

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00205

(22) Data de depozit: 04/04/2017

(41) Data publicării cererii:  
30/10/2017 BOPI nr. 10/2017

(71) Solicitant:  
• S.C. ELSSA LABORATORY S.R.L.,  
STR. CRINULUI, NR.26, PITEȘTI, AG, RO

(72) Inventatori:  
• ANDREI VICTOR AUREL,  
STR. CRINULUI, NR.34, PITEȘTI, AG, RO;

• MALINOVSCI VIOREL, STR.EXERCITIU,  
BL.D 21, SC.B, ET.1, AP.5, PITEȘTI, AG,  
RO;  
• ALBU GHEORGHE, STR. MUNTENIA,  
BL.M5, SC.C, AP.7, MIOVENI, AG, RO;  
• BORASCU DUMITRU MIHAIL,  
STR. EXERCITIU, BL.B4, SC.C, AP.17,  
PITEȘTI, AG, RO;  
• COACA ELISABETA LAURA,  
STR. EUGEN IONESCU, NR.2, BL.A8,  
AP.12, PITEȘTI, AG, RO

(54) INSTALAȚIE ȘI METODĂ PENTRU OBTINEREA DE  
STRATURI PROTECTOARE LA COROZIUNE PE OȚEL  
CARBON, PRIN OXIDARE ÎN PLASMĂ ELECTROLITICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație pentru tratamente în plasmă electrolitică și la o metodă pentru obținerea de straturi protectoare la coroziune pe oțel carbon, prin oxidare în plasmă electrolitică. Instalația conform invenției cuprinde o sursă de tensiune trifazată, care asigură condiții optime pentru tratamente prin oxidare în plasmă electrolitică, și care cuprinde: un modul de alimentare cu tensiune trifazată, un modul al transformatoarelor de sincronizare, un modul de comandă în fază a tiristoarelor, un modul de alimentare cu tensiuni stabilizate a circuitului de comandă în fază a tiristoarelor, un modul pentru reglarea amplitudinilor celor trei faze, un transformator trifazat în stea, ridicător de tensiune, o punte redresoare trifazată necomandată, și un modul de schimbare a polarităților impulsurilor aplicate pe probă; sursa de tensiune este alimentată de la rețeaua de curent electric trifazat de 380 V și are o putere de 15 KW, tensiunea la ieșirea din sursă este în impulsuri unipolare, având formă aproximativ sinusoidală, amplitudinea impulsurilor fiind cuprinsă între 0 V și 700 V, cu o frecvență de 150 Hz și rată de umplere de 20%...50%. Metoda conform invenției constă în oxidarea în plasmă electrolitică într-un electrolit conținând 7...8, 2 g/l NaAlO<sub>2</sub> și 2 g/l NaOH, la tensiuni în domeniul 250...350 V, durata procesului fiind de 3...5 min; se

formează straturi ceramice poroase cu grosimi de 3...5 μm, compuse din oxizi policristalini Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-γ și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α, în condițiile în care odată cu creșterea duratei procesului crește și grosimea stratului de oxid și concentrația fazei policristaline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α care asigură creșterea rezistenței la coroziune.

Revendicări: 2  
Figuri: 10

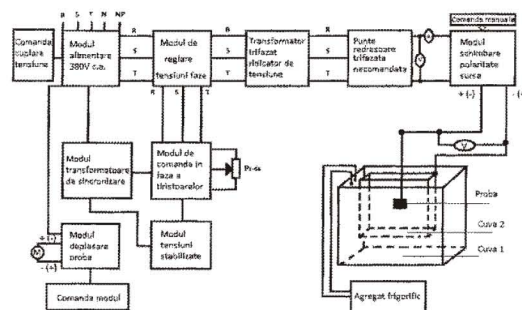


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## DESCRIEREA INVENȚIEI

### INSTALAȚIE ȘI METODĂ PENTRU OBTINEREA DE STRATURI PROTECTOARE LA COROZIUNE PE OȚEL CARBON PRIN OXIDARE ÎN PLASMĂ ELECTROLITICĂ

**Invenția se referă la o instalație destinată tratamentelor în plasmă electrolitică și la o metodă pentru obținerea de straturi protectoare la coroziune pe oțel carbon prin oxidare în plasmă electrolitică.**

Electroliza soluțiilor apoase la tensiuni ridicate însoțită de fenomene de descărcare în plasmă la interfața solid/ electrolit este un domeniu dinamic al ingineriei suprafeței; procesele de electroliză asistată de plasmă stau la baza unui grup de tehnici electrochimice de tratare a suprafețelor componentelor tehnologice în scopul îmbunătățirii performanțelor în condiții de funcționare, măririi timpului de viață și reducerii cheltuielilor de producție. Scopul modificării controlate a suprafeței poate fi micșorarea coroziunii, reducerea pierderilor de energie prin frecare, reducerea uzurii, realizarea unei izolații termice sau electrice.

Proba care urmează a fi tratată este plasată ca electrod de lucru, fie anod, fie catod, într-o baie electrolitică cu compoziție adecvată, tehnicile de tratare fiind clasificate în tehnici anodice și catodice, în funcție de polaritatea aplicată probei tratate [1].

O componentă esențială a instalației este **sursa de tensiune**. În general pentru un tip de tratament cu plasmă electrolitică se folosește o sursă dedicată. Se utilizează diferite tipuri de surse: continue, în pulsuri - monopolare sau bipolare. În cazul utilizării unei surse în pulsuri bipolară, polaritatea electrozudului de lucru se schimbă continuu, tehnica de tratare fiind considerată anodică sau catodică în funcție de polaritatea în care puterea curentului bipolar aplicat este mai mare

**Instalația care face obiectul acestei invenții este adecvată atât tratamentelor în regim anodic cât și catodic, bazându-se pe o sursă de tensiune cu caracteristici speciale.**

**Metoda pentru obținerea de straturi protectoare la coroziune pe oțel carbon care face obiectul acestei invenții este oxidarea în plasmă electrolitică în electrolit adecvat.**

Oxidarea în plasmă electrolitică este procesul de obținere a unor straturi protectoare pe suprafața unui material electroconductor, aflat într-un electrolit, într-un

regim de tensiune înaltă care asigură prezența micro-descărcărilor electrice locale și deplasarea acestora pe suprafață, la polarizarea anodică.

**Procesul de oxidare în plasmă electrolică se desfășoară în patru etape: etapa oxidării anodice tradiționale, etapa descărcării electrice în scântei, etapa descărcării electrice în micro-arc și etapa descărcării electrice în arc [1].**

În etapa de oxidare anodică tradițională se formează pe suprafața substratului metalic un film de oxid poros, esențial pentru transformarea procesului de oxidare anodică în proces de descărcare electrică în scântei. Când tensiunea depășește tensiunea critică de străpungere ( $U_{sc}$ ), descărcarea electrică în avalanșă are loc în porii stratului de oxid depus.

În etapele doi și a trei, mecanismele de apariție a micro-descărcări electrice și de creștere a stratului de oxid se bazează pe următoarele ipoteze: străpungerea electrică a fazei de vapori și gaze, care se formează în porii străpunși ai stratului; transportul plasmei la suprafața canalelor micro-descărcărilor electrice; desfășurarea în paralel a următoarelor procese: interacțiunea exotermă a oxidanților cu suprafața fundului canalelor micro-descărcărilor electrice, urmată de oxidarea atomilor componentelor metalice ale aliajului care se evaporă; depunerea pe suprafața stratului și atragerea în canalele micro-descărcărilor electrice a oxizilor, după transformările plasmochimice și termochimice ale componentelor electrolitului. Datorită acestor procese compoziția și structura straturilor de oxizi formate diferă semnificativ comparativ cu cele ale straturilor obținute în etapa de oxidare anodică tradițională, iar proprietățile acestora se îmbunătățesc considerabil.

În ultima etapă apar descărcări electrice puternice care produc distrugerea stratului. Această etapă nu favorizează obținerea straturilor.

Procesul de oxidare în plasmă electrolică prezintă următoarele avantaje:

- Obținerea unor straturi cu proprietăți mecanice superioare: duritate, rezistență la uzură, aderență la substratul metalic, rezistență la îmbătrânire, dielectrice, termice etc.;
- Nu se produc modificări ale proprietăților mecanice ale substratului;
- Se pot prelucra piese cu forme geometrice complexe sau cu dimensiuni mari;
- Suprafețe de producție mai mici și micșorarea duratei procesului tehnologic, deoarece acesta nu necesită o pregătire minuțioasă a suprafeței pieselor (obligatorie pentru alte metode de depunere a straturilor);
- Echipamentul este simplu și ușor de operat;

- Metoda este ecologică, deoarece se folosesc electroliți alcalini și nu sunt implicate emisii de noxe, respectând condițiilor de protecție a mediului cu privire la tehnologiile de modificare a suprafețelor.

Proprietățile straturilor obținute prin oxidare în plasmă electrolitică depind de o serie de parametri. Compoziția electrolitului, regimul electric de oxidare și materialul suportului influențează semnificativ compoziția, structura și proprietățile straturilor obținute. Compoziția electroliților influențează, în principal, proprietățile chimice ale stratului depus, iar regimul electric de oxidare determină în mare măsură proprietățile fizice ale stratului depus (duritate, porozitate, rezistență la uzură, rezistență la coroziune etc.).

Cele mai multe aplicații ale tratamentelor prin oxidare în plasmă electrolitică se referă la obținerea de straturi superficiale cu proprietăți speciale pe metale cu proprietăți redresoare (Al, Ti, Mg, Zr etc.) și aliajele acestora; în cazul acestora filmul poros de oxid, esențial pentru transformarea procesului de oxidare anodică în proces de descărcare electrică în scânteie, se formează pe suprafața lor în etapa de oxidare anodică tradițională prin oxidarea substratului. Pentru aceste metale și aliaje straturile de oxid depuse electrochimic posedă o conducție unidirecțională sau asimetrică în sistemul metal – oxid – electrolit.

În cazul unor metale de mare interes tehnologic, cum sunt oțelul carbon, fierul, cuprul, nichelul etc. stratul de oxid poros nu se formează prin oxidarea substratului. În cazul oțelului carbon și a fierului, una dintre metodele folosite pentru obținerea stratului poros de oxid este formarea pe suprafață a oxidului de aluminiu ( $Al_2O_3$ ) sau a dioxidului de siliciu ( $SiO_2$ ) prin descompunerea în plasmă electrolitică a soluțiilor apoase de electrolit care conțin aluminat de sodiu ( $NaAlO_2$ ) sau silicat de sodiu ( $Na_2SiO_3$ ).

Astfel, **metoda de obținere a straturilor anticorozive pe oțel carbon, dezvoltată de Gnedkov S. V. și colaboratorii [2]** include oxidarea în plasma electrolitică în regim bipolar în soluție apoasă bazică de electrolit, care conține 25-30 g/l  $Na_2SiO_3$  și 15-20 g/l  $Na_2CO_3$ . Au fost tratate probe de oțel carbon St3 (99,29% Fe, 0,40% Mn, 0,17% Si, 0,14% C – procente masice)

În procesul de oxidare componenta anodică a tensiunii crește de la 20V până la 310V, componenta catodică este constantă și egală cu 25-30 V, raportul duratei dintre componenta anodică și componenta catodică este egal cu 2:1, iar frecvența impulsurilor bipolare este de 150Hz.



Rezultatul: creșterea rezistenței la coroziune a straturilor.

Intensitatea curenților de coroziune care caracterizează proprietățile anticorozive ale straturilor, a fost determinată din curbele de polarizare potențiodinamică (metoda pantelor Tafel) în soluție 0,5M NaCl. Prin tratamente cu durate de ordinul 10-20 min s-au obținut filme cu grosimi de aproximativ 25  $\mu\text{m}$  și densități de curent de coroziune de ordinul a 3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

**Metoda folosită de S. A. Karpushenkov și colaboratorii**, prezentată în lucrarea referitoare la acoperiri de tip ceramic de oxid de aluminiu pe Fe prin oxidare în plasmă electrolytică [3] include oxidarea în plasma electrolytica în soluție apoasă 0.1 M  $\text{NaAlO}_2$  + 0.05 M NaOH, a unor eșantioane de oțel-carbon (0.35% C, 0.8 % Mn,  $\leq 0.05\%$  S, and  $\leq 0.05$  P– procente masice), folosind o sursă de tensiune continuă.

În acest mod, s-au obținut prin aplicarea unor tensiuni în domeniul 320-360V timp de 10 minute, acoperiri ceramice poroase de 4+15 $\mu\text{m}$ . Intensitatea curenților de coroziune care caracterizează proprietățile anticorozive ale straturilor, determinată din curbele de polarizare potențiodinamică (metoda pantelor Tafel) a fost în cazul aplicării tensiunii de 320V, 32 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  și în cazul tensiunii de 360V, 19 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , comparativ cu 86 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , în cazul probei netratate.

**Metoda folosită de Y. Wang și colaboratorii**, prezentată în lucrarea referitoare la acoperiri de tip ceramic pe oțel carbon Q235 prin oxidare în plasmă electrolytică [4] include oxidarea în plasma electrolytica în soluție apoasă de electrolit: 10g/l  $\text{NaAlO}_2$ ; 1,5g/l  $\text{H}_2\text{NaPO}_4$  a unor eșantioane de oțel-carbon Q235, folosind o sursă de curent unipolară, în pulsuri cu frecvența de 2000Hz și timpi de tratare de 10, 20 și 30 min. S-au obținut acoperiri ceramice poroase cu grosime de aproximativ 120  $\mu\text{m}$  compuse din  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  și o cantitate mică de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  care asigură viteze de coroziune cu un ordin de mărime mai mici decât în cazul probelor netratate.

**Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția sunt:**

- realizarea unei instalații care asigură condiții optime pentru tratamente prin oxidare în plasmă electrolytică pe oțel carbon;
- dezvoltarea unei metode pentru obținerea de straturi protectoare la coroziune pe oțel carbon prin utilizarea acestei instalații.

Dacă procesul de oxidare în plasmă electrolytică are loc prin aplicarea unei tensiuni continue, atunci el este foarte sensibil față de valoarea tensiunii aplicate, iar

intervalul pentru care are loc procesul de descărcare electrică în scânteie și în micro arc este foarte îngust. Dacă tensiunea aplicată se abate puțin față de valorile din acest interval, atunci procesul încetează sau trece în descărcare electrică în arc și stratul depus se distruge.

Procesul este mult mai stabil dacă se aplică pe probă impulsuri de tensiune unipolare. În acest caz procesul de descărcare electrică în scânteie și în micro arc se desfășoară stabil într-un interval de tensiuni mult mai mare, atingând valori care permit obținerea de straturi groase. Realizarea unor descărcări electrice în micro arc de scurtă durată datorită impulsurilor de tensiune, împiedică trecerea acestora în descărcări electrice în arc, nu permite distrugerea termică a straturilor depuse și formarea în acestea a defectelor.

**Instalația pentru tratamente în plasmă electrolitică care face obiectul invenției conține (vezi schema bloc din figura 1):**

- o sursă de tensiune reglabila în impulsuri unipolare cu frecvența de 150Hz;

- o instalație de răcire formată dintr-un agregat frigorific racordat la o serpentină confecționată din țevă de cupru  $\Phi=10\text{mm}$ , plasată în interiorul unei cuve din oțel inox de dimensiuni 40cmx40cmx30cm (cuva exterioară) în care se introduce apă distilată;

- o cuvă de electroliză din oțel inox de dimensiuni 15cmx15cmx20cm (cuva interioară), plasată în cuva exterioară în interiorul serpentinei din țevă de cupru;

- o instalație de recirculare și răcire suplimentară a electrolitului, format din cuva de electroliză, un schimbător de căldură confecționat din țevă de inox  $\Phi 10\text{mm}$ , plasat în cuva exterioară și o pompă;

- un modul de comandă a deplasării probei în cuva de electroliză.

Toate comenzile sunt dispuse pe panoul frontal al instalației pentru oxidare în plasmă electrolitică și sunt semnalate luminos prin intermediul becurilor martor.

**Elementul de noutate al acestei instalații este sursa de tensiune cu caracteristici speciale.**

**Schema bloc a sursei de tensiune este prezentată în figura 2.**

Ea este compusă din următoarele module:

1. Modulul de alimentare cu tensiune trifazată 380V c.a.;
2. Modulul transformatoarelor de sincronizare;
3. Modulul de comandă în fază a tiristoarelor;

4. Modulul de alimentare cu tensiuni stabilizate a circuitului de comandă în fază a tiristoarelor;
5. Modulul pentru reglarea amplitudinilor celor trei faze;
6. Transformatorul trifazat în stea ridicător de tensiune;
7. Puntea redresoare trifazată necomandată;
8. Modulul de schimbare a polarității impulsurilor aplicate pe probă.

#### **Particularități ale sursei de tensiune**

Sursa de tensiune este alimentată la rețeaua de curent electric trifazat (380V) și are puterea de 15KW. Tensiunea la ieșirea din sursă este în impulsuri unipolare, având forma aproximativ sinusoidală. **Această formă, în comparație cu forma dreptunghiulară, asigură o creștere mai lentă a frontului impulsurilor de tensiune, fapt care favorizează desfășurarea procesului de oxidare în plasmă electrolitică.** Amplitudinea impulsurilor este cuprinsă între 0V și 700V, frecvența este de 150Hz și rata de umplere variază între 20% și 50%, în funcție de regimul folosit pentru realizarea proceselor de descărcare electrică în scânteie și în microarc. Valoarea efectivă a intensității maxime a curentului electric prin baia de electroliză este de 30A.

**Pentru comanda în fază a tiristoarelor se folosesc circuite integrate 555 în locul circuitului integrat  $\beta$ A145. Folosirea acestor circuite integrate permite asigurarea unei stabilități mult mai mari în funcționarea sursei de tensiune folosite pentru tratamente în plasmă electrolitică (în cazul apariției unor curenți parazitari). Frecvența impulsurilor de comandă a tiristoarelor produse de generatorul de impulsuri realizat cu circuitul integrat 555 este mult mai mare decât a oscilatorului din circuitul integrat  $\beta$ A145, iar forma acestora este dreptunghiulară. Aceste caracteristici asigură o funcționare promptă a tiristoarelor, în comparație cu comanda în fază a tiristoarelor realizată cu circuitul integrat  $\beta$ A145.**

#### **Modulul de comandă în fază a tiristoarelor**

În figura 3 este prezentată schema bloc, iar în figura 4 schema electrică a acestui modul.

Acesta se compune din trei etaje identice care comandă fiecare câte un tiristor pe fiecare fază R, S, T. Unghiul de comandă ( $\alpha$ ) al tiristoarelor se reglează cu ajutorul potențiometrului  $P_{c-da}$ .

Comanda în fază a tiristoarelor se realizează cu circuite integrate 555.

Prezentăm principiul de funcționare al schemei din figura 5 pentru una din faze.

- Între SR și 0V se aplică tensiunea alternativă de la secundarul transformatorului de sincronizare Tr1 (vezi figura 3), care este în fază cu tensiunea alternativă aplicată pe tiristorul corespunzător. Această tensiune se aplică pe baza tranzistorului T1 prin dioda D1 și rezistorul R2. Joncțiunea dintre dioda D1 și rezistorul R2 este legată la masă (0V) prin rezistorul R1.

- În starea inițială tranzistorul T1 este închis și tranzistorul T2 este deschis, iar condensatorul C2 nu se încarcă.

- La aplicarea tensiunii alternative de la transformatorul de sincronizare pe baza tranzistorului T1, acesta se deschide în momentul apariției pe baza lui a semialternanței pozitive și conduce în intervalul de timp corespunzător acestei semialternanțe ( $\Delta t = 10ms$ ).

- Prin creșterea tensiunii de comandă ( $U_{c-da}$ ) cu ajutorul potențiometrului  $P_{c-da}$  de la  $-32V$ , la un moment dat condensatorul  $C_2$  începe să se încarce. Când tensiunea pe condensator ajunge la valoarea  $\frac{2}{3}V_+ = 8V$ , circuitul integrat 555 (U1) comută ieșirea (3) în starea logică 0. Tranzistorul T3 iese din conducție și pune în funcțiune generatorul de impulsuri realizat cu circuitul integrat 555 (U2). Generatorul comandă în impulsuri tranzistorul T4, care prin intermediul transformatorului de impulsuri Ti1 comandă deschiderea tiristorului T1.

- În momentul în care pe baza tranzistorului T1 se aplică de la transformatorul de sincronizare semialternanța negativă, tranzistorul T1 iese din conducție și condensatorul  $C_2$  se descarcă prin tranzistorul T2. În momentul în care tensiunea pe condensatorul  $C_2$  ajunge la valoarea  $\frac{1}{3}V_+ = 4V$  ieșirea circuitului integrat 555 (U1) trece în starea logică 1 și tranzistorul T3 resetează generatorul de impulsuri (U2) și tiristorul T1 nu mai lucrează.

- În momentul apariției pe baza tranzistorului T1 a următoarei semialternanțe pozitive procesele descrise mai sus se repetă.

Dioda D3 montată între colectorul tranzistorului T1 și baza tranzistorului T2 permite comutarea promptă a tranzistorului T1, deoarece tensiunea de aproximativ 0,5V aplicată pe joncțiunea colector-emitor (capabilă să deschidă tranzistorul T2)



este compensată de tensiunea de aproximativ 0,5V de pe diodă. În acest caz, pe baza tranzistorului T2 se aplică tensiunea de 0V

### **Modulul pentru reglarea amplitudinilor tensiunilor celor trei faze**

Este format din trei circuite identice care conțin câte o diodă (100A/1200V) și un tiristor (100A/100V) (vezi figura 5): pentru faza R dioda D1 și tiristorul T1; pentru faza S dioda D2 și tiristorul T2; pentru faza T dioda D3 și tiristorul T3.

În semialternanțele pozitive, atunci când tiristoarele T1, T2 și T3 nu conduc, diodele D1, D2 și D3 nu permit trecerea semialternanțelor pozitive și la ieșiri nu există tensiune. În momentul în care unul dintre tiristoare conduce, va conduce dioda care are potențialul negativ cel mai mare.

În semialternanțele negative, tiristoarele T1, T2 și T3 nu conduc, iar diodele D1, D2 și D3 fiind conectate în primarul transformatorului ridicător de tensiune nu conduc deoarece pe anozii diodelor potențialul este egal cu 0V.

Transformatorul trifazat, realizat în conexiune stea-stea, este ridicător de tensiune și asigură la ieșire tensiunile 3x450V. Înfășurările primarului și secundarului sunt executate din sârmă de cupru  $\Phi=2,5\text{mm}$  și asigură o putere maximă în secundar de 15KW. Numărul de spire pentru cele trei înfășurări ale primarului este egal cu 330, iar pentru cele trei înfășurări ale secundarului este egal cu 390.

Puntea redresoare trifazată este de tip MDS la 100A și 1600V.

Modulul de schimbare a polarității impulsurilor unipolare aplicate pe probă are rolul de a inversa polaritatea impulsurilor care se aplică între pereții băii de electroliză și probă.

**Instalația frigorifică de răcire a cuvei de electroliză** (vezi figura 6) este formată din patru aparate componente principale: compresorul (C), condensatorul (K), ventilul de laminare (VL) și vaporizatorul. Compresorul folosit în instalație este de tip Cubigel MX21TB VE01, de putere 1,35KW. Ventilul de laminare este tubul capilar din cupru 1. Vaporizatorul este serpentina din cupru (2) aflată în apa din cuva de răcire 1. Freonul (R404A) aflat la temperatură redusă, sub cea a mediului ambiant, în timp ce își schimbă starea de agregare răcește apa aflată în cuva 1.

Valoarea temperaturii apei din cuva 1 se reglează cu ajutorul termostatului instalației frigorifice de răcire.

**Schema instalației de recirculare și răcire suplimentară a electrolitului** este prezentată în figura 7. Instalația este formată din cuva de electroliză (2), o serpentină confecționată din țevă de inox și o pompă care asigură recircularea electrolitului din

cuvă prin serpentină. Serpentina este plasată în interiorul cuvei de răcire (cuva exterioară 1 și asigură răcirea suplimentară a electrolitului la trecerea prin ea. Prin recircularea electrolitului se asigură agitărea și omogenizarea lui în cuva de electroliză. Temperatura electrolitului este măsurată cu regulatorul digital de temperatură TTM+J4, folosind un termocuplu model K (NiCr-Ni).

**Metoda pentru obținerea de straturi protectoare la coroziune pe oțel carbon folosește** descompunerea în plasmă electrolitică a soluțiilor apoase de electrolit care conțin aluminat de sodiu ( $\text{NaAlO}_2$ ) sau silicat de sodiu ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) pentru obținerea stratului poros, esențial pentru transformarea procesului de oxidare anodică în proces de descărcare electrică în scânteie.

**În continuare vom prezenta:**

**A) rezultate privind verificarea funcționării în gol și în condiții de sarcină a sursei reglabile;**

**B) exemple de utilizare a instalației pentru stabilirea experimentală prin teste succesive a compoziției electrolitului, a condițiilor de polarizare și a timpului de tratare care optimizează comportarea la coroziune a materialelor tratate.**

A) Impulsurile de tensiune au fost măsurate cu osciloscopul METRIX OX 6152-C. În tabelul din figura 8 sunt date valorile amplitudinilor impulsurilor și a ratelor de umplere corespunzătoare la diferite valori efective ale tensiunii la ieșire, în cazul funcționării sursei în gol. În figura 8 a și b sunt prezentate oscilogramele impulsurilor pentru valorile efective ale tensiunii de 50V și 350V. **Impulsurile sunt unipolare și au frecvența de 150Hz. Amplitudinea impulsurilor și rata de umplere depind de valoarea efectivă a tensiunii de ieșire măsurate cu voltmetrul.**

În cazul funcționării în sarcină, în soluție apoasă de electrolit care conține 7g/l  $\text{NaAlO}_2$  și 2g/l NaOH, valorile amplitudinilor impulsurilor și a ratelor de umplere corespunzătoare la diferite valori efective ale tensiunii la ieșire sunt prezentate în tabelul din figura 9. În figura 9 a și b sunt prezentate oscilogramele impulsurilor pentru valorile efective ale tensiunii de 50V și 350V Pe durata oxidării probei în plasma electrolitică la tensiunea de 350V, forma impulsurilor de tensiune practic nu s-a modificat.

B) Au fost supuse tratamentului eșantioane de oțel carbon S235 (OL37) echivalent oțelului St 3 studiat de Gnedenkov S. V. și colaboratorii [2] și oțelului carbon Q235 studiat de Wang și colaboratorii [4].

Straturile protectoare obținute prin oxidare în plasmă electrolică au fost caracterizate din punct de vedere al structurii și compoziției, prin metalografie, difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj SEM și EDS), spectroscopie de fotoelectroni excitați cu raze X (XPS). Analiza de faza prin difracție cu radiații X a fost efectuată cu difractometrul RIGAKU Ultima IV, folosind radiația  $\text{CuK}_\alpha$ .

Analiza SEM și EDS a suprafeței straturilor și în secțiunea transversală a acestora fost efectuată în cazul exemplului 1 cu echipamentul Hitachi 5000, în cazul exemplului 2 cu echipamentul FEI Quanta 3D FEG iar în cazul exemplului 3 cu echipamentul TESCAN VEGA II LMU. Analizele XPS au fost realizate cu spectrometrul de electroni PHI Quantera SXM, utilizându-se radiația monocromatizată  $\text{Al K}_\alpha$  (1486,6eV).

Comportarea la coroziune a fost evaluată prin teste în ceață salină, conform metodei de testare D17 1058 (-J. European standard) și/sau teste electrochimice realizate cu sistemul PAR 2273: intensitățile curenților de coroziune care caracterizează proprietățile anticorozive ale straturilor, au fost determinate din curbele de polarizare potențiodinamică (metoda pantelor Tafel) în soluție 0,5M NaCl.

#### **Exemplul 1.**

Compoziția electrolitului: soluție apoasă conținând 8,2g/l  $\text{NaAlO}_2$  și 2g/l NaOH;

Condiții de polarizare: tensiunea de operare a fost crescută lent la valoarea efectivă de 250V fiind păstrată la această valoare 10 minute după care tensiunea a fost scăzută brusc la zero, densitatea de curent nu a depășit  $1,25\text{A/cm}^2$ , temperatura băii electrolitice a fost păstrată sub  $40^\circ\text{C}$ ; s-a obținut un strat ceramic poros cu grosimea de 10  $\mu\text{m}$  compus din oxizi policristalini  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ .

În figura 10 sunt comparate diagramele de polarizare pentru proba netratată și proba tratată 10 minute.

Rezultatele obținute prin metoda pantelor Tafel sunt:

- pentru proba netratată potențialul de coroziune  $E(I=0) = -524\text{mV}$  și densitatea de curent de coroziune  $i_{\text{corr}} = 113,35 \mu\text{A/cm}^2$ ;
- pentru proba tratată 10 minute potențialul de coroziune  $E(I=0) = -510\text{mV}$  și densitatea de curent de coroziune  $i_{\text{corr}} = 1,15 \mu\text{A/cm}^2$ .

### Exemplul 2.

Compoziția electrolitului: soluție apoasă conținând 7g/l  $\text{NaAlO}_2$  și 2g/l  $\text{NaOH}$ ;

Condiții de polarizare: tensiunea de operare a fost crescută lent la valoarea efectivă de 350V fiind păstrată la această valoare toată durata procesului după care tensiunea a fost scăzută brusc la zero, densitatea de curent nu a depășit  $1,25\text{A}/\text{cm}^2$ , temperatura băii electrolitice a fost păstrată sub  $40^\circ\text{C}$ ; aplicând tratamentul de oxidare în plasmă electrolitică pentru diferite durate ale procesului de oxidare în micro-arc: 1min, 3min, 5min, 8min, 10min, s-au obținut straturi ceramice poroase cu grosimi de la  $3\mu\text{m}$  la  $11\mu\text{m}$  compuse din oxizi policristalini  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ; cu creșterea duratei procesului crește grosimea stratului de oxid și crește concentrația fazei policristaline  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  care asigură creșterea rezistenței la coroziune, fapt confirmat de testele în ceață salină.

Rezultatele testului de ceata salina: aparitia oxidarii rosie >5% dupa 216h (5min), 264h (8min), 216h (10min)

Rezultatele sunt prezentate în [5].

Rezultatele obținute prin metoda pantelor Tafel pentru proba tratată 10 minute sunt: potențialul de coroziune  $E(i=0)=-508\text{ mV}$  și densitatea de curent de coroziune  $i_{\text{corr}} = 1,22\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

### Exemplul 3.

Compoziția electrolitului:

- electrolitul E1: soluție apoasă bazică de electrolit care conține 25g/l  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  și 15g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pH=11,2);
- electrolitul E2: soluție apoasă bazică de electrolit care conține 18g/l  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  și 11g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pH=10,5).

În E1 tensiunea efectivă a fost crescută de la 50V, în pași de 10V, fiecare pas durând 2 min până la 90V care a corespuns apariției descărcării în scânteie, apoi tensiunea efectivă a fost brusc crescută la 140V și menținută constantă la această valoare toată durata procesului de oxidare în microarc;

În E2 tensiunea efectivă a fost crescută de la 50V, în pași de 10V, fiecare pas durând 2 min până la 170V care a corespuns apariției descărcării în scânteie, apoi tensiunea efectivă a fost brusc crescută la 200V și menținută constantă la această valoare toată durata procesului de oxidare în microarc; s-au făcut tratamente cu durata de 5, 10 și 15min atât în E1 cât și în E2. Densitatea de curent a scăzut în timp de la  $0.5\text{A}/\text{cm}^2$  la  $0.2\text{A}/\text{cm}^2$  în cazul E1 și de la  $0.2\text{A}/\text{cm}^2$  la

0.1A/cm<sup>2</sup> în cazul E2. Se obține un strat poros neuniform care conține SiO<sub>2</sub> amorf și oxizi de Fe policristalini Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Porozitatea și grosimea straturilor crește cu durata procesului de oxidare în micro-arc, creșterea fiind mai mare în electrolitul E2. Proprietățile protective ale stratului sunt limitate de porozitatea lor. Cele mai bune proprietăți au fost obținute prin oxidarea în E1 timp de 5 min când densitatea curentului de coroziune este de 7 ori mai mică decât în cazul oțelului netratat. Rezultatele sunt prezentate în [6].

### **Concluzie**

Rezultatele obținute arată că oxidarea în plasmă electrolică în electrolitul conținând 7+8,2 g/l NaAlO<sub>2</sub> și 2g/l NaOH la tensiuni în domeniul 250+350V, durata procesului fiind în domeniul 3+10 minute conduce la formarea de straturi ceramice poroase cu grosimi de la 3μm la 11μm compuse din oxizi policristalini Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-γ și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α; cu creșterea duratei procesului crește grosimea stratului de oxid și crește concentrația fazei policristaline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α care asigură creșterea rezistenței la coroziune ajungându-se la viteze de coroziune cu 2 ordine de mărime mai mici în cazul probelor tratate față de cele netratate. Acest rezultat e superior rezultatelor citate în literatură [2-4].

### **Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:**

- Utilizarea și întreținerea instalației este simplă și nu necesită personal cu calificare înaltă;
- Obținerea unor straturi care conferă rezistență foarte bună la coroziune fără a afecta proprietățile mecanice ale substratului;
- Pret de cost scăzut datorita folosirii unor suprafețe de producție mici și micșorarea duratei procesului tehnologic, deoarece acesta nu necesită o pregătire minuțioasă a suprafeței pieselor (obligatorie pentru alte metode de depunere a straturilor);
- Metoda este ecologică, deoarece se folosesc electroliți alcalini și nu sunt implicate emisii de noxe, respectându-se condițiile de protecție a mediului cu privire la tehnologiile de modificare a suprafețelor.

**FIȘA BIBLIOGRAFICĂ**

1. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 73–93
2. Patent RU 2 392 360 / 2009 (2010)
3. S. A. Karpushenkov, G. L. Shchukin, A. L. Belanovich, V. P. Savenko, A. I. Kulak, „Plasma electrolytic ceramic-like aluminum oxide coatings on iron”, *J Appl Electrochem* (2010) 40:365–374
4. Y. Wang, Z. Jiang, Z. Yao, "Preparation and properties of ceramic coating on Q235 carbon steel by plasma electrolytic oxidation", *Current Applied Physics* 9 (2009) 1067–107
5. V. Malinovschi, A. Marin, S. Moga, D. Negrea, "Preparation and characterization of anticorrosive layers deposited by micro-arc oxidation of low carbon steel", *Surface & Coatings Technology* 253 (2014)194–198
6. V. Malinovschi, A. Marin, M. Mihalache, I. Iosub, "Preparation and characterization of coatings on carbon steel obtained by PEO in silicate/carbonate electrolyte", *Surface and Coatings Technology* 296 (2016)96-103

## REVENDICĂRI

1. **Instalația pentru tratamente în plasmă electrolică** caracterizată prin aceea că sursa de tensiune este o sursă trifazată cu transformator ridicător de tensiune, în configurație stea cu următoarele particularități:

- este alimentată la rețeaua de curent electric trifazat (380V) și are puterea de 15KW;

- tensiunea la ieșirea din sursă este în impulsuri unipolare, având forma aproximativ sinusoidală. Această formă, în comparație cu forma dreptunghiulară, asigură o creștere mai lentă a frontului impulsurilor de tensiune, fapt care favorizează desfășurarea procesului de oxidare în plasmă electrolică;

- amplitudinea impulsurilor este cuprinsă între 0V și 700V, frecvența este de 150Hz și rata de umplere variază între 20% și 50%, în funcție de regimul folosit pentru realizarea proceselor de descărcare electrică în scânteie și în microarc. Valoarea efectivă a intensității maxime a curentului electric prin baia de electrolică este de 30A. Pentru comanda în fază a tiristoarelor se folosesc circuite integrate 555 în locul circuitului integrat  $\beta$ A145. Folosirea acestor circuite integrate permite asigurarea unei stabilități mult mai mari în funcționarea sursei de tensiune folosite pentru tratamente în plasmă electrolică (în cazul apariției unor curenți parazitari). Frecvența impulsurilor de comandă a tiristoarelor produse de generatorul de impulsuri realizat cu circuitul integrat 555 este mult mai mare decât a oscilatorului din circuitul integrat  $\beta$ A145, iar forma acestora este dreptunghiulară. Aceste caracteristici asigură o funcționare promptă a tiristoarelor, în comparație cu comanda în fază a tiristoarelor realizată cu circuitul integrat  $\beta$ A145. Figura 3 și figura 4 prezintă schema bloc și respectiv schema electrică a modulului de comandă în fază a tiristoarelor.

2. **Metoda pentru obținerea de straturi protectoare la coroziune pe oțel carbon** caracterizată prin oxidarea în plasmă electrolică în electrolitul conținând 7+8,2 g/l  $\text{NaAlO}_2$  și 2g/l  $\text{NaOH}$  la tensiuni în domeniul 250+350V, durata procesului fiind în domeniul 3+10 minute; se formează straturi ceramice poroase cu grosimi de la 3 $\mu\text{m}$  la 11 $\mu\text{m}$  compuse din oxizi policristalini  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ; cu creșterea duratei procesului crește grosimea stratului de oxid și crește concentrația fazei policristaline  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  care asigură creșterea rezistenței la coroziune ajungându-se la viteze de coroziune cu 2 ordine de mărime mai mici în cazul probelor tratate față de cele netratate.

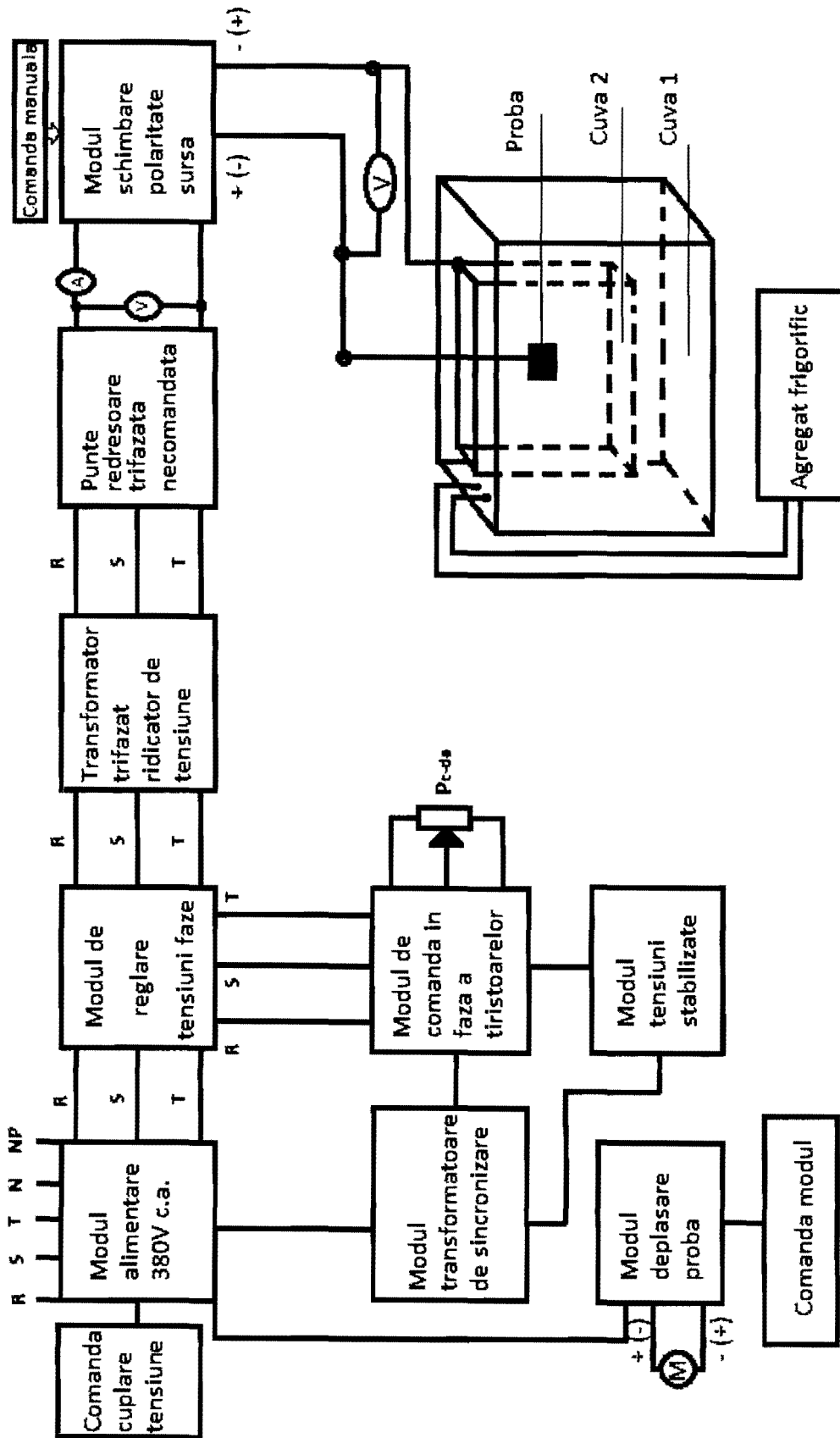
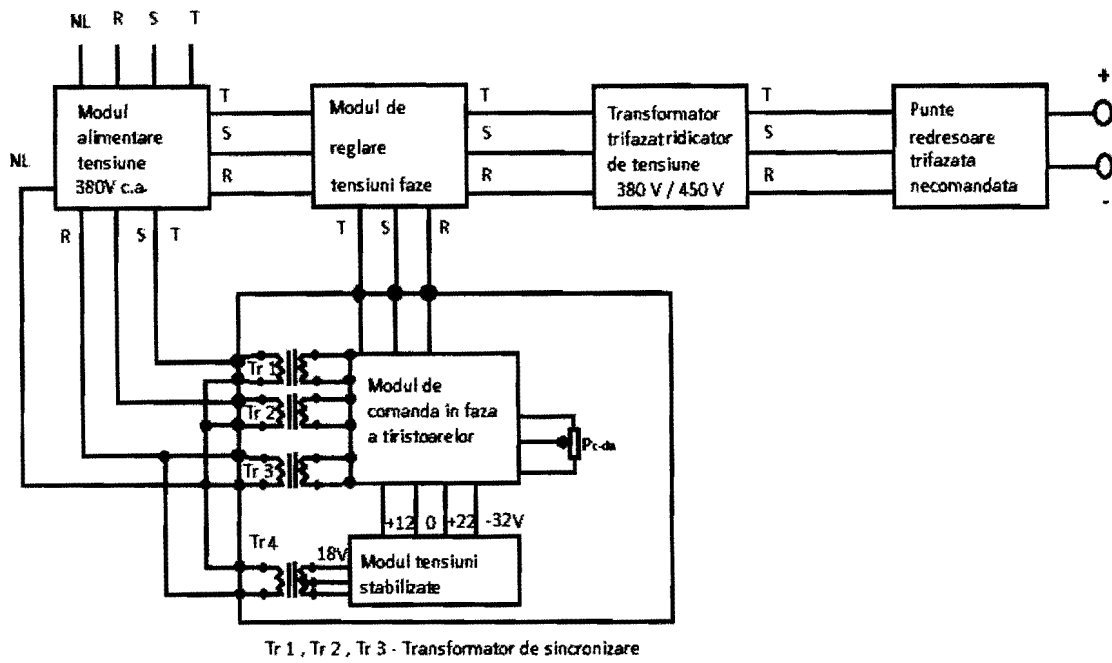


Figura 1.





Tr 1 , Tr 2 , Tr 3 - Transformator de sincronizare

**Figura 2**

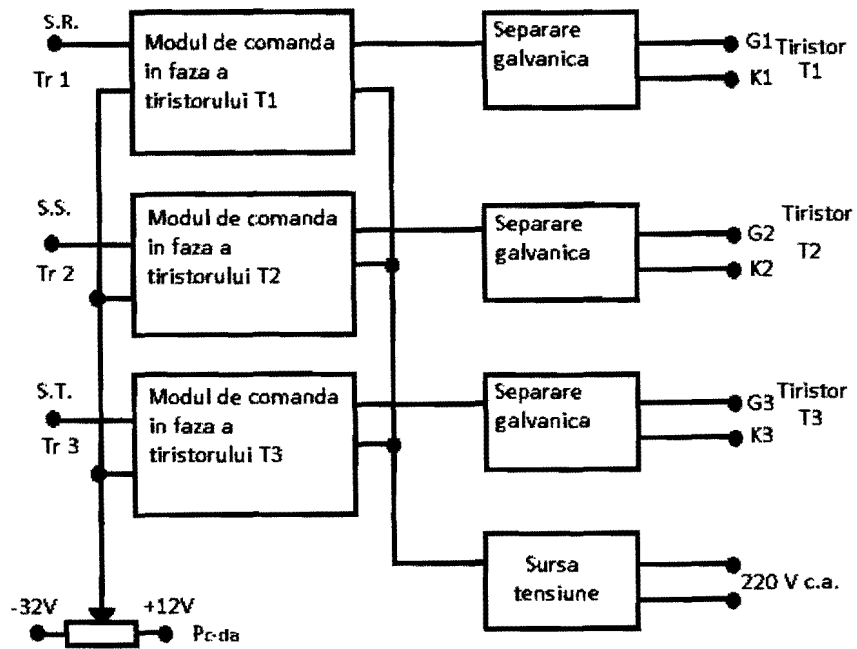


Figura 3.

*C*

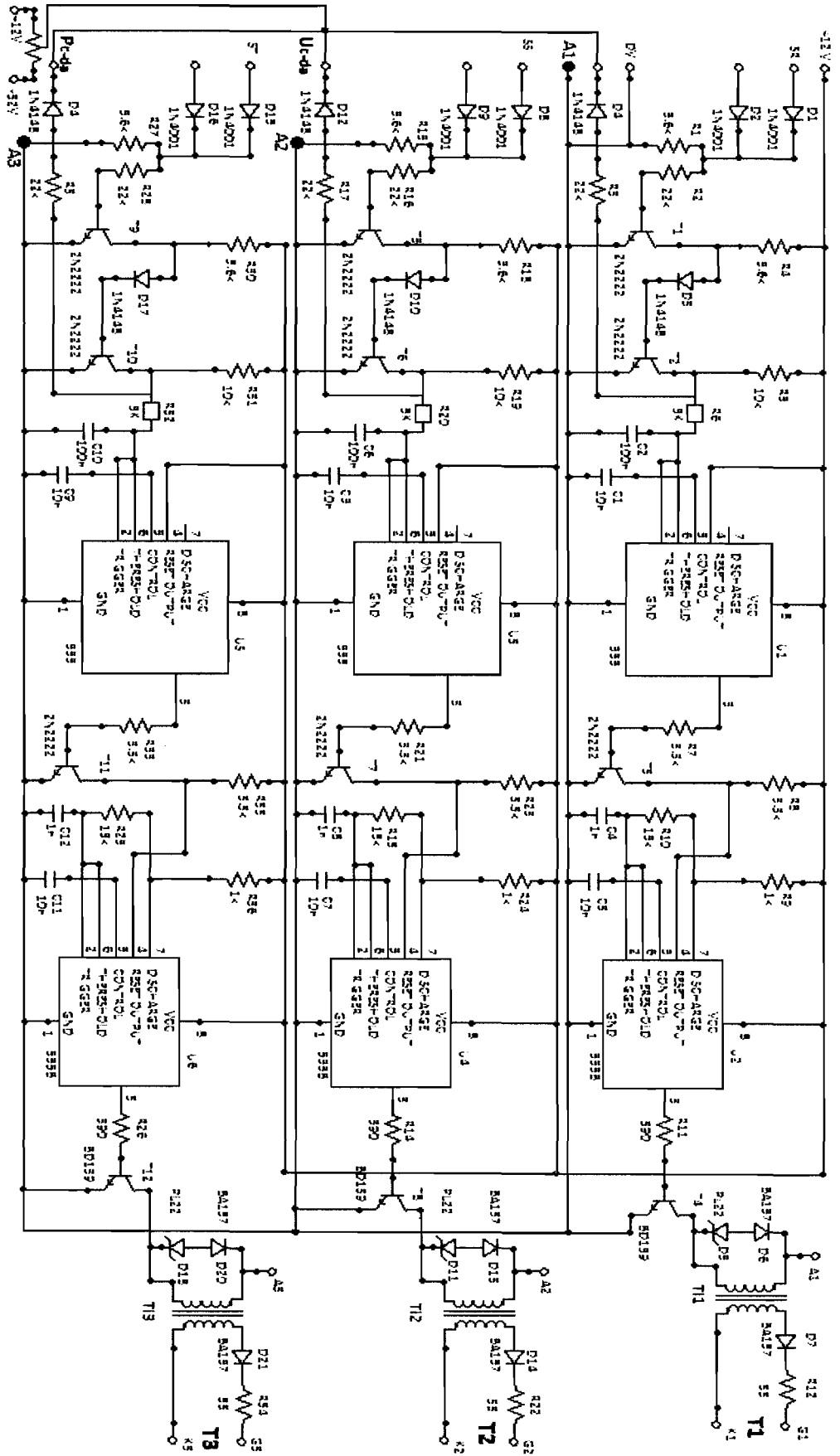


Figura 4.

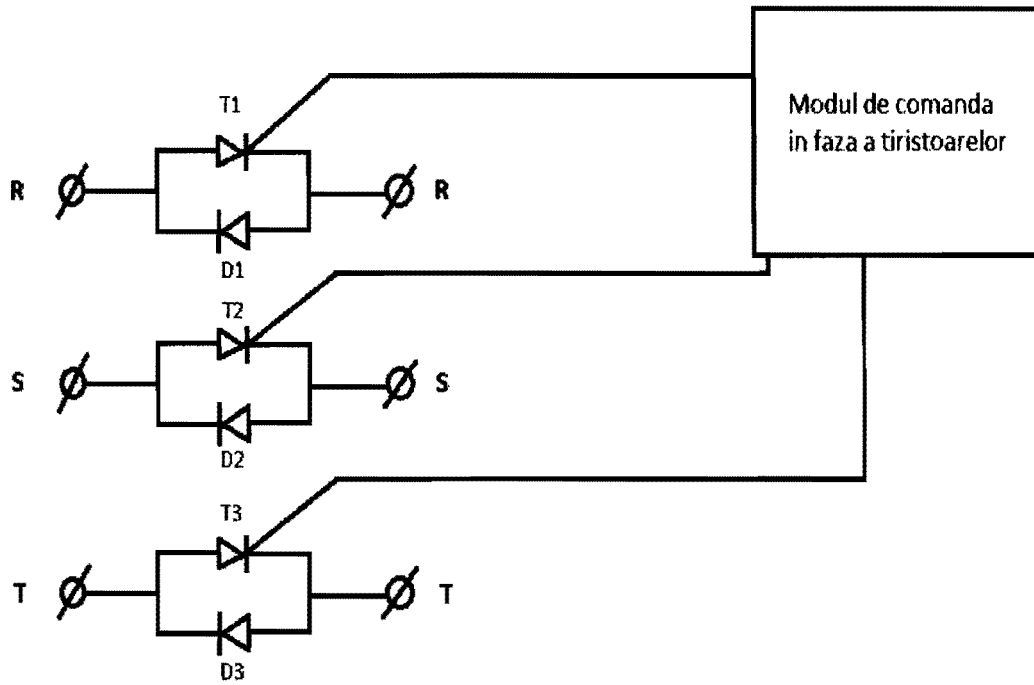


Figura 5.

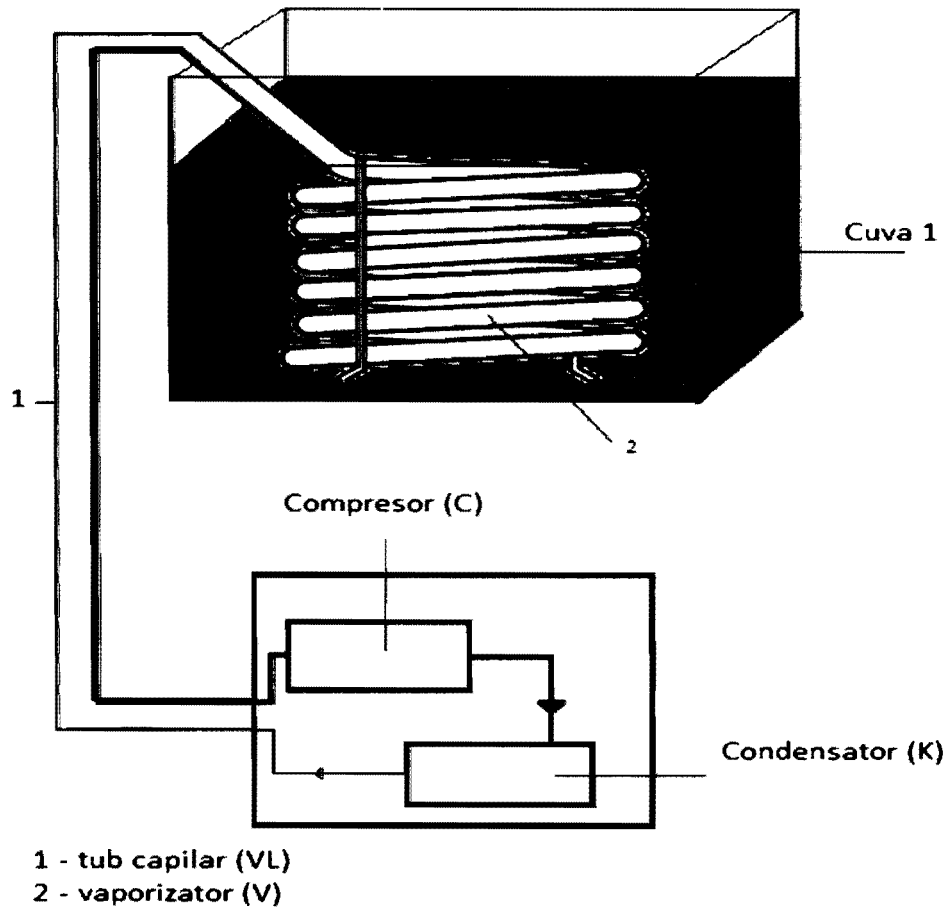


Figura 6.

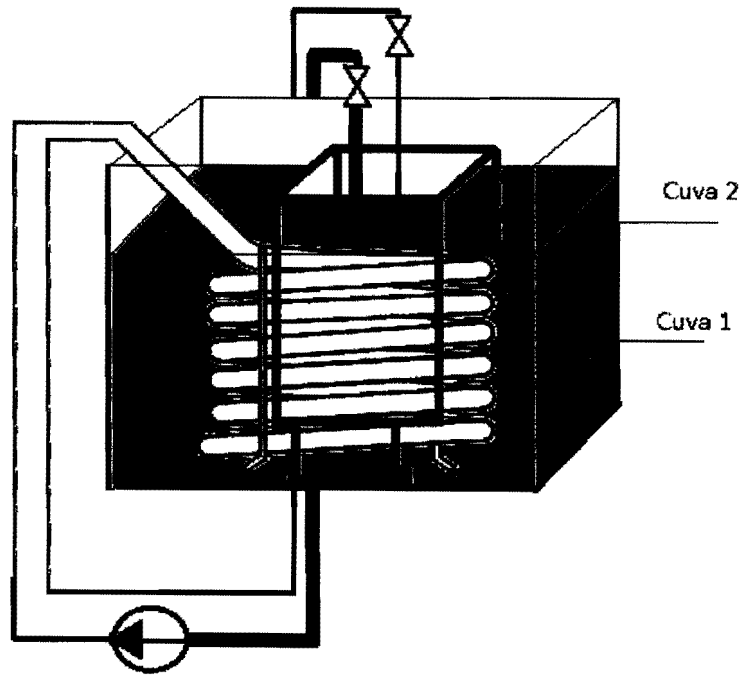
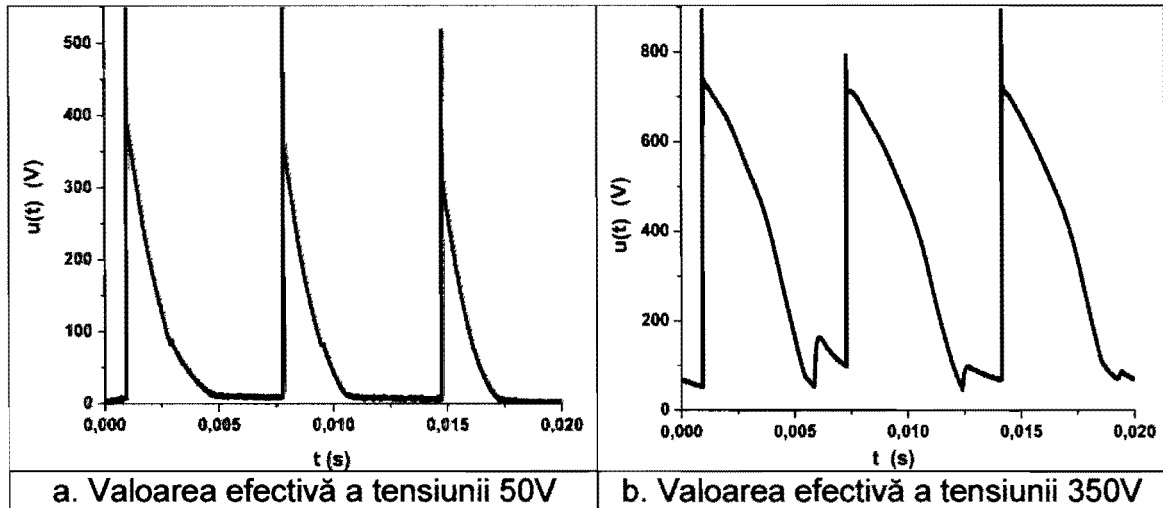


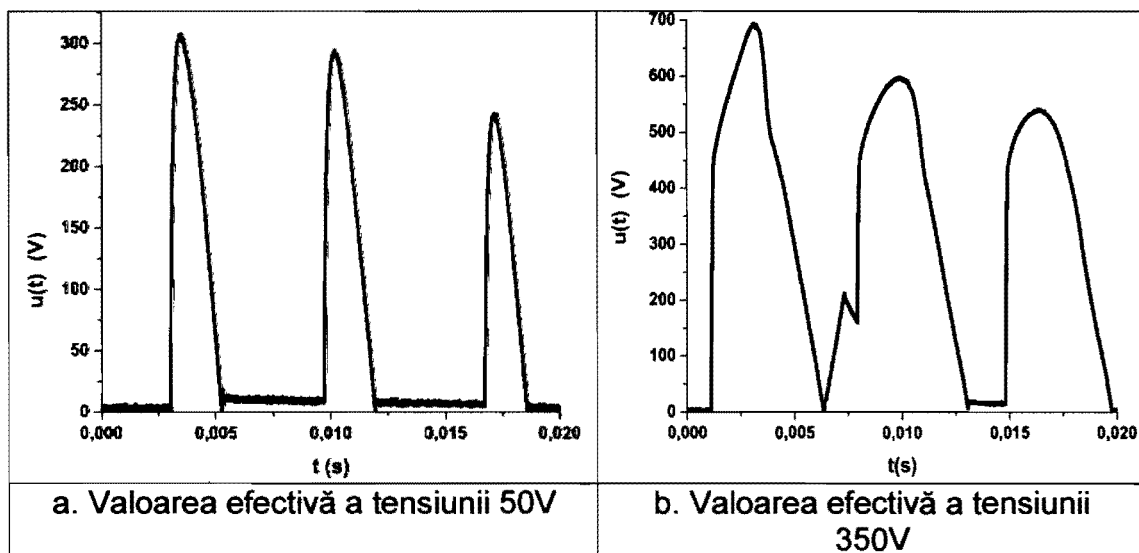
Figura 7.



Valoarea efectivă a tensiunii (V)	Valoarea amplitudinii impulsului (V)	Rata de umplere (%)
50	350	14,3
100	450	16,4
150	525	22,9
200	575	31,6
250	650	40,0
300	675	40,5
350	710	50,0
400	730	58,3
450	740	57,1
500	740	63,9

c. Valorile amplitudinilor impulsurilor și a ratelor de umplere corespunzătoare la diferite valori efective ale tensiunii la ieșire la funcționarea în gol

Figura 8



<i>Valoarea efectivă a tensiunii (V)</i>	<i>Valoarea amplitudinii impulsului (V)</i>	<i>Rata de umplere (%)</i>
50	270	22,2
100	350	25,0
150	400	32,4
200	475	39,5
250	510	46,7
300	550	55,6
350, 0minute	600	54,8
350, 3minute	610	57,1
350, 5minute	610	55,6

c. Valorile amplitudinilor impulsurilor și a ratelor de umplere corespunzătoare la diferite valori efective ale tensiunii la ieșire la funcționarea în sarcină

**Figura 9**



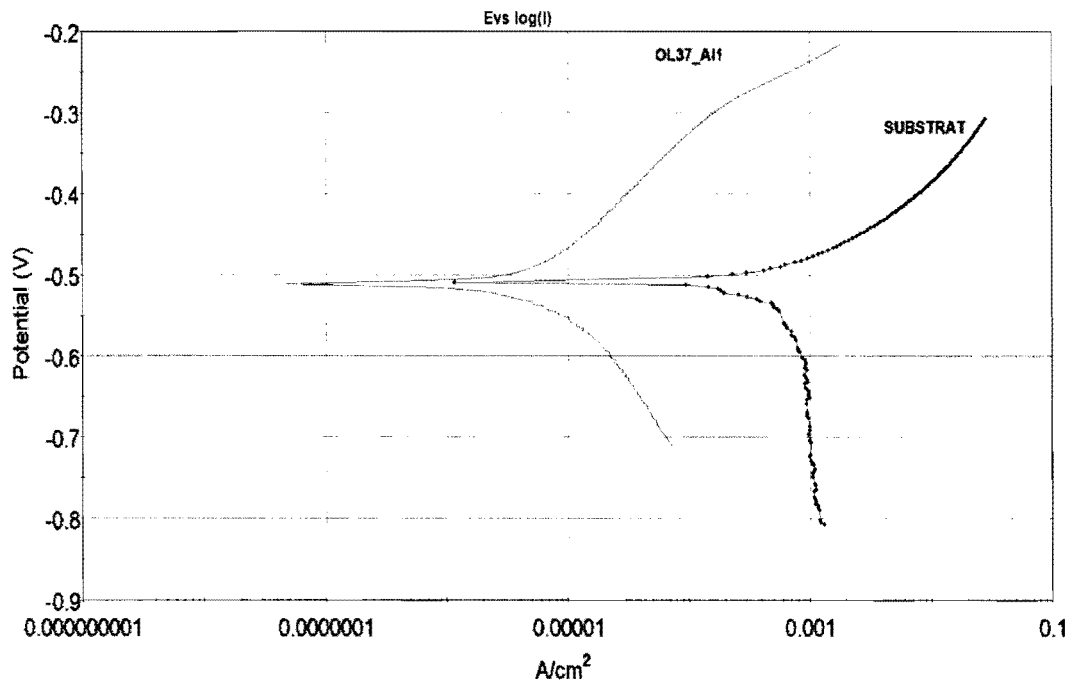


Figura 10