

# TEZĂ DE ABILITARE

Conf.dr.ing. Ion-Dragoş UŢU

Universitatea Politehnica Timișoara Facultatea de Mecanică

2019



TEZĂ DE ABILITARE

# TEHNICI DE ACOPERIRE ȘI DE RETOPIRE CU STRATURI REZISTENTE LA COROZIUNE ȘI UZARE

Conf.dr.ing. Ion-Dragoș Uțu

Universitatea Politehnica Timișoara Facultatea de Mecanică

2019

# Cuprins

Rezumat	5
Abstract	7
L Principalele contributii stiintifice, profesionale și academice	9
Realizări stiintifice	9
Realizări profesionale și academice	11
1. Degradarea materialelor metalice prin coroziune și uzare	12
1.1 Introducere	12
1.2 Forme de coroziune	14
1.3 Factori de influență ai rezistenței la coroziune	17
1.4 Selecția materialelor rezistente la coroziune	18
1.5 Categorii principale de uzare	19
1.6 Factori de influență ai rezistenței la uzare	21
1.7 Selecția materialelor rezistente la uzare	22
2. Procese de acoperire a suprafețelor metalice	24
2.1 Sistemul strat-substrat-procedeu de acoperire	24
2.2 Cerințe impuse materialelor sistemului strat-substrat	25
2.2.1 Materiale pentru substrat	25
2.2.2 Materiale pentru strat	27
2.3 Pulverizarea termică	28
2.3.1 Pulverizare termică cu jet de plasmă (APS)	29
2.3.2 Pulverizare termică cu flacără de mare viteză (HVOF)	30
2.3.3 Tehnologia de depunere prin pulverizare termică	31
2.3.4 Formarea și morfologia stratului pulverizat termic	32
2.4 Acoperiri depuse prin pulverizate termică	33
2.4.1 Straturi MCrAlY rezistente la cald	33
2.4.2 Straturi cermet	38
2.4.3 Straturi rezistente la coroziune pulverizate termic	48
2.5 Încărcarea cu fascicul laser	55
2.6 Încărcarea prin sudare	63
2.7 Selecția procesului de acoperire	66
2.8 Concluzii	69

3. Procese de retopire a suprafețelor	
3.1 Mecanismul fizic al retopirii straturilor de suprafață pulverizate termic	
3.2 Topirea cu fascicul laser	
3.3 Topirea cu fascicul de electroni	
3.3.1 Îmbunătățirea comportării la oxidare a straturilor MCrAlY	
3.3.2 Rafinarea microstructurii și alierea straturilor cermet WC-CoCr	
3.3.3 Modalități de îmbunătățire a proprietăților tribologice ale titanului	
3.4 Topirea prin procesul WIG	
3.5 Selecția procesului de retopire	
3.6 Concluzii	
II. Evoluția carierei și perspectivele de dezvoltare a carierei profesionale, științific	e și academice 105
Dezvoltarea activității didactice	
Dezvoltarea activitatii științifice	
Bibliografie	

# Rezumat

Teză de abilitare intitulată **"Tehnici de acoperire și de retopire cu straturi rezistente la coroziune și uzare"** prezintă o sinteză a principalelor rezultate de cercetare obținute de către candidat în perioada anilor 2005-2019 în domeniul Științei și Ingineriei Materialelor. Lucrarea abordează ca și direcție principală de cercetare dezvoltarea, procesarea și caracterizarea de straturi funcționale rezistente la coroziune și uzare prin tehnici moderne specifice ingineriei suprafețelor.

Teza este structurată în două parți și trei capitole distincte urmărindu-se în prima parte principalele contribuții științifice, profesionale și academice, iar în cea de-a doua parte, evoluția carierei și perspectivele de dezvoltare personală.

**Capitolul 1** al lucrării prezintă principalele probleme care apar la componentele instalațiilor și echipamentelor care lucrează în domeniul industrial. În timpul funcționării, ele sunt supuse unor fenomene de coroziune și uzare care pot conduce la degradarea prematură a acestora. Acestea se manifestă în straturile de suprafață unde solicitările sunt mai intense și mai complexe în comparație cu miezul pieselor. Se prezintă factorii de influență, mecanismele de degradare și principalele forme de uzare și coroziune. Capitolul se încheie cu modalitățile de selecție a materialelor ce sunt supuse la astfel de condiții de exploatare.

În capitolul II se sintetizează contribuțiile științifice care au fost aduse în domeniul depunerii straturilor de acoperire pe parțile active ale pieselor și componentelor în vederea îmbunătățirii caracteristicilor functionale și a creșterii duratei de viață a acestora. Sunt abordate diferite tehnici de depunere (pulverizarea termică, încărcarea cu laser si prin sudare) si categorii de straturi de acoperire ce au fost folosite cu succes în domeniul industrial. În prima parte a acestui capitol se defineste sistemul strat de suprafață-substrat- procedeu de acoperire ca notiune de sistem și se precizează cerințele ce trebuie să le îndeplinească materialele care se folosesc la realizarea unui asftel de sistem. Alegerea materialului și a tehnologiei specifice pentru stratul de suprafață se bazează întotdeauna pe obținerea unui set complet de cerințe impuse pieselor în funcție de condițiile de funcționare prevăzute. Se evidențiază rolul straturilor de acoperire în creșterea perfomanțelor de exploatare a componentelor industriale. Se prezintă principiul și tehnologiile de pulverizare cele mai folosite la ora actuală si se face referire la contributiile științifice proprii în domeniul depunerii de straturi de acoperire prin aceste metode. O primă categorie prezentată de straturi pulverizate termic o reprezintă acoperirile MCrAlY. Acestea sunt o familie de materiale care au bune proprietăti de rezistentă la coroziune ce sunt utilizate în aplicații care funcționază la temperaturi înalte, inclusiv în domeniul energetic la realizarea acoperirilor de tip barieră termică. Ele au început să devină din ce în ce mai importante privind protecția la oxidare și coroziune la temperatură ridicată a paletelor de turbină din industria energetică. O altă categorie de materiale prezentată este cea a straturilor de tip cermet (WC-CoCr, WC-CrC-Ni). Din punct de vedere structural ele constau dintr-un material ceramic dipersat într-un liant metalic având bune proprietăți de rezistentă la uzură, eroziune și coroziune. În funcție de compoziția chimică și de raportul între cele două faze, metalică și ceramică, mai pot asigura și o rezistență la temperaturi ridicate, o anumită rezistivitate și conductibilitate electrică, permitivitate dielectrică, etc.

O ultimă categorie de materiale prezentate este cea a straturile autofluxante NiCrBSi depuse prin încărcare cu laser. Rezultatele experimentale obținute au arătat că parametrii de depunere influențează diluția stratului cu substratul și implict proprietățile de exploatare ale acestora. Capitolul se încheie cu o prezentare sistematică a informațiilor legate de selecția judicioasă a metodelor și tehnologiilor adecvate de acoperire a suprafețelor în funcție de severitatea condițiilor de exploatare.

Capitolul al III-lea prezintă contribuțiile științifice cu privire la efectul iradierii cu surse concentrate de energie asupra caracteristicilor microstructurale și morfologice ale straturilor pulverizate termic. Aceste acoperiri, în funcție de procedeul de depunere și de granulația materialului de depus, prezintă o structură neomogenă, cu un anumit grad de oxidare internă și porozitate ce poate uneori produce fenomene de exfoliere și de delaminare a stratului de pe substrat. Prin utilizarea tratamentelor locale se poate retopi integral sau parțial stratul de suprafată. Ca urmare a ciclurilor termice foarte scurte, topirea și solidificarea se face foarte rapid astfel că se pot obține structuri fine comparativ cu cele obținute în urma procesului de turnare. În general, scopul aplicării acestor tratamente este de a îmbunătăți caracteristicile de suprafață prin creșterea rezistenței la uzare, eroziune și coroziune. Se prezintă de asemenea rezultatele cercetărilor și contribuțiile științifice obținute în domeniul retopirii cu fascicul laser și de electroni a straturilor pulverizate termic (CoNiCrAlY, WC-Co, Al8Si20BN, Al2O3-TiO3). Prin varierea și optimizarea parametrilor de tratament s-a obținut o rafinare, densificare și omogenizare a structurii straturilor și implicit proprietăți îmbunătățite de rezistentă la uzare și coroziune. De asemenea, s-a demonstrat că încălzirea folosind procedeul WIG este o metodă simplă, flexibilă și ieftină ce poate fi utilizată la retopirea suprafețelor metalice pentru a îmbunătăți caracteristicile de suprafață.

În ultima parte a tezei de abilitare, se prezintă planurile de evoluție și dezvoltare a carierei profesionale. Direcțiile de cercetare abordate vor viza continuarea cercetărilor în domeniul straturilor de acoperire și a tratamentelor de suprafață prin dezvoltarea de modele matematice care să permita simularea distribuției câmpului de temperatură în timpul depunerii sau retopirii straturilor de suprafață, utilizarea de materiale"eco-friendly"pentru stratul de acoperire care să aibă un impact redus asupra mediului ambiant, optimizarea proprietăților straturilor pulverizate prin aplicarea și a altor tratamente de suprafață cum ar fi: încălzirea cu flacără sau prin inducție electromagnetică și nu în ultimul rând lărgirea domeniului de aplicație a straturilor de acoperire și realizarea transferului tehnologic cu industria.

# Abstract

The habilitation thesis entitled "**Deposition and remelting methods of corrosion and wear resistant coatings**" presents a synthesis of the main research results obtained by the candidate during the years 2005-2019 in the field of Materials Science and Engineering. The work approaches as the main direction of the research, the processing and characterization of the functional layers resistant to corrosion and wear by using modern techniques specific to surface engineering.

The thesis is structured in two parts and three distinct chapters, the first part being regarding the main scientific, professional and academic contributions, and the second part, presenting the evolution of the career and the perspectives of personal development.

**Chapter 1** of the paper presents the main problems that arise in the components of the installations and equipment that work in the industrial field. During operation, they are subjected to corrosion and wear phenomena that can lead to their premature degradation. These are manifested in the surface layers where the demands are more intense and complex compared to the core parts. The factors of influence, the mechanisms of degradation and the main forms of wear and corrosion are presented. The chapter ends with the modalities of materials selection that are subject to such operating conditions.

Chapter II summarizes the scientific contributions that have been made in the field of coating deposition on the active parts of the products and components in order to improve the functional characteristics and increase their operating life. Various deposition techniques (thermal spraying, laser cladding and weld deposition) and different categories of coatings that have been successfully used in the industrial field are addressed. The first part of this chapter defines the system surface layer-substrate-deposition process as a term of system and specifies the demands that must be met by the materials used to obtain such of system. The material and the specific technology selection for the surface coatings is always based on obtaining a complete set of requirements imposed on the components according to the provided operating conditions. It is highlighted the role of the coating deposition in increasing of performance exploitation of the industrial components. It is presented the principle and the technologies of thermal spraying that are the most used nowadays and the own scientific contributions in the field of coating deposition by these methods. A first presented category of thermally sprayed layers is represented by MCrAlY coatings. These are a family of materials that have good corrosion resistance properties that are used in applications that operate at high temperatures, including in the energy field by thermal barrier coatings systems. They have begun to become more and more important regarding the protection against oxidation and high temperature corrosion of the turbine blades from energy industry. Another category of materials which is presented it refers to the cermet-coatings (WC-CoCr, WC-CrC-Ni). From structural point of view, they consist of a ceramic material dispersed in a metallic binder having good wear, erosion and corrosion resistance properties. Depending on the chemical composition and the relationship

between the two phases, metallic and ceramic, they can also provide a high temperature resistance, a certain electrical resistivity and conductivity, dielectric permittivity, etc.

The last presented category of materials is that of the NiCrBSi self-fluxing coatings deposited by laser cladding. The obtained experimental results showed that the deposition parameters influence the dilution of the coating with the substrate and implicitly their exploitation properties. The chapter ends with a systematic presentation of information related to the judicious selection of appropriate methods and technologies to coat the surfaces depending on the operating conditions severity.

Chapter III presents the scientific contributions regarding the effect of surface irradiation with concentrated energy sources on the microstructural and morphological characteristics of the thermally sprayed coatings. These materials, depending on the deposition process and the granulation of the depositing feedstock, have a non-homogeneous structure, with a certain degree of internal oxidation and porosity which can sometimes produce phenomena of spallation and delamination of the coating from the substrate. By using local treatments, the surface layer can be completely or partially remelted. Due to the very short thermal cycles, the melting and solidification are done very quickly so that fine structures can be obtained compared to those obtained from the casting processes. In general, the purpose of applying these treatments is to improve surface characteristics by increasing wear, erosion and corrosion resistance. There are also presented the results of the research and the scientific contributions obtained in the field of laser and electron beam remelting of thermally sprayed coatings (CoNiCrAlY, WC-Co, Al8Si20BN, Al2O3-TiO2). By varying and optimizing the treatment parameters, it has been obtained a refining, densification and homogenization of the coatings structure and implicitly improved wear and corrosion resistance properties. It has also been shown that heating using the WIG process is a simple, flexible and inexpensive method that can be used for metallic surfaces remelting in order to improve the surface characteristics.

In the last part of the habilitation thesis, the plans for the evolution and development of the professional career are presented. The research directions will be aimed by continuing the researches in the field of coating and surface treatments by developing mathematical models to simulate the distribution of the temperature field during the deposition or remelting of the coatings surface, the use of "eco-friendly" materials for the coating that has a small impact on the environment, optimizing the properties of the sprayed coatings by applying other surface treatments such as: flame heating or electromagnetic induction and not least broadening the application field of coating deposition and making the technology transfer with the industry.

# I. Principalele contribuții științifice, profesionale și academice

# Realizări științifice

În prezenta teză de abilitare intitulată "Tehnici de acoperire și de retopire cu straturi rezistente la coroziune și uzare" este prezentată o sinteză a principalelor rezultate științifice obținute ca urmare a activității de cercetare, ce s-a desfășurat în perioada 2005-2019. Principalul domeniu de cercetare abordat a fost cel specific Științei și Ingineriei Materialelor și a vizat în principal dezvoltarea, obținerea și caracterizarea de materiale avansate utilizate în diferite aplicații industriale.

Ca și direcție principală de cercetare s-a urmărit dezvoltarea de straturi funcționale rezistente la coroziune și uzare prin tehnici moderne de acoperire specifice ingineriei suprafețelor. S-au utilizat diferite compoziții chimice de straturi, în funcție de destinație, ale căror caracteristici de exploatare au fost îmbunătățite printr-o serie de tratamente termice de suprafață. Categoriile de materiale utilizare pentru formarea straturilor de protecție și tratamentele de suprafață aplicate pot fi enumarate mai jos:

- straturi MCrAlY depuse prin pulverizare termică rezistente la coroziune și oxidare la temperaturi înalte;
- straturi pulverizate termic din materiale compozite de tip cermet cu rezistență mare la uzare, coroziune și cavitație;
- straturi depuse prin placare cu laser având bune proprietăți de rezistență la uzare și coroziune;
- straturi cu proprietăți îmbunatățite depuse prin pulverizare termică și ulterior retopite cu fascicul de înaltă energie (fascicul de electroni, laser) pe substraturi din aliaje cu bază de titan și de nichel;
- îmbunătățirea rezistenței la cavitație a aliajelor feroase prin retopirea cu arc electric WIG a suprafeței.

O parte din aceste rezultate au fost obținute în urma colaborării cu Universitatea de Științe Aplicate din Gelsenkirchen, Germania unde am avut ocazia de a lucra cu cercetători din domeniul Științei Materialelor; în acest sens, activitatea de cercetare s-a materializat prin publicarea de lucrări științifice în jurnale atât din țară cât și din străinătate.

Activitatea de cercetare poate fi considerată reprezentativă prin prisma următoarelor realizări:

- publicarea unui număr semnificativ de lucrări cu ocazia colaborărilor și a sesiunilor științifice naționale și internaționale;
- publicarea de lucrări științifice în reviste periodice de specialitate internaționale de mare prestigiu cum ar fi: Applied Surface Science, Surface & Coatings Technology, Corrosion Science, Vacuum, Solid State Sciences, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, Materials, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Metallurgical and Materials Transactions A, Materials Testing, etc;
- participarea la următoarele conferințe internaționale: 7th International Conference on Electron Beam Technologies (EBT 2003), 1st European Conference on Materials and Structures in Aerospace (EUCOMAS), SPIE – The Internațional Society for Optical Engineering, 6th International Colloids Conference, 13th International

Conference on rapidly quenched and metastable materials; Metal 2011: 20th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, 11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM 2011, etc.; granturi internaționale de prestigiu (DAAD) și naționale (CEEX, MATNANTECH, Idei, Parteneriate, AT) câștigate ca director sau ca membru în echipa de cercetare în domeniul materialelor avansate în special cel al straturilor de acoperire pulverizate termic;

Activitatea științifică desfășurată s-a materializat prin publicarea tezei de doctorat și a unui număr de 130 de lucrări științifice, prezentate în conferințe, publicate în volumele și proceedings-uri acestora și în reviste de specialiate dintre care 66 indexate în circuit ISI Web of Knowledge (Indexul Hirsch H=8) și 14 indexate în baze de date internaționale.

Articolele științifice ce stau la baza întocmirii acestei teze de doctorat sunt:

- 1. W. Brandl, G. Mărginean, D. Magheţ, **D. Uţu**, Effect of Specimen Treatment and Surface Preparation on the Isothermal Oxidation Behaviour of the HVOF-sprayed MCrAIY Coatings, Surface & Coatings Technology 188-189 (2004) 20-26;
- D. Uţu, W. Brandl, G. Mărginean, I. Carţiş, V.A. Şerban, Morphology and Phase Modification of HVOF-Sprayed MCrAlY-Coatings Remelted by Electron Beam Irradiation, Vacuum 77 (2005) 451-455;
- 3. **D. Uţu**, G. Mărginean, W. Brandl, I. Cartiş, Improvement of the Oxidation Behaviour of Electron Beam Remelted MCrAIY Coatings, Solid State Sciences 7 (2005) 459-464;
- 4. W. Brandl, G. Marginean, N. Marginean, V. Chirila, **D. Utu**, Prevention of metal dusting on Ni-based alloys by MCrAIY coatings, Corrosion Science, Volume 49, Issue 10 (2007), 3765-3771;
- 5. **D. Utu**, G. Marginean, V.A. Serban, C. Codrean, Corrosion Behavior of Laser Remelted CoNiCrAlY Based Composite Coatings, Engineering, 2010, 2, 322-327;
- 6. G. Marginean, **D. Utu**, Microstructure refinement and alloying of WC-CoCr coatings by electron beam treatment, Surface and Coatings Technology 205(2010), 1985-1989;
- 7. Marginean G., Utu D., Cyclic oxidation behaviour of different treated CoNiCrAlY coatings, Applied Surface Science, Vol. 258, Issue 20 (2012), 8307-8311;
- I.D. Utu, I. Hulka, V.A. Serban, Microstructure and Abrasion Wear Resistance of Thermally Sprayed Cermet Coatings, Materials Testing, Volume 55, Issue 1 (2013), 47-50;
- 9. **D.** Uţu, G. Mărginean, C. Pogan, W. Brandl, V.A. Şerban, "Improvement of the Abrasion Wear Resistance of Titanium Alloyed with Boron Nitride by Electron-Beam Irradiation" Surface and Coatings Technology 201, Issue14 (2007), 6387-6391;
- I.D. Utu, G. Marginean, I. Hulka, V.A. Serban, D. Cristea, Properties of the thermally sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> coatings deposited on titanium substrate, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 51 (2015), 118–123.
- I. Hulka, V.A Serban, D. Utu, N. Duteanu, A. Pascu, I.C. Roată, Corrosion resistance of laser cladded NiCrBSi composite coatings, Studia UBB Chemia, LX, 4, 2015, pp. 173-184
- I. Hulka, V.A Serban, D. Utu, N.M. Duteanu, A. Pascu, I. Roata, I. Maior, Wear resistance of laser cladding NiCrBSi composite coatings, Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials 46 (1), 2016, pp. 49 – 54
- I.D Utu, G. Marginean, Effect of electron beam remelting on the characteristics of HVOF sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>coatings deposited on titanium substrate, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 526 (2017) 70–75.

- 14. **I.D.Utu**, I. Mitelea, I. Bordeasu, T. Bena, Erosion of 316L Coatings Deposited HVOF on Nodular Cast Iron, Revista de Chimie, Nr. 70, nr. 5, 2019
- 15. I. Mitelea, T. Bena, I. Bordeasu, I.D. Utu, C.M. Craciunescu, Enhancement of Cavitation Erosion Resistance of Cast Iron with TIG Remelted Surface, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 50A, 2019, pp. 3767-3775

# Realizări profesionale și academice

Principalele realizări profesionale și academice obținute în perioada 2005-2019, după susținerea tezei de doctorat și primirea titlului de doctor, sunt reprezentate de promovarea din funcția de asistent în 2006 la lector universitar în anul 2008 și conferențiar în anul 2016. Activitatea de predare a inclus cursurile de Ingineria suprafețelor, Bazele utilizării și reciclării materialelor inginerești, Proiect de expertiză tehnică și Metode moderne de procesare a materialelor avansate. În cursul activității didactice efortul a fost orientat spre îmbunătățirea continuă a conținutului științific al cursurilor în scopul creșterii nivelului acestora și a gradului de atractivitate

Activitatea didactică s-a perfecționat și datorită mobilităților de predare din cadrul programului Erasmus din domeniul Ingineriei suprafețelor ce s-a desfășurat la Universitatea de Științe Aplicate Gelsenkirchen, Germania.

Dintre lucrările publicate în sprijinul studenților din domeniul Știința și Ingineria Materialelor din cadrul Universității Politehnica Timișoara sunt evidențiate următoarele cărți și îndrumătoare:

- Straturi de acoperire rezistente la cald, Ed. Politehnica, Timisoara, 2008;
- Oteluri inoxidabile martensitice "moi", Ed. Politehnica, Timisoara, 2008;
- Materiale si tehnologii primare in experimente, Ed. Politehnica, Timişoara, 2013
- Selecția, utilizarea si reciclarea materialelor ingineresti, Ed. Politehnica, Timisoara, 2014
- Materiale metalice avansate aplicații practice, Editura Politehnica Timișoara, 2016
- Introducere în Ingineria Suprafețelor, Editura Politehnica Timișoara, 2018.

Am desfășurat activitate de tutoriat pentru studenții din anul I și am efectuat și condus practica tehnologică a studenților din anul III IM la întreprinderi din Timișoara coordonând în același timp și activitatea de proiect de diplomă și respectiv dizertație în domeniul materialelor avansate pentru studenții din anii terminali.

In perioada 2011-2012 am ocupat funcția de editor șef al Buletinului Stiințific al Universității Politehnica din Timișoara, Seria Mecanică iar în anul 2013, 2015, 2018 alături de un colectiv format din cadre didactice de la departamentul Ingineria Materialelor și Fabricației am participat la organizarea conferinței internaționale Advanced Materials and Structures, edițiile AMS'13, AMS'15, AMS'18.

În perioada august 2014- iunie 2015 am participat la implementarea unui Proiect POSDRU/106/5.1/G/77145 "ACTIV pe Piața Muncii: Abilități și Competențe Tehnice pentru Integrare și Valorificare pe Piața Muncii" în care Universitatea Politehnica Timisoara a fost partener, din poziția de Expert logistica implementare proiect.

# 1. Degradarea materialelor metalice prin coroziune și uzare

# **1.1 Introducere**

Degradarea materialelor poate fi definită ca o pierdere a performanțelor unui sistem de inginerie mecanică. Aceasta poate avea legătură cu mai mulți parametri, gradul de intensitate fiind determinat de condițiile de exploatare, tipul solicitării și caracterul distrugerii [1]. Degradarea mecanică se poate manifesta prin pierderea eficienței sistemelor industriale ducând la scăderea performanțelor acestora și chiar la producerea de avarii în momentul când se atinge un nivel critic. Studiul științific al degradării materialelor inginerești poate fi rezumat prin estimarea ratei de scădere a performanței fiind reprezentată de gradientul din figura 1.1. Analiza inginerească a degradării materialelor este îndreptată spre găsirea factorilor care controlează acest gradient și a modalităților de reducere a acestuia.



Fig. 1.1 Definiția grafică a degradării materialelor ca pierdere a performanței unui sistem ingineresc [1]

În general, cedarea prematură a pieselor și componentelor din domeniul industrial este cauzată în principal de trei fenomene principale: coroziunea, uzarea și oboseala. Se consideră, că suprafața unei componente este mult mai vulnerabilă la acțiunea celor trei fenomene decât interiorul acesteia și că deteriorarea care provine de la suprafață va distruge eventual acea componentă. [2].

Coroziunea, uzura sau efectele combinate ale acestor moduri de distrugere a materialelor metalice provoacă pagube în domeniul industrial de sute de miliarde de dolari în fiecare an. Problema care apare o reprezintă faptul că efectele combinate de uzare și coroziune pot duce la pierderi totale de materiale care sunt mult mai mari decât efectele fiecărui fenomen luat în parte, ceea ce indică un sinergism între cele două procese. Deși coroziunea poate apărea deseori în absența uzurii mecanice, opusul este rareori adevărat. De aceea, procesele de coroziune și uzură implică multe mecanisme, ale căror acțiuni combinate conduc la consolidarea reciprocă a eficacității lor.

Una dintre metodele cele mai eficiente de reducere a pierderilor cauzate de coroziune și uzură este tratarea sau modificarea suprafețelor pieselor și componentelor astfel încât să se obțină proprietăți de suprafață care să difere de cele ale materialului de bază [3]. În acest sens, metodele folosite se încadrează în domeniul Ingineriei Suprafețelor. Modul de protejare a materialelor prin intermediul tehnologiilor menționate este prezentat în figura 1.2.



Fig. 1.2 Definiția grafică a ingineriei suprafaței pentru controlul degradării materialelor [1]

Toate metodele de acoperire sau de modificare a suprafețelor prezintă atât avantaje cât și dezavantaje. Alegerea uneia sau alteia trebuie sa conducă la aplicarea ei eficientă pentru a preveni sau întârzia una sau mai multe forme de degradare a materialelor, îmbunătățind astfel performanța componentelor și dispozitivelor.

# **1.2 Forme de coroziune**

Coroziunea este o formă de degradare în timp a materialelor sub acțiunea mediului înconjurător care se manifestă prin procese chimice, electrochimice sau biochimice. Ea poate antrena fie o distrugere totală, fie o modificare a proprietăților de exploatare/întrebuințare ale materialelor [4].

Coroziunea se poate manifesta sub diferite forme (Fig. 1.3) care pot fi identificate fie prin examinare vizuală, fie pe cale micrografică: lupă binoculară, microscopie optică, microscopie electronică cu baleiaj, etc [5].

Diferitele forme de coroziune pot fi împărțite în următoarele categorii, pe baza aspectului deteriorării coroziunii sau a mecanismului de atac [3]:

- Coroziunea generalizată sau uniformă;
- Coroziunea localizată sau de tip pitting;
- Coroziunea intercristalină;
- Coroziunea selectivă;
- Coroziunea sub tensiune;
- Coroziunea prin cavitație.

# Coroziunea generalizată sau uniformă

Se manifestă printr-o dizolvare regulată și uniformă a suprafeței materialului având ca rezultat scaderea proporțională a caracteristicilor de rezistență mecanică cu diminuarea grosimii, respectiv cu pierderea în greutate a produsului. Măsurarea pierderilor de greutate sau de grosime permite aprecierea vitezei de atac și a gradului de coroziune, necesare stabilirii în proiectare a supragrosimii de coroziune care să conserve suficiente caracteristici de rezistență mecanică în asemenea condiții de exploatare. Această formă de coroziune este cea mai puțin periculoasă deoarece procesul este controlabil și produsul poate fi înlocuit la timp [4].

# Coroziunea localizată sau de tip pitting

Apare în special la metalele pasivabile fiind localizată doar în anumite porțiuni ale suprafeței; astfel apar adâncituri sub formă de ciupituri sau de cratere. Mecanismul acestui fenomen conține două etape:

- *etapa de inițiere* a craterului unde se produce o deterioarare mecanică a stratului pasivat. Toate defectele de suprafață, eterogenitățile de structură sau de compoziție chimică vor constitui zone de amorsare;
- *etapa de propagare* a microcraterului care corespunde dezvoltării acestei coroziuni localizate; zona atacată constituie un microanod care va suferi o dizolvare mai mult sau mai puțin rapidă [4].

# Coroziunea intercristalină

Aceasta reprezintă una dintre cele mai periculoase forme de distrugere. Atacul coroziv are loc preferențial de-a lungul limitelor de grăunți și are ca efect o scădere pronunțată a proprietăților mecanice ale aliajului [6]. Deși nu apare o pierdere sensibilă a greutății și uneori nici suprafața nu suferă o alterare vizibilă, proprietățile mecanice sunt afectate puternic și materialul se poate rupe la cel mai mic efort. [4].



Poate fi frecvent întâlnită în cadrul aplicării tratamentelor termice sau la sudarea oțelurilor inoxidabile (austenitice și feritice) când se poate produce o precipitare intergranulară de carburi metalice și chiar de compuși intermetalici. În consecință, va apare o modificare a compoziției chimice a matricei metalice în vecinătatea limitelor dintre grăunții cristalini. Precipitarea carburii de crom,  $Cr_{23}C_6$ , provoacă o scădere a conținutului în crom din matricea austenitică și deci o pierdere a pasivității stabile (se spune că oțelul se află într-o stare sensibilizată); această decromizare din vecinătatea limitelor dintre grăunți antrenează așa-numitul fenomen de coroziune intercristalină [4].

# Coroziunea selectivă

Ea se manifestă la aliajele metalice și constă dintr-o dizolvare preferențială a unuia sau mai multor componenți dintr-o soluție solidă metalică. Ca exemple se menționează dezincarea alamelor (atacul selectiv al zincului), dezaluminizarea bronzurilor cu aluminiu și dizolvarea selectivă a fierului în prezența grafitului din fontele cenușii. De asemenea, coroziunea selectivă poate fi considerată ca o formă particulară a celei intercristaline la materialele cu structură microscopică eterogenă; în acest ultim caz, una din faze va fi atacată mai mult. Ea apare, de exemplu, la oțelurile ferito-austenitice dacă ferita va fi atacată mai puternic sau în cazul unei distribuții neomogene a elementelor de aliere [4].

#### Coroziunea sub tensiune

Ea apare sub acțiunea combinată a tensiunilor mecanice de întindere (tensiuni reziduale sau aplicate) și a unui mediu agresiv specific. Degradarea se manifestă printr-un fenomen de fisurare transcristalină, intercristalină sau mixtă și decurge în trei etape distinte: etapa de amorsare a fisurii, de propagare a acesteia și de rupere [4].

#### Coroziunea erozivă

Presupune existența unui fluid care circulă cu viteză ridicată și care poate provoca o distrugere a peliculelor de oxizi de la suprafața metalului sau a produselor de coroziune care pot să constituie un film protector. Materialele metalice pasivabile precum și cele cu duritate mai puțin ridicată sunt sensibile la această formă de coroziune. Pe suprafețele de atac apar mici cratere sau ciupituri alungite în sensul de scurgere a fluidului [4].

Fenomenul de distrugere prin eroziune poate fi influențat de:

- energia cinetică a fluidului;
- prezența unor particule solide în fluid;
- implozia unor bule aflate pe suprafața metalului [7].

#### Coroziunea prin cavitație

Această formă de distrugere, considerată un caz particular al coroziunii prin eroziune, este de natură predominant mecanică și se caracterizează printr-un impact al suprafeței ca urmare a imploziei bulelor gazoase aflate în masa unui lichid atunci când temperatura sa este constantă, iar presiunea scade la o anumită valoare critică [4]. Implozia acestor bule provoacă șocuri mecanice repetate sub presiuni forte mari (>1000MPa), care antrenează o uzură locală a metalului și degradarea sa însoțită și de smulgeri din metal [6].

# 1.3 Factori de influență ai rezistenței la coroziune

Procesul de coroziune depinde de o multitudine de factori care în general nu acționează independent unul față de altul. În schimb, există o interacțiune reciprocă complexă a acestora. Factorii care determină rata și distribuția coroziunii pot fi împărțiți în două mari categorii: externi și interni [8].

Factorii externi se referă la condițiile de coroziune (de ex. natura mediului coroziv - compoziția lui chimică și prezența în soluție a substanțelor care accelerează procesul de coroziune). În plus, agitația electrolitului, temperatura și presiunea pot fi considerați de asemenea factori externi.

Factorii interni ai coroziunii au legătură cu metalul propriu - zis. În acest sens o importanță majoră o are natura metalului, compoziția lui chimică și microstructura. Pe langă acesta sunt de asemenea de luat în considerare tensiunile interne și deformațiile din metale și starea suprafeței.

Parametrii mediului de lucru includ următoarele elemente :

- compoziția chimică și prezența impurităților;
- starea fizică (solid, lichid, gazos sau combinații);
- aerarea, conținutul în oxigen și ionizarea;
- conținutul de bacterii.

Mediul coroziv intervine prin factori ca: umiditatea, aciditatea (valoarea pH-ului), concentrația nivelului de oxigen, prezența unor ioni cu acțiune specifică, concentrația ionilor metalici, proprietățile electroconductoare ale mediului, prezența sau lipsa unor inhibitori în soluție (substanțe organice sau anorganice care frânează sau anulează procesul de coroziune prin blocarea reacțiilor chimice cu suprafața), etc [9].

Luând în considerare factorii legați de material este necesar să se facă o distincție clară între materialele metalice și cele nemetalice. Aceste două categorii de materiale se diferențiază prin structura atomică și aceasta se reflectă în conductibilitatea electrică și în mecanismul coroziunii. La materialele metalice, procesele electrochimice de coroziune se datoresc prezenței electronilor liberi în structura atomică. În schimb, materialele nemetalice sunt în general rele conducătoare de electricitate și datorită legăturilor ionice sau covalente sunt foarte stabile chimic. Totuși, există anumiți parametri importanți care influențează rezistența la coroziune și anume: compoziția chimică, gradul de puritate, natura și distribuția constituenților microstructurali, istoria de prelucrare, etc [4].

Luând în considerare categoriile de factori prezentați mai sus, se ajunge la concluzia că nu există un material perfect inalterabil prin coroziune. Un anumit material poate fi considerat rezistent la coroziune numai cu precizarea mediului coroziv și a condițiilor de utilizare; dar chiar și în aceste condiții o serie de factori legați de procesul tehnologic de fabricație și de condițiile de exploatare pot să modifice considerabil calitatea anticorozivă a materialului.

Dacă dizolvarea materialului de către mediul agresiv este uniformă, pierderea de masă poate fi exprimată printr-o pierdere de grosime, în mm/an. Cunoașterea acestei pierderi de grosime este necesară pentru aprecierea diminuării caracteristicilor de rezistență mecanică; totodată, când o structură este concepută pentru o anumită durată de viață, grosimea calculată în funcție de solicitările mecanice va fi mărită cu o supragrosime de coroziune pentru a ține seama de riscurile precedente.

# 1.4 Selecția materialelor rezistente la coroziune

Alegerea materialului pentru o anumită aplicație este esențială pentru a se obține o durată de viață cât mai mare și pentru a se evita deteriorarea sau aspectul inacceptabil cauzat de produsele de coroziune. Dacă materialele se aleg corect de la început, se poate preveni deteriorarea provocată de coroziune. În multe cazuri, se poate evita complet fenomenul de coroziune prin alegerea unui material rezistent pentru mediul său de aplicare real.

Primul pas în procesul de selecție a materialelor este o revizuire aprofundată a mediului coroziv, a condițiilor de funcționare a echipamentului și a circumstanțelor care decurg din acesta.

Principalii factori care pot afecta comportarea unui material la coroziune sunt:

- parametrii mediului coroziv;
- parametrii de proiectare;
- caracteristicile materialului.

În ceea ce privește mediul în care materialul este plasat, fenomenul de coroziune va fi influențat de interfața cuplului celor două elemente, respectiv de starea suprafeței; de aceea, cu excepția câtorva cazuri particulare, rezistența la coroziune este o proprietate de suprafață.

Parametrii mediului de lucru includ:

- compoziția chimică și prezența impurităților;
- starea fizică (solid, lichid, gazos sau combinații);
- aerarea, conținutul în oxigen și ionizarea;
- conținutul de bacterii.

Viteza de coroziune a componentelor expuse în medii agresive este influențată de concentrație, temperatură și durata de expunere.

Printre parametrii de proiectare care influențează viteza atacului coroziv se menționează: forma piesei, microgeometria suprafeței, tensiunile de serviciu, temperatura de lucru, procedeele de asamblare, condițiile de imersie în mediul coroziv (imersie totală sau parțială, continuă sau intermitentă, agitarea mediului, etc.) [4].

În ceea ce privește factorii legați de caracteristicile materialului trebuie să se facă o distincție clară între materialele metalice și cele nemetalice. Aceste două categorii de materiale se diferențiază prin structura atomică și aceasta se reflectă în conductibilitatea electrică și în mecanismul coroziunii.

Prin aprecierea importanței relative a acestor factori, proiectantul și inginerul de materiale trebuie să colaboreze îndeaproape pentru a se asigura că eșecul prematur nu va apărea din cauza efectelor de proiectare și a selecției de materiale necorespunzătoare sau inadecvate [10].

Tipul și amploarea coroziunii sunt dictate de condițiile unice de mediu care aparțin unei aplicații specifice - în toate etapele unei durate de viață a componentelor - incluzând achiziția, fabricarea, transportul, depozitarea, instalarea, punerea în funcțiune, operarea și întreținerea. De multe ori s-au produs avarii din cauza unor acțiuni neașteptate care au rezultat dintr-o lipsă de apreciere în ceea ce privește fenomenul de coroziune și uneori chiar ca urmare a rezultatului direct al unei comunicări necorespunzătoare și/sau o lipsă de apreciere a condițiilor reale de funcționare [10].

În concluzie, se poate menționa faptul că unele proprietăți atractive pe care un metal le poate avea în ceea ce privește acoperirea anticorozivă includ [11]:

- dizolvarea minimă a metalului în soluții corozive agresive;
- rezistență ridicată la atacul coroziv local, indiferent dacă penetrarea metalului este de tipul pittingului, sau a rețelelor de fisuri asociate cu coroziunea fisurantă sau coroziune intragranulară;
- rezistență la coroziune agresivă cauzată de prezența tensiunilor reziduale sau a aplicării unor sarcini variabile (oboseală fisurantă).
- rezistență la coroziune agresivă la interfața dintre doua suprafețe aflate în contact sub sarcină sau două suprafețe în alunecare;
- rezistență la coroziune locală accelerată, în cazul în care suprafețele de îmbinare ale diverselor dispositive sunt expuse mediului coroziv;
- rezistență la dizolvare selectivă a unui component mai activ al unui aliaj metalic, acumulându-se la suprafață celelalte componente- de exemplu, dezincarea alamei;
- rezistența la acțiunea combinată a diferitelor surse de coroziune.

Luând în considerare cele menționate mai sus, se poate afirma că nu există un material perfect inalterabil prin coroziune. Un anumit material poate fi considerat rezistent la coroziune numai cu precizarea mediului coroziv și a condițiilor de utilizare; dar chiar și în aceste condiții o serie de factori legați de procesul tehnologic de fabricație și de condițiile de exploatare pot să modifice considerabil calitatea anticorozivă a materialului.

# 1.5 Categorii principale de uzare

Uzarea constă în pierderea progresivă de material din stratul de suprafață al unei piese sau scule, fiind determinată de contactul și de mișcarea relativă a acesteia cu un alt corp aflat în stare solidă, lichidă sau gazoasă. Acest tip de solicitare mai este cunoscută sub denumirea de solicitare tribologică [2].

Ea cuprinde în principal suprafața respectiv stratul de suprafață al piesei și se diferențiază de o solicitare mecanică prin apariția alături de forțele mecanice a unor reacții de schimb de substanță. În cele mai multe cazuri apariția fenomenului de uzare este nedorită și este legată de o deteriorare a capacității funcționale și de o depreciere a valorii.

Uzura reprezintă rezultatul celor patru mecanisme specifice: abraziunea, eroziunea (reacția tribochimică), aderența, și oboseala suprafeței. Aceste mecanisme conduc la modificări structurale și de formă ale materialelor, precum și la formarea particulelor de uzură ce apar ca urmare a fenomenelor caracteristice uzurii.

Deși fiecare mecanism de uzare poate apărea singur, examinarea zonei deteriorate indică faptul că există aproape întotdeauna o suprapunere a mai multor fenomene de uzură, ceea ce complică analiza și prevenirea acestui fenomen.

În figura 1.4 se prezintă cele patru categorii de uzare menționate mai sus împreună cu subcategoriile specifice și aspectul suprafețelor rezultate în urma deterioarii acestora.



Fig. 1.4 Categorii principale de uzare și rezultatul acestora [12, 13]

#### a. Abraziune

Se manifestă în sistemele tribologice în care "partenerii de uzare" au durități diferite. Materialul mai dur acționează abraziv prin faptul că particulele dure sau protuberanțele acestuia penetrează suprafața obiectului mai moale. Ca rezultat al mișcării relative dintre cei doi parteneri de uzare, se formează rizuri și zgârieturi, iar în cazul unui atac mai puternic, materialul mai moale se desprinde de suprafață, provocând o uzură excesivă [13]. O caracteristică suplimentară pentru procesul de abraziune constă în faptul că de obicei abrazivul are muchii unghiulare ascuțite care produc o tăiere sau o acțiune de forfecare asupra solidului expus deteriorării [2].

#### b. Eroziunea

Presupune o pierdere progresivă de material din stratul de suprafață a unei piese sau componente ca urmare a interacțiunii mecanice dintre acea suprafață și un fluid sau un curent de fluid. Este diferită de coroziune deoarece fluidul poate conține și particule solide. Atunci când fluidele sunt capabile de reacții chimice cu suprafața solidului aflat în sistemul de uzare,

îndepărtarea de material poate fi datorată proceselor concurente de acțiune mecanică și de coroziune.

### c. Uzarea adezivă

Se manifestă între două suprafețe aflate în contact și în mișcare relativă. Între cele două apare o forță de frecare ce tinde să se opună acestei mișcări conducând la adeziunea dintre cele două suprafețe. Ca urmare a presiunii ridicate se formează legături atomice între suprafețele de contact având loc ruperea materialului uneia sau ambelor suprafețe de interacțiune. Dacă legătura la o suprafață este mai puternică decât legătura la cealaltă suprafață, poate avea loc un transfer de material de la materialul mai moale la materialul mai dur.

#### d. Oboseala suprafeței

Pe lângă încărcarea statică, sarcinile mecanice alternative pot apărea și în sistemele tribologice și pot fi descrise ca o "oscilație periodică". Încărcarea dinamică în zonele de suprafață ale materialelor poate provoca o oboseală a materialului în zonele marginale, conducând în cele din urmă la inițierea și formarea de fisuri și propagarea ulterioară a acestora.

# 1.6 Factori de influență ai rezistenței la uzare

Așa cum s-a menționat în capitolul anterior în cazul unei solicitări tribologice are loc o pierdere de energie prin frecare și o pierdere de material prin uzare. De aceea, în unele cazuri, cea mai importantă metodă de reducere a acestui fenomen ar fi lubrifierea.

În funcție de modul cum se desfășoară acestă solicitare tribologică, următorii factori care influențează uzarea pot fi luați în considerare [14]:

- **sarcina aplicată** joacă un rol important în uzura materialelor. În timpul exploatării, se înregistrează o creștere semnificativă a ratei de uzură, deoarece forța de solicitare crește de la o valoarea mai mică la una mai mare. Atunci când au loc creșteri progresive ale sarcinii aplicate, coeficientul de frecare se mărește iar pierderea de material devene tot mai accentuată, deoarece uzura este direct proporțională cu forța de frecare.
- **forma, dimensiunea și distribuția particulelor abrazive** dacă una dintre suprafețele aflate în contact este dură și rugoasă ea provoacă o tăiere sau are o acțiune de forfecare asupra materialului partenerului de uzare față de care se află în mișcare relativă. În timp, uzura materialului devine mai intensă din cauza particulelor detașate ce au efect abraziv suplimentar asupra materialului mai moale.
- zona de contact în cazul uzurii abrazive suprafața de contact este invers proporțională cu uzura. Când suprafața are doar un singur punct de contact cu particulele abrazive, valoarea coeficientului de frecare este mare și uzura este mai intensă. Când suprafața de contact este mai mare, atunci valoarea coeficientului de frecare este mai mică și rata de uzură este mai mică.
- **mediul de lucru** condițiile de mediu influențează în mare măsură uzura materialului. Aceasta este mai mică în condiții umede decât în cazul condițiilor uscate. Umiditatea joacă rol de lubrifiere, reducând astfel frecarea și scăzând rata de uzare. În condiții uscate, forța de frecare este mai mare și implicit uzura materialelor mai intensă.
- **proprietățile materialelor** duritatea și microstructura afectează în mare măsură uzura materialului. În general, atunci când duritatea materialului este mai mare, se produce o piedere de material mai mică, iar când materialul este moale, atunci uzura este mai pronunțată. De asemenea, când microstructura este grosieră, duritatea este mai mică și

rata de uzură este mai mare iar când microstructura este fină, duritatea este mai mare și implicit rata de uzare mai mică.

• duritatea particulelor abrazive – în cazul uzurii abrazive rata de uzare descrește cu duritatea suprafeței supuse solicitării. Când duritatea particulelor abrazive este mai mare decât cel puțin decât dublul durității suprafeței supuse abraziunii, are loc o creștere accentuată a pierderii de material.

### 1.7 Selecția materialelor rezistente la uzare

Selecția materialelor și a metodelor de creștere a rezistenței la uzare este o parte importantă a activităților de dezvoltare tehnologică și de producție. De aceea, o piesă sau o componentă supusă exploatării are o durată de viață satisfăcătoare dacă materialul de construcție și designul acestuia sunt alese corect în raport cu condițiile de funcționare preconizate.

În acest sens, la selecția a materialelor rezistente la uzură, prima cerință va fi în mod normal identificarea categoriei de uzare care este de așteptat să apară în exploatare și prescrierea metodelor tehnologice de atenuare/evitare a acesteia. Cu toate acestea, deoarece situațiile din domeniul industrial sunt de obicei complexe, alegerea materialelor nu este ușoară; selecția fiind în continuare îngreunată de necesitatea de a ține seama și de o serie de factori auxiliari care afectează (sau, în general, limitează) libertatea de alegere [15].

#### Uzarea prin alunecare

Ierarhizarea relativă a materialelor pentru rezistența la uzare prin alunecare depinde de condițiile precise în care are loc alunecarea. Acest tip de uzură pentru toate tipurile de materiale poate apărea prin mai multe mecanisme diferite, iar tranzițiile între diferite mecanisme dominante pot fi induse de mici modificări în sarcina normală, viteza de alunecare, temperatura sau mediul.

Cu toate acestea, pot fi făcute afirmații generale cu privire la comportarea la uzură a materialelor. Majoritatea datelor experimentale disponibile se referă fie la rate de uzură relativ scăzute, adesea asociate cu o anumită lubrifiere și cu regimul de uzură ușoară, fie alternativ la uzură severă și deteriorare a suprafeței sub încărcătură mare și viteză mică de alunecare.

Ecuația uzurii Archard corelează rata de uzare Q (volumul de material înlăturat pe unitatea de distanță de alunecare) la sarcina normală W și parametrul K (coeficient ce descrie severitatea uzurii)

$$Q = \frac{KW}{H}$$

dar oferă doar o indicație insuficientă a modului în care proprietățile unui material îi afectează rezistența la uzare prin alunecare. Singura proprietate a materialului care intră în mod explicit în ecuație este duritatea, H, a celei mai moi dintre cele două suprafețe. Celelalte proprietăți ale materialului care influențează de asemenea rata de uzare se regăsesc în coeficientul adimentional K. Valoarea lui K depinde și de starea de lubrifiere a sistemului.

În general, valori mai mari ale lui K se înregistrează când ambii parteneri de uzare sunt materiale metalice comparativ cu cele nemetalice care alunecă fie împotriva metalelor, fie a nemetalelor. Dacă ambele metale aflate în contact sunt de aceeași natură, atunci K are valori ridicate. Dacă metalele sunt diferite, valoarea lui K este mai mică și sugează faptul că depinde de gradul de compatibilitate tribologică a celor două metale. Termenul "compatibilitate" în acest context

denotă o rezistență a suprafețelor opuse pentru a forma o legătură interfacială puternică, ceea ce ar duce la o rată de uzare ridicată chiar în condiții lubrifiate.

În acest sens câteva linii directoare privind selecția materialelor pentru rezistența la uzare prin alunecare pot fi luate în considerare:

- nu există o corelație generală între rata de uzare și coeficientul de frecare, deși lubrifianții, care pot fi introduși din exterior sau pot fi prezenți ca și constituenți structurali într-unul dintre partenerii de uzare (de exemplu, grafitul din fontă) pot reduce atât uzura, cât și frecarea.
- suprafețele metalice identice în contact glisant trebuie evitate. Compatibilitatea tribologică mare, care este de obicei asociată cu o solubilitate reciprocă scăzută, este mai probabil să se realizeze între metale diferite;
- duritatea ridicată este cel mai frecvent benefică, iar la metale și aliaje metalice se pot obține bune proprietăți tribologice prin aplicarea de metode și tehnologii specifice Ingineriei Suprafețelor;
- la oțeluri, conținutul ridicat de carburi sau nitruri este benefic, chiar și în detrimentul unei durități ușor reduse;
- un grad mare de ecruisare mecanică oferă, de obicei, o bună rezistență la uzură severă și frecare;
- tratamentele termochimice și depunerea de straturi dure pe suprafață dau adesea o rezistență excelentă la uzarea prin alunecare

# Uzarea prin fretare

"Frettingul" se manifestă între suprafețe de contact aflate în mișcare relativă ca urmare a unor vibrații exterioare. Acest fenomen poate fi adesea limitat în mod eficient prin măsuri corecte de proiectare. Selecția materialelor poate, de asemenea, să contribuie la reducerea uzurii prin fretare. Unele metale, în special titanul și aliajele sale, sunt susceptibile de a fi deteriorate prin fretare, iar utilizarea lor ar trebui evitată în aplicații unde acest fenomen este prezent.

Dacă este de dorit o reducere a frecării, atunci lubrifierea poate fi eficientă fie prin intermediul unui lubrifiant lichid furnizat din exterior (de preferință un ulei cu vâscozitate scăzută care poate pătrunde între suprafețe), fie printr-un film solid lubrifiant (anorganic sau polimeric) aplicat pe una dintre suprafețe.

Tehnologiile specifice Ingineriei Suprafețelor care conduc la creșterea durității pot reduce semnificativ pierderea de material prin fretare.

# Uzare cauzată de particule dure (uzare abrazivă)

Rata de uzare a unui material ce lucreză în condiții de abraziune sau eroziune scade semnificativ dacă duritatea sa este mai mare decât cea a particulelor abrazive. De aceea, în astfel de aplicații fie se aleg materiale cu duritate mare (de exemplu fonte albe aliate suplimentar cu crom, compozite de tipul WC-Co/Cr/Ni, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr, materiale ceramice: alumină, carburi de siliciu, nitruri de siliciu, etc.) sau se poate apela la tehnologii specifice Ingineriei Suprafețelor (pulverizare termică, depuneri PVD și CVD, încărcare prin sudare, etc) pentru a depune straturi de suprafață dure cu rezistență mare la uzare pe substraturi cu proprietați tribologice mai slabe.

# 2. Procese de acoperire a suprafețelor metalice

La selecția metodei sau tehnologiei specifice ingineriei suprafețelor (și, dacă este cazul, a materialului), se au în vedere în principal caracteristicile stratului de suprafață. Acestea pot depinde de proprietățile intrinseci ale materialului, cum ar fi duritatea și rezistența la rupere, împreună cu proprietățile extrinseci legate în mod special de modul de obținere a stratului de suprafață (de exemplu, grosimea, rugozitatea suprafeței, natura interfeței, starea de tensiune reziduală și aderența la substrat).

# 2.1 Sistemul strat-substrat-procedeu de acoperire

Un astfel de sistem, după cum se observă din figura 2.1 este format din mai multe elemente definitorii și anume:

- stratul de suprafață;
- substratul;
- procedeul de acoperire;
- proprietățile materialului stratului;
- interdependențele ce leagă elementele de mai sus și care definesc proprietățile de exploatare (funcționale) ale stratului;

Elementele unui astfel de sistem "material substrat" și "material strat" sunt definite de proprietățile mecanice și termofizice, în timp ce pentru definierea proprietăților funcționale ale stratului va trebui avut în vedere procedeul de acoperire și fenomenele metalurgice ce au loc între materialul stratului și al substratului.

Materialul de bază (substratul) determină proprietățile stratului prin două familii de elemente: proprietățile termofizice fundamentale ale materialului și geometria componentei (produsului) căruia îi este destinat stratul funcțional.

Proprietățile mecanice ale substratului sunt definitorii pentru alegerea sau respingerea unui procedeu de realizare a straturilor funcționale. Procedeele de acoperire utilizate nu trebuie ca prin aportul lor termic să ducă la o scădere periculoasă a proprietăților mecanice (limita de curgere  $Rp_{0.2}$ ) ale substratului, reducere determinată de modificările stării de tratament termomecanic în care se regăsește acesta.

Depunerea unor materiale cu temperatură de topire foarte ridicată (carburi, oxizi ceramici) pe un substrat cu temperatură de topire moderată în condițiile unei incompatibilități metalurgice avansate creează probleme deosebite la procedeele cu formare de carburi.

Soluția ideală pentru aceste aplicații sunt procedeele care evită topirea substratului, cum sunt pulverizarea termică, procedeele CVD, PVD sau cele galvanice.

Asemănător modificării (scăderii) unor proprietăți mecanice ale sistemului cu structură compusă, datorată solicitării termice a substratului (tratamente termochimice, CVD, PVD, sudare, pulverizare termică), alte procedee de acoperire pot duce la fragilizări ale substratului ca urmare a absorției de hidrogen.



Fig. 2.1 Elementele definitorii ale sistemului strat de suprafață-substrat [2]

# 2.2 Cerințe impuse materialelor sistemului strat-substrat

# 2.2.1 Materiale pentru substrat

Substratul are o influență semnificativă asupra calității stratului de suprafață. La alegerea lui trebuie avute în vedere proprietățile fizice ale acestuia și anume:

**Temperatura de topire** - aceasta afectează procedeul și parametrii tehnologici de depunere. Întrucât majoritatea procedeelor de acoperire utilizează metode termice, proprietățile fizice ale substratului (conductivitate termică, temperatură de topire) sunt elemente ce permit sau nu utilizarea unui anumit procedeu de depunere a stratului.

Temperatura de topire a substratului trebuie asociată conductivității termice a acestuia, iar cei doi parametri vor determina gradul de topire și nivelul diluției (amestecului) și implicit proprietățile stratului la procedeele de acoperire cu topirea substratului. Procedeele utilizate vor

trebui să limiteze, prin aportul energetic (diluție), gradul de modificare a proprietăților funcționale ale stratului funcțional. Conductivitatea termică, electrică și coeficientul de dilatare al materialului substratului limitează utilizarea unor materiale și procedee de acoperire.

Coeficientul de dilatare, atât al materialului de bază cât și al celui funcțional, este elementul care alături de temperatura de depunere a stratului funcțional determină starea de tensiuni în depunere. Tensiunile termice reziduale de pe interfața strat-substrat sunt, alături de fisuri, cele care determină capacitatea de preluare a sarcinilor din exploatare. Ele sunt proporționale atât cu intervalul de temperaturi pe care stratul și substratul îl parcurg la răcire, cât și cu diferența coeficienților de dilatare dintre cele două materiale. Tensiunile de interfață sunt de forfecare, iar valorile pot ajunge la limita de forfecare a acesteia.

Reducerea tensiunilor termice de interfață se face prin:

- preîncâlzirea substratului;
- modificarea unor parametri tehnologici de regim;
- asigurarea unei răciri lente.

**Conductivitatea termică -** la procedeele de acoperire care nu impun preîncălzirea substratului la temperatura de regim a procedeului de acoperire, conductivitatea termică a substratului controlează viteza de răcire a stratului. Modificările vitezei de răcire a stratului în timpul și după acoperire afectează drastic microstructura acestuia, cu efecte imediate asupra unor proprietăți de exploatare.

**Conductivitatea electrică** - este proprietatea de material care permite sau nu utilizarea unor procedee de acoperire care necesită conductivitatea electrică a substratului (sudare, variante ale PVD). Depunerea pe materiale izolaloare electric este posibilă doar prin procedee de tipul CVD, variante ale PVD și pulverizare termică. Conductivitatea electrică echivalentă determinată pe baza conductivităților electrice ale componentelor ce alcătuiesc sistemul cu structură compusă poate caracteriza sistemul din punct de vedere compozițional.

Geometria componentei de acoperit - completează în sens pozitiv sau negativ efectul coeficienților de dilatare, al conductivității termice a materialului de bază și stratului.

Elemente geometrice ca muchii, racorduri și orificii sunt determinante pentru capacitatea unui sistem compus de tip strat-substrat de a prelua solicitările mediului în care sistemul este exploatat.

Orice material, metalic sau nemetalic cu caracteristici funcționale utile este potențial adecvat realizării funcțiunilor stratului, respectiv substratului. Acestea se aleg dependent de condițiile mecanice (substratul) de exploatare ale sistemului (strat-substrat) și derivă din dimensionare prin calcule de rezistentă, respectiv din condițiile de expunere a interfeței sistem-mediu la agenții agresivi ai mediului de lucru-chimici, mecanici etc.

Natura materialului stratului sau substratului este aleasă de proiectant și are în vedere caietul de sarcini al produsului care se execută. Materialul substratului are rolul asigurării proprietăților mecanice ale sistemului strat-substrat în exploatarea produsului.

Cu toate că aparent alegerea substratului este facilă (un număr ridicat de materiale poate satisface un set bine definit de condiții specifice de exploatare), selecția materialului se face independent de condițiile volumice de exploatare ale produsului: temperatura de lucru, condiții mecanice de solicitare (oboseală, fluaj, șocuri etc.).

Elementul de pornire în proiectarea unui organ de mașină cu straturi funcționale este selecția materialului pentru substrat care – în condițiile utilizării procedeelor de realizare a straturilor funcționale disponibile compatibile cu acesta – asigură prețuri de cost minime de materiale și manoperă, suplimentar satisfacerii condițiilor de proiectare respectiv neafectării sale de către procedeul de acoperire.

De aceea, independent de condițiile de exploatare, substratul este în marea majoritate a cazurilor un oțel carbon sau slab aliat, cu sensibilitate redusă la fenomene generate de factorii ce afectează sistemul în ansamblu (solicitări mecanice, degradare termică, fluaj, oboseală, etc).

Familia materialelor pentru substrat este însă foarte vastă, incluzând practic toate materialele inginerești. Alegerea materialului de bază este limitată de principiul procedeului de realizare a stratului funcțional, conductivitate electrică, stabilitate termică, rezistență la oxidare sau coroziune în mediul în care se exploatează stratul funcțional, etc.

Un alt element de mare importanță care trebuie avut în vedere la selecția substratului este compatibilitatea sa chimică și/sau metalurgică cu substratul în condițiile de exploatare ale produsului, care simplifică tehnologia de realiare a stratului funcțional.

Materialele utilizate efectiv la asigurarea funcțiunilor substratului se aleg dependent de celelalte condiții de exploatare ale sistemului compus, grosimea stratului precum și solicitările complementare celei principale.

# 2.2.2 Materiale pentru strat

Selectia sistematică a materialului și a tehnologiei specifice pentru stratul de suprafață se bazează întotdeauna pe obținerea unui set complet de cerințe impuse pieselor în funcție de condițiile de funcționare prevăzute [16]. Potrivit lui Haefer [17], suprafața este responsabilă pentru toate interacțiunile mecanice, termice, chimice și electrochimice cu mediul sau piesa conjugată; astfel că funcțiile principale care trebuie îndeplinite de suprafețele tehnice pot fi:

- rezistență la coroziune/oxidare;
- rezistență la uzare
- comportare tribologică definită;
- biocompatibiliate;
- proprietăți optice;
- aspect decorativ;
- asigurare de interfețe compatibile (de ex. la procesele de îmbinare).

La alegerea materialului pentru formarea/obținerea stratului de suprafață trebuie să se aibă în vedere de asemenea proprietățile fizice ale acestuia pentru a se asigura compatibilitatea chimică

și metalurgică cu substratul și implicit aderența necesară precum și scopul urmărit în asigurarea proprietăților de exploatare funcție de condițiile de lucru.

Principalele familii de materiale de formare a straturilor funcționale au la bază clasele de materiale inginerești și anume: materiale metalice, ceramice, polimerice și compozite. În figură 2.2 se prezintă principalele tipuri de materiale folosite pentru realizarea straturilor de acoperire.



Fig. 2.2 Materiale folosite la realizarea acoperirilor de suprafață

# 2.3 Pulverizarea termică

Pulverizarea termică (Fig. 2.3) se poate defini ca un proces de depunere în care particule aflate în stare topită, semi-topită sau solidă sunt proiectate pe suprafața unui material de bază (substrat) [18]. Termenul de pulverizare termică a fost menționt pentru prima dată în patentul "Powder metal and wire-flame spraying" depus de Dr. Max Ulrich Schoop în anul 1909 în Elveția [19].



Fig. 2.3 Reprezentare schematică a procesului de pulverizare [20]

Energia termică necesară încălzirii și topirii materialului de depus (sârmă sau pulbere) poate fi furnizată prin încălzire electrică sau prin încălzire cu flacara obținută prin arderea unui amestec combustibil [2]. Astfel că procedeele de pulverizare termică în funcție de modul de încăzire al materialului de depus pot fi grupate în trei categorii majore: pulverizare cu flacără, pulverizare cu arc electric și pulverizare cu arc în plasmă [21].

După cum se poate observa din figura 2.4 principala diferență dintre aceste metode este legată de temperaturile de depunere și de viteza de proiectare a particulelor de material. Acești doi parametri influențează calitatea stratului pulverizat, în special în ceea ce privește porozitatea și aderența la substrat. În acest sens, este de dorit ca particulele de material să fie complet topite și să aibă o energie cinetică de impact cât mai mare. În plus, ca urmare a ratelor mari de solidificare a materialului depus, în structura stratului pulverizat, pot apărea tensiuni interne și/sau faze metastabile.



Fig. 2.4 Caracteristicile proceselor de pulverizare termică [22]

Metoda pulverizării termice are scopul de a îmbunătăți caracteristicile de exploatare ale pieselor și componentelor urmărindu-se în primul rând realizarea de straturi de acoperire rezistente la uzare, coroziune, oxidare și izolare termică.

În acest sens, cele mai utilizate procedee de pulverizare termică folosite la depunerea straturilor de acoperire sunt pulverizarea cu jet de plasmă în atmosteră (APS) și pulverizarea cu flacără de mare viteză (HVOF).

# 2.3.1 Pulverizare termică cu jet de plasmă (APS)

Procedeele de pulverizare cu plasmă sunt cele mai des utilizate la depunerea materialelor cu punct de topire ridicat. Energia termică este produsă prin intermediul unui arc electric ce

produce ionizarea unui gaz plasmagen (argon, azot sau amestecuri de gaze Ar+H<sub>2</sub>, Ar+He, N<sub>2</sub>+He, N<sub>2</sub>+He, N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>) [23-25].

Principala caracteristică a acestui sistem este generarea unor temperaturi înalte de până la 16000 °C, vitezele de depunere putând varia între 300 și 600 m/s. Materialul de depus este sub formă de pulbere, fiind necesar de asemena un gaz purtător pentru alimentarea camerei de combustie cu pulbere și transportul acesteia către suprafața substratului (Fig. 2.5).



Fig. 2.5 Reprezentarea schematică a unui pistol de pulverizare in jet de plasmă [23]

Căldura foarte mare ce se dezvoltă în jetul de plasmă permite obținerea de straturi omogene, din metale și aliaje cu punct de topire ridicat, materiale refractare (oxizi, carburi, nitruri, etc) ce nu pot fi pulverizate prin alte procedee [23].

Performanțele procedeului de pulverizare cu jet de plasmă sunt prezentate în tabelul 2.1.

Proprietate	Valoare
Temperatura de lucru	15 000-20 000°C
Viteza particulelor	300 m/s
Valori ale porozității	0,5-5 %
Cantitatea de oxizi	0,5-5 %
Aderența stratului	35-70 MPa

Tab. 2.1 Caracteristicile metodei de pulverizare cu jet de plasmă

# 2.3.2 Pulverizare termică cu flacără de mare viteză (HVOF)

Acest procedeu se caracterizează prin faptul că energia cinetică a particulelor ce se pulverizează este mult superioară altor procedee de pulverizare menținând la valori mai scăzute energia termică.

Materialul de depus, sub formă de pulbere, este încălzit cu ajutorul unei flăcări rezultate prin arderea unui amestec combustibil (oxigen, metan, etilena, propan, propilena, hidrogen, kerosen, etc) și apoi proiectat cu viteză foarte mare pe suprafața substratului. Datorită vitezei mari a particulelor ajunse în stare plastică pe suprafața de acoperit prin pulverizare, acestea aderă și se compactează, producând straturi aderente și de mare densitate [26-27].

Procedeul se utilizează în foarte multe domenii industriale (industria aerospațială, automotive, chimică, petrochimică, etc) și permite obținerea de straturi de acoperire atât din materiale metalice cât și compozite de tip cermet.

Performanțele procedeului de pulverizare cu flacără de mare viteza HVOF sunt prezentate în tabelul 2.2.

Proprietate	Valoare
Temperatura de lucru	$\leq 2700^{\circ}C$
Viteza particulelor	600-750 m/s
Valoari ale porozității	0.2-2 %
Cantitatea de oxizi	0.5-5 %
Aderența stratului	≥70 MPa

Tab. 2.2 Caracteristicile metodei de pulverizare cu flacără de mare viteză HVOF

#### 2.3.3 Tehnologia de depunere prin pulverizare termică

Unele dintre caracteristicile straturilor pulverizate termic pot fi asigurate numai printr-o pregătire adecvată a suprafeței substratului (Fig. 2.6).



Fig. 2.6 Tehnologia obținerii straturilor pulverizate termic: a) - sablare cu electrocorindon, b) - depunere strat prin pulverizare

În acest sens, pregătirea suprafeței de acoperit presupune efectuarea următoarelor operații:

 curățarea şi degresarea, adică îndepărtarea urmelor de grăsimi, uleiuri, murdării, prin dizolvare, emulsionare sau saponificare; 2. realizarea unei suprafeţe rugoase prin sablare (cu nisip cuarţos, electrocorindon, carborund sau alice de fontă), strunjire (filetare, randalinare) sau asperizare electrică (creare de asperităţi sub forma unor microcratere datorită arcurilor electrice multiple produse între un electrod de Ni şi suprafaţă, legate la o sursă de curent pulsator), metodă folosită pentru sablarea pieselor cu duritate mare.

# 2.3.4 Formarea și morfologia stratului pulverizat termic

Caracteristica comună a straturilor pulverizate termic este structura lamelară a grăunților, rezultată în urma solidificării rapide a particulelor de pulbere aplatizate la impactul cu viteze mari a suprafețe reci a substratului. În figura 2.7 se prezintă schematic tranziția particulei de pulbere de la forma globulară în "zbor" spre substrat la forma aplatizată ("clătită") rezultată în urma interacțiunii cu substratul [2].



Fig. 2.7 Reprezentarea schematică a unei particule sferice înainte și după impactul cu substratul [23]

Intițial, particula este topită și propulsată afară din pistol sub forma unei sfere iar apoi, la impactul cu substratul se va creea o undă de șoc ce va produce transformarea acesteia în lamelă, stratul depus fiind construit din particule individuale aplatizate, ce sunt parțial sau complet topite în momentul impactului cu substratul, funcție de temperaturile de topire ale materialelor depuse [2].

În funcție de procesul de pulverizare termică, granulația pulberii utilizate și parametrii tehnologici de depunere, în structura straturilor pulverizate termic se pot găsi pori, particule neretopite și o anumită cantitate de oxizi ce pot influența câteodată negativ caracteristicile de exploatare (Fig. 2.8). Un microstrat depus prin pulverizare termică se caracterizează prin: aderență, structură și densitate sau porozitate.



Fig. 2.8 Structura straturilor pulverizate termic [23]

În acest sens este cunoscut faptul că în unele situații pentru îmbunatățirea caracteristicilor de exploatare a straturilor pulverizate acestora li se aplica o serie de tratamente termice [28-30]. Acestea pot fi volumice sau de suprafață și în principal au ca scop omogenizarea structurii stratului, reducerea porozității, a tensiunilor interne și obținerea unei microstructuri optime specifice pentru scopul pentru care a fost aplicat stratul.

# 2.4 Acoperiri depuse prin pulverizate termică2.4.1 Straturi MCrAIY rezistente la cald

Acoperirile MCrAlY (unde M= Ni, Cr, Fe ) aparțin unei categorii de straturi pulverizate termic folosite pentru protecția materialelor, care funcționează la temperaturi ridicate, împotriva oxidării și coroziunii acestora. Pe lângă rolul lor protector straturile MCrAlY mai sunt utilizate și pentru îmbunătățirea aderenței straturilor izolatoare termic TBC (Thermal Barrier Coatings) la materialul de bază. Datorită flexibilității lor ridicate în ceea ce privește compoziția chimică și grosimea stratului ce urmează a fi depus (uzual 100-300 µm), acestea au început să devină din ce în ce mai importante privind protecția la oxidare și coroziune la temperatură ridicată a paletelor de turbină din industria energetică. Prin aplicarea unui sistem de tip barieră termică și sistem de răcire interior, este posibilă ridicarea temperaturii gazelor fierbinți până la 1400 °C [31-34].

Un sistem de barieră termică este compus din cel puțin două straturi: un strat ceramic exterior, izolator termic care datorită conductibilității termice reduse, împiedecă transferul de căldură spre paletă și un strat metalic MCrAIY, rezistent la oxidare, cu rol de aderență. În figura 2.9 sunt reprezentate schematic modul de construcție și profilul de temperatură în timpul exploatării unor asemenea sisteme.



Fig. 2.9 Reprezentare schematică a unui sistem de tip barieră termică în timpul exploatarii: înainte (a) și după oxidare (b)

La formarea straturilor izolatoare termic cel mai folosit material ceramic este oxidul de zirconiu  $(ZrO_2)$  care are coeficientul de dilatare termică asemenător cu cel al metalelor (superaliaj pe bază de Ni: 16 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>; ZrO<sub>2</sub>: 10 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>). Oxidul de zirconiu este stabilizat cu oxid de ytriu pentru evitarea unor eventuale transformări de fază în timpul procesului.

Rezistența bună la coroziune a straturilor MCrAlY este dată de abilitatea acestora de a forma la suprafață o peliculă densă și aderentă de oxid de aluminiu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Aceasta trebuie să prezinte o rezistență chimică și mecanică împotriva acțiunii mediului înconjurător. În funcție de

compoziția chimică a aliajului, starea structurală și temperatura de exploatare mai pot apărea și alți oxizi (oxizi de crom, spineli) care în anumite condiții nu asigură același rol protector ca și alumina.

Din punct de vedere structural straturile MCrAlY sunt formate dintr-o matrice ce reprezintă soluția solidă  $\gamma$ -Ni care are un anumit conținut de elemente de aliere dizolvate . În această matrice se gasesc dispersate fazele bogate în aluminiu ( $\beta$ -NiAl și  $\beta$ -CoAl) cu o structură cubică cu volum centrat. Faza  $\beta$  joacă un rol important, ea fiind numită și "rezervor" de aluminiu deoarece acesta difuzează la suprafață în timpul oxidării stratului și formează pelicula protectoare de oxid. După cum se observă în figura 2.10, în urma difuziei aluminiului spre suprafața stratului MCrAlY, pentru formarea stratului protector de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, în imediata vecinătate a stratului de oxid are loc o sărăcire a materialului în faza  $\beta$  (fig. 2.9) [35].



Figura 2.10 Formarea stratului de oxid de aluminiu prin sărăcirea în fază β a materialului

Cele mai întâlnite metode de obținere a acoperirilor MCrAlY sunt vaporizare cu fascicul de electroni (Electron Beam – Physical Vapour Deposition – EB-PVD) respectiv pulverizare cu plasmă în atmosferă (Atmospheric Plasma Spraying – APS) sau în vid (Vacuum Plasma Spraying – VPS). În ultimii ani în domeniul tehnicilor de depunere se folosește cu succes procesul de pulverizare termică cu flacară de mare viteză (High Velocity Oxygen-Fuel - HVOF.



Fig. 2.11 Tratamentul termic de recoacere specific straturilor MCrAlY

Cercetări anterioare [36-38] au urmărit comportarea în exploatare a acoperirilor MCrAlY de tipul NiCoCrAlYRe având 12 % Al și 3 % Re. Acestea au fost depuse prin metodele de pulverizare VPS și HVOF pe substrat de oțel. Înainte de expunerea acestora într-o atmosferă oxidativă la 950 °C, au fost supuse tratamentului termic de recoacere (Fig. 2.11) specific acestor acoperiri în vederea omogenizarii și precipitării fazelor bogate în aluminiu. Rezultatele au arătat că straturile obținute prin metoda HVOF, comparativ cu cele pulverizate VPS, au avut rata de oxidare cea mai mică, pelicula de oxid formată la surprafață a constat în principal doar din faza stabilă  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceea ce asigură o protecție foarte bună împotriva oxidării la temperaturi înalte.

În studiile mele experimentale [27-29, 39-41] efectuate în domeniul acestor acoperiri s-au depus straturi CoNiCrAlY (8 % și 12 % Al) prin metoda de pulverizării termice cu flacără de mare viteză (HVOF) pe un material substrat de superaliaj pe bază de nichel. S-a studiat efectul unor prelucrări mecanice (șlefuire, lustruire), tratamente volumice (în cuptor cu vid) și de suprafață (retopire cu fascicul de electroni) asupra comportării la oxidare a acestor straturi.



(a) (b) Fig. 2.12 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY: (a) în stare pulverizată HVOF, (b) după tratamentul termic de recoacere

În figura 2.12 se prezintă comparativ efectul tratamentului de recoacere asupra microstructurii stratului CoNiCrAlY (8%Al) pulverizat HVOF.

În stare pulverizată (fig. 2.12a) se remarcă un strat cu o structură lamelară/aplatizată având un anumit grad de porozitate și o anumită cantitate de oxizi ai căror prezență este cauzată de faptul că depunerea are loc în condiții atmosferice. În urma tratamentului de recoacere specific acestor straturi (fig. 2.12b) se observă o închidere a porilor, o omogenizare a structurii și o precipitare a fazelor bogate în aluminiu  $\beta$ -NiAl și  $\beta$ -CoAl (zonele gri închis).

Straturile MCrAlY au fost folosite de asemenea pentru a crește durata de viață a arzătoarelor cu flacără (confecționate din diferite aliaje pe bază de nichel Alloy 601/602, etc) din instalațiile de încălzire menajere [42]. În astfel de condiții apare fenomenul de coroziune "Metal dusting" care se manifestă în special la aliajele de Fe, Co sau Ni ce sunt expuse în atmosfere reducătoare (activități ale carbonului> 1) și la temperaturi în domeniul 400 - 800°C. În urma acestui
fenomen se produce suprasaturarea în carbon urmată de dezintegrarea materialului în particule metalice fine și pulbere de grafit [43-45].

În figura 2.13 se prezintă micrografiile MEB a două componente de arzător confecționate din aliaje 601 și 602 ce au fost afectate de fenomenul de metal dusting după expunerea acestora la o temperatură de 700° C pentru 850h.



(a)

(b)

Fig. 2.13 Micrografii MEB ale aliajelor 601 (a) și 602 (b) după expunerea acestora într-o atmosferă reducătoare la 700° C pentru 850h



Fig. 2.14 Micrografii MEB are probei acoperite MCrAlY, (a) în stare pulverizată, (b) după expunerea la 700° C pentru 850 h

Probele din aliajul 602 (fig. 2.13b) prezintă o rezistență mai bună la coroziune în comparație cu aliajul 601 (fig. 2.13a), dar încă nu este capabil să ofere o stabilitate chimică pe termen lung în condițiile de mediu menționate. Ambele tipuri de aliaje sunt capabile să formeze un strat protector de oxid de crom/aluminiu pe suprafață. Este bine cunoscut faptul că, într-o atmosferă reducătoare, stratul de oxid subțire format la început, prezintă rezistență numai pentru o perioadă limitată de timp. Această peliculă protectoare de oxid începe să se dezintegreze local

(a se vedea săgețile din figura 2.13b) și nu este capabilă să se auto-regenereze din cauza absenței oxigenului în proces. Acest fenomen este principala problemă care ar trebui rezolvată pentru a se evita apariția "prafului metalic" (a se vedea amestecul de carbon și particule de metal indicat în pătratul din figura 2.13a).

Pulverizarea cu flacară de mare viteză HVOF de straturi MCrAlY (8 % Al) pe suprafața expusă atmosferei reducătoare a arzătoarelor (fig. 2.14a) a condus la o bună stabilitate chimică, fenomen materializat prin formarea unei pelicule omogene și dense de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig.2.14b). Aceasta este confirmată și de analiza punctiformă EDAX din figura 2.15. Se cunoaște faptul că Al are o afinitate ridicată la oxigen și este capabil să se oxideze chiar și la conținuturi de oxigen extrem de scăzute ale atmosferei sau poate să reacționeze cu oxigenul prezent în structura stratului pulverizat.



Fig. 2.15 Analiza EDAX a peliculei de alumină (punctul 1 din figura 2.14) formată la suprafața stratului MCrAIY

În zona situată imediat sub pelicula de oxid formată (zona cu numărul 2 din figura 2.14b) s-a produs o sărăcire a fazei  $\beta$  ca urmare a difuziei aluminiului spre suprafață în vederea formării peliculei de oxid.

# 2.4.2 Straturi cermet

Materialele compozite de tip cermet (ceramo-metalice) constau dintr-un material ceramic dipersat într-un liant metallic. Ele sunt binecunoscute pentru proprietățile bune de rezistență la uzură, eroziune și coroziune fiind utilizate în general ca straturi de acoperire în diferite domenii industriale [46-50]. Pe lângă aceste proprietăți, în funcție de compoziția chimică și raportul între partea metalică și cea ceramică mai pot asigura și rezistență la temperaturi ridicate, o anumită rezistivitate și conductibilitate electrică, permitivitate dielectrică, etc.

Cermeturile sunt produse în mod obișnuit prin tehnici specifice metalurgiei pulberilor în care materiale metalice și ceramice sunt amestecate, presate și sinterizate la temperaturi ridicate pentru a forma o anumită legătură și compactitate [51]. Prin sinterizare se asigură formarea unor legături între particulele de pulberi metalice, în vederea obținerii unor anumite caracteristici fizico-mecanice. Stabilirea temperaturii optime de sinterizare și a ciclului termic se face în funcție de compoziția chimică (pornind de la diagramele de echilibru), de natura materiei prime și de proprietățile fizico – mecanice impuse [52].

Ele pot fi clasificate în funcție de componenta dură refractară, faza ceramică. În acest sistem, principalele categorii de cermeturi sunt determinate de prezența următoarelor faze constitutive: carburi, nitruri, oxizi, boruri. și, de asemenea, carbo-nitrurile; faza metalică denumită și liant poate consta dintr-o varietate de elemente chimice, singure sau combinate, cum ar fi: cobalt, nichel, fier, crom și molibden. Faza ductilă poate conține pe lângă metale, chiar și aliaje metalice, cum ar fi oțelul inoxidabil, superaliajele, aliaje de titan sau zirconiu sau chiar unele dintre aliajele de cupru sau aluminiu cu punct scăzut de topire [53]. Liantul metalic pentru fiecare cermet este ales pentru a se obține structura și proprietățile dorite pentru o aplicație specifică. În general, se consideră că partea ceramică conferă compozitului cermet duritate și rezistență mare la uzare, în timp ce metalul liant asigură pe lângă tenacitate, o anumită rezistență la coroziune funcție de compoziția chimică a acestuia.

Cermeturile pe bază de carburi sunt cele mai folosite materiale compozite în domeniul industrial. Din această categorie reprezentative sunt cermeturile pe bază de carbură de wolfram (WC) și cele pe bază de carbură de titan (TiC). Lianții metalici pot fi cobalt, crom, nichel sau combinații ale acestora. Acestea și-au găsit aplicații la acoperirea componentelor supuse uzurii, în sisteme unde apar solicitari intense, la temperaturi ridicată și în medii corozive. Cermeturile pe bază de SiC și B<sub>4</sub>C, care în general sunt clasificate ca și compozite cu matrice metalică, au câștigat o semnificație industrială considerabilă în ceea ce privește rezistența la uzură și rezistența la coroziune sau antifricțiune; ele sunt utilizate cu precădere în aplicații nucleare. Cermeturile pe bază de carbură de crom ( $Cr_3C_2$ ) se utilizează într-o varietate de aplicații având rol de material anticoroziv.

Cermeturile pe bază de nitruri constituie o clasă specială de materiale pentru scule. Nitrura de titan (TiN) și, în special, nitrura cubică de bor (BN) produc materiale de tăiere excelente dacă sunt combinate cu un liant metalic dur. Nitrura de titan și nitrura de zirconiu (ZrN) combinate cu anumiți lianți metalici pot fi utlizate pentru scopuri speciale de rezistență la temperaturi ridicate și coroziune.

Cermeturile pe bază oxizi pot fi utilizate la acoperirea componentelor ce intră în contact cu metale lichide ( $A_2O_3$ -Cr,  $A_2O_3$ -CrMo) sau la subansamble supuse unor forțe mari de frecare (SiO<sub>2</sub>-CuZn, SiO<sub>2</sub>-CuSn, SiO<sub>2</sub>-Pb). Dioxidul de thoriu (ThO<sub>2</sub>) și dioxidul de uraniu (UO<sub>2</sub>) se utilizează ca materiale de acoperire la unele componente ale reactoarelor nucleare. Combinații ale  $A_2O_3$  cu TiC sunt folosite la sculele de prelucrare la cald.

Cermeturile pe bază de boruri au rezistență excelentă la coroziune la temperaturi ridicate în special la atacul coroziv al metalelor reactive aflate în stare topită sau sub formă de vapori.

Compozitele pe bază de diborura de titan  $(TiB_2)$  sunt folosite la componente supuse șocului termic [54].

Cermeturile pe bază de carbo-nitruri pot fi produse cu sau fără adaosuri de diverse alte carburi (din care Mo<sub>2</sub>C este cea mai importantă). Lianții metalici pot fi cei specifici cermeturilor pe bază de carburi. Rezistența lor ridicată la uzare le face potrivite pentru acoperirea sculelor de tăiere de mare viteză.

O analiză a tenacității la rupere funcție de modulul de elasticitate a principalelor categorii de ceramice ce intră în componența cermeturilor este prezentată în figura 2.16. Se poate observa că după diamant, carbura de wolfram (WC) are o rezistență excepțională la rupere.



Fig. 2.16 Tenacitatea la rupere versus modulul de elasticitate pentru câteva clase de cermeturi [55]

Straturile cermet pe bază de carbură de wolfram sunt unele dintre cele mai întâlnite acoperiri din domeniul industrial, fiind utilizate în special în industria aerospațială, automobile, transport și sisteme de generare a energiei electrice. Acestea sunt depuse, de obicei, pe suprafața componentelor folosind procedee de pulverizare termică, inclusiv pulverizarea cu plasmă, pulverizarea cu flacără de mare viteză sau prin detonație [56, 57].

Rolul principal al straturilor pe bază de WC este aceea de a rezista expunerii la fenomene de uzură severă (aderență, abraziune, fretting sau eroziune a particulelor), eventual combinată cu coroziunea sau oxidarea la temperaturi înalte [58, 59]. Particulele de WC asigură duritatea mare

a stratului de acoperire, respectiv la o rezistență mai ridicată la uzare, în timp ce liantul metalic (Co, Ni și Cr) furnizează tenacitatea necesară și rezistența la coroziune [60-63].

În studiul experimental [64] s-a urmărit influența dimensiunii particulei de carbură de WC asupra comportării la uzare și coroziune a unor straturi WC-Co pulverizate termic HVOF pe un substrat de oțel C45. Morfologia pulberii cermet WC-Co utilizată este prezentată în figura 2.17 iar compoziția chimică în tabelul 2.3. Se remarcă un aspect sferoidal al ambelor pulberi al căror diametru este în domeniul 15-45  $\mu$ m. Se poate observa diferența de granulație a carburii de wolfram, pulberea cu particule nanometrice 100-500 nm de WC fiind mai fină.

Nr	Compoziție	Dimensiunea particulei	Granulația carburii de	
	chimică	de pulbere [µm]	wolframWC [µm]	
1.	WC Co 83 17	15-45	1-5	
2.	WC Co 83 17	15-45	0,1-0,5	

Tab. 2.3 Compoziția chimică a pulberii cermet pe bază de WC



Fig. 2.17 Micrografii MEB ale pulberii WC-Co: (a) granulație micrometrică de WC, (b) granulație nanometrică de WC

Analizând micrografiile MEB (fig. 2.18 și 2.19) se poate observă că microstructura stratului la care dimensiunea WC a fost în domeniul nanometric (fig. 2.19) este mai densă, respectiv posedă o structură mai fină comparativ cu cea obținută din pulbere convențională (fig. 2.18). În ambele cazuri, se remarcă un anumit grad de porozitate, respectiv de oxidare internă, specific straturilor pulverizate termic; grosimea acestora fiind aproximativ 250 µm.



Fig. 2.18 Micrografii MEB ale straturilor WC-Co obținute din pulberea cu granulație micrometrică de WC

Pentru determinarea rezistenței la uzare a straturilor s-a folosit metoda pin (ball) on disk. Ratele de uzare s-au calculat utilizându-se valorile măsurate ale adâncimii urmei de uzare ca urmare a sarcinii aplicate normal asupra bilei (s-a folosit ca și partener de uzare o bilă sinterizată de WC-Co de 6 mm). Analizând piederile de material și comparând ratele de uzare din figura 2.20 se poate observa o comportare tribologică diferită a celor două acoperiri.



Fig. 2.19 Micrografii MEB ale straturilor WC-Co obținute din pulberea cu granulație nanometrică de WC

Straturile cu carburi micrometrice de WC (Proba 1) s-au comportat mai bine decât cele cu carburi nanometrice de WC (Proba 2). În timpul testului, ca urmare a suprafeței specifice mai mici, a avut loc o smulgere a particulelor nanometrice de WC din matricea metalică de cobalt ceea ce a condus la o mai slabă comportare la uzare [65].

În ceea ce privește rezistența la coroziune electrochimică într-o soluție de 0.001M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, stratul cu granulație nanometrică de WC a avut o comportare mai bună decât cel obținut din pulbere cu granulație micrometrică de WC.



Fig. 2.20 Ratele de uzure ale straturilor testate



Fig. 2.21 Curbele de polarizare ale straturilor WC-Co

Analizând curbele de polarizare (Fig. 2.21) și parametrii electrochimici (Tab. 2.4) determinați pe baza acestora se observă valori mai mici ale curentului de coroziune pentru stratul cu WC nano ceea ce semnifică o rezistență mai bună la coroziune. Acest lucru era de așteptat ca urmare a faptului că din punct de vedere microstructural straturile cu WC nano au fost mai dense și mai omogene comparativ cu cele cu granulație micrometrică de WC.

Droho	Parametri electrochimici		
Proba	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	
1	0.0245	- 154,6	
2	0.0058	- 140,5	

Tab. 2.4 Valorile măsurate ale potențialului de coroziune și curentului de coroziune

În studiul experimental [66, 67] s-au studiat proprietățile de rezistență la uzare abrazivă ale straturilor WC-CoCr (86%WC-10%Co-4%Cr) și WC-CrC-Ni (77%WC-20%CrC-7%Ni) pulverizate HVOF pe un substrat din oțel slab aliat.



Fig.2.22 Micrografii MEB ale pulberii WC-CoCr



Fig.2.23 Micrografii MEB ale pulberii WC-CrC-Ni

Morfologia pulberilor utilizate, a caror granulație a fost în domeniul -10+2  $\mu$ m, este prezentată în figurile 2.22-2.23. În ambele cazuri se observă că particulele poliedrice de carburi sunt strâns legate de liantul metalic.

În figurile 2.24 și 2.25 se prezintă micrografiile MEB ale straturilor cermet obținute prin pulverizarea HVOF. Se remarcă faptul că după depunere s-au obținut două grosimi diferite și anume: 250 µm pentru acoperirea WC-CoCr și aproximativ 200 µm pentru acoperirea WC-CrC-Ni. De asemenea, se poate observa o legătură excelentă a interfeței între stratul depus și suprafața sablată a substratului de oțel. Microstructura obținută după procesul de depunere HVOF în ambele cazuri este uniformă, densă, prezentând un nivel scăzut de porozitate, fără microfisuri sau particule netopite.



Fig.2.24 Micrografii MEB ale stratului WC-CoCr



Fig.2.25 Micrografii MEB ale stratului WC-CrC-Ni

Porozitatea măsurată prin analiza imaginilor MEB a fost  $0.88\% \pm 0.1$  pentru WC-CrC-Ni și  $1.15\% \pm 0.15$  pentru acoperirea WC-CoCr. Majoritatea porilor se găsesc în matricea metalică. Se presupune că porii apar ca urmare a topirii eterogene a pulberilor cermet care conțin, de asemenea, un anumit grad de porozitate.

Spectrele de difracție ale straturilor cermet din figurile 2.26 și 2.27 evidențiază prezența fazelor WC, W<sub>2</sub>C, C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>, Cr<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> în cazul stratului WC-CrC-Ni și WC, W<sub>2</sub>C, Co și Cr pentru acoperirea WC-CoCr. Comparând spectrele se poate observa că ambele straturi au suferit o decarburare a WC prin formarea carburii de W<sub>2</sub>C.



Fig. 2.26 Spectrul de difracție al stratului WC CrC Ni



Fig. 2.27 Spectrul de difracție al stratului WC CoCr

Se știe că duritatea este un parametru important care afectează proprietățile de rezistență la uzare abrazivă ale straturilor de acoperire [68]. În tabelul 2.5 se prezintă valorile microdurității straturilor măsurate pe secțiunea transversală a acestora. Comparând rezultatele se poate observa că nu au fost obținute diferențe semnificative ale durității. Acoperirea WC-CrC-Ni a prezentat cele mai ridicate valori ale durității (935HV0.3) iar WC-CoCr a avut valori de 896HV0.3.

Tab. 2.5 Valorile microdurității probelor testate

Material	Stratul WC CoCr	Stratul WC CrC Ni
HV 0.3	$896\pm50$	$935\pm50$

Proprietățile de rezistență la uzare au fost determinate folosind echipamentul de testare la abraziune cu tambur de cauciuc (rubber wheel abrasion tester) [69]. Pentru a evalua performanțele tribologice ale ambelor straturi, a fost calculată pierderea cumulată medie de material pentru o durată de testare de o oră.

Rezistența la uzare a acoperirilor cermet este influențată de câțiva factori cum ar fi duritatea, dimensiunea particulelor de carburi, distribuția fazelor și duritatea [70]. Pierderile de material pentru probele testare sunt prezentate în figura 2.28.



Fig.2.28 Pierderile de material prin uzare abrazivă ale straturile cermet folosind cuarț uscat cu granulație între 0,1 - 0,6 mm

Rezultatele de mai sus au arătat că rezistența la uzare a stratului WC-CrC-Ni este mai bună decât cea a acoperirii WC-CoCr. Primul are o rezistență mai mare la uzură, în principal datorită durității mai mari și gradului de porozitate mai scăzut. Conform [71], proprietățile de uzare prin abraziune ale straturilor WC-CoCr sunt influențate de duritatea și decarburarea fazei WC în timpul depunerii. Pe măsură ce straturile de acoperire au o valoare mai mare a durității, se poate observa pierderea mai mică de material, deci o rezistență mai bună la uzare. Faza Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> din stratul cermet WC-CrC-Ni și ambii lianți metalici ai celor două straturi suferă zgârieri abrazive



în timp ce faza WC este mai puțin afectată fiind înlăturată de pe suprafață stratului prin fenomene de smulgere ceea ce cauzează o pierdere mai mare de material la stratul WC-CoCr.

Fig. 2.29 Ratele de uzare ale straturilor cermet testate

Materials

Rezistența la uzare prin alunecare s-a determinat prin metoda pin on disk. Ca și partener de uzare s-a folosit o bilă sinterizată de WC-Co cu diametrul de 6 mm. În timpul testului s-au determinat coeficienții de frecare dintre bilă și strat, iar pe baza urmelor de uzare s-au determinat pierderile de material și ratele de uzare (Fig. 2.29).

Se poate observa că deși la abraziune stratul WC-CrC-Ni a avut o rezistență mai bună în cazul uzării prin alunecare stratul WC-Co a avut pierderea de material cea mai mică. În cazul stratului WC-CrC-Ni, coeficientul de frecare mediu ( $\mu_{mediu}$ ) determinat a fost 0,82, mult mai mare în comparație cu cel măsurat la acoperirea WC CoCr ( $\mu_{mediu} = 0,37$ ). Pe suprafața urmei de uzare a stratului WC CoCr s-a observat o peliculă subțire de carbon liber (grafit), ceea ce a dus la scăderea coeficientului de frecare. În cazul acoperirii cu WC-CrC-Ni, prezența Ni din matricea metalică a acționat ca o barieră pentru difuzia carbonului pentru a forma urma de grafit pe suprafața probelor. Astfel că un coeficient de frecare mai mare a dus la o creștere a cantității de material pierdut în timpul testului deci la o rezistență mai mică la uzare.

#### 2.4.3 Straturi rezistente la coroziune pulverizate termic

Straturile protectoare la coroziune au rolul principal de a proteja materialul de bază de un contact direct cu atmosfera de lucru. Prin această modalitate este împiedicată distrugerea materialului de bază prin atac coroziv, prelungindu-se astfel durata lui de viață [41].

În vederea creșterii rezistenței la coroziune, în studiul experimental [72] s-au depus straturi pulverizate termic din oțel inoxidabil AISI 316L pe un substrat din fontă nodulară. Se știe faptul că fontele cenușii cu grafit nodular sunt materiale ce prezintă bune proprietăți de turnabilitate, prelucrabilitate prin așchiere ca urmare a auto-lubrifierii, absorb foarte bine șocurile și au preț de cost redus, fiind utilizate pe scară largă pentru fabricarea de componente complexe din industria de automobile, metalurgie, platforme marine etc. care pot fi supuse vibrațiilor mecanice în timpul exploatării [73, 74]. Cu toate acestea, pentru condiții de funcționare intensă, performanța și fiabilitatea acestora poate fi limitată din cauza diferitelor forme de uzură, coroziune inclusiv eroziunea cavitației ce pot apărea în timpul exploatării [75].

În figura 2.30 se prezintă micrografii laser (secțiune transversală) ale fontei cenușii cu grafit nodular acoperite prin pulverizare HVOF cu pulberi 316 L de oțel inoxidabil. Se poate observa că stratul depus este dens, fără fisuri sau crăpături și prezintă o structură lamelară specifică acoperirilor prin pulverizare HVOF. Nu există defecte de continuitate metalică pe interfața acoperire-substrat.



Fig. 2.30 Micrografii laser: (a) x100, interfață strat 316L pulverizat HVOF – substrat din fontă nodulară, (b) x 200 strat depus 316L

În urma analizei de faze prin difracție de raze X a pulberii și a stratului depus (Fig. 2.31) s-a observat că faza identificată a fost austenita (A) cu mici proporții (6-9 %) de ferită delta (F $_{\delta}$ ). Se știe că pentru a asigura o rezistență ridicată la fisurare la cald, metalul depus nu trebuie să fie complet austenitic, ci să aibă o structură constând din austenită și o proporție de ferită delta de 4-12% [76, 77].





(b)

Fig. 2.31 Spectre de difracție X: (a) pulbere 316L, (b) strat pulverizat HVOF

Valorile durității HV0.05 măsurate pe secțiunea transversală a probelor sunt prezentate în figura 2.32. Se poate observa că stratul depus prezintă valori relativ mari ale durității (385  $\pm$  16 HV0.05), ca urmare a ecruisării mecanice, comparativ cu cele ale substratului din fontă (255  $\pm$  10 HV0.05).



Fig. 2.32 Profilul durității pe secțiunea transversală a probei acoperite HVOF

Pentru evaluarea proprietăților chimice și stabilirea influenței stratului depus s-au făcut teste de eroziune cavitațională și de voltametrie liniară. Testele de cavitație s-au realizat prin metoda directă iar prin măsurători gravimetrice s-a determinat pierderile de masă ce au fost folosite pentru calcularea adâncimii medie de eroziune, MDE (fig. 2.33) și vitezei adâncimii medie de pătrundere a eroziunii, MDER (fig. 2.34).



Fig. 2.33 Dependența adâncimii medii de pătrundere cu timpul de atac: 1 - material substrat (fontă nodulară), 2 - strat 316L pulverizat HVOF



Fig. 2.34 Dependența vitezei de eroziune cu timpul de atac cavitațional: 1 - material substrat (fontă nodulară), 2 - strat 316L pulverizat HVOF

$$MDE_{i} = \sum_{i=1}^{12} \Delta MDE_{i} = \frac{4 \cdot M_{i}}{\rho \cdot \pi \cdot d_{p}^{2}} [mm]$$

 $MDER_i = \Delta MDE_i / \Delta t_i$ 

i - timpul de testare;

Δm<sub>i</sub>- pierderea de masă prin cavitație (grame);

- $\rho$  densitatea materialului (grame/mm<sup>3</sup>);
- $\Delta t_i$  durata de cavitație (5 minute, 10 minute, 15 minute);
- d<sub>p</sub> diametru suprafeței probei supusă atacului cavitațional;

 $\Delta MDE_i$  – valoarea adâncimii medii de pătrundere cavitațională în perioada de timp  $\Delta t_i$ .

Testele de cavitatție au fost efectuate în apă potabilă (la o temperatură de  $22 \pm 1$  °C) conform ASTM G32-2010 [78]. Întreaga durată a unui test de cavitație a fost de 165 minute fiind împărțită în 12 perioade de 5, 10 și 15 minute.



Fig. 2.35 Aspectul macroscopic al zonei erodate prin cavitație: (a) substrat (fontă nodulară), (b) strat depus 316L

Analizând rezultatele din figurile 2.33 și 2.34 se poate remarca faptul că stratul depus 316 L are o comportare mai bună la cavitație comparativ cu a substratului de fontă. Pe baza formulei rezistenței la cavitație  $R_{cav.} = 1/MDER_s$  (MDER<sub>s</sub> - viteza de eroziune pe perioada de stabilizare) a rezultat:

- $R_{cav.} = 1/0.48 = 2.08 \text{ min.}/\mu\text{m} \text{substrat}$  (fontă nodulară)
- $R_{cav.} = 1/0.18 = 5.55 \text{ min.}/\mu\text{m} \text{strat}$  depus 316L

După fiecare perioadă de testare, suprafețele probelor au fost examinate și fotografiate macroscopic (fig. 2.35). Din analiza comparativă a zonelor erodate s-a evidențiat faptul că în primele 45 de minute de atac cavitațional nu au fost semnalate diferențe semnificative de degradare a suprafețelor, fenomen care poate fi explicat prin expulzarea redusă a materialului la începutul procesului de uzură prin cavitație. La durate mai mari apar ciupituri pe suprafețele expuse acestea fiind mult mai vizibile pe suprafața substratului de fontă.

Micrografiile MEB ale morfologiilor suprafețelor erodate după 165 de minute de atac cavitațional (fig. 2.36, 2.37) confirmă o comportare mai bună la cavitație a stratului depus 316L comparativ cu substratul de fontă nodulară.



Fig. 2.36 Micrografii MEB ale suprafeței substratului de fontă



Fig. 2.37 Micrografii MEB ale suprafeței stratului depus 316L

Astfel, în cazul substratului de fontă (Fig. 2.36) atacul cavitational este inițiat la interfața dintre incluziunile de grafit și matricea metalică. Pe lângă fenomenele de fisurare a materialului apare și o deformare plastică severă; are loc, de asemenea, o expulzare a grafitului, ceea ce duce la formarea de fisuri sau cratere adânci cu concentratoare de tensiune ridicate. Degradarea și îndepărtarea materialului este produsă prin mecanisme specifice ruperii prin oboseală [79, 80].

Stratul 316 L pulverizat HVOF (Fig. 2.37) prezintă o adâncime de penetrare mai mică și mai uniformă din cauza atacului cavitațional. Se poate spune că microstructura stratului depus este favorabilă de a rezista la eroziune cavitațională.



Fig. 2.38 Curbele de polarizare ale materialelor testate într-o soluție de 3.5% NaCl

Tab. 2.6 Rezultatele testului de coroziune electrochimică

Material	E, mV	icorr, µA/cm <sup>2</sup>	vcorr, mm/year
Substrat (fontă nodulară)	-735.633	19.752	0.232
Strat depus 316 L	-205.597	0.494	0.0058

În ceea ce privește rezistența la coroziune electrochimică într-o soluție de 3.5% NaCl stratul 316 L pulverizat termic a avut o comportare mult mai bună decât a substratului de fontă. Din analiza curbelor de polarizare din figura 2.38 și compararea parametrilor electrochimici din tabelul 2.6 se poate observa o micșorare a curentului de coroziune de la 19.752  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> (substratul de fontă) la 0.494  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> (stratul 316L depus) ceea ce indică o mai bună comportare la coroziune. De asemenea, rata de coroziune s-a micșorat de aproximativ 40 de ori la stratul depus.

# 2.5 Încărcarea cu fascicul laser

Încărcarea cu laser (fig.2.39), este una dintre tehnologiile de modificare a suprafețelor utilizate pe scară largă pentru depunerea de straturi protectoare pe materiale mai ieftine sau cu proprietăți slabe de rezistență la uzare și coroziune [81]. Procedeul folosește laserul ca sursă concentrată de căldură pentru a produce acoperiri de suprafață cu o legătură metalurgică foarte bună cu substratul. Straturile depuse sunt menite să crească durata de viață a diferitelor componente, prin prevenirea uzurii și a coroziunii severe [82].

Procesul este superior celorlalte metode de depunere, cum ar fi încărcarea prin sudare atât din punct de vedere al consumului de materii prime cât și al productivității ridicate și deformațiilor reduse. În timpul încărcării, o baie de metal topit este formată pe substrat de către un fascicul laser, în care este introdus un material de adaos care este de obicei pulbere sau sârmă. Ca urmare a vitezelor mari de încălzire și răcire rapidă are loc formarea de microstructuri fine și faze metastabile în timpul solidificării [83]. Dacă ratele de răcire sunt prea mari, baia de metal topit se solidifică rapid și se pot forma fisuri, ceea ce reprezintă un dezavantaj major pentru acoperirea cu laser. De aceea, apariția fisurilor are efect negativ asupra comportării la coroziune [84].



Fig. 2.39 Schema de principiu a încărcării cu fascicul laser [85]

Materialul de depus poate fi transferat pe suprafața substratului prin mai multe metode: injecție de pulbere, pulbere pre-plasată pe substrat sau prin alimentare cu sârmă. Dintre aceste metode, s-a demonstrat că cea mai eficientă este injectarea de pulbere (Fig.2.39). La acest proces, fasciculul laser topește particulele de pulbere și o porțiune mică a substratului aflat în mișcare, realizându-se astfel depunerea unui strat subțire din particulele de pulbere pe suprafața substratului. O mare varietate de materiale pot fi depuse folosind placarea cu laser prin injecție de pulbere ducând la formarea de straturi cu grosimi cuprinse între 0,05 și 2 mm și lățimi de până la 0,4 mm [86].

În studiul experimental [87, 88] s-au depus straturi de acoperire din pulberi autofluxante NiCrBSi folosind metoda încărcării cu laser pe substrat de oțel și s-a studiat influența parametrilor de depunere asupra gradului de diluție și asupra comportării la uzare și coroziune. Este cunoscut faptul că materialul NiCrBSi este unul dintre aliajele utilizate la încărcarea cu laser în diferite aplicații industriale pentru a îmbunătăți rezistența la uzare și coroziune la temperaturi moderate și ridicate. Siliciul (Si) și borul (B), prezente în aliaj măresc capacitarea auto-fluxantă a aliajului, îmbunătățind capacitatea de a obține depuneri prin procesul de topire. Rolul cromului (Cr) este de a îmbunătăți proprietățile mecanice ca urmare a combinării sale cu alte elemente din compoziția chimică a aliajului pentru a forma precipitări de faze dure [89].

Pulberea utilizată în experimentări, NiCrBSi, a fost obținută prin atomizare cu gaz și a avut o dimensiune a particulelor de  $-125 +53 \mu m$ . Compoziția chimică a acesteia este prezentă în tabelul 2.7.

Tab. 2.7 Compoziția chimică a pulberii NiCrBSi

Pulbere	Ni, %	Cr, %	В, %	Si, %	Fe, %	С, %
NiCrBSi	Rest	10	2,5	2,5	2,5	0,15

În figura 2.40a se observă morfologia pulberii NiCrBSi care prezintă o formă sferică cu mici ciupituri pe suprafață cauzate de coliziunea particulelor în timpul atomizării. În secțiune transversală (Fig. 2.40b) pulberea este formată din microstructuri celulare și dendritice fine. Aleatoriu se poate vedea prezența unor mici porozități. Analiza EDX din figura 2.40c confirmă prezența elementelor chimice din tabelul 2.7.

Încărcarea cu laser s-a realizat la diferite viteze de depunere, parametrii tehnologici folosiți în timpul experimentelor sunt prezentați în tabelul 2.8.



(a)

(b)



Fig. 2.40 Micrografii MEB a pulberii NiCrBSi (a) morfologie sferică a particulelor, (b) secțiune transversală a unei particule de pulbere și (c) analiza EDAX a pulberii

Tab. 2.8 Parametrii tehnologici la încărcarea cu laser a pulberii NiCrBSi

Proba	Putere laser, W	Densitate de	Viteza de	Debitul de
		putere, kW/cm <sup>2</sup>	depunere, cm/min	pulbere, g/min
1			16	
2	700	24.9	20	5
3	/80	24.8	24	5
4			30	

Imaginile microscopice (Fig. 2.41) ale acoperirilor realizate au evidențiat a bună aderență între stratul depus NiCrBSi și substratul din oțel, ceea ce indică faptul că pulberea a fost topită complet și suficient. Toate straturile prezintă o structură densă cu porozitate redusă (Tab. 2.9). În funcție de parametrii de încărcare cu laser, prezentați în tabelul 2.8, s-au obținut diferite grosimi ale stratului depus, fiind astfel influențată diluția materialului depus. La viteze mai mari de depunere se poate observa că acoperirile au fost mai subțiri.

Diluția, prezentă în acoperirile încărcate cu laser, cuantifică cantitatea relativă de material din substrat mutată în timpul procesului de depunere și amestecată cu materialul topit din stratul depus. Pentru o protecție de înaltă calitate, este necesară o anumită diluție între substrat și stratul depus în vederea formării unei bune legături metalurgice. Chiar dacă diluția este necesară, aceasta trebuie să rămână la valori minime deoarece ea poate înrăutăți proprietățile materialului de acoperire [90].



Fig. 2.41 Micrografii optice ale stratului depus prin încărcare cu laser: (a) proba 1, (b) proba 2, (c) proba 3, (4) proba 4

Rezultatele măsuratorilor de duritate, porozitate și grosime de strat sunt prezentate în tabelul 2.9. Se poate observa că straturile mai groase au valori ale durității mai mari. O grosime de strat mai mare asigură o diluție a materialului de depus mică și implicit valori mai bune de duritate. Pentru a vedea modul de difuzie a fierului din substrat în stratul depus s-au făcut analize chimice EDAX în patru zone distincte pe secțiunea transversală a stratului (Fig. 2.42). Rezultatele cantitative ale măsurătorilor sunt prezentate în tabelul 2.10.

Tab. 2.	9 Valorile	durității,	porozității	și	grosimii	de	strat
---------	------------	------------	-------------	----	----------	----	-------

Proba	HV0,3	Grosime strat, mm	Porozitate, %
1	$431.8 \pm 11.2$	$1.81\pm0.19$	$0.67\pm0.92$
2	$408.8\pm20.3$	$1.43 \pm 0.23$	$0.06\pm0.05$

3	$407.4 \pm 21.2$	$1.21 \pm 0.21$	$0.55\pm0.66$
4	$376.1 \pm 37.5$	$0.98\pm0.18$	$0.03\pm0.03$



Fig. 2.42 Micrografie MEB a stratului depus NiCrB Si cu cele patru zone specifice analizelor EDAX

Element		Pro	oba 1			Pro	ba 2		
chimic, %	a	b	c	d	a	b	c	d	
Ni	68.58	67.2	66.83	35.5	67.56	67.01	65.15	34.67	
Cr	9.71	7.98	8.17	2.44	8.44	7.39	7.29	2.25	
Si	13.54	14.54	13.08	7.93	14.55	13.54	14.09	5.20	
Fe	8.17	10.29	11.91	54.0	9.45	12.05	12.66	57.89	
Element		Pro	Proba 3			Proba 4			
chimic, %	a	b	c	d	a	b	c	d	
Ni	63.9	63.04	60.83	33.03	61.63	61.76	58.13	32.33	
Cr	7.85	7.7	6.76	2.38	6.88	7.07	6.41	2.87	
Si	17.68	18.27	14.61	16.11	20.09	19.39	15.57	8.42	
Fe	10.57	10.99	17.8	55.91	11.40	11.78	19.89	56.38	

Tab. 2.10 Rezultatele cuantificării EDAX

Se poate observa un conținut mai ridicat de Ni, Cr și Si în partea superioară a acoperirii și valori mai scăzute către interfața strat-substrat. Ca urmare a diluției materialului depus conținutul de Fe are valori mai mari la interfața și valori mai mici către suprafața stratului. De asemenea, se poate observa că la proba 4 diluția fierului în zona de suprafață a stratului a fost cea mai mare comparativ cu celelalte probe. Borul nu a putut fi detectat în mod clar în cuantificarea EDAX din cauza masei sale atomice relativ reduse și nu a fost inclus în analiză; la fel oxigenul și carbonul.

Diferențele de compoziție chimică și microstructura acoperirilor au influențat și comportarea la coroziune electrochimică a acestora. Comparând curbele de polarizare din figura 2.43 și

analizând parametrii de coroziune din tabelul 2.11 se poate observa că cea mai bună comportare în soluția de 3,5 % NaCl au avut-o proba 1 și cea mai proastă proba 4. Difuzia fierului în stratul depus a înrăutățit comportarea acestora la coroziune.



Fig. 2.43 Curbele de polarizare ale straturilor NiCrBSi într-o soluție de 3,5%NaCl

Proba	i <sub>corr</sub> , A	E <sub>corr</sub> , V	Rata de coroziune, mm/an
1	2.021E-7	-225	1.853E-3
2	1.357E-6	-372	1.245E-2
3	1.542E-6	-416	1.413E-2
4	2.708E-6	-353	2.484E-2

Tab. 2.11 Valorile parametrilor electrochimici

Comportarea la uzare a straturilor s-a făcut prin metoda pin on disk. La fel ca și în cazul comportării la coroziune, valorile diferite ale diluției materialului de depus au influențat ratele de uzare. După cum se poate observa din tabelul 2.12 coeficientul mediu de frecare a fost variat în intervalul 0,58-0,67 în funcție de compoziția chimică a stratului de suprafață. Comportarea la uzare a fost cea mai bună la probele 1 și cea mai proastă la probele 4. Rezultatele obținute sunt corelate și cu valorile durității straturilor.

În figura 2.44 se prezintă profilul 3D al urmelor de uzare pentru cele 4 seturi de probe. Analiza acestora și valorile măsurate ale adâncimii de pătrundere și lățimii urmei (Tab. 2.13) arată că într-adevar probele 1 au avut cea mai bună rezistență la uzare iar probele 4, cea mai slabă.

Proba	Coeficientul de frecare, µ	Rata de uzare, mm <sup>3</sup> /Nm
1	0,58	1,1.10-4
2	0,60	1,4.10-4
3	0,62	1,6.10-4
4	0,67	2,3.10-4

Tab. 2.12 Rezultatele măsurătorilor testelor de uzare

Tab. 2.13 Valorile măsurătorilor efectuate pe urmele de uzare

Probe	Lățime urmă, µm	Adâncime urmă, µm
1	403,75	40,04
2	533,55	56,54
3	573,09	43,06
4	785,99	58,13





(b)



Fig. 2.44 Profilul 3D al urmelor de uzare: (a) probe 1, (b) probe 2, (c) probe 3, (4) probe 4

#### 2.6 Încărcarea prin sudare

Încărcarea prin sudare este un proces prin care unul sau mai multe materiale cu caracteristici specifice sunt aplicate pe un metal de bază (substrat) pentru a îmbunătăți anumite proprietăți sau pentru a restabili dimensiunea inițială a unei piese sau componente [91].

Principalele operații de sudare necesare pentru a realiza încărcarea sunt prezentate în fig.2.45.



Fig. 2.45 Clasificarea după scopul urmărit a operațiilor de încărcare prin sudare

Ele pot fi definite asftel [2, 92-94]:

- a. Blindarea prin sudare: încărcarea prin sudare a pieselor și componentelor cu un material de adaos (MA) de preferință mai rezistent la uzare comparativ cu materialul de bază (MB).
- b. Placarea prin sudare: încărcarea prin sudare a pieselor și componentelor cu un material de adaos de regulă mai rezistent la coroziune decat materialul de bază;
- c. Tamponarea: încărcarea prin sudare cu straturi tampon dintr-un material ale carui proprietăți asigură o legatură rezistentă la solicitari între cele doua materiale disimilare.
- d. Regenerarea (recondiționarea): încărcarea prin sudare cu un material de adaos similar cu materialul de bază pentru obținerea formei dorite a piesei.

Se menționează ca prin tamponare vor fi acoperite componente ce sunt supuse în exploatare celor mai diferite și severe solicitari (fig.2.46). Un exemplu de tamponare ar fi o depunere dintr-un material relativ tenace între doua straturi cu coeficienți de dilatație termică foarte diferiți.

- Uzură determinată de solicitari intense de compresiune sau de percuție;
- Uzură datorată frecării metal pe metal în cazul solicitărilor intense de compresiune sau de percuție;
- Uzură abrazivă sau prin frecare foarte intensă;
- Scule pentru prelucrări prin deformare la cald;
- Scule pentru prelucrări prin deformare la rece;
- Cavitație;
- Componente de uzură din industria maselor plastice;
- Coroziune;
- Solicitări la temperaturi ridicate.





Fig. 2.47 Conditii limita la incarcarea prin sudare [2]

Similar oricarui procedeu tehnologic și în cazul încărcarii prin sudare se necesită luarea în considerare a unor anumite condiții limită. De exemplu, materialele de adaos care sunt dure și rezistente la uzare nu pot fi obținute prin tragere sub formă de sârme masive motiv pentru care va trebui selectată o alta formă (sârma tubulară, vergea turnată continuu, pulbere). Materialele auxiliare, ca de exemplu fluxul pentru încărcarea prin sudare sub strat de flux condiționează o anumita poziție de lucru, respectiv conduc la anumite limitari ale procedeului de sudare. Selectia materialului de adaos se va face în funcție de natura și intensitatea solicitărilor din exploatare și de compatibilitatea sa cu materialul de bază din punctul de vedere al sudabilității (fig.2.47).

Exista o gamă largă de materiale de adaos disponibile sub formă de sîrme pline/tubulare, vergele, benzi și pulberi (fig.2.48). Pentru o anumită aplicație, selecția lor se va face în funcție de procedeul de sudare folosit la încărcare [95-96].



Fig. 2.48 Materiale de adaos pentru încărcarea prin sudare

La fel ca și în cazul încărcării cu laser o mare importanță pentru proprietățile de exploatare ale stratului depus o reprezinta gradul de amestecare (diluție) a materialului de adaos cu materialul de bază. Cu creșterea gradului de diluție are loc o înrăutațire a acestor proprietati.

Astfel că, optimizarea parametrilor tehnologici pentru încărcare presupune pe de o parte obținerea unei aderențe corespunzătoare a stratului la substrat, iar de pe alta parte un grad diluție cît mai redus.

In fig. 2.49 se arata modul de calcul al dilutiei prin planimetrarea celor doua arii ale secțiunilor transversale ale pătrunderii și depunerii și modul de determinare a concentrației unui element din stratul depus (cu preponderenta a Fe). O determinare si mai exacta a variatiei concentratiei elementelor de aliere in stratul depus si pe interfata strat-substrat, necesita utlizarea microsondei electronice.



Fig. 2.49 Definirea dilutiei [2]

#### 2.7 Selecția procesului de acoperire

Selecția sistematică a metodelor adecvate de acoperire a suprafețelor se bazează întotdeauna pe cunoașterea cerințelor ce sunt necesare la suprafața pieselor și componentelor în ceea ce privește condițiile de operare prevăzute. Nu numai că este adesea dificil de înțeles cu exactitate și în detaliu ce trebuie luat în considerare referitor la condițiile de funcționare ale unei piese, dar și faptul că la ora actuală există o varietate foarte mare de materiale și procese tehnologice posibile. Estimările indică faptul că numărul de materiale utilizate în tehnologia materialelor este cuprins între 40 000 și 80 000. Mai mult, incluzând tehnologiile de suprafață, aproximativ 1000 de procese diferite sunt utilizabile [97, 98].

De aceea, procesul de selecție trebuie pus în aplicare într-o etapă timpurie a dezvoltării produsului. Este necesar ca dezvoltatorii să ia în considerare deja cerințele de suprafață în fazele conceptului, imediat după ce au preluat cerințele clienților și ale pieței. Pe baza condițiilor de operare date, patru aspecte fundamentale ar trebui clarificate sistematic [99]. Următoarele aspecte și întrebări trebuie luate în considerare cu atenție:

- 1) Funcție
  - Care sunt caracteristicile funcționale ale suprafeței piesei?
  - Ce fel de cerințe există?

# 2) Scop

- Ce trebuie maximizat?
- Ce trebuie minimalizat?
- 3) Limitări
  - Ce constrângeri și condiții de delimitare trebuie îndeplinite? de exemplu:
  - din punct de vedere tehnic
  - din punct de vedere economic
  - luând în considerare conceptul de design-cost
  - având în vedere proiectarea vis a vis de conceptele de mediu
  - considerând costurile ciclului de viață
- 4) Opțiuni
  - Ce opțiuni există?

Această abordare sistematică reprezintă practic cadrul general al catalogului de cerințe întocmit pe baza setului de sarcini și solicitări. Ulterior, materialele individuale și tehnologiile de suprafață trebuie analizate și evaluate în acest context. Această căutare și evaluare trebuie efectuată într-o abordare la fel de sistematică.

Materialele și procedeele individuale de acoperire pot fi evaluate cu privire la proprietățile selectate, cerințele preliminare și restricțiile impuse. În plus, această metodologie necesită o cunoaștere cuprinzătoare a materialelor și proceselor de acoperire disponibile.

O clasificare a celor mai folosite tehnologii și metode de acoperire funcție de grosimea "S" a straturilor depuse este prezentată în figura 2.50 [2].



Fig. 2.50 Tipuri de straturi depuse în functie de metoda de acoperire

Procedeu	Avantaje	Dezavantaje
Depunere	+ tehnologii puse la punct	– grosime de strat
electrolitică	+ spectru larg de metale și	neuniformă
	aliaje	– la aliaje: compoziție
	+ nu se solicită substratul	variabilă
	+ procedeu economic	– deseuri (ape poluate)
	Process continue	– procedeu scump
Denunero	+ posibilă acoperirea	spectru redus de
ohimioă	materialelor izolatoare	- spectru redus de
ciffinica	+ independent de geometrie	durată da viată limitată
		- durata de Viața Infilitata
	+ grosime uniforma	– deșeuri (ape poluale)
	+ nu se solicita termic	– procedeu scump
	substratul	
Tehnici	+ îmbinări rezistente	– spectru redus de
CVD	+ durități extrem de ridicate	materiale
	+ rezistență ridicată la uzare	– costuri ridicate de
	+ stabilitate chimică	echipament
		– solicitare termică
		ridicată: 750-1050 °C
Tehnici	+ spectru larg de materiale și	– costuri ridicate de
PVD	combinații	echipament – solicitare
	+ acoperirea materialelor	termica: 80-400 °C
	izolatoare electric	– aderentă redusă pe mase
		nlastice
		_ grosimi reduse de strat
Dulvorizoro	+ straturi groase	porozitate
ruiverizare	+ straturi groase	- porozitate
ternica	rezistență fluicată la uzare	- solicitate termica. 80-
	+ spectru larg de materiale și	400 C
		- strat rugos
	+ straturi cu compoziție	– prelucrabilitate ulterioara
	Variabila	
	+ creșterea rapidă a grosimii	
	stratului	
Formare	+ straturi groase	– aderență redusă
prin	+ materiale compozite	– solicitare termică a
pulverizare	+ corpuri geometrie simpla/	substratului
(Spray	complexitate medie	– costuri ridicate de
forming)	+ gradient de concentrație și	echipament
	proprietăți	– porozitate, incluziuni
	+ prelucrabilitate mecanică	
Procedee	+ straturi groase	– materiale conducatoare
de	+ rezistentă ridicată la uzare	electric
încărcare	, si/sau coroziune	– solicitare termică: 100-
prin sudare	, + straturi cu compozitie	600 °C
P Suuur V	variabilă	– dilutie redusă/medie
	+ cresterea ranidă a grosimii	
	stratului	

Tab. 2.14 Selecția procedeele și metodelor de acoperire

O selecție a proceselor de acoperire a suprafețelor, incluzând avantajele și dezavantajele acestora este prezentată în tabelul 2.14 [100, 101]. Indiferent de metoda de protecție folosită înaintea oricarei depuneri suprafața materialului pentru substrat trebuie supusă unor prelucrari mecanice, chimice sau electrochimice.

#### 2.8 Concluzii

Astăzi, sectoarele industriale importante, precum industria auto, industria aviației și industria energetică, depind foarte mult de procesele moderne specifice ingineriei suprafețelor. Cu toate acestea, în același timp, sectoarele industriale mai noi, precum ingineria medicală, tehnologia micro-sistemelor și microelectronica, nu ar fi putut să crească la fel de rapid fără tehnicile de depunere a straturilor de acoperire . În consecință, aproximativ două treimi din toate inovațiile tehnologice sunt considerate atribuibile dezvoltării materialelor, deoarece materialele tradiționale utilizate în mod obișnuit nu mai sunt în măsură să răspundă cerințelor în continuă creștere.

În primele sale etape de dezvoltare, tehnologia de pulverizare termică a fost utilizată mai ales pentru reparația, reconstrucția, modernizarea și protecția suprafețelor împotriva coroziunii, eroziunii și uzurii.

În prezent straturile pulverizate termic sunt folosite pentru o gamă largă de aplicații cum ar fi: aplicații tribologice și rezistente la uzură, inclusiv suprafețe de lubrifiere și frecare scăzută, protecție la coroziune și/sau oxidare, aplicații la temperaturi ridicate, componente de sine stătătoare, componente electrice și optice, la ecranare electromagnetică, izolare electrică, aplicații biomedicale, oxizi supraconductori, componente cu coeficient adaptat de expansiune termică la condițiile de serviciu, acoperiri magnetice, celule de combustibil solid cu oxid, la înlocuirea cromării dure și aplicații ornamentale.

Din rezultatele prezentate se poate concluziona că la ora actuală straturile pulverizate termic se pot aplica cu succes pentru creșterea rezistenței la uzare, coroziune, cavitație și oxidare în diferite domenii industriale.

În plus, placarea cu laser și încărcarea prin sudare poate conduce la depunerea de straturi de acoperire care pot prelungi durata de viață a pieselor și componentelor. În cazul placării cu laser s-a arătat ca gradul de diluție al materialului depus poate conduce la modificări în ceea ce privește comportarea la uare și coroziune a acestora.

# 3. Procese de retopire a suprafețelor

# 3.1 Mecanismul fizic al retopirii straturilor de suprafață pulverizate termic

O metodă de modificare a proprietăților suprafeței cu sau fără modificarea compoziției chimice folosește transformarea fazei lichid-solid, prin topirea locală a materialului și recristalizarea acestuia. Dacă solidificarea este rapidă, procesul provoacă omogenizarea și rafinarea microstructurii. Poate conduce, de asemenea, la suprasaturare și formare de faze în afară de echilibru și chiar la formarea structurii amorfe la anumite materiale. Pentru a produce topirea locală a suprafeței și asigurarea unei rate mari de răcire, este necesară introducerea unei densități mari de putere. Acest lucru este de regulă realizat prin încălzirea cu laser sau fascicul de electroni, deși pot fi utilizate și metode de sudare cu arc electric cu electrozi nefuzibili (de exemplu, procesul de retopire cu arc electric WIG).

În scopul eliminării dezavantajelor menționate în capitolul anterior, straturile pulverizate termic se supun unor tratamente de suprafață cu energii concentrate (fascicul de electroni, laser, etc), care au ca și scop îmbunătățirea proprietăților de exploatare ale acestora prin omogenizarea structurii, reducerea porozității și a rugozității, diminuarea tensiunilor interne acumulate în timpul depunerii, creșterea aderenței, rafinarea structurii, etc., având ca rezultat creșterea rezistenței la coroziune, oxidare și uzare [28-30, 102, 103].

Acest tratament poate fi făcut prin retopirea parțială (fig. 3.1) sau integrală (fig. 3.2) a stratului pulverizat termic.



Fig.3.1 Reprezentarea schematică a retopirii parțiale a straturilor pulverizate termic după tratamentul de suprafață cu fascicul de electroni sau laser [41]

În primul caz, ca urmare a energiilor termice specifice mari ale fascicului de electroni și laserului, procesul de retopire este limitat la un volum redus de material, procesul de solidificare făcându-se cu viteză ridicată. Ciclul termic foarte scurt, cu viteze mari de răcire, conduce la obținerea de structuri fine, mult mai fine decât cele obținute în procesele de turnare. În general,

scopul acestui tratament este de a obține o structură fină, omogenă fără pori sau oxizi a stratului pulverizat termic (Fig. 3.1).

Retopirea integrală a stratului presupune și topirea unei zone din materialul de bază, în acest sens realizîndu-se o diluție între cele două materiale și implicit o aderență mai bună. Pentru aceasta este necesară asigurarea unor condiții corespunzătoare de transmitere a căldurii prin conducție (Fig. 3.2)



Fig. 3.2 Mecanismul retopirii integrale a straturilor pulverizate termic [103]

În acest caz, procesul de resolidificare se va produce cu viteză ridicată manifestându-se către suprafața piesei, având ca rezultat realizarea unei zone aliate între stratul depus și substrat (materialul de bază).

# 3.2 Topirea cu fascicul laser

Într-o lucrare de cercetare [104] s-a demonstrat că depunerea de straturi pulverizate HVOF folosind pulberi MCrAlY aliate mecanic cu particule nano de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduce la o comportare la oxidare la temperatură ridicată, mai bună în comparație cu acoperirea convențională cu pulberi MCrAlY. În schimb, s-a constatat că această dopare poate să aibă un efect negativ în ceea ce privește micșorarea ductilității straturilor depuse ca urmare a prezenței compușilor fragili.

Pornind de la această problemă, în studiul experimental efectuat, [105] s-a folosit ca tratament de suprafață un fascicul laser pentru a retopi straturi CoNiCrAIY (8%Al) dopate cu 2% nanoparticule de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pulverizate HVOF pe un substrat de superaliaj pe bază de nichel Alloy 617. Topirea și solidificarea rapidă a acoperirilor realizate a avut un efect pozitiv atât asupra comportării la coroziune cât și asupra îmbunătățirii ductilității stratului de suprafață.

În figura 3.3 se prezinta o micrografie MEB a stratului depus. Nanoparticulele ceramice izolatoare de  $Al_2O_3$  formează o barieră termică pentru pulberea CoNiCrAlY asftel că materialul este expus la o energie termică redusă în timpul procesului de pulverizare HVOF. Acest lucru este demonstrat atât de gradul mai puțin pronunțat de deformare a particulelor de pulbere în timpul pulverizării cât și de prezența particulelor de material parțial topite.



Fig. 3.3 Micrografie MEB a stratului CoNiCrAlY + 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Retopirea cu fascicul laser la diferite viteze de tratament a condus la diferite adâncimi de pătrundere. În figura 3.4 se prezintă micrografiile MEB ale straturilor retopite. În ambele cazuri pe zona iradiată se constată o rafinare a structurii.



(a)



(b)

Fig. 3.4 Micrografii MEB ale straturilor retopite cu laser: (a) v= 5 mm/s, (b) v= 10 mm/s
Se poate observa că la retopirea cu viteză mai mare adâncimea de pătrundere este mai mică și datorită vitezei de răcire mai ridicate, structura este mai fină.

Rezultatele măsurătorilor de duritate HV 0.1 pe secțiunea transversală a stratului au condus la obținerea valorilor din figura 3.5 (P0 – proba în stare pulverizată, P1, P2 sunt probele retopite la viteze de 5 si respectiv 10 mm/s). Se poate observa o scădere a durității în zona retopită ceea ce are un efect pozitiv asupra ductilității straturilor.



Fig. 3.5 Valorile microdurității straturilor CoNiCrAlY + 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Rezultatele testelor electrochimice de coroziune efectuate într-o soluție de 5  $%H_2SO_4 + 58g/l$ NaCl au condus la o comportare mai bună a probelor retopite comparativ cu cele aflate în stare pulverizată.



Fig. 3.6 Curbele de polarizare ale straturilor testate într-o soluție de 5 %H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 58g/l NaCl

Analizând curbele de polarizare din figura 3.6 și comparând valorile parametrilor coroziunii (Tab. 3.1) se poate observa că cele mai mici valori ale densității de current au fost înregistrate la straturile retopite cu laser ceea ce indică proprietăți chimice mai bune.

Tab. 3.1 Valorile parametrilor de coroziune ale stratului CoNiCrAlY dopat cu 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> înainte și după retopirea cu laser

Droha	Parametrii de coroziune		
FIODa	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr} (mV)$	
P0	95.4	-685.9	
P1	17.5	-550.4	
P2	1.71	-592.2	

## 3.3 Topirea cu fascicul de electroni3.3.1 Îmbunătățirea comportării la oxidare a straturilor MCrAIY

În studiul experimental [28] s-a arătat efectul pozitiv al retopirii cu fascicul de electroni asupra îmbunătățirii comportării la oxidare la o temperatură de 950°C a straturilor CoNiCrAlY (8%Al) pulverizate termic HVOF pe un substrat din superaliaje pe bază de nichel (Alloy 617).

În figura 3.7 se prezintă comparativ micrografiile MEB ale stratului CoNiCrAlY înainte și după tratamentul cu fascicul de electroni.



(a)

(b)

Fig. 3.7 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY: (a) în stare pulverizată HVOF, (b) după retopire cu fascicul de electroni

Se poate observa că tratamentul de retopire cu fascicul de electroni (fig. 3.7b) a condus la obținerea unei zone rafinate lipsite de pori și oxizi pe o adancime de aproximativ 30  $\mu$ m. De asemenea, comparativ cu stratul în stare pulverizată s-a obținut o reducere a rugozității de la

valoarea de 6,25 µm la 1,5 µm. Încercările experimentale efectuate [27, 41] și datele din literatura de specialitate [106-109] au arătat că adâncimea zonei retopite joacă un rol foarte important, în timpul oxidării, la formarea peliculei protectoare de oxid. De aceea, este necesară îndeplinirea a două condiții limită foarte importante. Pe de-o parte, trebuie oferită o perioadă minimă, necesară zonei topite aflată în stare lichidă, astfel încât elementele chimice din compoziția acesteia să aibă timp suficient pentru formarea unui amestec omogen, iar pe de altă parte, viteza de răcire trebuie să fie suficient de mare astfel încât, în cazul apariției unor separări de faze în timpul solidificării, să conducă la formarea unei structuri fine. Datorită acestei considerații, s-a dedus ideea că adâncimea de retopire trebuie să depășească o valoare minimă, ce a fost stabilită pe parcursul optimizării straturilor ca fiind cuprinsă în intervalul 20-50 µm.



Fig. 3.8 Micrografie MEB și spectre EDAX ale suprafeței stratului MCrAlY după tratamentul termic de retopire

În urma analizei MEB a suprafeței retopite a straturilor CoNiCrAlY (Fig. 3.8) s-a constatat că în timpul solidificării materialului se formează niște "perle" (zona 1) ce conțin Co, Cr, Ni și sunt distribuite relativ uniform în zona 2 cu concentrație mare de AlYO<sub>3</sub>. Ele constau în principal din aluminiu cu grăunți mici bogați în ytriu.

Din literatură s-a constat că retopirea succesivă a suprafeței conduce la dispariția zonelor punctiforme de oxid de Ytriu [106].

Zona	Co (%)	Ni (%)	Cr (%)	Al (%)	Y (%)	0 (%)
1	45.29	34.52	20.18	-	-	-
2	-	-	-	34.22	24.76	41.02
3	30.63	30.53	19.75	15.36	3.72	

Tabelul 2.3 Analiza cantitativă EDX a celor 3 zone (1, 2 și 3)

În vederea stabilirii influenței tratamentului de retopire asupra comportării la oxidare a straturilor MCrAlY acestea au fost expuse într-o atmosferă la 950 °C pentru 100h. După cum se poate observa din micrografiile MEB din figura 3.9, s-au obținut diferențe semnificative în ceea ce privește morfologia peliculei de oxid formată la suprafața stratului.



Fig. 3.9 Micrografii MEB (suprafața oxidată și secțiune) ale stratului MCrAlY după oxidare la 950 °C pentru 100 h: (a) în stare pulverizată, (b) după retopire cu fascicul de electroni

În cazul stratului în stare pulverizată (fig. 3.9a), pelicula de oxid formată a prezentat două zone distincte: un strat de oxid subțire dens și omogen de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (zona neagră) acoperit cu un al doilea strat care conține numai oxid de spinel (zona gri). Spectrele de difracție cu raze X ale stratului oxidat în stare pulverizată (fig. 3.10a) au confirmat prezența  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și au arătat că spinelul identificat a fost NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [107]. Formarea peliculei de spinel e favorizată la început de viteza mare de oxidare. Odată cu creșterea acestui strat de oxid (împiedecă difuzia oxigenului pe suprafața stratului CoNiCrAlY) are loc scăderea ratei de oxidare favorizându-se formarea  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27, 28].

În cazul stratului retopit cu fasciul de electroni (fig. 3.9b) s-a observat o îmbunătățire a comportării la oxidare, în comparație cu stratul în stare pulverizată, prin formarea aproape în totalitate numai a unui strat dens, omogen și uniform distribuit de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Prezența acestuia este confirmată și de spectrul de difracție cu raze X (fig. 3.10b) a stratului retopit.



Fig. 3.10 Spectru de difracție al stratului CoNiCrAlY oxidat: (a) în stare pulverizată, (b) după retopire cu fascicul de electroni

Efectul pozitiv al retopirii cu fascicul de electroni asupra comportării la oxidare s-a constatat și la sistemele de tip barieră termică. Acestea s-au realizat prin depunerea pe suprafața stratului CoNiCrAlY a unui strat ceramic de ZrO<sub>2</sub> stabilizat cu 7 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prin procedeul vaporizare termică EB-PVD și expunerea ulterioară într-o atmosferă oxidantă la 950 °C.



Fig. 3.11 Micrografii MEB (secțiune) ale unei sistem TBC după 100 h oxidare la 950°C: (a) strat MCrAlY în strare pulverizată, (b) strat MCrAlY retopit

După cum se observă din micrografiile MEB din figura 3.11, pe suprafața stratului CoNiCrAlY în stare pulverizată (fig. 3.10a), în urma oxidării, la interfața cu stratul ceramic a avut loc desprinderea pe anumite zone a peliculei de oxid formate. Acest fenomen se datorează formării spinelilor și în același timp a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, care la temperatura de 950 °C trece în CrO<sub>3</sub> acesta din urmă evaporându-se, astfel structura oxidului format prezentând pori.

În cazul stratului MCrAlY retopit (fig. 3.10b), oxidarea s-a făcut cu viteză redusă favorizânduse apariția oxidului de aluminiu  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, realizându-se o bună aderență între stratul metalic și stratul ceramic de ZrO<sub>2</sub>.

#### 3.3.2 Rafinarea microstructurii și alierea straturilor cermet WC-CoCr

În studiul experimental [110], s-a demonstrat efectul pozitiv al tratamentului de suprafață cu fascicul de electroni asupra îmbunătățiri comportării la uzare și coroziune a superaliajului pe bază de nichel, alloy 617, acoperit cu straturi cermet WC-CoCr (86-10-4) pulverizate termic HVOF și retopite ulterior.

Micrografiile MEB din figura 3.12 arată că stratul depus HVOF prezintă o microstructură relativ omogenă fară fisuri sau crăpaturi cu un anumit grad de porozitate și oxidare internă. La interfața dintre strat și substrat se poate remarca în unele zone prezența unor incluziuni de oxizi ce pot afecta negativ aderența.



Fig. 3.12 Micrografii MEB ale stratului WC-Co pulverizat termic

Prin tratamentul de suprafață cu fascicul de electroni s-a realizat o topire integrală a stratului depus și parțială a substratului realizându-se în acest fel o microaliere locală. Micrografiile MEB din figura 3.13 arată o structură dendritică omogenă fără pori și oxidare internă cu o bună aderență la substratul din Alloy 617.



Fig. 3.13 Micrografii MEB aratând microstructura după retopirea cu fascicul de electroni: (a) zona de suprafață, (b) interfața strat-substrat

Identificarea de faze a stratului cermet de WC-CoCr pulverizat HVOF (fig. 3.14) a arătat prezența fazelor WC și W<sub>2</sub>C. Prezența carburii W<sub>2</sub>C indică o ușoară decarburare a stratului ce a avut loc în timpul depunerii. După tratamentul de retopire cu fascicul de electroni (fig. 3.15) se constă apariția unor noi faze precum:  $Co_4W_2C$ ,  $Ni_3$  (Al, Ti),  $Cr_9Mo_{21}Ni_{20}$ ,  $\sigma$ -CoCr ceea indică microalierea stratului de suprafață.







Fig. 3.15 Spectru RX al stratului WC-CoCr pulverizat HVOF și retopit cu fascicul de electroni

Temperatura ridicată dezvoltată în timpul tratamentului cu fascicul de electroni, a favorizat formarea carburilor mixte, și anume  $\eta$ -Co<sub>4</sub>W<sub>2</sub>C, care prezintă o duritate mai mare comparativ cu celelalte monocarburi [111].

Acest lucru este confirmat și de valorile mai mari ale durității (Tab. 3.2) stratului retopit (HV0.3 1100±10) comparativ cu cele ale straului de WC-CoCr în stare pulverizată (905±10). De asemeanea, ambele straturi au avut valori ale duritații mai bune decât cele ale aliajului Inconel.

Material	Inconel 617	WC-CoCr pulverizat	WC-CoCr retopit
HV 0.3	495±10	905±10	1100±10

Tab. 3.2 Valorile microdurității probelor testate

Duritatea mai mare a straturilor de WC-CoCr a avut și un efect pozitiv asupra proprietăților tribologice ale aliajului Alloy 617. Rezistența la uzare a straturilor înainte și după retopire s-a făcut prin metoda "pin on disk" utilizând o bilă sinterizată de WC-Co. Rezultatele obținute au arătat o scădere semnificativă a ratei de uzare a probelor acoperite (Fig. 3.16). Deși stratul retopit a a avut o duritate mai mare totuși rezistența la uzare a fost ușor mai mică decât a stratului în stare pulverizată. Acest fenomen se justifică pe de o parte prin formarea de faze fragile (cum ar fi  $\sigma$ -CoCr și  $\eta$ -Co<sub>4</sub>W<sub>2</sub>C) după retopirea cu fasciul de electroni a acoperirii cermet, iar pe de altă parte prin prezența carbonului (de la descompunerea WC la W<sub>2</sub>C și C) care reduce coeficientul de frecare dintre partenerii de uzare [112].



Fig. 3.16 Comportarea la uzare a materialelor testate

Comportarea la coroziune a materialelor testate a fost investigată folosind măsurători potențiodinamice. Figura 3.17 prezintă rezultatele obținute după testele de coroziune în 1 M soluție de NaCl la temperatura camerei. Valorile densității de curent și ale potențialului de coroziune sunt date în tabelul 3.3 Analizând curbele de polarizare (Fig. 3.17) și comparând valorile parametrilor electrochimici (Tab. 3.3) se poate observa că substratul Alloy 617 are comportarea cea mai bună la coroziune; curentul de coroziune având valoare cea mai mică.



Fig. 3.17 Curbele de polarizare ale probelor testate în 1M NaCl

Tab. 3.3 Valorile măsurate ale densității de curent și potențialului de coroziune

Material	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)
Alloy 617	1.9945	-365
WC-CoCr pulverizat	13.4533	-918
WC-CoCr retopit	2.3494	-588

Rezistența la coroziune în soluția de apa sărată a suprafeței retopite (2.3494  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>) este apropiată de cea a substratului (1.9945  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>) și vizibil mai mare decât cea a stratului cermet în stare pulverizată (13.4533  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>). Așa cum s-a văzut, analiza de fază a suprafeței aliate a identificat o fază conținând Mo (Cr<sub>9</sub>Mo<sub>21</sub>Ni<sub>20</sub>), precum și prezența fazei  $\sigma$ -CoCr, ambele contribuind la îmbunătățirea comportării la coroziune [113-115].

#### 3.3.3 Modalități de îmbunătățire a proprietăților tribologice ale titanului

Titanul și aliajele sale se remarcă în principal datorită a două proprietăți esențiale: rezistență specifică ridicată și comportare excelentă la coroziune [116-118]. Deși are densitatea de două ori mai mare decât clasicul metal ușor - aluminiu – el posedă doar aproximativ jumătate din greutatea specifică a fierului sau a nichelului (Fig. 3.18).



Fig. 3.18 Densitatea unor metale selectate [119]

În timp ce aliajele de titan au și rezistență bună la oboseală, ele au un coeficient ridicat de frecare ( $\mu$ ) în jurul valorii de 0.6, unele față de celelalte, față de alte aliaje, cât și împotriva materialelor nemetalice, cum ar fi polimerii, ceea ce înseamnă că posedă o rezistență scăzută la frecare și uzură [120]. Proprietățile tribologice slabe sunt asociate în mod normal cu transferul de substanță pe suprafețele de contact, ceea ce duce la o uzura severă prin adeziune. Îmbunătățirea rezistenței la uzură a titanului ca urmare a folosirii lubrifianților, în general, scade odată cu temperatura. Din aceste motive, au fost realizate abordări diferite ale cercetătorilor pentru îmbunătățirea proprietăților tribologice ale titanului prin reducerea coeficientului de frecare și scăderea tendinței de transfer de material și uzură prin adeziune Acestea includ tratamente de suprafață, tratamente termochimice, modificări de suprafață cu energii concentrate (laser, fasicul de electroni), implantări de ioni, depunerea de straturi de acoperire, etc [121-124].

Pornind de la aceste considerații, în studiul experimental [125], s-au depus pulberi de nitrură de bor hexagonală (Al8Si20BN) pe suprafața unui substrat de titan prin pulverizare termică cu plasmă. Ulterior, acoperirile obținute s-au retopit cu fascicul de electroni realizându-se o microaliere locală superficială.

Micrografia MEB din figura 3.18a a pulberii utilizate arată o formă neregulată a particulelor a căror granulație a fost în domeniul -212 +45 µm. Spectrul de raze X al pulberii (fig. 3.19) indică prezența a trei faze: BN, AlN, Al<sub>3.21</sub>Si<sub>0.47</sub>.

Stratul depus (Fig. 3.18b) arată o structură formată din BN coagulată (zonele celulare întunecate) care sunt distribuite aleatoriu în matricea de AlSi (zona gri). O anumită cantitate de pori și incluziuni de oxid pot fi de asemenea observate în microstructura acestuia. Analiza cu raze X a stratului nu a arătat nici o modificare de fază comparativ cu cea a pulberii.



Fig. 3.18 Micrografii MEB ale pulberii Al8Si20BN (a) și ale stratului obținut după pulverizare cu plasmă (b)

Retopirea cu fasicul de electroni s-a făcut la diferite viteze, menținându-se constant tensiunea și curentul de lucru (Tab. 3.4). Fasciculul a fost focalizat pe suprafața probelor și oscilat/baleiat cu o anumită frecvență și amplitudine pentru a se asigura o adâncime de retopire necesară microalierii superficiale [126].



Fig. 3.19 Spectru RX al pulberii Al8Si20BN

Micrografiile MEB ale zonelor retopite (Fig. 3.20) arată o microstructură omogenă fără pori, fisuri sau particule BN coagulate. Se poate observa că adâncimea zonei aliate scade odată cu creșterea vitezei de retopire.

Proba	U[kV]	I[mA]	v[mm/s]
1	60	15	2.5
2	60	15	5

Tab. 3.4 Parametrii tehnologici de retopire cu fascicul de electroni

Detaliile microstructurale ale zonelor aliate pot fi observate în micrografiile optice din figura 3.21 după ce s-a efectuat atacul metalografic într-o soluție apoasă pe bază de acid fluorhidric(HF).



(a)

(b)

Fig. 3.20 Micrografiile MEB ale straturilor retopite cu fascicul de electroni: (a) v = 2,5 mm/s, (b) v = 5 mm/s

Se poate observa că ambele straturi prezintă microstructuri omogene dendritice specifice retopirii cu fascicul de electroni. O aderență bună se observă la interfața dintre zona aliată și substratul de titan, care este asigurată în principal de interconectarea dintre cele două porțiuni de material (a se vedea săgețile).

Prin corelarea spectrului de difracție cu raze X (Fig. 3.22) al materialului aliat cu structurile prezentate în micrografiile optice din figura 3.21 se poate concluziona că zona întunecată reprezintă faza  $Ti_3B_4$  care a fost atacată metalografic de soluția HF. Deoarece spectrele de difracție cu raze X ale ambelor materiale retopite sunt similare, figura 3.22 prezintă doar modelul pentru stratul retopit la o viteză de 2,5 mm/s.

Proprietățile mecanice (duritatea și rezistența la uzare) ale straturilor aliate s-au îmbunătățit semnificativ după procesul de retopire cu fascicul de electroni. În tabelul 3.5 se redau valorile durității măsurate HV30 ale titanului înainte și după alierea cu fascicul de electroni. Se observă că duritatea probei retopite cu viteza de 2,5 mm/s (ceea ce asigură introducerea unei energii termice mai ridicate) are o valoare a durității ușor mai mare decât cea iradiată la v =5 mm/s; lucru atribuit difuziei titanului mai intense în stratul retopit și formării fazei dure Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>.



(a)

(b)

Fig. 3.21 Microstructura zonelor aliate: a (a) v = 2,5 mm/s, (b) v = 5 mm/s



Fig. 3.22 Spectrul de difracție al stratului retopit

Material	Duritate HV30
Titan	130
Titan aliat 1 (v=2,5 mm/s)	531
Titan aliat 2 (v=5 mm/s)	447

Tab. 3.5 Valorile durității materialelor testate

Formarea noii faze de borură de titan a avut efect pozitiv și asupra rezistenței la uzare prin alunecare (partener de uzare bilă sinterizată de WC-Co) a straturilor retopit. După cum se poate observa din figura 3.23 ratele de uzare ale probelor aliate s-au micșorat de 5-6 ori comparativ cu cele ale substratului de titan.

Așa cum s-a menționat mai sus, titanul este un metal cu o excelentă rezistență la coroziune. Prin depunerea straturilor de nitrură de bor și retopirea ulterioară cu fascicul de electroni s-a urmărit creșterea proprietăților tribologice ale titanului fără însă a influența prea mult comportarea lui la coroziune.



Fig. 3.23 Ratele de uzare ale probelor testate

În acest sens, s-au făcut teste de electrocoroziune într-o soluție de 1M  $H_2SO_4$ . Comparând curbele de polarizare din figura 3.24 se poate observa că nu a fost înregistrată o înrăutățire a rezistenței la coroziune a straturilor aliate, structura obținută după retopire fiind favorabilă să aibă o comportare chiar ușor mai bună decât a substratului de titan în soluția de acid sulfuric.



Fig. 3.24 Curbele de polarizare ale probelor testate

Într-un alt studiu de cercetare experimentală [127-129] s-au îmbunătățit proprietățile tribologice ale titanului prin retopire cu fascicul de electroni fără a-i inrăutăți rezistența la coroziune. Astfel, s-au depus pe suprafața acestuia straturi ceramice de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub> prin metodele de pulverizare termică cu flacară de mare viteză (HVOF) și cu plasmă (APS). Ulterior depunerii straturile depuse s-au retopit și s-a obținut o zonă aliată cu o nouă structură și cu proprietăți de exploatare îmbunătățite.

Combinația foarte bună a proprietăților mecanice și termice ale materialelor ceramice le face de dorit pentru depunerea de straturi care lucrează în condiții dure, care implică factori mecanici și corozivi [130]. Acoperirile pe bază de oxid sunt deosebit de atractive în astfel de domenii de aplicare. Discrepanța dintre coeficientul de dilatație termică a metalului și a fazei ceramice duce la apariția unor solicitări excesive la interfață, care este principala problemă la îmbinarea ceramică-metal [131]. Aceasta este uneori o problemă pentru depunerea acoperirilor ceramice pe substraturi din metal. La ora actuală, cele mai frecvente metode pentru depunerea de straturi pe bază de oxizi sunt pulverizarea cu plasmă atmosferică (APS) [132] și pulverizarea termică cu oxigen de mare viteză (HVOF) [133]. Printre acoperirile pe bază de alumină, sunt de interes în special cele care conțin TiO<sub>2</sub>, deoarece au o tenacitate și rezistență ridicată la uzură în comparație cu acoperirile monolitice de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [134].

Pulberea, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub>, utilizată în experimente (fig. 3.21) a fost obținută prin topire și măcinare. Morfologia acesteia este sub formă de blocuri ascuțite iar granulația particulelor este  $-35+5 \mu m$ .



Fig. 3.25 Micrografii MEB ale pulberii Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

Microstrura straturilor obținute prin cele două metode de pulverizare este prezentată în figurile 3.26 și 3.27. Se poate observa din comparația micrografiilor MEB o structură lamelară, cu o anumită porozitate și o anumită oxidare internă. Regiunile de culoare gri deschis din strat sunt atribuite fazei TiO<sub>2</sub>, în timp ce griul închis este Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Grosimea acoperirilor a fost aproximativ 250 µm.

În cazul stratului pulverizat prin procedeul cu plasmă APS nivelul de porozitate pare a fi mai pronunțat în comparație cu cea a acoperirii HVOF. Cantitatea de pori prezentă în straturile depuse a fost determinată prin analiza micrografiilor MEB, valorile obținute fiind în domeniul  $1,95\% \pm 0,2$  pentru acoperirea HVOF și  $6,15\% \pm 0,25\%$  pentru acoperirea APS.

De asemenea, la interfața strat-substrat, în special pentru acoperirea pulverizată cu APS, se observă unele incluziuni de oxid și pori ceea ce au un efect negativ în ceea ceprivește aderența dintre cele două.

Calitatea acoperirilor pulverizate HVOF era de așteptat să fie mai bună, deoarece viteza de depunere este semnificativ mai mare în raport cu cea în cazul procesului APS. Acesta este motivul pentru care acoperirile obținute prin metoda HVOF sunt mai dense și mai compacte în comparație cu cele pulverizate cu plasmă APS [135-137].

Este cunoscut faptul că procesul de pulverizare HVOF poate conduce la depunerea de straturi de acoperire cu proprietăți mecanice bune, utilizând energie cinetică ridicată și temperatură relativ scăzută, ceea ce duce la o aderență foarte bună la substrat [138]. Aderența dintre strat și substrat poate fi de 10 ori mai mare în comparație cu alte procese de pulverizare termică [139].



Fig. 3.26 Micrografii MEB ale stratului Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> depus prin metoda HVOF



Fig. 3.27 Micrografii MEB ale stratului Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> depus prin metoda APS

Pentru a se elimina dezavantajele menționate și pentru a îmbunătăți caracteristicile de exploatare ale straturilor s-a trecut la retopirea acestora cu fascicul de electroni. Din cauza conductivității termice scăzute a ceramicii Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> și pentru a asigura o adâncime de penetrare a fasciculului de electroni, acoperirile în stare pulverizată au fost subțiate prin șlefuire până la o grosime de aproximativ 100 µm.

După cum se poate observa din micrografiile MEB din figurile 3.28 și 3.29, tratamentul cu fascicul de electroni a avut un efect pozitiv asupra caracteristicilor acoperirilor. Microstructura ambelor straturi, după retopire a devenit rafinată, compactă și omogenă. Au fost îndepărtați porii, și structura lamelară și s-a format o zonă de difuzie a titanului la interfața strat-substratul îmbunătățiindu-se astfel aderența sistemului.



Fig. 3.28 Micrografii MEB ale stratului Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> depus prin metoda HVOF și retopit cu fascicul de electroni



Fig. 3.29 Micrografii MEB ale stratului Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> depus prin metoda APS și retopit cu fascicul de electroni

Modificările de fază apărute după pulverizarea prin ambele metode HVOF și după retopirea cu fascicul de electroni au fost evidențiate prin difracția de raze X. În figurile 3.30-3.32 se prezintă spectrele de difracție ale materialelor investigate.

În cazul pulberii utilizate, fazele identificate (Fig. 3.30) au fost  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si TiO<sub>2</sub>. După pulverizarea prin cele două metode HVOF și APS pe lângă fazele  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si TiO<sub>2</sub> s-a format faza majoritară metastabilă  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Transformarea de fază  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ce a apărut în timpul pulverizarii termice are la bază energia liberă mai mică a fazei metastabile  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Fenomenele de transformare a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ce apar în timpul procesului de pulverizare au fost de asemenea raportate de alții [140]. Ca urmare a condițiilor favorabile de răcire rapidă și de solidificare ce apar în timpul depunerii, faza  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poate fi formată [141].







Fig. 3.31 Spectru RX al stratului Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> pulverizat HVOF (a) și APS (b)



Fig. 3.32 Spectru RX al stratului Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> pulverizat HVOF si retopit cu fascicul de electroni (a), pulverizat APS si retopit cu fascicul de electroni (b)

Comparând cele două spectre ale straturilor pulverizate (Fig. 3.31) se remarcă faptul că raportul între faza  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este diferit, în cazul acoperirilor APS cantitatea de fază  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este mai mare comparativ cu acoperirea HVOF. Aceasta se datorează entalpiei mai mari aplicate particulelor în timpul procesului de pulverizare cu plasmă. Valorile mai ridicate de temperatură dezvoltate în depunerii APS comparativ cu HVOF au favorizat transformarea  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

După procesul de retopire cu fascicul de electroni (Fig. 3.32) se observă că s-a format faza stabilă  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ca urmare a proceselor de recristalizare a avut loc transformarea fazei metastabilă  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în  $\alpha$ -Al2O3) și fazele TiO<sub>2</sub> si Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Datorită difuziei titanului în stratul ceramic ce a avut loc în timpul tratamentului de retopire cu fascicul de electroni a avut loc precipitarea unei noi faze bogate în titan, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tistarite).

Media valorilor măsuratorilor de microduritate HV0.3 efectuate pe secțiunea transversală a straturilor este prezentată în tabelul 3.6. Se poate observa că tratamentul de retopire cu fascicul de electroni a avut un efect pozitiv asupra durității materialelor.

Formarea fazei stabile de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și densificarea straturilor a îmbunătățit proprietățile mecanice ale materialului. Pentru probele retopite s-au înregistrat valori ale duritatii de 1825 HV0.3 pentru acoperirea HVOF și 1470 HV0.3 pentru acoperirea APS.

Comparând valorile din tabelul 3.6 se poate observa că duritatea substratului de titan a crescut de peste 2 ori după depunerea straturilor pulverizate și de aproximativ 4 ori după procesul de retopire cu fascicul de electroni.

Material	HV0.3
Ti -substrat	370±30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> – pulverizat HVOF	960±50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> – pulverizat APS	850±30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> – pulverizat HVOF si retopit	1825±40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> – pulverizat APS si retopit	1470±60

Tab. 3.6	Valorile	duritătii	materialelo	· testate
140. 5.0	v aloi ile	aarrayn	materialeroi	iostate

Aceste valori mărite ale durității au avut și o influență pozitivă asupra comportării la uzare ale acestor materiale. Pentru testare s-a folosit metoda "pin on disk" iar ca partener de uzare s-a utilizat o bilă de WC sinterizată (diametru de 6 mm). Parametrii de lucru au fost: F = 15 N, v=20 cm/s, R= 15 mm, d = 1000 m.

În timpul testului s-au înregistrat coeficienții de frecare ( $\mu$ ) dintre bilă și suprafața materialului testat. Evoluția acestora este prezentată în figura 3.33 iar valorile medii în tabelul 3.7. Ratele de uzare ale probelor testate sunt prezente în figura 3.34.

Material	Coeficient de frecare mediu, µmed		
Substrat Ti	0,42		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> – pulverizat HVOF	0,58		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> – pulverizat APS	0,71 (pentru 200 m distanță de testare)		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> – pulverizat HVOF si retopit	0,69		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> – pulverizat APS si retopit	0,63		

Tabelul 3.7 Valorile medii ale coeficienților de frecare pentru probele testate

Fluctuațiile coeficientului de frecare înregistrate au fost diferite. În cazul substratului de titan, în primele minute "µ" a ajuns la o valoare maximă de 0,56 și apoi a scăzut treptat și a oscilat în intervalul 0,4-0,43 [142]. Deși coeficientul de frecare a fost cel mai mic ( $\mu_{med}$ = 0.42) totuși pierderea de material a fost cea mai mare (duritatea titanulu a fost cea mai mică).



Fig. 3.33 Valorile coeficientilor de frecare ale materialelor testate

La straturile pulverizate înainte și după retopire, valorile coeficienților de frecare au fost în domeniul 0.58-0.71. În schimb, pierderea de material a fost mai mică, straturile tratate cu fascicul de electroni având comportarea la uzare cea mai bună. Ca urmare a durității mari a straturilor s-a produs și o uzură a partenerului de uzare (a bilei de WC) și asftel a crescut suprafața dintre cele două materiale și implicit a crescut coeficientul de frecare.

Diferențele observate în evoluția coeficientului de frecare corespunzător straturilor pulverizate și respectiv retopite, se corelează foarte bine cu gradul de uzură al partenerului de uzare (Fig. 3.35) și cu ratele de uzare ale materialelor testate (Fig. 3.34). Se remarcă faptul că odată cu creșterea durității stratului a crescut și uzura partenerului de uzare.



Fig. 3.34 Ratele de uzare ale materialelor testate



Fig. 3.35 Micrografii optice ale bilei de WC în contact cu stratul de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>3</sub>: a – în stare pulverizată HVOF, b – după retopire cu fascicul de electroni

Stratul Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> pulverizat APS a fost distrus complet după primii 200 m. Din acest motiv nu a putut fi calculată rata de uzare pentru acest material.

Comportarea la coroziune a substratului de titan și a straturilor depuse înainte și după retopirea cu fascicul de electroni a fost evaluată prin aplicarea metodei de polarizare potentiodinamică într-o soluție de 3,5% NaCl. Datele înregistrate, potențialul de coroziune ( $E_{corr}$ ) și densitatea curentului de coroziune ( $i_{corr}$ ) sunt prezentate în tabelul 3.8 iar comparația curbelor de polarizare este redată în Fig. 3.36.

Material	Parametrii de coroziune			
Material	$i_{corr}$ , nA/cm <sup>2</sup>	U <sub>corr</sub> , mV	v <sub>corr</sub> , nm/an	
Ti	10,5	-462	122	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> – pulverizat HVOF	216,1	-413	2500	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> – pulverizat APS	532.2	-595	7235	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> – pulverizat HVOF și retopit	55,7	-318	651	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> – pulverizat APS și retopit	62,3	-238	743	

Tab. 3.8 Valorile rezultate în urma încercărilor potențiostatice

Comparând curbele de polarizare și analizând valorilor potențialului de coroziune ( $E_{corr}$ ) și a densității curentului ( $i_{corr}$ ), se poate observa o îmbunătățire a comportamentului de coroziune a suprafețelor retopite cu fascicul de electroni (densitățile de curent sunt mai mici în comparație cu cele corespunzătoare straturilor în stare pulverizată). Așa cum era de așteptat, cea mai bună rezistență la coroziune a avut-o substratul din titan. Modificările de faze ale straturilor pulverizate, respectiv gradul de porozitate, sunt confirmate și de curbele de polarizare. Cu toate acestea, prezența fazei bogate în titan aparută după procesul de retopire cu fascicul de electroni a condus la o comportare la coroziune destul de similară cu cea a titanului pur. Potențialul de coroziune al probelor retopite a fost ușor deplasat spre ramura anodică.



Fig. 3.36 Curbele de polarizare ale materialelor testate

Pe baza rezultatelor prezentate se poate concluziona că metoda pulverizării termice alături de tratamentul de suprafață cu fascicul de electroni este o soluție viabilă pentru creșterea proprietăților tribologice ale titanului fără a influența prea mult comportarea acestuia la coroziune.

#### 3.4 Topirea prin procesul WIG

Pe lângă tehnologiile specifice ingineriei suprafețelor discutate în paragrafele anteriore, procesul de topire a suprafeței utilizând metoda WIG este considerat a fi de mare importanță datorită simplității, flexibilității și prețului de cost redus. Topirea folosind procedeul WIG este acum folosită în numeroase domenii de aplicații precum cel aerospațial, automobile, reactoare nucleare, nave, piese civile etc [143].

În timpul procesului de topire WIG trebuie luați în considerare o mulțime de parametri tehnologici precum: curentul, tensiunea aplicată, viteza de sudare, și tipul gazului de protecție [144-145]. Acești parametri sunt variați și optimizați pentru a obține cea mai bună comportare necesară pentru aplicațiile solicitate [146]. În general, s-a constatat că metodele utilizate de către alți cercetători au avut un efect pozitiv în ceea ce privește îmbunătățirea performanțelor și caracteristicilor de suprafață ale diferitelor materiale substrat, cum ar fi uzura, duritatea, coeficientul de frecare și rezistența la coroziune [147-148].

Utilizarea procesului de topire în ingineria suprafețelor s-a dezvoltat foarte mult atunci când energia electrică a fost descoperită. Figura 3.37 arată evoluția traseului de topire a suprafețelor începând cu secolul al XVIII-lea.



Fig. 3.37 Dezvoltarea procesului de topire de-a lungul anilor [143]

În general, procesul de topire a suprafețelor folosind tehnologia WIG poate fi utilizat pentru aproape toate metalele, cu excepția zincului și a aliajelor sale. Aceasta este datorată unei diferențe foarte mici între punctul de topire și fierbere a zincului și astfel în timpul procesului de topire WIG acesta s-ar putea vaporiza. Gazele și noxele eliberate în timpul procesului sunt de asemenea toxice și periculoase pentru sănătate [149]. Cu toate acestea, metoda este potrivită pentru a fi utilizată pe o gamă largă de materiale metalice, incluzând diverse clase de oțeluri aliate, materiale neferoase, cum ar fi titan, aluminiu, magneziu și aliajele acestora sau chiar la materiale compozite.

În studiul experimental [150] prin procesul de topire WIG s-a reușit creșterea de câteva ori a rezistenței la cavitație a unei fonte cenușii cu grafit nodular EN-GJS-400-15. În urma retopirii s-a format la suprafață un strat cu o microstructură corespunzătoare unei fonte albe care a contribuit la îmbunătățirea rezistenței la uzură.

Așa cum s-a menționat în capitopul 2.4.3 fontele cenușii cu grafit nodular sunt materiale cu turnabilitate excelentă, o prelucrabilitate bună și un preț de cost mai mic comparativ cu oțelurile fiind utilizate pentru fabricarea de arbori cotiți pentru motoarele auto, prese, laminatoare, precum și pentru corpurile de pompă și supapă utilizate în medii corozive. Totuși, acestea se confruntă cu fenomene de eroziune severă atunci când sunt utilizate în multe instalații, cum ar fi pompe de presiune a aerului, conducte de gaz (cu sau fără vapori) și echipamente automate de alimentare cu nisip în industria turnătoriei [151-153]. Importanța morfologiei grafitului și a structurii matricei (adică, raportul perlită/ferită) pentru rezistența la eroziune cavitațională a fost evidențiată pe scară largă. S-a ajuns la concluzia că grafitul acționează ca un concentrator de tensiune superficială și, astfel, reduce rezistența la eroziune cavitațională [154-156].

Micrografia MEB a fontei cenuși utilizată în experimente este prezentată în figura 3.38. Se remarcă în structură incluziunile de grafit nodular dispersate în matricea ferito-perlitică.



Fig. 3.38 Micrografia MEB a fontei cu grafit nodular

Încălzirea prin procedeul WIG a condus la o topire locală a suprafeței urmată de o răcire rapidă (peste 150 °C/min). În urma solidificării în stratul retopit s-a format o structură dendritică fină corespunzătoare unei fonte albe ce constă din cementită aciculară, austenită transformată și ledeburită (fig. 3.39a). Se remarcă între stratul retopit și zona influențată termic o interfată neregulată (Fig. 3.39b).



(a)

(b)

Fig. 3.39 Micrografii ale zonei retopite: (a) stratul de suprafață, (b) interfața dintre stratul retopit și zona influențată termic

Valorile microdurității măsurate pe secțiunea longitudinală a probelor este prezentată în figura 3.40. Se poate observa că în urma retopirii WIG duritatea zonei topite a crescut semnificativ (700-850 HV0,3) comparativ cu cea a materialului de bază (200-250 HV0,3). Se remarcă pe curba gradient a durității mici fluctuații cauzate de modificările structurale.



Fig. 3.40 Gradientul de microduritate pe proba retopită WIG

Rezistența la cavitație a materialelor, înainte și după retopirea WIG, a fost determinată pe un echipament vibrator cu cristale piezoceramice în apă potabilă (la o temperatură de  $22 \pm 1$  °C) conform ASTM G32-2010 [78]. Pe baza pierderilor masice s-au determinat adâncimea medie de pătrundere MDE și viteza de eroziune MDER cu timpul de atac cavitațional.

Durata totală de testare a fost de 165 minute fiind împărțită în 12 intervale intermediare și anume primul și al doilea interval a fost de 5 și respectiv 10 minute iar următoarele câte 15 minute fiecare.

Comparând rezultatele obținute din figurile 3.41și 3.42 se poate observa că procesul de retopire cu arc electric WIG a condus la o îmbunătățire a comportării la cavitație, viteza de eroziune și adâncimea de patrundere a eroziunii fiind de aproximativ 3 ori mai mare decât la proba neretopită.

După cum se poate observa din imaginile macroscopice ale probei retopite WIG cavitate (Fig. 3.43), caracteristicile suprafeței rămân aproape neschimbate până la durate de 90 de minute de atac cavitațional, după care semnele de striație de la retopire încep ușor să se diminueaze. Duritatea mai mare în stratul de suprafață a făcut ca piederea de material să fie uniformă și în cantitate mică.



Fig. 3.41 Dependența adâncimii medii de pătrundere cu timpul de atac: (1) fontă cenușie în stare recoaptă, (2) fontă cenușie retopită WIG

$$\frac{MDE_{max.Fgn}}{MDE_{max.WIG}} = 3.88$$
$$\frac{MDER_{smax.Fgn}}{MDER_{smax.WIG}} = 3.25$$



Fig. 3.42 Dependența vitezei de eroziune cu timpul de atac cavitațional: (1) fontă cenușie în stare recoaptă, (2) fontă cenușie retopită WIG



Fig. 3.43 Macrografii ale suprafeței retopite cavitate la diferite durate de timp

Micrografiile MEB ale suprafeței retopite cavitate după 165 de minute timp de atac cavitațional (Fig. 3.44) arată ciupituri și mici cratere cu adâncimi mai mici de 1 mm. În jurul acestora a vut loc o ecruisare a materialului ca urmare a impactului bulelor de atac cavitațional. Pierderea de material s-a produs ca urmare a fisurilor de oboseală inițiate în zonele de suprapunere a benzilor retopite.

Se poate concluziona că retopirea prin arc electric WIG este o metodă ieftină și eficace care să permită obținerea de rezultate pozitive privind îmbunătățirea performanțelor de exploatare pentru diferite piese și componente. În cele din urmă, această tehnologie de topire a suprafeței poate produce piese de inginerie cu o comportare mai bună la uzură, eroziune și coroziune, care pot fi utilizate chiar și pentru aplicații la temperaturi ridicate.



Fig. 3.44 Micrografii SEM ale suprafețelor cavitate (la diferite măriri) după 165 de minute timp de atac cavitațional

#### 3.5 Selecția procesului de retopire

Așa cum s-a menționat în capitolul 2 straturile pulverizate termic sunt foarte eficiente pentru aplicațiile de coroziune, eroziune și uzură, dar din cauza porozității lor interconectate mediile corozive sunt capabile să pătrundă și să atace substratul prin rețeaua interconectată de goluri și oxizi la limitele particulelor aplatizate, motiv pentru care viața lor este redusă. De aceea, în unele situații este necesar să li se aplice anumite tratamente termice ulterioare depunerii în scopul optimizării caracteristicile de exploatare prin rafinarea structurii, reducerea porozității, îmbunătățirea coeziunii interlamelare și creșterea aderenței stratului la substrat.

Procesul de retopire al straturilor pulverizate termic este realizat cel mai adesea prin flacără [157, 158], în cuptor [159], sau prin folosirea surselor de energie concentrate [157, 160, 161].

Retopirea cu fascicul de electroni se remarcă prin capacitatea superioară de rafinare și oferă un grad ridicat de flexibilitate a sursei de căldură și a distribuției puterii. Procesul se desfășoară în vid și se manisfestă prin densități de putere de aproximativ 10<sup>5</sup> W/mm<sup>2</sup>.

Tratamentul cu fascicul laser permite un control precis al energiei pentru a atinge local temperatura necesară pentru topirea stratului de suprafață, precum și pentru a crea legătura metalurgică între acoperire și substrat și pentru a evita simultan transformăi în materialul substratului. Densitățile mari de putere (în jur de 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup> W/mm<sup>2</sup>) conduc la cicluri de încălzire și racire foarte rapide obtinandu-se microstructuri fine.

Încălzirea WIG este un proces simplu, flexibil și ieftin ce poate fi utilizat la retopirea suprafețelor metalice. Prin optimizarea paramaterilor tehnologici se pot obține caracteristicile de suprafață dorite.



Fig. 3.45 Variația densității de energie cu diametrul spotului la procesele termice [162]

În figura 3.45 se prezintă comparativ variația densității de putere versus dimensiunile caracteristice pentru diferite procese termice. Lungimea caracteristică reprezintă diametrul limită al spotului peste care fasciculul sau flacăra sunt active.

În cazul flăcării oxiacetilenice sau a arcului de sudură, lungimea caracteristică este de ordinul mm până la zeci de mm, iar densitatea de putere este de obicei scăzută. Fasciculul de electroni poate avea o lungime caracteristică de zeci de microni până la mm în funcție de gradul de focalizare al fasciculului. Fasciculele laser pot fi focalizate pe o dimensiune de 10 - 100  $\mu$ m cu o densitate de putere de până la 1MW/mm<sup>2</sup>. Descărcarea electrică asigură de obicei o densitate de putere chiar mai mare, la dimensiuni mai mici ale spotului.

În concluzie, se poate spune că selecția unei tehnologii adecvate pentru a produce o anumită combinație de caracteristici ale suprafeței este un proces foarte complex. Ea implică corelarea sistematică a specificațiilor și cerințele necesare cu proprietățile de suprafață realizabile. De obicei, procesul de selecție include evaluări economice și ecologice.

#### 3.6 Concluzii

Retopirea cu surse concentrate de energie poate conduce la rafinarea și omogenizarea structurii straturilor pulverizate termic. Aceste acoperiri, în funcție de procedeul de depunere folosit, prezintă o structură neomogenă, cu un anumit grad de oxidare internă și porozitate ce poate uneori produce fenomene de exfoliere și de delaminare. În plus, poate fi afectată și rezistența la uzare, coroziune și oxidare a acoperirilor de suprafață.

Prin intermediul tratamentelor de suprafața aplicate straturilor pulverizate se pot obține caracteristicile dorite de suprafață prin creșterea rezistenței la uzare, eroziune și coroziune. Astfel în timpul retopirii cu fascicul laser și de electroni are loc:

- omogenizarea materialului stratului retopit ca urmare a reducerii discontinuităților de materialului, cum ar fi microfisurile și porii - prezenți în cantități semnificative în acoperirea pulverizată;
- modificări morfologice și structurale benefice, în special o creștere a dispersiei fazelor microstructurale;
- densificarea stratului de acoperire.

De asemenea, prin retopirea cu arc electric WIG a suprafeței fontelor cenușii s-a obținut o creșterea a rezistenței la cavitație de aproximativ 3 ori. Acest lucru s-a datorat formării la suprafață a unui strat cu o microstructură corespunzătoare unei fonte albe care a contribuit la îmbunătățirea rezistenței la uzură.

# II. Evoluția carierei și perspectivele de dezvoltare a carierei profesionale, științifice și academice

Obiectivul general de evoluție și dezvoltare a carierei se bazează pe două direcții concurente și anume experiența actuală și rezultatele dobândite în domeniul pregătirii și desfășurării activității didactice precum și coordonarea activității științifice în domeniul obținerii, procesării și caracterizării materialelor avansate.

#### Dezvoltarea activității didactice

În ceea ce privește dezvoltarea carierei didactice se au în vedere următoarele priorități:

- îmbunătățirea cunoștințelor, aptitudinilor și competențelor din cadrul activității educaționale prin transmiterea către studenți de cunoștiințe fundamentale și cu utilitate directă în viitoarea lor profesie;
- actualizarea continuă a cursurilor predate, a bibliografiei și a curriculei academice în direcția cerințelor și necesitățile din domeniul industrial astfel urmărindu-se atragerea și implicarea tinerilor studenți, masteranzilor și noilor doctoranzi către direcții noi de cercetare;
- îmbunătățirea infrastructurii laboratoarelor din departament cu echipmente şi instalații ce vor permite lărgirea spectrului de analize, încercări şi determinari de proprietăți de materiale prin tehnici moderne;
- perfecționare modului de predare prin metode moderne şi echipamente multimedia adecvate;
- intensificarea colaborărilor internaționale cu universități de prestigiu din domeniu și participare în cadrul acestora la mobilități Erasmus
- colaborarea cu liceele de specialitate zonale pentru atragerea de noi studenți în ingineria materialelor;
- dezvoltare de activități didactice extracuriculare, prin implicarea studenților în diferite cercuri și manifestări științifice studențești;
- optimizarea graduală a planurilor de învățământ existente și crearea de noi discipline în funcție de progresul tehnic general și evoluția pieței forței de muncă.
- organizare de manisfestări ştiințifice locale cu participare internaționale prin invitarea de personalități care să asigure o pregătire la nivel înalt atât pentru studenții şi cercetătorii la început de carieră din cadrul Universității Politehnica Timişoara.

#### Dezvoltarea activitatii științifice

Activitatea de cercetare va avea la baza experiența avută și se va focusa în primul rând pe domeniile deja abordate căutându-se ca acestea să fie lărgite și aprofundate continuu pe baza activităților care urmează să fie desfășurate.

În acest sens se au în vedere următoarele:

- continuarea cercetărilor în domeniul straturilor de acoperire și a tratamentelor de suprafață prin abordarea următoarele direcții:
  - dezvoltarea de modele matematice folosind metoda elementului finit în vederea stabilirii evoluției câmpului de temperatură și implicit a aproximării microstructurii rezultată în urma depunerii de straturi sau a retopirii acestora;
  - utilizarea de materiale de acoperire și tehnologii de depunere "eco-fiendly" care să aibă un impact redus asupra mediu ambiant;
  - optimizarea proprietăților straturilor pulverizate prin aplicarea și altor tratamente de suprafață cum ar fi: încălzirea cu flacără sau prin inducție electromagnetică
  - lărgirea spectrului de materiale de acoperire și a domeniului de aplicație a straturilor de acoperire și realizarea transferului tehnologic cu industria.
- îmbunăţătirea şi creşterea vizibilităţii ştiinţifice prin extinderea colaborărilor atât pe plan national cât şi international şi de asemenea implicarea nemijlocită a sectorului industrial;
- dezvoltarea aptitudinilor de cercetător prin aprofundarea domeniului de ingineria suprafețelor și elaborarea unor propuneri de proiecte de cercetare;
- realizarea unui pol de cercetare în domeniul ingineriei suprafețelor focusat în special pe depunerea de straturi de acoperire prin pulverizare termică și a tratamentelor de suprafață și transpunerea rezultatelor cercetării în domeniul industrial;
- valorificarea și diseminarea rezultatelor știintifice atât în cadrul comunității științifice cât și la nivelul publicului larg, interesat de subiectul activității de cercetare și educație în domenii de vârf ale științei.

### Bibliografie

- [1]. AW Batchelor, Loh Nee Lam, Margam Chandrasekaran, Materials Degradation and its Control By Surface Engineering, 2an Edition, Imperial College Press, 2006;
- [2]. I.D. Uțu, I. Mitelea, Introducere în Ingineria Suprafețelor, Editura Politehnica Timișoara, 2018;
- [3]. J.R. Davis, Surface Engineering for corrosion and wear resistance, IOM Communications, Institute of Materials, IMO Book No. B751, 2001;
- [4]. I. Mitelea, I.D. Uțu, Selecția, Utilizarea și Reciclarea Materialelor Inginerești, Editura Politehnica Timișoara, 2014;
- [5]. C.P. Dillon, Forms of Corrosion RECOGNITION AND PREVENTION, Published by National Association of Corrosion Engineers 1440 South Creek Houston, Texas 7708, 1982;
- [6]. S.l. dr. ing. Luisa Pilan, Controlul coroziunii si expertizarea materialelor metalice, Curs;
- [7]. V. Horațiu, Coroziune și protecție antyicorozivă, Editura Risoprint, Cluj Napoca, 2008;
- [8]. G.V. Akimov, Factors influencing corrosion, CORROSION. 1959;15(9):23 39 465 277-36 43 468 282;
- [9]. L. Udrescu, Tratamente de suprafață și acoperiri, Editura Politehnica Timișoara, 2000;
- [10]. ASM Handbook, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, vol. 13A, ASM International, 2003;
- [11]. https://marketing.metaltek.com/smart-blog/material-applications-corrosion-resistance
- [12]. Ștefan Ghimiș, Elemente de tribologie, Editura: Matrixrom, 2005, ISBN: 9736859037;
- [13]. Theo Mang, Kirsten Bobzin, and Thorsten Bartels, Industrial Tribology: Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering, Lubrication, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, ISBN: 978-3-527-32057-8, DOI:10.1002/9783527632572;
- [14]. A. Monga, S. Gumber, H. Grover, Study of Abrasion Wear and Factors Affecting Wear Rate, International Journal of Advance Research in Science and Engineering, Vol. 07, Special Issue 6, 2018;
- [15]. A.W. Phelps, Handbook of Materials Selection, chapter 41 Materials Selection for Wear Resistance, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002;
- [16]. Modern Surface Technology. Edited by Friedrich-Wilhelm Bach, Andreas Laarmann, Thomas Wenz Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-31532-2;
- [17]. R. Haefer, Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1987;
- [18]. L. Pawlowscki, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, second edition, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2008;
- [19]. I. Secosan, Morphology, Wear and Corrosion Behaviour of HVOF cermet Sprayed on Inner Cylindrical Surfaces, teza de doctorat, Editura Politehnica, 2012
- [20]. <u>http://thermalspray.org/what-it-is/;</u>
- [21]. Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, Edited by J.R. Davis Davis & Associates, 2004;
- [22]. <u>www.kermetico.com</u>
- [23]. T. Magheț, Morfologia și proprietățile straturilor MCrAlY depuse prin pulverizare termică HVOF, teză de doctorat, Timișoara 2007;

- [24]. R. Roşu, Metode de obținere şi prelucrare a biomaterialelor, Teză de doctorat, Editura Politehnica Timişoara, 2008, ISSN: 1842-7588;
- [25]. C. Opriș, Contribuții privind obținerea de straturi de tip cermet prin pulverizare termică, Teză de doctorat, Editura Politehnica Timișoara, 2010, ISSN: 1842-7855;
- [26]. H.D. Steffens, W. Brandl, Moderne Beschichtungsverfahren, DGM-Informationsgesselschaft, Verlag 1992;
- [27]. I.D. Uțu, Contribuții privind îmbunătățirea comportamentului la oxidare a straturilor MCrAlY prin retopire cu fascicul de electroni, Teză de doctorat, Editura Mirton, 2005;
- [28]. D. Utu Dragos, G. Marginean, W. Brandl, I. Cartis, Improvement of the oxidation behaviour of electron beam remelted MCrAIY coatings, Solid State Sciences 7 (2005) 459–464;
- [29]. D. Utu,W. Brandl, G. Marginean, I. Cartis, V.A. Serban, Morphology and phase modification of HVOF-sprayed MCrAlY-coatings remelted by electron beam irradiation, Vacuum 77 (2005) 451–455;
- [30]. D. Utu, G. Marginean, C. Pogan, W. Brandl, V.A. Serban, Improvement of the wear resistance of titanium alloyed with boron nitride by electron beam irradiation, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 6387–6391;
- [31]. W. Eßer, B. Deblon, N. Czech: Refurbishment of gas Turbine Blades Concept, Development and Experience. Vortrag auf der ASM Conference on Life Assessment and Repair Technology for Combustion Turbine Hot Section Components, Phoenix, Arizona, 1990;
- [32]. J.E. Morral, C. Jin, W.D. Hopfe; in: Elevated Temperature Coatings: Science and Technology II, ED. J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, The Minerals, Metals & Materials Society 1996;
- [33]. K.A. Ellison, J.A. Daleo, D.H. Boone; Paper presented at the Conference: Life Assessment of Hot Section Gas Turbine Components, Edinburgh, UK 5-7 October 1999;
- [34]. P.Y. Hou, J.L. Smialek; Materials at High Temperatures 17, 2000, pp. 79-85;
- [35]. D. Zhu and R. A. Miller, Surf. Coat. Tech. 94 (1997), 94-101;
- [36]. W. Brandl, D. Toma, and H.J. Grabke, The Characteristics of Alumina Scales Formed on HVOF-Sprayed MCrAIY Coatings, Surf. Coat. Technol., Vol 108–109, 1998, pp. 10–15;
- [37]. D. Toma, W. Brandl, and U. Köster, Studies on The Transient Stage of Oxidation of VPS and HVOF Sprayed MCrAlY Coatings, Surf. Coat. Technol., Vol 120–121, 1998, pp. 8–15;
- [38]. D. Toma, Oxidationsverhalten thermisch gespritzter MCrAlY-Schichten, Grund- und Werkstoffe, Reihe 5, Nr. 541, 1998;
- [39]. W. Brandl, G. Marginean, D. Maghet, D. Utu, Effects of specimen treatment and surface preparation on the isothermal oxidation behaviour of the HVOF-sprayed MCrAlY coatings, Surface & Coatings Technology 188–189, 2004, pp. 20–26;
- [40]. G. Marginean, D. Utu, Cyclic oxidation behaviour of different treated CoNiCrAlY coatings, Applied Surface Science 258, 2012, pp. 8307–8311;
- [41]. I.D. Uțu, Straturi de acoperire rezistente la cald, Editura Politehnica Timișoara, 2008;
- [42]. W. Brandl, G. Marginean, N. Marginean, V. Chirila, D. Utu, Prevention of metal dusting on Ni-based alloys by MCrAlY coatings, Corrosion Science 49, 2007, pp. 3765–3771;
- [43]. H. Ackermann, D. Diarra, G. Berger, K. Lucka, W. Brandl, G. Marginean, N. Marginean, H. Ko"hne," Werkstofffragen bei der Einfu"hrung von schwefelarmem Heizo" 1", Third European Conference on Small Burner Technology and Heating
Equipment; 4. Aachener Kolloquium – Heizwaerme aus Oelverbrennung, 2003, pp. 17;

- [44]. H.J. Grabke, "Corrosion by carbonaceous gases, carburization and metal dusting, and methods of prevention (Reprinted from proceedings of High-Temperature Corrosionand Protection 2000)", MATER HIGH, 17(4), 2000, pp. 483-487;
- [45]. S. Strauss and others, "Coking by metal dusting of nickel-base alloys", MATER CORRO, 50(11), 1999, pp. 622-627;
- [46]. V.A. Serban, C. Codrean, D.Utu, I.Hulka, Obtaining of High Performance WC-CoCr Cermet Coatings. Alternative Ecological Spraying Methods at Reduced Power Levels, WSEA conference 2010, Selected Topics in Energy, Environment, Sustainable Development and Landscaping, ISSN: 1792-5924
- [47]. A.K. Maiti, N. Mukhopadhyay, R. Raman, Improving the wear behavior of WC-CoCr based HVOF coatings by surface grinding, journal of Material Engineering and Performance, Volume 18, November 2009;
- [48]. K. Kumari, K. Anad, M. Bellacci, M. Giannozzi, Effects of microstructure on abrasive wear behavior of thermally sprayed WC- 10Co-4Cr coatings, Wear, 2010, pp 1309-1319;
- [49]. T. Hodgkiess, A. Neville, An analysis of environmental factors affecting corrosion behavior of thermal spray cermet coatings, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, May 2009, Nice, France, pp. 25-29;
- [50]. V. A. D. Souza, A. Neville, Corrosion and synergy in a WC-CoCr HVOF thermal spray coating – understanding their role in erosion-corrosion degradation, Wear, Vol. 559, 2005, pp. 171-190;
- [51]. N.R.V. Banguru, C. Chun, et al. Advanced erosion-corrosion resistant boride cermets, United States Patent 7175687, <u>http://www.freepatentsonline.com/7175687.pdf;</u>
- [52]. I. Mitelea, E. Lugschieder, W.Tillmann, Știința Materialelor în Construcția de Mașini, Editura Sudura, Timișoara, 1999;
- [53]. P. Ettmayer and W. Lengaurs, The Story of cermets, Powder Metal, vol. 21, pp. 37-38, 1989;
- [54]. M. K. Bannister & M. V. Swain, Thermal Shock of a Titanium Di-boride Based Composite, Ceramics International 16, 1990, pp. 77-83;
- [55]. K. Schroeter, U.S. Patent 1,549,615, 1925;
- [56]. L. Moskowitz, K. Trelewicz, HVOF coatings for heavy-wear, high-impact applications. J. Therm. Spray Technol. 6, 1997, pp. 294–299;
- [57]. B. Wielage, A. Wank, H. Pokhmurska, T. Grund, C. Rupprecht, G. Reisel, E. Friesen, Development and trends in HVOF spraying technology. Surface and Coatings Technology, Vol. 201, No. 5, 2006, pp. 2032-2037
- [58]. C.T. Kunioshi, O.V. Correa, L.V. Ramanathan, High temperature oxidation and erosion-oxidation behaviour of HVOF sprayed Ni-20Cr, WC-20Cr-7Ni and Cr3C2-Ni-20Cr coatings, Surface Engineering, Volume 22, Issue 2, 2006, pp 121-127;
- [59]. M. Kaur, H. Singh, S. Prakash, Proceeding of international thermal spray conference & exposition, Thermal Spray Crossing Borders, , 2008, pp. 411–416;
- [60]. A. Karimi, Ch. Verdon, G. Barbezat, Microstructure and Hydroabrasive Wear Behaviour of High Velocity Oxy-Fuel Thermally Sprayed WC-Co(Cr) Coatings, Surf. Coat. Technol., Vol 57, 1993, pp. 81–89;
- [61]. O. Culha, M. Toparli, E. Celik, T. Aksoy, H.S. Soykan, Indentation size effect on mechanical properties of HVOF sprayed WC based cermet coatings for a roller cylinder, Surface and Coatings Technology, Volume 203, Issue 14, 15 April 2009, pp. 2052-2057;

- [62]. A. Lekatou, E. Regoutas, A.E. Karantzalis, Corrosion behaviour of cermet-based coatings with a bond coat in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Corrosion Science 50, 2008, pp. 3389–3400;
- [63]. H. Chen, C. Xu, Q. Zhou, I.M. Hutchings, P.H.Shipway, J.Liu, Micro-scale abrasive wear behaviour of HVOF sprayed and laser-remelted conventional and nanostructured WC–Co coatings, Wear 258, 2005, pp. 333–338;
- [64]. I.D.Utu, G. Marginean, C. Opris, V.A. Serban, Corrosion and sliding wear behaviour of conventional and nanostructured WC-Co coatings, Metalurgia International, Vol. 16, Nr. 5, 2011, pp. 21-24;
- [65]. H. Chen, C. Xu, s.a., Micro-scale abrasive wear behaviour of HVOF sprayed and laser remelted conventional and nanostructured WC-Co coatings. Wear, Vol. 258, 2005, pp. 333-358;
- [66]. D. Utu, I. Hulka, V.A. Serban, Microstructure and Abrasion Wear Resistance of Thermally Sprayed Cermet Coatings, Materialprufung 55(1), 2013, pp. 47-50;
- [67]. I. Hulka; D. Utu; V.A.Serban: Comparison between the wear resistance behaviour of WC-CoCr coatings deposited by different HVOF torches, in: Proceeding of The 4th International Conference – Innovative technologies for joining advanced materials, Timisoara (2010), Romania;
- [68]. V.A.Serban, D. Utu, I. Hulka, C. Opris, Sliding wear behavior of different HVOF sprayed cermet coatings, Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, Vol. 6, No. 7-8, July - August 2012, pp. 746 – 749;
- [69]. N. Rajeev, T. Sudhir, M. Smita, Development of rubber wheel abrasion testing machine for estimation of three body abrasive wear of automobile components, International Journal on Design & Manufacturing Technologies, Vol. 9 No. 1 January 2015;
- [70]. Y.C. Zhu; K. Yukimura; C.X. Ding; P.Y. Zhang: Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying, in: Thin Solid Films 388, 2001, pp. 277-282;
- [71]. K. Kumari, K. Anand; M. Bellacci, M. Giannozzi, in Effect of microstructure on abrasive wear behavior of thermally sprayed WC-10Co-4Cr coatings, Wear 268, 2010, pp. 1309-1319;
- [72]. I.D. Utu, I. Mitelea, I. Bordeasu, T. Bena, Investigations Concerning the Corrosion and Ultrasonic Cavitation Erosion of 316L Coatings Deposited HVOF on Nodular Cast Iron, Revista de Chimie (Bucureşti), Vol. 50. Iss. 5, 2019, pp. 1624-1631;
- [73]. T.T. Pullan, Spheroidal graphite cast iron property enhancement by heat treatment,". International Journal of Material Research, 107(9), 2016, pp. 807-814;
- [74]. A.W. Orłowicz, M. Mróz, M. Tupaj, A. Trytek, M. Jacek, M. Radoń, Cavitation Erosion of Nodular Cast Iron- Microstructural Effects, Archives of Foundry Engineering, 17(4), 2017, pp. 119-122;
- [75]. I. Mitelea, I. Bordeasu, L.M. Micu, C.M. Craciunescu, Microstructure and Cavitation Erosion Resistance of the X2CrNiMoN22-5-3 Duplex Stainless Steel Subjected to Laser Nitriding, Revista de Chimie, 68, Iss. 12, 2017, pp. 2992-2996;
- [76]. A.T. Krawczynska, M. Lewandowska, A.T. Fry, Microstructural characterization and residual stress distribution in a nanostructured austenitic stainless steel, International Journal Material Research, 109(9), 2018, pp. 837-843;
- [77]. Y. Xiong, T.T. He, Y. Lu, F.Z. Ren, A.A.Volinsky, W. Cao, Tensile Deformation Temperature Impact on Microstructure and Mechanical Properties of AISI 316LN Austenitic Stainless Steel, Journal Material Engineering Performance 27(3), 2018, pp. 1232-1240;

- [78]. \*\*\* Standard test method for cavitation erosion using vibratory apparatus ASTM G32-2010;
- [79]. I. Mitelea, T. Bena, I. Bordeasu, C.M. Craciunescu, Relationships Between Microstructure, Roughness Parameters and Ultrasonic Cavitation Erosion Behaviour of Nodular Cast Iron, EN-GJS-400-15, Revista de Chimie, 69(3), 2018, pp. 612-617;
- [80]. I. Bordeasu, I. Mitelea, L. Salcianu, C.M. Craciunescu, Cavitation Erosion Mechanisms of Solution Treated X5CrNi18-10 Stainless Steels, Journal of Triboloy-ASME, 138(3), 2016;
- [81]. X. Lou, L. Li, G.J.Li, Effect of NiCrBSi content on microstructural evolution, cracking susceptibility and wear behaviors of laser cladding WC/Ni–NiCrBSi composite coatings, Journal of Alloys and Compounds 626, 2015, pp.102-111;
- [82]. P. Nie, O.A. Ojo, Z. Li, Modeling analysis of laser cladding of a nickel-based superalloy, Surface and Coatings Technology 258, 2014, pp. 1048-1059;
- [83]. A. Ray, K. S. Arora, S. Lester, M. Shone, Laser cladding of continuous caster lateral rolls: Microstructure, wear and corrosion characterisation and on-field performance evaluation, Journal of Materials Processing Technology 214, Issue 8, 2014, pp 1566-1575;
- [84]. N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi, Corrosion properties of in situ laser remelted NiCrBSi coatings comparison with hard chromium coatings, Journal of Materials Processing Technology 211, 2011, pp. 133-140;
- [85]. https://www.fst.nl/about/laser-cladding/;
- [86]. E. Toyserkani, A. Khajepour, S. Corbin, Laser Cladding, CRC PRESS Boca Raton London New York Washington, D.C., 2000;
- [87]. I. Hulka, V.A Serban, D. Utu, N. Duteanu, A. Pascu, I.C. Roată, Corrosion resistance of laser cladded NiCrBSi composite coatings, Studia UBB Chemia, LX, 4, 2015, pp. 173-184;
- [88]. I. Hulka, V.A Serban, D. Utu, N.M. Duteanu, A. Pascu, I. Roata, I. Maior, Wear resistance of laser cladding NiCrBSi composite coatings, Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials 46 (1), 2016, pp. 49 – 54;
- [89]. T.G-del Rio, M.A. Garrido, J. E. Fernandez, M. Cadenas, J. Rodrigues, Influence of the deposition techniques on the mechanical properties and microstructure of NiCrBSi coatings, Journal of Materials Processing Technology 204, 2008, pp. 304-312;
- [90]. U. de Oliveira, V. Ocelik, J.Th.M. De Hosson, Analysis of coaxial laser cladding processing conditions, Surface and Coatings Technology 197, 2005, pp.127-136;
- [91]. <u>http://www.renown-oil-and-gas.co.uk/wp-content/uploads/2012/01/Information-Sheet-What-Is-Weld-Overlay.pdf</u>
- [92]. H. Lüdorff, S. Müller, G. Sitte, Dünne verschleissfeste Schichten: Rollennaht-Auftragschweißen als Problemlösung in der Hüttentechnik. Metalloberfläche, 1991 vol. 45, nr. 12, pp. 547-550;
- [93]. D. Tremmer, W. Wahl, Verschleißschutz durch Auftragschweißen, DVS-Bericht Nr. 176(4), 1996, pp. 44-47;
- [94]. B. Bonaifi Auftragschweißen. WEKA-Verlag 1995, Teil 8, Kap. 7, S. 1-38;
- [95]. F. Schreiber, Verschleißschutz durch Auftragschweißen: Werkstoffauswahl und Anwendungstechnik. Schriftenreihe: Werkstoffe und Werkstofftechnische Anwendungen, B.7, pp. 141-148, Verlag Mainz Aachen, 2001;
- [96]. A. Gebert, H. Heinze, Verschleißschutz durch Auftragschweißen: Werkstoffauswahl und Anwendungstechnik. Schriftenreihe: Werkstoeffe un Werkstofftechnische Anwendungen, B.7, pp. 129-135, Verlag Mainz Aachen, 2001;

- [97]. J. A. Charles, F.A.A. Crane, Selection and Use of Engineering Materials, Butterworth, London, Boston, Singapore, Sydney, Toronto, Wellington, 1989;
- [98]. W. Tillmann, Anforderungen an heutige Bauteiloberflächen, DGM training seminar, Witten, September 2003;
- [99]. G. Grundmann, W. Blau, Modellrechnungen anhand von Fallbeispielen, Series Wissenstransfer Oberflächentechnik, VDI-TZ, Düsseldorf, 2002;
- [100]. Kienel et al.: Vakuumbeschichtung 2–5, VDI, Düsseldorf, 1994;
- [101]. D. Kohtz, , Wärmebehandlung metallischer Werkstoffe, VDI, Düsseldorf, 1994
- [102]. G. Marginean, D. Utu, Microstructure refinement and alloying of WC–CoCr coatings by electron beam treatment, Surface & Coatings Technology 205, 2010, pp. 1985–1989;
- [103]. C Pogan, Wear resistance improvement of titanium by surface alloying using electron beam irradiation, Teză de doctorat, Editura Politehnica 2011, ISSN 1842-7855;
- [104]. D. Maghet, G. Marginean, I. Mitelea, A. Davidescu and W. Brandl, Comparison of Oxidation Behaviour of Various Thermally Sprayed MCrAlY Coatings, The European Corrosion Congress, Breisgau, 2007;
- [105]. D. Utu, G. Marginean, V.A. Serban, C. Codrean, Corrosion Behavior of Laser Remelted CoNiCrAlY Based Composite Coatings, Engineering 2, 2010, pp. 322-327;
- [106]. D. Strauss, G. Müller, G. Schumacher, V. Engelko, W. Stamm, D. Clemens, W.J. Quaddakers, Oxide scale growth on MCrAlY bond coatings after pulsed electron beam treatment and deposition of EBPVD-TBC, Surface and Coatings Technology, Volume 135, Issue 2-3, 2001, pp. 196-201;
- [107]. D. Strauß, Verbesserung des Oxidationsverhaltens von MCrAlY-Schutzschichten für Gasturbinenschaufeln durch Oberflächenbehandlung mit großflächigen, gepulsten Elektronenstrahlen, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6371, 2000;
- [108]. G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß Oxide scale growth on MCrAlY coatings after pulsed electron beam treatment, Surface and Coatings Technology 108-109, 1998, pp. 43-47;
- [109]. G. Mueller, G. Schumacher, D. Strauss, F. Zimmermann, H. Bluhm, V. Engelko, Improvement of the corrosion resistance of steels and MCrAIY coatings by application of a pulsed electron beam, 13th International Conference on High-Power Particle Beams, BEAMS 2000, Article number 6220150, pp. 216-221;
- [110]. G. Marginean, D. Utu, Microstructure refinement and alloying of WC–CoCr coatings by electron beam treatment, Surface & Coatings Technology 205, 2010, pp. 1985–1989;
- [111]. W.B. Mercado, J. Cuevas, I.Y. Castro, M. Fajardo, G.A.P. Alcazar, H.S. Sthepa, Synthesis and characterization of Fe6W6C by mechanical alloying, Hyperfine Interact. 175, 2007, pp. 49-54;
- [112]. J.M. Guilemany, S. Dosta, J. Nin, J.R. Miquel, Study of the Properties of WC-Co Nanostructured Coatings Sprayed by High-Velocity Oxyfuel, Journal of Thermal Spray Technology 14(3), 2005, pp. 405-413;
- [113]. C. Godoy, M.M. Lima, M.M.R. Castro, J.C. Avelar-Batista, Structural changes in high-velocity oxy-fuel thermally sprayed WC–Co coatings for improved corrosion resistance, Surface and Coatings Technology, Volumes 188–189, 2004, pp.1-6;
- [114]. J.E. Cho, S.Y. Hwang, K.Y. Kim, Corrosion behaviour of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acid environments, Surface and Coatings Technology 200(8), 2006, pp. 2653-2662;

- [115]. G. Bolelli, R. Giovanardi, L. Lusvarghi, T. Manfredini, Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement, Corrosion Science 48(11), 2006, pp. 3375-3397;
- [116]. Dr. Jyotsna Dutta Majumdar "Laser Surface Alloying of Titanium with Silicon, Aluminium and Silicon+Aluminium to Enhance Oxidation and Wear Resistance", PhD-Thesis 1999;
- [117]. J. C. Oh, S. Lee, M. G. Golkovski, Improvement of the hardness and wear resistance of (TiC, TiN)/Ti-6Al-4V surface-alloyed materials fabricated by high-energy electron-beam irradiation, Metallurgical and Materials Transactions A 32, 2001, pp. 2995-3005;
- [118]. S.R. Chauhan, K. Dass, Dry sliding wear of titanium alloy by using response surface methodology, Advances in Tribology 2013, 2013, pp.1–9;
- [119]. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications edited by C. Leyens and M. Peters, 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30534-3;
- [120]. Surface engineering of light alloys, Aluminium, magnesium and titanium alloys, Edited by Hanshan Dong, Woodhead Publishing Limited, 2010, ISBN 978-1-84569-945-1;
- [121]. H. Dong, T. Bell, Enhanced wear resistance if titanium surface by a new thermal oxidation treatment, Wear 238 (2), 2000, pp. 131–137;
- [122]. H. Schmidt, A. Schminke, D.M. Ruck, Tribological behavior of ion-implanted Ti6Al14V sliding against polymers, Wear 209 (1–2), 1997, pp. 49–56;
- [123]. A. Gicouel, N. Laidani, P. Saillard, J. Amouroux, Plasma and nitrides: Application to the nitriding of titanium, Pure Appl. Chem. 62/9, 1990, pp. 1743-1750;
- [124]. T. Kotaki, O. Matsumoto, Carburizing of titanium with plasma jets under reduced pressure, Plasma Chemistry and Plasma Processing 8/1, 1988, pp. 91-100;
- [125]. D. Utu, G. Marginean, C. Pogan, W. Brandl, V.A. Serban, Improvement of the wear resistance of titanium alloyed with boron nitride by electron beam irradiation, Surface & Coatings Technology 201, 2007, pp. 6387–6391;
- [126]. Yu. F. Ivanov, V.P. Rotshtein, D.I. Proskurovsky, P.V. Orlov, K.N. Polestchenko, G.E. Ozur, I.M. Goncharenko, Pulsed electron-beam treatment of WC–TiC–Co hardalloy cutting tools: wear resistance and microstructural evolution, Surface and Coatings Technology 125, 2000, pp. 251-256;
- [127]. I.D. Utu, G. Marginean, I. Hulka, V.A. Serban, D. Cristea, Properties of the thermally sprayed Al2O3–TiO2 coatings deposited on titanium substrate, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 51, 2015, pp. 118–123;
- [128]. I.D Utu, G. Marginean, Effect of electron beam remelting on the characteristics of HVOF sprayed Al2O3-TiO2coatings deposited on titanium substrate, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 526, 2017, pp. 70–75;
- [129]. I.D. Utu, G. Marginean, I. Hulka, V.A Serban, Sliding Wear Behavior of Remelted Al2O3-TiO2 Plasma Sprayed Coatings on Titanium, Solid State Phenomena Vol. 254, 2016, pp. 231-236;
- [130]. J. Iwaszko, Surface remelting treatment of plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 13 wt.% TiO<sub>2</sub> coatings, Surface and Coating Technology 201, 2006, pp. 3443–3449;
- [131]. S.C. Mishra, K.C. Rout, P.V.A. Padmanablan, B. Mills, Plasma spray coatings of fly ash pre-mixed with aluminum powder deposited on metal substrates, Journal Processing Technology 102, 2000, pp. 9–13;

- [132]. F. Vargas, H. Ageorges, P. Fournier, P. Fauchais, M.E. Lopez, Mechanical and tribological performance of Al2O3–TiO2 coatings elaborated by flame and plasma spraying, Surface and Coatings Technology 205, 2010, pp. 1132–1135;
- [133]. H. Singh, M.S. Grewal, H.S. Sekhon, R.G. Rao, Sliding wear performance of high velocity oxy-fuel spray Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part J, Journal of engineering tribology 222, 2008, pp. 601–610;
- [134]. L.L. Shaw, D. Goberman, R. Ren, M. Gell, G. Jiang, Y.Wang, T.D. Xiao, P.R. Strutt, The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions, Surface and Coatings Technology 130, 2000, pp. 1–8;
- [135]. W. Tian, Y. Wang, T. Zhang, Y. Yang, Sliding wear and electrochemical corrosion behaviour of plasma sprayed nanocomposite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub> coatings, Materials Chemistry and Physics 118, 2009, pp. 37-45;
- [136]. Y. Wang, C.G. Li, W. Tian, Y. Yang, Laser surface remelting of plasma sprayed nanostructured Al2O3-13%TiO2 coatings on titanium alloy, Applied Surface Science 255, 2009, pp. 8603-8610;
- [137]. J.A. Haynes, E.D. Rigney, M.K. Ferber, W.D. Porter, Oxidation and degradation of plasma-sprayed thermal barrier coatings system, Surface & Coatings Technology, 86-87, 1992, pp.102-108;
- [138]. D.K. Goyal, H. Singh, H. Kumar, V. Sahni, Slurry erosion behavior of HVOF sprayed WC-10Co-4Cr and Al2O3 + 13TiO2 coatings on a turbine steel, Wear 289, 2012, pp. 46–57.
- [139]. D. Harvey, The tough truth wear resistant coatings using high velocity oxygen fuel, Industrial Lubrication and Tribology 48, 1996, pp. 11–16;
- [140]. C. Li, Y.Wang, L. Guo, J. He, Z. Pan, L.Wang, Laser remelting of plasma-sprayed conventional and nanostructured Al2O3–13%TiO2 coatings on titanium alloy, Journal of Alloys and Compounds 506, 2010, pp. 356–358;
- [141]. Y. Chen, A. Samant, K. Balani, N.B. Dahotre, A. Agarwal, Effect of laser melting onplasma-sprayed aluminum oxide coatings reinforced with carbon nanotubes, Applied Physics A 94 (9), 2009, pp. 861–870;
- [142]. N. Lin, F. Xie, H. Yang, W. Tian, H. Wang, B. Tang, Assessments on friction and wear behaviors of P110 steel and chromizing coating sliding against two counterparts under dry and wet conditions, Applied Surface Science 258, 2012, pp. 4960–4970;
- [143]. M. Azwan, M. A. Maleque, TIG Torch Melting as Surface Engineering Technology, Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials, 2019;
- [144]. M.A. Maleque, K.A. Bello, A.A. Adebisi, A. Dube, Abrasive wear response of TIGmelted TiC composite coating, Taguchi approach. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 184, 012018;
- [145]. M.A.Maleque, M. Afiq, Melting of SiC powders preplaced duplex stainless steel using TIG welding, Conference Series Materials Science and Engineering 290, 12018;
- [146]. B. Cheniti, D. Miroud, R. Badji, et al., Effect of brazing current on microstructure and mechanical behaviour of WC-Co/AISI 1020 steel TIG brazed joint, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 64, 2017, pp. 210–218
- [147]. S. Mridha, T.N. Baker, Oxidation protection behaviour of titanium aluminide coatings developed by TIG technique, Advanced in Materials and Processing Technologies 1, 2015, pp.453–464;
- [148]. S. Saroj, C.K. Sahoo, D. Tijo, K. Kumar, M. Masanta, Sliding abrasive wear characteristic of TIG cladded TiC reinforced Inconel 825 composite coating, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 69, 2017, pp.119–130.

- [149]. K. Weman, Welding Processes Handbook, Woodhead Publications, 2003;
- [150]. I. Mitelea, T. Bena, I. Bordeasu, I.D. Utu, C.M. Craciunescu, Enhancement of Cavitation Erosion Resistance of Cast Iron with TIG Remelted Surface, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 50A, 2019, pp. 3767-3775;
- [151]. S. Hattori, T. Kitagawa, Analysis of cavitation erosion resistance of cast iron and nonferrous metals based on database and comparison with carbon steel data, Wear, vol. 269 (5–6), 2010, pp. 443–448;
- [152]. K.P. Balan, A.V. Reddy, V. Joshi, G. Sundararajan, The influence of microstructure on the erosion behaviour of cast irons, Wear 145, 1991, pp. 283–96;
- [153]. T. Okada, Y. Iwai, A. Yamamoto, A study of cavitation erosion of cast iron, Wear, 84, 1983, pp. 297–312;
- [154]. K.Y. Benyounis, O.M.A. Fakron, J.H. Abboud, A.G. Olabi, M.J.S. Hashmi, Surface melting of nodular cast iron by Nd-YAG laser and TIG, Journal of Materials Processing Technology 170, 2005, pp. 127–132;
- [155]. L.C. Chang, I.C. Hsui, L.H. Chen, T.S. Lui, Influence of graphite nodules on the particles erosion of spheroidal graphite cast iron, Wear 257, 2004, pp. 1125–1132;
- [156]. R. Arabi Jeshvaghani, M. Shamanian, M. Jaberzadeh, Enhancement of wear resistance of ductile iron surface alloyed by stellite, Materials & Design 32(4), 2011, pp. 2028–2033;
- [157]. C. Navas, R. de Colaco, J. Damborenea, R. Vilar, Abrasive wear behaviour of laser clad and flamesprayed-melted NiCrBSi coatings, Surface and Coatings Technology 200, 2006, pp. 6854-6862;
- [158]. R. Gonzales, M. Cadenas, R. Fernandez, J.L Cortizo, E. Rodriguez, Wear behavior of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser, Wear 262, 2007, pp. 301-307;
- [159]. J.M. Miguel, J.M. Guilemany, S. Vizcaino, Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes, Tribology International 36, 2003, pp. 181-187;
- [160]. N. Serres, F. Hlanwka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi, An investigation of the mechanical properties and wear resistance of NiCrBSi coatings carried out by in situ laser remelting, Wear, 2011, Vol. 270, pp. 640-649;
- [161]. N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi, Corrosion properties of in situ laser remelted NiCrBSi coatings comparison with hard chromium coatings, Journal of Materials Processing Technologies, 211, 2011, pp. 133-140;
- [162]. https://nptel.ac.in/courses/112105127/pdf/LM-40.pdf.