

Dezvoltarea, optimizarea și caracterizarea unor straturi de NiCrBSi-TiB₂ pulverizate termic cu flacără și retopite în cuptorul cu vid

Development, optimization and characterization of NiCrBSi-TiB₂ vacuum fused flame-sprayed coatings

Teză de doctorat - Rezumat în limba română

pentru obținerea titlului științific de doctor la Universitatea Politehnica Timișoara în domeniul de doctorat Ingineria Materialelor **autor ing. Norbert Kazamer** conducător științific Prof.univ.dr.ing. Viorel-Aurel Șerban luna iunie anul 2019

Cuprins

1.	Motivație	2
2.	Scopul lucrării	2
3.	Metodologie	3
4.	Rezultate și discuții	3
5.	Contribuții personale	. 18
6.	Referințe bibliografice	. 19

1. Motivație

Tehnicile de depunere a straturilor de acoperire s-au dezvoltat într-un punct în care aproape orice tip de material poate fi utilizat, fiind în beneficiul unui număr important de sectoare economice [1]. Metale, oxizi, depuneri cermet, ranforsări sau sinteze in-situ sunt toate folosite pentru industrii precum automotive, chimică, aerospațială, alimentară, țițeiului, medicală, nucleară, textilă sau transporturi [2]. Cu toate că materialele au progresat într-un ritm extrem de rapid, există o mare lipsă în zona protecției în diferite medii agresive.

Viața unei componente poate fi extinsă prin diferite metode. O parte importantă dintre acestea sunt direcționate spre reducerea uzării adezive, abrazive, erozive sau coroziunii datorate expunerii componentelor în diferite medii agresive. Obținerea unor performanțe precum rezistența la expunerea la temperaturi înalte sau recondiționarea pot aduce progres în diferite sectoare economice.

După fabricarea unui strat de acoperire, în timpul ciclului de viață al produsului, componentele pot fi degradate datorită uzării și coroziunii. Cu toate că expertiza cercetătorilor și industriei a crescut semnificativ în ultimii ani, aceștia sunt confruntați constat cu deteriorări ale pieselor ce produc costuri nedorite [3,4]. Pulverizarea termică, alături de alte metode de acoperire contribuie la diminuarea deteriorării componentele metalice aflate în producție.

2. Scopul lucrării

Ținând cont de stadiul actual al tehnicii în direcția straturilor de acoperire împtriva uzării și coroziunii și ținând cont de cerințele pieței cu privire la optimizare și post-procesare, subiectul prezentei teze este legat de investigarea caracteristicilor unor straturi de acoperire pulverizate termic cu flacără și post procesate în cuptorul cu vid utilizând ca pulbere matrice NiCrBSi, una dintre cele mai utilizate pulberi pe bază de Ni, ranforsate cu particule de TiB₂.

TiB₂, materialul ales pentru ranforsare, este un material ceramic cunoscut pentru punctul de topire ridicat, densitatea redusă și duritatea ridicată. NiCrBSi și TiB₂ prezintă elemente comune în compoziția chimică și prin amestecare mecanică, depunere și printr-o atentă și optimizare a tratamentului termic există premisa obținerii unor straturi de acoperire performante. Un tratament termic crește de asemenea posibilitatea creării unei legături metalurgice între strat și substrat în locul ancorării mecanice des întâlnite la straturile pulverizate termic. O proiectare statistică a fost utilizată pentru optimizarea timpului și temperaturii de menținere și selectarea unei proporții optime între pulberea matrice și ranforsant pentru a oferi cele mai performante caracteristici. Aplicații posibile ale straturilor rezultate se îndreaptă înspre sectoare unde sunt necesare componente ductile rezistente la coroziune și uzare precum schimbătoare de căldură, extrudere, laminatoare sau industria agricolă.

3. Metodologie

Materialul matrice si ranforsant a fost amestecat mecanic în patru concentratii volumetrice diferite utilizând un amestecător cu melc. După depunerea materialului pe un oțel slab aliat, pentru obținerea celor mai bune rezultate, o optimizare utilizând o proiectare a experimentelor a fost realizată pe de o parte a concentrației volumice matrice-ranforsant și pe de altă parte a trei variabile (porozitate, duritate și abaterea standard a durității) prin varierea a doi dintre cei mai importanți parametri pentru un tratament termic, timpul și temperature. Analiza termică a pulberii selectate a fost realizată cu ajutorul unei analize termice diferențiate (DTA). Microscopia optică și cea confocală cu laser (CLSM) a fost utilizată pentru determinarea porozității prin procesarea micrografiilor într-un soft dedicat, analiză microstructurală și profilometrie. Morfologia, compoziția chimică și calitatea regiunii stratsubstrat a fost examinată utilizând microscopia optică cu baleaj (MEB) combinată cu spectroscopie cu energie dispersivă de raze X (EDX). Schimbările de fază ale pulberii, ale stratului as-sprayed și tratat termic au fost analizate cu un difractometru de raze X (XRD). Mărimea și distribuția porilor a fost analizată cu ajutorului unui soft specializat de analiză de imagine. Duritatea stratului la suprafață și în secțiune transversală a fost evaluată prin realizarea de indentații Vickers. Investigațiile tribologice realizate prin utilizarea unui aranjament pin-ondisc au ajutat la compararea coeficienților de frecare și a ratelor de uzare ale stratului dezvoltat cu un strat de referintă ales. Teste electrochimice au fost realizate într-o celulă cu trei electrozi pentru a evalua comportamentul straturilor dezvoltate în comparație cu un strat de referință.

4. Rezultate și discuții

Principalii pași pentru dezvoltarea, optimizarea și caracterizarea straturilor de NiCrBSi-TiB₂ pulverizate termic cu flacără și retopite în cuptorul cu vid se pot vedea în *Figure 4.1*.



Figure 4.1 Schematica părții experimentale a lucrării de cercetare

Materiale

Materialul substrat

Importanța materialului substrat este crucială. Materialul de bază trebuie adaptat aplicației în care componenta va fi folosit. Alegerea unui substrat ce este larg folosit în industrie asigură o utilizare largă a straturilor dezvoltate.. În studiul curent, oțelul S355JR a fost utilizat ca substrat, un material binecunoscut pentru o paleta larga de aplicații industriale.

Substratul a fost prelucrat la dimensiunile nominale 50x20x15 mm, această geometrie permițând realizarea cu ușurință a majorității testelor. O degresare a substratului a fost realizată pentru a îndeplini standardul de curățare Sa 3 prevăzut în EN ISO 8501 [5]. O sablare a substratului a fost realizată pentru a obține o rugozitate Ra între 70 µm și 100 µm, precum indicat în standardul american naval MS 2138 [6]. Pentru protejarea substratului de posibili contaminanți din atmosferă, sablarea s-a realizat într-o cameră special amenajată acestui proces. La scurt timp după sablare, stratul pulverizat a fost depus.

Materialul matrice

Odată depus, stratul pulverizat termic trebuie considerat ca o parte integrantă a produsului final. Într-o componentă pulverizată termic, toate materialele utilizate trebuie să prezinte o compatibilitate între ele pentru a avea parte de un ciclu de viață lung al produsului.

Aliajele autofluxante pe bază de nichel sunt cunoscute pentru omogenitatea ridicată a straturilor și rezistenței bune la uzare. Pentru prezenta lucrare, s-a folosit o pulbere pe bază de NiCrBSi de la compania LSN Diffusion comercializată sub numele N-330. Compoziția chimică a materialului poate fi consultată în *Table 4.1*.

	Ni	Cr	В	Si	Fe	С
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
NiCrBSi (N-330)	bal.	6	1	4	1.5	0.3

Table 4.1 Compoziția chimică a pulberii NiCrBSi

Producătorul materialului produs prin atomizare cu apă a raportat o dimensiune a pulberii de $-60 + 100 \mu m$. În micrografia SE prezentată în *Figure 4.2* pulberea apare ca fiind sferoidizată. Geometria sferică a pulberii este considerată un avantaj fiind nevoie pe de o parte o mai mică energie din partea echipamentului de depunere pentru alimentare iar pe de altă parte se produce încălzire uniformă a materialului.



Figure 4.2 Micrografie prezentând (stânga) topografia și (dreapta) spectrul EDX al pulberii de NiCrBSi

Analiza EDX a pulberii de NiCrBSi poate fi observată în *Figure 4.2*. Elementul Ni se dovedește a fi dominant în spectru. După Ni, elementul formator de carburi Cr prezintă cele mai puternice semnale. Carburile sunt binecunoscute ca fiind compuși duri având un efect positiv rezistenței la uzare a straturilor pulverizate termic. Cu toate că Si și B se află în cantități relativ scăzute în compoziția chimică, acestea sunt elemente importante în fenomene ce țin de dezoxidare și umectare. Si tinde să formeze faze atât cu Ni cât și cu Fe, influențând structura matricii din interiorul stratului.

Intervalul de topire al materialului este un aspect deosebit de important în contextul aplicațiilor industriale. De asemenea, întregul proces de depunere este ajustat în funcție de temperaturile de topire ale materialului, în acest caz fiind determinate cu ajutorul unui termogravimetru. În termogramul prezentat în *Figure 4.3*, regiunea de temperatură între 920°C și 1150°C este considerată ca fiind relevantă. Intervalul de topire al pulberii începe la 1009°C, materialul fiind complet topit la 1068°C. Ținând cont de temperaturile identificate, se poate presupune că matricea va trebui tratată termic la o temperatură de minim 1050°C. Si și B au rolul de a scădea temperatura de topire de topire a pulberii și stabilizarea acesteia [7]. Mai mult de atât, adăugarea Si în aliaj crește proprietatea autofluxantă a materialului.



Figure 4.3 Curba DTA a pulberii matrice de NiCrBSi

Materialul ranforsant

TiB₂ este un material ceramic relativ binecunoscut utilizat în medicină, straturi subțiri sau industria aeronautică. Duritatea ridicată, conductivitatea termică și stabilitatea chimică sunt doar câteva din proprietățile ce fac acest compus atractiv pentru utiliarea în industria pulverizărilor termice. Materialul poate cristaliza în sistem ortorombic sau hexagonal, ambele structuri fiind un avantaj pentru scăderea ratei de uzare a straturilor ce conțin TiB₂. Un alt aspect

pozitiv în folosirea TiB₂ este că materialul își menține majoritatea proprietăților atât la temperatura camerei cât și la cele ridicate [8,9].

Pulberea de TiB₂ folosită în cadrul prezentei lucrări este comercializată de compania germană H.C. Starck. Compoziția chimică chimică a acesteia poate fi consultată în *Table 4.2*.

Table 4.2 Compoziția chimică a pulberii de TiB₂

	В	С	0	Ν	Fe
	min (%)	max (%)	max (%)	max (%)	max (%)
TiB ₂	min. 30	6	1	4	1.5

O micrografie MEB a compusului poate fi văzută în *Figure 4.4*. Mărimea declarată a particulelor de TiB₂ variază între 3.5 μ m și 8 μ m. Precum se poate observa în *Figure 4.4*, geometria particulalelor este una neregulată. Pe de-o parte, în timpul alimentării pulberii în sistemul de pulverizare termică, geometria poate cauza probleme în transportarea materialului prin instalație. Pe de altă parte, materialul fiind amestecat cu o pulbere sferoidizată, se creează posibilitatea unei puternice ancorări între cele două pulberi, făcând possibilă o transportare mai ușoară în sistemul de alimentare.



Figure 4.4 Micrografie prezentând (stânga) topografia și (dreapta) spectrul EDX al pulberii de TiB2

Amestecarea pulberilor

Matricea și ranforsantul au fost amestecate în patru concentrații volumetrice diferite utilizând un amestecător cu melc. Câteva avantaje ale tehnologiei de amestecare a pulberilor motivează alegerea acestei metode. Aceste instalații fac posibile amestecarea continuă a pulberilor de NiCrBSi și TiB₂, melcul din interior îndepărtând riscul segregării materialelor. Eficiența economică a acestei metode poate aduce de asemenea un avantaj pentru folosirea pulberii în industrie.

Table 4.3 Cele patru concentrații volumetrice NiCrBSi-TiB2 considerate pentru investigații

Denumire folosită	NTB5	NTB10	NTB15	NTB20
NiCrBSi:TiB2 vol. %	95:5	90:10	85:15	80:20

Comparând topografia pulberilor de NiCrBSi și TiB₂ se poate o observa o diferență considerabilă în ceea ce privește dimensiunea acestora. În momentul amestecării unor materiale cu o diferență mare de mărime, menținerea integrității și evitarea degradării pulberilor reprezintă o provocare. În *Figure 4.5* se poate observa că în momentul utilizării unui amestecător cu melc, particulele de TiB₂ se atașează ca niște sateliți pe pulberea matrice de NiCrBSi.



Figure 4.5 Micrografie SE (stânga) a pulberii amestecate și spectru EDX (dreapta) a pulberii de TiB2

Pulverizarea termică

Procesul de pulverizare al materialelor reprezintă un pas extrem de important în obținerea unui strat performant. Parametri de depunere au fost atent setați în acord cu materialul strat și substrat și pot fi consultați în *Table 4.4*.

|--|

Parametri	Materiale/condiții/valori
Materialul pulverizat	$NiCrBSi - TiB_2$
Materialul substrat	S355JR
Pregătirea substratului	
Metoda de pregătire	Sablare
Materialul utilizat	Granule de fontă
Rugozitatea suprafeței după sablare	min. 75 μm
Producătorul pistolului de pulverizare	Metatherm
Generarea flăcării	
Gaz de combustie	Acetylenă (C ₂ H ₂)
Gaz secundar	Oxigen (O ₂)
Stoichiometria flăcării C ₂ H ₂ :O ₂	1:2
Temperatura substratului	105°C
Temperatura de pulverizare	aprox. 2650°C
Temperatura de fuziune	aprox. 1050°C
Viteza particulelor	100 m s ⁻¹
Depunerea straturilor	
Rata de depunere	2.5 kg h ⁻¹
Distanța față de substrat	90 mm.
Gazul de propulsie	Aer purificat
Mișcarea relativă a pistolului	Translație deasupra piesei

Înainte de depunere, substratul a fost degresat cu apă și alcool, pașii realizați fiind în acord cu EN ISO 8501. Sablarea a fost realizată într-o cameră dedicată pentru a evita contaminarea materialului substrat.

Optimizarea tratamentului termic și selectarea compoziții chimice

Proiectarea statistică a experimentelor (Design of Experiments – DOE) reprezintă o metodă în care se încearcă colectarea unui număr cât mai mare de informații despre niște probe aranjate într-un design experimental utilizând un număr minin de probe și energie investită. Fiecare analiză fiind consumatoare de energie și resurse, limitarea efortului necesar este un lucru dorit. Metoda suprafeței de răspuns (MSR) este o metodă statistică intuitivă menită să crească proprietățile unei probe prin utilizarea unei soluții necostisitoarea unde mai puține teste experimentale sunt necesare și o eficiență statistică mai ridicată este ajunsă.

Pentru aliaje autofluxante pe bază de Ni, tratamentul termic după depunere este un aspect foarte important. Rezultatele tratamentului termic influențează decisiv calitatea întregului strat. Din acest motiv, optimizarea procesului de tratament termic este puternic recomandată. Diagrama reprezentâd pașii urmați în timpul optimizării se poate consulta în *Figure 4.6*.



Figure 4.6 Schematica procesului de optimizare

Variabilele de răspuns selectate pentru această lucrare de cercetare au fost porozitatea, duritatea și deviația standard a durității. Acești parametri au fost des utilizați ca variabile de răspuns pentru optimizarea straturilor pulverizate termic [10–13].

Nivelul porozității este extrem de important pentru straturile pulverizate termic. Analiza mărimii sau geometriei porilor este prezentă în toate tehnologiile de pulverizare. O porozitate interconectată poate fi extrem de dăunătoarea pentru fenomene ce țin de coroziune sau uzare. Prelucrabilitatea poate fi de asemenea puternic influențată negativ de o porozitate ridicată. Rezistența materialului la deformare plastică caracterizează cât de puternică sau slabă este legătura intermoleculară. Ductilitatea sau vîscozitatea sunt doar două din elementele ce depind de duritate. Deviația standard a microdurității este un parametru ce oferă o indicație a omogenității în strat. Cu toate că folosind microindentația deformația se va produce probabil doar pe anumite faze ale materialului, este important ca valorile de microduritate ale fazelor să fie relativ constante în întregul strat. Considerând importanța acestor parametri, selectarea porozității, microdurității și deviației standard a microdurității ca variabile de răspuns au fost alegeri evidente.

Cei doi factori de intrare în designul experimental ales, timpul și temperatura, sunt controlabili, aceștia putând fi ajustați în timpul procesului de optimizare pentru a crește calitatea procesului. În consecință, A: Timpul a fost setat pentru a lua valoarea între 30 min și 90 min, valori alese în concordanță cu literatura de specialitate [14–16], și B: Temperatura a fost baleată între 1020°C și 1110°C, valori alese pe baza intervalulu de topire al materialului matrice determinat prin analiză termogravimetrică.

Modelul experimental factorial complet 2^2 + stele conține diferite puncte, fiecăruia dintre acestea fiind atribuit o valoare de timp și de temperatură. Designul ales este o formă a designului 2^k CCD (modelul Box-Wilson), unde k este definit de un număr de factori controlabili. Designul

este considerat avantajos fiind conținut dintr-un număr relativ mic de încercări în comparațiie cu alte tipuri de modele.

Ecuația matematică \hat{Y} descrie modelul statistic ca fiind:

$$\hat{Y} = A_0 + A_0 B_1 + A_2 B_2 + A_3 B_3 + A_{12} B_1 B_2 + A_{13} B_1 B_3 + A_{23} B_2 B_3 + A_{11} B_1^2 + A_{11} B_2^2 + A_{11} B_3^2$$
(4.1.)

unde factorii experimentali sunt în acest caz A timpul și B temperatura. Fiecare factor al ecuației reprezintă o combinație timp-temperatură recomandată de experiment. Combinațiile timp-temperatură precum și rezultatele modelului drept pătratic în urma încercărilor experimentale pot fi consultate în *Table 4.5* și *Table 4.6*.

	NiCrBSi+5%TiB ₂			Λ	iCrBSi+10	%TiB ₂				
n	t (min)	Т	P	Ħ	σ	D ^a	P	Ħ	σ	D ^a
		(°C)	(%)	(HV0.3)			(%)	(HV0.3)		
1	30	1020	5.99	330	34	0.53	3.44	346	48	0.71
2	90	1020	2.25	311	34	0.71	3.8	318	78	0.53
3	30	1110	2.08	288	39	0.66	1.28	346	137	0
4	90	1110	1.3	277	42	0.66	1.02	302	89	0.52
5	28	1065	3.88	304	28	0.63	3.94	310	64	0.55
6	92	1065	2.83	352	80	0.59	9.6	366	117	0
7	60	1016	9.96	301	37	0.05	7.7	332	64	0.38
8	60	1114	3.9	315	47	0.61	8.03	289	47	0.25
9	60	1065	6.84	319	89	0.33	13.64	319	89	0
^a I	Dezirabilit	ate								

Table 4.5 Rezultatele programului experimental pentru șarjele NTB5 și NTB10

Table 4.6 Rezultatele programului experimental pentru șarjele NTB15 și NTB20

	NiCrBSi+15%TiB ₂						NiCrBSi+20	$0\% TiB_2$		
n	t (min)	Т	\overline{P} (%)	\overline{H}	σ	D ^a	\overline{P}	\overline{H}	σ	D ^a
		(°C)		(HV0.3)			(%)	(HV0.3)		
1	30	1020	5.28	344	52	0.51	4.88	337	51	0.58
2	90	1020	4.25	320	38	0.55	7.23	314	79	0.32
3	30	1110	3.23	344	45	0.63	1.98	351	43	0.71
4	90	1110	1.12	321	37	0.82	1.41	332	86	0.47
5	28	1065	7.23	320	59	0.35	3.87	344	79	0.51
6	92	1065	3.22	345	40	0.7	1.47	371	142	0
7	60	1016	14.2	325	24	0	5	318	39	0.57
8	60	1114	2	314	24	0.75	1.3	293	62	0.61
9	60	1065	3.46	337	52	0.65	3	335	67	0.58
^{a}I	Dezirabilit	ate								

Conceptul dezirabilității *D*, dezvoltat de *Myers și Montgomery*, este o metodă ușoară și populară de vizualizare a răspunsurilor în optimizarea statistică [17]. Dezirabilitatea apreciază nivelul satisfacției unei combinații de variabile de răspuns pentru a atinge valorile propuse. Modelul atribuie scoruri între 0 și 1 rezultatului combinației de variabilelor de răspuns.

Ecuația generală a dezirabilității cu t încercări poate lua următoarea formă:

$$D = (d_1(Y_1)d_2(Y_2)\cdots d_k(Y_k))^{1/t}$$
(4.2.)

Aplicând Ec. (4.2.) acestui caz, dezirabilitatea totală este dată de funcția:

$$D = \left(d_1(\overline{P})_1)d_2(\overline{H})_2\right)d_k(\sigma_k)\right)^{1/9}$$
(4.3.)



Table 4.7 Diagramele dezirabilității pentru șarjele (a) NTB5, (b) NTB10, (c) NTB15 și (d) NTB20

Ca observații generale, se poate vedea că o combinație de valori medii a celor două variabile de intrare generează o descreștere în diagrame. Pe de altă parte, valorile maxime ale diagramelor sunt atribuite combinațiilor de temperaturi și timpi de menținere ridicați. Fiecare diagramă al fiecărei șarje a atins un nivel al dezirabilității de peste 0.7. Cu toate acestea, doar șarja NTB15 a depășit nivelul dezirabilității de 0.8.

Se poate concluziona deci că pentru obținerea unei valori optime a unei probe de NiCrBSi-TiB₂ tratate termic, o combinație de 85 vol.% matrice și 15 vol.% ranforsant ar fi necesară. Post-procesarea cu ajutorul unui cuptor cu vid pentru 90 min. la o temperatură de 1110°C ar trebui să livreze cele mai bune rezultate.

Programul de tratament termic pentru obținerea unor parametri optimi poate fi consultat în *Figure 4.7*.Programul prezintă trei intervale de încălzire, prima fiind realizată cu 10°C min⁻¹ până la 200°C. La această temperatură se realizează o descompunere a compușilor reziduali posibili rămași din timpul pulverizării. A doua rampă de încălzire este realizată cu o viteză de 10°C min⁻¹ până la 950°C. Temperatura se află la acest moment sub intervalul de topire dar la o temperatură destul de înaltă pentru omogenizarea și detensionarea materialului. Un interval de menținere de 10 min a fost de ajuns pentru omogenizare, probele testate fiind relativ mici. O încălzire lentă cu 5°C min⁻¹ a fost realizată până la 1110°C unde materialul s-a menținut pentru 90 min. O răcire lentă până la 950°C a a evitat introducerea de tensiuni interne. Ultima rampă de răcire a fostă făcută până la temperatura ambiantă cu 10°C min⁻¹.



Figure 4.7 Programul optimizat al tratamentului termic

Straturile cu 15% TiB₂ și tratate termic cu programul din *Figure 4.7* au fost singurele straturi ranforsate caracterizate și testate în restul părții experimentale a tezei, acestea oferind cele mai bune rezultate în urma procesului de optimizare.

Caracterizare

Microstructură și compoziție de faze

Figure 4.8 prezintă un detaliu al probei de NiCrBSi-TiB₂ în secțiune transversală. Fazele închise la culoare de TiB₂ pot fi văzute ca distribuite heterogen în matrice. Distribuția neomogenă este o consecință a procesului de amestecare, dar și a temperaturii ridicate a TiB₂ [18] și abilității acesteia de a rezista la temperaturile tratamentului termic [19].



Figure 4.8 (a) Micrografiile MEB ale probelor de NiCrBSi-TiB2 și spectrele (b),(c),(d),(e) EDX corespunzătoare

Analizele EDX din *Figure 4.8b, Figure 4.8c, Figure 4.8d* și *Figure 4.8e* corespund diferitelor regiuni notate în *Figure 4.8a*. Coroborând analizele EDX în punct cu analiza XRD

din *Figure 4.9*, se poate concluziona că matricea notată cu *b* în *Figure 4.8a* constă în majoritate din faza tetragonală BNi₂ și faza cubică γ -Ni. Aceste structuri eutectice sunt deseori detectate ca matrice în straturile pulverizate termic pe bază de Ni [20–23]. O altă componentă a matricei este faza cubică de σ -Cr₃Ni₅Si₂. *Schuster et al.* [24] au raportat faptul că formarea fazei σ este favorizată de conținutul scăzut de Si (aproximativ 4% în cadrul acestei cercetări). Faza poate fi găsită și în diagrama ternară Cr-Ni-Si.



Figure 4.9 Difractograma XRD a stratului NiCrBSi-TiB2 pulverizat cu flacără și retopit în cuptorul cu vid

Un semn că post-procesarea a fost bine realizată este faptul că Cr este detectat în faza σ -Cr₃Ni₅Si₂ și nu s-a diluat în matricea de Ni formând constituenți minori [25]. Restul fazei de γ -Ni/BNi₂ se găsește în regiunea *c* a *Figure 4.8a*. Regiunea d în micrografie corespunde pe de-o parte fazei de TiB₂, fiind așteptat să ducă la creșterea rezistenței la uzare a stratului [26,27] și pe de altă parte Ti₃O.

Presiunea la care funcționează cuptorul este 10^{-6} mbar și eliminarea majorității oxizilor și gazelor este realizată cu succes. Cu toate acestea, atât Ti cât și Si sunt susceptibili de a forma oxizi până la o presiune parțială a oxigenului de până la 10^{-23} mbar [28] conform diagramei Ellingham. Astfel, formarea SiO₂ și Ti₃O a fost inevitabilă.

Adeziunea

Performanța și calitatea unui strat pulverizat termic depinde de regiunea strat-substrat. O posibilă delaminare ar produce inevitabil distrugerea întregului ansamblu iar calitatea depunerii ar fi practic inutilă. Mecanismele de ancorare în pulverizarea termică depind de legătura între particulele depuse și legătura între particule și substrat.

Din analizarea line-scanului în regiunea interfeței din *Figure 4.10*, se poate observa o regiune între 125 μ m și 175 μ m unde conținutul de Ni decrește iar cel de Fe crește. Se poate deci concluziona că există o regiune de aproximativ 50 μ m de difuzie unde o legătură metalurgică este formată, o legătură ce este în majoritatea cazurilor este una mult mai puternică decât o simplă ancorare mecanică deoseori întâlnită în procesul de pulverizare termică.



Figure 4.10 Micrografie BSE corespunzătoare regiunii interfeței și graficul line-scan al acesteia



Figure 4.11 Micrografii ale indentațiilor (a) Vickers și (b) Brinell

În regiunea interfeței stratului s-au realizat mai multe indentații până ce s-a ajuns o forță de 50 kgf pe scara HV și 62.5 kgf pe scara HBW. Cu toate că mărimea deformațiilor plastice a fost considerabilă, nu au fost observate fisuri la marginea indentațiilor. Acest rezultat denotă o excelentă adeziunea la regiunea interfeței, tensiuni interne scăzute și o rezistență ridicată la propagarea fisurilor. Identațiile fără fisuri confirmă și alte aspecte tehnice: pregătirea bună a substratului (curățare, rugozitate), parametri optimi de depunere precum și buna selecție a materialelor.

Comportamentul tribologic

Mai multe echipamente au fost folosite pentru a fi realizată o analiză cât mai completă a comportamentului la uzare. Straturi de NiCrBSi retopite în cuptorul cu vid depuse cu aceeași pulbere matrice au fost folosite pentru a compara probele de NiCrBSi-TiB₂. Comparația este extrem de imporantă deoarece ne poate da o analiză despre cum s-ar comporta stratul dezvoltat în aceleași condiții cu alte straturi deja folosite în industrie.

Comportamentul la uzare al straturilor s-a testat cu un echipament pin-on-disk. Probele au fost pregătite prin șlefuirea acestora cu hârtie de SiC de granulație 1000. Analiza urmelor a fost făcută prin imagini topografice 3D cu ajutorul unui microscop confocal cu laser. Prin măsurarea adâncimii și lățimii urmei de uzare în diferite zone a fost posibilă calcularea ratelor de uzare ale probelor. În *Figure 4.12* se poate vedea o comparație a patru urme de uzare. Probele superioare reprezintă probe testate cu o bilă de 100Cr6 iar cele inferioare cu o bilă de WC-Co. Bila de oțel fiind un material mult mai moale decât carbura, se va degrada mai rapid în timpul testului în consecință și volumul materialul dislocat va fi mai mare. O diferență a volumului de material dislocat se poate vedea și în diametrul testat al contrapiesei. Cu privire la testele realizate pe probele de NiCrBSi-TiB₂ și în mod deosebit în *Figure 4.12d*, se pot vedea mici asperități în urma de uzare. Aceasta sunt efectului de pull-out cauzat de adeziunea între probă și contrapiesă.



Figure 4.12 Urmele de uzare ale (a) NiCrBSi și (b) NiCrBSi-TiB₂ vs. 100Cr6 și (c) NiCrBSi și (d) NiCrBSi-TiB₂ vs. WC-Co

Micrografiile MEB și spectrele EDX ale straturilor de NiCrBSi-TiB₂ testate cu bile de 100Cr6 și WC-Co se pot vedea în *Figure 4.13a* și *Figure 4.13b*. Precum era de așteptat, în reprezentarea SE, mai multe fenomene pot fi observate pe suprafața urmei testate. Pe urma de uzare a NiCrBSi-TiB₂ testate cu bila de 100Cr6 poate fi observată material transferat de la contrapiesă la probă. Precum confirmă și în analiza EDX, parte din bila de oțel s-a atașat suprafeței de NiCrBSi formând straturi transferate între cele două suprafețe de contact. În momentul expunerii la o contrapiesă mai dură, microexfolieri pot fi observate pe suprafață. Aceste fenomente apar în momentul în care suprafața este testată cu contrapiese mai dure de WC-Co arătând că piesele prezintă o legătură solidă între particule. Nu s-au putut observa de asemenea microfisuri în strat, arătând o bună coeziune între diferitele faze în urma tratamentului termic. Ca remarci generale, nu au putut fi observate delaminări sau fisuri pe suprafața testată, concluzionând că piesa prezintă un nivel scăzut de tensiuni interne. Urmele de uzare ale NiCrBSi-TiB₂ sunt relativ netede după testare, arătând o bună rezistență la uzare testate atât cu bile de oțel cât și cu bile de carbură de wolfram.



Figure 4.13 Micrografii SE ale urmelor de uzare ale NiCrBSi-TiB₂ vs. (a) 100Cr6 și (b) WC-Co și spectrele EDX corespunzătoare



Figure 4.14 Ratele de uzare ale probelor de NiCrBSi și NiCrBSi-TiB₂



Figure 4.15 Ratele de uzare ale contrapieselor de 100Cr6 și WC-Co

Analizând ratele de uzare ale pieselor, se poate observa că probele de NiCrBSi-TiB₂ au arătat în ambele cazuri valori mai scăzute decât cele de NiCrBSi. Superioritatea probelor este dată de un rezultat al unei combinații de factori precum compoziția de faze, un program bine ales al tratamentului termic în cuptorul cu vid și adăugarea ranforsantului, toate ajutând rezistenței la uzare. Referitor la contrapiesă, în cazul bilei de WC-Co o rată de uzare mai mare a contrapiesei a putut fi observată în momentul testării piesei de NiCrBSi.

Comportamentul la coroziune

Straturile autofluxante pe bază de Ni reprezintă soluții viabile pentru expunerea în medii saline. Rezistența la coroziune a straturilor dezvoltate a fost testată într-o soluție de 3.5% NaCl (pH~7), la temperatura camerei, utilizând o celulă cu trei electrozi, aplicând o viteză de scanare de 0.16 mV·s⁻¹. Un electrod saturat de calomel (ESC) a fost definit ca referință și un disc de Pt ca și contraelectrod.

Curbe tipice de polarizare în soluție de 3.5 wt.% NaCl pot fi văzute în *Figure 4.16* ca și reprezentare *i-E* și în *Figure 4.17* ca și reprezentare log *i-E*.



Figure 4.16 Polarizarea lineară a stratului de NiCrBSi și NiCrBSi-TiB2 în 3.5% NaCl

Diagrama semilogaritmată a celor două straturi în 3.5% NaCl din *Figure 4.17* ne poate oferi o mulțime de informații legate de comportamentul probelor într-un mediu salin. Pot fi observate diferențe atât în ceea ce privește curenții de coroziune cât și în potențial.



Figure 4.17 Reprezentarea semilogaritmică a curbei de polarizare a probelor de NiCrBSi și NiCrBSi-TiB₂ în 3.5% NaCl

În materiale pline și omogene, coroziunea începe doar de la suprafață dar în cazul straturilor pulverizate termic, coroziunea poate ajunge în interiorul stratului relativ ușor (din cauza de ex: porozitatea). Structura densă a probei de NiCrBSi-TiB₂ conduce la curenți de coroziune mai mici ($i_{corr} = 0.7 \cdot 10^{-7}$ mA cm⁻²) în comparație cu sistemul de referință NiCrBSi ($i_{corr} = 10 \cdot 10^{-7}$ mA cm⁻²), rezultând într-o rezistență la coroziune superioară a straturilor ce conțin TiB₂.

Table 4.15 Valori ale testelor electrochimice în 3.5% NaCl

Probă	E_{corr}	$E_{b.d.}$	i _{corr}
	(mV) vs. SCE	(mV) vs. SCE	$(mA \ cm^{-2})$
NiCrBSi	-260	-240	10.10-7
$NiCrBSi - TiB_2$	-290	-60	$0.7 \cdot 10^{-7}$

Pasivarea anodică se datorează în general așa numitului potențial de pasivare ce se găsește pe partea anodică a curbei, unde deasupra acestei valori, curenții anodici cresc considerabil. Acest aspect indică o pasivitatea a metalului produs de generarea unui film de oxid pe suprafața metalului, numit în mod uzual film de pasivare, care este extrem de subțire și protejează stratul de o oxidare continuă. Depinzând de conținutul de Cr din compoziția chimică, aceste aliaje pot prezenta diferite nivele de pasivare. Aliajele ce conțin mai mult de 12% Cr pot arăta regiuni stabile de pasivare. Stabilitatea stratului de pasivare în cloruri poate fi testată realizând experimentări electrochimice.

Pentru aplicații în care aceste straturi sunt folosite, potențialele de coroziune E_{corr} și de cedare $E_{b.d}$ (breakdown potential) sunt noțiuni importante de urmărit. Experții în coroziune consideră că materialele ce arată o valoare $E_{b.d.}$ superioară (definită ca potențialul la care stratul de pasivare cedează) sunt mai rezistențe la pitting. În momentul comparării celor două potențiale, pentru stratul nealiat nu se pot observa diferențe semnificative, pe când pentru stratul ce conține TiB₂ poate fi observat o diferență de 200 mV. Considerând aspectele menționate anterior, se poate declara că straturile ce conțin TiB₂ sunt mai rezistente la pitting în comparație cu stratul de referință de NiCrBSi.

Atât în vederea top-view cât și în secțiunea transversală a probei corodate din *Figure 4.18* și *Figure 4.19*, se poate observa că TiB₂ rămâne pe suprața probei și nu se dizolvă în comparație cu matricea pe bază de Ni și acționează ca barieră fizică în timpului procesului. Spectrul EDX corespunzător micrografiei confirmă prezența Si, Ti, Ni și O₂. Astfel, se poate presupune că faza Ti₃O, identificată și în urma analizei XRD acționează ca un compus de pasivare, de aici și diferența E_{corr} - $E_{b.d}$ de 200 mV și comportamentul superior pe partea anodică a curbei de polarizare.



Figure 4.18 Micrografie SE top-view al probei de NiCrBSi-TiB₂ testeate în 3.5%





În concluzie, adăugarea de particule ceramice de TiB_2 în matricea de NiCrBSi poate reduce rata de atac coroziv și în consecință mărește rezistența straturilor în mediu de cloruri.

5. Contribuții personale

Contribuțiile personale ale prezentei teze pot fi considerate următoarele:

- Pulberi de NiCrBSi-TiB₂ amestecate mecanic în diferite concentrații volumetrice au fost depuse cu succes prin pulverizare termică pe un oțel folosit ca substrat în scopul caracterizării și testării acestora
- Apreciind importanța post-procesării straturile autofluxante, o proiectare experimentală a fost realizată pentru identificarea timpului și temperaturii de menținere optime în timpul tratamentului termic și pentru selectarea celei mai potrivite proporții volumetrice de matrice-ranforsant în corelare strânsă cu măsurătorile termogravimetrice
- O analiză utilizând diferite metode caracteristice a fost realizată pentru determinarea porozității, compoziției chimice, a distribuției de faze, a regiunii interfeței și a stratului optimizat de NiCrBSi-TiB₂
- Comportamentul tribologic și coroziv al stratului dezvoltat a fost analizat în comparație cu un strat convențional de NiCrBSi luat ca referință

6. Referințe bibliografice

- [1] Sagar A. A review on thermal spray coating processes. International Journal of Current Trends in Engineering & Research 2016;2:556–63.
- [2] Hermanek FJ. Thermal spraying: what it was and what it has become. International Journal of Powder Metallurgy 2002;38:35–44.
- [3] Vardelle A, Moreau C, Akedo J, Ashrafizadeh H, Berndt CC, Berghaus JO, et al. The 2016 Thermal Spray Roadmap. Journal of Thermal Spray Technology 2016;25:1376–440. doi:10.1007/s11666-016-0473-x.
- [4] Koch GH, Michiel PH, Thompson Neil. G., Virmani YP, Payer JH. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States. Houston, US: NACE International; n.d.
- [5] EN ISO 8501: Preparation of steel substrates before application of paints and related products Visual assessment of surface cleanliness - Part 1: Rust grades and preparation of uncoated steel substrated and of streel substrates after overall removal of previous coatings 2008.
- [6] MS 2138-A: Metal sprayed coatings for corrosion protection aboard naval ships (Metric) 1992.
- [7] Salimijazi HR, Golozar MA, M.R. K. Effects of remelting processes on porosity of NiCrBSi flame sprayed coatings. Surface Engineering 2016;32:238–43. doi:10.1179/1743294415Y.0000000107.
- Basu B, Raju GB, Suri AK. Processing and properties of monolithic TiB2 based materials. International Materials Reviews 2006;51:352–74. doi:10.1179/174328006X102529.
- [9] Munro RG. Material Properties of Titanium Diboride. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 2000;105:709–20. doi:10.6028/jres.105.057.
- [10] Pierlot C, Pawlowski L, Bigan M, Chagnon P. Design of experiments in thermal spraying: A review. Surface and Coatings Technology 2008;202:4483–90. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.031.
- [11] Lih W-C, Yang SH, Su CY, Huang SC, Hsu IC, Leu MS. Effects of process parameters on molten particle speed and surface temperature and the properties of HVOF CrC/NiCr coatings. Surface and Coatings Technology 2000;133–134:54– 60. doi:10.1016/S0257-8972(00)00873-2.
- [12] Bertrand G, Bertrand P, Roy P, Rio C, Mevrel R. Low conductivity plasma sprayed thermal barrier coating using hollow psz spheres: Correlation between thermophysical properties and microstructure. Surface and Coatings Technology 2008;202:1994–2001. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.042.
- [13] Jaworski R, Pawlowski L, Roudet F, Kozerski S, Petit F. Characterization of mechanical properties of suspension plasma sprayed TiO2 coatings using scratch test. Surface and Coatings Technology 2008;202:2644–53. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.09.044.
- [14] Stoica V, Ahmed R, Itsukaichi T. Influence of heat-treatment on the sliding wear of thermal spray cermet coatings. Surface and Coatings Technology 2005;199:7–21. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.03.026.
- [15] Mahmud TB, Farrokhzad MA, Khan TI. Effect of Heat Treatment on Wear Performance of Nanostructured WC-Ni/Cr HVOF Sprayed Coatings. Tribology Online 2017;12:18–28. doi:10.2474/trol.12.18.
- [16] Makarov AV, Soboleva NN, Gibzun MS, Malygina IYu, Korobov YuS. Increasing the resistance of a NiCrBSi coating to heat wear by means of combined laser heat treatment. AIP Conference Proceedings 2018;2053:030037. doi:10.1063/1.5084398.
- [17] Myers RH, Montgomery DC, Anderson-Cook CM. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. 3rd ed. US: John Wiley & Sons, Ltd; 2009.
- [18] Wu YS, Qiu WQ, Yu HY, Zhong XC, Liu ZW, Zeng DC, et al. Cycle oxidation behavior of nanostructured Ni60TiB2 composite coating sprayed by HVOF technique. Applied Surface Science 2011;257:10224–32. doi:10.1016/j.apsusc.2011.07.026.
- [19] Zhu HB, Li H, Li ZX. Plasma sprayed TiB2–Ni cermet coatings: Effect of feedstock characteristics on the microstructure and tribological performance. Surface and Coatings Technology 2013;235:620–7. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.08.040.
- [20] Mrdak MR. Microstructure and mechanical properties of nickel-chrome-bor-silicon layers produced by the atmospheric plasma spray process. Vojnotehnicki Glasnik 2012:183–200.
- [21] González R, García MA, Peñuelas I, Cadenas M, Fernández Ma del R, Battez AH, et al. Microstructural study of NiCrBSi coatings obtained by different processes. Wear 2007;263:619–24. doi:10.1016/j.wear.2007.01.094.
- [22] Singh S, Kaur M. Solid particle erosion behaviour of NiCrFeSiBC/Cr3C2 composite coatings Part II. Surface Engineering 2016;32:475–89. doi:10.1179/1743294414Y.0000000419.
- [23] Karagoz M, Islak S, Buytoz S, Kurt B. Microstructural Characteristics of High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) Sprayed NiCrBSi-SiC Composite Coating on a Low Alloy Steel, Elazig, Turkey: 2011, p. 13–21.
- [24] Schuster JC, Du Y. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Cr-Ni-Si system. Metallurgical and Materials Transactions A 2000;31:1795–803. doi:10.1007/s11661-006-0248-y.
- [25] Sampath S, Neiser RA, Herman H, Kirkland JP, Elam WT. A structural investigation of a plasma sprayed Ni-Cr based alloy coating. Journal of Materials Research 1993;8:78–86. doi:10.1017/S0884291400120369.
- [26] Barsoum MW, El-Raghy T, Rawn CJ, Porter WD, Wang H, Payzant EA, et al. Thermal properties of Ti3SiC2. Journal of Physics and Chemistry of Solids 1999;60:429–39. doi:10.1016/S0022-3697(98)00313-8.
- [27] Duarte LI, Klotz UE, Leinenbach C, Palm M, Stein F, Löffler JF. Experimental study of the Fe–Ni–Ti system. Intermetallics 2010;18:374–84. doi:10.1016/j.intermet.2009.08.008.
- [28] Atkins P, de Paula J. Physical Chemistry: Thermodynamics, Structure, and Change. 10th ed. W.H. Freeman and Company; 2014.