

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

Rezumatul tezei de doctor în științe inginerești

CHIȘINĂU, 2022

Teza a fost elaborată la Universitatea Tehnică a Moldovei

Conducători științifici:

TOPALĂ Pavel, dr. hab., prof. univ., Universitatea de Stat „Alec Russo”, Bălți;

STOICEV Petru, dr. hab., prof. univ.emer., Universitatea Tehnică a Moldovei.

Referenți oficiali:

IONESCU Nicolae, Dr. Ing., Prof. Univ., „Politehnica” București, România;

COTEATA Margareta, Dr. Ing., Prof. Univ., US „Gheorghe Asachi” Iași, România.

Componenta Consiliului Științific Specializat (conform Hotărârii CNAA nr.2 din 22.12.2021):

MARIAN Grigore, Dr. Hab., Prof. Univ., UASM **PREȘEDINTE CȘS;**

TRIFAN Nicolae, Dr. Conf. Univ., UTM **SECRETAR CȘS;**

BOSTAN Ion, Acad. Dr. Hab., Prof. Univ. Emerit, UTM Membru **CȘS;**

SLĂTINEANU Laurențiu, Dr. Ing., Prof. Univ.,

US „Gheorghe Asachi” Iași, România Membru **CȘS;**

POȘTARU Gheorghe, Dr. Conf. Univ., UTM Membru **CȘS.**

Susținerea va avea loc la **27 Mai 2022, ora 14**, în ședința Consiliului Științific Specializat **242.05-21-60**, din cadrul Universității Tehnice a Moldovei, Blocul de Studii nr. 6, auditorium **6 – 210**, str. Studenților nr. 9, Chișinău, MD 2045, Republica Moldova.

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la biblioteca Universității Tehnice a Moldovei, precum și pe site-ul CNNA www.cnaa.md.

Rezumatul a fost expediat la _____ 2022.

Secretar științific al Consiliului Științific Specializat, dr. în tehnica _____ **TRIFAN Nicolae**

Conducători științifici:

Prof. univ., dr. hab. în tehnică _____ **TOPALĂ Pavel**

Prof. univ., emer. dr. hab. în tehnică _____ **STOICEV Petru**

Autorul: _____ **MARIN Laurențiu**

Cuprins

Reperle conceptuale ale cercetării.....	4
1. Studiul bibliografic privind starea problemei cercetate.....	7
2. Materiale și metodică realizării cercetărilor experimentale.....	8
3. Programa și metodologia cercetărilor experimentale.....	11
4. Cercetarea experimentală – proprietățile funcționale ale peliculelor de grafit.....	16
Concluzii generale și recomandări.....	24
Bibliografie.....	26
Lista publicațiilor autorului la tema tezei.....	28
Adnotare (română).....	30
Adnotare (rusă).....	31
Adnotare (engleză).....	32

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

La etapa actuală, **în scopul măririi durabilității pieselor și rezistenței la uzură a suprafețelor lor se aplică diferite tratamente termice, termochimice și depuneri de straturi rezistente atât prin metode tradiționale cât și prin cele ne convenționale** 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 5-10 μm. Astfel, în urma tratamentelor de suprafață se obțin: **oxizi, azoturi, sau săruri ale metalului căruia i se aplică tratamentul de suprafață.**

În lucrare este utilizată **metoda descărcărilor electrice în impuls (DEI), în regim de subexcitare, cu utilizarea "electrozilor-scule" din grafit pirolitic.**

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. Tema de cercetare este racordată la Programul Național de Cercetare – Dezvoltare, prioritatea: **COMPETITIVITATE ECONOMICĂ ȘI TEHNOLOGII INOVATIVE**, 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 teză, 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.

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, coroziiune, etc. Rezultatele cercetărilor experimentale au fost supuse modelării matematice cu ajutorul programelor Microsoft Excel, MathLab.

Noutatea și originalitatea științifică a lucrării: *O constituie faptul că s-a elaborat o metodă de aplicare a unor pelicule carbonice pe o suprafață metalică printr-un procedeu inovativ și anume - descărcări electrice în impuls. Pelicula carbonică 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: Omiterea efectului de priză și aderență a suprafețelor metalice cu alte suprafețe metalice sau nemetalice.

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. *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.**

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 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 implementare. 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 fost prezentate la conferințe naționale și internaționale, colocvii științifice și simpozioane: CONFERINȚA ȘTIINȚIFICĂ INTERNAȚIONALĂ A DOCTORANZILOR” – Tendințe Contemporane ale Dezvoltării Științei; Viziuni ale Tinerilor Cercetători, Advanced Manufacturing Technologies 2013; 7th International 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. Publicatiile au obtinut 4 distinctii la forurile stiintifice.

Publicațiile la tema tezei.

In cadrul lucrarilor tezei s-au elaborate urmatoarele publicatii **1 capitol de monografie, doua articole cu factor de impact 0.87 și 2.601, 4 articole de categoria B, un articol de categoria A , 15 teze la conferințe științifice, 2 cereri de brevet de invenție. Articol de unic autor - 2, cereri de brevet de unic autor- 2**

Volumul și structura tezei: Lucrarea este compusă din: Introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 168 titluri, 1 anexe, *113 pagini text de baza* (până la bibliografie) *163 figuri* (72 în teză și 91 în anexă) și *24 tabele* (8 în teză și 16 în anexă. Rezultatele obținute sunt prezentate 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.

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

Tratamentul de suprafață, aplicat unor materiale are drept scop principal îmbunătățirea calității acestuia. Ca metode de tratament de suprafață, literatura menționează o gamă largă de proceduri pe care le vom prezenta în continuare fără a fi însă exhaustivă.

Au fost identificate metodele de depunerea din starea de vapori (PVD) în strat subțire prin metode fizice (vaporizare, arc catodic, Depunerea fizică din stare de vapori cu fascicul de electroni sau EBPVD, Depunerea prin fascicol de laser pulsat (PLD), Depuneri în strat subțire prin metode chimice a stratului subțire din faza de vapori prin procedee chimice (CVD), au fost de asemenea analizate rezultatele cercetărilor privind **Depuneri în strat subțire de pelicule de carbon (Pelicule de carbon polimeric depuse cu ajutorul plamei, Pelicule de carbon cristalin).**

Peliculele de grafit sunt utilizate în special *pentru aplicații în cuplurile tribologice* – reducerea frecării între suprafețele pieselor aflate în contact de fricțiune. Ca strat de acoperire reprezintă un sistem dur de protecție împotriva uzurii realizând o funcție suplimentară de *”lubrifiere*

uscată”. Un alt domeniu de aplicare a lor este în electronică, unde sunt utilizate pentru realizarea *de trasee conductive pe plăcile de circuite precum și ca pelicule rezistive*.

Alt domeniu de utilizare a lor 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.

2. MATERIALE ȘI METODICA REALIZĂRII CERCETĂRIILOR EXPERIMENTALE

Teza de doctorat are ca scop *cercetarea experimentală* a modificării aderențelor superficiale între *suprafețele metalice și nemetalice* prin intermediul *peliculelor carbonice* depuse prin procedeul (DEI). În lucrările de cercetare ale prezentei teze de doctorat a fost utilizată metoda descărcărilor electrice în impuls (DEI) [24-26], în regim de subexcitare, cu utilizarea „*electrozilor-scule*”, din grafit pirolitic [6,7]. 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 microdunității de circa 5 ori față de metalul de bază [3]. La utilizarea regimului catod de prelucrare se poate obține mărirea microdunității stratului superficial de circa 10 ori față de cel de bază [3]. În cazul folosirii „*electrodului-sculă*” combinat [2] microdunitatea 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 [5].

Instalația experimentală de generare și aplicare a descărcărilor electrice în impuls. Cercetările experimentale de depunere a peliculei carbonice pe plăci metalice, utilizând catod de grafit pirolitic prin procedeul DEI s-au efectuat utilizând instalația din dotarea Laboratorului de Aparatură Specială și Tehnologii Neconvenționale al Universității de Stat „Alec Russo” din Bălți și Universității Tehnice a Moldovei, Republica Moldova.

Generatorul de impulsuri pentru aplicarea DEI este alcătuit din: 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 concluzia că, pentru aplicarea peliculelor de grafit pe suprafețele pieselor conductoare, pot fi utilizate cu succes generatoare de tipul RC cu amorsarea paralelă [29].

Electrozii - sunt baghete de grafit cu diametrul \varnothing 3-6 mm și lungime de cca $l=50$ mm [4].

Dispozitivul de prindere a epruvetelor este un dispozitiv de tip menghină care are posibilitatea deplasării pe orizontală „stânga –dreapta” astfel încât să se poată efectua descărcări electrice în zone diferite ale suprafeței active a epruvetei [4].

Dispozitivul de prindere a electrodului de grafit este un dispozitiv tip mandrină cu trei bacuri cu strângere prin rotație care are posibilitatea reglării pe verticală – astfel încât electrodul de grafit să se poată apropia și depărta de suprafața metalică a epruvetei [4].

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** pe care se aplică pelicula de grafit.

Astfel au fost stabiliți următorii parametri tehnologici măsurabili și reglabili: tensiunea de încărcare a bateriei de condensatoare (reglabilă în intervalul **0-500 V**); capacitatea condensatoarelor de descărcare (reglabilă în intervalul **0...600 μF**); interstițiu electrod de depunere – suprafața țintă (reglabilă în intervalul **0-10 mm**); numărul de descărcări efectuate într-un punct al suprafeței țintă reglabil (**0-n**).

Stabilirea numărului de descărcări electrice într- un punct necesar aplicării peliculei de grafit. S-au efectuat un număr de probe începând cu **2** descărcări și terminând cu **16** descărcări, păstrându-se constantă tensiunea **250 V**, capacitatea condensatoarelor de descărcare **600 μF**.

Stabilirea capacității condensatorului de descărcări electrice necesare aplicării unei pelicule de grafit. s-a efectuat prin metoda încercărilor succesive. Astfel păstrând constant numărul optim de descărcări stabilit anterior 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 pentru interstiții de **1 mm și 1,5 mm**.

Stabilirea mărimii optime a interstițiului. S-au efectuat o serie de încercări la distanțe de **1 mm și 1,5 mm** folosind tensiuni de descărcare de **200 respectiv 250 V** și capacitate de **400-600 μF**;

Stabilirea tensiunii de încărcare a bateriei de condensatoare la aplicarea peliculelor de grafit pe suprafețele metalice țintă prin descărcări electrice în impuls. S-au efectuat o serie de încercări la un interstițiu de **1,5 mm** folosind tensiuni de descărcare de **200 și respectiv 250 V** și capacitate de **400-600 μF**.

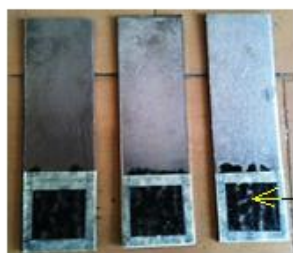
În urma acestui număr ridicat de probe efectuate s-a ajuns la concluzia că parametrii optimi sunt următorii: numărul de descărcări efectuate într-un singur punct – **10**; valoarea interstițiului – **1,5 mm**; capacitatea condensatorului de descărcare – **600 μF**; tensiunea de încărcare – **250 V**.

Proba reprezentativă pentru toată lucrarea va fi codificată **10/1.5/600/250**.

Adezivul poliuretanic experimental pentru demonstrarea proprietăților de antiaderență a peliculei de grafit. Adezivul este de concepție proprie a doctorandului și reprezintă un *nano-compozit poliuretanic* obținut printr-o reacție de poliadiție dintre următorii reactanți: un polioliol sau un amestec de poliolioli, un *catalizator de reacție* pentru reacția de poliadiție, și un *reticulant poliizocianat* (purtător de grupe $-N=C=O$).

Verificarea capacității funcționale a peliculelor de grafit depuse prin procedeul descărcărilor electrice în impuls de diminuator al aderenței Pentru identificarea modificărilor apărute în proprietățile de aderență ca urmare a aplicării peliculelor carbonice, s-a efectuat prin măsurarea comparativă a forțelor de desprindere a **unor ansambluri realizate cu ajutorul adezivului 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 în fig. 2,1 și un set de 3 epruvete fără tratament prezentate în fig. 2,2 se adhezivează, epruvetele tratate la capătul cu pelicula de grafit.



zona unde se depune adeziv de suprapunere



zona unde se depune adeziv de suprapunere

Fig. 2.1 epruvete cu tratament de suprafață

Fig. 2.2 epruvete fără tratament de suprafață

După adhezivare epruvetele se suprapun pe o suprafață de **25x25 mm**, iar după reticularea (întărirea) adezivului se supun tracțiunii. 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**.

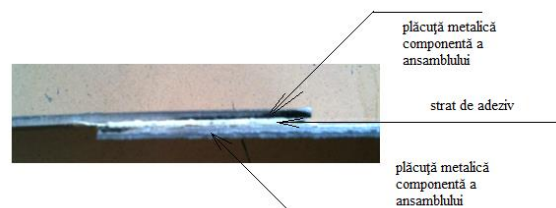


Fig. 2.3 Ansamblu lipit vedere laterală

Încercarea la forfecare a ansamblurilor realizate cu adezivul poliuretanic nanocompozit.

Epruvetele confecționate prin lipire cu adeziv poliuretanic au supuse încercărilor de tracțiune prin forfecare conform STAS 4587-90 pe un dinamometru tip HECKERT FPZ 100 (Germania).

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. Analiza termo-gravimetrică a peliculelor de grafit s-a efectuat cu ajutorul aparatului **Du Pont Instruments 951**, care asigură determinarea și măsurarea: intervalului de temperatură în limitele **20-800 °C**; Viteza de modificare a temperaturii **10 °C/min**; mediul de analiză **N₂**; presiunea de lucru – 760 mm Hg. În rezultatul măsurărilor se trasează termograma. Printr-o procedură similară s-au analizat peliculele carbonice depuse pe mai multe eșantioane obținute în parametrii tehnologici stabiliți în urma determinărilor.

Metodica stabilirii proprietăților anticorozive a peliculelor de grafit. Pentru determinarea expresă a coroziunii peliculelor de grafit a fost aleasă metoda electrochimică de cercetare [29].

Intr-o celula electrochimică s-au studiat un set de probe utilizand o soluție de NaCl 5 %. Un alt set de probe au fost amplasate într-o soluție de 30 % HNO₃. Viteza de coroziune a fost determinată după relația [29]:

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

în care: Δm – diferența de masă metalică a probei pînă și după coroziune; τ - timpul; A - suprafața supusă coroziunii.

3. PROGRAMA ȘI METODOLOGIA CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE

Analiza dependenței dintre forma electrozilor de grafit și uzura acestora. Au fost supuși cercetărilor „**electrozii-sculă**” forma activă **bară cilindrică** cu diametre de **1-6 mm**, cu suprafața activă ascuțită pînă la **semisferă** și „**electrozii-sculă**” cu partea activă ascuțită sub **formă de con**. 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 Wander 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*.

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**. În afară de aceasta, s-a observat că în acest caz uzura „**electrozilor-sculă**” este puțin mai accentuată în cazul

când corpul de lucru a acestora este ascuțit sub formă de semisferă fără a fi o diferență semnificativă.

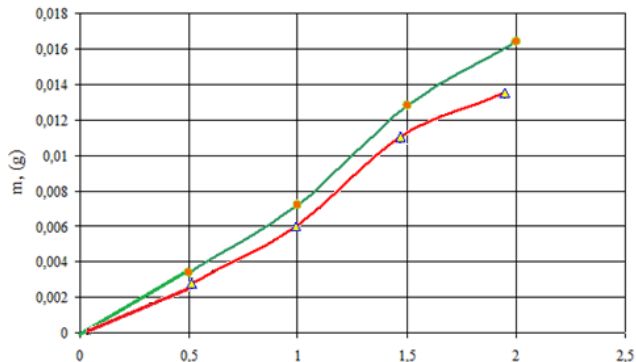


Fig. 3.1. Dependenta uzurii electrodului-sculă confecționat din grafit în funcție de energia acumulată pe bateria de condensatoare: comparativ „electrod sculă”- în formă de con și „electrod sculă”- în formă de semisferă

J

Analiza peliculei de grafit efectuată prin spectroscopie în raze X. Pentru analiza XPS a suprafeței în cazul eșantioanelor supuse analizei în lucrarea de față, măsurătorile au fost efectuate folosind un echipament PHI 500 Versa Probe (fabricat de PHI-ULVAC Inc. USA) care folosește un analizor hemisferic de energie cinetică a fotoelectronilor (rezoluție 0.50 eV).

Analiza chimică și spectrală a peliculei de grafit depusă prin DEI 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 ceea ce **permite a concluda că este posibilă formarea fazelor de carburi și a celor de grafit în mod separat.** De asemenea s-a putut constata că, marea majoritate a carbonului transferat pe suprafața piesei se atestă la **adâncimi de ordinul micrometrilor.** În favoarea celor menționate sunt rezultatele obținute la încercarea plonjoarelor în condiții reale de exploatare, prin care 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.

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

Din imaginile prezentate în fig 3.3 se observă că pelicula de grafit este depusă 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 mai ridicate (250 V față de 200 V) – ale peliculei de grafit depusă pe suprafață metalică. În același timp se mai observa o serie de formațiuni sferice interesante, mai dese în cazul eșantionului 10/1,5/600/250.

Consultând literatura de specialitate s-au identificat imagini cu formațiuni spațiale alcătuite din atomi de carbon tip fullerene [14, 15]. Acestea sunt prezentate în fig. 3.2 și sunt asemănătoare ca formă, iar dimensiunile sunt comparative cu ale formațiunilor globulare identificate din imaginile peliculelor ceea ce *permit a deduce că aceste formațiuni globulare* apărute pe suprafață metalică **sunt de tip fullerene**.

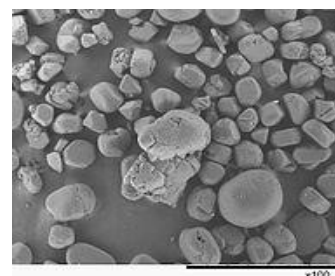


Fig. 3.2. Formațiuni spațiale tip fullerene (imagini microscop electronic) [10,11]

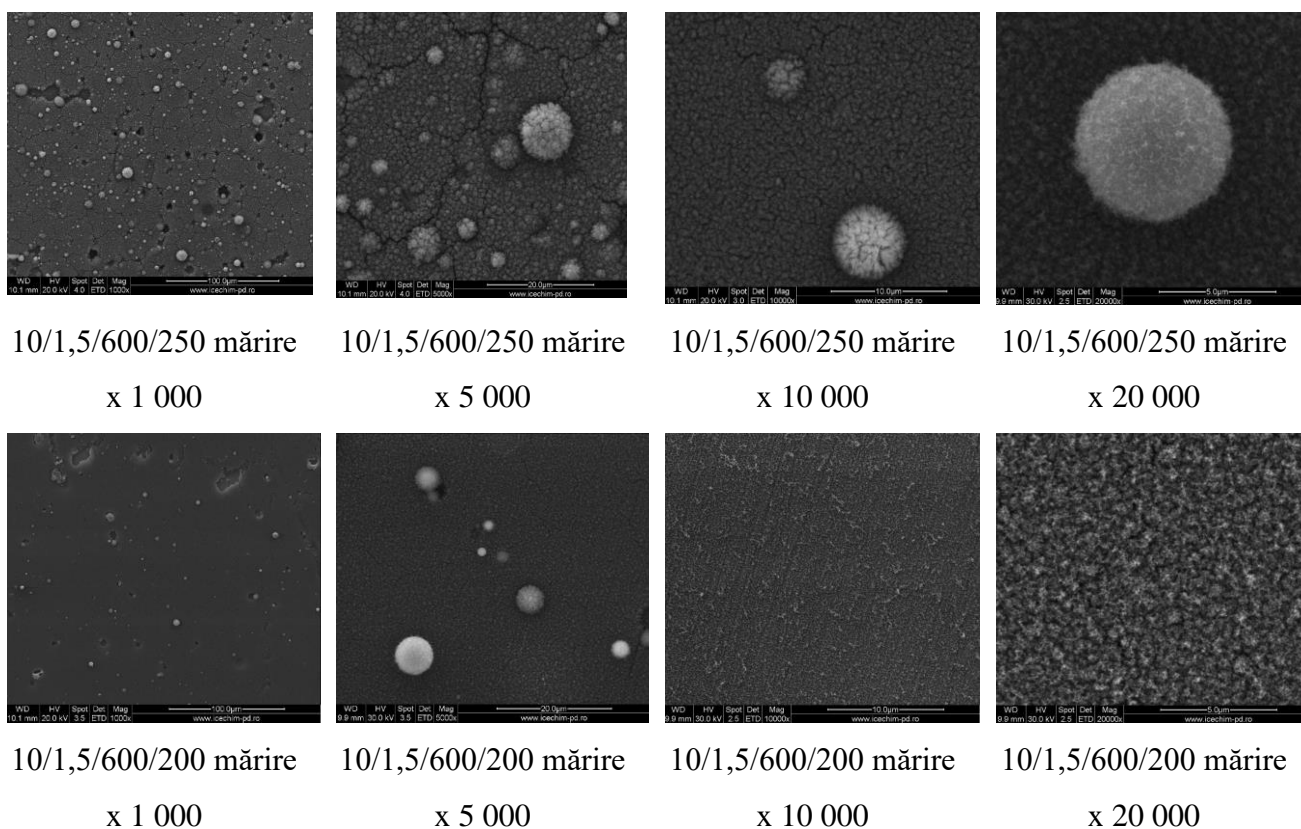


Fig. 3.3. Morfologia SEM a probelor 10/1,5/600/250 și 10/1,5/600/200 imagini comparative

Dimensiunile spațiale diferite ale acestora, **coroborat cu alura graficului termogramei** eșantionului de grafit recoltat din pelicula carbonică depusă prin DEI 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** [16, 17].

Modelul fizic al formării peliculelor de grafit obținute prin aplicarea descărcărilor electrice în impuls (DEI). 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.

Este de menționat faptul că, **electroeroziunea grafitului este una deosebită** în raport cu materialele metalice și cele semiconductoare. Concepția modelului fizic [12, 13] pleacă de la analiza rezultatelor experimentale obținute anterior, care au 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**. Procesul electroeroziunii **este de fapt unul electrochimic**, ce decurge la temperaturi înalte, atunci putem presupune că au loc, la suprafața „electrodului-anod” și la cea a „electrodului-catod” și în canalul de plasmă procese recombinatorice și dissociative. Sintetizând cele menționate anterior și ținând cont de procesele ce au loc în interstițiu se propune următorul tablou fizic de formare a depunerilor de grafit sub acțiunea plasmă descărcărilor electrice în impuls: (a) (vezi fig. 3.4) *se produce amorsarea descărcării electrice* în conformitate cu mecanismul **Townsend** și formarea canalului de conductivitate; (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; (c) *aceștea interacționează între ei și cu suprafețele electrozilor* producând activarea suprafețelor și *cauzând eroziunea acestora*.

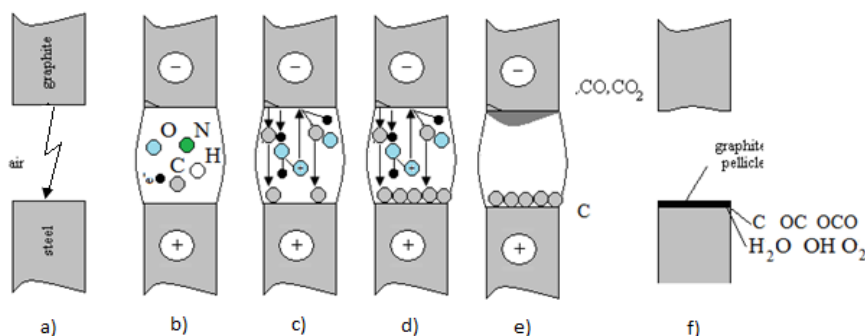


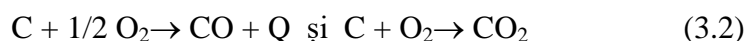
Fig. 3.4. Modelul fizic presupus al formării peliculelor de grafit obținute prin descărcări electrice în impuls (DEI) [18]

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 plasmei.

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 [29]:



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 [29]:

$$W_c = U_c \int i(t) dt + W_Q \quad (3.3)$$

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

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 și 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 stratul superficial al piesei, formând stratul durificat. Nu este însă exclusă, în ultimă fază a procesului de depunere a peliculei de grafit, eroziunea unei cantități de grafit pe această suprafață.

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. 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 care asigură formarea impulsurilor de curent cu durata cuprinsă în 10^{-4} - 10^{-6} s și 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

cărcărilor electrice în impuls cuprinsă în limitele $f = 0 - 50$ Hz. S-au stabilit următoarele elemente științifico-tehnologice și regimuri de prelucrare a suprafețelor:

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 – 1,5mm;

5. Determinarea energiei descărcării solitare din relația:

$$Q = \frac{4W_s}{\pi d_c^2 S} \approx Q_{top}, \quad (3.4)$$

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

$$d = \sqrt{\frac{4W}{QS}} \quad (3.5)$$

7. Numirea frecvenței descărcărilor electrice în impuls:

$$P = \frac{km^2 f}{4} \quad (3.6)$$

8. Productivitatea de prelucrare se vastabili din relația:

$$P = 60k\pi d^2 f / 4 \text{ (mm}^2/\text{min)} \quad (3.7)$$

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

4. CERCETAREA EXPERIMENTALĂ – PROPRIETĂȚILE FUNCȚIONALE ALE PELICULEI DE GRAFIT

În cele ce urmează sunt prezentate un șir de proprietăți funcționale ale peliculelor carbonice depuse pe suprafețele active ale diferitor tipuri de piese aplicate în construcția de mașini și aparate.

Termograma peliculei de grafit depusă prin descărcări electrice în impuls. 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 [27]. Pentru a se analiza din punct de vedere al compoziției chimice, pelicula de grafit rezultată în urma aplicării tratamentului DEI, 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 DEI. Probele supuse analizei termogravimetrice au fost mici porțiuni de praf de grafit recoltat de pe suprafața plăcuțelor metalice. 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 [8, 9]. Aceste observații sunt cuprinse în fig. 4.1.

Condiționarea eșantioanelor în vederea supunerii acestor analize termo-gravimetrice a condus la următoarele observații: peliculele de grafit adsorb o cantitate de apă în proporție de 0,058 % - eșantion 4 10/1,5/400/200 și 0,15 % eșantionul 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 ridicată, 200 – 250 V și capacitatea ridicată a condensatorului de descărcare - 600 μ F - determină o serie de particularități a peliculei de grafit.

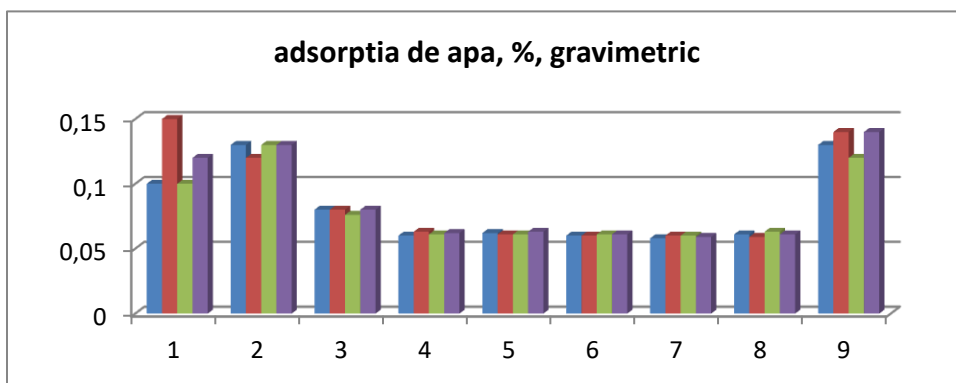


Fig. 4.1. Procentul de absorbție al apei din probele de grafit depuse prin procedeul de aplicare a descărcărilor electrice în impuls:

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

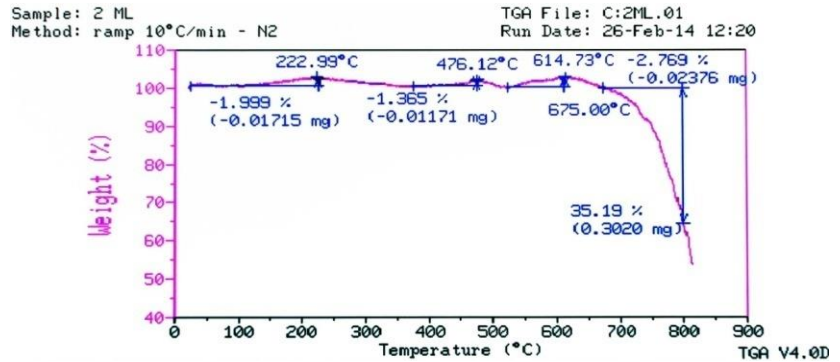
Parametrii de lucru ai procedurii de analiză TGA pentru grafitul recoltat de pe plăcuțele metalice au fost identici cu cei ai probei martor prezentați la capitolul 2

Curbele TGA sunt prezentate în fig. 4.2. 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 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 – așa cum afirma aprioric dl. dr. hab., prof. unv., Topala Pavel. [29].

Fig. 4.2. Diagrama termogravimetrică a probei recoltate de pe epruveta metalică



1. În intervalul de temperatură **200 – 300 °C** (la **222,99 °C**) se produce o adăiere 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 adăiere 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 adăiere de masă fiind concret și real;

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

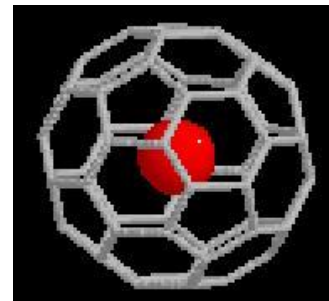
5. În intervalul de temperatură **600 – 750 °C** (la **614,73 °C**) se produce o nouă adăiere de masă într-un procent important 2,769 %. Acest lucru demonstrează că proba de grafit în loc să piardă masă ca urmare a descompunerii sau pierderii de volatile câștigă masă – ceea ce denotă o absorbție de materie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

6. Adăierile 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. Fenomenul asemănător care are loc în cazul peliculei de grafit, conduce la concluzia că se obțin și structuri spațiale alcătuite de astă dată din atomi de carbon - denumite fullerene. 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 absorbție/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.

Fig. 4.3. Reprezentare grafica a proprietății structurilor spațiale formate din atomi de azot și a fenomenului adsorbției de molecule mici [10, 11]



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 [18-20]. O prima metodă de verificare a teoriei referitoare la crearea unei pelicule antiaderente pe suprafața metalică ca urmare a unui tratament cu grafit realizat prin DEI, a constat în realizarea unor epruvete pentru verificarea forțelor de forfecare alcătuite din două plăci metalice lipite cu un adeziv structural. Ansamblurile, au fost supuse la încercarea de rezistență la forfecare [21-23]. Ca rezultat al încercărilor s-au obținut următoarele valori pentru ansamblurile lipite după cum este prezentat în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Valorile tensiunilor de forfecare pentru diferite moduri de lipire a epruvetelor

Ambele epruvete netratate $\text{daN}/4\text{cm}^2$			Epruvete tratate mixt $\text{daN}/4\text{cm}^2$			Ambele epruvete tratate cu grafit $\text{daN}/4\text{cm}^2$		
86.40	85.80	83.70	62.10	58.60	62.00	49.60	51.20	50.40

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 $85\text{daN}/4\text{cm}^2$, epruvetele tratate mixt constituie în mediu valoare de $60\text{ daN}/4\text{cm}^2$ 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 aproximativ până la $50\text{ daN}/4\text{cm}^2$, ceea ce constituie o micșorarea a aderenței cu 40% față de epruvetele netratate (fig. 4.4). Diminuarea forțelor de aderență se datorează interpunerii între suprafețele adezivate a peliculei de grafit.

În acest context, forfecarea epruvetelor are loc în două moduri și anume: în prima variantă ruperea are loc în interiorul adezivului, 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 DEI, 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 DEI - după forfecare. În cazul epruvetelor nesupuse tratamentului superficial de electro-depunere, toate scindările ansamblurilor s-au produs prin **rupere în masa adezivului**. Aceasta denotă o aderență puternică la suporturile metalice a adezivului. În acest caz s-au constatat și cele mai mari forțe de rupere, peste 80 daN/4cm² [28].

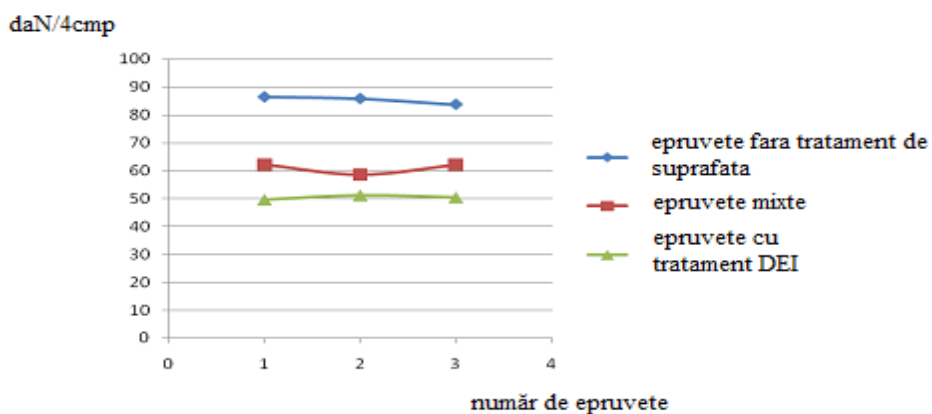


Fig. 4.4. Grafic comparativ al valorilor forțelor de forfecare pentru cele trei categorii de probe

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. Astfel întreaga masă de adeziv sau o mare parte din aceasta va rămâne 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. Valoarea numerică a forțelor de forfecare determinate în acest caz este diminuată cu 40 % - cca 50 daN/4cm² față de situația epruvetelor netratate superficial.

Toate aceste încercări 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 [22].

În tabelul 4.2 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 4.2, s-a respectat următoarea metodică:

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

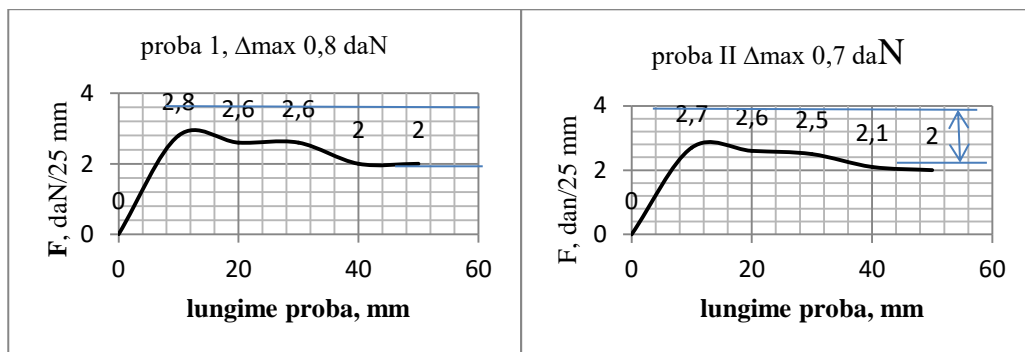
Tabelul 4.2. Caracteristici inițiale, puterea adezivă liniară și valorile forței de forfecare

Indicativ/ probă	Caracteristici inițiale ale probelor		Putere adezivă liniară, daN (25mm lățime probă**)		Forța de forfecare (daN/625mm ²)
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;	68,7
	Tensiune U, V	-		2,5	
	Interstițiu între electrozi S, mm	-			
	Capacitatea condensatorului C, μF	-			

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

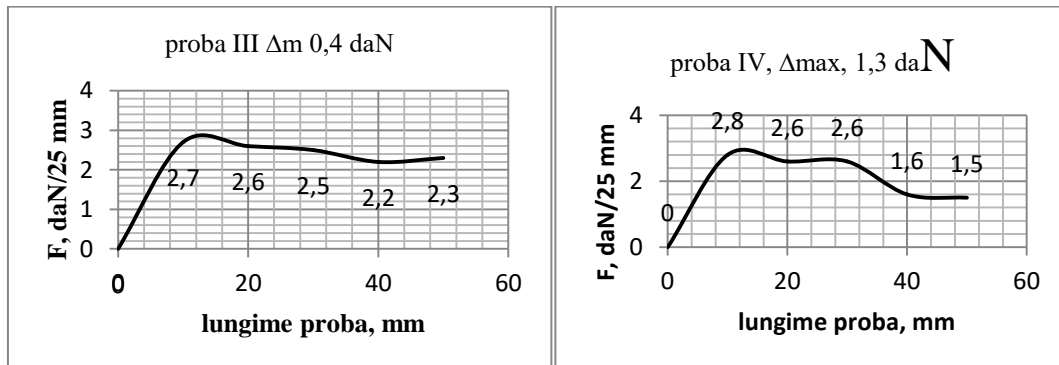
2. Aceste eșantioane se prezintă sub forma unor plăcuțe metalice de lungime 80 mm, lățime 25 mm. Eșantioanele au fost supuse tratamentului de depunere a unei pelicule de grafit prin procedeul descărcărilor electrice în impuls. Zona supusă tratamentului de depunere a peliculei de grafit se găsește la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

Forțele de desprindere sunt exprimate în daN/25 mm lățime bandă adezivă.



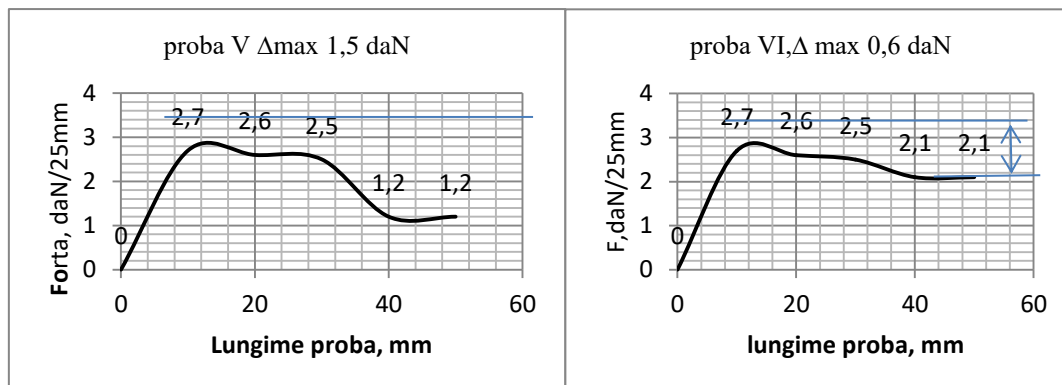
a)

b)



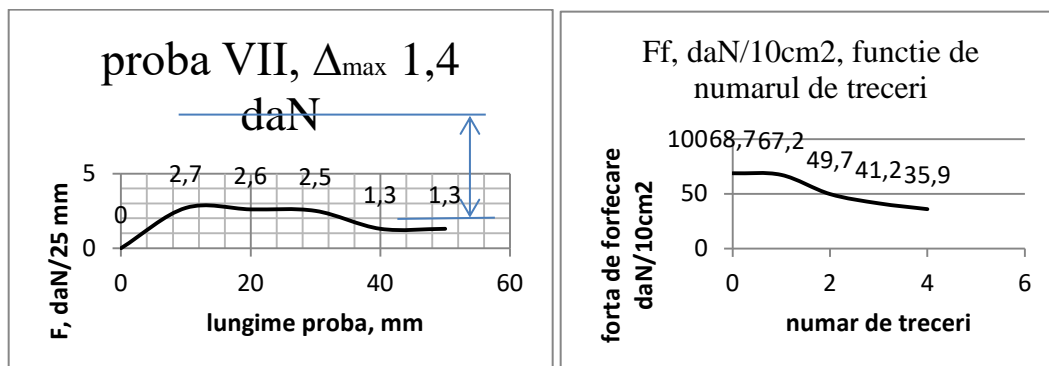
c)

d)



e)

f)



g)

h)

Fig. 4.5. Forma grafică (a-h) a rezultatelor studierii eșantioanelor analizate în tabelul 4.2

Rezistența la uzură a peliculelor de grafit [29]. Aplicarea peliculelor de grafit pe suprafețele pieselor constitutive 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 [28]. 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 constitutive ale formelor de turnare a sticlei.



Fig. 4.6. Vedere generală a suprafeței poansonului: a) inițial; b) după prelucrare [29]

Cele expuse mai sus se confirmă și de rezultatele obținute de autorii lucrării [29] 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 ciclul tehnologic [18-19]. Au fost supuse la încercare două plonjoare unul acoperit cu grafit prin descărcări electrice în impuls, iar altul neprelucrat, fig. 4.6 a, b precum și a doua paletă de finisare fig. 4.7 a, b.



Fig. 4.7. Vederea generală a paletelor de finisare: a) în condiții normale; b) după acoperirea cu peliculă de grafit [29]

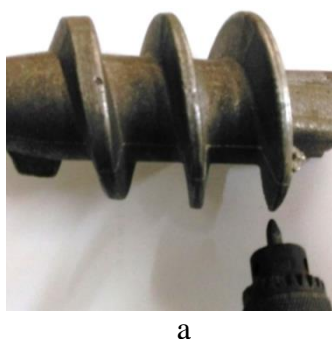


Fig. 4.8. Vedere generală a arborelui-melc: a) inițial; b) după prelucrare [29]

În cadrul cercetării au fost prelucrați și arbori-melci folosiți la producerea în Criuleni abrichetelor (fig. 4.8. a, b). În rezultatul lucrului s-a atestat o creștere a productivității cu 30–50 %.

Dacă cercetăm proba (fig. 4.6 a) neprelucrată prin DEI înainte de funcționare în ciclul tehnologic și după funcționare atunci observăm că diametrul ei în unele puncte se micșorează cu până la aproximativ 11 μm . Proba (fig. 4.6 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 supus 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 nu se atestă o micșorare a diametrului piesei ca urmare a faptului că pelicula de grafit depusă a funcționat ca o peliculă de protecție care a împiedicat frecarea și implicit uzura plonjorului [29].

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

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

- 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 [30];
- procesul de eroziunea grafitului sub acțiunea descărcărilor electrice în impuls în condiții normale este unul complex electrofizic și electrochimic ce se produce la temperaturi înalte [28];
- 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 [33];
- datorită prezenței fullerenelor și nanotuburilor de carbon în depunerea formată, acestea absorb azot la temperaturile de 222,49 grade, 476,12 grade, 614, 73 grade [34], iar solubilitatea în diferiți solvenți variază de la 0,006 g/l în tetrahidrofuran la 51 g/l în alfa clor naftalină [35];
- depunerile de grafit formate cu DEI posedă un șir de proprietăți benefice cum ar fi: micșorarea aderenței superficiale metalice de 1,4 ori, micșorarea aderenței suprafețelor metalice de 1,4 ori micșorarea coeficientului de frecare între suprafețele metalice la 0,1 [31, 32], 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 [36];

– 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 plasmei ($4 \cdot 10^4$ K) [37];

– formarea depunerilor carbonice pe suprafețe de siliciu, pun în evidență faptul că aceste structuri 3D se formează având un caracter mai discret dar mai puțin aderent [38].

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 construcția dispozitivelor de aplicare a peliculelor de grafit prin procedee de descărcări electrice în impuls pentru utilizări la nivel pilot sau industrial.

BIBLIOGRAFIE

1. TOPALĂ P., BESLIU V., STOICEV P., OJEGOV A. Structural modifying the surface micro-strataproperities of graphite depositions Proceedings of The 17th International Conference, Modern Technologies, Quality and Innovation. V.II, 1064-1070.
2. TOPALĂ P., BESLIU V., STOICEV P., Graphite deposits formation on innards surface on adhibition of electric discharges în impulses. *Bulletin of the polytechnic institute of iassy, t.liv.* 2008, 105-111 ISSN 1011-2855
3. 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;
4. TOPALA Pavel; **MARIN Laurențiu**; Beșliu Vitalie. (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.
5. Yu. V. KUROCHKIN AND Yu. N. DEMIN. (2001). Technology for surface hardening of parts by treatemnt with concentrated energy flux. *Chemica land Petroleum Engineering*, V. 37, pp. 404-408.
6. MIHALIUC, A. (2003). The roughness reduction of electrospark lecorings during the following processing with graphite electrode. *EPI. No. 3*, pp. 21-23.
7. TOPALĂ P., BESLIU V., STOICEV P., OJEGOV A. (2013). Structural modifications – properties of surface micro-strata with graphite depositions. *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*, vol II, pp. 97-102.
8. J. L. FINNEY, The water molecule and its interactions: the interaction between theory, modelling and experiment, *J. Mol. Liq.* **90** (2001) 303-312.
9. Fullerene Hydration, Martin Chaplin, Wayback Machine;
10. HOWARD, JACK B.; MCKINNON, J. THOMAS; MAKAROVSKY, YAKOV; Lafleur, Arthur L.; Johnson, M. Elaine (1991). "Fullerenes C₆₀ and C₇₀ în flames". *Nature* **352** (6331): 139–41. Bibcode:1991Natur.352..139H. doi:10.1038/352139a0. PMID 2067575.
11. HOWARD, JACK B.; MCKINNON, J. THOMAS; MAKAROVSKY, YAKOV; (1992). "Fullerenes synthesis în combustion". *Carbon* **30** (8): 1183. doi:10.1016/0008-6223(92)90061-Z.
12. 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 în non-traditional manufacturing, rapid prototyping and reverse engineering.*
13. TOPALA P., STOICEV P. (2008). *Technologies of conductible material processing by applying pulsed electrical discharge machining.* Chisinau: Edition Tehnica-Info, 265 p.
14. HIRSCH, A.; BELLAVIA-LUND, C., ed. (1993). *Fullerenes and Related Structures (Topics în Current Chemistry)*. Berlin: Springer. ISBN 3-540-64939-5.
15. DIEDERICH, F. N. (1997). "Covalent fullerenechemistry". *Pure and Applied Chemistry* **69** (3): 395–400. doi:10.1351/pac199769030395.
16. 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.
17. 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.
18. TOPALA Pavel, BESLIU Vitalie, **MARIN Laurențiu** (2014). *Decreasing the adhesion 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.
19. 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.
20. TOPALA Pavel; MAZURU, Sergiu; BESLIU Vitalie; COSOVSKI Pavel; Petru STOICEV (2010). Increasing the durability of glassmoulding forms applying graphite pillicles. *Proceedings of The 1^{4th} International Conference, Modern Technologies, Quality and Innovation.* Slănic-Moldova, pp. 635-638. ISSN 2066-3919;

21. TOPALA P, BESLIU V and **MARIN L** 2014 Decreasing the adhesion effect of surfaces using graphite pellicle deposition through electric discharges in pulse. *Advanced Materials Research* (Switzerland: Trans TechPublications) **1036** pp 172-177;
22. **L. MARIN**; P. TOPALA; P. STOICEV; V. BESLIU; A. OJEGOV. (2014). Application of graphite micro-pellicles for superficial adhesion coefficient decrease. *Engineering Meridian, no.1, 2014*, pp. 39-44.
23. V. BESLIU; P. TOPALA; P. STOICEV; A. OJEGOV; A. HÎRBU; D. GUZGAN. (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.
24. YONG Li, MIN Guo, ZHAOYING Zhou, MIN Hu (2002). Micro electrodischarge machine with an inch worm type of micro feed mechanism, *Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology*, 26, pp. 7–14.
25. BURUMCULOV F. H.; LEZIN P.P.; SENIN P.V.; IVANOV V.I. (2003). The electric discharge technology aimed at retreading and hardening of the machining pieces and tools. USM “Ogareva”, Saransk.
26. BESHLIU Vitalie. (2008). Structure and Properties of Surface Layers of Pieces Cemented when Interacting with the Plasma Channel of Electric Discharges in Pulse. The annals of „Dunărea de Jos” University of Galați, Fascicle V, Technologies in machine building Vol.1, pp. 24-30.
27. 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.
28. TOPALĂ Pavel, BEȘLIU, 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 85-115
29. TOPALA 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. Chișinău. 2008.
30. TOPALA Pavel, **MARIN Laurentiu**, Besliu Vitalie, Applying *Graphite micropellicles to decrease the coefficient of superficial adhesion* Advanced Manufacturing Technologies 7th International seminar Advanced Manufacturing Technologies, pag 78 - 84.
31. **MARIN L**, TOPALA P STIOCEV P BESLIU V OJGOV A, PINZARU N, GUZGAN D PLATON A *Influenta parametrilor tehnologici – tensiune, cantitate de electricitate – la generarea formațiunilor spațial 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
32. **L. MARIN**; P. TOPALA; P. STOICEV; V. BESLIU; A. OJEGOV. (2014). Application of graphite micro-pellicles for superficial adhesion coefficient decrease. *Engineering meridian, no.1, 2014*, pp. 39-44.
33. **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;
34. **MARIN Laurentiu**, Pavel TOPALA *Thermal Gravimetric (TGA) of Graphite Pellicles Deposited on Metal Surface by Electrical Discharge in Impulse*, 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry CEEC-TAC 4, ISBN 978-3-940237-47-7, pag. 380;
35. **MARIN L.**; *Chemical and SEM Microscopy Analyses for the Pyrolytic Graphyte Peliculă Layed With Electrical Discharges in Pulse - EDI - Procedure*, Meridian Ingineresc, no.4, 2015, ISSN 1683-853X pp. 20-24.
36. TOPALA Pavel, BESLIU 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;
37. **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

38. **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 cryogenic and isotopes separation, ISBN:978-606-8840-00-0, pag.58

LISTA PUBLICATIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI

1. Topala Pavel, Besliu Vitalie **Marin, Laurentiu** – *Graphite Films Deposited on Metal Surface By Pulsed Electrical Discharge Machining*, Springer International Publishing Switzerland 2016, Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications, ISSN 1434-4904, ISSN 2197-7127 (electronic), NanoScience and Technology ISBN 978-3-319-30197-6, ISBN eBook 978-3-319-30198-3, DOI 10.1007/978-3-319-30198-3
2. Topala Pavel, Besliu Vitalie, **Marin Laurentiu**, *Decreasing the adhesion effect of surfaces using graphite pellicle deposition through electric discharges in pulse*. Advanced Materials Research, Vol. 1036, Trans Tech Publications, Switzerland, pp. 172-177. Doi:10.4028/(**0.87**)
3. Topala Pavel, Besliu Vitalie, Ojegov Alexandr, Guzman 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; (**2.601**)
4. **Marin L.**; Topala P.; Stoicev P.; Besliu V.; Ojegov A.. (2014). *Aplicarea Micropeliculelor de grafit la microrarea coeficientului de adeziune superficiala*, Meridian Ingineresc, no.1, 2014, ISSN 1683-853X pp. 39-44. Categoria B
5. **Marin L.**; *Chemical and SEM Microscopy Analyses for the Pyrolytic Graphyte Film Layed With Electrical Discharges in Pulse - EDI - Procedure*, Meridian Ingineresc, no.4, 2015, ISSN 1683-853X pp. 20-24. Categoria B
6. **Marin L**, Topala P Stiocev P Besliu V Ojgov A, Pinzaru N, Guzman D Platon A *Influenta parametrilor tehnologici – tensiune, cantitate de electricitate – la generarea formatiunilor spatial alcatuite din atomi de carbon la aplicarea descarcarilor electrice in impuls*, Meridian Ingineresc nr, 1, 2017, Editura tehnica UTM, pag ISSN 1683-853X 30-35, Categoria B
7. **Marin Laurentiu**, Prof.Dr.hab. Pavel Topala – *Nanocompozite cu matrice poliuretanică pentru acoperiri podele institutii publice, cladiri civile si industrial, cu proprietati antialunecare, antiuzurasi anti foc* – Asociatia Generala a Inginerilor, Buletin AGIR ISSN – L 1224-7928, anul XX, nr 3/2015 iulie – septembrie pag.55-62 Categoria A
8. **Marin Laurentiu**, Topala Pavel – *Obtaining of spatial 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; categoria B
9. **Marin Laurentiu**, Marin Catalina Daniela, Topala Pavel, Besliu Vitalie, Ojgov Alexandru *Aplicarea Micropeliculelor de grafit la microrarea coeficientului de adeziune superficiala*- CONFERINTA STIINTIFICA INTERNATIONALA A DOCTORANZILOR” – Tendinte Contemporane ale Dezvoltarii Stiintei: Viziuni ale Tinerilor Cercetatori, 10 martie 2014, ISBN 978-9975-4257-2-8, pag 17 ;
10. **Marin Laurentiu**, Marin Catalina Daniela, Vasilevici Gabriel, Topala Pavel, Besliu Vitalie, *Analiza la interfata a micropeliculelor de grafit depuse prin descarcari electrice in impuls* CONFERINTA STIINTIFICA INTERNATIONALA A DOCTORANZILOR” – Tendinte Contemporane ale Dezvoltarii Stiintei: Viziuni ale Tinerilor Cercetatori, 10 martie 2014, ISBN 978-9975-4257-2-8, pag 18 ;
11. **Marin Laurentiu**, Marin Catalina Daniela, Topala Pavel, Besliu Vitalie, Ojgov Alexandru *Nanocompozite polimerice pentru acoperiri podele institutii publice* - CONFERINTA STIINTIFICA INTERNATIONALA A DOCTORANZILOR” – Tendinte Contemporane ale Dezvoltarii Stiintei: Viziuni ale Tinerilor Cercetatori, 10 martie 2014, ISBN 978-9975-4257-2-8, pag 23;
12. **Marin Laurentiu**, Marin Catalina Daniela, Topala Pavel, Besliu Vitalie, Ojgov Alexandru *Compozite inteligente antifouling cu aplicare in protectia carenelor navelor maritime si testarea privind eficienta antivegetatiiva in corelatie cu impactul redusă supra ecosistemului acvatic* CONFERINTA STIINTIFICA INTERNATIONALA A DOCTORANZILOR” – Tendinte Contemporane ale Dezvoltarii Stiintei: Viziuni ale Tinerilor Cercetatori, 10 martie 2014, ISBN 978-9975-4257-2-8, pag 24

13. **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;
14. **Marin Laurentiu**, Topala Pavel, Marin Catalina Daniela, SanduTeodor *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;
15. **Marin Laurentiu**, Pavel Topala *Thermal Gravimetric (TGA) of Graphite Films Deposited on Metal Surface by Electrical Discharge in Impulse*, 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry CEEC-TAC 4, ISBN 978-3-940237-47-7, pag. 380;
16. 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
17. **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;
18. **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;
18. **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;
19. **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;
20. **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;
21. Topala Pavel, **Marin Laurentiu**, Besliu Vitalie, *Applying Graphite micropellicles to decrease the coefficient of superficial adhesion* Advanced Manufacturing Technologies 7th International seminar Advanced Manufacturing Technologies, pag 78 – 84;
22. **Laurentiu Marin**, Topala Pavel, Stoicev P, Platon A *Cresterea stabilitatii termice a polieterului polioli PETOL 36 3 BO prin nanomodificare cu aluminosilicat stratificat tip montmorillonit (bentonita)* Materialele simpozionului Stiintific International “Realizari si perspective in ingineria agrara si transport auto” Volumul 51, pag.229-234;
23. **Marin Laurentiu**.(solicitant) “*Polieterpoliol tip PETOL 36-3BR nanomodificat cu aluminosilicat stratificat tip bentonita* – Cerere de Brevet nr A/00179 cerere depusa la OSIM 22.03.2017;
24. **Marin Laurentiu**.(solicitant) “*Procedeu de obtinere a formatiunilor spatial alcatuite din atomi de carbon de tipul fulerenelor prin descarcar ielectrice in impuls in regim de subexcitar eutilizand catod de grafit pirolitic*” – Cererede Brevet nr A/00075,cerere depusa la OSIM 09.02.2018;

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 și recomandări, bibliografie din 169 titluri, o anexă, 126 pagini text de baza, 168 figuri și 24 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 24 lucrări șt.

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 DEI. 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 DEI.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante: În urma tratamentului DEI pe suprafețele metalice s-au depus pelicule 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 nanotuburilor 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 asigura 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 procedurii de aplicare a peliculelor de grafit prin DEI 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.

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 штуцера 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.

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, 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 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 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.

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 în Engineering” at the Alecu Russo Balti State University.

MARIN LAURENȚIU

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

242.05 TEHNOLOGII, PROCEDEE ȘI UTILAJE DE PRELUCRARE

Rezumatul tezei de doctor în științe inginerești

Aprobat spre tipar: data

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj ... ex ...

Coli de tipar.: ...

Comanda nr.

Denumirea și adresa instituției unde a fost tipărit rezumatul