

UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE MECANICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

Conducători științifici:

Prof. Dr. Ing. Ion MITELEA
Prof. Dr. Ing. Viorel – Aurel ȘERBAN

Ing. Simona – Elena CUTEAN

2015

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijin parțial din grantul de studii doctorale IOSUD – UPT cu regim de finanțare de la buget și fonduri proprii UPT, respectiv contractul de finanțare POSDRU/159/1.5/S/137070 cofinanțat din Fondul Social European "Creșterea atractivității și performanței programelor de formare doctorală și postdoctorală pentru cercetători în științe ingineresti - ATTRACTING", în cadrul Programului Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013. Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației al Facultății de Mecanică de la Universitatea Politehnica din Timișoara.

La încheierea procesului de elaborare a lucrării de doctorat, doresc să aduc mulțumiri în mod deosebit *conducătorilor de doctorat Prof. Dr. Ing. Ion Mitelea și Prof. Dr. Ing. Viorel – Aurel Șerban*, rectorul Universității Politehnica Timișoara, pentru sprijinul total și necondiționat pe care mi l-au dăruit, pentru disponibilitatea prin timpul acordat și îndrumările oferite în tot acest timp necesar redactării lucrării de doctorat. Prin profesionalismul de înaltă ținută academică, răbdarea, înțelegerea și prin cunoștințele împărtășite, încurajarea permanentă și îndrumarea pe etape succesive în care m-au susținut, au avut o contribuție foarte importantă în elaborarea și finalizarea acestei lucrări.

Mulțumesc de asemenea și *comisiei de îndrumare* compusă din *Ș.L. Univ. Dr. Ing. Mircea Burcă, Ș. L. Univ. Dr. Ing. Cosmin Codrean, Ș. L. Univ. Dr. Ing. Ion Dragoș Uțu* pentru sprijinul acordat. Mulțumesc *membrilor Comisiei de doctorat* pentru evaluarea și susținerea tezei de doctorat, pentru onoarea ce mi-o fac prin analiza lucrării precum și pentru acceptul de participare.

Alese mulțumiri tuturor celor ce mi-au fost alături în elaborarea acestei lucrări, *colegilor, profesorilor și întregii echipe* a Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației de la Universitatea Politehnica Timișoara.

Mai mult decât simple mulțumiri, le exprim în special *părinților* dar și *celor apropiați*, cei care de-a lungul anilor au contribuit la formarea mea, la persoana care am devenit.

Timișoara, Mai 2015

CUTEAN (căș. DOGAR) Elena Simona

CUPRINS

Notății, abrevieri, acronime.....	7
Listă de tabele.....	8
Listă de figuri.....	9
Introducere.....	12
1. Structura și proprietățile titanului și a aliajelor sale.....	13
1.1. Introducere.....	13
1.2. Caracteristici fizice.....	17
1.3. Caracteristici chimice.....	19
1.4. Caracteristici mecanice.....	20
1.5. Aliajele titanului. Tratamente termice.....	23
1.6. Aplicații potențiale.....	26
1.7. Necesitatea acoperiri cu titan a pieselor din oțel. Metode de generare a straturilor de acoperire cu titan.....	31
1.8. Stadiul actual al cercetărilor.....	32
1.9. Obiectivele tezei de doctorat.....	34
2. Cercetări asupra procesului de depunere HVOF a titanului pe substraturi din oțel.....	35
2.1. Introducere.....	35
2.2. Programul experimental.....	39
2.2.1. Materiale utilizate.....	39
2.2.2. Pregătirea probelor în vederea pulverizării HVOF.....	40
2.2.3. Standul experimental.....	42
2.2.4. Parametrii de proces.....	47
2.2.5. Examinări sclerometrice.....	48
2.2.6. Examinări micrografice asupra sistemului strat – substrat.....	48
2.2.7. Determinarea grosimii stratului depus. Compatibilitatea mecanică.....	51
2.2.8. Analize EDX și de difracție cu raze X.....	56
2.3. Concluzii.....	59
3. Oportunități de depunere prin sudare WIG a titanului pe substraturi din oțel.....	61
3.1. Introducere.....	61
3.2. Procedura experimentală.....	63
3.2.1. Materiale utilizate.....	63
3.2.2. Pregătirea probelor în vederea încărcării prin sudare WIG.....	65
3.2.3. Standul experimental.....	66
3.2.4. Parametrii de proces.....	70
3.2.5. Defecte tehnologice și măsuri de prevenire.....	76
3.3. Rezultate experimentale.....	76
3.3.1. Examinări micrografice asupra sistemului strat – substrat.....	76
3.3.2. Analize EDX și de difracție cu raze X.....	80
3.3.3. Examinări sclerometrice.....	87
3.3.4. Compatibilitatea mecanică a sistemului strat – substrat.....	88
3.4. Concluzii.....	93
4. Comportarea la coroziune a straturilor de acoperire cu titan.....	95
4.1. Rezistența la coroziune a straturilor depuse HVOF.....	96
4.1.1. Testarea în mediu de clorură de sodiu (3% NaCl).....	97
4.1.2. Testarea în acid 0,5 M HCl.....	99

6 Cuprins

4.2.	Rezistența la coroziune a straturilor depuse prin sudare WIG.....	101
4.2.1.	Testarea în mediu de clorură de sodiu (3% NaCl).....	101
4.2.2.	Testarea în acid 0,5 M HCl.....	103
4.3.	Analiza comparativă a rezistenței la coroziune a straturilor depuse HVOF și WIG.....	105
4.4.	Concluzii.....	107
5.	Concluzii finale, contribuții originale și direcții viitoare de cercetare.....	109
	Bibliografie.....	113

Notații, abrevieri, acronime

λ - Lungimea de undă;
 λ_{k0} - Anticatomul;
 Δ - Legea Bragg;
 Θ - Unghiul de difracție;
A - Alungirea la rupere;
AWS - (American Welding Society) Societatea Americană de Sudură;
C45Ti60 μ m - Probă din oțel cu strat de titan depus cu grosimea de 60 μ m;
C45Ti120 μ m - Probă din oțel cu strat de titan depus cu grosimea de 120 μ m;
CuWIG - Strat de cupru depus prin sudare WIG;
CVC - Rețea cubică cu volum centrat;
CVD - (Chemical Vapor Deposition) - Depunere Chimică din Vaporii;
d - Distanța;
E, Ecorr - Potențialul de coroziune;
EDX - Spectroscopie de raze X dispersivă în energie;
F - Forța;
g - Grosime de strat depus;
HB - Duritatea Brinell;
HC - Rețea hexagonală compactă;
HDH - (Hydrogenation - Dehydrogenation) proces de hidrogenare - dehidrogenare
HV - Duritatea Vickers;
HV0,1 - Duritatea Vickers cu sarcina de 100 gF;
HVOF - (High Velocity Oxygen Fuel), Pulverizare termică cu flacără de mare viteză;
I - Intensitatea curentului electric;
Icorr - Intensitatea curentului de coroziune;
MB - Material de bază;
MIG - (Metal Inert Gas), Sudare în mediu de gaz inert;
MW300 - Magic Wave 300, Instalația de sudare WIG;
n - Număr întreg reprezentând ordinul de difracție,
P1 - Probă oțel marca C45 cu grosime de strat de titan depus de 60 μ m;
P2 - Probă oțel marca C45 cu grosime de strat de titan depus de 120 μ m;
PVD - (Physical Vapor Deposition) - Depunere din Fază de Vaporii;
r - Raza;
Rm - Rezistența de rupere la tracțiune;
Rp0,2 - Limita de curgere convențională;
SEM - (Scanning Electron Microscopy), Microscopie electronică cu baleiaj;
STAS - Standard de stat;
T.T.T. - Diagrama temperatură - timp - transformare;
TiWIG - Strat de titan depus prin sudare WIG;
U - Tensiune aplicată [kV];
 v_c , v_{corr} - Indicele gravimetric, viteza de corodare;
 Xv_d - Viteza tubului de raze [$^{\circ}$ /min],
WIG - (Wolfram Inert Gas) Sudare cu electrod de wolfram în mediu inert de gaz;
Z - Gâtuirea la rupere;
ZIT - Zona influențată termic;
ZIT1 - Zona influențată termic la depunerea stratului de cupru;
ZIT2 - Zona influențată termic la depunerea stratului de titan.

LISTĂ FIGURI

Figura 1.1. Titan pur sub diferite forme.....	15
Figura 1.2. Tehnici de ingineria suprafețelor.....	16
Figura 1.3. Densitatea materialelor selectate.....	18
Figura 1.4. Influența oxigenului asupra caracteristicilor mecanice ale titanului.	20
Figura 1.5. Influența oxigenului, azotului, hidrogenului și carbonului asupra durității titanului.....	21
Figura 1.6. Influența elementelor alfa-gene, neutrogene, și beta-gene asupra transformării polimorfe a titanului.....	24
Figura 1.7. Grafic T.T. aliaje de titan.....	25
Figura 1.8. Motor cu reacție din titan (cadru, paletele ventilatorului, arbori, discuri)	29
Figura 1.9. Tren de aterizare din titan și rezervor auxiliar de combustibil.....	29
Figura 1.10. Aplicații ale titanului în domeniul automotiv.....	30
Figura 1.11. Aplicații militare din titan (a. Rotor de elicopter, b. Perete despărțitor, c. Ghidaj central al rezervorului).....	30
Figura 1.12. Utilizarea titanului în domeniul sportiv și cel medical.....	31
Figura 1.13. Reprezentarea schematică a tendinței spontane de coroziune a metalelor.....	31
Figura 2.1. Interdisciplinaritatea domeniului pulverizării termice.....	35
Figura 2.2. Schema de principiu a unui sistem de pulverizare HVOF.....	37
Figura 2.3. Schema de principiu a procedurii de pulverizare termică HVOF....	38
Figura 2.4. Aspectul microscopic (SEM) al pulberii de titan.....	40
Figura 2.5. Instalația de sablare.....	41
Figura 2.6. Aspectul probelor sablate.....	42
Figura 2.7. Arzătorul de tip ID CoolFlow.....	42
Figura 2.8. Alimentarea cu oxigen și gaz combustibil a instalației HVOF.....	43
Figura 2.9. Dozatorul de pulbere.....	44
Figura 2.10. Panoul de control al gazului purtător respectiv al debitului de pulbere	44
Figura 2.11. Modulul de comandă.....	45
Figura 2.12. Incita izolată fonic pentru pulverizarea HVOF.....	46
Figura 2.13. Imagine din timpul procesului de pulverizare termică cu metoda HVOF.....	46
Figura 2.14. Pulbere de titan depusă prin metoda HVOF pe substrat din oțel nealiat.....	47
Figura 2.15. Variația microdurității pe secțiunea stratului depus.....	48
Figura 2.16. Aspectul microscopic al oțelului carbon utilizat ca substrat.....	49
Figura 2.17. Aspectul microscopic al sistemului strat titan – substrat oțel de carbon (C45) la diferite mărimi.....	49
Figura 2.18. Analiza SEM a pulberii de titan.....	50
Figura 2.19. Analiza SEM a stratului de titan depus prin metoda HVOF.....	50
Figura 2.20. Analiza SEM în secțiune a stratului de titan depus prin metoda HVOF.....	51
Figura 2.21. Defecte de suprafață generate de testele de zgâriere.....	53
Figura 2.22. Rezultatele testului de zgâriere pentru 1 – C45Ti60μm cu rata de încărcare 125 N/min.....	54

10 Listă figuri

Figura 2.23. Rezultatele testului de zgâriere pentru 2 – C45Ti60 μ m cu rata de încărcare 200 N/min.....	54
Figura 2.24. Rezultatele testului de zgâriere pentru 3 – C45Ti120 μ m cu rata de încărcare 125 N/min.....	55
Figura 2.25. Rezultatele testului de zgâriere pentru 4 – C45Ti120 μ m cu rata de încărcare 200 N/min.....	55
Figura 2.26. Analiza de difracții cu raze X a stratului de titan.....	57
Figura 2.27. Analiza compoziției chimice a pulberii de titan.....	57
Figura 2.28. Analiza compoziției chimice a stratului depus.....	58
Figura 3.1. Clasificarea procedeelor de sudare în funcție de energia utilizată la încălzirea materialelor.....	62
Figura 3.2. Clasificarea procedeelor de sudare prin topire.....	62
Figura 3.3. Aspectul probelor înainte de punerea în sudare WIG	65
Figura 3.4. Duritatea Vickers în sistemele Ti – Fe și Ti - Cu.....	66
Figura 3.5. Instalația de sudare WIG.....	66
Figura 3.6. Pistoletul.....	67
Figura 3.7. Componentele pistolului.....	67
Figura 3.8. Sursa de curent.....	68
Figura 3.9. Principiul sudării WIG.....	71
Figura 3.10. Sistemul seminecanizat de alimentare cu material de adaos	72
Figura 3.11. Difuzor de gaz.....	72
Figura 3.12. Controlul temperaturii.....	72
Figura 3.13. Strat Cu depus prin sudare WIG.....	73
Figura 3.14. Strat Cu prelucrat.....	74
Figura 3.15. Sudare WIG.....	75
Figura 3.16. Strat de Ti depus prin sudare WIG.....	75
Figura 3.17. Defecte tehnologice a stratului de titan depus prin sudare.....	76
Figura 3.18. Analiza microscopică strat - substrat.....	77
Figura 3.19. Analiza microscopică pentru strat Cu și ZIT-uri	77
Figura 3.20. Analiza microscopică pentru stratul de Ti.....	77
Figura 3.21. Imagine SEM substrat – straturi depuse.....	78
Figura 3.22. Variația Fe, Cu, Ti.....	78
Figura 3.23. Imagine SEM substrat – strat Cu, Ti.....	78
Figura 3.24. Variația Ti, Cu.....	79
Figura 3.25. Imagine SEM interfață Ti – Cu.....	79
Figura 3.26. Variația Cu, Fe.....	79
Figura 3.27. Imagine SEM interfață Cu - Oțel.....	79
Figura 3.28. Imagine SEM strat de Ti.....	80
Figura 3.29. Analiză compoziție chimică substrat oțel.....	81
Figura 3.30. Analiză compoziție chimică ZIT 1 – interfață oțel – strat Cu.....	81
Figura 3.31. Analiză compoziție chimică strat intermediar Cu.....	82
Figura 3.32. Analiză compoziție chimică ZIT 2 – interfață Cu – Ti.....	82
Figura 3.33. Analiză compoziție chimică strat Ti – zona adiacentă stratului de Cu.....	83
Figura 3.34. Analiză compoziție chimică strat Ti la suprafață.....	84
Figura 3.35. Variația concentrațiilor elementelor chimice strat - substrat.....	85
Figura 3.36. Echipamentul de difracție cu raze X, Dron.....	85
Figura 3.37. Difracție cu raze X pe straturi Oțel, Cu, Ti.....	86
Figura 3.38. Difracție cu raze X pe suprafața stratului de Ti.....	86
Figura 3.39. Variația microdurității în secțiune.....	87

Figura 3.40. Principiul testului de zgâriere.....	88
Figura 3.41. Model grafic pentru determinarea aderenței.....	89
Figura 3.42. Defecte de suprafață generate de testele de zgâriere: 1 – Fisuri unghiulare, 2 – Fisuri paralele, 3 – Fisuri transversale semi-circulare, exfoliere strat, 4 – Finalul testului.....	89
Figura 3.43. Grafic test de zgâriere pentru stratul de titan.....	90
Figura 3.44. Imagini micrografice test zgâriere strat Ti.....	90
Figura 3.45. Grafic test de zgâriere pentru stratul de Cu.....	91
Figura 3.46. Imagini micrografice test zgâriere strat Cu.....	92
Figura 4.1. Instalația folosită pentru determinarea comportamentului la coroziune.....	96
Figura 4.2. Curbele de polarizare ale probelor testate în soluție 3%NaCl.....	98
Figura 4.3. Suprafața corodată a – substrat de oțel carbon (C45), b – stratul de Ti în mediu de clorură de sodiu.....	98
Figura 4.4. Curbele de polarizare ale probelor testate în soluție 0,5 M HCl.....	100
Figura 4.5. Suprafața corodată a – substrat de oțel carbon (C45), b – stratul de Ti în mediu acid.....	100
Figura 4.6. Ratele de coroziune ale substratului metalic și a celor două grosimi de strat de titan (60 respectiv 120 μm) testate în soluție 3%NaCl respectiv 0,5 M HCl.....	101
Figura 4.7. Curbele de polarizare ale probelor testate în soluție 3%NaCl.....	102
Figura 4.8. Suprafața corodată a – substrat de oțel carbon, b – stratul de Ti în mediu de clorură de sodiu.....	103
Figura 4.9. Curbele de polarizare ale probelor testate în soluție 0,5 M HCl.....	104
Figura 4.10. Suprafața corodată a – substrat de oțel carbon, b – stratul de Ti în mediu acid.....	104
Figura 4.11. Ratele de coroziune ale substratului metalic și a stratului de Ti testate în soluție 3%NaCl respectiv 0,5 M HCl.....	105
Figura 4.12. Ratele de coroziune ale straturilor de titan depuse HVOF și WIG testate în soluție de 3%NaCl.....	106
Figura 4.13. Ratele de coroziune ale straturilor de titan depuse HVOF și WIG testate în soluție 0,5 M HCl.....	107

LISTĂ TABELE

Tabel 1.1. Proprietățile fizice și chimice ale titanului.....	17
Tabel 1.2. Conductivitatea termică.....	22
Tabel 1.3. Aplicații ale titanului și aliajelor sale.	28
Tabel 2.1. Performanțele procedurii de pulverizare HVOF.....	38
Tabel 2.2. Compoziția chimică pentru oțel carbon.....	39
Tabel 2.3. Parametrii procesului de sablare.....	41
Tabel 2.4. Parametrii procesului de depunere HVOF.....	47
Tabel 2.5. Grosimea microstraturilor de titan depuse pe substrat din oțel nealiat obținute prin pulverizare termică HVOF.....	52
Tabel 2.6. Parametrii de lucru pentru testul de zgâriere.....	53
Tabel 2.7. Analiza compoziției chimice a pulberii de titan.....	58
Tabel 2.8. Analiza compoziției chimice a stratului depus.....	59
Tabel 3.1. Compoziție chimică oțel, definită de EN 10025/2.....	64
Tabel 3.2. Compoziție chimică sârmă de cupru.....	64
Tabel 3.3. Specificație tehnică pentru procedurii de sudare.....	64
Tabel 3.4. Proprietăți mecanice sârmă cupru.....	64
Tabel 3.5. Compoziția chimică a electrozilor de wolfram după ISO 6848.....	68
Tabel 3.6. Parametrii tehnologici de sudare (start Cu).....	73
Tabel 3.7. Parametrii tehnologici de sudare (start Ti).....	74
Tabel 3.8. Analiză compoziție chimică substrat oțel.....	81
Tabel 3.9. Analiză compoziție chimică ZIT1.....	81
Tabel 3.10. Analiză compoziție chimică strat intermediar de Cu.....	82
Tabel 3.11. Analiză compoziție chimică ZIT2.....	83
Tabel 3.12. Analiză compoziție chimică strat Ti – zona adiacentă stratului de Cu.....	83
Tabel 3.13. Analiză compoziție chimică strat Ti la suprafață.....	84
Tabel 3.14. Parametrii de lucru pentru testul de zgâriere.....	89
Tabel 4.1. Valorile parametrilor testului de coroziune în soluție 3%NaCl.....	97
Tabel 4.2. Valorile parametrilor testului de coroziune în soluție 0,5 M HCl.....	99
Tabel 4.3. Valorile parametrilor testului de coroziune în soluție 3%NaCl.....	102
Tabel 4.4. Valorile parametrilor testului de coroziune în soluție 0,5 M HCl.....	103
Tabel 4.5. Valorile parametrilor testului de coroziune a straturilor depuse HVOF și WIG în soluție 3%NaCl.....	106
Tabel 4.6. Valorile parametrilor testului de coroziune a straturilor depuse HVOF și WIG în soluție 0,5 M HCl.....	107

INTRODUCERE

Tema abordată în această lucrare este de real interes în majoritatea industriilor consumatoare de materiale metalice. Industria constructoare de autovehicule este cea mai mare consumatoare de materiale metalice, urmată în deaproape de industria aerospațială, chimică, energetică, de larg consum și de domeniul construcțiilor respectiv al transporturilor. Alegerea materialelor și a proceselor de prelucrare a acestora este o etapă dificilă, dar de o importanță majoră pentru performanțele și costul produsului. Oțelul și fonta au fost materialele metalice de bază din principalele sectoare industriale, astăzi însă tendința pe termen lung este de a utiliza materiale ușoare, mai rezistente și mai durabile. Titanul este materialul metalic care prezintă un mare interes în domeniul industriei cât și în domeniul cercetării, datorită proprietăților sale și utilizării limitate cauzată de costul ridicat de producție. Pentru început s-a realizat o analiză a proprietăților fizice, chimice și mecanice a acestuia și a domeniului său de aplicare. Utilizarea titanului conferă un raport favorabil rezistență / greutate, rezistență excelentă la coroziune, duritate, cu o limită de oboseală ce garantează longevitate în majoritatea aplicațiilor. Procesele care modifică suprafața materialelor, pentru îmbunătățirea performanțelor în exploatare, a creșterii duratei de viață, respectiv pentru a obține efecte economice considerabile reprezintă soluția ce diminuează inconvenientele utilizării titanului.

Din aceste considerente, lucrarea de față este rezultatul activității teoretice cât și aplicative, în scopul înlocuirii pieselor din titan cu piese din oțel acoperite la suprafață cu straturi de titan fie prin procedeul de pulverizare termică HVOF, fie prin sudare WIG.

Lucrarea este structurată pe cinci capitole. Primul capitol abordează aspectele teoretice privind structura și proprietățile titanului cu expunerea obiectivelor tezei iar, partea de consistență este detaliată în capitole dedicate cercetărilor experimentale („Cercetări asupra procesului de depunere HVOF a titanului pe substraturi din oțel”, „Oportunități de depunere prin sudare WIG a titanului pe substraturi din oțel”, „Comportarea la coroziune a straturilor de acoperire cu titan”) urmate de prezentarea concluziilor finale.

1. STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE TITANULUI ȘI A ALIAJELOR SALE

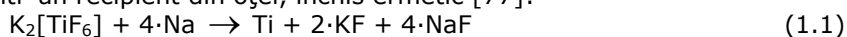
1.1. Introducere

Titanul este un element chimic cu simbolul **Ti** și numărul atomic 22. El face parte din categoria metalelor de tranziție cu rezistență ridicată, o densitate mică și o bună stabilitate la coroziune, inclusiv față de apa de mare, apă regală și clor, având o culoare argintie. Titanul poate fi folosit în combinații cu fierul, vanadiul, molibdenul și alte elemente, cu scopul de a produce aliaje rezistente mecanic și ușoare pentru construcții aerospațiale (motoare cu reacție, proiectile sau nave spațiale), uz militar, procese industriale (chimice și petro - chimice, uzine de desalinizare, hârtie), automobile, instalații agro-alimentare, proteze medicale, implanturi ortopedice, instrumente și pile dentare, implanturi dentare, bijuterii, telefoane mobile, etc. [109].

El apare în anumite depozite de minerale, în special rutil și ilmenit, care sunt larg distribuite în scoarța Terrei și în litosferă, și se găsește în aproape toate vietățile, rocile, acumulările de apă sau soluri. Cel mai comun compus al său, dioxidul de titan, este utilizat la fabricarea pigmentilor albi. Alți compuși includ tetraclorura de titan (TiCl_4 folosită în scrisul pe cer și ca un catalizator) și tricolorura de titan (TiCl_3 , folosită ca un catalizator în procesul de fabricare a polipropilenei) [109].

Titanul a fost descoperit cu cca. 200 de ani în urmă de geologul amator și pastorul William Gregor. El a recunoscut prezența unui nou element în ilmenit când a găsit nisip negru pe malul unui pârâu de lângă o parohie din Manaccan și a observat că acesta era atras de magnet. Analiza nisipului a determinat prezența a doi oxizi metalici: oxid de fier (ceea ce explică atracția față de magnet) și 42,25% un oxid metalic de culoare albă pe care nu îl putea identifica. Gregor, realizând că oxidul necunoscut conținea un metal care nu se potrivea cu proprietățile niciunui alt element cunoscut pe atunci, a dat raportul Societății Geologice Regale din Cornwall și jurnalului de știință german *Crell's Annalen* [77].

Procesele necesare pentru a extrage titanul din minereurile sale variate sunt laborioase și costisitoare; nu este posibilă reducerea în maniera normală, prin încălzirea în prezența carbonului, căci acesta ar produce carbură de titan. În 1825, chimistul suedez Jons Jakob Berzelius a obținut primele probe de titan metalic prin reducerea $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$ cu sodiu metalic, iar în 1887 Nilson și Pettersson prepară probe de titan metalic, cu o puritate de 95%, prin reducerea tetraclorurii de titan (TiCl_4) cu sodiu metalic într-un recipient din oțel, închis ermetic [77]:



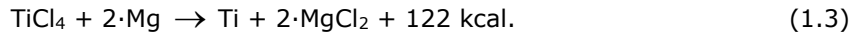
Titanul metalic de puritate 99% a fost obținut abia în 1910, de către metalurgul american Matthew A. Hunter prin reducerea tetraclorurii de titan cu sodiu

metalic la 700 – 800 °C, într-o incintă de oțel închisă ermetic. În 1925, Van Arkel și de Boer au obținut titan metalic prin disocierea termică a tetraiodurii de titan în vid:



Prin acest procedeu se obține titan de puritate ridicată (99,95%).

Metalul nu a fost utilizat în afara laboratorului până în 1932, când William Justin Kroll a dovedit că poate fi produs prin reducerea tetraclorurii de titan în prezența calciului.



Opt ani mai târziu, el a perfecționat procesul, folosind magneziu sau chiar sodiu în ceea ce a devenit cunoscut ca procesul Kroll. Aceste granule sunt compactizate în bare sau piese fie prin presare, fie prin sinterizare în vacuum la 1000-1100°C sau sunt topite în cuptoare electrice cu arc obținând lingouri metalice.

Recent, s-a dezvoltat o nouă tehnică de obținere a titanului, denumită „FFC – Cambridge”. Această metodă utilizează pulbere de dioxid de titan (TiO₂) pentru obținerea unui produs final sub formă de flux continuu de titan topit, ce poate fi utilizat imediat la fabricarea aliajelor comerciale. Prin această metodă se speră la obținerea unui titan mai puțin costisitor pentru industria aerospațială și a bunurilor de lux, precum și utilizarea titanului pentru produse fabricate în mod curent, la fel ca și aluminiul sau anumite mărci de oțeluri [77].

Producția industrială de titan și aliaje de titan a început în anul 1947 și s-a dezvoltat într-un ritm alert, nemaîntâlnit la nici un alt metal. În 1995, producția mondială de titan era în jur de 250.000 tone pe an [77].

Modul de utilizare a titanului diferă de la o țară la alta. De exemplu, SUA a folosit cca. 80% din titanul produs în anul 1990 în industria aeronautică și astronautică, în timp ce Japonia a exportat peste 50% din titanul produs în același an, iar pe piața internă a utilizat cca. 0,1% în inginerie biomedicală [77].

Doar 2% din producția mondială de titan se utilizează sub formă de piese turnate pentru mașini și utilaje, cu toate că această posibilitate de utilizare a cunoscut o creștere spectaculoasă (între 1979 și 1989, producția de piese turnate din titan în SUA a cunoscut o creștere de 260%).

De exemplu, în SUA, cantitatea de aliaje de titan turnate este acoperită astfel:

- cca. 85% de TiAl₆V₄ (Grade 5) pentru utilizări cu scop general;
- cca. 7% de TiAl₆Sn₂Zr₄Mo₂ pentru piese rezistente la temperaturi ridicate;
- cca. 6% de titanul comercial (Grade 2) pentru elemente rezistente la coroziune și aplicații medicale;
- cca. 1% de TiAl₆V₄-ELI pentru elemente destinate domeniului criogenic și aplicațiilor medicale.

În general, titanul are un preț de vânzare ridicat. Dar, prețul acestuia este în scădere pe piața mondială. Există deja firme din Japonia, SUA, Rusia, Franța, Germania care oferă semifabricate din titan comercial, sub formă de bare, plăci, sârme, la un preț de vânzare de 350...220 USD/kg [77].

Caracteristicile sale extraordinare raportul rezistență / masă specifică, este un metal cu 45% mai ușor decât oțelul și cu 60% mai dens decât aluminiul dar de două ori mai rezistent, rezistență mare la temperaturi ridicate, rezistență la coroziune, stabilitate termică, îl fac să devină un metal important pentru industrie. Acest lucru va determina o creștere a producției de titan dar totodată și a prețului datorită tehnologiei scumpe de elaborare a sa, astfel că din anul 2003 și până în

anul 2006 prețul titanului aproape că s-a dublat. În comparație cu alte metale titanul este mult mai scump dar avantajele utilizării lui sunt considerabile [104].

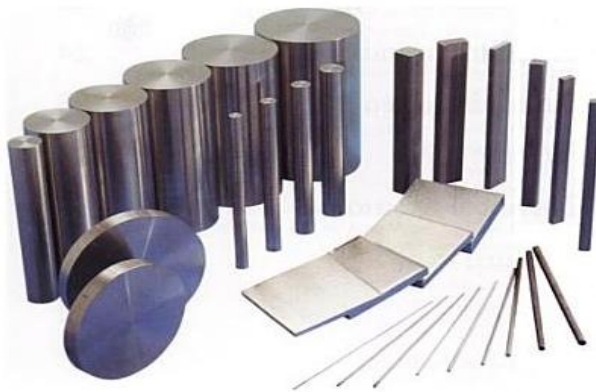


Fig. 1.1. Titan pur sub diferite forme [77]

Dezvoltarea rapidă a tehnicii moderne prin intermediul proceselor tehnologice care se desfășoară în condiții de temperatură și presiune ridicată sau în medii corozive, este strâns legată de folosirea unor materiale noi și de îmbunătățirea substanțială, respectiv o mai mare reproductibilitate a proprietăților materialelor existente [55].

Calitatea pentru orice produs, piesă, semifabricat este determinată în primul rând de proprietățile materialului utilizat implicit de compoziția sa chimică și structura microscopică și totodată de aplicarea anumitor tratamente volumice sau de suprafață.

Majoritatea domeniilor industriale sunt consumatori de materiale metalice. În cadrul industriei constructoare de autovehicule, industriei de construcții navale, industriei energetice exigențele impuse în ceea ce privește materialele metalice cresc din ce în ce mai mult fapt ce implică cunoașterea materialelor, dezvoltarea de noi materiale, tratamente și tehnologii de prelucrare în scopul asigurării calității, cerințelor de exploatare, fiabilității și a costurilor minime.

Cererea din ce în ce mai mare pentru performanțe mai ridicate ale produselor, de reducere a greutateii și de condiții mai provocante de lucru au fost principalele stimulente în a substitui componentele din fontă și oțel cu componente din „aliaje ușoare”, cum ar fi cele de aluminiu și de titan. Aceste aliaje sunt însă caracterizate de o comportare slabă la uzare abrazivă, acest lucru reprezentând un obstacol sever pentru folosirea lor în aplicații tribologice. Aceste neajunsuri pot fi depășite prin mijloace de inginerie a suprafeței [66].

Scopul tehnicilor de inginerie a suprafețelor este de a obține proprietățile dorite la suprafața unei componente. În foarte multe cazuri poate fi strategică combinarea proprietăților materialului de bază (ex. densitate scăzută, rezistență mecanică) cu cele de duritate ridicată, rezistență la uzare și coroziune ale stratului de acoperire [66].

Această cercetare se axează pe procesele de depunere a titanului pe suprafața pieselor din oțel; contrar aparențelor, nu materialul se alege pentru o anumită piesă ci piesele se proiectează avându-se în vedere un anumit material; pentru a obține piese de calitate, materialele utilizate trebuie să prezinte proprietăți

cât mai ridicate, tocmai în ideea de a reuși îmbunătățirea proprietăților de rezistență la coroziune a oțelurilor se va depune un strat de titan pe suprafața acestora. Stratul depus de titan a fost întotdeauna un subiect de teste istovitoare. Tehnicile de modificare a suprafeței precum metodele de depuneri fizice (implantare ionică, acoperiri prin pulverizare în plasmă), tratamente de suprafață termochimice (nitrurarea, carburarea) sunt folosite pentru a mări duritate și rezistența la uzare a suprafețelor aliajelor din titan.

În figura 1.2 este exemplificată clasificarea metodelor de modificare a proprietăților suprafețelor.

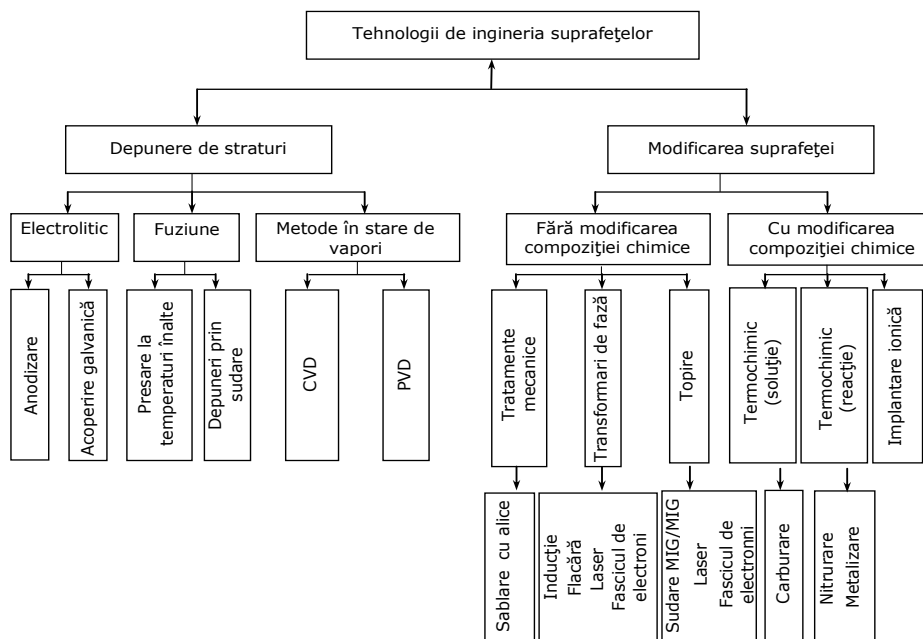


Fig. 1.2. Tehnici de ingineria suprafețelor

Două dintre cele mai folosite proprietăți ale acestui metal sunt rezistența la coroziune și raportul rezistență / masă specifică. În starea sa pură, titanul este la fel de rezistent ca unele tipuri de oțeluri, dar cu 45% mai ușor. Sunt două forme alotropice și cinci izotopi naturali ai acestui element; de la ^{46}Ti până la ^{50}Ti , cu ^{48}Ti fiind cel mai abundent (73,8%). Proprietățile titanului sunt similare chimic și fizic cu cele a zirconului [14], [104].

1.2. Caracteristici fizice

În tabelul 1.1 se prezintă principalele proprietăți fizice și chimice ale titanului.

Tab. 1.1. Proprietățile fizice și chimice ale titanului [77]

Proprietăți fizice și chimice	Valoarea	Unitatea de măsură	
Temperatura de topire	1668	°C	
Temperatura de fierbere	3287	°C	
Căldura specifică	520	J/(kg·K)	
Coeficientul de dilatare termică liniară	$8,5 \cdot 10^{-6}$	grad ⁻¹	
Conductivitatea termică	0,219	W/(cm·K)	
Conductivitate electrică	$0,0234 \cdot 10^6$	(cm·Ω) ⁻¹	
Rezistivitatea electrică	$43,5 \cdot 10^6$	Ω·cm	
Căldura de vaporizare	421	kJ/mol	
Căldura de topire	15,45	kJ/mol	
Presiunea vaporilor (1660°C)	0,49	Pa	
Viteza sunetului (20°)	4140	m/s	
Module de elasticitate	în volum	110	GPa
	de rigiditate	44	GPa
	Young	116	GPa
Susceptibilitate magnetică (18°C)	$1,25 \cdot 10^6$	u.e.m.	
Electronegativitate (Pauling)	1,54	-	
Căldură de atomizare	468,6	KJ/mol	

Rezistența la coroziune a titanului se datorează izolării sale de mediul înconjurător printr-un strat superficial de oxizi. Titanul devine stabil în mediile în care este posibilă formarea peliculei de protecție sau în mediile care nu distrug această peliculă [77].

Titanul este recunoscut pentru raportul său rezistență mecanică / densitate, extrem de favorabil. Este un metal rezistent cu densitate mică, care este destul de ductil (în special în mediile fără oxigen), lucios și alb argintiu în culoare [43].

Cele mai importante metale din prisma densității mici sunt reprezentate și în figura următoare fiind vorba despre litiul, magneziul și aluminiul cu o densitate sub $22,5 \text{ g cm}^{-3}$ dar cu o rezistență scăzută, titanul fiind primul metal care prezintă aceste două proprietăți importante fiind vorba despre densitate mică $4,51 \text{ g/cm}^{-3}$ și rezistență mare [43].

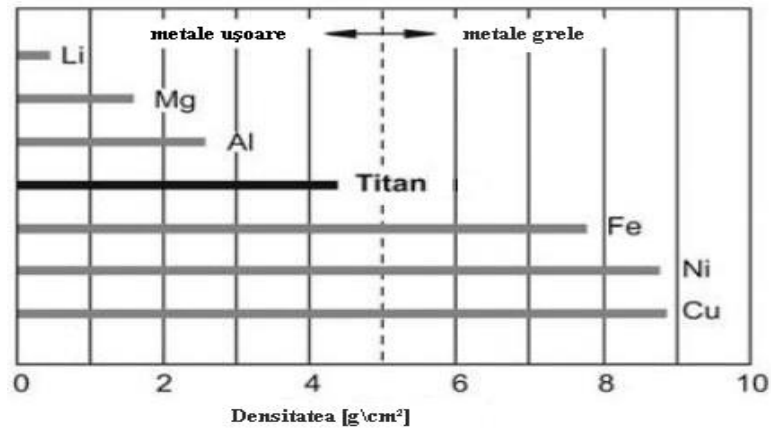


Fig. 1.3. Densitatea materialelor selectate [43]

Temperatura relativ ridicată a punctului de topire (peste 1649°C) îl face folositor ca metal refractar [109].

Tipurile comerciale de titan (cu puritate de 99,2%) au rezistența la rupere prin tracțiune, maximă de 434 MPa, identică cu cea a oțelurilor nealiatate, dar sunt cu 45% mai ușoare. Titanul este cu 60% mai dens decât aluminiul, de două ori mai rezistent decât aliajul de aluminiu 6061 -T₆, cel mai des folosit. Anumite aliaje de titan (ex. Beta C) ating rezistențe la rupere prin tracțiune de peste 1400 MPa. Totuși, metalul își pierde din rezistență când este încălzit la temperaturi mai mari de 430°C (806 F) [43], [109].

Este relativ rezistent, deși nu la fel de puternic precum unele tipuri de oțeluri călite la martensită, nemagnetic și un conducător slab de căldură și electricitate. Titanul este un metal paramagnetic ce se caracterizează printr-o susceptivitate magnetică foarte mică, dar pozitivă, permeabilitatea magnetică este supraunitară, dar rămâne totuși apropiată de unitate.

Acest gen de materiale sunt atrase atunci când sunt introduse într-un câmp magnetic mai intens. Structurile din titan au o limită de oboseală care garantează longevitatea în anumite aplicații [109].

Metalul este, din punct de vedere alotropic, dimorfic, cu forma hexagonală alfa schimbându-se la cea cubică centrată beta la temperatura de 882°C . Căldura specifică a formei alfa crește considerabil cât timp este încălzită la temperatura aceasta de tranziție, dar apoi scade și rămâne oarecum constantă pentru forma beta, indiferent de temperatură. Similar zirconului și hafniului, există și o fază omega suplimentară, care este stabilă termodinamic la presiuni mari, dar care poate fi metastabilă la presiuni ambientale. În această fază, de regulă, structura este hexagonală (*ideală*) sau trigonală (*denaturată*) și poate fi privită ca fiind cauza existenței fononilor acustici de joasă frecvență din faza beta, care pot determina distrugerea planelor cristalografice. Punctul de fuziune este situat la 1725°C , iar masa specifică este relativ mică $\bar{\rho} = 4505\text{ kg/m}^3$ pentru Ti α și 4320 kg/m^3 pentru Ti β la 900°C . Impuritățile nocive ale titanului sunt azotul, carbonul, oxigenul și hidrogenul formând cu acestea o soluție solidă de interstiție precum și oxizi, carburi, nitruri [43].

1.3. Caracteristici chimice

Proprietatea chimică a titanului cea mai notabilă este rezistența sa excelentă la coroziune; este aproape la fel de rezistent ca platina, capabil de a se împotrivi atacurilor cauzate de acizi sau clor dizolvat în apă, dar este solubil în acizi concentrați [56], [109].

Metalul formează un strat de oxid pasiv și protector (adăugând la rezistența împotriva coroziunii) atunci când este expus unei temperaturi ridicate în aer, dar la temperatura camerei rezistă la pierderea lustrului. Când se formează pentru prima dată, acest strat protector este de numai 2 nm grosime, dar continuă să crească încet, ajungând la 25 nm în patru ani [56], [109].

Din punct de vedere chimic, titanul este un element foarte activ situându-se între magneziu și beriliu în seria electrochimică a metalelor. În consecință, titanul ar trebui să se corodeze puternic. Dar, ca și în cazul aluminiului, pe suprafața titanului se formează o peliculă superficială de protecție pe bază de TiO_2 , care are o grosime de 20...50Å, la temperatura mediului ambient. Această peliculă se formează spontan, se regenerează continuu și determină o rezistență excepțională la coroziune.

Rezistența la coroziune poate fi mărită prin:

- aliere cu molibden, zirconiu, reniu, tantal, niobiu, crom, mangan;
- protecție anodică suplimentară;
- adăugarea unor oxidanți;
- în prezența ionilor Fe_3^+ și Cu_2^+ .

Astfel, titanul devine stabil în acid sulfuric, acid acetic, hidrogen sulfurat, atmosfere și soluții de cloruri, în apă marină, în special în medii biologice și în alte medii. Viteza de corodare v_c a titanului se consideră:

- neglijabilă, pentru $v_c < 0,13$ mm/an;
- redusă, pentru $v_c = 0,13...1,27$ mm/an;
- mare (coroziune puternică), pentru $v_c > 1,27$ mm/an.

Deci, rezistența la coroziune a titanului se datorează izolării sale de mediul înconjurător printr-un strat superficial de oxizi. Titanul devine stabil în mediile în care este posibilă formarea peliculei de protecție sau în mediile care nu distrug această peliculă [77].

Titanul arde în aer când este încălzit la 1200 °C (2192 °F) și în oxigen pur la 610 °C (1130 °F) sau mai mult, formând dioxid de titan. Prin urmare, metalul nu poate fi topit în aer liber din cauză că arde înainte de a ajunge la punctul de topire, deci acest proces poate fi efectuat doar într-o atmosferă inertă sau în vid. Este, de asemenea, unul din puținele elemente ce ard în azot gazos pur (la 800 °C sau 1472 °F) și formează azotură de titan, care cauzează pierderea ductilității. Titanul este rezistent la acidul sulfuric și hidrocloric diluați, clor gazos, soluții clorice și la majoritatea acizilor organici [56], [109].

Demonstrat experimental, titanul natural poate deveni radioactiv după ce este bombardat cu nuclei de deuteriu, emițând în principal pozitroni și raze gamma. Când este încins, metalul se combină cu oxigenul, iar când ajunge la 550 °C (1022

°F), se combină cu clorul. De asemenea, reacționează și cu alte halogene și absoarbe hidrogen [43], [109].

Titanul este întotdeauna legat de alte elemente în natură. Este al nouălea cel mai abundent element din scoarța terestră (0,63% după masă) și al șaptelea dintre metale. Este prezent în majoritatea rocilor vulcanice și în cele sedimentare derivate din ele, precum și în vietăți sau în acumulările naturale de apă. De fapt, din cele 801 tipuri de roci vulcanice analizate de United States Geological Survey, 784 conțineau titan. Proporția în care se găsește prin soluri este aproximativ de la 0,5% la 1,5%. Titanul este larg distribuit și se găsește natural mai ales în mineralele anatas, brookit, ilmenit, perovskit, rutil, titanit, dar și în multe minereuri de fier. Dintre acestea, doar rutilul și ilmenitul au importanță economică, cu toate că este dificilă găsirea lor în concentrații mari. Rezervele totale de titan au fost estimate a depăși 600 milioane tone. Meteorii pot conține acest element, care a fost detectat în soare și în stelele de tip M, cel mai rece tip de stea, cu o temperatură de suprafață de 3200 °C (5792 °F). Rocile aduse înapoi de pe lună în timpul misiunii Apollo 17 sunt compuse în procent de 12,1% din TiO_2 . Titanul se mai poate găsi în cenușa cărbunilor, plante sau chiar corpul uman [109].

1.4. Caracteristici mecanice

Caracteristicile mecanice ale titanului depind foarte mult de gradul de puritate, determinat de procedeul de elaborare. Astfel, dacă titanul extras prin descompunerea iodurii de titan conține max. 0,005% N și 0,001% H, titanul obținut prin reducerea tetraclorurii cu magneziu conține 0,04...0,1% O, 0,03...0,06% N și 0,02...0,06% H [77].

Oxigenul, azotul, hidrogenul și carbonul au o influență sensibilă asupra rezistenței mecanice și durității titanului, pe care le măresc micșorând plasticitatea acest lucru fiind evidențiat în figurile numerotate cu 1.4 și 1.5 [77].

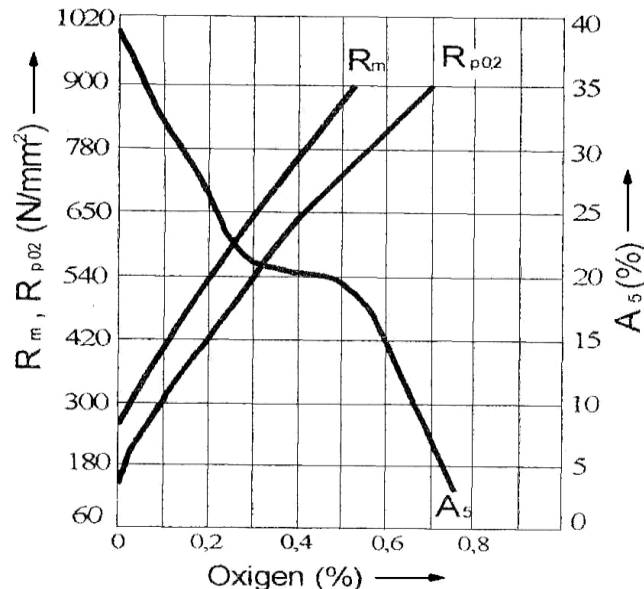


Fig. 1.4. Influența oxigenului asupra caracteristicilor mecanice ale titanului [77]

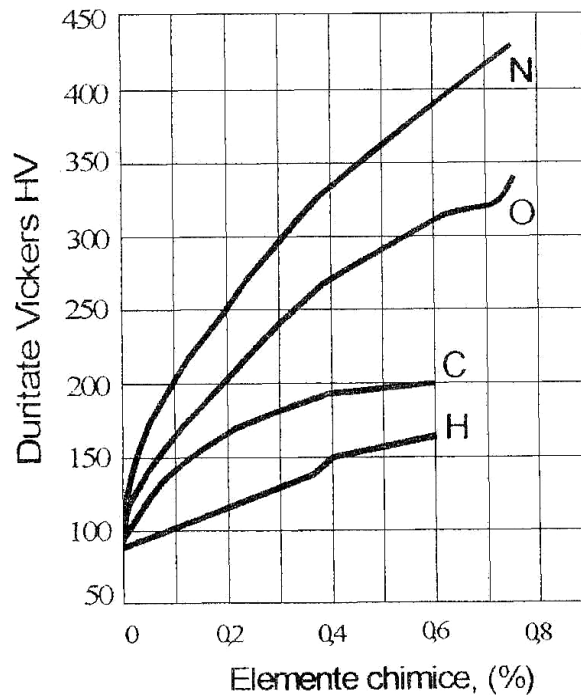


Fig. 1.5. Influența oxigenului, azotului, hidrogenului și carbonului asupra durtății titanului [77]

Azotul determină o scădere semnificativă a plasticității titanului și, de aceea, în practică se limitează conținutul de azot la max. 0,1% cu toate că azotul determină o puternică creștere a rezistenței la rupere și anume 125 N/mm^2 pentru 0,05% N [77].

Oxigenul poate fi considerat ca element de aliere (0,01% O mărește rezistența la rupere cu $\sim 125 \text{ N/mm}^2$) în limita a max. 0,2...0,3%, valoare peste care se înrăutățesc plasticitatea, refractaritatea și chiar rezistența la coroziune. Titanul cu peste 0,5...0,7% O își pierde complet capacitatea de deformare plastică și devine atât de fragil încât nu mai poate fi utilizat [77].

Hidrogenul nu influențează practic rezistența titanului, dar este considerat o impuritate foarte dăunătoare deoarece, chiar și în cantități de miimi de procent, accentuează fragilitatea la rece. Ca urmare a reducerii solubilității hidrogenului odată cu scăderea temperaturii, la limita grăunților și de-a lungul planelor de clivaj apar hidruri extrem de fragile, ce determină o sensibilă reducere a rezilienței. De asemenea, hidrogenul determină creșterea vâscozității titanului topit și înrăutățește prelucrabilitatea la cald și la rece. În general, conținutul de hidrogen admis în titan este de max. 0,01% [77].

Carbonul influențează proprietățile mecanice ale titanului mai puțin decât oxigenul, azotul sau hidrogenul. În general, conținutul de carbon se limitează la $\sim 0,1\%$ pentru a evita fragilizarea prin precipitarea de carburi de titan TiC din faza αTi [77].

Conductivitatea termică redusă a titanului biocompatibil prezintă implicații tehnologice importante. Astfel, de exemplu la prelucrarea mecanică a pieselor din

titan, trebuie evitată supraîncălzirea acestora, întrucât disiparea energiei termice este îngreunată și se poate ajunge la alterarea calității materialului de prelucrat (tabelul 1.2) [77].

Tab. 1.2. Conductivitatea termică [77]

Metal	Au	Ni	Co	Ti
Conductivitate termica W/mK	297	92	71	17-22

De o deosebită importanță este modificarea alotropică la 882,5 °C. Sub aceasta temperatură, titanul are o rețea cristalină hexagonală compactă (faza α), peste 882,5 °C transformându-se în rețea cubică cu volum centrat formând faza β . Modificarea alotropică este reversibilă numai în anumite condiții (vid avansat – 10^{-2} Pa sau mediu de argon de puritate 99,999%). Dacă tratamentul termic se execută în prezența aerului modificările sunt ireversibile datorită reacțiilor care au loc cu azotul și cu oxigenul.

Nitrurarea pieselor turnate din titan (sub presiune de 1500 barr și la temperatura de 930°C prin folosirea azotului de înaltă puritate) determină îmbunătățirea proprietăților de suprafață, cu creșterea durității pe o adâncime de 12 - 20 μm , a rezistenței la uzură, modificarea culorii spre o tentă aurie și nu în ultimul rând reducerea porozității [77].

O caracteristică remarcabilă este biocompatibilitatea titanului care se datorează prezenței stratului superficial de oxid. Proprietățile chimice și deci procesele chimice de interfață sunt determinate tocmai de acest strat de oxizi și nu de metal în sine. În acest sens, astfel de materiale metalice pot fi privite ca materiale compozite care îmbină proprietățile mecanice avantajoase ale metalului cu proprietățile chimice de suprafață ale oxizilor acoperitori. Titanul formează o serie de oxizi stabili cum ar fi TiO_2 , TiO și Ti_2O_3 , cel mai răspândit fiind TiO_2 [77].

Rezistența la uzură și tenacitatea sunt contrarii și nu pot fi amandouă întrunite în mod optim. Titanul este un metal care are o duritate mare și prezintă o bună rezistență la uzură, dar o duritate ridicată înseamnă și o tenacitate relativ joasă.

Apariția impurităților nocive ale titanului (azotul, carbonul, oxigenul, oxizi) degradează plasticitatea și sudabilitatea și înrăutățesc rezistența la coroziune. În concluzie cu cât conținutul de impurități este mai mare cu atât caracteristicile de rezistență mecanică sunt mai ridicate, iar cele de ductilitate sunt mai scăzute. Titanul tehnic se pretează bine la deformare la cald și sudare, dar are o slabă prelucrabilitate prin așchiere. În industrie el se livrează sub formă de table, țevi, bare, sârme și alte semifabricate [43].

Titanul este similar în materie de raport rigiditate - greutate. Practic, acesta poate fi prelucrat într-un cadru care să fie ori foarte rigid, ori foarte elastic. Aici intervine și densitatea materialului ce permite atingerea unei greutăți scăzute în timp ce rigiditatea rămâne la un nivel competitiv. În ceea ce privește deformabilitatea titanului se impune precizarea următoarelor aspecte:

- titanul este un metal plastic deformabil atât la temperaturi scăzute cât și la temperaturi ridicate;
- creșterea temperaturii ușurează deformarea plastică a titanului;
- impurificarea cu oxigenul reduce puternic deformabilitatea;
- titanul de înaltă puritate poate suporta un grad de deformare $\epsilon = 9$.

Principalul element de aliere în aliajele industriale de titan este aluminiul fiind ușor accesibil și economic, prezența lui fiind regăsită în majoritatea aliajelor din titan dar mai puțin în cele sudabile.

1.5. Aliajele titanului. Tratamente termice

Comparativ cu metalul pur, aliajele de titan au proprietăți mecanice mai ridicate o limită de oboseală și de fluaj mai bune, precum și o rezistență mai mare la coroziune. Rezistența specifică a aliajelor de titan (raportul R_m / ρ) este ridicată, fiind superioară celei a oțelurilor aliate [56].

Titanul tehnic conține 99,0-99,5% Ti, restul fiind impurități specifice procesului de elaborare (H, C, N, O), parțial solubile în titan, parțial legate în compuși fragili (hidruri, carburi, nitruri, oxizi). Impuritățile solubile (H, C, N interstițiale și oxigenul prin substituție) au acțiune durificatoare asupra titanului, mărindu-i duritatea și rezistența mecanică, dar reducându-i plasticitatea și rezistența la coroziune. Titanul de mare puritate (99,95%Ti) are HB = 70 - 80, Rm = 250 - 300 MPa și A = 50 - 70%, pe când cel comercial are HB = 120 - 265, Rp0,2 = 240 - 600 MPa, Rm = 340 - 670 MPa, A = 20 - 30% și Z = 40 - 55% [77].

Limitele mari de variație ale caracteristicilor mecanice sunt determinate de variații mici ale conținutului de impurități (în special de conținutul în oxigen).

Titanul este deosebit de reactiv, dar se acoperă repede cu o peliculă foarte subțire de oxid (TiO_2) aderentă, densă și stabilă care îi asigură o bună rezistență la coroziunea în apa (dulce și salină) și în acizi, rezistență la coroziune de cavitație și sub tensiune, ca și la oxidarea sub acțiunea gazelor oxidante fierbinți, până la cca. 500° C, temperatura de la care absoarbe intens hidrogenul din mediile umede și se fragilizează [77].

Din punct de vedere tehnologic titanul are o bună deformabilitate la cald și la rece, ca și o sudabilitate satisfăcătoare, dar prezintă unele dificultăți la prelucrările prin așchiere [77].

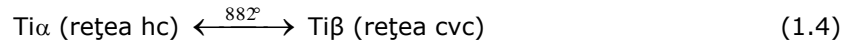
Elemente ca Al, O, N ridică temperatura de transformare $\alpha \rightarrow \beta$, mărinind domeniul de existență al fazei α (ele se numesc stabilizante α); o parte din aceste elemente formează cu Ti combinații chimice [56].

O altă grupă de elemente de aliere ca Mo, V, Mn, Cr, Fe micșorează temperatura de transformare polimorfă și extind domeniul fazei β ele se numesc stabilizante β . Staniu și zirconiu nu modifică temperatura de transformare polimorfă; ele se numesc elemente neutre. Totodată, în cazul alierii cu Mn, Fe, Cr, Si și cu alte câteva elemente se formează combinații chimice și are loc transformarea eutectoidă $\alpha \rightarrow \alpha + Ti_xMy$ cu fragilizarea aliajului. În aliajele titanului cu metalele de tranziție (Fe, Mn, Cr, etc.) transformarea eutectoidă evoluează lent și în cazul vitezelor obișnuite de răcire, chiar la temperatura ambiantă structura aliajului este constituită din faza β care n-a suferit încă transformare [56].

Titanul se aliază cu numeroase elemente care îi măresc rezistența și îi reduc plasticitatea, dar prin aliere complexă și tratamente termice adecvate se pot obține aliaje cu o foarte bună asociere a caracteristicilor mecanice de rezistență, plasticitate, ductilitate cu cele de rezistență la coroziune și la solicitări mecanice și chimice la temperaturi ridicate și coborâte (negative) [77].

Toate aliajele industriale ale titanului conțin în general aluminiu. Pentru aliajele de titan, sistemul Ti - Al prezintă aceeași importanță ca sistemul Fe - Fe₃C la aliajele fierului [77].

Clasificarea aliajelor pe bază de titan se face în funcție de modul în care elementele de aliere interacționează cu titanul (dizolvare, formare de compuși definiți) și de sensul în care acestea influențează desfășurarea transformării polimorfe:



Prezența aluminiului se manifestă prin creșterea rezistenței la rupere și scăderea ductilității aliajului. În funcție de microstructură se disting:

- aliaje cu structură monofazică α , alcătuită dintr-o soluție solidă de elemente de aliere în $\text{Ti}\alpha$ în aceste aliaje, elementul principal de aliere este Al. Ele pot conține mai multe elemente de aliere neutre (Sn, Zr) și o cantitate redusă de elemente care stabilizează faza α (Mn, Fe, Cr, Mo);
- aliaje cu structură bifazică $\alpha + \beta$, constituite din soluțiile solide α și β în afară de Al, ele conțin 2 - 4% elemente stabilizatoare ale fazei β ca de exemplu Cr, Mo, Fe, etc.;
- aliaje cu structură monofazică β , formate dintr-o soluție solidă de elemente de aliere în $\text{Ti}\beta$; ele conțin o cantitate mare de elemente stabilizatoare ale fazei β . Cele mai utilizate industrial sunt aliajele α și $\alpha + \beta$ [56].

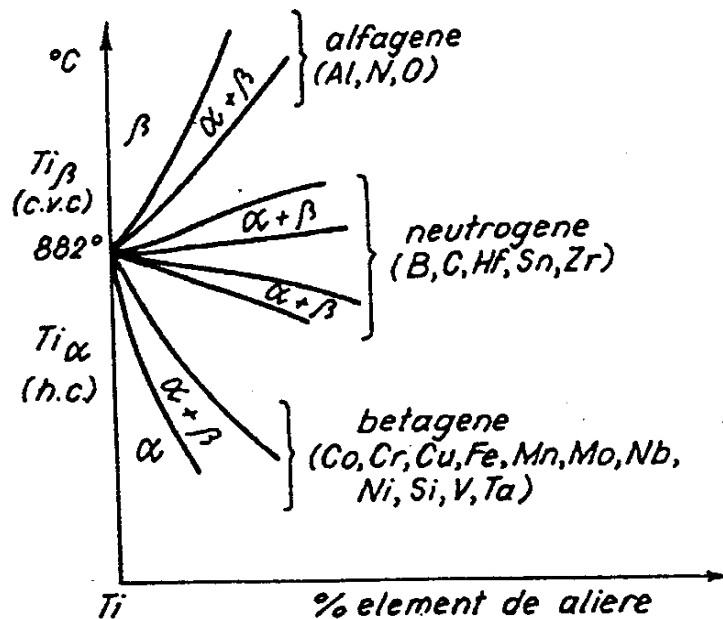


Fig. 1.6. Influența elementelor alfagene, neutrogene și betagene asupra transformării polimorfe a titanului [77]

În principiu elementele mai ușor solubile, ilustrate în figura 1.6, în $\text{Ti}\alpha$ decât în $\text{Ti}\beta$ numite *elemente alfagene* ridică sensibil intervalul termic al transformării $\alpha \rightarrow \beta$ iar cele mai ușor solubile în $\text{Ti}\beta$ decât în $\text{Ti}\alpha$ numite *elemente betagene* coboară semnificativ intervalul respectiv. Elementele care au o influență mai slabă asupra

intervalului termic al transformării $\alpha \rightarrow \beta$ pe care îl ridică sau îl coboară în măsură redusă, fapt pentru care sunt considerate *elemente neutrogene* [77].

În funcție de compoziția chimică și de destinație, aliajele titanului pot fi supuse recoacerii, călirii, îmbătrânirii și tratamentului termochimic (nitrurare, carburare, etc.). Titanul și aliajele α nu suferă tratament termic de durificare, ele fiind supuse doar unei recoaceri pentru recristalizare. Temperatura de încălzire este superioară celei de recristalizare, dar ea nu trebuie să depășească temperatura de transformare $\alpha + \beta \rightarrow \beta$, deoarece domeniul β provoacă o creștere puternică a granulației. Frecvent, recoacerea pentru recristalizare a aliajelor $\alpha + \beta$ se execută la 750...850°C. La aliajele bifazice $\alpha + \beta$, se aplică frecvent o recoacere izotermă care constă dintr-o încălzire la 850...950°C (în funcție de compoziția aliajului) urmată de o răcire în aer. Un asemenea tratament termic asigură obținerea unei structuri cu stabilitate termică maximă. Recoacerea care provoacă o recristalizare fazică completă în vederea finisării grăunților nu se utilizează în practică. În schimb, recristalizarea fazică parțială produsă în cursul recoacerii pentru recristalizare influențează favorabil proprietățile aliajelor în vederea eliminării tensiunilor interne apărute la prelucrarea prin așchiere a aliajelor α și $\alpha + \beta$, se recurge la o recoacere incompletă la 550...600°C. Spre deosebire de aliajele α , aliajele $\alpha + \beta$ pot fi durificate prin călire urmată de îmbătrânire în continuare se vor analiza transformările intervenite la călirea aliajelor bifazice $\alpha + \beta$. Prin răcirea rapidă a aliajelor încălzite în prealabil în domeniul fazei β se provoacă transformarea martensitică, ce se desfășoară, ca și la oțeluri, într-un interval de temperatură. Cu cât conținutul de elemente stabilizante β este mai ridicat, cu atât temperaturile de transformare martensitică M_s , M_f sunt mai coborâte, exprimat grafic în figura 1.7 [56].

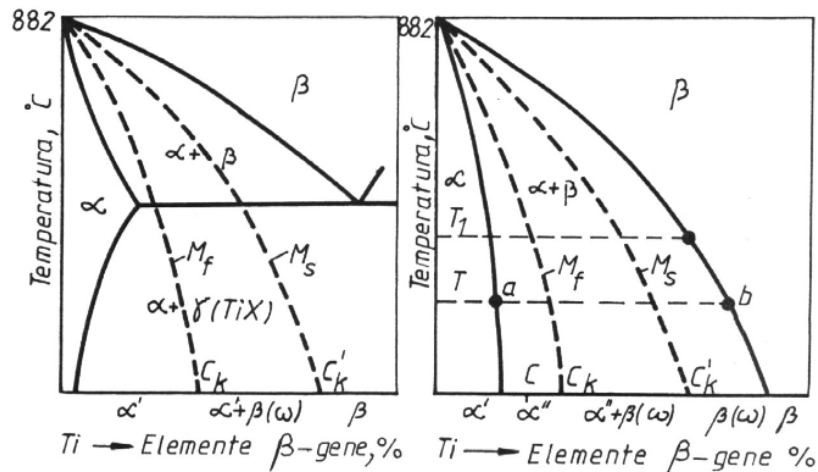


Fig. 1.7. Grafic T.T. aliaje de titan [56]

La călirea aliajelor din domeniul $\alpha + \beta$ se obțin structuri alcătuite din $\alpha + \alpha'' + \beta(\omega)$, din $\alpha + \alpha'$, sau din $\alpha + \alpha'$ (figura 1.7). Îmbătrânirea ulterioară a aliajelor călite declanșează descompunerea fazelor martensitice α' , α'' și ω , precum și a fazei metastabile β reziduală. În final, produsele de descompunere sunt fazele α și β cu o compoziție de echilibru, iar la sistemele de aliaje cu transformare eutectoidă, faza α și combinația chimică $Ti_x M_y$. Faza metastabilă β obținută în primul caz se

descompune la temperaturi mai reduse de îmbătrânire, cu formare de fază ω și la temperaturi mai ridicate cu formare de fază α . Descompunerea fazei α' nu provoacă o creștere semnificativă a rezistenței mecanice, iar durificarea cauzată de formarea fazei ω este neutilizabilă deoarece provoacă o fragilizare puternică a aliajelor. În consecință durificarea este determinată doar de descompunerea fazei α'' și a fazei reziduale β . Pentru evitarea fragilizării datorate fazei ω se ridică temperatura de îmbătrânire la 450 – 600 °C. Cu cât temperatura de călire în domeniul $\alpha + \beta$ este mai ridicată, cu atât caracteristicile de rezistență mecanică obținute după îmbătrânire sunt mai bune, dar cele de ductilitate și tenacitate sunt mai scăzute. Ca și în cazul oțelurilor, procesele declanșate la tratamentul termic al aliajelor de titan se descriu cel mai bine cu ajutorul diagramelor T.T.T. (temperatură – timp – transformare). Dintre tratamentele termochimice aplicate aliajelor de titan, nitrurarea prezintă o importanță deosebită. Ea se realizează într-o atmosferă de azot, la o temperatură de 850 – 950 °C, cu o durată de 30 - 60 ore. Grosimea stratului de difuzie obținut prin nitrurare la 950°C, timp de 30 ore este de 0,05 - 0,15 mm și are o durtate $HV = 750...900 \text{ daN/mm}^2$ (în funcție de compoziția aliajului). Titanul și aliajele sale posedă bune proprietăți mecanice și o rezistență ridicată la coroziune. Cele mai favorabile combinații de proprietăți sunt asigurate de aliajele bifazice $\alpha + \beta$. În general, ele conțin Al care pe de o parte lărgeste domeniul de temperaturi al fazei α , iar pe de altă parte, ridică stabilitatea termică a fazei β . Aluminiul având o densitate redusă, compensează tendința de creștere a acesteia provocată de introducerea unor elemente mai grele (stabilizatoare ale fazei β) [43], [56].

Prin efectul temperaturii asupra limitei de curgere a unor aliaje de titan se desprinde concluzia că ele pot fi folosite la execuția unor piese puternic solicitate mecanic și a unor piese exploatare timp îndelungat la temperaturi de până la 400 °C sau o durată redusă de timp, la 500 °C. Titanul și aliajele sale se folosesc în construcția avioanelor, a rachetelor, în fabricarea echipamentului pentru tratamentul combustibilului nuclear, în industria chimică și petrochimică, construcții navale, energetice, etc. Datorită bunelor caracteristici de plasticitate la temperaturi scăzute, ele sunt folosite în tehnicile frigorifice [43], [56].

1.6. Aplicații potențiale

Primele utilizări ale titanului datează din 1952, când titanul a fost folosit în construcția avioanelor de tip Douglas DC - 7. De atunci titanul și aliajele sale au fost utilizate tot mai mult în acest domeniu, beneficiind de avantajele materialului, o gamă foarte diversă de aeronave (de la Boeing 707 la avioane supersonice de recunoaștere – SR71 Blackbird) [109].

Aplicațiile în medii corozive utilizează cel mai frecvent titanul nealiat, mai ales în condițiile în care aplicația nu reclamă o rezistență deosebită. În lumina celor arătate, titanul se utilizează cu succes în industria chimică și petrochimică, industria de construcții navale, industria energetică (producție și stocare). Aplicațiile mai noi în acest domeniu se referă la realizarea cotainelor pentru depozitarea deșeurilor radioactive ușoare, cum ar fi combustibilii uzați proveniți din centralele nucleare [66].

Proprietățile unice ale titanului îl fac tot mai atractiv pentru designerii din multe domenii industriale. Tehnologia titanului este însă încă destul de scumpă, comparativ cu cea a oțelului și a aluminiului. Totuși extinderea utilizării va conduce în timp la reducerea costurilor, cu stimularea răspândirii materialului în cele mai variate domenii. Deși cel puțin câțiva fabricanți de automobile au investigat utilizarea titanului la realizarea de supape și arcuri de suspensie, până acum astfel de aplicații nu s-au întâlnit în producția de serie [66].

Japonezii au utilizat titanul în domeniul construcțiilor. Un exemplu este acoperișul Acvariului Municipal din Kobe, construit din circa 11t de titan. Deși mai costisitoare decât oțelurile inoxidabile, aliajele de titan sunt apreciate din punct de vedere al raportului performanță / preț, mai ales în construcțiile expuse vânturilor de mare caldă și puternice [66].

Rezistență mecanică mare, densitate mică și excelentă rezistență la coroziune sunt proprietățile de bază ale titanului care îl fac ca fiind unul dintre cele mai atractive metale pentru o gamă largă de industrii. Ca și exemple din varietatea de aplicații ale titanului le găsim în industria aerospațială, avioanele unde metalele utilizate pentru construcții trebuie să prezinte rezistență mecanică mare în corelație cu densitate mică, motoare de reacție în componența cărora metalul utilizat trebuie să prezinte rezistență mare, densitate mică și păstrarea acestor proprietăți până aproximativ la 550 °C, instrumente biomedicale și componente ale proceselor din industria chimică care necesită rezistență ridicată la coroziune. În realitate costul ridicat al titanului a împiedicat utilizarea sa în cadrul producției de serie, spre exemplu în industria de automobile. Pentru a reduce la minim problema costurilor ridicate și folosirea cu succes a titanului în diferite aplicații se va apela la caracteristicile și proprietățile sale speciale în corelație cu procesele de depunere a straturilor subțiri de suprafață [66].

Printre cele mai actuale aplicații ale titanului pur sunt regăsite în dotarea cluburilor de golf, componente de bicicletă iar majoritatea cercetărilor sunt realizate în domeniul medicinei, în prezent se axează pe implanturi osoase, dentare datorită biocompatibilității titanului și totodată a proprietăților sale mecanice superioare (rezistență la tracțiune, rezistență la oboseală) și stabilitate chimică (rezistență la coroziune ridicată [66].

Titanul a deveni al treilea metal ca importanță pe scara mondială. Ritmul de creștere a producției de titan metalic depășește cu mult ritmul de creștere a economiei mondiale și a celorlalte industrii. Numeroasele utilizări ale titanului și aliajelor sale în cele mai variate ramuri industriale sunt justificate de proprietățile deosebite ale materialului. Folosirea timpurie a titanului în industria aerospațială s-a dovedit a fi atât de avantajoasă, încât aceasta a polarizat practic producția de titan, alte aplicații potențiale fiind încă puțin exploatate. Practic, deosebim o mare varietate de utilizări prezentate în următorul tabel [66]:

Tabel 1.3. Aplicații ale titanului și aliajelor sale [66]

<i>Domeniul de utilizare</i>	<i>Utilizări specifice</i>
Industria aerospațială	<ul style="list-style-type: none"> - Cadre și panouri de fuselaj, structuri de rezistență, dispozitive de frânare, suporturi de montare a motoarelor, pereți de foc; - Reactoare, discuri și palete de compresor, lagăre, conducte de apă fierbinte; - Carcase de motoare la rachete, rezervoare de combustibil;
Industria chimică	<ul style="list-style-type: none"> - Rezervoare de depozitare, pompe, agitatoare, coloane malaxoare, filtre, conducte, schimbătoare de căldură;
Industria energetică	<ul style="list-style-type: none"> - Condensatoare, sisteme de răcire, conducte, palete de turbină, containere pentru deșeuri nucleare;
Industria de construcții navale	<ul style="list-style-type: none"> - Schimbătoare de căldură, condensatoare, conducte și instalații, pompe, componente radar, submarine (Rusia), valve tip bilă pentru submarine (S.U.A.);
Aplicații biomedicale	<ul style="list-style-type: none"> - Articulații artificiale (coxo - femurale, genunchi, scapulohumerale), valvule cardice, dispozitive pace - maker, instrumentar, proteze, implanturi, aparate auditive, pompe de insulină, etc;
Industria construcțiilor de automobile	<ul style="list-style-type: none"> - Supape, arcuri de supape, bare de torsiune, amortizoare, fuzete, eșapamente, articulații cu nucă;
Industria alimentară	<ul style="list-style-type: none"> - Rezervoare, schimbătoare de căldură, componente pentru mașini de împachetat;
Construcții	<ul style="list-style-type: none"> - Armături, dispozitive de protecție catodică;
Industria bunurilor de larg consum	<ul style="list-style-type: none"> - Ceasuri, bijuterii, rame de ochelari, cadre de bicicletă, echipament pentru cățărare, potcoave, arme de tir, clopote, căști de protecție, veste antiglonț, foarfeci, stilouri, etc;
Transporturi	<ul style="list-style-type: none"> - Material rulant pentru trenuri de mare viteză.

Rezistența specifică ridicată, rezistența optimă la oboseală sunt doar câteva caracteristici care promovează titanul ca metal preferat în industria construcțiilor aero - spațiale. Astfel, titanul și aliajele sale sunt utilizate cu precădere la construcția fuselajelor și structurilor de rezistență, a motoarelor cu reacție, precum și a sateliților și rachetelor [66].

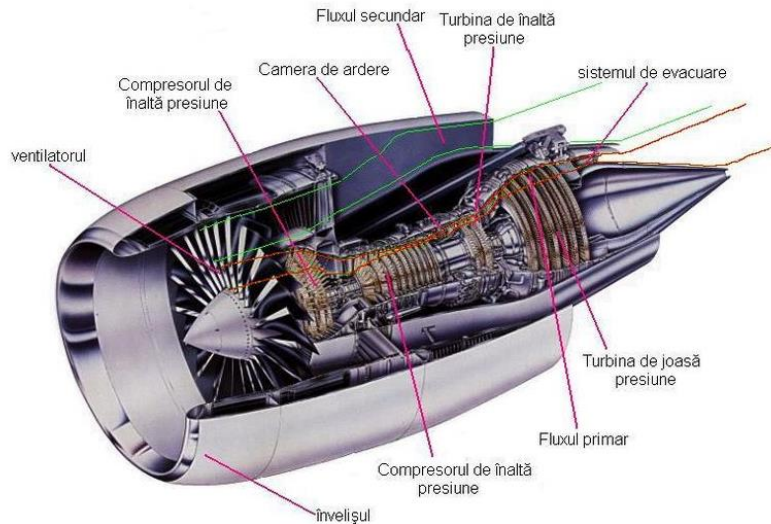


Fig. 1.8. Motor cu reacție din titan (cadru, paletel ventilatorului, arbori, discuri) [66]

Titanul se mai utilizează de asemenea la realizarea componentelor motoarelor cu reacție: paletel de turbină, discuri și paletel de compresoare, conducte de aer fierbinte, lagăre pentru rotoarele de la elicoptere, etc. Chiar dacă costul titanului este de zeci de ori mai mare decât cel al oțelului totuși, în construcțiile aeronavelor se utilizează titanul și aliajele din titan reușind amortizarea costurilor datorită rezistenței sale ridicate la coroziune, astfel piesele nu necesită înlocuirea lor pe durata de viață a navei lucru ce nu ar fi posibil în cazul utilizării oțelului [66].

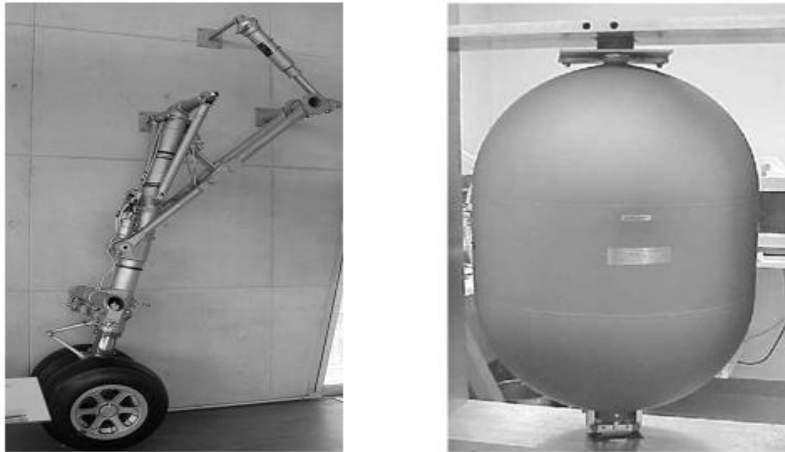


Fig. 1.9. Tren de aterizare din titan și rezervor auxiliar de combustibil [66]

Rezervoarele de carburant reprezintă o aplicație standard pentru aliajele din titan. Datorită greutății reduse, a rezistenței specifice ridicate și a rezistenței optime la oboseală aliajele din titan au un plus de avantaje față de oțelurile cu rezistență mare [66].

Cea mai largă utilizare a titanului se regăsește în domeniul automobilelor. Titanul și aliajele sale au ajuns să fie utilizate pentru diferite componente ale

mașinilor, în general produse în masă, datorită creșterii cererii pentru piesele ușoare și totodată datorită progreselor remarcabile în tehnologia de fabricare low - cost a titanului. Aplicațiile inițiale ale titanului erau regăsite în componentele pentru motocicletă de dimensiuni mari, dar în zilele noastre am devenit familiarizați cu țevi de eșapament, supape de motor, arcuri și alte piese din titan pentru motocicletă și pentru piața auto [66].

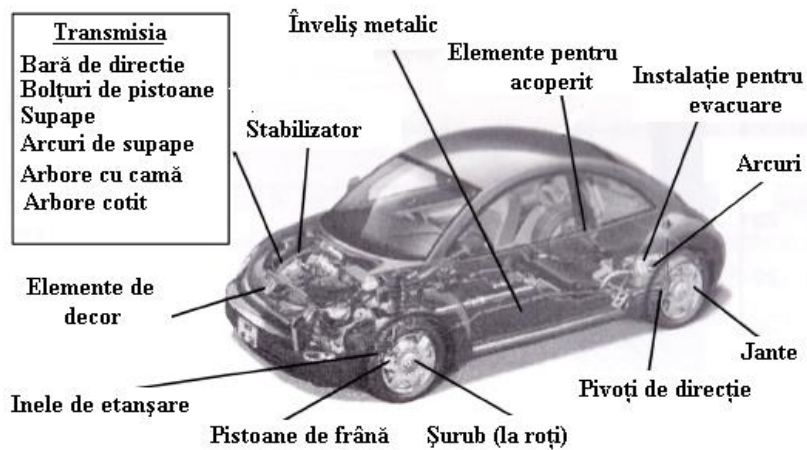


Fig. 1.10. Aplicații ale titanului în domeniul automotive [66]

Recent, comportamentul atractiv al titanului a dus la utilizarea în blindaje militare, vehicule și alte aplicații militare precum rachete, panouri de fuselaj, elice de elicopter [66].



Fig. 1.11. Aplicații militare din titan (a. Rotor de elicopter, b. Perete despărțitor, c. Ghidaj central al rezervorului) [66]

Titanul își găsește întrebuințare și în domeniul sportiv (baschet, patine) și cel medical atât pentru implanturi dentare cât și în obținerea instrumentelor [66].



Fig 1.12. Utilizarea titanului în domeniul sportiv și cel medical [66]

În ciuda costului inițial ridicat al titanului, aliajele din titan sunt utilizate în fabricarea componentelor principale ale aeronavelor [66].

Titanul este netoxic chiar și în cantități mari și nu poartă nici un rol natural în corpul uman. O masă estimată de 0,8 miligrame de titan este ingerată de oameni în fiecare zi, dar majoritatea trece prin organism fără a fi absorbit. Are, totuși, o tendință de a se bio-acumula în țesuturile ce conțin dioxid de siliciu. Un sistem necunoscut în plante s-ar putea să folosească metalul pentru a stimula producția carbohidraților și încurajarea creșterii. Acest fapt ar putea explica de ce majoritatea plantelor au o parte per milion (ppm) de titan, plantele alimentare au 2 ppm, iar coada calului și urzica au până la 80 ppm. Ca pudră sau în formă de pilitură metalică, titanul reprezintă un risc semnificativ de incendiu și, dacă este încălzit în aer, un risc de explozie [109].

1.7. Necesitatea acoperiri cu titan a pieselor din oțel. Metode de generare a straturilor de acoperire cu titan

În ultimii ani metalul titan este studiat și prezent în numeroase cercetări datorită proprietăților sale excelente. Raportul său performanță / preț reprezintă ideea de bază de la care a luat amploare această cercetare, cercetare ce se axează pe depunerea de titan pe suprafața pieselor din oțeluri. Aplicabilitatea oțelurilor inoxidabile austenitice, pe care le găsim în majoritatea industriilor: industria alimentară, nucleară, constructoare de mașini, industria chimică, ele fiind solicitate și la uzură. Problema care se pune este de a găsi tehnologii care să amelioreze proprietățile tribologice fără să altereze în mod semnificativ rezistența la coroziune.

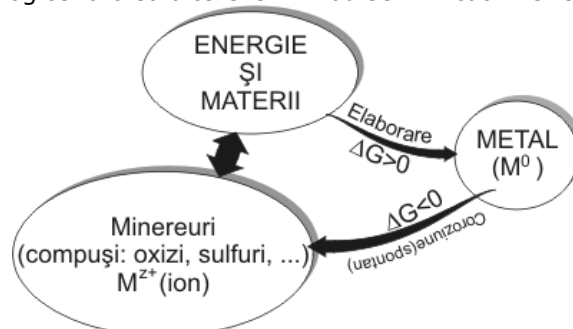


Fig. 1.13. Reprezentarea schematică a tendinței spontane de coroziune a metalelor

La suprafața metalelor cele mai importante procese care se produc sunt coroziunea și uzura ele având implicații directe în economisirea materialelor. Unele aprecieri condideră că, în general din întreaga cantitate de oțel produsă anual în lume cca. 35% se transformă în rugină din cauza proceselor de coroziune. Corodarea, uzura și ruperea prin oboseală constituie principalele cauze de scoatere a produselor din funcțiune [95].

În schimb titanul prezintă caracteristici mecanice mult mai ridicate, proprietatea chimică a titanului cea mai notabilă este rezistența excelentă la coroziune, raportul sau rezistență / greutate, limita de oboseală garantează longevitate în anumite aplicații, dar totodată tehnologia este destul de scumpă în comparație cu cea a oțelului. Deși aceste proprietăți îl fac atractiv pentru designeri din multe domenii industriale, numărul fabricanților care utilizează titanul este redus și încă nu se regăsește în producția de serie.

Pornind de la această premiză putem determina necesitatea de a acoperii cu titan suprafața piesei din oțel, pentru a reuși obținerea unor proprietăți mult superioare pieselor din oțel și o reducere atât a cantității de oțel degradată resimțită în partea financiar economică și totodată de a înlocui piesele din titan cu piese din oțel acoperite cu titan, cu o reducere substanțială a costurilor. În această privință se va apela la tehnicile de acoperire a suprafețelor.

Ingineria suprafețelor și tehnologia acoperirilor cuprind acele procese care pot modifica suprafața materialelor, în scopul îmbunătățirii performanțelor comportamentului lor în exploatare, a duratei de viață, aspectului estetic și al economicității producției [99].

În cazul prezentei cercetări se propune modificarea suprafeței pieselor din oțel prin depunerea titanului pentru a-i conferi proprietăți diferite de cele existente ale oțelului. Scopul va fi creșterea rezistenței la coroziune, reducerea uzurii, de a asigura durabilitatea și performanța de exploatare a oțelului dar și obținerea unor reduceri semnificative a costurilor.

1.8. Stadiul actual al cercetărilor

Această vastă aplicabilitate a titanului generează o serie de cercetări pentru a găsi soluții noi de reducere a costurilor dat fiind faptul că titanul este un metal scump în comparație cu oțelul. Tehnicile de depunere a straturilor de suprafață în acest caz reprezintă soluția și totodată un impuls spre noi cercetări.

În domeniu cercetării ingineria suprafețelor este un termen relativ nou. Cu toate acestea în ultimii 20 - 25 de ani tot mai mulți cercetători au abordat teme din acest domeniu, având drept urmare dezvoltarea rapidă a acestuia [97].

Atât pe plan național cât și internațional principalul procedeu de depunere a straturilor de suprafață este cel de pulverizare termică, ce prezintă un interes permanent atât pentru institutele de cercetare cât și pentru unitățile industriale. Straturile ce se obțin în urma pulverizării termice sunt destinate în primul rând creșterii rezistenței la coroziune, îmbunătățirii rezistenței la uzare și la temperaturi ridicate, recondiționarea pieselor uzate.

Cele mai întâlnite procedee de pulverizare termică sunt pulverizarea termică cu flacără și cea cu arc electric, două metode productive și eficiente din punct de vedere economic. Cercetările ulterioare arată că prin aceste metode se obțin straturi cu o aderență scăzută și porozitate mare, dar acest inconvenient poate fi remediat prin aplicarea unor tratamente ulterioare.

Depunerea de straturi de TiN pe un oțel inoxidabil pe o instalație Radio Frequency Plasma Activated Chemical Vapour Deposition din dotarea laboratoarelor de la Universitatea din Nottingham, a condus la obținerea de straturi cu o bună biocompatibilitate și o rezistență ridicată la coroziune. Piesa pe care s-a depus TiN s-a încercat la coroziune prin imersare într-o soluție de 3% NaCl la temperatura de 25 °C. După 3 săptămâni nu s-au observat nici o urmă de coroziune. Deci aceste straturi au o rezistență la coroziune foarte bună și o duritate foarte ridicată [97].

O varietate mare de tehnici de inginerie a suprafețelor au fost aplicate în scopul îmbunătățirii proprietăților tribologice ale titanului. Astfel de tehnici includ implantare de ioni, acoperiri PVD și CVD precum și operații de brazare cu laser. Ţelul comun al acestor procedee este de a depune un strat exterior cu proprietăți tribologice ridicate, cum ar fi nitruri de titan (TiN), nitruri de crom (CrN), diamant, boruri (TiB) și carburi de titan (TiC), nitruri de zirconiu (ZrN), etc. Acoperirile pulverizate termic sunt din ce în ce mai folosite datorită ratelor mari de depunere și posibilității depunerii unei game foarte variate de materiale. Ca urmare, printre alte metode de suprafațare, pulverizarea termică este considerată ca fiind una dintre cele mai eficiente. O parte din cercetări vizează combinarea proprietăților anticoroziive ale titanului cu cele de antiuzare ale straturilor de acoperire, reducerea coeficienților de frecare, finisarea structurii straturilor prin eliminarea incluziunilor de oxizi și a porozității și îmbunătățirea adeziunii stratului la substrat prin alierea suprafeței titanului cu pulbere pe bază de nitrură de bor, respectiv cu pulbere pe bază de carbură de wolfram, folosind iradierea cu fascicul de electroni [66].

Suprafața de titan a fost mereu considerată un subiect de teste istovitoare, întrucât ea nu poate fi urmărită în mediu real datorită reactivității foarte mari. Prețul ridicat al titanului este justificat de dificultățile tehnologice deosebite legate de extragerea titanului din minereuri. Astfel domeniul de utilizare al titanului este limitat și majoritatea cercetărilor urmăresc scăderea costurilor de producție.

Până în prezent majoritatea cercetărilor au fost realizate pentru a crește performanțele la fabricarea implantelor umane și a instrumentelor chirurgicale.

În prezent titanul prezintă un mare interes pentru industria automotivă. Majoritatea cercetărilor utilizează aliaje de titan tot în ideea de îmbunătățire prin adăugarea altor metale, deoarece un metal pur rareori prezintă proprietățile ideale.

În ceea ce privește nivelul de cercetare în depunerea de straturi de acoperire cu titan, predomină în special acoperirile prin pulverizare termică cu aliaje ale titanului, iar ca și material de bază se folosesc diverse mărci de oțel. Dat fiind faptul că există o gamă largă de materiale și respectiv procedee de depunere, domeniul de cercetare nu va fi acoperit niciodată fiind în permanență nevoie de noi cercetări în acest domeniu al ingineriei suprafețelor. Dacă luăm în considerare și parametrii de lucru, condițiile în care se desfășoară experimentele, modalitatea de interpretarea a rezultatelor, concluzionăm că fiecare cercetare este valoroasă și diferită de cele anterioare.

1.9. Obiectivele tezei de doctorat

Teza de doctorat are ca obiectiv fundamental efectuarea de studii și cercetări experimentale pentru obținerea și caracterizarea tehnicilor de acoperire cu titan a suprafețelor din oțel. Astfel se vor urmări procese care modifică suprafața materialelor, pentru îmbunătățirea performanțelor în exploatare, a creșterii duratei de viață, respectiv pentru a obține efecte economice considerabile.

Cercetările din cadrul tezei se vor concentra pe înlocuirea pieselor din titan cu piese din oțel acoperite cu titan cu o reducere semnificativă a costurilor și totodată se va reuși reducerea cantității de oțel degradată, resimțită tot pe partea financiar economică.

Principalele subiecte din ingineria suprafețelor care sunt abordate în cadrul acestei lucrări vizează următoarele trei aspecte:

1. **Depunerea titanului prin procesul de pulverizare termică cu flacără de mare viteză HVOF** (High Velocity Oxygen Fuel) pe suprafața pieselor din oțel de îmbunătățire. Se va utiliza pulbere de titan iar ca substrat un oțel carbon urmărind în detaliu întreg procesul de depunere, cu pregătirea probelor și alegere strictă a parametrilor de proces, caracterizarea rezultatelor obținute prin difracție de raze X și analize EDX, microscopie optică, microscopie electronică cu baleiaj, examinări sclerometrice și aprecierea compatibilității mecanice și chimice.

2. **Depunerea titanului prin sudare WIG (Wolfram Inert Gaz) cu sârmă de titan** pe suprafața pieselor din oțel carbon de uz general. Pregătirea probelor pentru sudare, alegerea parametrilor de lucru, utilizarea unui strat depus intermediar de cupru, măsurarea temperaturii pieselor în timpul procesului de sudare, interpretarea rezultatelor obținute prin difracție de raze X și analize EDX, microscopie optică, microscopie electronică cu baleiaj, măsurarea și caracterizarea stratului depus, examinări sclerometrice, compatibilitatea mecanică a sistemului strat – substrat.

3. **Comportarea la coroziune a stratului de titan depus** prin cele două metode de acoperire a suprafețelor materialelor. Straturile depuse sunt testate în două medii distincte unul mai puțin agresiv (3% NaCl) și unul mai agresiv (0,5 M HCl). De altfel o mare importanță o deține analiza comparativă a rezistenței la coroziune a straturilor depuse HVOF și WIG.

Teza realizează o conexiune interdisciplinară între știința materialelor, ingineria suprafețelor, chimie și analiza costurilor, evidențiindu-se faptul că are un grad de complexitate sporit.

Concluziile cercetărilor originale prezentate în această teză sugerează rezolvarea într-un viitor apropiat a unor probleme de interes major, privind obținerea unor materiale cu proprietăți mult superioare celor existente, prin tehnici inovatoare, originale, îmbinând factorii de natură tehnică cât și economică.

2. CERCETĂRI ASUPRA PROCESULUI DE DEPUNERE HVOF A TITANULUI PE SUBSTRATURI DIN OȚEL

2.1. Introducere

Pulverizarea termică, procedeu conexe sudării, cunoaște o aplicabilitate crescută, datorită numeroaselor avantaje pe care le prezintă. În momentul actual există ramuri industriale, în care utilizarea tehnologiilor de acoperire termică este indispensabilă, pentru a se obține caracteristici cerute de proiectanți [69]. Există două direcții majore de cercetare și inovare, în ceea ce privește pulverizările termice: obținerea de materiale noi cu caracteristici din ce în ce mai performante, respectiv utilizarea unor tehnologii de acoperire tot mai sofisticate, în vederea îmbunătățirii caracteristicilor stratului depus. În paralel, sunt depuse eforturi pentru creșterea productivității, scăderea costurilor, recondiționarea prin pulverizare, prototiparea rapidă și obținerea unor tehnologii mai robuste.

Pulverizarea termică, conform SR EN 657:1994 cuprinde toate procedeele în care materialele de adaos pentru acoperire sunt aduse în stare plastică, în interiorul sau în exteriorul aparatelor de pulverizare (pistol sau arzător) și apoi sunt pulverizate pe suprafața materialului de bază, care nu trebuie să ajungă în stare topită [7], [4].

Pulverizarea termică se caracterizează printr-o puternică interdisciplinaritate, concretizată prin implicarea numeroaselor științe și discipline (figura 2.1), dar și prin preocupări constante a numeroase organisme internaționale [68], [69].

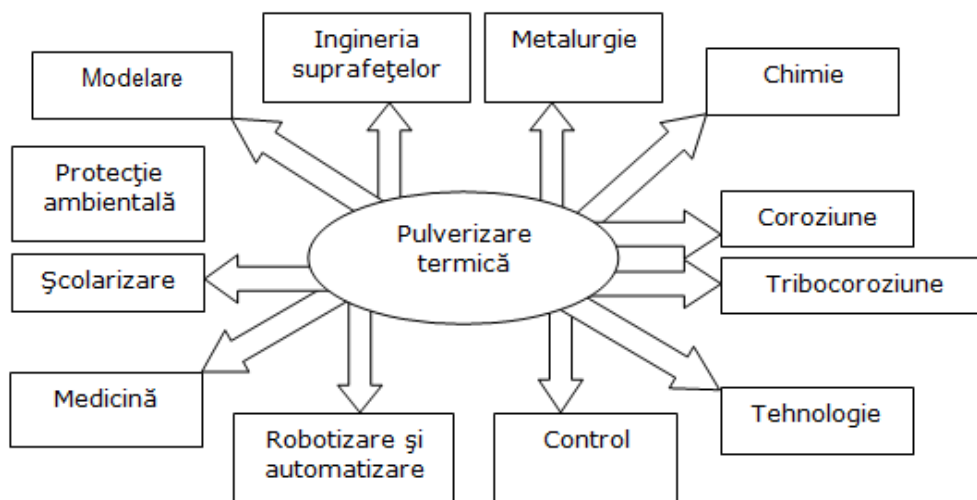


Figura 2.1. Interdisciplinaritatea domeniului pulverizării termice [69]

Tehnica de pulverizare termică cu viteză ridicată HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) face parte din categoria procedeelelor de depunere cu flacără, utilizând material de strat numai sub formă de pulbere. În ultimii ani, utilizarea acestui procedeu pentru depunerea de straturi de suprafață a luat o deosebită amploare, fiind adoptat în numeroase domenii industriale [68].

Metoda a fost dezvoltată în anii '80 de către Browning și Witfield, care au depus pulberi metalice pe unele componente ale rachetelor [62].

Pentru realizarea straturilor depuse prin metoda HVOF se folosește un amestec oxigen - gaz - combustibil. La sistemele de pulverizare care utilizează combustibil gazos, se pot utiliza propilena, propanul, hidrogenul sau gaze naturale, în timp ce în cazul instalațiilor care utilizează combustibil lichid se utilizează kerosenul. Materialul care se depune, aflat sub formă pulverulentă, este alimentat axial în pistolul de pulverizare cu ajutorul unui gaz purtător, care, de regulă, este azotul. Combustibilul este apoi amestecat cu oxigenul în interiorul pistolului, și apoi ejectat printr-o duză, amestecul fiind apoi aprins în exteriorul pistolului. Flacăra produsă, cu temperaturi de până la 2750°C, înconjoară și încălzește uniform pulberea. Jetul de gaz purtător proiectează particulele de pulbere cu viteză foarte mare (aproximativ 1 - 2 Mach, 1 Mach = 340 m/s) pe suprafața substratului [62]. Datorită energiei cinetice ridicate, transferată particulelor în timpul procesului, nu este necesar ca pulberea să fie complet topită. Particulele de pulbere sunt aduse într-o stare topită sau semi-topită și aplatizate la impactul cu substratul, unde se răcesc și se solidifică, pentru a forma stratul depus. Straturile obținute sunt omogene și au o structură fină, prezentând tensiuni reziduale reduse și porozitate scăzută [99].

Pistoletetele HVOF au în general camere de ardere răcite cu aer sau cu apă, în care amestecul combustibil - oxigen este ars sub presiune, flacăra rezultată fiind accelerată și ejectată prin duza răcită [34]. Pulberea care este transportată de către gazul purtător este alimentată printr-o duză și este antrenată în flacăra de înaltă presiune. Componentele de bază ale unui pistol HVOF sunt: sistemul de răcire cu apă, sistemul de alimentare cu pulbere, injectorul de pulbere, duza în interiorul căreia se produce expansiunea gazelor de ardere. Vitezele mari ale gazelor generate în timpul pulverizării HVOF duc la creșterea vitezelor particulelor, îmbunătățindu-se astfel densitatea și aderența stratului. Temperaturile scăzute, în comparație cu pulverizarea cu plasmă la care ajung particulele de pulbere reduc gradul de oxidare respectiv de topire a acestora. Vitezele ridicate de impact ale particulelor duc la deformarea acestora și la ancorarea lor mecanică [62].

Un echipament complex de pulverizare prin metoda HVOF este alcătuit, de regulă, din trei subsisteme (figura 2.2):

- sistemul principal;
- sistemul de manipulare;
- sistemul periferic.

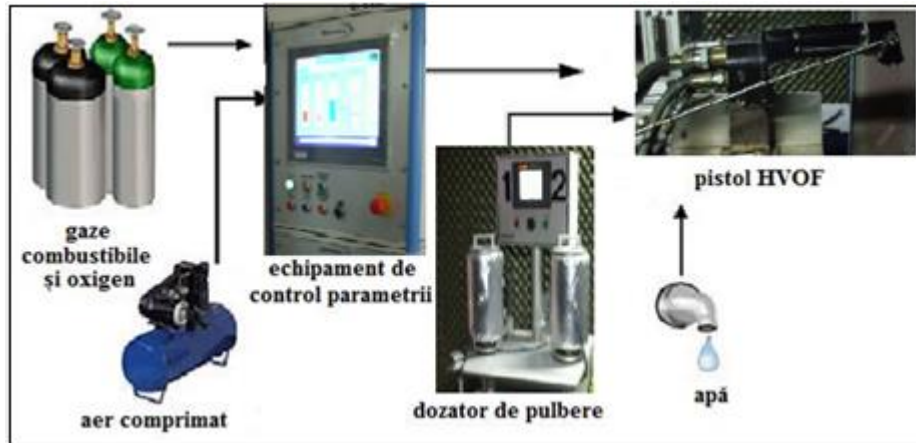


Fig. 2.2. Schema de principiu a unui sistem de pulverizare HVOF

Sistemul principal este alcătuit din:

- pulberea care se va depune, aflată într-un dozator de pulberi care o dirijează către pistolul de pulverizare;
- pistolul HVOF, care încălzește pulberea și o proiectează către substrat;
- un sistem de control cu rolul de a regla debitul gazelor necesare pentru ardere.

În general, pe lângă pistolul de pulverizare, celelalte componente care intră în structura unui sistem de pulverizare HVOF sunt prezentate în figura 2.3.

În principiu aceste componente includ:

- circuitele de transport pentru oxigen, gaz combustibil și pulbere;
- circuite de răcire cu apă sau cu aer;
- sistemul de alimentare cu pulbere, conținând dozatorul de pulbere de înaltă presiune;
- sistemul de control și de comandă;
- cabina de pulverizare și sistemul de extragere și filtrare a noxelor [87].

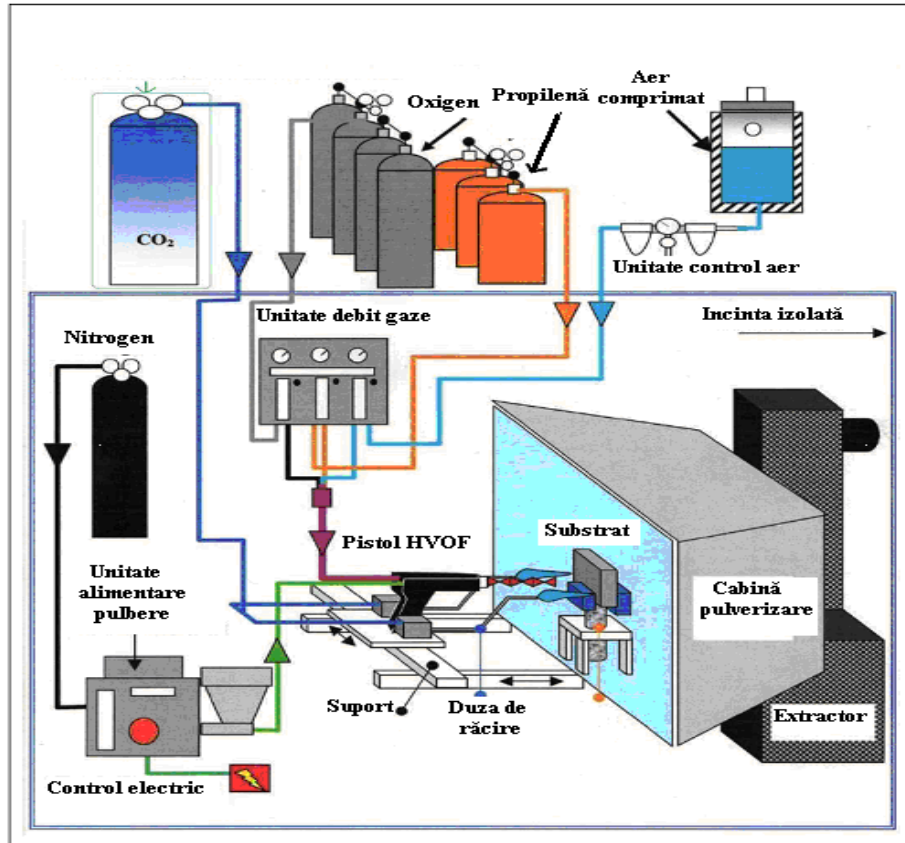


Fig. 2.3. Schema de principiu a procedului de pulverizare termică HVOF [87]

Sistemul de manipulare cuprinde toate componentele necesare pentru controlul mișcării și poziționării pistolului HVOF, față de piesa pe care se va realiza depunerea.

Sistemul periferic include sistemul de circulare a apei de răcire pentru pistol, fiind necesar, de obicei, și un sistem de răcire cu aer a piesei de prelucrat. În plus este necesară o cabină izolată fonic [22].

O parte dintre performanțele procedului HVOF sunt enumerate în tabelul 2.1.

Tab. 2.1. Performanțele procedului de pulverizare HVOF [62]

Proprietate	Valoare
Temperatura sursei termice	$\leq 2700^{\circ}\text{C}$
Viteza particulelor	$\leq 750 \text{ m/s}$
Valoarea porozității uzuale	0,2% - 2%
Cantitatea de oxizi (acoperiri metalice)	0,5% - 5,0%
Rezistența îmbinării	$\geq 70 \text{ MPa}$

Printre avantajele metodei HVOF pot fi enumerate:

- obținerea de straturi dure, dense, cu structură fină, omogenă și adeziune ridicată;
- recomandarea pentru depunerea de straturi rezistente la uzare și coroziune;
- posibilitatea obținerii de straturi cu porozitate mai redusă decât în cazul altor metode de pulverizare, datorită încălzirii mai reduse a particulelor și a vitezelor mari în timpul procesului de pulverizare;
- gradul ridicat de finisare a suprafețelor obținute, piesele pulverizate putând fi utilizate fără prelucrări ulterioare;
- posibilitatea acoperirii unor piese cu geometrii complexe;
- procesul de pulverizare nu necesită protecție sub vid, deci se obțin avantaje economice, datorită reducerii timpului de lucru.

Dezavantajul principal al metodei HVOF este zgomotul produs, de 120 dB, echipamentul de pulverizare trebuie izolat într-o încălțire închisă cu un material rezistent.

Cercetările teoretice și experimentale asupra procesului de depunere HVOF a titanului pe substraturi din oțel urmăresc procedeul experimental de depunere cu materialele selectate, echipamentul folosit, parametrii de proces și interpretarea rezultatelor obținute prin: macrostructură, microstructură, grosime de strat, difracție cu raze X, teste de coroziune, aderență strat - substrat, măsurători sclerometrice, prezentate în subcapitolele ce urmează.

2.2. Programul experimental

2.2.1. Materiale utilizate

În cadrul programului experimental de depunere prin pulverizare termică HVOF a titanului pe suprafața pieselor din oțel s-au utilizat:

- Ca substrat probe din oțel carbon de îmbunătățire (C45);
- Materialul de adaos este pulberea din titan comercial pur (α - Ti).

În tabelul 2.2 este prezentată compoziția chimică a oțelului carbon de îmbunătățire C45 conform SR EN 10083:2007:

Tab. 2.2. Compoziția chimică pentru oțel carbon

	Compoziția chimică								
	[%]								
	C	Si (max)	Mn (max)	P (max)	S (max)	Cr (max)	Mo (max)	Ni (max)	Cr+Mo +Ni
C45	0,42- 0,50	0,40	0,5- 0,8	0,045	0,045	0,40	0,10	0,40	0,63

Materialul utilizat pentru substrat în cadrul cercetărilor experimentale este un oțel carbon de îmbunătățire, C45. Oțelurile pentru îmbunătățire se folosesc atunci când natura solicitărilor este una sau o combinație dintre următoarele: tracțiunea pură, forfecarea, încovoierea, torsiunea, șocul și uzarea abrazivă. C45 este un oțel cu rezistență mecanică ridicată și tenacitate medie și este folosit la piese supuse la uzare (ex: axe, șuruburi, piulițe, arbori, discuri) și la piese fără rezistență mare în miez. Acest oțel se mai numește și oțel carbon de calitate, pentru că are un grad ridicat de puritate și o compoziție chimică fixată în limite strânse, asigurând o constanță a caracteristicilor mecanice obținute prin tratamentul termic de călire urmată de revenire la temperatură înaltă [62].

Cromul este un element rezidual prezent în compoziția chimică a acestui oțel, el micșorează conductivitatea termică reducând astfel extinderea zonei influențate termic; de asemenea, cromul se dizolvă în ferită durificând-o într-o măsură mai mică decât alte elemente de aliere. Nichelul, un alt element rezidual, se dizolvă în austenită și ferită, nu formează carburi și favorizează descompunerea cementitei.

Pulberea folosită la realizarea microstraturilor, în cadrul programului experimental, este pulbere de titan comercial pur (α - Ti) cu dimensiunea medie a particulelor cuprinsă între 15 și 25 μm . Aspectul relativ uniform și forma piramidală a particulelor pulberii de titan poate fi observat în figura 2.4.

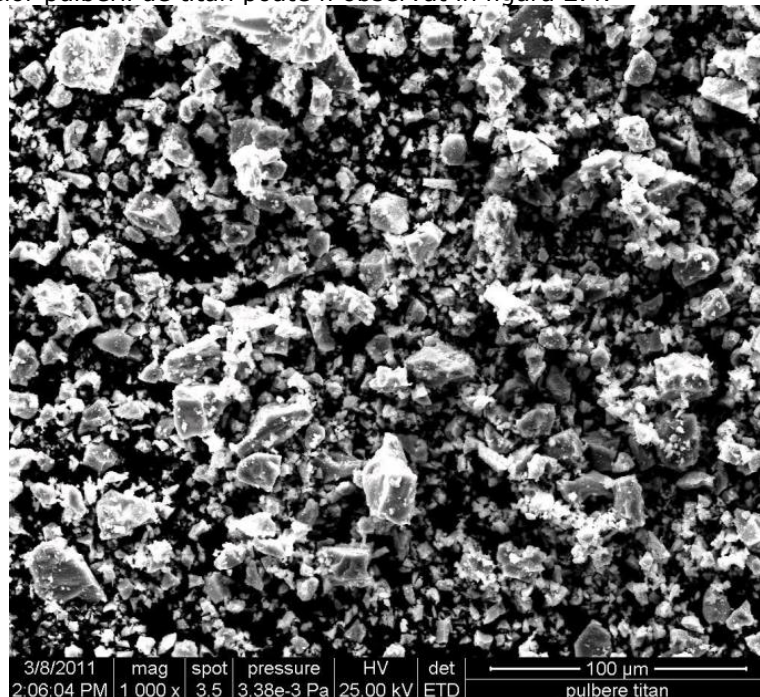


Fig. 2.4. Aspectul microscopic (SEM) al pulberii de titan

2.2.2. Pregătirea probelor în vederea pulverizării HVOF

Modul de pregătire a suprafeței substratului este foarte important deoarece influențează semnificativ rezistența îmbinării dintre strat - substrat după procesul de pulverizare termică. Calitatea stratului pulverizat, prezența impurităților și a grăsimilor pe suprafața substratului conduc la scăderea aderenței stratului depus, putând apărea fisuri sau exfolieri. În majoritatea cazurilor, este necesară îndepărtarea oxizilor de pe suprafața substratului. Cea mai importantă etapă în ceea ce privește pregătirea substratului este obținerea unei rugozități ridicate, îmbunătățind astfel aderența stratului la substrat [99].

Procesul de sablare implică propulsia de particule abrazive neregulate pe suprafața substratului cu viteze foarte ridicate. În timpul procesului de sablare o parte din particulele abrazive se încorporează pe suprafața substratului. Din acest motiv materialul de sablare trebuie să fie dintr-un material care nu are nici un efect advers asupra calității suprafeței acoperite și să nu afecteze biocompatibilitatea

stratului depus. Unghiul de sablare poate afecta numărul de particule care se încorporează în suprafața substratului, respectiv rugozitatea suprafeței obținute. Din literatura de specialitate se știe că unghiul optim de sablare este de 75°. La acest unghi aderența stratului este maximă [99].

Prioritar procedului de depunere, suprafețele substratului din oțel au fost sablate cu electrocorindon. Instalația utilizată este exemplificată în figura 2.5, fiind în dotarea Institutului Național de Cercetare - Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale, ISIM Timișoara.



Figura 2.5. Instalația de sablare

Modul de pregătire a substratului din oțel înaintea pulverizării termice prin metoda HVOF și parametrii de sablare sunt prezentați în următorul tabel.

Tabelul 2.3. Parametrii procesului de sablare

Pregătirea suprafeței :	Sablare
Tipul instalației :	Pneumatică
Material sablare :	Electrocorindon
Granulația :	0,4-1,7 mm
Presiunea aerului la sablare :	5 bari
Distanța de sablare :	50-60 mm
Diametrul duzei pistolului de sablare :	8 mm
Degresare :	Alcool etilic tehnic

Aspectul piesei în urma procedului de sablare este redat în figura 2.6.

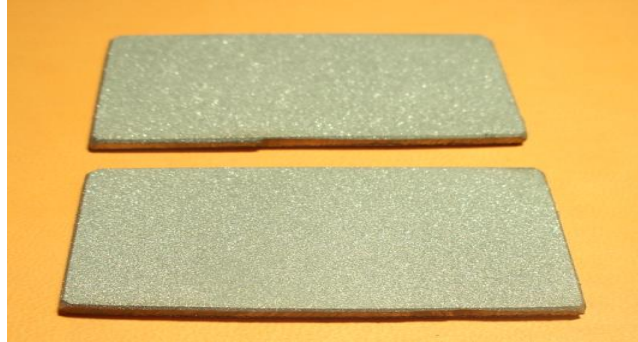


Figura 2.6. Aspectul probelor sablate

După sablare, suprafețele sunt insuflate cu jet de aer uscat și curat pentru îndepărtarea particulelor de praf și a urmelor materialului cu care s-a făcut curățarea suprafețelor, și apoi degresate, cu alcool etilic tehnic.

Depunerea titanului prin metoda HVOF trebuie efectuată la un interval de maximum 4 ore, după pregătirea suprafeței iar în cazul unei atmosfere umede sau saline, după maximum 2 ore [32].

2.2.3. Standul experimental

Pentru depunerea de straturi de titan pe substraturi de oțel s-a utilizat instalația de pulverizare termică HVOF împreună cu pistolul de pulverizare termică ID CoolFlow din cadrul Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației, al Facultății de Mecanică din Timișoara. Sistemul de pulverizare are ca și componentă principală de ultimă generație un pistol de pulverizare de tip ID CoolFlow HP (figura 2.7). Pistolul a fost construit astfel încât flacăra să atingă viteze supersonice, mărirea vitezei particulelor fiind aproximativ 600 până la 650 m/s [110].



Figura 2.7. Arzătorul de tip ID CoolFlow [110]

Caracteristicile tehnice ale sistemului ID CoolFlow sunt [110]:

- debitul de oxigen: 200 - 500 l/min;
- debitul de hidrogen: 40 - 150 l/min;
- debitul de kerosen: 1 - 5 l/h;
- presiunea în camera de ardere: 7 - 18 bar;
- gaz purtător: azot N_2 - 4-10 l/min;

- mediu răcire: apa;
- presiunea mediului de răcire: 8 bar;
- puterea instalației de răcire: 17 - 40 kW;
- greutate: 2,3 kg;
- cel mai mic diametru intern posibil de pulverizat: 150 mm.

În camera de ardere se ajunge la presiuni de 18 bari, flacăra fiind obținută prin arderea amestecului kerosen – oxigen. Pentru obținerea și stabilizarea flăcării se folosește hidrogenul. Sistemul și alimentarea cu oxigen și gaze combustibil se poate observa în următoarea figură.



Fig. 2.8. Alimentarea cu oxigen și gaz combustibil a instalației HVOF

Pulberea este alimentată și dozată radial prin intermediul gazului purtător (azotul în cazul acestei instalații), cu ajutorul dispozitivului de dozare (figura 2.9) către flacăra, unde este topită și apoi ejectată pe suprafața substratului.

Dozatorul de pulbere este format din 2 containere de pulbere, permițând controlul gazului purtător cu o precizie de $\pm 1\%$ și al debitului de pulbere cu o precizie de $\pm 5\%$, figura 2.10. Deoarece pulverizarea termică nu se poate realiza la temperaturi mai mici de 10°C , datorită aglomerării pulberii, dozatorul de pulbere este prevăzut cu elemente de încălzire a celor două containere în care se află pulberea; containerele de pulbere pot fi încălzite până la 80°C . Dozatorul de pulbere este de asemenea prevăzut cu un sistem de rotație, ce are rolul atât de omogenizare a pulberii sau amestecului de pulbere, cât și de trimitere a acesteia spre pistolul de pulverizare.



Fig. 2.9. Dozatorul de pulbere

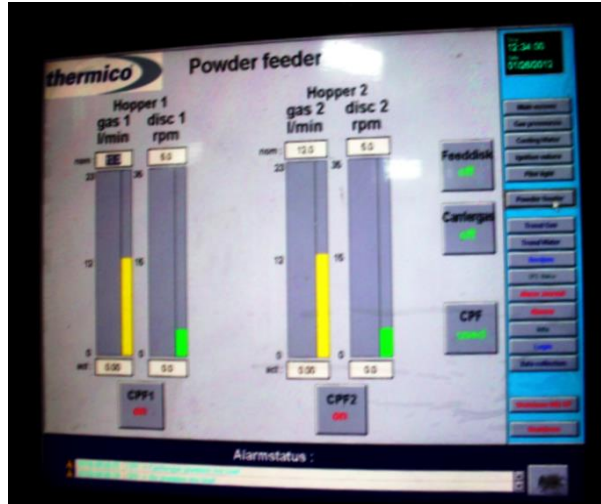


Fig. 2.10. Panoul de control al gazului purtător respectiv al debitului de pulbere

Modulul de comandă, figura 2.11, asigură un control precis al procesului de pulverizare, are o construcție compactă tip bloc, cu dimensiuni reduse, și conține:

- unitatea de control a oxigenului;
- unitatea de control a hidrogenului și azotului;
- unitatea de control a kerosenului și a apei de răcire.

Computerizarea procesului permite selecția următorilor parametri: tipul pistolului, parametrii procesului de pulverizare, presiunea gazului de intrare, debitul apei de răcire, debitul de kerosen, oxigen, hidrogen, presiunea în camera de ardere, etc.

Deoarece în timpul pulverizării prin metoda HVOF se produc niveluri de zgomot care pot atinge circa 125 dB, procesul trebuie să se desfășoare într-o cabină izolată fonic. Pereții acesteia conțin un material izolator fonic, reducându-se astfel zgomotul la exterior la o valoare acceptabilă pentru urechea umană, de circa 85 dB, figura 2.12.

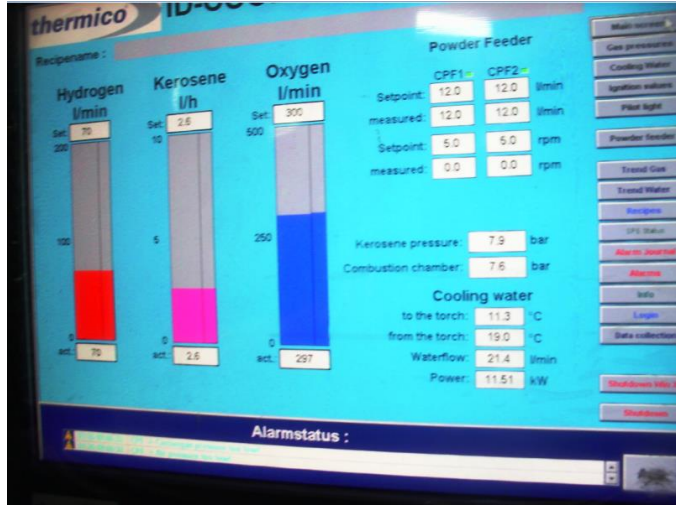
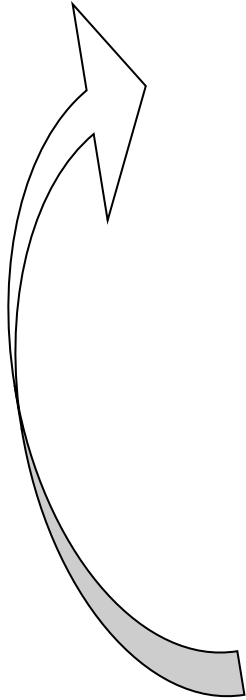


Figura 2.11. Modulul de comandă



Fig. 2.12. Incinta izolată fonic pentru pulverizare HVOF

Este de asemenea obligatorie dotarea echipamentului cu un sistem de filtrare și evacuare a noxelor, rezultate în timpul procesului de pulverizare termică. Figura 2.13 redă imaginea din timpul procesului de pulverizare termică a pulberii de titan prin metoda HVOF.



Fig. 2.13. Imagine din timpul procesului de pulverizare termică cu metoda HVOF

2.2.4. Parametrii de proces

Parametrii de lucru pentru procesul de pulverizare HVOF al titanului pe suprafața pieselor din oțel sunt prezentați în următorul tabel:

Tab 2.4. Parametrii procesului de depunere HVOF

Tipul arzătorului	ID CoolFlow
Materialul depus	Pulbere Ti
Dimensiunea medie a particulei de pulbere de Ti [μm]	15 - 25
Oxigen [l/min]	280 - 300
Kerosen [l/h]	2,5 - 2,8
Hidrogen [l/min]	85 - 90
Gaz suport transportor (azot) [l/min]	15
Debit de dozare a pulberii [g/min]	15
Distanța de pulverizare [mm]	85
Unghiul de pulverizare [$^{\circ}$]	90
Viteza de rotație [min^{-1}]	180
Viteza robotului [m/sec]	0.008
Răcire cu apă	DA

Pentru ardere s-a folosit kerosenul, la un debit cuprins între 2,5 și 2,8 l/oră iar gazul purtător al pulberii a fost azotul, cu un debit de 15 l/min. Distanța de pulverizare a fost menținută constant la o valoare de 85 mm perpendicular pe suprafața piesei.

Prin metoda de pulverizare termică HVOF, pe suprafața probelor din oțel carbon C45, s-au realizat depuneri de titan cu diferite grosimi de strat 60 μm și 120 μm . Aspectul probelor în urma procesului de depunere se poate observa în figura 2.14.



Fig. 2.14. Pulbere de Ti depusă prin metoda HVOF pe substrat din oțel nealiat

2.2.5. Examinări sclerometrice

Duritatea straturilor de titan depuse prin pulverizare termică cu flacără de mare viteză, HVOF s-a testat utilizând o sarcină de 100 gF și un aparat, Volpert Micro-Vickers Hardness Tester digital, din dotarea Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale Timișoara. Rezultatele de microduritate obținute pentru ambele grosimi de strat, 60 μm și respectiv 120 μm , sunt reprezentate grafic în figura numărul 2.15, în funcție de distanța în μm de suprafața piesei.

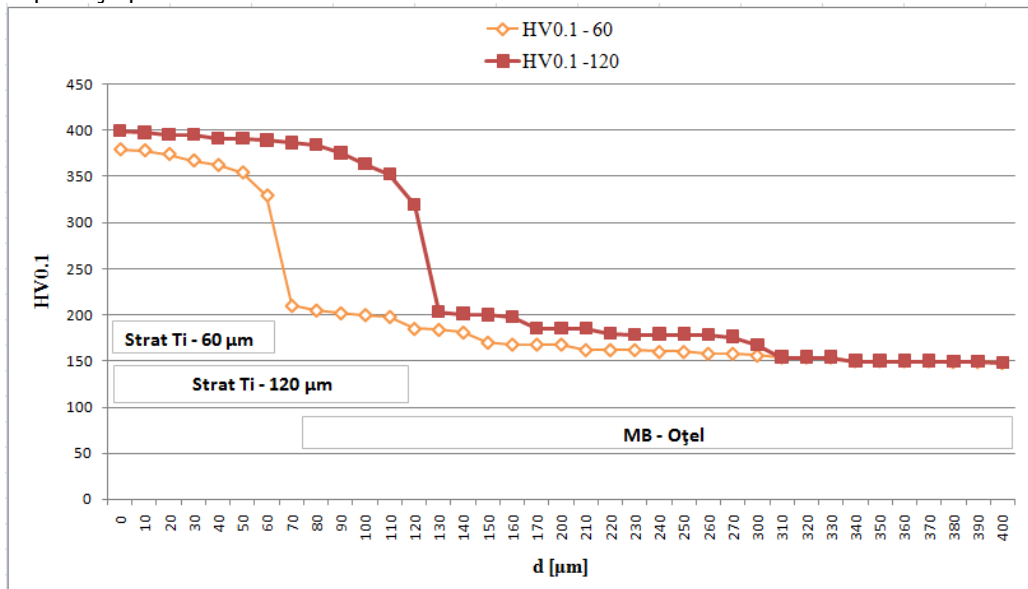


Fig. 2.15. Variația microdurității pe secțiunea stratului depus

Din graficul precedent se observă cum duritatea pieselor acoperite cu titan scade de la suprafață spre materialul de bază, oțel carbon (C45). Valoarea medie a durității la suprafața piesei este 387 HV0.1, valori puțin mai scăzute fiind înregistrate pentru grosimea de strat de 60 μm . Media valorilor de duritate pentru materialului de bază utilizat (C45), este 170 HV0.1, marcând valorile ridicate de duritate obținute în cazul acoperii prin procedeul de pulverizare termică HVOF a pieselor cu titan.

2.2.6. Examinări micrografice asupra sistemului strat – substrat

În urma procesului de depunere termică HVOF primele examinări cu privire la stratul depus s-au realizat cu ajutorul microscopului optic metalografic din dotarea Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației din cadrul Universității Politehnica din Timișoara. S-au analizat prin microscopie optică atât probele din oțel utilizate ca substrat cât și straturile de suprafață obținute în urma depunerii. Imaginea din figura 2.16 evidențiază structura microscopică a probelor din oțel carbon folosite ca substrat pentru depunerea pulberii de titan.

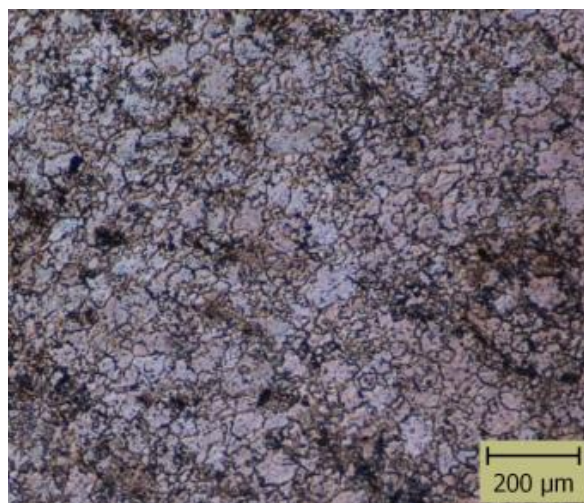


Fig. 2.16. Aspectul microscopic al oțelului carbon utilizat ca substrat

Următoarele imagini redau aspectul metalografic în secțiune a stratului de titan depus și a substratului din oțel utilizat pentru pulverizarea termică HVOF. În urma analizei stratului depus se observă că acesta este uniform și nu prezintă fisuri.

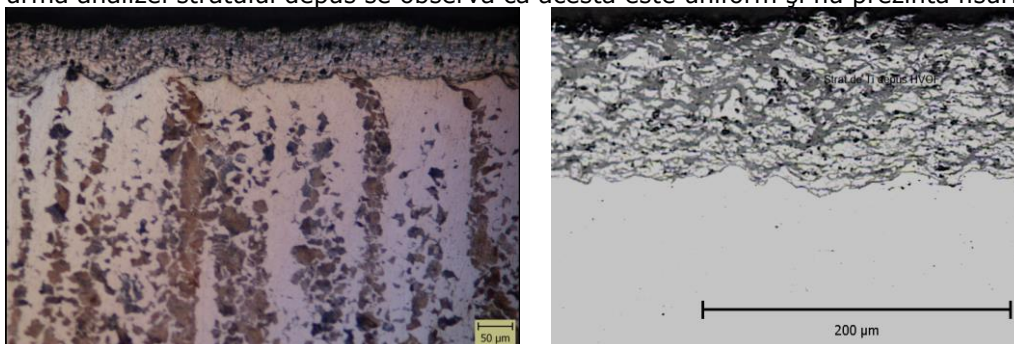


Fig. 2.17. Aspectul microscopic al sistemului strat Ti - substrat oțel carbon (C45) la diferite mărimi

Straturile depuse HVOF necesită o analiză micrografică care să permită observarea și caracterizarea calității depunerii la scară micro și nanometrică prin utilizarea microscopiei electronice de baleiaj, cunoscută și sub denumirea de SEM – Scanning Electron Microscopy. Acestea ajung până la mărimi de sute de mii de ori și permit punerea în evidență a unor aspecte microstructurale cum sunt sublimite de grăunți, blocuri în mozaic, dislocații, defecte punctiforme. Față de microscopul optic care utilizează fascicul de lumină și lentile optice pentru formarea imaginii, microscopul electronic utilizează fascicule produse de tunuri electronice, lentilele sunt electromagnetice, iar imaginile se obțin pe ecrane sau monitoare [9].

În figurile următoare sunt prezentate imaginile obținute în urma analizei prin microscopie electronică cu baleiaj a pulberii de titan folosită la realizarea straturilor de acoperire și a stratului de titan obținut prin pulverizare termică HVOF.

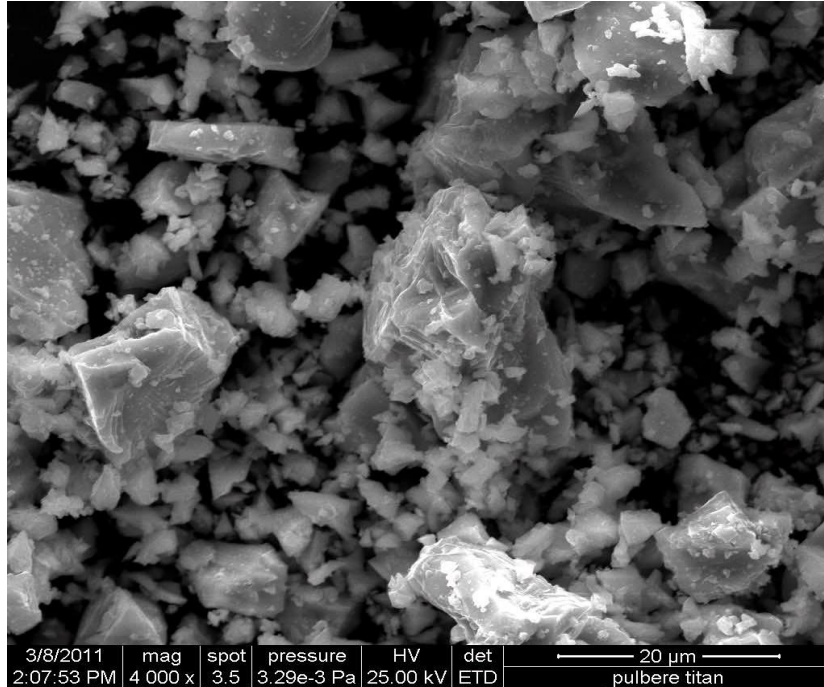


Fig. 2.18. Analiza SEM a pulberii de titan

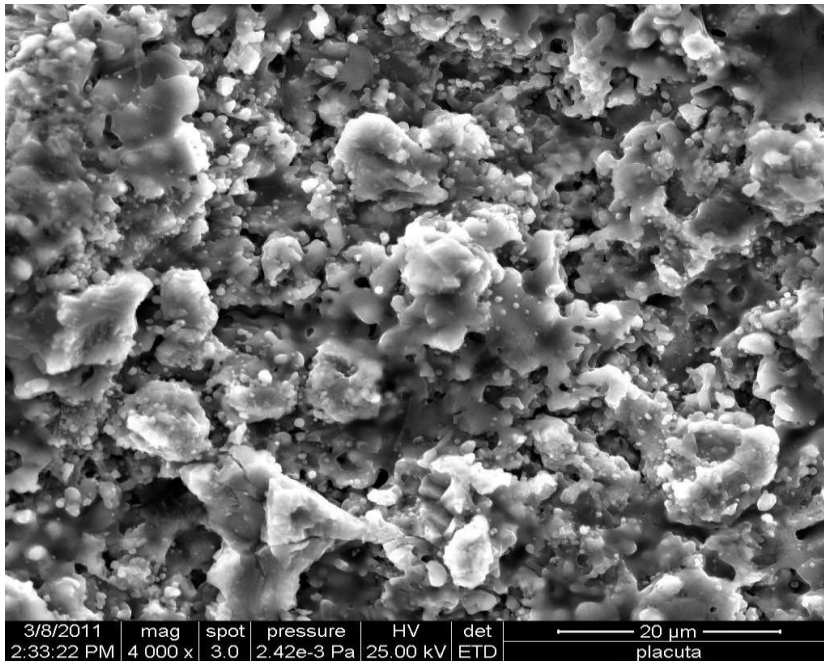


Fig. 2.19. Analiza SEM a stratului de titan depus prin metoda HVOF

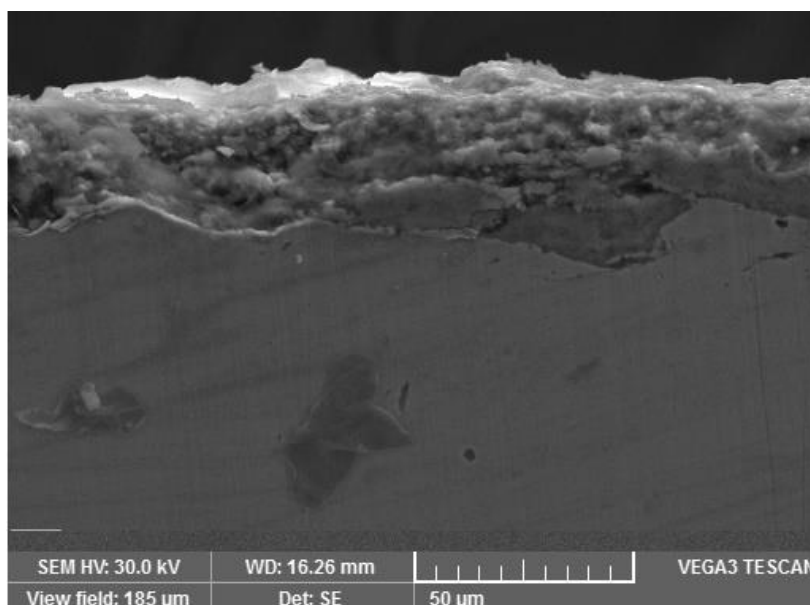


Fig. 2.20. Analiza SEM în secțiune a stratului de titan depus prin metoda HVOF

În urma analizelor SEM se observă că pulberea de titan prezintă o formă neregulată, formă rezultată în timpul procesului de obținere prin procedeul HDH (Hydrogenation - Dehydrogenation). Imaginea SEM a stratului depus, arată că suprafața acestuia este ușor rugoasă și nu prezintă defecte de tipul fisurilor. Straturile sunt dense, compacte, fiind formate din particule de formă lamelară, acest lucru datorându-se vitezelor ridicate ale jetului de gaz din timpul pulverizării. De asemenea, la interfața strat - substrat se constată că nu apar defecte de tipul fisurilor sau microfisurilor.

2.2.7. Determinarea grosimii stratului depus. Compatibilitate mecanică

Proprietățile stratului depus prin metoda HVOF depind de microstructura acestuia, care, la rândul ei este influențată de starea fizică și chimică a particulelor lamelare, în momentul impactului cu substratul. Calitatea stratului depus prin metoda HVOF depinde totodată într-o mare măsură de parametrii procesului de pulverizare termică: puritatea gazelor folosite, dimensiunea pulberilor, presiunea din camera de combustie, distanța de pulverizare, temperatura și viteza particulelor, parametrii de lucru care au fost prezentați anterior în secțiunea 2.2.4, dar și de grosimea stratului depus. Pentru determinarea grosimii straturilor depuse s-a utilizat aparatul Easy - Check. Grosimea stratului de titan este diferită datorită numărului de treceri ale pistolului de depunere a pulberii de titan, și anume cu 2 respectiv 4 treceri, rezultatele măsurătorilor fiind inserate în următorul tabel.

Tab. 2.5. Grosimea microstraturilor de Ti depuse pe substrat din oțel nealiat obținute prin pulverizare termică HVOF

Marcajul probei	Grosimi măsurate, g [μm]	
	Valori individuale	Valoarea medie, \bar{g}
C45-1 cu 2 treceri	53, 55, 57, 58, 60, 62, 63, 65, 67	60
C45-2 cu 4 treceri	115, 116, 117, 119, 120, 121, 122, 124, 126	120

Compatibilitatea mecanică este unul dintre cei mai importanți factori care definesc durabilitatea acoperirilor și a proprietăților de exploatare. Aderența stratului la substrat depinde de sistemul de pulverizare utilizat, parametrii de proces, materialele utilizate, tensiunile reziduale din stratul depus, rugozitatea substratului. Pentru o bună compatibilitate mecanică este de asemenea important de menționat că stratul pulverizat trebuie să prezinte rezistență în medii corozive [88], [114].

Determinarea aderenței sau altfel spus a forței de atracție între strat și substrat se poate realiza prin intermediul metodelor calitative, dar și cantitative. Metodele calitative care se pot utiliza sunt: metoda grilei, metoda prin încălzire și răcire bruscă, ambele standardizate în STAS 7293 - 85, și metoda prin îndoire. Metodele cantitative vizează încercările de aderență la tracțiune, forfecare, cojire și zgâriere, toate fiind distructive. Există și metode nedistructive: încercări de aderență cu ultrasunete, metoda termografică și metoda holografică [95].

În literatura de specialitate există mai mult de douăzeci de metode pentru determinarea compatibilității mecanice a straturilor de suprafață. Majoritatea cercetărilor concluzionează faptul că testarea aderenței prin zgâriere este cea mai practică metodă, fiabilă, ușor de utilizat fără a fi nevoie de o formă specială și de prelucrări ale piesei [113].

Testul prin zgâriere este una dintre cele mai practicate metode, utilizată pe scară largă, rapidă și eficientă pentru a obține sarcinile (punctele) critice care redau proprietățile de aderență ale straturilor de acoperire. Metoda este descrisă în standardul european EN 1071 - 3.

Determinarea aderenței, a rezistenței la zgâriere a straturilor de suprafață este de obicei realizată experimental prin aplicarea unei forțe progresive lineare, sau a unei forțe constante pe suprafața materialului examinat [35].

Pentru determinarea compatibilității mecanice a straturilor de titan depuse prin pulverizare termică HVOF s-a utilizat procedeul de testare prin zgâriere cu echipamentului Millennium200 - Technical Tribo, din dotarea centrului de cercetare de la Universitatea Lille 3, Franța. Echipamentul utilizează un penetrator de formă sferică din diamant cu raza de 0,2 mm, Rockwell C acționând cu o forță progresivă pe suprafața straturilor depuse.

În figura numărul 2.21 este reprezentat principiul testului de zgâriere, ce constă în aplicarea unei forțe progresive asupra statului depus până la îndepărtarea acestuia. Eșecurile treptate ale stratului depus sunt înregistrate prin puncte critice caracterizate printr-o forță aplicată în acel moment asupra stratului și deplasare. Pe parcursul încercărilor, în urma emisiilor acustice, sunt înregistrate valori ale forței normale aplicate și ale forței tangențiale. Ultimul punct critic înregistrat, cel ce determină exfolierea statului depus și pătrunderea în substrat, este cel ce definește compatibilitatea mecanică dintre statul depus și substrat. De altfel tot în figura 2.21

este evidențiată sub formă grafică relația direct proporțională dintre valoarea progresivă a forței aplicate și modalitatea de îndepărtare treptată a stratului depus.

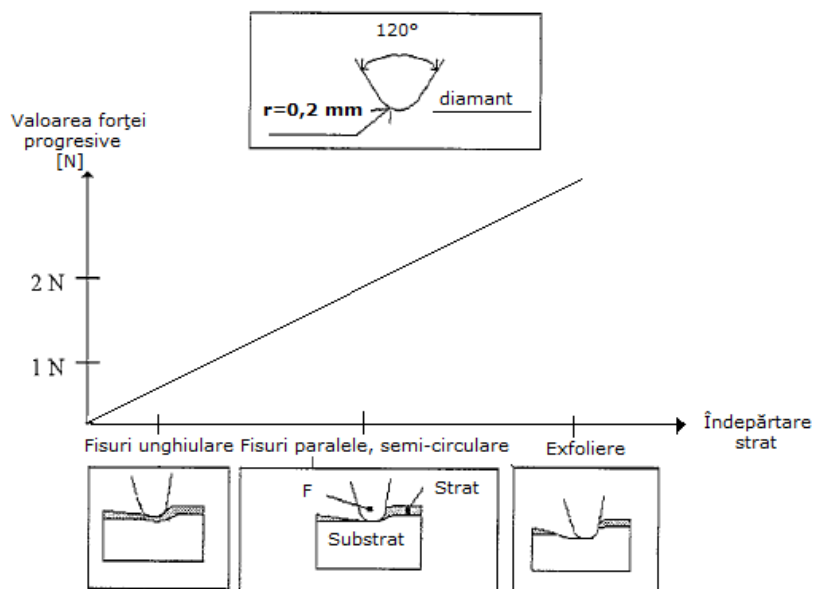


Fig. 2.21. Defecte de suprafață generate de testele de zgâriere

Urma obținută după testarea prin zgâriere și modalitatea de apariție a defectelor de suprafață până la îndepărtarea stratului de titan sunt investigate prin microscopie optică.

Au fost supuse tastării prin zgâriere două seturi de probe, reprezentate de cele două grosimi de strat, de 60 μm și 120 μm depuse pe substratul din oțel carbon. În tabelul numerotat 2.6 sunt prezentați parametrii de lucru pentru metoda de zgâriere.

Tab. 2.6. Parametrii de lucru pentru testul de zgâriere

Proba	Forța aplicată [N/min]	Deplasarea [mm/min]	Lungime [mm]	Forța inițială [N]	Forța finală [N]
1 - C45Ti60 μm	125	10	8	0	100
2 - C45Ti60 μm	200	10	8	0	100
3 - C45Ti120 μm	125	10	8	0	100
4 - C45Ti120 μm	200	10	8	0	100

Pentru fiecare set de probe evidențiate în tabelul precedent cu rate de încărcare diferite (125 și 200 N/min) s-a stabilit compatibilitatea mecanică a stratului de titan depus, prin determinarea punctelor critice ce au la bază emisiile acustice înregistrate. Se urmărește pentru fiecare probă forța maximă la care rezistă stratul de titan depus, dar și lungimea deplasării vârfului de diamant până la îndepărtarea stratului. Totodată se studiază și se interpretează comportamentul de aderență și cu ajutorul imaginilor redade de microscopul optic.

Rezultatele testului de zgăriere sunt ilustrate în următoarele imagini, în figurile numerotate 2.22 și 2.24, este utilizată o rată de încărcare de 125 N/min., iar în figurile 2.23 și 2.25, rata de încărcare crește la valoarea de 200 N/min. Pentru grosimea de strat de 60 μm se vor urmări imaginile numerotate cu 2.22 și 2.23, respectiv pentru grosimea de strat de 120 μm, imaginile numerotate cu 2.24 și 2.25.

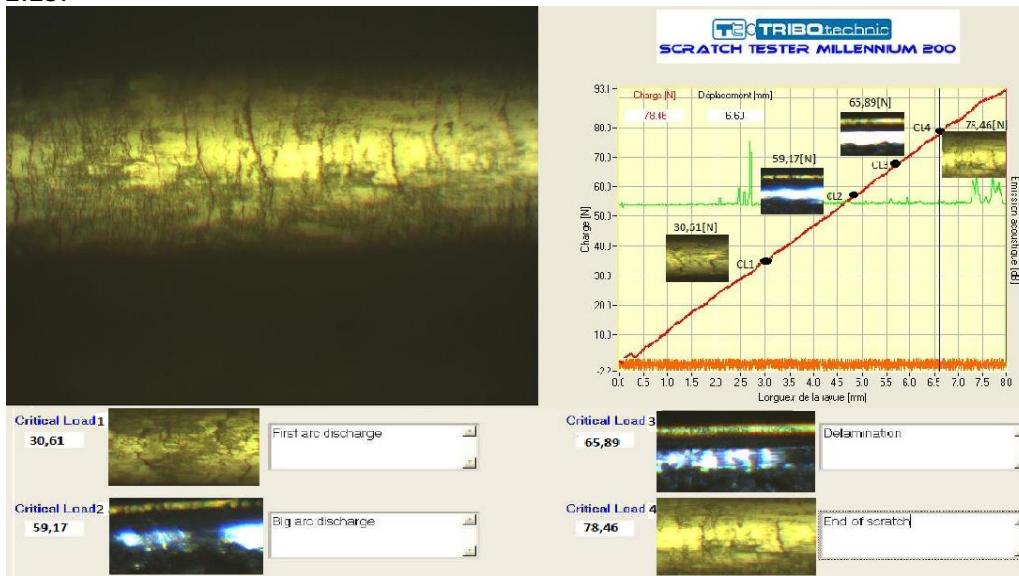


Fig. 2.22. Rezultatele testului de zgăriere pentru 1 - C45Ti 60μm cu rata de încărcare 125 N/min

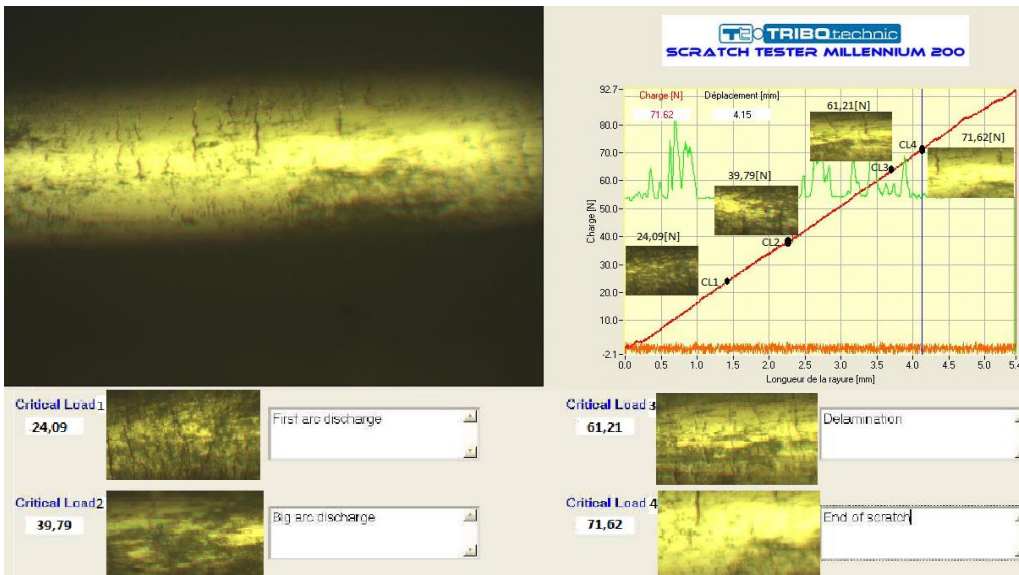


Fig. 2.23. Rezultatele testului de zgăriere pentru 2 - C45Ti 60μm cu rata de încărcare 200 N/min

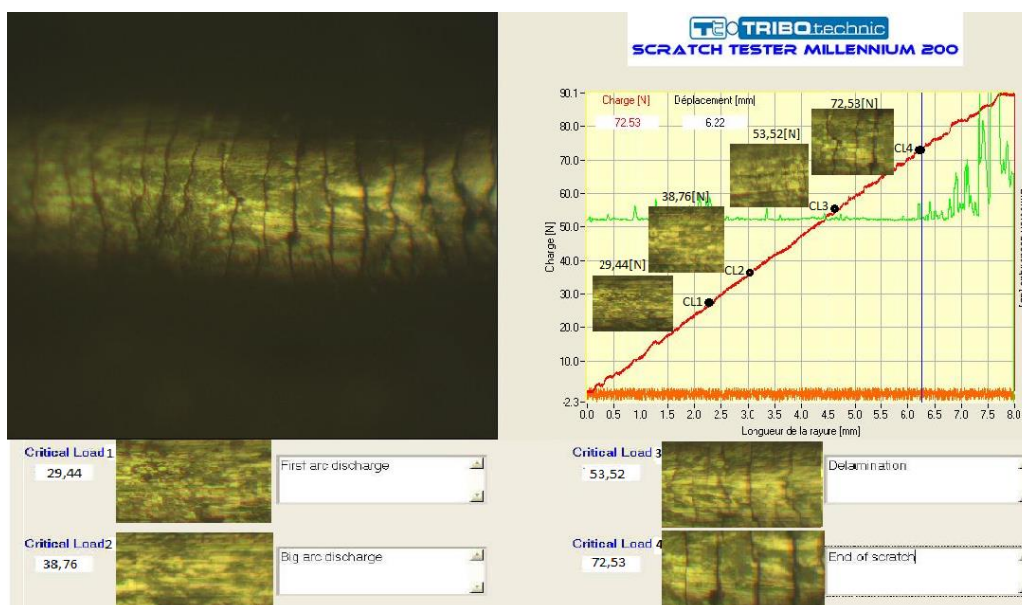


Fig. 2.24. Rezultatele testului de zgâriere pentru 3 - C45Ti 120µm cu rata de încărcare 125 N/min

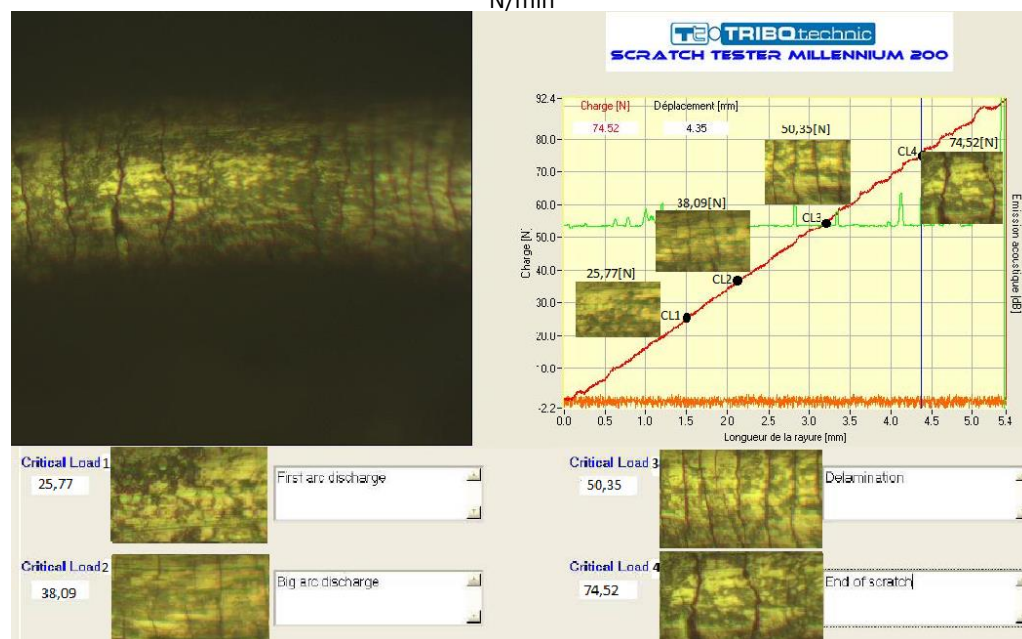


Fig. 2.25. Rezultatele testului de zgâriere pentru 4 - C45Ti 120µm cu rata de încărcare 200 N/min

Metoda de testare prin zgâriere permite determinarea valorilor punctelor critice (critical load) cu ajutorul cărora este determinată aderența strat - substrat. Din rezultatele obținute se observă o relație invers proporțională între grosimea stratului de Ti depus și compatibilitatea mecanică, ea scade cu creșterea grosimii

stratului. În cazul stratului de Ti cu grosimea de 60 μm și rată de încărcare de 125 N/min prima fisura apare la aplicarea unei forțe de 30,61 N și la o deplasare de 2,68 mm. Stratul de titan se exfoliază după o deplasare de 6,60 mm și o forță maxim aplicată de 78,46 N. Pentru grosimea de strat de 120 μm prima fisură apare la o forță aplicată de 29,44 N și o deplasare de 2,47 mm, iar la forța aplicată de 72,53 N și la o deplasare de 6,22 mm stratul de titan este îndepărtat, utilizând aceeași rată de încărcare de 125 N/min. În cazul în care creștem rata de încărcare la 200 N/min compatibilitatea mecanică a stratului depus scade, prima fisura se înregistrează la aplicarea unei forțe mai mici, de 24,09 N și la o deplasare de 1,47 mm fiind exfoliat în momentul aplicării unei forțe de 71,62 N și la o deplasare de 4,15 mm pentru grosimea de strat de 60 μm . În cazul grosimi de strat de 120 μm atât valoarea forței aplicate scade cât și deplasarea, determinând o slabă compatibilitate mecanică. Prima fisură este identificată la o valoare a forței aplicate de 25,77 N și deplasare de 1,53 mm astfel că la aplicarea unei forțe de 74,52 N și la o deplasare de 4,35 mm stratul este îndepărtat ajungându-se la substratul din oțel carbon.

2.2.8. Analize EDX și de difracție cu raze X

Cu ajutorul radiațiilor X se pot studia atât starea suprafeței, cât și stratul în adâncime, respectiv identificarea și cuantificarea fazelor, determinarea orientării grăunților după deformarea plastică, a tensiunilor superficiale, eventuale deformații ale rețelei cristaline. Adâncimea de analiză depinde de lungimea de undă, razele X sunt radiații electromagnetice cu $\lambda = 0,1 - 10\text{\AA}$, obținute prin bombardarea în vid a unui anod cu electroni accelerați la tensiuni de zeci până la sute de kV, în tuburi röntgen, ori mii de kV, în betatroane și depinde și de unghiul de incidență al fasciculului de raze X. Astfel la o incidență de câteva grade se pot analiza straturi extrem de subțiri de câțiva nm grosime. Diferența de drum pentru razele reflectate de planele învecinate planelor paralele aflate la distanța d , este un număr întreg, n numit ordin de difracție, de lungimi de undă. Diferența de drum dintre două unde difractate este identificat prin condiția de difracție Bragg, următoarea formulă reprezentând legea Bragg [109]:

$$\Delta = 2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\lambda \leq 2d) \quad (2.1)$$

Asfel, difractometrul generează curbele de difracție aferente scopului urmărit.

Pentru identificarea fazelor și a constituenților structurali existenți în stratul de titan depus prin pulverizare termică HVOF probele acoperite au fost supuse analizelor de difracție cu raze X (figura 2.26).

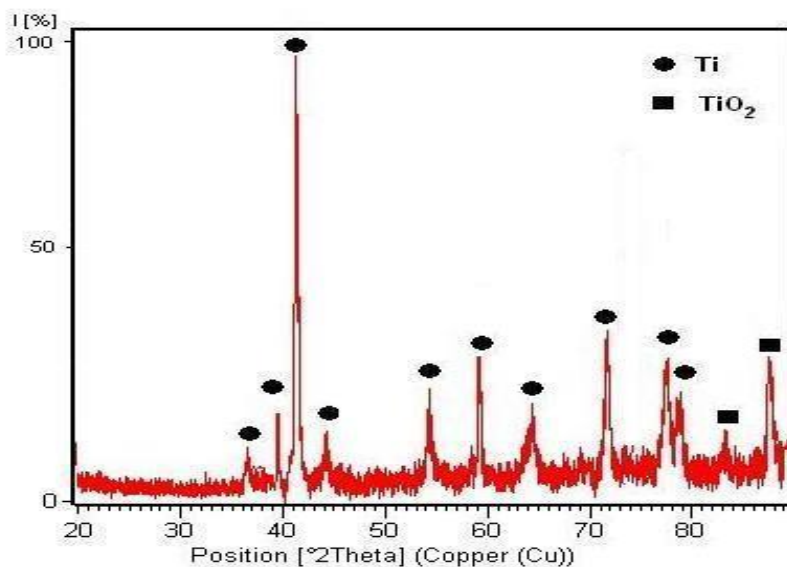


Fig. 2.26. Analiza de difracții cu raze X a stratului de titan

Investigațiile prin difracție cu raze X asupra stratului de titan depus prin pulverizare termică HVOF arată faptul că acesta este compus din titan și din mici cantități de oxid de titan care au rezultat în timpul procesului de acoperire.

Folosind tehnica EDX (Energy Dispersive X - Ray Spectroscopy) s-a realizat o analiză a compoziției chimice atât a pulberii utilizate, cât și a stratului depus prin metoda HVOF. Rezultatele obținute sunt redată în figura 2.27 și tabelul 2.7 pentru pulberea de Ti și figura 2.28 și tabelul 2.8 pentru stratul depus.

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label A: pulbere titan

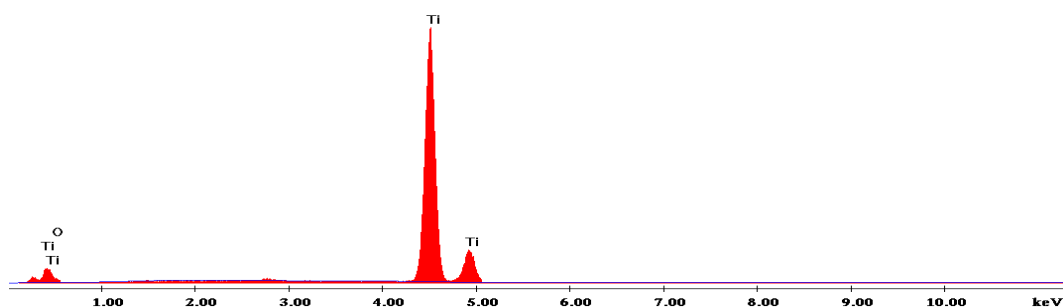


Fig. 2.27. Analiza compoziției chimice a pulberii de titan

Tab. 2.7. Analiza compoziției chimice a pulberii de titan

Elem	wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	6.60	17.46	0.0049	1.1469	0.0644	1.0001
TiK	93.40	82.54	0.9250	0.9880	1.0023	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B
O K	12.91	3.96	5.73	3.26
TiK	2388.60	17.08	0.33	139.88

Din această analiză se remarcă faptul că urmare a avidității mari a titanului față de oxigen, chiar în pulberea folosită apare o anumită concentrație de oxigen, mai exact 6,60%, figura 2.27 și tabelul 2.7.

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label A: placuta

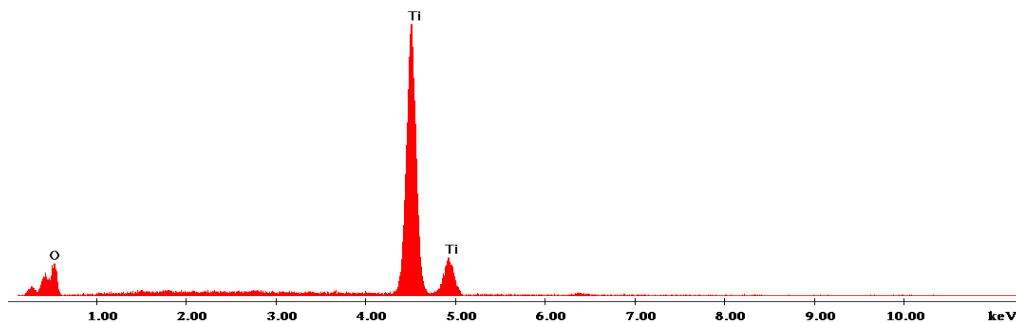


Fig. 2.28. Analiza compoziției chimice a stratului depos

Tab. 2.8. Analiza compoziției chimice a stratului depus

Elem	wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	39.52	66.17	0.0415	1.0871	0.0965	1.0000
TiK	60.48	33.83	0.5726	0.9341	1.0135	1.0000
Total	100.00	100.00				
Element	Net	Inte.	Backgrd	Inte.	Error	P/B
O K		9.12	0.29	2.41	30.98	
TiK		122.43	0.86	0.64	142.67	

După depunerea stratului de titan, se constată o mărire a concentrației în oxigen, urmare a procesului tehnologic dezvoltat (figura 2.28 și tabelul 2.8).

2.3. Concluzii

Procedeul de pulverizare termică HVOF este utilizat cu succes în ingineria suprafețelor la depunerea de straturi de titan datorită avantajelor oferite, în special temperatura scăzută din timpul procesului și viteza mare a particulelor, ceea ce conduc la straturi cu un nivel scăzut de oxizi și aderență ridicată. Parametrii utilizați în cadrul programului experimental pentru realizarea straturilor de titan prin pulverizare termică cu metoda HVOF pe substratul din oțel sunt: debitul de oxigen [l/min]: 280 - 300, hidrogen [l/min]: 85 - 90, kerosen [l/h]: 2,5 - 2,8, debitul de azot [l/min]: 15, rata de depunere a pulberii [g/min]: 15, număr de treceri: 2 și 4 pentru fiecare probă care generează grosimea de strat depus.

Grosimea de strat depus pe suprafața substratului din oțel are o valoare medie de 60 μm și respectiv 120 μm , valori care se regăsesc în literatura de specialitate ca asigurând o stabilitate pe termen lung a straturilor de titan.

Analizele microscopice ale celor două straturi de titan depuse prin procedeul de pulverizare termică HVOF (60 și 120 μm) arată că acestea sunt dense, compacte și fără defecte de tipul fisurilor.

Valorile de duritate ale pieselor din oțel acoperite cu titan cel puțin se dublează, fiind înregistrate valori chiar și mai mari în special pentru acoperirile de strat cu grosime de 120 μm , grosimile mai mici înregistrând valori de duritate puțin mai scăzute.

Metoda de testare prin zgâriere permite determinarea valorilor punctelor critice care caracterizează compatibilitatea mecanică a straturilor depuse. Cu creșterea grosimii stratului de Ti depus pe substratul din oțel s-a constatat o scădere a aderenței stratului la substrat. În cazul în care creștem rata de încărcare la 200 N/min rezistența stratului depus scade, prima fisură apare la aplicarea unei forțe mici, de 24,09 N și la o deplasare de 1,47 mm, exfoliindu-se în momentul aplicării unei forțe de 71,62 N și la o deplasare de 4,15 mm pentru grosimea de strat de 60 μm . În cazul stratului de titan depus cu o grosime de 120 μm atât valoarea forței scade cât și deplasarea. Prima fisura apare la o forță aplicată de 25,77 N și deplasare de 1,53 mm astfel că la aplicarea unei forte de 74,52 N și la o deplasare de 4,35 mm se îndepartează pătrunzând în substrat. Aderența cea mai bună a stratului de titan depus pe substratul din oțel este obținută pentru grosimea de strat de 60 μm , stratul rezistă până la valoarea de 78,46 N/min forță aplicată pe

o deplasare de 6,60 mm, cu rata de încărcare de 125 N/min. O compatibilitate mecanică mai slabă o prezintă stratul de titan de 120 μm grosime, el este îndepărtat la o deplasare de 6,22 mm și o forță aplicată cu valoarea de 72,53 N/min, cu aceeași rată de încărcare.

Analizele de difracție cu raze X a straturilor de titan depuse prin metoda HVOF arată că acestea sunt formate din titan și mici cantități de oxid de titan. Urmare a avidității mari a titanului față de oxigen, pulberea utilizată are un conținut de circa 6,60% oxigen, iar stratul depus atinge concentrația de 39,52% de oxigen.

Straturile de acoperire cu titan, obținute prin procedeul de pulverizare termică HVOF, prezintă un grad înalt de finisare și compatibilitate mecanică ridicată, fiind dure, dense, cu structură fină și omogenă.

3. OPORTUNITĂȚI DE DEPUNERE PRIN SUDARE WIG A TITANULUI PE SUBSTRATURI DIN OȚEL

3.1. Introducere

Tehnologiile de sudare implementate în domeniul ingineriei suprafețelor au la bază procese care modifică suprafața materialelor, cu scopul îmbunătățirii performanțelor în exploatare, a creșterii duratei de viață și totodată pentru obținerea unor efecte economice. Ele se aplică pieselor care sunt supuse la solicitări complexe în timpul exploatării pentru a se realiza un sistem de protecție.

Până nu de mult timp, tehnicile de încărcare prin sudare erau puțin cunoscute și apreciate. În schimb, astăzi putem afirma că acestea sunt folosite cu succes, ca metode de protejare a suprafețelor împotriva uzării și / sau a coroziunii. Cu ajutorul lor pot fi create adevărate sisteme de autoprotecție a pieselor la asemenea fenomene [74].

Avantajele pe care le prezintă aceste procedee de încărcare prin sudare sunt:

- ✓ nu necesită utilaje complexe, costisitoare, complicate;
- ✓ straturile depuse prin sudare pot avea grosimi variabile;
- ✓ operațiile pregătitoare ale suprafețelor nu sunt complicate, de cele mai multe ori, reducându-se la simple spălări și degresări;
- ✓ sunt productive, eficiente și au un cost redus, putându-se mecaniza și automatiza;
- ✓ pot fi realizate piese care de regulă înglobau o mare valoare de manoperă și material, din materiale ieftine, încărcate numai în zona suprafețelor active.

În comparație cu alte procedee, încărcarea prin sudare prezintă însă și unele dezavantaje cum ar fi:

- ↓ stratul depus este neuniform, cu denivelări, crescând volumul prelucrărilor mecanice ulterioare;
- ↓ necesită sudori pregătiți și conștiincioși [74].

Conform STAS 5555/2 - 80 și SR ISO 4063:1992, procedeele de sudare de bază se împart în cinci categorii mari în funcție de starea materialelor care participă la formarea îmbinărilor sudate, natura surselor de sudare și felul tehnicilor conexe:

A. *Procedee de sudare prin topire*, la care metalul de adaos și marginile rosturilor metalului de bază se topesc sub influența sursei de căldură, alcătuind baia de sudură, care prin cristalizare formează cusătura sudată;

B. *Procedee de sudare în stare solidă*, la care îmbinarea pieselor se realizează prin presiune în stare solidă, fără metal de adaos, cu sau fără încălzire;

În afară de acestea, mai sunt prevăzute următoarele categorii de procedee:

C. *Procedee speciale de sudare*;

D. *Procedee de lipire a metalelor*;

E. *Procedee conexe*, care sunt metode de prelucrare la cald a metalelor, care utilizează tehnici bazate pe procese care sunt proprii diferitelor metode de sudare, dar nu realizează îmbinări sudate (tăierea, metalizarea, sudarea de încărcare etc.) [21].

În funcție de energia utilizată pentru încălzirea materialelor există trei categorii de procedee de sudare:

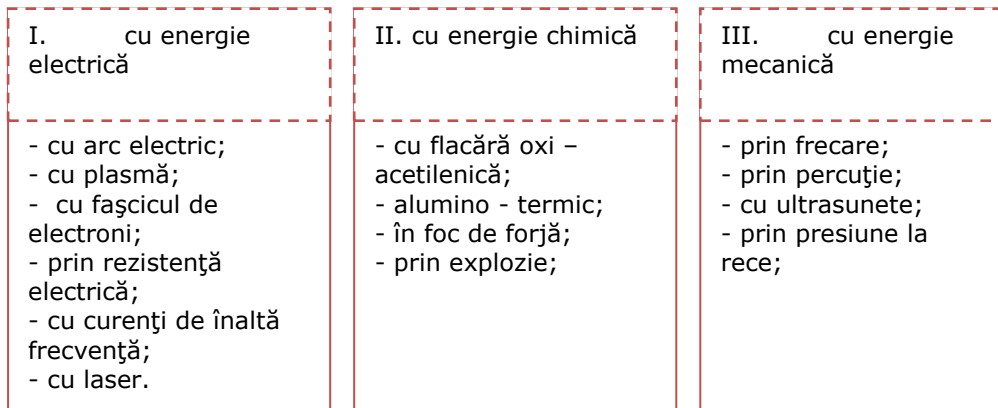


Fig. 3.1. Clasificarea procedeele de sudare în funcție de energia utilizată la încălzirea materialelor

Deoarece în cadrul programului experimental se utilizează un procedeu de sudare prin topire, în figura 3.2 regăsim clasificate schematic procedeele de sudare prin topire:

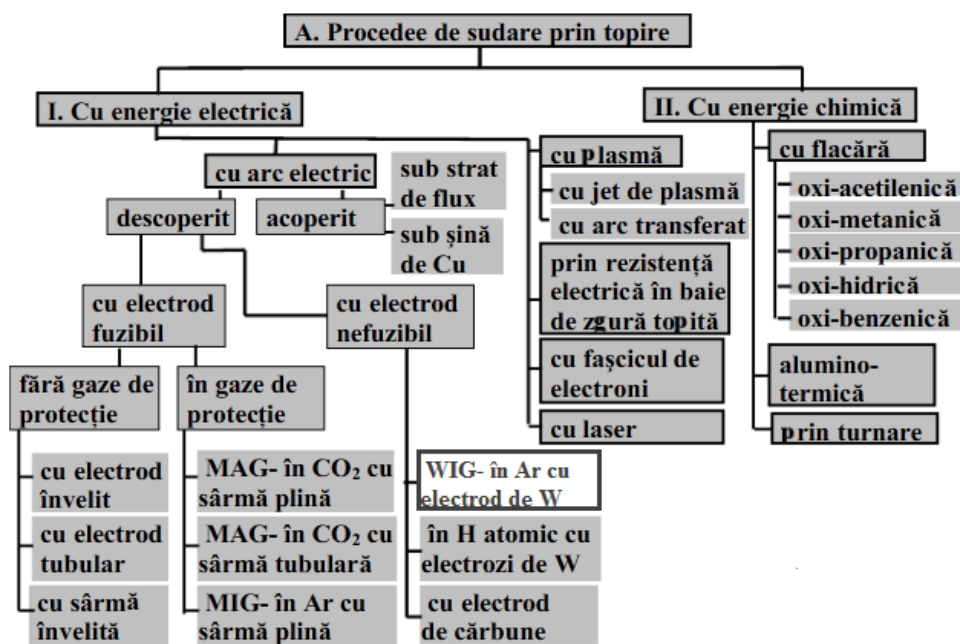


Fig. 3.2. Clasificarea procedeele de sudare prin topire

Sudarea WIG este un procedeu de sudare cu arcul electric în mediu de gaz protector inert cu electrod nefuzibil astfel, se justifică și prescurtarea procedeeului de sudare din limba germană WIG (Wolfram Inert Gas) sau din limba engleză TIG (Tungsten Inert Gas). Principiul de bază al procedeeului cu arcul electric amorsat este topirea locală a pieselor, între electrodul nefuzibil și piesa de sudat. În zona de sudare se poate introduce material de adaos sub formă de sârmă, care se va topi în arcul electric și va cădea în baia metalică. În timpul solidificării metalului lichid, zona sudată este protejată prin gazul inert suflat în această zonă [92].

Procedeul poate fi aplicat în variantă manuală, semimecanizată, mecanizată sau automatizată. Sudarea WIG are un grad înalt de universalitate, putând fi aplicată pentru îmbinarea practic a oricăror materiale metalice. Sudarea poate fi realizată în orice poziție, și se caracterizează printr-o calitate excelentă, datorată în bună măsură protecției oferite de gazul inert. Trecerea materialului de adaos prin arcul electric se face practic fără stropi. Materialul de adaos nefiind conectat în circuitul electric de sudare, el nu este transferat prin spațiul arcului, ci doar topit de acesta. Astfel, există posibilitatea controlului independent al sursei termice și al introducerii materialului de adaos. Sudura nu este acoperită cu zgură și ca atare, nu este necesară o curățare a îmbinării sudate. În funcție de metalele ce urmează să fie sudate se utilizează curent continuu sau curent alternativ. Pentru aluminiu și aliaje ușoare se folosește curent alternativ, pe când pentru sudarea oțelurilor este utilizat curentul continuu cu polaritate directă (minus la electrod) [108].

Procedeul de sudare WIG poate fi folosit la majoritatea materialelor sudabile, și asigură o sudură fină și de precizie. În cazuri mai speciale se folosește la sudarea materialelor cu afinitate mare față de gaze ca titanul, tantalul și zirconiu. Pentru a suda astfel de materiale este nevoie de o protecție suplimentară de gaz în timpul procesului de sudare și obligatoriu de o atmosferă controlată de argon.

Sudarea în mediu de gaze reprezintă, și la ora actuală, un procedeu cu extindere largă în multe domenii industriale datorită avantajelor pe care le oferă. Putem menționa productivitate mare, calitate superioară a îmbinării, posibilități de mecanizare. În mod tradițional, în studiile efectuate asupra procedeelelor de sudare cu arc electric, accentul este pus pe corelațiile dintre parametrii de proces și rezultatul final reprezentat de calitatea depunerii și de proprietățile mecanice ale acesteia [54].

3.2. Procedura experimentală

3.2.1. Materiale utilizate

În cadrul programului experimental se utilizează procedeu de sudare prin topire WIG realizat cu instalația de sudare MW300 Fronius și instalația Aristo 500 (ESAB) pentru antrenarea rolei de sârmă a materialului de adaos utilizat, titanul din dotarea Facultății de Mecanică, Departamentul de Ingineria Materialelor și Fabricației.

Obiectivul urmărit, în cadrul experimentului, este modul în care unele piese din aliaje de titan care lucrează în condiții extreme, medii corozive pot fi înlocuite cu piese din oțeluri acoperite la suprafață cu titan folosind tehnica sudării WIG.

Materialele utilizate sunt catalogate ca material de bază și bobine cu sârmă pentru materialul de adaos. Ca materiale de bază s-au utilizat probe din oțel de uz general S235, cu o grosime de 3,5 mm. Oțelul utilizat se caracterizează conform SR EN 10025/2 din 2004 denumit S235 și conform STAS 500/2 din 1989 recunoscut ca OL37, compoziția chimică fiind exemplificată în tabelul ce urmează (tab. 3.1):

Tab. 3.1. Compoziție chimică oțel, definită de EN 10025/2

Marca oțel	Compoziția chimică [%]							
	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Cu
S235	Max. 0,13	Max. 0,40	0,20 ÷ 0,60	Max. 0,035	0,035	0,009	0,40 ÷ 0,80	0,25 ÷ 0,55

Materialele de adaos utilizate pentru acoperirea prin sudare WIG a pieselor din oțel sunt sârma de cupru cu diametrul de 1,2 mm și sârma de titan cu diametrul de 1,6 mm utilizată sub formă de bobină. Primul strat depus este cel de cupru pentru a asigura realizarea procedurii de sudare, calitatea sudurii și pentru a evita defectele tehnologice întâmpinate pe parcursul procesului experimental de sudare și care sunt detaliate în lucrare. Sârmele din cupru OK Autrod 19.12 utilizate, sunt destinate sudării cu arc electric, sudarea MIG și WIG utilizând ca și gaz de protecție argonul pur. Principalele caracteristici oferite de sârma de cupru sunt conductibilitate electrică și termică excelentă, urmată de obținerea unor straturi decorative prin depunere.

Clasificarea și caracterizarea sârmei de cupru OK Autrod 19.12 este realizată conform standardului AWS A5.7:ER Cu DIN 1733: S - Cu Sn Werkstoff Nr: 2.1006. În tabelul 3.2 este redată compoziția chimică a sârmei de cupru folosită pentru primul strat depus WIG:

Tab. 3.2. Compoziție chimică sârmă Cu

Element chimic	Cu	Sn	Si	Mn
Compoziție	Min 98 %	0,7%	0,25%	0,25%

Pe lângă compoziția chimică a metalului depus, sus menționată trebuie luate în considerare atât proprietățile mecanice cât și specificațiile tehnice pentru sudare existente în standard și evidențiate în următoarele tabele (tab. 3.3 și tab. 3.4):

Tab. 3.3. Specificație tehnică pentru procedeul de sudare [52]

Diamentru sârmă Cu	1,2 mm
Curent de sudare	150 – 300 A (DC+)
Tensiune arc	27 – 28 V

Tab. 3.4. Proprietăți mecanice sârmă Cu [52]

Rezistența mecanică	170 – 200 N/mm ²
Alungirea la rupere	25 – 30 %
Duritatea	aprox. 50 HV

Materialele de adaos indicate pentru a obține o bună rezistență la coroziune și în mod special rezistență la mediile corozive chimice / oxidante sunt sârmele din titan. Astfel, pentru stratul depus la suprafața pieselor din oțel s-a utilizat titan tehnic pur, produs de firma Metco cu un conținut de cca. 99,8% titan. Diametrul sârmei de titan este de 1,6 mm cu următoarele specificații în fișa tehnică de date: material biocompatibil, rezistență la coroziune și raportul rezistență la rupere / masă specifică mare, expunerea materialului la temperaturi ridicate în aer determină formarea unui oxid pasiv și protector [52].

3.2.2. Pregătirea probelor în vederea încărcării prin sudare WIG

În ceea ce privește operația de pregătire a probelor pentru încărcarea prin sudare WIG se face observația că ea este relativ simplă, deoarece nu sunt necesare prelucrări complexe, în afara unei curățiri și a unei degresări a probelor (fig. 3.3).



Fig. 3.3. Aspectul probelor înainte de depunerea prin sudare WIG

Un aspect important este justificarea selecției cuprului ca material pentru stratul intermediar depus prin sudare. Fierul și titanul au o solubilitate foarte scăzută unul în altul, iar la depășirea limitei de solubilitate, în zona topită se formează compuși intermetalici extrem de fragili, cu o duritate de peste 1000 HV. Cercetările anterioare au arătat că îmbinarea directă a titanului cu oțelul nu este posibilă. Titanul formează faze intermetalice cu cea mai mare parte a metalelor, excepție făcând V, Nb, Ta, care sunt însă extrem de scumpe. Utilizarea Cu, Ni, Zn, Ag și a aliajelor acestora ca materiale pentru depunerea unui strat intermediar, poate constitui o soluție pentru modificarea compoziției chimice a băii lichide în vederea minimizării fragilității stratului depus, prin înlocuirea fazelor mai fragile cu faze mai puțin fragile, uniform dispersate în matricea de bază [57].

În cadrul experimentelor realizate, s-a folosit o sârmă de cupru ca material de adaos, întrucât acesta ar trebui să prezinte, probabil, o bună compatibilitate atât cu oțelul cât și cu titanul folosit ca material de acoperire.

Conform figuri 3.4, dacă se compară duritatea Vickers a diverselor faze intermetalice în sistemele Ti – Cu și Fe – Ti, se constată că înlocuirea îmbinării Ti – Fe prin Ti – Cu deși nu conduce la o scădere semnificativă a durității, permite evitarea formării unei faze foarte fragile Fe₂Ti, care face imposibilă realizarea îmbinării. Un alt avantaj al cuprului este tenacitatea sa ridicată care va compensa fragilitatea fazelor în condițiile unui grad mare de dispersie al acestora [58].

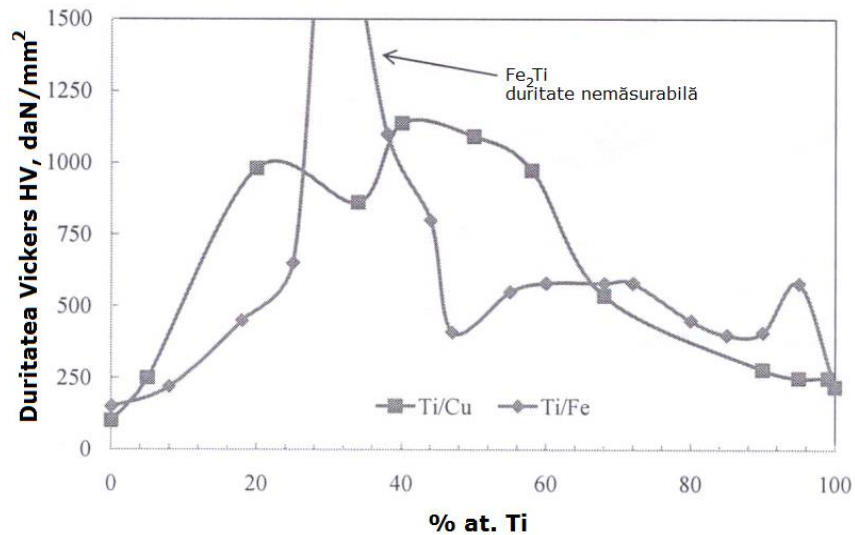


Fig. 3.4. Duritatea Vickers în sistemele Ti - Fe și Ti - Cu [58]

Proprietățile mecanice ale unui asemenea strat depus vor fi determinate de compoziția chimică locală a sudurii, care depinde de importanța convecției sau a gradului de amestec al materialelor. Prin cercetările întreprinse, ne propunem să găsim un compromis între minimizarea amestecului de titan cu fier și asigurarea unei bune legături între cupru și metalul de bază.

3.2.3. Standul experimental

Pentru realizarea depunerilor prin sudare a straturilor de titan s-a utilizat procedeul de sudare WIG, și instalația de sudare MAGIC WAVE 300, produs al firmei FRONIUS, cu instalația ARISTO 500, produs al firmei ESAB pentru antrenarea rolei de sârmă de titan exemplificate în figura 3.5.



Fig. 3.5. Instalația de sudare WIG

Instalația de sudare MW - 300 este destinată sudării prin procedeul WIG atât în curent continuu cât și în curent alternativ și a sudării cu electrod învelit. Instalația are o construcție modulară, diferitele elemente de comandă fiind unite prin șuruburi și montate pe o structură robustă. Echipamentul de sudare are în componența sa un pistol de sudare care utilizează un electrod nefuzibil din wolfram, o sursă de curent constant și butelii cu gaz de protecție.

Pistoletul

Pistoletul utilizat pentru sudarea WIG este manual, conectat la sursă printr-un cablu și printr-un furtun la sursa de gaz de protecție. Componentele interne ale pistolului sunt executate din aliaje rezistente mecanic din cupru sau alamă în vederea transmiterii eficiente a curentului electric. Corpul pistolului este realizat dintr-un material plastic rezistent la căldură intensă și izolator, acoperind părțile metalice și protejând astfel sudorul. Duza pistolului este dimensionată în funcție de aria de protecție dorită. Dimensionarea duzei de gaz se face în funcție de diametrul electrodului, tipul rostului și accesibilitatea sudorului la locul de sudare. Duza trebuie să fie rezistentă la căldură intensă și în mod normal este realizată din materiale ceramice.



Fig. 3.6. Pistoletul



Fig. 3.7. Componentele pistolului

Sursa de curent

Procedeul de sudare WIG utilizează o sursă de curent constant, rezultând menținerea aproximativ constantă a curentului, chiar dacă lungimea arcului sau curentul se modifică. Acest lucru este important deoarece majoritatea aplicațiilor WIG sunt manuale sau semiautomate ceea ce înseamnă că sudorul manevrează pistolul. Menținerea constantă a lungimii arcului este dificil de realizat dacă este utilizată o sursă de putere cu tensiune constantă, deoarece aceasta poate cauza variații mari de căldură, sudarea realizându-se dificil. Polaritatea curentului de sudare se alege în funcție de tipul materialului ce urmează să fie sudat. Conectarea electrodului la polul negativ se face atunci când se sudează oțel, nichel, titan și alte materiale; în plus, poate fi de asemenea utilizat pentru sudarea automată a aluminiului sau magneziului, atunci când gazul de protecție este heliul [108].






Fig. 3.8. Sursa de curent








Electrodul

Electrodul folosit la sudarea WIG este din wolfram sau aliaje ale wolframului, deoarece wolframul are o temperatură de topire ridicată, în jurul a 3422°C, ceea ce denotă faptul că electrodul nu este consumat în timpul procedurii de sudare, însă acesta se poate eroda în timp. Diametrul electrodului poate varia între 0,5 și 6,4 mm iar lungimea acestuia între 75 și 610 mm [74].

O serie de aliaje ale wolframului au fost standardizate de către Institutul Internațional de Standardizare (International Organization for Standardization) și de Societatea Americană de Sudură (American Welding Society), în ISO 6848 și AWS A5.12; respectiv pentru sudarea WIG electrozii sunt prezentați în tabelul 3.5 [105].

Tab. 3.5. Compoziția chimică a electrozilor de wolfram după ISO 6848

COMPOZIȚIA CHIMICĂ PENTRU ELECTROZII DE WOLFRAM					
Clasificare după simbol (ISO 6848)	Compoziția chimică				Codul culorilor
	Oxid Principal	Procent Masă	Procent Masă Impurități	Procent Masă wolfram	
EWP (WP)	Nu	Nu se aplică	0,5 max	99,5 min	Verde 
EWCe-2 (WCe 20)	CeO ₂	1,8-2,2	0,5 max	În raport cu procentul de masă al oxidului principal	Gri 
EWLa-1 (WLa 10)	La ₂ O ₃	0,8-1,2	0,5 max	În raport cu procentul de masă al oxidului principal	Negru 

EWLa-1.5 (WLa 15)	La ₂ O ₃	1,3-1,7	0,5 max	În raport cu procentul de masă al oxidului principal	Auriu 
EWLa-2 (WLa 20)	La ₂ O ₃	1,8-2,2	0,5 max	În raport cu procentul de masă al oxidului principal	Albastru 
EWTh-1 (WTh 10)	ThO ₂	0,8-1,2	0,5 max	În raport cu procentul de masă al oxidului principal	Galben 
EWTh-2 (WTh 20)	ThO ₂	1,7-2,2	0,5 max	În raport cu procentul de masă al oxidului principal	Roșu 
(WTh 30)	ThO ₂	2,8-3,2	0,5 max	În raport cu procentul de masă al oxidului principal	Violet 
EWZr-1 (WZr 3)	ZrO ₂	0,15-0,50	0,5 max	În raport cu procentul de masă al oxidului principal	Maro 
EWZr-8 (WZr 8)	ZrO ₂	0,7-0,8	0,5 max	În raport cu procentul de masă al oxidului principal	Alb 

Electrozii din wolfram pur sunt propuși pentru utilizare generală în curent alternativ arcul electric având o stabilitate bună. Electrozii din wolfram thoriat conțin între 0,8 și 3,2 % oxid de thoriu, sunt folosiți pentru aplicațiile care utilizează curentul continuu. Creșterea conținutului de ThO duce la îmbunătățirea caracteristicilor termoemise și, ca atare, caracteristicile de amorsare, durata de viață și curentul maxim suportat de electrod. Ei oferă o rezistență mai bună față de contaminarea sudurilor cu incluziuni de wolfram. Thoriul fiind un element ușor radioactiv, la utilizarea lor, prin praful de oxid produs la ascuțirea acestora, se degajă o mică cantitate de radiații. Electrozii de wolfram aliați cu oxid de zirconiu măresc capacitatea curentului, îmbunătățesc stabilitatea și amorsarea arcului crescând totodată și durata de viață a electrodului. Electrozii de wolfram zirconiati cu adaos de 0,15 - 0,8 oxid de zirconiu (ZrO₂) au caracteristici de amorsare mai slabe decât electrozii thoriați, dar pericolul de impurificare a băii topite prin impurități de wolfram este redus. De aceea, se folosesc la sudarea oțelurilor pentru reactoare nucleare. Se sudează în curent alternativ. Electrozii din wolfram lantanat cu adaosuri

de 0,8 până la 2,2 oxid de lantanu (LaO) sunt asemănători cu cei ceriați. Au o durată de viață mai lungă decât electrozii de wolfram thoriați și se utilizează mai ales la sudarea cu plasmă. Prin adăugarea unor oxizi de thoriu, ceriu, lantan sau zirconiu se asigură o reducere a uzurii electrodului în timpul sudării, concomitent cu îmbunătățirea unor caracteristici de funcționare [100].

Gazele pentru sudare

Pentru sudarea WIG se utilizează gaze inerte, în primul rând argon. Se pot folosi, de asemenea, heliu, amestecuri argon - heliu, și amestecuri argon - hidrogen. Potențialul de ionizare al argonului este mai mic (15,7 V) decât cel al heliului (24,5 V). Ca atare, la același curent de sudare și aceeași lungime a arcului, tensiunea arcului în heliu va fi mai mare decât în argon și, ca efect, puterea arcului în heliu și pătrunderea sudurii vor fi mai mari, fapt ce denotă că în cazul depunerilor prin sudare este mai indicat utilizarea argonului ca și gaz de protecție lucrându-se doar la suprafața piesei. La sudarea în heliu se pot utiliza viteze de sudare mai înalte. Prin adăugarea hidrogenului la argon se produce o creștere a tensiunii arcului și a căldurii generate la sudare. Aceste efecte sunt favorabile în cazul sudării unor piese de secțiune mare sau a unor materiale cu conductibilitate termică înaltă. Adăugarea hidrogenului este interzisă însă la sudarea aluminiului, cuprului și magneziului, datorită pericolului de apariție a fisurilor și porilor în sudură. Argonul se utilizează, în general, la sudarea oricăror materiale metalice. Heliul sau amestecuri argon - heliu (cu până la 75% He) sunt recomandate pentru sudarea aluminiului și cuprului [100].

În cazul sudării materialelor reactive, în cazul de față titanul, sunt necesare măsuri speciale de protecție, fie prin utilizarea unor sisteme suplimentare de introducere a gazului de protecție, fie prin modificarea corespunzătoare a arzătorului.

3.2.4. Parametrii de proces

Programul experimental de depunere prin sudare a titanului pe suprafața pieselor din oțel se realizează cu ajutorul instalației de sudare WIG care prezintă următoarele caracteristici tehnice [80]:

- tensiunea de alimentare, cu toleranță de 10%: 3x380/ 400/ 415 V;
- frecvența curentului: 50 / 60 Hz;
- putere aparentă permanentă la DA = 100%: 8,3 kVA;
- factorul de putere: 0,98...0,99;
- randament: 81 %;
- domeniul de reglare al curentului: 3...300 A;
- curentul nominal la DA = 60 %: 300 A;
- frecvența curentului alternativ la sudarea WIG și SE: 40...250 Hz;
- frecvența inverterului: 60 kHz;
- curentul permanent la DA = 100%: 210 A;
- tensiunea arcului la sudarea WIG, SE: 0...48 V;
- tensiunea de mers în gol: 50 V;
- clasa de izolație: F;
- clasa de protecție: IP - 21;
- masa: 118 kg.

Principiul sudării

Procedeu de sudare WIG presupune amorsarea arcului electric cu ajutorul electrodului de wolfram și alimentarea manuală sau automată a materialului de adaos, sârma de titan sub formă de vergele.

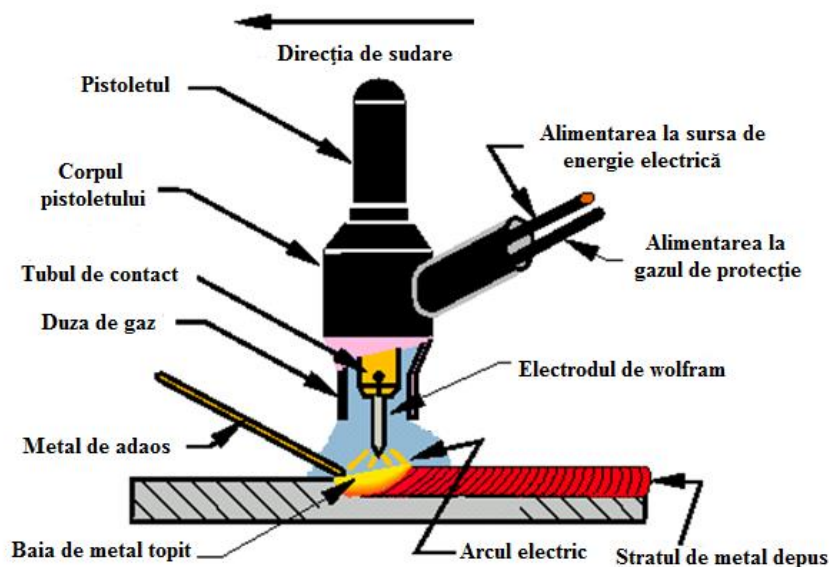


Fig. 3.9. Principiul sudării WIG [106]

Tipul electrodului utilizat în cadrul depunerii prin sudare este EWThO_2 cu un conținut de 2% oxid de thoriu și un diametru de 2,4 mm.

Sudarea manuală WIG este adeseori considerată ca fiind cel mai dificil procedeu de sudare utilizat în industrie. Deoarece este necesară o atenție sporită și o bună îndemânare, sudorul trebuie să mențină o lungime mică a arcului electric, pentru a preveni contactul dintre electrod și piesele de sudat. Spre deosebire de celelalte procedee, procedeu de sudare WIG necesită ca operatorul să folosească ambele mâini, sudorul trebuie să aducă cu o mână material de adaos în baia de metal topit iar cu cealaltă mână să manevreze pistolul, astfel în cazul acestui procedeu este obligatoriu de folosit și masca de sudură. Deoarece din cantitatea de material de adaos depus prin sudare rezultă grosimea stratului de titan s-a optat pentru mecanizarea sistemului de alimentare cu material de adaos, pentru obținerea unui strat uniform printr-un control mai sporit asupra cantității de material depus. Acest lucru fiind posibil prin utilizarea unei sârme de titan sub formă de rolă și montarea sa pe dispozitivul semimecanizat de alimentare cu material de adaos, mecanismul este redat în figura numărul 3.10.



Fig. 3.10. Sistemul semimecanizat de alimentare cu material de adaos

Dimensiunea duzei de gaz utilizată este de preferat să fie de cel puțin de trei ori diametrul electrodului de wolfram, având un diametru de 16 mm la pistolul.

Deoarece în cadrul experimentului este utilizat un material metalic cu afinitate mare la gaze în special a oxigenului, titanul, trebuie create condiții speciale cu o protecție suplimentară de gaz. Astfel a fost creat un difuzor de gaz care să ofere această protecție suplimentară de argon 100% cu un debit de 30 l/min în timpul procesului de depunere, dar și după realizarea cordonului sudat până când acesta ajunge sub temperatura de 300°C. În figurile numerotate cu 3.11 și 3.12 sunt redată imagini din timpul experimentului ce evidențiază controlul temperaturii stratului depus prin sudare și dispozitivul ce oferă o protecția suplimentară a acestuia.



Fig. 3.11. Difuzor de gaz



Fig. 3.12. Controlul temperaturii

În tabelul numărul 3.6 sunt prezentați parametri tehnologici de depunere prin sudare a statului intermediar de cupru.

Tab. 3.6. Parametrii tehnologici de sudare (Strat Cu)

Procedeul	Depunere prin sudare WIG manual
Instalația de sudare	MW300Fronius
Metalul de bază	Plăcuțe oțel S235
Grosimea metalului de bază	3,5 mm
Materialul de adaos	Cu
Diametrul vergelei de Cu	1,2 mm
Tipul electrodului	EWThO ₂
Diametrul electrodului	2,4 mm
Diametrul duzei de gaz	16 mm
Gazul de protecție	Ar 100%
Debitul de gaz	8 l/min
Curentul de sudare	150 A
Tensiunea arcului	[10;11] V
Viteza de sudare	24 cm/min
Unghiul de sudare	80°
Sensul de sudare	De la dreapta la stânga prin împingere
Număr probe depuse	3

În urma procesului de depunere prin sudare WIG, cu parametrii specificați în tabelul anterior și a prelucrărilor necesare în urma sudării, s-au obținut straturi intermediare de cupru cu o grosime de 1,5 mm. Aspectul probelor depuse se poate observa în imaginile din figura numărul 3.13 și figura numărul 3.14.



Fig. 3.13. Strat Cu depus prin sudare WIG

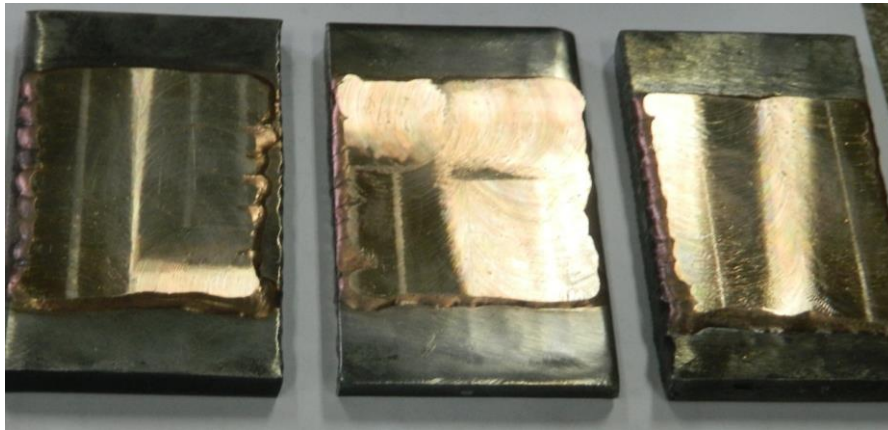


Fig. 3.14. Strat Cu prelucrat

În tabelul numărul 3.7 sunt prezentați parametrii tehnologici folosiți pentru depunerea stratului de titan prin sudare WIG, pe suprafața stratului intermediar de cupru depus pe suprafața pieselor de oțel.

Tab. 3.7. Parametrii tehnologici de sudare (Strat Ti)

Procedeul	Depunere prin sudare WIG semimecanizată
Instalația de sudare	MW300 Fronius, Aristo 500
Metalul de bază	Plăcuțe oțel S235 și strat intermediar de Cu
Grosimea metalului de bază	3,5 mm
Grosimea stratului de Cu	1,5 mm
Materialul de adaos	Ti
Diametrul vergelei de Ti	1,6 mm
Tipul electrodului	EWThO ₂
Diametrul electrodului	2,4 mm
Diametrul duzei de gaz	16 mm
Gazul de protecție	Ar 100%
Debitul de gaz	30 l/min
Curentul de sudare	175 A
Tensiunea arcului	[10;11] V
Viteza de sudare	12 cm/min
Unghiul de sudare	80°
Sensul de sudare	De la dreapta la stânga prin împingere
Număr probe depuse	3

În următoarea imagine este surprins un moment din timpul procesului de sudare WIG a titanului.



Fig. 3.15. Sudare WIG

Figura numărul 3.15 ilustrează aspectul macroscopic al stratului de titan depus prin sudare WIG.

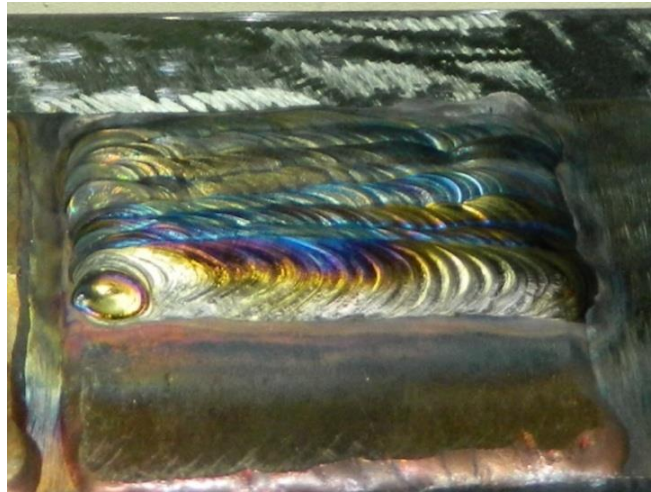


Fig. 3.16. Strat de Ti depus prin sudare WIG

Analizând stratul de titan depus se poate observa culoarea argintie a titanului la baza cordoanelor sudate iar partea de suprafață prezentând o culoare albastruie stratul de titan suferind o mică oxidare. Acest lucru se datorează lipsei unui mediu etanș de sudare. Stratul depus nu prezintă fisuri sau exfolieri, în concluzie stratul intermediar de cupru și protecția suplimentară cu argon asigură o bună aderență și o depunere calitativă a stratului de titan.

3.2.5. Defecte tehnologice și măsuri pentru evitarea lor

Parametrii tehnologici și în special compatibilitatea materialelor utilizate în cadrul procesului de sudare, determină geometria și calitatea cusăturii sudate. Nealegerea corectă și nerespectarea acestora duc la defecte de natură geometrică ale îmbinării. Aceste defecte au apărut în timpul experimentului de depunere prin sudare WIG a titanului pe suprafața pieselor din oțel fără a adăuga stratul intermediar de cupru. Rezultatul se poate observa în figura numărul 3.17, defectele majore sunt reprezentate de fisuri care sunt la valori mai mari decât cele admisibile astfel încât cordonul de titan depus prin sudare se desprinde.



Fig. 3.17. Defecte tehnologice a statului de titan depus prin sudare

Fisurile au apărut în primul rând datorită materialelor utilizate dar și a fragilizării zonei influențate termic și a fenomenelor tenso - termice ale materialului cordonului îmbinării sudate. Combaterea fisurilor este dificilă datorită multiplelor cauze care le provoacă. Tocmai din acest considerend s-a lucrat cu atenție începând de la pregătirea probelor pentru procedeul de sudare, parametrii tehnologici utilizați la materialele utilizate, grosimea materialului de bază și a straturilor depuse.

Un defect major, ce afectează rezistența mecanică a îmbinării, îl constituie lipsa de topire a materialului de bază. Aceasta se datorează curățării incorecte a rostului, pendulării necorespunzătoare, fără topirea marginilor rostului, deschiderii insuficiente a rostului sau a unui diametru prea mic al electrodului. Evitarea acestui defect se asigură remediind deficiențele arătate, măbind intensitatea curentului de sudare și uniformizând viteza de sudare [100].

3.3. Rezultate experimentale

3.3.1. Examinări micrografice asupra sistemului strat – substrat

Examinarea microscopică permite evidențierea structurii sudurii, ZIT-ului, a metalului de bază cât și a straturilor depuse, a segregățiilor, a precipitărilor, a microfisurilor, precum și a mărimii grăunților. Cunoașterea structurii este foarte importantă pentru aprecierea caracteristicilor ansamblului strat - substrat și pentru a putea controla prin intermediul tehnologiei de sudare apariția structurilor fragile și a defectelor interne.

În figura numărul 3.18 este evidențiat la microscopul optic metalografic cordonul de sudare obținut în urma depunerii WIG a straturilor de Cu și Ti pe substratul din oțel.

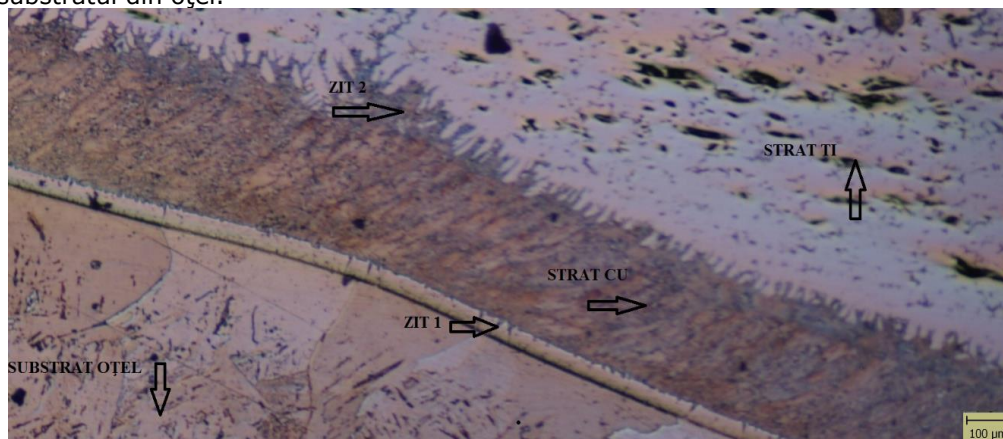


Fig. 3.18. Analiza microscopică strat- substrat

Din analiza microscopică se poate observa cu ușurință trecerea liniară de la substratul din oțel la stratul intermediar de cupru, apoi la cel de titan.

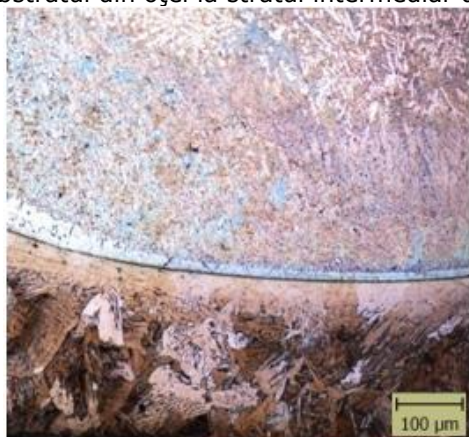


Fig. 3.19. Analiza microscopică pentru strat Cu și ZIT - uri

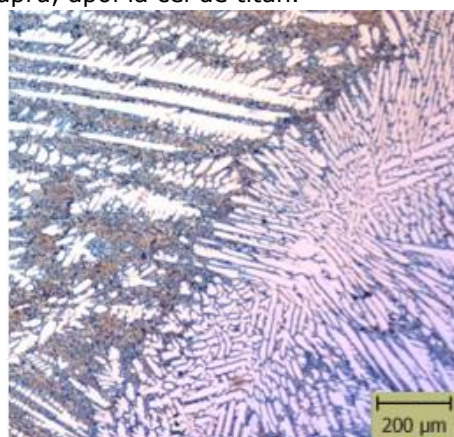


Fig. 3.20. Analiza microscopică pentru stratul de titan

Straturile depuse prezintă o bună întrepătrundere datorită celor două zone influențate termic ce apar în urma depunerii și prin absența defectelor de continuitate. Stratul de titan depus la suprafața piesei nu prezintă fisuri, cu o continuitate în structură aproape perfectă.

Piesele obținute în urma depunerii prin sudare WIG sunt examinate prin microscopie electronică de baleiaj, pentru a analiza aspectul straturilor depuse și determinarea calității cordonului de sudură.

Imaginile obținute în urma acestor analize microstructurale și cantitative ale compoziției chimice pe secțiunea transversală a depunerilor sunt redată în fig. 3.21....3.27.

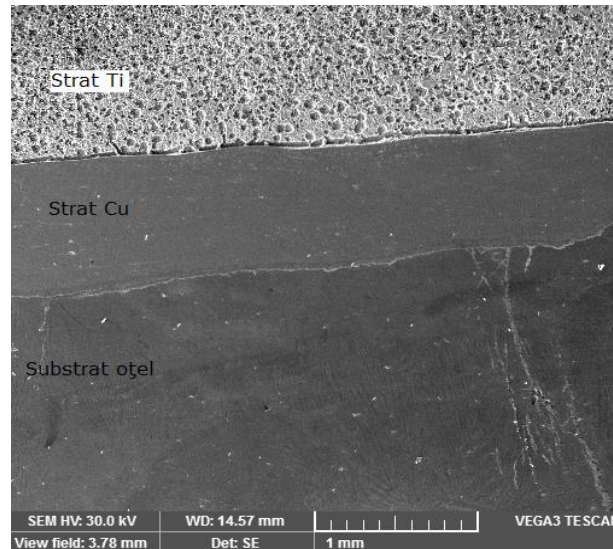


Fig. 3.21. Imaginea SEM substrat – straturi depuse

Figura 3.21 evidențiază substratul de oțel carbon nealiat, S235 utilizat pentru depunerea prin sudare WIG a stratului de titan și a stratului intermediar de Cu necesar pentru realizarea și asigurarea calității depunerii.

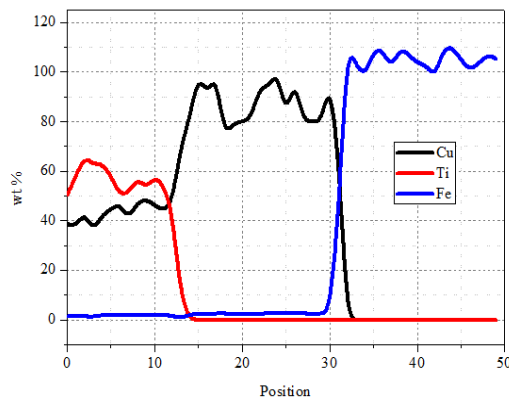


Fig 3.22. Variația Fe, Cu, Ti

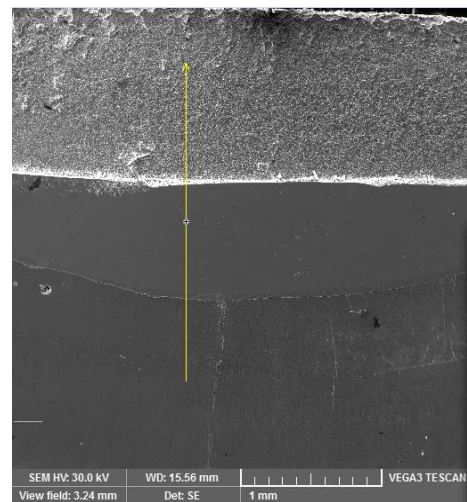


Fig. 3.23. Imagine SEM substrat – strat Cu, Ti

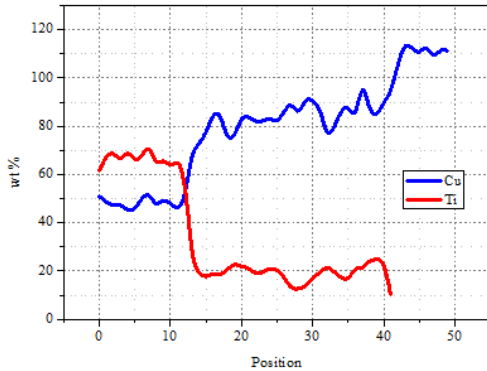


Fig 3.24. Variația Ti, Cu

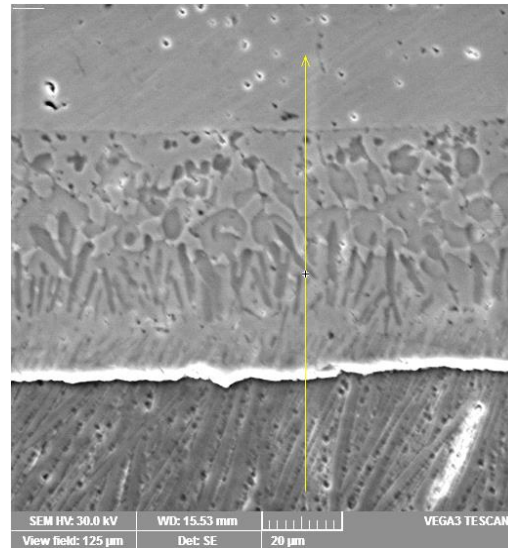


Fig. 3.25. Imagine SEM interfață Ti – Cu

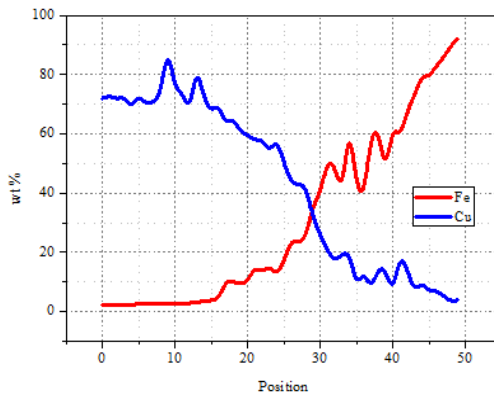


Fig 3.26. Variația Cu, Fe

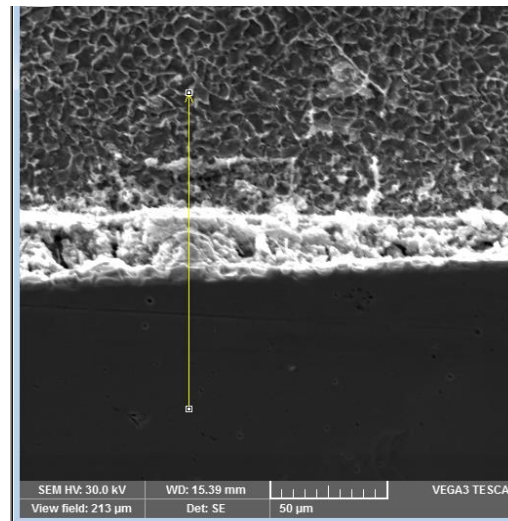


Fig. 3.27. Imagine SEM interfață Cu – Oțel

Din fig. 3.22 și fig. 3.23 se remarcă faptul că urmare a gradului mare de diluție specific procedurii de sudare WIG, pentru parametrii de sudare utilizați, primul substrat al suprafeței are în compoziția sa chimică în principal Ti și Cu; așadar, se formează practic un nou aliaj metalic, cele două elemente fiind compatibile din punct de vedere metalurgic. Întrucât atât Ti cât și Cu prezintă o mare rezistență la coroziune și bune caracteristici de tenacitate și ductilitate este de așteptat ca stratul deșus să ofere bune proprietăți funcționale. Al doilea substrat, cel din Cu este compus practic doar din acest metal de bază (fig. 3.22), el nefiind topit în cursul procesului de sudare; în schimb, pe interfața Ti – Cu se constată o scădere continuă a concentrației în Ti respectiv o creștere a concentrației în Cu, (fig. 3.24 și fig. 3.25) fenomen explicabil prin intensificarea difuziei la temperaturi înalte. Ultimul

substrat, mai exact interfața Cu – Fe, (fig. 3.26 și 3.27) arată că există o bună compatibilitate metalurgică între aceste două metale, variația de concentrație fiind favorabilă asigurării unei bune legături între substratul de Cu și cel de oțel. Cele două zone influențate termic, care s-au format în urma depunerii prin sudare a stratului de Cu (ZIT 1) și respectiv a stratului de Ti (ZIT 2), prezintă un aspect vălurit de întrepătrundere a materialelor metalice, aspect specific sudării cu viteze mari. Zonal, se regăsesc mici defecte de compactitate, porozități evidențiate în zona de interferență substrat și stratul intermediar de cupru. Stratul de titan depus la suprafața piesei nu prezintă fisuri sau porozități, la suprafața sa se formează o peliculă de oxid de Ti datorită prezenței oxigenului, titanul fiind un material cu afinitate mare la gaze în special în prezența oxigenului (fig. 3.28).

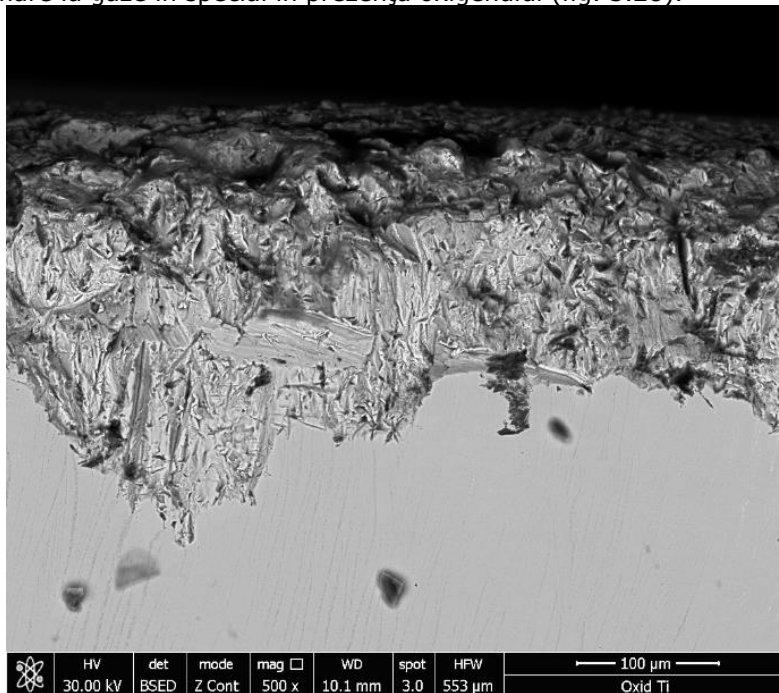


Fig. 3.28. Imagine SEM strat de Ti

3.3.2. Analize EDX și de difracție cu raze X

Compoziția chimică a diferitelor zone din secțiunea transversală a probelor a fost definită folosind analiza de spectroscopie în energie dispersivă a razelor X, EDX. Astfel este determinată compoziția chimică a substratului din oțel, a zonelor influențate termic și a straturilor depuse prin sudare WIG și totodată este urmărită evoluția cantitativă a componentilor de bază.

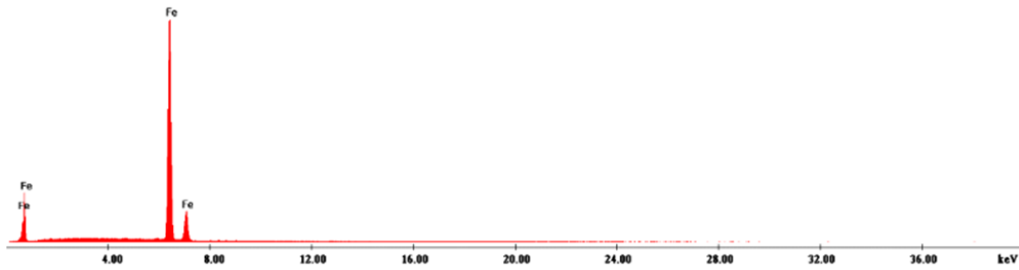


Fig. 3.29. Analiză compoziție chimică substrat oțel

Tab. 3.8. Analiză compoziție chimică substrat oțel

Elem	wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
FeK	100.00	100.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total	100.00	100.00				
Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B		
FeK	2454.92	21.00	0.26	116.90		

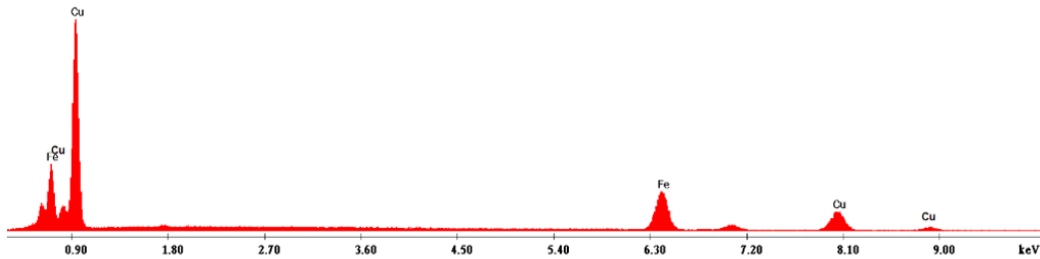


Fig. 3.30. Analiză compoziție chimică ZIT 1 – interfață oțel – strat Cu

Tab. 3.9. Analiză compoziție chimică ZIT 1

Elem	wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
FeK	4.39	4.97	0.0426	1.0243	0.8401	1.1280
CuK	95.61	95.03	0.8824	0.9988	0.9241	1.0000
Total	100.00	100.00				
Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B		
FeK	27.69	4.80	4.09	5.76		
CuK	451.16	3.29	0.88	136.99		

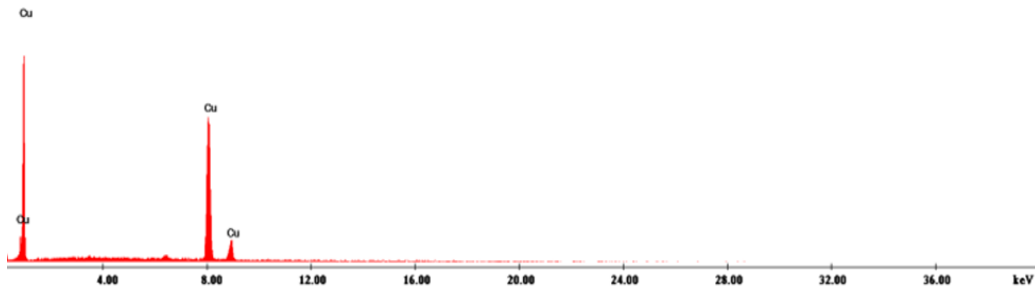


Fig. 3.31. Analiză compoziție chimică strat intermediar Cu

Tab. 3.10. Analiză compoziție chimică strat intermediar Cu

Elem	wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CuK	100.00	100.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total	100.00	100.00				
Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B		
CuK	456.65	4.25	0.99	107.48		

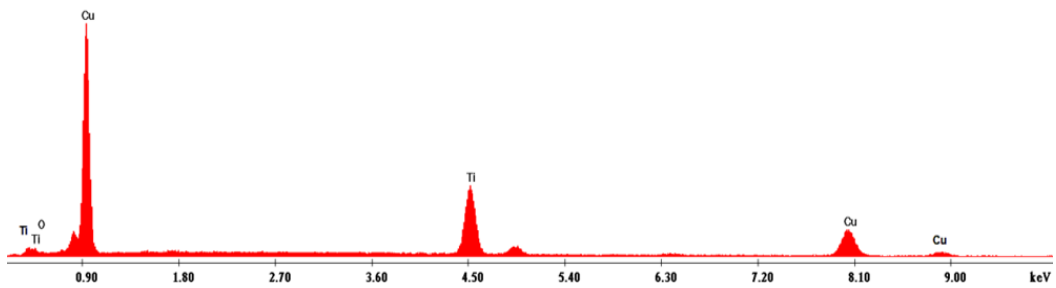


Fig. 3.32. Analiză compoziție chimică ZIT 2 – interfață Cu - Ti

Tab. 3.11. Analiză compoziție chimică ZIT 2

Elem	wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	4.86	15.35	0.0063	1.1925	0.1080	1.0007
TiK	34.69	36.59	0.2844	1.0092	0.8079	1.0054
CuK	60.45	48.06	0.5311	0.9717	0.9042	1.0000
Total	100.00	100.00				
Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B		
O K	3.47	8.11	19.01	0.43		
TiK	317.97	12.31	0.87	25.82		
CuK	158.60	5.35	1.22	29.64		

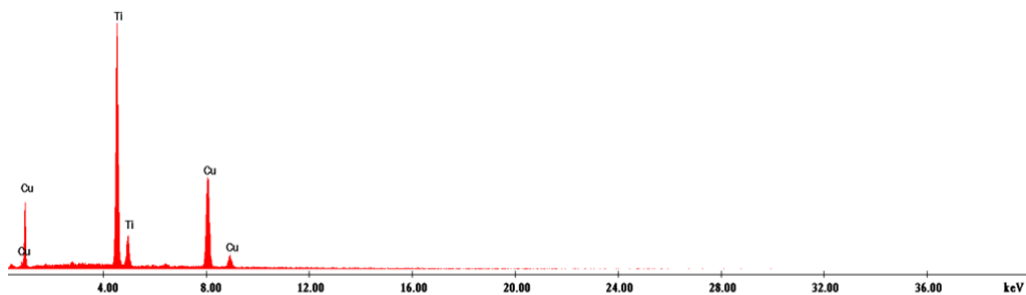


Fig. 3.33. Analiză compoziție chimică strat Ti – zona adiacentă stratului de Cu

Tab. 3.12. Analiză compoziție chimică strat Ti – zona adiacentă stratului de Cu

Elem	wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
TiK	53.11	60.04	0.3669	1.0103	0.6761	1.0114
CuK	46.89	39.96	0.2714	0.9877	0.5860	1.0000
Total	100.00	100.00				
Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B		
TiK	448.64	5.93	0.78	75.66		
CuK	226.85	3.08	1.09	73.57		

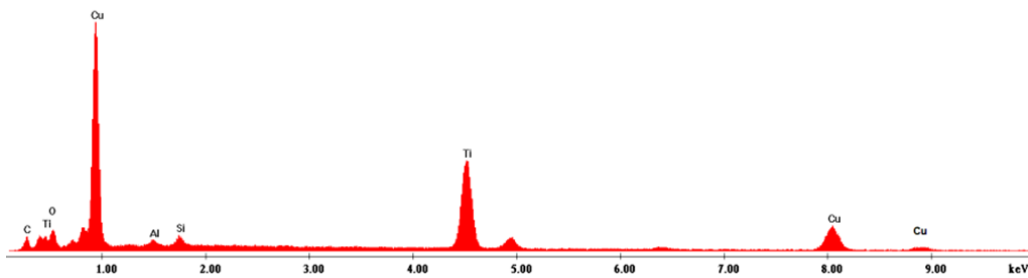


Fig. 3.34. Analiză compoziție chimică strat Ti la suprafață

Tab. 3.13. Analiză compoziție chimică strat Ti la suprafață

Elem	wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	23.18	42.37	0.0527	1.0962	0.2071	1.0003
O K	25.39	34.83	0.0354	1.0752	0.1296	1.0003
AlK	2.58	2.10	0.0051	0.9974	0.1965	1.0008
SiK	3.61	2.82	0.0091	1.0258	0.2445	1.0005
TiK	19.90	9.12	0.1733	0.9033	0.9613	1.0031
CuK	25.34	8.75	0.2154	0.8612	0.9872	1.0000
Total	100.00	100.00				

În urma analizei EDX se remarcă o evoluție procentuală a elementelor care intră în compoziția chimică a sistemului format din substratul de oțel – stratul intermediar și stratul de acoperire. Datorită avidității mari a titanului față de oxigen se remarcă apariția unui procent destul de ridicat de 25% oxigen în suprafața stratului depus (fig. 3.34; tab. 3.13) și doar o masă procentuală de 5% în zona influențată termic la depunerea stratului de titan, ZIT 2 (fig. 3.32; tab. 3.11). Cuprul este elementul prezent în toate zonele analizate ale sistemului. Cantitatea procentuală variază crescător, dinspre substratul de oțel înspre stratul de Cu depus, unde valoare maximă procentuală este de 100% Cu și respectiv descrescător spre suprafața de contact a piesei. Se poate remarca o prezență variată de elemente la suprafața piesei, în figura 3.34 și tabelul numărul 3.13 dar, principalele elemente cu un procentaj semnificativ regăsite sunt O, C, Cu și Ti.

Analize EDX au fost executate pe întreaga suprafață a piesei, mai sus fiind exemplificate doar analizele chimice pentru zonele definitorii. În următoarea diagramă (fig. 3.35) sunt centralizate rezultatele obținute în urma investigațiilor EDX, pentru a evidenția variația procentuală a elementelor chimice apărute în urma depunerii prin sudare WIG.

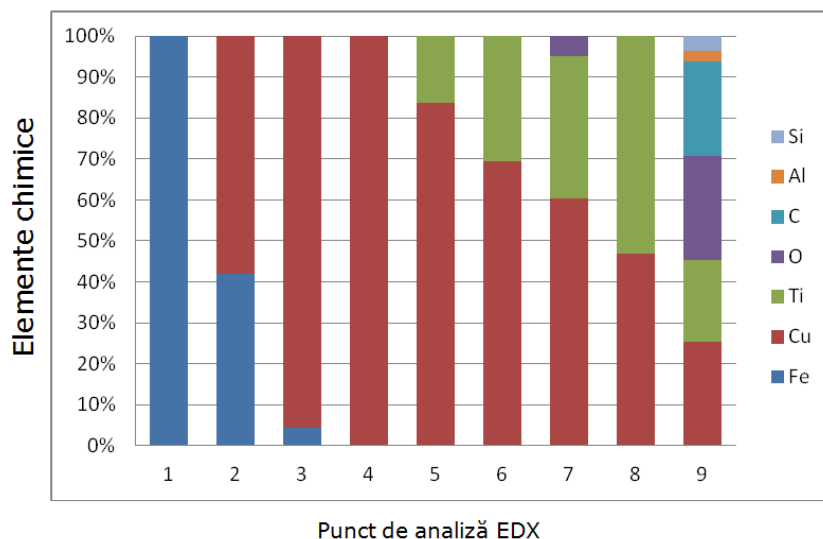


Fig. 3.35. Variația concentrațiilor elementelor chimice strat – substrat

Axa absciselor din diagramă este reprezentată de numărul de analize EDX efectuate, iar pe axa ordonatelor este marcată în multiplii de zece valoarea procentuală a elementelor chimice regăsite. În legendă, fiecărui element chimic îi este atribuită o culoare reprezentativă.

Analizele de difracție cu raze X au fost efectuate utilizând difractometrul Dron, redat în figura numărul 3.36 din dotarea Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației, Universitatea Politehnica din Timișoara.



Fig. 3.36. Echipamentul de difracție cu raze X, Dron

Pentru a stabili ce faze constitutive se regăsesc în straturile de Cu și Ti depuse prin sudare WIG pe suprafața pieselor din oțel s-au efectuat analize prin difracție cu raze X. Pe baza principiului difracției de raze X se pot obține informații privind structura și proprietățile fizico - chimice ale materialului investigat.

Pentru asemenea analize s-au utilizat următorii parametrii:

- intensitatea curentului electric, $I = 30 \text{ mA}$;
- anticatodul de Mo , $\lambda_{\text{KMo}} = 0,71\text{\AA}$;
- tensiunea aplicată, $U = 40 \text{ kV}$;
- viteza tubului de raze X, $vd = 2^\circ/\text{min}$.

În figura 3.37 este prezentat spectrul de difracție cu raze X, efectuat pe secțiunea transversală a piesei cuprinzând substratul din oțel și straturile depuse de Cu și Ti.

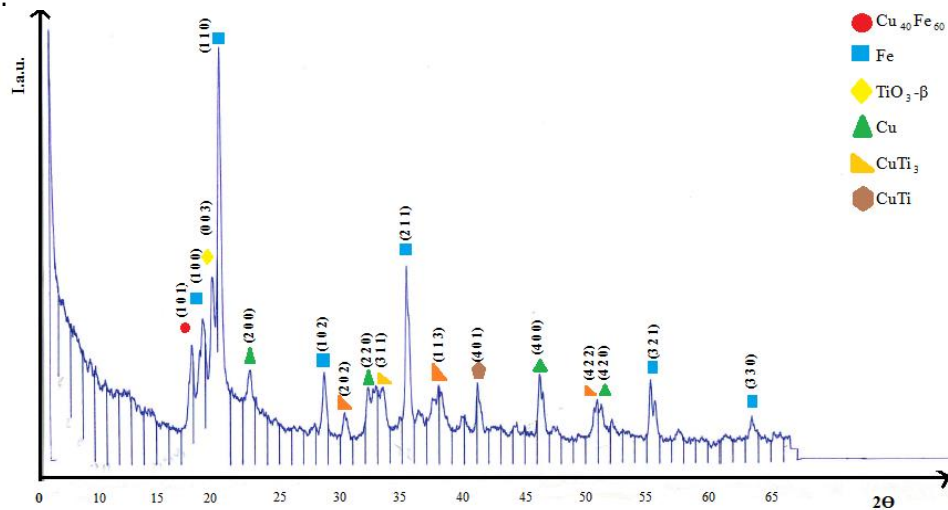


Fig. 3.37. Difracție cu raze X pe straturi Oțel, Cu, Ti

Figura 3.38 evidențiază componenții structurali identificați la suprafața stratului de titan depus.

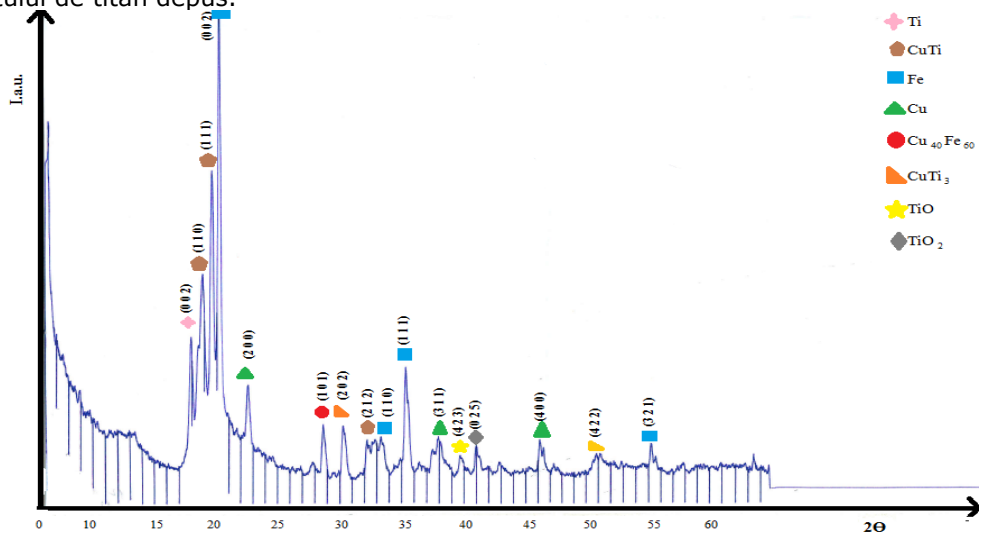


Fig. 3.38. Difracție cu raze X pe suprafața stratului de Ti

În urma indexării spectrelor de difracție, în cazul analizei pe straturi se identifică prezența fierului, a cuprului, a compușilor intermetalici CuTi și CuFe dar și a unei cantități mici de oxid de titan. Investigațiile prin raze X asupra stratului de titan depus prin sudare WIG arată faptul ca acesta este compus din titan, dar și din cantități semnificative de oxid de titan și dioxid de titan care au rezultat în timpul procesului de acoperire.

3.3.3. Examinări sclerometrice

Duritatea este proprietatea materialelor care exprimă capacitatea acestora de a se opune deformațiilor plastice provocate de contactele localizate în straturile superficiale. Este una dintre proprietățile mecanice folosite frecvent pentru caracterizarea unui material metalic [9].

Determinarea durității s-a realizat cu un aparat, Volpert Micro - Vickers Hardness Tester digital, din dotarea Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale Timișoara, utilizând o sarcină de 100 gF. Rezultatele de microduritate obținute sunt reprezentate grafic în figura numărul 3.39.

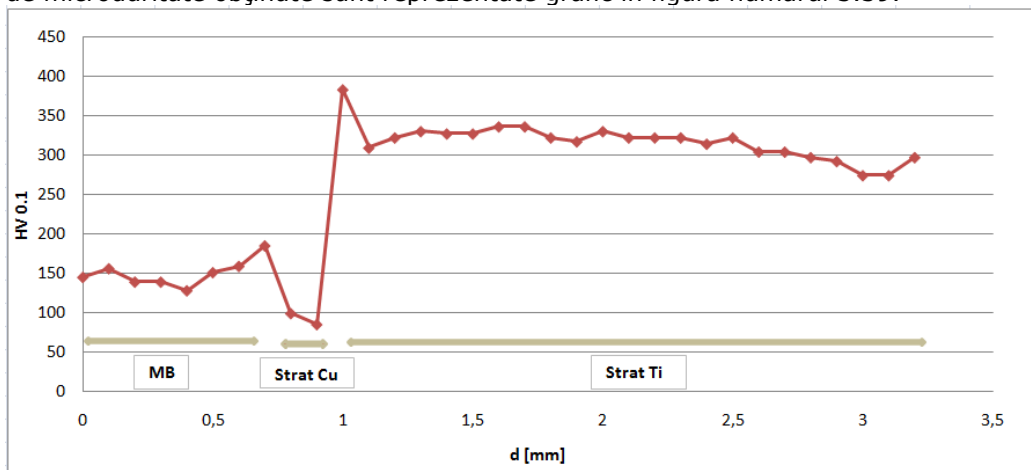


Fig. 3.39. Variația microdurității în secțiune

Testele de microduritate sunt realizate pe secțiunea transversală a piesei cuprinzând determinarea microdurității materialului de bază a oțelului de uz general, S235 și a celor două straturi depuse prin sudare WIG, stratul intermediar de cupru și stratul de titan. Se poate observa din acest grafic modul în care duritatea crește de la materialul de bază spre suprafața piesei. Valorile cele mai ridicate ale durității se regăsesc în zonele influențate termic și anume, prima zonă influențată termic formată la întrepătrunderea materialului de bază, oțel și stratul intermediar de Cu, obținându-se o valoare de 185 HV_{0.1}, la o distanță de 2,5 mm de suprafața piesei. Însă valoarea maximă obținută este la o distanță de 2,2 mm de suprafața piesei, în a doua zonă influențată termic la întrepătrunderea stratului de Cu, depus prin sudare WIG cu stratul de Ti, 383 HV_{0.1} cea mai mare valoare de duritate înregistrată. În ceea ce privește microduritatea materialului de bază, oțel S235 valorile sunt constante, cu o valoare medie a microdurității de 145 HV_{0.1}. În schimb valorile microdurității înregistrate spre suprafața piesei, în stratul de Ti depus sunt mult mai ridicate comparativ cu cele înregistrate în materialul de bază și ele variază între valoarea de 274 – 336 HV_{0.1}.

3.3.4. Compatibilitatea mecanică a sistemului strat – substrat

Testul prin zgâriere este una dintre cele mai practicate metode, utilizată pe scară largă, rapidă și eficientă pentru a obține sarcinile (punctele) critice care redau proprietățile de aderență ale straturilor de acoperire. Aderența este unul dintre cei mai importanți factori mai ales în cazul în care piesele sunt acoperite cu straturi de suprafață, deoarece în timpul exploatarei straturile se pot exfolia ducând la eliminarea piesei și oprirea procedurii de producție. Determinarea compatibilității mecanice, a rezistenței la zgâriere a straturilor de suprafață este de obicei realizată experimental prin aplicarea unei forțe progresive (lineară) sau a unei forțe constante pe suprafața materialului examinat [35].

Pentru determinarea aderenței straturilor de titan depuse prin metoda de sudare WIG pe suprafața pieselor din oțel s-a utilizat procedeul de testare prin zgâriere, realizat cu ajutorul echipamentului Millennium200 - Technical Tribo, din dotarea centrului de cercetare de la Universitatea Lille 3, Franța. Echipamentul utilizează un penetrator de formă sferică din diamant cu raza de 0,2 mm, Rockwell C acționând cu o forță progresivă pe suprafața straturilor depuse. Schema principiului de funcționare este prezentată în următoarea imagine (fig. 3.40).

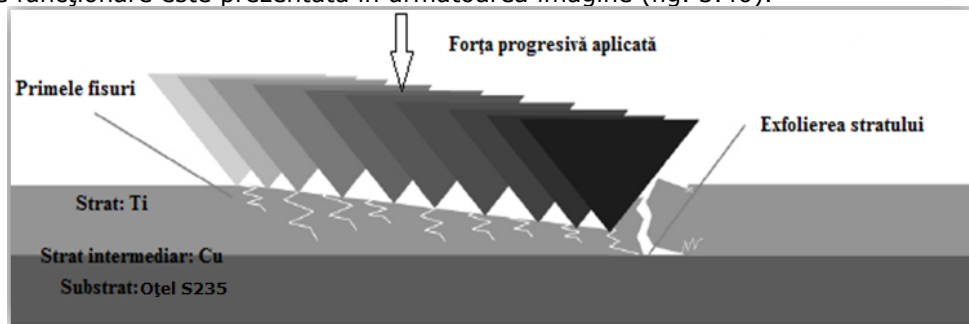


Fig 3.40. Principiul testului de zgâriere [88]

Pentru determinarea aderenței straturilor depuse prin sudare WIG pe suprafața pieselor de oțel au fost efectuate teste de zgâriere pentru fiecare strat depus. Primul test este realizat pe stratul de titan depus la suprafață, iar cea de-a doua testare se focusează și redă aderența stratului intermediar de cupru. Pentru stratul de titan se utilizează o forță progresivă de la 0 [N] forța inițial aplicată la 150 [N] forța finală și de la 0 [N] la 50 [N] valori ale forței aplicate înregistrate în cel de-al doilea test experimental, pentru stratul de Cu. Rezultatele sunt obținute sub formă grafică în funcție de valoarea progresivă a forței aplicate și lungimea de deplasare exprimată în mm.

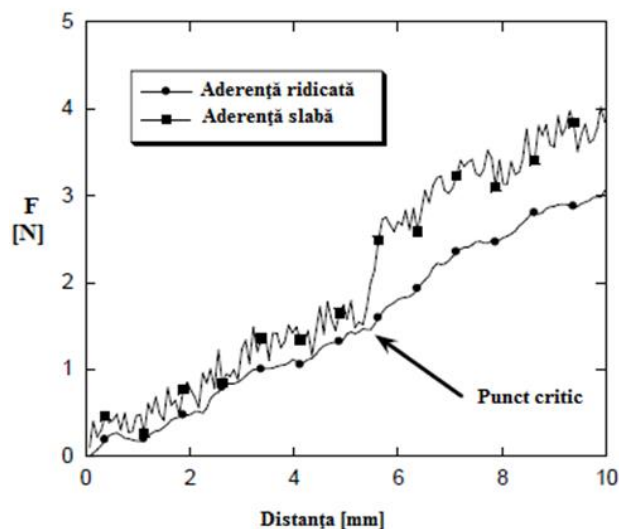


Fig. 3.41. Model grafic pentru determinarea aderenței [41]

Rezultatele se interpretează conform graficului ilustrat în imaginea numărul 3.41, iar urma obținută în urma testului de zgâriere, necesită analiză micrografică pentru a urmări caracteristicile menționate în figura 3.42 pentru determinarea punctelor critice.

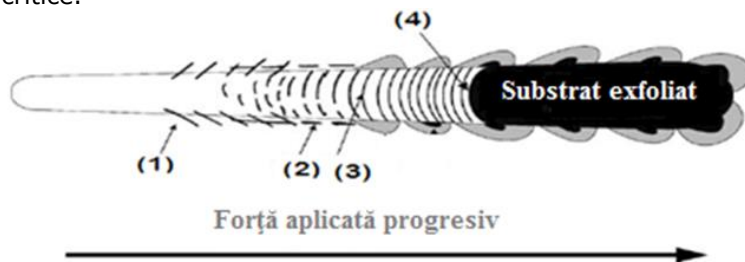


Fig. 3.42. Defecte de suprafață generate de testele de zgâriere: 1 – Fisuri unghiulare; 2 – Fisuri paralele; 3 – Fisuri transversale semi-circulare, exfoliere strat, 4 – Finalul testului [41]

Parametrii de lucru pentru determinarea aderenței straturilor de Ti și Cu sunt enumerați în următorul tabel:

Tab. 3.14. Parametrii de lucru pentru testul de zgâriere

Probă	Tipul forței aplicate	Forța inițială [N]	Forța finală [N]	Rata de încărcare [N/min]	Lungime [mm]
1 - Ti WIG	Progresivă	0	150	10	0,9
2 - Cu WIG	Progresivă	0	50	5	5

Graficele obținute în urma testării redau punctele critice, care definesc compatibilitatea mecanică strat - substrat, în funcție de forța normală aplicată, forța tangențială și emisiile acustice înregistrate prin testare. Următoarele imagini redau rezultatele grafice ale testelor pentru determinarea aderenței straturilor de titan respectiv cupru depuse prin sudare WIG pe suprafața substratului de oțel (fig. 3.43 și fig. 3.45).

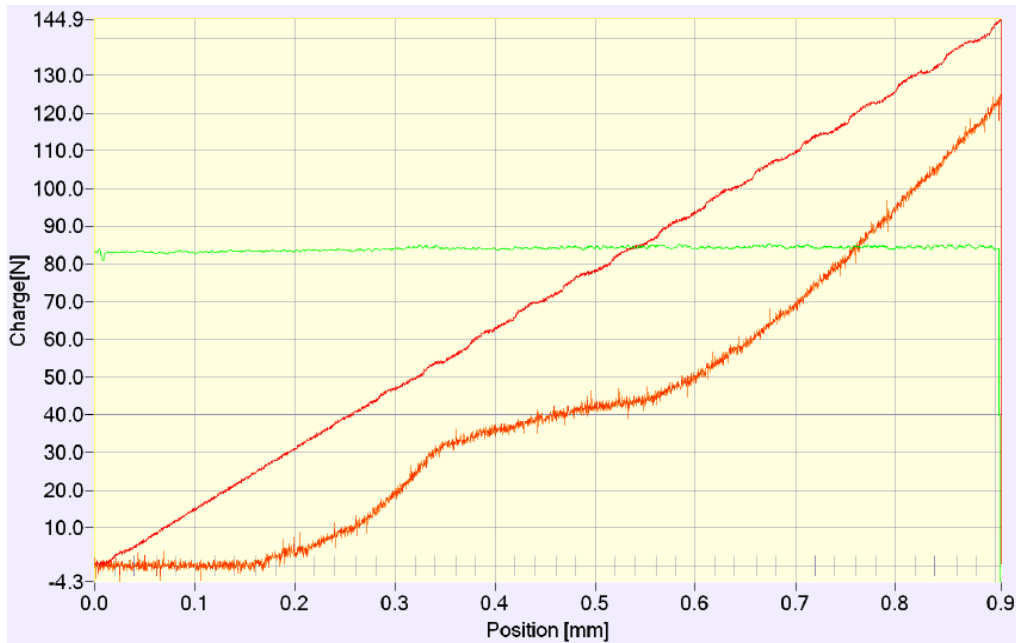


Fig 3.43. Grafic test de zgâriere pentru stratul de titan

Stratul de titan depus la suprafața piesei din oțel prezintă o bună aderență fapt justificat de forma curbilor din graficul anterior, unde forța tangențială nu prezintă creșteri bruște având o reprezentare similară forței normale aplicate. Stratul de titan este îndepărtat la o forță aplicată de 83 N pe o distanță aproximativă de 0,8 mm. Punctele critice se pot determina atât din grafic prin oșcilațiile înregistrate de forța tangențială și a emisiilor acustice cât și la microscopul optic prin analiza urmei de pe piesă până la îndepărtarea stratului depus.

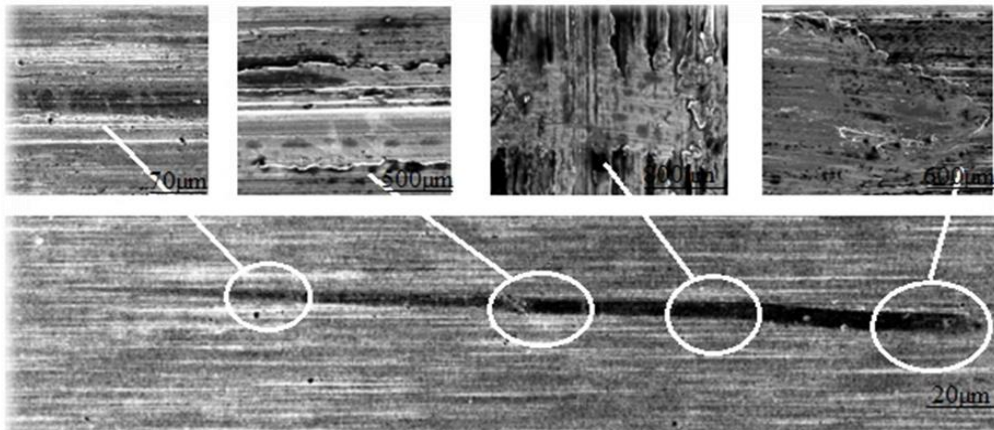


Fig. 3.44. Imagini micrografice test de zgâriere strat Ti

În imaginile obținute prin microscopie optică (fig. 3.44) se evidențiază clar și treptat defectele de suprafață ce apar în urma testului de zgâriere de la mici fisuri, la fisuri paralele și semi - circulare până la exfolierea stratului de titan depus.

În figura 3.45 sunt evidențiate rezultatele grafice obținute în urma testării compatibilității mecanice a stratului de cupru.

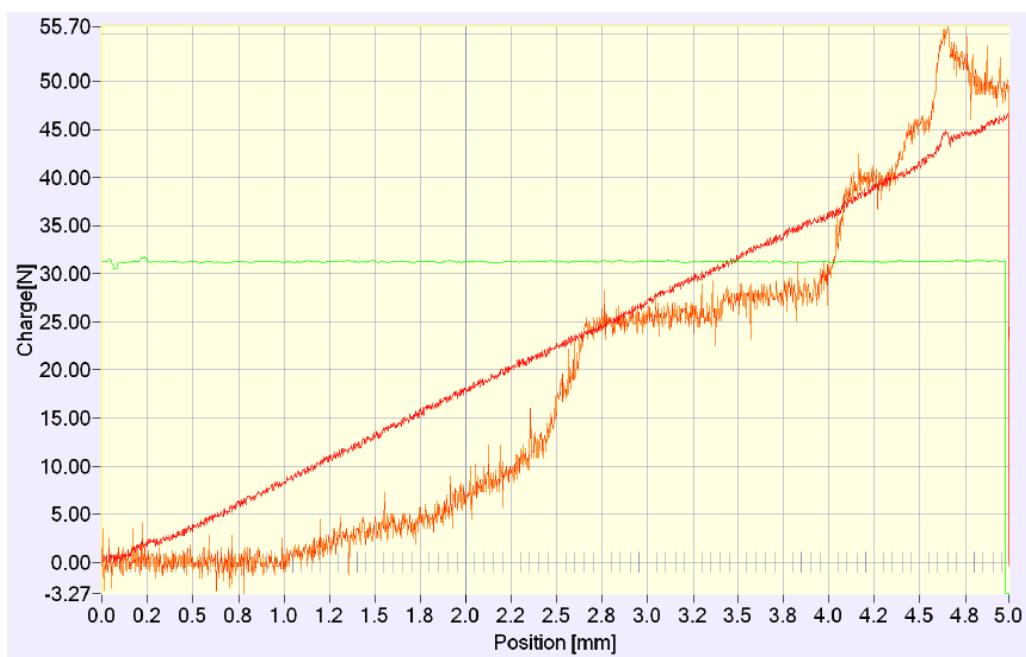


Fig 3.45. Grafic test de zgâriere pentru stratul de Cu

Comparativ cu stratul de titan depus, stratul de cupru prezintă o slabă rezistență la zgâriere, o primă justificare este forma curbei obținute din figura 3.45. Forța finală aplicată este de 50 N cu o rată de încărcare de 5 N/min, punctul critic în care stratul de cupru este îndepărtat se află la o distanță aproximativă de 4 mm și o forță aplicată de 31 N.

Analiza microscopică din figura 3.46 redă imaginile unei urme de zgâriere mult mai bine conturată și pronunțată.

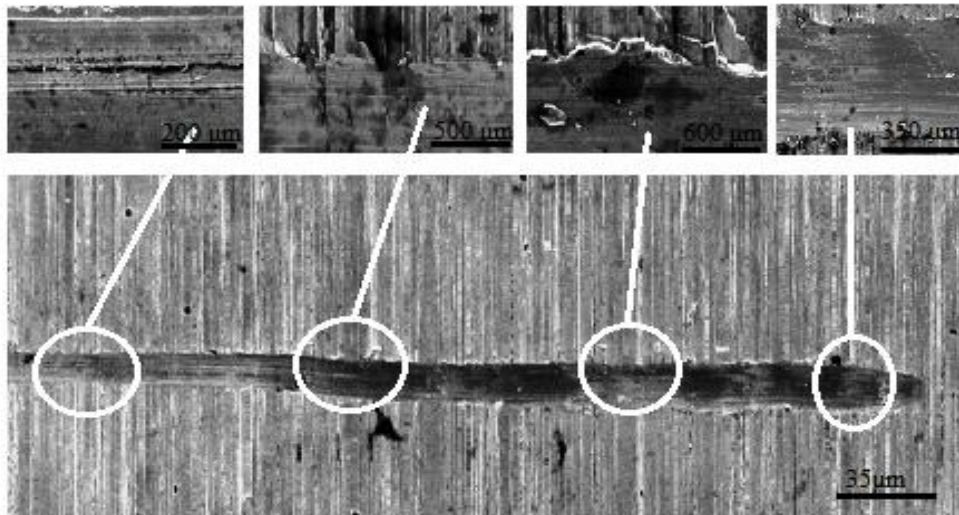


Fig. 3.46. Imagini micrografice test de zgâriere strat Cu

Urma marcată de testul de zgâriere pe suprafața stratului de cupru este ușor de investigat prin microscopie optică deoarece cuprul este un metal mai moale în comparație cu titanul, astfel caracteristicile pentru determinarea punctelor critice fiind ușor de remarcat. Primele fisuri în stratul de cupru se produc la o forță normală aplicată de 25 N și la distanța de 0.8 mm, stratul fiind în întregime îndepărtat la distanța de 2 mm.

În urma indexării rezultatelor obținute la testarea prin zgâriere stratul de Ti depus prin sudare WIG prezintă per ansamblu o aderență corespunzătoare. Chiar dacă stratul de cupru intermediar depus nu prezintă aceleași calități, rezultatele obținute în urma testării pentru determinarea aderenței nu prezintă diferențe semnificative în comparație cu rezultatele obținute la testarea aderenței stratului de titan depus prin procedeul de pulverizare HVOF. Punctul critic de îndepărtare a stratului de titan obținut prin pulverizare termică HVOF depus pe substrat din oțel, este înregistrat la o forță normal aplicată de 79 N.

3.4. Concluzii

Cercetările întreprinse au avut ca scop acoperirea suprafeței pieselor din oțel cu un strat de titan prin procedeul de sudare WIG, pentru îmbunătățirea proprietăților, creșterea performanțelor în exploatare, a duratei de viață cumulativ cu obținerea unor efecte economice considerabile raportat la utilizarea pieselor din titan.

Procedeul de depunere prin sudare WIG are un grad înalt de universalitate și se caracterizează printr-o calitate excelentă datorită în mare măsură protecției oferite de gazul inert. Sudarea manuală, WIG este considerată un procedeu dificil deoarece necesită o atenție sporită și o bună îndemânare. Deoarece în cadrul experimentului se depun straturi de suprafață s-a realizat semimecanizarea sistemului de alimentare cu material de adaos, pentru un control mai sporit asupra cantității și calității materialului depus. Întrucât materialul utilizat pentru depunere prezintă o afinitate mare la gaze în special a oxigenului, s-au creat condiții speciale prin construcția unui difuzor de gaz ce oferă o protecție suplimentară de argon în timpul procedurii de depunere, dar și în timpul răcirii cusăturii sudate până la scăderea temperaturii sub 300° C. În timpul procesului de depunere ne-am confruntat cu probleme de tipul defectelor tehnologice majore, astfel s-a adăugat un strat intermediar de cupru cu o grosime de 1,5 mm prin același procedeu de depunere și utilizând aceiași parametri tehnologici. Principalii parametri determinați în cadrul programului experimental pentru depunerea straturilor sunt: diametru duză gaz 16 mm; protecție gaz Ar. 100% cu un debit de 8 l/min; curent de sudare 150 A; tensiunea arcului [10; 11] V; viteza de sudare de 24 cm/min de la dreapta la stânga.

Analizele microscopice efectuate asupra straturilor de Cu și Ti depuse arată o bună întrepătrundere prin formarea celei două zone influențate termic, ele fiind dense, compacte și fără defecte de tipul fisurilor. Investigațiile prin microscopie electronică cu baleiaj regăsesc mici defecte de compactitate, porozități evidențiate în zona de interferență substrat (oțel S235) și stratul intermediar de cupru, astfel în zona sudată continuitatea materialului fiind apreciată ca fiind agreabilă.

Analizele microstructurale și cantitative ale compoziției chimice pe secțiunea transversală a probei, la suprafața depunerii conțin în principal Ti și Cu, așadar se formează practic un nou aliaj metalic.

Analizele de difracție cu raze X evidențiază prezența în microstructura straturilor a unor combinații chimice între Ti și Cu, precum și mici cantități de oxid de titan. De mare importanță, este absența combinațiilor chimice între Ti și Fe care sunt extrem de dure și fragile și care ar afecta puternic caracteristicile de tenacitate ale stratului depus.

Variația durității pe straturile depuse scade odată cu scăderea distanței de la suprafața straturilor. Se remarcă faptul că duritatea la suprafața piesei, datorită depunerii stratului de titan, se dublează.

În urma indexării rezultatelor obținute la testarea prin zgâriere stratul de Ti depos prin sudare WIG prezintă o aderență corespunzătoare. Chiar dacă stratul de cupru intermediar depos nu prezintă aceleași calități, rezultatele obținute în urma testării pentru determinarea aderenței nu prezintă diferențe semnificative, dar în avantaj în comparație cu rezultatele obținute la testarea aderenței stratului de titan depos prin procedeul de pulverizare HVOF. Punctul critic de îndepărtare a stratului de titan obținut prin pulverizare termică HVOF, depos pe substrat de oțel carbon, este înregistrat la o forță normal aplicată de 79 N. În aceleași condiții experimentale punctul critic de exfoliere a stratului de titan depos prin sudare WIG se realizează la o forță aplicată de 83 N.

În urma investigațiilor efectuate asupra depunerii stratului de titan prin sudare WIG se concluzionează atingerea unor performanțe remarcabile raportate la suprafața pieselor din oțel și beneficii de cost considerabile față de utilizarea pieselor din titan.

4. COMPORTAREA LA COROZIUNE A STRATURILOR ACOPERITE CU TITAN

Fenomenul de coroziune este în general definit ca deteriorarea suprafeței materialelor, urmare a reacției acestora cu mediul de lucru. Mai exact, coroziunea reprezintă fenomenul de suprafață prin care este transferată masa de material în mediu, prin procese chimice, fizice, sau procese electrochimice [24].

Deteriorarea sau corodarea structurilor metalice este recunoscută ca fiind una dintre cele mai grave probleme în lumea modernă, la fiecare 90 de secunde în întreaga lume, o tonă de oțel se transformă în rugină, iar la fiecare tonă de oțel produs o tonă este destinată înlocuirii oțelului deteriorat. Coroziunea a ajuns un fenomen atât de generalizat, încât majoritatea dintre noi o consideră o stare naturală, inevitabilă și incontrolabilă. Coroziunea este într-adevăr un fenomen natural care nu poate fi eliminat complet, dar pot fi reduse efectele sale. Estimările arată că în proporție de 25 - 30% coroziunea poate fi eliminată prin utilizarea unui sistem adecvat de protecție împotriva coroziunii [50]. Măsurile de prevenire sau de încetinire a distrugerii pieselor și instalațiilor metalice se pot lua în baza a numeroase observații, în urma studiilor experimentale. Pagubele provocate de coroziune nu sunt legate numai de pierderile de metal, ci și de faptul că utilajele, piesele distruse de coroziune au un cost mult mai mare decât al materialului din care sunt confecționate. Dacă la acesta se adaugă și cheltuielile pentru repararea pagubelor provocate de coroziune, montarea aparatului de înlocuire, utilizarea materialelor anticorozive scumpe, aplicarea metodelor de protecție anticorozivă, cât și faptul că aproape în toate domeniile industriei se pune problema protecției anticorozive, ne dăm seama de importanța economică pe care o prezintă acest fenomen [64].

Fenomenele de coroziune se desfășoară după mecanisme diferite, în funcție de natura mediului coroziv:

- coroziune chimică (uscată);
- coroziune electrochimică (umedă).

Coroziunea chimică se produce prin reacții ce se desfășoară la suprafața metalelor sau aliajelor metalice în contact cu gazele uscate sau în soluții de neelectroliti. Ea se produce din cauza afinității dintre metal și unele gaze (O_2 ; SO_2 ; H_2S ; $HCl(g)$; CO ; CO_2 ; H_2) sau lichide rău conducătoare de electricitate (alcooli, benzine, benzoli, etc.) provocând modificări ale metalului manifestate prin:

- dizolvarea părților componente și pierderi de material;
- spălarea componentelor;
- dezagregarea materialului de către cristalele sărurilor care se formează în porii săi;
- mărirea sau reducerea particulelor, deci și a întregii mase a metalului.

Coroziunea electrochimică este procesul de deteriorare a materialelor și a aliajelor metalice în soluții de electroliti, în prezența umidității, fiind însoțite de trecerea curentului electric prin metal. În comparație cu coroziunea chimică,

coroziunea electrochimică are o importanță mai mare. Coroziunea electrochimică este rezultatul apariției unor elemente locale (microelemente) la suprafața metalului. Dintre principalele cauze care determină apariția elementelor locale pot fi menționate:

- impurificări cu metale nobile, oxizi ai metalelor;
- heterogenități chimice, de exemplu: existența mai multor faze;
- heterogenități fizice, care pot să apară ca urmare a unui tratament mecanic sau termic neuniform.

Pentru apariția acestui tip de coroziune este necesar să existe un element galvanic și anume un anod, un catod, un electrolit și un conductor [95].

Cercetările efectuate urmăresc comportamentul la coroziune electrochimică a straturilor de titan depuse pe suprafața pieselor din oțeluri. Experimentele au fost conduse pe o celulă electrochimică și un potențostat / galvanostat Autolab model Pgstat302n (fig. 4.1) din dotarea Facultății de Chimie, Universitatea Politehnica Timișoara. Probele au fost testate în două medii diferite, în soluție de clorură de sodiu (3% NaCl) și într-un mediu mai agresiv, acid clorhidric (0,5 M HCl).



Fig. 4.1. Instalația folosită pentru determinarea comportamentului la coroziune

4.1. Rezistența la coroziune a straturilor depuse HVOF

Pentru determinarea rezistenței la coroziune, stratul de titan depus prin pulverizare termică HVOF cât și substratul din oțel carbon (C45) au fost testate electrochimic în mediu de clorură de sodiu (3%NaCl) și de acid (0,5 M HCl). Deoarece în urma depunerii prin metoda HVOF am obținut și studiat două grosimi de strat, se va analiza comportamentul la coroziune a trei probe: Proba martor - oțelul carbon de îmbunătățire (C45) utilizat ca material de bază, P1 stratul de Ti depus cu o grosime de 60 μm și P2 reprezentată de stratul de Ti depus cu o grosime de 120 μm . Pentru asemenea investigații s-au folosit probe de formă sferică cu diametrul de 15 mm și grosimea de 4 mm. Potențialul aplicat a fost de $\pm 200\text{mV}$ vs OCP în sens

catodic și anodic, viteza de scanare fiind de 2 mV/s pentru testarea în mediu de clorură de sodiu (3%NaCl) și 1 mV/s pentru mediul acid (0,5 M HCl).

4.1.1. Testarea în mediu de clorură de sodiu (3%NaCl)

Prin reprezentarea pe scară logaritmică și trasarea tangențelor la ramura catodică, respectiv anodică s-au înregistrat valorile curentului de coroziune (I_{corr}) și respectiv ale potențialului de coroziune (E_{corr}) (Tab. 4.1).

Tab. 4.1. Valorile parametrilor testului de coroziune în soluție 3%NaCl

Notăție probe	Panta catodică [V/dec]	Panta anodică [V/dec]	Rezistența la polarizare [V]	Densitatea curentului [A/cm ²]	Rata de coroziune [mm/an]
C45	0,086	0,399	$3,363 \cdot 10^{-2}$	$4,421 \cdot 10^{-5}$	0,51
P1	0,076	0,138	$4,97 \cdot 10^{-2}$	$9,229 \cdot 10^{-6}$	0,10
P2	0,092	0,123	$6,18 \cdot 10^{-2}$	$7,969 \cdot 10^{-6}$	0,09

Comparând valorile din tabel se observă cum curentul de coroziune este deplasat de la valoarea de $4,421 \cdot 10^{-5}$ A/cm² în cazul oțelului utilizat ca substrat (C45), la valoarea de $7,969 \cdot 10^{-6}$ A/cm² în cazul stratului de titan depus prin metoda HVOF. Deplasarea densității de curent la valori cât mai mici indică îmbunătățirea rezistenței la coroziune. De altfel, rata de coroziune scade de la valoarea de 0,51 mm/an pentru piesele din oțel, la 0,09 mm/an pentru piesele acoperite cu titan prin metoda HVOF pentru grosimea stratului de titan de 120 μm. Putem concluziona o diferență nesemnificativă de comportament la coroziune ale celor două grosimi de strat, valorile ratelor de coroziune fiind apropiate, datorită mediului utilizat la testare, el nefiind unul foarte agresiv, astfel grosimea de strat prezentând o importanță minoră.

În figura 4.2 sunt prezentate curbele de polarizare pentru oțelul carbon și cele două grosimi de strat de titan (60 respectiv 120μm), obținute în urma testării în soluție de 3%NaCl.

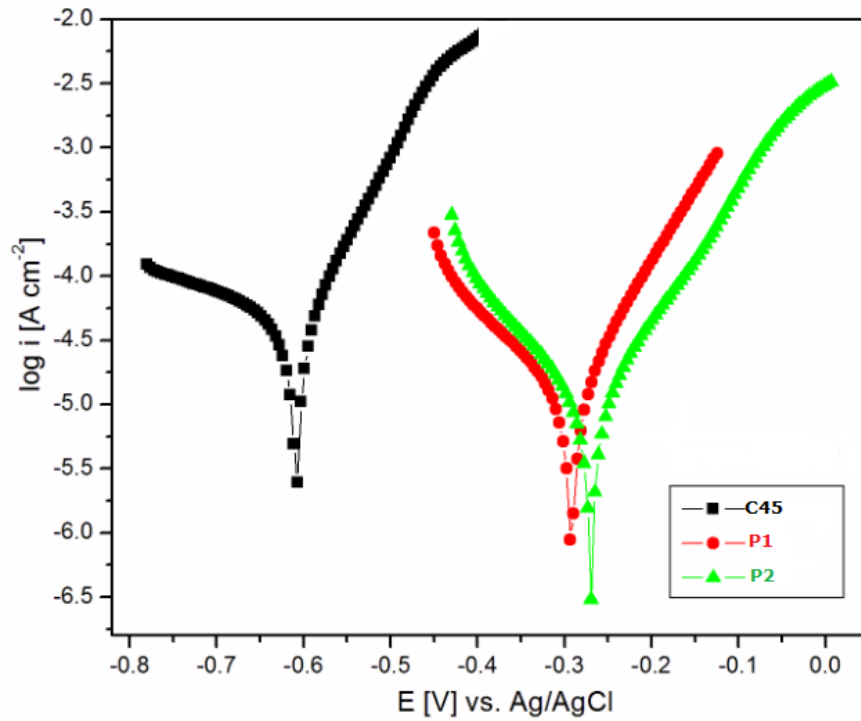


Fig. 4.2. Curbele de polarizare ale probelor testate în soluție de 3%NaCl

Suprafața corodată a fost investigată prin microscopie optică, imaginile obținute pentru fiecare probă sunt redată în figura 4.3.

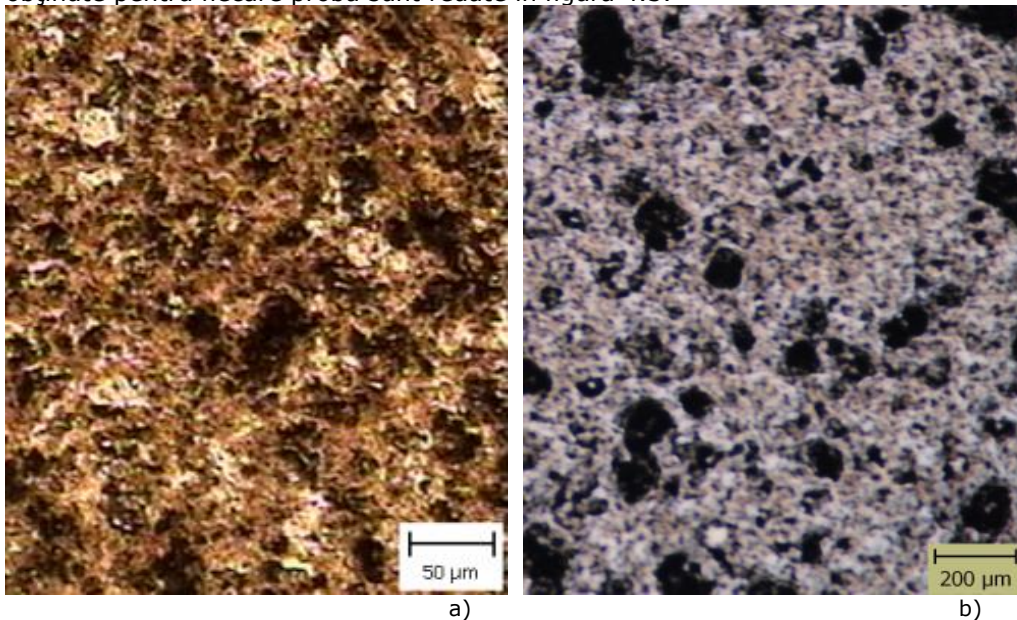


Fig. 4.3. Suprafața corodată a - substratul de oțel carbon (C45), b - stratul de Ti în mediu de clorură de sodiu

4.1.2. Testarea în acid 0,5 M HCl

Rezultatele încercărilor privind testarea substratului de oțel cât și a celor două grosimi de strat de titan depuse prin metoda HVOF (60μm respectiv 120 μm) în acid 0,5 M HCl sunt prezentate în următorul tabel (tab. 4.2).

Tab. 4.2. Valorile parametrilor testului de coroziune în soluție 0,5 M HCl

Notăție probe	Panta catodică [V/dec]	Panta anodică [V/dec]	Rezistența la polarizare [V]	Densitatea curentului [A/cm ²]	Rata de coroziune [mm/an]
C45	0,081	0,154	8,722	$6,227 \cdot 10^{-4}$	7,31
P1	0,081	0,320	23,26	$4,817 \cdot 10^{-4}$	5,65
P2	0,056	0,262	50,21	$1,263 \cdot 10^{-4}$	1,49

Se poate observa cum curentul de coroziune este deplasat de la valoarea de $6,227 \cdot 10^{-4}$ A/cm² pentru oțelul C45, la o valoare mult mai mică, de $1,263 \cdot 10^{-4}$ A/cm² pentru probele din oțel acoperite cu pulbere de titan prin metoda HVOF. De asemenea, se observă că la grosimi relativ mici ale stratului de titan depus (60 μm) rezistența la coroziune este scăzută. Acest lucru se justifică prin faptul că grosimea stratului fiind mai mică, existența porozității nu creează o barieră suficientă față de substrat, iar agenții chimici ajung astfel la substratul metalic din oțel, substrat ce prezintă valori scăzute ale rezistenței la coroziune. Se observă o creștere a rezistenței la coroziune de la o rată de coroziune de 7,31 mm/an în cazul pieselor din oțel, la 1,49 mm/an pentru piesele acoperite cu titan prin metoda HVOF cu grosimea de 120 μm. În figura 4.4 este prezentată curba de polarizare a probelor testate în soluție acidă.

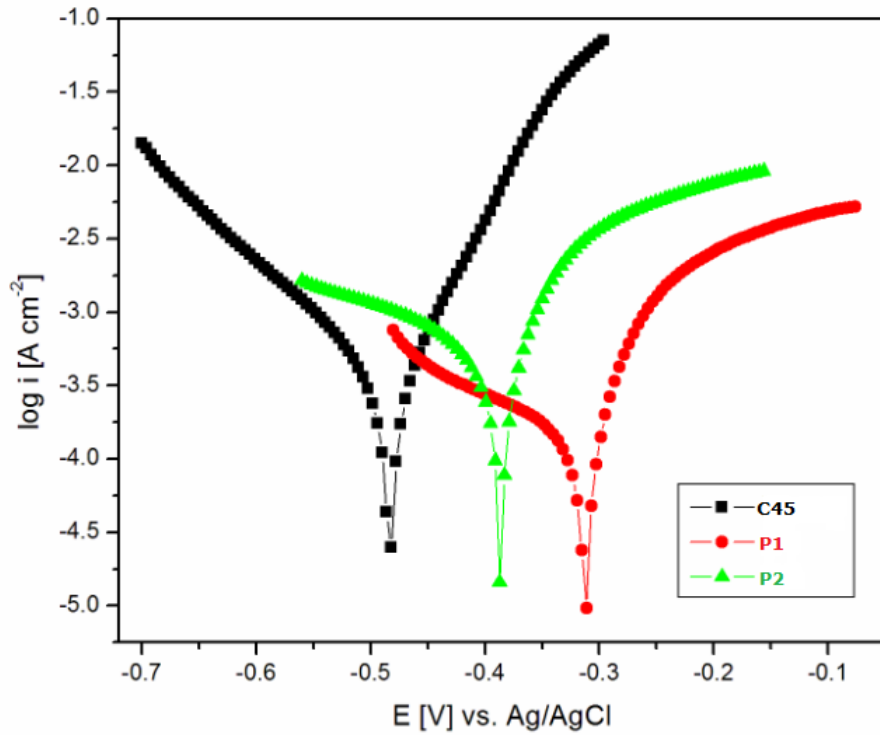


Fig. 4.4. Curbele de polarizare ale probelor testate în soluție 0,5 M HCl

După testarea la coroziune în soluție acidă, suprafața corodată a substratului din oțel cât și a stratului de titan depus a fost analizată microscopic și reprezentată în figura 4.2.

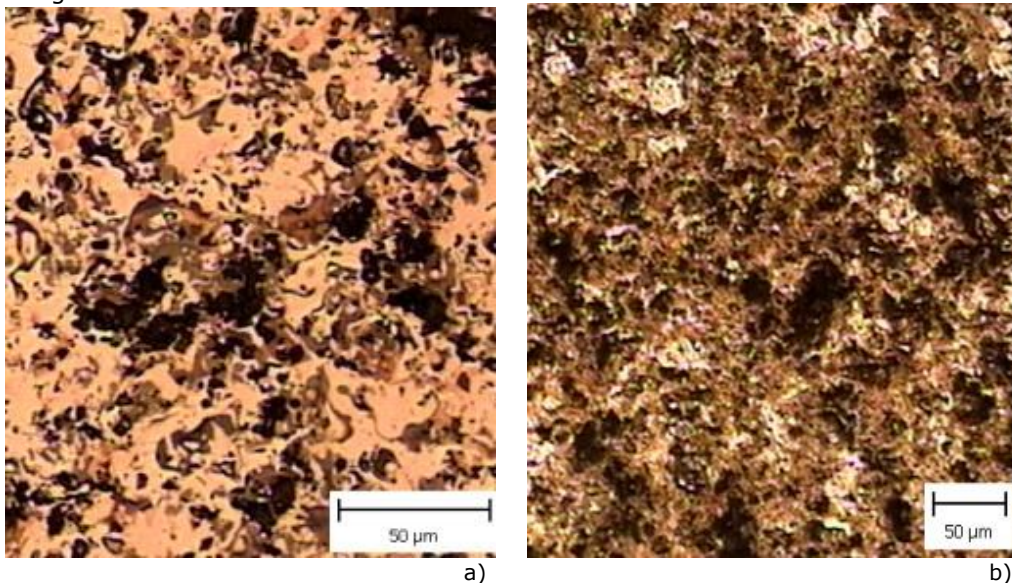


Fig. 4.5. Suprafața corodată a - substratului de oțel carbon (C45), b - stratului de Ti în mediu acid

Prin investigațiile microscopice realizate și redată în imaginile precedente și a curbelor de polarizare rezultate, fig. 4.2; fig. 4.3 pentru probele testate în clorură de natriu și respectiv fig. 4.4; fig. 4.5 pentru testarea în mediu acid, se evidențiază protecția anticorozivă oferită de stratul de titan depus la suprafața, în schimb suprafața pieselor din oțel fiind puternic afectată coroziv.

Probele pulverizate cu titan prin metoda HVOF supuse cercetării experimentale atestă o calitate superioară, cu proprietăți de coroziune mult mai ridicate, acest lucru fiind ilustrat în histograma din figura 4.6.

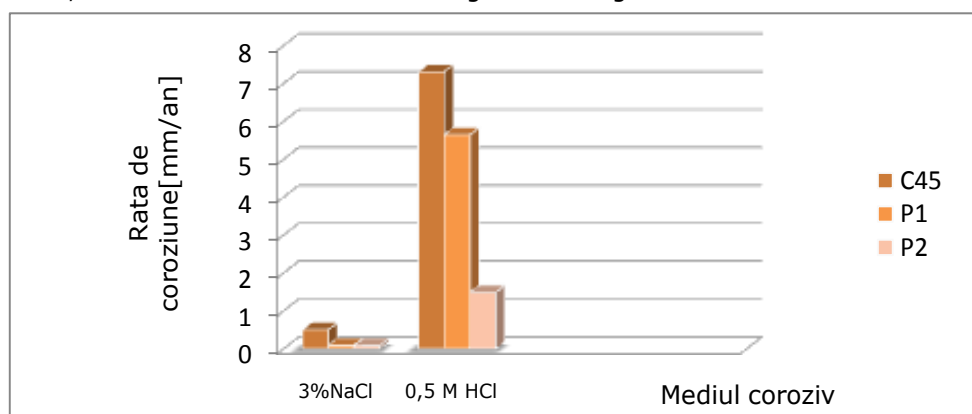


Fig. 4.6. Ratele de coroziune ale substratului metalic și a celor două grosimi de strat de titan (60 respectiv 120 μm) testate în soluție 3%NaCl respectiv 0,5 M HCl

Se observă că rata de coroziune scade semnificativ în cazul pieselor acoperite cu titan la testare în clorură de natriu și prezintă valori mai ridicate în acid clorhidric pentru grosimea de strat de 60 μm în comparație cu grosimea stratului de titan de 120 μm .

4.2. Rezistența la coroziune a straturilor depuse prin sudare WIG

În cadrul experimentelor de testare la coroziune electrochimică a straturilor de titan depuse prin sudare WIG, s-a utilizat aceeași celulă electrochimică și aceleași medii de testare folosite pentru determinarea comportamentului la coroziune a straturilor depuse prin procedeul de pulverizare termică HVOF. Probele examinate sunt un oțel de uz general, marca S235 și stratul de Ti depus prin sudare WIG pe suprafața piesei din oțel (Ti - WIG). Pregătirea probelor pentru testare este similară, iar parametrii de proces utilizații sunt aceiași, potențialul aplicat este de $\pm 200\text{mV}$ vs OCP în sens catodic și anodic, iar viteza de scanare, de 2 mV/s.

4.2.1. Testarea în mediu de clorură de sodiu

Prin reprezentarea pe scară logaritmică și trasarea tangentelor la ramura catodică, respectiv anodică au fost determinate valorile curentului de coroziune (I_{corr}) și respectiv ale potențialului de coroziune (E_{corr}) (tab. 4.3).

Tab. 4.3. Valorile parametrilor testului de coroziune în soluție 3%NaCl

Notăție probe	Panta catodică [V/dec]	Panta anodică [V/dec]	Rezistența la polarizare [V]	Densitatea curentului [A/cm ²]	Rata de coroziune [mm/an]
S235	0,102	0,564	-0,491	$3,6 \cdot 10^{-5}$	0,40
Ti - WIG	0,105	0,19	-0,267	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,01

Comparând valorile din tabel se poate observa cum valoarea curentului de coroziune I_{corr} scade de la $3,6 \cdot 10^{-5}$ A/cm² în cazul oțelului, la $1,7 \cdot 10^{-6}$ A/cm² pentru stratul de titan depus prin metoda de sudare WIG. Deplasarea densității de curent la valori mai mici indică îmbunătățirea rezistenței la coroziune. De altfel, rata de coroziune scade de la valoarea de 0,40 mm/an pentru piesele din oțel, la 0,01 mm/an pentru piesele acoperite cu titan prin metoda de sudare WIG.

În figura 4.7 sunt prezentate curbele de polarizare pentru cele două probe oțelul marca S235 și stratul de Ti depus, testarea fiind efectuată în mediu de clorură de sodiu cu concentrație de soluție de 3%.

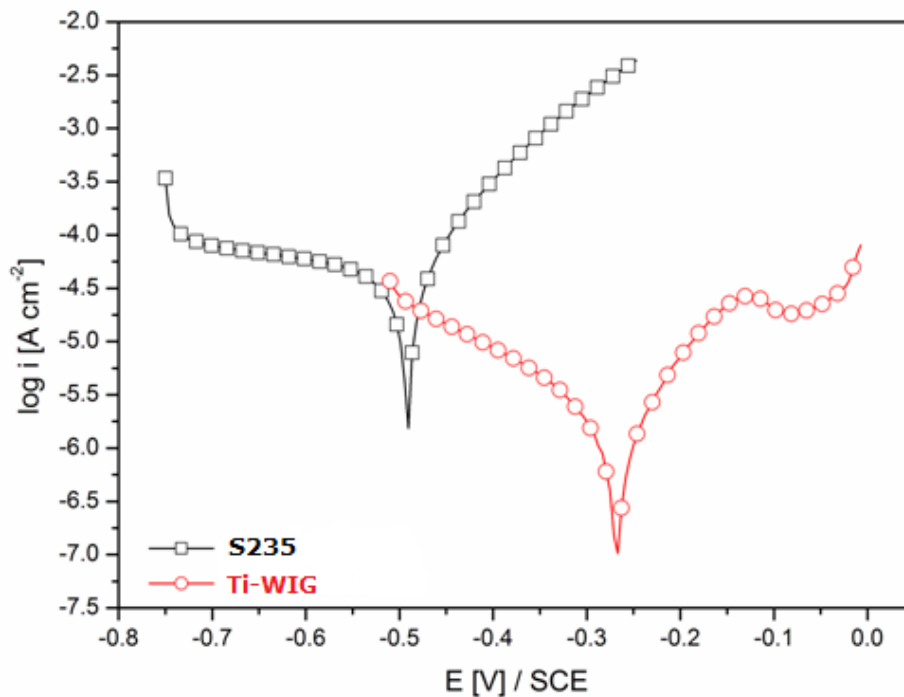


Fig. 4.7. Curbele de polarizare ale probelor testate în soluție de 3%NaCl

Suprafața corodată a probelor a fost investigată prin microscopie optică, imaginile obținute pentru fiecare probă sunt redată în figura următoare (fig. 4.8):

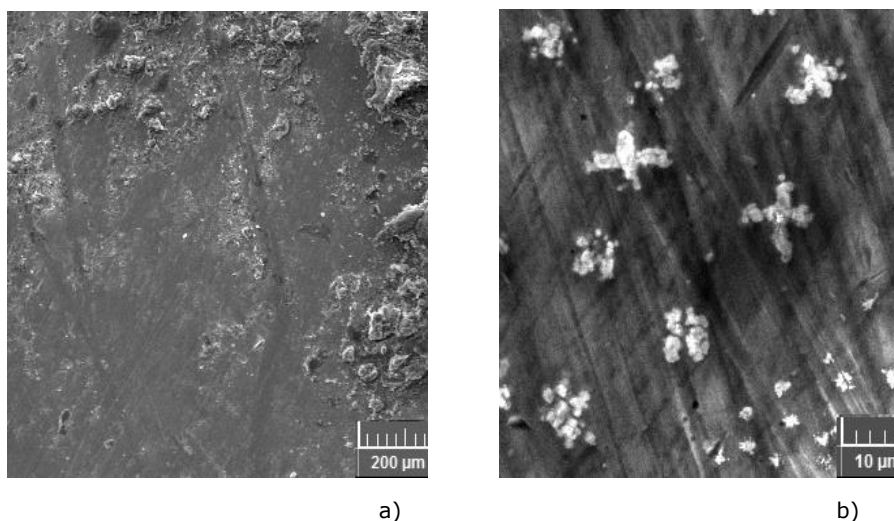


Fig. 4.8. Suprafața corodată a - substratul de oțel, b - stratul de Ti în mediu de clorură de sodiu

4.2.2. Testarea în acid 0,5 M HCl

Rezultatele încercărilor privind testarea substratului de oțel cât și a stratului de titan depus în soluție acidă sunt prezentate în următorul tabel (tab. 4.4)

Tab. 4.4. Valorile parametrilor testului de coroziune în soluție 0,5 M HCl

Notăție probe	Panta catodică [V/dec]	Panta anodică [V/dec]	Rezistența la polarizare [V]	Densitatea curentului [A/cm ²]	Rata de coroziune [mm/an]
S235	0,097	0,161	-0,487	$32,2 \cdot 10^{-4}$	2,55
Ti - WIG	0,093	0,140	-0,477	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,73

Se poate observa valoarea curentului de coroziune care este deplasat de la $32,2 \cdot 10^{-4}$ A/cm² pentru oțel, la o valoare mult mai mică, de $6,3 \cdot 10^{-5}$ A/cm² pentru probele acoperite cu titan prin sudare WIG. Totodată, se remarcă o creștere a rezistenței la coroziune de la o rată de coroziune de 2,55 mm/an în cazul pieselor din oțel, la 0,73 mm/an pentru piesele acoperite cu titan. În figura numărul 4.9 este reprezentată curba de polarizare a probelor testate în soluție acidă.

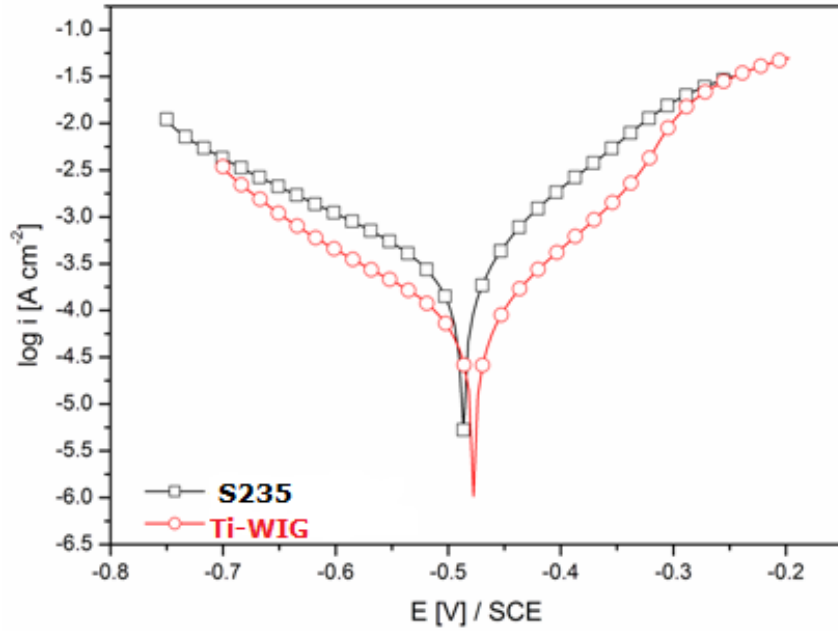


Fig. 4.9. Curbele de polarizare ale probelor testate în soluție 0,5 M HCl

După testarea la coroziune în soluție de 0,5 M HCl suprafețele corodate ale probele au fost investigate micrografic și redată în următoarele figuri (fig. 4.10).

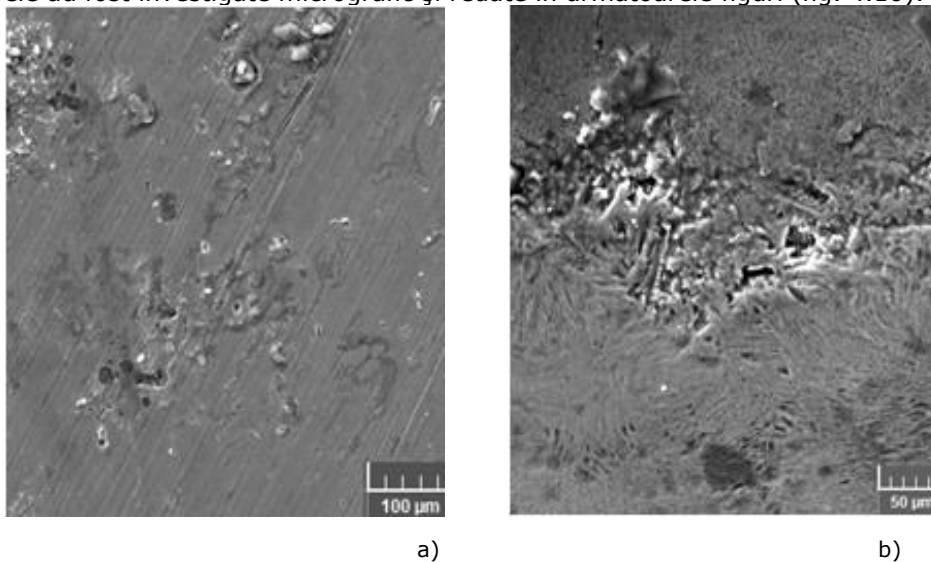


Fig. 4.10. Suprafața corodată a - substratul de oțel, b - stratul de Ti în mediu acid

Probele acoperite cu un strat de titan prin procedeul de sudare WIG supuse cercetării experimentale, atestă o calitate superioară și prezintă o rezistență la coroziune mult mai mare comparativ cu piesele din oțel, acest lucru fiind evidențiat și în histograma din figura numerotată cu 4.11.

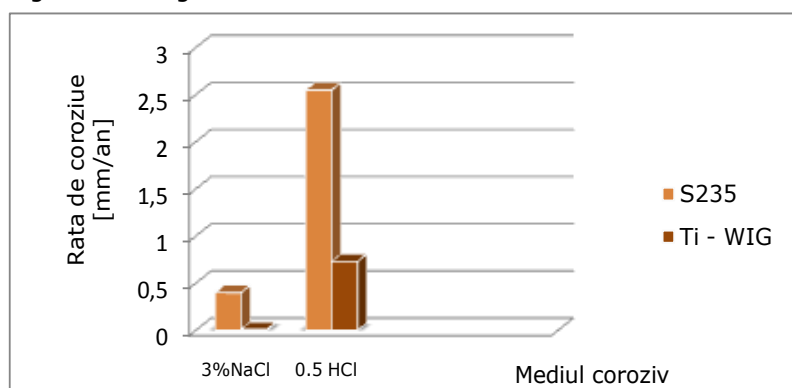


Fig. 4.11. Ratele de coroziune ale substratului metalic și a stratului de Ti testate în soluție 3%NaCl respectiv 0,5 M HCl

Se observă că rata de coroziune pe an este mult mai mare pentru piesele din oțel comparativ cu piesele acoperite prin sudare WIG cu titan, evidențiindu-se o îmbunătățire clară din punct de vedere a rezistenței la coroziune în mediu de clorură de sodiu. În schimb în mediu acid suprafața pieselor este afectată de coroziune, dar totuși în cazul pieselor acoperite cu titan proporția de degradare este mult mai mică comparativ cu piesele din oțel.

4.3. Analiza comparativă a rezistenței la coroziune a straturilor depuse HVOF și WIG

Deoarece în cadrul programului experimental de determinare a rezistenței la coroziune au fost testate straturi de titan obținute prin metode diferite de depunere, în medii de testare diferite s-a considerat benefică o analiză comparativă a rezultatelor obținute. Astfel analiza include rezistența la coroziune a straturilor de titan obținute prin cele două procedee, procesul de depunere prin pulverizare termică HVOF și procedeul de depunere prin sudare WIG. Materialul utilizat pentru depunere este titanul, sub formă de pudră pentru depunerea HVOF și sub formă de rolă de sârmă pentru sudarea WIG, iar materialul de bază este reprezentat de plăcuțe din oțel. Rezistența la coroziune în cazul de față este legată direct de natura, structura și starea energetică ale materialelor utilizate și de starea și agresivitatea mediului de testare. S-au utilizat două medii de testare unul mai puțin coroziv reprezentat de soluție de clorură de natriu de 3% concentrație și un mediu mai puternic coroziv acid clorhidric cu o concentrație de 0,5.

În cadrul programului practic de testare la coroziune echipamentul folosit, parametrii de proces și mediile de testare au fost similare, astfel că evaluarea comparativă a avut în vedere eficacitatea proceselor de acoperire a suprafeței.

Straturile de titan depuse prin ambele procedee prezintă o rezistență la coroziune ridicată în special în mediul de clorură de sodiu, rezultatele testelor sunt indexate în tabelul numărul 4.5 și histograma din figura 4.12.

Tab. 4.5. Valorile parametrilor testului de coroziune a straturilor depuse HVOF și WIG în soluție 3%NaCl

Notăție probe	Panta catodică [V/dec]	Panta anodică [V/dec]	Rezistența la polarizare [V]	Densitatea curentului [A/cm ²]	Rata de coroziune [mm/an]
C45 (HVOF)	0,086	0,399	$3,363 \cdot 10^{-2}$	$4,421 \cdot 10^{-5}$	0,51
S235 (WIG)	0,102	0,564	-0,491	$3,6 \cdot 10^{-5}$	0,40
Ti (HVOF)	0,092	0,123	$6,18 \cdot 10^{-2}$	$7,969 \cdot 10^{-6}$	0,09
Ti (WIG)	0,105	0,19	-0,267	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,01

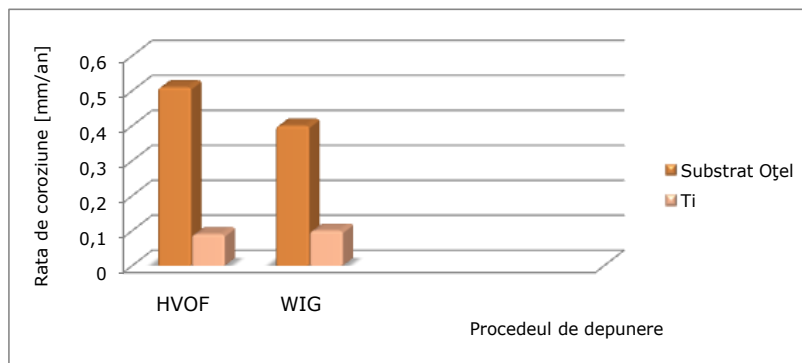


Fig. 4.12. Ratele de coroziune ale straturilor de titan depuse HVOF și WIG testate în soluție 3%NaCl

Se poate observa comparativ, rezistența la coroziune oferită de stratul de titan depus și de procedeul de depunere utilizat. Astfel stratul de titan depus prin sudare WIG prezintă o rezistență la coroziune mai bună decât straturile depuse prin procedeul de pulverizare termică HVOF. Diferența este considerabilă fiind vorba de o rată de coroziune de 0,09 mm/an pentru stratul de titan depus HVOF și o rată de coroziune de doar 0,01 mm/an pentru piesele care au fost acoperite cu titan prin procedeul de sudare WIG. Dacă analizăm comportamentul la coroziune a substratului din oțel utilizat observăm importanța stratului de titan depus și protecția anticorozivă oferită pieselor. Valorile ratelor de coroziune obținute pentru substratul din oțel, 0,51 mm/an pentru oțelul carbon (C45) folosit în cadrul depunerilor HVOF și 0,40 mm/an pentru oțelul marca S235 utilizat pentru depunerea prin sudare WIG, indică prezența unei coroziuni uniforme la suprafața piesei. Acest tip de coroziune este un mod de manifestare clasic al acțiunii acizilor, dizolvarea metalului fiind uniformă pe toată suprafața expusă mediului agresiv.

Pentru determinarea rezistenței la coroziune a straturilor depuse s-a folosit testarea și într-un mediu mai agresiv, acid clorhidric de concentrație 0,5 molar. Rezultatele rezistenței la coroziune obținute pentru stratul de titan depus prin cele două procedee, HVOF și WIG, sunt prezentate în tabelul 4.6 și histograma din fig. 4.13.

Tab. 4.6. Valorile parametrilor testului de coroziune a straturilor depuse HVOF și WIG în soluție 0,5 M HCl

Notăție probe	Panta catodică [V/dec]	Panta anodică [V/dec]	Rezistența la polarizare [V]	Densitatea curentului [A/cm ²]	Rata de coroziune [mm/an]
C45 (HVOF)	0,081	0,154	8,722	$6,227 \cdot 10^{-4}$	7,31
S235 (WIG)	0,097	0,161	-0,487	$32,2 \cdot 10^{-4}$	2,55
Ti (HVOF)	0,056	0,262	50,21	$1,263 \cdot 10^{-4}$	1,49
Ti (WIG)	0,093	0,140	-0,477	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,73

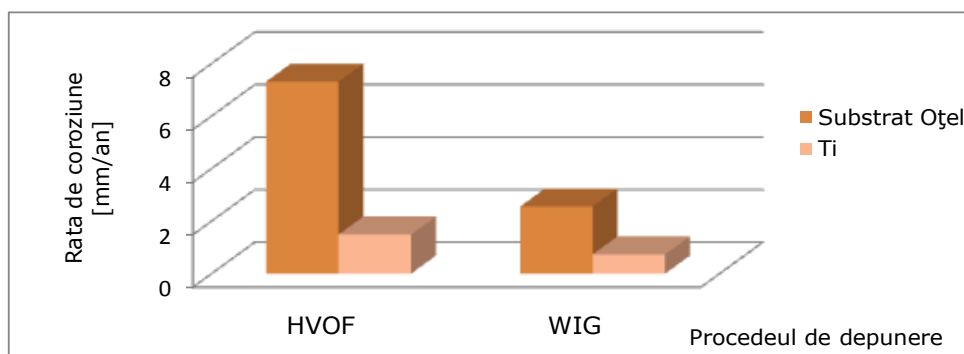


Fig. 4.13. Ratele de coroziune ale straturilor de titan depuse HVOF și WIG testate în soluție 0,5 M HCl

Ratele de coroziune au scăzut semnificativ atât pentru straturile de titan depuse prin procedeul de pulverizare termică HVOF, 1,49 mm/an cât și în cazul depunerilor prin sudare WIG, 0,73 mm/an, datorită agresivității mediului utilizat. Totuși comparativ se observă ca stratul depus prin sudare WIG prezintă o mai mare rezistență la coroziune. În schimb substraturile din oțel utilizate sunt puternic corodate prezentând o rezistență scăzută la coroziune.

4.4. Concluzii

Coroziunea electrochimică este principala forma de distrugere a metalelor și aliajelor. Determinarea rezistenței electrochimice a straturilor de suprafață se realizează printr-un proces de distrugere, prin acțiunile electrochimice ale mediului utilizat pentru testare, ce implică modificări ale proprietăților și o degradare a acestora. Rezistența la coroziune este de fapt capacitatea unui metal de a-și

menține caracteristicile funcționale în condiții date de acțiunea distructivă a mediului coroziv.

Factorii cei mai importanți care influențează viteza de coroziune electrochimică sunt compoziția mediului agresiv și parametrii de proces utilizați. Testarea la coroziune a straturilor de titan depuse HVOF și WIG s-a realizat în mediu de clorură de sodiu cu o concentrație de 3% și mediu acid (0,5 M HCl). Parametrii de lucru sunt definiți de selecția potențialului aplicat de ± 200 mV în sens anodic și catodic și viteza de scanare cu valori de 1 respectiv 2 mV/s.

Rezultatele testelor de coroziune arată că ambele grosimi de straturi de titan (60 și 120 μm) depuse prin metoda HVOF prezintă o rezistență mai ridicată în soluție de clorură de sodiu în comparație cu substratul din oțel (C45). Rata de corodare a substratului din oțel este de 0,51 mm/an, iar a stratului de titan depus de 0,09 mm/an pentru grosimea de 120 μm și de 0,10 mm/an pentru 60 μm grosime de strat. Se remarcă diferențe neînsemnate ale ratelor de coroziune funcție de grosimea de strat depusă. În cazul testării în soluție acidă, valori corespunzătoare ale rezistenței la coroziune s-au obținut doar în cazul grosimii de strat de titan de 120 μm cu o rata de coroziune de 1,49 mm/an; rezistența scăzută la coroziune a stratului de titan de 60 μm (5,65 mm/an) se datorează grosimii mici, care împreună cu porozitatea mai mare a acestuia nu asigură o protecție corespunzătoare suprafeței piesei din oțel.

Testele de coroziune efectuate în medii diferite au demonstrat influența pozitivă a depunerii stratului de titan prin sudare WIG, cu o creștere a rezistenței la coroziune în mediu de clorură de sodiu de la o rată de corodare de 0,4 mm/an în cazul pieselor din oțel, la valoarea de 0,01 mm/an pentru stratul de titan de la suprafața piesei. Într-un mediu mai agresiv de soluție acidă (0,5 M HCl) valori corespunzătoare ale rezistenței la coroziune s-au obținut doar în cazul stratului de titan depus, rată de corodare este de 0,73 mm/an comparativ cu corodarea oțelului cu o rată de 2,5 mm/an.

Analiza comparativă a rezistenței la coroziune asupra straturilor depuse HVOF și WIG demonstrează importanța stratului de titan depus și protecția anticorozivă oferită pieselor din oțel. Diferența de comportament a straturilor depuse în mediu de clorură de sodiu este însemnată, fiind vorba de o rată de coroziune de 0,09 mm/an pentru stratul de titan depus HVOF și o rată de coroziune de doar 0,01 mm/an pentru piesele care au fost acoperite cu titan prin procedeul de sudare WIG. Valorile ratelor de coroziune au crescut semnificativ atât pentru straturile de titan depuse prin procedeul de pulverizare termică HVOF, 1,49 mm/an cât și în cazul depunerilor prin sudare WIG, 0,73 mm/an, datorită agresivității mediului utilizat, 0,5 M HCl. Totuși comparativ se observă că stratul depus prin sudare WIG prezintă o mai mare rezistență la coroziune. În schimb piesele din oțel utilizate pentru depunere prezintă o coroziune uniformă pe toată suprafața piesei, în ambele medii prezentând o rezistență scăzută la coroziune.

5. CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

Lucrarea de doctorat intitulată "*Procese inovative de depunere a titanului pe suprafața pieselor din oțel*" **se înscrie în tendința actuală a cercetărilor din domeniul științei și ingineriei materialelor, de a găsi noi soluții care să permită generarea suprafețelor funcționale utilizând tehnici productive și eficiente economic.**

Cercetările teoretice și încercările experimentale întreprinse în prezenta teză de doctorat, urmăresc înlocuirea pieselor executate din titan cu piese din oțel acoperite la suprafață cu titan, reușind astfel o reducere semnificativă a costurilor de fabricație și totodată o diminuare a cantității de oțel degradată prin coroziune.

Obiectivele asumate au constat în acoperirea suprafeței pieselor cu straturi anticorozive fie prin procedeul de pulverizare termică HVOF, fie prin sudare WIG. În contextul și problematica menționată, precum și în urma rezultatelor cercetărilor experimentale obținute pe parcursul elaborării tezei de doctorat, principalele concluzii și contribuții personale pot fi sintetizate după cum urmează:

1. Stabilirea **experimentală a parametrilor optimi ai procesului** de depunere a titanului prin pulverizare termică **HVOF** pe substraturi din oțel:
 - debitul de oxigen [l/min]: 280 - 300;
 - debitul de hidrogen [l/min]: 85 - 90;
 - debitul de kerosen [l/h]: 2,5 - 2,8;
 - debitul de azot [l/min]: 15;
 - rata de depunere a pulberii [g/min]: 15;
 - numărul de treceri: 2 și 4, astfel fiind generată grosimea de strat cu o valoare medie de 60 μm și respectiv 120 μm.
2. **Analizele micrografice** ale celor două straturi de titan depuse prin procedeul de pulverizare termică HVOF (60 μm și 120 μm) arată că acestea sunt dense, compacte și fără defecte de continuitate metalică.
3. Analizele de difracție cu **raze X** asupra straturilor de titan depuse prin metoda HVOF arată că acestea sunt formate din titan și mici cantități de oxid de titan.
4. **Se demonstrează că aderența** straturilor depuse HVOF scade cu creșterea grosimii acestora: astfel, la rata de încărcare de 125 N/min, stratul cu grosimea de 60 μm este îndepărtat la o forță aplicată de 79 N și o deplasare de 6,60 mm, iar cel cu grosimea de 120 μm este exfoliat la o forță aplicată de 72,53 N/min și la o deplasare de 6,22 mm.

5. **Încercările de microdurate** pe secțiunea stratului depus HVOF au demonstrat, că indiferent de grosimea acestuia se obțin valori cuprinse între 320 – 400 HV0.1 mult superioare celor specifice metalului de bază (aprox. 150 – 200 HV0.1).

6. Rezultatele **testelor de coroziune** arată că ambele grosimi de straturi de titan (60 și 120 μm) depuse prin metoda HVOF prezintă o rezistență ridicată în soluție de 3% NaCl în comparație cu substratul din oțel (C45). Rata de corodare a substratului din oțel este de 0,51 mm/an, iar a stratului de titan este de cca. 50 ori mai mică, indiferent de grosimea acestuia. În cazul testării în soluție acidă 0,5 M HCl, valori semnificativ mai mari ale rezistenței la coroziune s-au obținut doar la grosimi mai mari ale stratului de acoperire, rata de coroziune micșorându-se de la 7,31mm/an la 1,5mm/an.

7. Oportunitatea **depunerii prin sudare WIG**, folosind ca material de adaos o sârmă de Ti având diametrul de 1,6 mm, aceasta oferind avantajul realizării unui metal depus ce asigură o combinație optimă între caracteristicile de rezistență mecanică și cele de ductilitate și tenacitate. Principalii **parametri de proces** determinați în cadrul programului experimental de depunere prin sudare WIG sunt:

- diametrul duzei de gaz, 16 mm;
- protecție gaz argon 100% cu un debit de 8 l/min.;
- curentul de sudare, 150 A;
- tensiunea arcului, 10 - 11V;
- viteza de sudare de 24 cm/min, de la dreapta la stânga.

8. S-a optat pentru mecanizarea **sistemului de alimentare cu material de adaos** deoarece sudarea manuală este un procedeu dificil, necesită o atenție sporită și o bună îndemânare. De altfel, din cauza materialului utilizat pentru depunere, ce prezintă o afinitate mare față de gaze, în special oxigen, s-au creat condiții de protecție suplimentară de argon prin construcția unui **difuzor de gaz**.

9. **Diminuarea incompatibilității metalurgice** la sudare a celor două materiale, oțel (S235) și titan a condus la necesitatea depunerii unui strat intermediar de cupru. Înlocuirea îmbinării sudate Ti – Fe prin Ti – Cu, deși nu conduce la o scădere semnificativă a durtății, permite evitarea formării unei faze foarte fragilă Fe_2Ti , care face imposibilă realizarea îmbinării. Un alt avantaj al cuprului este tenacitatea sa ridicată care va compensa fragilitatea fazelor în condițiile unui grad mare de dispersie al acestora.

10. **Examinările de microcompoziție chimică** asupra sistemului strat - substrat au dovedit, pe de o parte, formarea unui nou aliaj metalic la suprafața piesei, iar pe de altă parte, o variație lină a concentrației în Ti, Cu și Fe pe interfața Ti – Cu, respectiv Cu – Fe, fapt care asigură o bună legătură metalurgică între acestea.

11. Cercetările de difracție cu **raze X** au demonstrat absența combinațiilor chimice între Ti și Fe, acestea fiind înlocuite de compuși Ti - Cu, prezența lor putând să afecteze caracteristicile de tenacitate ale stratului depus.

12. **Punctul critic** de exfoliere a stratului de titan depus prin sudare WIG se definește la o forță aplicată de 83 N, valoare comparabilă cu cea obținută în cazul depunerilor HVOF, stratul intermediar de cupru fiind deci adecvat pentru depunerea titanului pe suprafața pieselor din oțel.

13. **Examinările sclerometrice** atestă că gradientul de duritate pe secțiunea stratului depus prin sudare WIG corespunde schimbărilor microstructurale declanșate de acțiunea șocului termic indus și este favorabil unei exploatare în condiții de siguranță.

14. Suprafața pieselor din oțel în ambele medii corozive (3%NaCl; 0,5 M HCl) este afectată puternic de o **coroziune** uniformă. Straturile de titan depuse prin sudare WIG oferă o bună protecție anticorozivă pieselor din oțel, rata de coroziune fiind de cca. 50 de ori mai mică în mediu de clorură de sodiu și de cca. 5 ori mai mică în mediu acid.

În încheiere, studiile și cercetările întreprinse subliniază faptul că acoperirea pieselor din oțel cu straturi de suprafață din titan prin pulverizare termică HVOF și sudare WIG, ce face obiectul tezei de doctorat, au fost realizate corespunzător. Astfel, pot fi mult îmbunătățite proprietățile pieselor din oțel, prezentând un grad înalt de finisare, fiind dense, cu structură fină și omogenă, compatibilitate mecanică, duritate și rezistență ridicată la coroziune. De altfel, stratul intermediar de cupru alături de protecția suplimentară de argon oferită de difuzorul de gaz pentru sudarea WIG reprezintă o contribuție originală. Rezultatele experimentale obținute permit atingerea unor performanțe remarcabile raportate la suprafața pieselor din oțel și beneficii de cost considerabile față de utilizarea pieselor realizate integral din titan.

Direcții viitoare de cercetare:

- Investigarea procedeeelor fizico - chimice CVD și PVD de acoperire și înnobilitare cu Ti a suprafeței pieselor din oțel;
- Oportunitatea depunerii prin sudare cu fascicul laser a titanului pe suprafața pieselor din oțel.

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE ÎN CARE SE VALORIFICĂ CERCETĂRILE ORIGINALE ALE DOCTORANDEI, ÎN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT, SUB AFILIERE UPT

Ing. Simona - Elena Cutean (căs. Dogar)

2. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice (Proceedings) indexate ISI

[1] **E. S. CUTEAN**, R. A. ROȘU, I. MITELEA, "HVOF spraying technique of titanium on steels surfaces components ", Metal 2012 Conference Proceedings, International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, EU, Edition 2012, pp. 863 - 869, Mai 2012, ISBN 978-80-87294-29-1;

[2] M. POPESCU, **E. S. CUTEAN**, R. A. ROȘU, M. BOBINĂ, "Problems posed by the design and implementation of a welded petrochemical storage tank", Metal 2012 Conference Proceedings, International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, EU, Edition 2012, pp. 782 - 787, Mai 2012, ISBN 978-80-87294-29-1;

[3] **E. S. CUTEAN**, I. MITELEA, V. A. ȘERBAN, F. M. CORNEA, " Mechanical compatibility of Ti coatings deposited by HVOF thermal spraying", Metal 2013 Conference Proceedings, International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, EU, Edition 2013, pp. 1027 - 1032, Mai 2013, ISBN 978-80-87294-39-0;

[4] **E. S. CUTEAN**, I. MITELEA, V. A. ȘERBAN, M. BURCĂ, "Electrochimical corrosion of Ti coatings deposited by WIG welding on surface components steel", Metal 2014 Conference Proceedings, International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, EU, Edition 2014, pp. 934 - 939, Mai 2014, ISBN 978-80-87294-52-9;

[5] **E. S. CUTEAN** (DOGAR), I. MITELEA, V. A. ȘERBAN, C. CODREAN, " Scratch test and adhesion properties of titanium coatings deposited by TIG welding on steels", conference Structural Integrity of Welded Structures - ISCS15, Timișoara, (acceptată pentru publicare).

3. Lucrări științifice publicate în reviste de specialitate (BDI)

[1] **E. S. CUTEAN**, Ion MITELEA, "The optimization depositing processes of Ti on the surface of the steel objects through the ration rank method" Buletinul Științific al Universității Politehnica din Timișoara, România, Seria Mecanică, ISSN 1224-6077, Vol 56(70), Iss.1, 2011, pp. 47 - 52.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Abrudeanu M., *Degradarea prin coroziune și protecție anticorozivă*, Editura Universității din Pitești, 2001;
- [2] Aldrich-Smith G., Jennett N.M., Housden J., *A round robin to measure the adhesion of thin coatings*, *Materials Performance*, Engineering and Process Control Division, National Physical Laboratory, Cambridge UK., 2004;
- [3] Ange-Therese Akono, Franz-Josef Ulm, *Scratch test model for the determination of fracture toughness*, Massachusetts Institute of Technology, Department of Civil and Environmental Engineering, Cambridge, United States, *Engineering Fracture Mechanics* 78, 334–342, 2011;
- [4] ASM Thermal Spray Society (TSS), 2008;
- [5] Babilius A., Babilius K., *Formation of Tungsten Carbide Coatings with Different Thermal Spray Guns*, Kaunas University of Technology, Kestucio 27, LT-44025 Kaunas, Lithuania *Materials science*, Vol. 15, No. 3., ISSN 1392–1320, 2009;
- [6] Berger Lutz-Michael, *Coatings by Thermal Spray*, Fraunhofer Institute IWS, Dresden, Germany, *Comprehensive Hard Materials*, Pages 471–506, Volume 1: *Hardmetals*, 2014;
- [7] Bhtia A., *Thermal Spraying Technology and Applications*, Continuing Education and Development, Course No: T04-002, 1999;
- [8] Botta W.J., Berger J.E., Kiminami C.S., Roche V., Nogueira R.P., Bolfarini C., *Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013;
- [9] Budău V., Crăciunescu C. M., *Studiul materialelor*, Editura Mirton, Timisoara, 1998;
- [10] Bull S.J., Berasetegui E.G., *An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing*, School of Chemical Engineering and Advanced Materials, University of Newcastle, *Tribology International* 39, 99–114, 2006;
- [11] Burcă Mircea, Junea Daniel, Bena Traian Aurel, Bălea Ion, *Technological aspects in manual TIG welding of stainless steel pipes using gas protection for the root*, Universitatea Politehnica din Timișoara, *Sudura*, XXII - 3/2012;
- [12] Cabello S., *Nano scratch/mar testing of paint on metal substrate*, Today's standard for tomorrow's materials, Nanovea, 2010;
- [13] Cao R., Feng Z., Lin Q., Chen J. H., *Study on cold metal transfer welding– brazing of titanium to copper*, Lanzhou University of Technology, China, *Materials & Design*, Volume 56, Pages 165–173, 2014;
- [14] Cotescu S., Jicmon G., *Rezumat Aspecte ecologice ale utilizării titanului si aliajelor sale pe scară largă*;
- [15] Covarel G., Bensaid B., Boddaert X., Giljean S., Benaben P., Louis P., *Characterization of organic ultra-thin film adhesion on flexible substrate using scratch test technique*, Universite de Haute Alsace, Laboratoire de Physique et Mecanique Textiles, *Surface & Coatings Technology* 2011;
- [16] **Cutean** (Dogar) **E. S.**, Mitelea I., Șerban V. A. , Codrean C. , *Scratch test and adhesion properties of titanium coatings deposited by TIG welding on steels*, conference Structural Integrity of Welded Structures - ISCS15, Timișoara, 2015;

- [17] **Cutean E. S.**, Mitelea I., Șerban V. A., Cornea M. F., *Mechanical compatibility of Ti coatings deposited by HVOF thermal spraying*, Metal 2013 Conference Proceedings, International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, EU, Edition 2013, pp. 1027 - 1032, Mai 2013, ISBN 978-80-87294-39-0;
- [18] **Cutean E. S.**, Mitelea I., Șerban V.A., Burcă M., *Electrochemical corrosion of Ti coatings deposited by WIG welding on surface components steel*, Metal 2014 Conference Proceedings, International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, EU, Edition 2014, pp. 934 - 939, Mai 2014, ISBN 978-80-87294-52-9;
- [19] **Cutean E. S.**, Roșu R. A., Mitelea I., *HVOF spraying technique of titanium on steels surfaces components*, Metal 2012 Conference Proceedings, International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, EU, Edition 2012, pp. 863 - 869, Mai 2012, ISBN 978-80-87294-29-1;
- [20] **Cutean E.S.**, Mitelea I., *The optimization depositing processes of Ti on the surface of the steel objects through the ration rank method*, Buletinul Științific al Universității Politehnica din Timișoara, România, Seria Mecanică, ISSN 1224-6077, Vol 56(70), Iss.1, 2011, pp. 47 - 52;
- [21] Dehelean D., *Sudarea prin topire*, Editura Sudura Timișoara, 1997;
- [22] Deram V. M., Inchiello C., Vannier R., Maguer A. L., Pawlowski L., Murano D., *Microstructural characterizations of plasma sprayed hydroxiapatite coatings*, Surface&Coatings Tehnology, Vol. 166, ISSN 0257-8972, (pp. 153-159), 2003;
- [23] Dorfman Mitchell R., *Thermal Spray Coatings*, Sulzer Metco (US) Inc., New York, Handbook of Environmental Degradation of Materials (Second Edition), Pages 569-596, 2012;
- [24] Dowson D., *Thinning films and tribological interfaces*, Technology and engineering, 2000;
- [25] Duan D.L., Li S., Zhang R.L., Hu W.Y., Li S.Z., *Evaluation of adhesion between coating and substrate by a single pendulum impact scratch test*, Chinese Academy of Sciences, Institute of Metal Research, State Key Laboratory for Corrosion and Protection, China, Thin Solid Films 515, 2244-2250, 2006;
- [26] Dunstan Barnes, Scott Johnson, Robert Snell, Serena Besta, *Using scratch testing to measure the adhesion strength of calcium phosphate coatings applied to poly (carbonate urethane) substrates*, Cambridge Centre for Medical Materials, University of Cambridge, UK, Journal of the mechanical behavior of medical materials, 128-138, 2012;
- [27] Egorkina V.S., Boinovich L.B., Sinebryukhova S.L., Gnedenkova S.V., *Electrochemical properties of functional hybrid coatings on titanium*, Institute of Chemistry, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russia, Physics Procedia, Volume 23, Pages 106-109, Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, 2012;
- [28] Fouda1 A.S., Ali H. El-Azaly, Awad R. S., Ahmed A.M., *New benzonitrile azo dyes as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solutions*, International Journal of electrochemical science, 9, 1117 - 1131, 2014;
- [29] Fuchs M, Favaro G, *Physical characterization of coated surfaces Part II: Scratch Test*, Bulletin CSM Instruments, Advanced Mechanical Surface Testing, No. 38 March 2012;
- [30] Gan Jo Ann, Berndt Christopher C., *Thermal spray forming of titanium and its alloys*, Department of Materials Science and Engineering, Stony Brook University, N.Y., U.S.A., Titanium Powder Metallurgy Science, Technology and Applications, Pages 425-446, 2015;

- [31] Georgescu G.S., *Îndrumător pentru ateliere mecanice*, Editura Tehnică București, 1978;
- [32] Glehill H. C., Turner I. G., Doyle C., *In vitro dissolution behaviour of two morphologically different thermally sprayed hydroxyapatite coatings*, Biomaterials, Vol. 22(4), ISSN 0142-9612, pp. 695-700, 2001;
- [33] Gurrappa I., Yashwanth I.V.S., *The importance of corrosion and the necessity of applying intelligent coatings for its control*, Defence Metallurgical Research Laboratory, India, Intelligent Coatings for Corrosion Control, Pages 17–58, 2015;
- [34] Hackett C. M., & al., *The influence of nozzle design on HVOF spray particle velocity and temperature*, Proceeding of the 8th National Thermal Spray Conference, ISSN 1241-3074, pp. 135-140, Texas, U.S.A., 1995;
- [35] Holmberg K., Laukkanen A., Ronkainen H. L., Wallin K., Varjus S., *A model for stresses, crack generation and fracture toughness calculation in scratched TiN-coated steel surfaces*, VTT Industrial Systems, 2002;
- [36] Huanca Cayo E., Absi Alfaro S. C., *Short circuit GMA welding process quality assessment based on electric arc acoustic emissions*, University of Brasilia, Faculty of Tehnology, Revista Welding & Material Testing, 2011;
- [37] Ingelbrechti C. D., *A certified reference material for the scratch test*, Surface and Coatings Technology, 174 –175, 1008–1013, 2003;
- [38] Iovănaș Răzvan Florin, *Cercetări teoretice și experimentale privind creșterea durabilității și fiabilității echipamentelor fabricate prin încărcare prin sudare cu vizibilitate la utilajele terasiere*, Universitatea Transilvania din Brașov, Școala Doctorală Interdisciplinară Centrul de cercetare C12: Eco – Tehnologii Avansate de Sudare, Teză de doctorat, 2012;
- [39] Jacobs R., Meneve J., Dysonb G., Teerb D.G., Jennettc N.M., Harrisc P., Stebutd J., Comted C., Feuchtere P, Cavaleirof A., Ronkaineng H., Holmbergg K., Beckh U., Reinersh G. ,Jalali M. A., Mohammadi M. H., Jalali M., Fasihi H., *Adhesion strength evaluation methods in thermally sprayed coatings*, World Academy of Science, Engineering and Technology 61, 2012, pp 1301-1303;
- [40] Kutilek P., Miksovsky J., *The procedure of evaluating the practical adhesion strength of new biocompatible nano- and micro-thin films in accordance with international standards*, Czech Technical University in Prague, Kladno, Czech Republic, Acta of Bioengineering and Biomechanics, Vol. 13, No. 3, 2011;
- [41] Larsson M., Olsson M., Hedenquist P., Hogmarks S., *On the mechanism of coating failure as demonstrated by scratch and indentation testing of TiN and HSS*, Surf. Eng., submitted for publication included in Uppsala Dr. Thesis by M. Larsson, pp. 191-199, 1996;
- [42] Leroux P., *Micro scratch testing of CrN on titanium alloy*, Today's standard for tomorrow's materials, Nanovea, 2010;
- [43] Leyens C., Peters M., *Titanium and Titanium Alloys*, 2003;
- [44] Lin Q.S., Zhou K.S., Deng C.M., Liu M., Xiao X.L., Deng C.G., *Deposition behavior and microstructural development of TiNi powder particles in low temperature - HVOF spraying process*, Guangdong University of Technology, China, Applied Surface Science, Volume 283, , Pages 352–359, 2013;
- [45] Lu S.P., Qin M.P., Dong W.C., *Highly efficient TIG welding of Cr13Ni5Mo martensitic stainless steel*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, China, Journal of Materials Processing Technology, Volume 213, Issue 2, Pages 229–237, 2013;
- [46] Lupoi R., Sparkes M., Cockburn A., O'Neill W., *High speed titanium coatings by supersonic laser deposition*, University of Cambridge, UK, Materials Letters, Volume 65, Issues 21–22, Pages 3205–3207, 2011;

- [47] Lutjering G., James C. W., *Titanium*, 2007;
- [48] Mahbub Hasan, *High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Thermal spray deposition of functionally graded coatings*, Faculty of Engineering and Computing, School of Mechanical and Manufacturing Engineering, Dublin City University, Teză de doctorat 2005;
- [49] Maryamossadat Bozorgtabar, Mohammadreza Rahimipour, Mehdi Salehi, *Novel photocatalytic TiO₂ coatings produced by HVOF thermal spraying process*, Isfahan University of Technology, Iran, *Materials Letters*, Volume 64, Issue 10, Pages 1173–1175, 2010;
- [50] Matthew Stuart D., *Metal Deterioration*, PDH online Course S174, 2013;
- [51] Menga X. M., Zhangb J. B., Hana W., Zhaoa J., Liangb Y. L., *Influence of annealing treatment on the microstructure and mechanical performance of cold sprayed 304 stainless steel coating*, Dalian University of Technology, China, *Applied Surface Science*, Volume 258, Issue 2, Pages 700–704, 2011;
- [52] Metco S., *Thermal Spray Materials Guid*, Issue: Pag. 37/52, 2012;
- [53] Mihordea T., Mihordea S., *Studiul privind comportarea la sudare WIG a aliajelor de Al de tipul Al – Si, turnate în piese cu pereți subțiri*, Universitatea Tehnică Iași, *Revista Sudura* XX-1/2010;
- [54] Mistodie L. R., *Contribuții la transferul masic din arcul electric de sudare*, Universitatea Dunărea de Jos, Galați, Teză de doctorat, 2010;
- [55] Mitelea I., *Știința materialelor I*, Editura Politehnica Timișoara, 2009;
- [56] Mitelea I., *Știința materialelor II*, Editura Politehnica Timișoara, 2010;
- [57] Mitelea, I., & a.o. *Pulsed laser processing of dissimilar Ti-6Al-4V and X5CrNi18-10 joints*, *Journal of Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 29, Issue 8, pp. 975 – 979, 2014;
- [58] Mitelea, I., & a.o., *Copper interlayer contribution on Nd: YAG laser welding of dissimilar Ti-6Al-4V alloy with X5CrNi18-10 steel*, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 22 (8) , pp. 2219 – 2224, 2013;
- [59] Monfared A., Kokabi A.H., Asgari S., *Microstructural studies and wear assessments of Ti / TiC surface composite coatings on commercial pure Ti produced by titanium cored wires and TIG process*, Sharif University of Technology, Iran, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 137, Issue 3, Pages 959–966, 2013;
- [60] Myalska H., Moskal G., Szymanski K., *Microstructure and properties of WC–Co coatings, modified by sub-microcrystalline carbides*, obtained by different methods of high velocity spray processes, Silesian University of Technology, Poland, *Surface and Coatings Technology*, Volume 260, Pages 303–309, The 41st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 2014;
- [61] Nanu A., *Tehnologia materialelor*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1977;
- [62] Opreș C., *Contribuții privind obținerea de straturi de tip cermet privind pulverizarea termică*, Universitatea Politehnica Timisoara, Editura Politehnica, Teză de doctorat, 2010;
- [63] Padhya N., Kamachi Mudalia U., Vipin Chawlab, Ramesh Chandrab, Baldev Raja, *Corrosion behaviour of single (Ti) and duplex (Ti –Ti₂) coating on 304L stainless steel in nitric acid medium*, Institute Instrumentation Centre, Corrosion Science and Technology Division, India, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 130, Issue 3, Pages 962–972, 2011;
- [64] Peter M. M., *Introduction on surface engineering and functionally engineered materials*, 2011;

- [65] Petrescu M., *Tratamente de știința și ingineria materialelor metalice*, Volumul 3, Metale. Aliaje metalice special. Materiale composite, Editura Agir, București, 2009;
- [66] Pogan C. M., *Îmbunătățirea rezistenței la uzare a titanului prin aliere superficială utilizând iradierea cu fascicol de electroni*, Universitatea Politehnica Timișoara, Editura Politehnica, Teză de doctorat, 2011;
- [67] Popa M. V., Calderon Moreno J. M., Popa M., Vasilescu E., Drob P., Vasilescu C., Drob S.I., *Electrochemical deposition of bioactive coatings on Ti and Ti-6Al-4V surfaces*, Romanian Academy, Institute of Physical Chemistry Ilie Murgulescu, Bucharest, Surface and Coatings Technology, Volume 205, Issue 20, Pages 4776–4783, 2011;
- [68] Popescu M., Bran I., Roșu R. A., Opreș C., *Gases and ventilation systems at thermal spraying*, Annals of the Oradea University, Fascicle of Management and Technological Engineering, Volume X (XX), Nr.1, ISSN 1583-0691, pp. 4.132 - 4.138, Oradea, 2011;
- [69] Popescu M., Bran I., Roșu R. A., Opreș C., *Thermal spraying-interdisciplinary domain*, Annals of the Oradea University, Fascicle of Management and Technological Engineering, Volume X (XX), Nr. 2, ISSN 1583-0691, pp. 4.130 - 4.139, Oradea, 2011;
- [70] Popescu M., **Cutean E. S.**, Roșu R. A., Bobină M., *Problems posed by the design and implementation of a welded petrochemical storage tank*, Metal 2012 Conference Proceedings, International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, EU, Edition 2012, pp. 782 - 787, Mai 2012, ISBN 978-80-87294-29-1;
- [71] Popescu M., Roșu R. A., Bran I., Opreș C., *Principii de aplicabilitate a pulverizării termice*, Buletinul AGIR, 2011, nr. 2, ISSN 1224-7928, pp. 91-97, 2011;
- [72] Ramirez J., *Tablet coating failure using micro scratch testing*, Today's standard for tomorrow's materials, Nanovea, 2011;
- [73] Rehima S.S., Magdy Abd El, Ibrahim A.M., Khalid K.F., *The inhibition of 4-(20-amino-50-methylphenylazo) antipyrine on corrosion of mild steel in HCl solution*, Chemistry Department, Faculty of Science, Ain Shams University, Cairo, Egypt, Materials Chemistry and Physics 70, 268–273, 2001;
- [74] Revista Sudura, -ASR Timișoara, Editura Sudura, 2008;
- [75] Richarda C., Kowandya C., Landoulsia J., Geethab M., Ramasawmyc H., *Corrosion and wear behavior of thermally sprayed nano ceramic coatings on commercially pure titanium and Ti-13Nb-13Zr substrates*, Universite de Technologie de Compiègne, France, Vellore Institute of Technology, India, University of Mauritius, Faculty of Engineering, Mauritius, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 28, Issue 1, Pages 115–123, Tribology of Hard Coatings, 2010;
- [76] Roman C. R., *Cercetări experimentale privind aplicațiile medico – chirurgicale ale titanului sinterizat*, Univeristatea de Medicină și Farmacie Iuliu Hațieganu Cluj – Napoca, Teză de doctorat, 2009;
- [77] Roșu R. A., *Metode de obținere și de prelucrare a biomaterialelor pentru proteze umane*, Universitatea Politehnica timișoara, Editura Politehnica, Teză de doctorat, 2008;
- [78] Roșu R. A., Șerban V. A., Pascu D. R., Drăgoi S., *Structural and mechanical characterization of titanium nitride layers obtained by plasma thermal spraying*, Universitatea Politehnica Timișoara, Național Research & Development Institute for Welding and Material testing – ISIM Timișoara, Welding & Material Testing, 2011;

- [79] Roșu R., Uțu D., *Applications of the HVOF thermal spraying process in surface engineering*, Seria Mecanică, ISSN 1224-6077, 2009;
- [80] Salai M., *Cercetări asupra procedeeilor de sudare adecvate și a calității îmbinărilor sudate din componența incineratoarelor de deșeuri speciale*, Universitatea Politehnică Timișoara, Teză de doctorat, 2011;
- [81] Salmana A., Gabbitasa B. L., Caob P., Zhanga D. L., *The performance of thermally sprayed titanium based composite coatings in molten aluminium*, The University of Waikato, The University of Auckland, New Zealand, Surface and Coatings Technology, Volume 205, Issues 21–22, Pages 5000–5008, 2011;
- [82] Sanchez Amaya J. M., Amaya-Vazquez M. R., Botana F. J., *Laser welding of light metal alloys: aluminium and titanium alloys*, University of Cadiz, Spain, Handbook of Laser Welding Technologies, A volume in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Pages 215–254, 2013;
- [83] Sanchez-Tovar R., Montanes M. T., Garcia-Anton J., *Effect of the micro-plasma arc welding technique on the microstructure and pitting corrosion of AISI 316L stainless steels in heavy LiBr brines*, Universitat Politecnica de Valencia, Spain, Corrosion Science, Volume 53, Issue 8, Pages 2598–2610, 2011;
- [84] Sander T., Tremmel S., Wartzack S., *A modified scratch test for the mechanical characterization of scratch resistance and adhesion of thin hard coatings on soft substrates*, Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nuremberg, Surface & Coatings Technology 206 (2011) 1873–1878;
- [85] Schwarzer N., Duong Q. H., Bierwisch N., Favaro G., Fuchs M., Kempe P., Widrig B., Ramm J., *Optimization of the scratch test for specific coating designs*, Surface & Coatings Technology 206, 1327–1335, 2011;
- [86] Sergici A. O., Randall N. X., *Scratch testing of coatings*, CSM Instruments Inc. Needham, Massachusetts, Advanced materials & processes, 2006;
- [87] Shahriar H., *Design of experimental analysis of High Velocity Oxy - Fuel coating of hydroxyapatite*, University Ireland, Dublin, 2009;
- [88] Staia M., Ramos E., Ramon A., Lesage J., Chicot D., Mesmacque G., *Effect of substrate roughness induced by grit blasting upon adhesion of WC-17%Co*, Thermal Coatings Thin Solid Films, pp. 657 – 664;
- [89] Standard Advanced technical ceramics - *Methods of test for ceramic coatings - Part 3: Determination of adhesion and other mechanical failure modes by a scratch test*; EN 1071-3:2005;
- [90] Suhonena T., Varisa T., Dostab S., Torrellb M., Guilemanyb J.M., *Residual stress development in cold sprayed Al, Cu and Ti coatings*, VTT Technical Research Centre of Finland, Barcelona University, Acta Materialia, Volume 61, Issue 17, Pages 6329–6337, 2013;
- [91] Suna Ce, Guoa Lei, Lua Guanxiong, Lva Yanbing, Yea Fuxing, *Interface bonding between particle and substrate during HVOF spraying*, Tianjin University, China, Applied Surface Science, Volume 317, Pages 908–913, 2014;
- [92] support@weldability.com, *An introduction to TIG welding*, 02.2014;
- [93] Suresh Kuiry, *Advanced scratch testing for evaluation of coatings*, Bruker Nano Surfaces Division Tribology and Mechanical Testing, 1717 Dell Ave, Campbell, CA 95008, U.S.A., 2012;
- [94] Tseng Kuang-Hung, Hsu Chih-Yu, *Performance of activated TIG process in austenitic stainless steel welds*, National Pingtung University of Science and Technology, Taiwan, Journal of Materials Processing Technology, Volume 211, Issue 3, Pages 503–512, 2011;
- [95] Udrescu L., *Tratamente de suprafață și acoperiri*, Editura Politehnică Timișoara, 2005;

- [96] Verdian M. M., Raeissi K., Salehi M., *Corrosion performance of HVOF and APS thermally sprayed NiTi intermetallic coatings in 3.5% NaCl solution*, Isfahan University of Technology, Iran, *Corrosion Science*, Volume 52, Issue 3, Pages 1052–1059, 2010;
- [97] Vermeșan G., Vermeșan E., Jichisan -Matiesan D., Crețu A., Negrea G., Vermeșan H., et al. *Introducere în ingineria suprafețelor*, Editura Dacia, Colecția Universitaria, Cluj-Napoca, 1999;
- [98] Vermeșan H., *Acoperiri nanocompozite pentru protecția anticorozivă a unor metale*, Cluj- Napoca, 2013;
- [99] Vinczr (Bran) I. *Cercetări teoretice și experimentale privind depunerea de straturi biocompatibile prin pulverizare termică*, Universitatea Politehnica Timișoara, Editura Politehnica, Teză de doctorat, 2011;
- [100] Vișan D., *Tehnologii de sudare*, Universitatea Dunărea de Jos, Galați, 2008;
- [101] Vuoristo P., *Thermal spray coating processes*, Tampere University of Technology, Finland, *Comprehensive materials processing*, Pages 229–276, Volume 4: Films and Coatings: Technology and Recent Development, 2014;
- [102] Vural M., *Welding processes and technologies*, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey, *Comprehensive materials processing*, Pages 3–48, Volume 6: Welding and Bonding Technologies, 2014;
- [103] Weman Klas, *TIG welding*, *Welding Processes Handbook (Second Edition)*, A volume in Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies, Pages 63–69, 2012;
- [104] Woofford C., *The elements Titanium*, 2003;
- [105] www.amfiller.com, American filler metals, Quality welding alloys;
- [106] www.argofile.co.jp/en/products/industry/mw/dy;
- [107] www.biblioteca.regielive.ro, *Rolul și importanța sudării în industrie*, 01.2015;
- [108] www.informatiitehnice.com, *Ingineria – Sudarii*, 10.2014;
- [109] www.scribd.ro, Retrieved 10.2014;
- [110] www.thermico.de, Retrieved 2010;
- [111] www.tribotechnic.com;
- [112] Xie Y., Hawthorne H. M., *A model for compressive coating stresses in the scratch*, *Surface and Coatings Technology*, 2001;
- [113] Xie Y., Hawthorne H.M., *Effect of contact geometry on the failure modes of thin coatings in the scratch adhesion test*, *Surface Technology Tribology Group, Innovation Centre, National Research Council Canada, Surface and Coatings Technology* 155, 121–129; 2002;
- [114] Zimon A., *Adhesion of Tapes and Coatings*, Moscow Chemistry, pp. 353, Russian, 1977.