

**PROTECȚIA ANTICOROZIVĂ A PLĂCILOR BIPOLARE DIN CELULELE
ELECTROCHIMICE CU MEMBRANĂ SCHIMBATOARE DE CATIONI PRIN
UTILIZAREA UNOR MATERIALE AVANSATE DEPUSE PRIN TEHNOLOGIE
LASER**

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnică Timișoara

în domeniul de doctorat **Inginerie Chimică**

autor ing. Diana-Nicoleta Avram

conducător științific **Prof. dr. ing. Nicolae Vaszilcsin**

luna, NOIEMBRIE, anul **2025**

Teza de doctorat a fost elaborată pe baza cercetărilor efectuate în cadrul Laboratorului de Electrochimie, Inginerie Electrochimică și Coroziune al Facultății de Inginerie Chimică, Biotehnologii și Protecția Mediului (UPT). De asemenea, activitatea de cercetare s-a efectuat la Institutul de Cercetare pentru Energii Regenerabile (UPT), la Laboratoarele de Știința Materialelor din Facultatea de Mecanică (UPT) și Universitatea „Transilvania” din Brașov, precum și la Departamentul de Inginerie Mecanică, Laboratorul de Coroziune de la Universitatea din Las Palmas de Gran Canaria, Las Palmas (Spania) cu ajutorul unei mobilitati Erasmus+.

Teza de doctorat intitulată „Protecția anticorozivă a plăcilor bipolare din celulele electrochimice cu membrană schimbatoare de cationi prin utilizarea unor materiale avansate depuse prin tehnologie laser” este împărțită în 9 capitole, fiecare tratând individual câte o problemă diferită. Capitolele lucrării de doctorat sunt următoarele: 1. Introducere; 2. Plăcile bipolare - coloana vertebrală a celulelor electrochimice PEM; 3. Încărcarea cu fascicul laser; 4. Metodologie și echipamente; 5. Caracterizare microstructurală și proprietăți mecanice; 6. Teste electrochimice în mediu slab acid; 7. Teste electrochimice în mediu puternic acid; 8. Rezistența la contact interfacial și 9. Concluzii și contribuții personale.

Capitolul 1, intitulat „**Introducere**”, tratează noțiuni generale cu privire la contribuțiile antropice ce influențează sistemul climatic global și utilizarea hidrogenului ca potențial schimbător de paradigme în ceea ce privește furnizarea de energie regenerabilă.

Activitatea umană a schimbat în mod dramatic mediul înconjurător. Creșterea emisiilor de gaze cu efect de seră fiind principalul motiv al încălzirii globale (figura 1). Sectorul energetic este responsabil pentru aproximativ trei sferturi din emisiile de gaze cu efect de seră și reprezintă factorul cheie pentru a contracara efectele schimbării climatice [1, 2].

Utilizarea hidrogenului ca sursă de energie ar putea să rezolve în principiu problema încălzirii globale. Hidrogenul este un vector energetic flexibil care prezintă avantajul de a putea fi implementat în toate sectoarele energetice, cu emisii aproape zero. Pe termen lung, hidrogenul folosit ca vector energetic are potențialul de a oferi o soluție pentru decarbonizarea sectoarelor greu poluante (industrie, transport, construcții) și de a putea fi utilizat pentru stocarea energiei pe termen lung [3,4].

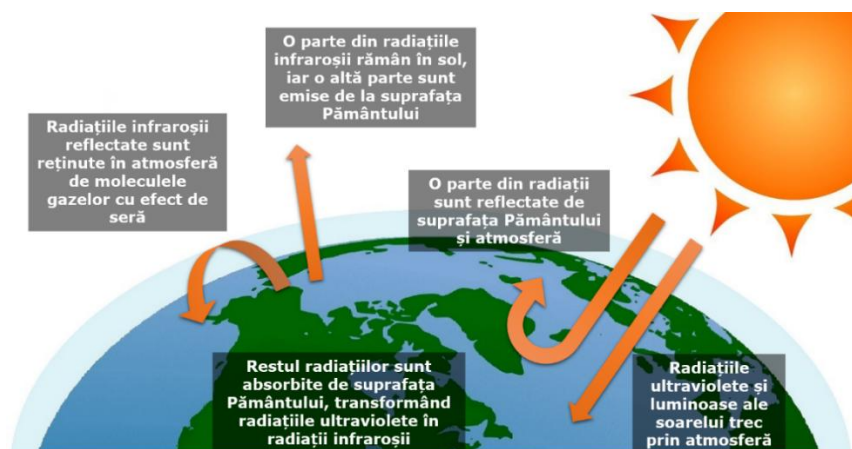


Figura 1. Explicarea efectului de seră natural

O economie a hidrogenului bazată pe surse regenerabile de energie - inclusiv producția hidrogenului, stocarea hidrogenului și conversia hidrogenului în energie electrică - este considerată pe scară largă ca fiind o soluție promițătoare care ar putea rezolva în principiu problema globală a efectului de seră (prezentat schematic în figura 2) [5], [6]. Strategia propusă de Agenția Internațională pentru Energie (IEA) pentru tranziția către o economie energetică cu emisii de carbon aproape zero cuprinde integrarea unor planuri de acțiune eficiente în cadrul sectorului energetic prin dezvoltarea infrastructurii, sprijinirea proiectelor de cercetare-dezvoltare, reducerea costurilor de producție a hidrogenului, implementarea unor noi tehnologii energetice nepoluante și îmbunătățirea celor existente [2], [4].

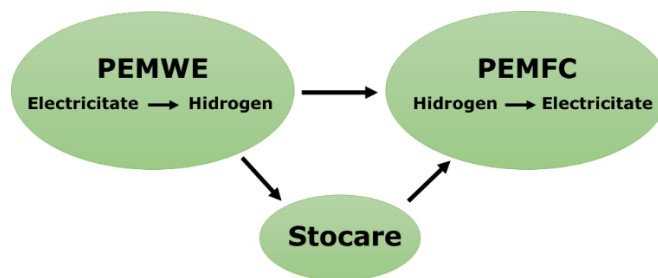


Figura 2. Schema simplificată a economiei bazate pe utilizarea hidrogenului ca vector energetic

Capitolul 2, intitulat „**Plăcile bipolare - coloana vertebrală a celulelor electrochimice PEM**”, tratează stadiul actual al cunoașterii în domeniul plăcilor bipolare, prezentând câteva aspecte teoretice privind metodele actuale de fabricare. În plus, se realizează o scurtă descriere a celulelor electrochimice PEM, evidențiind principalele componente și funcții, precum și mecanismele de reacție care apar în timpul utilizării.

Plăcile bipolare sunt componente cheie atât în cazul pilelor de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC), cât și în cazul electrolizoarelor cu membrană schimbătoare de protoni (PEMWE). Sarcinile principale ale plăcilor bipolare din ambele sisteme electrochimice sunt de a separa celulele individuale din ansamblu, de a conduce curentul între celulele individuale

și de a elimina căldura din zonele de reacție. O altă funcție importantă a placilor bipolare este aceea de a distribui hidrogenul și oxigenul în interiorul PEMFC și de a distribui apa în interiorul PEMWE [7].

Electroliza apei (prezentată schematic în figura 3a) este un proces electrochimic în care apa este descompusă în hidrogen și oxigen la trecerea curentului electric, transformând energia electrică în energie chimică. În prezent, există mai multe tehnologii utilizate pentru electroliza apei. Principiul de funcționare este similar, singura diferență este reprezentată de membrana și electrolitul utilizat. Clasificate în funcție de electrolitul utilizat, există patru tehnologii bine cunoscute de producere a hidrogenului prin electroliză: electrolizoarele alcaline (AWE), cu membrană schimbătoare de protoni (PEMWE), cu membrană schimbătoare de anioni (AEMWE) și pe bază de oxizi solizi (SOWE). Hidrogenul obținut poate fi mai apoi stocat și transportat în diverse aplicații industriale. Conversia hidrogenului în energie electrică se poate realiza folosind hidrogenul ca combustibil fie prin combustie directă într-un motor termic, fie într-o pilă de combustie [8], [9].

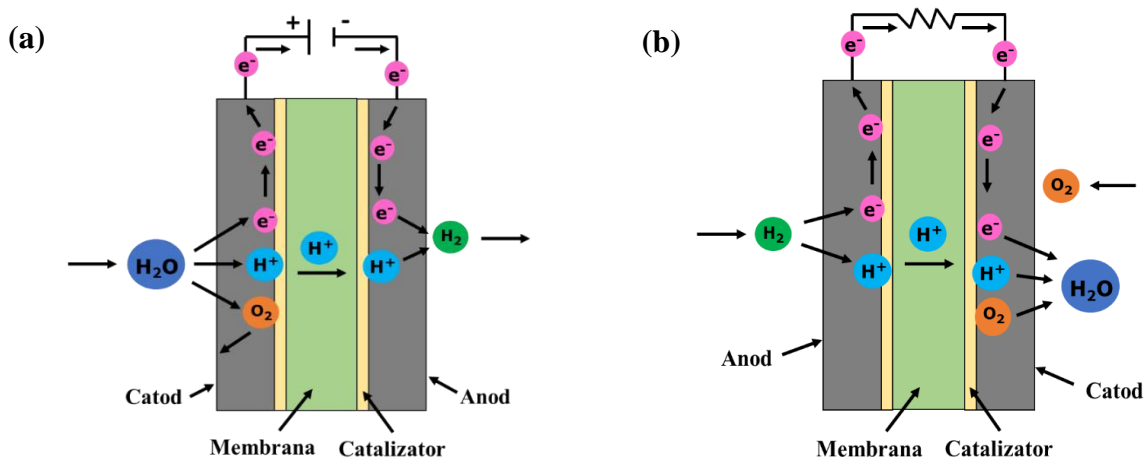


Figura 3. Shema principiului de funcționare a PEMWE (a) și a PEMFC (b)

Pila de combustie este un "dispozitiv" electrochimic care transformă energia chimică în energie electrică (și o anumită cantitate de căldură) atâta timp cât combustibilii (H_2 și O_2) sunt alimentați în permanență în cadrul pilei de combustie. Prin urmare, pilele de combustie prezintă asemănări atât cu bateriile, cu care au în comun natura electrochimică a procesului de generare a energiei, cât și cu motoarele cu combustie internă care, spre deosebire de baterii, vor funcționa în mod continuu, consumând un anumit tip de combustibil. Totuși, aici se opresc analogiile. Spre deosebire de motoare sau de baterii, o pilă de combustie nu are nevoie de reîncărcare, funcționează silențios și eficient, iar atunci când hidrogenul este utilizat ca și combustibil, generează doar energie și apă. Astfel, pilele de combustie au fost denumite "motoare cu emisii zero" [1].

Pilele de combustie prezintă o tehnologie unică, fiind o sursă eficientă de energie curată și durabilă. Principiul de funcționare este prezentat schematic în figura 3b. La fel ca în cazul electrolizoarelor, există mai multe tehnologii dezvoltate pentru pilele de combustie. Principiul de funcționare este similar, singura diferență este reprezentată de membrana și electrolitul utilizat. Clasificate în funcție de electrolitul utilizat, există mai multe tehnologii bine cunoscute, și anume: pile de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC), alcaline (AFC), cu electrolit

pe bază de acid fosforic (PAFC), cu electrolit pe bază de carbonați topiți (MCFC) și cu electrolit pe bază de oxizi solizi (SOFC) [10].

Plăcile bipolare interconectează catodul unei celule cu anodul celei adiacente, formând o configurație de o singură celulă. Pentru a obține o putere de ieșire adecvată, mai multe celule individuale sunt conectate în serie pentru a forma un ansamblu. Astfel, plăcile bipolare reprezintă aproximativ 75% din volumul total și până la 45% din costul ansamblului [11]. În figura 4 este reprezentată schematic construcția celulelor electrochimice PEM.

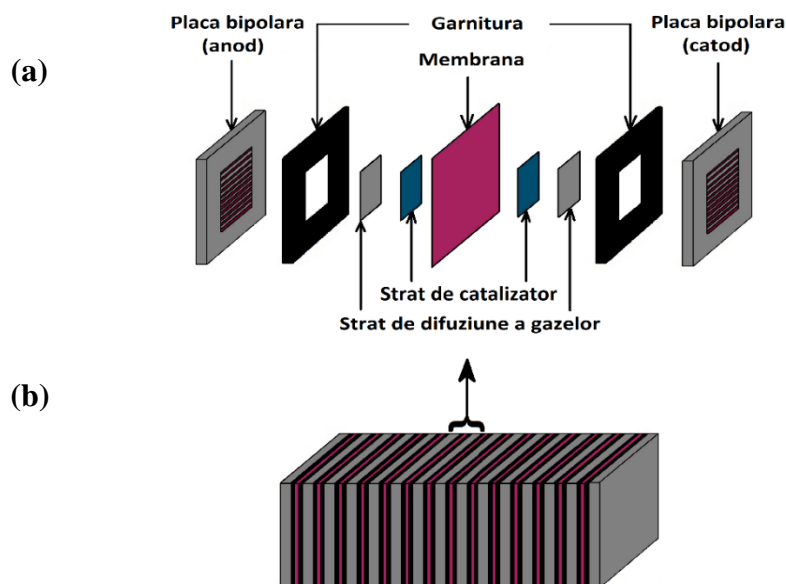


Figura 4. Componentele celulelor electrochimice PEM: configurația de o singură "celulă" (a) și a întregului ansamblu (b).

Cerințele pentru plăcile bipolare se axează pe stabilitatea termică, proprietățile mecanice și rezistența la coroziune în mediul electrochimic complex din cadrul celulelor electrochimice. Plăcile bipolare, în primul rând, trebuie să aibă o rezistență mecanică adecvată, deoarece trebuie să reziste la presiuni ridicate. De asemenea, acestea trebuie să fie stabile din punct de vedere chimic și să suporte sarcinile alternante cauzate de dilatarea termică a componentelor celulelor electrochimice în ciclurile de funcționare [12]. În plus, plăcile bipolare trebuie să fie rezistente la coroziune în mediul de lucru al celei electrochimice, dar nu trebuie să fie fabricate din materiale scumpe. Pentru a menține costurile la un nivel scăzut, nu numai că materialul utilizat trebuie să fie accesibil ca preț, dar procesul de fabricație trebuie să fie adecvat pentru producția în masă.

Materialele din care sunt dezvoltate plăcile bipolare trebuie să aibă proprietăți specifice pentru a îndeplini simultan sarcinile menționate anterior. Există o gamă variată de materiale noi utilizate pentru a dezvolta plăci bipolare, cum ar fi: grafitul, metalele (ca atare sau acoperite cu strat protector), compozite polimerice cu umpluturi conductive (cu metale, carbon) [13]. Fiecare material utilizat a demonstrat, până acum, abilitatea de a îndeplini doar câteva dintre cerințele specifice DOE. Prin urmare, investigarea materialelor noi pentru plăcile bipolare este necesară în dezvoltarea unor celule electrochimice PEM cu proprietăți îmbunătățite.

Diverse metale și aliaje metalice, cum ar fi oțelul inoxidabil, aluminiul, cuprul, titanul, nichel sau aliajele acestora au fost studiate ca posibili candidați în dezvoltarea plăcilor bipolare. Din cauza condițiilor dure de funcționare a celulelor electrochimice PEM, plăcile bipolare metalice prezintă câteva dezavantaje semnificative; acestea includ coroziunea suprafeței și dizolvarea ionilor metalici [6].

Pentru a depăși problema coroziunii aparute la suprafață, au fost investigate diferite acoperiri protectoare pentru a îmbunătăți rezistența la coroziune a plăcilor bipolare metalice. În ultimii ani, au fost studiate diferite metode de fabricare a acoperirilor protectoare, cum ar fi: depunerea chimică în stare de vapori (CVD), depunerea electroforetică, pulverizarea magnetronică, depunere prin arc catodic, evaporarea cu fascicul de electroni, placarea cu ioni cu arc, pulverizare cu combustibil cu oxigen de mare viteză (HVOF), etc. Dintre tehnicile de acoperire a suprafețelor metalice, încărcarea cu fascicul laser este o metodă modernă și eficientă pentru fabricarea de acoperiri cu proprietăți de suprafață îmbunătățite. Această tehnică are avantajul de a aplica un material diferit ca strat de acoperire pe suprafața substratului selectat. Studiile recente au arătat că încărcarea cu fascicul laser poate produce acoperiri de înaltă calitate pe suprafețe mari, cu zone mici afectate termic și o rezistență îmbunătățită la coroziune și uzură [1].

Depunerea unei game largi de materiale a fost realizată cu succes, folosind diverse materiale (de ex. NiCrBSi, WC-Co/NiCrBSi, Inconel 718, etc.) pentru diferite aplicații. O atenție considerabilă este acordată aliajelor pe bază de NiCr datorită capacității lor de a furniza acoperiri de înaltă calitate, proprietăților anticorozive și rentabilității lor [14], [15].

Capitolul 3, intitulat „**Încărcarea cu fascicul laser**”, tratează stadiul actual al cunoașterii în domeniul acoperirilor funcționale prezentând câteva aspecte teoretice privind diferitele metode de realizare a straturilor de acoperiri protectoare metalice. Dintre diferitele metode, sunt amintite: depunerea chimică în stare de vapori (CVD), depunerea fizică în stare de vapori (PVD), galvanizarea sau depunerea electrochimică, metalizarea termică, încărcarea prin sudare, pulverizarea termică, încărcarea cu fascicul laser.

Încărcarea cu fascicul laser, utilizată în studiile experimentale, implică generarea unui strat protector prin topirea unei pulberi folosite ca materie primă, depuse pe suprafața unui substrat dat. Principiul de funcționare al procesului este descris în figura 5.

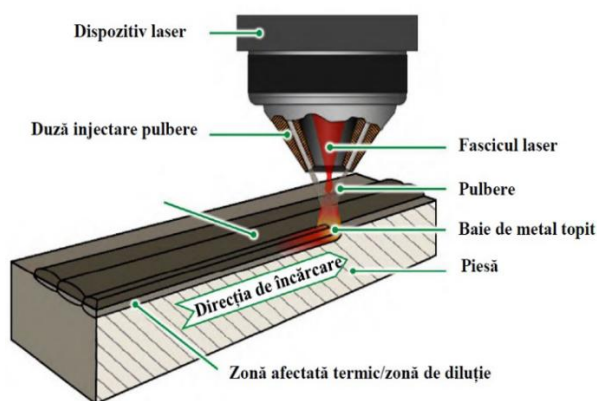


Figura 5. Schema principiului de funcționare a încărcării cu fascicul laser folosind material de adaos sub formă de pulbere

Această tehnică generează o legătură metalurgică puternică între stratul depus și substrat. Materialul de adaos sub forma de pulbere este topit și proiectat pe suprafața substratului. Picăturile se aplatizează, se suprapun și se solidifică rapid la impact, rezultând o microstructură lamelară [16]. Acest capitol mai abordează considerații generale cu privire la: pregătirea suprafeței pentru încărcarea cu fascicul laser, influența parametrilor de depunere și diverse materiale utilizate în literatura de specialitate pentru încărcarea cu fascicul laser.

Capitolul 4, intitulat „**Metodologie și echipamente**”, discută echipamentul și materialele utilizate pentru procesul de depunere a straturilor NiCr(Ti) utilizând tehnologia laser.

În cadrul studiilor experimentale, a fost utilizat un laser cu diode model COHERENT F1000 (Santa Clara, CA, SUA), având o putere maximă de 1000 W și o lungime de undă de 975 nm. Pulberea a fost transportată din dozator printr-un furtun în capul de procesare cu laser PRECITEC WC 50 (Gaggenau, Germania). Pentru transportul pulberii către capul de procesare s-a utilizat un sistem de alimentare AT-1200 HPHV TERMACH (Haiger, Germania). Gazul purtător/de protecție utilizat a fost argonul. Cu ajutorul unui braț robotizat de tip CLOOS cu șase axe au fost depuse pe substrat zece cordoane parțial suprapuse. Echipamentul folosit pentru depunerea cu fascicul laser este prezentat în figura 6.

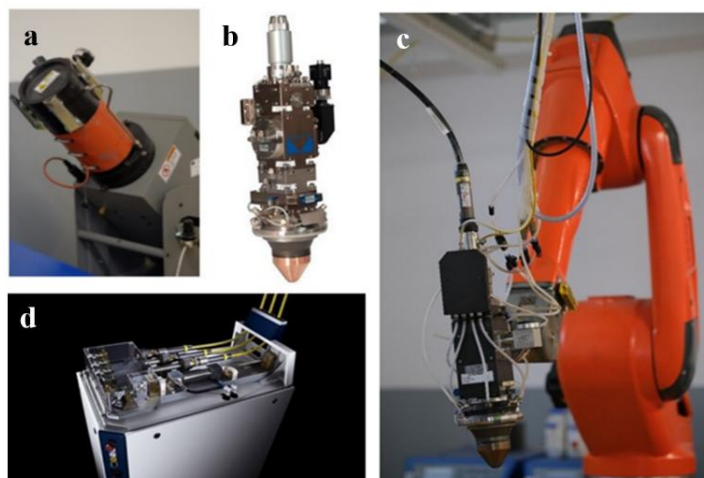


Figura 6. Sistem depunere cu fascicul laser: a) dozator pulbere; b) cap pulverizare Precitec; c) robot cu 6 axe; d) unitate control laser

Acest capitol oferă și o imagine de ansamblu cu privire la metodele de investigare aplicate și prezintă diferite tehnici de caracterizare, care au furnizat informații importante privind calitatea și performanța materialelor folosite în dezvoltarea plăcilor bipolare. Pentru a evalua performanța straturilor pe baza de NiCr(Ti) au fost utilizate diferitele metode de investigare, cum ar fi: microscopia electronică cu baleiaj (MEB), spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX), difracție de raze X (DRX), măsuratori de duritate, metode electrochimice în medii slab și puternic acide cât și rezistența la contact interfacial (ICR).

Capitolul 5, intitulat „**Caracterizare microstructurală și proprietăți mecanice**”, prezintă compoziția chimică și morfologia pulberilor metalice folosite și a materialului utilizat ca substrat (oțel carbon). De asemenea, sunt detaliate caracterizarea microstructurală a straturilor de acoperire, identificarea fazelor formate în material prin difracție de raze X (DRX) și determinarea proprietăților mecanice ale eșantioanelor prin teste de microduritate.

Din micrografiile MEB în secțiune transversală, s-a observat că toate eșantioanele prezintă un strat dens, fără fisuri sau alte defecte majore. Au fost identificate 3 faze principale: (i) matricea Ni-Cr; (ii) o fază bogată în Nb și Mo care este tipică aliajelor pe baza de NiCr și (iii) fază cu un conținut ridicat de Si (pentru acoperirea fără Ti) și un conținut ridicat de Ti (pentru acoperiri fabricate cu adaos de Ti), care reprezintă carburi MC.

Fazele cristaline din straturile de acoperire pe bază de NiCr(Ti) au fost investigate prin difracție cu raze X. În cazul tuturor eșantioanelor s-au observat maxime de difracție ale fazei NiCr- γ . În cazul straturilor de acoperire cu adaos de titan, pe langa faza NiCr- γ a fost confirmată și prezența titanului.

Măsurătorile de microduritate au arătat că creșterea valorilor durității a fost atribuită formării de faze dure în cadrul acoperirilor. Odată cu creșterea conținutului de Ti, raportul de faze dure a crescut, ceea ce a condus direct la o creștere a durității.

Capitolul 6, intitulat „**Teste electrochimice în mediu slab acid**”, prezintă evaluarea electrochimică a straturilor de acoperire înainte și după efectuarea studiilor cronoamperometrice. Protocolul electrochimic în cazul tuturor eșantioanelor a constat în măsurători de potențial în circuit deschis (OCP), urmate de spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) și de polarizarea potentiodinamică (Tafel). Au urmat mai apoi studii de cronoamperometrie în mediu slab acid în condiții simulate ale mediilor anodic și catodic dintr-o celulă electrochimică PEM, timp de câte 6 ore fiecare. După care măsurătorile EIS și Tafel au fost repetate.

Testele electrochimice s-au realizat folosind un potențiostat/galvanostat BioLogic, SP-150 (Franța). Celula electrochimică folosită a fost una convențională cu trei electrozi, electrodul de testare având suprafața activă de 1 cm^2 . Materialele investigate au fost folosite ca și electrozi de lucru, iar platina a fost folosită ca și contraelectrod. Electrocul de referință utilizat a fost electrocul Ag/AgCl (KCl sat). Soluția de electrolit utilizat în testele electrochimice a constat dintr-o soluție de Na_2SO_4 0.1 M (acidulată cu H_2SO_4 la pH=5) + 0.1 ppm F^- (mediu slab acid). Probele au fost testate la temperatura de 25°C .

În timpul operării pilelor de combustie PEM, ionii de F^- sunt eliberați în sistem din cauza degradării membranei schimbătoare de protoni. Astfel în soluțiile de testare s-a adăugat o concentrație de ioni de F^- de 0.1 ppm.

Măsurătorile OCP, EIS și Tafel (înainte de efectuarea studiilor cronoamperometrice) au arătat că aditia în materialul de bază a diferitelor concentrații de Ti (până la 10%) a dus la o creștere a rezistenței la coroziune.

Studiile cronoamperometrice în mediu slab acid au arătat că densitățile de curent au scăzut odată cu creșterea conținutului de Ti în cadrul stratului de acoperire. Cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul eșantionului B+10%Ti (cu o valoare a curentului mai mică de $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ în ambele medii).

S-a observat că rezistența la coroziune (EIS) a scăzut proportional în ambele medii, catodic și anodic, cu aproape un ordin de mărime în cazul tuturor eșantioanelor, după supunerea acestora la studii cronoamperometrice. Aceleași rezultate s-au obținut în cazul parametrilor Tafel, unde s-

au obținut valori ale densității curentului de coroziune mai mari după polarizarea potențiostatică catodică respectiv anodică.

Capitolul 7, intitulat „**Teste electrochimice în mediu puternic acid**”, prezintă evaluarea electrochimică a straturilor de acoperire înainte și după efectuarea studiilor cronoamperometrice. Protocolul electrochimic în cazul tuturor eșantioanelor a constat în măsurători de potențial în circuit deschis (OCP), urmate de spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) și de polarizarea potențiodinamică (Tafel). Au urmat mai apoi studii de cronoamperometrie în mediu puternic acid în condiții simulate ale mediilor anodic și catodic dintr-o celulă electrochimică PEM, timp de câte 6 ore fiecare. După care măsurătorile EIS și Tafel au fost repetate.

Testele electrochimice s-au realizat folosind un potențiostat/galvanostat BioLogic, SP-150 (Franța). Celula electrochimică folosită a fost una convențională cu trei electrozi, electrodul de testare având suprafața activă de 1 cm^2 . Materialele investigate au fost folosite ca și electrozi de lucru, iar platina a fost folosită ca și contraelectrod. Electrocul de referință utilizat a fost electrocul saturat de calomel (SCE). Soluția de electrolit utilizat în testele electrochimice a constat dintr-o soluție de H_2SO_4 $0.5 \text{ M} + 2 \text{ ppm F}^-$ (mediu puternic acid). Probele au fost testate la temperatura de 25°C .

În timpul operării electrolizoarelor PEM, ionii de F^- sunt eliberați în sistem din cauza degradării membranei schimbătoare de protoni. Astfel în soluțiile de testare s-a adăugat o concentrație de ioni de F^- de 2 ppm .

Măsurătorile OCP, EIS și Tafel (înainte de efectuarea studiilor cronoamperometrice) au arătat că adăugarea în materialul de bază a diferitelor concentrații de Ti (până la 10%) au dus la o creștere a rezistenței la coroziune.

Studiile cronoamperometrice în mediu puternic acid au arătat că densitățile de curent au scăzut odată cu creșterea conținutului de Ti în cadrul stratului de acoperire. După simularea condițiilor catodice, cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul eșantioanelor B+3%Ti, B+5%Ti, B+7%Ti și respectiv B+10%Ti (cu o valoare a curentului mai mică de $0.1 \mu\text{A cm}^{-2}$). O situație diferită s-a observat după simularea condițiilor anodice, unde densitatea de curent a crescut cu două ordine de mărime și a variat mult între momentul inițial și cel final al măsurării.

După cronoamperometrie s-a observat că rezistența la coroziune în general a crescut în mediul catodic cu aproape un ordin de mărime în cazul tuturor eșantioanelor. Pe de altă parte, s-a observat că rezistența la coroziune a scăzut proportional în mediul anodic, cu câteva ordine de mărime în cazul tuturor eșantioanelor.

Capitolul 8, intitulat „**Rezistența la contact interfacial**”, prezintă studiile efectuate asupra conductivității straturilor de acoperire pe baza de NiCr(Ti). Forța de compresie utilizată în acest experiment a variat de la 50 la 1500 N, fiind echivalentul unei presiuni de compactare de aproximativ 16 până la 500 N cm^2 . Două configurații au fost luate în considerare în studiile experimentale pentru a măsura rezistențele la contact interfacial în cazul stratului de difuzie a gazelor (GDL) și în cazul eșantioanelor + GDL.

Prima configurație a constat în plasarea hârtiei de carbon netratat (GDL) între cele două plăcuțe de Cu/Au. Ansamblul a fost mai apoi plasat între două plăci izolatoare din PMMA (poli(metacrilat de metil)) iar apoi a fost introdus într-o presă hidrolică. Cu ajutorul unei surse de alimentare s-a aplicat un curent continuu de 1 A între cele două plăci de Cu/Au, măsurându-se apoi tensiunea rezultată cu un multimetru de precizie. Figura 7 (a) descrie schematic prima configurație.

Cea de-a doua configurație a constat în punerea în contact a hârtiei de carbon cu partea acoperită a eșantioanelor și plasarea acestora între cele două plăcuțe de Cu/Au. Ansamblul a fost mai apoi plasat între două plăci izolatoare din PMMA și introdus mai apoi în presa hidraulică. Cu ajutorul unei surse de alimentare s-a aplicat un curent continuu de 1 A între cele două plăci de Cu/Au, măsurându-se tensiunea rezultată cu multimetrul de precizie. Figura 7 (b) descrie schematic cea de-a doua configurație.

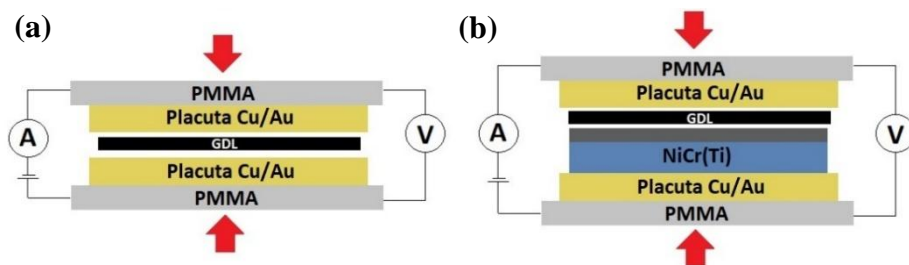


Figura 7. Schema procesului de funcționare a rezistenței la contact interfacial în cazul stratului de difuzie a gazelor (GDL) (a) și în cazul eșantioanelor + GDL (b)

În urma testelor de rezistență la contact interfacial, s-a observat că valoarea ICR este influențată în principal de conductivitatea suprafeței probei la o presiune fixă, care este afectată de natura materialelor de suprafață. Astfel, compoziția suprafeței a fost factorul predominant la forțe de compactare mai mari. Din datele experimentale a reieșit că rezistența la contact interfacial crește o dată cu creșterea aditiei de Ti în material, din cauza formării stratului de oxid pasiv. Astfel, cele mai bune valori ICR din lotul de probe investigat, la forța de compresiune de $140 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ au fost obținute în cazul eșantioanelor pe bază de NiCr cu adaos de 1,5% și, respectiv, 3% titan.

Capitolul 9 relevă concluziile generale ale acestui studiu și contribuțiile originale realizate prin intermediul acestei lucrări.

În urma cercetării efectuate, se pot trage următoarele concluzii:

- Au fost obținute cu succes straturi protectoare noi pe bază de NiCr(Ti), folosind procedeul continuu de încărcare cu fascicul laser, cu aplicabilitate în domeniul plăcilor bipolare a celulelor electrochimice cu membrană schimbatoare de cationi.
- Din micrografiile MEB în secțiune transversală s-a observat că toate eșantioanele prezintă un strat dens, fără fisuri sau alte defecte majore.
- În urma analizei microstructurale, au fost identificate 3 faze principale: (i) matricea Ni-Cr; (ii) o fază bogată în Nb și Mo și (iii) fază cu un conținut ridicat de Si (pentru acoperirea fără Ti) și un conținut ridicat de Ti (pentru acoperiri fabricate cu adaos de Ti), care reprezintă carburi MC.
- În urma analizei DRX, s-au identificat fazele din straturile de acoperire pe bază de NiCr(Ti) ca fiind NiCr- γ și a fost confirmată prezența titanului elementar ceea ce indica ca acesta nu a fost consumat în totalitate pentru a produce produși secundari.
- În urma testelor de microduritate, s-a observat că odată cu creșterea conținutului de Ti, raportul de faze dure a crescut, ceea ce a condus direct la o creștere a durității. Astfel, creșterea valorilor durității a fost atribuită formării de faze dure în cadrul acoperirilor.

- În urma evaluării electrochimice a acoperirilor pe bază de NiCr(Ti), atât în mediu slab acid cât și în mediu puternic acid (OCP, EIS, Tafel înainte de cronoamperometrie), s-a observat că adăugarea în materialul de bază a diferitelor concentrații de Ti (până la 10%) au dus la o creștere a rezistenței la coroziune superioară comparativ cu materialul de bază.
- Studii de cronoamperometrie, atât în mediu slab acid cât și în mediu puternic acid, au arătat că densitățile de curent au scăzut odată cu creșterea conținutului de Ti în cadrul stratului de acoperire.
- Rezultate mai slabe au fost obținute atât în mediu slab acid, cât și în mediu puternic acid, după retestarea eșantioanelor în urma studiilor cronoamperometrice.
- De asemenea, s-a observat că rezistența la contact interfacial crește o dată cu creșterea adăugării de Ti în materialul de bază, din cauza formării stratului de oxid pasiv. Astfel, cele mai bune valori ICR din lotul de probe investigat, la forța de compresiune de $140 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ au fost obținute în cazul eșantioanelor pe bază de NiCr cu adaos de 1,5% și, respectiv, 3% titan.

Contribuții persoanele:

Având în vedere obiectivele propuse ale tezei, precum și rezultatele obținute, contribuția personală poate fi evidențiată astfel:

- Studiu bibliografic privind stadiul actual al depunerilor prin fascicul laser, incluzând noi procese și echipamente, precum și compararea metodei cu alte tehnologii de obținere a straturilor protectoare, în vederea realizării de materiale performante pentru PEM;
- Selecția și studiul materialelor pe bază de NiCr și al aplicațiilor acestora în realizarea straturilor protectoare prin depunere prin placare laser;
- Propunerea de a adăuga Ti în pulberea pe bază de NiCr pentru creșterea performanțelor, în vederea utilizării noilor materiale în domeniul PEM.
- Pregătirea pulberilor pentru depunere: cântărire și omogenizare;
- Asistență în timpul depunerii straturilor prin tehnologia laser în cadrul laboratoarelor de Știința și Ingineria Materialelor din Brașov;
- Pregătirea probelor pentru analiza metalografică și testele de coroziune prin șlefuire și lustruire, precum și realizarea suportului metalografic;
- Examinarea straturilor în secțiune folosind microscopul metalografic;
- Pregătirea soluțiilor pentru testele electrochimice;
- Realizarea testelor electrochimice în cadrul Universității din Las Palmas, Gran Canaria;
- Interpretarea rezultatelor experimentale și prelucrarea datelor;
- Determinarea concentrației optime de Ti în straturile pe bază de NiCr pentru realizarea de materiale noi prin acoperire cu tehnologia laser, cu proprietăți mecanice superioare și rezistență crescută la coroziune, atât în mediu slab acid, cât și în mediu puternic acid, cu potențiale aplicații în domeniul PEM;
- Redactarea tezei și a articolelor științifice publicate.

Bibliografie selectivă:

1. D. N. Avram et al., “Electrochemical Evaluation of Protective Coatings with Ti Additions on Mild Steel Substrate with Potential Application for PEM Fuel Cells,” *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 15, 2022, doi: 10.3390/ma15155364.
2. IEA, “Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector,” 2021
3. WEC, “New Hydrogen Economy - Hope or Hype?,” *Innov. Insights Br.*, p. 42, 2019, [Online]. Available: <https://www.worldenergy.org/assets/downloads/WEInnovation-Insights-Brief-New-Hydrogen-Economy-Hype-or-Hope.pdf>
4. IEA, “Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells,” 2015.
5. A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, and T. Vegge, “Ammonia for hydrogen storage: Challenges and opportunities,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 20, pp. 2304–2310, 2008, doi: 10.1039/b720020j.
6. D. N. Avram et al., “Corrosion Behavior of Coated Low Carbon Steel in a Simulated PEMFC Environment,” *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 8, 2023, doi: 10.3390/ma16083056.
7. D. N. Avram et al., “Corrosion resistance of NiCr(Ti) coatings for metallic bipolar plates,” *Mater. Today Proc.*, vol. 72, pp. 538–543, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2022.09.007.
8. X. Luo et al., “Design and fabrication of bipolar plates for PEM water electrolyser,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 146, pp. 19–41, 2023, doi: 10.1016/j.jmst.2022.10.039
9. R. Vinodh, S. S. Kalanur, S. K. Natarajan, and B. G. Pollet, “Recent Advancements of Polymeric Membranes in Anion Exchange Membrane Water Electrolyzer (AEMWE): A Critical Review,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 9, 2023, doi: 10.3390/polym15092144.
10. S. Specchia, C. Francia, and P. Spinelli, “Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells,” vol. 2, Wiley-VCH, 2012, pp. 601–670.
11. M. Parry, O. Canziani, J. Palutikof, P. van der Linden, and C. Hanson, *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability*. 2007.
12. W. Haijiang, H. Li, and X.-Z. Yuan, *PEM Fuel Cell Failure Mode Analysis*. CRC Press, 2012
13. D. N. Avram et al., “Influence of titanium additions on the electrochemical behaviour of NiCr/Ti laser cladded coatings,” *Ann. “Dunarea Jos” Univ. Galati, Fascicle XII, Weld. Equip. Technol.*, vol. 33, pp. 107–111, 2022, doi: 10.35219/awet.2022.10
14. A. A. Siddiqui and A. K. Dubey, “Recent trends in laser cladding and surface alloying,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 134, no. August 2020, p. 106619, 2021, doi: 10.1016/j.optlastec.2020.106619
15. I. Hulka et al., “Influence of the laser cladding parameters on the morphology, wear and corrosion resistance of wc-co/nicrbsi composite coatings,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 19, 2021, doi: 10.3390/ma14195583.
16. E. Toyserkani, A. Khajepour, and S. F. Corbin, *Laser Cladding*. CRC Press, 2004.