

## **Raport științific**

*privind implementarea proiectului în perioada septembrie – decembrie 2013*

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

#### **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 din tabelul periodic, având o temperatură de topire de 1675°C, masa atomică de 47.9 u și densitatea de 4.5 g/cm<sup>3</sup>. Este al patrulea cel mai răspândit element structural din scoarța terestră, după Al, Fe și Mg și apare în depozite minerale precum rutilul (TiO<sub>2</sub>) și ilmenitul (FeTiO<sub>3</sub>).

Titanul este din punct de vedere alotropic dimorf, prezentând o structură cristalină hexagonală compactă (HC) recunoscută ca fază alfa ( $\alpha$ ), stabilă la temperaturi mai mici de 882 °C și o structură cristalină cubică cu volum centrat (CVC) recunoscută ca fază beta ( $\beta$ ) 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 aliajelor 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 ridicată – densitatea titanului comercial variază între 4420 kg/m<sup>3</sup> și 4850 kg/m<sup>3</sup>, iar rezistența la rupere variază între 172 MPa pentru tipul comercial (CP) calitate 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, aluminium, vanadiu, molibden, precum și alte elemente, pentru a produce aliaje ușoare și rezistente pentru industria aeronautică (motoare cu reacție, rachete și nave spațiale), industria militară, industria de procesare (produse chimice și petro-chimice, 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 care rezultă din formarea 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"> <li>• complet rezistent la clor și compușii sai</li> <li>• complet rezistent la soluții precum clorați, hipoclorati, perclorați și dioxid de clor</li> <li>• rezistent la gaz umed de bor, iod și compușii lor</li> </ul>
Apă	<ul style="list-style-type: none"> <li>• imun la coroziune în apele naturale, marine sau poluate</li> <li>• imun la coroziune influențată micro-biologic</li> </ul>
Acizi minerali oxidanți	<ul style="list-style-type: none"> <li>• extrem de rezistent la acizi precum cel azotic, cromic, percloric și hipocloros</li> </ul>
Gaze	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rezistent la bioxid de sulf, dioxid de carbon, amoniu, hidrogen sulfurat și azot</li> </ul>
Soluții anorganice de sare	<ul style="list-style-type: none"> <li>• foarte rezistent la cloruri de calciu, cupru, amoniac, mangan și nichel</li> <li>• foarte rezistent la saruri de brom</li> <li>• foarte rezistent la sulfuri, sulfați, carbonați, nitrați, clorați și hipocloriți</li> </ul>
Acizi organici	<ul style="list-style-type: none"> <li>• în general foarte rezistent la acid acetic, teraflatic, adipic, formic, lactic, stearic, tartric și tanic</li> </ul>
Produse chimice organice	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rezistent la coroziune în procesarea alcoolului, aldehide, cetone, esteri, ketone și hidrocarburilor</li> </ul>
Mediu alcalin	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rată scăzută de coroziune în contact cu hidroxizi de sodiu, potasiu, calciu, magneziu și amoniu.</li> </ul>

### **1.3 Aplicații și limitări**

Datorită unei rezistențe foarte mari la tracțiune, greutate 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 de titan sunt folosite în industria chimică și de foraj petrolier
- datorită rezistenței excelente în mediu marin titanul este utilizat pentru confecționarea arborilor care susțin palete și pentru confecționarea 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 pentru modificarea suprafețelor în scopul reducerii coeficientul 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, carburizare ionică și borurare cu laser; placare; și 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 uzura abrazivă, erozivă, și de alunecare a componentelor și echipamentelor.

## **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 uzură. Cu toate acestea, în condiții de uzură stratul subțire de oxid prezent pe aliajele 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. Tratamentul termic 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 alicie. 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. Tratamente de suprafață cu laser

Singurele procedee aplicate titanului și aliajelor sale într-o măsură semnificativă sunt placarea și tehnicile de aliere ale suprafeței. Aceste procese implică utilizarea unui fascicul de energie pentru a topi un strat din suprafață în 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 uzură.

### 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).

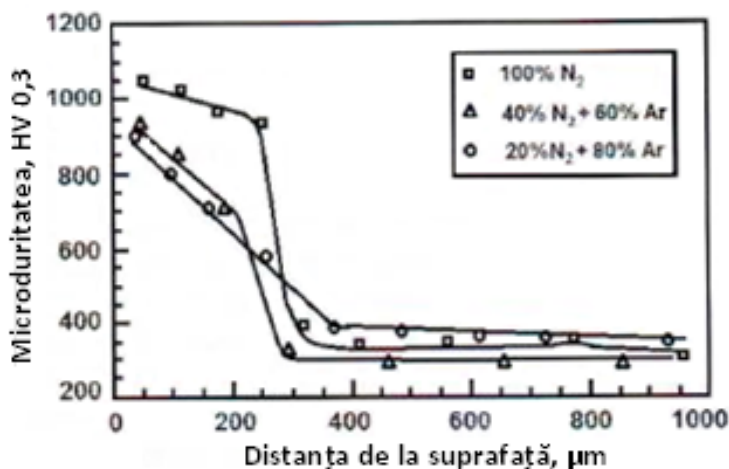


Fig. 1 Influența amestecului de gaze asupra profilului durității stratului de Ti-6Al-V nitrurat cu laser [P.H.Morton, s.a.]

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 diluare 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  $\beta$ -Ti pe un substrat din Ti-6Al-4V. Studiile experimentale au arătat că o diluare de 15% a stratului este asociată cu cele mai mari valori ale durității [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 process-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 sunt metode de depunere care implică depunerea de particule topite de material pe o suprafață. 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. Cu acest proces se pot depune într-un mod rapid o gamă foarte largă 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].

Pulverizare termică este o metodă importantă de a produce straturi rezistente la uzură, 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. 2).

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.

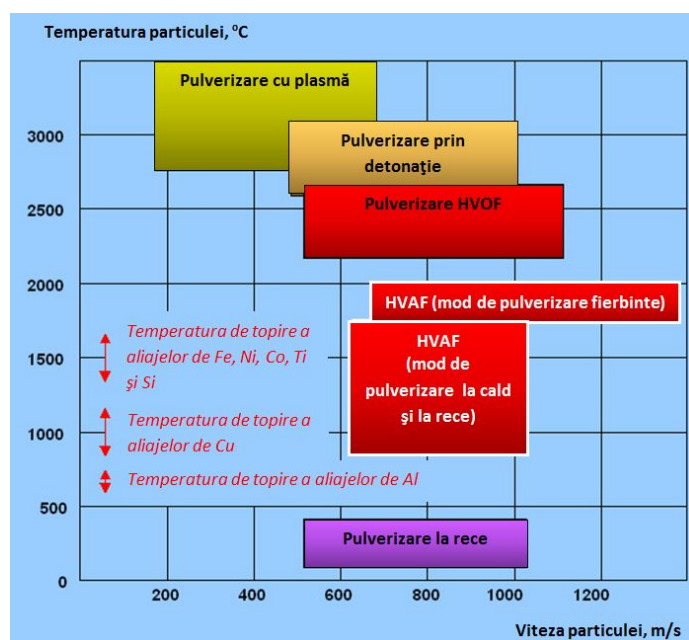


Fig. 2 Caracteristicile proceselor de pulverizare termică [www.kermetico.com]

### **3. Oportunitatea producerii și posibilitatea de aplicare a acestor acoperiri**

Se poate concluziona că este oportună metoda de creștere a proprietăților de exploatare a 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 va prezenta o nouă structură iar aderența stratului ceramic la substratul de titan va fi îmbunătățită. Se va obține un nou material cu proprietăți de exploatare deosebite.

Director proiect,

S.I.dr.ing. Ion-Dragoș UȚU

---