

Raport stiintific sintetic intermediu

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 temperatură de topire de 1675°C, masa atomică de 47.9 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 rutile (TiO_2) și ilmenite ($FeTiO_3$).

Titanul este din punct de vedere alotropic dimorph, prezentând o retea cristalină hexagonală compactă (HC) recunoscută ca fază alfa (α), stabilă la temperaturi mai mici de 882 °C și o retea cristalină cubică cu volum central (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 fazelor 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 aeronautească (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 datorată formării 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, hipocloratați, 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 sare și 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, aldehyde, 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 aeronautescă (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 duratări 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 inginieriei 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 vapor (PVD), implantare ionică, pulverizare în plasmă; tratamente chimice de conversie, nitrirare în plasmă, nitrirare gazoasă, nitrirare lichidă, nitrirare ionică, nitrirare cu laser, carburare ionică și borurare cu laser; placare; aplicarea de lubrifianti solizi prin răšină 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 industriei 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 alice. Dintre componentele tratate utilizând acestă 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

Sigurele procedee aplicate titanului și aliajelor sale într-o măsură semnificativă sunt placarea și tehniciile 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 conduction 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 compozitia 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 procedeului 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 poate 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).

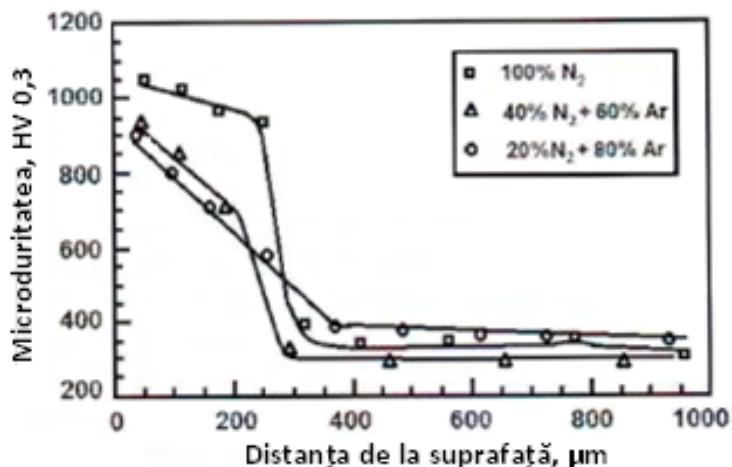


Fig. 1 Influența amestecului de gaze asupra profilului durității stratului de Ti-6Al-V nitrurat cu laser
[P.H.Morton, s.a.]

Problemele majore de evitat care privesc acest proces sunt fisurarea stratului, formarea porozității și a unei supafețe 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 dilutie 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 rezistență 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 dilutie de 15% a stratului cu substratul 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 supafețelor 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 folosita la incalzirea și

topirea materialului de depus poate fi electrică (de ex. pulverizarea cu plasma APS) sau o flacără (de ex. pulverizarea cu flacără de mare viteză HVOF) rezultată prin arderea unui amestec combustibil. Astfel are loc incalzirea pulberii până când aceasta trece în stare topită sau semi-topită, fiind apoi depusă sub formă de picături. La impactul cu suprafața materialului substrat are loc răcirea și solidificarea acestora formând astfel stratul protector de formă lamelară. Grosimea acestor straturi este de obicei în domeniul 200 – 500 µm. 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 tehniciile de pulverizare termică [B. Wielage, s.a, 2005].

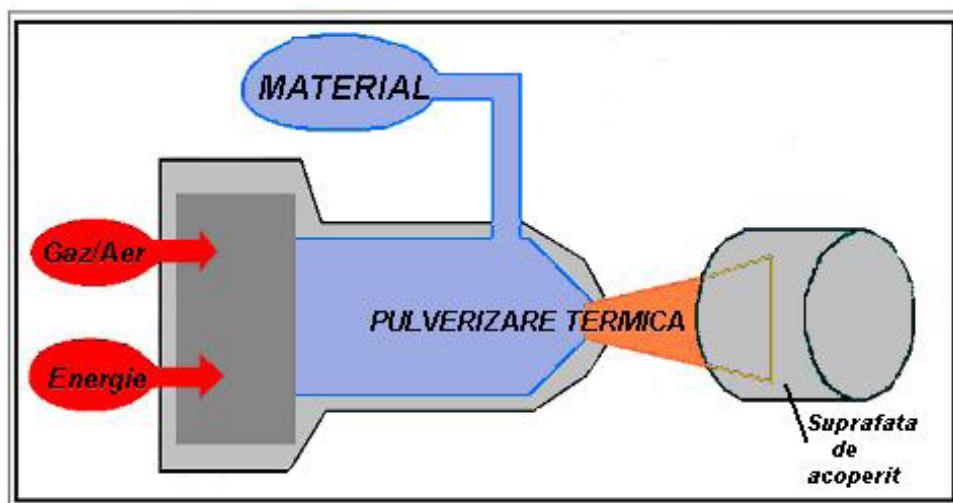


Fig. 2 Schema de principiu a pulverizării termice [Secosan I., teza de doctorat 2012]

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.

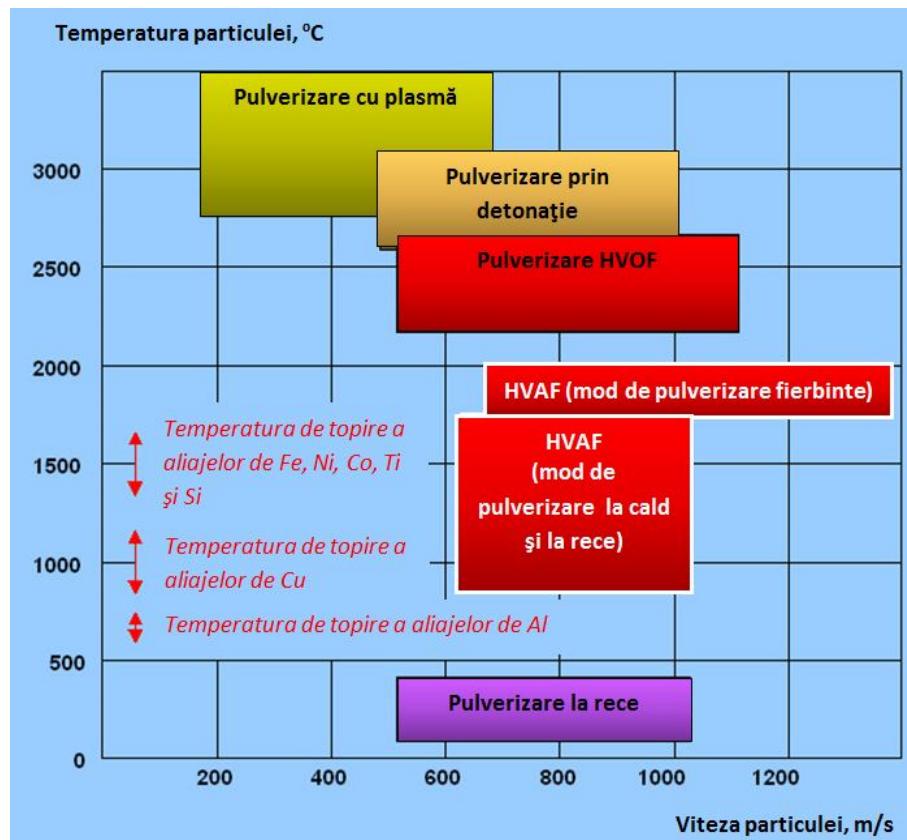


Fig. 3 Caracteristicile proceselor de pulverizare termică [www.kermetico.com]

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 fară a afecta în mod semnificativ comportamentul la coroziune al acestuia prin depunerea pe suprafață 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 Al₂O₃-TiO₂ 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 și 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 suprafața materialului de baza. Din acest punct de vedere componentele pe care urmează a fi facute depunerii trebuie pregătite corespunzător.

In urma pregătirii suprafetelor in vederea pulverizării se urmărește obținerea 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 pregătirea suprafetei este necorespunzătoare aceasta poate conduce la imperfecțiuni de tipul fisurilor sau exfolierilor stratului atât după procesul de depunere cat și în timpul exploatarii componentei.

In vederea realizării 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 Al₂O₃-TiO₂ cu ajutorul metodelor de pulverizare in plasma (APS) si cu flacara de mare viteza (HVOF). Caracteristicile celor două procedee de pulverizare sunt prezentate in tabelul 2.

Geometria probelor de titan si tehnologia pregătirii acestora in vederea depunerilor este prezentată in figura 4. Suprafața substratului a fost sablată cu corindon in prezenta aerului comprimat la o presiune intre 4-6 atm. In urma sablării s-a obținut o suprafață curată și rugoasă (Ra = 7,77 μm). Înaintea depunerii, suprafața s-a degresat cu acetona.

Tabelul 2 Caracteristicile metodelor de pulverizare termică HVOF și 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%

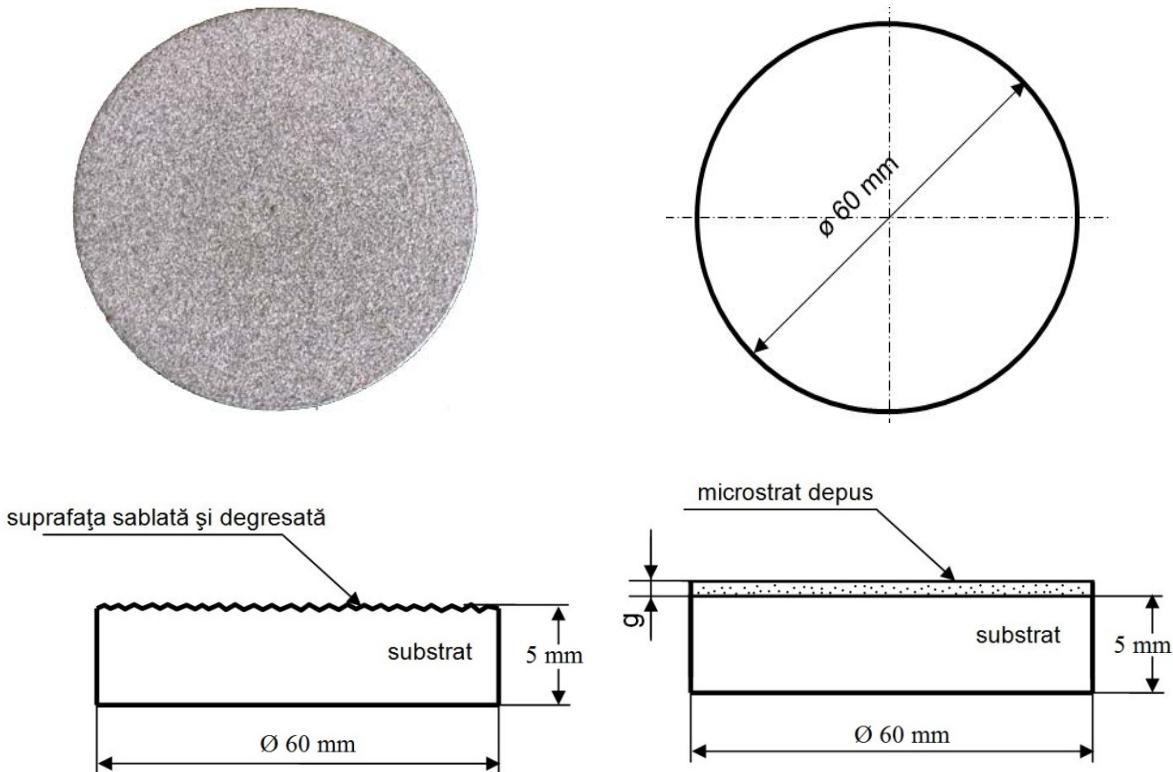


Fig. 4 Pregatirea suprafetelor pentru depunere

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 suprafetei și calitatea stratului (prezenta 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 folosite pentru pulverizare termică HVOF și APS sunt prezentati in tabelul 3 si 4.

In cazul pulverizarii termice HVOF ca si amestec combustibil s-au folosit etena si oxigenul iar gazul transportor al pulberii a fost azotul. Pentru metoda APS ca si 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 µm
	Marcă	Amdry 6220 – Sulzer Metco
Pregătire substrat		Corund
Presiune [Bar]/Distanță [mm]		6 / 120
Rugozitate substrat [µm]		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 [µm]		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
	Dimensiuni
Pulbere	Material
	Granulație
	Marcă
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

Distanta de pulverizare la ambele procedee a fost stabilita la valoarea optima de 450 mm. Grosimea straturilor obtinute a fost de aproximativ 260 microni si a fost obtinuta prin 5 treceri ale pistolului de pulverizare pe suprafata materialului pentru substrat.

O imagine din timpul pulverizarii folosind pistolul de pulverizare HVOF este prezentata in figura 5.

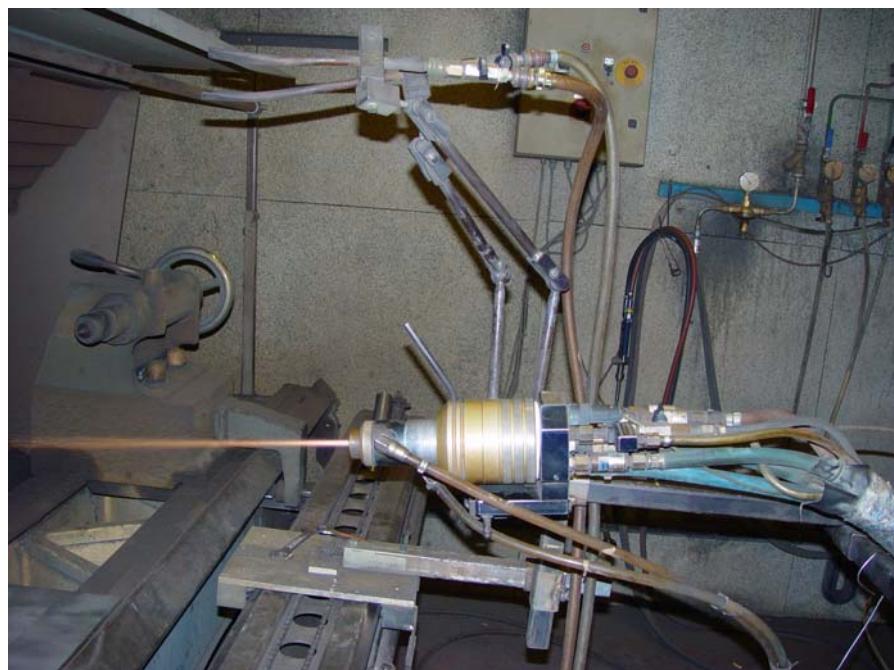


Fig. 5 Imagine din timpul pulverizarii folosind metoda HVOF

In figura 6 se prezinta doua imagini macroscopice ale straturilor depuse prin metodele HVOF (6a) si APS (6b).

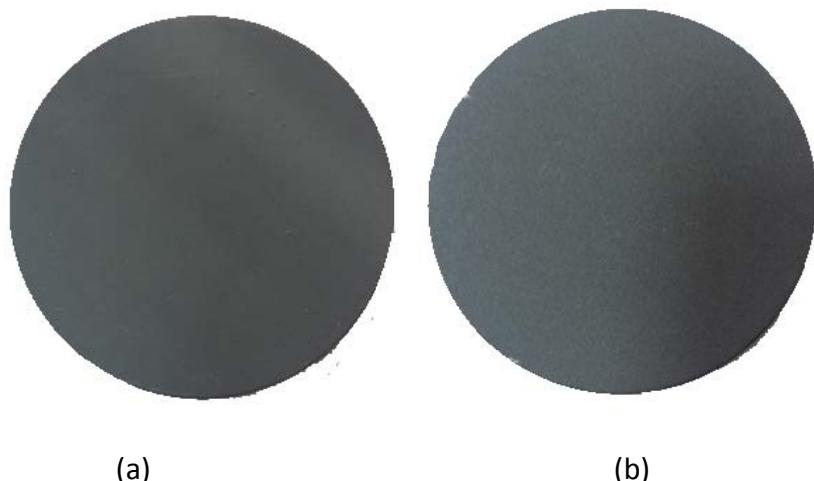


Fig. 6 Imagini ale straturilor depuse prin cele doua metode (a)-HVOF, (b)- APS

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 260 microni. Prin tratamentul de suprafata cu fascicul de electroni s-a dorit retopirea integrala a stratului de depus de Al_2O_3 precum si o mica parte din substratul de titan 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 aderentei precum si obtinerea unui nou material la suprafata cu proprietati de exploatare imbunatatite.

Probele au fost retopite utilizand o instalatie cu fascicul de electroni in regim pulsat GESA (Fig. 7) din dotarea Institutului de tehnologie Karlsruhe (Institute for Pulsed Power and Microwave Technology) Germania. Instalatia este capabila sa dezvolte regimuri de lucru sub forma de impuls fiind constituita in dintr-un tun electronic de tip triodă cu un catod de emisie exploziv multipunct.

Gepulste ElektronStrahl Anlage - GESA

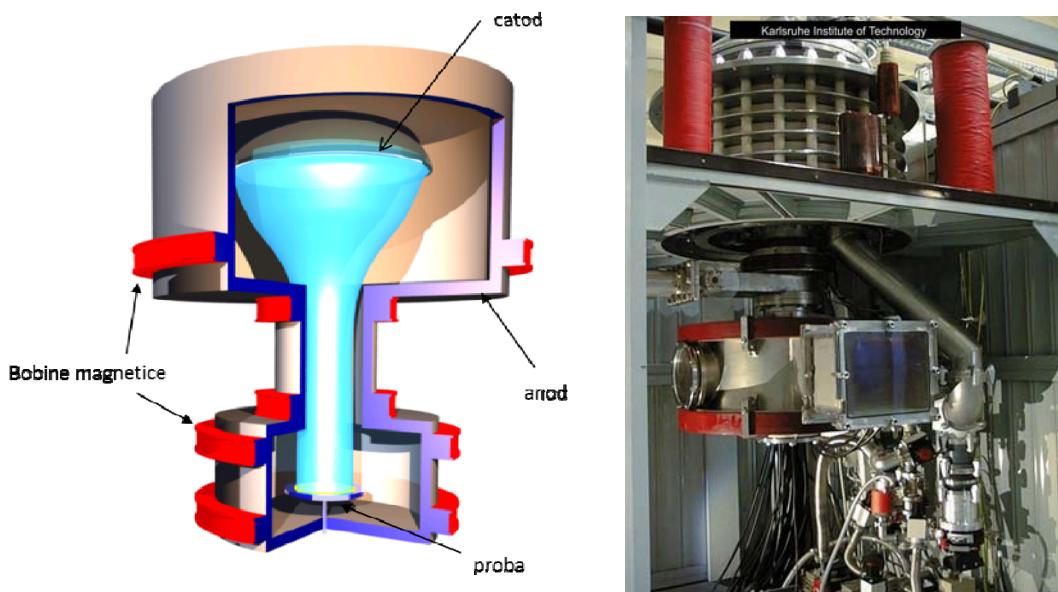


Fig. 7 Instalatia de tratament prin fascicul de electroni GESA din dotarea Institutului de tehnologie Karlsruhe

Caracteristicile instalatiei GESA:

- energia electronilor: 50 - 400 keV;
- densitatea de energie : $\sim 6 \text{ MW / cm}^2$
- durata impulsului: 1 - 40 μs

- diametrul fasciculului : 5 - 10 cm
- tensiunea de accelerare: 80 - 140 kV
- densitatea de curent pe proba: 5 - 15 A/cm²
- adancimea maxima de penetrare: ~ 100 mm

In vederea incercarilor preliminare si a optimizarii parametrilor de retopire s-au tataj probele pulverizate termic la dimensiuni de ordinul 10x 10 mm². Toate incercarile au fost efectuate prin bombardarea probelor cu un singur impuls (one shot).

B.4 Retopirea cu fascicul de electroni a straturilor Al₂O₃-TiO₂

In cazul tratamentului de suprafata, dupa stabilirea parametrilor optimi de proces s-a procedat la retopirea integrala a stratului de suprafata si o parte din substratul de titan obtinandu-se o zona alianta. Probele au fost retopite cu un singur impuls, durata pulsului fiind de 40 microsecunde iar energia depusa pe proba 56 J/cm².

In figurile 8 si 9 se prezinta cateva imagini obtinute la microscopul electronic cu baleaj ale suprafetei stratului de Al₂O₃-TiO₂ pulverizat prin metodele APS inainte si dupa retopirea cu fascicul de electroni.

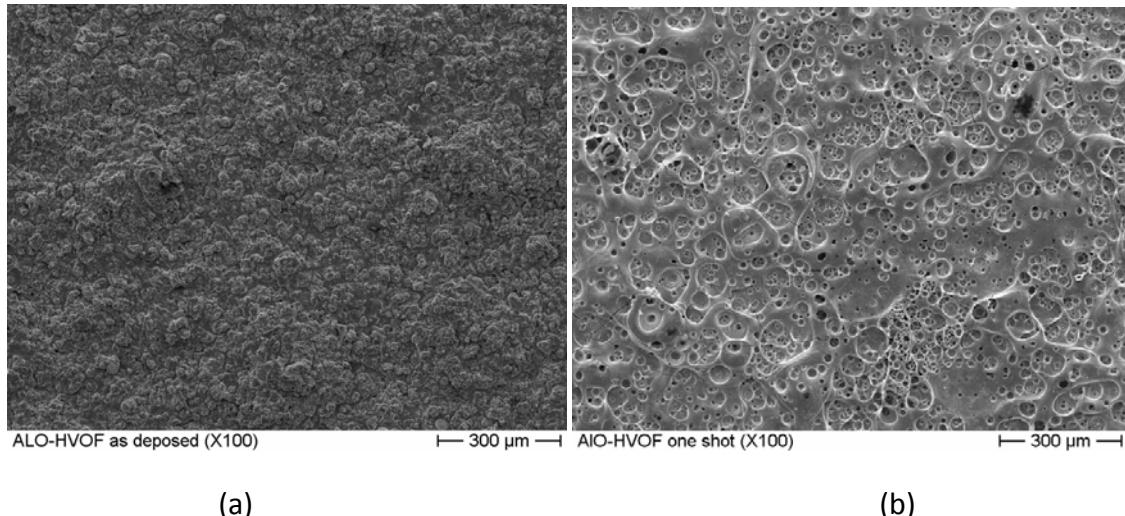


Fig. 8 Imagini MEB ale suprafetei stratului pulverizat HVOF inainte (a) si dupa retopirea (b) cu fascicul de electroni

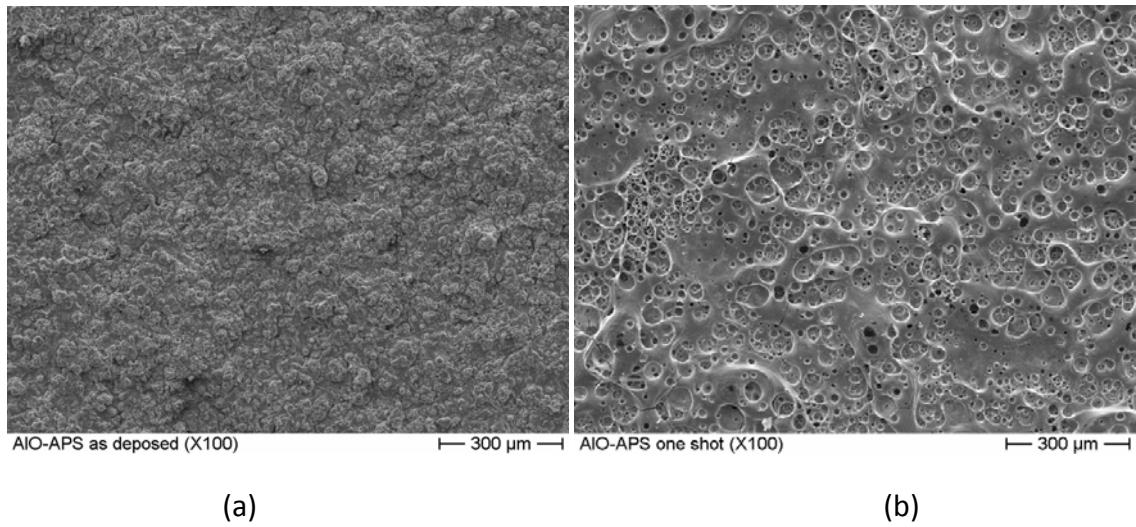


Fig. 9 Imagini MEB ale suprafetei stratului pulverizat APS inainte (a) si dupa retopirea (b) cu fasicul de electroni

In urmatorul raport de cercetare se vor caracteriza straturile depuse si retopite prin metode moderne de investigatie.

Director proiect,

S.I.dr.ing. Ion-Dragoș UȚU