

**DEZVOLTAREA UNOR STRATURI FUNCȚIONALE COMPOZITE DE TIP
WC-Co-NiP PRIN METODA BRAZĂRII ÎN VID**

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnica Timișoara

în domeniul de doctorat **INGINERIA MATERIALELOR**

autor ing. Dragoș Toader Pascal

conducător științific: Prof.univ.dr.ing. Viorel Aurel Serban

Prof.univ.dr.ing. Waltraut Brandl

luna 06 anul 2017

DEZVOLTAREA UNOR STRATURI FUNCȚIONALE COMPOZITE DE TIP WC-Co-NiP PRIN METODA BRAZĂRII ÎN VID

Rezumatul tezei destinate obținerii
titlului științific de
Doctor Inginer
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR
pentru
Ing. Dragoș Toader Pascal

Coordonator științific: prof. univ. dr. ing. Viorel Aurel Șerban
prof. univ. dr. ing. Waltraut Brandl
Referenți științifici: prof. univ. dr. ing. Ioan Vida-Simiti
prof. univ. dr. ing. Corneliu Munteanu
prof. univ. dr. ing. Ion Mitelea

Timișoara, 14.06.2017

Cuprins

| | |
|---|----|
| 1. Introducere și scopul lucrării | 3 |
| 2. Programul experimental | 6 |
| 3. Concluzii..... | 17 |
| 4. Bibliografie selectivă..... | 20 |

1. Introducere și scopul lucrării

Tehnicile de acoperire a suprafețelor în vederea îmbunătățirii comportamentului la diferite solicitări, atât de natură mecanică cât și chimică au devenit un interes major al studiilor în domeniul ingineriei suprafețelor. Prin aplicarea de straturi funcționale pe suprafața materialelor metalice comune, se poate extinde durata de viață a componentelor, reducând astfel pierderile economice cauzate de degradarea prematură și scoaterea din uz a acestora [1-3].

În prezent sunt utilizate diferite metode de acoperire în scop protector. Pulverizarea termică [1-4] depunerile cu fascicul laser [1-3] sau prin metode electrochimice [1-3, 5] cât și cele din stare de vapori [1-3] sunt doar câteva exemple de tehnici folosite în diverse aplicații, fiecare dintre ele având un domeniu precis de aplicabilitate [1-5]. Pentru a îmbunătăți comportamentul la solicitări mecanice al materialelor, se folosesc metode ca pulverizarea termică, încărcarea prin sudare sau placarea cu laser, prin intermediul cărora se obțin straturi de grosimi considerabile, de până la câțiva mm [1-4]. Pe de altă parte, depunerile electrochimice și cele din stare de vapori conduc la obținerea de acoperiri cu grosimi reduse (sub 100 μm), utilizate preponderent datorită rezistenței ridicate la coroziune [1-3, 5].

Defectele ce pot apărea în cazul straturilor compozite cu matrice metalică sunt: grosime variabilă, fisuri, porozitate ridicată, distribuția neomogenă a fazelor dure (carburilor) precum și aderența necorespunzătoare la substrat. Fisurile sunt în general cauzate de supraîncălzire, viteza de răcire prea ridicată sau diferența prea mare între coeficientul de dilatare termică dintre materialul substrat și cel de acoperire. Pentru a reduce riscul apariției fisurilor, se impune frecvent preîncălzirea substratului, precum și o răcire lentă. Porozitatea depinde adesea de mediul în care se realizează procesul de acoperire (utilizarea sau nu a unei atmosfere protectoare), prezența impurităților atât la interfața dintre strat și substrat cât și în materia primă a celui din urmă. Distribuția neomogenă a particulelor ranforsante în stratul compozit au ca principal motiv incapacitatea metodei tehnologice de a controla acest fenomen. Depășirea acestui tip de defect, este foarte anevoioasă, deoarece ține de natura procesului și implică modificări aduse acestuia, intervenții care de cele mai multe ori sunt foarte greu de realizat sau chiar imposibile. Aderența și/sau coeziunea defectuoasă poate fi atribuită unei difuzii insuficiente a aliajului topit în materialul substrat, cauzată de temperatura finală de brazare prea joasă sau durata de menținere prea scurtă [1-3].

Cercetările recente au condus la dezvoltarea procesului de brazare [2, 3, 6], prin care se pot obține straturi relativ groase, ce pot ajunge până la ordinul zecilor de milimetri, în timp ce alte procedee de acoperire sunt limitate la grosimi mult mai reduse [1-5, 7]. Încadrarea metodei de obținere a straturilor prin brazarea benzilor compozite flexibile în cuptor cu vid în domeniul tehnicilor de acoperire în funcție de grosimea de strat obținută este redată în Figura 1.

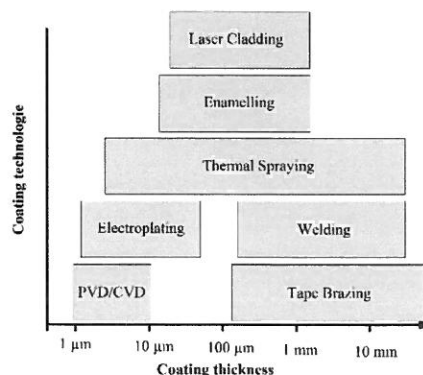


Figura 1. Încadrarea metodei în domeniul tehnicilor de acoperire

În stadiul actual, metoda obținerii straturilor prin procesul de brazare reprezintă o alternativă viabilă pentru îmbunătățirea caracteristicilor de suprafață, comparativ cu alte tehnologii aplicate în industrie [1-7]. Acest procedeu poate fi utilizat într-o mare varietate de aplicații, ca de exemplu carcase de pompe, malaxoare sau extrudere, palete de amestecare, plăci deflectoare, datorită procesului tehnologic simplu, ce nu necesită aparatură extrem de costisitoare și nici personal înalt calificat [2]. Totodată, prin intermediul acestei metode se pot acoperi piese cu geometrii complexe, controlul compoziției chimice, cât și a dimensiunilor straturilor realizându-se relativ ușor. Acoperirile obținute au o microstructură omogenă, fără impurități sau particule netopite cât și o porozitate scăzută ($< 1\%$) [3, 11-18], comparativ cu cea de aprox. 10% rezultată în urma depunerilor de straturi cu compoziție chimică similară prin tehnica pulverizării termice cu flacără [9, 10, 19]. Un alt avantaj al acestui proces îl reprezintă coeziunea dintre fazele constituente precum și aderența superioară la substrat. Aceasta se datorează legăturii metalurgice obținută prin fenomene ca difuzia, alierea și/sau atracția intermoleculară sau intergranulară a elementelor aliajului de brazare în zona de interfață cu materialul substrat [3, 11-18].

Principala limitare a acestei metode o reprezintă inaplicabilitatea la nivelul materialelor sensibile la temperatură ridicată (1000°C), necesară fluidizării aliajului de brazare în vederea realizării procesului de infiltrare. Temperatura ridicată din timpul brazării poate avea efecte nedorite, afectând caracteristicile structurale ale anumitor materiale substrat, promovând fenomene metalurgice, precum creșterea dimensiunii grăunților cristalini sau modificări de faze care ar putea influența negativ caracteristicile de performanță ale componentelor [3, 6, 7].

În cadrul acestei teme de cercetare se urmărește obținerea de straturi de acoperire compozite cu matrice metalică pe bază de aliaj autofluxant (NiP) și particule dure de ranforsare (WC-Co), prin metoda brazării în cuptor cu vid în vederea creșterii rezistenței la uzare și coroziune a substratului metalic. În acest scop au fost investigate caracteristici ale stratului de tip WC-Co-NiP pe oțelul suport 16MnCr5.

Pentru a determina eventuale schimbări de faze survenite în urma tratamentului termic, s-au realizat analize prin difracție de raze X (XRD) pe materia primă pulverulentă și ulterior pe stratul obținut. Morfologia, microstructura, compoziția chimică, respectiv aspectul interfeței dintre strat și substrat au fost analizate prin intermediul microscopiei electronice cu baleiaj (MEB) combinată cu analiza spectrală cu dispersie de raze X (EDX). Mărimea, frecvența și distribuția porilor au un impact major în ceea ce privește duritatea, rezistența mecanică, comportamentul la uzare și în special rezistența la coroziune a straturilor funcționale. Din acest motiv, micrografiile MEB au fost înregistrate în cinci zone diferite ale secțiunii transversale, apoi au fost investigate cu ajutorul unui program de procesare a imaginilor. Pentru a determina profilul durității, în secțiunea transversală a stratului s-au realizat măsurători de microduritate Vickers. Comportamentul la uzare a fost evaluat cu ajutorul unui tribometru, utilizând aranjamentul pin-on-disc (POD). Rezistența la coroziune a stratului comparativ cu cea a substratului a fost evaluată prin polarizare potențiodinamică în soluție de 3,5% NaCl, și respectiv 0,5 M HCl, la temperatura camerei, într-o celulă electrochimică cu trei electrozi.

Prezentul studiu urmărește în principal 3 obiective specifice:

- **depunerea de straturi funcționale** de înaltă calitate;
- **optimizarea parametrilor** ciclului termic în vederea evitării formării microfisurilor și a porilor;
- **caracterizarea straturilor** obținute prin microscopie optică (MO), microscopie electronică de baleiaj (SEM) combinată cu spectroscopie cu energie dispersivă de raze X (EDX), difracție de raze X (XRD), microduritate (HV), evaluarea adeziunii la substrat prin încercări de tracțiune, încercări la uzare (POD) și voltametrie liniară (LV).

Toate aceste investigații au ca scop determinarea caracteristicilor și calității straturilor funcționale compozite de tip WC-Co-NiP obținute prin metoda brazării în cuptor cu vid a benzilor flexibile.

Contribuțiile originale ale prezentului studiu se referă la:

- abordarea unei **metode de acoperire neconvențională** (brazare în vid) cu scopul de a obține straturi compozite funcționale cu înaltă rezistență la uzare și coroziune;
- selectarea atentă a materiilor prime cu scopul de a îmbina favorabil un proces de fabricare cât mai **economic, facil și prietenos cu mediul înconjurător**, cu obținerea de straturi cu caracteristici superioare;
- alegerea pulberii de tip **WC-Co reciclată**, ca fază ramforsantă, ce aduce numeroase avantaje economice;
- folosirea unei matrici metalice pe bază de **aliaj de brazare NiP**, ce reduce temperatura maximă a procesului de brazare la 1000°C, diminuând totodată costurile de producție și aducând beneficii asupra calității stratului;
- aplicarea cu succes a unui **liant organic fugitiv** pe bază de apă pentru obținerea benzilor compozite flexibile, care în urma descompunerii termice din timpul procesului de brazare nu generează produși nocivi și conferă benzilor o durată de viață prelungită.

Prezenta teză este structurată în 5 capitole:

Capitolul 1 prezintă o scurtă introducere în tematica selectată, subliniind motivația alegerii prezentului subiect precum și aspectele fundamentale referitoare la necesitatea abordării și dezvoltării acestui studiu.

Capitolul 2 constă în analiza stadiului actual al cercetării în domeniul straturilor funcționale, prin studiul datelor de literatură, expunând succint aspectele teoretice importante referitoare la clasificarea, modul de obținere, principalele caracteristici, precum și unele domenii de aplicare. Adicional, este realizată o descriere concisă cu privire la elementele fundamentale ale procesului de brazare, în special cel realizat în vid. De asemenea, s-au evidențiat și materialele utilizate în general în vederea obținerii benzilor compozite flexibile și a straturilor funcționale brazate cât și principalele lor caracteristici.

Capitolul 3 descrie metodologia și echipamentul folosit în scopul îndeplinirii programului experimental. Acest capitol oferă o vedere de ansamblu asupra metodelor de investigare și caracterizare aplicate, prezentând tehnicile analitice folosite pentru a obține informații importante referitoare la natura, calitatea, proprietățile și performanța straturilor de tip WC-Co-NiP depuse prin metoda brazării în vid a benzilor flexibile.

Capitolul 4 este destinat descrierii programului experimental, prezentând sistematic etapele de lucru, cu referire la selecția materialelor utilizate, metoda de fabricare a benzilor compozite flexibile, alegerea parametrilor ciclului termic al procesului de brazare, precum și influența acestora asupra morfologiei straturilor obținute. Tot în această parte a lucrării sunt evidențiate în mod detaliat rezultatele experimentale obținute, corelate cu caracterizarea straturilor.

Capitolul 5 încheie acest studiu prin prezentarea celor mai importante concluzii și evidențierea contribuțiilor originale aduse domeniului prin intermediul prezentului program experimental.

2. Programul experimental

În cadrul acestei teme de cercetare se urmărește obținerea de straturi de acoperire compozite cu matrice metalică pe bază de aliaj autofluxant (NiP) și particule dure de ranforsare (WC-Co), prin metoda brazării în cuptor cu vid, în vederea creșterii rezistenței la uzare și coroziune a componentelor. În acest scop, se urmărește în principal optimizarea parametrilor ciclului termic și a compoziției chimice a benzilor flexibile.

Programul experimental este prezentat schematic în Figura 2 și constă în:

- selecția materialelor;
- fabricarea benzilor compozite;
- brazarea în vid;
- caracterizarea straturilor obținute;
- evaluarea rezultatelor și trasarea concluziilor

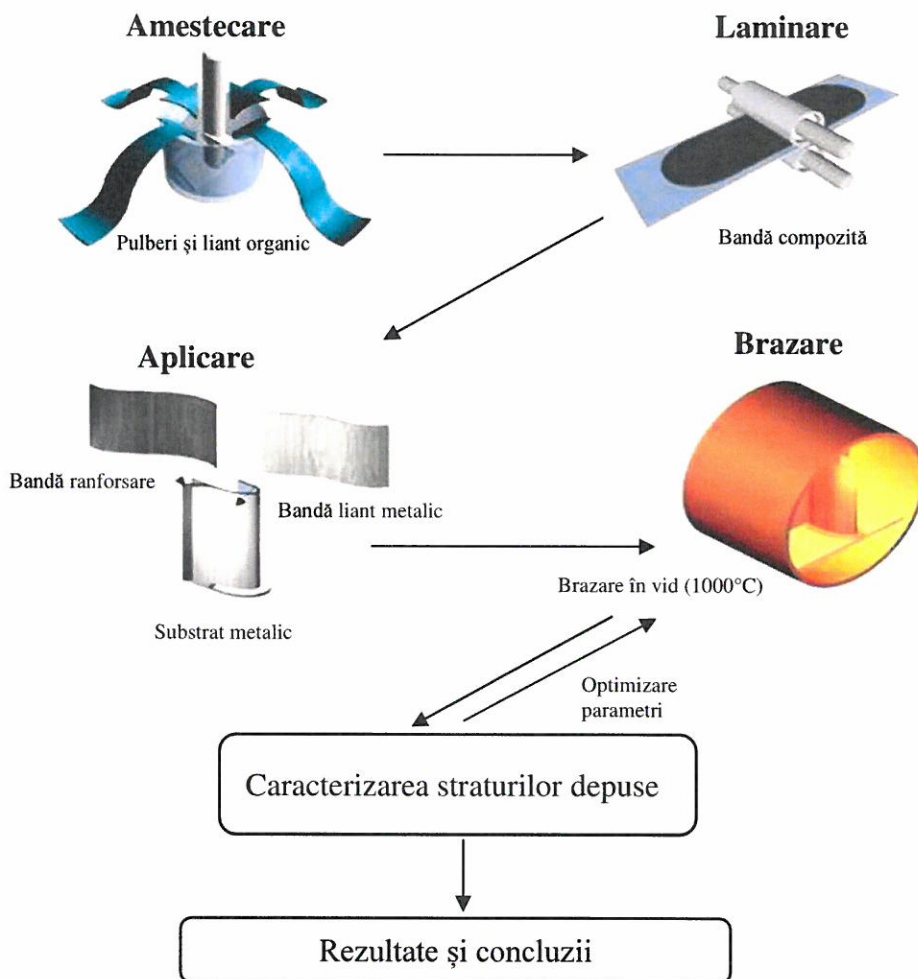


Figura 2. Reprezentare schematică a programului experimental

Probele obținute în urma depunerii straturilor funcționale prin brazare în cuptor cu vid pe suprafața materialului suport au fost supuse mai multor investigații în vederea determinării caracteristicilor acestora. În cazul obținerii acestui tip de straturi, nu există valori universale valabile în privința parametrilor ciclului termic, deoarece acestea depind în mare măsură de mai

mulți factori, precum compoziția chimică a aliajului de brazare, a materialului ranforsant și a substratului. Astfel, un prim pas pentru a obține acoperiri cu calitate superioară îl constituie determinarea parametrilor optimi ai ciclului termic. Stabilirea temperaturii de topire a materialului de adaos s-a realizat cu ajutorul analizei termogravimetrice (TGA). Ulterior, morfologia, microstructura, adeziunea stratului la substrat, precum și gradul de porozitate al acestuia au fost investigate prin microscopie electronică de baleiaj (MEB) și microscopie optică (MO) asistată de un program de procesare a imaginilor.

Benzile compozite destinate depunerii straturilor funcționale sunt obținute prin amestecarea a două materiale granulare, respectiv pulbera de tip cermet (WC-Co) și aliajul autofluxant pe baza de nichel (NiP) cu liantul organic fugitiv pe bază de apă, urmată de laminare în vederea obținerii grosimii dorite.

Materialele utilizate pentru obținerea benzilor precum și compoziția lor chimică sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabel 1. Compoziția chimică a benzilor flexibile (% de masă)

| | W | C | Co | Ni | P | % de masă |
|--------------------------|---------------------------------|-----------|-----|------|---------|------------|
| WC-Co 45-300μm | rest | 5.7 | 7.5 | - | - | 75 |
| NiP 20-55μm | - | max. 0.06 | - | rest | 10 - 12 | 25 |
| Liant organic fugitiv | Formulă specială pe bază de apă | | | | | + 3-3.5 |

Ambele tipuri de pulberi folosite în cadrul acestui studiu sunt produse și comercializate de compania suedeză Höganäs AB.

Aliajul autofluxant pe bază de Ni este o pulbere sferoidală, a cărei morfologie, distribuție granulometrică (20-55μm) și compoziție chimică este redată în Figura 3.

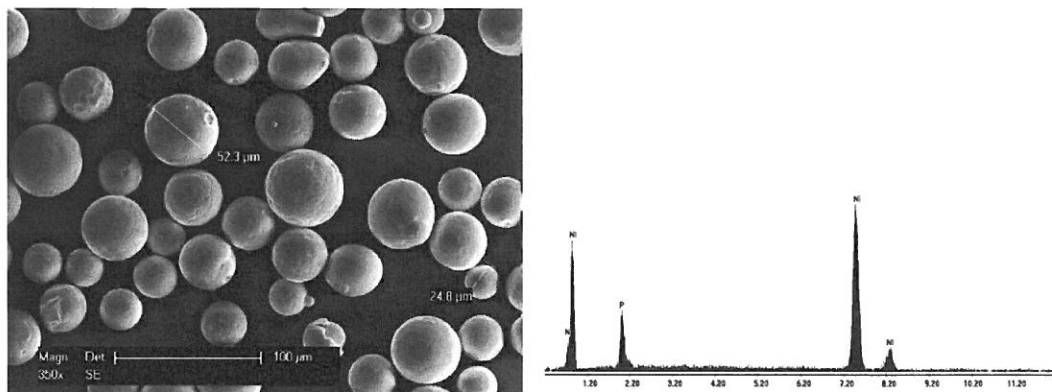


Figura 3. Micrografie MEB și spectrul EDX corespunzătoare pulberii NiP

Componenta de ranforsare este o pulbere de tip WC-Co, cu formă poligonală, obținută prin reciclarea sculelor din carburi cementate și are mărimea particulelor între 45 - 300 μm. Atât morfologia cât și compoziția chimică a acestui tip de pulbere pot fi observate în Figura 4.

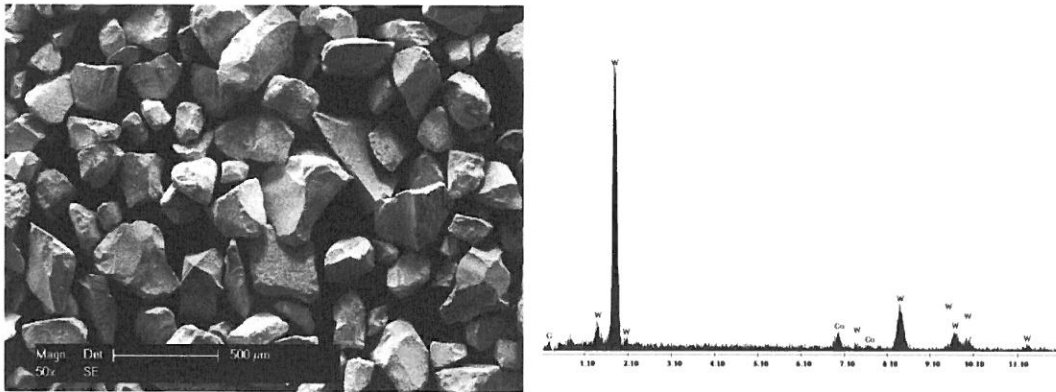


Figura 4. Micrografie MEB și spectru EDX corespunzătoare pulberii WC-Co

Figura 5 prezintă o vedere microscopică a benzilor flexibile, în care se poate observa distribuția omogenă a pulberii de NiP (Figura 5a), cât și a celei de WC-Co (Figura 5b). Totodată, se observă cu ușurință prezența fibrililor de liant organic, aceștia având rolul ancorării particulelor. Benzile flexibile de ranforsare (WC-Co) conțin și o cantitate mică ($\approx 2\%$) de pulbere NiP cu scopul de a promova capilaritatea și procesul de brazare.

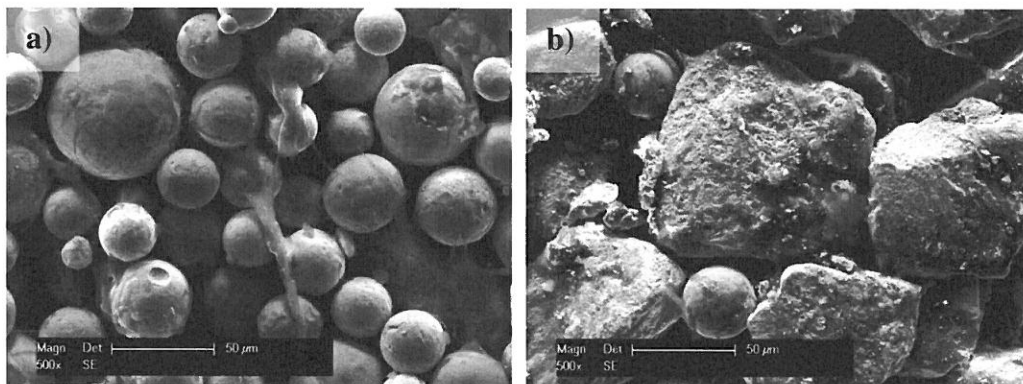


Figura 5. Micrografii SE pentru: a) bandă aliaj brazare și b) bandă ranforsare

În timpul unor încercări preliminare de a depune straturi compozite de tip WC-NiP pe suprafața unor componente active, prin metoda brazării în cuptor cu vid, a fost observată apariția a numeroase fisuri atât pe suprafața cât și în profunzimea straturilor. Totodată, acestea au prezentat o porozitate ridicată și adeziune necorespunzătoare la substrat. Pentru a depăși aceste inconveniente cauzate în principal de diferența dintre coeficienții de dilatare/contractie termică a fazelor metalice și respectiv ceramice, este imperios necesară optimizarea ciclului termic din timpul procesului de brazare.

Analiza termogravimetrică (TGA) oferă informații precise despre modificarea masei și implică descompunerea componentei organice (liantul pe bază de apă) a benzilor compozite în timpul încălzirii. Curba TG ilustrează faptul că liantul organic are două pierderi semnificative de masă. Primul declin, în jurul valorii de 200 °C reprezintă evaporarea lichidelor, solvenților și a altor compuși volatili, iar al doilea și cel mai semnificativ are o valoare maximă aproximativ 500 °C și corespunde descompunerii totale a liantului.

Îndepărtarea liantului în timpul etapei primare de încălzire necesită atenție sporită, deoarece prin descompunerea acestuia se produc gaze oxidante, precum dioxidul de carbon,

vapori de apă, etc. Prezența acestor compuși în imediata vecinătate a particulelor aliajului de brazare influențează drastic potențialul oxigenului de la suprafața materialului compozit, putând conduce la formarea de oxizi stabili termodinamic.

Curba DTA corespunzătoare pulberii NiP prezintă temperatura solidus și cea liquidus a aliajului de brazare. Temperatura se menține relativ constantă până la 880°C, punct corespunzător temperaturii solidus, urmat de un eveniment endoterm cu un maxim la 900°C, echivalent temperaturii liquidus a probei.

O perioadă critică în timpul brazării, din punct de vedere al reducerii/transformării oxizilor, o reprezintă etapa de încălzire din apropierea temperaturii de topire (în cazul de față 800°C - 900°C). În acest interval există un risc ridicat ca oxizii să se transforme în specii cu o mai mare stabilitate. Deoarece această temperatură se află sub punctul liquidus, oxizii formați nu se vor topi împreună cu aliajul de bazare și vor rămâne sub formă de incluziuni sau zgură. Din acest motiv este foarte importantă cunoașterea valorii exacte a temperaturii de topire, pentru a putea oferi condiții de proces eficiente în vederea prevenirii formării oxizilor. Oxizii de suprafață formează bariere în calea difuziei, obstrucționând capilaritatea și în consecință infiltrarea liantului metalic, în vederea formării stratului compozit.

Ca **material substrat** a fost folosit un oțel disponibil comercial, de tip 16MnCr5 (1.7131). Suprafața de contact a componentei de acoperit a fost șlefuită cu hârtie abrazivă în scopul îndepărtării potențialilor oxizi, apoi probele au fost spălate cu etanol pentru a elimina contaminanții organici și/sau anorganici și ulterior uscată cu aer cald.

Chiar dacă, spre deosebire de alte metode, precum CVD, PVD sau pulverizarea termică, aderența straturilor depuse prin brazare în vid depinde doar în foarte mică măsură de rugozitatea suprafeței substratului, este obligatoriu ca aceasta să fie curată și uscată [2, 3, 6-8]. Pe suprafața astfel pregătită au fost așezate și fixate cu ajutorul unei mici cantități din același liant organic, benzile flexibile tăiate în prealabil la dimensiunile dorite (Figura 6). În cadrul acestui studiu, grosimea inițială a benzilor a fost de aproximativ 3 mm.

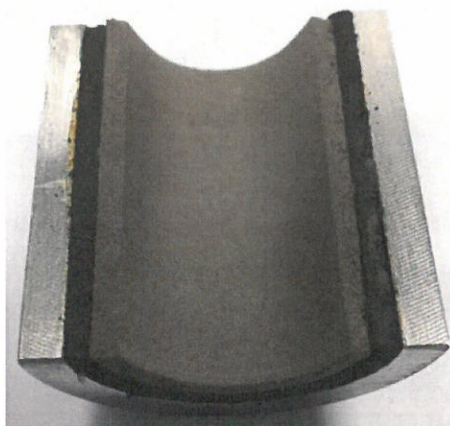
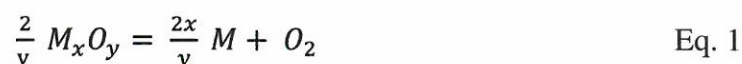


Figura 6. Aranjamentul probelor experimentale

Procesul de brazare la temperatură înaltă a fost efectuat într-un cuptor vertical cu pereți răciți (HITERM 80-200) cu un diametru utilizabil al camerei de 60 mm și o înălțime de 70 mm. În timpul tratamentului, presiunea din incintă a fost de aproximativ $3.0 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Brazarea s-a realizat în vid, fără prezența de agenți reducători și prin urmare, principalul mecanism de îndepărtare a oxizilor este disocierea acestora, conform reacției din Eq. 1 [20]:



Pentru **determinarea parametrilor optimi** ai ciclului termic de brazare au fost aplicate rampe de încălzire, paliere de menținere și rate de răcire cu diferite valori (patru programe distincte), menținând însă aceeași temperatură maximă. Cele patru seturi de cicluri termice diferite, grupate fiecare în câte un program sunt ilustrate schematic în Figura 8.

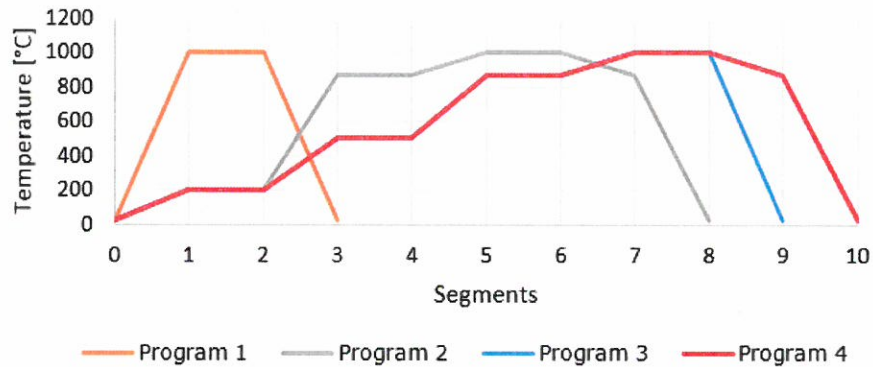


Figura 8. Parametrii procesului de brazare

Ca punct de plecare, s-a utilizat un ciclu termic simplist, având rol orientativ. Acest prim set de parametri (*Programul 1*) prezintă o rată de încălzire de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ până la 1000°C (temperatura de brazare), urmată de menținerea la temperatura de brazare timp de 30 min. Răcirea probelor a fost realizată cu viteza de $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ până la temperatura ambiantă (25°C).

Programul 4, folosind parametrii optimizați, aduce incinta cuptorului și probele la temperatura de brazare folosind patru trepte de încălzire. Prima rampă de încălzire a fost realizată cu o rată de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ până la 200°C , temperatură la care curba TG prezintă prima scădere de masă. La această valoare a temperaturii s-a realizat o menținere izotermă timp de 15 minute pentru a permite evaporarea apei, solvenților, și a compușilor volatili din liantul organic al benzilor compozite. Acest palier ajută și la restabilirea calității atmosferei din incinta cuptorului. Viteze de încălzire mai mari se recomandă a fi evitate, deoarece pot conduce la deformarea substratului, precum și la evaporare excesivă, afectând sever calitatea atmosferei.

În a doua rampă s-a crescut temperatura la 500°C cu o viteză de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$, valoare a temperaturii ce corespunde celei de-a doua scăderi de masă observate pe curba TG. Această temperatură a fost menținută timp de 30 de minute, pentru a oferi liantului organic suficient timp să se descompună în totalitate, iar gazele rezultate să fie evacuate prin intermediul sistemului de vidare. Acest palier prelungit este necesar din cauza cantității relativ mari de compuși gazoși ce trebuie să fie eliminați.

Temperatura de înmuiere s-a situat cu 10°C sub punctul solidus al aliajului de brazare, determinat prin intermediu DTA. Deoarece mărimea probelor experimentale este relativ mică, o menținere la 870°C pe durata a 15 minute a fost suficientă pentru ca temperatura din interiorul cuptorului și cea a benzilor flexibile respectiv a substratului metalic să se stabilizeze. Concomitent, acest palier a readus presiunea la valoarea inițial setată.

Ultima treaptă de încălzire (până la temperatura de brazare) s-a realizat cu $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Această viteză de încălzire mult mai ridicată a fost necesară pentru a contracara separarea elementelor metalice din aliajul de brazare, precum și erodarea și alierea excesivă a substratului. Totodată, această valoare a vitezei de încălzire nu trebuie depășită, pentru a evita deformarea, precum și compromiterea proprietăților metalurgice ale componentelor. Temperatura liquidus a aliajului de tip NiP, determinată din analiza DTA ca fiind de 900°C , împreună cu recomandările producătorului, au condus la stabilirea temperaturii optime de brazare pentru procedeul curent. În cazul brazării în vid, producătorul materialului de adaos recomandă ca temperatura de lucru să fie cu 25°C până la 200°C mai ridicată decât cea de topire. Astfel, din

punct de vedere teoretic, intervalul temperaturii de brazare se situează în cazul de față între 925°C și 1100°C. În practică, este avantajoasă folosirea temperaturilor de proces cât mai scăzute posibil, situate la limita inferioară a intervalului teoretic, pentru a evita curgerea necontrolată a aliajului topit. În acest mod se reduce simultan și valoarea costurilor de producție. Menținerea sistemului la temperatura de brazare optimă, stabilită la 1000°C pe durata a 30 de minute, oferă condițiile optime ca aliajul topit să atingă fluiditatea necesară pentru a învâli în totalitate particulele de WC.

Probele au fost ulterior răcite până la 870°C, reducând lent temperatura cu 10°C min⁻¹. Această viteză de răcire scăzută previne generarea de tensiuni interne cauzate de gradientul mare de temperatură, diferența mare dintre coeficienții de transfer termic ai componentelor metalice și ceramice, precum și de transformările de fază ce pot avea loc în timpul solidificării rapide.

Răcirea finală s-a realizat cu o rată mult mai mare comparativ cu prima treaptă de răcire. Pentru acest program, viteza de răcire de 30°C min⁻¹ a fost aplicată până când temperatura din incinta cuptorului a atins valoarea de 25°C. Această etapă finală a ciclului termic asigură cerințele de producție, evitând totodată deformarea componentelor de brazat.

În timpul procesului de încălzire, liantul organic se descompune la aproximativ 500°C, lăsând în urmă numeroși pori interconectați, favorabili acțiunii capilare. O dată cu creșterea temperaturii, la 880°C, aliajul autofluxant ajunge la punctul solidus. Este absolut necesară menținerea probelor la o temperatură cu 10°C mai mică decât cea solidus, pe o durată de înmuiere prestabilită (în funcție de mai mulți factori, precum mărimea, forma și compoziția chimică a componentelor de brazat), pentru a avea o distribuție uniformă a căldurii.

Menținerea timp de 30 de minute la temperatura de brazare de 1000°C a asigurat fluiditatea optimă a materialului de adaos pentru a putea umecta, infiltra și umple interstițiile dintre particulele de WC. Adicional, se asigură și mediul propice procesului de difuzie în zona de interfață dintre materialul de brazat și substratul metalic, în vederea obținerii unor straturi de calitate ridicată, cu o puternică legătură metalurgică.

Microstructura straturilor va avea bineînțeles un impact major asupra proprietăților mecanice și a rezistenței la coroziune. În acest sens, specimene au fost tăiate la dimensiunile corespunzătoare, împachetate, șlefuite și lustruite, urmând metode standard de pregătire pentru a obține probe metalografice. Investigațiile microscopice au fost realizate cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj combinate cu analiza spectrală cu dispersie de raze X.

Înregistrările micrografice făcute pe secțiuni transversale ale probelor au oferit informații valoroase cu privire la morfologia, microstructura și calitatea interfeței dintre strat și substrat. Microstructura straturilor compozite obținute prin procesul de brazare este prezentată în imaginile MEB (Figura 9a și 9b). Micrografiile straturilor depuse cu parametrii optimizați redau o structură foarte densă, fără defecte și o interfață curată cu materialul substratului.

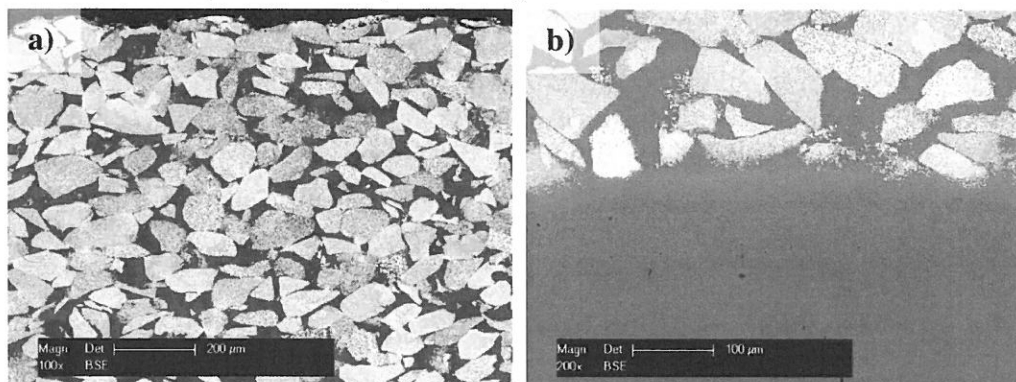


Figura 9. Micrografii BSE: a) strat compozit, b) interfața strat/substrat

Pentru a putea determina o valoare medie reprezentativă a porozității, micrografiile optice au fost înregistrate în zone diferite ale secțiunilor transversale și apoi procesate cu ajutorul unui program de prelucrare a imaginilor. O valoare medie de 1% a porozității, considerabil mai mică decât cea inițială de aproximativ 20% (Programul 1), s-a obținut pentru straturile depuse implementând parametrii optimizați (Programul 4). Cantitatea, precum și distribuția porilor este redată în Figura 10.



Figura 10. Micrografie procesată ce redă porozitatea stratului WC-Co-NiP

Compoziția fazelor constitutive ale materiei prime pulverulente și a straturilor obținute a fost investigată cu ajutorul difracției de raze X (Philips X'Pert). Figura 11 prezintă o imagine comparativă a spectrelor de difracție, pentru o mai ușoară înțelegere a transformărilor de fază survenite în timpul procesului de brazare.

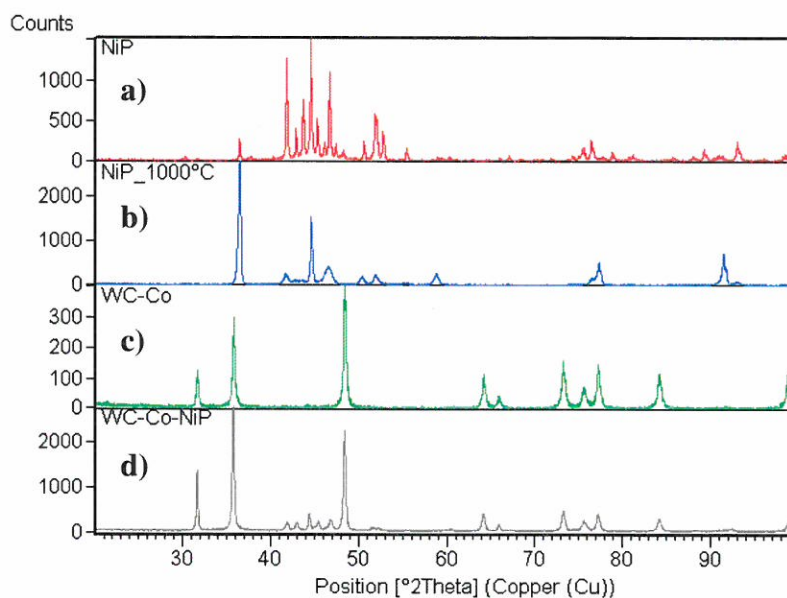


Figura 11. Difractograme XRD: a) pulbere NiP, b) aliaj NiP tratat termic 1000°C, c) pulbere WC-Co și d) strat WC-Co-NiP

S-a observat că structura inițială a aliajului de brazare în stare pulverulentă este una cristalină, cu un conținut ridicat în faza Ni_3P (aprox. 80%). În cazul stratului WC-Co-NiP obținut prin brazare în vid, compoziția de faze constă în 51% WC cu sistem de cristalizare hexagonal compact, 38% Ni_3P tetragonal cu volum centrat, 7% Ni_{17}W_3 și 4% $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$. Cele două faze predominante asigură atât comportamentul superior la uzare cât și rezistența ridicată la coroziune.

Microduratea stratului a fost determinată cu ajutorul unui microdurimetru Zwick/Roell ZHV μ -S echipat cu microindentor tip Vickers.

În urma încercărilor de microdurate realizate în secțiune transversală, valorile înregistrate au variat între minime de aproximativ 650HV1, în cazul matricei metalice și maxime de aproximativ 1130HV1, în cazul particulelor cermet, rezultând o medie de 890HV1.

Adițional, s-a testat și duritatea la suprafața stratului, de această dată cu ajutorul unui durimetru universal KB 250 BVRZ prevăzut de asemenea cu indentor Vickers. Valoarea medie a suprafeței de 1010HV10 denotă o duritate a stratului WC-Co-NiP de peste 2 ori mai mare decât cea a materialului substrat tratat termochimic prin carburare (470HV) și de aproape 6 ori mai mare decât în situația în care acesta se află în stare recoaptă (170HV). Valorile mici (minime) obținute în urma ambelor metode de testare sunt atribuite prezenței porilor.

Încercarea la tracțiune s-a realizat pe mașina universală INSTRON 5584 cu epruvete confecționate din materialul compozit, având forma și dimensiunile prescrise în EN 582. Condițiile și modul de executare a încercării la tracțiune și caracteristicile mecanice care se pot determina prin această metodă sunt reglementate de standardul EN 10002.

Probele destinate încercărilor pentru evaluarea adeziunii și coeziunii stratului au avut diametrul de 20 mm, o lungime totală de 62 mm, cu o grosime a stratului de 2 mm. Viteza de tragere a fost de 15 mm min⁻¹.

În urma a trei încercări experimentale, s-a obținut o valoare medie a coeziunii stratului (rezistența la tracțiune) de 150 MPa, corelată cu o valoare medie a forței maxime la tracțiune de 50 kN. Prin această metodă nu s-a putut determina adeziunea stratului la substrat, deoarece ruperea s-a produs în strat, prin urmare, valorile obținute sunt reprezentative pentru coeziunea stratului compozit. Luând în considerare sistemul de brazare prezentat cât și studiile similare realizate de alte echipe de cercetare, se poate aștepta o valoare a adeziunii stratului la substrat de cel puțin două ori mai ridicată decât cea obținută la coeziune [1, 2].

Pentru a compara **rezistența la uzare** a stratului funcțional WC-Co-NiP, respectiv a materialului suport 16MnCr5, au fost efectuate investigații tribologice. Un tribometru CSM Instruments cu aranjament ball-on-disk a fost utilizat pentru testele de uzare prin alunecare, conform standardului DIN 50324. Condițiile experimentale au fost identice pentru ambele tipuri de probe. Distanța parcursă a fost de 1890 m cu o viteză liniară de 15 cm s⁻¹, iar încărcarea normală a fost de 10 N. Testarea s-a făcut la presiune atmosferică și temperatură ambiantă, cu alunecare uscată, iar contrapiesele au fost bile din oțel 100Cr6, respectiv WC-Co cu diametrul de 6 mm. Premergător experimentelor, suprafețele de testat ale probelor au fost șlefuite cu hârtie metalografică pentru a îndepărta posibile impurități și a conferi același grad de rugozitate ambelor tipuri de materiale. Ulterior, au fost degresate cu etanol și uscate cu aer cald.

Coefficientul de frecare și rata de uzare au fost calculate în mod automat de către programul computerizat al tribometrului, după introducerea datelor referitoare la secțiunea urmei de uzare în cazul probelor și diametrul urmei în cazul partenerului static. Chiar dacă, în cazul testării tribologice a straturilor WC-Co-NiP, respectiv a oțelului 16MnCr5 contra partenerului static 100Cr6, coeficientul de frecare al perechii WC Co NiP - 100Cr6 a înregistrat o valoare medie mai ridicată (0,77) comparativ cu cea a perechii 16MnCr5 - 100Cr6 (0,60), rata de uzare a stratului a fost semnificativ mai redusă (de aprox. 170 ori).

Evoluția coeficienților de frecare, precum și valorile de reper sunt oferite în Figura 12, respectiv Tabelul 2.

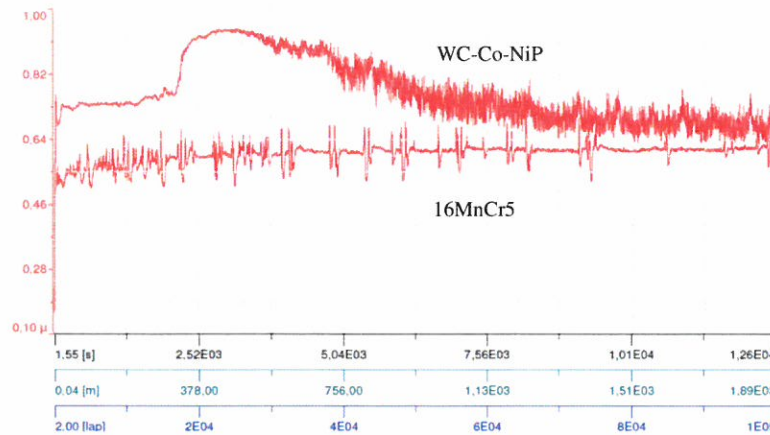


Figura 12. Evoluția coeficienților de frecare vs. 100Cr6

Tabelul 2. Coeficienți de frecare și rate de uzare vs. 100Cr6

| Proba | COF minim | COF maxim | COF mediu | Rată uzare [$\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$] |
|------------------|-----------|-----------|-----------|--|
| 16MnCr5 | 0.17 | 0.70 | 0.60 | $9.07 \cdot 10^{-2}$ |
| WC-Co-NiP | 0.16 | 0.95 | 0.77 | $5.36 \cdot 10^{-4}$ |

Comparativ, în cazul testării tribologice a straturilor WC-Co-NiP, respectiv a oțelului 16MnCr5 contra partenerului static WC-Co, coeficientul de frecare al perechii WC Co NiP - WC-Co a înregistrat atât o valoare medie mai mică (0.33) comparativ cu cea a perechii 16MnCr5 - WC-Co (0.50), cât și o rată de uzare a stratului de aproximativ 7 ori mai scăzută.

Evoluția coeficienților de frecare, precum și valorile de reper sunt oferite în Figura 12, respectiv Tabelul 2.

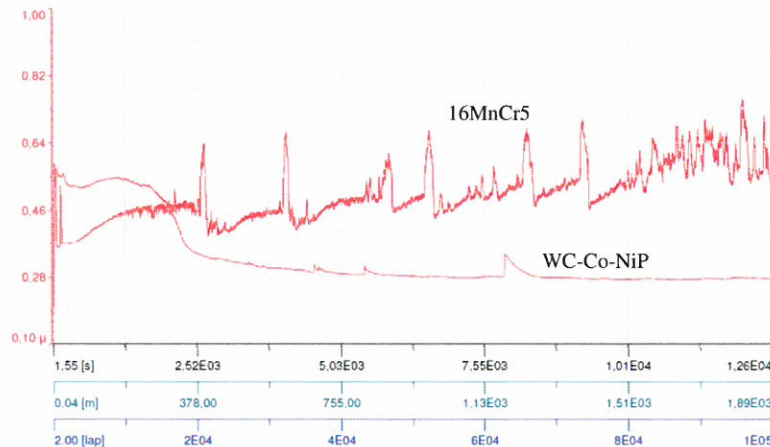


Figure 13 Evoluția coeficienților de frecare vs. WC Co

Tabelul 3. Coeficienți de frecare și rate de uzare vs. WC-Co

| Proba | COF minim | COF maxim | COF mediu | Rată uzare [$\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$] |
|------------------|-----------|-----------|-----------|--|
| 16MnCr5 | 0.18 | 0.76 | 0.50 | $1.03 \cdot 10^{-3}$ |
| WC-Co-NiP | 0.21 | 0.57 | 0.33 | $1.55 \cdot 10^{-4}$ |

Aceste rezultate sunt justificate prin prezența fazei WC, care prezintă valori ridicate ale durității, precum și datorită caracterului autolubrifiant al fazei Ni₃P.

Rezistența la coroziune electrochimică a fost evaluată prin polarizare potențiodinamică cu ajutorul unui Potentiostat/Galvanostat IVIUM Vertex într-o celulă cu trei electrozi, respectând indicațiile standardului ISO 13129. Investigațiile au avut loc în intervalul de potențial încadrat între -800 și +1000 mV față de electrodul saturat de calomel (SCE) cu viteză de scanare de 10 mV min⁻¹. Electroliții în care s-au realizat testele au fost o soluție neutră de 3.5% NaCl (pH 7), respectiv o soluție apoasă de 0.5 M HCl (pH 0), la temperatură ambiantă. Curentul de coroziune i_{corr} cât și potențialul de coroziune E_{corr} au fost determinate folosind metoda pantei Tafel aplicată curbelor de polarizare din Figura 14, respectiv Figura 15.

În cazul investigațiilor realizate în 3.5% NaCl densitatea de curent de coroziune i_{corr} este de 10 ori mai redusă în cazul stratului WC-Co-NiP comparativ cu cea a materialului substrat. Acest fapt indică o rezistență la coroziune superioară în aceste condiții de testare. Curbele de polarizare pot fi observate în Figura 14, iar valorile numerice sunt redată în Tabelul 4.

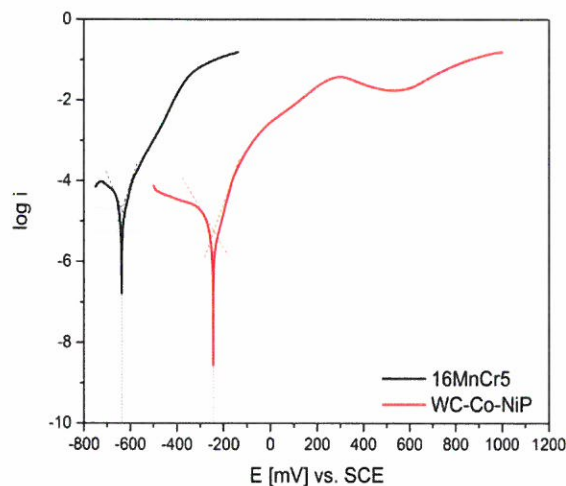


Figura 14 Comportamentul la polarizare pentru 16MnCr5 și WC-Co-NiP în 3.5 % NaCl

Tabel 4. Valori ale potențialului de coroziune, respectiv a densității curentului de coroziune în 3.5% NaCl

| Proba | E_{corr} [mV] vs. SCE | i_{corr} [A cm ⁻²] |
|-----------|--------------------------------|---|
| 16MnCr5 | -640 | $10^{-4.3}$ |
| WC-Co-NiP | -250 | $10^{-5.3}$ |

În cazul investigațiilor realizate în 0.5 M HCl, densitatea de curent de coroziune i_{corr} este de aproape 10 ori mai redusă în cazul stratului WC-Co-NiP comparativ cu cea a materialului substrat. Acest fapt indică o rezistență la coroziune superioară, în aceste condiții de testare. Curbele de polarizare pot fi observate în Figura 15, iar valorile sunt redată în Tabelul 5.

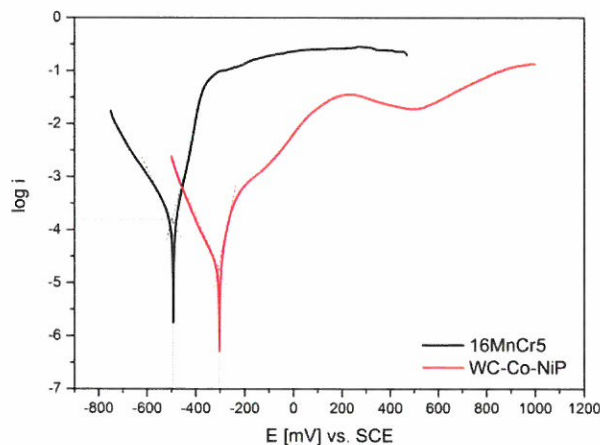


Figura 15 Comportamentul la polarizare pentru 16MnCr5 și WC-Co-NiP în 0.5 M HCl

Tabel 5 Valori ale potențialului de coroziune, respectiv a densității curentului de coroziune în 0.5 M HCl

| Proba | E_{corr} [mV] vs. SCE | i_{corr} [A cm ⁻²] |
|-----------|--------------------------------|---|
| 16MnCr5 | -500 | 10 ^{-3.8} |
| WC-Co-NiP | -300 | 10 ^{-4.7} |

Rezistența îmbunătățită a straturilor WC-Co-NiP este atribuită prezenței fazei Ni₃P, cunoscută pentru comportamentul superior la coroziune, prin formarea unui film de oxid pasiv.

Deoarece carburile metalelor de tranziție prezintă rezistență ridicată la coroziune în medii cu conținut de cloruri, mecanismul de coroziune al straturilor WC-Co-NiP se bazează pe fenomenul de dizolvare a matricei metalice. Această coroziune selectivă are loc la polarizare anodică, la valori ridicate ale potențialului (peste 600 mV vs. SCE), unde filmul de oxid pasiv este distrus, permițând ulterior dizolvarea matricei metalice. Astfel, se creează zone sărăcite în liant metalic, lăsând în urmă un schelet format din particule de WC cu proprietăți mecanice puternic diminuate.

3. Concluzii

În lucrarea de față este prezentată o metodă de obținere a straturilor funcționale de tip WC-Co-NiP. Benzi flexibile au fost depuse cu succes prin intermediul brazării în vid la temperatură ridicată pe suprafața suportului metalice din oțel de tip 16MnCr5, rezultând straturi compozite de tip WC-Co-NiP.

Având ca reper rezultatele încercărilor experimentale, precum și sursele bibliografice se pot sublinia următoarele:

- Premergător programului experimental s-a realizat studiul documentar al datelor din literatura de specialitate cu privire la domeniul brazării, metodelor și materialelor destinate fabricării straturilor funcționale;
- S-a realizat o atentă selecție a compoziției chimice atât a aliajului de brazare, a pulberii ranforsante, precum și a liantului organic;
- O pulbere de tip WC-Co, disponibilă comercial, a fost selectată ca material de ranforsare;
- Aliajul de brazare BNi6 în stare pulverulentă (disponibil comercial) a fost selectat pentru a forma matricea metalică;
- Un adeziv organic fugitiv pe bază de apă (disponibil comercial) a fost utilizat ca liant organic al benzilor verzi;
- Ca material suport (substrat) a fost utilizat oțelul de carburare 1.7131 (16MnCr5), datorită accesibilității și aplicabilității acestuia ca material funcțional și structural în fabricarea de melci, cilindrii și matrițe ale extruderelor pentru materiale polimerice, una dintre principalele aplicații ale straturilor dezvoltate în cadrul acestei teze;
- În prezentul studiu s-a folosit metoda benzilor multiple, fabricate din ambele tipuri de pulberi, fapt ce a asigurat stabilitatea dimensională în timpul procesului de brazare;
- Ca aliaj de infiltrare au fost propuse inițial 6 tipuri de pulbere pe bază de Ni; datorită caracteristicilor superioare de interes, aliajul de brazare NiP (BNi6) a fost selectat pentru a prelua rolul de matrice metalică a straturilor funcționale compozite;
- Pulberea BNi6 prezintă o microstructură densă, omogenă și posedă cea mai scăzută temperatură de topire (900°C), precum și cea mai bună fluiditate dintre cele 6 aliaje inițial propuse, datorită conținutului ridicat de P (10 - 12%);
- Deoarece WC este bine cunoscută pentru duritatea excepțională și rezistența ridicată la uzare și eroziune, aceasta a fost implementată ca fază dură;
- Materialul de ranforsare selectat în cadrul acestui studiu a fost o pulbere de WC cementată cu Co, disponibilă comercial și obținută prin reciclarea de scule așchietoare;
- WC-Co s-a dovedit a fi un material de ranforsare ideal pentru straturile funcționale compozite datorită stabilității la temperatura de brazare (1000°C), a proprietăților mecanice și rezistenței superioare la uzare și coroziune;
- Datorită formulei speciale, adezivul fugitiv pe bază de apă folosit pentru fabricarea benzilor flexibile s-a dovedit a fi o alternativă viabilă la lianții organici folosiți în mod convențional, curată (ecologică) și sigură pentru personalul operator, mediu înconjurător și componentele echipamentului cu care acesta intră în contact în timpul procesului de brazare;
- Fabricarea benzilor flexibile a constat în amestecarea de cantități precise din pulberile selectate și liantul organic, până când cel din urmă a fibrilat, fixând materialele pulverulente;
- 3 până la 3,5 procente de masă din liantul organic adăugate amestecului au condus la o flexibilitate optimă a benzilor „verzi”;
- Procesul de brazare la temperatură înaltă s-a desfășurat în vid, într-un cuptor vertical cu pereți răciți (HITERM 80-200) la presiunea stabilă de $3,0 \cdot 10^{-4}$ mbar;

- 4 programe de brazare experimentale au fost testate cu scopul de a identifica parametrii optimi pentru tratamentul termic;
- Ciclul termic a fost ajustat în funcție de datele obținute în urma analizei termice a liantului organic, respectiv a pulberii BNi6, corelate cu recomandările producătorului aliajului de brazare;
- S-a observat că *Programul 4*, care a urmat și cel mai îndeaproape datele (valorile de temperatură) obținute din analiza termică, a oferit cele mai bune rezultate cu privire la morfologia, microstructura și porozitatea straturilor;
- *Programul 4* (optim) a constat din 10 segmente reprezentând rampe, timpi și temperaturi de încălzire, menținere și răcire atent optimizate;
- Segmentul de brazare (infiltrare) la temperatura de 1000°C cu un timp de menținere de 30 min a oferit fluiditatea ridicată a aliajului de brazare NiP, necesară umectării, infiltrării și umplerii micro spațiilor dintre particulele cermet, precum și anveloparea acestora, pentru a obține straturi funcționale compozite cu legătură metalurgică;
- Deoarece *Programul 3* și *Programul 4* se diferențiază doar prin etapa de răcire, se poate menționa că prin adăugarea unui segment de răcire până la temperatura de 870°C (10°C sub temp. solidus a aliajului BNi6) cu o rată mai scăzută, se evită formarea de microfisuri în strat;
- Rezultatele investigațiilor microscopice au dovedit că problema inițială a porozității ridicate și generarea de microfisuri a fost înlăturată în urma optimizării parametrilor tratamentului termic; porozitatea a scăzut de la o valoare medie inițială de 19 % până la aprox. 1 %;
- Straturile brazate în vid au o structură densă, cu distribuție uniformă a particulelor cermet;
- Prin intermediul analizei EDX de tip line-scan, respectiv mapping s-au identificat elementele de interes și distribuția lor în sistemul strat/substrat; totodată s-a evidențiat și difuzia matricei metalice (aliajul NiP) în materialul cermet și substratul metalic, formând cu acestea o puternică legătură metalurgică;
- Prezența Fe a fost observată doar în materialul substrat și în mică măsură la interfața strat/substrat; particule de WC par să fi migrat către zona de interfață; Co a difuzat de asemenea către substrat, iar Ni a înlocuit o parte din Co materialului cermet, formând noi faze intermetalice; P este concentrat în zonele bogate în Ni;
- Analizele XRD au identificat o structură cristalină formată din 51 % WC, 38 % Ni₃P, 7 % Ni₁₇W₃ și 4 % Co₂W₄C, prezența altor faze, în cantități inferioare limitei de detecție este de asemenea plauzibilă;
- Valoarea medie la suprafață de 1010HV10 denotă o duritate a stratului WC-Co-NiP de peste 2 ori mai mare decât cea a materialului substrat tratat termochimic prin carburare (470HV) și de aproape 6 ori mai mare decât în stare recoaptă (170HV);
- În secțiune transversală, microduritatea stratului a variat între minima de 647HV1 (matricea metalică) și maxima de 1132HV1 (faza cermet), cu o medie de 896HV1;
- Adeziunea stratului la substrat a fost evaluată prin încercări de tracțiune; rezistența la rupere individual a stratului a atins o valoare medie de 150 MPa;
- Ruperea s-a produs doar la nivelul straturilor, fără a prezenta urme de delaminare;
- Rezistența adezivă la nivelul interfeței, superioară celei coezive, subliniază încă o dată legătura metalurgică a sistemului strat/substrat;
- Straturile WC-Co-NiP au prezentat în cazul testării la alunecare uscată, contra partenerului static 100Cr6, o valoare medie a coeficientului de frecare de 0,77 și o rată de uzare de $5,36 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$, aprox. de 170 mai scăzută decât cea a materialului substrat;

- Straturile WC-Co-NiP au prezentat în cazul testării la alunecare uscată, contra partenerului static WC-Co, o valoare medie a coeficientului de frecare de 0,33 și o rată de uzare de $1,55 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$, aprox. de 7 mai scăzută decât cea a materialului substrat;
- Comportamentul superior la uzare prin alunecare uscată atât în contact cu materiale cu duritate mai scăzută (100Cr6), cât și în contact cu materiale mai dure (WC-Co) este atribuit prezenței fazei dure, ranforsante WC și a celei autolubrifiante Ni₃P;
- Curbele de polarizare electrochimică trasate atât în soluția neutră, 3.5 % NaCl cât și în cea acidă, 0.5 M HCl ilustrează o densitate a curentului de coroziune (i_{corr}) de aprox. 10 ori mai scăzută în cazul straturilor WC-Co-NiP comparativ cu cea a oțelului 16MnCr5;
- Atacul corosiv asupra straturilor investigate este caracterizat prin dizolvarea selectivă a matricei metalice, comparativ cu cea generalizată observată în cazul materialului substrat;
- Rezistența la coroziune superioară a straturilor funcționale WC-Co-NiP este atribuită matricei metalice compusă în principal din aliajul NiP, mai exact fazei Ni₃P, capabil de a forma un strat pasiv, stabil până la potențiale de aprox. 600 mV vs. SCE.

În concluzie, folosind metoda descrisă în prezentul studiu, s-au obținut straturi funcționale compozite cu porozitate scăzută, o bună distribuție a fazei dure, o puternică legătură metalurgică și efecte minime asupra materialului substrat. În urma procesului de optimizare s-a eliminat problema inițială legată de apariția microfisurilor și s-a redus semnificativ porozitatea. Adițional, s-a dovedit că straturile WC-Co-NiP posedă atât comportament la uzare prin alunecare, cât și rezistență la coroziune electrochimică superioare oțelului 16MnCr5 utilizat ca material substrat.

Prin urmare, acest studiu subliniază importanța cunoașterii caracteristicilor și a selecției corecte a materialelor utilizate, precum și necesitatea optimizării parametrilor ciclului termic. Totodată au fost determinate caracteristici și proprietăți ale straturilor funcționale de tip WC-Co-NiP și a fost dovedită fezabilitatea brazării în vid la temperatură ridicată ca tehnică de fabricare a acestora.

4. Bibliografie selectivă

- [1] C.M. Cotell „Surface Engineering”, ASM International, 1994, Vol. 5
- [2] F.-W. Bach „Moderne Beschichtungsverfahren”, Wiley-VCH, 2005, pag. 261-275
- [3] K. Bobzin „Oberflächentechnik für den Maschinenbau”, Wiley-VCH, 2013, pag. 323-343
- [4] L. Pawlowski „The Science and Engineering of Thermal Sprayed Coatings”, John Wiley & Sons, 2008
- [5] M. Schlesinger, M. Paunovic „Modern Electroplating”, John Wiley & Sons, 2010
- [6] H. Krappitz „Advances in brazing, Science, technology and applications”, Woodhead Publishing, 2013
- [7] J. Handzel „Hardfacing via flexible cloth”, Adv. Mater Processes, 2000, pag. 31-33
- [8] M.M. Schwartz „Fundamentals of Brazing”, ASM International, 1990, 6, pag. 280.
- [9] R. Gonzalez, M. Cadenas, R. Fernandez, J.L. Cortizo, E. Rodriguez „Wear behaviour of flame Sprayed NiCrBSi coatings remelted by flame or by laser”, Wear, 2007, 262, pag. 301-307
- [10] Z. Bergant, J. Grum „Quality Improvement of Flame Sprayed, Heat Treated, and Remelted NiCrBSi Coatings”, Journal of Thermal Spray Technology, 2009, 18, pag 380-391
- [11] L.X. Gao, T. Liu, D.Q Zhang „Preparation of NiCrBSi-WC brazed coatings and its microstructure characteristics”, Surface and Interface Analysis, 2012
- [12] S-P. Lu, Y. Guo, L.S. Chen „Microstructure and Properties of WC-Co/NiCrBSi Brazing Coatings”, J. Mater. Sci.Technol., 1999, Vol.15, No.3
- [13] S-P. Lu, O.-Y Kwon „Microstructure and bonding strength of WC reinforced Ni-based alloy brazed composite coating”, Surface and Coatings Technology, 2002, 153, pag. 40-48
- [14] S-P. Lu, Y. Guo, L.S. Chen „Preparation and its wear resistance of WC-Co/NiCrBSi Metallurgical bonded composite coatings”, Acta Metallurgica Sinica, 2000, 13-3, pag. 857-861.
- [15] J. Bao, J.W. Newkirk, S. Bao „Wear-resistant WC composite hard coatings by brazing”, Journal of Materials Engineering and Performance, 2004, 13, pag. 385-388.
- [16] S-P. Lu, O-Y. Kwon, Y. Guo „Wear behavior of brazed WC/NiCrBSi(Co) composite coatings”, Wear, 2003, 254, pag. 421-428.
- [17] D.Q. Zang, T. Liu, H.G. Joo, L.X. Gao, K.Y. Lee „Microstructure and corrosion resistance of Brazed WC composite coatings in aerated acidic chloride media”, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 35, pag. 246-250.
- [18] H.G. Joo, KY. Lee, D.Q. Zhang „Corrosion Characteristics of WC-Ni Cermet Brazing Coatings by Vacuum Sintering”, Inter-eng., 6th Edition, 2012, pag. 81-86.
- [19] S.Stewart, R. Ahmed, T. Itsukaichi „Contact fatigue failure evaluation of post-treated WC-NiCrBSi functionally graded thermal spray coatings”, Wear, 2004, 257, pag. 962-983
- [20] O. Mars, E. Hryha „Vacuum Levels Influence on the Properties of Various High Temperature Brazing Alloys”, 2015, <http://ibsc2015.conferencespot.org/>.

