lucru denotă faptul că la nivelul peliculei de grafit s-au produs modificări substanțiale și componentele chimice responsabile de apariția aditivilor de masă la temperaturile de 222, 99 °C, 614,73 °C au dispărut sau au fost îndepărtate ca urmare a dizolvării cu α Cl naftalină. Acest lucru este încă un element care vine să demonstreze *afirmația dr.hab., prof.univ. Topală Pavel* și anume că există în pelicula de grafit depusă prin descărcări electrice în impuls specii chimice spațiale din atomi de C de tipul fullerenelor.

Diagrama prezentată în fig. A.3.8.1 este asemanătoare cu o singură excepție – prezența unui vârf care denotă în continuare o adiție de masă la 465,17 °C. Din imaginile SEM luate eșantioanelor [138-140] 10/1.5/600/250 și 10/1.5/600/200 după tratarea acestora cu α Cl naftalinei se constată de asemenea prezența remanentă a unor formațiuni globulare – mult mai rare și de mici dimensiuni care nu au fost îndepărtate în urma acțiunii solventului fig. A3.7.1 – A.3.7.8. Aceste formațiuni – probabil *specii chimice spațiale de tip fullerene cu un număr mai mic de atomi de carbon (cca 20) de atomi* – remanente sunt responsabile și de unicul vârf de absorbție de masă prezent în diagrama termogravimetrică efectuată după acțiunea solventului și prezentată la fig. A3.8.1.

4.5. Stabilirea proprietăților de *antiaderență* a peliculelor de grafit prin intermediul adezivului structural poliuretanic




Pelicula de grafit depusă prin descărcări electrice în impuls, are o grosime de 7 – 8 μm și reacționează fizico-chimic (modelul teoretic) cu suprafața metalică, ceea ce conduce la aderența deosebită a acesteia [135 – 137]. O prima metodă de verificare a teoriei referitoare la crearea

unei pelicule antiaderente pe suprafață metalică ca urmare a unui tratament cu grafit realizat prin descărcări electrice în impuls, a constat în realizarea unor epruvete pentru verificarea forțelor de forfecare alcătuite din două plăci metalice lipite prin intermediul unui adeziv structural, după cum este prezentat anterior (capitol 2). Conform standardizării în vigoare un **adeziv structural** este un *adeziv utilizat la realizarea unor structuri – ansambluri de componente – care nu mai pot fi dezlipite decât cu distrugerea structurii.*

Rezultă astfel că aderența realizată de acel adeziv este mai puternică decât rezistența componentelor lipite. În aceste condiții și *adezivii* cu care se realizează structura *trebuie să aibă caracteristici de lipire și de rezistență internă deosebite.*

Ansamblurile realizate cu adeziv structural obținut pe baza unei stucturi poliuretanică nanocompozite au fost supuse la încercarea de rezistență la forfecare [139]. Ca rezultat al încercărilor la forfecare s-au obținut următoarele valori pentru ansamblurile lipite după cum este prezentat în tabelul 4.2. [165].

Tabelul 4.2. Valorile tensiunilor de forfecare pentru diferite moduri de lipire a epruvetelor

Ambele epruvete netratate daN/4cm ² 			Epruvete tratate mixt daN/4cm ² 			Ambele epruvete tratate cu grafit daN/4cm ² 		
1	2	3	1	2	3	1	2	3
86.40	85.80	83.70	62.10	58.60	62.00	49.60	51.20	50.40
Val. medie 85,3 daN/4cm²			Val. medie 60,9 daN/4cm²			Val. medie 50,4 daN/4cm²		

În rezultatul tracțiunii pieselor asamblate prin lipire putem observa că **epruvetele netratate** posedă valori mai mari ale tensiunii de forfecare ca celelalte și constituie circa **85 daN/cm²**, epruvetele **tratate mixt** constituie în mediu valoare de **60 daN/cm²** ceea ce ne vorbește despre faptul că pelicula de grafit depusă pe una din epruvete micșorează aderența dintre adeziv și suprafața metalică. Ultima variantă, în care **ambele suprafețe sunt acoperite cu peliculă de grafit** tensiunea de forfecare se micșorează până la aproximativ **50 daN/cm²**, ceea ce constituie o micșorarea a aderenței cu 40% față de **epruvetele netratate** (fig. 4.4).

În acest context, de asemenea se observă că forfecarea epruvetelor are loc în două moduri Fig. 4.5 și anume: în prima variantă ruperea ar avea loc în *interiorul adezivului* Fig. 4.5 b, ceea ce este caracteristic epruvetelor care nu au fost tratate prin descărcări electrice în impuls cu „electrozi-sculă” din grafit; în a doua variantă, caracteristică deja epruvetelor tratate prin EDI, ruperea are loc la suprafața de separare dintre pelicula de grafit și adezivul poliuretanic. Drept confirmare la aceste deziderate vine și **cercetarea morfologiei suprafețelor epruvetelor tratate și netratate cu EDI după forfecare.**

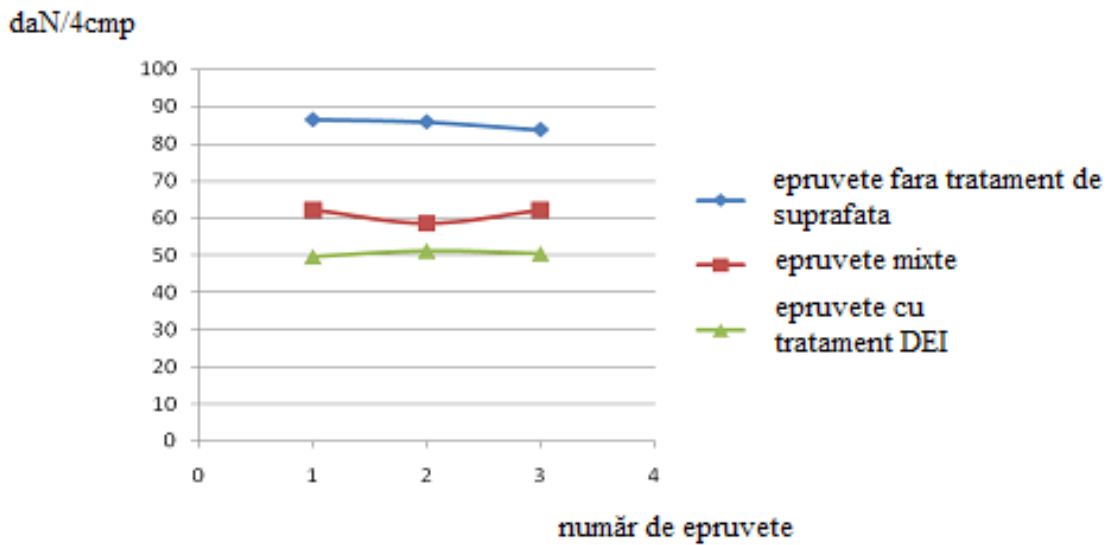


Fig. 4.4. Grafic comparativ al valorilor forțelor de forfecare pentru cele trei categorii de probe [158]

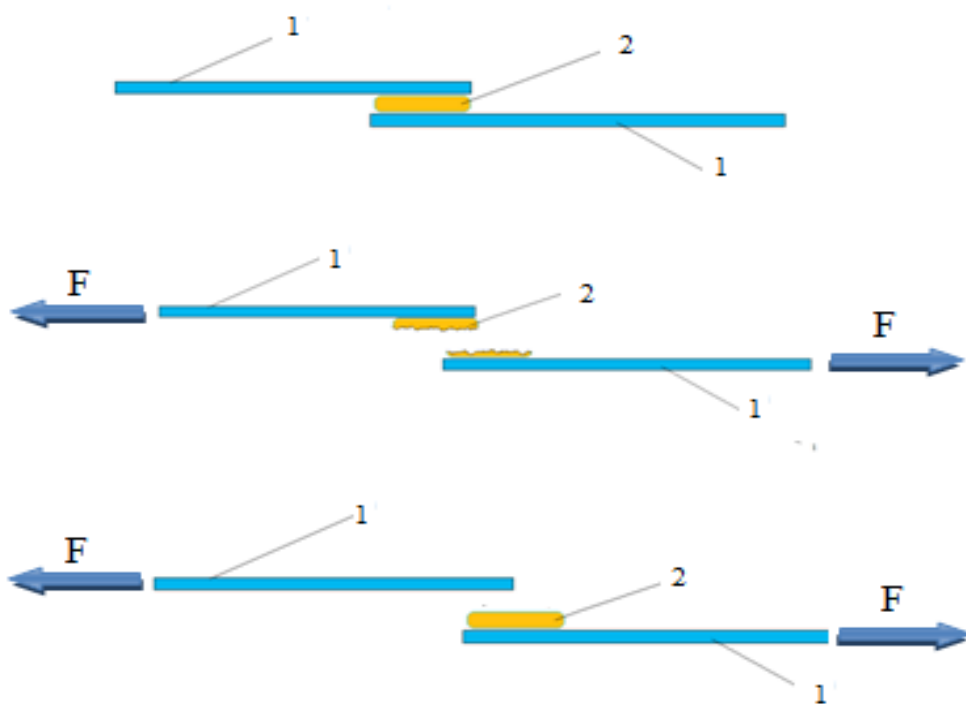
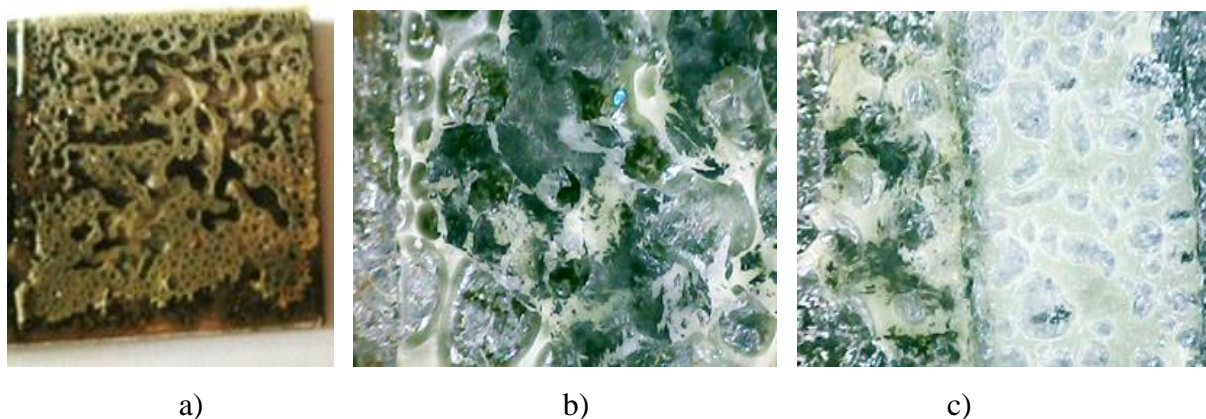


Fig. 4.5. Schema principală a ruperii la forfecare a ansamblurilor:
 a - starea inițială; b - starea finală a epruvetelor netratate; c - starea finală a epruvetelor tratate prin EDI; 1 - plăci metalice, 2 - adeziv structural [158]

În cazul epruvetelor nesupuse tratamentului superficial de electrodepunere, toate scindările ansamblurilor s-au produs prin **rupere în masa adezivului** ceea ce ne demonstrează imaginile din fig. 4.6. Aceasta denotă aderența puternică la suporturile metalice a adezivului. Din imagine fig. 4.6, se constată că ruperea ansamblului s-a produs în masa adezivului, aceasta se

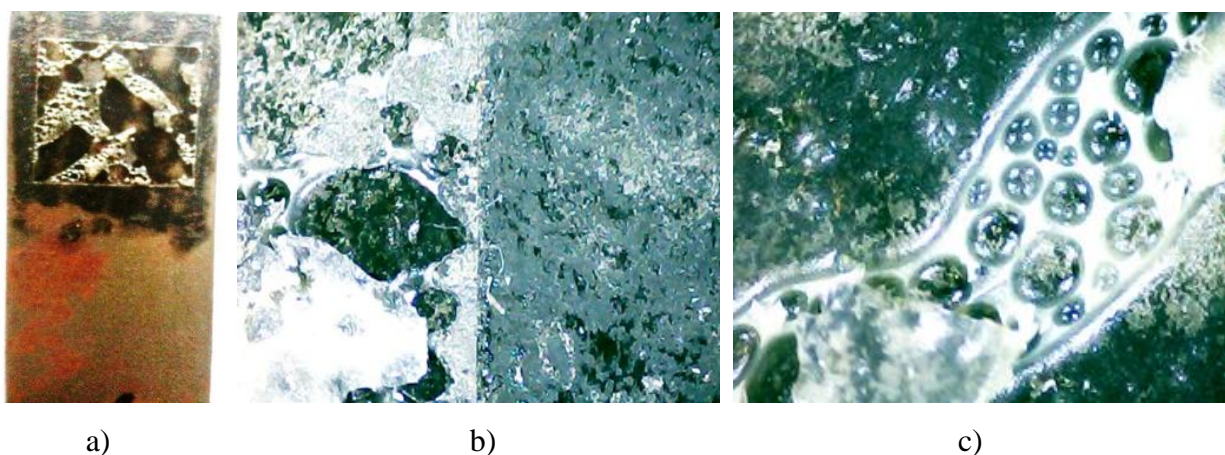
constată prin masa de adeziv pe întreaga suprafață activă a epruvetei (culoare deschisă). În acest caz s-au constatat și cele mai mari forțe de rupere, **peste 80 daN/4cm²**.



**Fig. 4.6. Morfologia ruperii a ansamblului fără tratament superficial după forfecare:
a - vederea generală; b, c - imagine la microscop (x 80) [158]**

În cazul epruvetelor tratate cu grafit prin EDI scindarea structurii ca urmare a aplicării unor forțe tangențiale masei de adeziv se face la interfața adeziv suport fig. 4.7. Astfel întreaga masă de adeziv sau o mare parte din aceasta **ramâne** pe unul din suporturi.

Se afirmă în acest caz că rezistența interioară a adezivului este mai mare decât aderența la suportul metalic, structura nu este distrusă în urma desfacerii ei în elementele componente, adică adezivul nu funcționează ca adeziv structural. Forțele determinate în acest caz sunt aproape la jumătate - cca 50 daN/4cm² față de situația epruvetelor netratate superficial.



**Fig. 4.7. Morfologia ruperii a ansamblului cu tratament superficial după forfecare:
a - vederea generală; b, c - imagine la microscop x 80 [158]**

În fig. 4.7, a, se constată spre deosebire de cazul anterior existența unui spațiu mare de culoare închisă unde ruperea s-a produs la interfață. În fig. 4.7, a, de asemenea se observă și mai bine o porțiune unde tratamentul de electrodepunere nu s-a efectuat în continuitate de 100% – porțiunea deschisă la culoare – unde a avut loc o **rupere în masa adezivului**. În celelalte porțiuni unde tratamentul superficial de electrodepunere s-a efectuat în mod corespunzător scindarea epruvetei s-a efectuat la interfața – **porțiunea de culoare închisă**. Imaginile obținute la microscop demonstrează aceste afirmații, în fig. 4.7 b) și c), se observă foarte bine porțiunea de adeziv structural rămasă – porțiunea deschisă la culoare, în contrast cu suprafața închisă la culoare unde scindarea adezivului s-a efectuat la interfața metal - adeziv. Toate acestea ne permit de a afirma faptul că, *peliculele de grafit depuse pe suprafețele metalice prin descărcări electrice în impuls posedă proprietăți antipriză*, ceea ce confirmă presupunerile din lucrările precedente [110].

În tabelul 4.3 sunt reprezentate datele experimentale ale încercărilor eșantioanelor (probe –plăcuțe de oțel cu tratament de depunere de grafit prin procedeul descărcărilor electrice în impuls).

Pentru eșantioanele prezentate în Tabelul 4.3, s-a respectat următoarea metodică:

1. S-au studiat un număr de 7 seturi de probe a câte 4 plăcuțe metalice cu tratamente DEI de intensități diferite, fiecare codificate I-VII și un set de 4 probe netratate codificat M;

2. Aceste eșantioane se prezintă sub forma unor plăcuțe metalice de lungime 80 mm, lățime 25 mm. Eșantioanele au fost supuse tratamentului de depunere a unei pelicule de grafit prin procedeul descărcărilor electrice în impuls. Zona supusă tratamentului de depunere a peliculei de grafit se găsește la un capăt al plăcuței metalice și are suprafața de 25x25 mm² ;

3. Cu ambele variante de probe tratate și netratate s-au realizat ansambluri de eșantioane care s-au supus încercărilor mecanice la tracțiune astfel:

3.1. **Încercări la desprindere de putere adezivă liniară:** eșantioanele s-au acoperit cu o bandă adezivă cu adeziv sensibil la presiune de tip acrilic pe o lungime de 50 mm, care a cuprins atât porțiune fără tratament pe o lungime de 30 de mm și porțiunea cu peliculă de grafit pe porțiune de 25 mm. După o condiționare timp de 24 ore în atmosfera laboratorului au fost supuse încercări la tracțiune pe un aparat dinamometru tip HECKERT FPZ 100, cu o viteză de tragere de 100 mm/min.

Din 10 în 10 mm s-au efectuat citiri ale forței de desprindere. Aceste valori au fost înregistrate și sunt prezentate pentru fiecare eșantion în tabelul de mai jos. S-au înregistrat separat valorile forțelor de desprindere de pe *suprafață fără tratament* și cu *tratament* ale eșantioanelor. Forțele de desprindere sunt exprimate în daN/25 mm lățime bandă adezivă.

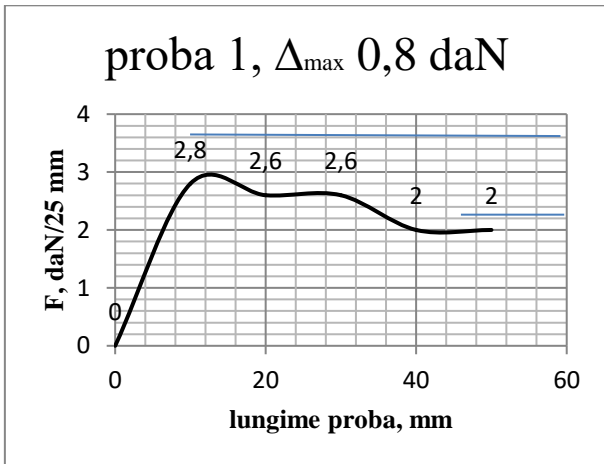
Tabelul 4.3. Caracteristici inițiale, puterea adezivă liniară și valorile forței de forfecare

Indicativ/ probă	Caracteristici inițiale ale probelor		Putere adezivă liniară, daN (25mm lățime probă**)		Forța de forfecare daN (25x25mm ² suprafață adezivă)
I	Nr. de treceri	2	N***	2,8; 2,6;	51,8
	Tensiune U, V	100		2,6	
	Interstițiu între electrozi S, mm	1,5	T****	2,0; 2,0	
	Capacitatea condensatorului C, μF	600			
II	Nr. de treceri	2	N***	2,7; 2,6;	49,7
	Tensiune U, V	200		2,5	
	Interstițiu între electrozi S, mm	1,5	T****	2,1; 2,0	
	Capacitatea condensatorului C, μF	600			
III	Nr. de treceri	1	N***	2,7; 2,6;	67,2
	Tensiune U, V	200		2,5	
	Interstițiu între electrozi S, mm	1,5	T****	2,2; 2,3	
	Capacitatea condensatorului C, μF	600			
IV	Nr. de treceri	4	N***	2,8; 2,6;	38,7
	Tensiune U, V	200		2,6	
	Interstițiu între electrozi S, mm	1,5	T****	1,6; 1,5	
	Capacitatea condensatorului C, μF	600			
V	Nr. de treceri	4	N***	2,7; 2,6;	35,9
	Tensiune U, V	200		2,5	
	Interstițiu între electrozi S, mm	1,5	T****	1,2; 1,2	
	Capacitatea condensatorului C, μF	600			
VI	Nr. de treceri	2	N***	2,7; 2,6;	48,8
	Tensiune U, V	150		2,5	
	Interstițiu între electrozi S, mm	1,5	T***	2,1; 2,1	
	Capacitatea condensatorului C, μF	600			
VII	Nr. de treceri	3	N***	2,7; 2,6;	41,2
	Tensiune U, V	200		2,5	
	Interstițiu între electrozi S, mm	1,5	T****	1,3; 1,2	
	Capacitatea condensatorului C, μF	600			
M*	Nr. de treceri	-	2,8; 2,6; 2,6; 2,7; 2,6;	2,5	68,7
	Tensiune U, V	-			
	Interstițiu între electrozi S, mm	-			
	Capacitatea condensatorului C, μF	-			

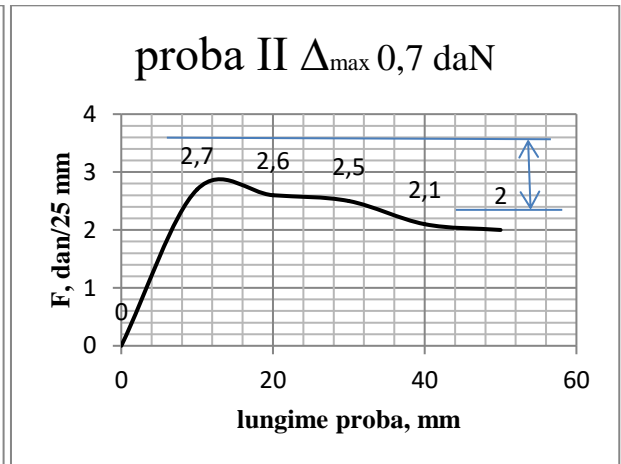
* proba martor, fără tratament;** citire din 10 în 10 mm;*** porțiune fără tratament;**** porțiune tratată.

3.2. **Încercare la forfecare:** s-a efectuat pe eșantioanele transmise. Acestea s-au suprapus una peste alta pe porțiunea cu tratament de grafit. Lipirea eșantioanelor s-a efectuat cu adeziv poliuretanic. După lipire eșantioanele s-au condiționat timp de **24 de ore** în atmosfera laboratorului. S-a efectuat și o încercare la forfecare pe eșantionul martor fără tratamentul de suprafață. Încercările s-au efectuat tot pe aparatul de tip HECKERT FPZ 100.

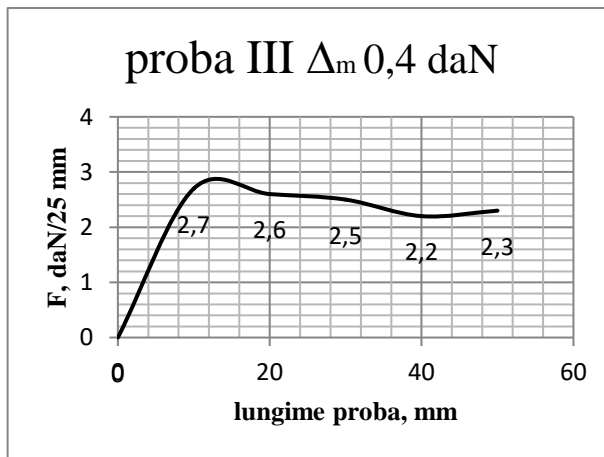
Forma grafică a rezultatelor încercărilor studierii probelor analizate în tabelul 4.3, sunt prezentate în fig. 4.8 (a, b, c, d, e, f, g, h).



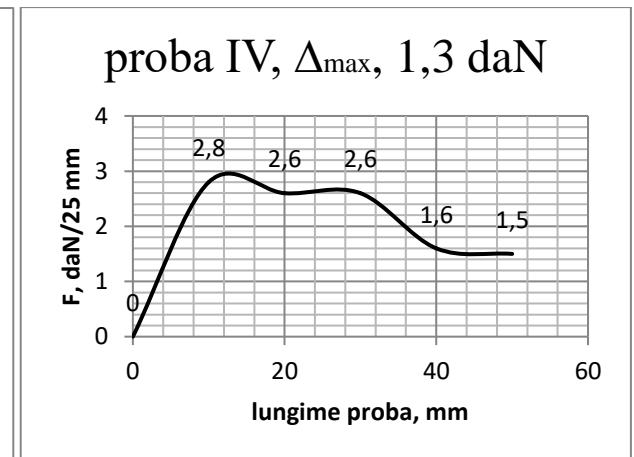
a)



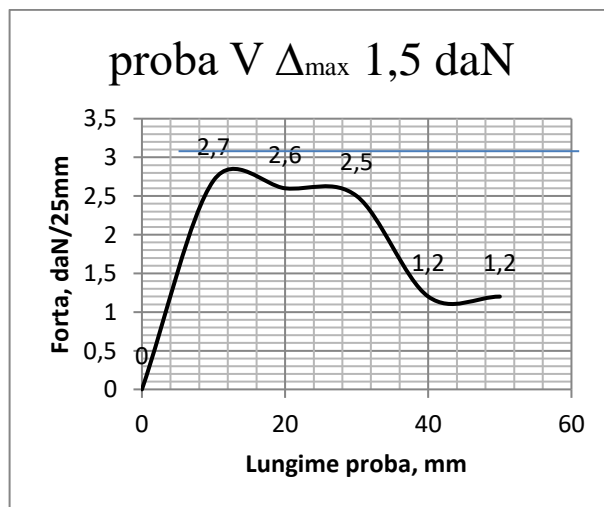
b)



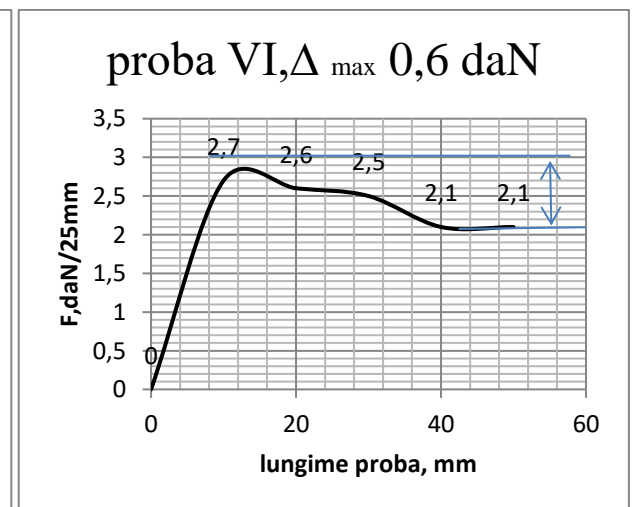
c)



d)



e)



f)

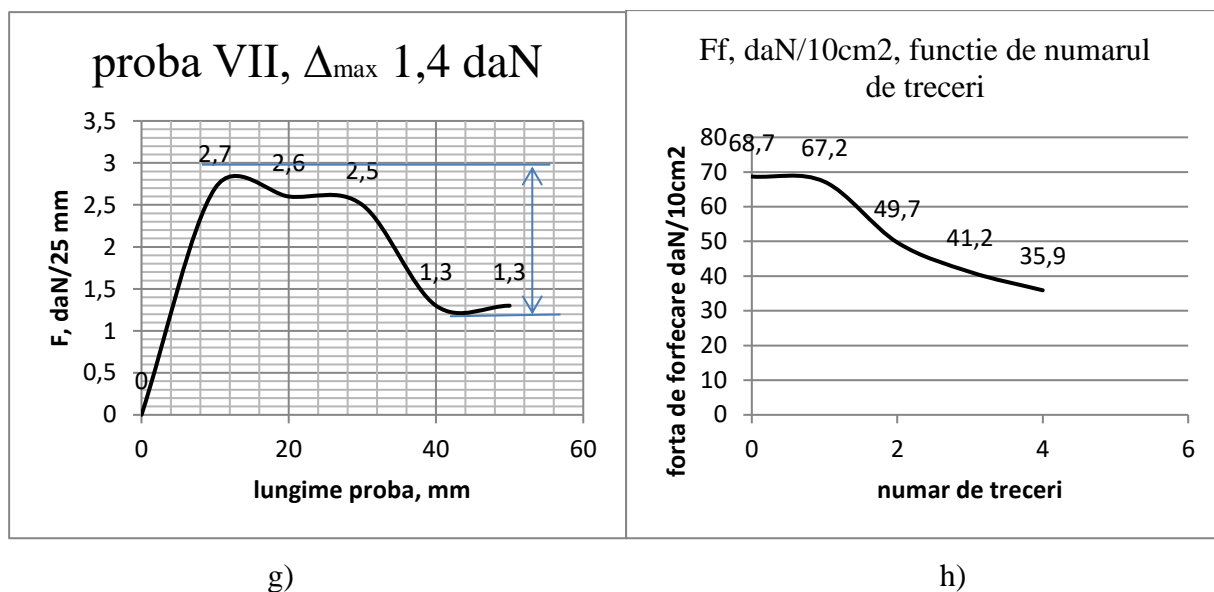


Fig. 4.8. (prelungire) Forma grafică (a-h) a rezultatelor studierii eşantioanelor analizate în tabelul 4.3

După cum se vede în rezultatele prezentate în fig. 4.8 (a-h) putem afirma: că forța de forfecare a probelor cu peliculă carbonică în toate cazurile este **net inferioară**, ceea ce demonstrează, că *tehnologia elaborată este benefică și funcțională*.

Formarea peliculelor de grafit la scara micrometrică și nano-metrică pe suprafețele pieselor executate din diferite aliaje metalice provoacă **difuzia acestora în stratul superficial** însoțită de *formarea carburilor cu duritate înaltă*, iar ca rezultat sporește rezistența de uzură a acestui strat, care este *intermediar între depunerea de grafit și restul piesei*. Procesul de formare a peliculelor de grafit în toate cazurile conduce la micșorarea rugozității suprafeței prelucrate. Aplicarea peliculelor pe suprafețele pieselor ce funcționează în cuplurile cinematice conduce la micșorarea coeficientului de **frecare de cel puțin 3 ori**. Încercările experimentale privind efectul de priză în îmbinările cu filet a demonstrat că, efectul de priză cauzat de difuzia reciprocă a materialelor constitutive ale pieselor de îmbinare este *împiedicată de prezența peliculelor de grafit* și chiar în cazul menținerii cuplului în cuptoare la temperaturi cuprinse în limitele 400-800 °C a demonstrat, că între piesele cuplului executate din oțeluri de construcție **efectul de priză în îmbinare nu este prezent**.

Formarea peliculelor pe suprafețe interne ale țevelor permite eliminarea efectului de priză pentru dopurile de parafină care sunt o problemă în cazul conductelor de transportare a petrolului. Cercetările experimentale și încercările industriale vin să demonstreze, că depunerile se formează mai eficient în cazul includerii piesei prelucrate în conturul de descărcare a generatorului de impulsuri de curent în calitate de anod, iar peliculele formate pot atinge grosimi

de până la 7 micrometri, acestea sporind durabilitatea de funcționare a componentelor formelor de turnare de cel puțin 2 ori, datorită calităților sale de lubrifiant în stare solidă și proprietăților antirefractare pe care le posedă. Din cele menționate mai sus rezultă, că elaborarea unei tehnologii eficiente de formare a depunerilor de grafit pe suprafețele active ale pieselor din industria constructoare de mașini și aparate, ar permite rezolvarea cu succes a unui șir de probleme cum ar fi: asigurarea refractivității suprafețelor, obținerea unor suprafețe rezistente la uzură, micșorarea coeficientului de frecare a suprafețelor pieselor ce funcționează în cupluri cinematice, formarea peliculelor de tampon la interfața dintre două suprafețe dintr-un cuplu, eliminarea parțială sau totală a efectului de priză dintre piesele din cuplu, etc.

4.6. Proprietăți antipriză ale peliculelor de grafit [158]

În scopul lărgirii domeniului de aplicabilitate în practică a elaborărilor științifice și în deosebi a peliculelor de grafit depuse pe suprafețe metalice prin metoda DEI au fost realizate un șir de încercări privind determinarea *momentului de înșurubare-desfacere* a îmbinărilor prin filet (bulon-piuliță). Au fost realizate măsurători privind valoarea momentului de înșurubare în cuple bulon –piuliță cu formarea depunerilor pe suprafața frontală a piuliței și în cea de- doua variantă pe suprafața filetului bulonului (vezi tab. 4.4). Determinările au fost efectuate în laboratorul de tehnologii neconventionale de la Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți în cadrul colectivului de cercetare condus de dl. dr. hab., prof. univ. Topală Pavel care este parte componentă a Centralei de Cercetare Științifică Interuniversitară ”NANOTEHNOLOGII DE REZONANȚĂ UTM – USARB”.

Tabelul 4.4. Valorile momentului de înșurubare a piulițelor acoperite cu o peliculă de grafit

Numărul de treceri	Moment de înșurubare, kN			
	0,5	1	1,5	2
2	2	6	9,9	13
3	2,2	5,8	9,5	12,5
4	2,5	4,5	8,2	10,15
5	3	6,1	10,2	14
6	2,9	8	12	16
8	3,5	6,2	11	14,1
10	3,5	5,9	11	13,2

Dacă comparăm rezultatele prezentate în tabelul 4.4, atunci se poate observa că, momentul de înșurubare crește fiind variabil și dependent de numărul de treceri (de prelucrări a suprafeței cu DEI). S-ar părea că, formarea depunerilor nu este benefică și conduce la sporirea valorii momentului de înșurubare. *Creșterea neesențială* a momentului de înșurubare este

cauzată și de creșterea *dimensiunilor pieselor ce formează cuplul*. În schimb la operația inversă – deșurubarea **nu s-a depistat efectul de priză** pentru piesele din cuplele cu pelicule de grafit pe suprafața activă (nici pentru cazul menținerii acestora la temperaturi înalte, cum nici pentru cazul plasării îmbinărilor montate în soluții ce prezentau medii chimice active).

4.7. Rezistența la uzură a peliculelor de grafit

Aplicarea peliculelor de grafit pe suprafețele pieselor constituate ale formelor de turnare a sticlei a permis a stabili funcționalitatea acestora foarte eficientă. Pieselor li-a fost asigurată o durabilitate de cel puțin 2 ori mai mare în raport cu piesele venite din fabrică [109, 137] [143-146]. Acest fapt poate fi explicat prin aceea că grafitul reprezintă un lubrefiant în stare solidă și împiedică aderarea sticlei la suprafața matriței, și respectiv uzura acesteia prin abraziune, cât și prin faptul că, pelicula de grafit posedă proprietăți antirefractare și servește în calitate de izolator termic între suprafața matriței metalice și sticla lichidă.

Au fost realizate un șir de încercări de exploatare la ÎS „Fabrica de sticlă” din Chișinău, pentru piesele constituate ale formelor de turnare a sticlei [137]. Astfel, dacă e să analizăm cele prezentate în fig. 4.9 a și b putem constata că, pelicula este formată din clustere de formațiuni nanometrice. Între aceste clustere și respectiv între formațiunile ce le constituie se atestă goluri (pori) fapt prin care se pot explica un șir de proprietăți pe care le posedă.

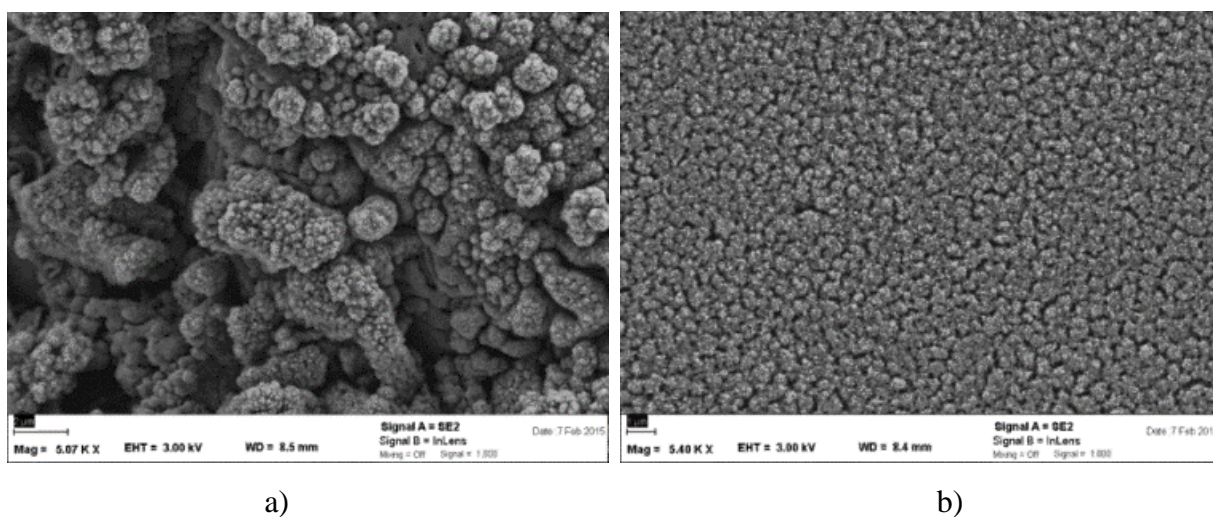
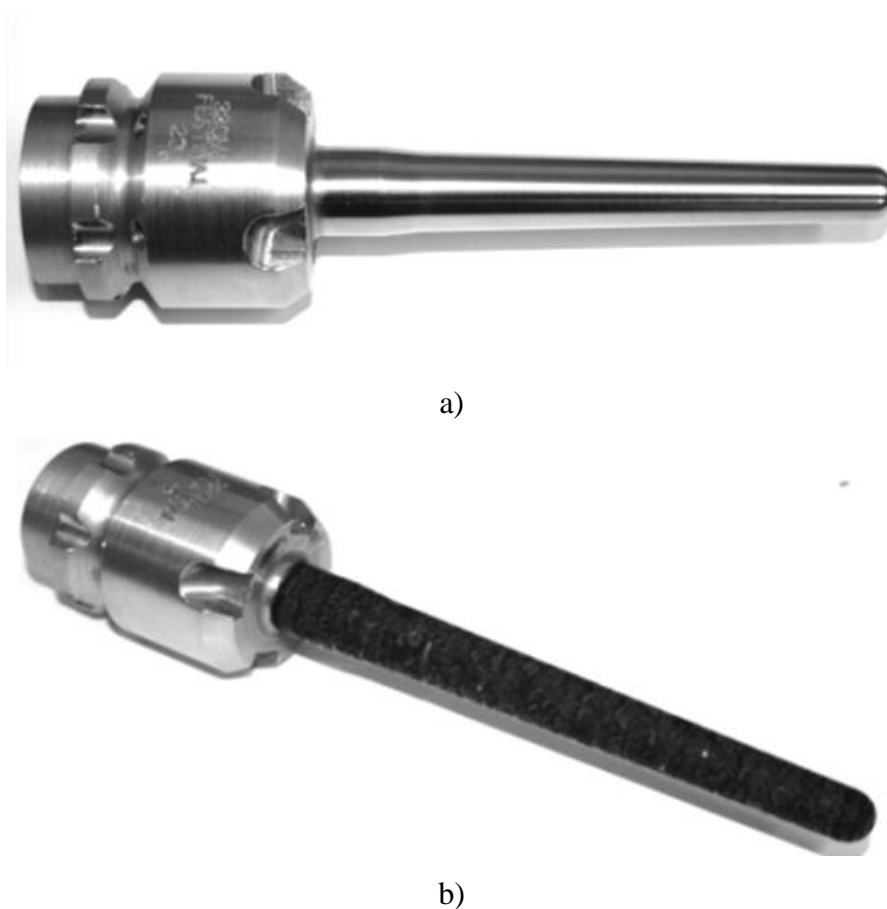


Fig. 4.9. Imagine SEM ale suprafețelor pieselor metalice durificate cu aplicarea DEI, cu „electrodul-sculă” din grafit: a) generator de frecvență joasă; b) generator de frecvență înaltă

În rezultatul formării pe suprafața piesei a peliculei de grafit diametrul efectiv al piesei s-a mărit în mediu cu aproximativ 14 μm față de diametrul inițial, adică ca rezultat avem depuneri

de grafit cu dimensiunea respectivă pe suprafață sub formă de peliculă continuă. Astfel aplicarea peliculelor pe suprafețele pieselor componente ale formelor de turnare a sticlei a permis a stabili funcționalitatea acestora foarte eficientă. Pieselor li-a fost asigurată o durabilitate de cel puțin 2 ori mai mare în raport cu piesele venite din fabrică. Acest fapt poate fi explicat și prin aceea că, grafitul prezintă un unguent în stare solidă și împiedică aderarea sticlei la suprafața piesei, și respectiv uzura acesteia prin aderență, cât și prin faptul că, pelicula de grafit posedă proprietăți antirefractare și servește în calitate de izolator termic între suprafața piesei metalice și sticla lichidă.



**Fig. 4.10. Vedere generală a suprafeței poansonului:
a) inițial; b) după prelucrare [142, 158]**

Cele expuse mai sus se confirmă și de rezultatele obținute de autorii lucrării [142] care au supus încercărilor plonjoarele în condiții reale de exploatare. Ca rezultat s-a stabilit că plonjoarele formelor de turnare pe a căror suprafață activă au fost formate pelicule de grafit au funcționat la 57600 cicluri în lipsa modificării formei și dimensiunilor acestora. În acest sens, pentru a compara uzura plonjoarelor formelor de turnare a sticlei s-au executat cercetări experimentale în ciclu tehnologic [109, 137]. Au fost supuse la încercare două plonjoare unul

acoperit cu grafit prin descărcări electrice în impuls, iar altul neprelucrat, fig. 4.10 a, b precum și a doua paletă de finisare fig. 4.11 a, b.

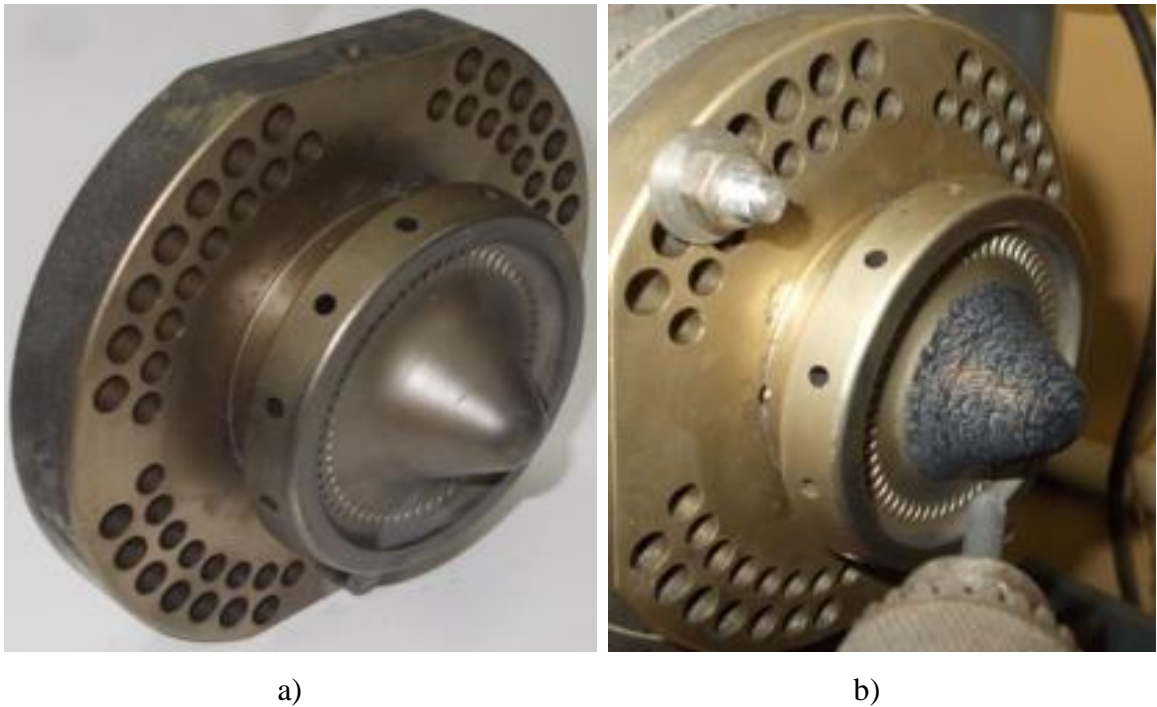


Fig. 4.11. Vederea generală a paletelor de finisare:

a) în condiții normale; b) după acoperirea cu peliculă de grafit [109, 137, 142, 158]

În cadrul experimentărilor au fost prelucrați și arbori-melci folosiți la producerea în Criuleni a peleților (fig. 4.12, a și b). În rezultatul lucrului s-a constatat o creștere a productivității cu 30–50 %.

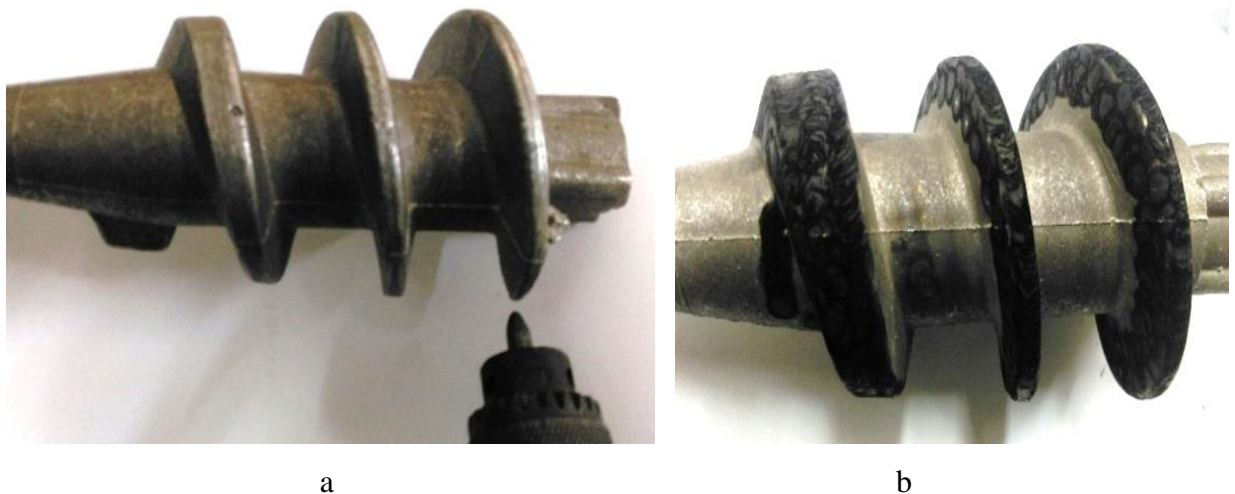


Fig. 4.12. Vedere generală a arborelui-melc:

a) inițial; b) după prelucrare [109, 137, 142, 158]

Dacă cercetăm proba (fig. 4.10, a) neprelucrată prin DEI înainte de funcționare în ciclul tehnologic și după funcționare atunci observăm că diametrul ei în unele puncte se micșorează până la aproximativ 11 μm . Proba (fig. 4.10, b) este studiată din trei puncte de vedere, la etapa inițială, apoi după aplicarea descărcărilor electrice în impuls și în final după ce a fost supusă uzurii. După ce piesa a fost supusă prelucrării prin DEI diametrul plonjorului se mărește, în limitele admisibile, datorită depunerilor de grafit pe suprafața lui. La cercetarea piesei după funcționare în regimurile prescrise mai sus se atestă o micșorare a diametrului piesei la mărimi de zeci de micrometri, după cum este indicat în fig. 4.13 [109, 137, 142, 158].

Pe lângă micșorarea diametrului piesei, în unele cazuri se atestă o mărire a lui ceea ce poate fi explicat prin aderența masei sticloase la suprafața activă a lui. Acest fenomen neobservându-se practic deloc pentru cazul pieselor acoperite cu peliculă de grafit ceea ce ar putea confirma faptul că grafitul servește ca un bun lubrifianț la temperaturi înalte și respectiv diminuează considerabil forțele de frecare dintre masa sticloasă și suprafața piesei.

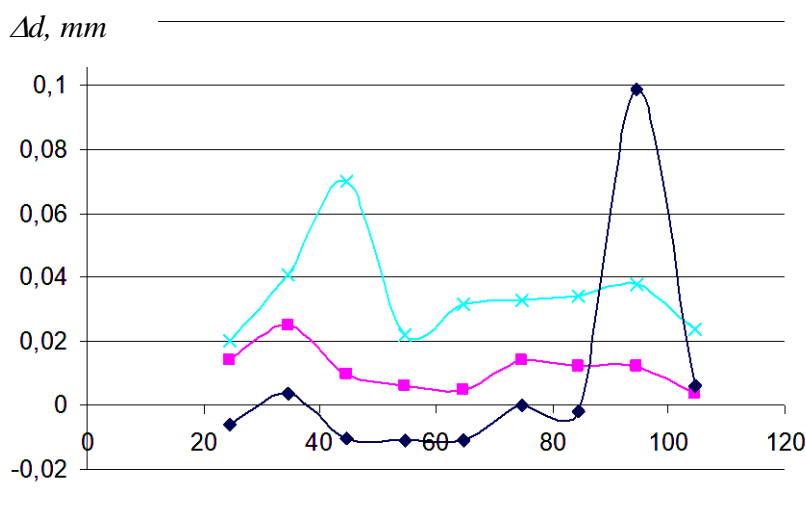


Fig. 4.13. Dependența diferenței de diametru a piesei pe lungimea părții active a lui pentru:
1 – probă neprelucrată inițială; 2 – probă neprelucrată după funcționare în ciclul tehnologic; 3 – probă prelucrată după ciclul de funcționare [142, 158]

4.8. Rezistența la coroziune a peliculelor de grafit

Pentru determinarea vitezei de coroziune a peliculelor de grafit a fost aleasă metoda electrochimică de cercetare. S-a utilizat această metodă deoarece ea permite accelerarea procesului de coroziune, care reprezintă nimic altceva decât dizolvare anodică economisind astfel timpul de studiere a unei probe [148, 158].

Instalația electrochimică este compusă dintr-o celulă de electroliză ce conține soluție de 1% de NaCl în care sunt plasați doi electrozi: catodul de oțel și anodul din oțel sau oțel acoperit cu o peliculă de grafit, aceștia fiind uniți prin intermediul voltmetrului și ampermetrului la o sursă de curent continuă reglabilă în diapazonul 0-40V. De asemenea un șir de probe au fost studiate în 30% soluție HNO₃.

Viteza de coroziune a fost determinată după relația [148, 158]:

$$K_m = \frac{\Delta m}{A \tau} \quad (4.19)$$

în care: Δm – diferența de masă metalică în timpul τ după înlăturarea produselor de coroziune, A – suprafața supusă coroziunii.

Pentru a determina valoarea potențialului de dizolvare electrochimică este necesar a se construi caracteristica volt-amperică pentru proba anod din oțel 45 și proba anod – din oțel 45 acoperit cu grafit.

La început probele sunt șlefuite și spălate cu apă distilată, apoi sunt introduse în soluția de electrolit la distanța de 10 mm, se aplică o tensiunea continuă cu un pas de 0,4 V cu timpul de menținere de 3 min, indicațiile curentului sunt înregistrate de pe ampermetru.

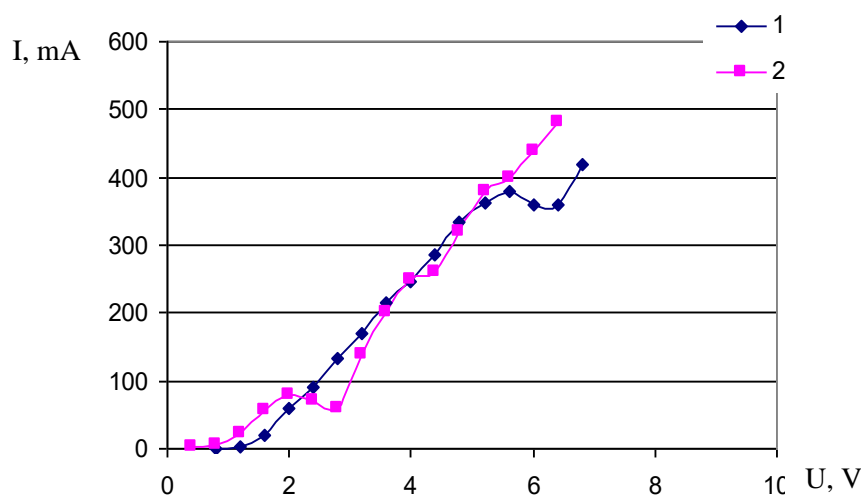


Fig. 4.14. Caracteristica volt-amperică a procesului de dizolvare electrochimică:
1 – oțel 45 acoperit cu grafit; 2 – oțel 45 [148, 155, 158]

La introducerea în electrolit a probelor în absența unui curent din circuitul exterior se stabilește un potențial staționar. Pentru cazul când ambii electrozi sunt confecționați din același tip de oțel acesta este aproape zero, iar pentru cazul când anodul este acoperit cu o peliculă de grafit potențialul staționar alcătuiește 0,1 V. La aplicarea unui potențial din exterior căpătăm

curbele din fig. 4.14 (curba 2), aici se observă că pentru proba din oțel odată cu mărirea potențialului crește și intensitatea curentului până la valoarea potențialului de 2 V, după care urmează o porțiune în care se constată o scădere a valorii curentului până la valoarea potențialului de 2,9 V. Acest efect are loc datorită reacțiilor chimice de oxidare și hidrooxidare care conduc la pasivarea suprafeței probei în lipsa peliculei de grafit. După valoarea potențialului de 2 V, după cum se observă din grafic, odată cu mărirea tensiunii curentul de coroziune se micșorează, iar procesul de coroziune decurge la viteze mici, adică a apărut pelicula pasivantă care nu permite dizolvarea activă a anodului. Starea pasivă este menținută pâna la potențialul de 2,8 V după care intensitatea curentului crește considerabil, accelerând procesul de dizolvare anodică.

Un comportament analogic se observă și la cercetarea probei din oțel acoperită cu un strat subțire de grafit, cu deosebirea că o zonă analogică cu cea a pasivării se obține la tensiunea de aproximativ 5,6 V. În acest diapazon de 5,6 – 6,2 V se observă distrugerea peliculei depuse după care urmează iarăși o mărire de curent de coroziune. Comportamentul probei cu peliculă de grafit (fig. 4.14, curba1) demonstrează că, prezența carbonului pe suprafața activă a probei sporește considerabil potențialul de pasivare a suprafeței (aproximativ cu 3,2 V). Posibil, prezența grafitului pe suprafață implică reacții de dezoxidare a zonei de interacțiune, iar porozitatea peliculei de grafit asigură contactul electric dintre mediul de electrolit și suprafața probei.

În fig. 4.15. este prezentată variația vitezei de coroziune de timpul de imersie a probelor prelucrate cu electrozi sculă din grafit.

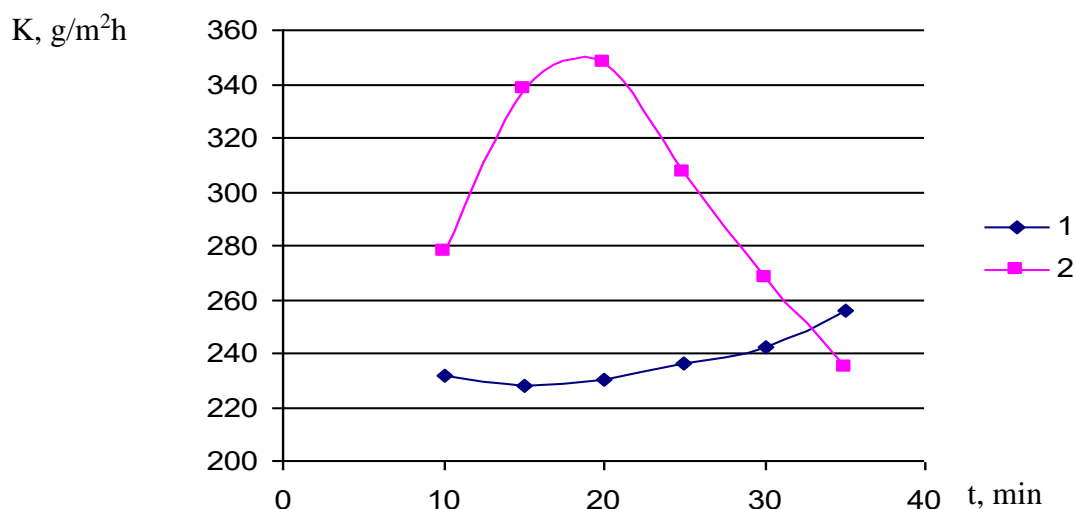


Fig. 4.15. Coroziunea masică a piesei în funcție de timp în electrolit cu concentrație de NaCl la temperatura camerei: 1 – oțel 45 acoperit cu grafit; 2 – oțel 45 neprelucrat cu grafit [148, 155, 158]

Din analiza rezultatelor obținute referitor la variația vitezei de coroziune ca funcție de durata de expunere a probelor (fig. 4.15.) în mediu agresiv se constată viteze de coroziune esențial mai mari pentru etapa de inițierea procesului corosiv, în cazul oțelului 45 fără depunere de grafit (fig. 4.15, curba 2). În timp, procesul corosiv se atenuează, vitezele de coroziune determinate fiind cu atât mai reduse cu cât timpii de imersie sunt mai mari [147 – 149].

În timp, natura produșilor de coroziune se modifică, probabil se formează oxizi cu un conținut mai mic de oxigen (Fe_3O_4) ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), care sunt mai stabili [150, 151]. În același timp, se poate admite că produșii de coroziune formează pe suprafața metalică pelicule care izolează metalul de contactul cu agentul coroziv, deaceia curbele care prezintă variația vitezei de coroziune în funcție de timp prezintă *o tendință de aplatizare*. Aceste pelicule nu sunt aderente și suficient de compacte, astfel ca procesul de coroziune se diminuează în timp, dar nu se anihilează. De remarcat este faptul ca determinările au fost efectuate în regim static. În regim dinamic, pelicula constituită din produșii de coroziune probabil se poate desprinde de pe suprafața metalică și procesele de coroziune se vor desfășura, în acest caz, *cu viteze mai mari*.

Pentru cazul oțelului acoperit cu carbon se constată viteze mai mici la etapa de inițiere după care încep să crească, datorită înlăturării treptate a carbonului de pe suprafață și apoi distrugerii peliculei respective.

A fost stabilit experimental că în soluție de 30% HNO_3 masa dizolvată electrochimic fost mai mare pentru oțeluri neacoperite cu grafit în raport cu cele acoperite de circa **1,4 ori în timp de 3 min** și circa **1,3 ori în timp de 10 min**. În soluție de 5% NaCl viteza de coroziune a probelor neacoperite este **de 1,2 – 1,4 ori mai mare** decât a probelor supuse prelucrării prin descărcări electrice în impuls.

4.9. Concluzii la capitolul IV

1. Absorpția de azot molecular la temperaturile 222,99 °C, 476,12 °C, 614,73 °C atestă prezența în depunerile carbonice a fulerenelor;

2. Solubilitatea în diverși solvenți organici conținând grupe – OH, Cl, –C=O, atestă prezența nanotuburilor monoparientale;

3. Prezența pe suprafața metalică a depunerii carbonice atestă descreșterea puterii adezive liniare de la 2,8 daN/cm până la 1,3 daN/cm;

4. Eroziunea grafitului sub acțiunea descărcărilor electrice în impuls conform modelului fizic elaborat, se deosebește de cea a materialelor metalice și are ca bază *două procese*

concurrente cum ar fi eroziunea electrică și cea electrochimică la temperaturi înalte însoțită de pulverizarea catodică sub acțiunea atomilor și ionilor elementelor mediului de prelucrare;

5. Formarea peliculelor de depunere este însoțită de cristalizarea carbonului atât sub formă de grafit, cât și de formarea structurilor 3D cu proprietăți de înglobare în ele cel puțin a azotului; în rezultatul aplicării peliculelor de grafit pe suprafețele metalice prin metoda descărcărilor electrice în impuls am putea afirma că, acestea conferă suprafeței prelucrate proprietăți antiaderență, ele posedă proprietăți de lubrefiant în stare solidă, micșorează viteza de coroziune a cuplelor cinematice în anumite medii agresive;

6. Comportamentul deosebit al peliculelor de carbon este cauzat și de sinteza structurilor de tipul fullerenilor și nanotuburilor.

7. Aplicarea peliculelor pe suprafețele pieselor ce funcționează în cuplurile cinematice conduce la micșorarea coeficientului de **frecare de cel puțin 3 ori**.

CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI

În rezultatul studiului bibliografic, a cercetărilor experimentale pe marginea tezei se pot trage următoarele concluzii generale:

- Metodele de tratament de suprafață sunt de două tipuri – metode fizice de depunere și metode chimice de depunere; depunerile de material sub formă de pelicule subțiri, fie că se efectuează prin metode fizice sau prin metode chimice, au loc din starea de vapori [9 – 50].

- Ca metode fizice de tratament de suprafață s-au identificat următoarele categorii principale: depuneri prin arc catodic, depunerea fizică din stare de vapori cu fascicul de electroni, depunerea evaporativă, depunerea prin fascicul de laser pulsant și depunerea prin pulverizare; în literatura de specialitate este mai puțin reliefată obținerea peliculelor de grafit necesare cu proprietăți anti-priză [9 – 50];

- Generatorul de impulsuri de curent asigură posibilitatea obținerii descărcărilor electrice în impuls cu limite cuprinse între 0.1 – 4.8 J și durata de la 0.1 până la 200 μ s, iar dispozitivul de fixare a epruvetei și electrodului permit reglarea interstițiului cu o precizie de 0.5 mm [165];

- Metoda de analiză electrochimică aplicată permite stabilirea proprietăților anticorozive ale depunerii iar cea a lipirii cu adezivi speciali permite a se evalua gradul de antiaderență a peliculei de grafit depuse iar cea analizei termogravimetrice permite a se stabili compoziția și proprietățile funcționale ale depunerii [158];

- Procesul de eroziune desfășurat în condiții normale de presiune și temperatură în atmosferă de aer este unul complex, este un proces electro-fizic și electro-chimic ceea ce denotă că are loc la temperaturi înalte [158];

- Eroziunea grafitului și transferul lui pe suprafața prelucrată sub acțiunea descărcărilor electrice în impuls este mai eficientă în cazul în care electrodul din grafit este conectat la generatorul de impulsuri în calitate de catod [126];

- Procesul de eroziune a grafitului sub acțiunea descărcărilor electrice în impuls în condiții normale este unul complex electrofizic și electrochimic ce se produce la temperaturi înalte [158];

- Depunerile carbonice pe suprafețele pieselor executate din Oțel -37 și Oțel 45 conduce de asemenea la formarea în interiorul lor a unor structuri 3D de tipul fullerenelor și nanotuburilor, datorită faptului că fierul servește în calitate de catalizator [152];

- Formarea depunerilor carbonice pe suprafețe de siliciu, pun în evidență faptul că aceste structuri 3D se formează și în această direcție având un caracter mai discret dar mai puțin aderent, dar s-a scos în evidență prezența unor formațiuni spațiale alcătuite din atomi de carbon

de tipul fulleranelor și al nanotuburilor, fapte confirmate și de analizele termogravimetrice a peliculelor de grafit depuse, efectuate în mediu de azot, când s-au constatat adăruiri de masă la temperaturi de 222.99 °C, 476.12 °C și 614.73 °C [153, 154, 157, 158];

- Datorită prezenței fulleranelor și nanotuburilor de carbon în depunerea formată, acestea absorb azot la temperaturile de 222,49 grade, 476,12 grade, 614, 73 grade [153, 158], iar solubilitatea în diferiți solvenți variază de la 51 g/l în alfa clor naftalină la 0,006 g/l în tetrahidrofuran [154, 158];

- Depunerile de grafit formate cu DEI posedă un șir de proprietăți benefice cum ar fi: micșorarea aderenței superficiale metalice de 1,4 ori, micșorarea coeficientului de frecare între suprafețele metalice de circa trei ori [135, 139], sporirea funcționalității pieselor componente de turnare a sticlei de 2,5 – 4 ori, sporirea rezistenței la coroziune a pieselor de oțel în medii agresive de 1,5 ori [155, 158];

- Analizele chimice SEM, EDX și Raman atestă formațiunile spațiale 3D, iar proprietățile funcționale le confirmă ceea ce ar fi corect de spus că structurile nemetalice se formează sub acțiunea plamei ($4 \cdot 10^4$ K) [156];

- Formarea depunerilor carbonice pe suprafețe de siliciu, pun în evidență faptul că aceste structuri 3D se formează și în această direcție având un caracter mai discret dar mai puțin aderent [157];

- Formarea peliculelor de depunere este însoțită de cristalizarea carbonului atât sub formă de grafit, cât și de formarea structurilor 3D cu proprietăți de înglobare în ele cel puțin a azotului; în rezultatul aplicării peliculelor de grafit pe suprafețele metalice prin metoda descărcărilor electrice în impuls am putea afirma că, acestea conferă suprafeței prelucrate proprietăți antiaderență, ele posedă proprietăți de lubrefiant în stare solidă, micșorează viteza de coroziune a cuplelor cinematice în anumite medii agresive [135 – 139], [155], [158];

- Datorită prezenței fulleranelor și nanotuburilor de carbon în depunerea formată, acestea absorb azot la temperaturile de 222,49 grade, 476,12 grade, 614, 73 grade [153, 158], iar solubilitatea în diferiți solvenți variază de la 51 g/l în alfa clor naftalină la 0,006 g/l în tetrahidrofuran [154, 158];

- Depunerile de grafit formate cu aplicarea DEI în condiții normale, posedă un șir de proprietăți benefice cum ar fi: micșorarea aderenței superficiale metalice de 1,4 ori, micșorarea coeficientului de frecare între suprafețele metalice la 0,1 [135, 139], sporirea funcționalității pieselor componente de turnare a sticlei de 2,5-4 ori, sporirea rezistenței la coroziune a pieselor de oțel în medii agresive de 1,5 ori [155,158].

RECOMANDĂRI TEHNOLOGICE

1. Depunerile carbonice formate în condițiile cercetărilor din cadrul tezei (tensiune de încărcare, capacitate baterie de condensatoare, interstițiu) pot fi aplicate la înlăturarea efectelor de aderență în cazul turnării sticlei și a efectului de priză pentru cuplurile șurub – piuliță care funcționează la temperatura de cca 800° C;
2. Depunerile de grafit pot fi realizate în scopul sporirii rezistenței la coroziune în medii agresive;
3. Utilizarea depunerilor carbonice în practică necesită **cercetări suplimentare de completare** a acestora privind sporirea coeficientului de absorbție a radiației luminoase.
4. A se continua cercetările folosind în calitate de țintă și alte materiale metalice sau semiconductori;
5. A aprecia productivitatea formațiunilor de tip 3d (fulereni și nanotuburi);
6. A elabora procedee de spălare a acestora, cât și de conservare pentru producere la scară comercială.

PROPUNERI DE PERSPECTIVĂ:

Cercetarea într-un domeniu nu poate fi finalizată printr-o teză de doctorat. Aceasta este doar o contribuție parțial la dezvoltarea științifică din care motiv pe viitor se propune:

- aprofundarea studierii efectelor pe care descărcările electrice în impuls le imprimă asupra calității peliculelor de grafit;
- implementarea rezultatelor obținute în industria prelucrătoare, de aparate și tehnică de cercetare și producție, micro și nano electronică;
- elaborarea echipamentelor și construcției dispozitivelor de aplicare a peliculelor de grafit prin procedee de descărcări electrice în impuls.

BIBLIOGRAFIE

1. TOPALĂ, P., BESLIU, V., STOICEV, P., OJEGOV, A. Structural modifying the surface microstrat properties of graphite depositions Proceedings of The 17th International Conference, Modern Technologies, Quality and Innovation. V.II, 1064-1070.
2. TOPALA, P., STOICEV, P., EPUREANU, A., BESHLIU, V. "The hardening of steel surfaces on the sections for electrospark lealloyage". International Sientific and Technical Conference Machine bulding and technospere of the XXI centry. Donetk, (2006). p.262-266.
3. BESHLIU, Vitalie. *Structure and Properties of Surface Layers of Pieces Cemented when Interacting with the Plasma Channel of Electric Discharges în Pulse*// The annals of „Dunărea de Jos” University of Galați, Fascicle V, Technologies în machine bulding Vol.1, 2008, p. 24-30.
4. TOPALA, Pavel, BESLIU, Vitalie. Graphite deposits formation on innards surface on adhibition of electric discharges în impulses. *Bulletin of thepolytehnic institute of iassy, t.liv.* 2008, 105-111. issn 1011-2855.
5. BESLIU, Vitalie. Cercetări privind tratarea termică și termochimică a suprafețelor pieselor prin aplicarea descărcărilor electrice în impuls. *Rezumat al tezei de doctorat.* Galați 2008, 53 p.
6. TOPALA, Pavel, STOICEV, Petru. *Technologies of processing conductible materials by applying electric discharges în impulse* Chișinău Technics-Info 2008, 265 p.
7. TOPALA, Pavel, MAZURU, Sergiu, BESLIU, Vitalie, COSOVSCHII, Pavel, STOICEV, Petru. Increasing the durability of glass moulding forms applying graphite pellicles. *Proceedings of The 14th International Conference, Modern Technologies, Quality and Innovation.* 2010, 635-638. ISSN 2066-3919.
8. TOPALA, Pavel, MAZURU, Sergiu, BESLIU, Vitalie, COSOVSCHII, Pavel, OJEGOV, Alexandr, (2011). *Application of EDI în increasing durability of glass moulding forms poansons.* Proceedings of The 15th International Conference, Modern Technologies, Quality and Innovation. V.II, 1093-1096 ISSN 2069-6736.
9. Vapor Deposition by POWELL, C. F., OXLEY, J. H. and BLOCHER, J. M. Jr.
10. SABLEV et al., US Patent 3,783,231, 01 Jan. 1974.
11. SABLEV et al., US Patent 3,793,179, 19 Feb. 1974.
12. KARPOV, D. A. "Cathodic arc sources and macroparticle filtering", *Surface and Coatings technology* 96 (1997) 22-23.
13. BOXMAN, R. L., SANDERS, D. M. and MARTIN P. J. (editors) "Handbook of Vacuum Arc Science and Technology" (1995) Noyes Publications, Park Ridge, N.J.

14. HARSHA, K. S. S. "Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Pellicles", Elsevier, Great Britain (2006), p. 400.
15. GEORGE, J., "Preparation of thin pellicles", Marcel Dekker, Inc., New York (1992), p. 13–19.
16. Selvakumar, N.; Barshilia, Harish C. (2012-03-01). "Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications". *Solar Energy Materials and Solar Cells*.98: 1–23. doi:10.1016/j.solmat.2011.10.028.
16. KUCUKTURK, G., COGUN, C. (2010). "A New Method for Machining of Electrically Nonconductive Workpieces Using Electric Discharge Machining Technique". *Machining Science and Technology*. **14** (2): 189. doi:10.1080/10910344.2010.500497. S2CID 138552270. (2010).
17. HANLON, J. (1992). 1st ed. Handbook of Package Engineering, Lancaster, PA, Technomic Publishing: ISBN 0-87762-924-2. Chapter 4 Coatings and Laminations.
18. Pulsed Laser Deposition of Thin Pellicles, edited by DOUGLAS B. CHRISEY and GRAHAM K. HUBLER, WILEY, John & Sons, 1994 ISBN 0-471-59218-8.
19. RASHIDIAN, Vaziri, M. R. (2011)."Monte Carlo simulation of the subsurface growth mode during pulsed laser deposition". *Journal of Applied Physics*. **110** (4): 043304. Bibcode: 2011JAP...110d3304 R. doi:10.1063/1.3624768.
20. TSUYOSHI, Ohnishi, KEISUKE, Shibuya, YAMAMOTO, Takahisa, LIPPMAN, Mikk. (2008). "Defects and transport in complex oxide thin pellicles". *Journal of Applied Physics*.**103** (10): 103703. Bibcode:2008JAP...103j3703O. doi:10.1063/1.2921972.
21. MAY-SMITH, T. C., MUIR, A. C., DARBY, M. S. B., EASON, R. W. (2008-04-10). "Design and performance of a ZnSe tetra-prism for homogeneous substrate heating using a CO2 laser for pulsed laser deposition experiments". *Applied Optics*.**47** (11): 1767–1780. Bibcode:2008 Ap Opt..47.1767M. ISSN 1539-4522. doi:10.1364/AO.47.001767.
22. FERGUSON, J. D., ARIKAN, G., DALE, D. S., WOLL, A. R., Brock, J. D. (2009). "Measurements of Surface Diffusivity and Coarsening during Pulsed Laser Deposition". *Physical Review Letters*. **103** (25): 256103. Bibcode: 2009 PhRvL. 103y6103 FPMID 20366266 ar Xiv: 0910.3601 doi: 10.1103/ Phys Rev Lett.103.256103.
23. KOSTER, Gertjan, KROPMAN, BOIKE L., RIJNDERS, Guus J. H. M., BLANK, Dave H. A., ROGALLA, Horst. (1998). "Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide". *Applied Physics Letters*.**73** (20): 2920. Bibcode: 1998 ApPhL. 73.2920K. doi: 10.1063/1.122630.
24. OHTOMO, A., HWANG, H. Y. (2007). "Growth mode control of the free carrier density in SrTiO_{3-δ} pellicles". *Journal of Applied Physics*.**102** (8): 083704. Bibcode: 2007JAP...102h3704O. arXiv: cond-mat/0604117. doi:10.1063/1.2798385.

25. THORNTON, J. A. (1974). "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings". *Journal of Vacuum Science and Technology*.11: 666–670.
26. "Low Pressure Chemical Vapor Deposition – Technology and Equipment". *Crystec Technology Trading GmbH*.
27. SCHROPP, R.E.I., STANNOWSKI, B., BROCKHOFF, A.M., VAN VEENENDAAL, P.A.T.T., RATH, J.K. "Hot wire CVD of heterogeneous and polycrystalline silicon semiconducting thin peliculās for application în thin peliculă transistors and solar cells" *Materials Physics and Mechanics*. pp. 73–82.
28. JASON, Tavares, SWANSON, E.J., COULOMBE, S. (2008). "Plasma Synthesis of Coated Metal Nanoparticles with Surface Properties Tailored for Dispersion". *Plasma Processes and Polymers*. 5 (8): 759. doi:10.1002/ppap.200800074.
29. SCHROPP, R.E.I., STANNOWSKI, B., BROCKHOFF, A.M., VEENENDAAL, P.A.T.T., RATH, J.K. "Hot wire CVD of heterogeneous and polycrystalline silicon semiconducting thin peliculās for application în thin peliculă transistors and solar cells" *Materials Physics and Mechanics*. pp. 73–82.
30. DORVAL, Dion, C.A., TAVARES, J.R. (2013). "Photo-Initiated Chemical Vapour Deposition as a Scalable Particle Functionalization Technology (A Practical Review)". *Powder Technology*.239: 484. doi:10.1016/j.powtec.2013.02.024.
31. SIMMLER, W. (2005), "Silicon Compounds, Inorganic", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, doi:10.1002/14356007.a24_001.
32. Proceedings of the Third World Congress of Chemical Engineering, Tokyo, p. 290 (1986).
33. MARUYAMA, Toshiro. (1994). "Electrochromic Properties of Niobium Oxide Thin Pellicles Prepared by Chemical Vapor Deposition". *Journal of the Electro Chemical Society*.141 (10): 2868. doi:10.1149/1.2059247.
34. RAHTU, Antti. (2002). Atomic Layer Deposition of High Permittivity Oxides: Peliculă Growth and în Situ Studies (Thesis). *University of Helsinki*. ISBN 952-10-0646-3.
35. ZHUCHEN, Liu, ZHIQIANG, Tu, YONGFENG, Li, FAN, Yang, SHUANG, Han, WANG, Yang, LIQIANG, Zhang, GANG, Wang, CHUNMING, Xu. (2014-05-01). "Synthesis of three-dimensional graphene from petroleum asphalt by Chemical vapor deposition". *Materials Letters*.122: 285–288. doi:10.1016/j.matlet.2014.02.077.
36. RAJEN, Patel, B., CHI, Yu, CHOU, Tsengming, IQBAL, Zafar. (2014). "Novel synthesis route to graphene using iron nanoparticles". *Journal of Materials Research*.29 (14): 1522–1527. Bibcode:2014JMatR..29.1522P. doi:10.1557/jmr.2014.165.

37. MURAKAMI, Katsuhisa, TANAKA, Shunsuke, HIRUKAWA, Ayaka, HIYAMA, Takaki, KUWAJIMA, Tomoya, KANO, Emi, TAKEGUCHI, Masaki, FUJITA, Jun-ichi (2015). "*Direct synthesis of large area graphene on insulating substrate by gallium vapor-assisted Chemical vapor deposition*". *Applied Physics Letters*. 106 (9): 093112. Bibcode:2015ApPhL.106i3112M. doi:10.1063/1.4914114.
38. VDI guideline 2840.
39. KLAGES, C.P., BEWILOGUA, K. Diamond-like Carbon Pellicles. In: Riedel, R. (ed.): *Handbook of Ceramic Hard Materials*. Weinheim: Wiley, 2000.
40. GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. In: *Diamond and Related Materials* 8 (1999), S. 428-434.
41. LIFSHITZ, Y. Diamond-like carbon – present status. In: *Diamond and Related Materials* 8 (1999), S. 1659-1676.
42. COLLINS, J. Diamond-like carbon (DLC) - a review. In: *Industrial Diamond Review (IDR)* 58 (1998) 3, S. 90-92.
43. SILVA, S., ROBERTSON, J., MILNE, W., AMARATUNGA, G. (ed.). *Amorphous carbon: State Of The Art*. Cambridge: World Scientific Publishing, 1998.
44. ROBERTSON, J. Properties of diamond-like carbon. In: *Surface and Coatings Technology* 50 (1992) S. 185-203.
45. ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. In: *Materials Science and Engineering R* 37 (2002), pp. 129-281.
46. SUSSMANN, R., BRANDON, J., COE, S., PICKLES, S., SWEENEY, C., WASENCZUK, A., WORT, C., DODGE, C. *CVD-Diamant – Ein neuer Werkstoff für thermische, dielektrische und optische Anwendungen*. In: *Industrie Diamanten Rundschau (IDR)* 33 (1999) 1, S. 86-95.
47. DISCHLER, B., WILD, C. (ed.). *Low-Pressure Synthetic Diamond*. Berlin : Springer, 1998.
48. DAVIES, G. *Properties and growth of diamond*. London: INSPEC, 1994.
49. DAVIS, R. (ed.). *Diamond Pellicles and Coatings: Development, Properties and Applications*. New Jersey: Noyes, 1992.
50. Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörper physik IAF: *CVD-Diamant – Der Werkstoff des neuen Jahrtausends – Herstellung, Eigenschaften, Anwendung*. www.cvd-diamant.de.
51. TOPALA, Pavel, BESLIU, Vitalie, STOICEV, Petru, OJEGOV, Alexandr. Structural modifications – properties of surface microstrata with graphite depositions, *International Journal of Modern Manufacturing Technologies* ISSN 2067–3604, Vol. V, No. 2 / 2013.
52. BALANICI, A., TOPALĂ, P., ABRAMCIUC, A., PERETEATCU, P., RUSNAC, V., BEȘLIU, V., CAZACU, A. Noi tehnologii avansate de prelucrare, recondiționare și de tratare a pieselor

- de construcții de mașini utilizate în industria alimentară,electrotehnică și electronică, în vederea creșterii performanțelor industriale. Raport științific/ Universitatea de Stat “A.Russo”, Bălți. Num. înregist. de Stat 0101 MD.00143, 2005. 144 p.
53. TOPALA, Pavel, BESLIU, Vitalie, **MARIN, Laurentiu**. *Decreasing the Adhesion Effect of Surface Susing Graphite Pellicle Deposition Through Electric Discharges in Pulse ModTech International Conference, Modern Technologies In Industrial Engineering ModTech 2014 Gliwice Poland ISSN 2286-4369*, pag 43.
 54. HERMAN, R. Tehnologia materialelor. Vol. II. București: Politehnica, 2010. 200 p. ISBN: 978-606-554-091-0.
 - 55.TOPALA, P., **MARIN, L.**, BEȘLIU, V. (2013). Applying graphite micropellicles to decrease the coefficient of superficial adhesion. *Advanced Manufacturing Technologies 2013, 7th international seminar Advanced Manufacturing Technologies, Sozopol, Bulgaria*, pp. 97-104.
 56. TOPALĂ, P. The energy distribution in the gap at the gap tehnological applyng of the electrical discharges in impulses. Iași: Editura PIM, *Nonconventional Tehnolgies Reviev*, Nr.1, 2007. p. 129-132.
 57. ТОПАЛА, П., РЕВУЦКИЙ, В. Процессы на электродах при низковольтных разрядах на промежутках больше пробивных. Пятое Всесоюзное совещание по электрической обработке металлов, Кишинев, 1985. стр. 73-74.
 58. WANG, Z., FANG, Y., WU, P., ZHAO, W., CHENG, K. Surface modification process by electrical discharge machining with a Ti powder green compact electrode. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002. p. 139–142.
 59. LUNEVA, V.P., VERHOTUROV, A.D., COZIRI, A.V., GLABET, T.V., BRUI, V.N. (2005). Using the Cr-Ni alloys for the electric discharge deposition forming of. *EPI*, Nr 4, pp.11-18.
 60. BURUMCULOV, F. H., LEZIN, P.P., SENIN, P.V., IVANOV, V.I. (2003). The electric discharge tehnology aimed at retreading and hardening of the machining pieces and tools. *USM “Ogareva”*, Saransk.
 61. TOPALA, P. (2007). The transfer of mass and diffusion processes on surface layers of engine parts during electrosparkle processing. *The materials of international conference: the technologies of maintaining, retreading and hardening of engine parts. Saint-Petersburg. V.2*, pp. 234-242.
 62. SIDORENCO, S.I., IVASCENCO, E.V., MAZANKO, V.F., LOBACHVA, G.F., MIRONOV, D.V., KHRANOVSKAIA, E.N. (2005). Forming of ferrous alloys surface layer by combination of nitriding and electrospark alloying by chrome and titanium and certain properties of the afore-

- mentioned layer.6-th International conference “Interaction of Radiation with solids” September 28-30, Minsk, Belarus, pp. 430-432.
63. TOPALĂ, P., SLĂTINEANU, L., DODUN, O., COTEAȚĂ, M. and PÎNZARU, N. Electrosark Deposition by Using Powder Materials. *Materials and Manufacturing Processes*. 25: 932–938, 2010 Copyright © Taylor & Francis Group, LLC ISSN: 1042-6914 print/1532-2475 online DOI: 10.1080/10426910903447238. pg. 932-938.
 64. ТОПАЛА, П., ДУШЕНКО, В., ГИТЛЕВИЧ, А. Об условиях образования расплава на поверхности детали – катода при электроискровом легировании на установках типа Разряд. Кишинев: Электронная обработка материалов, № 6, 1990. С. 17-18.
 65. TOPALA, Pavel, BEȘLIU, Vitalie, STOICEV, Petru, OJGOV, Alexandr. (2013). Structural modifications – properties of surface micro-strata with graphite depositions. *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*, vol II, pp. 97-102.
 66. MARIN, L., MARIN, Cătălina D., TOPALA, P., BEȘLIU, V., OJGOV, A. *Aplicarea Micropeliculelor de grafit la micșorarea coeficientului de adeziune superficiala- Conferința Științifică Internațională a Doctoranzilor*” – Tendințe Contemporane ale Dezvoltării Științei: Viziuni ale Tinerilor Cercetatori, 10 martie 2014, ISBN 978-9975-4257-2-8, pag 17.
 67. KUROCHKIN, Yu. V. and DEMIN, Yu. N. (2001). Technology for surface hardening of parts by treatment with concentrated energy flux. *Chemical and Petroleum Engineering*, V. 37, pp. 404-408.
 68. MIHALIUC, A. (2003). The roughness reduction of electrosarkle Co rings during the following processing with graphite electrode. *EPI*. Nr. 3, pp. 21-23.
 69. TOPALA, Pavel. (2007). Condition of thermic treatment and chemico-superficial innards, with the adhibition electric discharge în impulses. *Nonconventional technologies review*. Nr.1, pp.129-132.
 70. OERTEL, Gunter. (1985). *Polyurethane Handbook*. New York: Macmillen Publishing Co., Inc. ISBN 0-02-948920-2.
 71. AVAR, G. Polyurethanes (PU), *Kunststoffe international* 10/2008, 123-127.
 72. GRILLO, D.J., Housel, T.L. (1992). "Physical Properties of Polyurethanes from Polyesters and Other Polyols". *Polyurethanes '92 Conference Proceedings*. New Orleans, LA: The Society of the Plastics Industry, Inc.
 73. CHINN, Henry, AKIHIRO Kishi and Uwe Loechner (April 2006). "Polyether Polyols for Urethanes (abstract only without subscription).
 74. Organic Materials Research Group, Department of Chemistry, Vanderbilt University, Box 1822 STATION B, NASHVILLE, Tennessee 372352A visiting student from Wrocław University of

Technology, Wrocław, 50-370 Poland 3E. I. du Pont de Nemours and Company, DMT Plant, 1002 Industrial Road, Old Hickory, Tennessee 37148 *Received 16 November 2002; accepted 17 January 2003.*

75. Jeffcat Amine Catalysts for the Polyurethane Industry". 2006. Archived from the original on 2007-11-29. Retrieved 2007-10-23.
76. "Building quality with Air Products trimerisation catalysts". 2003. Retrieved 2007-10-23.
77. CECCHI, L., DESARLO, F., MACHETTI, F. (2006). "1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) as an Efficient Reagent for the Synthesis of Isoxazole Derivatives from Primary Nitro Compounds and Dipolarophiles: The Role of the Base". *European Journal of Organic Chemistry* 2006 (21): 4852–4860
78. SANDERS, M.W., WRIGHT, L., TATE, L., FAIRLESS, G., CROWHURST, L., BRUCE, N.C., WALKER, A.J., HEMBURY, G.A., SHIMIZU, S. (September 2009). "Unexpected preferential dehydration of artemisinin in ionic liquids". *J. Phys. Chem. A* 113 (38): 10143–45.
79. SORGI, K. L. (2001). "Triethylamine". *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. New York: John Wiley & Sons. doi:10.1002/047084289X.rt217.
80. FOX, Marye, Anne, WHITESELL, James, K. (1997). *Organic Chemistry* (2 ed.). Sudbury, Massachusetts: Jones and Bartlett Publishers. ISBN 0-7637-0178-5.
81. PINHEY, J. T. (1996). "Organolead (IV) triacetates in organic synthesis". *Pure Appl. Chem.* **68** (4): 819. doi:10.1351/pac199668040819.
82. AJAYAN, P.M., SCHADLER, L.S., BRAUN, P.V. (2008). *Nanocomposite science*. Wiley. ISBN 3-527-30467-6.
83. Catalog prezentare produse OLTCHIM S.A. pag. 29-31.
84. ISOCYANATES: METHOD 5521, Issue 2, dated 15 August 1994, Anexa 1.
85. THENG, B.K.G. 1979. Formation and Properties of Clay Polymer Complexes. *Developments in Soil Science* 9. Elsevier, Amsterdam, ISBN 0-444-41706-0.
86. GUYONNET, Dominique, GAUCHER, Eric, GABORIAU, Hervé, PONS, Charles-Henri, CLINARD, Christian, NOROTTE, Véronique, DIDIER, Gérard. (2005). "Geosynthetic Clay Liner Interaction with Leachate: Correlation between Permeability, Microstructure, and Surface Chemistry". *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* **131** (6): 740. DOI:10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:6(740).
87. Nanocompozite polimerice pentru acoperiri podele institutii publice **MARIN, Laurențiu**. Raport științific, proiect PN. 09.09.04.13 F.12012 pag. 34-45.
88. AJAYAN, P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V. (2003). *Nanocomposite science and technology*. Wiley. ISBN 3-527-30359-6.

89. DAS, A., PRAKASH, M. Experimental investigation on surface modification of aluminum by electric discharge coating process using TIC/Cu green compact tool-electrode. An International Journal Machining Science and Technology. Volume 16, 2012 <https://doi.org/10.1080/10910344.2012.731951> p. 601-623.
90. GHITLEVICI, A., MIHAILOV, V., PARKANSKY, N., REVUTSKY, V. Electro-spark alloying of metallic surfaces. Chişinău: Ştiinţa, 1985. 180 p.
91. TOPALĂ, P., GHITLEVICH, A., KORNIENKO, L. Corrosive behavior of titanium with electrosparking surfaces. Protection of metals, Vol. 29, No. 3, 1989. p. 351-356.
92. EKMEKCI, Bulent, ELKOCA, Oktay, ABDUL, Kadir Erden. (2005). A comparative study on the surface integrity of plastic mold steel due to EDM, Metallurgical and Materials Transactions. ProQuest Science Journals. Feb 36B, pp. 117-124.
93. TOPALA, P., BESHLIU, V. (2008). Graphite deposits formation on innards surface on adhibition of electric discharges în impulses. Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Vol. LIV, pp. 105-111.
94. BEŞLIU, Vitalie. (2008). Structure and Properties of Surface Layers of Pieces Cemented when Interacting with the Plasma Channel of Electric Discharges în Pulse. The annals of „Dunărea de Jos” University of Galaţi, Fascicle V, Technologies în machinebulding, Vol. 1, Year XXIV (XXIX), P.75-82.
95. GAVRILOV, P., LESNEVSKI, L., TVERISHIN, V., TYURIN, V., CHERNOVSKI, M. Micro-arc oxidation of work surfaces of technological equipment elements made of aluminum alloys. Materials of the 9th international practice conference, 10-13 April 2007, p. 77-79.
96. YU, S. F., LEE, B.Y., LIN, W.S. Waveform monitoring of electric discharge machining by wavelet transform. Springer-Verlag London Limited, Int. J. Manuf. Techn. 2001. 17: 339-343 p.
97. VITALIE, B. Research on thermal and thermo-Chemical treatment of piece surfaces by means of electrical discharges în impuls/Summary of the Doctoral thesis, Galati, p. 56, (2008).
98. TOPALA, P. Condition of thermal treatment and Chemical-superficial innards with the adhibition electric discharges în impulses. Non Conventional Technol. Rev, 1, 129-132 (2007).
99. GAVRILAŞ, I., MARINESCU, N., VISAN, A. Modern technologies in machine-building. Bucharest: Politechnics Institute, 1997. 199 p.
100. **MARIN, Laurentiu.** *Generating of Spatial Formation Composed of carbon Atoms as Fullerenes and Nanotubes Type by Applying of Pulsed Electrical Discharges to the Formation of Pulsed Electrical Discharges to the Formation of Graphyte Films on Metallic Surfaces* The 8th International Conference on Manufacturing Science and Education MSE 2017 pag 81, ISSN 2559-2963, ISSN – L 2559-2963.

101. RIHAN, O.R. Electrochemical corrosion behaviour of X52 and X60 steels in carbon dioxide containing saltwater solution, *Mat. Res.*, vol.16, no.1, São Carlos Jan., 2013.
102. PÎNZARU ,N.; TOPALĂ, P. Cercetări experimentale privind eroziunea electrozilor scule în funcție de regimurile energetice prin aplicarea descărcărilor electrice în impuls. Universitatea Agrară de Stat din Moldova. Lucrări științifice, volumul 51. Chișinău, 2018. ISBN 978-9975-64-300-9. pg. 297-304.
103. GAVRILAȘ, I., MARINESCU, N. Prelucrarea prin electroeroziune și electrochimic - abrazivă. Vol. 1 și 2. București: Tehnică, 1980. 200 p.
104. **MARIN, Laurentiu**, TOPALA, Pavel. *Research on Lessening of Bonding Effects Between the Metallic and Nonmetallic Surface Through the Graphyte Films*, International conference on innovative research ICIR 2017, ISBN 978-606-775-624-1, pag.59.
105. CERNENCO, L., SNEJCO, L., PAPANOVA, I. Acquisition of surfaces by means of anodesparking electrolysis *Himia*, 2, 1991. p. 128.
106. EKMEKCI, Bulent, ELKOCA, Oktay, ERDEN, Abdul, Kadir. (2005). A comparative study on the surface integrity of plastic mold steel due to EDM, *Metallurgical and Materials Transactions.ProQuet Science Journals*. Feb 36B, pp. 117-124.
107. TIAN, B.R., CHENG, Y.F. Electrochemical corrosion behaviour of X-65 steel in the simulated oil sand slurry. I: Effects of hydrodynamic condition, *Corrosion Science*, Volume 50, Issue 3, March 2008, pp. 773-779.
108. TOPALA, P., OJEGOV, A. Formation of oxide thin pellicles by means of electric discharges in pulse, *Annals of the Oradea University*. Fascicle of management and technological engineering, volume VII (XVII), 2008. CD-ROM Edition. Edition of University from
109. TOPALA, P., MAZURU, S., BESLIU, V., COSOVSCII, P., OJEGOV, A. (2011). Application of EDI în increasing durability of glassmoulding forms poansons. ModTech-2011.25-27 May, 2011. Vadullui Voda-Chisinau, Republic of Moldova, pp. 1093-1096.
110. TOPALA, Pavel, BESLIU, Vitalie, **MARIN, Laurentiu**. (2014). *Decreasing theadhesion effect of surfaces using graphite pellicle deposition through electric discharges în pulse*.Advanced Materials Research, Vol. 1036, Trans Tech Publications, Switzerland, pp. 172-177. Doi:10.4028.
111. Manual Aparat Du Pont Instruments Termic Analyzer 951. pag. 32-26.
112. FINNEY, J. L. The water molecule and its interactions: the interaction between theory, modelling and experiment, *J. Mol. Liq.***90** (2001) 303-312.
113. CHAPLIN, Martin, Fullerene Hydration, Wayback Machine.

114. HOWARD, Jack B., MCKINNON, J. Thomas, MAKAROVSKY, Yakov, LAFLEUR, Arthur L., JOHNSON, M. Elaine (1991). "Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames". *Nature* **352** (6331): 139–41. Bibcode: 1991 Natur.352..139H. doi: 10.1038/352139a0. PMID 2067575.
115. HOWARD, J., LAFLEUR, A., MAKAROVSKY, Y., MITRA, S., POPE, C., YADAV, T. (1992). "Fullerenes synthesis in combustion". *Carbon* **30** (8): 1183. doi:10.1016/0008-6223(92)90061-Z.
116. YUFENG, Zhao, KIM, YONG-Hyun, DILLON, A. C., HEBEN, M. J., ZHANG, S. B. (22 April 2005). "Hydrogen Storage in Novel Organometallic Buckyballs". *Physical Review Letters* **94** (15): 155504. Bibcode: 2005PhRvL..94o5504Z. doi:10.1103/PhysRevLett.94.155504. Retrieved 24 September 2012.
117. KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E. (1985). "C₆₀: Buckminsterfullerene". *Nature* **318** (6042): 162–163. Bibcode:1985Natur.318..162K. doi:10.1038/318162a0.
118. BESLIU, Vitalie. Research on the thermal and thermochemical treatment of piece surfaces by means of electrical discharges in impulse/ (2008) Summarx of the Doctoral Thesis, Galați, p. 56.
119. TOPALA, Pavel, RUSNAC, Vladislav, BEȘLIU, Vitalie; OJEGOV, Alexandr, PÎNZARU, Natalia. Physical and Chemical effects of EDI processing. International conference NewTech 2011, Brno, Czech Republic. 14-15 septembrie, 2011. Part. Advances in non-traditional manufacturing, rapid prototyping and reverse engineering.
120. TOPALA P., MAZURU S., BESLIU V., COSOVSCII P., STIOCEV P. Increasing the durability of glass moulding forms applying graphite pillicles. Proceedings of The 14th International Conference, Modern Technologies, Quality and Innovation. Slănic-Moldova, 2010, p. 635-638. ISSN 2066-3919.
121. **MARIN, Laurentiu**, TOPALA, Pavel. *Analysis on Interface of Micro Graphyte films Placed By Elctrical Discharges in Pulse Conducted With Graphyte Cathode as Tool Electrode*, 16th International Balkan Workshop on Applied Physics, Issue 16/2016, ISSN 2501-9058, ISSN-L 2501-9058, pag 93.
122. TOPALA P., BESLIU V., STOICEV P., OJEGOV A. Structural modifications - properties of surface with graphite depositions. *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*, 2013, vol II, p.97-102. ISSN 2067–3604.
123. ГИТЛЕВИЧ, А., РЕВУЦКИЙ, В. Особенность иавлениии ни промежутокках болисе пробивних. Тезис докладов. Всесоюзной конференции по импульсных методам обработки материалов, Минск, ФТИАН БССР, 1978. стр. 196-197.

124. BERI, N., MAHESHWARI, S., SHARMA, C., KUMAR, A. Technological advancement in electrical discharge machining with powder metallurgy processed electrodes. *Materials and Manufacturing Processes*. 2010. <https://doi.org/10.1080/10426914.2010.512647>, p. 1186-1197.
125. TOPALA, P., BESHLIU, V. (2008). Graphite deposits formation on innards surface on adhibition of electric discharges în impulses. *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi*, Vol. LIV, pp. 105-111.
126. TOPALA, Pavel, **MARIN, Laurentiu**, BESHLIU, Vitalie. Applying *Graphite micropelicles to decrease the coefficient of superficial adhesion* *Advanced Manufacturing Technologies 7thInternational seminar Advanced Manufacturing Technologies*, pag 78 - 84.
127. HIRSCH, A.; BELLAVIA-LUND, C., ed. (1993). *Fullerenes and Related Structures (Topics în Current Chemistry)*. Berlin: Springer. ISBN 3-540-64939-5.
128. DIEDERICH, F. N. (1997). "Covalent fullerene chemistry". *Pure and Applied Chemistry* **69** (3): 395–400. doi:10.1351/pac199769030395.
129. MITCHEL, D.R., et al. (2001). "The Synthesis of Megatubes: New Dimensions în Carbon Materials". *Inorganic Chemistry***40** (12): 2751–5. doi:10.1021/ic000551q. PMID 11375691.
130. LI, Y., et al. (2001). "Structures and stabilities of C₆₀-rings". *Chemical Physics Letters***335** (5–6): 524. Bibcode:2001CPL...335..524L. doi: 10.1016/S0009-2614(01)00064-1.
131. BECK, Mihály T., MÁNDI, Géza. (1997). "Solubility of C₆₀". *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures***5** (2): 291. doi:10.1080/15363839708011993.
132. BEZMELNITSYN, V.N., ELETSKII, A.V., OKUN, M.V. (1998). "Fullerenes în solutions". *Physics-Usppekhi* **41** (11): 1091. Bibcode: 1998PhyU...41.1091B. doi: 10.1070/PU1998v041n11ABEH000502.
133. ANDRIEVSKY, G., KLOCHKOV, V., DEREVYANCHENKO, G.I. (2002). "Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C₆₀ fullerene with help of FTIR reflectance and UV–Vis spectroscopy". *Chemical Physics Letters***364**: 8. Bibcode: 2002CPL...364....8A. doi:10.1016/S0009-2614(02)01305-2.
134. ANDRIEVSKY, G., KLOCHKOV, V., DEREVYANCHENKO, L. (2005). "Is the C 60 Fullerene Molecule Toxic?!". *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures***13** (4): 363. doi:10.1080/15363830500237267.
135. **MARIN, L.**, TOPALĂ, P., STIOCEV, P., BEŞLIU, V., OJGOV, A., PINZARU, N., GUZGAN, D., Platon, A. *Influența parametrilor tehnologici – tensiune, cantitate de electricitate – la generarea formațiunilor spațiale alcătuite din atomi de carbon la aplicarea descărcărilor electrice în impuls*, *Meridian Ingineresc* nr, 1, 2017, Editura tehnica UTM, pag ISSN 1683-853X 30-35, Categoria B.

136. TOPALA, P., BESLIU, V., OJEGOV, A. (2011). Application of pulsed electrical discharges with graphite tool-electrode. Machine building and techno-sphere of XXI century *Proceedings of XVIII International Scientific-Technical Conference*, Donetsk, pp. 240-245.
137. PAVEL, Topala, SERGIU, Mazuru, BESLIU, Vitalie, COSOVSCII, Pavel, STOICEV, Petru. (2010). Increasing the durability of glass moulding forms applying graphite pellicles. *Proceedings of The 1⁴th International Conference, Modern Technologies, Quality and Innovation*. Slănic-Moldova, pp. 635-638. ISSN 2066-3919.
138. **MARIN, Laurentiu**, TOPALA, Pavel. *The Use of SEM Microscopy in the Detection of carbon Atoms Spatial Formations Type Fullerenes When a Graphyte Films are Obtained By Electric Discharges Impulse Method* 17th International Balkan Workshop on Applied Physics, Issue 17/2017, ISSN 2501-9058, ISSN-L 2501-9058, pag 154.
139. **MARIN, L.**, TOPALA, P., STOICEV, P., BESLIU, V., OJEGOV, A. (2014). Application of graphite micro-pellicles for superficial adhesion coefficient decrease. *Engineering meridian, no.1, 2014*, pp. 39-44.
140. BESLIU, V., TOPALA, P., STOICEV, P., OJEGOV, A., HÎRBU, A., GUZGAN, D. (2015). Some experimental investigations on the corrosion of the graphite pellicles formed by pulsed electrical discharge machining. *Engineering meridian, no.3, 2015*, pp. 40-46.
141. YONG, Li, MIN, Guo, ZHAOYING, Zhou, MIN, Hu (2002). Micro electro discharge machine with an inch worm type of micro feed mechanism, *Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology*, 26, pp. 7–14.
142. TOPALĂ, P., SLĂTINEANU, L., DODUN, O., PÎNZARU, N. Influence of some factors on the powder deposition process by electrical discharges. *MECHANICS 2008. Proceedings of the International Scientific Conference*. Rzeszów University of Technology, Poland. Rzeszów, June 2008. ISSN 0209-2689. pg. 277-282.
143. BURUMCULOV, F. H., LEZIN, P. P., SENIN, P. V., IVANOV, V. I. (2003). The electric discharge tehnology aimed at retreading and hardening of the machining pieces and tools. USM “Ogareva”, Saransk.
144. ȘERBAN, V., RĂDUȚĂ, A. Știința și ingineria materialelor. Ediție revizuită și adăugită. București: Politehnica, 2010. 526 p. ISBN: 978-606-554-044-6.
145. SIDORENCO, S.I., IVASCHENCO, E.V., MAZANKO, V.F., LOBACHVA, G.F., MIRONOV, D.V., KHRANOVSKAIA, E.N. (2005). Forming of ferrous alloys surface layer by combination of nitriding and electrospark alloying by chrome and titanium and certain properties of the aforementioned layer. 6-th International conference “Interaction of Radiation with solids” September 28-30, Minsc, Belarus, pp. 430-432.

146. LILIAN, P., VALERIE, J., SUBHASH, H. Microstructure and microchemistry of silicon particles formed during electrical-discharge machining. *Journal of materials science: Materials in electronics* 14, 2003. pg. 507 – 510.
147. TOPALA, P., RUSNAC, V., BEȘLIU, V., OJEGOV, A., PÎNZARU, N. (2011). Physical and Chemical effects of EDI processing. *Proceedings of International conference NewTech 2011*, Brno, Czech Republic. 14-15 septembrie, 2011. Part. Advances în non-traditional manufacturing, rapid prototyping and reverse engineering. p. 15.
148. TOPALA, P., HIRBU, A., OJEGOV, A. (2011). New directions în the practical application of electro erosion. *Nonconventional Technologies Review* – no. 1/2011, pp. 49-56. ISSN 1454-3087.
149. TOPALA, P., RUSNAC, V., BEȘLIU, V., OJEGOV, A., PÎNZARU, N. (2011). Physical and Chemical effects of EDI processing. *Internet Journal of Engineering and Technology*, Vol. II, 2011, No. 2, Is.1.6 p. ISSN 1338-2357. http://www.i-jet.eu/journal_ijet/c_p_ijet1112.pdf.
150. TOPALA, P., BESLIU, V., STOICEV, P., OJEGOV, A. (2012). Application of electric discharges în impulse în micro and nano-technology. *Proceedings of The 16th International Conference Modern Technologies, Quality and Innovation - New face of TMCR, Vol. II*, 24-26 May 2012, Sinaia, Romania, pp. 969-972. ISSN 2069-6736.
151. TOPALA, P., LUCA, D., OJEGOV, A., STOICEV, P., PINZARU, N. (2012). Results on metal surface nano-oxidation by electrical discharges în impulse. *ICCCI 2012. The Fourth International Conference on The Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials*. Kurashiki, Japan. September 2-5, 2012. p. 85.
152. **MARIN, Laurentiu**, TOPALA, Pavel – *Obtaining of spațial formations fullerenes type, made up of carbon Atoms, by Applying Discharges Pulsed Electric Process – EDI – Over Metallic Surfaces, With Graphite Catode*, *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation* Volume 19, issue 2/2016, pag. 81, ISSN 1582-2575.
153. **MARIN, Laurentiu**, TOPALA, Pavel. *Thermal Gravimetric (TGA) of Graphite Peliculs Deposited on Metal Surface by Electrical Discharge în Impulse*, 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry CEEC-TAC 4, ISBN 978-3-940237-47-7, pag. 380.
154. **MARIN, L.** *Chemical and SEM Microscopy Analyses for the Pyrolytic Graphyte Pellicle Layed With Electrical Discharges în Pulse - EDI - Procedure*, *Meridian Ingineresc*, no.4, 2015, ISSN 1683-853Xpp. 20-24.

155. TOPALA, Pavel, BEŞLIU, Vitalie, OJEGOV, Alexandr, GUZGAN, Dorin **MARIN, Laurentiu**. *Investigation on Anti-corrosion Properties Of the Surface Layers Formed By Applying EDI*, International Journal of Manufacturing Technologies, ISSN 2067-3064, Vol VII, No.2/2015.
156. **MARIN, Laurentiu**, TOPALA, Pavel, MARIN, Catalina Daniela, OJGOV, Alexandru. *Termogravimetric and Electronic Microscopic SEM Analyses for Graphite Pellicles Formed by Impulse Electric Discharges Procedures* - International Scientific Conference Light and Photonics : Science and Technology – LIGHT 2015, ISBN 978-606-93704-1-4, pag. 28.
157. **MARIN, Laurentiu**, TOPALA, Pavel. *Obtaining of Spatial Formations Fullerene Type Made up of carbon Atoms by Applying Discharges Pulsed Electric Process DEI over Metallic Surfaces With Graphyte Cathode*, The 21th ICSI Conference PROGRESS IN CRIOGENIC AND ISOTOPES SEPARATION, ISBN:978-606-8840-00-0, pag. 58.
158. TOPALĂ, Pavel, BEŞLIU, Vitalie, **MARIN, Laurentiu**. *NANOSTRUCTURES AND THIN FILMS FOR MULTIFUNCTIONAL APPLICATIONS* - Springer International Publishing AG Switzerland, Chapter 3, Graphite Films Deposited on Metal Surface by Pulsed Electrical Discharge Machining, ISSN 1434-4904, ISBN 978-3-319-30197-6, ISBN 978-3-319-30196-3, (eBook), ISSN 2197-7127 (electronic), DOI 10.1007/978-3-319-30198-3 pag 85-114.
159. TOPALĂ, P. Studiul fundamental și aplicativ al efectelor electroerozive în tehnologiile neconvenționale. Teza de doctor habilitat în tehnică. Universitatea Tehnică a Moldovei. CZU 621.0.484.755. Chişinău. 2008.
160. TOPALA P., STOICEV P., OJEGOV A., PINZARU N., MONAICO E. Analysis of processes occurring on the tool and piece electrode surface during the formation of oxide pellicles by applying electrical discharges in impulse. Proceedings of The 14th International Conference, Modern Technologies, Quality and Innovation. Slănic-Moldova, 2010, p. 631-634.
161. PÎNZARU, N. Experimental research on the behavior of tool-electrodes made of conductive materials by applying DEI. Nonconventional Technologies Review. 2016 Romanian Association of Nonconventional Technologies Romania, December, 2016. p. 15-20.
162. TOPALĂ, P., OJEGOV, A. Formation of oxide thin pellicles by means of electric discharge in pulse. Iaşi: Buletinul Institutului Politehnic. Tomul LIV (LVIII), 2008. p. 121-128.
163. PÎNZARU, N. Experimental investigations on the durability of tool electrodes at the surface processing by pulsed electrical discharge. International Journal of Modern Manufacturing Technologies. Vol. IX, No. 2, 2017, p. 59-64. ISSN 2067–3604, 2017.
164. **MARIN, Laurențiu**, MARIN, Cătălina Daniela, TOPALĂ, Pavel, BEŞLIU, Vitalie, OJGOV, Alexandru. *Nanocompozite polimerice pentru acoperiri podele institutii publice* - Conferința

- Științifică Internațională a Doctoranzilor” – Tendințe Contemporane ale Dezvoltării Științei: Viziuni ale Tinerilor Cercetători, 10 martie 2014, ISBN 978-9975-4257-2-8, pag 23.
165. TOPALĂ, P. Cercetări privind obținerea straturilor de depunere din pulberi metalice cu aplicarea descărcărilor electrice în impuls. Rezumatul tezei de doctorat. București: Universitatea Politehnica, 1993. 32 p.
166. **MARIN, Laurențiu**, TOPALĂ, Pavel, **MARIN, Cătălina Daniela**, SANDU, Teodor. *Polyurethane matrix nanocomposite Used to Obtain antislip, antiwear and fire resistant floors for Public Institutions, Civil and Industrial Buildings-* International Scientific Conference Light and Photonics : Science and Technology – LIGHT 2015, ISBN 978-606-93704-1-4, pag 28.
167. **MARIN, Laurențiu**, TOPALA, Pavel. *Nanocompozite cu matrice poliuretanică pentru acoperiri podele instituții publice, clădiri civile și industriale, cu proprietăți antialunecare, antiuzura și anti foc*– Asociația Generală a Inginerilor, Buletin AGIR ISSN – L 1224-7928, anul XX, nr 3/2015 iulie – septembrie pag.55-62. Categoria A.
168. **MARIN, Laurențiu**. *“Polieterpoliol tip PETOL 36-3BR nanomodificat cu aluminosilicat stratificat tip bentonita* – Cerere de Brevet nr A/00179 cerere depusa la OSIM 22.03.2017.
169. **MARIN, Laurențiu**. *“Procedeu de obținere a formațiunilor spațiale alcătuite din atomi de carbon de tipul fulerenelor prin descărcări electrice în impuls în regim de subexcitare utilizând catod de grafit pirolitic”* – Cerere de Brevet nr A/00075, cerere depusă la OSIM 09.02.2018.

A N E X E

ANEXA LA CAPITOLUL 2

A 2.1. Stabilirea numărului de descărcări electrice necesare aplicării unei pelicule de grafit



Fig. A2.1-1. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (2-10)



Fig. A2.1-2. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (10-16)



Fig. A2.1-3. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (2)



Fig. A2.1-4. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (4)

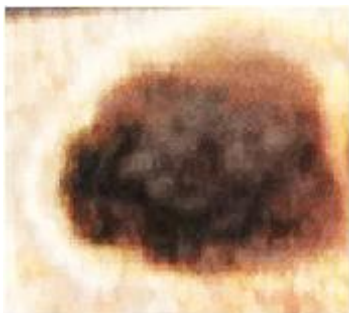


Fig. A2.1-5. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (6)



Fig. A2.1-6. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (8)

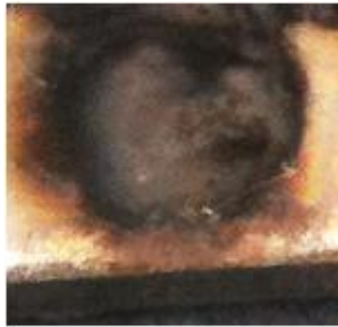


Fig. A2.1-7. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (10)



Fig. A2.1-8. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (12)



Fig. A2.1-9. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (14)



Fig. A2.1-10. Calitatea peliculei de grafit în funcție de numărul de descărcări aplicate într-un punct (16)

A2.2. Stabilirea capacității condensatorului de descărcări electrice

A2.2.1. Stabilirea capacității condensatorului de descărcări electrice necesare aplicării unei pelicule de grafit între electrod și suprafața ținta la un interstițiu de 1,5 mm



Fig. A2.2.1-1. Calitatea peliculei de grafit obținută prin descărcări electrice în impuls la o capacitate de 400 μ F, 1,5 mm



Fig. A2.2.1-2. Calitatea peliculei de grafit obținută prin descărcări electrice în impuls la o capacitate de 500 μ F, 1.5 mm

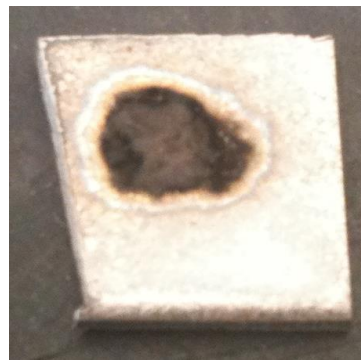


Fig. A2.2.1-3. Calitatea peliculei de grafit obținută prin descărcări electrice în impuls la o capacitate de 600 μ F, 1.5 mm

A2.2.2. Stabilirea capacității condensatorului de descărcări electrice necesare aplicării unei pelicule de grafit între electrod și suprafața ținta la un interstițiu de 1 mm



Fig. A2.2.2-1. Calitatea peliculei de grafit obținută prin descărcări electrice în impuls la o capacitate de 400 μ F, 1 mm

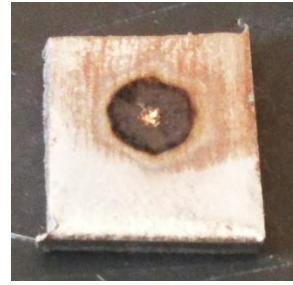


Fig. A2.2.2-2. Calitatea peliculei de grafit obținută prin descărcări electrice în impuls la o capacitate de 500 μ F, 1 mm

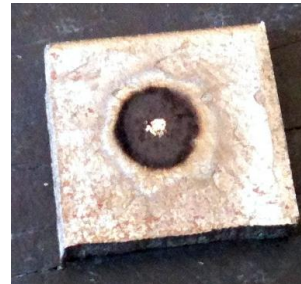


Fig. A2.2.2-3. Calitatea peliculei de grafit obținută prin descărcări electrice în impuls la o capacitate de 600 μ F, 1 mm

A2.3. Studiu comparativ efectuat între determinările conduse la interstiții de 1 mm și 1,5 mm

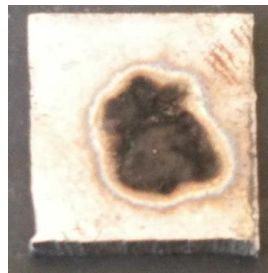


Fig. A2.3-1. Comparație între petele de grafit obținute în urma descărcărilor electrice în impuls la 400 de μ F la 1,5 mm (stânga) și 1 mm (dreapta)

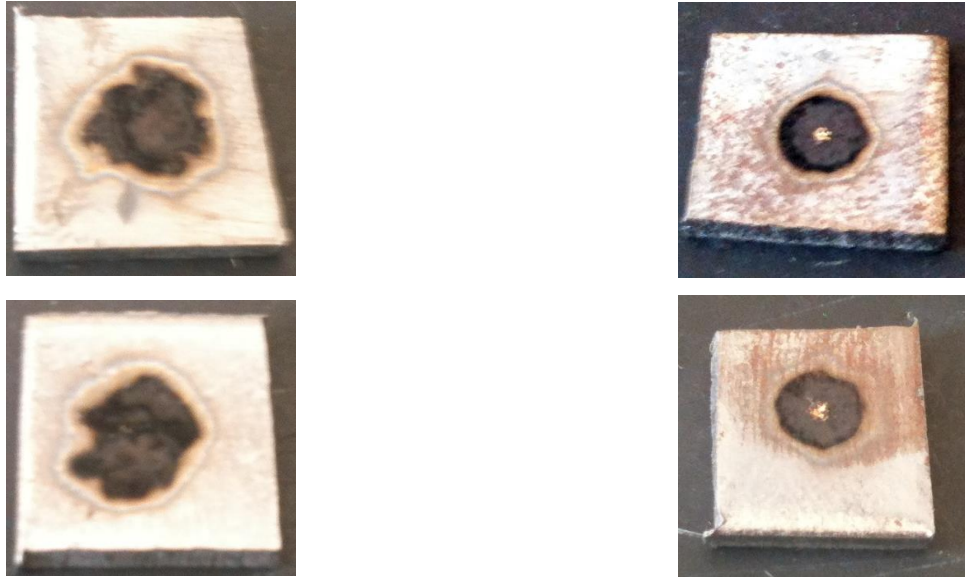


Fig. A2.3-2. Comparație între petele de grafit obținute în urma descărcărilor electrice în impuls la 500 de μF la 1,5 mm (stânga) și 1 mm (dreapta)

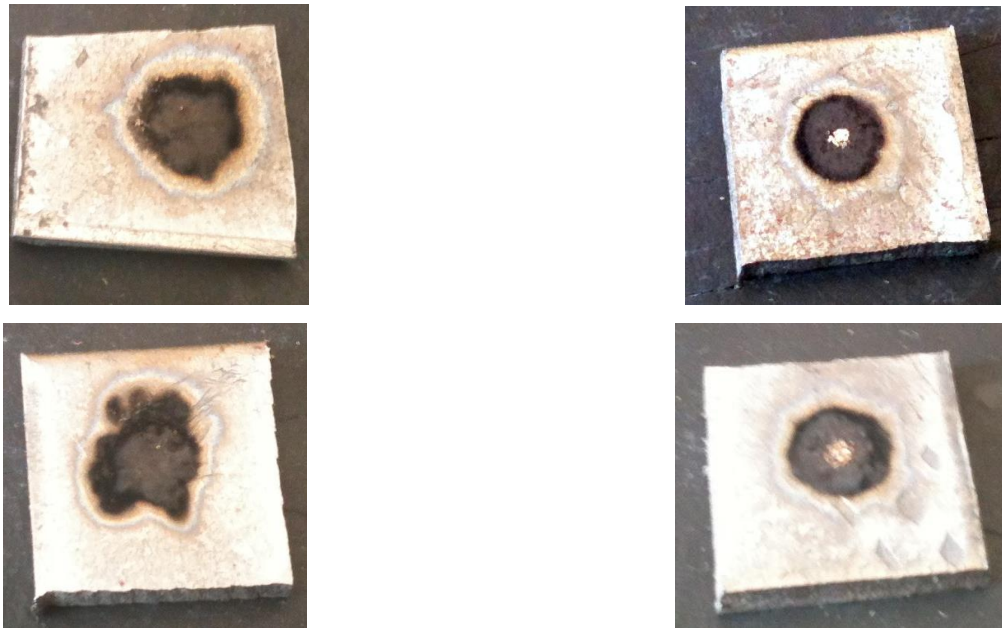


Fig. A2.3-3. Comparație între petele de grafit obținute în urma descărcărilor electrice în impuls la 600 de μF la 1,5 mm (stânga) și 1 mm (dreapta)

Din acest set de determinări se concluzionează că parametrii optimi sunt: distanța între electrod și suprafața țintă de 1,5 mm și capacitate baterie de condensatoare 600 μF (Fig. A2.2.1-3 -A2.3-1-3).

A2.4. Stabilirea interstițiului optim

Pentru a se stabili interstițiul optim obținerii unor pelicule de grafit de buna calitate pe suprafața metalică țintă s-au efectuat o serie de încercări la distanțe de 1mm și 1,5 mm folosind tensiuni de încărcare a bateriei de descărcare de 200 respectiv 250 V și capacități de 400-600 μF .

A2.4.1. Determinări efectuate de la un interstițiu de 1 mm între electrod și suprafața metalică țintă



Fig. A2.4.1-1. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 400 μF de la distanță de 1mm

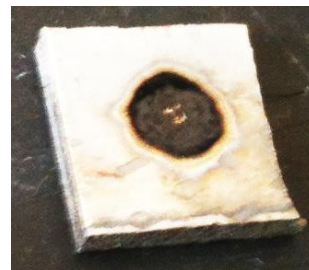


Fig. A2.4.1-2. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 400 μF de la distanță de 1mm



Fig. A2.4.1-3. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 500 μF de la distanță de 1mm



Fig. A2.4.1-4. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 600 μF de la distanță de 1mm

A2.4.2. Determinări efectuate de la un interstițiu de 1,5 mm între electrod și suprafața metalică țintă.



Fig. A2.4.2-1. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1,5mm



Fig. A2.4.2-2. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1,5mm



Fig. A2.4.2-3. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 500 μ F de la distanță de 1,5mm

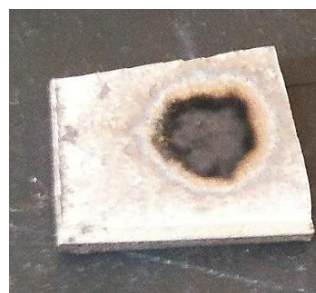


Fig. A2.4.2-4. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 600 μ F de la distanță de 1,5mm

A2.5. Studiu comparativ efectuat între determinarile conduse la interstițiu de 1 mm și 1,5 mm



Fig. A2.5-1. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1mm stânga și 1,5 mm dreapta

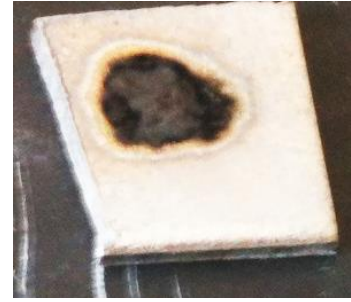
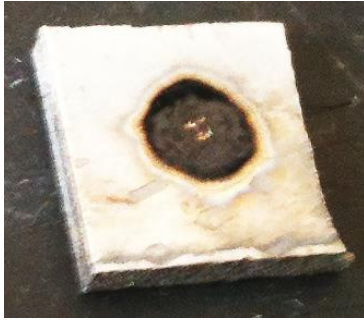


Fig. A2.5-2. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1mm stânga și 1,5 mm dreapta

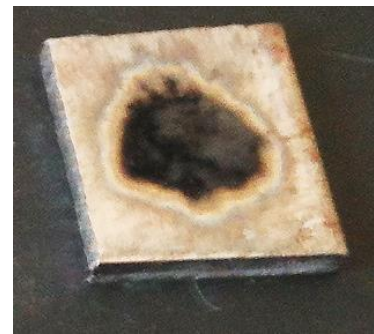


Fig. A2.5-3. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 500 μ F de la distanță de 1mm stânga și 1,5 mm dreapta

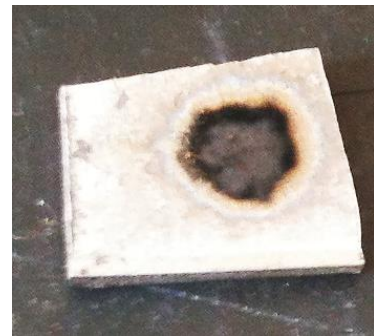
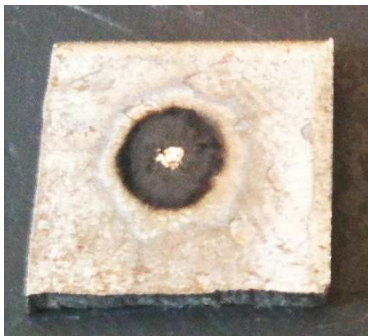


Fig. A2.5-4. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 600 μ F de la distanță de 1mm stânga și 1,5 mm dreapta

A2.6. Stabilirea tensiunii de încărcare a bateriei de condensatoare la aplicarea peliculelor de grafit pe suprafețele țintă metalice prin descărcări electrice în impuls

A2.6.1. Determinări efectuate de la o tensiune de 200 V.



Fig. A2.6.1-1. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1,5 mm



Fig. A2.6.1-2. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 500 μ F de la distanță de 1,5 mm

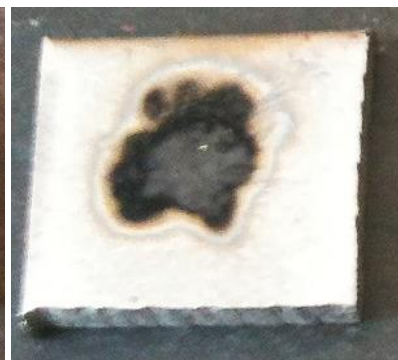


Fig. A2.6.1-3. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V și o capacitate de 600 μ F de la distanță 1,5 mm

A2.6.2. Determinări efectuate de la o tensiune de 250 V.



Fig. A2.6.2-1. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 400 μ F de la distanță de 1,5 mm



Fig. A2.6.2-2. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 500 μ F de la distanță de 1,5 mm



Fig. A2.6.2-3. Pata de grafit obținută prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 250 V și o capacitate de 600 μ F de la distanță de 1,5 mm

A2.6.3. Studiu comparativ efectuat între determinările conduse la tensiuni diferite de lucru (200-250v)

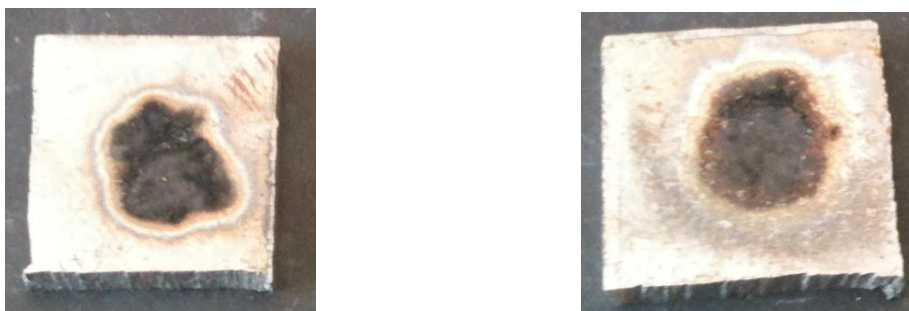


Fig.A2.6.3-1. Pata de grafit obținuta prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V, 1,5 mm și 400 μF (stânga) și 250 V, 1,5 mm și 400 μF (dreapta)

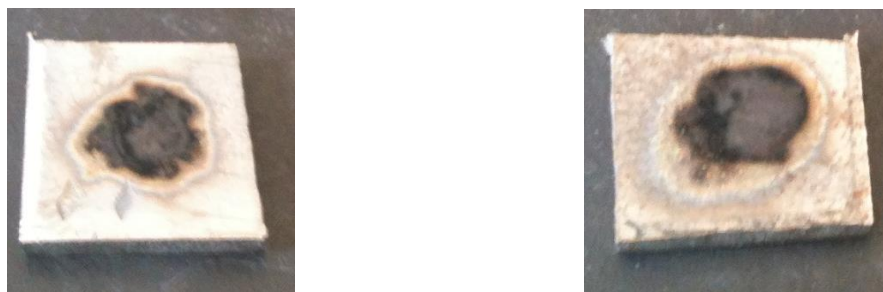
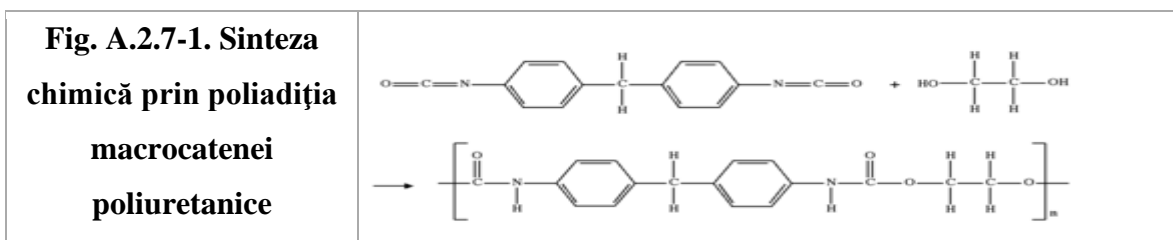


Fig. A2.6.3-2. Pata de grafit obținuta prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V, 1,5 mm și 400 μF (stânga) și 250 V, 1,5 mm și 500 μF (dreapta)

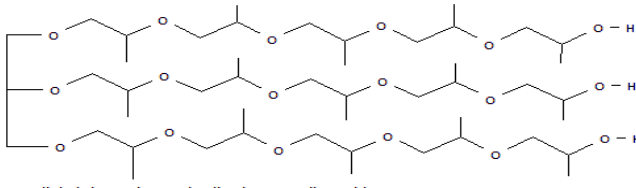
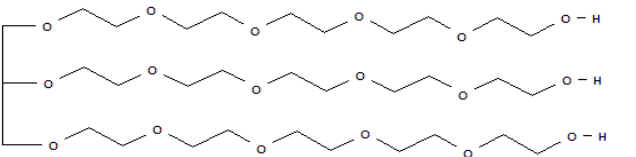
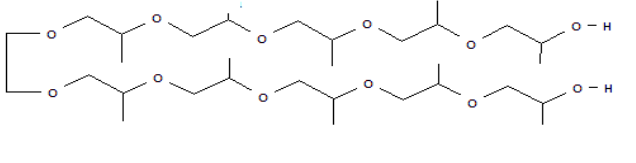
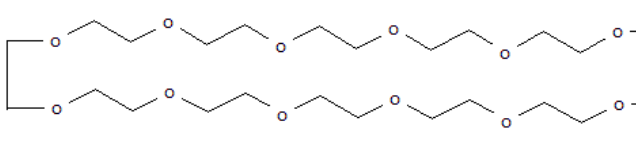
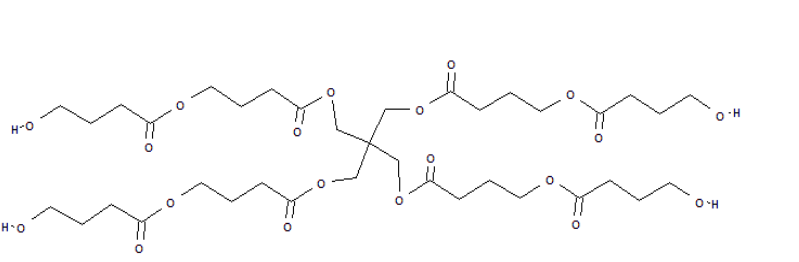


Fig. A2.6.3-3. Pata de grafit obținuta prin descărcare electrică în impuls la tensiune de 200 V, 1,5 mm și 600 μF (stânga) și 250 V, 1,5 mm și 600 μF (dreapta)

A2.7 adezivului poliuretanic experimental



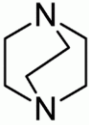



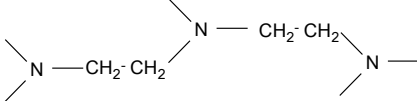

Un polioli sau un amestec de polioli (purtator de grupe -OH);

<p>Fig. A2.7-2. Polieter polioli obținut prin reacția glicerina – propilen oxid (polioli 3)</p>	 <p>polioli obținut prin reacția glicerina - propilen oxid</p>
<p>Fig. A2.7-3. Polieter polioli obținut prin reacția glicerina – etilen oxid (polioli 3)</p>	 <p>polioli obținut prin reacția glicerina etilenoxid</p>
<p>Fig. A2.7-4. Polieter polioli obținut prin reacția etilenglicol – propilen oxid (polioli 2)</p>	 <p>polioli obținut prin reacția etilenglicol - propilen oxid</p>
<p>Fig. A2.7-5. Polieter polioli obținut prin reacția etilenglicol – etilen oxid (polioli 2)</p>	 <p>polioli obținut prin reacția etilenglicol etilenoxid</p>
<p>Fig. A2.7-6. Poliester polioli obținut prin reacția γ butir lactona cu pentaeritritol (polioli 4)</p>	

Un catalizator de reacție pentru reacția de poliadiție;

Catalizatorii reacției de poliadiție care conduce la formarea unei macromolecule de poliuretan se pot clasifica în doua categorii:

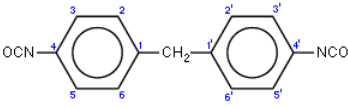

1. **amine organice** [70,71] în special amine terțiare - **DABCO** ori **1,4- diazobicyclo [2.2.2] octane**, [72], **Dimetilaminoetanol**, cunoscut de asemenea sub denumire **DMAE** or **dimetiletanolamina**, [70] **triethylamina** $N(CH_2CH_3)_3$, [70].

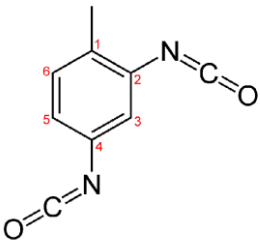

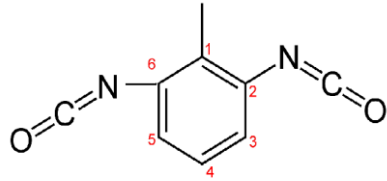

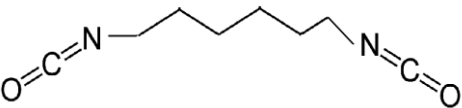

<p>Fig. A2.7-7. DABCO ,1,4- diazobiciclo[2.2.2] octane</p>		 R11 R22 R36 R37 R38 R52R53 S26, S29,S36/37/39
<p>Fig. A2.7-8. Dimetiletanolamina</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	 R10, R20/21/22, R34 (S1/2), S25, S26,S36/37/39, S45
<p>Fig. A2.7-9. Trietilamina</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \end{array}$	 R11, R20/21/22, R35 (S1/2), S3, S16, S26, S29,S36/37/39
<p>Fig. A2.7-10. Pentametildietilenet riamina</p>		 <u>R22, R24, R34</u> <u>S1/2), S26, S36/37/39</u>

2. Saruri organice de metale foarte grele în valente inferioare Sn, Pb, Hg,[70] Bi, ale acizilor grasi (octoati, naftenati, carboxilati) [70,71];

Un reticulant di sau poliizocianat (purtator de grupe -N=C=O);

Izocianații pot fi alifatici sau aromatici. Cei mai utilizați izocianați pentru sinteze de poliuretani sunt prezentați în continuare:

<p>Fig. A2.7-11. 4, 4' Metilen difenil diizocianat (MDI) [14]</p>		 <u>R26, R36/37/38, R40, R42/43,</u> <u>R52/53 (S1/2), S23, S36/37, S45,</u> <u>S61</u>
--	---	---

<p>Fig. A2.7-12. Toluen diizocianat (TDI) [15] (izomer 2,4)</p>		 <p><i>R26, R36/37/38, R40, R42/43, R52/53 (S1/2), S23, S36/37, S45, S61</i></p>
<p>Fig. A2.7-13. Toluen diizocianat (TDI) (izomer 2,6)</p>		 <p><i>R26, R36/37/38, R40, R42/43, R52/53 (S1/2), S23, S36/37, S45, S61</i></p>
<p>Fig. A2.7-14. hexametildiizocianat (HDI)</p>		 <p><i>R26, R36/37/38, R40, R42/43, R52/53 (S1/2), S23, S36/37, S45, S61</i></p>

- O rășină sau un amestec de rășini de lipiciozitate;
- Umpluturi MICRO sau NANO;

A2.7.1. Materiile prime utilizate la obținerea adezivului POLIURETANIC cu structura nanocompozita experimental

A2.7.1.1. Componente poliolice [70,71]

A2.7.1.1.1. Polioli pe baza de glicerina propilen oxid si etilen oxid (polioli trioli). PETOL 36

- 3 BR furnizor OLTCHIM Rm Vilcea.

Este un polioli cu masă moleculară 4800 - 5000 UAM care se obține prin reacția glicerinei cu propilen oxid. Produsul de adiție reacționează cu etilen oxid, rezultatul acestor reacții fiind produsul mai sus menționat. Este un produs care conține numai grupe OH primare și are o reactivitate ridicată.

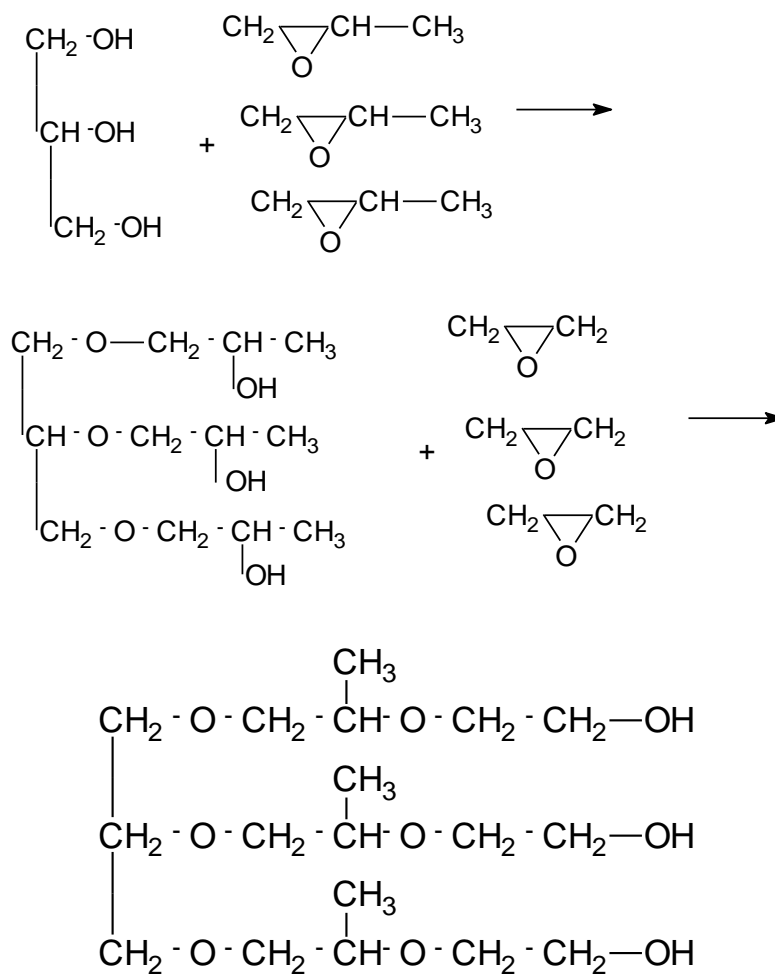


Fig. A.2.7.1.1.1-1. Schema reacției de sinteză a polieter poliolului PETOL 36 3 BR

Acest produs reacționează în continuare cu etilen oxid pînă la atingerea unei mase moleculare de 4800 - 5000 UAM . Formula chimică a PETOL 36 3 B este:

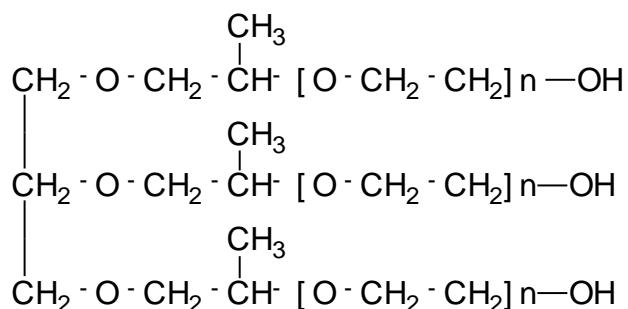


Fig. A.2.7.1.1.1-2. Formula structurală a polieter poliolului PETOL 36 3 BR – unde n aprox 30-34

Produsul PETOL 36 - 3 BR se utilizează pentru sinteze la rece de poliuretani (spume elastomeri, peliculogene). Datele tehnice sunt prezentate în tabelul următor:

Tabel nr. A.2.7.1.1-1. Proprietăți polieterpoliol PETOL 36-3 BR

Nr. crt.	Caracteristica	Valori
1	Indice de hidroxil , mg. KOH / g	33 ... 39
2	Aciditate, mg. KOH / g, max	0,1
3	Continut de apa, %, max	0,1
4	Viscozitate , 25 ° C, cP	700 ... 1000
5	Densitate, 25 ° C , g/cmc	1,00 ... 1,02
6	Culoare (Pt - Co), grade Hazen , max.	50
7	Na ⁺ , K ⁺ , ppm max	5

A.2.7.1.2.. Componenta izocianurica

Toluilendiizocianat TDI (amestec de izomeri 2,4, si 2,6 80/20 – 80 % izomer 2,4 si 20 % izomer 2,6) are proprietățile prezentate în tab.2.3 2.1.3.1

Tabel nr. A2.7.1.2-1 proprietăți TDI 80/20

Aspect	Lichid
Culoare	Incolor pina la galben pal
Miros	Eterat
Densitate	1,22 g/cmc
Viscozitate	3 mPa.s (25°C)
Presiune de vapori	0,03 hPa (25°C)
Densitate de vapori	6 (aer =1)
Conc. vaporilor saturati	160 mg / m.c.
Solubilitate în HOH	Insolubil reacționeaza cu degajare de CO ₂
Temp de fierbere	Aprox 250 ° C
Punct de aprindere	132 °C
Temperatura de autoaprindere	595 ° C
Punct de inghet 2 , 4 TDI	22°
2 , 4 - 2 , 6 80 / 20	10°
2 , 4 - 2 , 6 65 / 35	6°
Limitele de explozie (2 , 4 TDI)	Inferioara 0,9 % (118 °C) Superioara 9,5 % (150 ° C)
Degradare termica	Peste 250 °
Produsi de degradare periculosi	CO , CO ₂ ,NO _x , HCN
Reacționeaza periculos cu:	HOH, alcooli, amine, acizi, baze.

Difenilmetan – 4, 4' diizocianat MDI (Monomer M Polimeric P) are proprietățile prezentate în tab. **Tab.** A2.7.1.2-2.

Tabel nr. A2.7.1.2-2. Proprietăți MDI – difenilmetan 4, 4' diizocianat

	M	P
Aspect	Lichid pina la 38 °	Lichid viscos
Culoare	Alb - galben pal	Maron
Miros	Eterat	-
Densitate	1,33 - 20°C 1,20 - 50°C	1,24 - 20°C
Viscozitate	4,7 mPa.s - 50°C	1000 - 2000 mPa.s
Presiune de vapori	1.10 ⁻⁴ hPa	1.10 ⁻⁵ hPa
Densitate de vapori	8,5 (aer =1)	8,5 (aer =1)
Conc. vaporilor saturați	1,60 mg / m.c.	0,15 mg / m.c.
Solubilitate în HOH	Insolubil reacționeaza cu degajare de CO ₂	Insolubil reacționeaza cu degajare de CO ₂
Temp de fierbere	Aprox 300 ° C cu descompunere / polimerizare	Aprox 300 ° C cu descompunere / polimerizare
Punct de aprindere	200 °C	200 ° C
Temperatura de autoaprindere	595 ° C	600 ° C
Punct de îngheț 2, 4 - 2, 6 65 / 35	41°	5 ° C sub 10 ° formeaza cristale
Limitele de explozie (2, 4 TDI)	-	-
Degradare termică	Peste 250 °	
Prođuși de degradare periculoși	CO , CO ₂ ,NO _x , HCN	CO , CO ₂ ,NO _x , HCN
Reacționează periculos cu:	HOH, alcoolii, amine, acizi, baze.	HOH, alcoolii, amine, acizi, baze.

Tabel nr. A2.7.1.2-3. Furnizori pentru TDI / MDI și denumiri comerciale

Furnizorul	TDI	MDI
ICI	SUPRASEC RUBINATE	
ENICHEM	TEDIMON 31 TEDIMON 3XX	TEDIMON 80 TEDIMON 1XX
ARCO		SCURANTE
BOSORDCHEM	ONGRONATE	
DOW	VERONATE XXX ISONATE XXX	VERONATE - T XX
BAYER	DESMODUR	DESMODUR
ELASTOGRAN	LUPRANATE M LUPRANAT VP ISOCYANATEKOMPONENT	LUPRANATE T SYSTANAT TP LUPRANAT TP ISOCYANATEKOMPONENT
BASF	BASONAT P	
SHELL	CARADATE	

A2.7.1.3. Catalizatori de reacție

Tabel A2.7.1.3-1. Catalizatori de reacție

Nr. crt.	Denumire material	Caracteristici	Provenienta (normativ de calitate)
1	Octoat stanos, octoat de Pb ²⁺		MERCK KGA Reprezentanta pt RomAnia

A2.7.1.4. Componenta nano

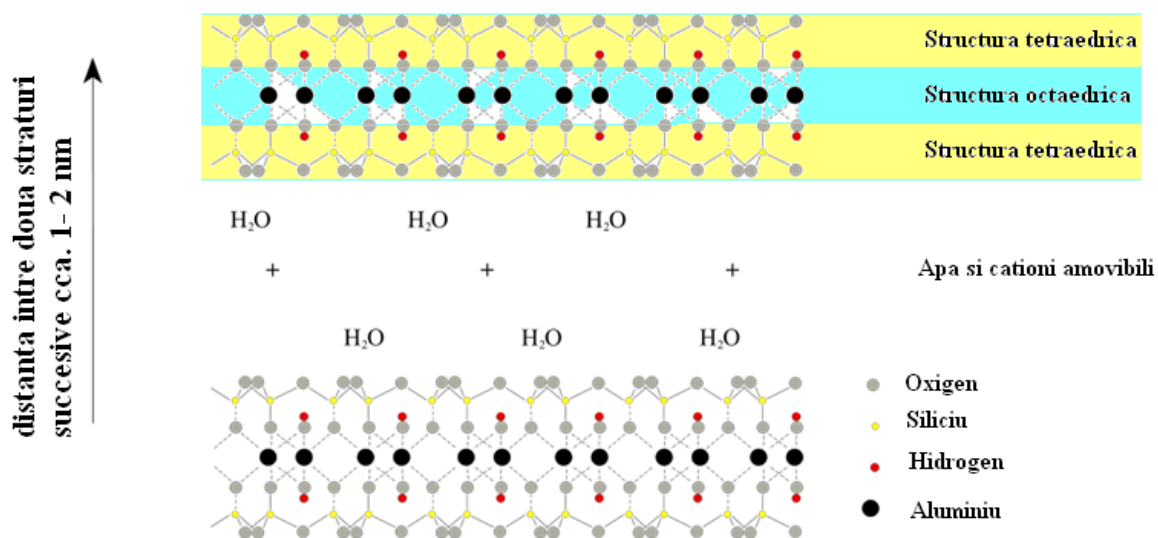


Fig. A2.7.1.4-1. Structura moleculară a montmorillonitului

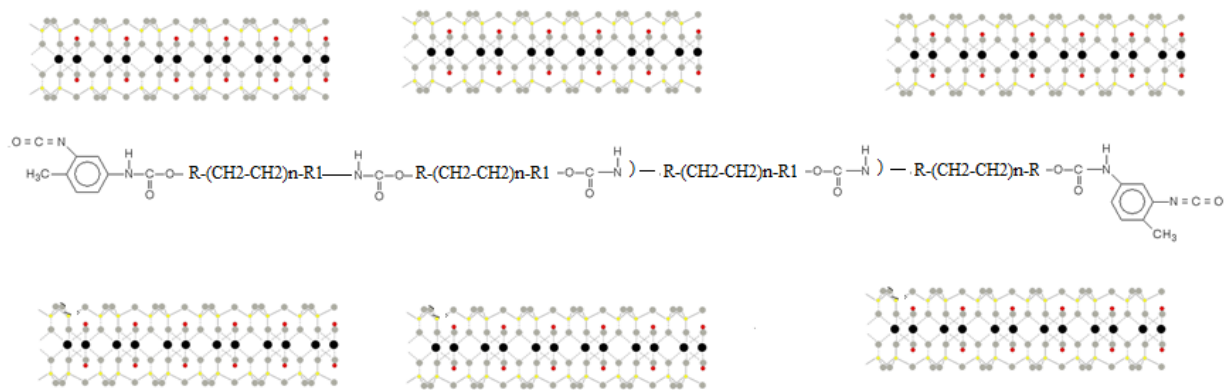


Fig. A2.7.1.4-2. Nanocompozit poliuretan/ montmorillonit

A2.7.2. Modul de lucru pentru obținerea adezivului poliuretanic cu structură nanocompozită experimental

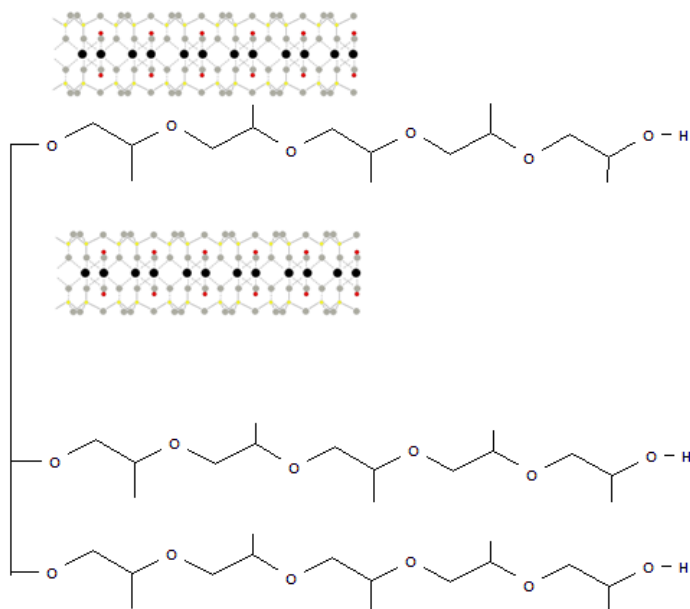


Fig. A2.7.2-1. Componenta nanopoliolică pe bază de polioli cu masă molecular ridicata (PETOL 36 3BR)

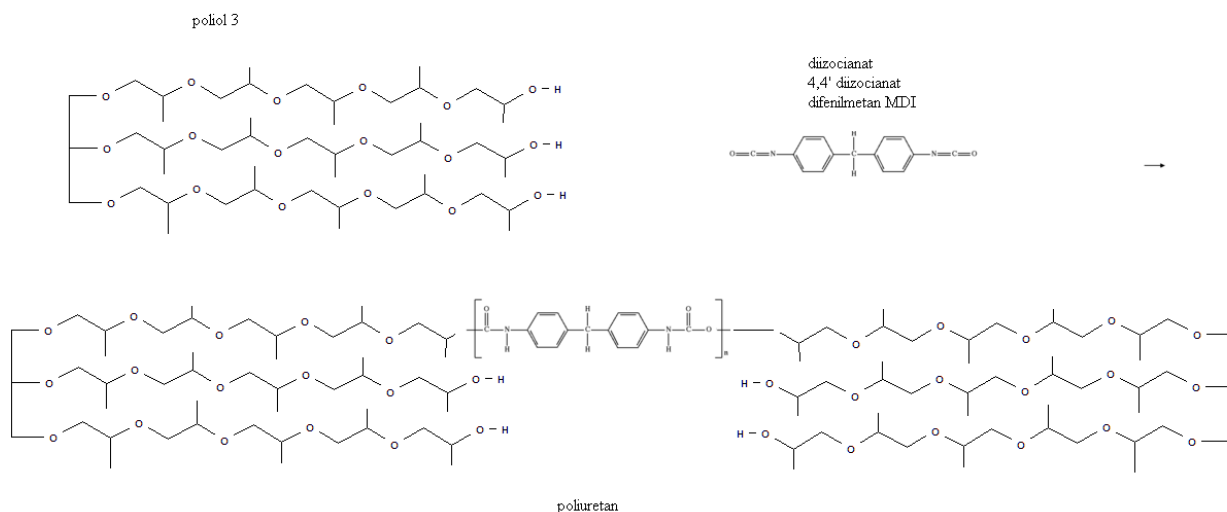


Fig. A2.7.2-2. Schema de reacție dintre un diizocianat (în cazul de față 4.4' diizocianatdifenilmetan MDI) și poliolul 36 3 BR

FRAZE RISC

- R1 - Exploziv în stare uscată.
- R2 - Risc de explozie la șoc, frecare, foc sau alte surse de aprindere.
- R3 - Risc mare de explozie la șoc, frecare, foc sau alte surse de aprindere.
- R4 - Formează compuși metalici explozivi foarte sensibili.
- R5 - Pericol de explozie sub acțiunea căldurii.
- R6 - Pericol de explozie în contact sau fără contact cu aerul.
- R7 - Poate provoca un incendiu.
- R8 - Contactul cu materiale combustibile poate provoca incendiu.
- R9 - Exploziv în amestec cu materiale combustibile.
- R10 - Inflamabil.
- R11 - Foarte inflamabil.
- R12 - Extrem de inflamabil.
- R14 - Reacționează violent la contactul cu apa.
- R15 - La contactul cu apa degajă gaze extrem de inflamabile.
- R16 - Exploziv în amestec cu substanțe oxidante.
- R17 - Inflamabil spontan în aer.
- R18 - La utilizare, vaporii pot forma cu aerul amestecuri explozive/ inflamabile.
- R19 - Poate forma peroxizi explozivi.
- R20 - Nociv prin inhalare.
- R21 - Nociv în contact cu pielea.

R22 - Nociv în caz de înghițire.

R23 - Toxic prin inhalare.

R24 - Toxic în contact cu pielea.

R25 - Toxic în caz de înghițire.

R26 - Foarte toxic prin inhalare.

R27 - Foarte toxic în contact cu pielea.

R28 - Foarte toxic în caz de înghițire.

R29 - La contactul cu apa se degajă gaze toxice.

R30 - Poate deveni foarte inflamabil în timpul utilizării.

R31 - La contactul cu acizii se degajă gaze toxice.

R32 - La contactul cu acizii se degajă gaze foarte toxice.

R33 - Pericol de efecte cumulative.

R34 - Provoacă arsuri.

R35 - Provoacă arsuri grave.

R36 - Iritant pentru ochi.

R37 - Iritant pentru sistemul respirator.

R38 - Iritant pentru piele.

R39 - Pericol de efecte ireversibile foarte grave.

R40 - Posibil efect cancerigen — dovezi insuficiente.

R41 - Risc de leziuni oculare grave.

R42 - Poate provoca o sensibilizare prin inhalare.

R43 - Poate provoca o sensibilizare în contact cu pielea.

R44 - Risc de explozie dacă este încălzit în spațiu închis.

R45 - Poate cauza cancer.

R46 - Poate provoca modificări genetice ereditare.

R48 - Pericol de efecte grave asupra sănătății în caz de expunere prelungită.

R49 - Poate cauza cancer prin inhalare.

R50 - Foarte toxic pentru organismele acvatice.

R51 - Toxic pentru organismele acvatice.

R52 - Nociv pentru organismele acvatice.

R53 - Poate provoca efecte adverse pe termen lung asupra mediului acvatic.

R54 - Toxic pentru floră.

R55 - Toxic pentru faună.

R56 - Toxic pentru organismele din sol.

R57 - Toxic pentru albine.

R58 - Poate provoca efecte adverse pe termen lung asupra mediului înconjurător.

R59 - Periculos pentru stratul de ozon.

R60 - Poate afecta fertilitatea.

R61 - Poate provoca efecte adverse asupra copilului în timpul sarcinii.

R62 - Risc posibil de afectare a fertilității.

R63 - Risc posibil de a dăuna copilului în timpul sarcinii.

R64 - Risc posibil pentru sugarii hrăniți cu lapte matern.

R65 - Nociv: poate provoca afecțiuni pulmonare în caz de înghițire.

R66 - Expunerea repetată poate provoca uscarea sau crăparea pielii.

R67 - Inhalarea vaporilor poate provoca somnolență și amețală.

R68 - Risc posibil de efecte ireversibile.

R14/15 - Reacționează violent cu apa, cu degajare de gaze extrem de inflamabile.

R15/29 - În contact cu apa se degajă gaze toxice și extrem de inflamabile.

R20/21 - Nociv prin inhalare și în contact cu pielea.

R20/22 - Nociv prin inhalare și prin înghițire.

R21/22 - Nociv în contact cu pielea și prin înghițire.

R20/21/22 - Nociv prin inhalare, în contact cu pielea și prin înghițire.

R23/24 - Toxic prin inhalare și în contact cu pielea.

R24/25 - Toxic în contact cu pielea și prin înghițire.

R23/25 - Toxic prin inhalare și prin înghițire.

R23/24/25 - Toxic prin inhalare, în contact cu pielea și prin înghițire.

R26/27 - Foarte toxic prin inhalare și în contact cu pielea.

R26/28 - Foarte toxic prin inhalare și prin înghițire.

R26/27/28 - Foarte toxic prin inhalare, în contact cu pielea și prin înghițire.

R27/28 - Foarte toxic în contact cu pielea și prin înghițire.

R36/37 - Iritant pentru ochi și sistemul respirator.

R36/38 - Iritant pentru ochi și pentru piele.

R37/38 - Iritant pentru sistemul respirator și pentru piele.

R39/23 - Toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave prin inhalare.

R39/24 - Toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave în contact cu pielea.

R39/25 - Toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave prin înghițire.

R39/32/24 - Toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave prin inhalare și în contact cu pielea.

R39/23/25 - Toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave prin inhalare și prin înghițire.

R39/24/25 - Toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave în contact cu pielea și prin înghițire.

R36/23/24/25 - Toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave prin inhalare, în contact cu pielea și prin înghițire.

R39/26 - Foarte toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave prin inhalare.

R39/26/27 - Foarte toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave prin inhalare și în contact cu pielea.

R39/27 - Foarte toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave în contact cu pielea.

R39/28 - Foarte toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave prin înghițire.

R 39/26/28 - Foarte toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave prin inhalare și prin înghițire.

R 39/27/28 - Foarte toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave în contact cu pielea și prin înghițire.

R 39/26/27/28 - Foarte toxic: pericol de efecte ireversibile foarte grave prin inhalare, în contact cu pielea și prin înghițire.

R 68/20 - Nociv: risc posibil de efecte ireversibile prin inhalare.

R 68/21 - Nociv: risc posibil de efecte ireversibile în contact cu pielea.

R 68/22 - Nociv: risc posibil de efecte ireversibile prin înghițire.

R 68/20/21 - Nociv: risc posibil de efecte ireversibile prin inhalare și în contact cu pielea.

R 68/20/22 - Nociv: risc posibil de efecte ireversibile prin inhalare și prin înghițire.

R 68/21/22 - Nociv: risc posibil de efecte ireversibile în contact cu pielea și prin înghițire.

R 68/20/21/22 - Nociv: risc posibil de efecte ireversibile prin inhalare, în contact cu pielea și prin înghițire.

R 42/43 - Poate provoca sensibilizare prin inhalare și în contact cu pielea.

R 48/20 - Nociv: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită prin inhalare.

R 48/21 - Nociv: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită în contact cu pielea.

R 48/22 - Nociv: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită prin înghițire.

R 48/20/21 - Nociv: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită prin inhalare și în contact cu pielea.

R 48/20/22 - Nociv: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită prin inhalare și prin înghițire.

R 48/21/22 - Nociv: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită în contact cu pielea și prin înghițire.

R 48/20/21/22 - Nociv: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită prin inhalare, în contact cu pielea și prin înghițire.

R 48/23 - Toxic: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită prin inhalare.

R 48/24 - Toxic: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită în contact cu pielea.

R 48/25 - Toxic: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită prin înghițire.

R 48/23/24 - Toxic: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită prin inhalare și în contact cu pielea.

R 48/23/25 - Toxic: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită prin inhalare și prin înghițire.

R 48/24/25 - Toxic: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită în contact cu pielea și prin înghițire.

R 48/23/24/25 - Toxic: pericol de efecte grave asupra sănătății la expunere prelungită prin inhalare, în contact cu pielea și prin înghițire.

R 50/53 - Foarte toxic pentru organismele acvatice, poate provoca efecte adverse pe termen lung asupra mediului acvatic.

R 51/53 - Toxic pentru organismele acvatice, poate provoca efecte adverse pe termen lung asupra mediului acvatic.

R 52/53 - Nociv pentru organismele acvatice, poate provoca efecte adverse pe termen lung asupra mediului acvatic.

FRAZE SECURITATE

S 1 - A se păstra sub cheie.

S 2 - A nu se lăsa la îndemâna copiilor.

S 3 - A se păstra într-un loc răcoros.

S 4 - A se păstra departe de zonele locuite.

S 5 - A se păstra sub... (lichidul adecvat va fi indicat de fabricant).

S 6 - A se păstra sub... (gazul inert va fi indicat de fabricant).

S 7 - A se păstra ambalajul închis ermetic.

S 8 - A se păstra ambalajul într-un loc uscat, ferit de umiditate.

S 9 - A se păstra ambalajul într-un loc bine ventilat.

S 12 - A nu se închide ermetic ambalajul.

S 13 - A se păstra departe de hrană, băuturi și hrană pentru animale.

S 14 - A se păstra departe de ... (materialele incompatibile vor fi indicate de fabricant).

- S 15 - A se păstra departe de căldură.
- S 16 - A se păstra departe de orice flacăra sau sursă de scânteii — Fumatul interzis.
- S 17 - A se păstra departe de materiale combustibile.
- S 18 - A se manipula și a se deschide ambalajul cu prudență.
- S 20 - A nu mânca sau bea în timpul utilizării.
- S 21 - Fumatul interzis în timpul utilizării.
- S 22 - A nu se inspira praful.
- S 23 - A nu se inspira gazul/fumul/vaporii/aerosolii (fabricantul va indica termenul (ii) corespunzător (i)).
- S 24 - A se evita contactul cu pielea.
- S 25 - A se evita contactul cu ochii.
- S 26 - În cazul contactului cu ochii, spălați imediat cu multă apă și consultați medicul.
- S 27 - Scoateți imediat toată îmbrăcămintea contaminată.
- S 28 - După contactul cu pielea, spălați imediat cu mult ... (produsul corespunzător va fi indicat de fabricant).
- S 29 - A nu se arunca la canalizare.
- S 30 - A nu se turna niciodată apă peste acest produs.
- S 33 - A se lua măsuri de precauție pentru evitarea descărcărilor electrostatice.
- S 35 - A nu se arunca acest produs și ambalajul său decât după ce sau luat toate precauțiile.
- S 36 - A se purta echipamentul de protecție corespunzător.
- S 37 - A se purta mănuși corespunzătoare.
- S 38 - În cazul unei ventilații insuficiente, a se purta un echipament de respirație corespunzător.
- S 39 - A se purta mască de protecție a ochilor/feței.
- S 40 - Pentru curățirea pardoselei sau a obiectelor murdărite de acest produs, folosiți ... (va fi indicat de către fabricant).
- S 41 - A nu se inspira fumul în caz de incendiu și/sau explozie.
- S 42 - În timpul fumigațiilor/pulverizărilor, a se purta un echipament de respirație corespunzător (fabricantul va indica termenul(ii) corespunzător(i)).
- S 43 - În caz de incendiu se va utiliza... (Mijloacele de stingere a incendiului vor fi indicate de fabricant. Dacă apa mărește riscurile, se va adăuga »Niciodată nu folosiți apă«).
- S 45 - În caz de accident sau simptome de boală, consultați imediat medicul (Dacă este posibil, i se va arăta eticheta).
- S 46 - În caz de înghițire, a se consulta imediat medicul și a i se arăta ambalajul sau eticheta.

- S 47 - A se păstra la o temperatură care nu depășește... °C (temperatura va fi specificată de fabricant).
- S 48 - A se păstra umezit cu... (materialul adecvat va fi indicat de fabricant).
- S 49 - A se păstra numai în ambalajul original.
- S 50 - A nu se amesteca cu ... (va fi indicat de fabricant).
- S 51 - A se utiliza numai în locuri bine ventilate.
- S 52 - A nu se utiliza pe suprafețe mari în încăperi locuite.
- S 53 - A se evita expunerea — a se procura instrucțiuni speciale înainte de utilizare.
- S 56 - A se depozita produsul și ambalajul său la un centru de colectare a deșeurilor periculoase sau speciale.
- S 57 - A se utiliza un ambalaj corespunzător pentru evitarea oricărei contaminări a mediului înconjurător.
- S 59 - Adresați-vă fabricantului/furnizorului pentru informații privind recuperarea/reciclarea.
- S 60 - Acest produs și ambalajul său se vor depozita ca un deșeu periculos.
- S 61 - A se evita aruncarea în mediul înconjurător. A se consulta instrucțiunile speciale/fișa de securitate.
- S 62 - În caz de înghițire, a nu se provoca voma: a se consulta imediat un medic și a i se arăta ambalajul sau eticheta.
- S 63 - În caz de accident prin inhalare, se transportă victima în afara zonei contaminate și se lasă în stare de repaus.
- S 64 - În caz de înghițire, se clătește gura cu apă (numai dacă persoana este conștientă).
- S 1/2 - Păstrați încuiat și nu lăsați la îndemâna copiilor.
- S 3/7 - Păstrați ambalajul închis ermetic, într-un loc răcoros.
- S 3/9/14 - Păstrați într-un loc răcoros, bine ventilat departe de ... (materialele incompatibile vor fi indicate de fabricant).
- S 3/9/49 - Păstrați numai în ambalajul original, într-un loc răcoros, bine ventilat.
- S 3/9/14/49 - Păstrați numai în ambalajul original, într-un loc răcoros, bine ventilat, departe de... (materialele incompatibile vor fi indicate de fabricant).
- S 3/14 - Păstrați într-un loc răcoros, departe de... (materialele incompatibile vor fi indicate de fabricant).
- S 7/8 - Păstrați ambalajul închis ermetic și uscat (ferit de umiditate).
- S 7/9 - Păstrați ambalajul închis ermetic și într-un loc bine ventilat.
- S 7/47 - Păstrați ambalajul închis ermetic și la o temperatură care să nu depășească ...°C (temperatura va fi indicată de fabricant).

S 20/21 - Nu mâncați, nu beți și nu fumați în timpul folosirii.

S 24/25 - Evitați contactul cu pielea și ochii.

S 27/28 - După contactul cu pielea, scoateți imediat toată îmbrăcămintea contaminată și spălați imediat cu mult ... (va fi indicat de fabricant).

S 29/35 - Nu goliți la canalizare, aruncați acest produs și ambalajul său numai după luarea tuturor măsurilor de precauție posibile.

S 29/56 - Nu goliți la canalizare, depozitați acest produs și ambalajul său la punctul de colectare a deșeurilor periculoase sau speciale.

S 36/37 - Purtați echipament de protecție și mănuși corespunzătoare.

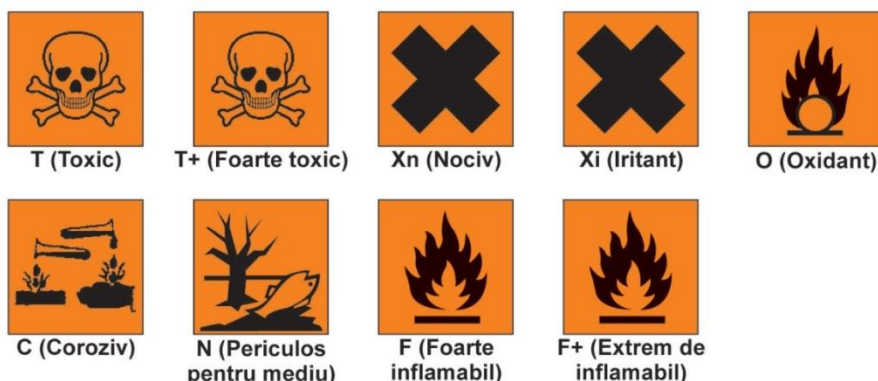
S 36/39 - Purtați echipament de protecție corespunzător și mască de protecție pentru ochi/față.

S 37/39 - Purtați mănuși corespunzătoare și mască de protecție pentru ochi/față.

S 36/37/39 - Purtați echipament de protecție corespunzător, mănuși și mască de protecție pentru ochi/față.

S 47/49 - Păstrați numai în ambalajul original la o temperatură ce nu depășește...°C.

Ideograme de pericol



ANEXA CAPITOL 3

A3.1. Termogravimetru tip Du Pont Instruments 951



Fig. A3.1.1 Termogravimetru tip Du Pont Instruments 951

Acesta este alcătuit din următoarele elemente componente principale:



Fig. A3.1.2. Camera de încălzire

În această componentă a aparatului se produce încălzirea probei supusă analizei termogravimetrice. Temperatura crește după un program bine stabilit – probele supuse în cazul de față analizei termogravimetrice au fost supuse unei creșteri de temperatură de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Intervalul de temperatură în care s-a efectuat analiza termogravimetrică a fost $20^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$.



Fig. A3.1.3. Microbalanța electronică

În această zonă a aparatului are loc transformarea dezechilibrului microbalanței (ca urmare a pierderii de masă a probei supusă încălzirii) în semnal electric care este înregistrat.



Fig. A 3.1.4. Nacela cu probă

Nacela cu proba de analizat este un platou de mici dimensiuni $\varphi 5\text{ mm}$ din platina în care se introduce proba de analizat. Nacela cu probă este în legătura cu microbalanța electronică cu care inițial se găsește în echilibru



Fig. A3.1.5. Zona de comandă și reglaj a aparatului

Cu ajutorul butoanelor din zona de comandă și reglaj a aparatului se reglează parametrii de analiză: viteza de încălzire ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), intervalul de temperatură în care are loc analiza ($T_{\text{min}} - T_{\text{max}}$), tipul de analiză (TGA, DSC). De asemenea se efectuează echilibrarea inițială a microbalanței cu nacela probei.

A 3.2. Termograme diverse varietăți de cărbune determinari în N₂ și aer

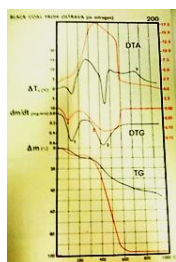


Fig. A3.2-1. Lignit bazin Ostrava N₂

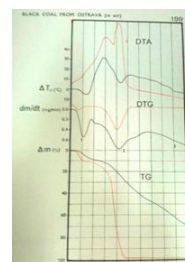


Fig. A3.2-2. Lignit bazin Ostrava aer

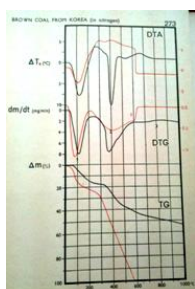


Fig. A3.2-3. Cărbune brun Coreea N₂

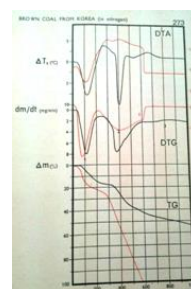


Fig. A3.2-4. Cărbune brun Coreea aer

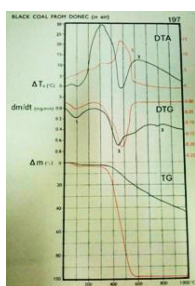


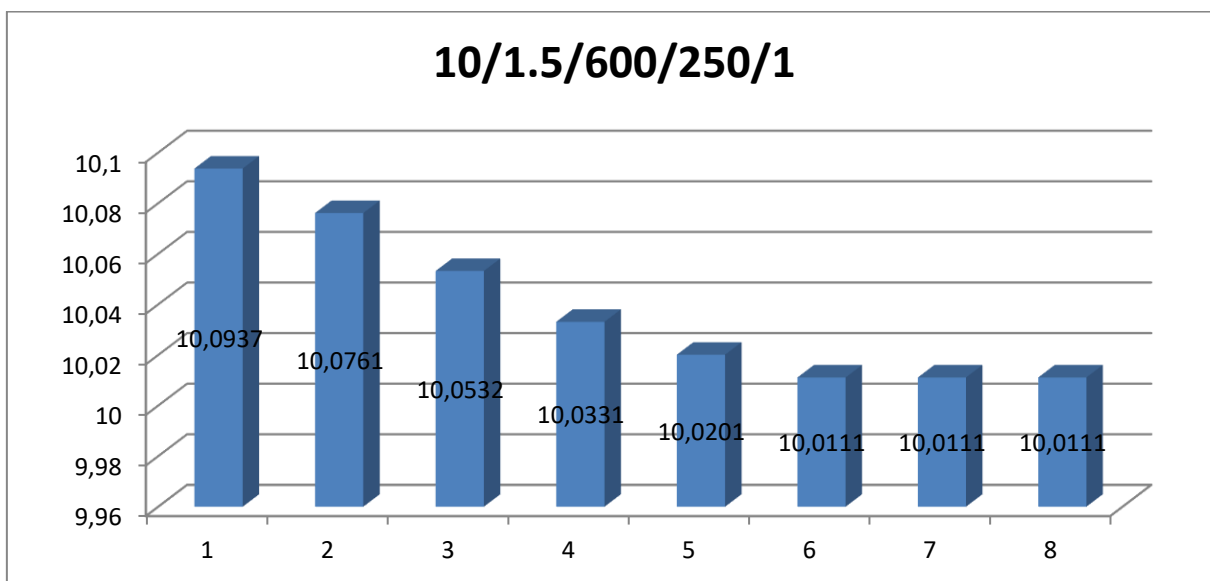
Fig. A3.2-5. Cărbune negru (hulă) bazin Donet

A3.3. Condiționarea probelor în vederea efectuării termogramelor

Tabel. A3.3.1. Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1.5/600/250

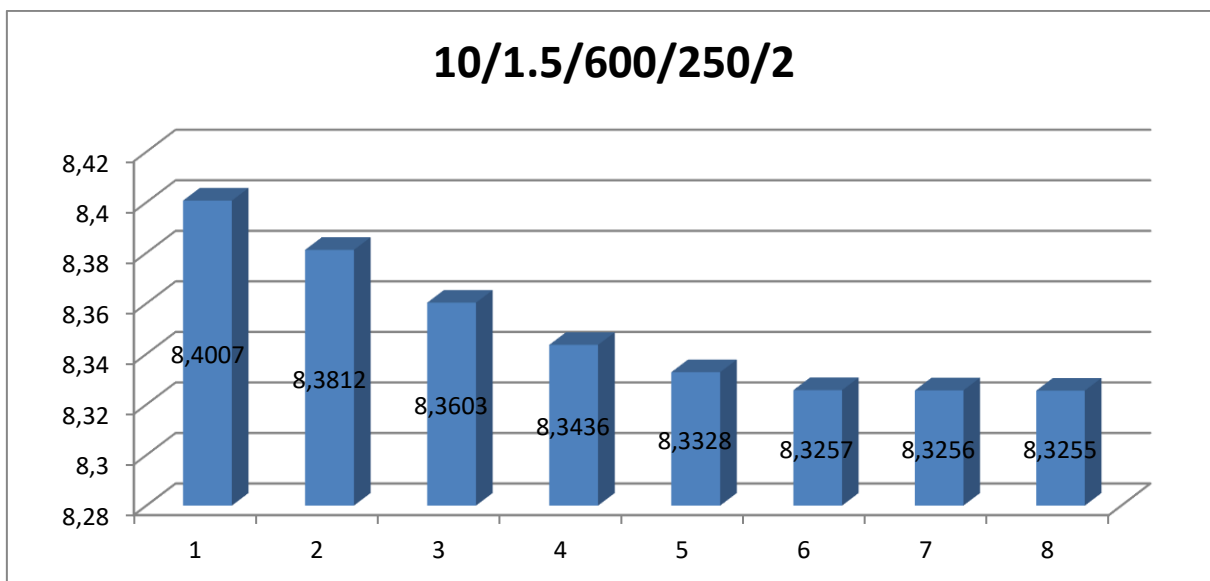
Indicativ probă	masa inițială,g,	Interval de măsurare,ore,							
		6	12	18	24	30	36	42	48
10/1.5/600/250	10.1123	10.1121	10.0937	10.0761	10.0532	10.0331	10.0201	10.0112	10.0111
10/1.5/600/250	8.4523	8.4007	8.3812	8.3603	8.3436	8.3328	8.3257	8.3256	8.3255
10/1.5/600/250	12.3561	12.3061	12.2897	12.788	12.2591	12.2401	12.2331	12.2336	12.2336
10/1.5/600/250	9.7856	9.7701	9.7332	9.6872	9.6691	9.6603	9.6599	9.6582	9.6582

Grafic A.3.3.1.1. variația de masă la condiționare pentru eșantion 1 din setul 10/1.5/600/250



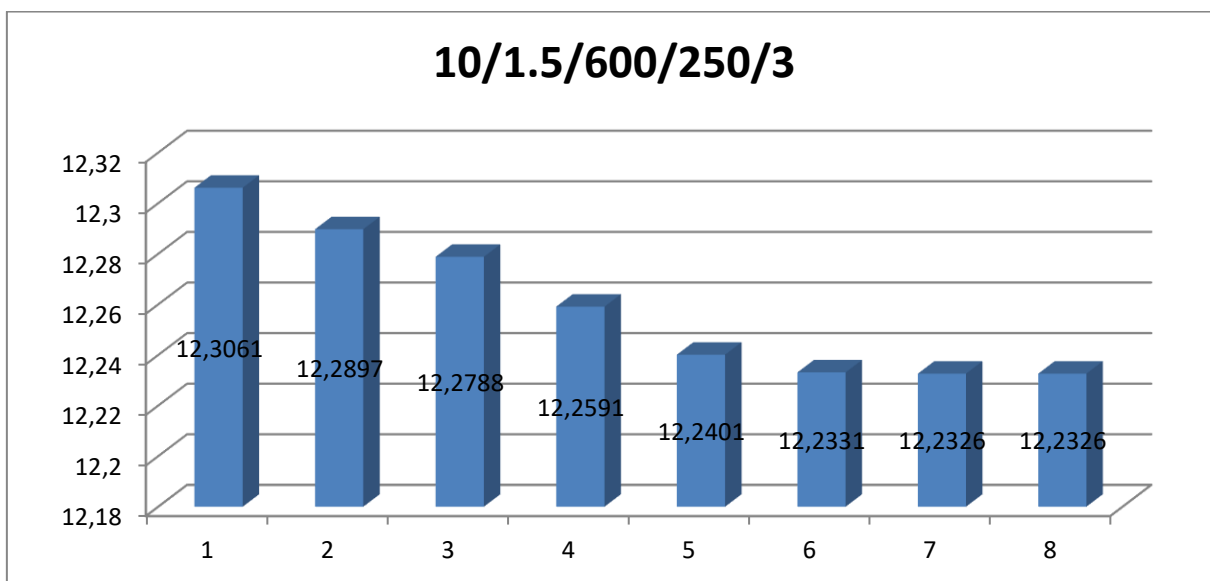
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 1 $I_{HOH} = 0.1 \%$

Grafic A.3.3.1.2 variația de masă la condiționare pentru eșantion 2 din setul 10/1.5/600/250



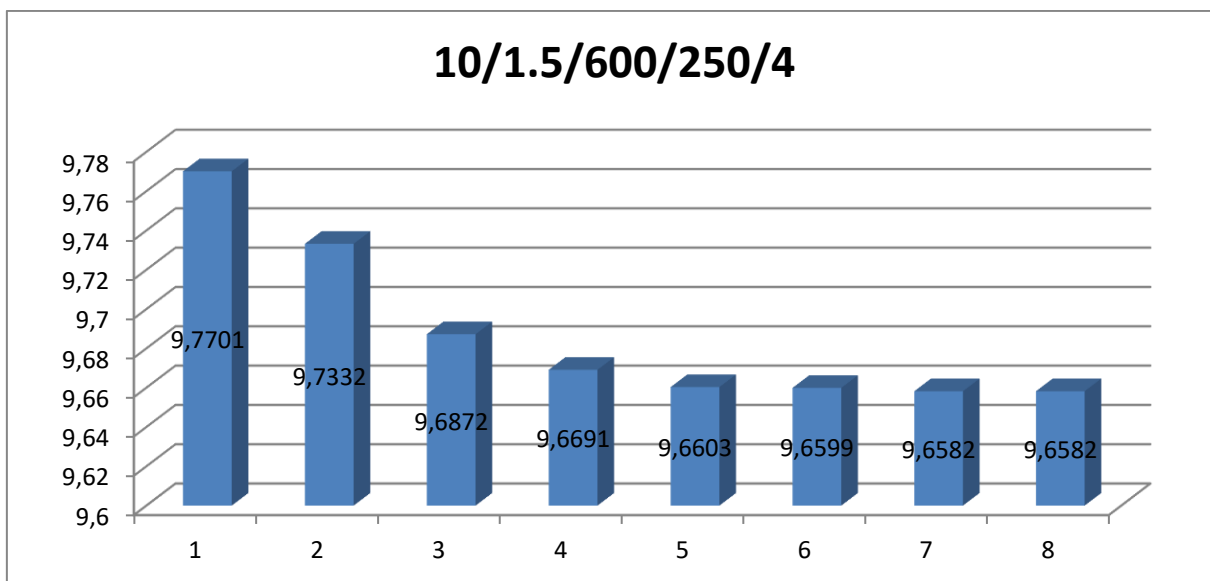
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 2 $I_{HOH} = 0.15 \%$

Grafic A.3.3.1.3 variația de masă la condiționare pentru eșantion 3 din setul 10/1.5/600/250



Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 3 $I_{HOH} = 0.1 \%$

Grafic A.3.3.1.4 variația de masă la condiționare pentru eșantion 4 din setul 10/1.5/600/250

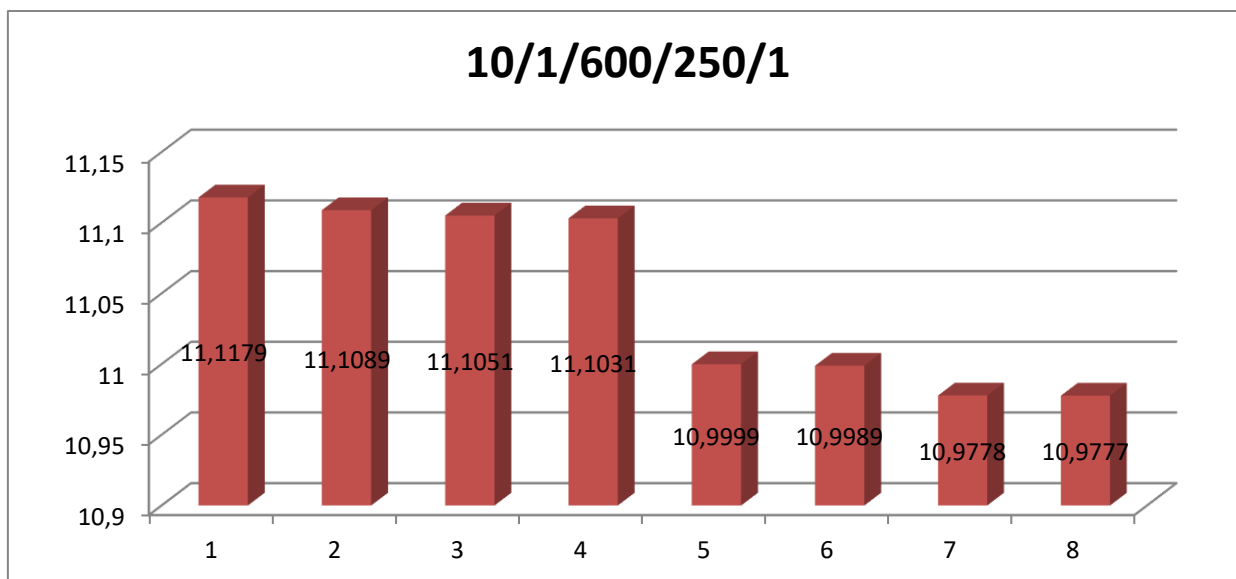


Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 4 $I_{HOH} = 0.12 \%$

Tabel. A3.3.2. Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1/600/250

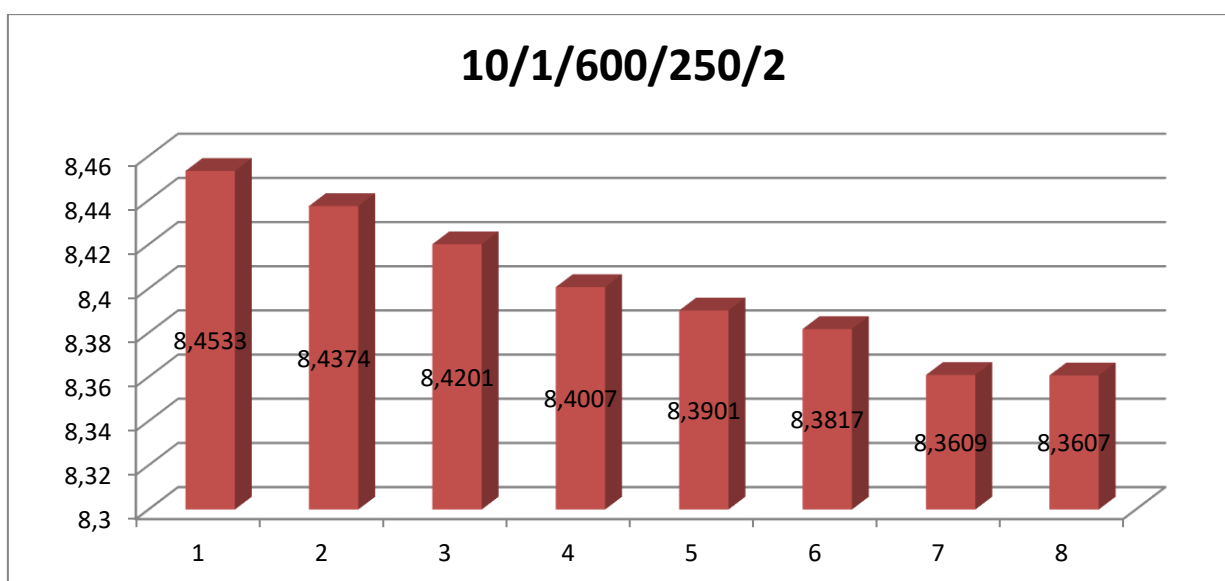
Indicativ probă	masa inițială, g	Interval de măsurare, ore,							
		6	12	18	24	30	36	42	48
10/1/600/200	11.1223	11.1179	11.1089	11.1051	11.1031	10.9999	10.9989	10.9978	10.9777
10/1/600/200	8.4623	8.4533	8.4374	8.4201	8.4007	8.3901	8.3817	8.3609	8.3607
10/1/600/200	10.3571	10.3500	10.3381	10.3001	10.2879	10.2543	10.2321	10.2226	10.2225
10/1/600/200	8.7886	8.7609	8.7491	8.7201	8.7042	8.6899	8.6791	8.6746	8.6744

Grafic A3.3.2.1 variația de masă la condiționare pentru eşantion 1 din setul 10/1/600/250



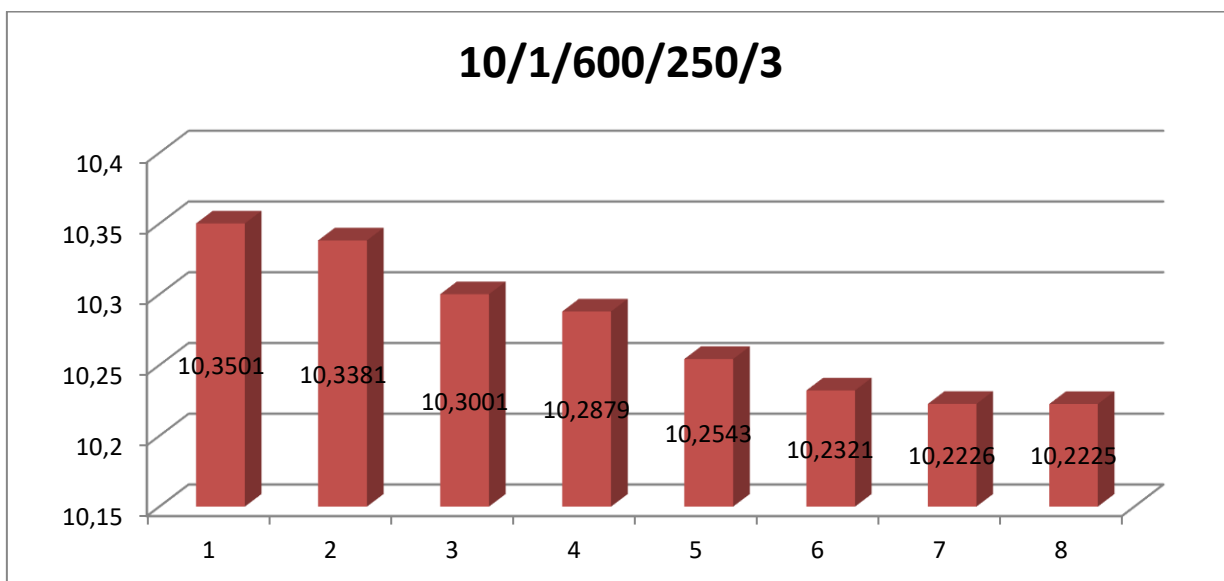
Indicele de adsorpție apă pentru eşantion 1 $I_{HOH} = 0.13 \%$

Grafic A3.3.2.2 variația de masă la condiționare pentru eşantion 2 din setul 10/1/600/250



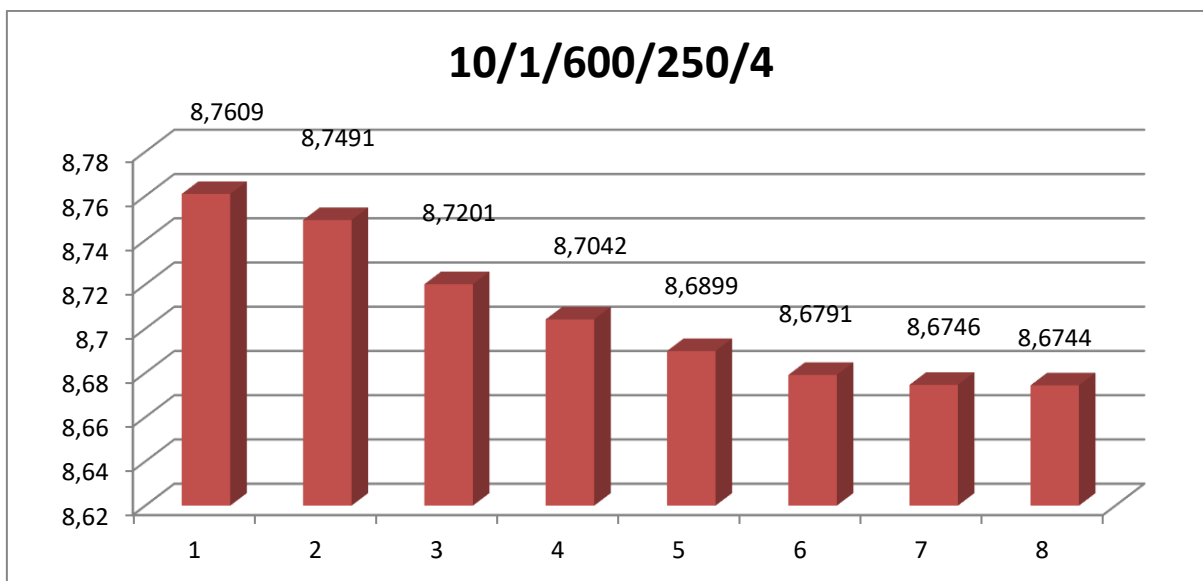
Indicele de adsorpție apă pentru eşantion 2 $I_{HOH} = 0.12 \%$

Grafic A3.3.2.3 variația de masă la condiționare pentru eșantion 3 din setul 10/1/600/250



Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 3 $I_{HOH} = 0.13 \%$

Grafic A3.3.2.4 variația de masă la condiționare pentru eșantion 4 din setul 10/1/600/250

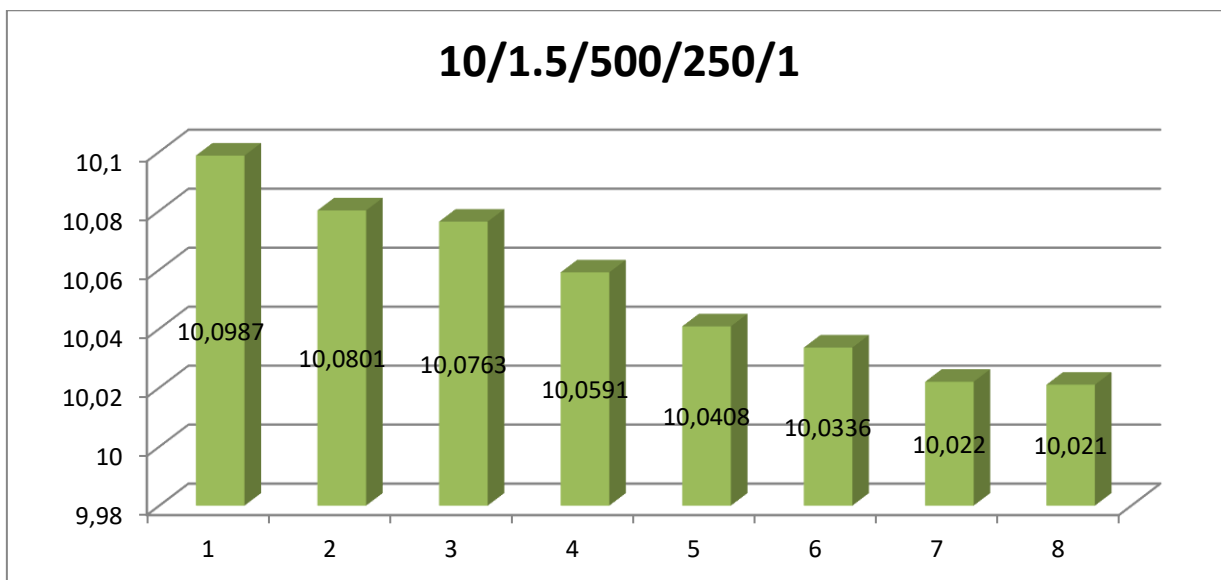


Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 4 $I_{HOH} = 0.13 \%$

Tabel A3.3.3. Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1.5/500/250

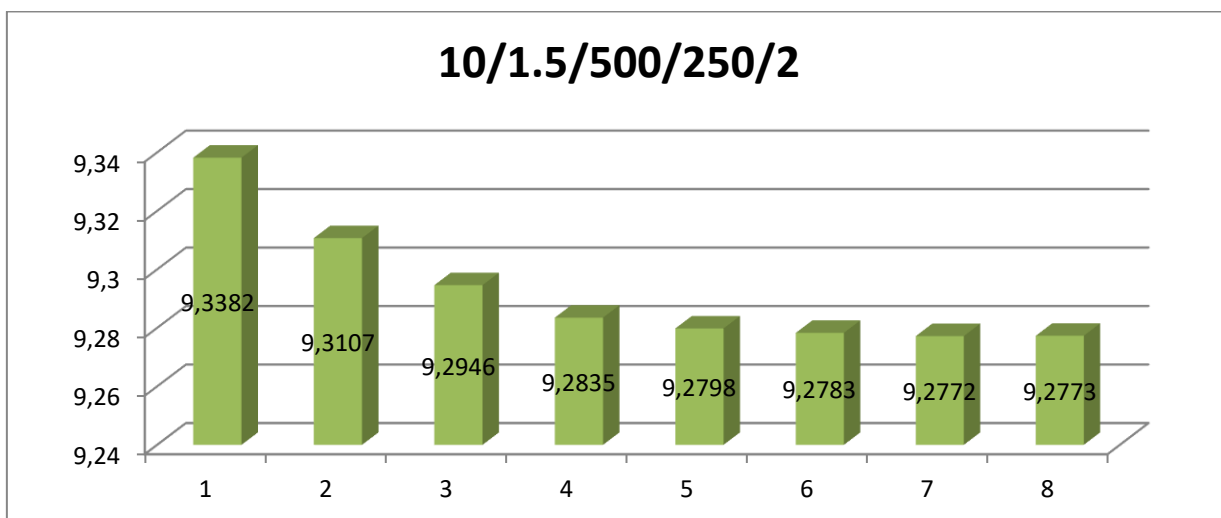
Indicativ probă	masa inițială, g	Interval de măsurare, ore							
		6	12	18	24	30	36	42	48
10/1.5/500/250	10.1021	10.0987	10.0801	10.0763	10.0591	10.0408	10.0336	10.0221	10.00811
10/1.5/500/250	9.3523	9.3382	9.3107	9.2946	9.2835	9.2798	9.2783	9.2772	9.2772
10/1.5/500/250	10.3261	10.3197	10.2891	10.2652	10.2581	10.2489	10.2475	10.2473	10.2473
10/1.5/500/250	9.7556	9.7381	9.7105	9.6972	9.6885	9.6799	9.6783	9.6748	9.6745

Grafic A3.3.3.1 variația de masă la condiționare pentru eșantion 1 din setul 10/1.5/500/250



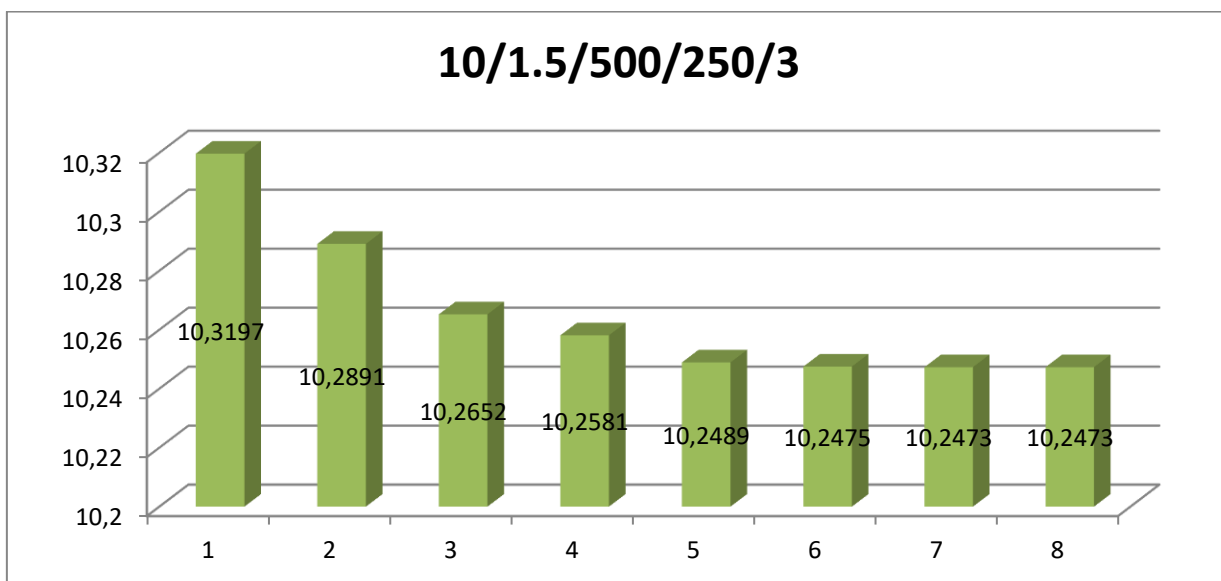
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 1 $I_{HOH} = 0.08 \%$

Grafic A3.3.3.2 variația de masă la condiționare pentru eșantion 2 din setul 10/1.5/500/250



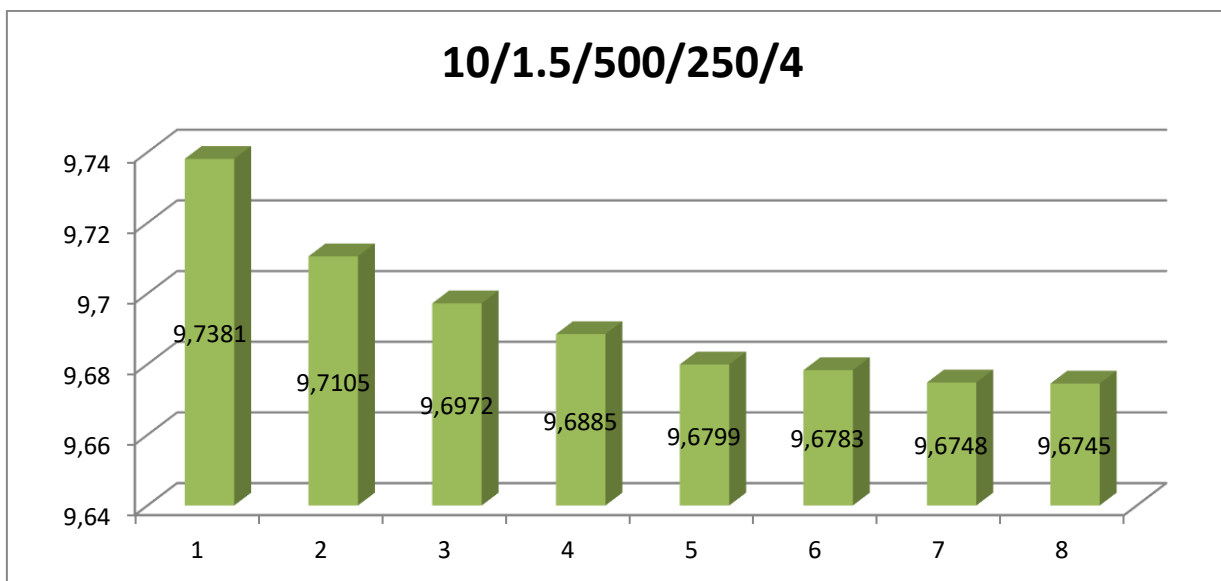
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 2 $I_{HOH} = 0.08 \%$

Grafic A3.3.3.3 variația de masă la condiționare pentru eșantion 3 din setul 10/1.5/500/250



Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 3 $I_{HOH} = 0.076 \%$

Grafic A3.3.3.4 variația de masă la condiționare pentru eșantion 4 din setul 10/1.5/500/250

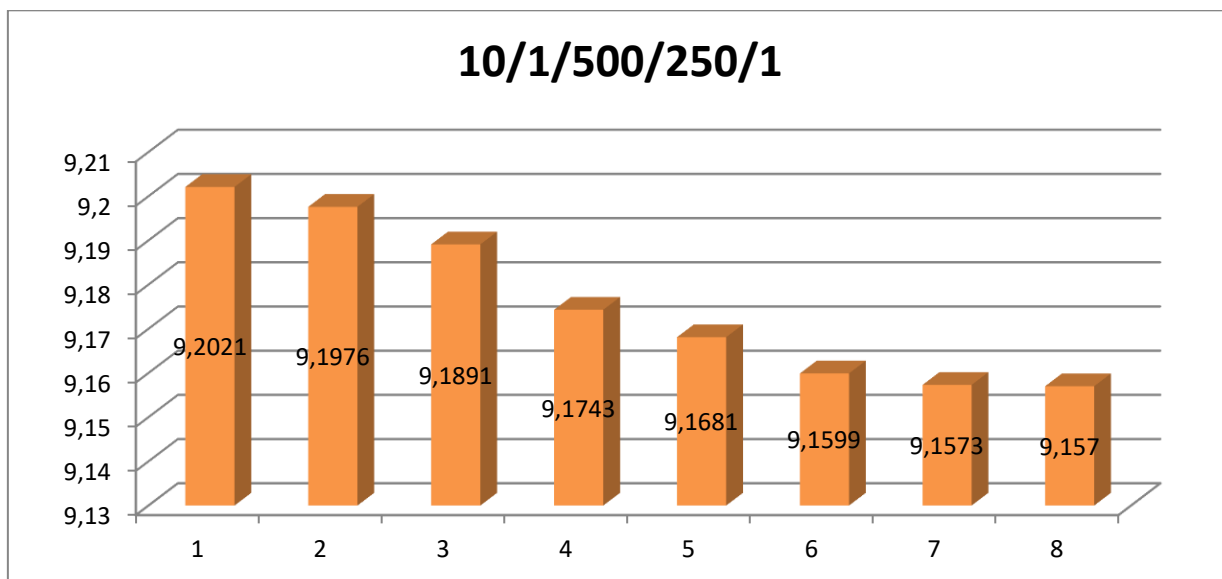


Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 4 $I_{HOH} = 0.083 \%$

Tabel A3.3.4. Condiționarea eșantioanelor cu indicativul 10/1/500/250

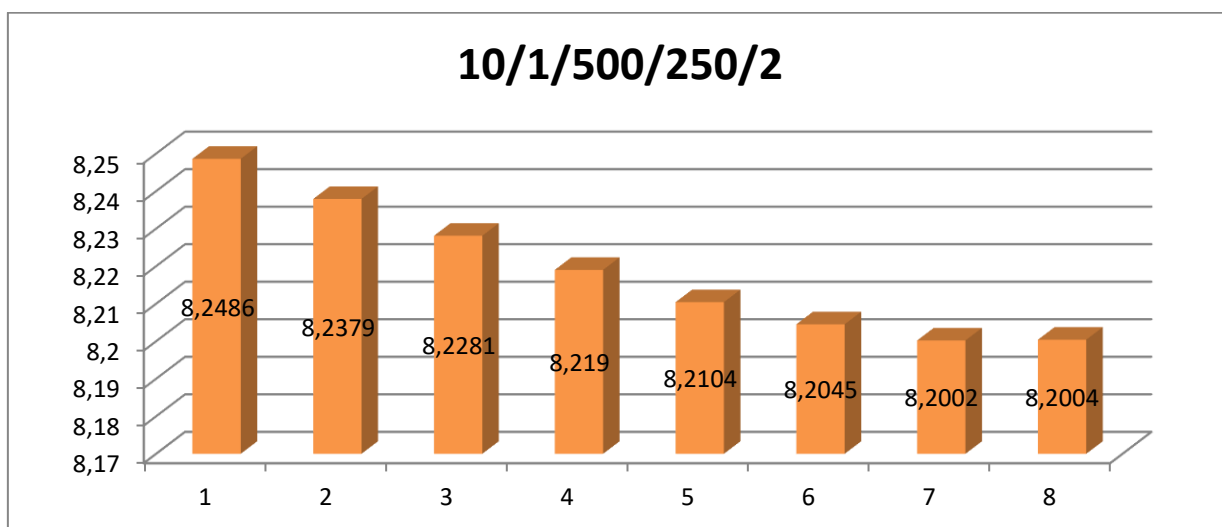
Indicativ probă	masa inițială, g	Interval de măsurare, ore							
		6	12	18	24	30	36	42	48
10/1/500/250	9.2123	9.2021	9.1976	9.1891	9.1743	9.1681	9.1599	9.1573	9.1570
10/1/500/250	8.2523	8.2486	8.2379	8.2281	8.2190	8.2104	8.2045	8.2004	8.2002
10/1/500/250	9.3561	9.3498	9.3401	9.3301	9.3179	9.3094	9.3041	9.2991	9.2990
10/1/500/250	9.7856	9.7791	9.7701	9.7643	9.7532	9.7422	9.7318	9.7244	9.7245

Grafic A3.3.4.1 variația de masă la condiționare pentru eșantion 1 din setul 10/1/500/250



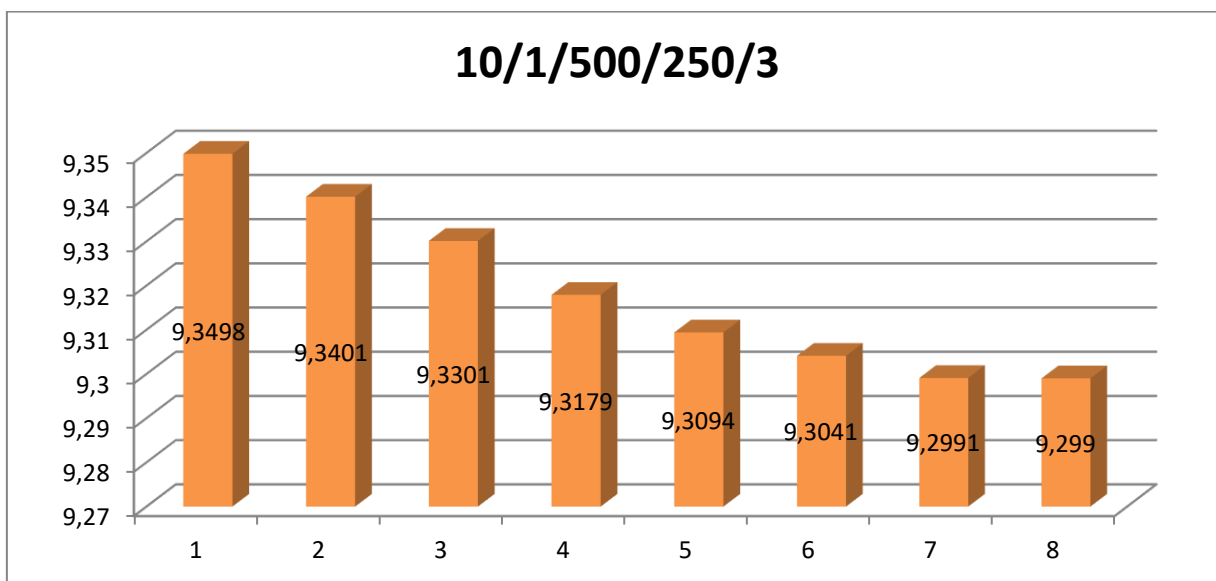
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 1 $I_{HOH} = 0.06 \%$

Grafic A3.3.4.2 variația de masă la condiționare pentru eșantion 2 din setul 10/1/500/250



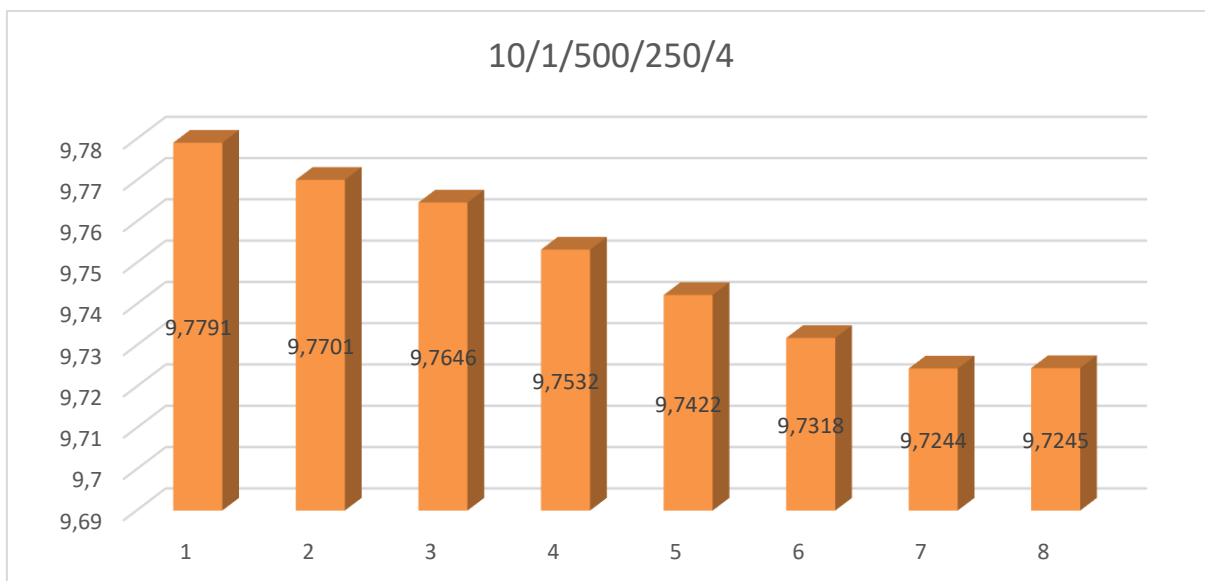
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 2 $I_{HOH} = 0.063 \%$

Grafic A3.3.4.3 variația de masă la condiționare pentru eșantion 3 din setul 10/1/500/250



Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 3 $I_{HOH} = 0.061 \%$

Grafic A3.3.4.4 variația de masă la condiționare pentru eșantion 4 din setul 10/1/500/250

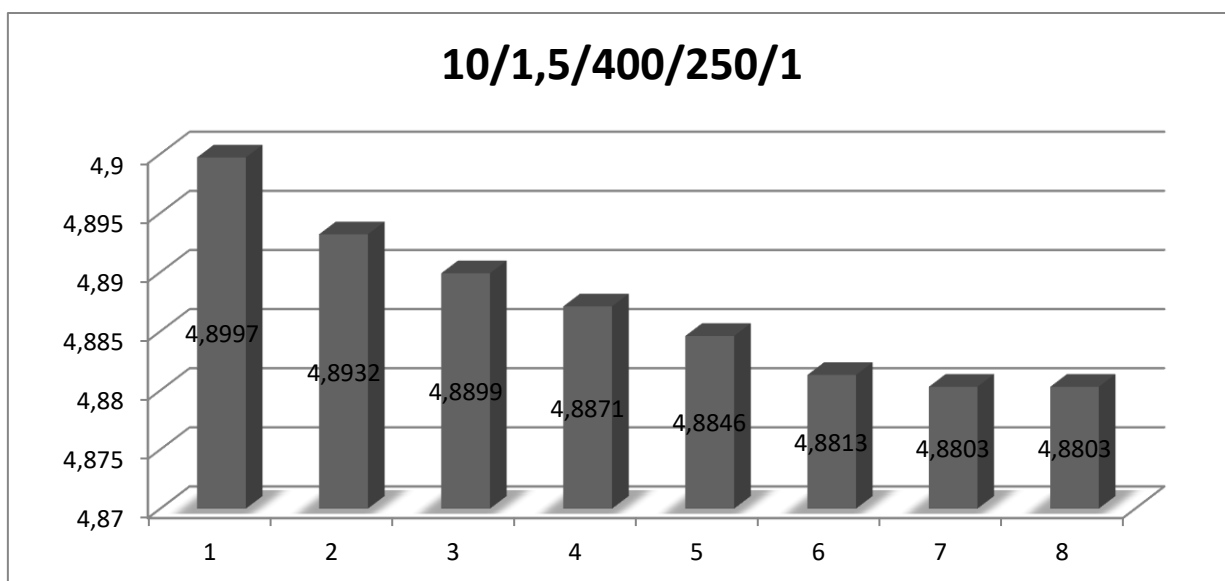


Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 4 $I_{HOH} = 0.062 \%$

Tabel A3.3.5 Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1,5/400/250

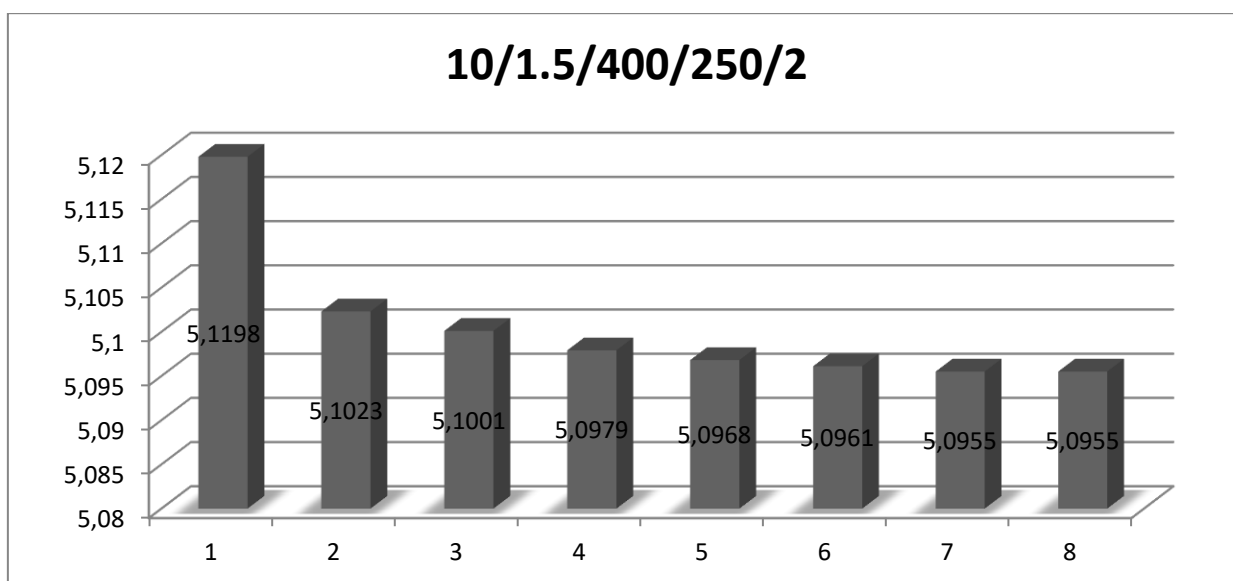
Indicativ probă	masa inițială, g	Interval de măsurare, ore							
		6	12	18	24	30	36	42	48
10/1,5/400/250	4.9107	4.8997	4.8932	4.8899	4.8871	4.8846	4.8813	4.8803	4.8803
10/1,5/400/250	5.1267	5.1198	5.1023	5.1001	4.9790	4.9680	4.9610	4.9550	4.9550
10/1,5/400/250	5.3265	5.3201	5.3187	5.3103	5.3079	5.3021	5.2997	5.2941	5.2941
10/1,5/400/250	4.8721	4.8664	4.8601	4.8576	4.8502	4.8482	4.8433	4.8415	4.8415

Grafic A3.3.5.1 variația de masă la condiționare pentru eșantion 1 din setul 10/1.5/400/250



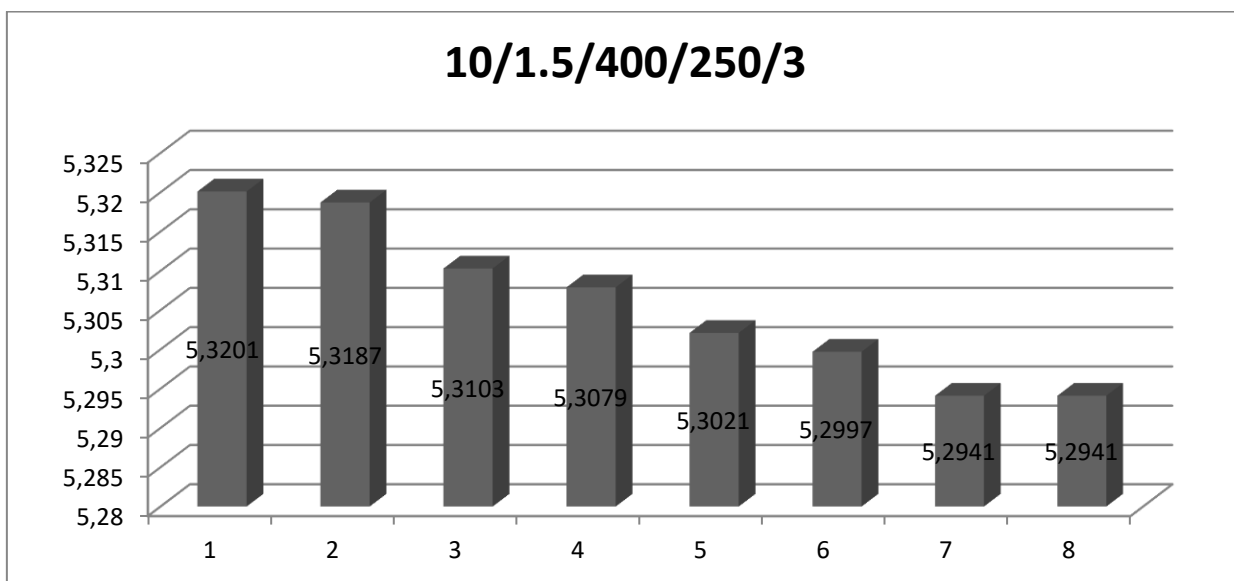
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 1 $I_{HOH} = 0.062 \%$

Grafic A3.3.5.2 variația de masă la condiționare pentru eșantion 2 din setul 10/1.5/400/250



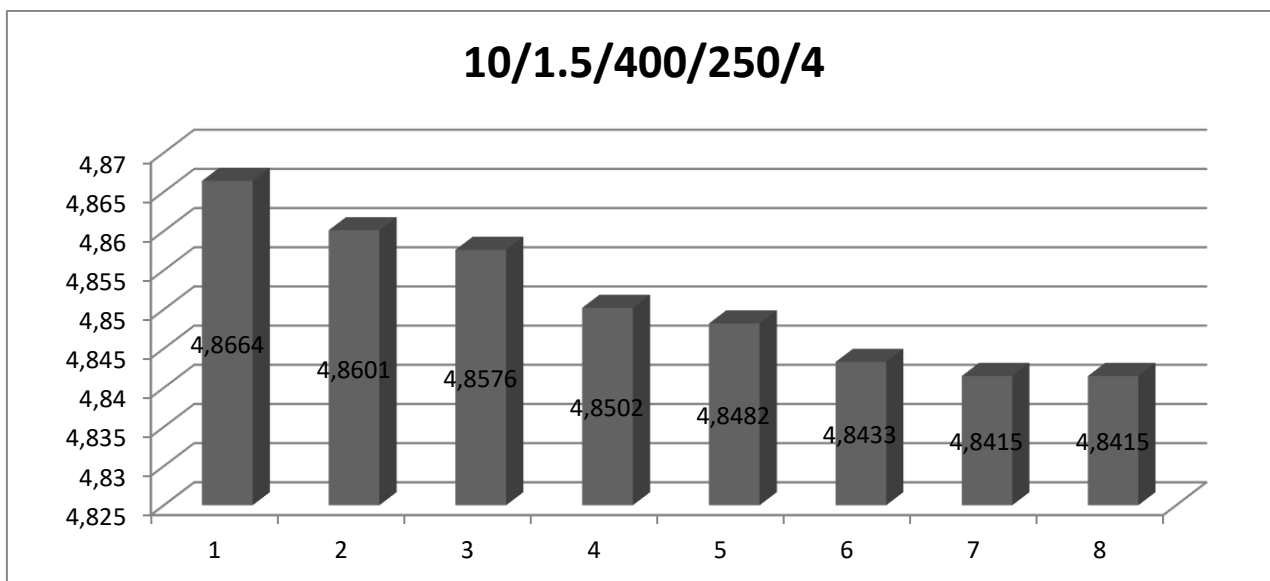
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 2 $I_{HOH} = 0.061 \%$

Grafic A3.3.5.3 variația de masă la condiționare pentru eșantion 3 din setul 10/1.5/400/250



Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 3 $I_{HOH} = 0.061 \%$

Grafic A3.3.5.4 variația de masă la condiționare pentru eșantion 4 din setul 10/1.5/400/250

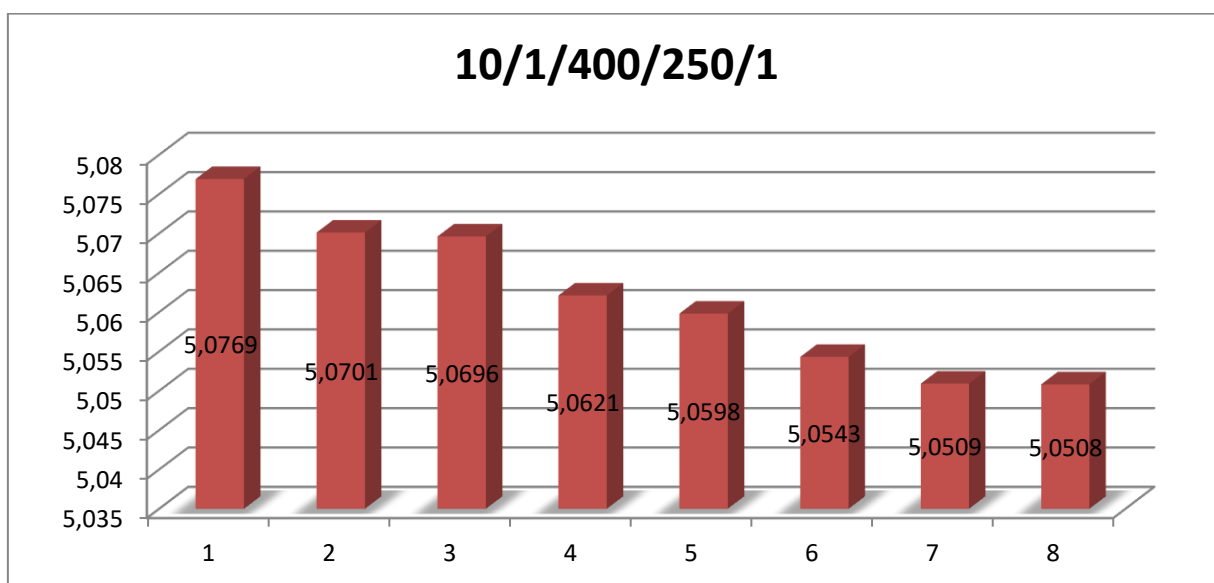


Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 4 $I_{HOH} = 0.061 \%$

Tabel A3.3.6 Condiționarea eșantioanelor cu indicativul 10/1/400/250

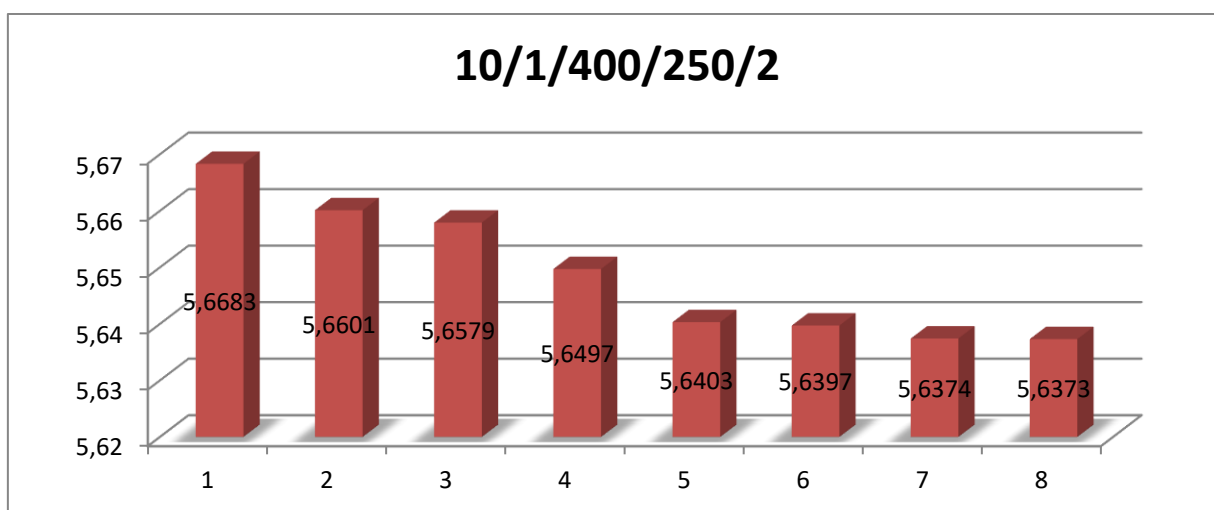
Indicativ probă	masa inițială, g	Interval de măsurare, ore							
		6	12	18	24	30	36	42	48
10/1/400/250	5.0813	5.0769	5.0701	5.0696	5.0621	5.0598	5.0543	5.0509	5.0508
10/1/400/250	5.6714	5.6683	5.6601	5.6579	5.6497	5.6403	5.6397	5.6374	5.6373
10/1/400/250	7.5321	7.5001	7.4976	7.4923	7.4897	7.4885	7.4879	7.4862	7.4862
10/1/400/250	6.7321	6.7301	6.7286	6.7193	6.7101	6.7003	6.6989	6.6911	6.6910

Grafic A3.3.6.1 variația de masă la condiționare pentru eșantion 1 din setul 10/1/400/250



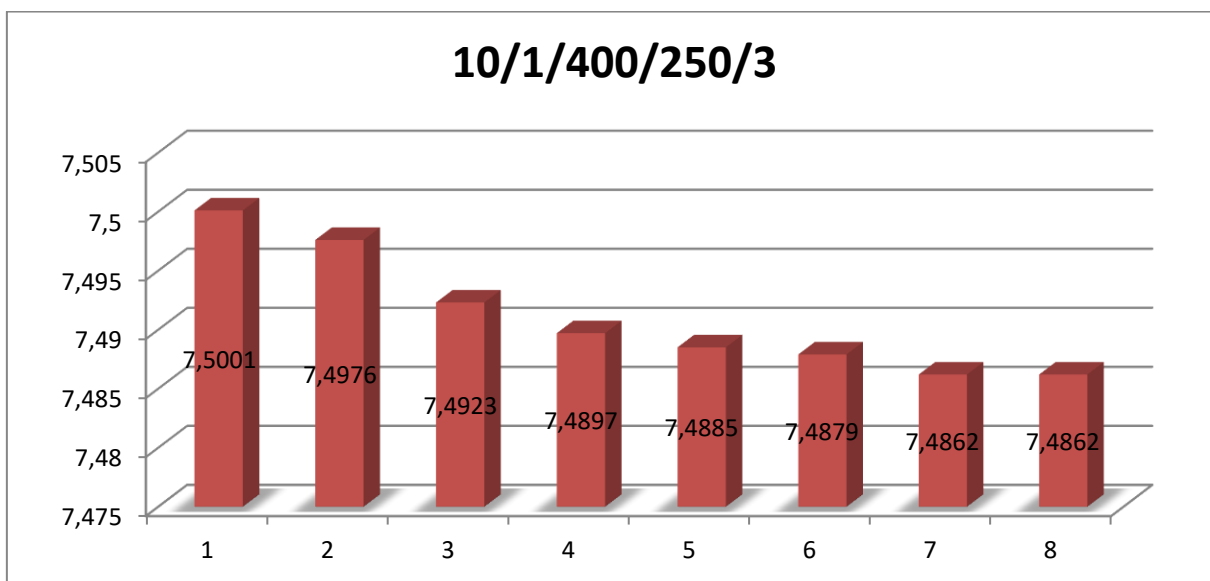
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 1 $I_{HOH} = 0.06 \%$

Grafic A3.3.6.2 variația de masă la condiționare pentru eșantion 2 din setul 10/1/400/250



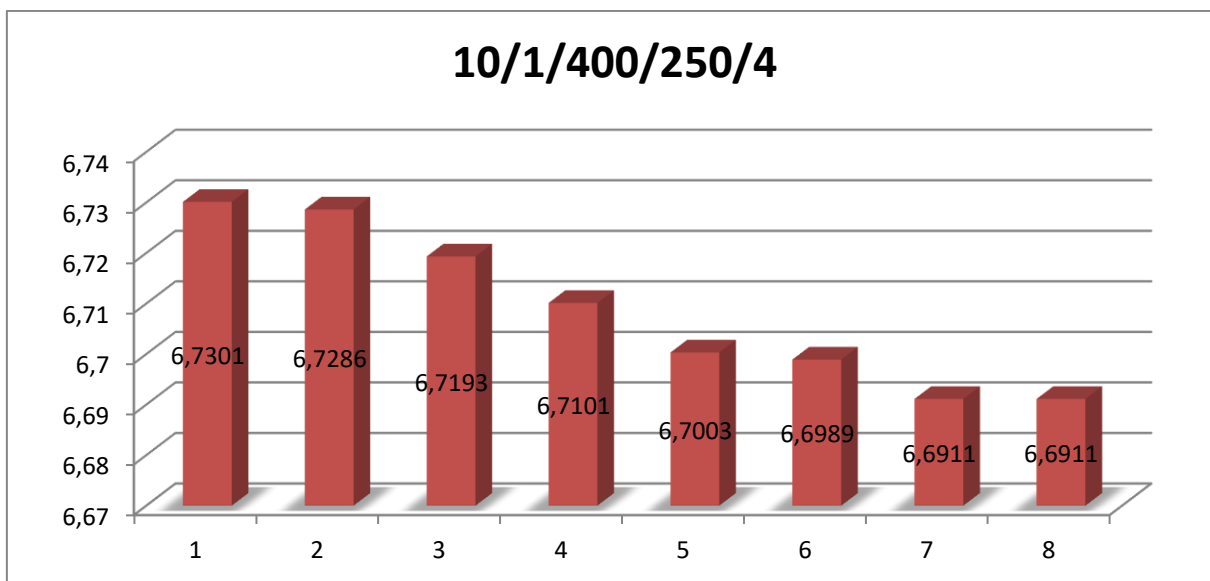
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 2 $I_{HOH} = 0.06 \%$

Grafic A3.3.6.3 variația de masă la condiționare pentru eșantion 3 din setul 10/1/400/250



Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 3 $I_{HOH} = 0.06 \%$

Grafic A3.3.6.4 variația de masă la condiționare pentru eșantion 4 din setul 10/1/400/250

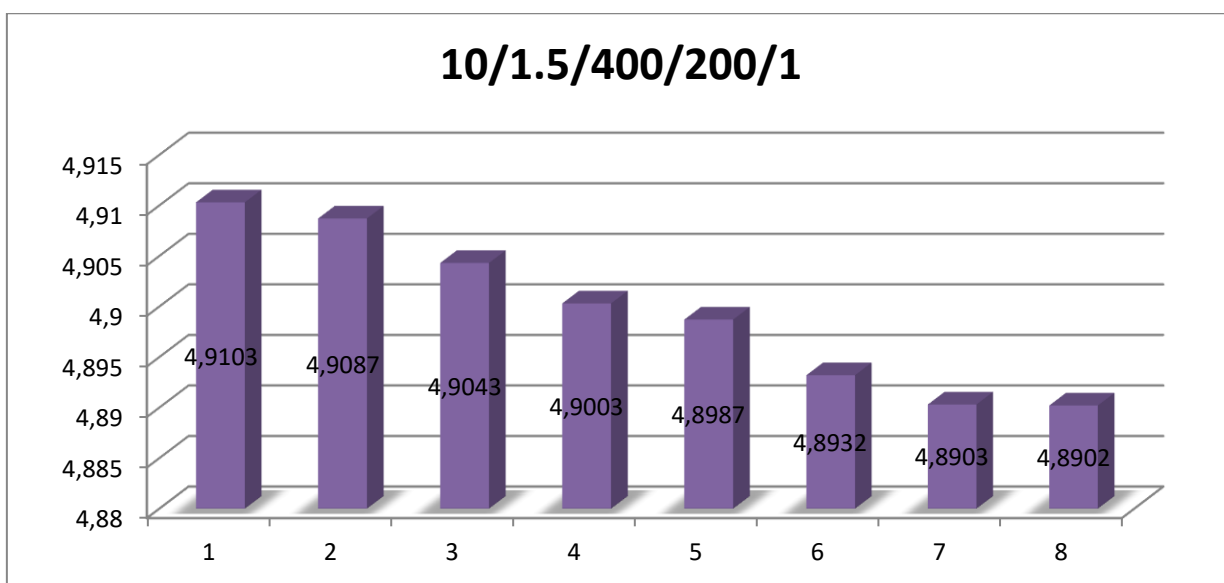


Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 4 $I_{HOH} = 0.061 \%$

Tabel A3.3.7. Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1.5/400/200

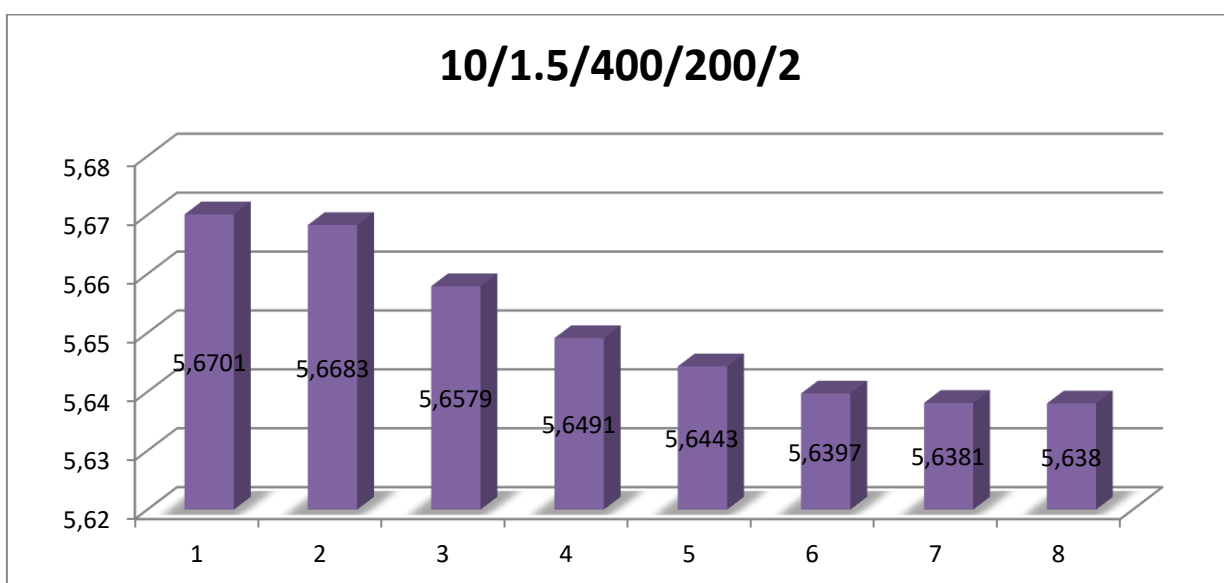
Indicativ probă	masa inițială, g	Interval de măsurare, ore							
		6	12	18	24	30	36	42	48
10/1.5/400/250	4.9187	4.9103	4.9087	4.9043	4.9003	4.8987	4.8932	4.8903	4.8902
10/1.5/400/250	5.6721	5.6701	5.6683	5.6579	5.6491	5.6443	5.6397	5.6381	5.6380
10/1.5/400/250	7.4723	7.4641	7.4583	7.4501	7.4432	7.4370	7.4280	7.4275	7.4274
10/1.5/400/250	6.8713	6.8676	6.8601	6.8574	6.8503	6.8447	6.8401	6.8308	6.8308

Grafic A3.3.7.1 variația de masă la condiționare pentru eșantion 1 din setul 10/1.5/400/200



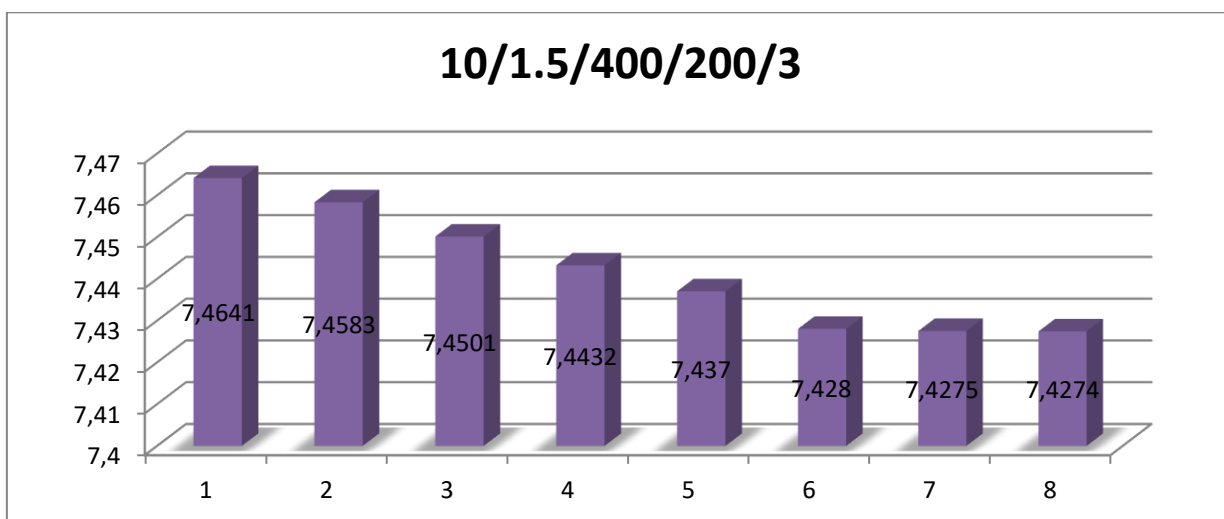
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 1 $I_{HOH} = 0.058 \%$

Grafic A3.3.7.2 variația de masă la condiționare pentru eșantion 2 din setul 10/1.5/400/200



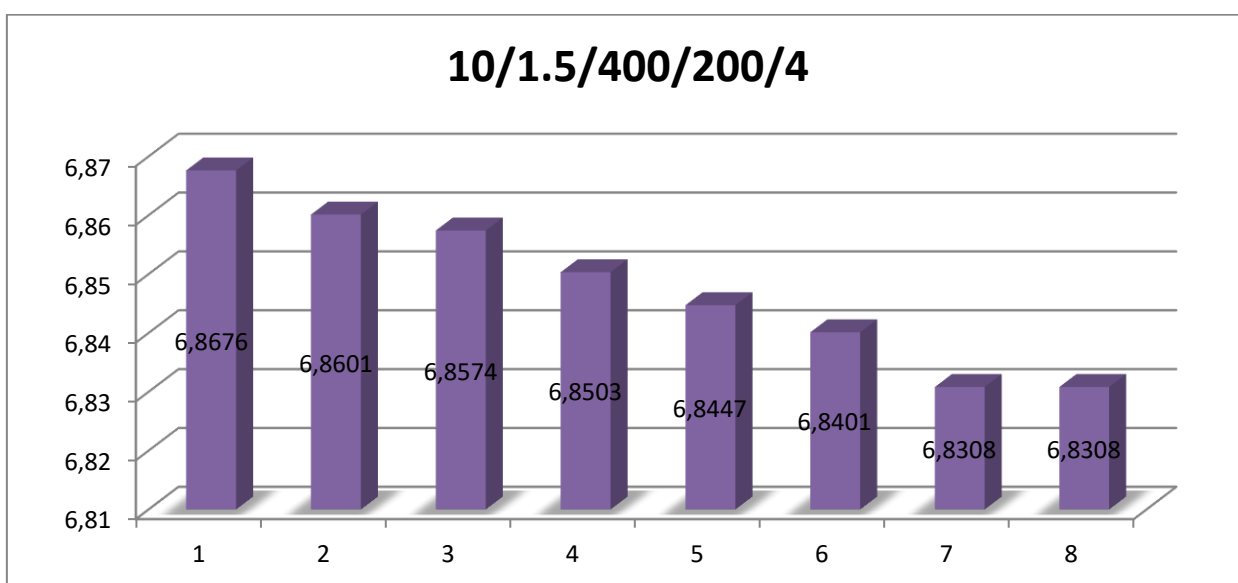
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 2 $I_{HOH} = 0.060 \%$

Grafic A3.3.7.3 variația de masă la condiționare pentru eșantion 3 din setul 10/1.5/400/200



Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 3 $I_{HOH} = 0.060 \%$

Grafic A3.3.7.4 variația de masă la condiționare pentru eșantion 4 din setul 10/1.5/400/200

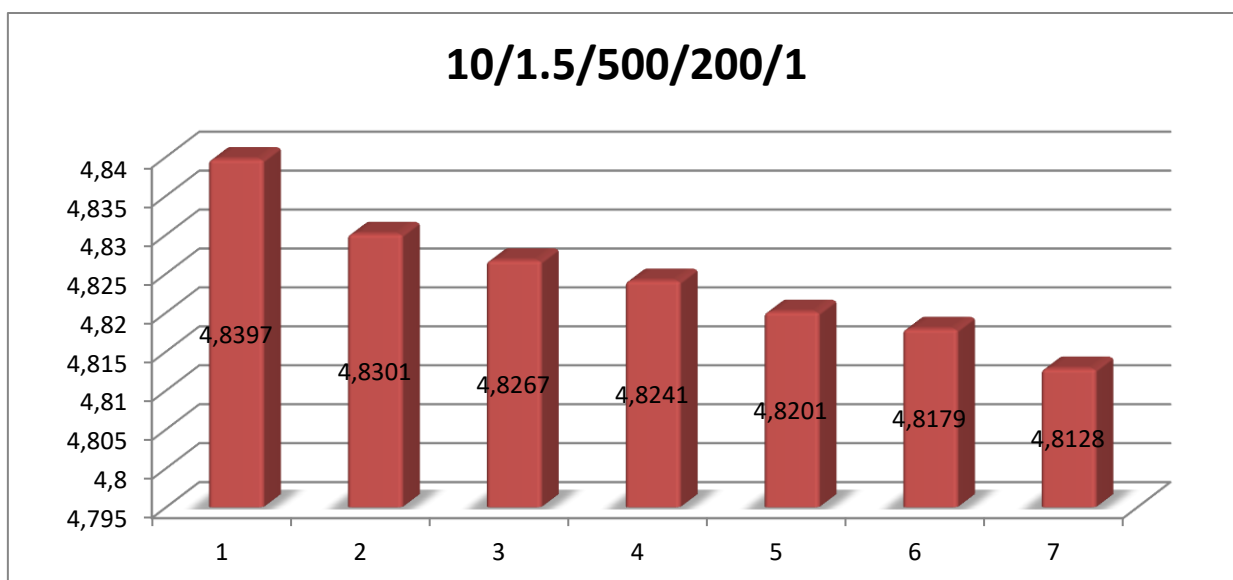


Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 4 $I_{HOH} = 0.059 \%$

Tabel. A3.3.8 Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1.5/500/200

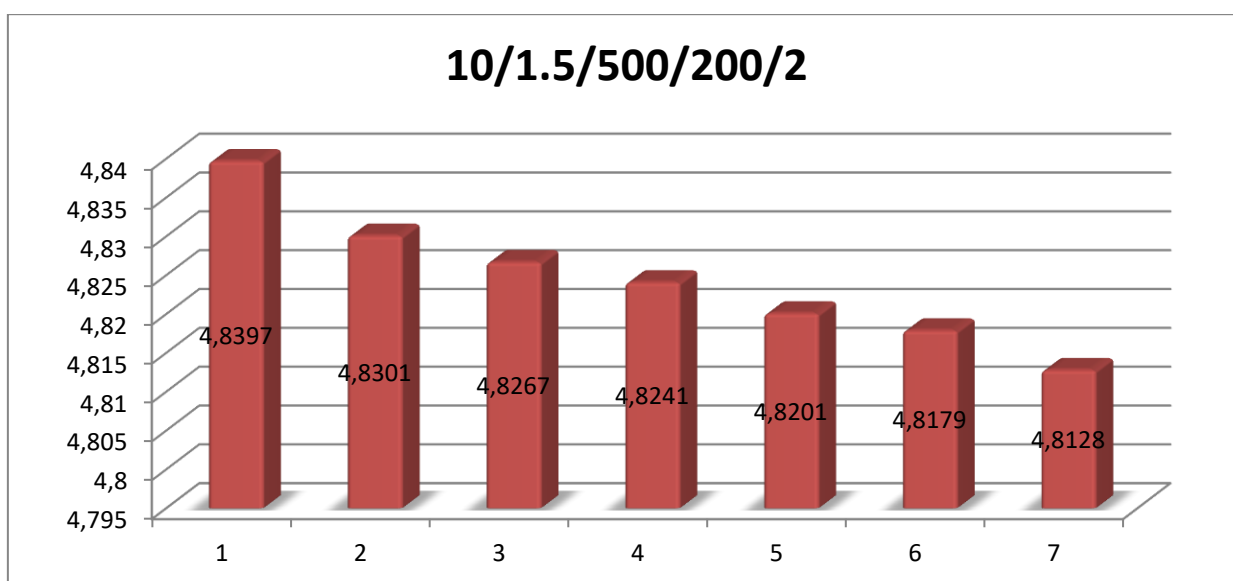
Indicativ probă	masa inițială,g,	Interval de măsurare,ore,							
		6	12	18	24	30	36	42	48
10/1.5/500/200	4.8423	4.8397	4.8301	4.8267	4.8241	4.8201	4.8179	4.8128	4.8128
10/1.5/500/200	5.3236	5.3201	5.3187	5.3167	5.3102	5.3097	5.3013	5.2923	5.2922
10/1.5/500/200	4.7231	4.7203	4.7187	4.7132	4.7067	4.7013	4.6972	4.6936	4.6934
10/1.5/500/200	5.6543	5.6497	5.6423	5.6371	5.6301	5.6286	5.6223	5.6199	5.6199

Grafic A3.3.8.1. variația de masă la condiționare pentru eșantion 1 din setul 10/1.5/500/200



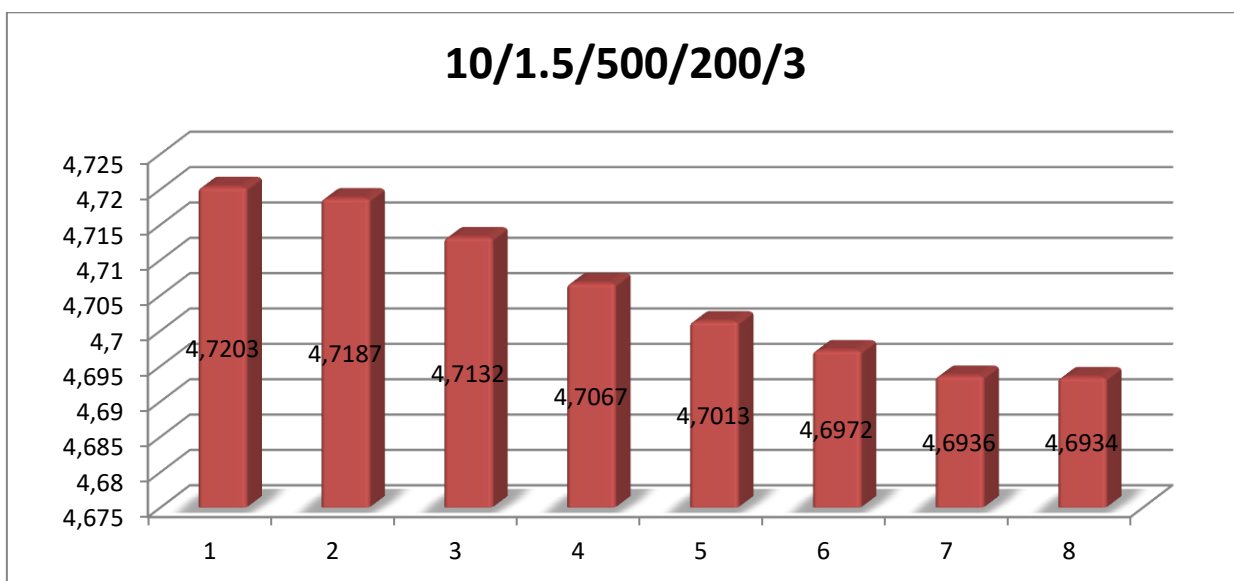
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 1 $I_{HOH} = 0.061 \%$

Grafic A3.3.8.2 variația de masă la condiționare pentru eșantion 2 din setul 10/1.5/500/200



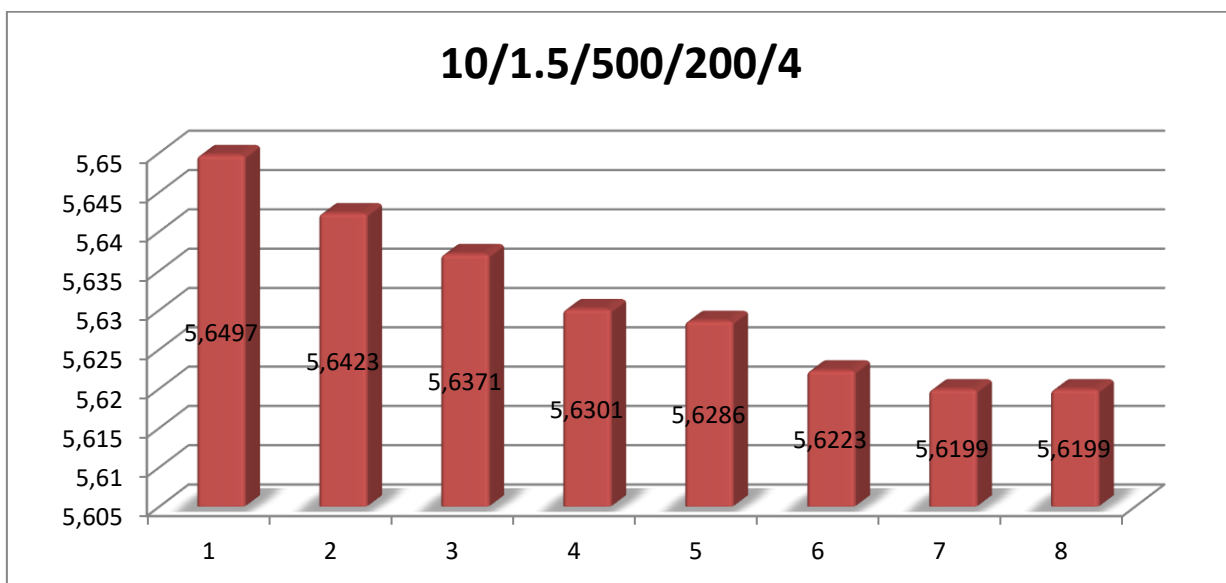
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 2 $I_{HOH} = 0.059 \%$

Grafic A3.3.8.3. variația de masă la condiționare pentru eșantion 3 din setul 10/1.5/500/200



Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 3 $I_{HOH} = 0.063 \%$

Grafic A3.3.8.4 variația de masă la condiționare pentru eșantion 4 din setul 10/1.5/500/200

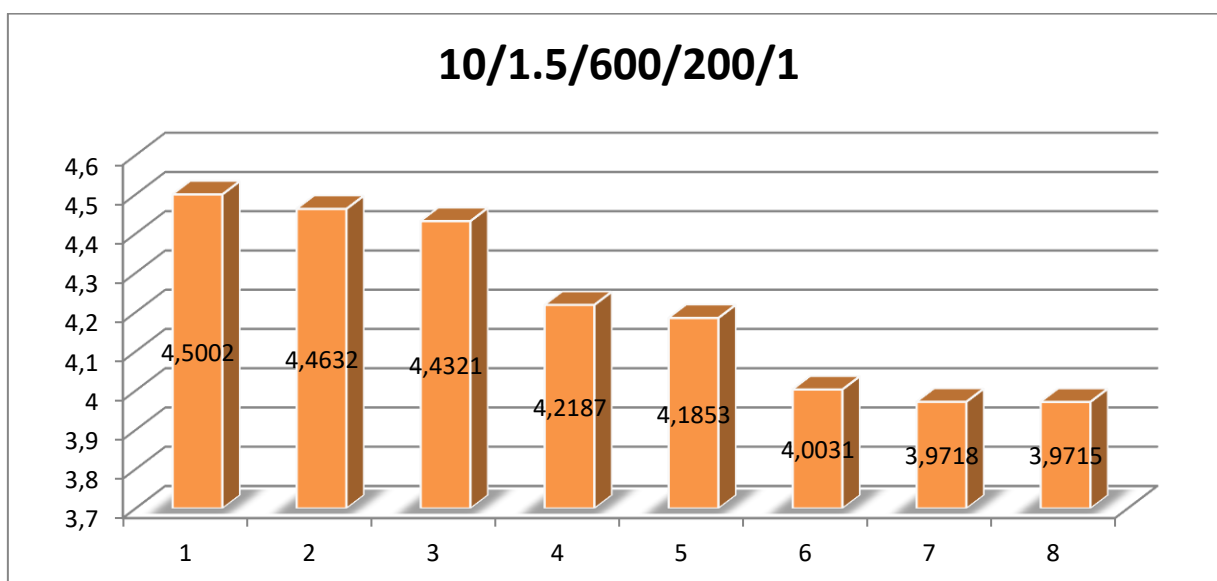


Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 4 $I_{HOH} = 0.061 \%$

Tabel A3.3.9. Condiționarea esantioanelor cu indicativul 10/1.5/600/200

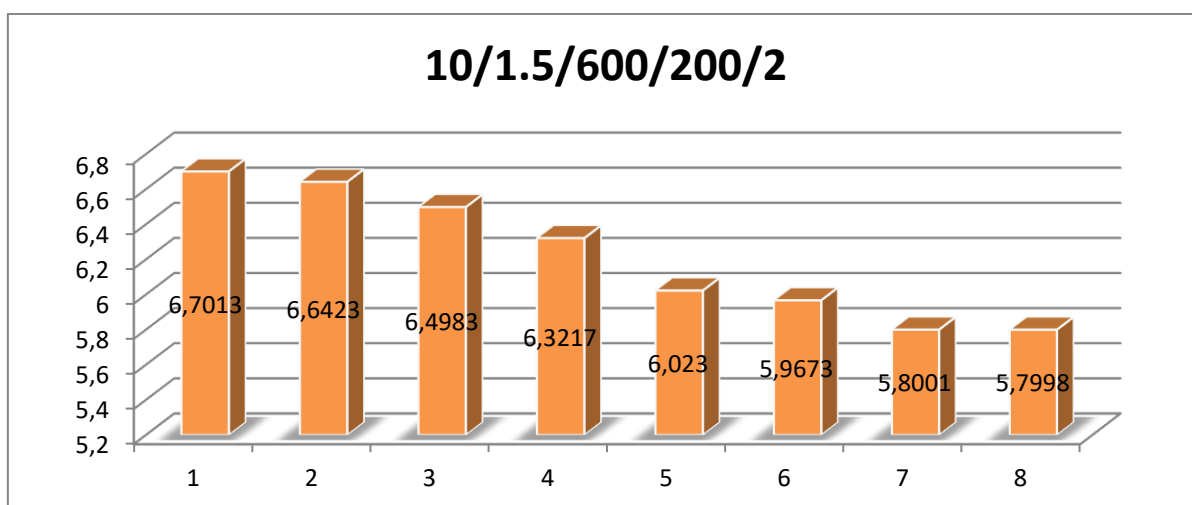
Indicativ probă	masa inițială, g	Interval de măsurare, ore							
		6	12	18	24	30	36	42	48
10/1.5/600/200	4.5649	4.5002	4.4632	4.3213	4.2187	4.1853	4.003	3.9718	3.9715
10/1.5/600/200	6.7439	6.7013	6.6423	6.4983	6.3217	6.023	5.9673	5.8001	5.7998
10/1.5/600/200	5.6323	5.5999	5.74378	5.3982	5.2763	5.1897	5.0032	4.9566	4.9565
10/1.5/600/200	5.4987	5.403	5.3823	5.2156	5.003	4.8981	4.7996	4.730	4.728

Grafic A3.3.9.1 variația de masă la condiționare pentru eșantion 1 din setul 10/1.5/600/200



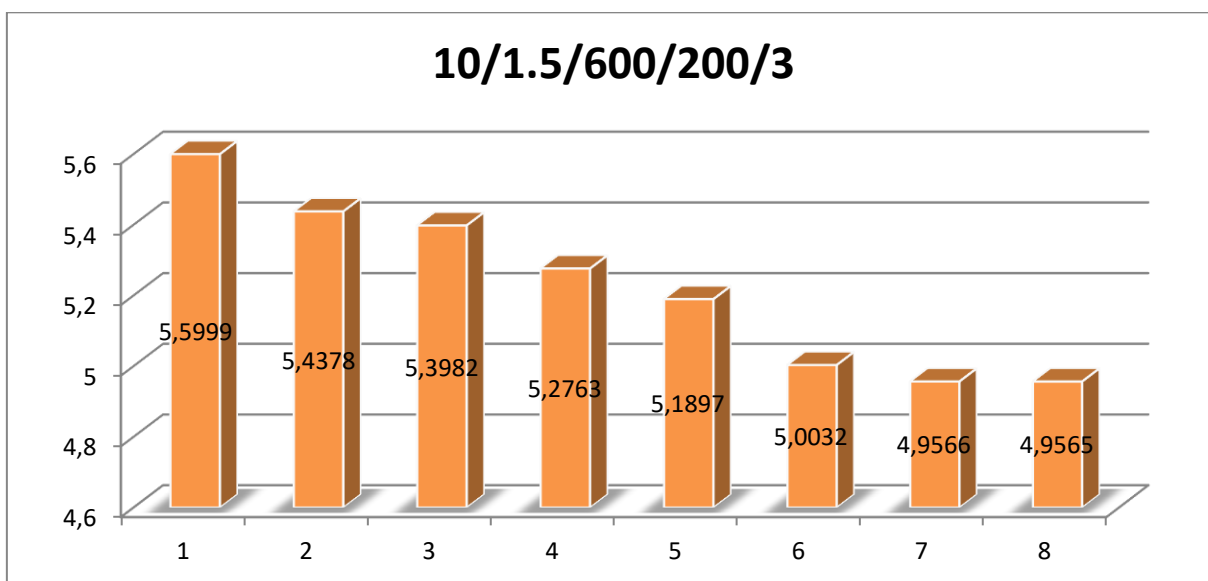
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 1 $I_{HOH} = 0.13 \%$

Grafic A3.3.9.2. variația de masă la condiționare pentru eșantion 2 din setul 10/1.5/600/200



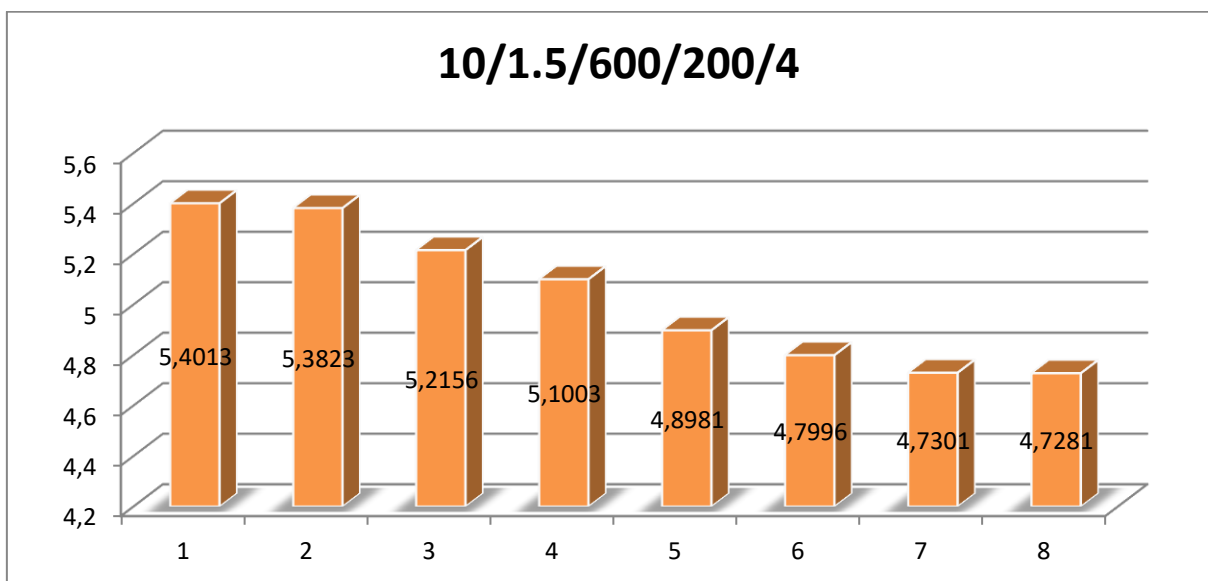
Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 2 $I_{HOH} = 0.14 \%$

Grafic A3.3.9.3. variația de masă la condiționare pentru eșantion 3 din setul 10/1.5/600/200



Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 3 $I_{HOH} = 0.12 \%$

Grafic A3.3.9.4. variația de masă la condiționare pentru eșantion 4 din setul 10/1.5/600/200



Indicele de adsorpție apă pentru eșantion 4 $I_{HOH} = 0.14 \%$

A.3.4. Termograme probe

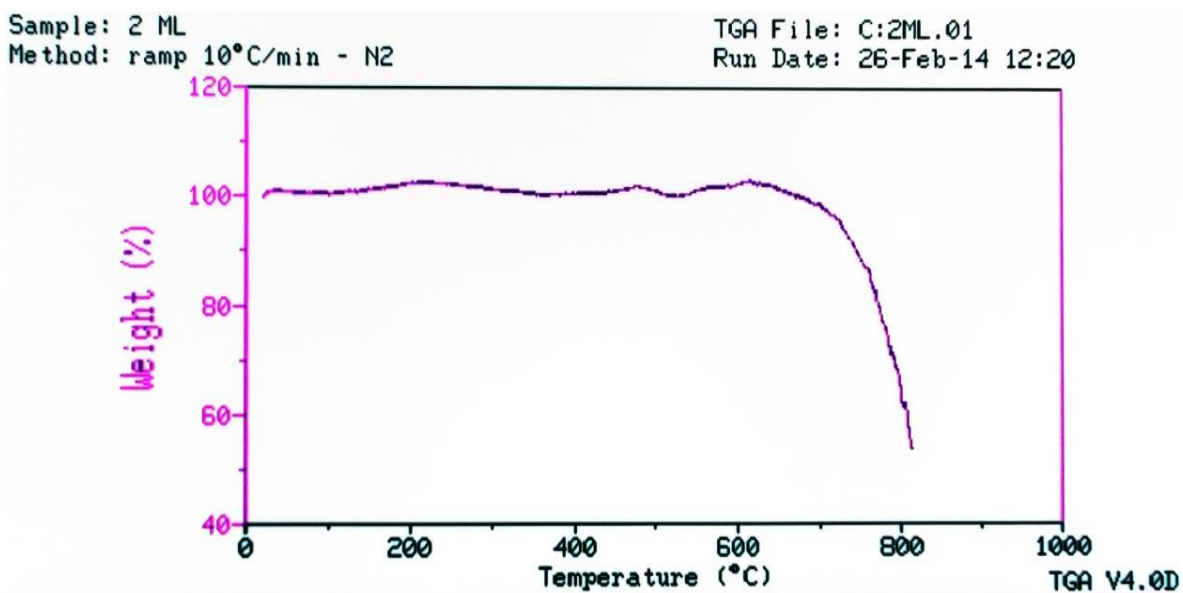


Fig. A3.4.1a. Diagrama termogravimetrică a probei recoltate de pe epruveta metalică (brută)

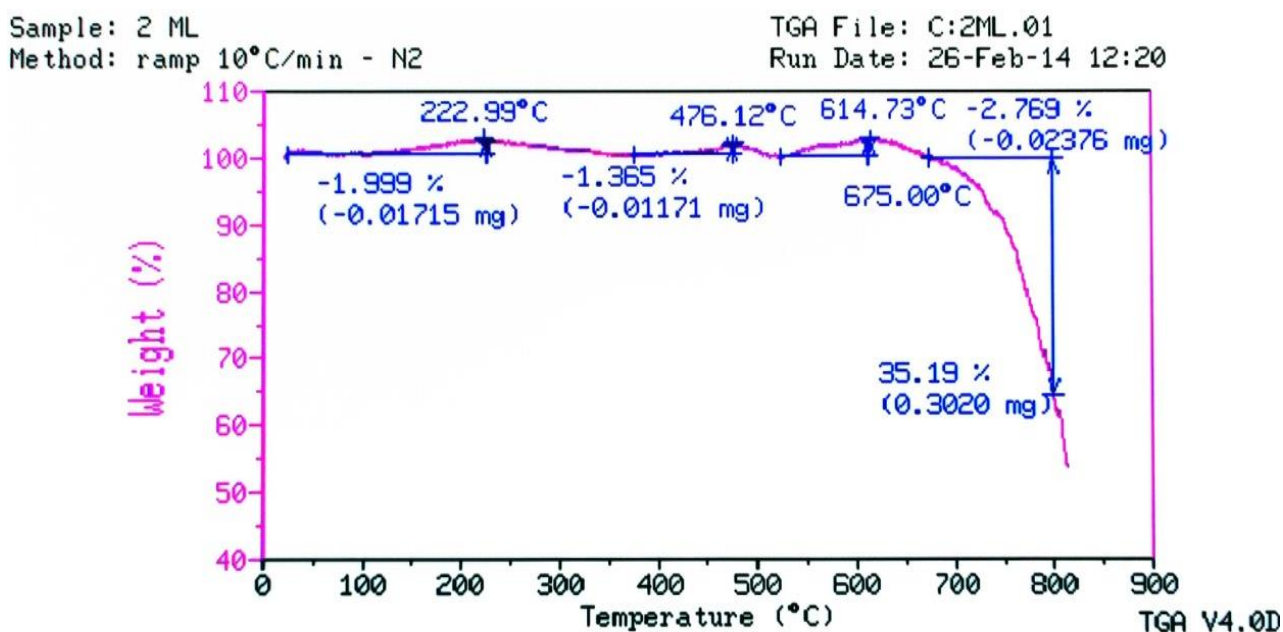


Fig. A 3.4.1b. Diagrama termogravimetrică a probei recoltate de pe epruveta metalică (prelucrată)

A 3.5. Analize de microscopie SEM a probelor de grafit



Fig. A 3.5.1. Microscop electronic SEM Quanta FEI –Phillips

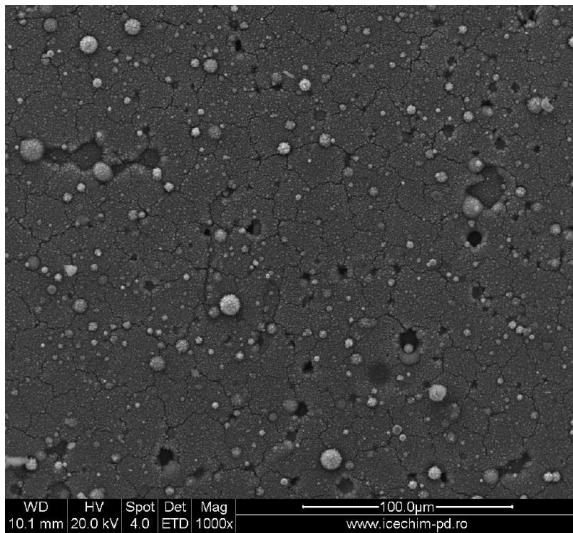


Fig. A3.5.2. 10/1,5/600/250 mărire x 1000

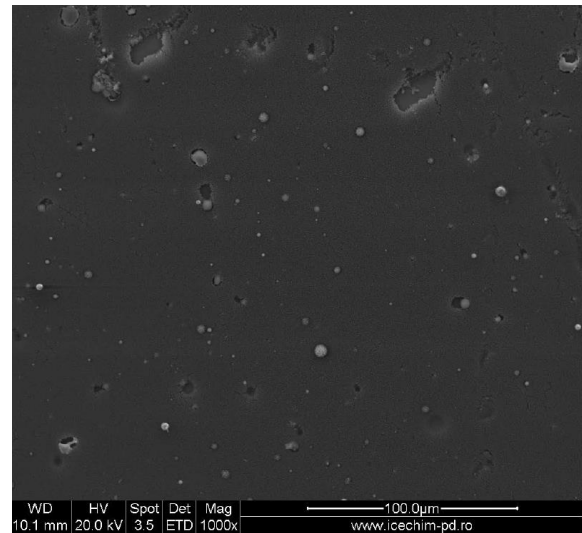


Fig. A3.5.3. 10/1,5/600/200 mărire x 1000

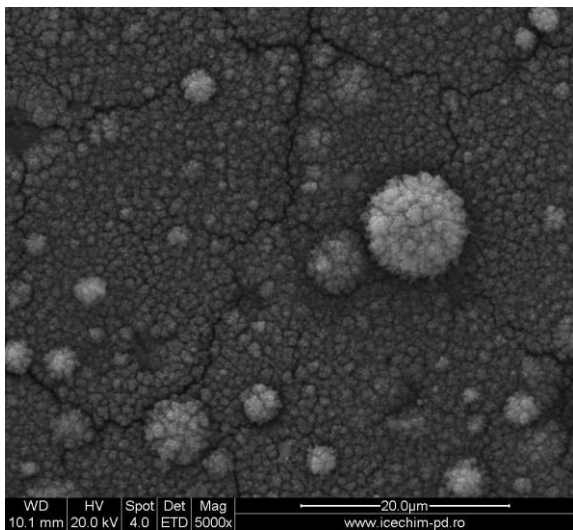


Fig. A3.5.4. 10/1,5/600/250 mărire x 5000

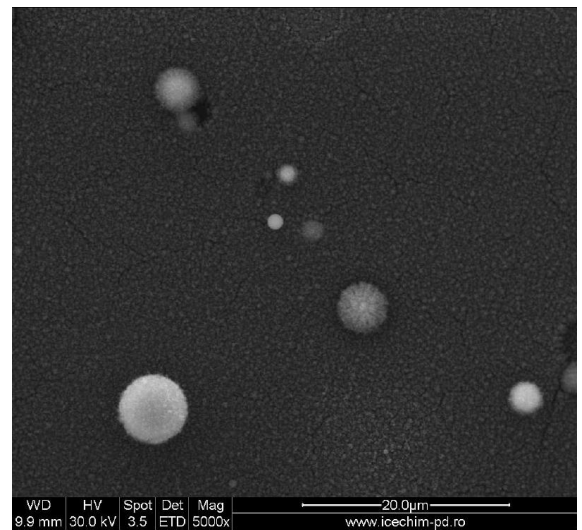


Fig. A3.5.5. 10/1,5/600/200 mărire x 5000

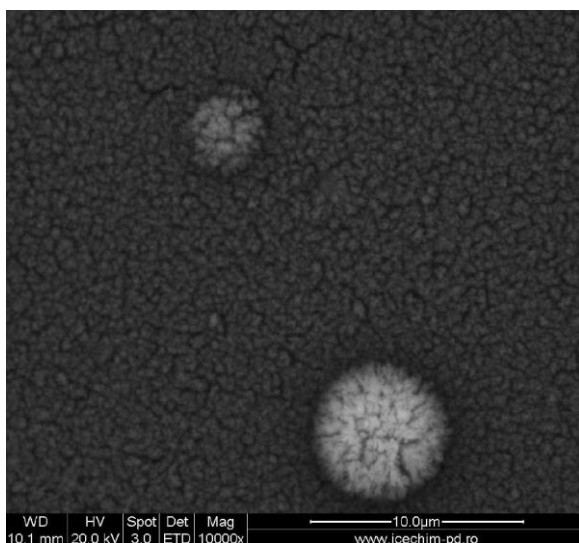


Fig. A3.5.6. 10/1,5/600/250 mărire x 10000

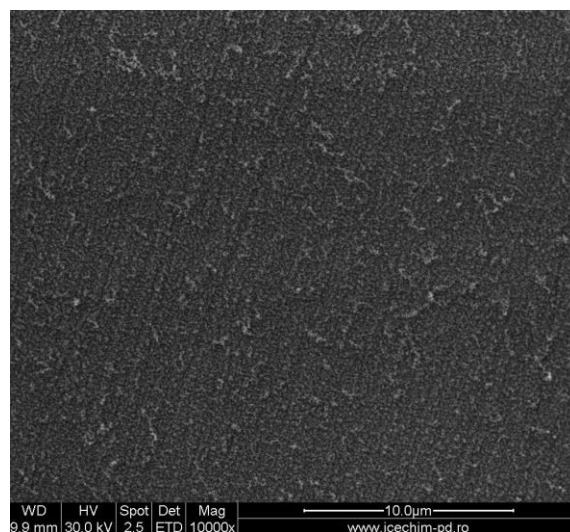


Fig. A3.5.7.10/1,5/600/200 mărire x 10000

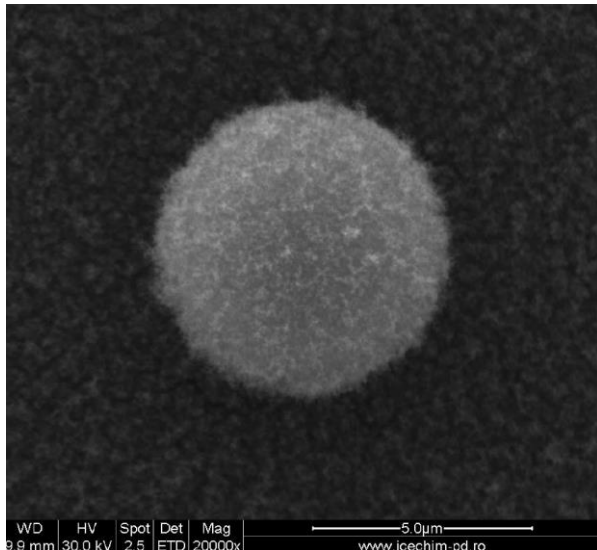


Fig. A3.5.8. 10/1,5/600/250 mărire x 20000

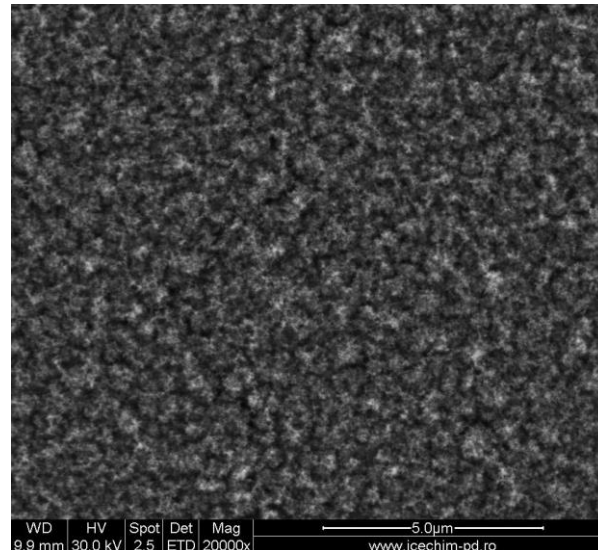


Fig. A3.5.9.10/1,5/600/200 mărire x 20000

A.3.6. Analiza chimică pe baza de solvatare selectivă

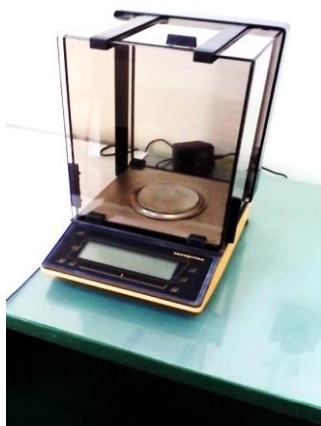


a)



b)

Fig. A3.6.1. a și b: eșantionul 10/1.5/600/250 la agitare



a)

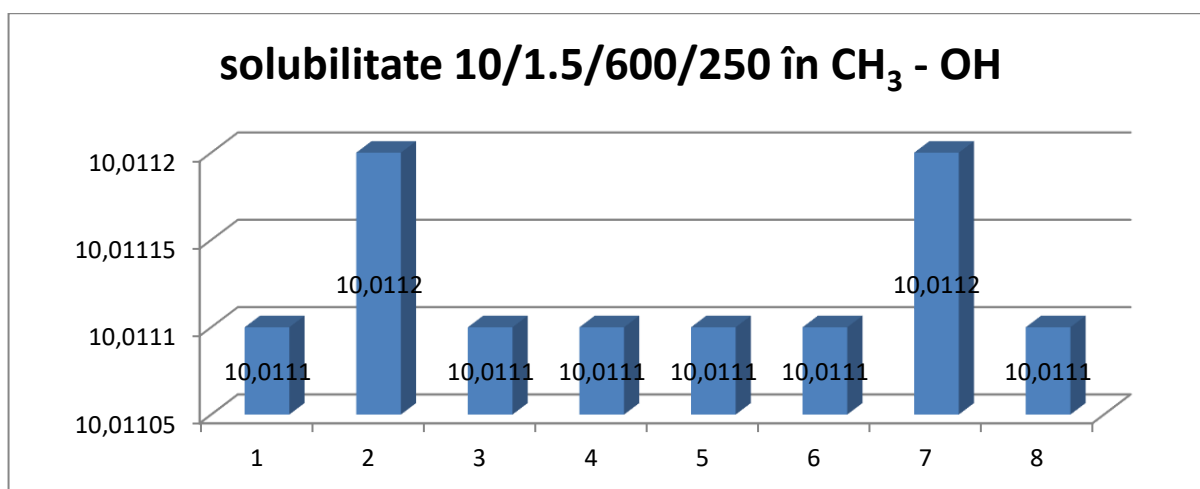


b)

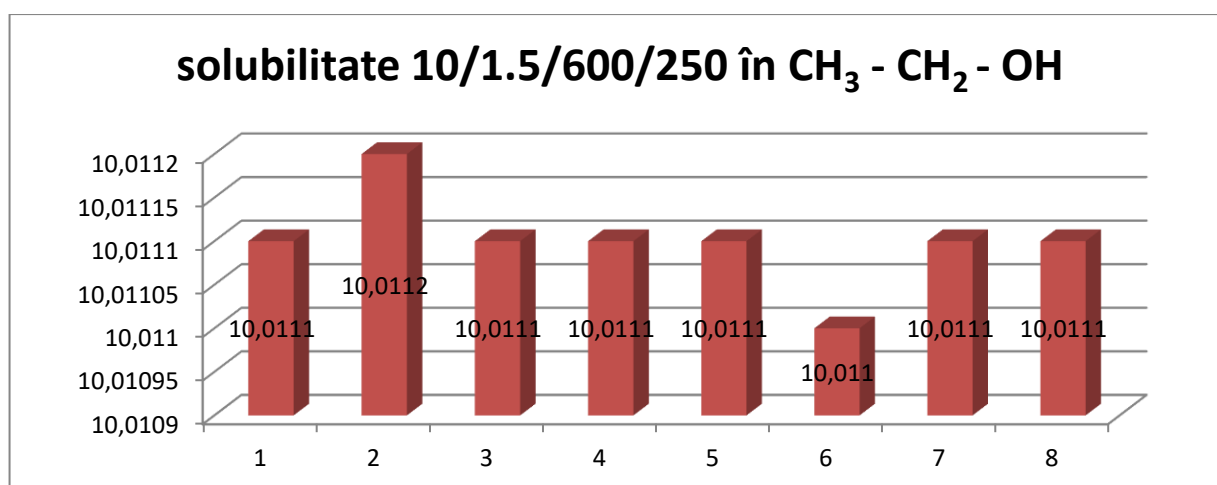
Fig. A3.6.2. a și b: Balanță analitică tip SARTORIUS precizie 0,0001g.

Tabelul A3.6.1. Solubilitatea eșantionului 10/1.5/600/250 în CH₃ – OH, CH₃ - CH₂ – OH, și Cl naftalină

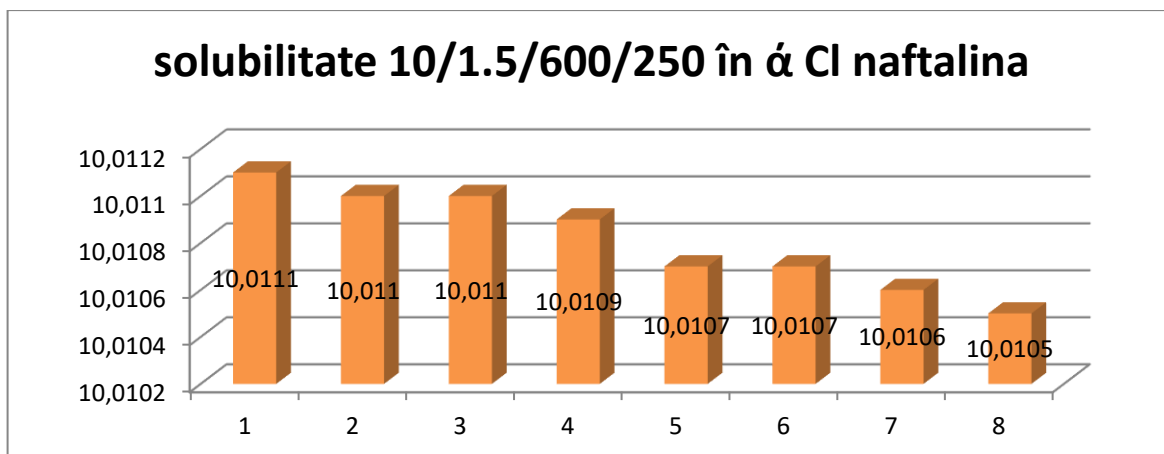
Indicativ probă	masa inițială, g	Interval de măsurare, ore							
		6	12	18	24	30	36	42	48
	CH₃ - OH								
10/1.5/600/250	10.0111	10.0111	10.0112	10.0111	10.0111	10.0111	10.0111	10.0112	10.0111
	CH₃ - CH₂ - OH								
10/1.5/600/250	10.0111	10.0111	10.0112	10.0112	10.0111	10.0110	10.0111	10.0112	10.0111
	Cl naftalina								
10/1.5/600/250	10.0111	10.0110	10.0110	10.0109	10.0107	10.0107	10.0106	10.0106	10.0105



Grafic A3.6.1.1 solubilitate 10/1.5/600/250 în CH₃ – OH



Grafic A3.6.1.2 solubilitate 10/1.5/600/250 în CH₃ – CH₂ - OH

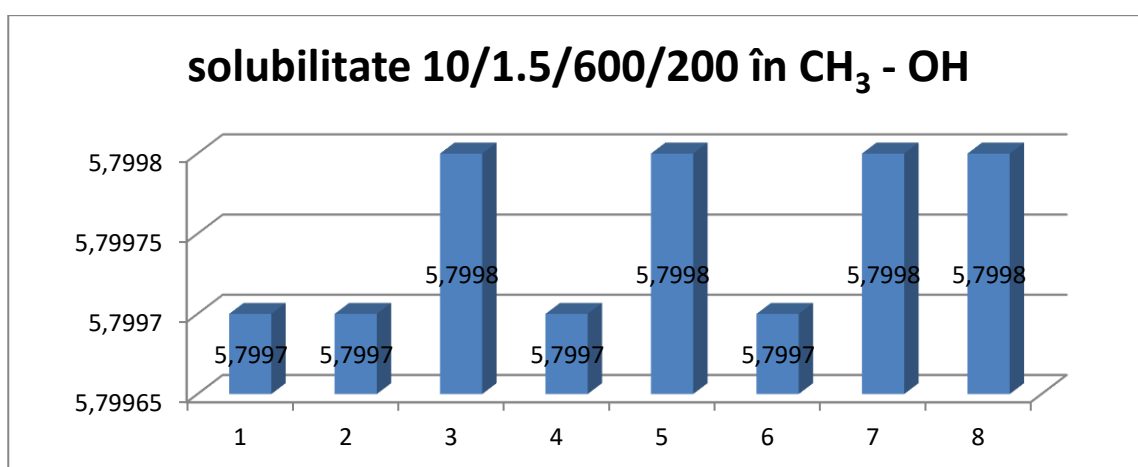


Grafic A3.6.1.3 solubilitate 10/1.5/600/250 în α Cl naftalina

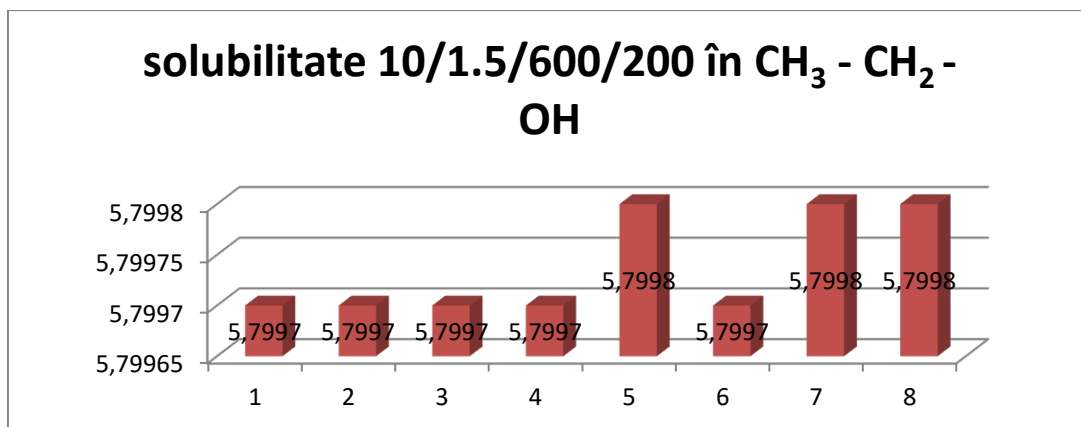
A3.6.2. Analiza prin solvatare selectivă a eșantionului 10/1.5/600/200

Tab 3.6.2. Rezultatele cântărilor pentru eșantionul 10/1.5/600/200

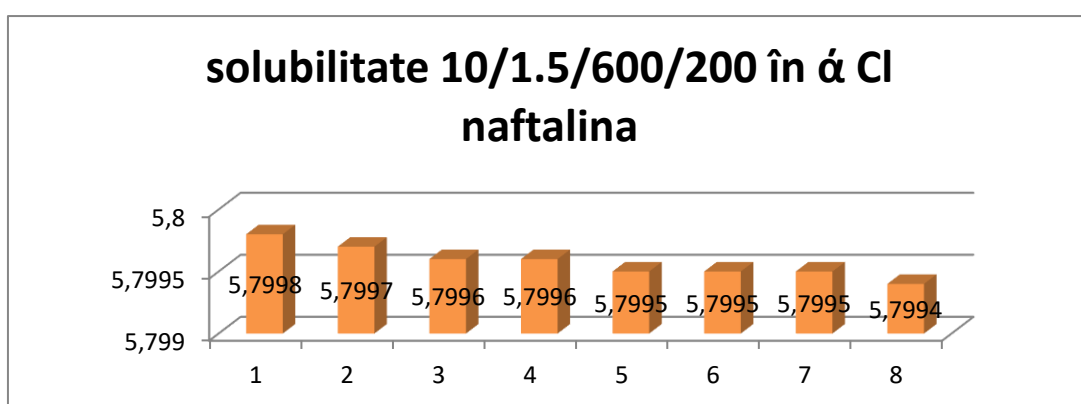
Indicativ probă	masa inițială, g	Interval de măsurare, ore							
		6	12	18	24	30	36	42	48
	CH ₃ - OH								
10/1.5/600/200	5.7998	5.7997	5.7997	5.7998	5.7997	5.7998	5.7997	5.7998	5.7998
	CH ₃ - CH ₂ - OH								
10/1.5/600/200	5.7998	5.7997	5.7997	5.7997	5.7997	5.7998	5.7997	5.7998	5.7998
	α Cl naftalina								
10/1.5/600/200	5.7998	5.7997	5.7997	5.7996	5.7996	5.7995	5.7995	5.7995	5.7994



Grafic A3.6.2.1. solubilitate 10/1.5/600/200 în CH₃ - OH



Grafic A3.6.2.2 solubilitate 10/1.5/600/200 în CH₃ – CH₂ - OH



Grafic A3.6.2.3 solubilitate 10/1.5/600/200 în á Cl naftalina

A3.7. Analiza de microscopie SEM a eşantioanelor 10/1.5/600/250 si 10/1.5/600/200 dupa actiunea á Cl naftalina

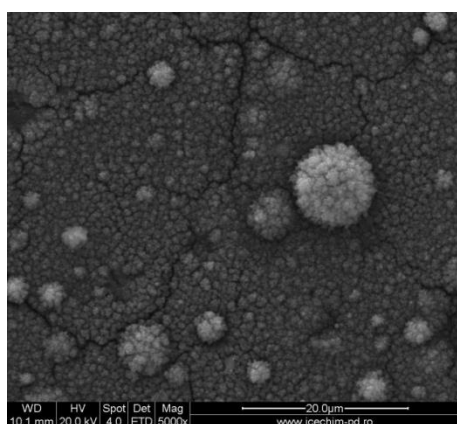


Fig. A3.7.1. Eşantion 10/1.5/600/250 înainte de tratarea acestuia cu á Cl naftalinei x 5000

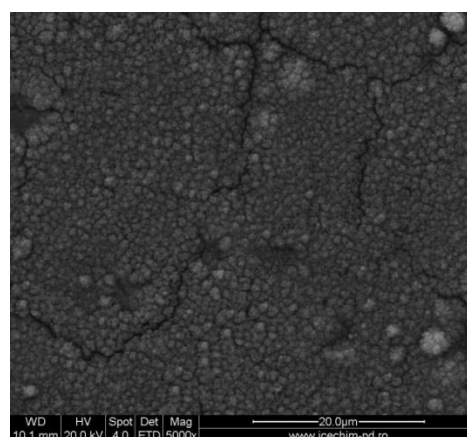


Fig. A3.7.2. Eşantion 10/1.5/600/250 dupa tratarea acestuia cu á Cl naftalinei x 5000

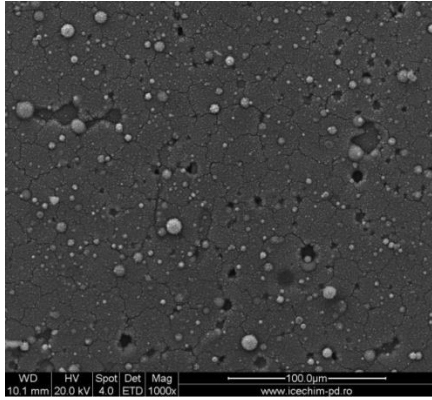


Fig. A3.7.3. Eșantion 10/1.5/600/250 înainte de tratarea acestuia cu α Cl naftalinei x 1000

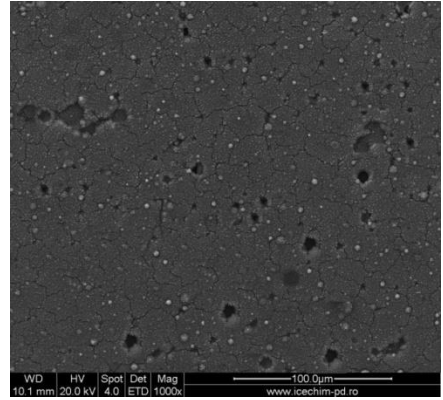


Fig. A3.7.4. Eșantion 10/1.5/600/250 după tratarea acestuia cu α Cl naftalinei x 1000

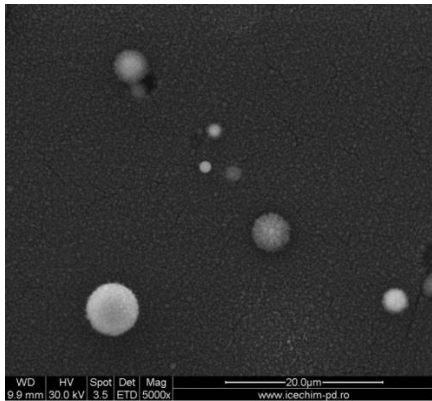


Fig. A3.7.5. Eșantion 10/1.5/600/200 înainte de tratarea acestuia cu α Cl naftalinei x 5000

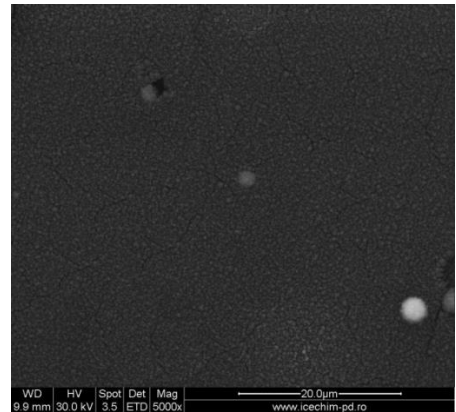


Fig. A3.7.6. Eșantion 10/1.5/600/200 după tratarea acestuia cu α Cl naftalinei x 5000

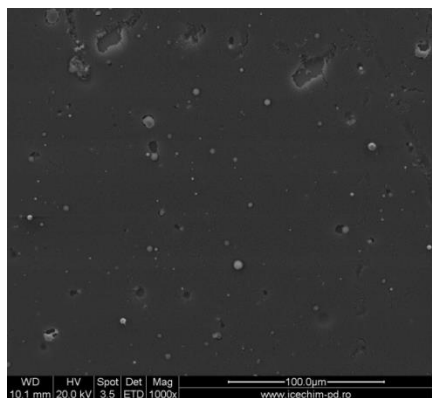


Fig. A3.7.7. Eșantion 10/1.5/600/200 înainte de tratarea acestuia cu α Cl naftalinei x 1000

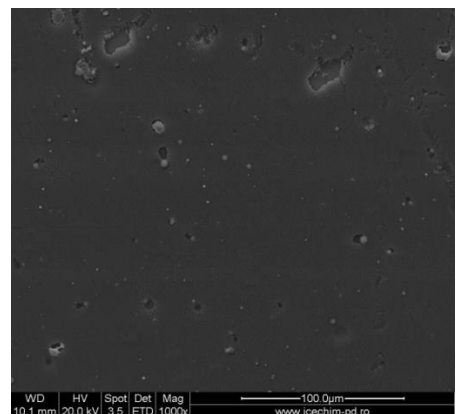


Fig. A3.7.8. Eșantion 10/1.5/600/200 după tratarea acestuia cu α Cl naftalinei x 1000

A3.8. Analiza de termogravimetrică a eșantionului 10/1.5/600/250 după acțiunea α Cl naftalina

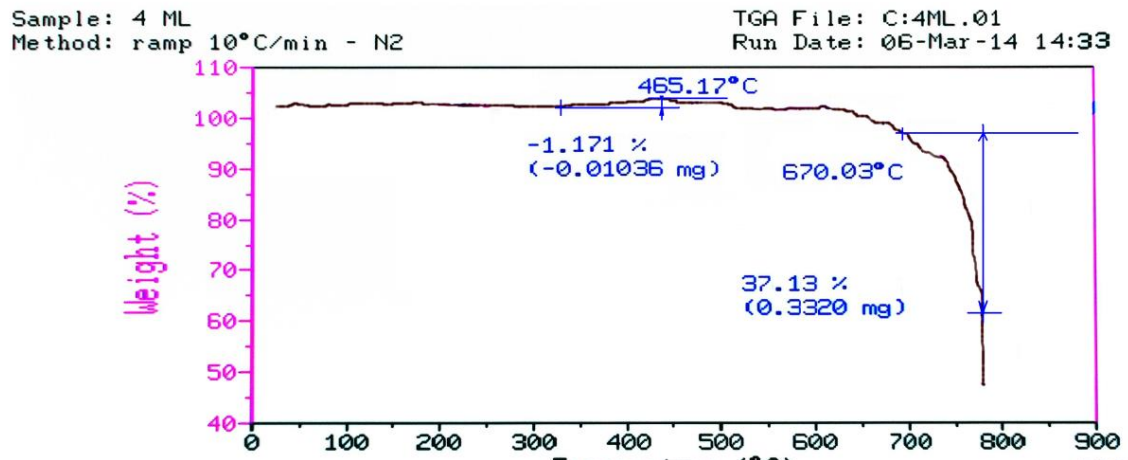


Fig. A3.8.1. Diagrama termogravimetrică a eșantionului 10/1.5/600/250 după acțiunea α Cl naftalina

ANEXA CAPITOL 4

A4.1. Valori ale forțelor de forfecare pentru diverse tipuri de eșantioane daN/4cm²

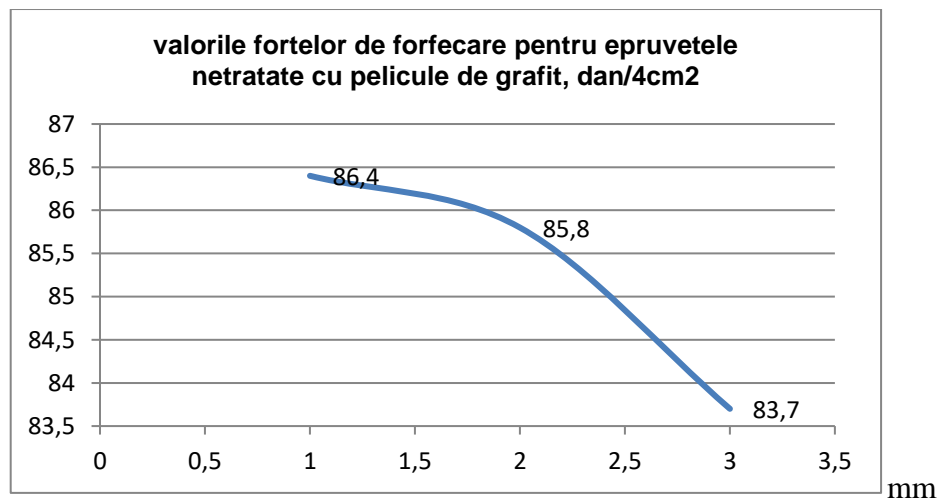


Fig. A4.1. Valori ale forțelor de forfecare pentru epruvetele netratate cu pelicule de grafit, daN/4cm²

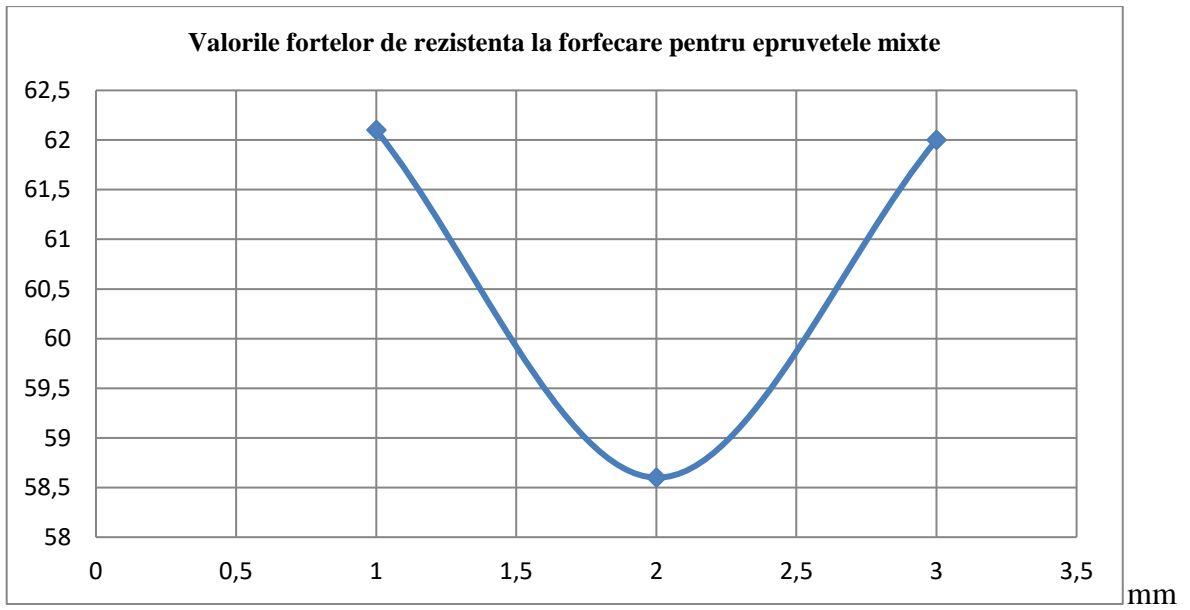


Fig. A4.2. Valorile forțelor de rezistență la forfecare pentru epruvetele mixte daN/4cm²

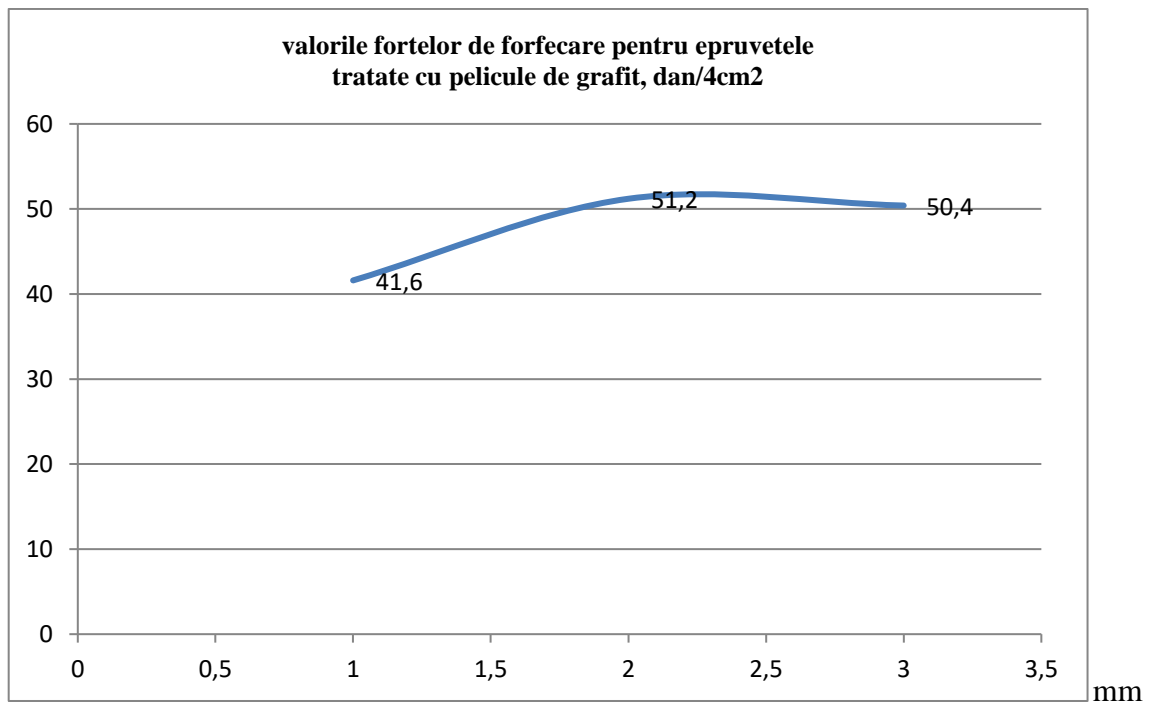


Fig. A4.3. Valorile forțelor de rezistență la forfecare pentru epruvetele tratate cu pelicule de grafit, dan/4cm²

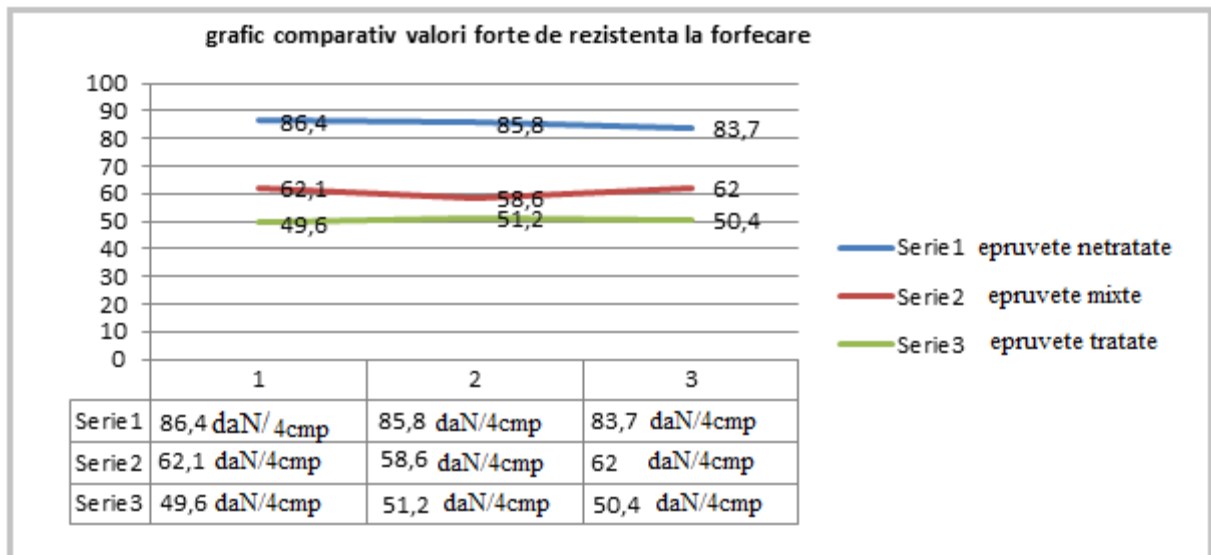


Fig. A4.4. Grafic comparativ valori forte de rezistenta la forfecare:
Seria 1 – epruvete netratate; Seria 2 – epruvete tratate mixt; Seria3 - eprubete tratate

Aprob

Directorul Î.S. «Fabrica de Sticlă din Chișinău»

I. Cîrstea




Aprob

Prorectorul pentru activitatea științifică și

relații internaționale al USARB

conf. univ., dr. V. Prițcan

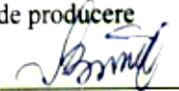



Act de implementare

Noi, subsemnații reprezentanți ai USARB, Președintele Consiliului Științific, dr. hab., prof. univ. P. Topală, doctoranzii N. Pinzaru, L. Marin, D. Guzgan și doctorandul UTM Cosovschi P. pe de o parte și reprezentanții Î.S. «Fabrica de Sticlă din Chișinău», director de producere Brînzilă G. și director tehnic Baburin A., prin prezentul act confirmă, că propunerile făcute în baza cercetărilor experimentale comune pozitive a procedurii de formare a depunerilor de grafit pe suprafețele active ale formelor de turnare a sticlei în scopul sporirii proprietăților anti-aderență și anti-uzură, sunt acceptate spre implementare în producere la Î.S. «Fabrica de Sticlă din Chișinău». La fel, spre implementare este acceptată tehnologia și metodologia de formare a depunerilor de grafit cu aplicarea electrozilor-scule special elaborați.

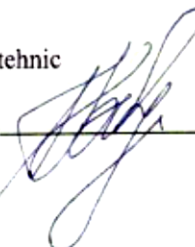
Directorul de producere

G. Brînzilă



Directorul tehnic

A. Baburin



Președintele Consiliului Științific,

dr. hab., prof. univ. P. Topală



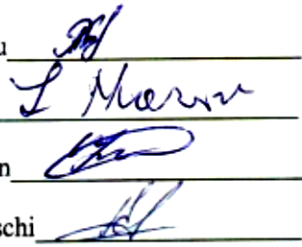
Doctoranzii

N. Pinzaru

L. Marin

D. Guzgan

P. Cosovschi



DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul Marin Laurențiu, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Marin Laurențiu

Semnătura

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Marin Laurențiu', with a long horizontal stroke extending to the right.

Data: 25.08.2021



Curriculum vitae

Europass



Informații personale

Nume / Prenume

MARIN LAURENTIU

Adresă(e)

Aleea Giurgeni nr. 4, Bl. F13. Sc. 5, Ap. 59, cod poștal 032584, Bucuresti Sector 3, Romania

Telefon(oane)

0216391897

Mobil: 0744356001,

Fax(uri)

0213123493

E-mail(uri)

andree_marr@yahoo.co.uk scoala_ci@yahoo.co.uk marinlaurentiu366@gmail.ro

Naționalitate(-tăți)

romana

Data nașterii

18.10.1962

Sex

masculin

Locul de muncă vizat /

Domeniul ocupațional

Experiența profesională

Inginer chimist , Transporter

Perioada

Octombrie 1988 – prezent

Aprilie 1997 – prezent

Sept 1991 – oct 1992

Funcția sau postul ocupat

Cercetator științific principal II

Activități și responsabilități principale	Cercetare aplicativa si dezvoltare tehnologica în domeniul modificarii fizice si prelucrarii materialelor termoplastice, cercetari în domeniul adezivilor sensibili la presiune si a complexelor autoadezive, elaborare de tehnologii în domeniul adezivilor si al produselor autoadezive, tehnologie antifouling realizarea unei banci de date despre proprietatile materialelor aflate în fabricatie în regim de productie si microproductie la INCDCP- ICECHIM, membru în comitetul de standardizare ASRO CT 338 “ADEZIVI”
Numele și adresa angajatorului	- INCDCP-ICECHIM Bucuresti, Splaiul Independentei 202, sector 6 - S.C. CDI National and International Transport of Persons - LEGION ETRANGERE Aubagne France.
Tipul activității sau sectorul de activitate	-Cercetare stiintifica fundamentala si aplicativa si dezvoltare tehnologica -Coordonare si exploatare centre de pregatire profesionala in transporturile rutiere de marfa si persoane;
Educație și formare	
Perioada	sept 2012 – iunie 2018 sept 1982 – iunie 1988 sept 1981 – iunie 1982 sept 1977 – iunie 1981 sept 1969 – iunie 1977
Calificarea / diploma obținută	Diploma de inginer, grad militar ofiter (rez)
Disciplinele principale studiate / competențe profesionale dobândite	Tehnologia Chimica Organica
Numele și tipul instituției de învățământ / furnizorului de formare	Universitatea Tehnica a Moldovei doctorat Institutul Politehnic Bucuresti, Facultatea de Tehnologie Chimica, UM O1184 B Bacau, Liceul industrial nr 5 Chimie Bucuresti Scoara generala nr 76 bucuresti, Scoala Generala 149 Bucuresti,
Nivelul în clasificarea națională sau internațională	Nivel 5 – Pregatire superioara.
Aptitudini și competențe personale	
Limba(i) maternă(e)	romana

Limba(i) străină(e)
cunoscută(e)

Autoevaluare

Nivel european (*)

Înțelegere				Vorbire				Scriere	
Ascultare		Citire		Participare la conversație		Discurs oral		Exprimare scrisă	
A2	Engleza	A2	Bine	A2	Bine	A2	Bine	A2	Bine
A1	Franceza	A1	Satisfacator	A1	Satisfacator	A1	Satisfacator	A1	Satisfacator

(*) Nivelul Cadrului European Comun de Referință Pentru Limbi Străine

Competențe și abilități
sociale

Competențe și aptitudini
organizatorice

Activitate de cercetare dezvoltare fundamentala si aplicativa in cadrul Planului National de Cercetare Dezvoltare in cadrul Programelor PN, Nucleu. Responsabil proiect la 3 proiecte nationale.

Activitate de coordonare Centru de Pregatire si Formare a personalului din transporturile rutiere: conducatori auto marfa si persoane, conducatori auto transporturi speciale agabaritice, conducatori auto transporturi speciale periculoase si explozive, conducatori auto transport regim taxi, manageri de transport, consilieri de siguranta, instructori auto si profesori de legislatie rutiera.

Lector autorizat Ministerul transporturilor pentru pregatirea personalului din transporturile rutiere: conducatori auto marfa si persoane, conducatori auto transporturi speciale agabaritice, conducatori auto transporturi speciale periculoase si explozive inclusiv grupa 1 si 7 (explosive si radioactive cf ADR), conducatori auto transport regim taxi, manageri de transport, consilieri de siguranta, instructori auto si profesori de legislatie rutiera, transporturi militare speciale.

Competențe și aptitudini
tehnice

-Lucrari curente pe calculatoare personale;
-Organizare , intretinere si exploatare parcuri si ateliere auto, pregatire teoretica si practica si reciclare conducatori auto categoriile A, B, B+E, C, C+E, D, D+E Profesor legislatie rutiera, instructor auto categ. AM, A1, A2, A, B1, B, C1, C, D1, D, BE, CE, DE, Tr,Tb
-atestat profesionale conducator auto marfa, persoane, transporturi speciale agabaritice, transporturi speciale periculoase si explozive (ADR)

Competențe și aptitudini de utilizare a calculatorului	Utilizator avansat
Competențe și aptitudini artistice	
Alte competențe și aptitudini	-Curs postuniversitar,, ECO-ECONOMIE SI DEZVOLTARE DURABILA POSDRU/81/3.2/S/53084 10-12.06.2013 din cadrul Programului Operational Sectorial Dezvoltare Resurselor Umane 2007 – 2013 Axa Prioritara nr. 3 „Cresterea adaptabilitatii lucratorilor si a intreprinderilor”; - Curs de formator pentru pregatirea cadrelor din transporturi rutiere; - Curs de proprietate intelectuala; - Efectuare transporturi rutiere speciale (agabaritice, periculoase explozive); <u>transporturi speciale periculoase si explozive inclusiv grupa 1 si 7 (explosive si radioactive cf ADR), transporturi militare speciale</u>
Permis(e) de conducere	Conducator auto categ. AM, A1, A2, A, B1, B, C1, C, D1, D, BE, CE, DE, Tr,Tb
Informații suplimentare	Includeți aici orice alte informații utile, care nu au fost menționate anterior, de exemplu: persoane de contact, referințe etc. (Rubrică facultativă, vezi instrucțiunile)
Anexe	Enumerați documentele anexate CV-ului. (Rubrică facultativă, vezi instrucțiunile)

1. Brevete de invenții:

Brevet acordat BI RO 97432/30.07.2004 “Procedeu de obtinere a unui adeziv poliuretanic”;

Brevet acordat BI nr.128385/29.09.2011 “Compozitie polimerica cu proprietati antivegetative si procedeu de obtinere”;

Brevet acordat BI nr 127956/30.05.2017 Compozit elastomeric pentru protectia suprafetelor metalice din mediul marin si procedeu de obtinere;

Brevet acordat BI nr 130245/28.02.2020 “ Acoperire cu proprietati antiuzura si antialunecare cu structura poliuretanică nanocompozita si procedeu sau de obtinere”;

Cerere de brevet de inventie A/00179/22.03.2017 Polieterpoliol tip PETOL 36 3 BR nanomodificat cu aluminosilicat stratificat tip bentonita”;

Cerere de brevet de inventie A/00075/09.02.2018 Procedeu de obtinere a formatiunilor spatiale alcatuite din atomi de carbon de tipul fulleranelor prin descarcari electrice in impuls in regim de subexcitare utilizand catod de grafit pirolitic”;

Cerere de brevet de inventie A/0012/11.03.2021 Procedeu de curatare a suprafetelor obiectelor metalice de patrimoniu;

Cerere de brevet de inventie A/0241/05.052020 *Structura elastica cu proprietati antivibratie si rezistenta la compresiune utilizata ca pardoseala in constructii civile si industriale;*

Cerere de brevet de inventie A/00057/07.02.2020 *Structura fonoabsorbanta din deseuri de poliuretanic.*

2. Premii, Medalii, Distinctii:

Medalie de bronz , INVENTIKA 05-08.10.2011, Bucuresti;

Diploma de excelenta si Medalia de aur Salonul Internnatonal de Inventica PRO INVENT Editia XII 2014, Cluj Napoca;

Diploma si Medalia de aur Salonul National al Cercetarii si Inovarii, Bacau, 25-27 Septembrie 2014;

Diploma de Excelenta SINGRO 2014, AIM si AGIR, Editia XI, 23-25.10.2014, Chisinau;

Diploma de Excelenta si Medalia de aur cu mentiune speciala, Salonul International de Inventica PRO INVENT Editia XII, 25-27.03.2015;

Diploma de Excelenta și Medalia de aur cu mentiune speciala, Salonul International de Inventica PRO INVENT Editia XIII, 25-27.03.2016;

Diploma de Excelenta și Medalia de aur cu mentiune speciala, Salonul International de Inventica PRO INVENT Editia XIV, 25-27.03.2017;

Diploma de Excelenta si Medalia de aur cu mentiune speciala, Salonul International de Inventica PRO INVENT Editia XV, 25-27.03.2018;

Diploma de Excelenta si Medalia de aur cu mentiune speciala, Salonul International de Inventica PRO INVENT Editia XVI, 25-27.03.2019;

Diploma de excelenta EUROINVENT, Iași ed. XVI 18.05;

Marele Premiu Proinvent Cluj Napoca Salonul de Inventica Editia XVI, 25-27.03.2019;

Medalie de aur, EUROINVENT, Iasi,14-15.05. 2015;

Medalie de argint, EUROINVENT, Iasi 14-15.05. 2015;

Medalie de bronz EUROINVENT Iași 20-21.05.2016;

Medalie de aur, EUROINVENT, Iasi14-15.05. 2017;

Medalie de argint , EUROINVENT, Iasi 14-15.05. 2018;

Medalie de aur, EUROINVENT, Iasi 18.05. 2019;

Medalie de argint , EUROINVENT, Iasi 18.05. 2019;

Medalie de aur INVENTICA 2018, Iasi, 27.29 iunie;

Medalie de aur Salonul Traian Vuia Timisoara 13-15 iunie 2018;

The 7th INTERNATIONAL CONFERENCE ON MANUFACTURING SCIENCE AND EDUCATION - MSE 2015 – June 3-6, 2015 Sibiu, Romania SHARE CERTIFICATE OF THE FACULTY OF ENGINEERING;

Cel ma bun doctorand al Republicii Moldova – DIPLOMA DE EXCELENTA;

SALONUL INTERNATIONAL DE INVENTICA 23-25 martie 2016 „*Procedeu de obtinere a unui compozit elastomeric pentru protectia suprafetelor metalice din mediul marin*” – DIPLOMA DE EXCELENTA;

Diploma “The 4-th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry CEEC-TAC4”;

Diploma “Orientari Actuale in Cercetare Doctorala” – Universitatea de Stat Alecu Russo Balti, Republica Moldova”.

3. Articole:

Meridian Ingineresc, Nr. 1, 2014, Asociația Inginerilor din Moldova, Universitatea Tehnică a Moldovei;

„Aplicarea micropeliculelor de grafit la micșorarea coeficientului de adeziune superficial”. Buletinul AGIR nr. 3/2015 iulie –septembrie;

„Nanocompozite cu matrice poliuretanică pentru acoperiri podele institutii publice, cladiri civile si industriale cu proprietati antialunecare, antiuzura si antifoc”. Academic Journal of Manufacturing Engineering (AJME);

“Polyurethane matrix nanocomposites used to obtain anti-slip, anti-wear and fire-resistant floors for public institutions, civil and industrial buildings”, MSE 03.06.2015, Sibiu;

Dictionar al Inventatorilor Romani Contemporani. Vol. 4, Editura Risoprint, martie 2015, Cluj, pag. 348-350;

Advanced Materials Research (AMR), Modern Technologies in Industrial Engineering II “Decreasing the Adhesion Effect of Surfaces Using Graphite Pellicle Deposition through Electric Discharges in Pulse”;

Chapter 1: Applied Materials and Technologies, Citation P. Topala, V. Besliu, L. Marin, "Decreasing the Adhesion Effect of Surfaces Using Graphite Pellicle Deposition through Electric Discharges in Pulse", Advanced Materials Research, Vol 1036, pp. 172-177, Oct. 2014, DOI 10.4028/www.scientific.net/ AMR.1036.172;

“*Termogravimetric analyses and electron microscopy SEM for graphite films deposited by the electrical discharges in pulse with graphite cathode method*” INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE Light 2015;

SEM MICROSCOPY ANALYSIS OF THE FILM OF PYROLYTIC GRAPHITE FILED BY LIGHTING PULSE DEI) Meridian Ingineresc 4/2015;

Obtaining of spatial formations fullerenes type, made up of carbon atoms, by applying discharges pulsed electric process - EDI - over metallic surfaces, with graphite cathode Progress of Cryogenics and Isotopes separation Volume 2 Issue 2/2016;

MSE Sibiu 7-9 Iunie 2017, The 8th International Conference on Manufacturing Science and Education. “Generating of spatial formations composed of carbon atoms as fullerenes and nanotubes type by applying of pulsed electrical discharges to the formation of graphite films on metallic surfaces”;

International Conference on Innovative Research ICIR Iasi 25 -26 Mai 2017 EUROINVENT 2017, “Research on Lessening of the Bonding Effects between the Metallic and Nonmetallic Surfaces Through the Graphite Films”;

The 17 th International Balkan Workshop on Applied Physics July 11-14 2017 Constanta, “The use of SEM microscopy in the detection of carbon atoms spatial formation type fullerenes when a graphite films are obtained by electric discharge impulse method”;

4 th Central and Eastern European Conference on thermal Analysis and Calorimetry 28-31 August 2017, Chisinau, “Thermal Gravimetric Analysis (TGA) of grafite films deposited on metal surface by electrical discharge in impulse”;

Colocviul Stiintific “Orientari Actuale in Cercetarea Doctorala “Editia VII-a , Universitatea de Stat “Alec Russo” din Balti, 7 Decembrie 2017;

Composites Based on Waste Printed Circuit Boards (WPCB) and Waste Polypropylene, Elena Ramona Andrei, Madalina Elena David, Lorena Iancu, Rodica Maria Ion, Mircea Filipescu, Raluca gabor, Cristi Andi Nicolae, Bogdan Spurcaci, Laurentiu Marin 2019, **29**(1), 15; <https://doi.org/10.3390/proceedings2019029015>.

4. Lucrari publicate:

“NANOSTRUCTURS AND THIN FILMS FOR MULTIFUNCTIONAL APLICATION Springer 2016, cap.3 “Graphite films Deposited on metal surface by pulsed electrical Discharge Machining autor Drd. Marin Laurentiu, Prof.Dr.Hab. Topala Pavel.

5. Participari la evenimente stiintifice:

STOICA, E., PIESCU, V., MARIN, C., MARIN, L. 2012. Assessment of the Effect of Newly-Synthesized Intelligent Polymer Composites on Bacterial Populations Responsible for Initial Marine Biofouling Formation, *the International Symposium “Protection and Sustainable*

Management of the Black Sea Ecosystem, Third Millennium Imperative”, 29-30 Sept. 2012, Constanta, Romania, pp: 83-84.

Chemistry Priorities for a Sustainable Development PRIOCHEM edition VIII International Scientific Conference of Doctoral Students– The Academy of Sciences of Moldova 10.03.2014 „Contemporary trends in science development: Visions of young researchers”- Graphite films Deposited on metal surface by pulsed electrical Discharge Machining.

The Second International Conference on Modern Manufacturing Technologies in Industrial Engineering” ModTech 2014 – Iulie 13-16 Gliwice Polonia.

XIII-a edition of International Exhibition of Inventions PRO INVENT, Cluj-Napoca 25-27 martie 2015, Romania, 25-27 martie 2015.

EUROINVENT – European Exhibition of Creativity and Innovation, Iasi Romania 14-16 May 2015.

The 7th INTERNATIONAL CONFERENCE ON MANUFACTURING SCIENCE AND EDUCATION - MSE 2015 – June 3-6, 2015 Sibiu, Romania.

International Conference on Modern Manufacturing Technologies in Industrial Engineering, ModTech 2015, MAMAIA 17-20.06.2015.

Chemistry Priorities for a Sustainable Development PRIOCHEM 29-30 oct edition IX National Research Hall Bucharest ROMEXPO 2015 14-17 OCT. 2015.

INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE *International scientific relevance– Competences for present and future–Balti Rep.Moldova 8oct.2015.*

INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE Light 2015, 22 mai Alecu Russo UniversityBalti Rep.Moldova.

Scientific technical conference of PhD students and students Chisinau 26-28 2015 noiembrie, XIV-a edition of International Exhibition of Inventions PRO INVENT, Cluj-Napoca 23-25 martie 2016.

XV-a edition of International Exhibition of Inventions PRO INVENT, Cluj-Napoca 23-25 martie 2017.

XVI-a edition of International Exhibition of Inventions PRO INVENT, Cluj-Napoca 23-25 martie 2018.

XVII-a edition of International Exhibition of Inventions PRO INVENT, Cluj-Napoca 23-25 martie 2019.

EUROINVENT – European Exhibition of Creativity and Innovation, Iasi Romania 19-21 May 2016.

EUROINVENT – European Exhibition of Creativity and Innovation, Iasi Romania 19-21 May 2017.

EUROINVENT – European Exhibition of Creativity and Innovation, Iasi Romania 19-21 May 2018.

EUROINVENT – European Exhibition of Creativity and Innovation, Iasi Romania 19-21 May 2019.

16th INTERNATIONAL BALKAN WORKSHOP ON APPLIED PHYSICS CONSTANTA 6-7 july 2016.

17th INTERNATIONAL BALKAN WORKSHOP ON APPLIED PHYSICS CONSTANTA 6-7 july 2017.

18th INTERNATIONAL BALKAN WORKSHOP ON APPLIED PHYSICS CONSTANTA 6-7 july 2018.

PROGRESS IN CRYOGENICS AND ISOTOPES SEPARATION 19-21 OCT. 2016 CACIULATA.

Chemistry Priorities for a Sustainable Development PRIOCHEM XII 29-30.10.2016 Bucharest.

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and a long horizontal stroke extending to the right.