

Raport stiintific sintetic final

privind implementarea proiectului pe toata perioada de executie pana in prezent

A. Stadiul actual și evaluarea perspectivelor în tehnica acoperirilor de suprafață utilizată ca metodă în scopul îmbunătățirii comportamentului la uzare a titanului

A 1. Analiza factorilor care determină tendința de utilizare a acoperirilor de protecție ca metodă de îmbunătățire a proprietăților titanului

1.1 Titanul și aliajele titanului

Titanul este un element chimic din grupa a IV-a B a tabelului periodic, de culoare argintie, având o temperatura de topire de 1675°C, masa atomică de 47.9 u și densitatea de 4.5 g/cm³. Este al patrulea cel mai răspândit element structural din scoarța terestră, după Al, Fe și Mg și apare în depozite minerale precum rutil (TiO₂) și ilmenite (FeTiO₃).

Titanul este din punct de vedere alotropic dimorph, prezentând o rețea cristalină hexagonală compactă (HC) recunoscută ca fază alfa (α), stabilă la temperaturi mai mici de 882 °C și o rețea cristalină cubică cu volum centrat (CVC) recunoscută ca fază beta (β) stabilă la temperaturi mai mari de 882 °C.

Aliajele metalice ale titanului pot fi împărțite în două categorii: rezistente la coroziune (în special aliaje cu conținut scăzut de Ti) și aliaje utilizate ca materiale structurale (în cazul celor cu conținut ridicat de Ti, care au o rezistență mecanică mai ridicată dar care își păstrează și alte proprietăți mecanice precum ductilitatea).

În funcție de microstructura fazei aliate, aliajele titanului, se pot clasifica în trei tipuri structurale principale: aliaje alfa, aliaje alfa+beta și aliaje beta.

1.2 Proprietăți generale

Titanul este un metal ușor, rezistent, non-magnetic cu densitate redusă (aproximativ 60% din densitatea oțelului). Titanul este rezistent precum oțelul dar mult mai ușor, mai greu decât aluminiul, dar de două ori mai rezistent decât acesta [M. Peters s.a, 2003].

Proprietățile titanului, semnificative pentru inginerii proiectanți, sunt prezentate mai jos:

- Rezistență mecanică raportată la densitate este ridicată – densitatea titanului comercial variază între 4420 kg/m³ și 4850 Kg/m³, iar rezistența la rupere variază între 172 MPa pentru tipul comercial (CP) calitatea 1 până la peste 1380 MPa pentru aliajele tratate termic.

- O excelentă rezistență la coroziune – titanul este imun la atacul coroziv în medii marine; de asemenea prezintă o excepțională rezistență la o gamă largă de acizi, substanțe alcaline, apă naturală și produse chimice industriale.
- Eficiență ridicată a transferului termic – în condiții de exploatare, proprietățile de transfer termic ale titanului sunt similare alamei și aliajelor cupru-nichel.
- Rezistență superioară la temperatura mediului ambiant și la temperaturi reduse – titanul posedă o rezistență la oxidare superioară la temperatura mediului ambiant datorită formării unui strat de oxid pasiv și protector.

Titanul poate fi aliat cu fier, aluminiu, vanadiu, molibden, precum și alte elemente, pentru a produce aliaje ușoare și rezistente mecanic pentru industria aeronautică (motoare cu reacție, rachete și nave spațiale), industria militară, industria de procesare (produse chimice și petrochimice, uzine pentru desalinizare) industria hârtiei, industria auto, industria agro-alimentară precum și la realizarea de proteze medicale, implanturi ortopedice, instrumente endotonice și dentare, implanuri dentare, articole sportive, bijuterii, telefoane mobile și alte aplicații [*Titanium*". *Encyclopædia Britannica*. 2006].

Aliajele de titan au o excelentă rezistență la coroziune datorata formarii unui strat protector de oxid pe suprafața metalului, care este foarte stabil, continuu și cu o bună aderență. Deoarece titanul este foarte reactiv și are o afinitate foarte mare față de oxigen, acest strat de oxid cu proprietăți benefice se formează instant când suprafața metalică proaspăt prelucrată este expusă mediului ambiant/sau umezelii.

În tabelul 1 [*Pogan, teza de doctorat, 2011*] sunt prezentate mediile corozive în care stratul de oxid de titan oferă protecție anti-corozivă:

Tabelul 1 Tipuri de medii corozive în care stratul de oxid de titan oferă protecție anti-corozivă

Clorul și alți halogeni	<ul style="list-style-type: none"> • complet rezistent la clor și compușii sai • complet rezistent la soluții precum clorați, hipoclorati, perclorați și dioxid de clor • rezistent la gaz umed de bor, iod și compușii lor
Apă	<ul style="list-style-type: none"> • imun la coroziune în apele naturale, marine sau poluate • imun la coroziune influențată micro-biologic
Acizi minerali oxidanți	<ul style="list-style-type: none"> • extrem de rezistent la acizi precum cel azotic, cromic, percloric și hipocloros
Gaze	<ul style="list-style-type: none"> • rezistent la dioxid de sulf, dioxid de carbon, amoniu, hidrogen sulfurat și azot
Soluții anorganice de sare	<ul style="list-style-type: none"> • foarte rezistent la cloruri de calciu, cupru, amoniac, mangan și nichel • foarte rezistent la saruri de brom

	<ul style="list-style-type: none"> foarte rezistent la sulfuri, sulfați, carbonați, nitrați, clorați și hipocloriți
Acizi organici	<ul style="list-style-type: none"> în general foarte rezistent la acid acetic, teraflatic, adipic, formic, lactic, stearic, tartric și tanic
Produse chimice organice	<ul style="list-style-type: none"> rezistent la coroziune în procesarea alcoolului, aldehide, cetone, esteri, ketone și hidrocarburilor
Mediu alcalin	<ul style="list-style-type: none"> rată scăzută de coroziune în contact cu hidroxizi de sodiu, potasiu, calciu, magneziu și amoniu.

1.3 Aplicații și limitări

Datorită unei rezistențe foarte mari la rupere prin tracțiune, masa specifică redusă, o excelentă rezistență la coroziune și capacitatea de a rezista la temperaturi extreme, aliajele de titan sunt utilizate în principal în industria aeronautică (peste 70% din aplicațiile titanului), armuri, nave maritime și rachete [P.H. Morton, 1986].

Alte utilizări:

- datorită unei excelente rezistențe la coroziune țevile sudate din titan sunt folosite în industria chimică și de foraj petrolier;
- datorită rezistenței excelente în mediu marin titanul este utilizat la executia arborilor care susțin palete și a schimbătoarelor de caldură în uzinele de desalinizare;
- capacitatea neobișnuită a titanului de osteointegrare îl face un candidat ideal pentru implanturile dentare și ortopedice.

Cu toate acestea, unele aplicații ale titanului și aliajelor sale sunt restricționate în mod considerabil datorită unei durități reduse, coeficient de frecare mare și rezistență slabă la uzură. Prin urmare, caracteristicile de suprafață ale aliajelor de titan necesită îmbunătățiri.

Pentru a obține o exploatare eficientă a aliajelor de titan și în aplicații ce reclamă un bun comportament la frecare și o bună rezistență la uzare, se necesită aplicarea de tehnologii specifice ingineriei suprafețelor cu scopul reducerii coeficientului de frecare și diminuării tendinței de transfer de material și a uzurii abrazive.

O mulțime de tratamente termice de suprafață au fost folosite pentru a modifica proprietățile tribologice ale aliajelor de titan. Aceste tratamente pot fi clasificate astfel: depunere fizică din vapori (PVD), implantare ionică, pulverizare în plasmă; tratamente chimice de conversie, nitrurare în plasmă, nitrurare gazoasă, nitrurare lichidă, nitrurare ionică, nitrurare cu laser, carburare ionică și borurare cu laser; placare; aplicarea de lubrifianți solizi prin rășină de legare/lustruire.

Placarea, tratamentele de suprafață cu laser și acoperirea prin pulverizare termică sunt cele mai comune modalități de a îmbunătăți caracteristicile de suprafață ale materialelor, fiind utilizate într-o gamă largă de industrii pentru a îmbunătăți rezistența la uzare abrazivă, erozivă, și prin alunecare a componentelor și echipamentelor.

A.2 Analiza tehnologiilor de producere a acestor acoperiri

2.1. Placarea

Cromarea dură prin electrodepunere și placarea cu nichel sunt cele mai utilizate metode pentru a crește rezistența la uzare. Cu toate acestea, în condiții de uzură stratul subțire de oxid prezent pe suprafața aliajelor de titan poate oferi o aderență satisfăcătoare a acestor straturi cu substratul de titan. Pentru a evita o aderență nesatisfăcătoare, trebuie să se acorde o importanță deosebită curățării suprafețelor [*M. Thoma, s.a.*].

Tratamentul termic a fost folosit cu succes pentru îmbunătățirea aderenței straturilor depuse prin cromare dură electrochimică pe suprafața aliajelor de titan. Acesta a fost realizat la o temperatură de 700 °C, ceea ce a determinat reducerea durității stratului depus prin cromare dură, strat peste care a fost depus încă unul prin același procedeu. Degradarea proprietăților de oboseală a fost îmbunătățită prin sablare cu alică. Dintre componentele tratate utilizând această metodă se pot enumera: gulere de etanșare ulei, volanta mașinilor de curse, lagăre și pistoane [*C.G. John, s.a.*].

2.2. Retopirea suprafeței cu fascicul laser

Singurele procedee aplicate titanului și aliajelor sale într-o măsură semnificativă sunt placarea și tehnicile de aliere a suprafeței. Aceste procese implică utilizarea unui fascicul de energie pentru a topi un strat din suprafață cu scopul de a produce un profil topit cu conducție limitată. Această regiune topită poate varia în dimensiuni de la câțiva micrometri la milimetri în cazul în care straturile de suprafață, dure, sunt depuse pentru aplicații cu capacitate portană ridicată și rezistență la uzare.

2.2.1. Alierea suprafețelor cu laser

Alierea suprafețelor cu laser se realizează schimbând compoziția chimică a materialului de bază în timpul topirii suprafeței. Acest lucru se poate face prin retopirea unui strat depus anterior sau prin adăugarea unui element în baia topită. Din multitudinea de posibilități, azotul este cel mai studiat. Scopul procedurii este de a durifica suprafața aliajelor de titan la o adâncime de 0,1 până la 0,5 mm pentru a îmbunătăți proprietățile de uzare [*P.H.Morton, s.a.*]. Controlând cantitatea de azot adăugat în baia topită, se pot obține o serie de structuri care în mod normal sunt descrise ca dendrite predominante de TiN. Gradul de aliere are o influență directă asupra durității volumului aliat, care poate fi controlat prin modificarea timpului de interacțiune a azotului cu baia topită sau modificând potențialul de nitrurare a gazului de aliere (Fig.1).

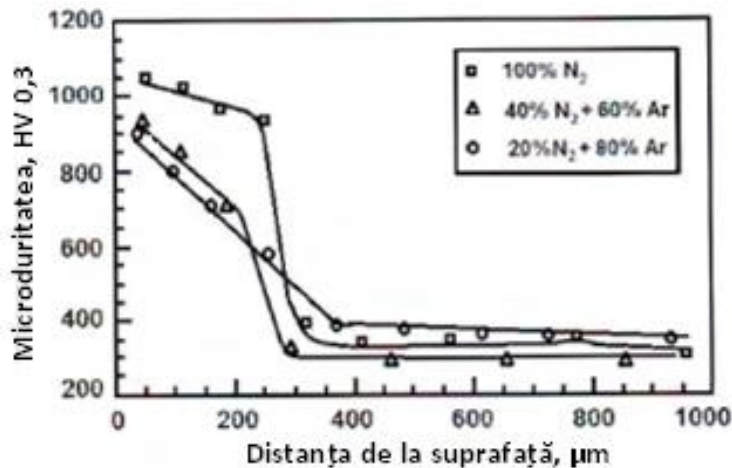


Fig. 1 Influența amestecului de gaze asupra profilului durtății stratului de Ti-6Al-4V nitrurat cu laser [P.H.Morton, s.a.]

Problemele majore de evitat care privesc acest proces sunt fisurarea stratului, formarea porozității și a unei suprafețe cu rugozitate inacceptabilă.

2.2.2 Placarea cu laser

Placarea cu laser presupune depunerea unui strat de sacrificiu pe suprafața substratului, în mod ideal cu o diluție minimă și o bună aderență. O premisă pentru a asigura o bună aderență a stratului la substrat este dată de un coeficient de dilatare termică similar. Pentru rezistența la eroziune în turbinele cu gaz a fost depus TiC într-o matrice de aliaj β -Ti pe un substrat din Ti-6Al-4V. Studiile experimentale au arătat că o diluție de 15% a stratului cu substratul este asociată cu cele mai mari valori ale durtății [M.Schneider, s.a].

2.3 Straturi depuse prin pulverizare termică

Tehnologia de pulverizare termică este în curs de dezvoltare și este o importantă metodă atât pentru protejarea suprafețelor cât și pentru obținerea de materiale avansate. În ciuda tehnologiei folosită de-a lungul a 100 de ani, o mare parte din progresul ei, datorată aplicațiilor aeronautice, s-a dezvoltat în ultimii 20 de ani. O mai bună înțelegere a relațiilor dintre proces-structură-proprietăți a dus la creșterea aplicațiilor de acoperire prin tehnologii de pulverizare termică având ca efect apariția a noi procese precum, pulverizarea în jet de plasmă la presiune joasă, pulverizare în flacără oxigen-combustibil cu viteză supersonică, pulverizare în jet de plasmă în vacum, pulverizare în jet de plasmă atmosferică, etc.

Procesele de pulverizare termică (Fig. 2) sunt metode de depunere care implică depunerea de particule topite de material pe o suprafață (substrat). Practic, materialul de bază pentru formarea stratului este sub formă de pulbere. Pulberea, este injectată într-un gaz purtător și proiectată spre suprafață de interes cu ajutorul unui pistol de pulverizare. Sursa de energie folosită la încălzirea și

topirea materialului de depus poate fi electrica (de ex. pulverizarea cu plasma APS) sau o flacara (de ex. pulverizarea cu flacara de mare viteza HVOF) rezultata prin arderea unui amestec combustibil. Astfel are loc incalzirea pulberii pana cand aceasta trece in stare topita sau semi-topita, fiind apoi depusa sub forma de picaturi. La impactul cu suprafata materialului substrat are loc racirea si solidificarea acestora formand astfel stratul protector de forma lamelara. Grosimea acestor straturi este de obicei in domeniul 200 – 500 μm . Cu acest proces se pot depune intr-un mod rapid o gama foarte larga de materiale.

O deficiență a tehnologiilor de pulverizare tradiționale a fost dată de limitarea grosimii și netezimea stratului depus. În ceea ce privește comportamentul pulberii injectate, încălzirea particulelor și accelerarea acestora diferă foarte mult în tehnicile de pulverizare termică [B. Wielage, s.a, 2005].

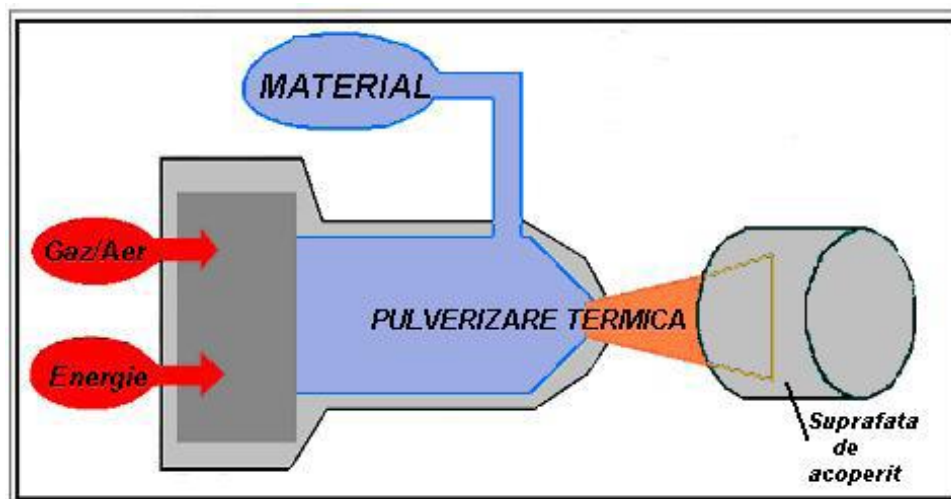


Fig. 2 Schema de principiu a pulverizării termice [Secosan I., teza de doctorat 2012]

Pulverizare termică este o metodă importantă de a produce straturi rezistente la uzare, oxidare termică și protecție anticorozivă. Principala diferență dintre aceste tehnici este aceea legată de temperatura procesului de pulverizare și viteza de proiectare a particulelor (Fig. 3).

Calitatea unui strat depus prin pulverizare termică, în special în ceea ce privește porozitatea și aderența la substrat, este în mare măsură dependentă de temperatura și viteza de proiectare a particulelor. Pentru a obține straturi dense cu o bună aderență, este de dorit ca particulele să fie complet topite și să fie proiectate cu o viteză mare atunci când acestea lovesc substratul.

Pentru a reduce porozitatea și a realiza o mai bună omogenizare chimică, combinate cu proprietăți crescute de protecție, procesul de retopire a stratului depus este utilizat pe scară largă.

Straturile retopite sunt de obicei izotropice și fără structură lamelară care este responsabilă de o predispoziție mai mare la exfoliere și delaminare.

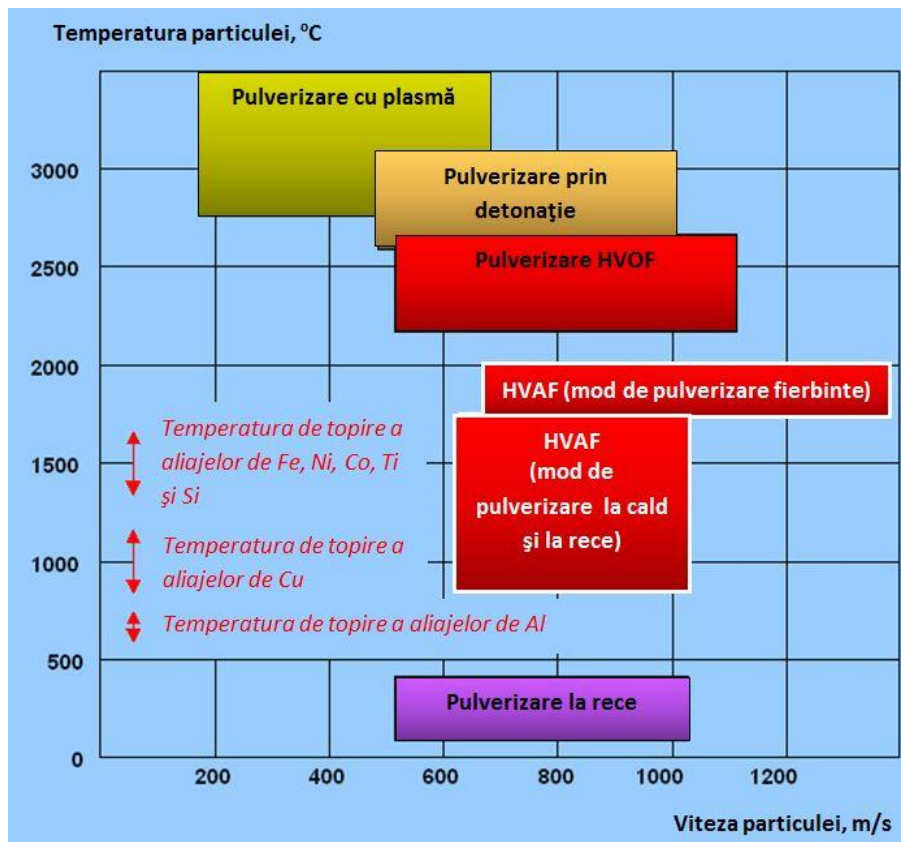


Fig. 3 Caracteristicile proceselor de pulverizare termică [www.kermetico.com]

A.3 Oportunitatea producerii și posibilitatea de aplicare a acestor acoperiri

Se poate concluziona că este oportună metoda de creștere a proprietăților de exploatare ale titanului din punct de vedere al durității și rezistenței la uzare fără a afecta în mod semnificativ comportamentul la coroziune al acestuia prin depunerea pe suprafața de straturi ceramice de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ prin pulverizare termică APS și HVOF și ulterior retopite cu fascicul de electroni. Zona aliată se estimează a avea o nouă structură iar aderența stratului ceramic la substratul de titan va fi îmbunătățită. Se estimează a se obține un nou material cu proprietăți de exploatare deosebite.

B. Obținerea de straturi de tip $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ prin pulverizare termică prin metodele APS și HVOF pe suprafața titanului și retopirea acestora utilizând fasciculul de electroni

B.1 Stabilirea parametrilor de pulverizare cu metodele HVOF si APS

Se stie faptul ca in cazul pulverizarii termice principalul mecanism prin care se realizează aderența stratului depus la substrat îl reprezintă „ancorarea mecanică” a particulelor de material pulverizat în contact cu suprafata materialului de baza. Din acest punct de vedere componentele pe care urmeaza a fi facute depuneri trebuie pregatite corespunzator.

In urma pregatirii suprafetelor in vederea pulverizarii se urmareste obtinerea unei suprafete curate (fara grasimi, oxizi, saruri, etc), asperizate cu o anumita rugozitate care sa permita o buna aderare a metalului depus. In cazul in care pregatirea suprafetei este necorespunzatoare aceasta poate conduce la imperfectiuni de tipul fisurilor sau exfolierilor stratului atat dupa procesul de depunere cat si în timpul exploatării componentei.

In vederea realizarii acoperirilor, in cadrul programului experimental, s-au folosit discuri de titan ca si material pentru substrat avand diametrul de 60 mm pe care s-au depus pulberi ceramice de $Al_2O_3-TiO_2$ cu ajutorul metodelor de pulverizare in plasma (APS) si cu flacara de mare viteza (HVOF). Caracteristicile celor doua procedee de pulverizare sunt prezentate in tabelul 2.

Geometria probelor de titan si tehnologia pregatirii acestora in vederea depunerilor este prezentata in figura 4. Suprafata substratului a fost sablata cu corindon in prezenta aerului comprimat la o presiune intre 4-6 atm. In urma sablarii s-a obtinut o suprafata curata si rugoasa ($Ra = 7,77 \mu m$). Inaintea depunerii, suprafata s-a degresat cu acetona.

Tabelul 2 Caracteristicile metodelor de pulverizare termica HVOF si APS

Caracteristici proces:	Metoda HVOF	Metoda APS
- tehnica depunerii	flacara	plasma
- sursa caldura	oxigen/oxihidrogen/oxipropan	arc in plasma
- tipul mat. depus	pulbere	pulbere
- viteza particule	600-1000m/s	300-600m/s
- temp proces	3.000°C	16.000 °C
- nivel porozitate	0,5-2%	2-5%

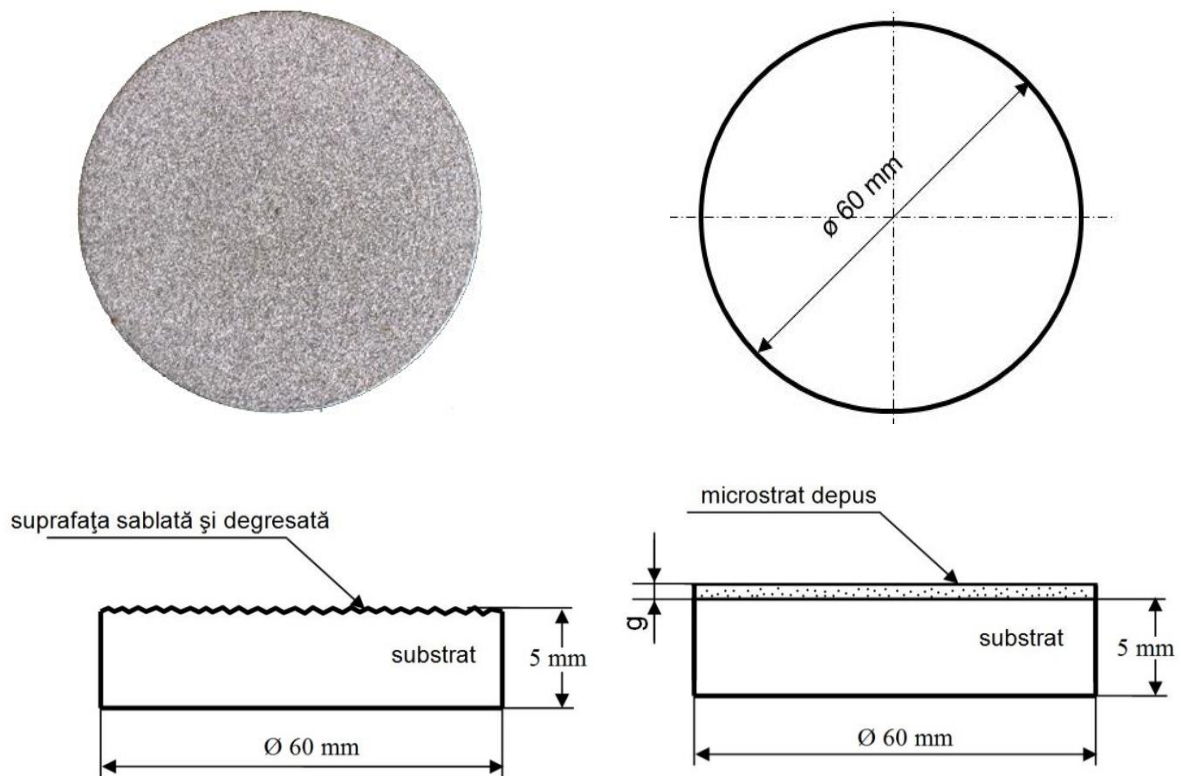


Fig. 4 Pregătirea suprafețelor pentru depunere

În baza experimentărilor preliminare privind acoperile ceramice de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ prin pulverizare termică folosind metodele HVOF și APS s-au stabilit parametrii tehnologici optimi de depunere. Optimizarea parametrilor de pulverizare a presupus un control macroscopic asupra acoperirilor obținute în ceea ce privește starea suprafeței și calitatea stratului (prezența fisuri, grosime strat).

B.2 Depunerea de straturi $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ prin pulverizare cu metodele HVOF și APS pe suprafața titanului

Parametrii optimi de depunere folosiți pentru pulverizare termică HVOF și APS sunt prezentați în tabelul 3 și 4.

În cazul pulverizării termice HVOF ca și amestec combustibil s-au folosit etena și oxigenul iar gazul transportor al pulberii a fost azotul. Pentru metoda APS ca și gaz plasmagen s-a folosit argonul iar gazul transportor a fost, de asemenea, azotul.

Tabelul 3 Parametrii procesului de pulverizare folosiți în cadrul metodei HVOF

Metoda de depunere		HVOF
Tip pistol		DJ 2700 Sulzer Metco
Substrat	Material	Titan
	Dimensiuni	ϕ 60 mm
Pulbere	Material	Al ₂ O ₃ -TiO ₂
	Granulație	- 35 + 5 μ m
	Marcă	Amdry 6220 – Sulzer Metco
Pregătire substrat		Corund
Presiune [Bar]/Distanță [mm]		6 / 120
Rugozitate substrat [μ m]		R _a =7,77, R _z =56,35
Etena		93 l/min
Oxigen		270 l/min
Debit de pulbere		40 g/min
Gaz purtător de pulbere - azot		10 l/min
Distanța de pulverizare		450 mm
Deplasare pe Y		-
Deplasare pe X		12000 mm/min
Rotația probei [u/min]		-
Numărul de treceri		5
Grosimea stratului [μ m]		260
Răcirea părții posterioare		1 Diuză 6 Bar
Răcirea părții frontale		2 Diuze 5 Bar

Tabelul 4 Parametrii procesului de pulverizare folosiți în cadrul metodei APS

Metoda de depunere		APS
Tip pistol		F4MB plasma torch - Sulzer Metco
Substrat	Material	Titan
	Dimensiuni	φ 60 mm
Pulbere	Material	Al ₂ O ₃ -TiO ₂
	Granulație	- 45 + 15 μm
	Marcă	Amdry 6228 – Sulzer Metco
Pregătire substrat		Corund
Presiune [Bar]/Distanță [mm]		6 / 120
Rugozitate substrat [μm]		R _a =7,77, R _z =56,35
Curent arc electric		530 A
Debit de pulbere		30 g/min
Argon [l/min]		850
Azot [l/min] (Gaz purtător de pulbere)		10 l/min
Distanța de pulverizare		450 mm
Deplasare pe Y		-
Deplasare pe X		12000 mm/min
Rotația probei [u/min]		-
Numărul de treceri		5
Grosimea stratului [μm]		260
Răcirea părții posterioare		1 Diuză 6 Bar
Răcirea părții frontale		2 Diuze 5 Bar

Distanța de pulverizare la ambele procedee a fost stabilită la valoarea optimă de 450 mm. Grosimea straturilor obținute a fost de aproximativ 260 micrometri și a fost obținută prin 5 treceri ale pistolului de pulverizare pe suprafața materialului pentru substrat.

O imagine din timpul pulverizării folosind pistolul de pulverizare HVOF este prezentată în figura 5.

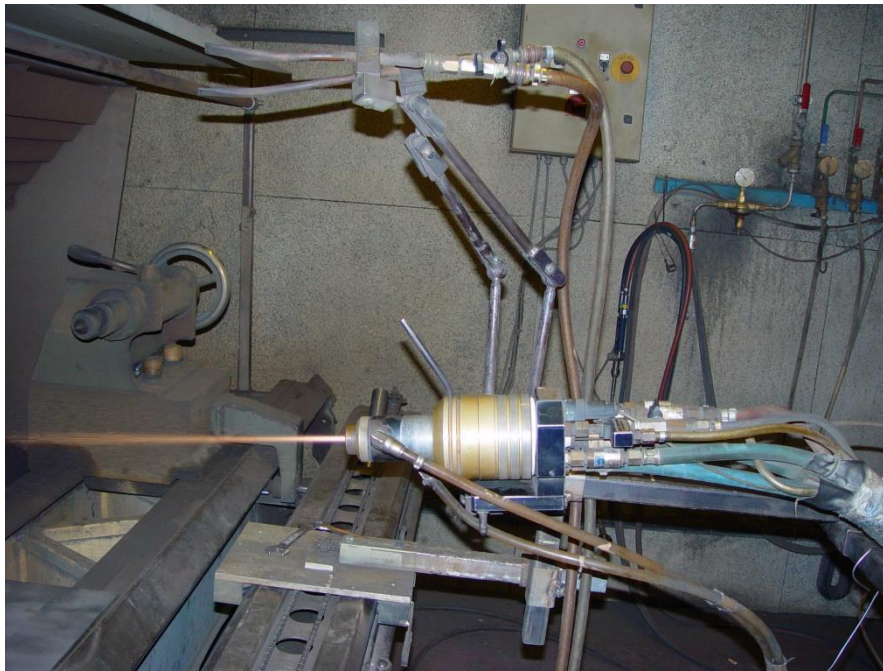


Fig. 5 Imagine din timpul pulverizării folosind metoda HVOF

În figura 6 se prezintă două imagini macroscopice ale straturilor depuse prin metodele HVOF (6a) și APS (6b).

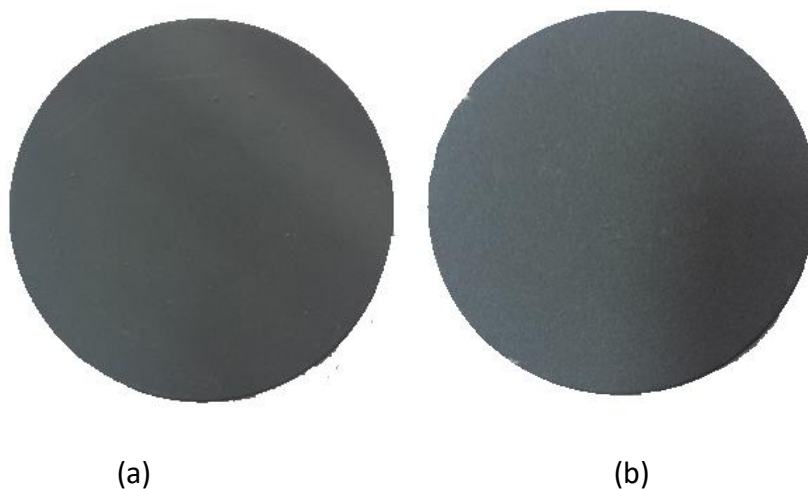


Fig. 6 Imagini ale straturilor depuse prin cele două metode (a)-HVOF, (b)- APS

B.3 Stabilirea parametrilor de retopire cu fascicul de electroni

Straturile obtinute dupa pulverizarea termica utilizand cele doua metode APS si HVOF au avut o grosime de 240-280 micrometri. Prin tratamentul de suprafata cu fascicul de electroni s-a dorit retopirea stratului depus de Al_2O_3 avand ca scop in principal eliminarea porozitatii, cresterea rezistentei stratului si a omogenitatii chimice, dezvoltarea de legaturi metalurgice la interfata strat-substrat cu efect pozitiv asupra cresterii aderenței precum si obtinerea unui nou material la suprafata cu proprietati de exploatare imbunatatite.

Probele au fost retopite utilizand o instalatie cu fascicul de electroni EBW700/6-60 CNC de la firma Praezisionestechnik GmbH (Fig. 7) din dotarea Universității de Științe Aplicate Gelsenkirchen Germania. Instalatia este capabila sa dezvolte regimuri de lucru continue putând dezvolta o putere de lucru de maxim 6 kW prin folosirea unei tensiuni de 60 kV și a unei intensități a curentului de 100 mA.



Fig. 7 Instalatia de tratament cu fascicul de electroni din dotarea Universității de Științe Aplicate Gelsenkirchen Germania

In vederea incercarilor preliminare si a optimizarii parametrilor de retopire s-au taiat probele pulverizate termic la dimensiuni de ordinul $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Toate incercarile au fost efectuate la putere constanta de lucru, durata de iradiere a acestora fiind variata.

B.4 Retopirea cu fascicul de electroni a straturilor $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Optimizarea parametrilor de retopire s-a facut prin incercari preliminare. Ca urmare a conductivitatii termice si electrice slabe a stratului $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ s-a procedat la o subțiere a acestuia de la valoarea de $260 \mu\text{m}$ la aproximativ $100 \mu\text{m}$.

Inercările de retopire au urmărit obținerea unei structuri compacte, omogene, lipsite de pori și oxizi cu influență pozitivă asupra creșterii aderenței prin difuzia substratului de titan în stratul ceramic de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. S-a folosit o putere de lucru de 3 kW ce a fost obținută la o tensiune $U = 60$ kV și o intensitate a curentului $I = 50$ mA. Fascicul de electroni a fost focusat pe suprafața probei iar zona iradiată a fost de 100 mm^2 . Timpul de tratament a fost variat în timpul încercărilor în domeniul 5-20 sec.

În figurile 8 și 9 se prezintă câteva imagini obținute la microscopul electronic cu baleiaj ale suprafeței stratului de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pulverizat prin metodele APS înainte și după retopirea cu fascicul de electroni.

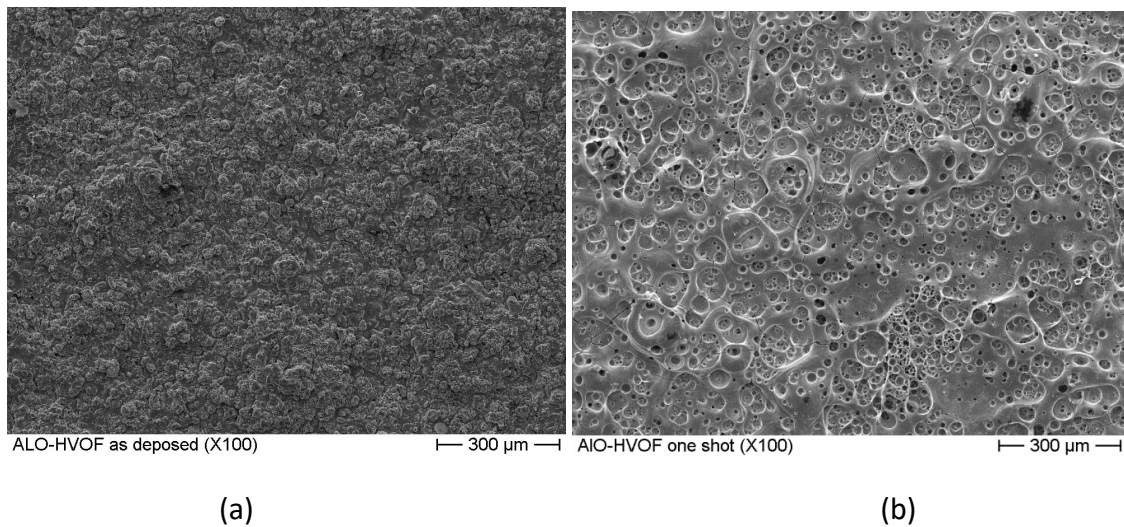


Fig. 8 Imagini MEB ale suprafeței stratului pulverizat HVOF înainte (a) și după retopirea (b) cu fascicul de electroni

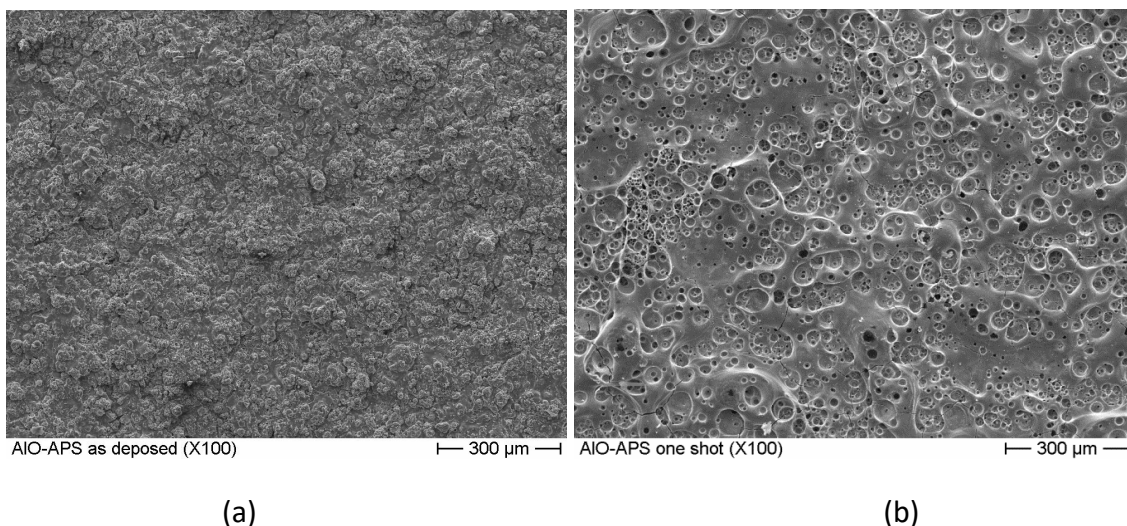


Fig. 9 Imagini MEB ale suprafeței stratului pulverizat APS înainte (a) și după retopirea (b) cu fascicul de electroni

C. Analiza și caracterizarea straturilor $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ obținute prin pulverizare cu metodele HVOF și APS înainte și după retopirea cu fascicul de electroni

C1. Analize și investigații morfologice și structurale utilizând microscopia electronică

Morfologia și microstructura pulberii ceramice de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ și a straturilor depuse prin metodele de pulverizare termică HVOF și APS a fost caracterizată prin microscopie electronică cu baleiaj (MEB) folosind microscopul electronic : Philips XL-30 echipat cu analizator de compoziție chimică EDAX.

Analiza microstructurală a pulberii și a straturilor depuse s-a făcut în urma preparării metalografice a acestora.

Figura 10 prezintă imaginea MEB a pulberii folosite. Compoziția chimică a ei este formată din 83 % m Al_2O_3 și 13% TiO_2 . Pulberea a fost obținută prin topire și măcinare având granulația particulelor $-35+5 \mu\text{m}$ iar morfologia, sub formă de blocuri ascuțite.

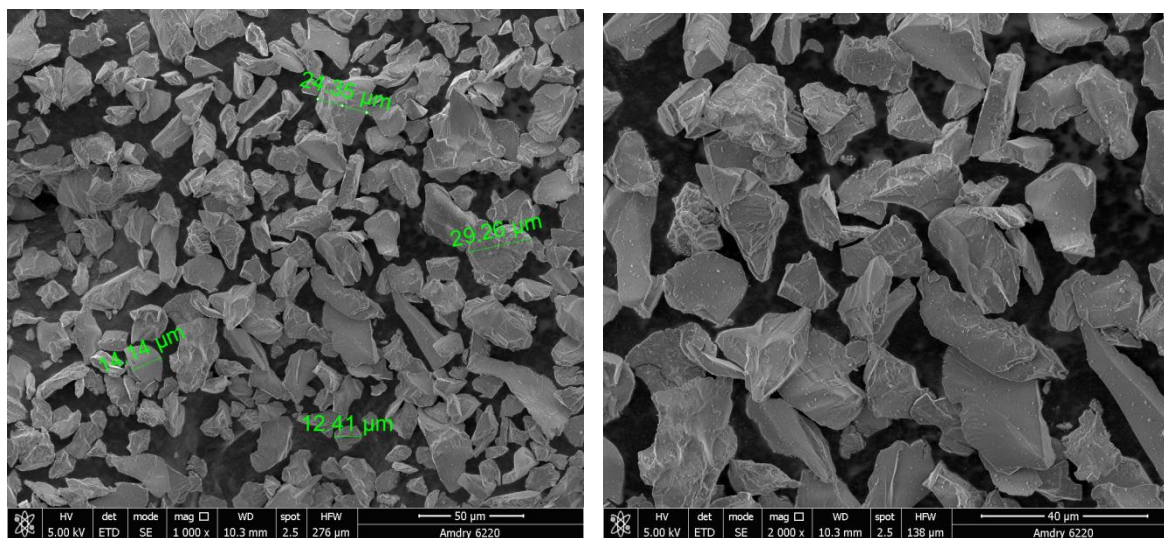


Fig. 10 Micrografii MEB ale pulberii $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Figurile 11 și 12 prezintă imaginile MEB ale straturilor depuse prin metodele APS și HVOF. Se remarcă în structura acestora un aspect lamelar și de asemenea prezenta porilor și a oxizilor care nu pot fi evitați deoarece procesul de depunere decurge în condiții atmosferice. Totuși comparând imaginile se poate observa că funcție de metoda de pulverizare folosită acoperirile prezintă un grad destul de diferit de porozitate. În cazul probelor obținute prin metoda APS porozitatea pare mai pronunțată comparativ cu cea a probelor depuse prin HVOF.

Rezultatele au fost confirmate și de determinările de porozitate ce au fost făcute prin analize de imagini obținându-se $1,95\% \pm 0,2$ pentru stratul pulverizat HVOF și $6,15\% \pm 0,25\%$ pentru stratul depus APS. Porii au fost cuantificați cantitativ folosind un program consacrat (Image Tool Version 3.00) pe șapte micrografii în secțiune transversală la mărire 1000X pentru fiecare strat.

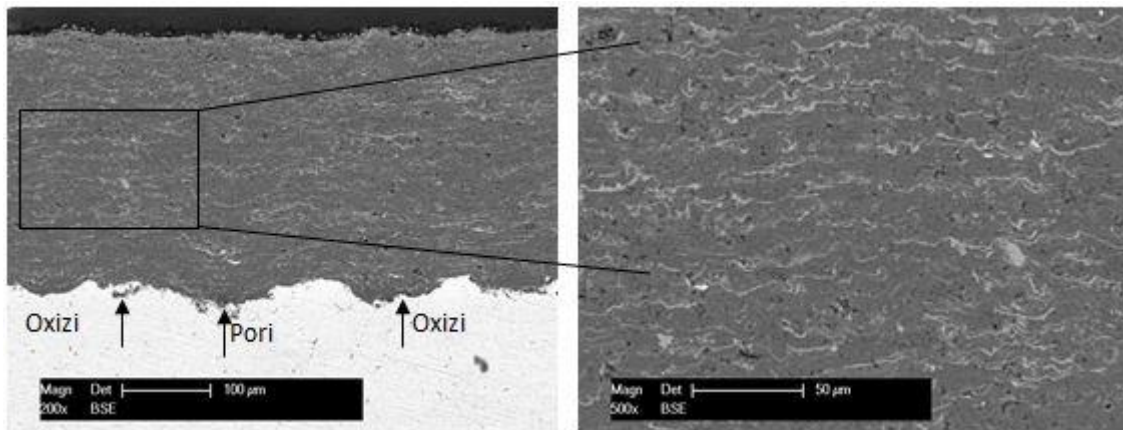


Fig. 11 Micrografii MEB ale stratului $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ depus prin metoda HVOF

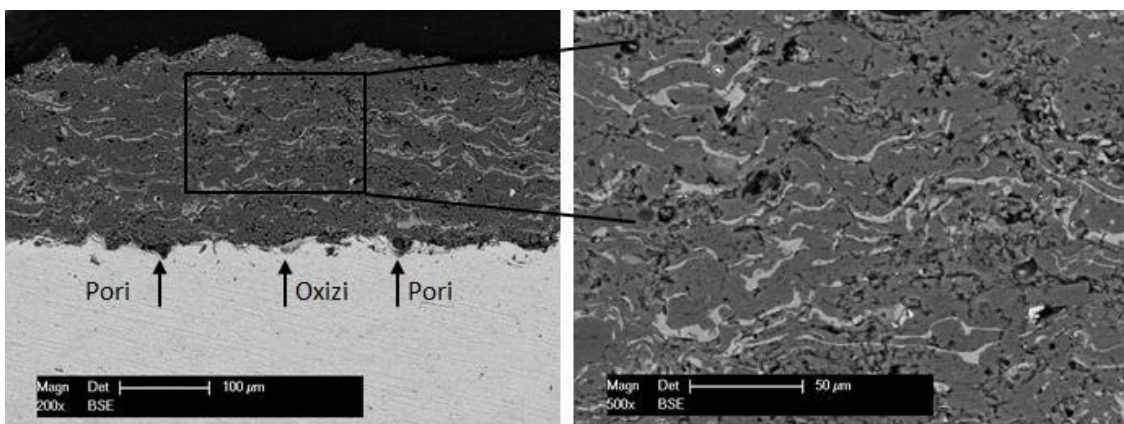


Fig. 12 Micrografii MEB ale stratului $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ depus prin metoda APS

La interfața strat-substrat, în special pentru probele depuse prin metoda APS, se pot observa de asemenea incluziuni de pori și oxizi care pot influența negativ aderența stratului de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ la substratul de titan. Era de așteptat ca straturile obținute prin metoda HVOF să fie mai calitativ superioare deoarece vitezele de depunere sunt semnificativ mai mari comparativ cu cele utilizate la procedeul APS. Acesta este motivul pentru care acoperirile obținute prin metoda HVOF sunt mai dense și mai compacte în comparație cu cele pulverizate APS. Regiunile de nuanță gri deschis reprezintă faza TiO_2 în schimb ce zonele de culoare gri închis sunt specifice pentru oxidul Al_2O_3 .

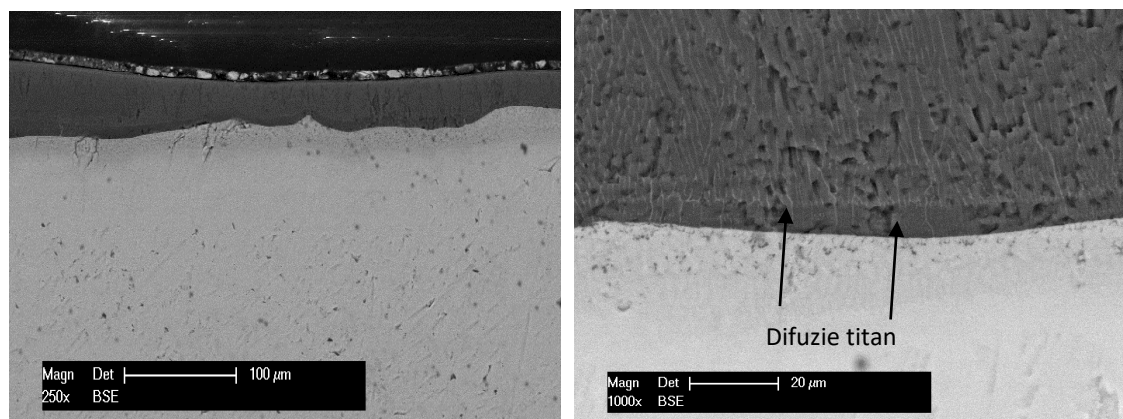


Fig. 13 Micrografii MEB ale stratului $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ depus prin metoda HVOF și retopit cu fascicul de electroni

Figurile 13 si 14 prezinta micrografiile MEB ale straturilor HVOF si APS dupa tratamentul cu fascicul de electroni. Analizand imaginile se poate observa ca dupa retopire in ambele cazuri structura materialului a fost rafinata și compacta. Oxizii au fost îndepărtati, defectul de aspect lamelar fost eliminat și o zonă de difuzie la interfața strat-substrat a fost formata îmbunătățind aderența dintre cele doua. Mai mult decât atât, se poate observa clar difuzia titanului in stratul ceramic de-a lungul interfeței strat-substrat.

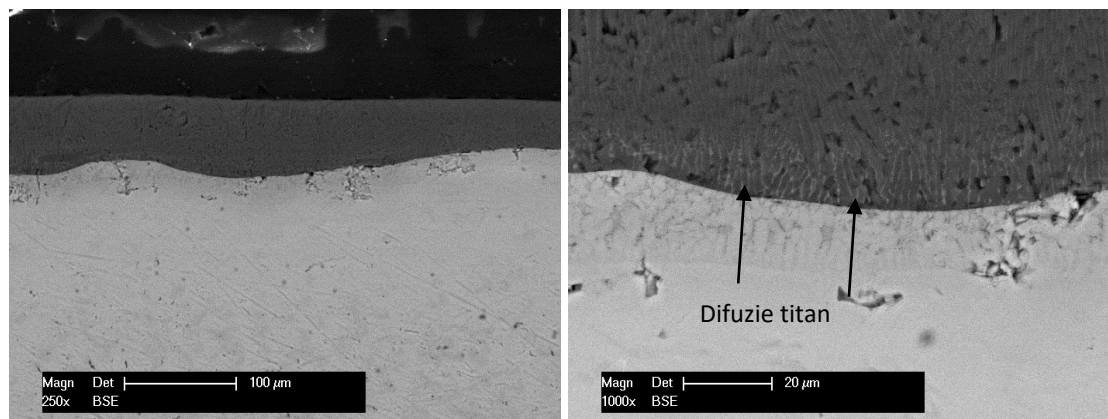


Fig. 14 Micrografii MEB ale stratului $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ depus prin metoda APS si retopit cu fascicul de electroni

C2. Analiza fazelor prin difracție de raze X

In vederea determinării fazelor constitutive ale pulberii si ale straturilor depuse prin metodele APS si HVOF, inainte si dupa retopire, s-a folosit metoda difracției de raze X folosind o radiatie $\text{K}\alpha$ emisa de un catod de cupru.

Spectrul de difracție al pulberii $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ folosite este prezentat in figura 15. Dupa cum se poate observa fazele identificate au fost $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ si TiO_2 . In cazul straturilor pulverizate prin metoda HVOF si APS (Figurile 16 si 17) se pot remarca ca fazele identificate au fost $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and TiO_2 .

Comparând difractogramele se poate mentiona ca straturile pulverizate contin oxidul $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ca fază majoritară și $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ca fază minoritară, în timp ce pulberea este compusa în principal din $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Transformarea fazei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ in timpul pulverizării este atribuita energiei libere mici a fazei metastabile $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ca urmare a condițiilor favorabile ale proceselor de racire si solidificare rapida ce au loc in timpul pulverizării, faza $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ramane in structura straturilor. Fenomenul este observat in principal la straturile depuse prin procedeul APS. Acest lucru se datorează entalpiei mari aplicată particulelor în timpul procesului de pulverizare cu plasmă. Valorile mai mari de temperatura dezvoltate în timpul pulverizării APS în comparație cu cele din timpul procesului HVOF favorizeaza transformarea $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ în $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

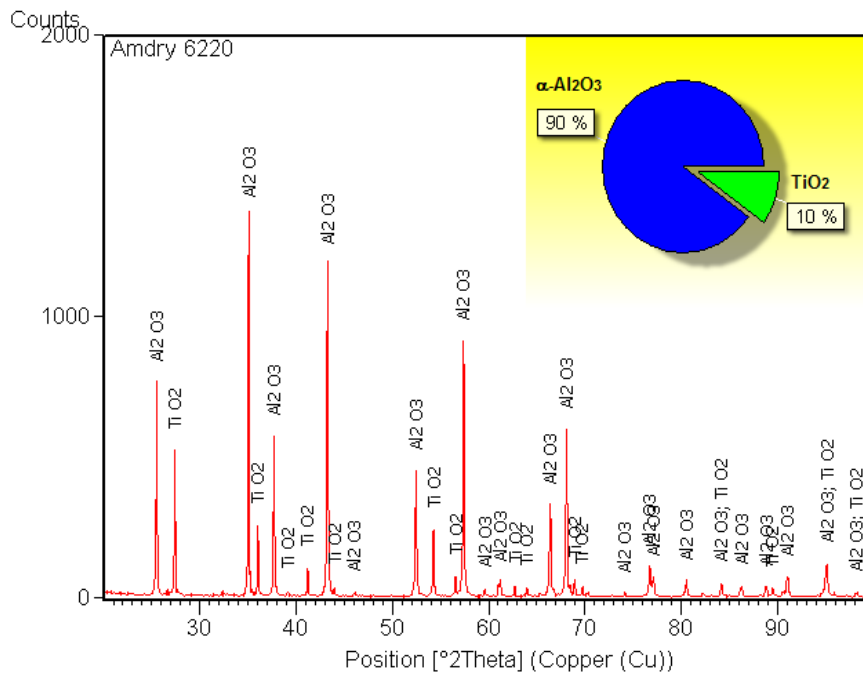


Fig. 15 Spectru RX al pulberii Al₂O₃-TiO₂

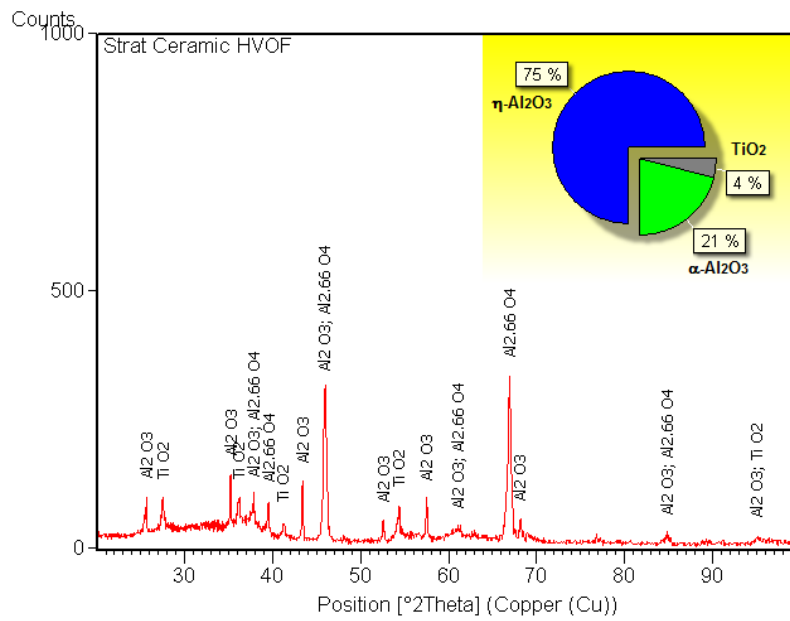


Fig. 16 Spectru RX al stratului Al₂O₃-TiO₂ pulverizat HVOF

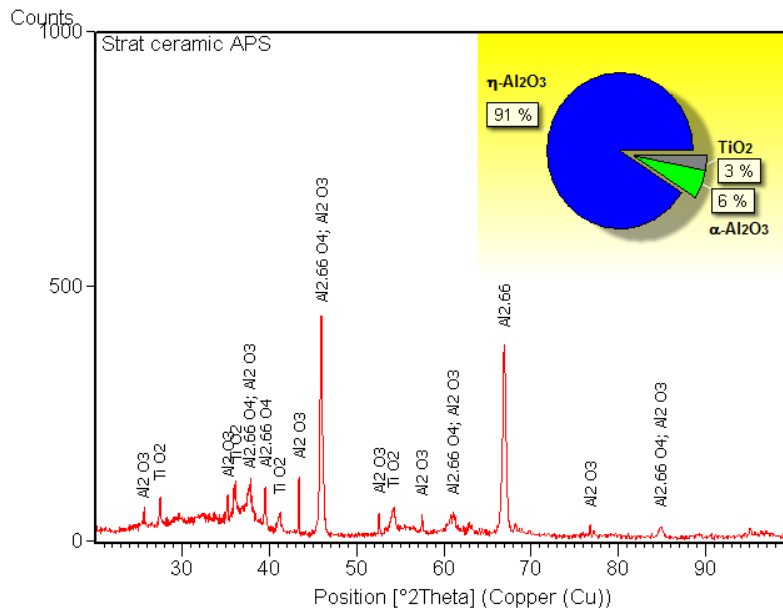


Fig. 17 Spectru RX al stratului Al₂O₃-TiO₂ pulverizat APS

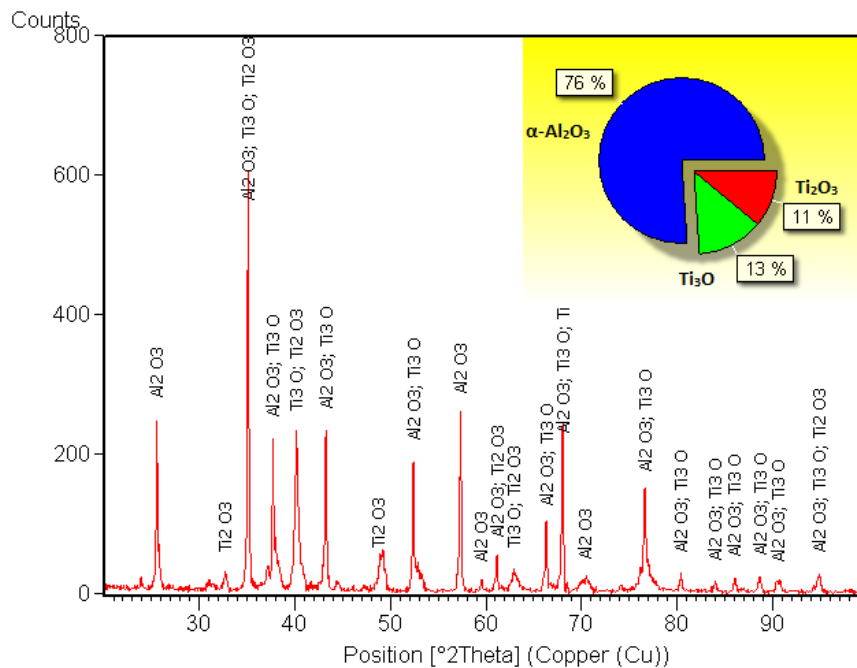


Fig. 18 Spectru RX al stratului Al₂O₃-TiO₂ pulverizat HVOF si retopit cu fascicul de electroni

Figurile 18 si 19 prezinta spectrele de difractie ale straturilor depuse prin APS si HVOF si ulterior retopite. Dupa cum se poate observa fazele identificate au fost α-Al₂O₃, TiO₂ si Ti₂O₃. Se remarca faptul ca faza metastabila η-Al₂O₃ s-a transformat in faza stabila α-Al₂O₃ ca urmare a proceselor de retopire si recrystalizare ce au avut loc in timpul tratamentului cu fascicul de electroni.

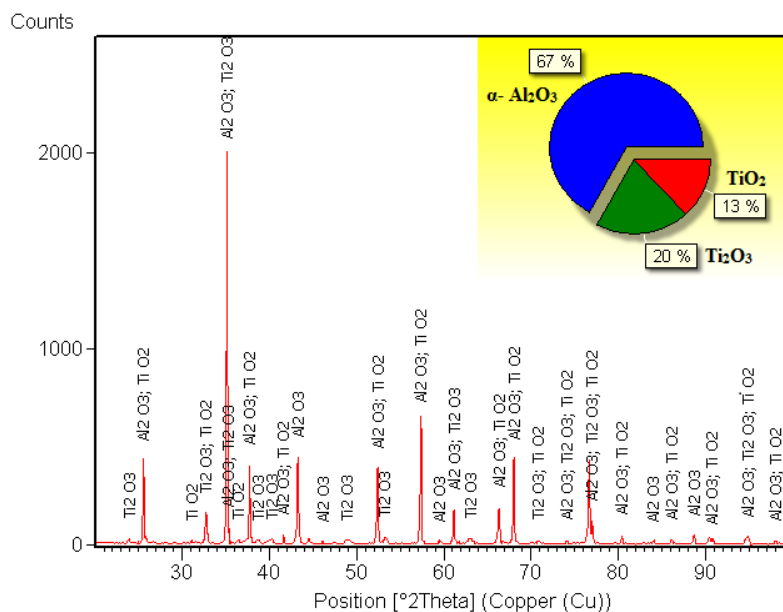


Fig. 19 Spectru RX al stratului Al₂O₃-TiO₂ pulverizat APS si retopit cu fascicul de electroni

Pe langa fazele α-Al₂O₃ si TiO₂ o noua faza, tistarite, Ti₂O₃ s-a format. Tistarite este o faza bogata in titan (unde Ti este în totalitate în starea de oxidare 3+ cu orbitalii 3d ocupati prezentand o structură de corindon) care s-a format ca urmare a procesului de retopire.

C3. Masuratori de duritate si rugozitate a straturilor

Duritatea straturilor a fost determinata folosind un microdurimetru Vickers ZHV_μ de la firma Zwick/Roell aplicand o sarcina de 300 gf (HV0.3).

Valorile de microduritate, prezentate in tabelul 5, au fost masurate pe sectiunea transversala a straturilor si reprezinta valoarea medie a indentarilor efectuate.

Tabelul 5 Valorile duritatii masurate a straturilor Al₂O₃-TiO₂

Strat	HV _{0.3}
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ – pulverizat HVOF	1020±30
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ – pulverizat APS	850±30
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ – pulverizat HVOF si retopit	1730±60
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ – pulverizat APS si retopit	1470±60

Comparand valorile obtinute se poate mentiona ca tratamentul cu fascicul de electroni a avut un efect pozitiv asupra cresterii duritatii noului material format prin retopire. S-au obtinut astfel valori ale duritatii de 1470 HV0.3 pentru proba pulverizata APS si retopita si 1730 HV0.3 pentru stratul depus HVOF si tratat cu fascicul de electroni. Valorile mai mici ale duritatii pentru probele retopite s-au obtinut aproape de interfata strat substrat unde a avut loc difuzia titanului.

Rugozitatea unei suprafete este o marime importanta care caracterizeaza calitatea straturilor de acoperire. In majoritatea aplicatiilor se cere o suprafata cat mai neteda.



Fig. 20 Imagine din timpul masurarii rugozitatii Ra

Tabelul 6 Valorile duritatii masurate a straturilor Al₂O₃-TiO₂

Strat	Ra, μm
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ – pulverizat HVOF	2,64
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ – pulverizat APS	6,40
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ – pulverizat HVOF si retopit	1,68
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ – pulverizat APS si retopit	1,81

Valorile rugozitatii straturilor au fost determinate cu ajutorul aparatului SJ-201 (Fig. 20) de la firma Mitutoyo. Acesta dispune de un varf palpator, ce "matura" suprafata probei, sesizand microneregularitatile si transforma deviatiile de la forma standard in semnale electrice.

In cadrul experimentelor suprafata stratului Al₂O₃-TiO₂ depusa prin metodele APS si HVOF, inainte si dupa retopirea cu fascicul de electroni a fost masurata in cinci zone diferite, valoarea rugozitatii, Ra, luandu-se ca medie aritmetica intre cele cinci valori masurate ale rugozitatii. Valorile obtinute sunt prezentate in tabelul 6.

Comparand rezultatele se poate observa ca proba obtinuta prin procedeul de depunere APS a avut rugozitatea cea mai mare. Tratamentul de suprafata cu fascicul de electroni a avut un efect pozitiv asupra netezirii straturilor deoarece dupa retopire rugozitatea obtinuta a fost in jurul valorii de 1,8 μm.

D. Studiul comportamentului la uzare și coroziune a straturilor depuse prin pulverizare înainte și după retopirea cu fascicul de electroni

D1. Testarea comportamentului la uzare a substratului de titan și a straturilor pulverizate înainte și după retopire

Comportarea la uzare a substratului de titan înainte și după acoperirea acestuia cu straturi ceramice $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ și ulterior retopite s-a realizat prin metoda pin-on-disk (Fig.21a) folosind tribometrul TR-20 de la firma Ducom-Materials Characterization Systems (Fig.21a)., echipament ce a fost achiziționat în cadrul proiectului.

Principiul metodei pin-on-disk constă în apăsarea unei bile sau a unui pin cu o anumită forță pe suprafața piesei de testat ce se rotește cu o anumită turație un anumit timp.

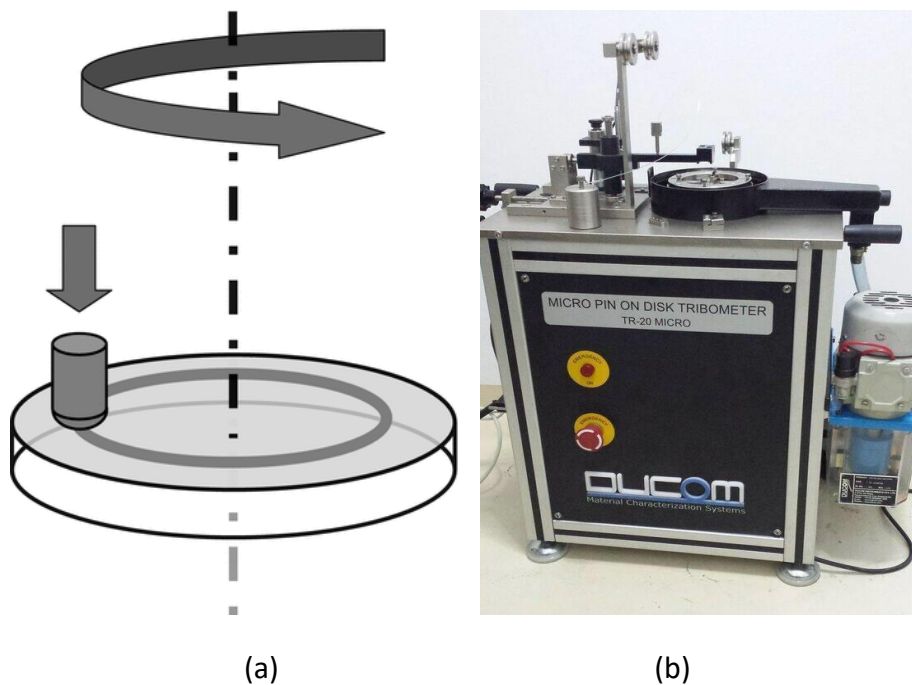


Fig. 21 Principiul metodei "Pin on disk" (a), tribometru Ducom TR-20 Micro Tribometer (b)

În timpul testului se pot modifica următorii parametri de lucru: forța de apăsare F [N], turația piesei n [rot/min], raza urmei de uzare R [mm] și distanța parcursă, d [mm]. În funcție de turație și raza urmei de uzare se poate calcula viteza relativă dintre bilă și piesă v , [cm/s].

În cadrul programului experimental, pentru măsuratori, au fost necesare probe plane având grosimea de 10 mm și diametrul de 60 mm. Probele au fost montate și fixate pe masa de testare.

Parametrii de lucru folosiți în cadrul experimentelor au fost următorii:

- $F = 15$ N, $v = 20$ cm/s, $R = 15$ mm, $d = 1000$ m
- materialul bilei: WC cu diametru de 6 mm.

Pe baza turației, a razei urmei de uzare și a distanței parcurse se calculează timpul de testare.

În timpul testului forțele de frecare dintre bilă și probă sunt înregistrate de către aparat. Ulterior atât pentru probă cât și pentru bilă se calculează uzura prin măsurarea pierderii volumice de material apărute în timpul testului.

Cu ajutorul unui profilometru se determină în secțiune, în diferite zone, profilul urmei de uzare (Fig. 22).

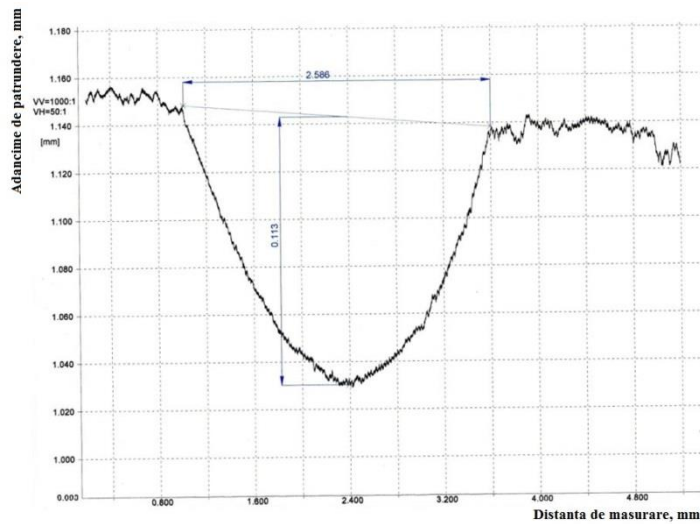


Fig. 22 Determinarea profilului urmei de uzare

Măsurarea profilului de uzare s-a realizat cu ajutorul profilometrului optic 3D (Fig. 23) de la firma Ducom-Materials Characterization Systems achiziționat tot în cadrul proiectului. Pe baza profilului și a diametrului urmei de uzare s-a calculat pierderea volumică de material rezultată în timpul încercării de uzare.

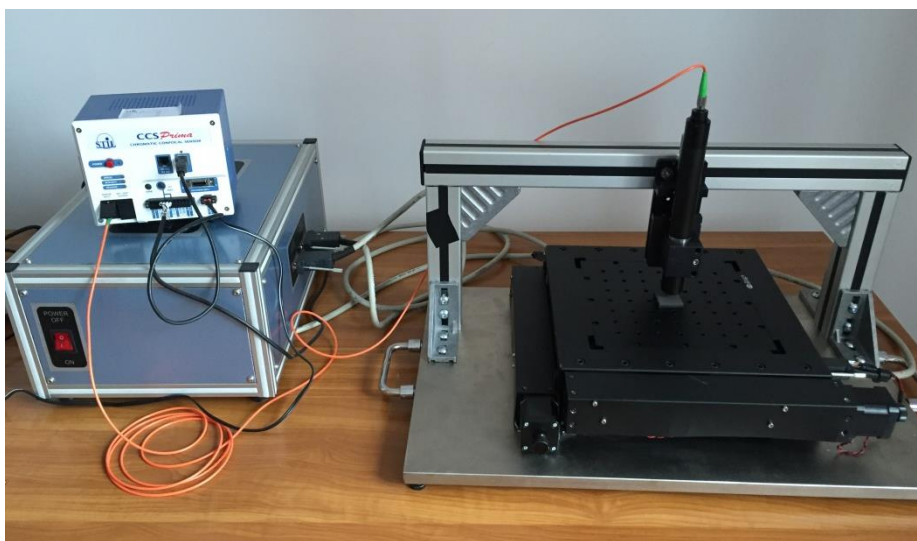


Fig. 23 Profilometru optic 3D

Volumul de material pierdut s-a calculat ținând cont de raza respectiv de aria profilului urmei de uzare. Pierderea de material exprimată prin coeficientul de uzare s-a calculat cu formula:

$$Q = \frac{V}{F \cdot d} [\text{mm}^3/\text{N}/\text{m}]$$

unde:

- Q – pierderea de material
- V – volumul de material pierdut (μm^3);
- F – sarcina cu care s-a efectuat determinarea (N);
- d – distanța pe care s-a efectuat determinarea (m).

În timpul încercării de uzare forțele de frecare dintre bilă și probă sunt înregistrate de către aparat. Comparând valorile coeficienților de frecare ale probelor testate (Tab. 7) se poate observa că au apărut diferențe semnificative. Aceste modificări pot fi corelate cu cele ale valorilor durității măsurate (Tab.6). De asemenea, ratele de uzare ale materialelor testate au fost reprezentate în histogramele din figura 25.

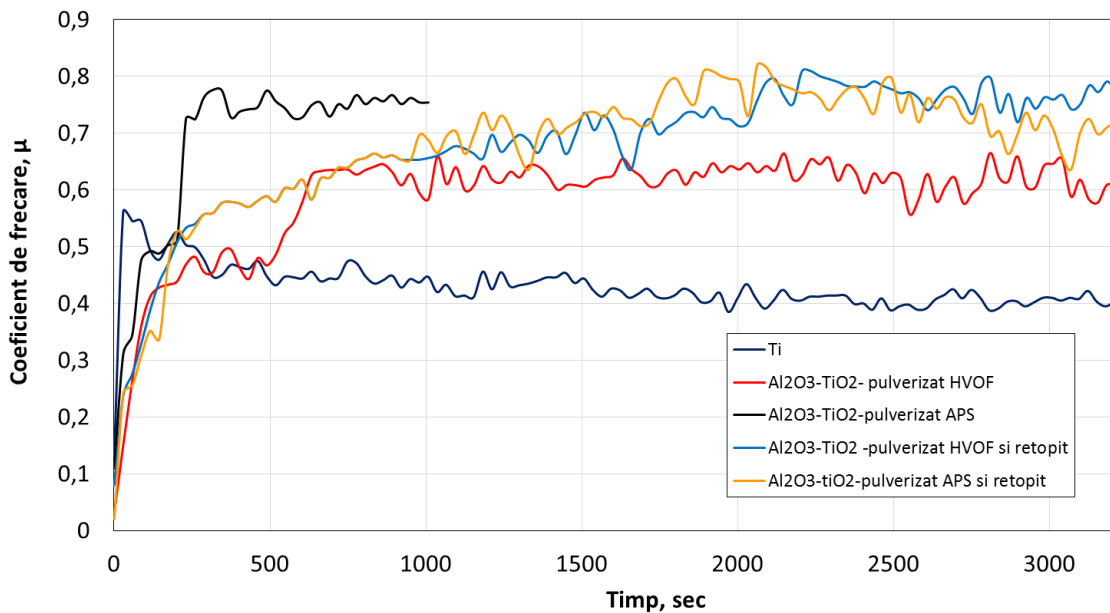


Fig. 24 Valorile coeficienților de frecare ale materialelor testate

Analizând rezultatele (Figura 24) se poate observa că în cazul substratului de titan coeficientul mediu de frecare a fost minim ($\mu_{med} = 0.42$) comparativ cu cele ale straturile ceramice $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ înainte și după retopirea acestora. Totuși pierderea de material (Fig. 25) pentru substratul de titan a fost cea mai mare. Cu cât duritatea materialului a fost mai mare cu atât rata de uzare a fost mai mică, astfel că la probele acoperite APS și HVOF și ulterior retopite pierderea de material a fost minimă.

Coeficientul de frecare pentru probele acoperite și retopite a avut de asemenea valori mari comparativ cu substratul de titan ca urmare a faptului că datorită durtății mari a materialului de testat a avut loc și o degradare (uzare) a bilei de WC fapt ce a condus la mărirea suprafeței de contact dintre partenerii de uzare și implicit la creșterea coeficientului de uzare.

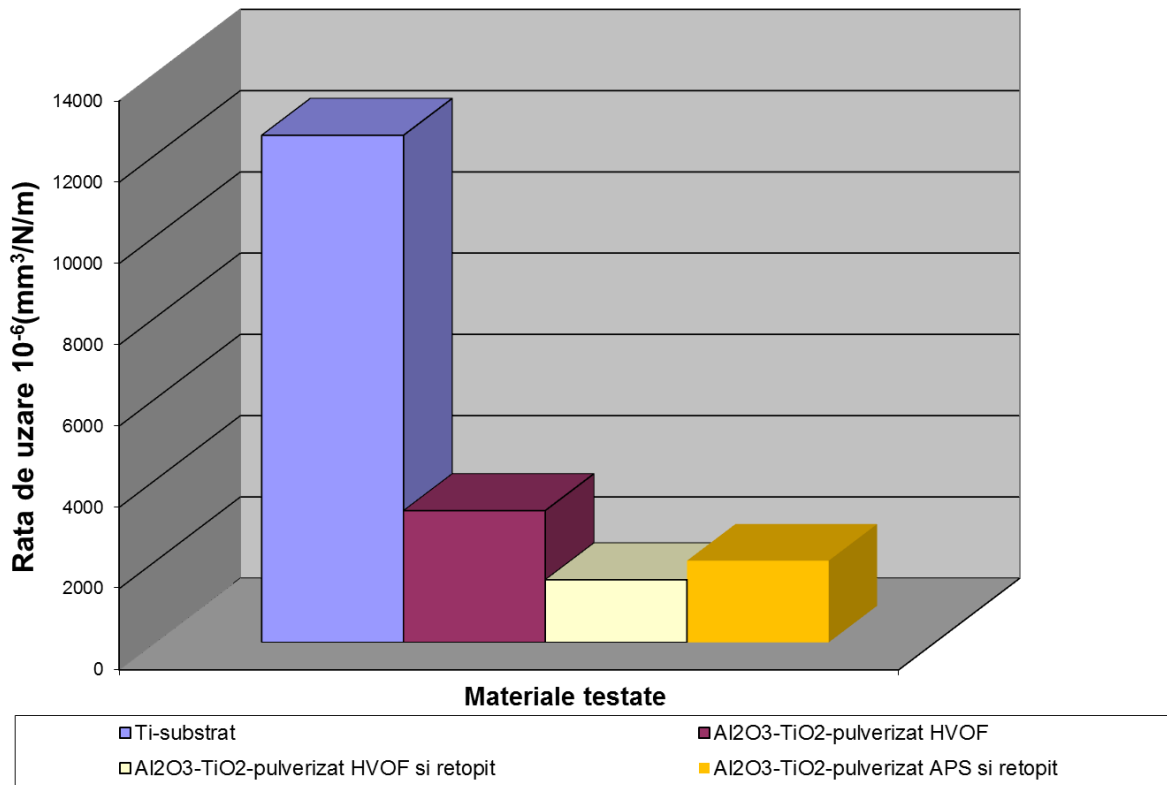


Fig. 25 Ratele de uzare ale materialelor testate

Tabelul 7 Valorile medii ale coeficienților de frecare pentru probele testate

Material	Coeficient de frecare mediu, μ_{med}
Substrat Ti	0,42
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ – pulverizat HVOF	0,58
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ – pulverizat APS	0,71 (pentru 200 m distanță de testare)
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ – pulverizat HVOF si retopit	0,69
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ – pulverizat APS si retopit	0,63

În figura 26 se pot observa imaginile microscopice ale bilei de WC după testarea stratului pulverizat HVOF (Fig. 26a) și retopit cu fascicul de electroni (Fig. 26b). Ca urmare a faptului că după

retopire duritatea a crescut de la 1020 HV0.3 la 1730 HV0.3 bila de WC a suferit o uzură mai mare ceea ce s-a materializat prin creșterea coeficientului de frecare.

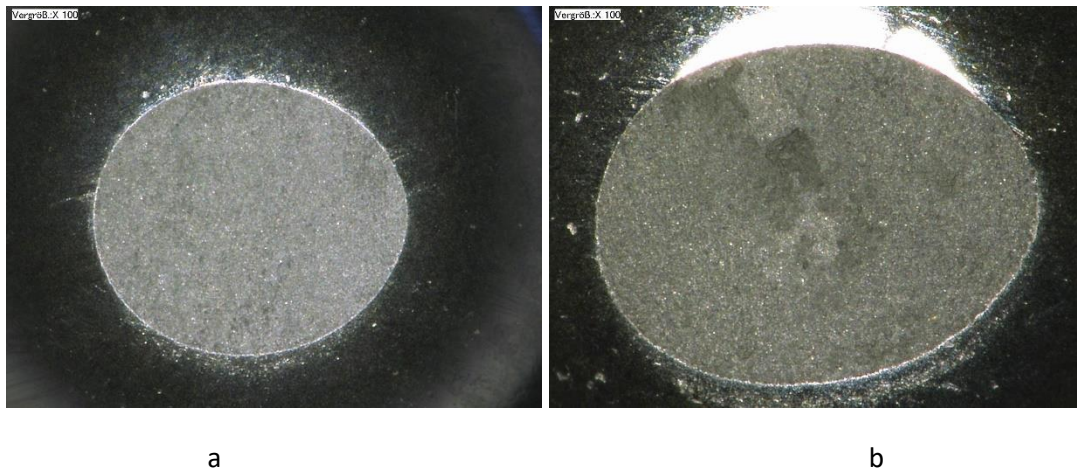


Fig. 26 Micrografii optice ale bilei de WC în contact cu stratul de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_3$: a – în stare pulverizată HVOF, b – după retopire cu fascicul de electroni

În cazul stratului pulverizat APS, în timpul încercării de uzare, după distanța de testare de 200 m, a avut loc distrugerea în totalitate a acoperii $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ de pe substratul de titan ceea a condus la oprirea măsurătorii și la lipsa calculării ratei de uzare pentru acesta.

Deci se poate concluziona că retopirea cu fascicul de electroni a straturilor $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pulverizate HVOF și APS pe suprafața substratului de titan a avut un efect pozitiv în ceea ce privește îmbunătățirea performanțelor tribologice ale acestuia.

D2. Testarea comportamentului la coroziune a substratului de titan și a straturilor pulverizate înainte și după retopire

Determinarea comportării la coroziune a a substratului de titan înainte și după acoperirea acestuia cu straturi ceramice $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ și ulterior retopite s-a făcut prin voltametrie ciclică. Această metodă constă în măsurarea curentului care se dezvoltă într-o celulă electrochimică aplicând o tensiune la bornele circuitului între două potențiale, unul maxim pozitiv și altul maxim negativ, cu un gradient de variație constantă.

Celulele electrochimice folosite în voltametria ciclica au trei electrozi: electrodul de lucru (proba), electrodul de referință și electrodul auxiliar. Modul de lucru este prezentat în figura 27 și anume: se aplică o tensiune între electrodul de lucru și electrodul de referință și se măsoară curentul ce ia naștere între probă și electrodul auxiliar.

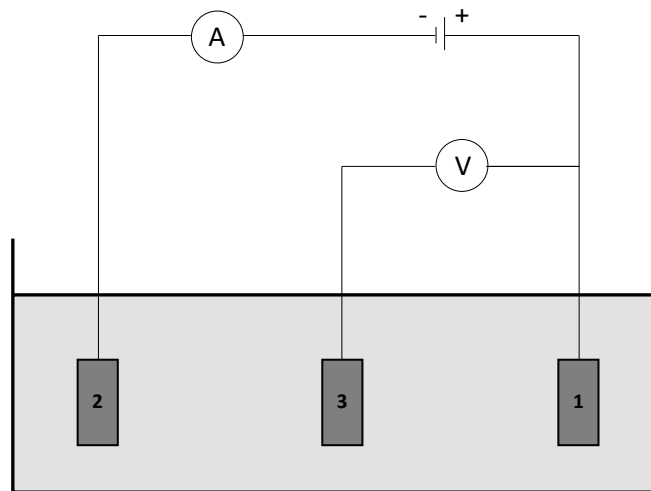


Fig. 27 Schema circuitului exterior de voltametrie ciclică:
 1 – electrod de lucru (proba), 2 – electrod auxiliar, 3 – electrod de referință

Metoda se materializează prin trasarea unor curbe curen-tensiune, $I = f(E)$ care se numesc voltamograme care pot fi analizate prin diferite metode cum ar fi de exemplu metoda Tafel. Prin aceasta metoda voltamograma se transpune în scară logaritmică iar prin trasarea tangențelor între ramura catodică și anodică se determină parametrii de coroziune (curentul de coroziune și potențialul de coroziune). Cu cât valorile curentului de coroziune sunt mai mici cu atât stabilitatea chimică a materialului este mai bună.

În cadrul programului experimental al proiectului, pentru determinarea comportării la coroziune a materialelor s-au folosit probe plane 50 x50 mm având grosimea de 10 mm ce au fost șlefuite și lustruite și curățate pe suprafața de testat înainte de determinarea rezistenței la coroziune chimică a acestora.



Fig. 28 Instalația de voltametrică ciclică SP150

Instalația de lucru folosită (fig. 28) constă din potențostatul SP-150 și celula de coroziune electrochimică de la firma BioLogic Science Instruments ambele fiind achiziționate în cadrul proiectului.

Ca mediu de testare s-a folosit o soluție de clorură de sodiu cu o concentrație de 3.5 %. Aria suprafața probei care s-a aflat în contact cu mediul coroziv a fost de 1 cm². Pe baza măsurărilor s-au trasat curbele de polarizare, prezentate comparativ în figura 29, iar în urma trasării tangențelor între ramura catodică și cea anodică s-au determinat potențialul, curentul și rata de de coroziune (Tabelul 8).

Tablelul 8 Valorile rezultate în urma încercărilor potențostatice

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

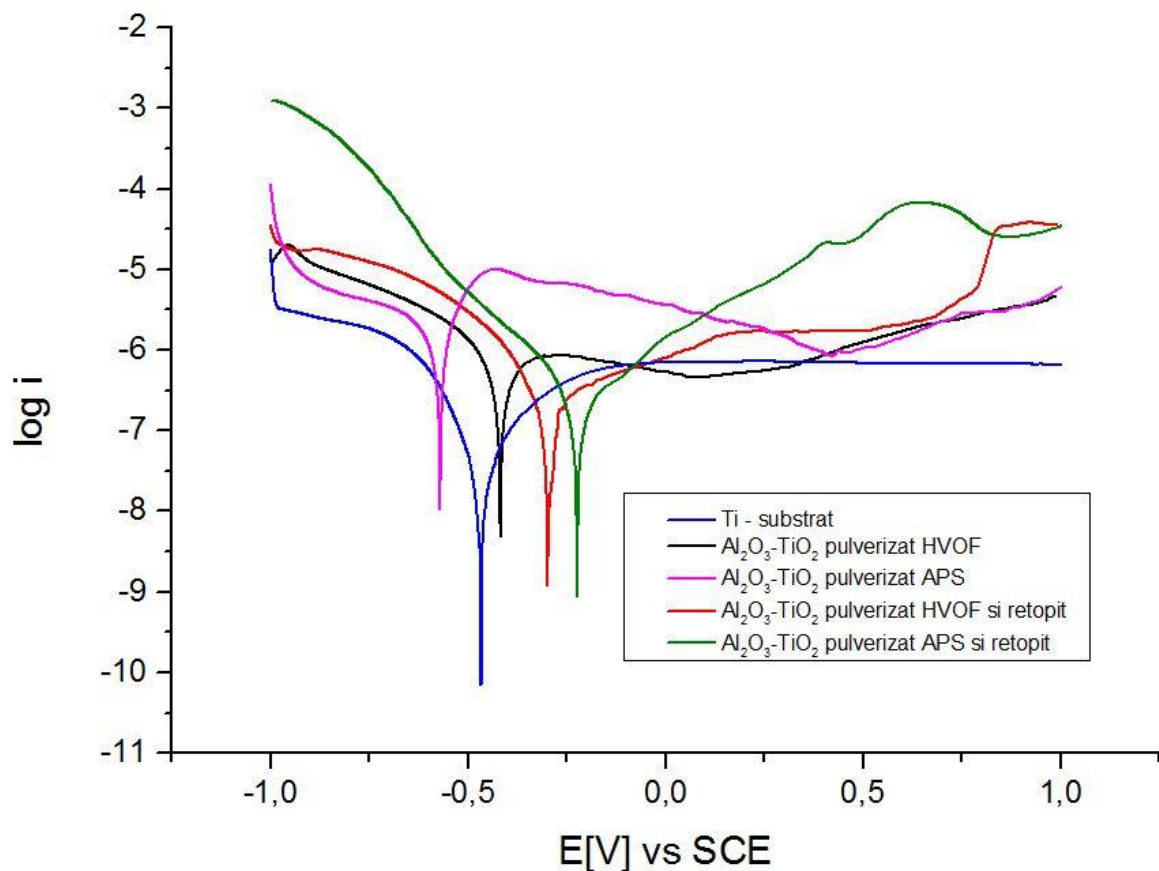


Fig. 28 Curbele de polarizare ale materialelor testate

Comparând curbele din figura 28 și analizând rezultatele din tabelul 8 se poate observa o îmbunătățire a comportării la coroziune a probelor retopite (valori mai mici ale curenților de coroziune în comparație cu probele în stare pulverizate). Probele în stare pulverizată, în special cele depuse prin procedeul APS, au rezistența cea mai mică la coroziune, fapt determinat de microstructura stratului pulverizat APS. Așa cum era de așteptat cea mai bună rezistență la coroziune a fost dată de substratul de titan.

Modificările structurale și de compoziție chimică apărute în urma retopirii straturilor sunt confirmate și de curbele de polarizare înregistrate. Faza bogată în titan (Ti_2O_3) ce s-a format după tratamentul cu fascicul de electroni a avut un efect pozitiv asupra comportării la coroziune a straturilor, valorile obținute ale ratei de coroziune fiind comparabile

Luând în considerare rezultatele experimentale obținute se poate concluziona că tratamentul de retopire cu fascicul de retopire a titanului acoperit cu straturi ceramice de $Al_2O_3-TiO_2$ poate reprezenta o soluție viabilă în ceea ce îmbunătățirea performanțelor tribologice ale acestuia fără a înrăutăți proprietățile excelente de rezistență la coroziune ale acestuia.

D3. Diseminarea rezultatelor

În cadrul activității de diseminare a rezultatelor cercetării prevăzută în cea de patra etapă de raportare, pe anul 2016, se pot face următoarele precizări:

- participare la conferința “6th International Colloids Conference” ce s-a desfășurat în Berlin, Germania, cu lucrarea “Effect of electron beam remelting on the characteristics of HVOF sprayed $Al_2O_3-TiO_2$ coatings deposited on titanium substrate”, prezentă ca poster. Lucrarea a fost acceptată spre publicare în jurnalul ISI “Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects”.

- s-au publicat trei lucrări indexate ISI după cum urmează:

- s-a publicat în revista “Materials Testing” lucrarea științifică „TIG deposition of Ti on steel substrates using Cu as interlayer”, doi: 10.3139/120.110911;
- s-a publicat în revista “Materials” lucrarea științifică „Transformation and Precipitation Reactions by Metal Active Gas Pulsed Welded Joints from X2CrNiMoN22-5-3 Duplex Stainless Steels”, doi:10.3390/ma9070606.
- s-a publicat în revista „Materiale Plastice” lucrarea științifică „Improvement of the Cavitation Erosion Resistance of Titanium Alloys Deposited by Plasma Spraying and Remelted by Laser”, WOS:000373966500007.

- s-a publicat o lucrare indexată BDI după cum urmează:

- s-a publicat în revista „Solid State Phenomena” lucrarea științifică „Sliding Wear Behavior of Remelted $Al_2O_3-TiO_2$ Plasma Sprayed Coatings on Titanium”, doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.254.231

- s-a publicat un îndrumător de laborator „Materiale metalice avansate- Aplicații practice” cu lucrări ce aparțin de domeniul “Ingineriei Suprafețelor”.

Director proiect,

Conf.dr.ing. Ion-Dragoș UȚU