

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR

**Filme compozite oxidice depuse pe substrat de metale valvă prin
procedee chimice și electrochimice**

Autor: Ing. chim. Adrian Cristian MANEA

Conducător științific: Prof. dr. ing. Teodor VIȘAN

Au fost investigate prepararea și caracterizarea mai multor acoperiri de conversie chimică (CC) pe substraturi de aluminiu (Al de diferite purități și aliaj AU4G1), bazate pe încorporarea speciilor ionice de Ce, Mo sau W, în scopul selectării unei proceduri „Cr-free” (ecologică) pentru pasivizare. De asemenea, au fost studiate filme subțiri protectoare pe bază de litiu-hidroxizi de aluminiu, cunoscute sub numele de hidrotalcit (HT). Stratul bogat în Mo sau W au fost depuse chimic folosind soluții fierbinți care conțin molibdat (CCMo) sau wolfram (CCW), într-o singură etapă. Stratul care conține atât specii Ce, cât și Mo (sau W), s-au format prin proceduri în două etape (CCCe-Mo, CCCe-W), în care prima etapă a fost imersia într-o soluție de sare de ceriu cu adaos de H₂O₂ ca oxidant. Filme de conversie chimică pe Al pur și aliaj AU4G1 s-au format din soluții conținând LiNO₃-KNO₃-LiOH (HT), cu/fără o a doua etapă ce implică compuși de Ce(III) și Mn(VII). Acoperirile de conversie obținute s-au caracterizat prin înregistrarea evoluției în timp a potențialului de circuit deschis. Imaginile SEM au relevat o morfologie uniformă. Determinarea gravimetrică a masei superficiale a arătat un maximum de 1000-1050 mg/m² (folosind soluții de Ce(NO₃)₃), valori care sunt comparabile cu straturile uzuale obținute cu soluții de Cr(VI). Rezistența la coroziune a fost analizată prin înregistrarea curbelor de polarizare E-log*i* în condiții potențiodinamice, expunerea la ceață salină și cicluri de căldură umedă. Stratul pasiv bazat pe procedura binară CCCe-Mo au arătat cea mai bună protecție la coroziune.

Studiul comportamentului electrochimic al filmelor subțiri de oxizi de Ta, Zr și Nb reprezintă a doua parte a tezei. Voltametria ciclică și spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) au fost folosite pentru a studia creșterea de filme subțiri de oxid pe Ta, Zr și Nb în soluții apoase de acid oxalic, sulfuric și azotic. Au fost studiate efectele potențialului de formare, densității curentului de formare și natura mediului de pasivare asupra proprietăților filmelor anodice de oxizi. EIS oferă informații noi cu privire la formarea și caracteristicile filmelor anodice. Avantajul său principal este de prelucrare a datelor folosind un circuit electric echivalent (de obicei, o combinație de rezistențe și condensatori), ca model pentru a reprezenta comportamentul interfeței electrod/electrolit.

UNIVERSITY POLITEHNICA OF BUCHAREST
FACULTY OF APPLIED CHEMISTRY AND MATERIALS SCIENCE

**Composite oxide films deposited on valve metals substrate by
chemical and electrochemical methods**

Author: Chem. eng. Adrian Cristian MANEA

Scientific supervisor: Prof. dr. eng. Teodor VISAN

The preparation and characterization of several chemical conversion (CC) coatings on aluminium substrates (Al of different purities and AU4G1 alloy), based on incorporation of Mo, W or Ce ionic species, were investigated in order to select a Cr-free procedure (environmentally friendly) for passivation. Also, protective thin films based on lithium-aluminium hydroxides known as hydrotalcite (HT) coatings were studied. Mo- and W-rich layers were chemically deposited using hot solutions containing molybdate (CCMo) or tungstate (CCW) in single treatments. The layers containing both Mo (or W) and Ce species were formed by two-step procedures (CCCe-Mo, CCCe-W) where first step was an immersion in a cerium salt solution with additions of H₂O₂ as oxidant. Chemical conversion films on pure Al and AU4G1 Al alloy have been formed involving LiNO₃-KNO₃-LiOH based solutions, with/without a second step involving Ce (III) and Mn (VII) compounds. The obtained conversion coatings were characterized by recording the evolution in time of open-circuit potential. SEM pictures revealed a uniform morphology. The gravimetric determination of superficial mass showed a maximum of 1000-1050 mg/m² (using Ce(NO₃)₃ solutions), values which are comparable with layers usually obtained with Cr(VI) solutions. The corrosion resistance was analysed by using E-log*i* polarization curves in potentiodynamic conditions, salt mist exposure and damp heat cycles. Based on obtained results, passive layers based on CCCe-Mo two-step procedure exhibited the best corrosion protection behaviour.

The study of electrochemical behavior of thin Ta, Zr and Nb is the second part of thesis. The cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to study the growth of thin oxide films on Ta, Zr and Nb in aqueous solutions of oxalic, sulfuric and nitric acid. The effect of formation voltage, formation current density and the nature of passivation medium on the properties of the anodic tantalum oxide films were investigated. EIS provides new information concerning the formation and characteristics of their anodic films. Its main advantage is the data processing using an electrical equivalent circuit (usually a combination of resistors and capacitors) as model to represent the behavior of electrode/electrolyte interface.