



Teză de doctorat

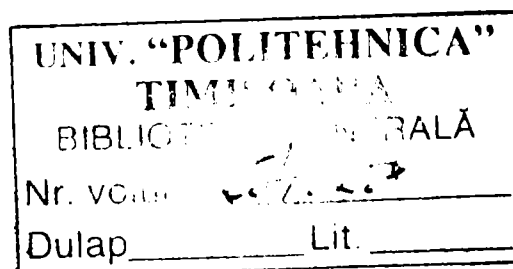
Morfologia și proprietățile straturilor MCrAlY depuse prin pulverizare termică HVOF

Doctorand: Teodora Maghet

Coordonatori:

Prof. Dr.-Ing. Ion MITELEA

Prof. Dr.-Ing. Waltraut BRANDL



2007

Cuvânt înainte

Prezenta lucrare a fost realizată în secția de Știința Materialelor din cadrul facultății de mecanică din Gelsenkirchen (Fh-Ge), în perioada Noiembrie 2002–Aprilie 2007, sub îndrumarea Prof. Dr-Ing. W. Brandl.

Pe aceasta cale doresc să adresez mulțumiri doamnei Prof. Brandl pentru sfaturile, discuțiile și sprijinul acordat pe întreaga perioadă de realizare a lucrării precum și pentru oportunitatea oferită de a îmi concretiza cercetările în laboratorul din Gelsenkirchen cu tot ceea ce derivă din aceasta.

Adresez mulțumiri Prof. Dr.-Ing I. Mitelea de la Universitatea “Politehnica” din Timișoara pentru coordonare și ajutor pe parcursul întregului stagiul de doctorat precum și doamnei Prof. Dr.-Ing. A. Davidescu pentru realizarea și punerea la dispoziție a interfeței grafice utilizator (GUI).

Îmi exprim de asemenea mulțumirile firmelor ce mi-au pus la dispoziție straturile MCrAlY cercetate în prezenta lucrare (Thermico GmbH, Karl Schumacher & FORTIS) precum și colegilor Dr.-Ing. G. Mărginean, Dr.-Ing. V. Chirilă și Dr.-Ing. D. Uțu pentru suport și înțelegere.

D. Maghet

2007

Cuprins

Capitol 1 Problematica de cercetare

1.1	Condițiile de exploatare ale turbinelor cu gaz	1
1.2	Compatibilitatea strat – substrat	3

Capitol 2 Considerații teoretice

2.1	Condiții de mediu. Materiale utilizate în domeniul turbinelor cu gaz	6
2.1.1	Mediul de lucru	6
2.1.2	Materiale utilizate pentru componentele turbinelor cu gaz	7
2.2	Procedee de depunere a straturilor de acoperire prin pulverizare termică	9
2.2.1	Introducere	9
2.2.2	Principiul pulverizării termice	10
2.2.2.1	Procedee de depunere prin încălzire electrică	11
2.2.2.2	Procedee de depunere prin încălzire cu flacără	13
2.2.3	Design-ul și echipamentul sistemului de depunere prin pulverizare termică HVOF	17
2.2.3.1	Design	17
2.2.3.2	Sistemul de pulverizare	20
2.2.3.2.1	Unitatea de alimentare a gazului	20
2.2.3.2.2	Unitatea de alimentare a pulberii	20
2.2.3.2.3	Pistolul HVOF (CJS)	21
2.2.3.3	Sistemul de comandă	22
2.2.3.4	Sistemul suport	23
2.2.3.4.1	Cabina de pulverizare și sistemul de evacuare	24
2.2.3.4.2	Facilități izolatoare	24
2.2.3.4.3	Alimentatorul electric	25
2.2.4	Avantajele sistemului HVOF	24

2.2.5	Sumar al tehnicilor de pulverizare termică	26
2.3	Straturi de acoperire depuse prin pulverizare termică	28
2.3.1	Depunerea particulelor individuale	28
2.3.2	“Construirea” stratului	32
2.3.3	Caracteristici ale stratului obținut prin depunere prin pulverizare termică	33
2.3.3.1	Vizual	33
2.3.3.2	Adeziunea	34
2.3.3.3	Porozitate	35
2.3.3.4	Oxizi	35
2.3.3.5	Tensiuni	35
2.4	Mecanisme de degradare a materialelor în domeniul turbinelor cu gaz. Oxidarea la temperaturi înalte	38
2.4.1	Oxidarea la temperaturi înalte	39
2.4.1.1	Termodinamica coroziunii chimice	40
2.4.1.2	Legile de creștere a peliculelor de oxizi	42
2.4.1.3	Oxidarea aliajelor	46
2.5	Straturi de acoperire MCrAlY	49

Capitol 3 Analize efectuate asupra pulberilor MCrAlY și asupra straturilor depuse prin procedeul de pulverizare termică HVOF

3.1	Procedură experimentală	60
3.1.1	Obținerea pulberilor MCrAlY	60
3.1.2	Parametrii de depunere a straturilor MCrAlY prin procedeul de pulverizare termică HVOF	63
3.1.3	Tratamentul termic aplicat straturilor MCrAlY	64
3.1.4	Experimentele de oxidare aplicate straturilor MCrAlY	65
3.1.5	Metode de investigație	68
3.1.6	Prelucrarea micrografiilor MEB în Matlab	69
3.2	Caracterizarea pulberilor MCrAlY	75
3.3	Caracterizarea straturilor MCrAlY după depunere prin procedeul HVOF	78

Capitol 4	Analize privind comportamentul la oxidare a straturilor MCrAlY	
4.1	Straturile CoNiCrAlY standard și straturile obținute prin amestecare mecanică cu Al ₂ O ₃ – nanopulbere	86
4.1.1	Oxidarea straturilor la temperatura de 950°C pentru o durată de 50 de ore	86
4.1.2	Oxidarea straturilor la temperatura de 950°C pentru o durată de 100 de ore	90
4.1.3	Oxidarea straturilor la temperatura de 1050°C pentru o durată de 50 de ore	95
4.1.4	Oxidarea straturilor la temperatura de 1050°C pentru o durată de 100 de ore	98
4.2	Straturile CoNiCrAlY cu 12 respectiv 15 % Al	105
4.2.1	Oxidarea straturilor la temperatura de 950°C pentru o durată de 50 de ore	105
4.2.2	Oxidarea straturilor la temperatura de 950°C pentru o durată de 100 de ore	109
4.2.3	Oxidarea straturilor la temperatura de 1050°C pentru o durată de 50 de ore	114
4.2.4	Oxidarea straturilor la temperatura de 1050°C pentru o durată de 100 de ore	118
4.3	Stratul FeCrAlY	126
4.3.1	Oxidarea straturilor la temperatura de 950°C	126
4.3.2	Oxidarea straturilor la temperatura de 1050°C	133
4.4.	Prelucrarea datelor obținute de la MEB în Matlab	139
4.4.1	Determinarea grosimilor peliculelor de oxid	139
4.4.2	Corelarea datelor din Matlab cu cele obținute în urma măsurărilor termogravimetrice	143
Capitol 5	Concluzii și contribuții originale	150

Bibliografie	154
Anexă 1	159
Anexă 2	181
Listă figuri	182
Listă prescurtări	186
Listă tabele	187
Curriculum Vitae	188

CAPITOLUL 1

Problematika de cercetare

1.1 Condițiile de exploatare ale turbinelor cu gaz

Generatoarele de putere electrică au utilizat și utilizează turbine cu abur, turbine cu gaz și turbine generator, tubulatură de oțel, schimbătoare de căldură și boilere, fiecare îndeplinind o anumită funcție. Componentele lor sunt executate din metale sau aliaje metalice, de regulă oțeluri slab sau înalt aliate cu Cr, aliaje cu bază de Ni, aliaje cu baza de Co, alamă sau Cu și, mai rar, aliaje cu bază de Ti [1]. Selecția acestor materiale se face luându-se în considerare condițiile în care urmează a funcționa componenta respectivă:

- tensiuni mecanice, deformații sub sarcini;
- temperaturi de funcționare, modificări ale temperaturii;
- natura mediului de lucru;
- durata operațională;
- costuri.

Condițiile de funcționare ale acestor componente pot conduce însă la discrepante între design-ul funcțional și materialul selectat. Cerințele pentru mașini performante conduc la necesitatea unor temperaturi de operare ridicate, ceea ce implică folosirea unor materiale speciale rezistente la aceste solicitări. Inginerii proiectanți încearcă să tempereze impactul condițiilor de operare asupra integrității componentelor prin două modalități, fiecare dintre acestea fiind absolut esențială în proiectarea componentelor destinate funcționării în secțiunile fierbinți. Prima modalitate se bazează direct pe tehnologia acoperirii suprafețelor pentru a mări durata de viață a componentelor. O altă modalitate, în care straturile contribuie indirect dar semnificativ, se bazează pe

reducerea temperaturii de funcționare prin răcirea componentei de bază, straturile jucând și în acest caz un rol cheie.

Turbinele staționare cu gaz sunt constituite de regula din 3 mari componente și anume: compresor, camera de combustie și turbină (Fig.1.1, 1.2). Aerul introdus este comprimat până la presiuni de 30 bar, apoi este injectat combustibilul producându-se combustia. Din camera de combustie, gazele fierbinți sau cele de evacuare, cu temperaturi de cca. 1350°C, sunt conduse în turbină, unde are loc o dilatare și apoi o răcire a gazului. Temperatura gazelor la evacuare este de cca. 640°C [2, 3]. Atunci când este necesară o sporire a puterii, se poate injecta de asemenea în compresor sau în camera de combustie, pe lângă combustibil și aer, apă sau aburi [4-5].

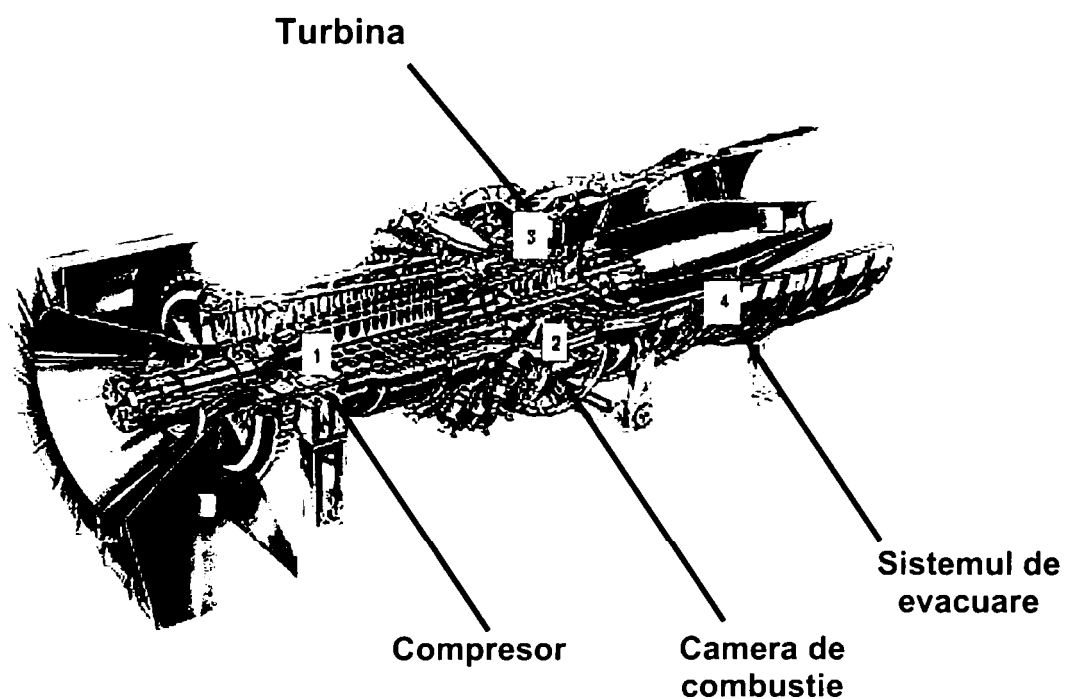


Fig. 1.1 Turbină cu gaz (Siemens Westinghouse)

Materialele din care sunt executate componentele turbinelor cu gaz sunt supuse permanent unor mecanisme de degradare ca de exemplu oboseala mecano-termică, oxidare, coroziune etc. Degradarea datorată mediului cum este oxidarea sau coroziunea este dependentă de natura și temperatura gazelor ce vin în contact cu materialul.

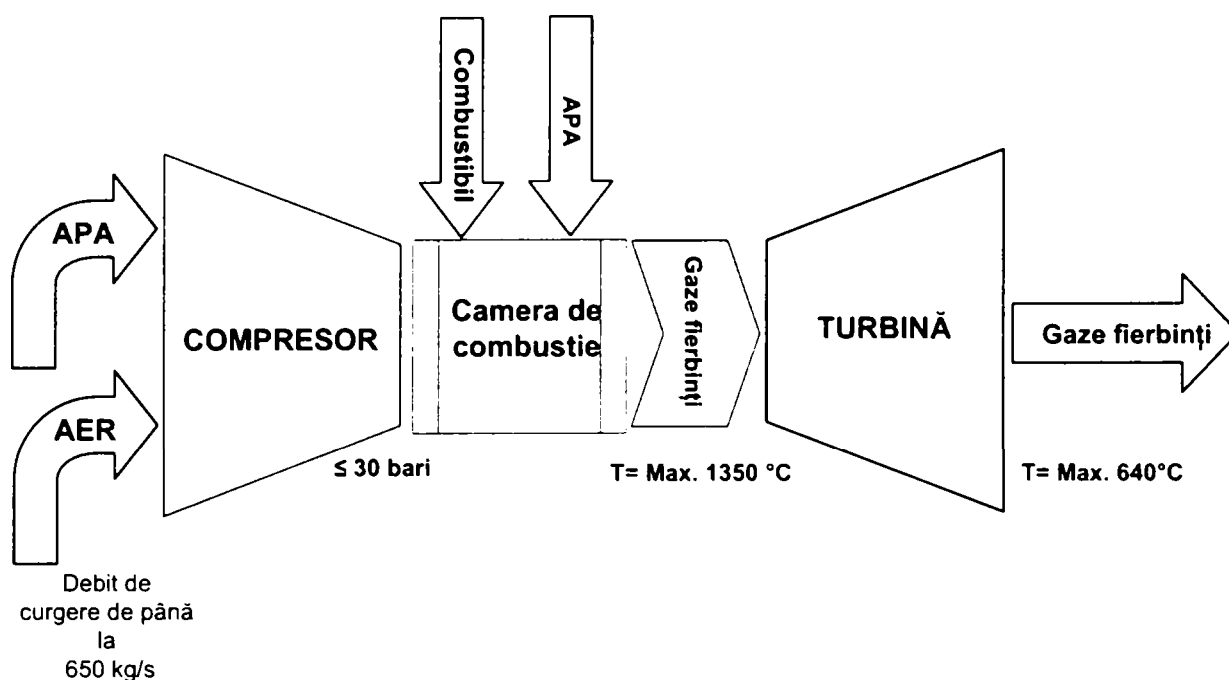


Fig. 1.2 Reprezentarea schematică a unei turbine staționare cu gaz

Îmbunătățiri semnificative s-au realizat în domeniul straturilor de acoperire pentru a se asigura o bună rezistență la oxidare și coroziune la temperaturi înalte. Pentru un asemenea scop, la ora actuală, foarte des utilizate sunt straturile de acoperire MCrAlY (în care M= Co, Ni sau Fe) sau aluminidele (TiAl, PtAl) [7]. Suplimentar, pentru a se asigura o izolare termică corespunzătoare a componentelor turbinelor, se recurge la depunerea unui strat ceramic ($ZrO_2-Y_2O_3$) peste stratul MCrAlY, acesta din urmă cu rol intermediar în sistemul TBC (Thermal Barrier Coatings – straturi cu rol de barieră termică).

1.2 Compatibilitatea strat - substrat

Straturile MCrAlY (M=Co, Ni, Fe, plus Cr, Al, Y și uneori alte elemente de aliere Ti, Hf) sunt aplicate ca straturi de acoperire ale componentelor ce lucrează la temperaturi înalte și în medii corozive (de expl. palete de turbină). Aceste straturi prezintă o bună compatibilitate chimică și termică cu materialul substratului (de regulă superaliaj pe bază de Ni sau Co), având un efect minim asupra proprietăților acestuia, îmbunătățindu-i însă rezistența la oxidare și coroziune la temperaturi înalte.

O atenție deosebită se acordă compoziției chimice a straturilor MCrAlY, în special în ceea ce privește conținutul de Cr și Al, aceste doua elemente îndeplinind rolul principal în asigurarea protecției la oxidare (Al) și coroziune (Cr).

Comportamentul bun la oxidare al straturilor se datorează abilității lor de a forma la suprafață o peliculă rezistentă de α -Al₂O₃, care are ca scop împiedicarea oricărei interacțiuni între suprafața materialului de bază și mediul exterior coroziv. Aceasta peliculă de oxid reprezintă unul dintre cele mai bune straturi protectoare împotriva oxidării în domeniul temperaturilor înalte, oxidul fiind compact și stabil chimic. Pelicula de α -Al₂O₃ se consumă în timp, refăcându-se însă continuu atâta timp cât stratul MCrAlY dispune de rezerve suficiente de Al. În condițiile în care stratul nu mai poate furniza Al, alți oxizi se vor forma la suprafața straturilor MCrAlY (Cr₂O₃, CoO, NiO sau oxizi micști- spineli: Ni(Al,Cr)O, Co(Ni,Cr)O etc.) dar care nu asigură protecția dorită. La scăderea conținutului de Al sub o anumită limită (în cazul straturilor Co/NiCrAlY de 5-6 % Al), este necesară înlocuirea stratului.

Straturile MCrAlY pot fi depuse prin numeroase procedee (depunere fizică în stare de vapori cu fascicol de electroni: EB-PVD, depunere prin pulverizare termică cu jet de plasmă la presiune joasă – LPPS sau în vid – VPS). În ultimii ani însă, procedeul de depunere prin pulverizare termică în flacără, cu viteză ultrasonică HVOF (High Velocity Oxygen Fuel), a fost adoptat pentru depunerea acestor straturi protectoare, tehnica respectivă devenind „populară” datorită flexibilității, costurilor reduse, dar în special datorită calității acoperirilor rezultate, acestea fiind dense și prezentând o porozitate și oxidare internă redusă.

În prezenta lucrare, cercetările au fost concentrate pe studiul comportamentului la oxidare a unor straturi diferite de MCrAlY depuse prin procedeul HVOF și anume:

- Straturi CoNiCrAlY cu conținut diferit în Al;
- Straturi obținute din pulbere CoNiCrAlY standard (8%Al) modificată prin adaos de Al₂O₃-nanopulbere (prin amestecare mecanică);
- Strat FeCrAlY (5,95 %Al)

Pulberile MCrAlY, straturile rezultate după depunere, după tratamentul termic aferent și după experimentele de oxidare, au fost caracterizate cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj (MEB/EDX) și al difractometrului cu raze X (XRD). Pentru determinarea cineticii reacției de oxidare, experimentele au fost realizate în aer sintetic, utilizându-se o balanță termogravimetrică. Straturile au fost de asemenea supuse oxidării izoterme la 950 și 1050 °C, pentru diferite perioade de timp.

Considerații teoretice

2.1 Condiții de mediu. Materiale utilizate în domeniul turbinelor cu gaz

2.1.1 Mediul de lucru

Compoziția gazelor fierbinți sau a celor de ardere ce părăsesc turbina reprezintă un factor important în degradarea materialelor datorată mediului. Gazele fierbinți cuprind aerul admis, combustibilul de ardere precum și vaporii sau apa injectate în instalație. Impuritățile prezente în aceste surse se combină dând astfel un anumit conținut final în impurități gazului de evacuare.

Datorită cantității enorme de aer consumat (685 Kg/s GE 9391 G [2]), fiecare turbină cu gaz este sensibilă la calitatea aerului, aceasta la rândul ei fiind dependentă în mare măsură de mediul în care este amplasată instalația (expl. locații industriale, linii de coastă etc.). Impurități tipice prezente în aer în zonele industriale sunt: SO_x, Pb, Zn, NaCl în mediul maritim, K în locații rurale, Si și Ca în mediile puternic poluate (cu un conținut ridicat de praf). Înainte de introducere în compresor, aerul este curățat prin intermediul unor dispozitive de filtrare. Cu toate acestea, impuritățile rămase pot adera la pereții compresorului conducând la poluarea acestuia. În aceste condiții, atât compresorul cât și turbina sunt supuse regulat operațiilor de curățare și spălare.

În mod uzual, turbinele cu gaz utilizează 2 tipuri de combustibil: gazos și lichid [2]. Cel mai des utilizat combustibil gazos este gazul natural, fiind compus din CH₄, cantități reduse de alte hidrocarburi și impurități (de expl. compuși ai sulfurii).

Combustibilii lichizi utilizați pot fi clasificați în două categorii:

- combustibili distilați, aceștia sunt rafinați și nu conțin componente ce pot forma cenușă. Cei mai utilizați sunt: kerosina, petrol sau diesel incluzând pentru turbinele cu gaz: ASTM 0-GT, 1-GT, 2-GT și motorină. În general, impuritățile prezente în acest tip de combustibil sunt: Na+K până la 1 mg/Kg și S până la 1 % [2].
- combustibili ce pot forma cenușă, sunt mai rar utilizați și necesită încălzire, un tratament al combustibilului (curățare și/sau aditivi) precum și o curățare periodică a turbinelor. Pot conține ca impurități cantități mari de Na+K (până la 100 mg/Kg), S (4%) și adesea V (100 mg/Kg). Cei mai utilizați în domeniul turbinelor cu gaz sunt ASTM 3-GT și 4-GT.

Se impune de asemenea un control al conținutului de impurități în *vaporii* sau *apa* injectate în instalații și efectuarea unor operații de curățare pentru a se evita depunerile sau coroziunea.

2.1.2 Materiale utilizate pentru componentele turbinelor cu gaz

Cerințele pentru mașini performante au condus la necesitatea de creștere a temperaturii de operare, ceea ce implică folosirea unor materiale speciale, rezistente la aceste temperaturi.

Materialele utilizate pentru componentele turbinelor cu gaz sunt: oțeluri nealiate, de cele mai multe ori acoperite cu un strat de vopsea pe bază de Zn – pentru orificiile de admisie ale aerului; pentru paletele sau elicile compresorului – oțeluri aliate cu Cr în anumite condiții de operare, susceptibile la coroziune acvatică sau pitting, oțeluri înalt aliate, aliaje de Ti sau protejarea acestor părți cu straturi de suprafață, părțile rotative ale compresorului fiind de regulă acoperite cu straturi rezistente la uzare prin abraziune [1].

Secțiunile „fierbinți” ale compresorului și turbinei sunt realizate din aliaje cu bază de Ni sau Co, aliaje complexe din punct de vedere al compoziției chimice, ce se caracterizează prin proprietăți superioare, o combinație de rezistență și ductilitate la temperaturi relativ înalte (precipitarea fazei γ' -AlNi₃ coerente cu rețeaua matricei), rezistență proprie la mediu, tenacitate și rezistență la oboseală, ce nu sunt în prezent disponibile în cazul altor sisteme de aliaje (Sims 1986). Atunci când problema

rezistenței la coroziune sau oxidare devine importantă sau când apare necesitatea de izolare termică a componentelor, pentru protecția acestor superaliaje se utilizează straturi de suprafață, metalice sau ceramice (TBC). Difuzorul de evacuare este confecționat din oțel placat sau pulverizat cu Zn, coloanele rotorului și ale statorului sunt din oțel aliat, în anumite condiții fiind necesară acoperirea cu straturi de protecție, iar discurile rotorului sunt produse din aliaje pe bază de Ni.

Actualmente, peste 50% din componentele turbinelor staționare cu gaz sunt acoperite cu straturi protectoare [1]. Dacă în trecut s-au utilizat pentru obținerea acestor straturi metode precum galvanizarea sau depunerea chimică în stare de vapori (CVD), în prezent se manifestă tendința recurgerii la depunerile prin pulverizare termică. În tabelul 2.1 sunt prezentate componentele turbinelor cu gaz ce pot fi acoperite cu straturi de protecție, materialele de bază, straturile de protecție aferente precum și cerințele pe care acestea trebuie să le îndeplinească.

Component	Metal de bază	Strat	Proces de obținere a stratului	Cerințe – rezistență
Orificii imersie aer	Oțel nealiat	Zn, epoxy	Vopsire	Oxidare, eroziune, coroziune acvatică
Palete compresor	Oțel cu 12% Cr TiAl ₆ V ₄	Al, ceramică	Vopsire	Eroziune, coroziune acvatică, stres, oboseală
Structuri ansamblate	Piese turnate din oțel, în numeroase cazuri aliaje cu bază de Ni	CrC, WC+Ni, Co	Depunere prin pulverizare cu arc, APS, HVOF	Uzură, fricțiune, sudură
Structuri turnate	Piese turnate din oțel slab aliat	NiCr _{xx} , NiAl _{xx}	HVOF	Oxidare
Alte părți ale compresorului	Superaliaje cu bază de Ni, Co,	NiAl, MCrAlY	APS, HVOF	Strat de intermediar, coroziune și oxidare la temperaturi ridicate
Părți de răcire ale combustorului	Superaliaje cu bază de Ni, Co,	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	APS, HVOF	Reducerea temperaturii suprafeței, TBC
Paletele turbinelor cu gaz	Superaliaje cu bază de Ni, Co	Cr, Al	CVD, cromizare, alitare	Oxidare, coroziune la temperaturi înalte, strat intermediar
		MCrAlY (+ Re, Ta)	LPPS, HVOF,	
		PtAl	Galvanizare, alitare	
		AlSi	vopsire+sinterizare	
		ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	APS, HVOF	TBC, reducerea temperaturii suprafeței

Tabel 2.1: Componente ale turbinelor staționare cu gaz, materiale de bază și pentru strat (ZrO₂-Y₂O₃ – Ytria Stabilized Zirconia, strat ceramic cu rol de barieră termică)

2.2 Procedee de depunere a straturilor de acoperire prin pulverizare termică

2.2.1 Introducere

În general, dezvoltarea procedeeilor de depunere a straturilor de suprafață s-a produs în paralel cu evoluția materialelor de acoperire. Așa cum s-a amintit anterior, câteva dintre cerințele ce trebuie îndeplinite de către straturile depuse sunt:

- să protejeze suprafața componentei pe care sunt depuse față de mediul de lucru ce poate produce coroziune sau alte reacții de deteriorare;
- să îmbunătățească proprietățile și implicit comportamentul componentei în timpul funcționării;
- să îmbunătățească aspectul suprafeței, etc.

La ora actuală există numeroase tehnici de depunere a straturilor de suprafață, alegerea celui mai bun proces depinzând de numeroși factori cum ar fi: cerințele funcționale ale materialului de bază respectiv substratul, adaptabilitatea materialului de acoperire la tehnica aleasă pentru utilizare, nivelul cerințelor de adeziune, disponibilitate, costuri.

Scurt istoric

La începutul secolului XX, un tânăr cercetător elvețian Dr. Max Schoop descoperă tehnica pulverizării termice în timp ce își vede fiul jucându-se cu un tun. Dr. Schoop observă că alicele încălzite și proiectate afară din mica jucărie, se lipesc pe aproape orice suprafață, această constatare dându-i ideea că, dacă un metal poate fi topit și proiectat sub formă de picături, atunci o nouă suprafață poate fi clădită din acest material [8].

Dr. Schoop proiectează un pistol ce folosește oxigen și acetilenă ca sursă de căldură și aer comprimat pentru proiectarea materialului topit (Fig. 2.1).

Invenția se dovedește a avea succes, fiind ulterior preluată și dezvoltată în Statele Unite de către Rae Axline, George Lufkin și Herb Ingham, ce vor înființa în 1933 „Metco Incorporated”.

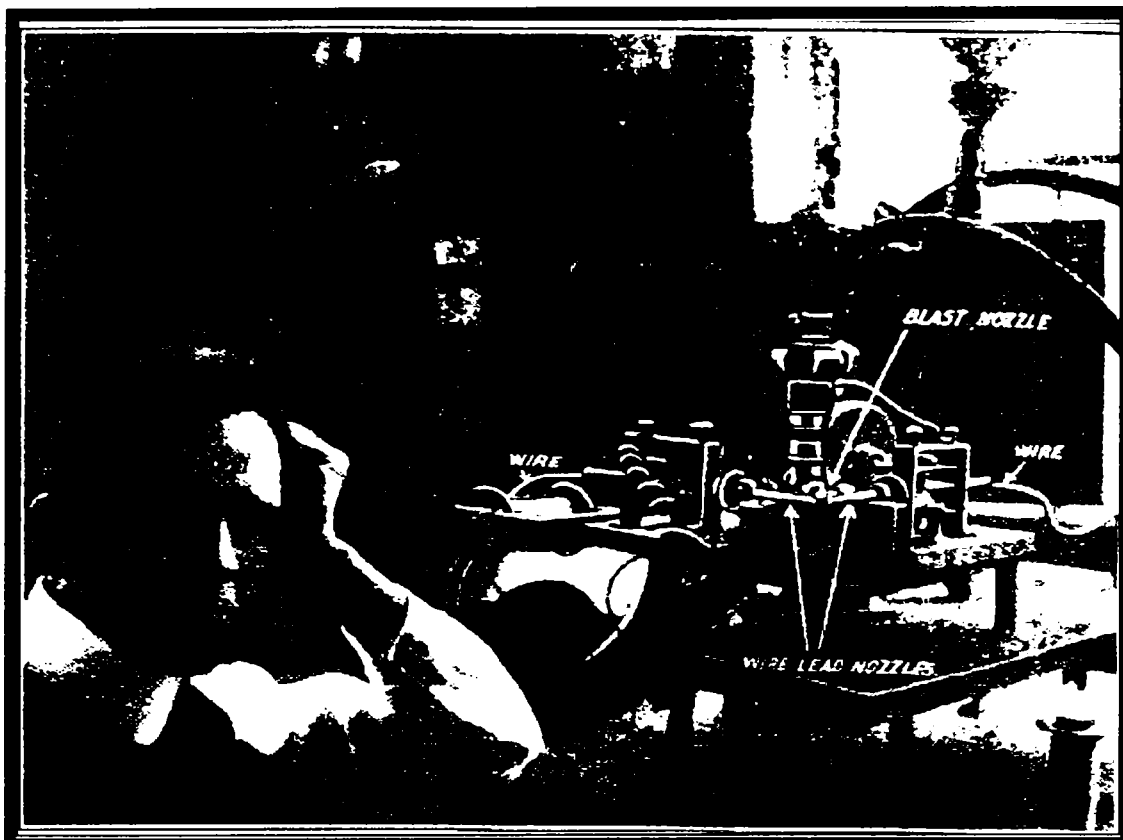


Fig. 2.1 Dr. Schoop și primul aparat experimental pentru pulverizare termică (1914)
(adaptat după Dusa 2001)

Metco va continua să se dezvolte și să se extindă, producând pistoale de metalizare, acestea fiind cu preponderență destinate utilizării în domeniul protecției anticorozive precum și pentru reparații simple, necesare unor componente ale mașinilor. În 1993, se înființează Metco Ltd. (U.K.) în scopul de a vinde și distribui produsele Metco, în U.K și Irlanda. Perkin Elmer Group, implicat deja în alte domenii tehnologice avansate, se asociază cu Metco Incorporated, formând Sulzer Metco Perkin Elmer Group în 1971, devenind cei mai mari distribuitori de echipament destinat pulverizării termice.

Dezvoltarea și cercetările în domeniul depunerilor prin pulverizare termică continuă însă, prin varierea tipurilor de materiale depozitate (pulbere, sârmă), a temperaturii de combustie etc.(Van der Berge, 1998).

2.2.2 Principiul pulverizării termice

Pulverizarea termică este un proces în cadrul căruia materialul de acoperire (pulbere, sârmă), este alimentat într-o zonă de încălzire pentru a se topi, fiind apoi accelerat și

proiectat pe un material de bază (respectiv substratul), creându-se astfel o noua suprafață (Fig. 2.2).

Energia termică necesară încălzirii și topirii materialului de depus poate fi furnizată prin *încălzire electrică* sau prin *încălzire cu flacără*.

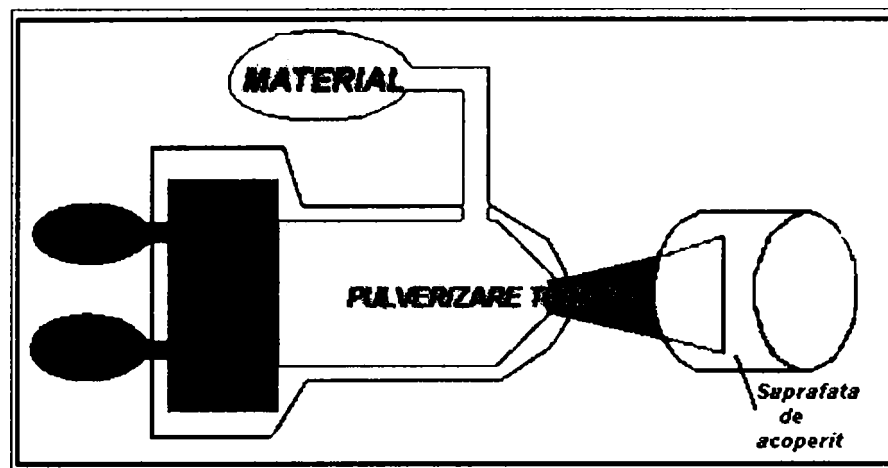


Fig. 2.2 Reprezentare schematică a procesului de pulverizare termică

2.2.2.1 Procedee de depunere prin încălzire electrică

Două tipuri de procese utilizează încălzirea electrică pentru topirea materialului:

- A: Procese de depunere cu arc electric
- B. Procese de depunere cu arc electric în plasmă

A. Procese de depunere cu arc electric

Prin intermediul acestui proces se pot depune materiale selectate sub formă de sârmă pe diferite tipuri de substraturi. În cadrul procedurii, dispozitivul de electrometalizare utilizează ca sursă termică efectul Joule al arcului electric. Cele două sârme sunt conectate la polii unui transformator electric de sudură (diferența de potențial 18-40 V). Prin aducerea în contact a sârmelor se produce un arc electric, cu o temperatură foarte ridicată (4000-6000°C), ce va conduce la topirea vârfurilor sârmelor, picăturile de metal topit fiind ulterior antrenate prin intermediul aerului comprimat ce iese din duză. La topirea metalului arcul se întrerupe, formându-se apoi din nou prin avansul sârmelor (prin intermediul unor roți), procesul având un caracter periodic.

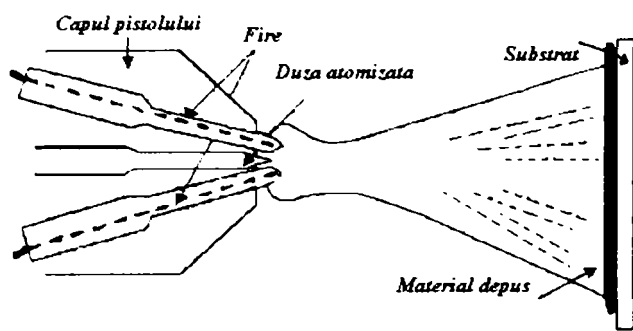


Fig. 2.3 Reprezentarea schematică a unui pistol de pulverizare cu arc electric

B. Procese de depunere (cu arc) în plasmă

În cadrul proceselor de pulverizare în plasmă (Plasma Spraying), energia termică produsă prin intermediul unui arc electric (uzual operând la 40-80 KW), împreună cu gazul ce formează plasma, azot, argon sau hidrogen, sunt utilizate pentru topirea și proiectarea cu viteze foarte mari (cca. 600 m/s) a materialului ce urmează a fi depus, pe substrat. Principala caracteristică a acestui sistem este generarea unor temperaturi înalte de până la 16.000 °C (Bhushan & Gupta, 1991), aceste procedee de depunere fiind utilizate pentru depunerea de materiale cu temperaturi înalte de topire (Chan et al., 1991; Steffens & Nassenstein, 1991). Materialul de depus este sub formă de pulbere, fiind necesar un gaz purtător pentru alimentarea camerei de combustie cu pulbere (Fig. 2.4).

Procesele de depunere în plasmă sunt printre cele mai des utilizate tehnici de pulverizare termică în domeniul componentelor turbinelor cu gaz, ce necesită straturi de acoperire.

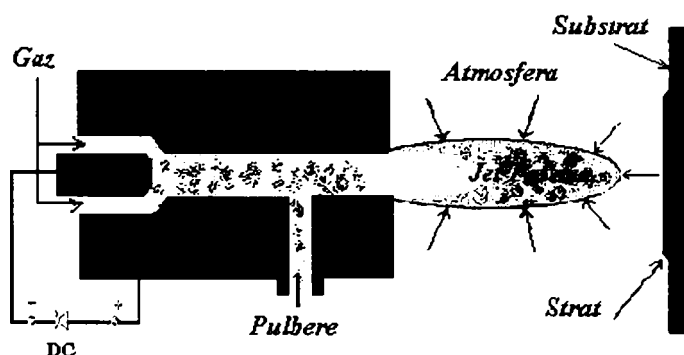


Fig. 2.4 Reprezentarea schematică a unui pistol de pulverizare cu plasmă

Microstructura stratului obținut prin această tehnologie depinde de natura materialului inițial, dimensiunea particulelor, distribuția acestora și de parametrii procesului de depunere. Prin noi și îmbunătățite metode de procesare a materiilor prime se obțin

pulberi cu o compoziție precisă și controlabilă și cu o dimensiune a particulelor bine delimitată.

Căldura foarte mare ce se dezvoltă în jetul de plasmă permite obținerea de straturi omogene, din metale și aliaje cu puncte ridicate de topire, materiale refractare ce nu pot fi pulverizate prin alte procedee, oxizi și carburi metalice etc.. Procesele de pulverizare cu jet de plasmă produc straturi de calitate superioară printr-o combinație de temperatură înaltă, mediul de depunere relativ inert (VPS) și viteze foarte mari a particulelor de pulbere. Inevitabil însă, aerul poate pătrunde în incinta de pulverizare putând conduce la răcirea și încetinirea jetului de pulbere precum și la o anumită oxidare a materialului. Cele mai cunoscute procese din cadrul acestei tehnologii de depunere de straturi sunt:

- **APS** (Depunere prin pulverizare termică în jet de plasmă în atmosferă–“Atmospheric Plasma Spraying”): în acest caz mediul în care se realizează depunerea este atmosfera;
- **VPS** (Depunere prin pulverizare termică în jet de plasma în vid–“Vacuum Plasma Spraying”): procesul de pulverizare se realizează în camere cu vid sau la presiune redusă **LPPS** (Depunere prin pulverizare termică în jet de plasmă la presiune joasă–“Low Pressure Plasma Spraying”), iar datorită vitezelor mari de pulverizare se obțin straturi dense, aderente la substrat și cu o porozitate redusă;

2.2.2.2 Procedee de depunere prin încălzire cu flacără

În cadrul acestui procedeu, materialul de depunere este “trecut” printr-o flacără de combustie, ajungând astfel în stare topită. Particulele topite sunt accelerate spre substrat cu ajutorul unui curent de gaz sub presiune (aer sau azot, argon, heliu). Topirea cu flacără oxiacetilenică prezintă avantajul că permite utilizarea ca material de aport atât sârmă, pulbere metalică sau ceramică, cât și mase plastice. În acest mod se poate realiza o mare varietate de straturi protectoare cu aceeași instalație. În cadrul acestui procedeu există trei principale variante ce utilizează flacăra pentru topirea materialului de depus și anume:

- A: Procese de depunere prin pulverizare cu flacără;
- B: Procese de pulverizare și fuziune (retopire);
- C: Procese de pulverizare termică cu viteză ridicată HVOF.

A. *Procese de depunere prin pulverizare cu flacără*

În acest caz, sursa de căldură necesară topirii materialului de depus (ce poate fi sub formă de sârmă, vergele sau pulbere) este furnizată de către o flacără de combustie. În cazul sistemului cu sârmă sau vergele, mecanismul de alimentare conduce stocul de material în interiorul camerei de combustie unde flacăra topește și propulsează particulele (datorită vitezelor înalte de curgere a gazelor) rezultând astfel o depunere pulverizată. În cazul variantei cu pulbere, aceasta este transportată cu ajutorul unui gaz adițional (în mod obișnuit – azot) către pistol, pentru ardere și depunere.

B. *Procese de pulverizare și fuziune (retopire)*

Acest tip de proces este o modificare a procesului de depunere cu flacără menționat anterior, ce utilizează material sub formă de pulbere.

Procesul este o combinație a 2 etape în cadrul cărora, materialul de depus este mai întâi pulverizat, apoi topit într-un arzător oxiacetilenic încălzit prin inducție sau tratat la cald într-un cuptor (în general în condiții de vacuum).

Temperatura de fuziune este destul de înaltă, adesea ajungând la 1300°C, producându-se astfel straturi cu grosimi de cca. 2000 μm, cu o duritate ridicată (Bhushan& Gupta, 1991). Avantajul pe care îl ofera acest proces este obținerea unei microstructuri dense și o bună aderență între strat și substrat. Principalul dezavantaj îl reprezintă temperatura înaltă suportată de substrat în timpul etapei de fuziune.

C. *Procese de depunere prin pulverizare termică cu viteză ridicată HVOF*

Tehnica de pulverizare termică cu viteză ridicată HVOF (**H**igh **V**elocity **O**xygen **F**uel) intră de asemenea în 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. O largă utilizare a procesului HVOF

se remarcă în industria aerospațială, unde straturi de suprafață sunt depuse în scopul de a reduce degradarea suprafețelor componentelor de bază, degradare ce survine datorită temperaturilor înalte și a mediilor de funcționare.

Există numeroase variante ale procesului, cele mai cunoscute fiind: Detonation Gun HVOF System (Sistemul HVOF cu pistol de detonație) și Continuous Combustion HVOF System (Sistemul HVOF cu combustie continuă). Diferențele existente între aceste variante ale procesului HVOF se referă la utilizarea unor diferite gaze combustibile, diferite sisteme de răcire etc. dar, în general, pentru toate variantele de proces, principiul de depunere rămâne același (Knight& Smith, 1992).

- *Detonation Gun* (Pulverizarea cu pistol de detonație)

Pistolul poate fi ușor de recunoscut datorită tijei lungi din partea din față a acestuia (duza).

Când amestecul de gaze, în general conținând oxigen și acetilenă, este aprins printr-o bujie de aprindere, o undă de detonație (explozie) controlată încălzește individual particulele până la temperaturi de cca. 4500°C (Bhushan& Gupta, 1991), le accelerează (Kadyrov, 1995, 1996) și apoi le "expune" la viteze subsonice de cca. 800 m/s (AWS, 1985).

Structura lamelară, uniformă și compactă a straturilor astfel realizate ca urmare a temperaturii înalte și energiei cinetice a particulelor, asigură o duritate, densitate și forță de legătură ridicate, comparabile cu cele ale straturilor depuse prin pulverizare în jet de plasmă (Bhushan& Gupta, 1991).

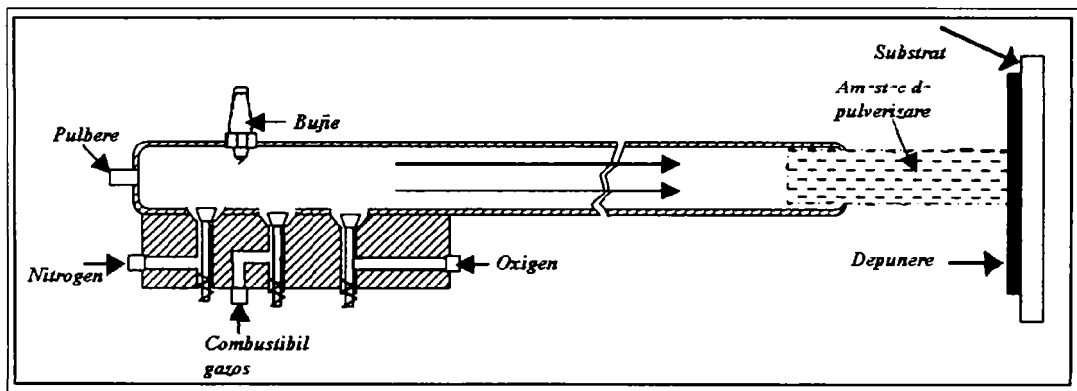


Fig. 2.5 Reprezentarea schematică a unui pistol de detonație

Grosimile straturilor (de pana la 0,5 mm) sunt obținute prin detonații multiple. În timpul procesului se produc nivele sonore înalte de cca. 150 decibeli din acest motiv sunt necesare incinte cu pereți rezistenți, procesul fiind controlat din exterior.

- *Sistemul HVOF cu combustie continuă*

Sistemul de pulverizare termică DJ-HVOF este o tehnică de depunere cu flacără în cadrul căreia materialul sub formă de pulbere este topit prin utilizarea combustiei oxigenului și a gazului combustibil, fiind apoi propulsat cu o viteză foarte mare, prin utilizarea aerului comprimat, deasupra suprafeței ce urmează să fie acoperită (Fig. 2.6).

În zona de combustie, materialul sub formă de pulbere este introdus în zona flăcării unde trece în stare topită sau semitopită, în funcție de temperatura de topire și de viteza cu care se alimentează materialul.

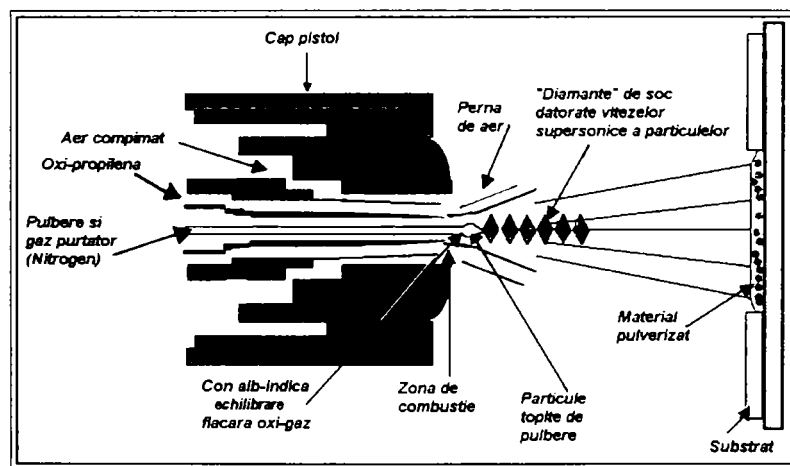


Fig. 2.6 Reprezentarea schematică a unui pistol de pulverizare Diamond Jet

Temperatura flăcării este cuprinsă în intervalul: 2300-3000°C (Metco/Perkin Elmer, Diamond Jet System and Gun Manual, 1989). Particulele topite sau semitopite sunt apoi propulsate spre exterior prin duza pistolului, la viteze supersonice de cca. 1350 m/s, deasupra substratului.

Datorită flexibilității sale și a costurilor efective reduse, procedeul HVOF a fost adoptat pentru depuneri de straturi în numeroase industrii, fiind eficient în producerea de straturi dense, cu porozitate redusă, putere de stratificare ridicată și o suprafață relativ fină a stratului depus.

2.2.3 Design-ul și echipamentul sistemului de depunere prin pulverizare termică HVOF

În cadrul acestui procedeu de depunere de straturi, particulele de pulbere sunt încălzite într-o flacără, fiind apoi proiectate cu o viteză foarte mare pe suprafața piesei de acoperit. Flacăra încălzește pulberea aducând-o în stare topită sau semi-topită, fiind depusă sub formă de picături. Grosimea straturilor depuse prin această metodă atinge de regulă mărimi cuprinse în intervalul 100-500 μm .

2.2.3.1 Design

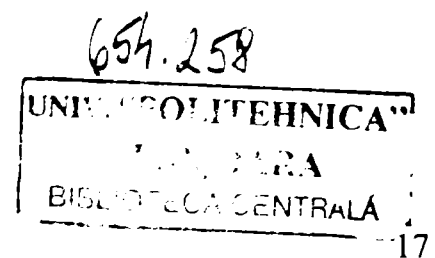
Design-ul sistemului HVOF este bazat pe necesitatea de ardere a oxigenului și combustibilului gazos sau lichid (kerosina) într-o incintă închisă și realizarea unei presiuni suficient de înalte pentru a accelera particulele prin orificiul pistolului. Se utilizează de regulă 2 tipuri de arzătoare:

- arzător cu braț (Throat Combustion Burner)
- arzător-cameră (Chamber Burners)

Arzător cu braț (Throat Combustion Burner)

În design-ul acestuia, așa cum se poate observa în Fig. 2.7, oxigenul și combustibilul gazos sunt amestecate și injectate la presiune înaltă într-o zonă de combustie (Browning, 1995). Inițial, arzătoarele cu braț erau răcite cu apă prin înconjurarea tijei pistolului cu o incintă unde curge apă (Fig.2.7 A). Acetilena era folosită ca și gaz combustibil iar alimentarea cu pulbere se realiza axial.

O modificare în proiectare a fost introdusă prin utilizarea aerului în locul apei pentru răcirea pistolului (Fig.2.7 B). Curentul de aer ce circulă între pereții camerei și flacăra împiedică încălzirea excesivă a pereților camerei. Avantajul acestui sistem se datorează reducerii greutateii, arzătorul având o lungime redusă, fiind astfel posibilă pulverizarea manuală.



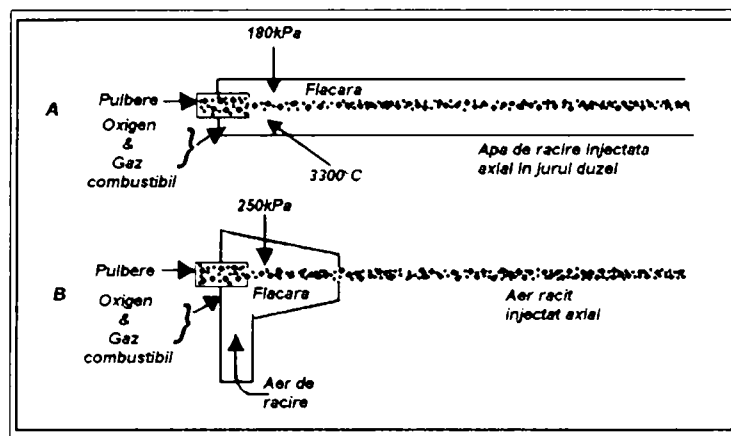


Fig. 2.7 Arzător HVOF cu braț

Arzător-cameră (Chamber Burners)

Introducerea unor camere de combustie de diametre mai mari a condus la creșterea presiunii în cameră, a vitezei gazului și respectiv a particulelor de pulbere (Thorpe & Richter, 1992). Avantajul pe care îl oferă camera de combustie comparativ cu arzătorul cu braț este că în aceasta se produc viteze mari (ceea ce asigură o mai bună stratificare și un nivel redus de porozitate) și o încălzire de durată a particulelor de pulbere.

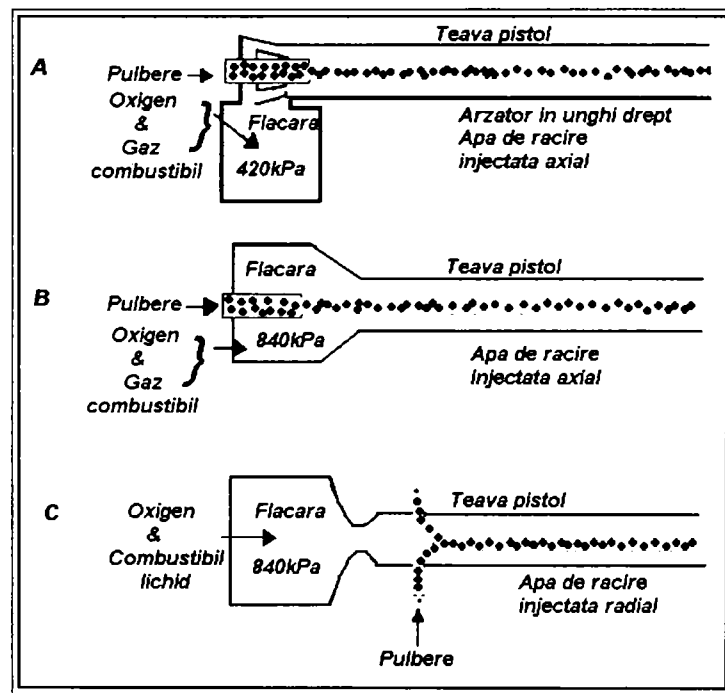


Fig. 2.8 Arzătoare camera HVOF

Primul model din categoria arzătoare-cameră a fost "Jet Kote" ce utilizează un sistem de combustie în unghi drept unde flacăra arde în spațiul mare al camerei de

combustie ce este situată perpendicular pe duza de ieșire (Fig. 2.8 A). A fost apoi proiectat mecanismul cu o cameră axială (Fig. 2.8 B) fiindcă s-a observat că în acest caz încălzirea particulelor este mai uniformă ceea ce reprezintă un avantaj comparativ cu arzătorul în unghi drept (Thorpe & Richter, 1992). Fig. 2.8 C prezintă o modificare a sistemului camerei axiale, numit adesea sistem HP/HVOF (Hackett & Settles, 1995, 1996). În acest caz, pulbera este injectată în interiorul flăcării la capul duzei pistolului. Corespunzător lui Thorpe, R.J. și Thorpe, M.L. (1993), dozarea pulberii prin flacără asigură performanțe înalte ale sistemului întrucât astfel se asigură temperatura și accelerația necesară a particulelor.

Facilitățile procesului de depunere de straturi prin pulverizare HVOF includ: sistemul de pulverizare, sistemul suport și sistemul de comandă, acestea fiind integrate.

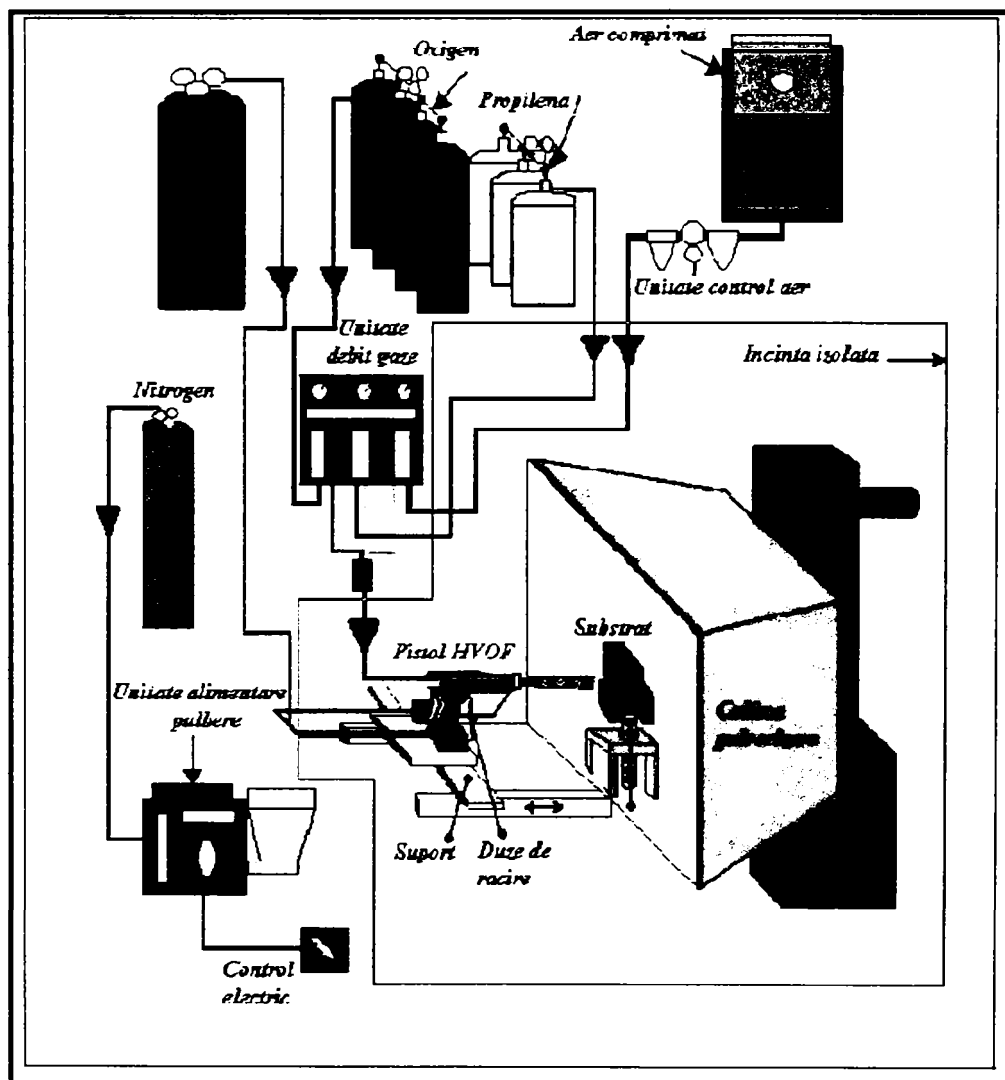


Fig. 2.9 Reprezentarea schematică a unei unități de pulverizare termică HVOF

Întrucât straturile cercetate în prezenta lucrare au fost depuse cu ajutorul sistemului de pulverizare CJS-HP-HVOF (*Carbide Jet System–High Pressure–High Velocity Oxygen Fuel*), echipamentul acestui sistem va fi descris în detaliu în cele ce urmează. Sistemele de suport și comandă (control) aparțin unor firme individuale. Fig. 2.9 prezintă schema unei unități complete HVOF.

2.2.3.2 Sistemul de pulverizare

Sistemul de pulverizare include următoarele unități: unitatea de alimentare cu gaz, unitatea de alimentare cu pulbere, pistolul HVOF.

2.2.3.2.1 *Unitatea de alimentare a gazului*

Sistemul de pulverizare HVOF folosește de regulă ca și gaze de combustie oxigenul și propilena sau hidrogenul. Oxigenul este utilizat ca și oxidant în timpul combustiei iar propilena sau hidrogenul sunt utilizate ca și combustibil pe perioada arderii. Aerul comprimat este de asemenea utilizat în cadrul sistemului, fiind necesar pentru răcirea camerei de combustie a pistolului (în cazul în care pistolul este răcit cu aer), iar o parte, ca și gaz purtător, pentru accelerarea particulelor de pulbere. Compresorul ce furnizează aer comprimat operează la presiuni de 6,8-10,2 bar și la debite de curgere de 300-1500 litri/min.

Presiunile de lucru a gazelor depind de natura pulberilor utilizate pentru depunere. Din motive de siguranță, buteliile cu gaze sunt amplasate în afara ariei de pulverizare. Dozarea gazelor se face cu ajutorul unor debitmetre și reglatoare de gaz. Vitezele lor de curgere sunt specificate în funcție de condițiile de pulverizare ale procesului și de natura pulberii.

2.2.3.2.2 *Unitatea de alimentare a pulberii*

Unitatea de alimentare cu pulbere include celula de încărcare, linia de gaz "purtător", debitmetrul și regulatorul de alimentare precum și cabina de control (consola de comandă).

Pulberea este alimentată de la dozatorul de pulbere prin intermediul unui gaz "purtător" (care este de regula azotul pentru *Carbide Jet System*) la pistol unde se

va produce combustia. Pulberea este livrată la pistol cu o viteză de curgere precisă iar debitul de curgere al gazului purtător este setat în funcție de datele anterioare experimentate și de caracteristicile pulberii utilizate.

Atunci când se operează cu unitatea de alimentare cu pulbere, în prima etapa se reglează presiunea și debitul azotului, apoi se va activa comutatorul pistolului de pulverizare pentru a permite alimentarea pistolului cu pulbere. O flacără de culoare orange generată de pistol semnalizează că pulberea este direcționată să parcurgă pistolul. Unitatea de alimentare a pulberii este apoi conectată (în mai multe etape, mai întâi presurizată iar apoi stabilizată), înainte de începerea curgerii pulberii. Este necesar ca operatorul să îndeplinească aceste etape înainte de începerea depunerii. În cazul în care această flacără orange manifestată de pistol nu este uniformă este posibil ca pulberea să nu fie suficientă sau să se fi produs un blocaj în unitatea de alimentare sau în pistol.

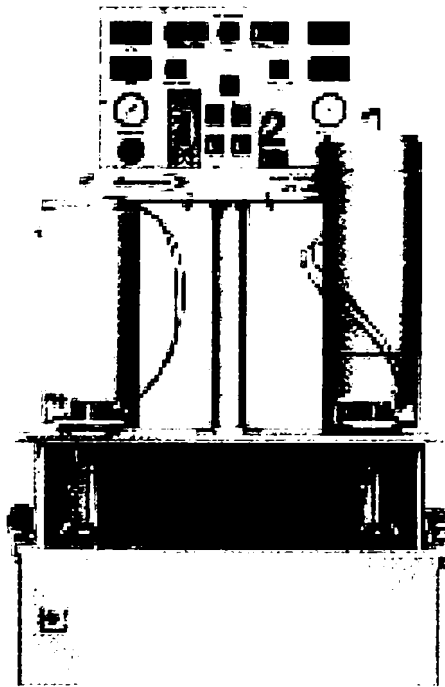


Fig. 2.10 Dozator pulbere

2.2.3.2.3 *Pistolul HVOF (CJS)*

Pistolul CJS-HVOF (Fig. 2.11) se caracterizează prin injectarea radială a pulberii și configurații reglabile ale duzei astfel încât să se asigure condiții optime de pulverizare pentru toate tipurile și mărimile particulelor de pulbere. Acesta este apt să opereze în condiții de presiune înaltă în camera de combustie de până la 25 bari,

funcționând atât pe sistemul H_2-O_2 cât și kerosina- O_2 . În Fig. 2.12 se prezintă schematic principiul de funcționare al sistemului CJS.

Particulele de pulbere sunt purtate din dozator în interiorul camerei de combustie, injectorul de pulbere limitând viteza de alimentare și direcționând particulele axial în cameră. Odată ce particulele părăsesc injectorul de pulbere având viteza de alimentare reglată în prealabil, acestea intră în camera de combustie unde sunt apoi topite și propulsate cu viteze foarte ridicate pe substrat prin intermediul gazelor de ardere.



Fig. 2.11 Pistol CJS-HVOF

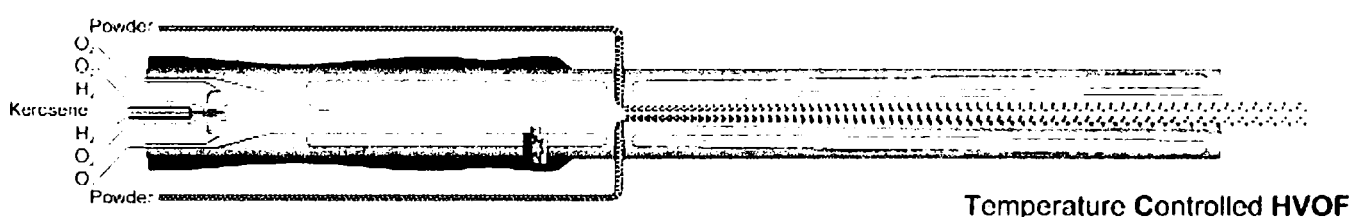


Fig. 2.12 Reprezentare schematică a pistolului CJS-HVOF

Configurația duzei se alege în funcție de presiunea din camera de combustie, viteza de injectare cu pulbere, tipul pulberii, viteza de accelerare a acesteia în camera, etc.. Rolul îndeplinit de această duză este de accelerare a gazelor în scopul de a transmite particulelor de pulbere viteze foarte ridicate la impact.

2.2.3.3 Sistemul de comandă

Consola de comandă permite o buna reproductibilitate și stabilitate a procesului de pulverizare (expl. cu ajutorul echipamentului respectiv se asigura controlul debitelor de curgere a gazelor și kerosinei cu o acuratețe de cca. +/- 2%). Regulatele de debit de masă, valvele, filtrele, senzorii de presiune, liniile de gaz, mecanismele (dispozitivele) de siguranță, sunt toate montate în bloc, într-un spațiu compact și de dimensiuni reduse. Fig. 2.13 prezintă sistemul de comandă utilizat în Carbide-Jet-System-HVOF. Design-ul consolei de comandă conține maxim 5 compartimente:

- R-0: control căi electrice,
- R-1: liniile de oxigen,
- R-2: gaz de ardere și liniile gazelor inerte,
- R-3: control apă de răcire și liniile kerosinei,
- R-4: liniile pentru alte gaze

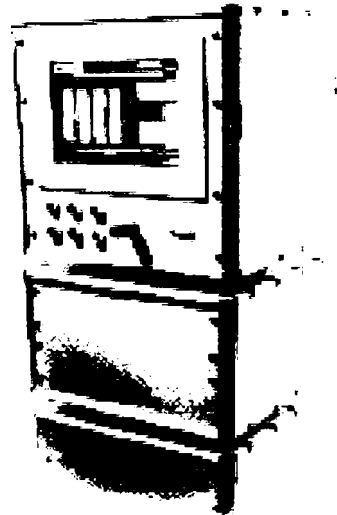


Fig. 2.13 Sistem de comandă și control

Computerizarea procesului prin intermediul consolei permite selecția pistolului HVOF, meniul parametrilor de reglare ai pistolului, receptare parametri de pulverizare, controlul presiunii gazului de intrare, control debit apă de răcire, direcție gaze, kerosină și a apei de răcire, etc..

2.2.3.4 Sistemul suport

Echipamentul de pulverizare termică trebuie să opereze într-un mediu adecvat și fiabil care să garanteze siguranța operatorilor. Materialele sub formă de pulbere sunt adesea periculoase fiind astfel necesară purtarea unor echipamente de siguranță. Sistemul suport cuprinde: cabina de pulverizare și sistemul de evacuare, facilități izolatoare, echipament de siguranță și proceduri, echipament adițional.

2.2.3.4.1 Cabina de pulverizare și sistemul de evacuare

În scopul de a limita și a îndepărta efectele nocive ale fumului și vaporilor ce rezultă din arderea materialelor este necesar ca sistemul de pulverizare să fie dotat cu astfel de facilități. Cabina de pulverizare (capotă din OL) reține praful și fumul ce rezultă în urma arderii, acestea fiind apoi extrase din interiorul incintei prin intermediul unui extractor colector.

2.2.3.4.2 Facilități izolatoare

Echipamentul operațional (pistolul HVOF) generează nivele foarte ridicate de zgomot de cca 126. dB. Sistemul extractor produce 85 dB.

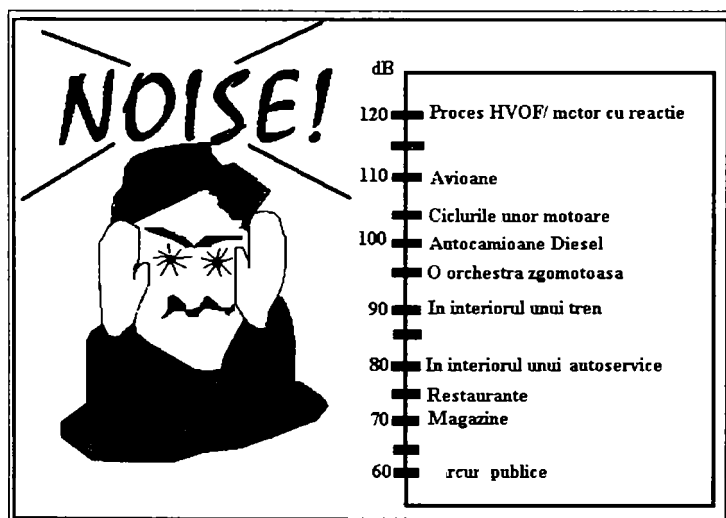


Fig. 2.14 Comparatie între nivelul sonor produs în cadrul procesului de pulverizare HVOF și nivele sonore atinse în alte domenii (adaptată după Sulzer METCO 2001)

În Fig. 2.14 se prezintă o comparație între nivelele sonore ale sistemului HVOF și alte nivele sonore suportate de oameni. Astfel este necesară nu numai izolarea echipamentului de pulverizare într-o incintă închisă dar de asemenea izolarea acesteia cu un material rezistent la sunet.

2.2.3.4.3. Alimentatorul electric

Alimentatorul electric este necesar pentru: unitatea de alimentare a pulberii, aer comprimat, sistem extractor, pentru unitatea de sablare și cuptorul de tratare probe post-depunere etc.. Este necesar ca toate unitățile să aibe declanșările de tensiune necesare și să fie izolate și localizate la distanță de sursele de caldura.

2.2.4 Avantajele sistemului HVOF

Viteza particulelor reprezintă o caracteristică importantă în procesul de pulverizare termică, viteze mari având ca rezultat putere de stratificare înaltă și porozitate redusă, întrucât particulele au un timp redus pentru a se răci, acestea lovind substratul în stare topită sau semitopită. Procesul HVOF este proiectat astfel încât să producă viteze înalte, aceasta contribuind la avantajele pe care le ofera HVOF în comparație cu alte procese de pulverizare termică (Thorpe& Richter, 1992; De Villiers Lovelock et al., 1998; Jacobs et al., 1998), incluzând de asemenea:

- încălzirea uniformă și eficientă a particulelor ca urmare a "turbulenței" lor ridicate în interiorul camerei de combustie;
- expunere de scurtă durată în aer în timpul deplasării spre substrat datorită vitezelor mari cu care sunt proiectate particulele ceea ce conduce la o oxidare redusă a suprafeței particulelor;
- ca urmare a vitezei mari de proiectare a particulelor, materialul depus va fi mai puțin supraîncălzit rezultând temperaturi finale ale particulelor reduse, comparativ cu a altor procese (de exemplu pulverizare cu plasma sau cu arc operează la temperaturi de cca. 16000 respectiv 6000°C, în opoziție, procesul HVOF (amestec oxigen/propilenă) operează la cca. 3000°C);
- permite depunerea unei mari varietăți de pulberi (ca mărime, densitate etc.);
- reprezintă o variantă atractivă de obținere a straturilor de suprafața din punct de vedere economic: depunerea se realizează în aer deci nu necesită o camera vidată, diferite componente pot fi acoperite cu straturi de protecție chiar la locul de operare nemaifiind astfel necesară dezansamblarea lor;
- etc..

Tabelul 2.2 sumarizează motivele pentru care procesul de pulverizare termica HVOF produce straturi de o asemenea calitate superioară.

BENEFICII STRAT	CAUZA ACESTOR BENEFICII
Densitate ridicată (porozitate redusă)	Energie de impact înaltă
Barieră împotriva coroziunii	Porozitate redusă
Evaluări mari de duritate	Strat dur, rezistent
Stratificare bună și forțe coezive (rez)	"Legarea" particulelor îmbunătățită
Conținut redus de oxizi	Timp redus de expunere în aer în "zborul" către substrat
Conținut redus de particule netopite	Încălzire îmbunătățită a particulelor
Compoziție chimică nealterată și microstructură uniformă	Reducerea timpului de menținere la temperaturi înalte
Straturi dense	Tensiuni reziduale reduse
Suprafețe straturi depuse netede	Energie de impact înaltă

Tabel 2.2: Caracteristici ale straturilor depuse prin HVOF

2.2.5 Sumar al tehnicilor de pulverizare termică

Procesele de pulverizare termică și echipamentele descrise reprezintă tipurile principale de procese utilizate pentru depuneri de materiale ce necesită pulverizare. Tabelul 2.3 prezintă câteva dintre cele mai importante caracteristici asociate acestor tehnici incluzând tehnica HVOF.

Tehnica depunerii	Arc electric	Plasmă	Plasmă la presiune joasă	Pulverizare și fuziune	Flacără	HVOF-DG	HVOF-DJ
Sursa de căldură	Arc între electrozi	Arc în plasmă	Arc în plasmă	---	Oxiacetilena/Oxy-hidrogen	Oxigen/Acetilena/ Azot	OXIGEN/OXIHIID ROGEN/OXIPRO PAN
Propulsor	Aer	Gaz inert	Gaz inert	---	Undă de detonație	Undă de detonație	AER
Tip material de strat	Sărmă	Pulbere	Pulbere	Pulbere	Pulbere	Pulbere	PULBERE
Temperatura procesului de depunere (°C)	6000	16000	16000	---	3300	4500	2800
Viteză particule (m/s)	240	120-600	900	---	240	800	1350
Material de strat	Materiale ductile	Metalice, ceramice, plastice, compozite	Metalice, ceramice, plastice, compozite	Metale fuzibile	Metalice, ceramice	Metalice, ceramice, plastice, compozite	METALICE, CERAMICE
Forța de legătură (MPa)	40-60	30-70	>70	>70	20-28	>70	40-96
Nivel porozitate (%)	8-15	2-5	<5	<0,5	10-20	0,1-1	0,5-2

Tabel 2.3: Comparație între caracteristicile unor procese de pulverizare termică (Metco/Perkin Elmer, "Metco Thermal Spraying: General Overview", 1989; Bhushan& Gupta, 1991)

2.3 Straturi de acoperire depuse prin pulverizare termică

Orice material ce nu se descompune, evaporă, sublimează sau disociază la încălzire poate fi depus prin pulverizare termică. În consecință, o mare varietate de materiale metalice și nemetalice (metale, aliaje, ceramice, cermeturi și polimeri) poate fi depusă prin pulverizare termică.

Stratul pulverizat termic este o depunere realizată printr-un proces în cadrul căruia materialul de depunere (particulele de pulbere sau sârmă), aflat în stare topită sau semitopită este aplicat prin impact deasupra unui substrat. Straturile posedă caracteristici distincte care se diferențiază funcție de materialul de depus utilizat și de căile de prelucrare.

2.3.1 Depunerea particulelor individuale

În procesul de pulverizare, particulele de pulbere sunt supraîncălzite și apoi proiectate pe un substrat cu viteze foarte mari (Kadyrov et al., 1994). În funcție de temperaturile de topire, comparativ cu temperatura flăcării, acestea se pot afla în stare topită, semitopită sau solidă atunci când lovesc substratul sau o altă suprafață preacoperită. Optimizarea parametrilor de pulverizare (temperatura de combustie, temperatura de topire a particulelor de pulbere, distanța de pulverizare, viteza de alimentare cu pulbere, temperatura la impact) se realizează în scopul de a asigura ca toate particulele de pulbere, la impactul cu substratul, să se afle în stare topită și să aibe o viteză maximă posibilă.

Pentru topirea particulelor de diametre mai mari și/sau a celor cu conductivitate termică redusă, poate fi necesară alegerea unor condiții de proces ce conduc la evaporarea intensă de la suprafață a particulelor (gradienti de temperatură diferiți exterior/interior particule de pulbere). Evaporarea nu este dorită din următoarele motive (Pawlowski, 1995):

- Evaporarea reduce productivitatea procesului (cantitatea de pulbere utilizată înainte de depunere depășește cu mult cantitatea de material depus);
- Vaporii răcesc flacăra în jurul particulelor de pulbere reducând astfel transferul căldurii asupra acestora;

- Straturile ce tocmai au fost depuse pot produce condensul vaporilor ceea ce poate reduce coeziunea și rezistența;
- Emisiile de vapori a unor materiale (expl. oxid de Cr) pot avea efect negativ asupra sănătății umane.

Fig. 2.15 prezintă diagrama de evoluție a stării fizice la patrunderea și respectiv evacuarea din camera de combustie a unei particule cu conductivitate termică redusă [8]. Uzual, optimizarea parametrilor de pulverizare este realizată cu referire la particulele de dimensiuni mari ale pulberii, unde se presupune că particulele de dimensiuni mici vor fi supraîncălzite și apoi se vor evapora (Pawlowski, 1995).

Inițial, particulele de pulbere intră în camera de combustie în stare solidă, trecând prin zona de combustie exterioară (temperatură joasă)—notată în diagramă cu *poziția A*. Flacăra încălzește suprafața exterioară a particulelor (*punctul 1*), particulele trecând prin aceasta “postură” într-un timp extrem de scurt de ordinul milisecundelor, din acest motiv, existând posibilitatea ca centrul acestora să rămână în stare solidă (*punctul 2*). Atunci când particulele ajung în *poziția B* (temperatură de combustie înaltă), suprafața externă poate avea o temperatură mai redusă sau mai ridicată decât temperatura de combustie. În cazul în care suprafața particulelor este mai “fierbinte” decât flacăra (*punctul 3*), atunci aceasta va începe să se solidifice rămânând însă un substrat lichid între centru și suprafața exterioară.

La ieșirea particulei din cameră, în deplasarea către substrat (*poziția C*), aceasta va continua să fie “răcită” de flacăra, formându-se astfel particule solide cu același diametru ca cel inițial la intrarea în cameră (*punctul 4*). Dacă suprafața particulei este “răcită” de flacăra la *poziția B*, atunci temperatura de combustie poate fi mai mare sau mai mică decât punctul de evaporare a particulei (*punctul 5*). Dacă temperatura de combustie se află sub temperatura de evaporare, suprafața exterioară a particulelor se va înmuia (*punctul 6*), particula la ieșirea din cameră (*poziția C*) continuă să fie “răcită” de flacăra, rezultând o particulă solidă de diametru mai mic decât cel inițial (*punctul 7*). În cazul în care temperatura de combustie este mai mare decât temperatura de evaporare a particulei atunci suprafața exterioară a acesteia se va evapora cu o viteză mare (*punctul 8*), aceasta ieșind din camera (*poziția C*), continuă să fie “răcită” de flacăra, rezultând astfel o particulă solidă cu lichid în interior (*punctul 9*), ceea ce conduce la formarea unei particule cu diametrul mult mai mic decât cel inițial (*punctul 10*). Particula trebuie să lovească substratul înainte de a

deveni solidă (punctele 4, 7 sau 10), totuși pozițiile 1, 2 și 3 asigură o contracție redusă a particulelor (diametrul particulei rămâne constant pe parcursul întregului ciclu). Din acest motiv tensiunile vor fi menținute la un nivel scăzut. Starea particulei la ieșirea din zona de combustie are efect asupra microstructurii finale a stratului (Pawlowski, 1995).

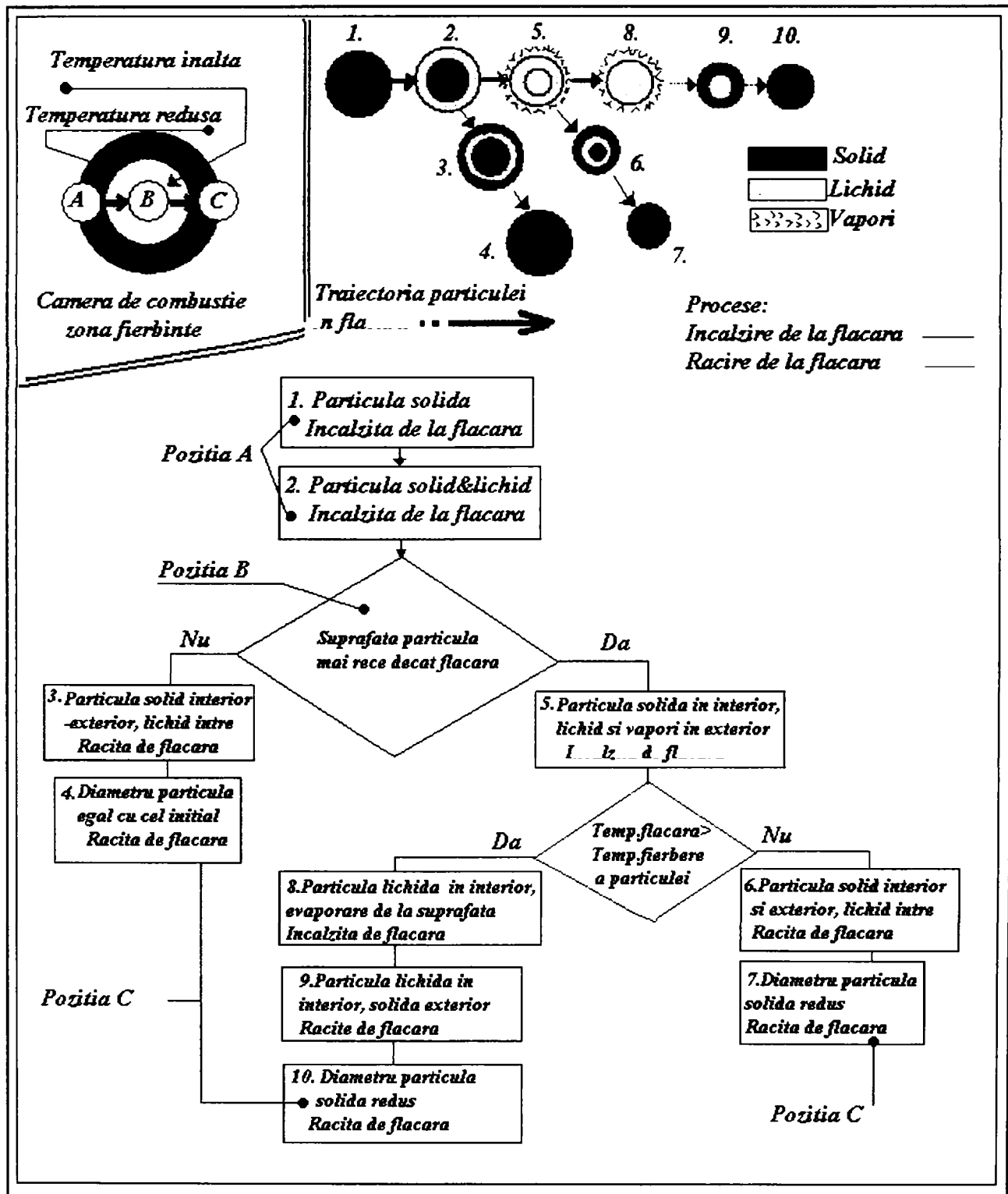


Fig. 2.15 Diagrama de evoluție a stării fizice a particulelor la patrunderea și respectiv evacuarea din camera de combustie (particule cu conductivitate termică redusă)

Trăsătura comună a straturilor pulverizate termic este structura lamelară sau lenticulară a grăunților, rezultată în urma solidificării rapide a micilor “globule”, aplatizate la lovirea cu viteze mari a unei suprafețe reci. În fig. 2.16 se prezintă schematic tranziția particulei de pulbere de la forma globulară în “zbor” spre substrat la forma aplatizată (“clătită”) rezultată în urma impactului.

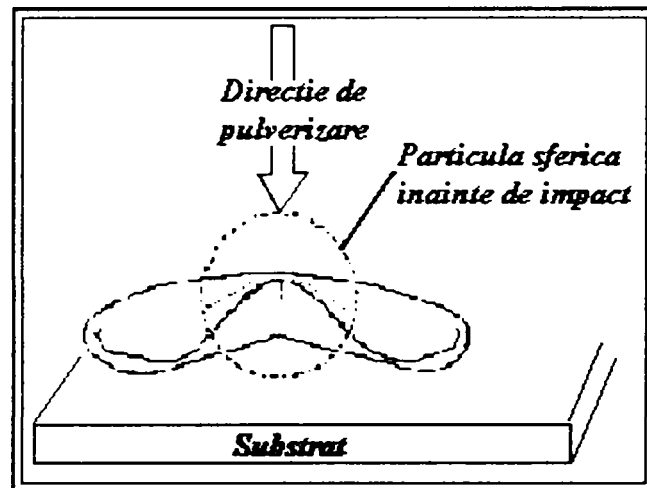


Fig. 2.16 Reprezentarea schematică a unei particule sferice înainte și după impactul cu substratul

Inițial, particula este topită și propulsată afară din pistol sub forma unei sfere iar apoi, impactul va crea unde de șoc atât în cadrul particulei transformată în lamelă cât și în substrat. După impact, atunci când se produce solidificarea, particula trece fie într-o formă plată, lamelară, tip “clătită” (transformare asociată unei viteze și temperaturi moderate a particulei)–(a), fie tip “floare” (transformare asociată unei viteze și temperaturi ridicate)–(b), (Fantassi et al., 1992; Moreau et al., 1992).

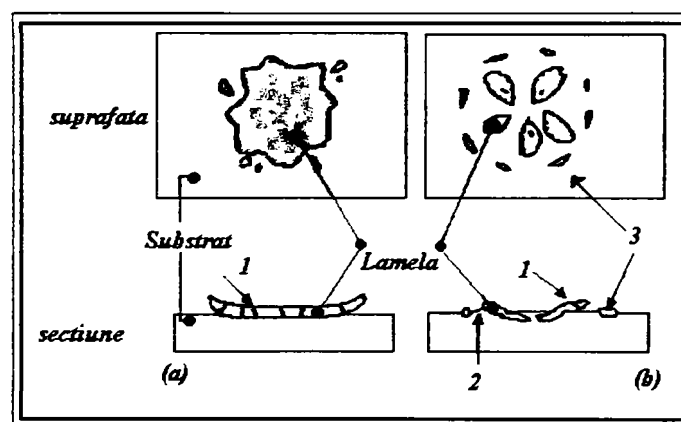


Fig.2.17 Morfologiile particulei de pulbere rezultate la lovirea cu substratul
(a) „clătită”; (b) „floare”

1-fisură; 2-substrat deformat; 3-coronă

După deformarea particulei semi-solide, începe procesul de solidificare, acesta fiind inițiat la interfața particulă–substrat (respectiv material deja depus). Nucleația este heterogenă și procesul de solidificare evoluează rapid de la interfață în sus spre vârful lamelei (Pawlowski, 1995).

La contactul dintre particulă și suprafața de acoperit (substratul), o cantitate redusă de căldură este transmisă substratului producând grăunți axiali pe tot cuprinsul particulei depuse. Nu întotdeauna această situație este valabilă întrucât căldura nu poate fi întotdeauna extrasă prin intermediul substratului ci mai degrabă aceasta se va “deplasa” cu viteze mari înapoi prin centrul lamelei, aceasta având ca efect formarea în zonele periferice a unor grăunți alungiți.

Procesul de solidificare pentru fiecare particulă individuală este comun pentru toate microstructurile materialelor pulverizate, stratificarea acestor particule una peste cealaltă va conduce la formarea stratului. Rugozitatea suprafeței substratului influențează de asemenea formarea lamelor, o rugozitate necorespunzătoare conducând la reduceri ale aderenței strat/substrat, (Gawne et al., 1995; Kanouff et al, 1998).

2.3.2 “Construirea” stratului

Stratul este construit din particule individuale, ce sunt parțial sau complet topite în momentul impactului cu substratul, funcție de temperaturile de topire ale materialelor depuse (Fig. 2.18) [9].

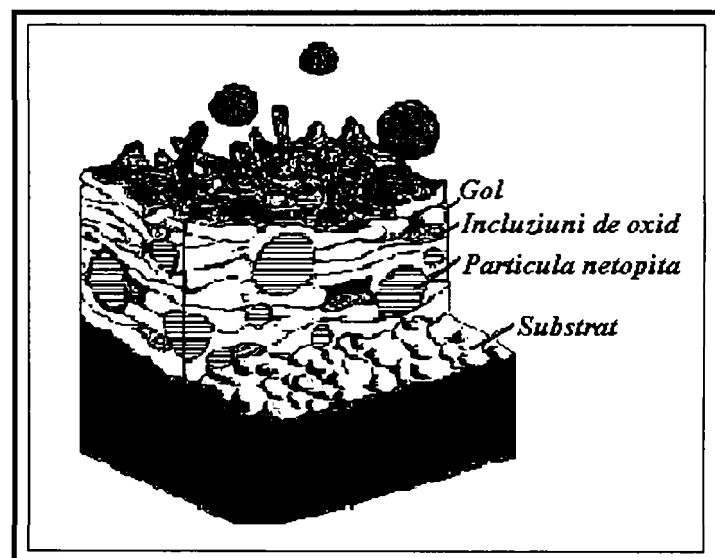


Fig.2.18 Structura unui strat pulverizat termic

Particulele solide pot ricoșa sau rămâne cu o adeziune scăzută pe stratul deja depus sau substrat, reducând astfel rezistența. La o singură trecere a pistolului de pulverizare, stratul rezultat va avea grosimea de cca. 5-15 lamele, depinzând de parametrii procesului: viteza de alimentare cu pulbere, distanța de pulverizare, dimensiunea particulelor de pulbere și viteza liniara a arzătorului. În general, în cadrul tehnologiilor de pulverizare termică, pistolul de pulverizare este reglat să efectueze mai multe treceri asupra probei în scopul construirii stratului. În acest timp, stratul depus la prima trecere poate fi supus oxidării (cazul materialelor oxidabile) și răcit. La a doua trecere a pistolului peste suprafața probei, temperatura primului strat (ce poate fi parțial solidificat) va răci al doilea strat ca urmare a diferențelor de temperatura ce apar între cele doua depuneri. Stratul final poate fi obținut prin cca. 5-200 treceri ale pistolului peste suprafață.

2.3.3 Caracteristici ale stratului obținut prin depunere prin pulverizare termică

Unul dintre avantajele proceselor de pulverizare termică este abilitatea de a produce straturi de calitate superioară, materialele putând fi pulverizate astfel încât să se obțină straturi dure sau moi, dense sau poroase, satisfăcând astfel diferite cerințe și necesități.

2.3.3.1 Vizual

Straturile obținute prin procese de pulverizare termică prezintă un aspect mat, rugozitatea suprafeței variază între 2,5-38 μm , depinzând de tehnica de pulverizare utilizată (Kanouff et al., 1998). Rugozitatea suprafeței depinde de asemenea de diametrul inițial al particulelor de pulbere, particulele de dimensiuni mari producând o rugozitate mai mare a suprafeței comparativ cu depunerile din pulberi fine. Tabelul 2.4 prezintă valorile rugozității măsurate pentru câteva straturi depuse prin HVOF.

Material pentru strat	Rugozitate (μm)
Aliaj pe baza de Ni/CrMo (Diamalloy 1005)	8-10
WC-Co (Diamalloy 2003)	2-4
Aliaj cu baza de Co (Diamalloy 3001)	4-6
CoNiCrAlY	6-8

Tabel 2.4: Valori ale rugozității unor straturi depuse prin HVOF (Diamond Jet-METCO/Perkin Elmer, "Diamond Jet Application Data", 1989; CJS-System Thermico)

2.3.3.2 Adeziunea în straturile depuse prin pulverizare termică

Aceasta se referă atât la adeziunea dintre strat și substrat cât și la coeziunea dintre particulele de pulbere. Adeziunea particulelor la suprafața substratului depinde de mecanisme mecanice, chimico-metalurgice și fizice. La impact, particulele vor fi aplatizate și corespunzător cu suprafața pregătită anterior depunerii, acestea vor fi "blocate" mecanic între asperitățile suprafeței substratului (Fig. 2.19). Ulterior, în urma difuziei sau alierii, se vor forma compuși intermetalici, acest aspect fiind cunoscut sub denumirea de adeziune chimico-metalurgică. "Înlănțuirea" fizică este rezultatul adeziunii particulelor de pulbere la substrat prin forțe Van der Waals. O bună stratificare depinde atât de procesul de depunere utilizat cât și de "puritatea" substratului (lipsit de oxizi sau impurități), rugozitate adecvată și adeziunea la suprafața substratului, alături de deformația plastică manifestată de particula de pulbere pe suprafața de acoperit.

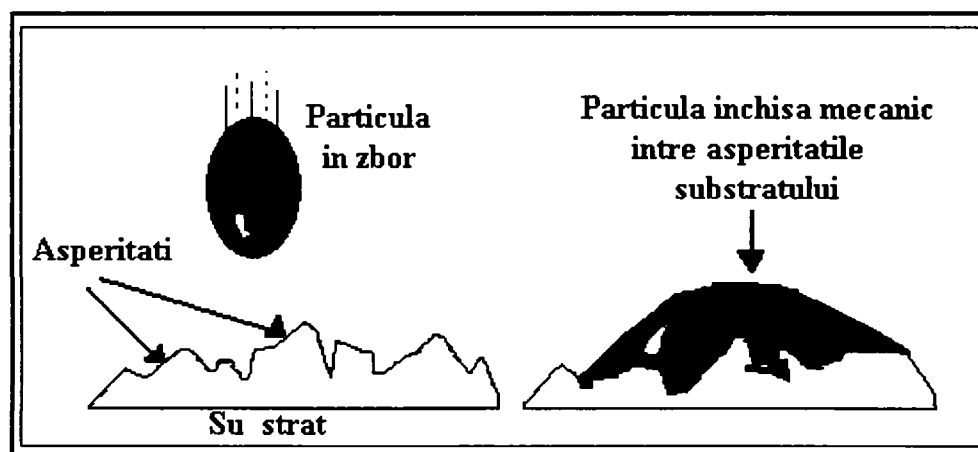


Fig. 2.19 Reprezentarea schematică a adeziunii particulei la asperitățile substratului

Factorii ce afectează adeziunea și implicit construirea stratului sunt:

- curățarea suprafeței (curățarea și sablarea suprafeței sunt operații deosebit de importante în pregătirea substratului pentru depunere, asigurându-se astfel o suprafață activă chimic și fizic pentru o bună "legare" strat–substrat);
- aria, topografia suprafeței;
- temperatură (energie termică), timp (viteză de reacție, viteză de răcire), viteză de impact (energia cinetică), proprietăți chimice și fizice, reacții chimice și fizice.

2.3.3.3 Porozitate

Porozitatea este prezentă în marea majoritate a straturilor depuse prin pulverizare termică (excepție cele depuse prin VPS, sau cele la care se aplică tratamente termice post-depunere) și variază în intervalul 0,1-15%. Porozitatea în straturile depuse prin pulverizare termică poate fi cauzată de o serie de factori:

- energie de impact redusă (particule netopite/ viteză redusă),
- efecte de "umbră" (particule netopite/ unghi de pulverizare),
- efecte datorate tensiunilor ce apar în strat (contractii, întinderi).

Porozitatea în straturi are efecte negative atunci când se impun anumite cerințe de rezistență la coroziune, uzură sau duritate dar poate fi corectată și manipulată prin modificarea și optimizarea parametrilor procesului de depunere precum și a materialelor de depus.

2.3.3.4 Oxizi

Majoritatea straturilor metalice sunt susceptibile la oxidare în timpul procesului de depunere realizate în aer. Producții de oxidare sunt uzual incluși în structura stratului, în general fiind mai dure decât materialul original. Straturile cu conținut ridicat în oxizi sunt în multe cazuri dure și posedă o bună rezistență la uzură, dar oxizii pot avea un efect negativ în ceea ce privește cerințele de rezistență la coroziune, prelucrabilitate, etc..

În cazul straturilor ce formează pelicule protectoare de oxizi la suprafață, poate apare fenomenul de oxidare internă. Astfel, zone cu oxidare internă pot apărea în apropierea suprafeței, aceasta manifestându-se în cazul în care elementul cu afinitate ridicată pentru oxigen din aliajul respectiv, cel care formează la suprafață pelicula protectoare, se găsește în cantitate insuficientă [10].

2.3.3.5 Tensiuni

Una dintre problemele majore ce intervin adesea în procesele de pulverizare termică este prezența tensiunilor interne în straturile rezultate, în special în cazul straturilor

de grosimi mari (Mc. Grann et al., 1998; Kroupa et al., 1993, 1994). Apariția tensiunilor interne are la bază două efecte (Fig. 2.20):

- efectul bimetalic ce descrie dilatarea termică neuniformă la încheierea procesului de depunere, resimțită atât de strat cât și de substrat (tensiuni interne de întindere și compresiune).
- efectul jetului de pulbere ce apare adesea în cazul pulberilor cu duritate ridicată (WC): materialul pentru strat (particulele) cu o duritate ridicată este proiectat pe substrat ce posedă o duritate mai redusă, producându-se o densificare la suprafața de contact și având ca rezultat apariția tensiunilor interne de compresiune.

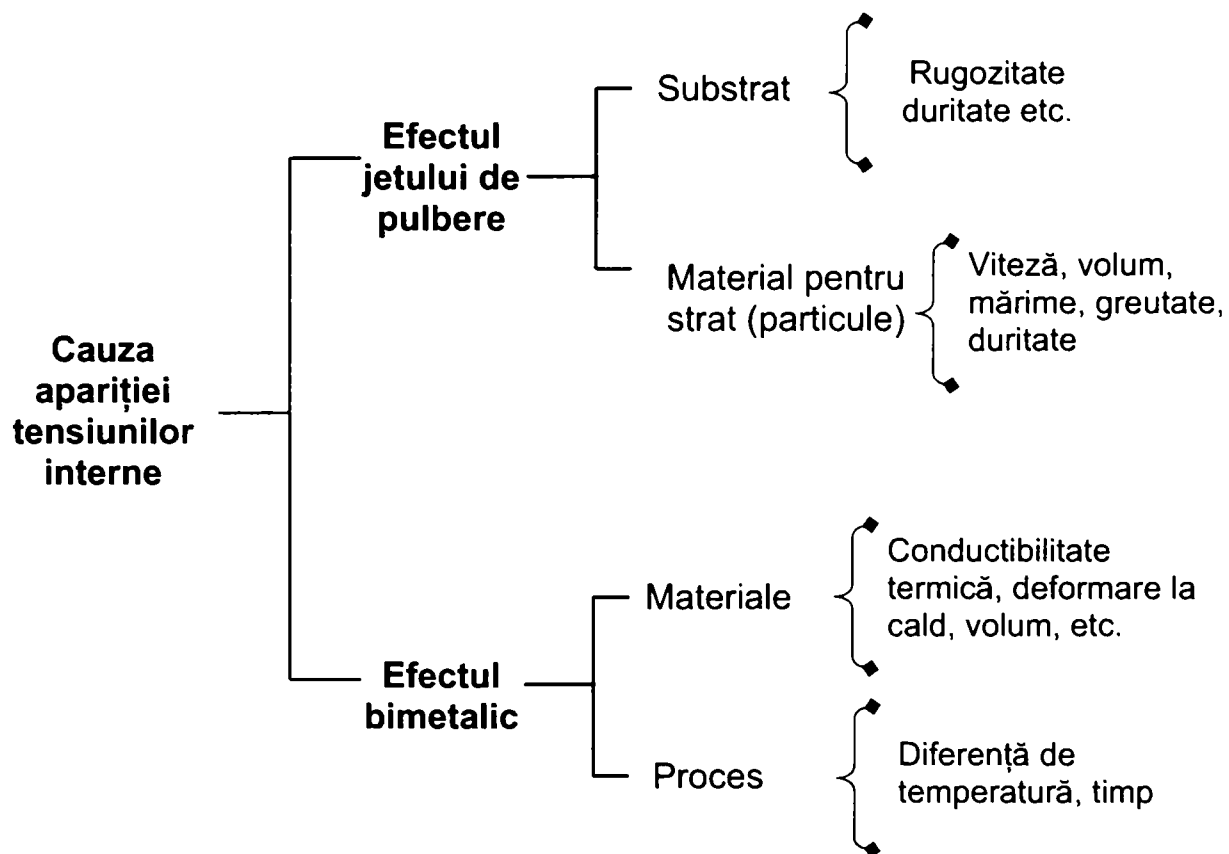


Fig. 2.20 Cauze ale apariției tensiunilor interne în straturile depuse prin pulverizare termică

Ca urmare a dezvoltării unor tensiuni interne foarte mari în stratul depus, este posibilă distrugerea acestuia chiar înainte de a fi pus în aplicație. Există trei tipuri de mecanisme de fisurare a straturilor în timpul răcirii acestora de la temperatura de depunere la temperatura camerei (Fig. 2.21):

- apariția fisurilor orientate perpendicular pe suprafața substratului cu/fără desprinderea totală a stratului, situație ce apare atunci când valorile tensiunilor interne de depunere depășesc pe cele de rezistență la alungire (Fig. 2.21 a,b);
- efectul de "peeling" al stratului, situație ce apare atunci când valorile tensiunilor interne de compresiune depășesc pe cele de rezistență la compresiune (Fig. 2.21 c);
- apariția de defecte de legătură ce pot produce tensiuni interne de compresiune și de întindere în strat și la interfața strat/substrat (Fig. 2.21 d)

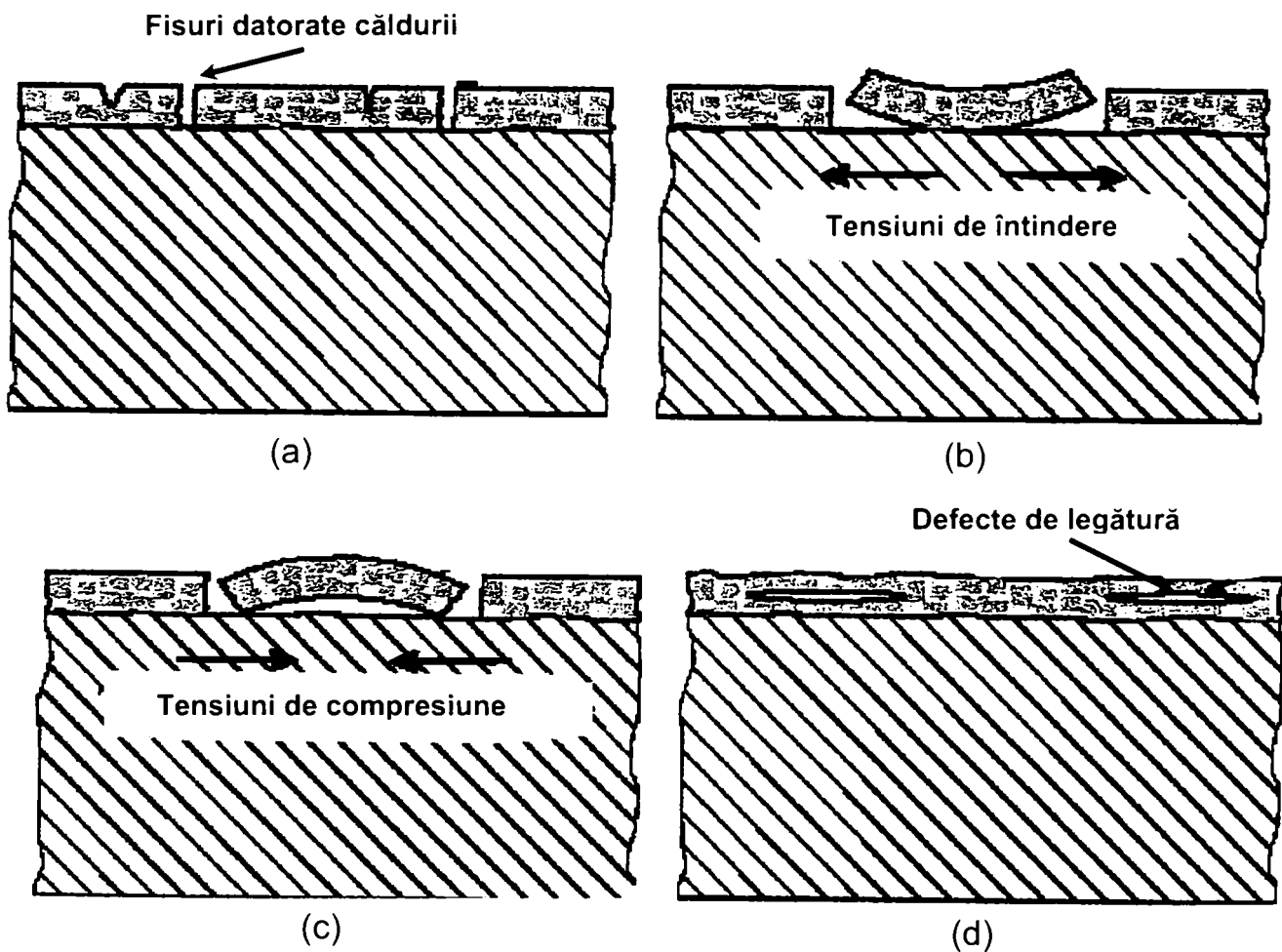


Fig. 2.21 Defecte în sistemul strat–substrat datorate tensiunilor interne

În numeroase situații, după depunere, se aplică tratamente termice în scopul îndepărtării tensiunilor generate pe/după durata procesului de pulverizare.

2.4 Mecanisme de degradare a materialelor turbinelor cu gaz.

Oxidarea la temperaturi înalte

Coroziunea la temperaturi înalte în domeniul turbinelor cu gaz poate fi înțeleasă ca degradarea materialului în reacție cu gazul combustibil. Degradarea poate fi divizată în 2 categorii (Fig. 2.22):

- Coroziunea indusă de gaze
- Coroziunea fierbinte („Hot”) sau indusă de sedimente (de tip I sau II).

Coroziunea indusă de gaze constă în reacția materialelor cu compușii gazoși proveniți din gazele de ardere cu formarea unor produși stabili termodinamic (oxidare, sulfizare, nitrurare, carburare) [2].

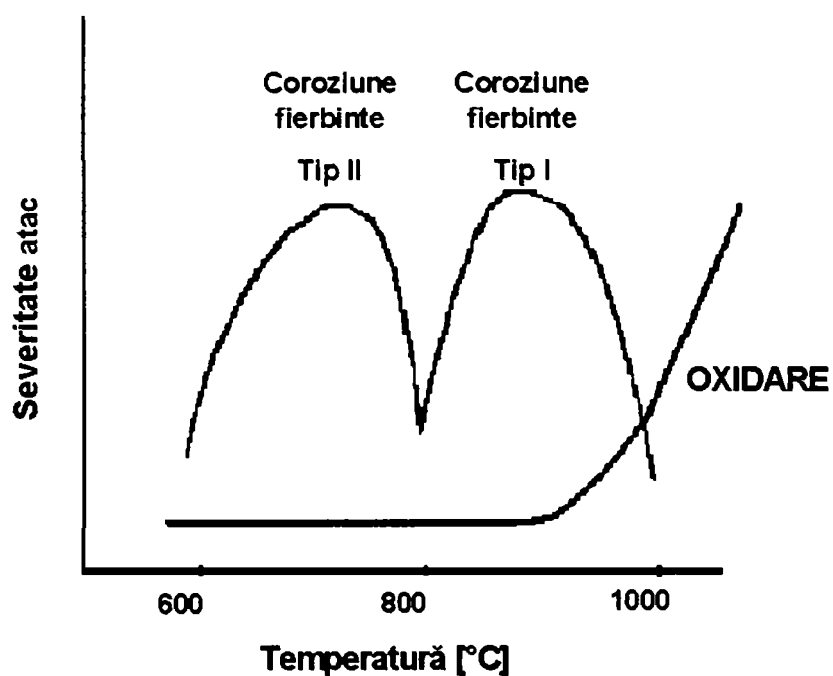


Fig. 2.22 Degradarea în domeniul temperaturilor înalte

Coroziunea indusă de depozite respectiv coroziunea „Hot”, necesită un sediment care condensează pe material și cauzează reacții rapide cu acesta, conducând ulterior la degradare.

Această formă de coroziune implică atacul prin săruri topite, tipic sulfați de sodiu sau potasiu, ce pot pătrunde în instalații ca impurități din aer sau combustibil, având ca efect pierderea rapidă de material (Stringer & Virswanathan, 1990). Există 2 tipuri de coroziune fierbinte:

- tip I – HTHC (**H**igh **T**emperature **H**ot **C**orrosion) ce apare în intervalul 750-950°C, mecanismul predominant fiind dizolvarea peliculelor de oxid, microstructura tipică manifestă sulfizarea internă cu sărăcirea corespunzătoare a componentelor reactive ale aliajului.
- tip II – LTHC (**L**ow **T**emperature **H**ot **C**orrosion), apare în intervalul de temperaturi 600-800°C, morfologia produșilor de coroziune este caracterizată prin atac coroziv uniform în puncte (pitting) cu/fără sulfizare internă.

Pentru protecție împotriva atacului mediului agresiv și pentru menținerea fenomenelor de degradare a componentelor în stadiu de incubație, se recurge adesea la acoperiri cu straturi de protecție.

2.4.1 Oxidarea la temperaturi înalte

Principala caracteristică a fenomenului de oxidare la temperaturi înalte constă în faptul că produșii interacțiunii metal/gaz rămân, în general, pe suprafața metalului sub formă de pelicule de oxid de grosimi și culori diferite. Din această cauză, oxidarea la temperaturi înalte nu trebuie privită întotdeauna ca un factor negativ întrucât dacă pelicula formată este aderentă și stabilă, ea va frâna în mare măsură procesul de coroziune.

Conform lui Pilling&Bedworth, caracterul protector al unei pelicule se manifestă atunci când volumul oxidului rezultat în urma oxidării este mai mare decât volumul metalului distrus [10].

În tabelul 2.5 sunt prezentate valori ale coeficienților de expansiune ($V_{\text{Oxid}}/V_{\text{Metal}}$) pentru câteva metale.

Metal	Oxid	$V_{\text{Oxid}}/V_{\text{Metal}}$
Al	Al_2O_3	1,31
Ni	NiO	1,65
Fe	FeO	1,77
Cr	Cr_2O_3	2,02
Fe	Fe_2O_3	2,14

Tabel 2.5: Valori ale coeficienților de expansiune pentru câteva metale

În cazul în care raportul:

(a)

$$V_{\text{Oxid}}/V_{\text{Metal}} < 1 \quad (2.4.1 - 1)$$

⇒ pelicula de oxid formată este poroasă, prezintă fisuri și nu posedă proprietăți protectoare. Astfel, oxigenul ajunge ușor în contact cu metalul, reacția de oxidare putând decurge rapid până la distrugerea metalului.

(b)

$$V_{\text{Oxid}}/V_{\text{Metal}} > 1 \quad (2.4.1 - 2)$$

⇒ pelicula este în general continuă și aderentă, procesul de coroziune fiind astfel frânat.

Se consideră că proprietăți protectoare sunt prezente atunci când:

$$1 < V_{\text{Oxid}}/V_{\text{Metal}} < 2,5 \quad (2.4.1 - 3)$$

Este însă necesar a se ține cont de faptul că, eficiența protecției conferite de aceste pelicule de oxid, va fi suplimentar influențată de temperatură, șocuri mecanice, tensiuni interne, diferențe mari între coeficienții de dilatare termică ai metalului și oxidului, acumulări de gaze în zona de separare metal–gaz, etc..

2.4.1.1 Termodinamica coroziunii chimice

Spontaneitatea reacției de oxidare este exprimată de variația negativă a entalpiei libere în condiții izoterm–izobare: $\Delta G_{p,T} < 0$.

Reacția chimică de oxidare a unui metal poate fi scrisă ca:



Din această ecuație se poate trage concluzia că oxidarea metalelor este o simplă reacție chimică. Totuși, produșii de reacție și comportamentul la oxidare a unui metal depinde de numeroși factori, astfel încât mecanismul de reacție se dovedește a fi complex.

Într-o primă etapă, reacția metal-oxigen implică adsorbția gazului la suprafața metalului. Ca produs de reacție, oxigenul se poate dizolva în metal astfel încât la suprafață se va forma un oxid, fie sub formă de peliculă, fie sub formă de nuclei

separați de oxid. Atât adsorbția cât și formarea oxidului sunt influențate de factori ca orientarea suprafeței, defecte, impurități prezente în metal și/sau în gaz etc..

În condiții izoterm-izobare, energia liberă de reacție se calculează cu relația:

$$p_{O_2} \geq \exp(\Delta G^\circ/RT)$$

$$\Delta G^\circ = R \cdot T \cdot \ln p_{O_2} \quad (2.4.1 - 5)$$

Valoarea entalpiei libere de reacție caracterizează afinitatea materialelor pentru oxigen și corespunde reacției de formare a oxidului pornind de la metalul pur și oxigen. Folosind drept criteriu aceste valori ale entalpiei, se poate stabili următoarea succesiune de scădere a tendinței de oxidare [10] :

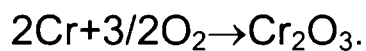


Entalpia liberă standard de formare a oxizilor în funcție de temperatură și corespunzând presiunilor de disociere a oxizilor sunt sintetizate în diagrama Ellingham–Richardson (Fig. 2.23). Oxizii cu stabilitate înaltă au o mare valoare negativă pentru ΔG° , conform diagramei, stabilitatea oxizilor crește de la Fe_2O_3 spre Al_2O_3 .

De exemplu, ΔG° pentru reacția:



este mai negativă decât cea corespunzătoare reacției:



Din acestea se poate trage concluzia că, la aceeași temperatură, Al_2O_3 este mai stabil din punct de vedere termodinamic decât Cr_2O_3 .

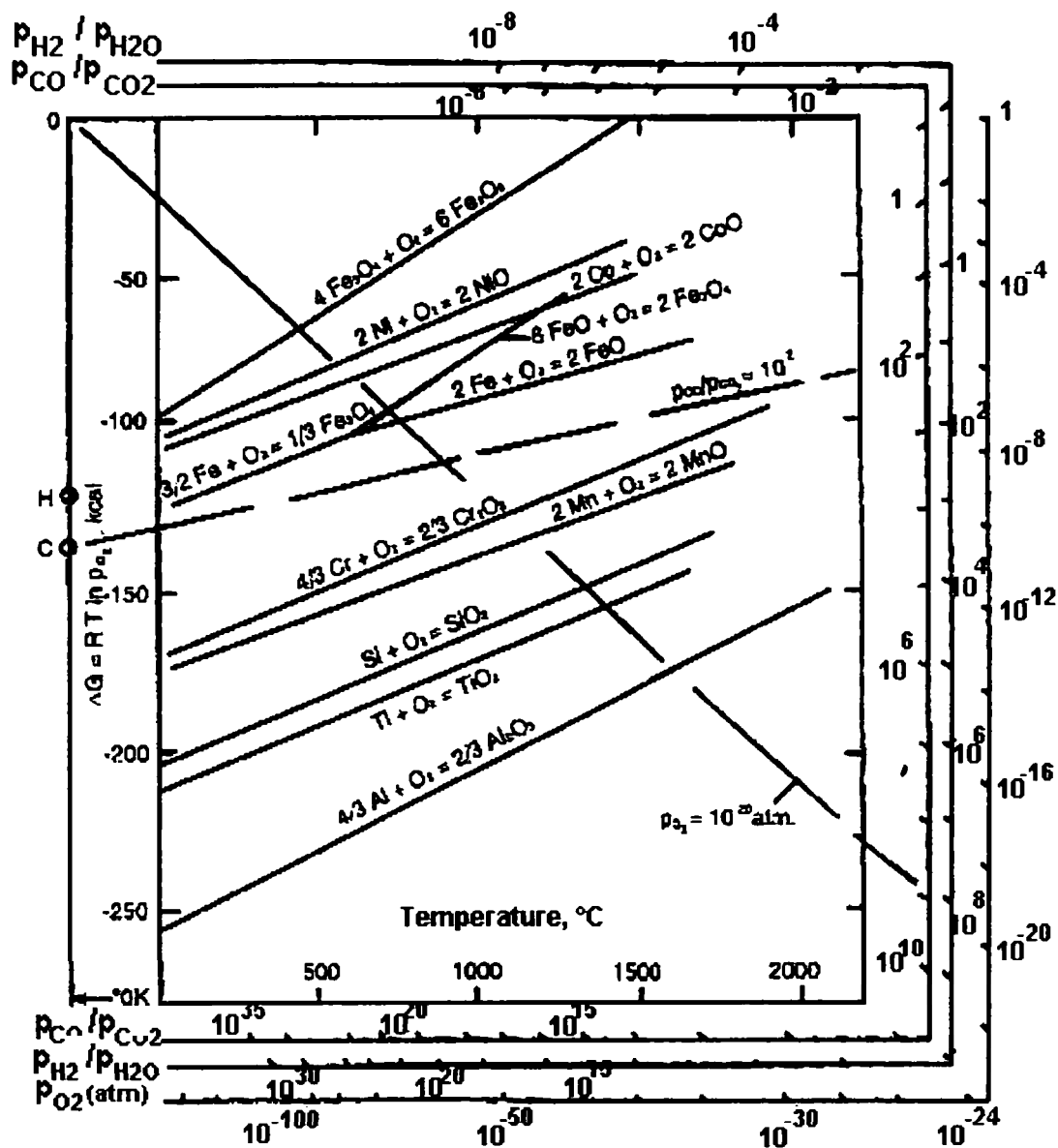


Fig. 2.23 Diagrama Ellingham/Richardson pentru oxizi
în domeniul temperaturilor înalte

2.4.1.2 Legile de creștere a peliculelor de oxizi

Se presupune că oxidarea inițială respectiv fixarea oxigenului la suprafața metalului în vederea formării peliculei de oxid are loc în câteva etape:

- Adsorbție fizică (adsorbția reactantului gazos (O_2) la suprafață) (Fig. 2.24 a);
- Adsorbție chimică cu formarea de nuclei de oxid (Fig. 2.24 b);
- Reacții cristalochimice de oxidare, respectiv dezvoltarea germenilor (nucleilor) pe direcții laterale cu formarea filmului de oxid urmată de creșterea peliculei de oxid la suprafață (Fig. 2.24 c, d);.

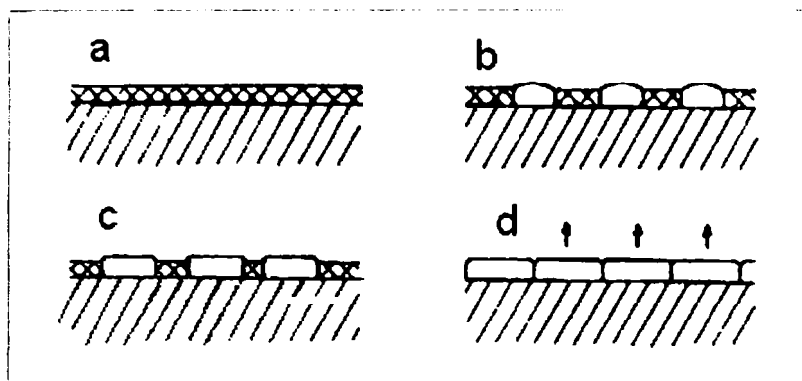


Fig 2.24 Mecanismul de formare a peliculelor de oxid

(a) adsorbție O₂,

(b) formarea germenilor de oxid,

(c) dezvoltarea germenilor cu formarea filmului de oxid,

(d) creșterea peliculei de oxid la suprafață

În cazul adsorbției fizice, forțele de legătură dintre moleculele de oxigen și suprafața metalului sunt similare forțelor Van der Waals; energia de adsorbție este mică (câțiva kcal/mol). În urma adsorbției chimice (chemosorbție) se formează un film bidimensional de oxid, fixarea atomilor de oxigen fiind, în acest caz, în funcție de aranjamentul cristalin al atomilor metalici de la suprafață. În urma reacției metalului cu oxigenul, filmul de oxigen chemosorbit se transformă într-un strat de oxid, densitatea și morfologia acestuia fiind determinate de caracteristicile cristalografice ale metalului ce se oxidează [10].

Oxidarea metalelor poate avea loc după diferite legi de creștere, depinzând de natura metalului, timp și temperatură, pregătirea suprafeței, pretratament aplicat etc. [11]. Aceste legi de creștere nu sunt suficiente pentru interpretarea mecanismului de oxidare dar pot fi utile pentru a clasifica comportamentul la oxidare al metalelor. Legile de creștere a peliculelor de oxizi pot fi clasificate în: liniară, parabolică sau logaritmică.

(a) *Legea liniară de oxidare*

Legea liniară este specifică metalelor alcaline și alcalino-pământoase, la care coeficientul de expansiune este subunitar. Această lege poate fi descrisă prin ecuațiile:

$$dx/dt = k_1 t \quad (2.4.1 - 6)$$

$$x=k_p t+C$$

$$(2.4.1 - 7)$$

unde k – constanta legii de creștere; C – constanta de integrare; t – timpul, x – grosimea peliculei de oxid/ cantitatea de O_2 consumat pe unitate de suprafață a metalului/ cantitatea de metal transformat în oxid.

În acest caz, viteza de coroziune este direct proporțională cu timpul (Fig. 2.25), fiind influențată și de orientarea fețelor cristaline ce caracterizează metalul oxidat. Pelicula de oxid formată se distruge în permanență, astfel că nu poate atinge grosimea necesară realizării protecției. Legea liniară este valabilă și în cazul metalelor ce formează, la o anumită temperatură, compuși de coroziune volatili.

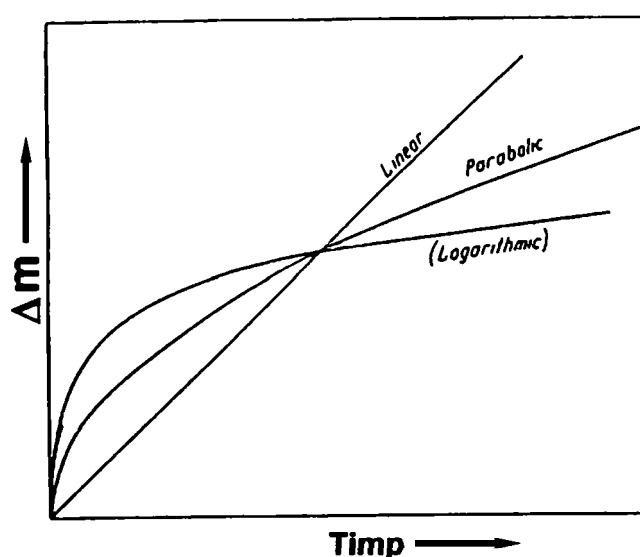


Fig. 2.25 Legile de creștere a peliculelor de oxid

(b) *Legea parabolică de oxidare*

În domeniul temperaturilor înalte, oxidarea multor metale urmează o dependență de timp după o lege parabolică. Ecuațiile diferențiale și integrale ale acestei legi sunt :

$$dx/dt=k'_p/x \quad (2.4.1 - 8)$$

$$x^2=2 k'_p t+C=k_p t+C \quad (2.4.1 - 9)$$

Formarea peliculei de oxid după legea parabolica, se consideră că rezultă în urma unui proces de difuzie, proces ce poate include o difuzie uniformă a unuia sau a

ambilor reactanți prin creșterea unei pelicule compacte de oxid, (Fig. 2.26), sau printr-o difuzie uniformă a reactantului gazos (oxigenul) în metal [11].

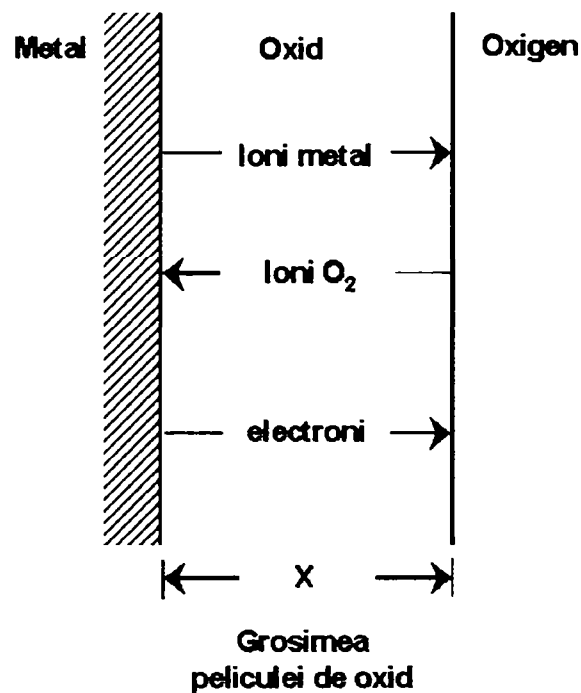


Fig. 2.26 Procesul de formare a unei pelicule compacte de oxid după legea parabolică

(c) *Legea logaritmică de oxidare*

Această lege de oxidare este caracteristică unui număr mare de metale (la temperaturi mai reduse în general în intervalul 300-400°C), viteza de creștere a peliculei de oxid este în stadiul inițial foarte mare, fiind urmată de valori neglijabile, foarte reduse. Acest comportament poate fi descris de următoarele ecuații:

$$\text{direct logaritmic} \quad x = k_{\log} \log(t + t_0) + A \quad (2.4.1 - 10)$$

$$\text{invers logaritmic} \quad 1/x = B - k_{ij} \log t \quad (2.4.1 - 11)$$

unde A, B – constante.

În funcție de condițiile existente (compoziție, concentrație agent agresiv, temperatură etc.), metalele pot oxida după o lege sau alta. Spre exemplu, până la 400°C, fierul oxidează după o lege logaritmică, între 400–1000°C însă, după o lege parabolică. În general, se poate aprecia că metalele corodează la temperaturi ridicate după legea parabolică iar la temperaturi joase după cea logaritmică.

Peliculele de oxid au foarte rar o structură ideală care să satisfacă condițiile teoretice de creștere, foarte des acestea prezentând defecte și perturbații, fie în structura cristalină, fie în structura macroscopică (fisuri, exfolieri, desprinderi) a căror cauze ar putea fi determinate de metal sau pelicula de oxid respectiv, de mediul în care se produce coroziunea, etc. [10].

2.4.1.3 Oxidarea aliajelor

Oxidarea aliajelor implică în general aceleași fenomene descrise anterior pentru metale nealiate dar întrucât aliajele conțin unul sau mai mulți constituenți (cu diferite afinități pentru oxigen) ce intră în contact cu mediului oxidant, mecanismul procesului de oxidare va fi mult mai complex. În opinia lui Wagner și Hauffe [10], viteza de oxidare a unui metal se poate modifica (crește sau micșora) la adaosul unui element de aliere. Sensul acestei modificări va depinde de proporția elementului de aliere în metalul de bază, de valența sa, concentrația și natura defectelor de rețea ce îl caracterizează.

În cazul unui aliaj format din doua metale bivalente A și B, în perioada inițială de oxidare, pe suprafață se formează, de regulă, 2 oxizi a căror creștere ulterioară este determinată de procesele de difuzie. În cazul în care, de exemplu, oxidarea elementului A se produce cu o viteză mai mare decât a elementului B, suprafața aliajului respectiv se va acoperi cu un strat continuu de oxid de A. În același timp, elementul B, cu o viteză de oxidare mai mică, va forma, la suprafața aliajului, doar „insule” de oxid, contactul direct al acestora cu oxigenul fiind întrerupt. O creștere ulterioară a acestor mici zone de oxid va fi posibilă în urma unor procese de difuzie spre interior ale ionilor și electronilor metalului B, prin defectele de rețea proprii sau, în urma unor reacții de schimb cu oxidul AO, la limita celor doua faze de oxid (Fig. 2.27 a).

Ulterior, o serie de rezultate experimentale (Wagner&Maak [10, 49, 50] au dovedit însă ca mecanismul oxidării este ceva mai complex. Conform noului model, în urma oxidării aliajului, va rezulta un strat de oxid heterofazic AO-BO, analog stratului ce se formează pe metale pure și, altul, la exterior (Fig. 2.27 b).

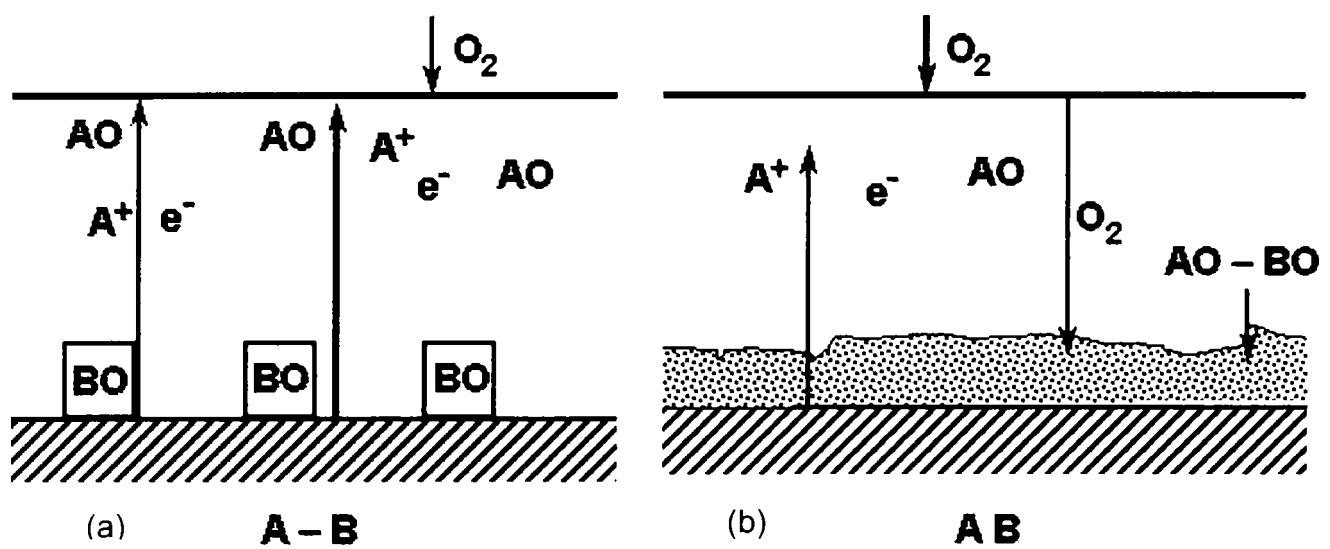


Fig. 2.27 Schema de formare a oxidului eterofazic

Cei doi oxizi ce intră în compoziția peliculei pot coexista doar un timp oarecare fără a reacționa unul cu altul, aceasta va atrage de la sine abateri de la legile de creștere. În urma reacțiilor dintre două faze solide, la limita de separare, apare o a treia fază, corespunzătoare produsului sau produșilor de reacție. Fenomenul de oxidare a aliajelor este astfel condiționat de o serie de factori:

1. Afinitatea diferită față de oxigen a constituenților aliajului: atunci când diferența este mare, poate avea loc o oxidare selectivă, metalul mai reactiv trecând singur în fază de oxid. În cazul unor afinități față de oxigen comparabile ale constituenților, pelicula de oxid va fi constituită din oxizii elementelor respective.
2. Oxidarea internă: în timpul procesului de oxidare, oxigenul poate dizolva și difuza în aliaj iar componentele mai puțin nobile ale aliajului pot reacționa formând particule de oxid în material, fenomenul purtând numele de *oxidare internă*. Numeroase studii au arătat că oxidarea internă în aliaje urmează o lege parabolică [11]. Alte cercetări au demonstrat că distribuția, mărimea, structura și morfologia particulelor de oxid formate în aceste zone interne sunt variabile, depinzând de sistemele de aliaje [10, 11, 51–61]. Fenomenul de oxidare internă apare în cazul aliajelor ce conțin un element având o afinitate mare pentru oxigen, dar găsindu-se într-o cantitate mică. În caz contrar, pelicula de oxid este continuă, compactă și aderentă.
3. Reacții între oxizii formați: la oxidarea aliajelor se constată uneori formarea unor pelicule complexe, în care mai multe faze se găsesc amestecate. Spre

exemplu, cazul a două metale A și B ce se oxidează simultan și se regăsesc apoi sub formă de oxizi în pelicula superficială, evoluția procesului și morfologia stratului fiind influențate de reacțiile posibile dintre cei doi oxizi AO și BO, reacții ce pot avea loc concomitent, atât la interfața metal/oxid cât și în interiorul peliculei.

4. Reacții la interfață: acestea au loc atunci când cei doi oxizi sunt izomorfi și sunt constituiți din metale cu rază atomică apropiată. Prin dizolvarea unuia în celălalt se formează o soluție solidă de forma: $AO+BO\rightarrow(A,B)O$.

Reacțiile posibile între oxizii AO și BO pot duce la formarea unui compus (expl. oxizi spineli: $NiCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$) cu o structură și caracteristici diferite comparativ cu ale oxizilor din care provine. O asemenea reacție poate avea loc atunci când un oxid acid vine în contact cu un oxid bazic al unui metal bivalent (BaO , FeO) sau cu un oxid amfoter al unui metal trivalent (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3).

2.5 Straturi de acoperire MCrAlY

Pentru îmbunătățirea comportamentului în serviciu și pentru creșterea duratei de viață a componentelor turbinelor cu gaz (realizate din superaliaje cu bază de Ni sau Co), se recurge adesea la utilizarea de straturi de acoperire protectoare (Fig. 2.28), selecția acestora făcându-se în funcție de necesități.

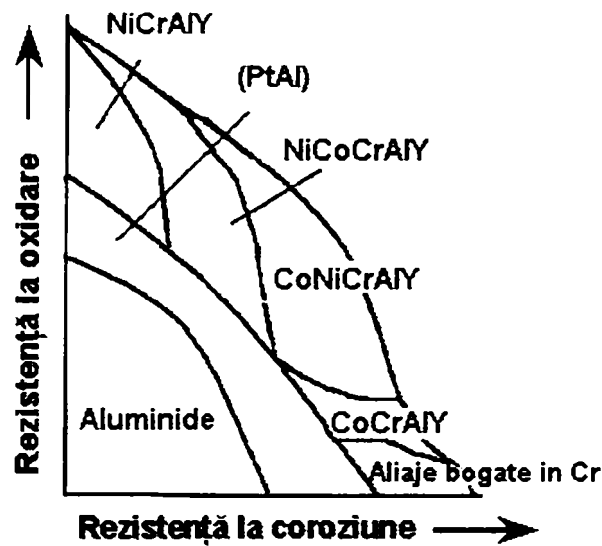


Fig. 2.28 Selecția straturilor de acoperire în domeniul temperaturilor înalte în scopul asigurării protecției împotriva oxidării (>950°C) și coroziunii (650-950°C)

Cele mai importante cerințe ce trebuie îndeplinite de aliajele utilizate în domeniul temperaturilor înalte sunt:

- formarea și creșterea lentă la suprafața aliajului a unei pelicule compacte, protectoare de oxid;
- stabilitatea proprietăților mecanice la temperaturile de funcționare.

Conform teoriei lui Wagner, o creștere lentă a peliculei de oxid se realizează la coeficienți de difuzie foarte reduși, prin difuzia cationilor și anionilor. Astfel de coeficienți reduși de difuzie prezintă oxizii de Cr și Al. În domeniul temperaturilor înalte, este indicat ca aliajele utilizate să asigure protecție, să prezinte în compoziția lor chimică elemente precum Cr sau/și Al, ce vor fi selectiv oxidate, formând astfel la suprafață pelicule protectoare de oxid (Fig. 2.29).

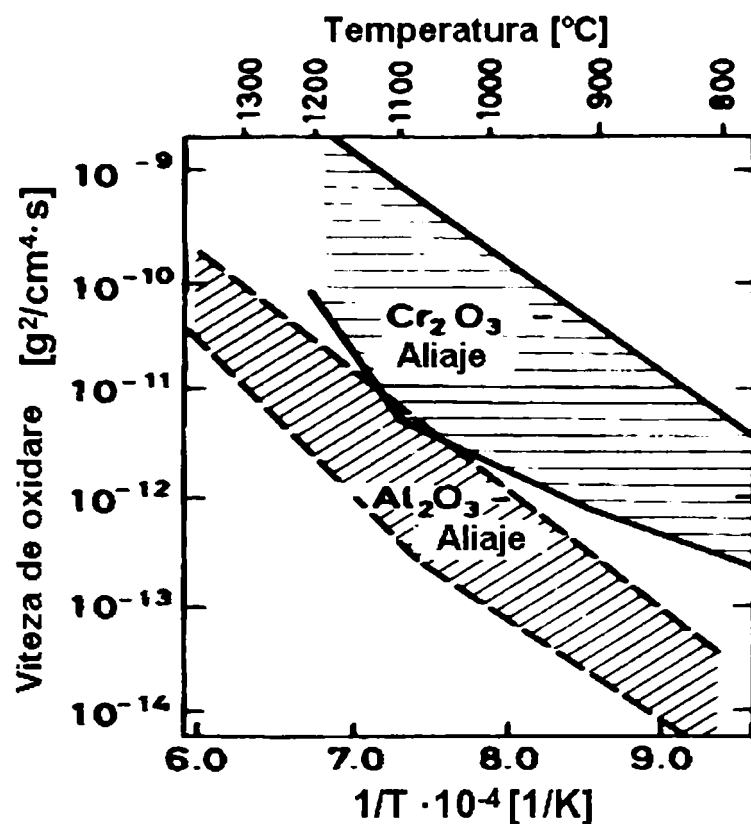


Fig. 2.29 Valori ale vitezelor de oxidare în aliaje ce formează pelicule de oxizi de Al și Cr (diagrama Arrhenius)

Straturile MCrAlY (M=Co, Ni, Fe plus Cr, Al, Y și uneori alte elemente de aliere Ti, Hf, Zr) sunt aplicate ca straturi de acoperire protectoare pe componente ce lucrează la temperaturi înalte și în medii corozive.

Aceste straturi "lucrează" adesea în sistem TBC (Thermal Barrier Coating), fiind acoperite cu un strat ceramic $ZrO_2-Y_2O_3$. Straturile ce joacă rol de barieră termică oferă o soluție atractivă pentru îmbunătățirea durabilității componentelor în secțiunile "fierbinți", conducând implicit la creșterea eficienței acestora în funcționare. Stratul cu rol de barieră termică reduce temperatura fluxului fierbinte al gazelor din camera de combustie la contactul cu materialul metalic, reducând astfel degradarea mecanică și corozivă a componentelor. Alternativ, temperatura în camera de combustie poate crește conducând la o utilizare mult mai eficientă a combustibilului. Asemenea materiale de strat trebuie să posede conductivitate termică redusă, cele mai utilizate fiind straturile ceramice pe bază de $ZrO_2-Y_2O_3$ și uneori $CoSiO_4$, $CaTiO_4$ [11]. Aceste straturi asigură izolarea termică a componentelor iar straturile intermediare MCrAlY îmbunătățesc rezistența la corozivitate și oxidare (Fig. 2.30) [11, 17–20].

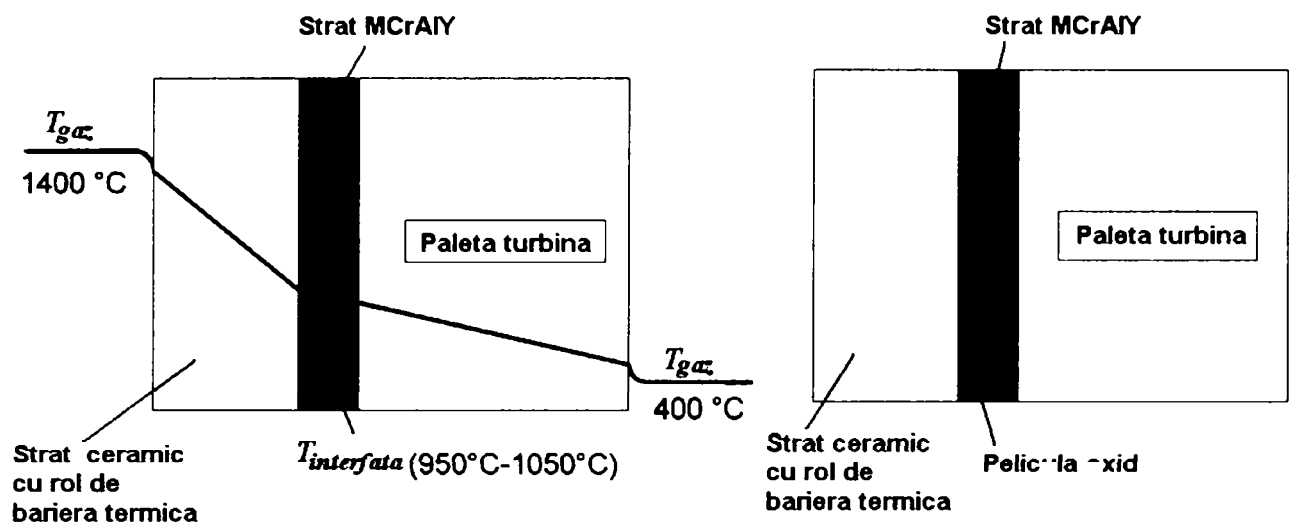


Fig. 2.30 Sistem strat MCrAlY-TBC

Straturile MCrAlY au fost dezvoltate de Pratt & Whitney la mijlocul anilor 60, primul strat fiind FeCrAlY, ulterior apărând cele cu bază de Co (1974) și Ni [7, 13–15]. Straturile CoCrAlY posedă o bună rezistență la coroziune și oxidare dar o ductilitate limitată, straturile NiCrAlY însă, o bună ductilitate dar o rezistență la coroziune mai redusă. Ca și compromis s-au dezvoltat straturile CoNiCrAlY și NiCoCrAlY.

În general, principalele cerințe pe care aceste straturi trebuie să le îndeplinească sunt:

Protecție împotriva oxidării:

- creșterea lentă a unei pelicule stabile de oxid la suprafață;
- bună adeziune a peliculei de oxid la materialul stratului;
- o concentrație suficient de înaltă în Al (respectiv Cr) pentru formarea unei pelicule stabile și continue de oxid.

Stabilitate la interfață:

- aderență, interdifuzie minimă cu substratul;
- compatibilitate chimică și mecanică cu substratul;
- absența fazelor fragile la interfața strat-substrat.

Adeziunea stratului ceramic:

- ajustarea coeficienților de dilatație termică între stratul intermediar (MCrAlY) și cel ceramic;

- reducerea punctelor de tensiune datorate deformărilor plastice sau viscoplastice.

Stabilitate proprietăți:

- rezistență la diferitele încărcări la care sunt supuse în timpul funcționării (oboseală, șocuri termice, fluaj).

Pentru aplicații în industria aeronautică, straturile MCrAlY conțin cca. 16-20% Cr și 8–13 % Al. În cazul straturilor intermediare utilizate pentru turbinele staționare cu gaz, conținutul de Cr este ceva mai ridicat iar cel de aluminiu cuprins între limitele 5-8 %. Aluminiul influențează rezistența la oxidare iar cromul rezistența la coroziune [12]. Straturile MCrAlY cu bază de Ni, Co, Fe sunt utilizate ca straturi protectoare pentru paletele turbinelor, pe substraturi cu bază de Ni și Co, mai rar cu bază de Fe. Influența *elementelor de aliere* asupra acestora straturi este descrisă în cele ce urmează:

⇒ Aluminiu:

- elementul ce formează pelicula protectoare de oxid Al_2O_3 (**TGO** – Thermally Grown Oxid);
- este utilizat ca element de aliere în aliaje cu bază de Ni, Co, Fe pentru protecție împotriva oxidării până la temperaturi de 1200-1300°C;
- formează faza γ' în aliajele cu bază de γ/γ' -Ni.

⇒ Crom:

- element ce formează o peliculă protectoare de Cr_2O_3 , este utilizat ca element de aliere în aliajele cu bază de Ni, Co, Fe pentru protecție împotriva oxidării și coroziunii până la 900°C;
- reduce nivelul critic de Al necesar formării peliculei protectoare de alumină, la temperaturi de cca. 900°C;
- pelicula de oxid de Cr tinde să stabilizeze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, dar la temperaturi mai ridicate de 900°C tinde să se volatilizeze.

⇒ Ytriu:

- element activ la oxigen (RE-elemente 'reactive') ce se adaugă în aliaje care sunt utilizate la temperaturi ridicate, în cantități mici, îmbunătățind rezistența la oxidare și aderența peliculelor de oxid;

- poate fi adăugat ca element de aliere, prin implantare ionică sau adăugat ca particule dispersate de oxid în aliaj [11, 20–24]
- favorizează oxidarea selectivă a Al sau Cr;
- mărește difuzia oxigenului și reduce difuzia Al, favorizând creșterea peliculei de oxid la interfață [11];
- reduce viteza de creștere a peliculei de oxid de la suprafață (în special în cazul Cr_2O_3);
- îmbunătățește aderența peliculelor de Al_2O_3 și Cr_2O_3 (Fig. 2.31) [11, 22, 23, 27, 43–45];
- simultan cu formarea peliculei de oxid, elementele active la oxigen vor fi intern oxidate, în apropierea interfeței peliculă de oxid/ aliaj și, în particular, la limitele dintre grăunți ale aliajului; astfel se pot forma mici insule de oxid (pegs) conectate la pelicula de oxid de la suprafață, acestea putând servi la “ancorarea” mecanică a peliculei de oxid la suprafața stratului de acoperire. Cu toate acestea, formarea acestor “pegs” de oxid nu este neapărat necesară pentru o bună aderență a peliculei formate [11, 25];
- cercetări efectuate au demonstrat că pentru a obține efecte benefice prin adaosul de RE, este important ca acestea să fie fin dispersate și prezente în cantități mici (0,3-0,8% Y); cantități mari de RE au ca rezultat apariția fazelor intermetalice ale elementelor respective la limitele dintre grăunți ce vor fi preferențial oxidate putând produce coroziunea locală [11, 16, 21, 26].

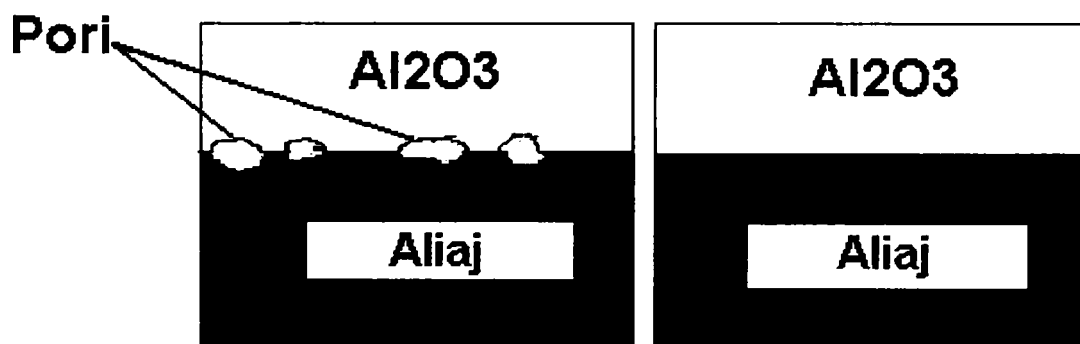


Fig. 2.31 Efectul apărut în cazul unui conținut scăzut în elemente active la oxigen asupra formării peliculei de alumina
((a)– fără RE, (b)– cu RE)

⇒ Straturile MCrAlY mai pot conține cantități reduse de elemente de aliere precum: Zirconiu: efecte asemănătoare cu cele ale Ytriu-lui; Hafniu: de asemenea îmbunătățește aderența peliculelor de oxid precum și cea a stratului ceramic de la suprafață; Tantal (3-8%): reduce coeficientul de expansiune termică, îmbunătățește rezistența la coroziune și oxidare, reduce interdifuzia Ni, o ușoară creștere a rezistenței la fluaj [14, 15]; Titan: accelerează formarea peliculei de Cr₂O₃ la interfața metal/ oxid, reduce coeficientul de expansiune termică în aliajele cu bază de Ni [14], Reniu (max. 3%): “rafinează” morfologia stratului, îmbunătățește rezistența la oboseală și stabilitatea la difuzie [15]; Platina (3-6%): cauzează reducerea dilatării termice, o ușoară creștere a rezistenței la fluaj precum și o ușoară reducere a fragilității, împiedică formarea porilor la interfața strat MCrAlY – TBC, situație posibilă în cazul existenței unor mici cantități de impurități de sulf în MCrAlY [14, 15].

Straturile MCrAlY sunt sisteme multifazice, având uzual o matrice formată din cristale mixte de γ -Ni (cfc) / γ' -(Ni,Co,Fe)₃Al (cfc), cu o distribuție “grosolană”, în care se observă o distribuție fină de faze bogate în Al: β -(Ni,Co,Fe)Al (cvc). Uneori alte faze ce pot fi identificate sunt α - sau σ -Cr sau α -Co, mai rar faza ϵ -Co ce apare în cazul aliajelor cu un conținut foarte mare de Co [15]. Compoziția chimică a aliajelor respective este răspunzătoare de formarea fazelor în strat.

Structura rețelei	Cubic cu volum centrat (cvc)		Cubic cu fețe centrate (cfc)	
	Co, Ni	Fe	Co, Ni	Fe
Parametrul rețelei	0,288 nm	0,2903 nm	0,357 nm	0,578 nm
NOTAȚIE	β -(Ni,Co,Fe)Al		γ' -(Ni,Co,Fe) ₃ Al	

Tabel 2.6: Structura rețelei cristaline pentru fazele prezente în straturile MCrAlY

În timpul funcționării în atmosferă oxidantă, la suprafața aliajului se va forma de regulă o peliculă de Al₂O₃ (TGO), corespunzător modificându-se și compoziția chimică a stratului. Fazele bogate în Al se dizolvă, dezvoltând în vecinătatea peliculei respective de oxid o zonă cu o morfologie în continuă schimbare. Faza β este de regulă răspunzătoare de formarea peliculei de oxid ea fiind numită și “rezervor” de aluminiu. Prin creșterea peliculei de oxid, la suprafața stratului, va apărea o zonă sărăcită în fază β (Fig. 2.32).

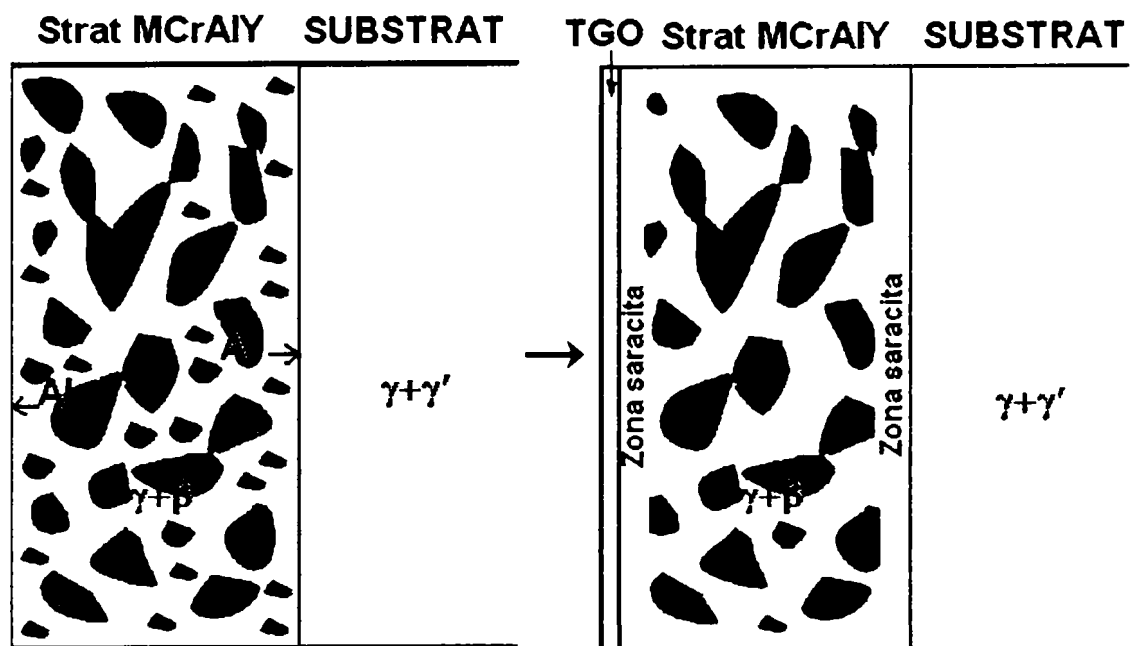


Fig. 2.32 Microstructura aliajului MCrAlY
cu formarea peliculei de Al_2O_3 și sărăcirea în fază β

Compoziția stratului de acoperire trebuie astfel aleasă încât să dispună de rezerve suficiente de Al pentru a fi posibilă formarea și menținerea pe durata îndelungată, și în condițiile stringente de funcționare, a unei pelicule stabile de oxid. Pentru a prelungi durata de viață a straturilor, rezervorul de Al este de regulă înglobat într-o singură fază (respectiv β) care la temperatura de funcționare se dizolvă (consumă) foarte lent. Prin intermediul adaosurilor de RE, stabilitatea fazei β va crește, sărăcirea aliajului în faza β va fi încetinită, simultan reducându-se și viteza de creștere a peliculei de oxid la suprafață [15, 30, 31].

În timpul operării, în funcție de compoziția stratului precum și de cea a substratului, pot avea loc procese de interdifuzie între aceste doua componente, ce poate conduce la o modificare a compoziției chimice, influențând morfologia constituenților precum și proprietățile fizico-mecanice [32]. O serie de cercetări efectuate au demonstrat că elementele Co, Ta, Hf, Re etc., din compoziția superaliajelor (substrat), pot difuza în stratul intermediar, ajungând parțial chiar și în stratul ceramic. Elemente ca W și Mo reduc rezistența la oxidare a stratului, iar cele precum Ti, Ta, Re ajunse în pelicula de oxid, pot conduce la formarea altor forme de oxid ce pot cauza puncte de tensiune suplimentare, rezultatul final fiind eșecul prematur al stratului ceramic [15, 32]. Viteza de difuzie a acestor elemente în stratul intermediar

este redusă, limitele dintre grăunți fiind probabil utilizate ca și canale de difuzie [15, 33].

La temperaturi mai mari de 950°C, difuzia Al din stratul intermediar spre substrat poate conduce la o sărăcire a aliajului în acest element. Astfel rezervorul de Al necesar formării TGO este redus considerabil, având ca efect formarea de pori (pori Kirkendall) la interfață sau dizolvarea stratului protector [34]. Există mai multe concepte pentru a împiedica apariția unor astfel de procese de interdifuzie, cea mai simplă cale fiind reducerea temperaturii [32]. În situația în care se impun temperaturi ridicate, în ultimii ani s-au efectuat cercetări asupra posibilității de aplicare a unor bariere de difuzie între substrat și stratul de acoperire, respectiv depunerea între cele două componente a unor straturi cu diferite compoziții chimice, cu grosimi de cca. 0,5 – 1,5 mm. Pentru reducerea interdifuziei au fost efectuate cercetări privind aplicarea de straturi de W (ce limitează interdifuzia Cr și Nb), Ni-Re, PtAl₂ sau straturi amorfe de Al-O-N [35]. Bariere de difuzie din Al₂O₃ amorf par a nu fi adecvate, în contrast, straturi foarte înguste de alumină prezentând un bun efect de `blocare` a stratului [36]. Problematică rămâne însă integrarea mecanică a acestor straturi de regulă foarte fragile.

Așa cum s-a amintit anterior, protecția componentelor metalice la oxidare se bazează pe creșterea lentă a unei pelicule stabile, compacte și aderente de oxid. Comportamentul la oxidare al straturilor este influențat în mare măsură de compoziția chimică (Fig. 2.33, 2.34), temperatură, metoda de depunere, mediu etc., dar de regulă pelicula de oxid formată la suprafață este constituită din Al₂O₃ [37–42].

Oxidul de aluminiu poate apare sub forma diferitelor lui faze metastabile: θ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, singura fază stabilă fiind α -Al₂O₃, ce se formează la temperaturi mai mari de 900°C, fie direct, fie din fazele metastabile θ , γ , δ (tabel 2.7).

Fază	γ -Al ₂ O ₃	δ -Al ₂ O ₃	θ -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ (stabil)
Temperatură	<750°C	750-900°C	~900-950°C	>950°C
Rețea	cubică	tetragonală	monoclinică	hexagonală

Tabel 2.7: Fazele stabile și metastabile ale oxidului de aluminiu

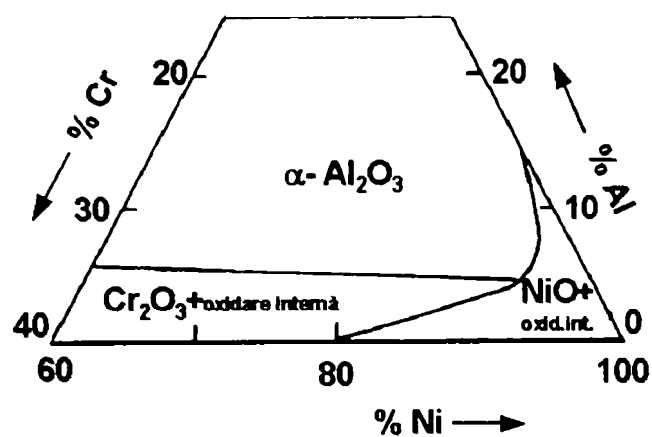


Fig. 2.33 Diagrama oxizilor formați în sistemul Ni-Cr-Al la temperatura de 1000°C

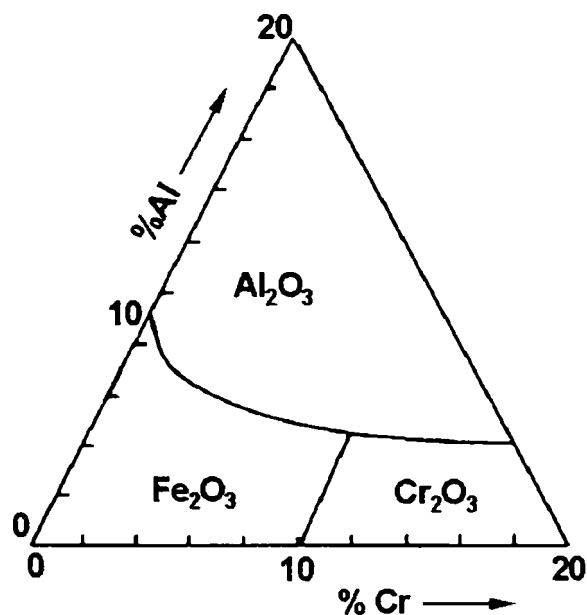


Fig. 2.34 Diagrama oxizilor formați în sistemul Fe-Cr-Al la temperatura de 1000°C

Trecerea oxidului din fazele metastabile în faza α este ireversibilă, putând fii însoțită de o reducere de volum ce poate genera zone cu tensiuni, conducând la formarea de pori sau fisuri. Morfologiile oxidului de aluminiu diferă între ele, astfel θ - Al_2O_3 prezintă o morfologie aciculară (Fig. 2.35), în timp ce α - Al_2O_3 prezintă o structură columnară, în cuiburi sau lamelară [37–41].

Pelicula de oxid de aluminiu formată la suprafață se consumă în timp, refăcându-se însă continuu dacă stratul dispune de rezerve suficiente în Al. Pentru ca pelicula formată să fie continuă și densă este necesar ca aliajele MCrAlY să conțină min. 8% Al (CoNiCrAlY) respectiv ~4,5 Al % (FeCrAlY) (Tabel 2.8). În condițiile în care stratul nu mai poate furniza Al, alți oxizi se pot forma la suprafață, ca de exemplu Cr_2O_3 ,

CoO, NiO, Fe₂O₃ sau oxizi micști – spinelii (Fig. 2.36 (c)): Ni(Cr,Al)O, Co(Cr,Al)O, Fe(Cr,Al)O etc., oxizi ce nu asigură protecția dorită.

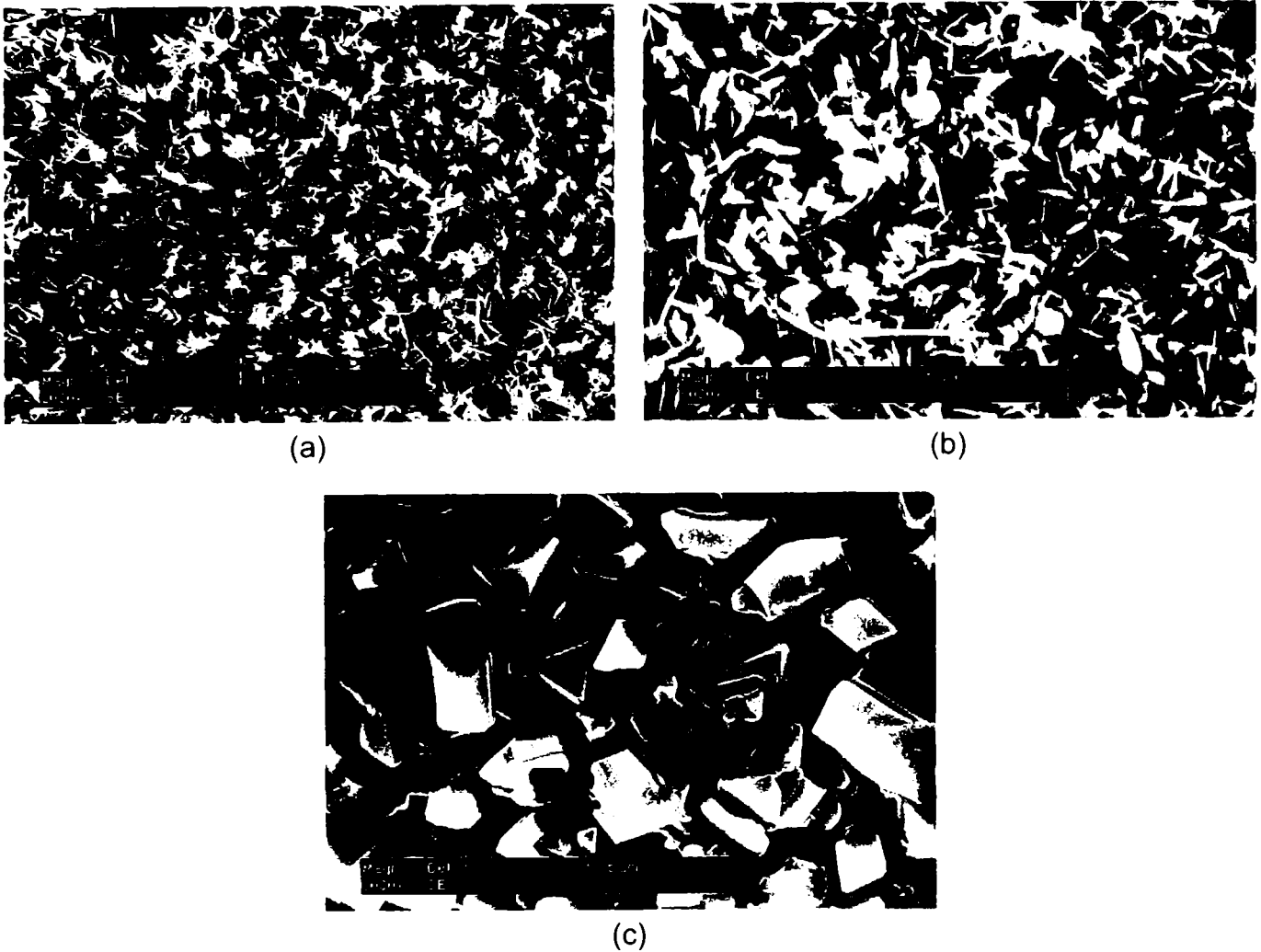


Fig. 2.35 Morfologii ale oxidului de Al₂O₃ (a, b):

θ– acicular; α– cuiburi, lamele

și ale unui oxid spinel (c) formate pe suprafața unui strat MCrAlY

Apariția altor forme de oxizi depinde de compoziția chimică respectiv de concentrația de Al în strat. Formarea acestor oxizi poate avea loc fie într-o fază incipientă de oxidare, fie după o perioadă mai îndelungată, atunci când concentrația în Al a scăzut sub o anumită limită.

Aliaj	Compoziție [%]				Concentrație minimă de Al admisă
	Cr	Al	Y	rest	
CoNiCrAlY	17-30	8-15	≤1	Co, Ni	~5%
FeCrAlY	20-25	4,5-6	≤1	Fe	~2%

Tabel 2.8: Compoziția chimică a straturilor MCrAlY

În funcție de concentrația în elementele de aliere a straturilor, comportamentul acestora la oxidare poate fi descris astfel:

⇒ În cazul aliajelor cu o concentrație în Al (sau Cr) insuficientă pentru a forma o peliculă de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (respectiv Cr_2O_3), aceasta va conține pe lângă oxizii amintiți anterior, și spineli. Aliajul va fi în acest caz susceptibil la fenomenul de oxidare internă. Creșterea peliculei de oxid va fi determinată în special prin difuzia Ni, Co sau Fe în oxizi corespunzători, în peliculă.

⇒ Pentru aliajele cu un conținut suficient de mare în Cr dar relativ redus în Al, cromul va fi oxidat selectiv, pelicula formată la suprafață fiind constituită din Cr_2O_3 . Suplimentar, aluminiul va fi oxidat intern. Oxidarea va fi în acest caz determinată în primul rând de creșterea prin difuzie a peliculei de Cr_2O_3 .

⇒ În cazul aliajelor cu o concentrație în Al suficient de mare, oxidarea selectivă a Al va conduce la formarea la suprafață a unei pelicule de alumină. Oxidarea va fi deci determinată de creșterea prin difuzie a peliculei de Al_2O_3 .

În cazul aliajelor MCrAlY, ușurința formării peliculei de Al_2O_3 la suprafață respectă ordinea: Fe-Cr-Al>Ni-Cr-Al>Co-Cr-Al [46–48].

Straturile de acoperire MCrAlY pot fi depuse prin numeroase procedee (EB-PVD, CVD, VPS), în ultimii ani însă a fost adoptat procesul HVOF, respectiva tehnică devenind “populară” datorită flexibilității, costurilor reduse, dar în special datorită calității acoperirilor rezultate.

CAPITOL 3

Analize efectuate asupra pulberilor MCrAlY și asupra straturilor depuse prin procedeul de pulverizare termică HVOF

3.1 Procedură experimentală

Diferite variante de pulbere MCrAlY (Tabel 3.1) au fost depuse prin procedeul de pulverizare termică HVOF pe substraturi metalice, obținându-se straturi cu grosimi variind în intervalul 200 – 300 μm .

Material		Compoziție chimică						
Notăție	Pulbere	Co [%]	Ni [%]	Fe [%]	Cr [%]	Al [%]	Y [%]	Al ₂ O ₃ – nanopulbere [%]
Proba 1	CoNiCrAlY 8	37,5	32	–	22	8	0,5	–
Proba 2	CoNiCrAlY 8+ 2% Al ₂ O ₃	37,5	32	–	22	8	0,5	+ 2 %
Proba 3	CoNiCrAlY 8+ 4% Al ₂ O ₃	37,5	32	–	22	8	0,5	+ 4 %
Proba 4	CoNiCrAlY 12	30,75	26,25	–	30,2	12	0,8	–
Proba 5	CoNiCrAlY 15	25,5	21,8	–	36,8	15	0,9	–
Proba 6	FeCrAlY	–	–	75,58	18,4	5,95	0,07	–

Tabel 3.1: Compoziția chimică a pulberilor MCrAlY

3.1.1 Obținerea pulberilor MCrAlY

Pulberile CoNiCrAlY (8,12 și 15 % Al) și FeCrAlY au fost produse prin metoda atomizării cu gaz, granulația particulelor rezultate având dimensiuni de $-45 +22 \mu\text{m}$ pentru CoNiCrAlY (Firma Thermico/ 830/1) respectiv $-45 +22,5 \mu\text{m}$ pentru FeCrAlY

(Firma H.C. Starck/ AMPERSINT®0556,41). Pentru creșterea conținutului în Al până la 12 respectiv 15% Al, s-a utilizat un amestec de pulbere CoNiCrAl standard (8% Al) cu pulbere CrAlY.

Procedeele de atomizare (cu gaz, apă, centrifugală) au o largă utilizare pentru producerea de pulberi ce urmează a fi depuse prin pulverizare termică. Pulberile obținute au de regulă o formă sferică și dimensiuni cuprinse în intervalul 25 – 100 μm, variația parametrilor de procesare permițând modificarea morfologiei particulelor și mărimea distribuției acestora. În fig. 3.1 este prezentat schematic principiul procedeeului de atomizare.

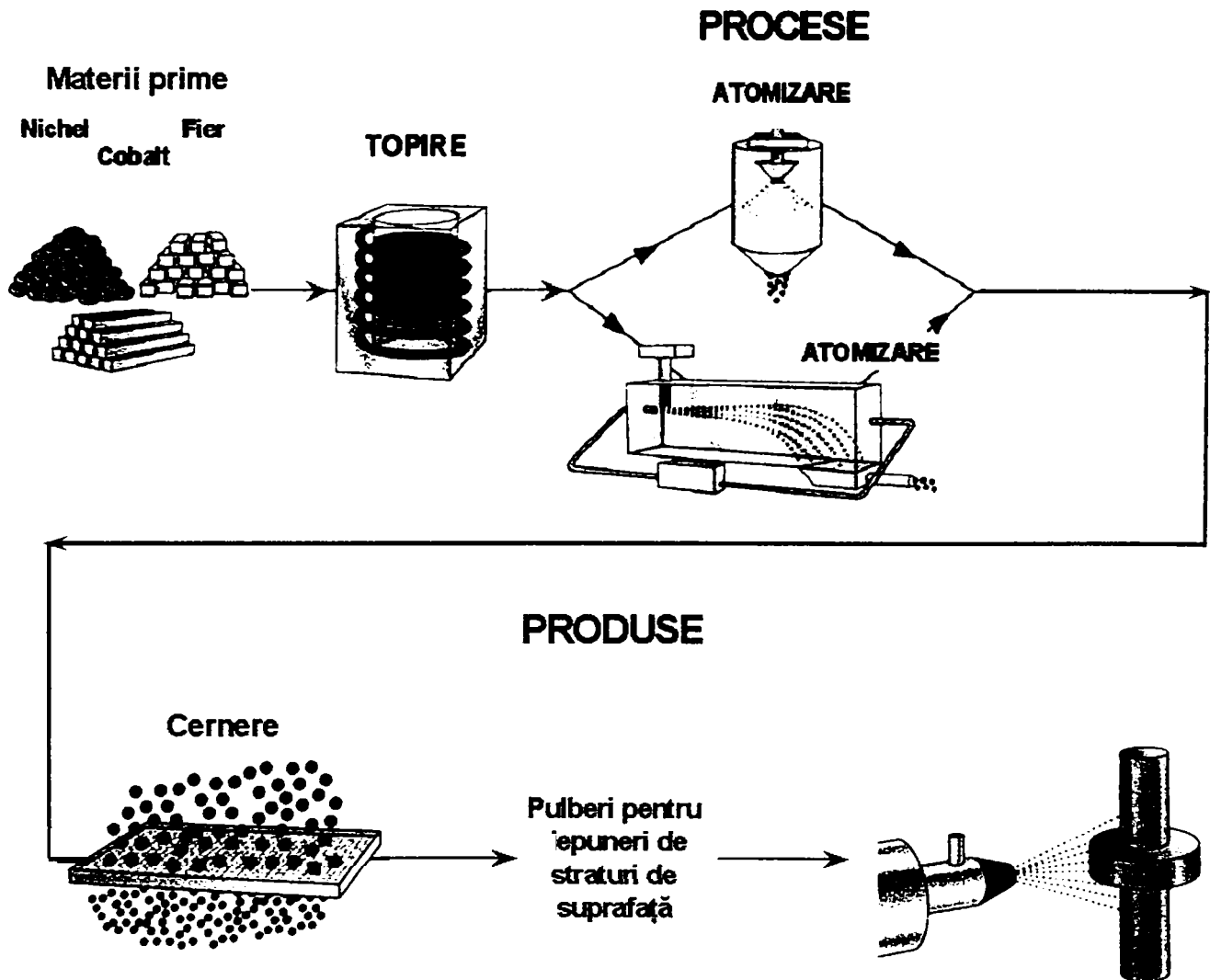


Fig. 3.1 Reprezentarea schematică a procesului de obținere a pulberilor prin procedeul atomizării

Principalele componente ale dispozitivului sunt: creuzetul în care sunt topite materialele, un atomizor cu sistemul de control aferent, camera de răcire, sistemul de înmagazinare și alimentare cu gaz sau apă, dispozitiv de răcire și dispozitiv de colectare a pulberii.

Atomizarea cu gaz se poate realiza în atmosferă de aer, abur, azot, argon sau heliu. Cantitatea topiturii metalice poate varia între 20 – 500 kg. Încălzirea rapidă prin inducție a creuzetului (ce se poate găsi în interiorul sau în afara pulverizatorului) și aducerea materialului în starea de topitură, asigură o puritate ridicată a metalelor și aliajelor prelucrate. Debitul de curgere al topiturii în cadrul procesului de atomizare poate varia în intervalul 20 – 60 kg/min, durata totală a procesului de atomizare în unități mici sau în laboratoare putând fi mai scurtă de 30 secunde. Factorii ce pot influența mărimea și calitatea pulberii obținute depind de parametrii procesului și anume:

- distanța jetului de atomizare, geometria și presiunea acestuia,
- geometria diuzei,
- viteza de curgere a topiturii, viteza de curgere a mediului atomizant,
- supraîncălzirea materialului brut,
- puritatea gazului, aceasta controlând puritatea produsului rezultat (de regulă sunt folosite gaze inerte cu o puritate de 99, 99%).

Pulberile sunt fracționate după cerințe, putând fi oferite în această variantă sau supuse unor operații de cernere pentru rafinare, în scopul de a se asigura compoziția chimică specificată și de asemenea o distribuție uniformă a mărimii particulelor.

Pentru obținerea pulberilor modificate, s-a recurs la amestecarea mecanică a pulberii CoNiCrAlY (8 % Al) cu nanopulbere de Al₂O₃. Așa cum s-a amintit anterior, straturile MCrAlY trebuie să conțină suficient Al pentru ca pelicula de oxid de la suprafața să fie constituită numai din Al₂O₃, să fie continuă și uniformă, fiind în același timp necesar ca pelicula să crească în fază incipientă repede iar apoi foarte lent pentru ca Al să rămână cât mai mult în strat. Stratul subțire de nanoparticule de pulbere de

Al₂O₃ ce înconjoară particulele MCrAlY are rolul de a acționa ca o barieră de difuzie, frânând migrarea Al din faza β respectiv încetinind difuzia acestuia și implicit viteza de creștere a peliculei de Al₂O₃ la suprafața stratului MCrAlY. Scopul utilizării acestui „amestec” de nano– micro– pulberi este să se asigure o creștere a conținutului de Al și totodată o viteză redusă de formare a peliculei de oxid la suprafața stratului MCrAlY.

3.1.2 Parametrii de depunere a straturilor MCrAlY prin procedeul de pulverizare termică HVOF

Datorită naturii diferite a pulberilor (CoNiCrAlY cu diferite % de Al, CoNiCrAlY modificată cu nanopulbere de Al₂O₃, FeCrAlY), funcție de caracteristicile acestora, a fost necesară modificarea și ajustarea parametrilor procesului de depunere (Tabel 3.2). Pentru asigurarea aderenței straturilor la materialul de bază, înaintea depunerii acesta a fost supus operației de sablare.

Descriere Probă		CoNiCrAlY (Proba 2, 3)	CoNiCrAlY 8% Al / + Al ₂ O ₃ nanopulbere (Proba 1, 4, 5)	FeCrAlY (Proba 6)
Firma		Thermico	Fortis	Karl Schumacher
Tip Arzător HVOF		CJS k 5,2 C	K2	CJS k 5,2 C
Substrat		oțel	oțel	oțel
Pulbere	Material	CoNiCrAlY 12, 15 % Al	CoNiCrAlY 8% Al / CoNiCrAlY 8% Al + 2/+4 % Al ₂ O ₃ - nanopulbere	FeCrAlY
	Granulație [μm]	-45+22	-45+22	-45+22,5
Pregătire substrat		sablare corund	sablare corund	sablare corund
Dozator pulbere		Twin	Twin	Twin
Turație dozator pulbere [rot/min]		2×5	2,5	2×2
Gaz purtător (azot) [l/min]		10	11	10
Gaze de ardere	Oxigen [l/min]	40 m ³ / h	51 m ³ / h	40 m ³ /h
	Kerosină [l/h]	4,5	24	7
Duză pistol: lung./diametru [mm]		100/10	φ 11 mm	100/10
Distanța de pulverizare [mm]		230	300	230
Număr de treceri		30	x	50
Grosime strat [μm]		~ 300	~ 300	~ 250

Tabel 3.2: Parametrii de depunere prin pulverizare termică HVOF

3.1.3 Tratamentul termic aplicat straturilor MCrAlY

După acoperirea cu straturi de protecție, în scopul obținerii unor proprietăți optime, paletel turbinelor sunt supuse unui tratament termic. Tratamentul este aplicat în scopul omogenizării structurii stratului de acoperire, pentru reducerea porozității și a tensiunilor interne, pentru precipitări de faze, în special a fazei γ' -AlNi₃ ce joacă un rol foarte important în rezistența materialului în domeniul temperaturilor înalte. Acest tratament, aplicat componentelor având ca material de bază aliaje de Ni și acoperite cu straturi MCrAlY (unde M= Co sau/și Ni), constă în 2 etape (Fig. 3.2):

➡ În *prima etapă* se realizează o încălzire a probelor în cuptor cu o viteză de cca. 10°C/min, în vid, până la temperatura de 1120°C, cu menținere timp de 2 h, urmată de răcire (până la 800°, probele rămânând în cuptor iar de la această temperatură răcirea făcându-se în aer). În această etapă se produce omogenizarea structurii și închiderea porilor rezultați în urma depunerii prin pulverizare termică. Totodată, ca urmare a temperaturii ridicate și a procesului de difuzie accentuat, între materialul de bază și stratul de acoperire se va forma o peliculă de difuzie ce joacă un rol important în adeziunea stratului MCrAlY la substrat.

➡ În *etapa a doua* de tratament, stratul va fi încălzit într-un cuptor obișnuit (în aer) cu o viteză de cca. 10°C/min, până la temperatura de 845°C, cu o menținere de 24h, urmată de răcire rapidă până la temperatura camerei, în această etapă producându-se precipitarea de fază γ' și formarea fazei β -NiAl.

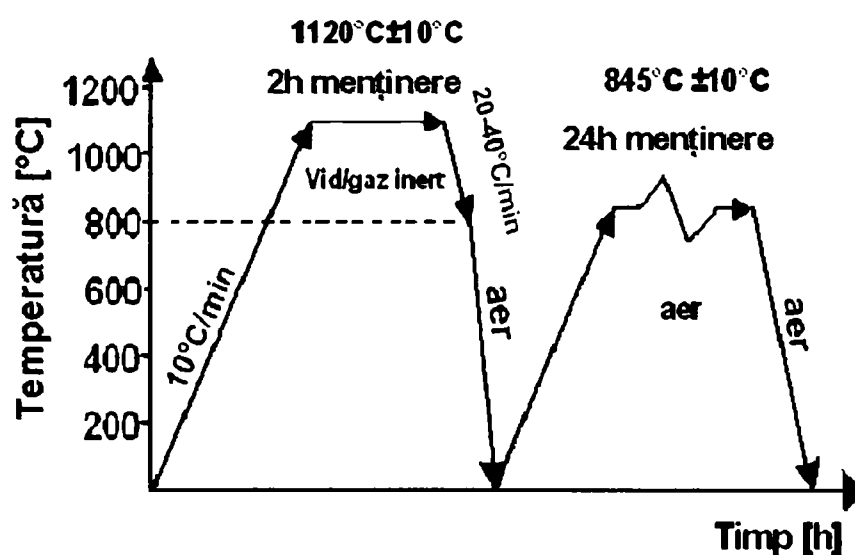


Fig. 3.2 Diagrama de tratament termic aplicat straturilor MCrAlY

În cazul straturilor de acoperire FeCrAlY, tratamentul termic ce se aplică constă în încălzirea în vid la temperatura de 1200°C, urmată de o menținere de 25 ore, în scopul omogenizării și reducerii porozității [62].

3.1.4 Experimentele de oxidare aplicate straturilor MCrAlY

Procesul de oxidare a metalelor are ca rezultat formarea unui oxid solid ce aderă la suprafața metalică. În acest caz, proba supusă oxidării va crește în greutate, în funcție de temperatură putând avea loc însă și o evaporare de material (respectiv oxid), aceasta având ca efect o pierdere în greutate. În asemenea cazuri, este important a urmări și studia cinetica și viteza de oxidare prin măsurarea modificării de greutate a probelor metalice și modul în care acestea reacționează cu gazul reactant. Asemenea studii se pot realiza prin intermediul termogravimetriei.

Analiza termogravimetrică este utilizată pentru testarea unei largi varietăți de materiale incluzând straturi de suprafață, polimeri, mase plastice, compozite, adezivi, materiale organice etc.. Este o metoda cantitativă precisă pentru determinarea modificării (a creșterii sau a scăderii) de greutate a probei analizate, ca urmare a formării/volatilizării/arderii unor compuși.

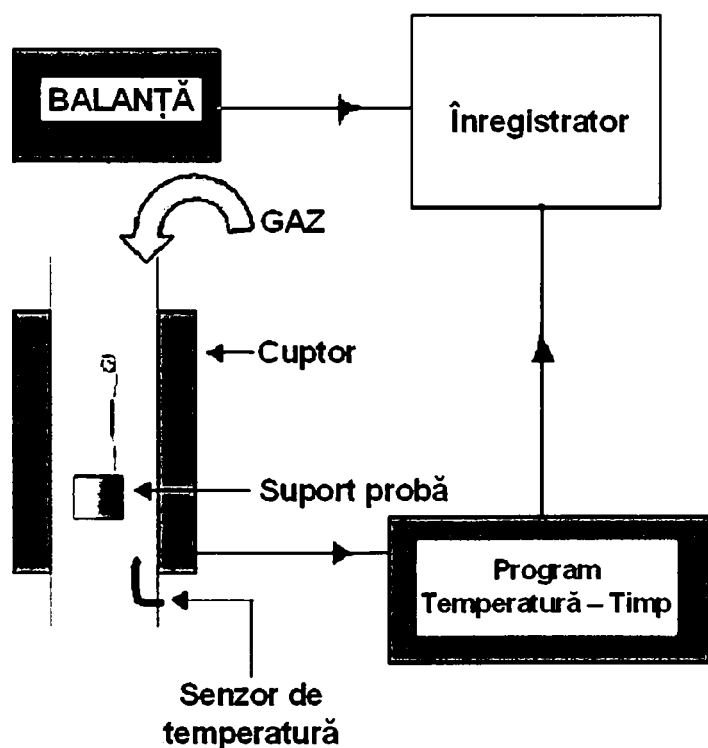


Fig. 3.3 Reprezentarea schematică a unei balanțe termogravimetrice

Principalele componente ale echipamentului utilizat (termobalanța) sunt:

- balanță,
- cuptor,
- echipament pentru programare și reglare temperatură și atmosferă,
- suport probă,
- echipament de înregistrare a datelor.

Sensibilitatea balanței este în mod obișnuit de cca. 1 μg , cu o capacitate de câteva sute de mg. Cuptorul funcționează până la temperaturi de cca. 1200 °C (funcție de modelul termobalanței), cu o viteză de încălzire de max. 100° C/ min. Suportul (creuzet) în care se introduce proba poate fi confecționat din aluminiu, platină, oxid de siliciu sau de aluminiu. Temperatura cuptorului este controlată și stabilită anterior, înaintea începerii măsurătorii, realizându-se un program de funcționare temperatură/ timp. Termobalanțele sunt în majoritatea cazurilor echipate cu un sistem de înregistrare automată și continuă a modificării greutății probelor cercetate [63].

Acesta reprezintă un mare avantaj în cazul analizelor detaliate a vitezei și al studiului asupra oxidării, ce acoperă perioade extinse de timp. Viteza de creștere sau de scădere în greutate va fi ușor determinată cu ajutorul curbelor termogravimetrice înregistrate de echipamentul respectiv. Masa probei va fi monitorizată funcție de temperatură (1) sau de timp (2). Variabila măsurată este:

$$m = m(T) \text{ sau } \quad \Delta m = m(T) - m_0 \quad (3.1.4 - 1)$$

$$m = m(t) \text{ sau } \quad \Delta m = m(t) - m_0 \quad (3.1.4 - 2)$$

unde :

$$\left\{ \begin{array}{l} m = \text{masa probei,} \\ m_0 = \text{masa inițială a probei} \\ T = \text{temperatură} \\ t = \text{timp} \end{array} \right.$$

Experimentele efectuate pentru determinarea cineticii reacției de oxidare a straturilor MCrAlY au fost realizate în aer sintetic, utilizând o balanța TGA 7 – Perkin Elmer (Fig. 3.4). În scopul evitării interdifuziei strat/ substrat pe parcursul experimentelor la temperaturi ridicate (oxidare), stratul a fost îndepărtat de pe substrat.

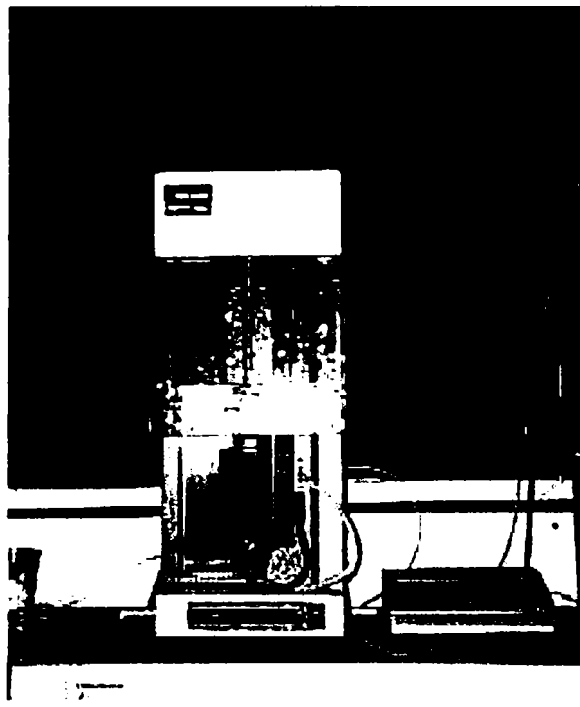


Fig. 3.4 Balanța termogravimetrică TGA – Perkin Elmer

Probele, tăiate la dimensiuni de cca. $6 \times 5,5 \times 0,3 \text{ mm}^2$, au fost supuse oxidării izoterme la 950°C respectiv 1050°C pentru durate de timp de 50 și 100 h, iar cinetica oxidării a fost apoi determinată luându-se în considerare că oxidarea urmează o lege parabolică:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p t \quad (3.1.4 - 3)$$

unde

- Δm = modificare de masa [g];
- A = aria totala a suprafeței probei [cm^2];
- k_p = constanta vitezei de oxidare [$\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}^{-1}$];
- t = timpul de oxidare [s]

Întrucât în urma depunerii prin pulverizare termică HVOF, straturile rezultate prezintă o anumită rugozitate a suprafețelor, pentru o mai bună caracterizare a probelor analizate, înainte de experimentele de oxidare au fost efectuate operații de șlefuire și lustruire metalografică a suprafețelor. Pentru operațiile de șlefuire s-au folosit discuri de SiC (granulație 1000 și 4000), lustruirea realizându-se pe discuri de 9 și 1 μm , utilizând suspensie de diamant și lubrifiant. Pregătirea probelor în vederea analizei

secțiunilor a constat în împachetarea straturilor la cald sau la rece, utilizând un amestec de rășină și bachelită respectiv rășină și un agent de solidificare. După împachetare, în scopul obținerii unor suprafețe lipsite de zgârieturi, probele respective au fost de asemenea supuse operațiilor de șlefuire și lustruire metalografică.

3.1.5 Metode de investigație

Pulberile MCrAlY, straturile după depunere, după tratamentul termic respectiv după cercetările de oxidare au fost caracterizate cu ajutorul *Microscopului Electronic cu Baleiaj* (suprafață și secțiune) și al difractometrului cu raze X.

Microscopul electronic cu baleiaj este utilizat pentru cercetarea:

- morfologiei pulberilor utilizate și a straturilor rezultate după depunerea prin pulverizare termică,
- determinarea grosimii, porozității, aderenței straturilor de suprafață,
- morfologia transformărilor de fază rezultate în urma tratamentelor aplicate,
- analiza peliculei de oxid formate la suprafața straturilor,
- analiza elementară cantitativă.

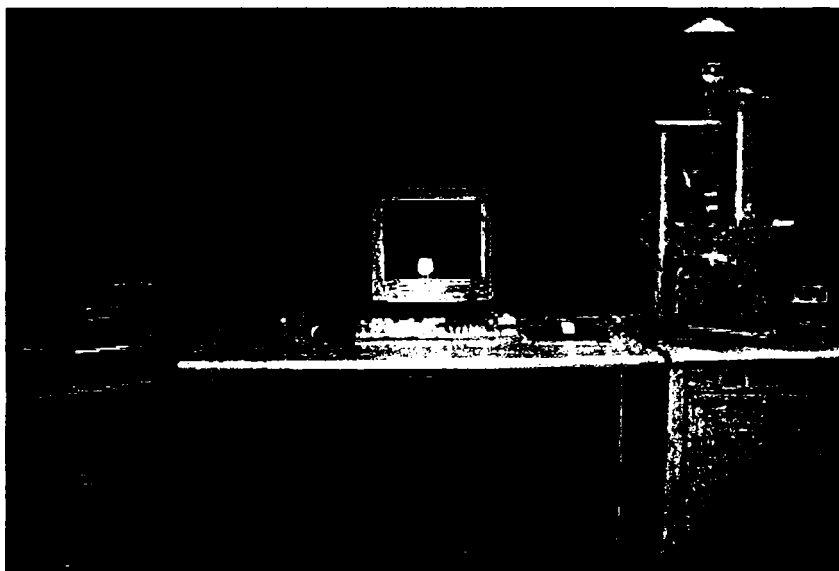


Fig. 3.5 Microscopul Electronic cu Baleiaj cu catod de W (SE/ BSE/ EDX)
XL 30 ESEM (Philips Electron Optics)

Microscopul Electronic cu Baleiaj utilizat pentru analize aparține laboratorului de Știința Materialelor de la Facultatea de Științe Aplicate din Gelsenkirchen fiind un model XL 30 ESEM (Philips Electron Optics) dotat cu detectori SE, BSE și EDX (Fig. 3.5). S-a lucrat în vid înaintat ($3 \cdot 10^{-6}$ - $2,5 \cdot 10^{-5}$) cu o tensiune de 20-25 kV la un curent de 25 μ A.

Pentru identificarea și cuantificarea fazelor pulberilor și straturilor analizate, s-a utilizat un *difractometru cu raze X* model Philips X'Pert MPD PW 3020/10 (Fig. 3.6). Condițiile de funcționare s-au păstrat constante pentru toate măsurătorile lucrându-se la o tensiune de 45 kV respectiv un curent de 50 mA, scanarea probelor realizându-se la un unghi $2\theta = 20$ - 100° , viteza de scanare $0,01^\circ/\text{sec}$, mărimea pasului de scanare de $0,025^\circ$ respectiv timpul per pas de 2,50 sec.

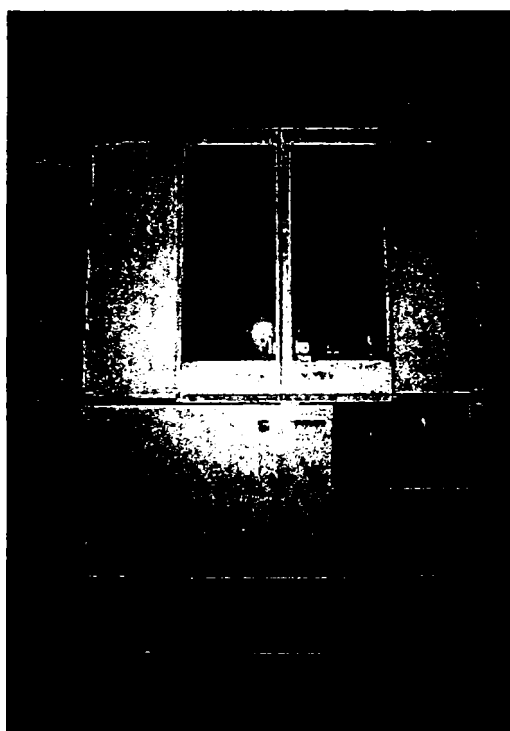


Fig. 3.6 Difractometrul cu raze X
Model Philips X'Pert MPD PW 3020/10

3.1.6 Prelucrarea microgafiilor MEB în Matlab

În vederea prelucrării volumului mare de date, s-a dezvoltat o interfață grafică utilizator (GUI) în Matlab, prezentată în Fig. 3.7.

Interfața permite încărcarea și afișarea imaginii preluate de la microscopul electronic, determinarea prin prelucrări statistice a grosimii peliculei de oxid formate la

suprafață, determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β , precum și determinarea procentului de fază β din stratul MCrAlY.

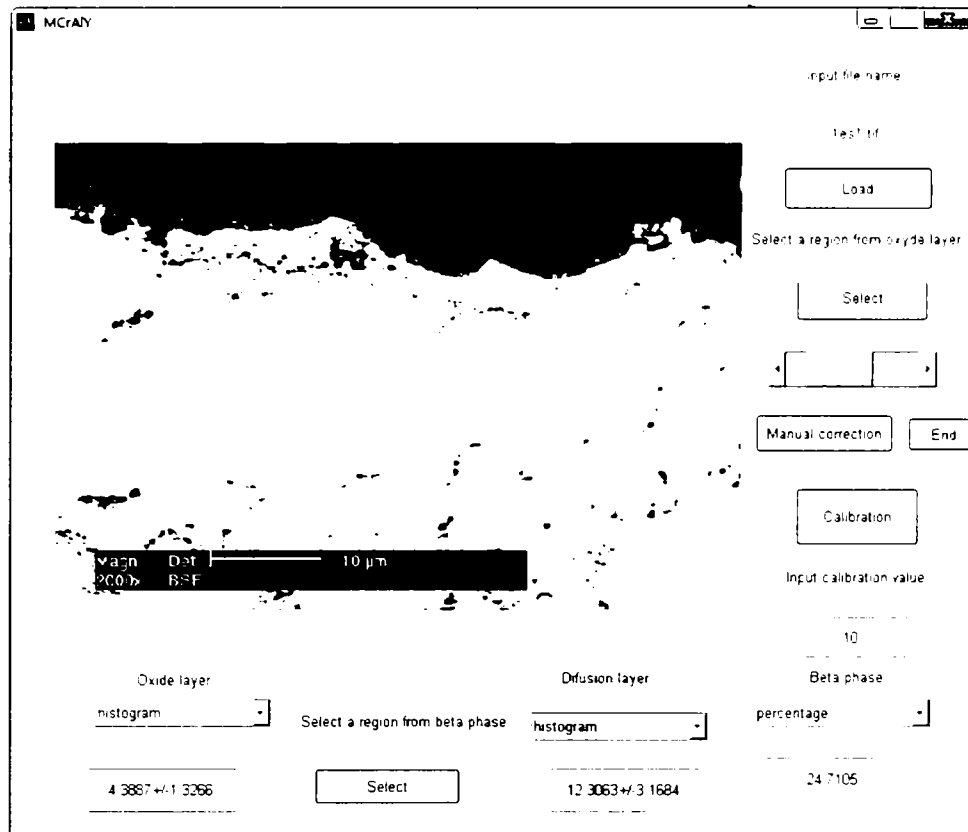


Fig. 3.7 Interfață grafică utilizator

Încărcarea fișierului de la microscop, fișier cu extensia "tif", se face prin intermediul unei casete text, unde se introduce numele fișierului și a unui buton de comandă, ambele elemente fiind plasate în partea superioară dreapta a interfeței.

Pentru a putea decela în condiții bune nivelurile de gri corespunzătoare structurilor din imagine, determinarea nivelului de prag pentru binarizarea imaginii se face prin selectarea unei regiuni din zona stratului de oxid, cu ajutorul butonului de comandă Select, aflat în partea stângă a interfeței. Nivelurile de gri din zona selectată sunt mediate, iar binarizarea imaginii se face prin menținerea pixelilor al căror nivel de gri este cuprins într-un interval de ± 10 față de valoarea medie. Imaginea obținută prin binarizare este prelucrată prin operații morfologice de eliminare a pixelilor singurari, se aplică o dilatare, o umplere a golurilor, iar în final se determină perimetrul imaginii obținute, care se suprapune peste imaginea inițială. În acest fel utilizatorul poate constata eventualele erori ce intervin datorită prelucrării automate. Imaginea obținută este prezentată în Fig.3.8.

Se pot aplica două tipuri de corecții:

- automată – prin modificarea nivelului de prag la care se face binarizarea, realizată cu ajutorul elementului tip culisă aflat sub butonul <Select>;
- manuală – realizată cu ajutorul butonului <Manual correction>.

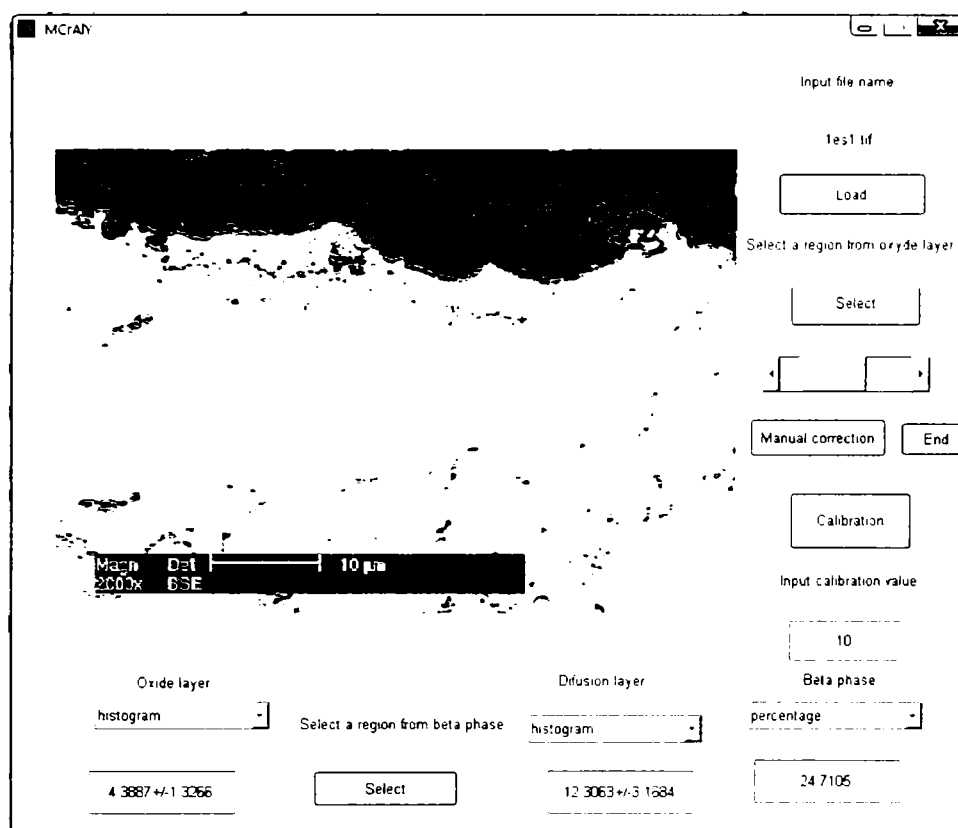


Fig. 3.8 Imaginea perimetrului stratului de oxid obținută prin binarizare și operații morfologice

La acționarea butonului de corecție manuală, cursorul se transformă într-o cruce subțire și se selectează două puncte din stratul de oxid, puncte ce se unesc printr-o linie și se atașează stratului determinat anterior. La terminarea corecțiilor manuale se acționează butonul <End>, obținându-se imaginea finală a stratului de oxid. Efectul acestor corecții se poate observa în Fig. 3.9. Acționarea butonului <End> are ca efect menținerea în imagine doar a corpului cu cea mai mare extindere, respectiv a stratului de oxid.

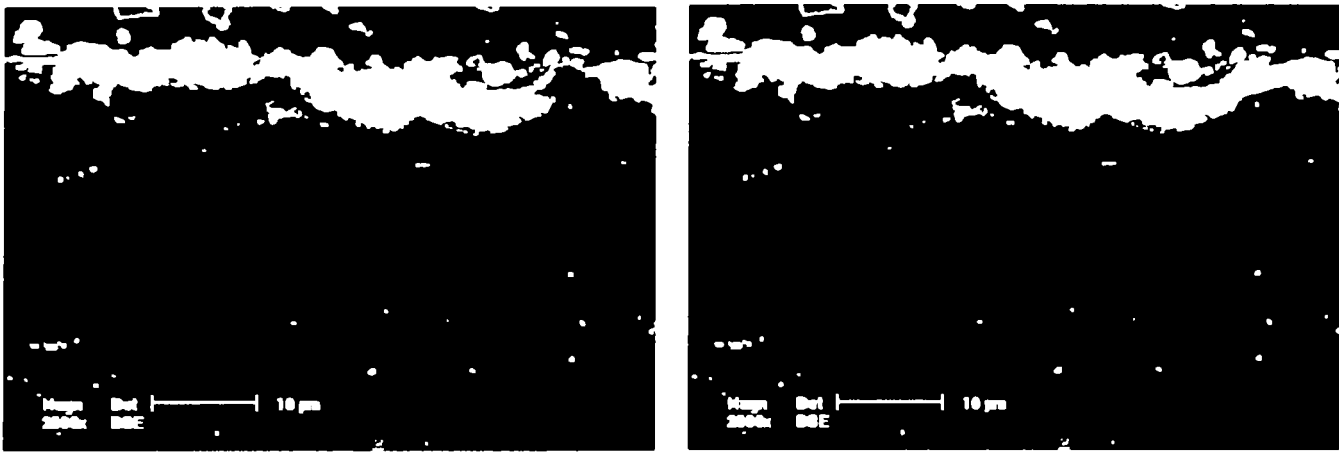


Fig. 3.9 Imaginea înainte și după corecție manuală

Pentru a putea efectua determinările cantitative trebuie făcută calibrarea imaginii. Această operație se realizează prin acționarea butonului <Calibration>, având ca efect transformarea cursorului în cruce subțire, pentru a semnaliza utilizatorului faptul că se așteaptă o selecție. Trebuie selectate extremitățile scalei prezente în imagine, iar în caseta de text trebuie introdusă valoarea corespunzătoare de lungime, în cazul prezentat 10. În momentul calibrării, se revine la imaginea încărcată inițial, pentru a nu influența determinarea datorată operației de dilatare, care a fost aplicată anterior imaginii.

În această etapă imaginea pentru prelucrarea stratului de oxid este finalizată. În partea din stânga jos a interfeței există un meniu tip <pop-up>, ce permite selectarea imaginii corespunzătoare stratului de oxid, a grosimii acestuia, care se afișează în caseta de text situată sub meniu, respectiv a histogramei corespunzătoare. Rezultatele sunt prezentate în Fig. 3.10.



Fig. 3.10. Determinarea grosimii stratului de oxid

Pentru determinarea grosimii stratului de oxid se suprapune peste imaginea stratului o grilă formată din 100 de linii verticale echidistante și se determină lungimile intersecțiilor. În acest mod se obține un șir de 100 de valori de grosimi ale stratului de oxid, ceea ce permite prelucrarea statistică. Valorii medii a șirului de date i se asociază și intervalul de incertitudine determinat pe baza deviației standard, iar prin intermediul histogramei se poate interpreta și uniformitatea stratului de oxid.

Pentru determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β , trebuie selectată o zonă din imagine ce conține faza β . Diferența de intensitate dintre faza β și matricea stratului MCrAlY fiind foarte mică au fost necesare prelucrări suplimentare ale imaginii. Se revine la imaginea inițială, se elimină stratul de oxid și se face o ajustare de intensitate pentru a mări contrastul dintre faza β și matrice. De asemenea, au fost aplicate transformări morfologice: curățire, dilatare și închidere. Imaginea obținută este prezentată în Fig. 3.11.

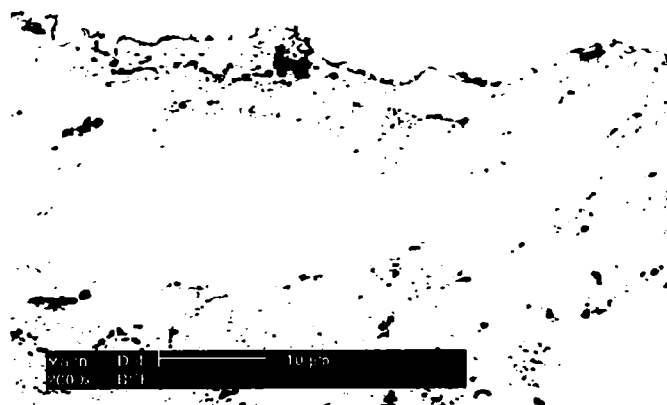


Fig. 3.11 Imaginea după ajustarea intensității

În urma selectării unei zone de imagine ce conține faza β , se face binarizarea pe baza medierii valorii intensității zonei selectate, fiind menținuți pixeli având intensitatea cuprinsă în intervalul ± 5 față de valoarea medie. Imaginea obținută conține doar faza β și la ea s-a suprapus marginea inferioară a stratului de oxid. Imaginea astfel obținută a fost combinată logic cu o grilă formată din 100 de linii verticale. Pentru fiecare dintre verticalele grilei s-a determinat punctul de intersecție cu conturul inferior al stratului de oxid și prima intersecție cu grăunții fazei β . Datorită prelucrării automate, există situații când în zona sărăcită în Al rămân câteva elemente dispartate, ce pot reprezenta oxizi interni sau porozitate, pentru eliminarea cărora se mai face o selecție a zonei de strat MCrAlY. Prin prelucrarea statistică a

celor 100 de lungimi se obține o valoare medie a grosimii zonei din stratul MCrAlY în care faza β este consumată, respectiv histograma aferentă. Rezultatele sunt prezentate în Fig. 3.12. Aceste rezultate se obțin cu ajutorul unui meniu tip pop-up, de la care se poate selecta rezultatul dorit.

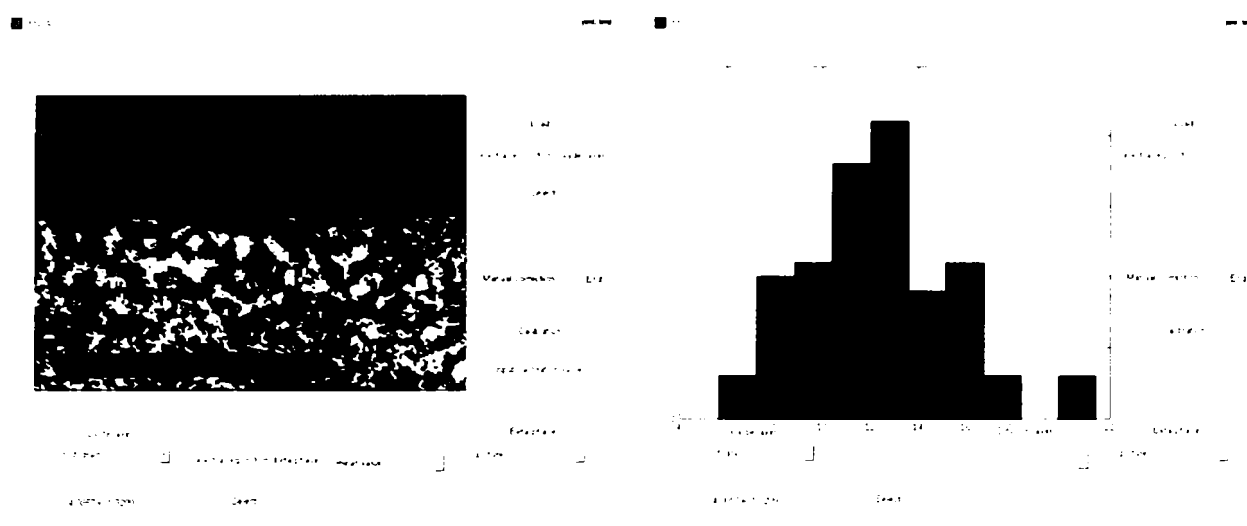


Fig. 3.12 Determinarea grosimii zonei săracite în fază β

Ultima etapă a prelucrării se referă la datele stratului de bază. Meniul tip pop-up ce permite selectarea rezultatelor are prevăzute două opțiuni: afișarea imaginii și procentul corespunzător fazei β din stratul MCrAlY. Pentru determinarea procentuală trebuie eliminată zona de imagine ce conține grila de măsurare. Pentru a micșora eventualele erori se revine la imaginea inițială pentru selectarea acestei zone. Rezultatele sunt prezentate în Fig. 3.13

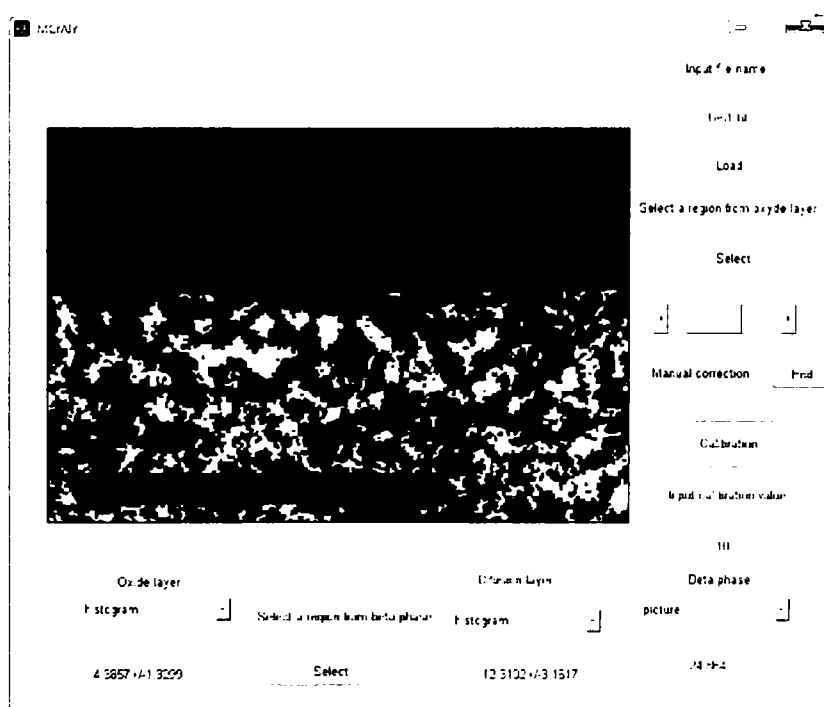


Fig. 3.13. Procentul de fază β

3.2 Caracterizarea pulberilor MCrAlY

Figura 3.14 prezintă morfologia pulberii MCrAlY: standard CoNiCrAlY (a), FeCrAlY (b) și CoNiCrAlY modificată cu nanopulbere (b1 – suprafață, b2 – secțiune). Particulele MCrAlY au o formă caracteristică, sferică, cu dimensiunile indicate de către firmele distribuitoare (Thermico și H.C. Starck) ca fiind cuprinse în intervalul $-45+22 \mu\text{m}$ CoNiCrAlY și $-45+22,5 \mu\text{m}$ FeCrAlY.

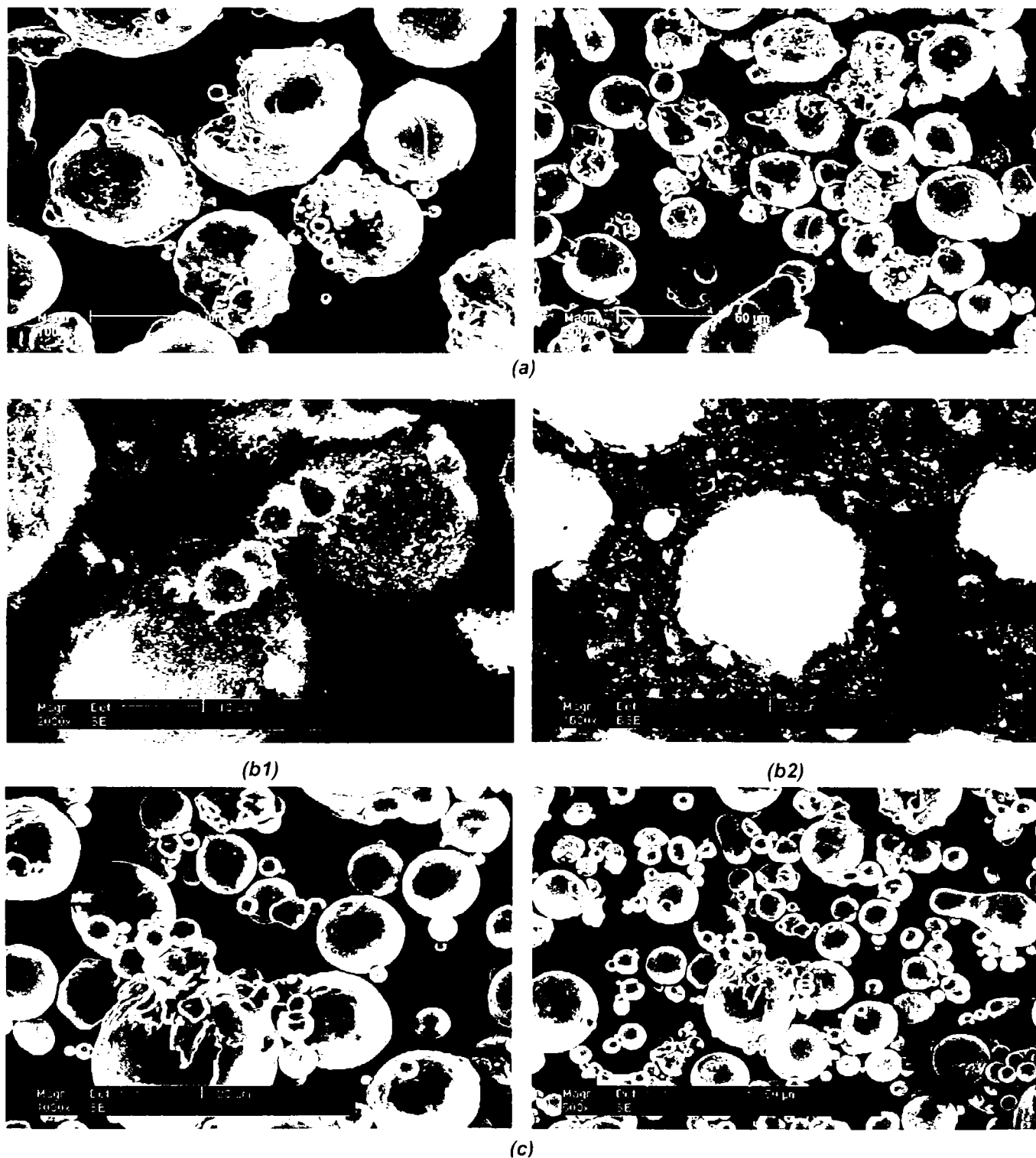


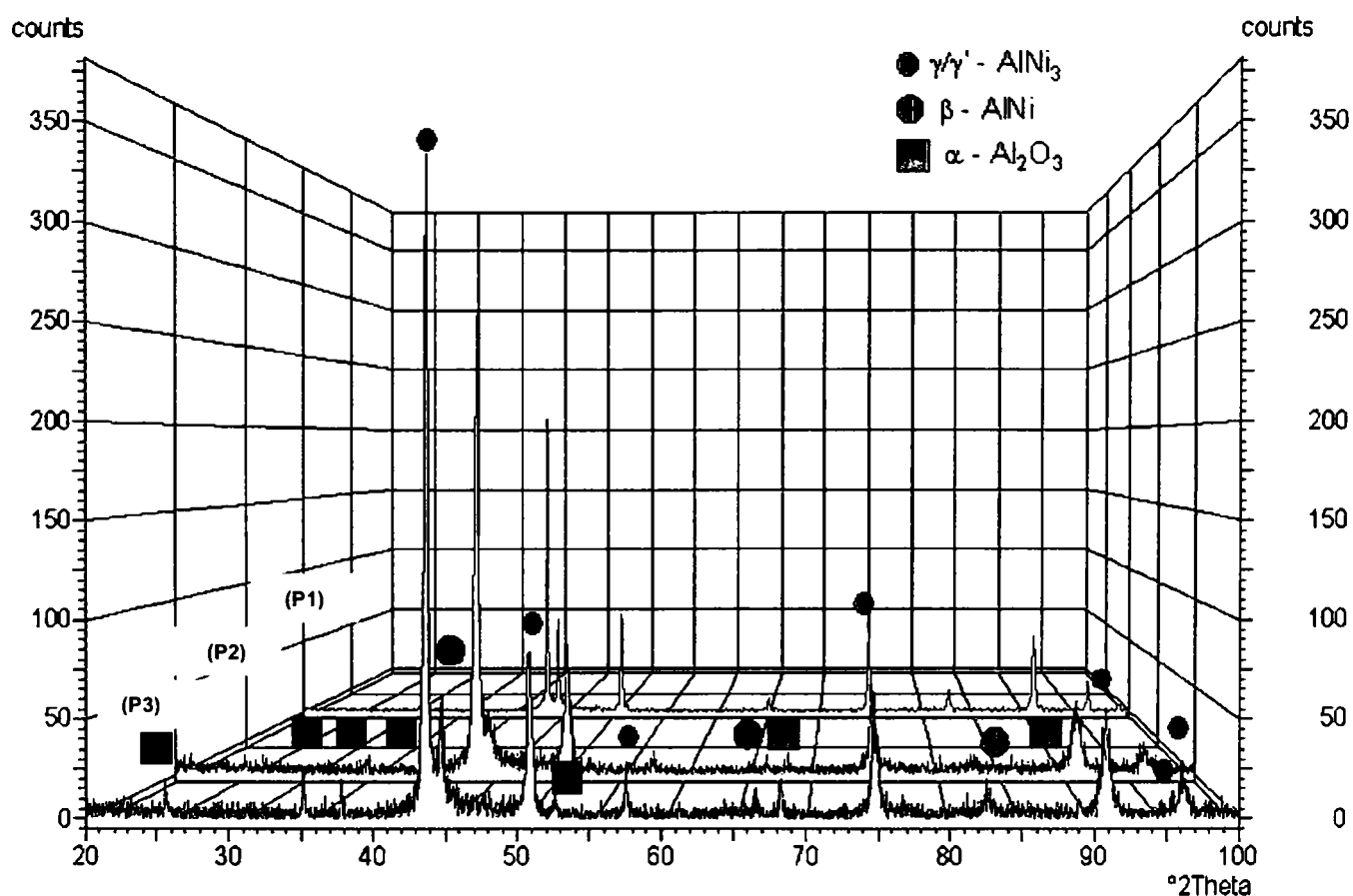
Fig. 3.14 Micrografii MEB ale pulberii CoNiCrAlY (a), FeCrAlY (c) și a pulberii CoNiCrAlY modificate cu nanopulbere de Al₂O₃ (b1 – suprafață, b2 – secțiune)

În cazul pulberii modificate cu 2% respectiv cu 4% nanopulbere de Al_2O_3 , grosimea și distribuția stratului de nanopulbere ce acoperă particulele de MCrAlY nu sunt uniforme. Poate fi însă observată buna aderență a nanopulberii la suprafața particulelor MCrAlY (Fig. 3.14 b2).

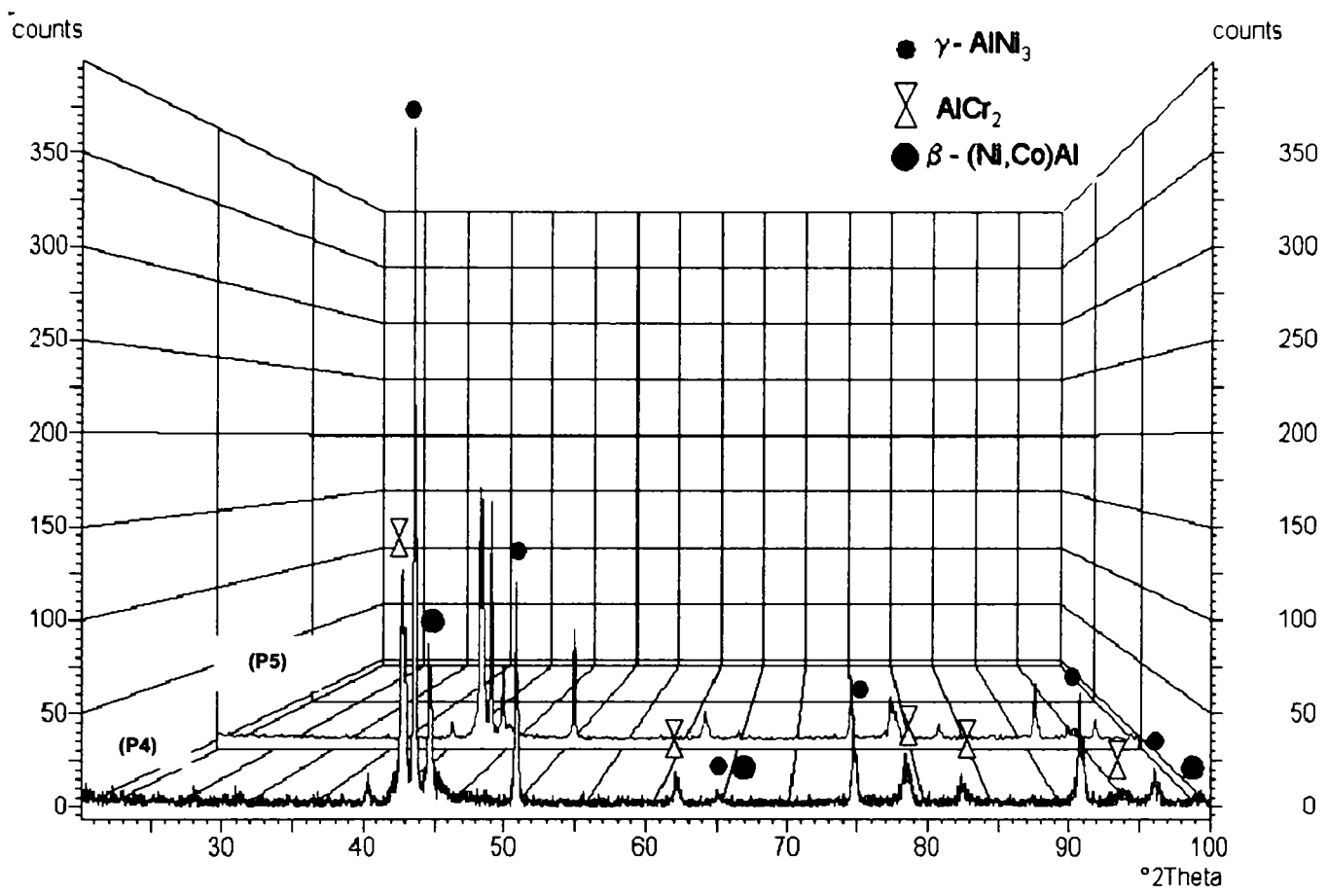
Pulberea CoNiCrAlY standard (cu 8 % Al – P1) precum și pulberile modificate (cu 2 % (P2) și cu 4 % nanopulbere de Al_2O_3 (P3)) prezintă o structură similară, cu ajutorul difractometrului cu raze X fiind identificate fazele: $\gamma\text{-Ni}/\gamma'\text{-AlNi}_3$, $\beta\text{-(Ni,Co)Al}$. În cazul pulberilor modificate sunt de asemenea prezente peak-uri corespunzătoare fazei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 3.15 a).

Fazele $\gamma\text{-Ni}/\gamma'\text{-AlNi}_3$, $\beta\text{-(Ni,Co)Al}$ au fost identificate și pentru pulberile CoNiCrAlY cu 12 respectiv 15 % Al, suplimentar apărând faza AlCr_2 , cu o intensitate destul de ridicată mai ales în cazul pulberii cu 15 % Al (Fig. 3.15 b).

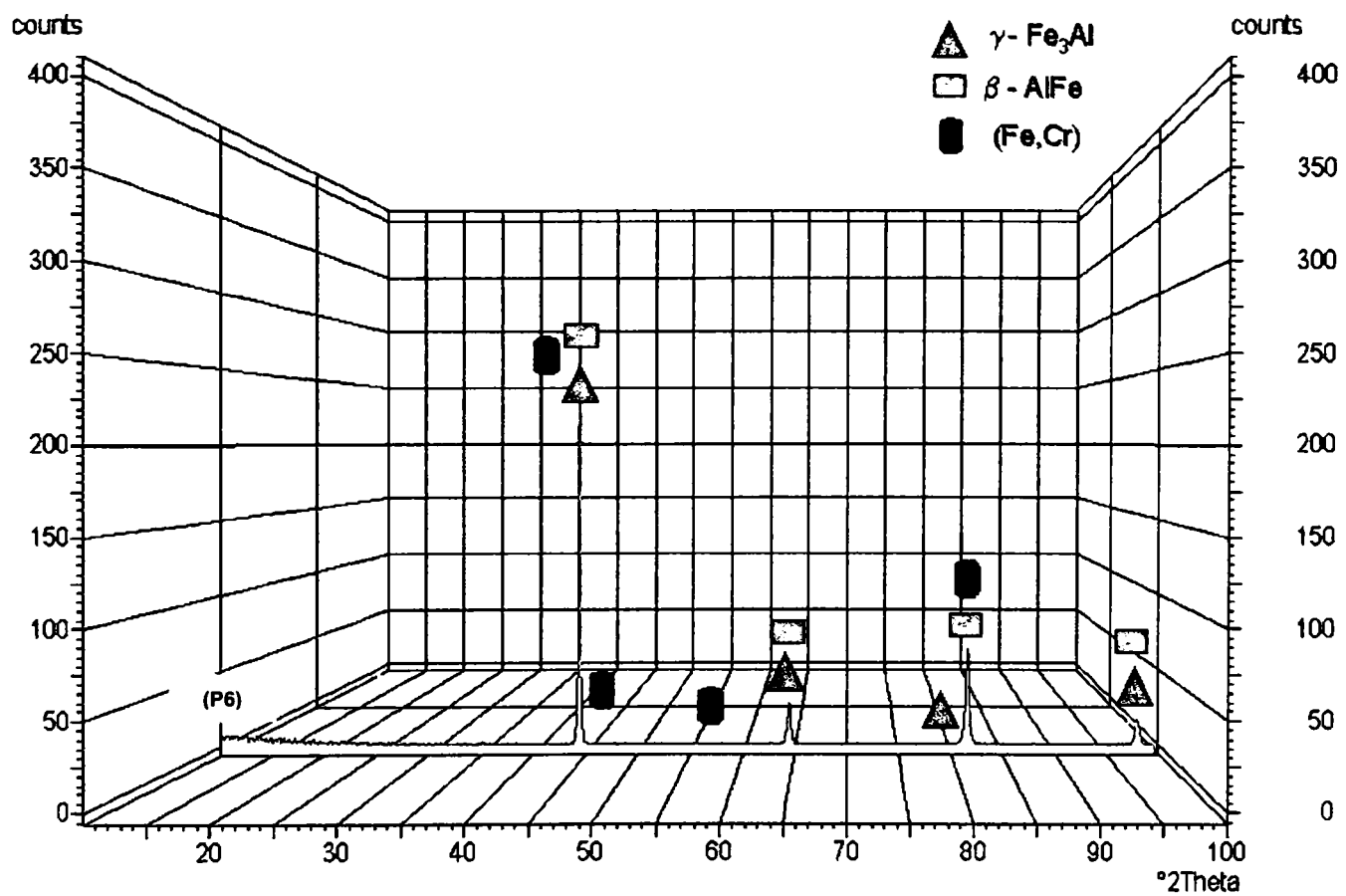
În structura pulberii FeCrAlY (Fig. 3.15 c) au putut fi identificate fazele $\gamma\text{-AlFe}_3$, (Fe,Cr), precum și $\beta\text{-(FeAl)}$ ultimele două faze având însă o intensitate redusă.



(a) 8% Al (P1), modificate cu 2% (P2) respectiv cu 4 % (P3) nanopulbere



(b)*CoNiCrAlY 12% Al (P4), CoNiCrAlY 15 % Al (P5)



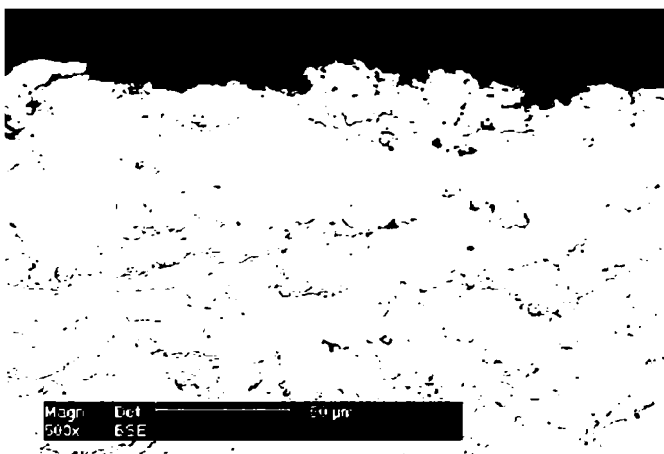
(c)*FeCrAlY (P6)

Fig. 3.15 Spectre de difracție cu raze X ale pulberilor CoNiCrAlY și FeCrAlY

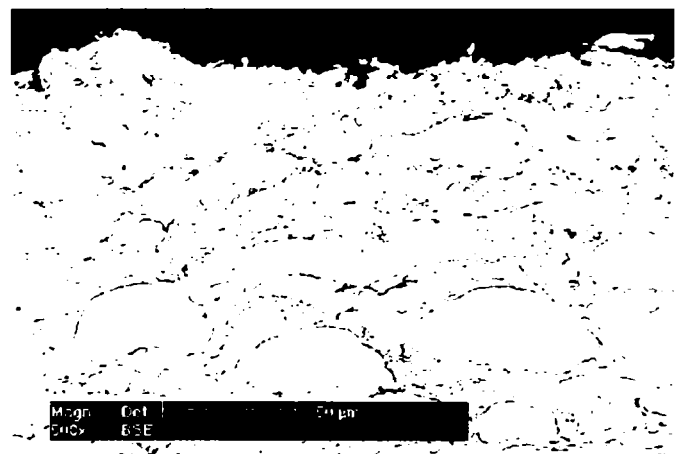
3.3 Caracterizarea straturilor MCrAlY după depunerea prin procedeul HVOF

Morfologia straturilor după depunerea prin pulverizare termică este prezentată în micrografiile MEB, imaginile fiind luate în urma analizei probelor în secțiune (Fig. 3.16). În cazul stratului CoNiCrAlY (P1) se poate remarca un grad ridicat de deformare a particulelor pulberii ca rezultat al temperaturii mari practicate în timpul procesului de depunere. În cazul straturilor obținute din pulbere modificată (P2, P3), gradul de deformare este mult mai redus, nanopulperea de Al_2O_3 conferind protecție termică particulelor de MCrAlY în timpul procesului de depunere.

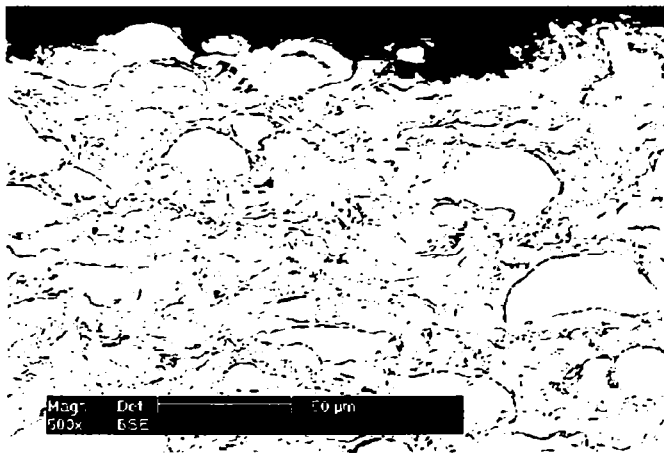
Straturile CoNiCrAlY (12 și 15 % Al, P4, P5) precum și stratul FeCrAlY (P6) prezintă după depunere o structură lamelară, sunt puțin poroase, prezentând la suprafață o oarecare rugozitate și oxizi.



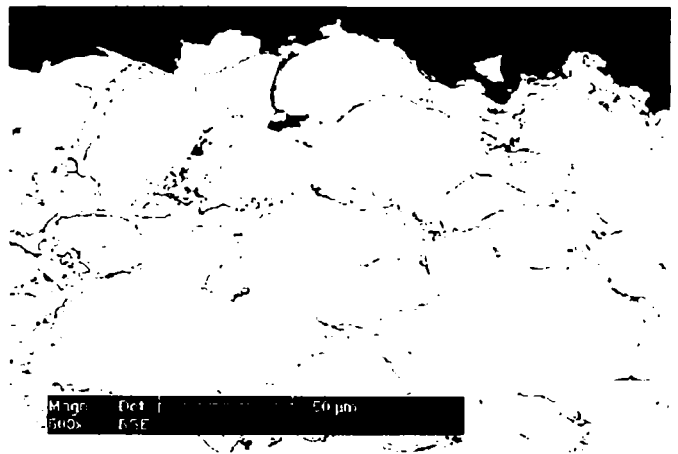
(P1)



(P2)



(P3)



(P4)

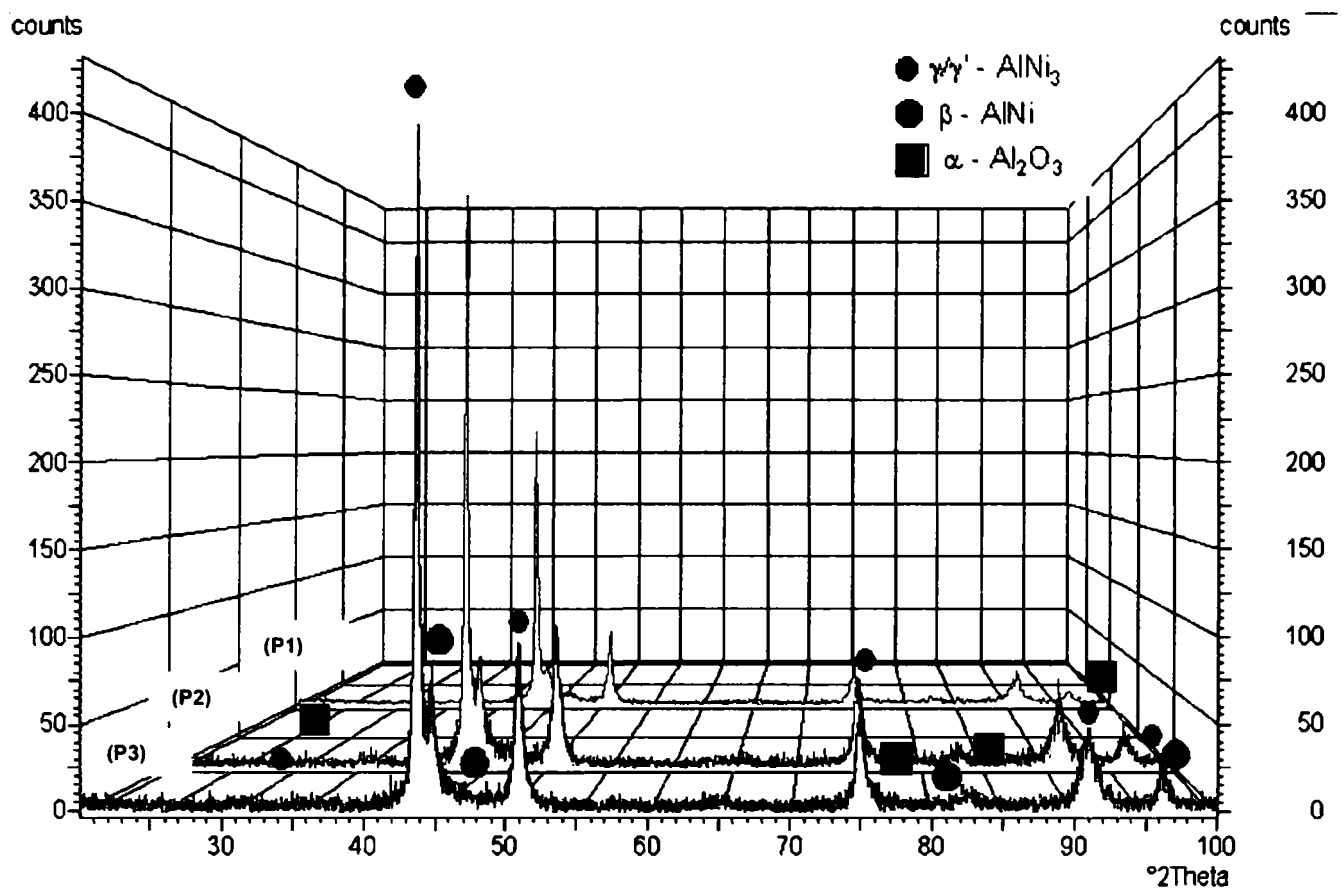


Fig. 3.16 Micrografiile MEB ale straturilor depuse prin procedeul HVOF

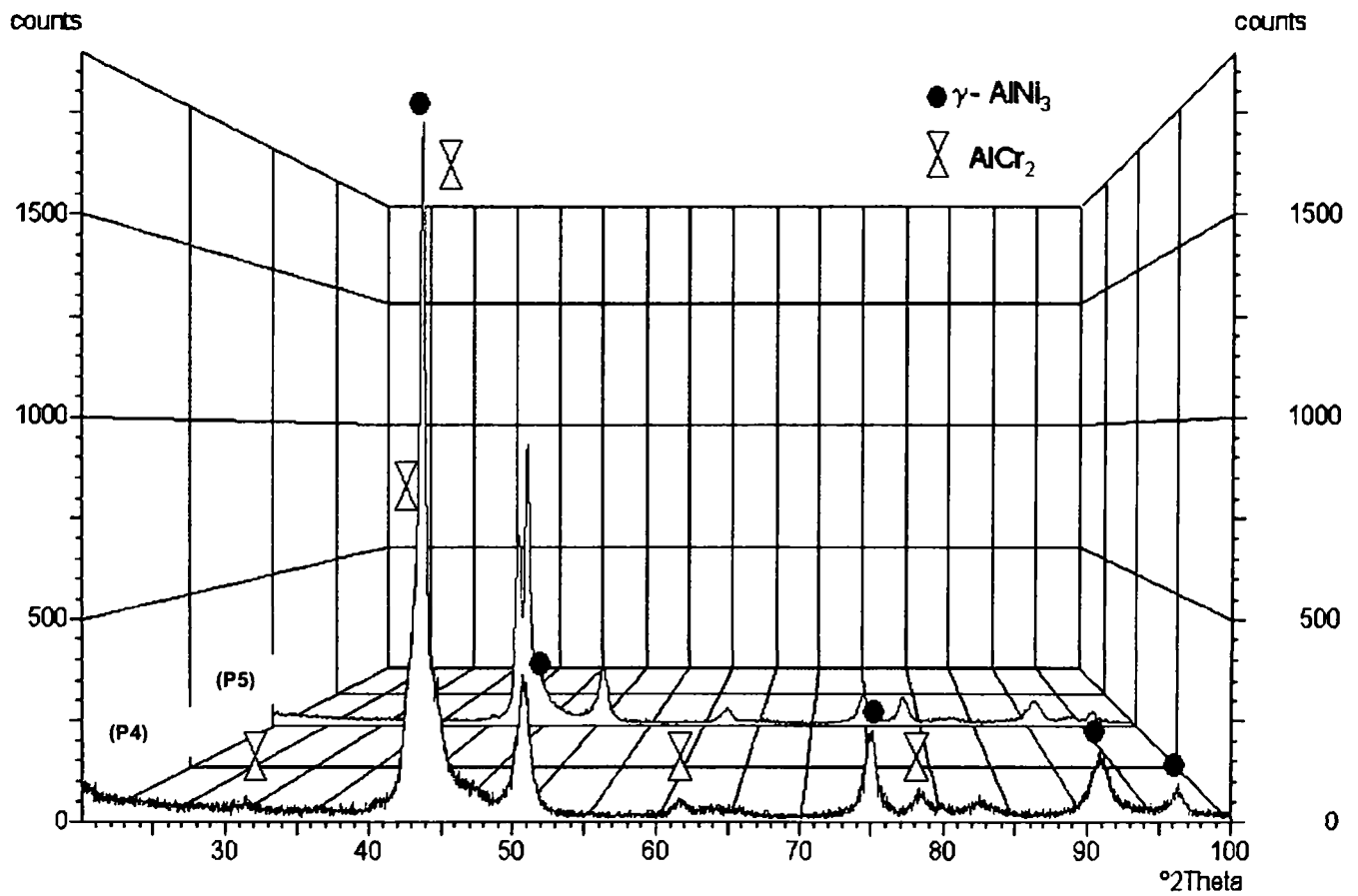
- P1 – CoNiCrAlY standard (8%Al)
- P2 – CoNiCrAlY standard modificat (cu 2 % nanopulbere de Al_2O_3)
- P3 – CoNiCrAlY standard modificat (cu 4 % nanopulbere de Al_2O_3)
- P4 – CoNiCrAlY (12 % Al)
- P5 – CoNiCrAlY (15 % Al)
- P6 – FeCrAlY

După depunere prin pulverizare termică, aceleași faze au fost identificate cu ajutorul spectrelor de difracție în stratul CoNiCrAlY standard (P1) precum și în cele modificate cu nanopulbere de Al_2O_3 (P2, P3), respectiv: $\gamma\text{-Ni}/\gamma'\text{-AlNi}_3$, $\beta\text{-(Ni,Co)Al}$, precum și $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dar de intensitate foarte redusă (Fig. 3.17 a).

Pentru straturile P4 și P5, măsurătorile XRD indică prezența fazelor $\gamma\text{-Ni}/\gamma'\text{-AlNi}_3$, precum și AlCr_2 , aceleași ca și în cazul pulberilor respective dar, de intensitate mult mai ridicată. În cazul stratului FeCrAlY (P6), în stare depusă, s-au identificat suplimentar cu ajutorul difractometrului și fazele AlY și peak-uri de intensitate foarte redusă corespunzând fazei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



(a)*8% Al (P1), modificate cu 2% (P2) respectiv cu 4 % (P3) nanopulbere de Al_2O_3



(b)*CoNiCrAlY 12% Al (P4), CoNiCrAlY 15 % Al (P5)

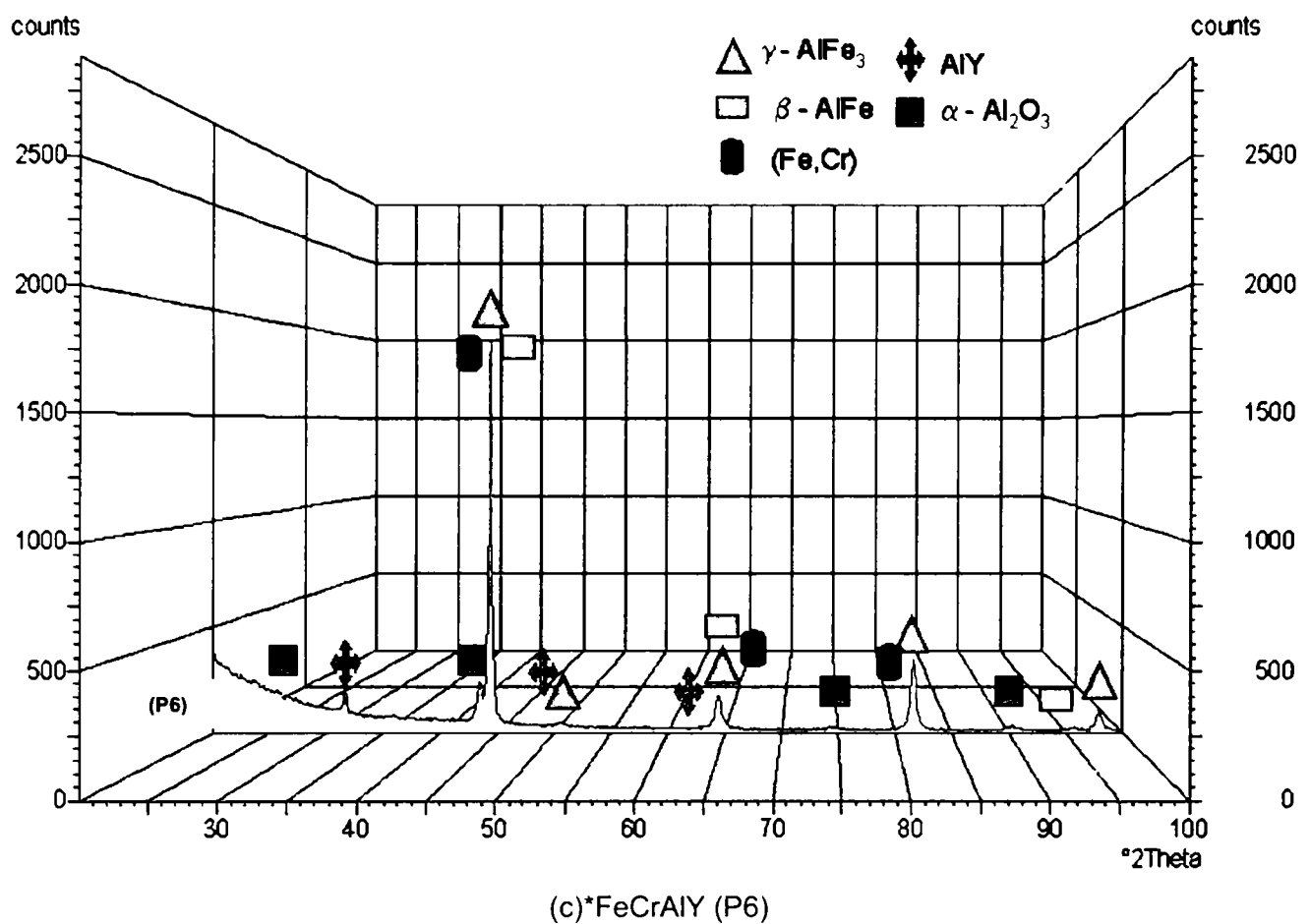


Fig. 3.17 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor depuse prin pulverizare termică HVOF

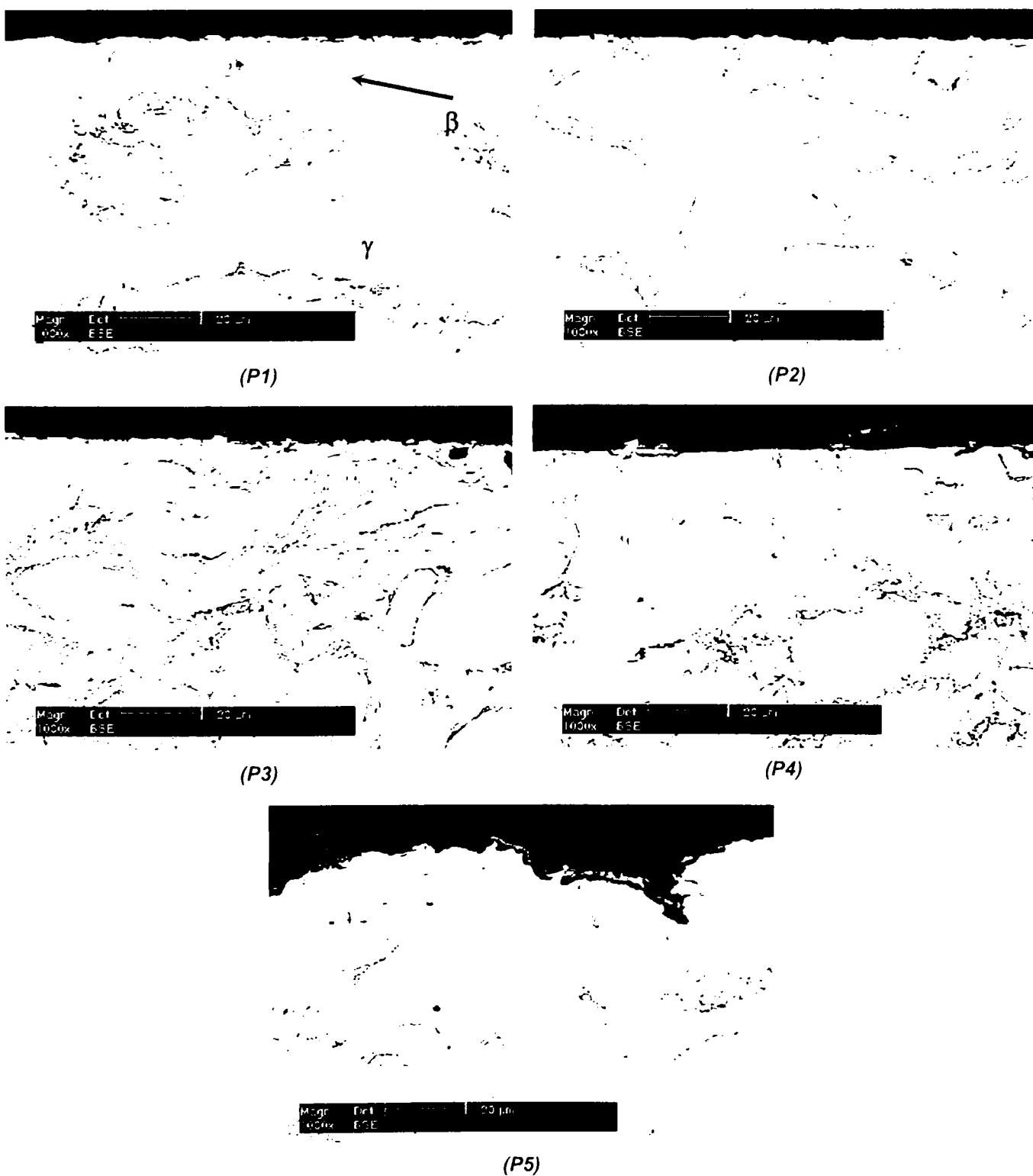
3.4 Caracterizarea straturilor MCrAlY după tratamentul termic aferent

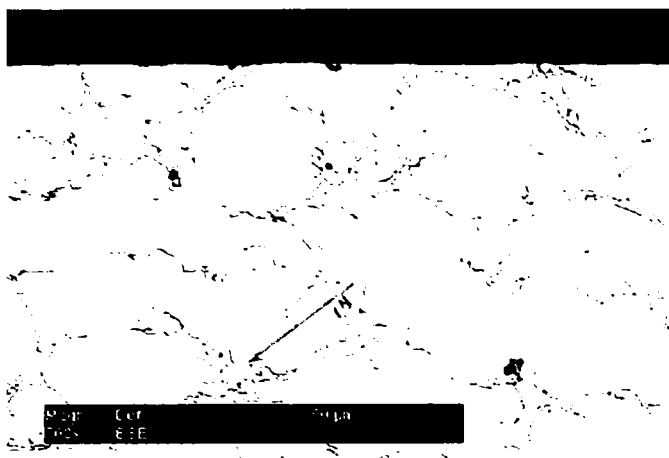
După efectuarea celor 2 etape de tratament termic, în straturile CoNiCrAlY precum și în cele modificate cu nanopulbere, se poate observa o omogenizare a structurii, cu precipitarea fazei γ/γ' -AlNi₃ (matricea de culoare deschisă, în Fig. 3.18 indicată prin săgeata verde) și formarea fazei β -AlNi (faza de culoare închisă, dispersată în matrice, în Fig. 3.18 indicată de săgeata roșie). Stratul standard precum și cele obținute din amestec cu nanopulbere (P1, P2, P3) prezintă în apropierea suprafeței o zonă îmbogățită în fază β .

La suprafața straturilor cu 12 respectiv 15 % Al, în urma tratamentului termic (etapa I: în vid; etapa a II a în aer), se poate observa prezența unei pelicule subțiri de oxid precum și o zonă îngustă sărăcită în fază β . Aceasta peliculă de oxid este subțire,

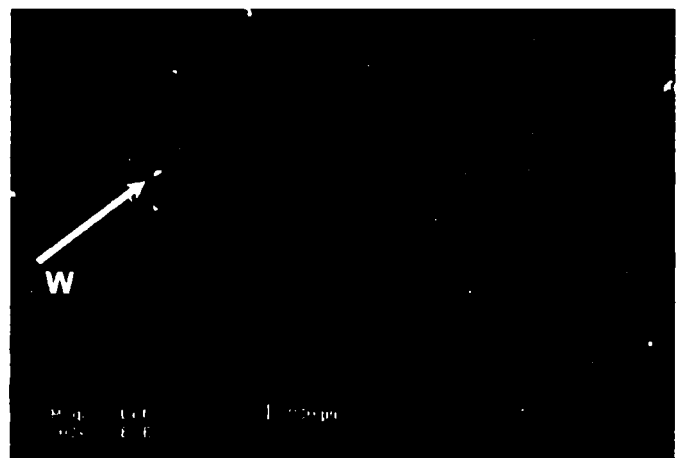
formată din oxid de aluminiu, dar se remarcă însă prezența oxizilor spineli (incluziunile de culoare deschisă ce apar în pelicula de oxid).

După aplicarea tratamentului termic se poate observa o ușoară omogenizare a stratului FeCrAlY, o oarecare porozitate rămânând însă prezentă. Suplimentar, în diferite zone ale stratului, neuniform dispersate, au fost identificate mici incluziuni de wolfram, element străin în strat, existența acestuia putând fi explicată ca fiind rezultatul unei pregătiri necorespunzătoare a duzei pistolului de depunere sau a dozatorului de pulbere (Fig. 3.18 a, b și 3.19).





(P6 a)



(P6 b)

Fig. 3.18 Micrografii MEB ale straturilor MCrAlY după tratamentul termic (secțiuni, BSE)

P1 – CoNiCrAlY standard (8%Al)

P2 – CoNiCrAlY standard modificat (cu 2 % nanopulbere de Al_2O_3)

P3 – CoNiCrAlY standard modificat (cu 4 % nanopulbere de Al_2O_3)

P4 – CoNiCrAlY (12 % Al)

P5 – CoNiCrAlY (15 % Al)

P6 – FeCrAlY (a – secțiune, b – suprafață)

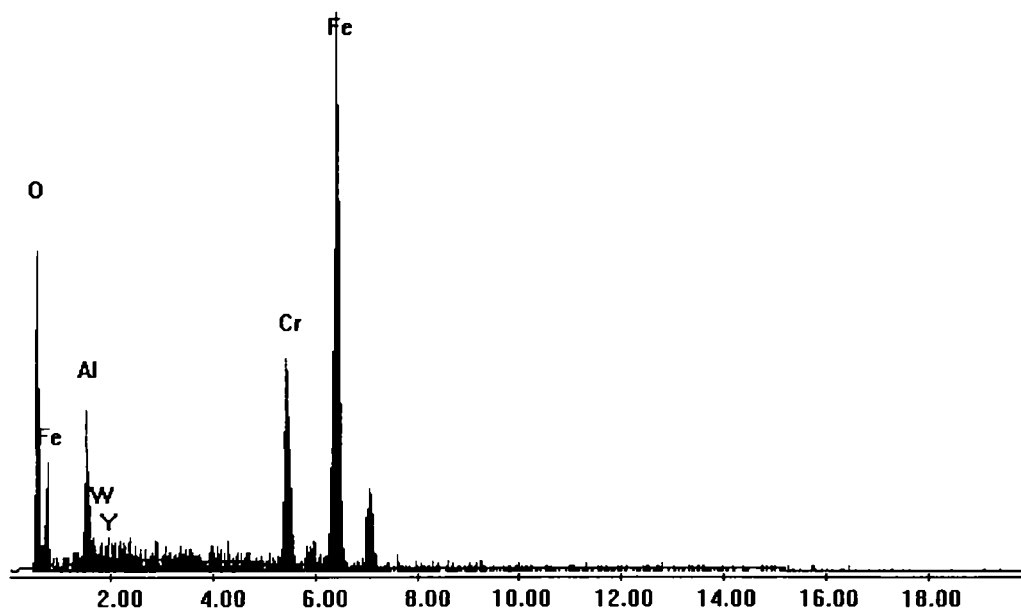


Fig. 3.19 MEB/ Detector EDX

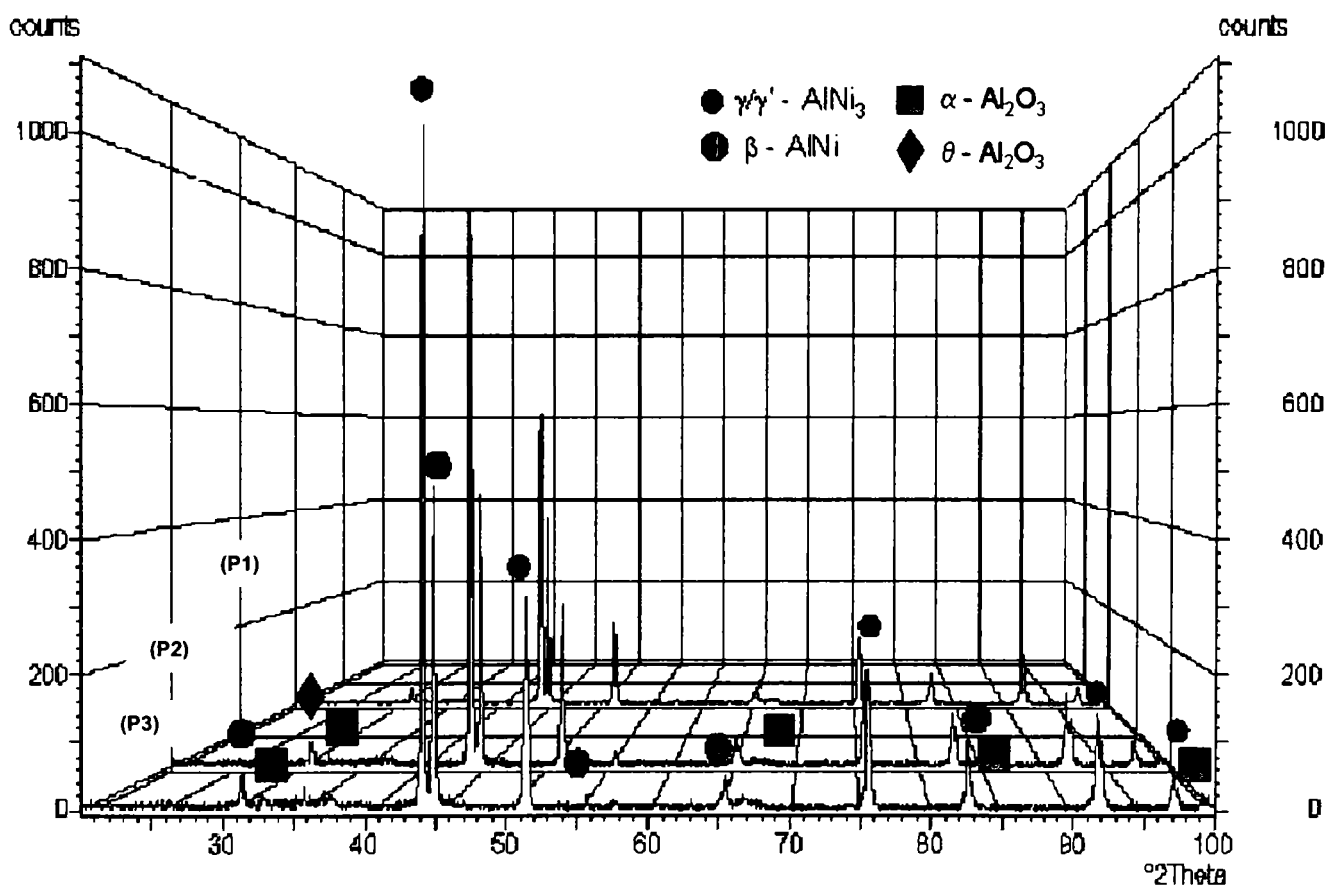
Compoziția chimică a stratului FeCrAlY după tratamentul termic

După tratamentul termic aplicat în scopul omogenizării și precipitării de faze (precipită faza γ/γ' - $AlNi_3$ și se formează faza β - $AlNi$ considerată a fi „rezervorul” de Al din care se va forma ulterior pelicula protectoare de Al_2O_3), pentru stratul standard

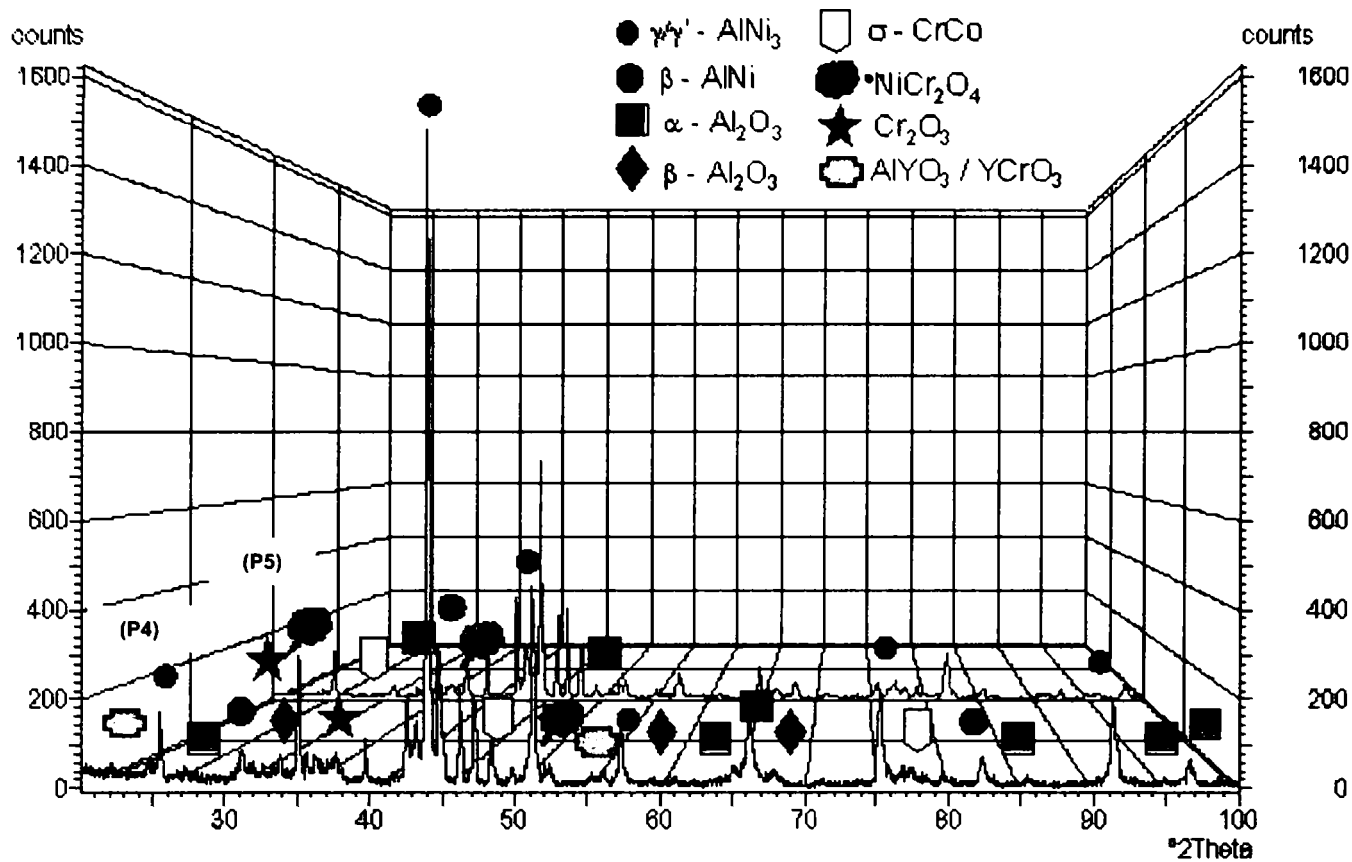
precum și pentru cele 2 straturi obținute din pulbere modificată (P1, P2, P3), au fost identificate cu ajutorul difractometrului fazele: γ/γ' -AlNi₃, β -AlNi, de intensități mult mai ridicate comparativ cu cele ale straturilor după depunere prin pulverizare termică precum și peak-uri de intensitate redusă de α - și θ -Al₂O₃.

În cazul straturilor P4 și P5, după aplicarea tratamentului termic, fazele identificate sunt γ/γ' -AlNi₃, σ -(Cr, Co), β -(Ni,Co) Al, precum și oxizii: α - și θ -Al₂O₃, și spinelii NiCr₂O₄ și (Al,Cr)YO₃. Cu excepția aluminei, peak-urile corespunzătoare celorlalți oxizi prezenți în straturi au o intensitate foarte redusă.

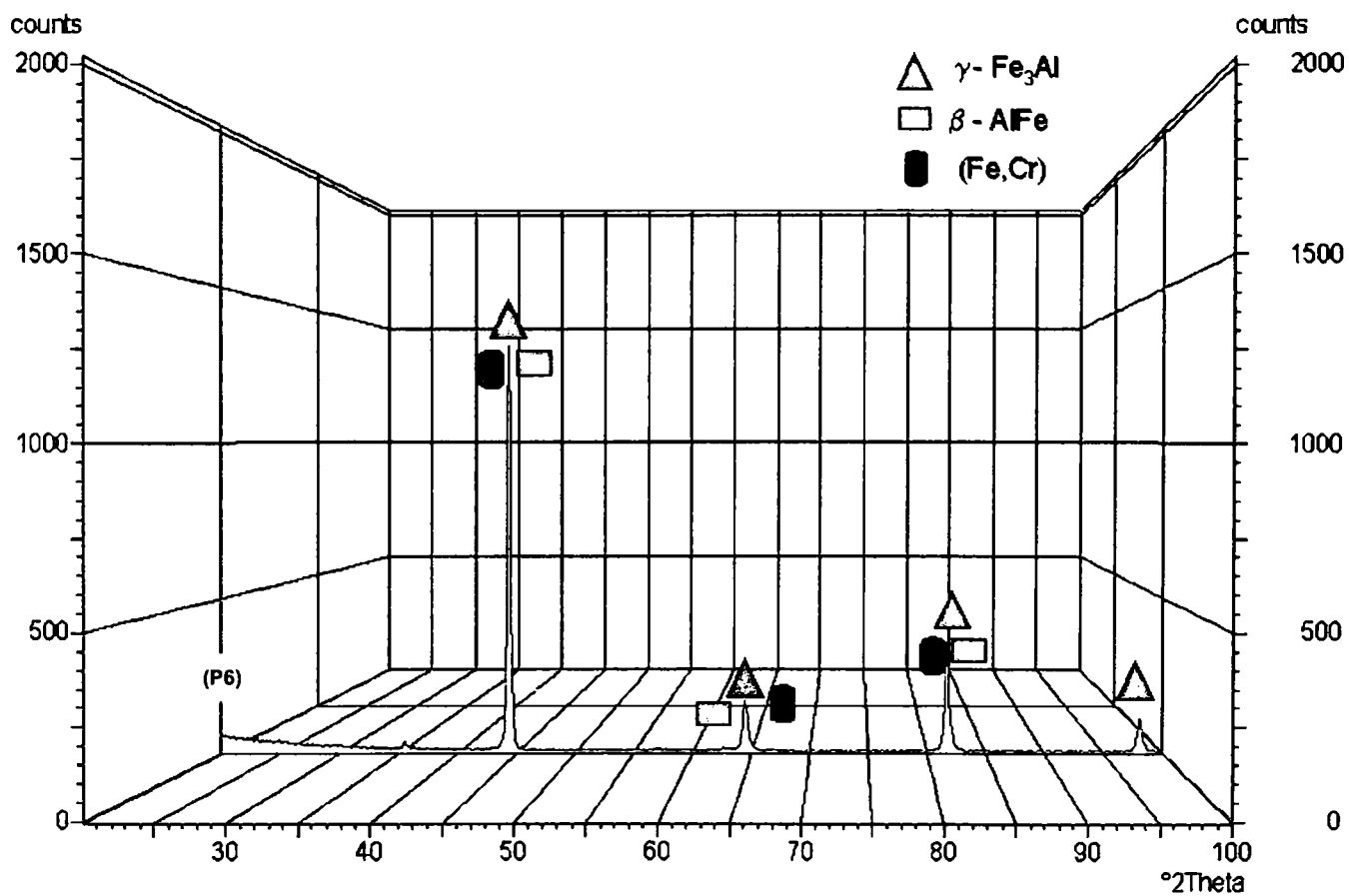
Fazele identificate în stratul FeCrAlY tratat termic sunt aceleași cu cele identificate în stare doar depusă.



(a)*8% Al (P1), modificate cu 2% (P2) respectiv cu 4 % (P3) nanopulbere de Al₂O₃



(b)*CoNiCrAlY 12% Al (P4), CoNiCrAlY 15 % Al (P5)



(c)*FeCrAlY (P6)

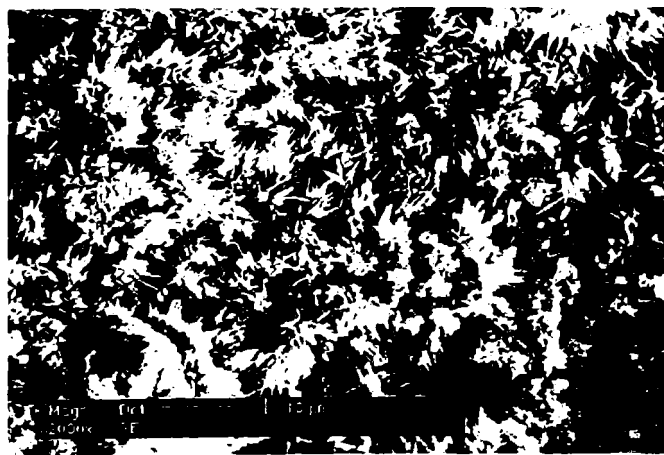
Fig. 3.20 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor MCrAlY după tratamentul termic

Analize privind comportamentul la oxidare a straturilor MCrAlY

4.1 Straturile CoNiCrAlY standard și straturile obținute prin amestecare mecanică cu nanopulbere de Al₂O₃ (P1, P2, P3)

4.1.1 Oxidarea straturilor la temperatura de 950°C pentru o durată de 50 de ore

În urma menținerii în balanța termogravimetrică în scopul oxidării, straturile P1, P2, P3 au fost acoperite complet după 50 de ore cu o peliculă de oxid. În cazul straturilor obținute din pulbere modificată (P2, P3), această peliculă de oxid este relativ uniformă, continuă și densă (Fig. 4.2, 4.3). În micrografiile secțiunilor pot fi observate desprinderi ale unor mici porțiuni din pelicula de oxid, aceasta putând fi însă rezultatul operațiilor de împachetare și prelucrare metalografică a probelor. Cu ajutorul MEB/EDX s-a constatat că această peliculă de oxid formată la suprafața celor 2 straturi P2 și P3 este constituită exclusiv din Al₂O₃, prezența altor oxizi în peliculă nefiind semnalată.



(a)

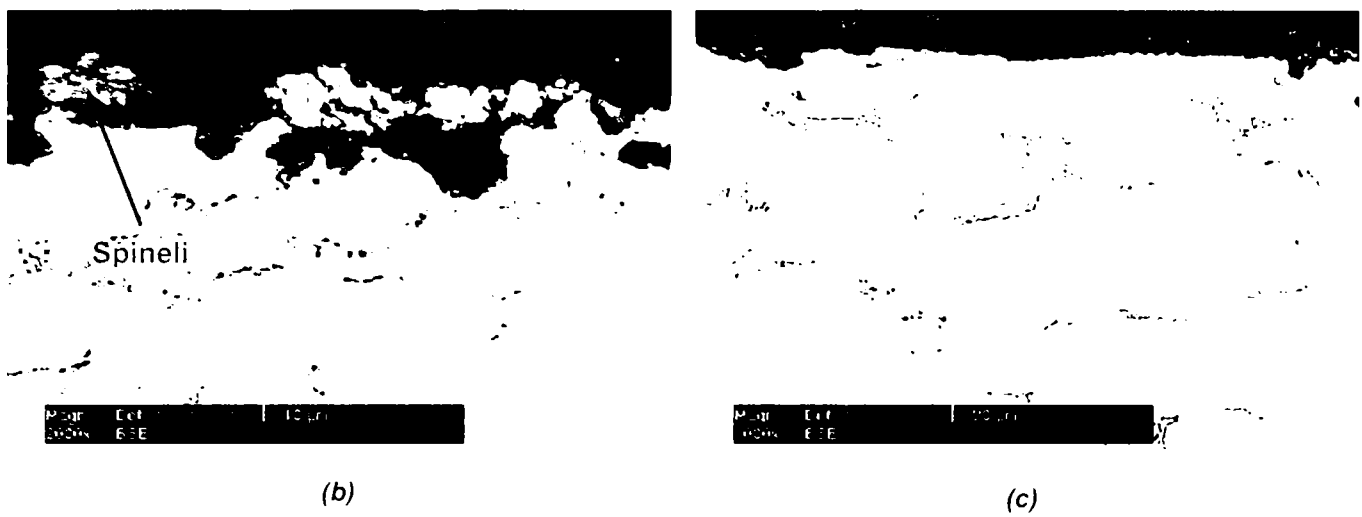


Fig. 4.1 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY standard 8 % Al (P1) după oxidare la 950°C pentru 50 h
(a – suprafață; b,c – secțiune)

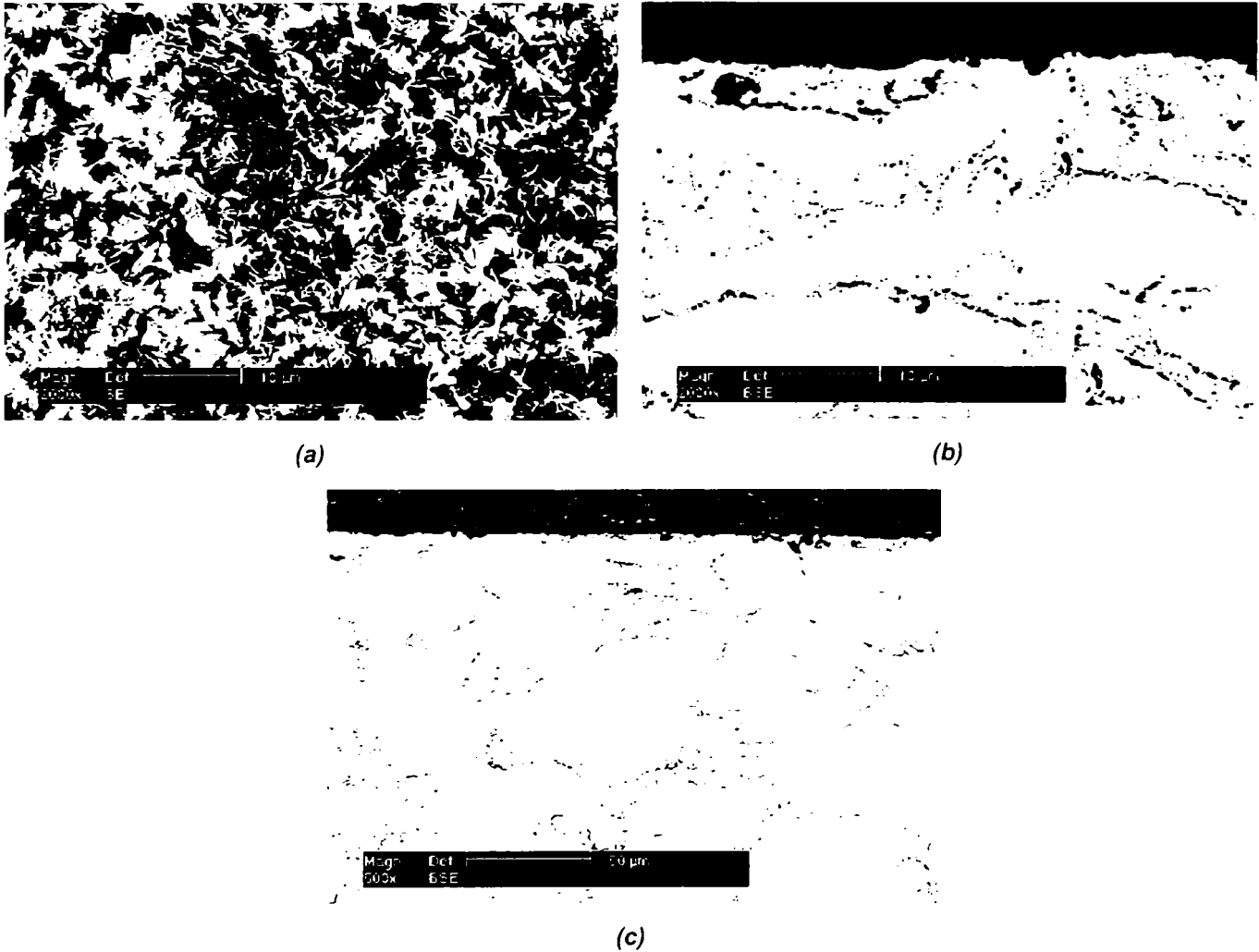


Fig. 4.2 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 2 % nanopulbere de Al_2O_3 (P2) după oxidare la 950°C pentru 50 h
(a – suprafață; b,c – secțiune)

În cazul stratului obținut din pulbere CoNiCrAlY standard, se observă că pelicula de oxid formată la suprafață nu este nici continuă și nici uniformă, prezența oxizilor-

spineli în interiorul peliculei de oxid putând fi remarcată (în micrografie MEB–secțiune: „pete” deschise la culoare). Pelicula de oxid se prezintă puțin poroasă (Fig. 4.1).

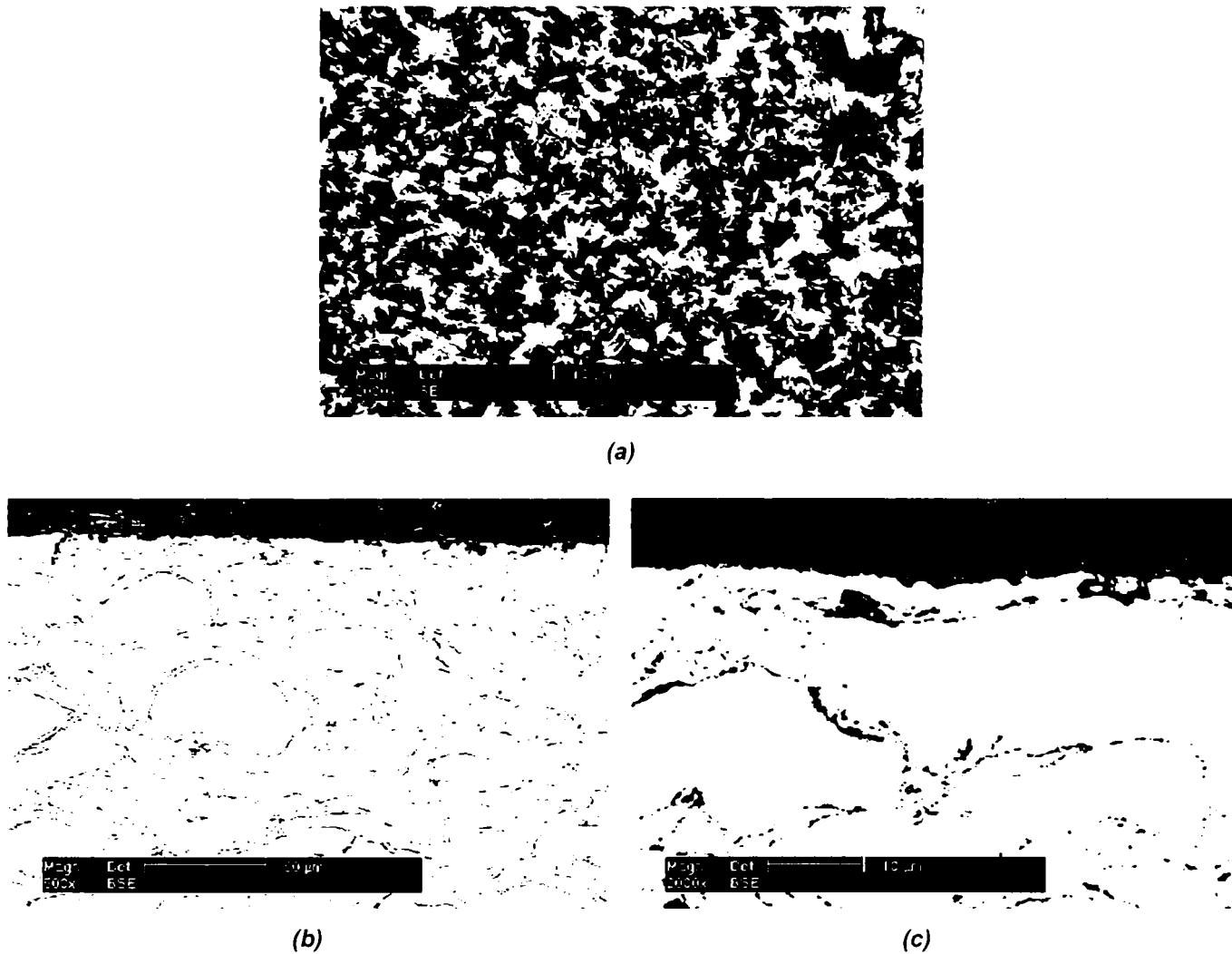


Fig. 4.3 Micrografiile MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 4 % nanopulbere de Al_2O_3 (P3) după oxidare la 950°C pentru 50 ore (a – suprafață; b,c – secțiune)

Din analiza micrografiilor suprafețelor se poate observa că, după oxidare, suprafețele celor trei straturi sunt acoperite cu o peliculă de oxid, peliculă ce prezintă 2 morfologii, aciculară corespunzătoare fazei θ - (needle-like structure) respectiv „în cuiburi” această morfologie fiind tipică fazei α - Al_2O_3 . Deși este cunoscut faptul că trecerea fazei θ - în α - Al_2O_3 se realizează cu o reducere de volum, nu au fost observate fisuri sau crăpături în pelicula de oxid.

Fazele identificate cu ajutorul difractometrului cu raze X sunt: γ -Ni / γ' - AlNi_3 , β - AlNi , α - Al_2O_3 , și θ - Al_2O_3 . Făcând o comparație între cele trei straturi (Fig. 4.4), se poate

observa că intensitatea peak-urilor corespunzătoare fazei α - este mai ridicată, respectiv o reducere în cazul fazei θ , pentru straturile obținute din pulbere modificată.

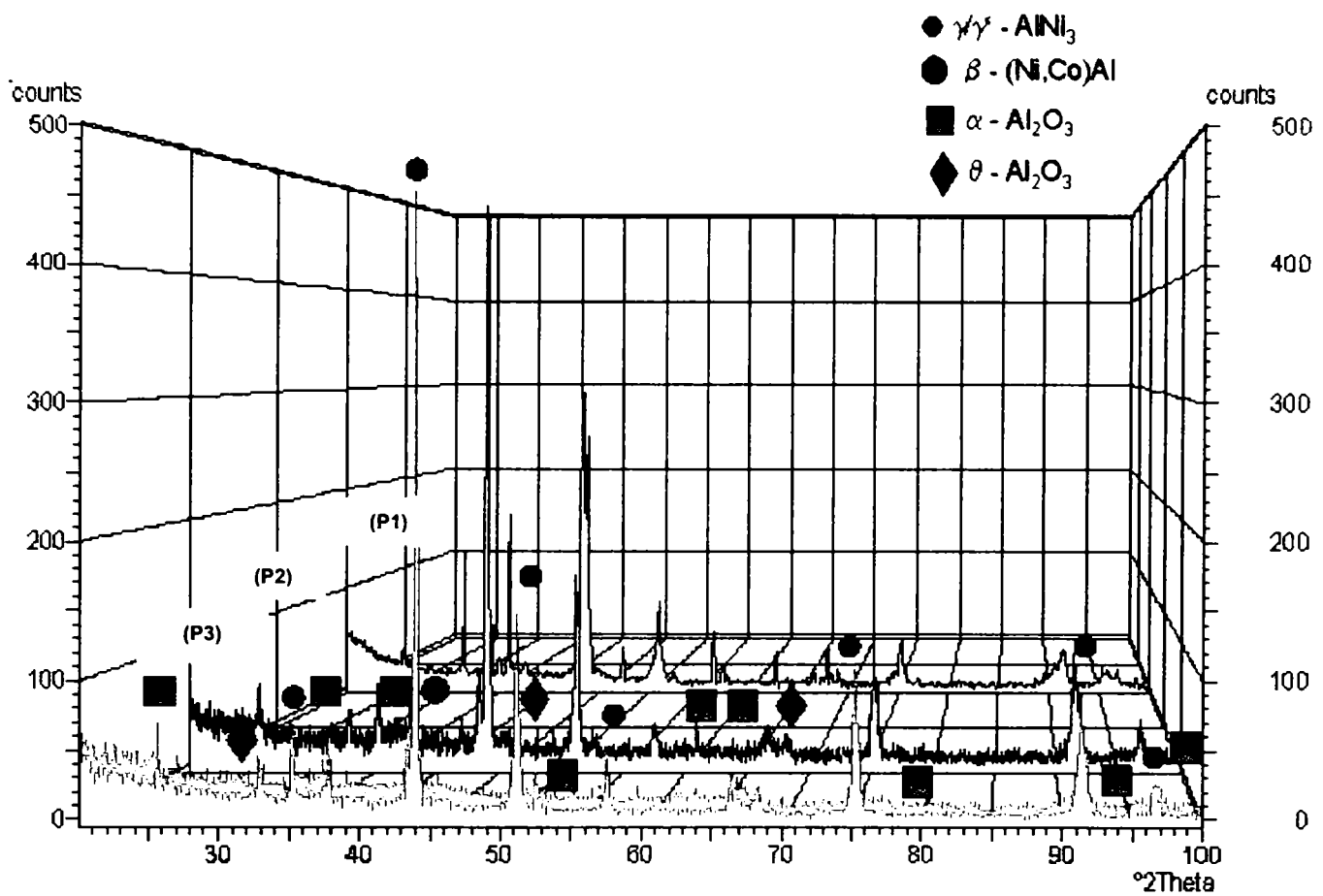


Fig. 4.4 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY standard (P1) și a celor modificate cu 2 respectiv 4 % nanopulbere de Al_2O_3 (P2, P3) după oxidare la 950°C pentru 50 ore

În urma prelucrării datelor rezultate în urma măsurătorilor termogravimetrice (Fig. 4.5), au fost obținute constantele de oxidare ale celor trei straturi, valorile acestora fiind prezentate în Tabelul 4.1. Se remarcă valorile foarte reduse ale acestor constante, în special în cazul straturilor obținute din pulbere modificată (P2, P3).

	Strat	k_p [$\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$]
P1	Strat CoNiCrAlY - standard	$2,427 \cdot 10^{-15}$
P2	Strat MCrAlY obținut din pulbere modificata cu 2 % Al_2O_3	$0,257 \cdot 10^{-15}$
P3	Strat MCrAlY obținut din pulbere modificata cu 4 % Al_2O_3	$0,118 \cdot 10^{-15}$

Tabel 4.1: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 950°C pentru 50 h)

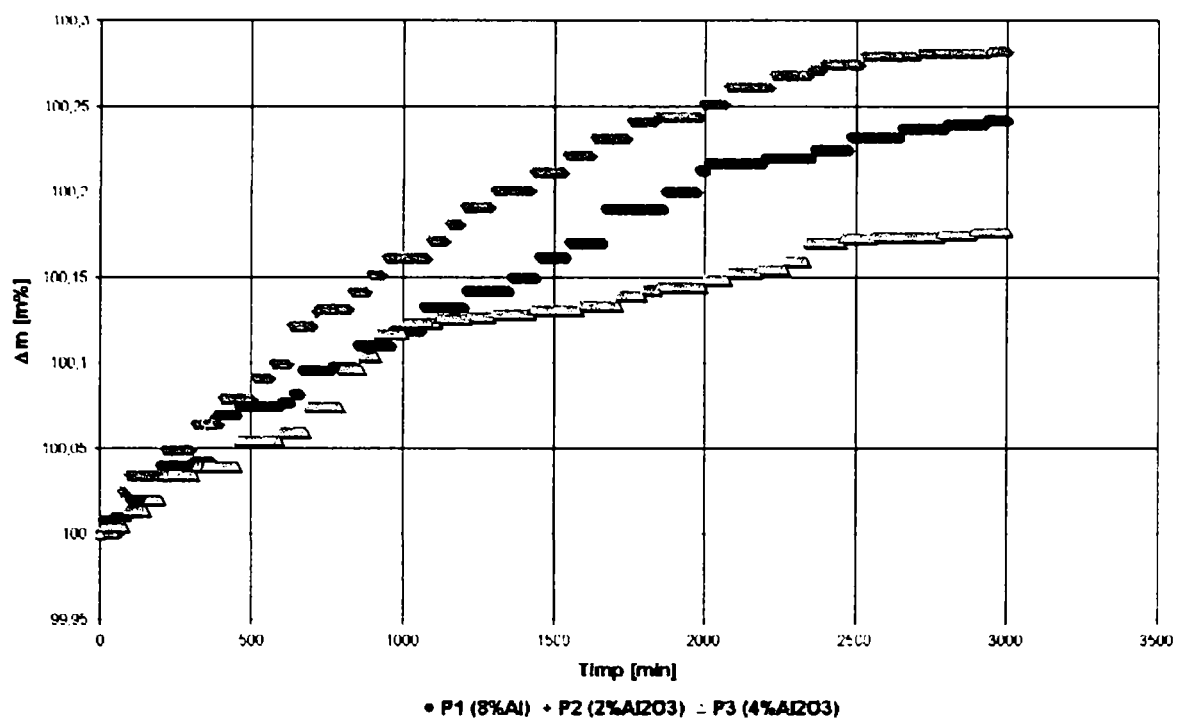


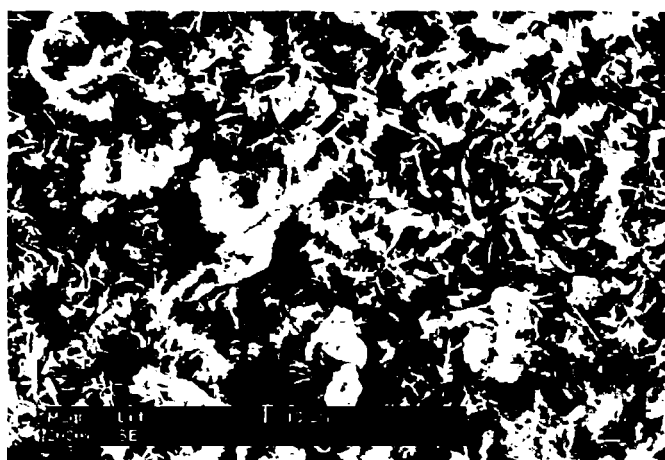
Fig. 4.5 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 950°C pentru 50 ore

4.1.2 Oxidarea straturilor la temperatura de 950° C pentru o durata de 100 de ore

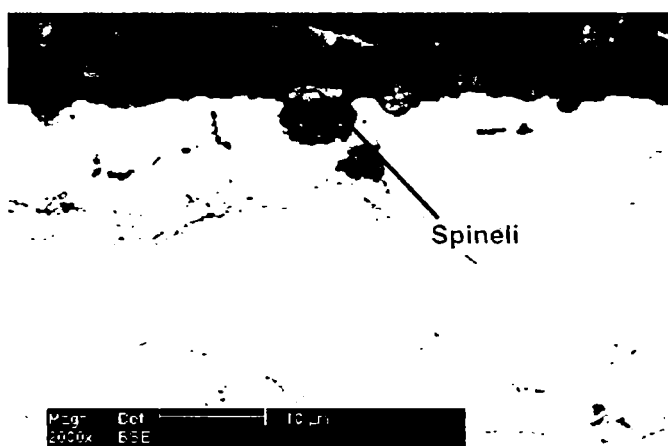
Din analiza micrografiilor straturilor după 100 h de oxidare se poate observa că pelicula de oxid este formată la suprafața acestora, atât în cazul stratului standard (P1) precum și a celui obținut din pulbere modificată cu 4 % Al₂O₃ (P3), putând fi remarcată prezența oxizilor spineli (Fig. 4.6, 4.8). Pelicula de oxid formată la suprafața stratului obținut din pulbere modificată cu 2 % Al₂O₃ (P2) este continuă, densă, uniformă, fiind formată exclusiv din Al₂O₃, alți oxizi nefiind identificați.

Apariția spinelilor în cazul stratului CoNiCrAlY standard poate fi explicată prin consumarea Al din strat ceea ce ar favoriza oxidarea selectivă a celorlalte elemente componente. În cazul stratului modificat (4 % Al₂O₃) însă, prezența acestor oxizi micști poate fi cauzată de conținutul ridicat în nanoparticule de Al₂O₃. Deși unul dintre scopurile acestei modificări ale pulberii standard este ca aceste nanoparticule de Al₂O₃ să acționeze ca o barieră de difuzie ce va încetini trecerea Al din faza „rezervor” β-AlNi, în pelicula de Al₂O₃ de la suprafața stratului, pelicula urmând a crește dar cu o viteză cât mai redusă, este posibil totuși ca un conținut prea mare de

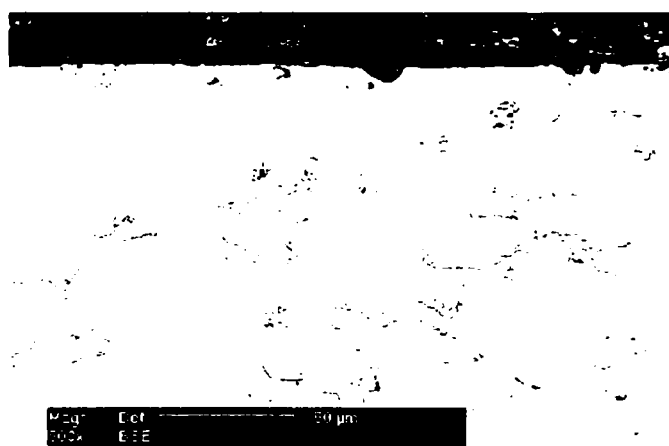
Al₂O₃-nanoparticule să frâneze prea mult formarea oxidului de Al permițând astfel oxidarea selectivă a celorlalte elemente din compoziția stratului.



(a)

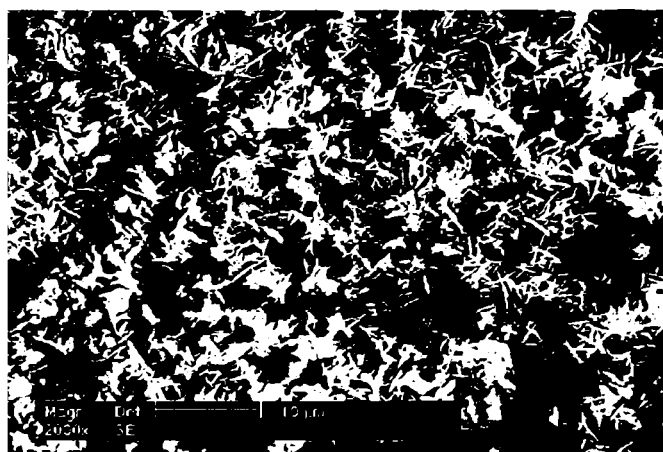


(b)

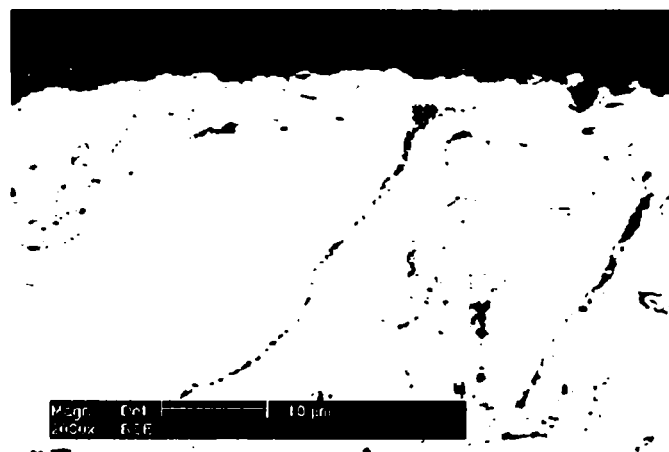


(c)

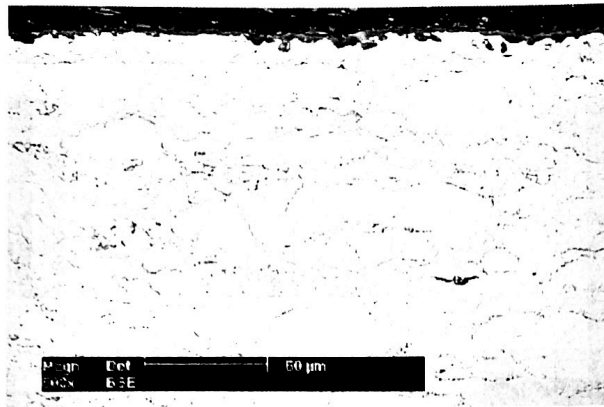
Fig. 4.6 Micrografiile MEB ale stratului CoNiCrAlY standard 8 % Al (P1) după oxidare la 950°C pentru 100 h
(a – suprafață; b,c – secțiune)



(a)

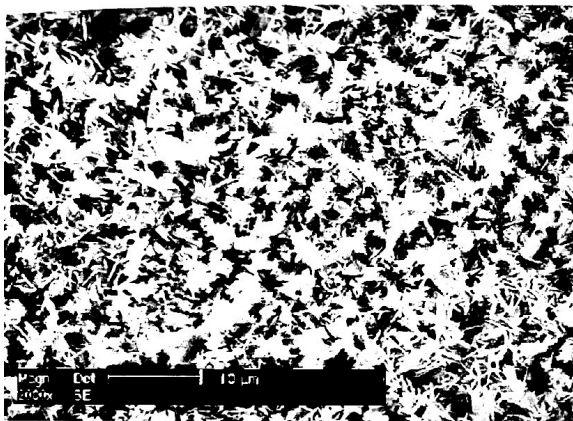


(b)

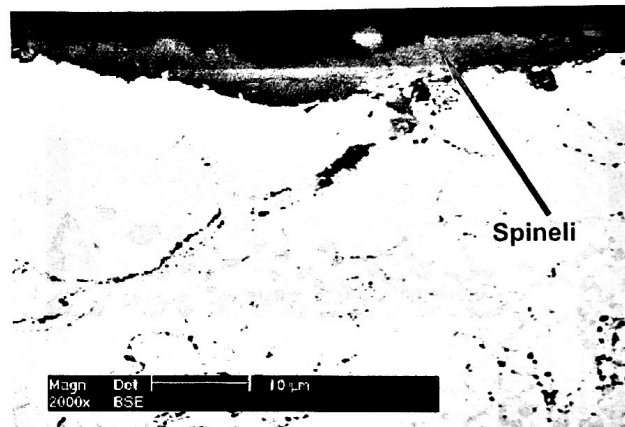


(c)

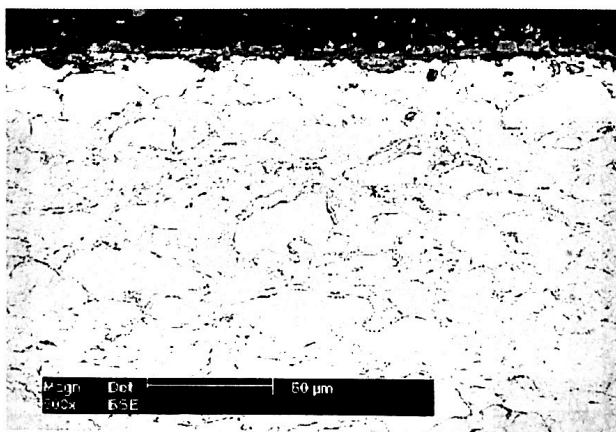
Fig. 4.7 Micrografiile MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 2 % nanopulbere de Al_2O_3 (P2) după oxidare la 950°C pentru 100 h (a – suprafață; b,c – secțiune)



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.8 Micrografiile MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 4 % nanopulbere de Al_2O_3 (P3) după oxidare la 950°C pentru 100 h (a – suprafață; b,c – secțiune)

foarte reduse, în special în cazul stratului obținut din pulbere modificată cu 2 % Al_2O_3 . În Fig. 4.10 sunt prezentate curbele termogravimetrice ale celor 3 straturi.

Strat	k_p [$\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$]
P1 Strat CoNiCrAlY - standard	$1,223 \cdot 10^{-15}$
P2 Strat MCrAlY obținut din pulbere modificată cu 2 % Al_2O_3	$0,621 \cdot 10^{-16}$
P3 Strat MCrAlY obținut din pulbere modificată cu 4 % Al_2O_3	$0,135 \cdot 10^{-15}$

Tabel 4.2: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 950°C pentru 100 h)

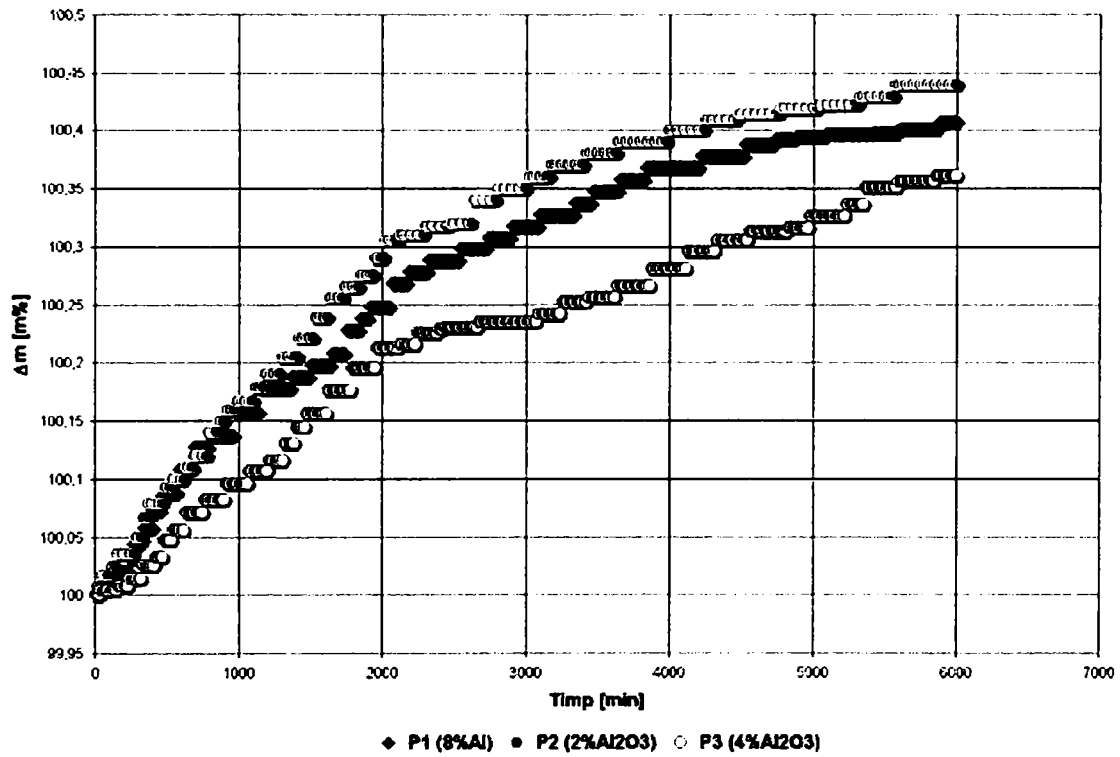


Fig. 4.10 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 950°C pentru 100 ore

4.1.3 Oxidarea straturilor la temperatura de 1050°C pentru o durată de 50 de ore

Oxidarea izotermă a straturilor la 1050°C pentru 50 ore are ca rezultat formarea la suprafață a unei pelicule continue de oxid având o grosime de cca. 5-7 μm pentru stratul standard, respectiv 2-4 μm pentru straturile obținute din pulbere modificată (P3, P4). În micrografiile MEB ale stratului standard se remarcă morfologia acestei pelicule, în mare parte fiind constituită din noduli de oxid corespunzând fazei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, alți oxizi putând fi de asemenea remarcați. Existența acestor oxizi este confirmată de imaginile MEB în secțiune, în care se poate de asemenea observa atât continuitatea peliculei de oxid formate la suprafață cât și zona sărăcită în Al.

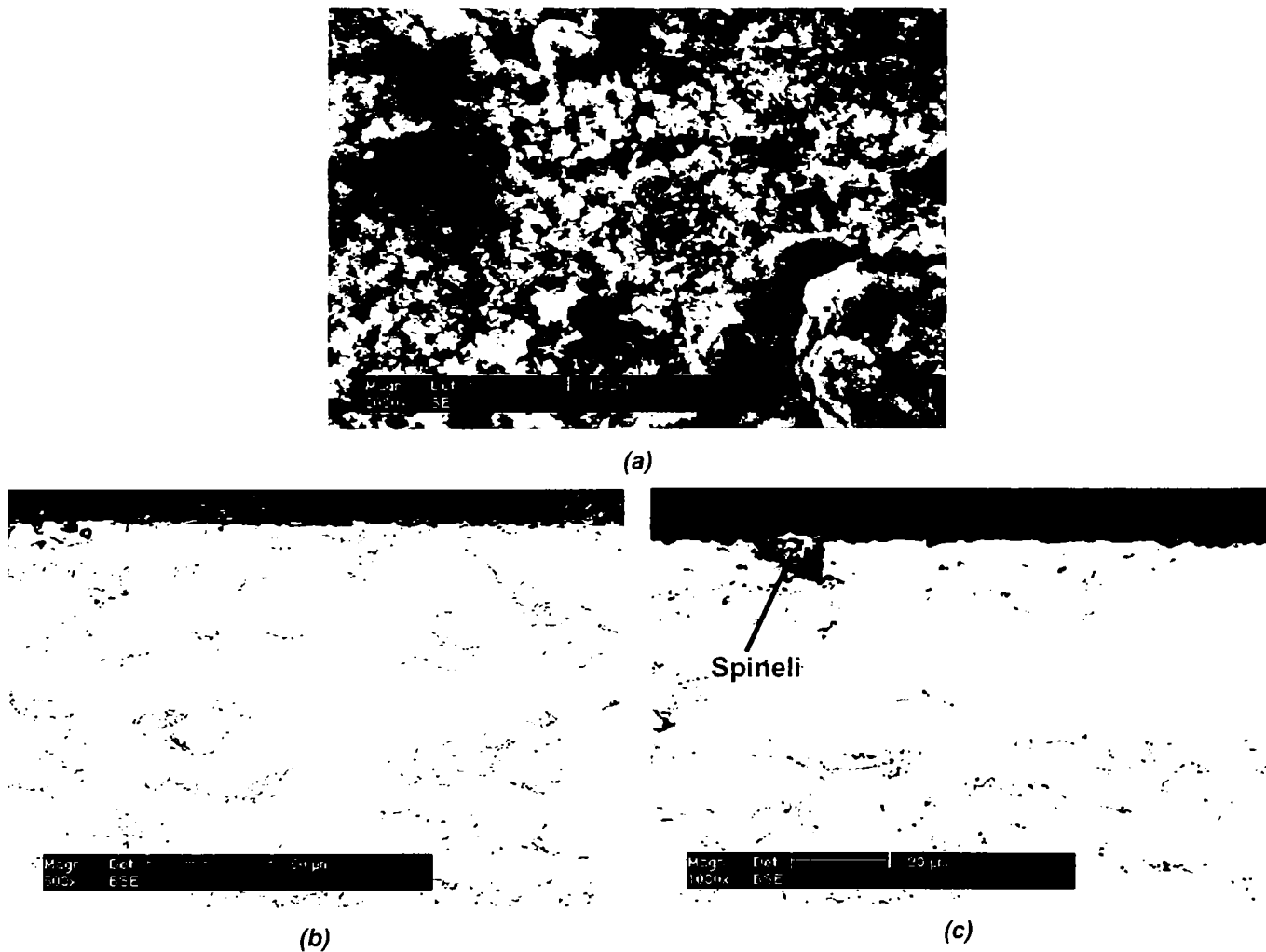


Fig. 4.11 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY standard 8 % Al (P1) după oxidare la 1050°C pentru 50 h
(a – suprafață; b,c – secțiune)

Straturile obținute din pulbere modificată (P2, P3) prezintă după oxidarea la 1050°C o morfologie tipică fazei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. În micrografiile secțiunilor se poate remarca

continuitatea peliculei de oxid formată la suprafață dar și prezența spinelilor în interiorul peliculei de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, cu precădere în cazul stratului P3. Pot fi de asemenea observate desprinderi ale unor mici porțiuni din pelicula de oxid, rezultate posibil în urma operațiilor de împachetare și prelucrare a probelor, aceste desprinderi apărând de regulă în zonele din strat unde sunt identificați oxizii spineli ($(\text{Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$).

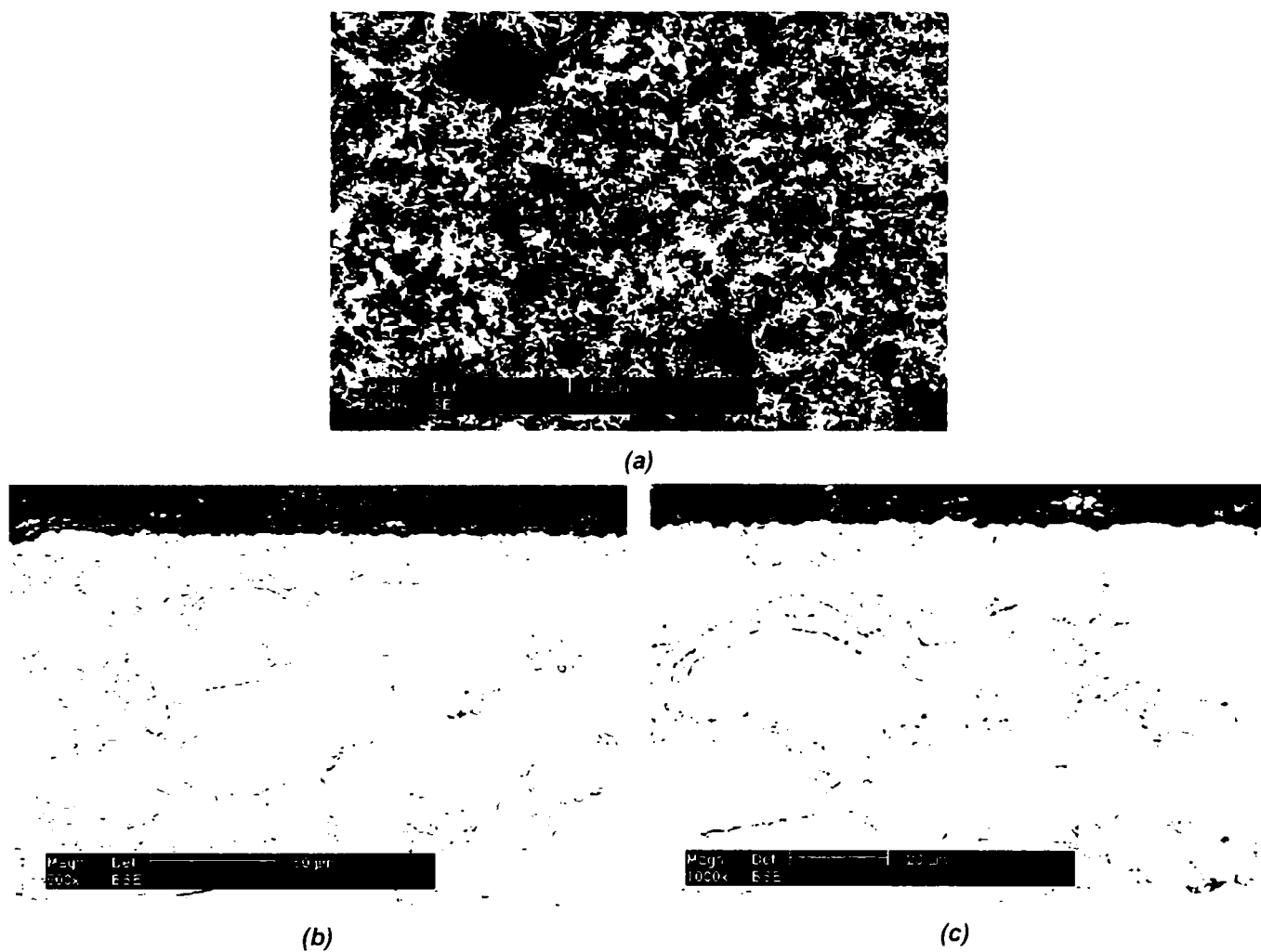
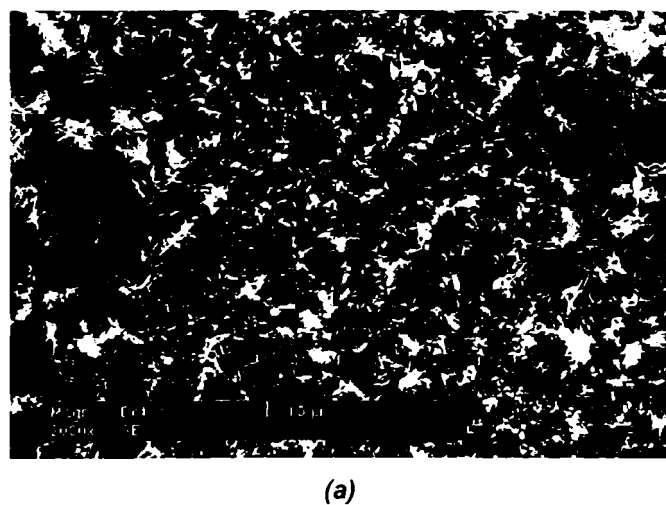


Fig. 4.12 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 2 % nanopulbere de Al_2O_3 (P2) după oxidare la 1050°C pentru 50 h (a – suprafață; b, c – secțiune)



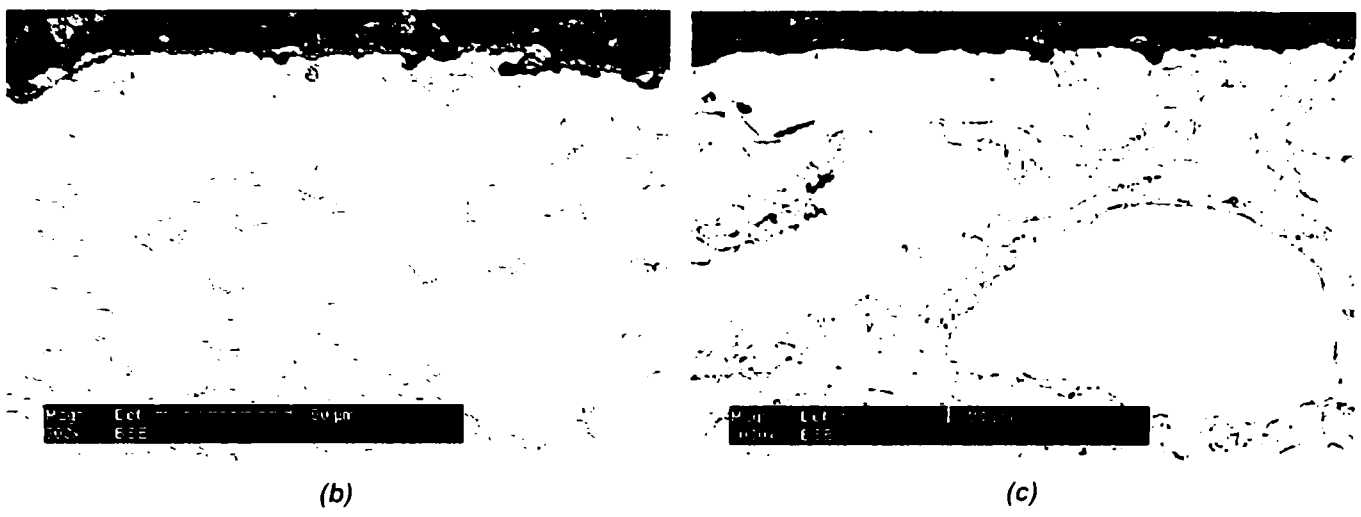


Fig. 4.13 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 4 % nanopulbere de Al_2O_3 (P3) după oxidare la 1050°C pentru 50 h (a – suprafață; b,c – secțiune)

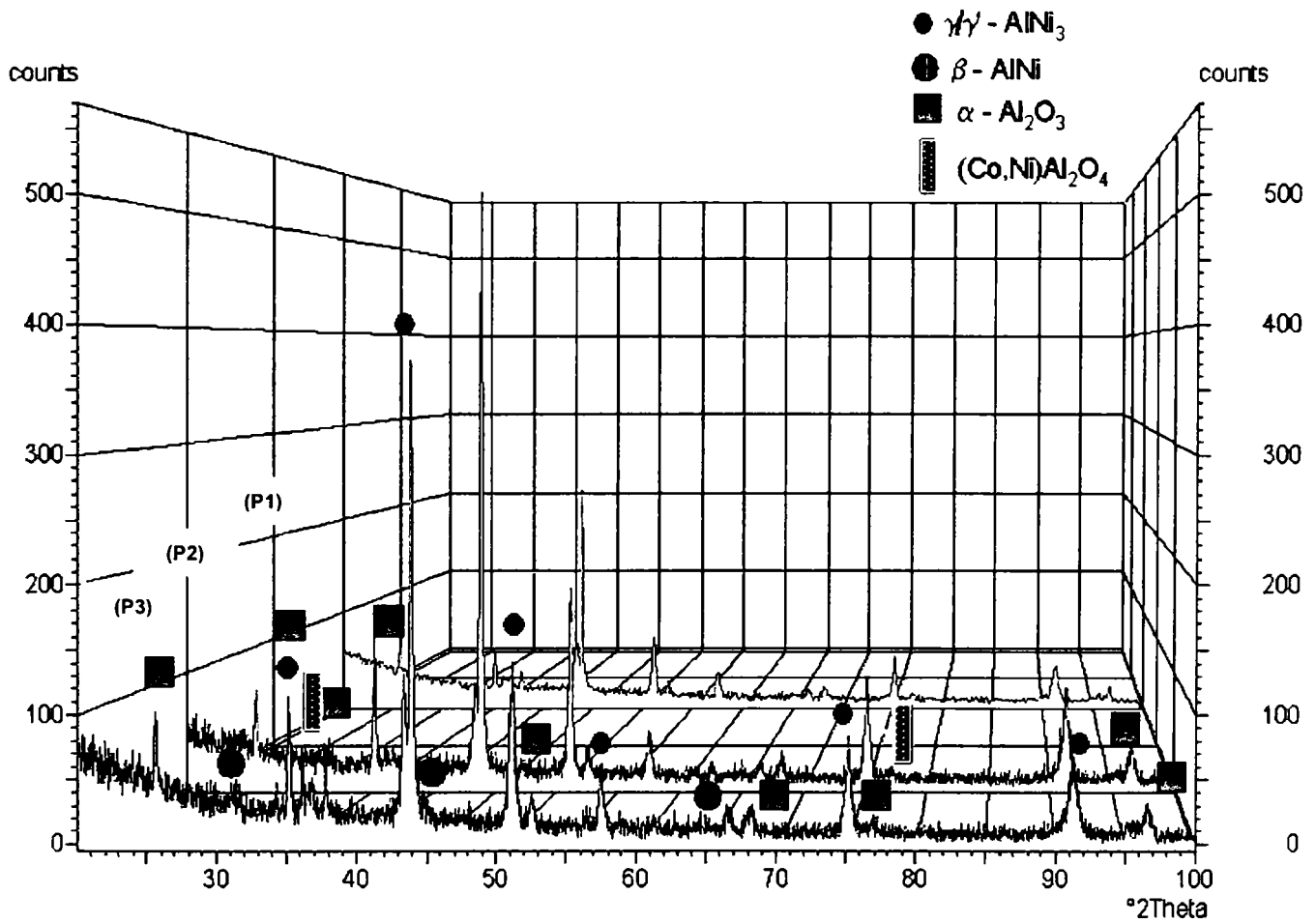


Fig. 4.14 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY standard (P1) și a celor modificate cu 2 respectiv cu 4 % nanopulbere de Al_2O_3 (P2, P3) după oxidare la 1050°C pentru 50 ore

Spectrele XRD (Fig. 4.14) indică faza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ca fază majoră de oxid în strat, alături de fazele $\gamma\text{-Ni}$ / $\gamma'\text{-AlNi}_3$, $\beta\text{-AlNi}$. Peak-uri corespunzând oxizilor spineli $(\text{Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ au

fost de asemenea identificate, intensitatea acestora fiind însă foarte redusă. Peak-uri corespunzând fazelor metastabile ale aluminei nu au fost identificate.

În Tabelul 4.3 sunt prezentate valorile constantelor de oxidare ale celor trei straturi. După cum se observă și în Fig. 4.15, cel mai bun comportament la oxidare l-a avut stratul P2 (modificat cu 2% nanopulbere de Al_2O_3), deoarece constanta reacției de oxidare a prezentat cea mai mică valoare, în comparație cu celelalte două straturi.

Strat		k_p [$\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$]
P1	Strat CoNiCrAlY - standard	$0,183 \cdot 10^{-16}$
P2	Strat MCrAlY obținut din pulbere modificată cu 2 % Al_2O_3	$0,161 \cdot 10^{-16}$
P3	Strat MCrAlY obținut din pulbere modificată cu 4 % Al_2O_3	$1,208 \cdot 10^{-16}$

Tabel 4.3: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 1050°C pentru 50h)

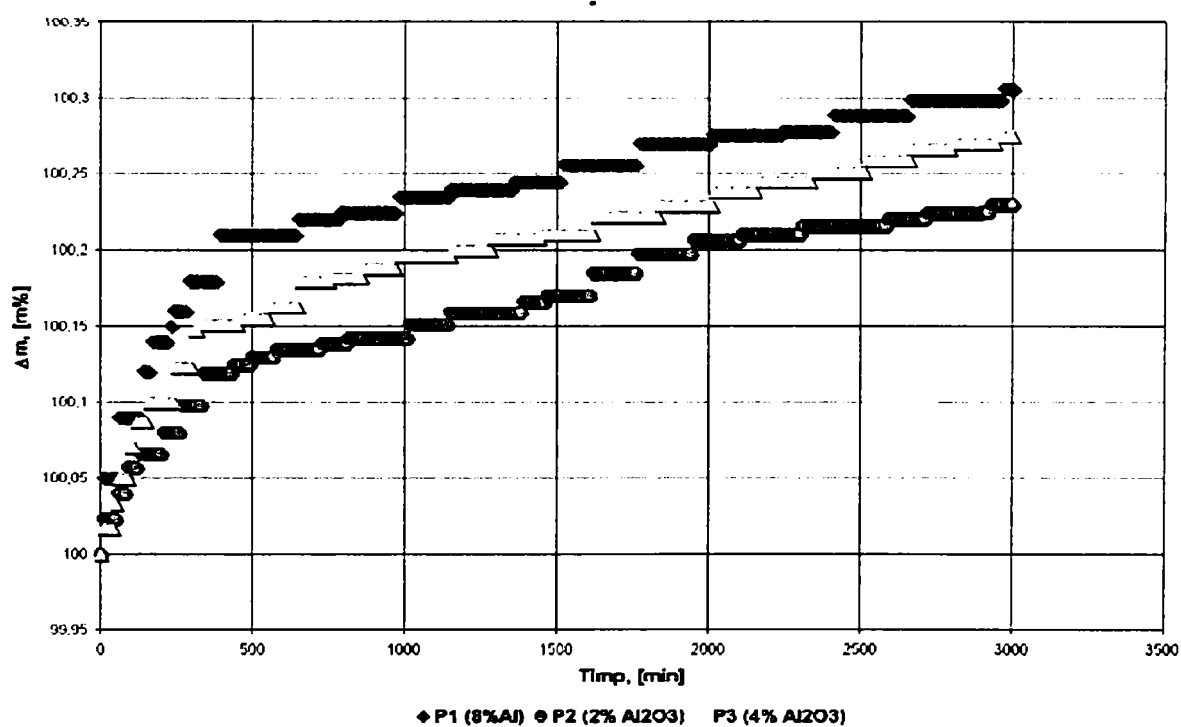


Fig. 4.15 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 1050°C pentru 50 ore

4.1.4 Oxidarea straturilor la temperatura de 1050°C pentru o durată de 100 de ore

Analiza microgafiilor straturilor după 100 ore oxidare izotermă la 1050°C demonstrează formarea unei pelicule de oxid la suprafață. În cazul stratului standard, în diferite zone apar discontinuități în peliculă (Fig. 4.16 a). Se presupune că în această zonă stratul CoNiCrAlY este fie neacoperit cu oxid, fie pelicula de oxid este

exfoliată. După cum se remarcă în Fig. 4.16 b, și în aceste cavități s-a format oxid. Din analiza micrografiilor secțiunilor se poate observa că pelicula de oxid ce acoperă suprafața pare a fi formată pe două nivele. Este cunoscut însă faptul că pelicula de oxid de Al_2O_3 ce se formează la suprafața straturilor MCrAlY se consumă în timp, refăcându-se însă continuu atâta timp cât stratul dispune de o cantitate suficientă de Al. Pelicula de oxid este constituită din Al_2O_3 , prezența oxizilor spineli precum și puțină oxidare internă putând fi de asemenea remarcate.

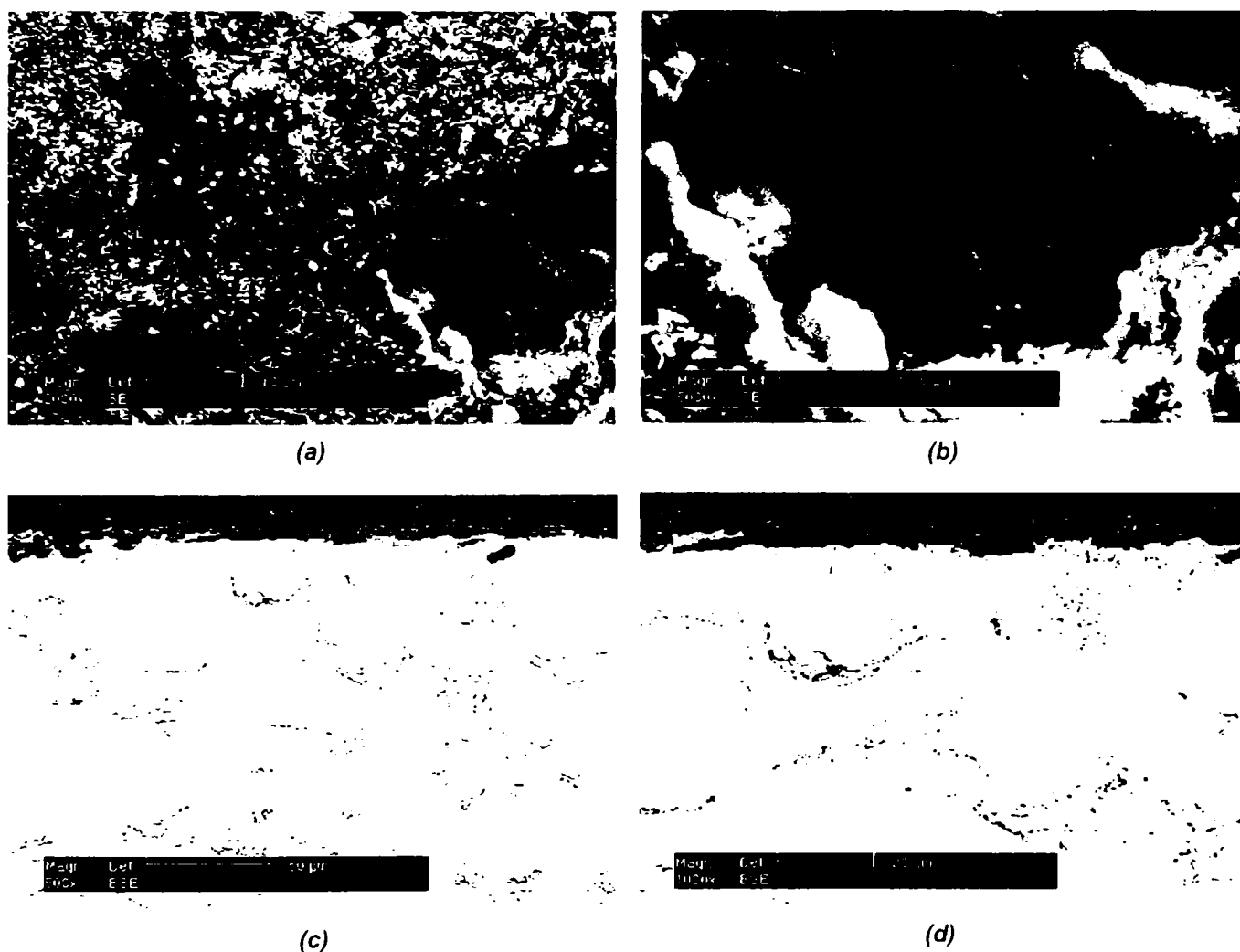


Fig. 4.16 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY standard 8 % Al (P1) după oxidare la 1050°C pentru 100 h
(a, b – suprafață; c, d – secțiune)

În cazul straturilor obținute din pulbere modificată, în urma experimentelor de oxidare la temperatura de 1050°C pentru o perioadă de 100 de ore, pelicula formată la suprafață prezintă o morfologie tipică pentru $\alpha-Al_2O_3$. Din analiza micrografiilor MEB ale secțiunilor se poate observa că stratul P2 (modificat cu 2 % nanoparticule de Al_2O_3) este acoperit cu o peliculă continuă și uniformă de oxid constituită din Al_2O_3 (EDX).

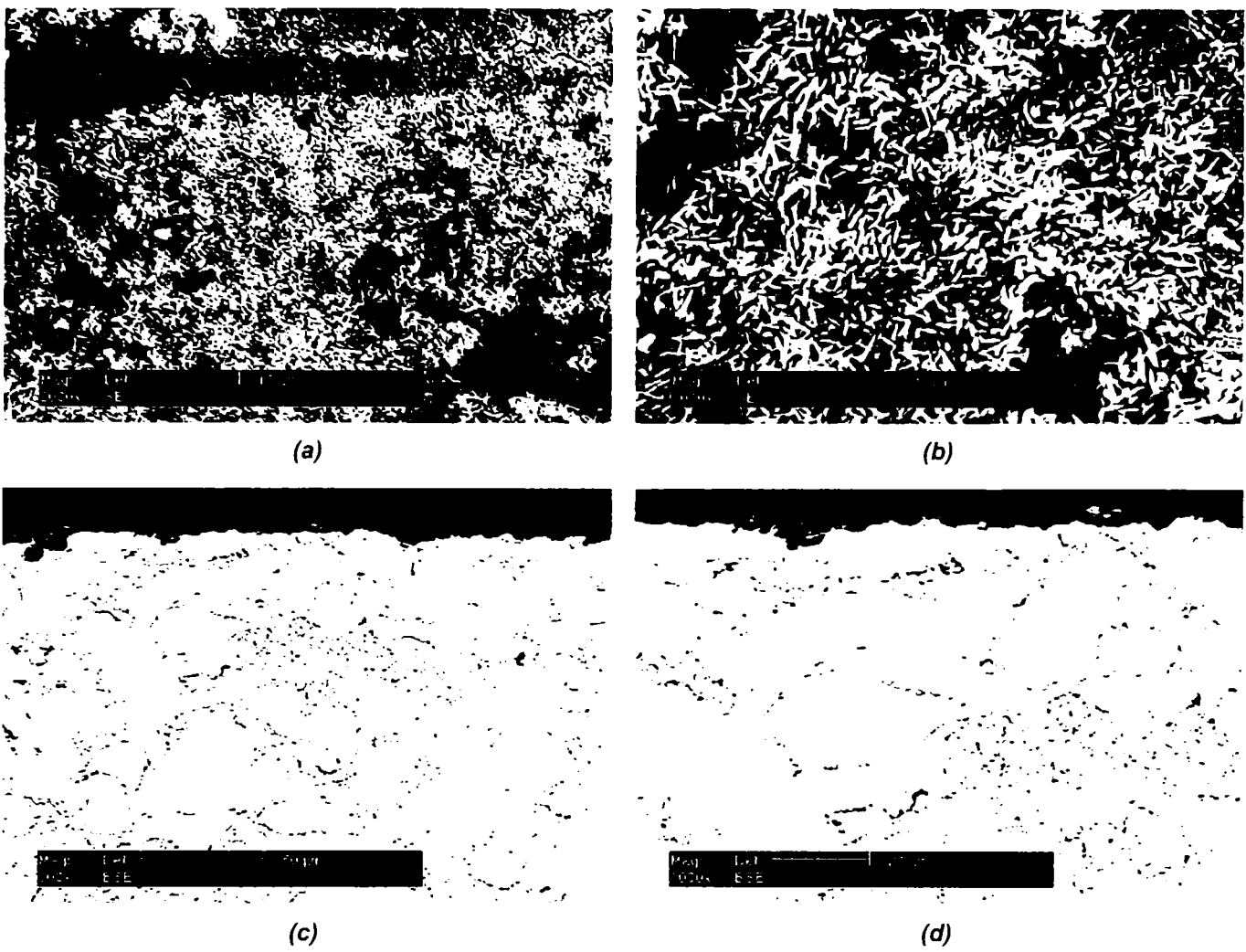


Fig. 4.17 Micrografiile MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 2 % nanopulbere de Al_2O_3 (P2) după oxidare la 1050°C pentru 100 h
(a, b – suprafață; c, d – secțiune)

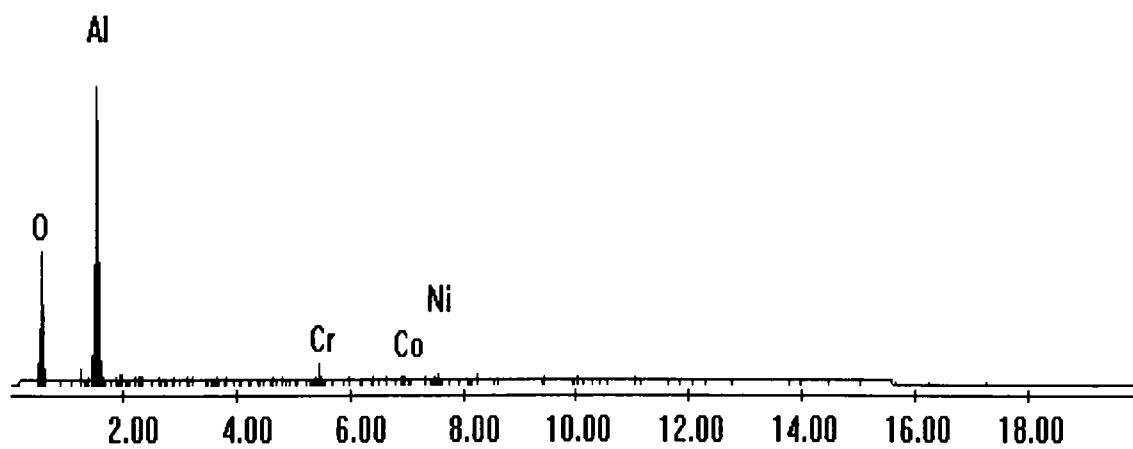


Fig. 4.18 MEB/ Detector EDX (1050°C 100 h)
Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P2

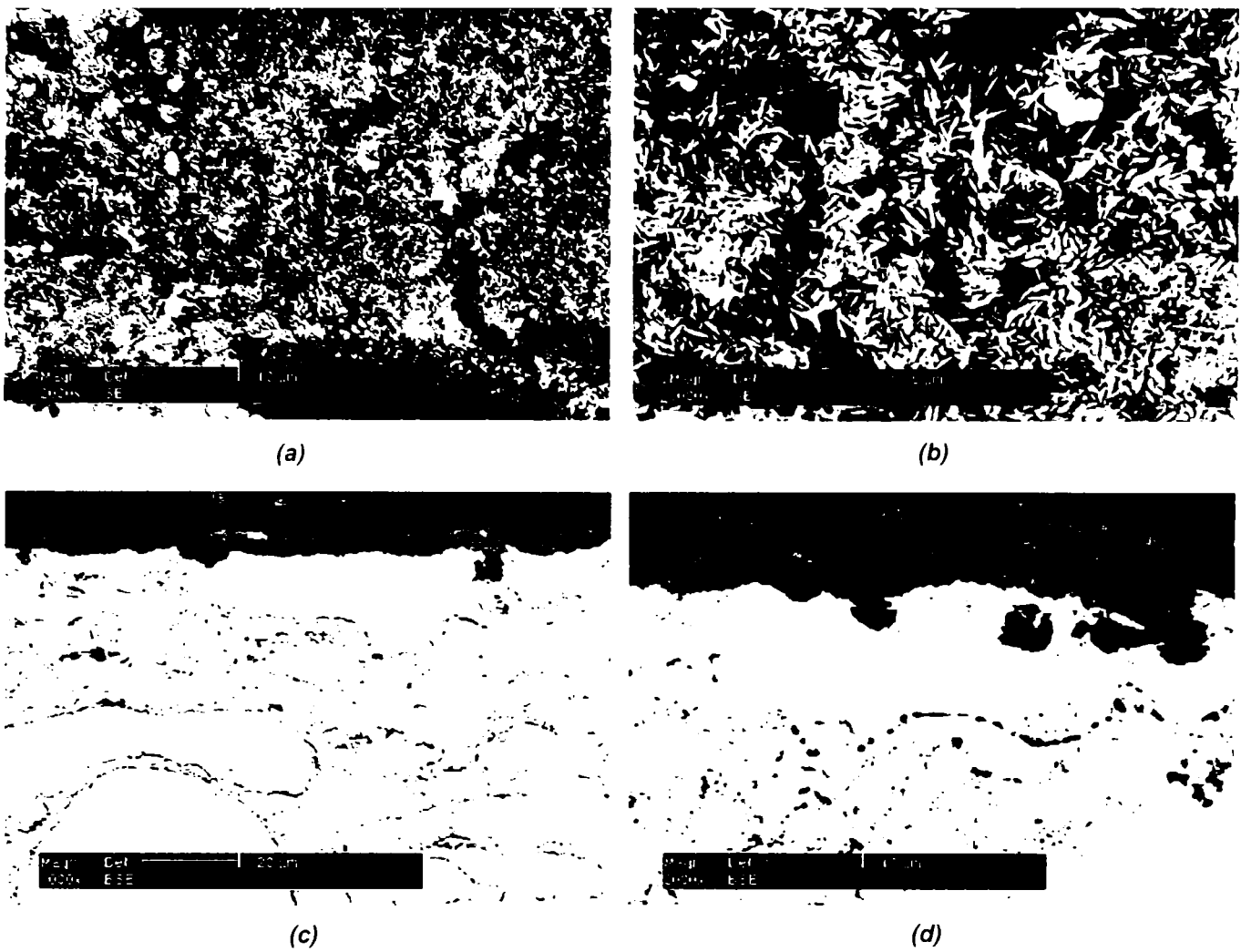


Fig. 4.19 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 4 % nanopulbere de Al_2O_3 (P3) după oxidare la 1050°C pentru 100 h (a, b – suprafață; c, d – secțiune)

În cazul stratului P3 (obținut din pulbere modificată cu 4 % Al_2O_3) pelicula de oxid formată la suprafață este continuă, subțire și uniformă formată din Al_2O_3 . În unele regiuni se remarcă însă fie desprinderi ale peliculei de la suprafața stratului (Fig. 4.19 a), fie zone în care pelicula pare a fi foarte poroasă. Suplimentar stratul prezintă un grad redus de oxidare internă, oxizi spineli și o creștere a peliculei de oxid înspre interior (Fig. 4.19 b).

Măsurătorile XRD ale straturilor după oxidarea la 1050°C pentru o durată de 100 de ore nu indică modificări însemnate în microstructura acestora. Aceleași faze au fost identificate ca și în cazul oxidării pentru 50 de ore respectiv: $\gamma\text{-Ni}$ / $\gamma'\text{-AlNi}_3$, $\beta\text{-AlNi}$, oxizi spineli $(\text{Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ precum și peak-uri corespunzând fazei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, cu o intensitate mai ridicată.

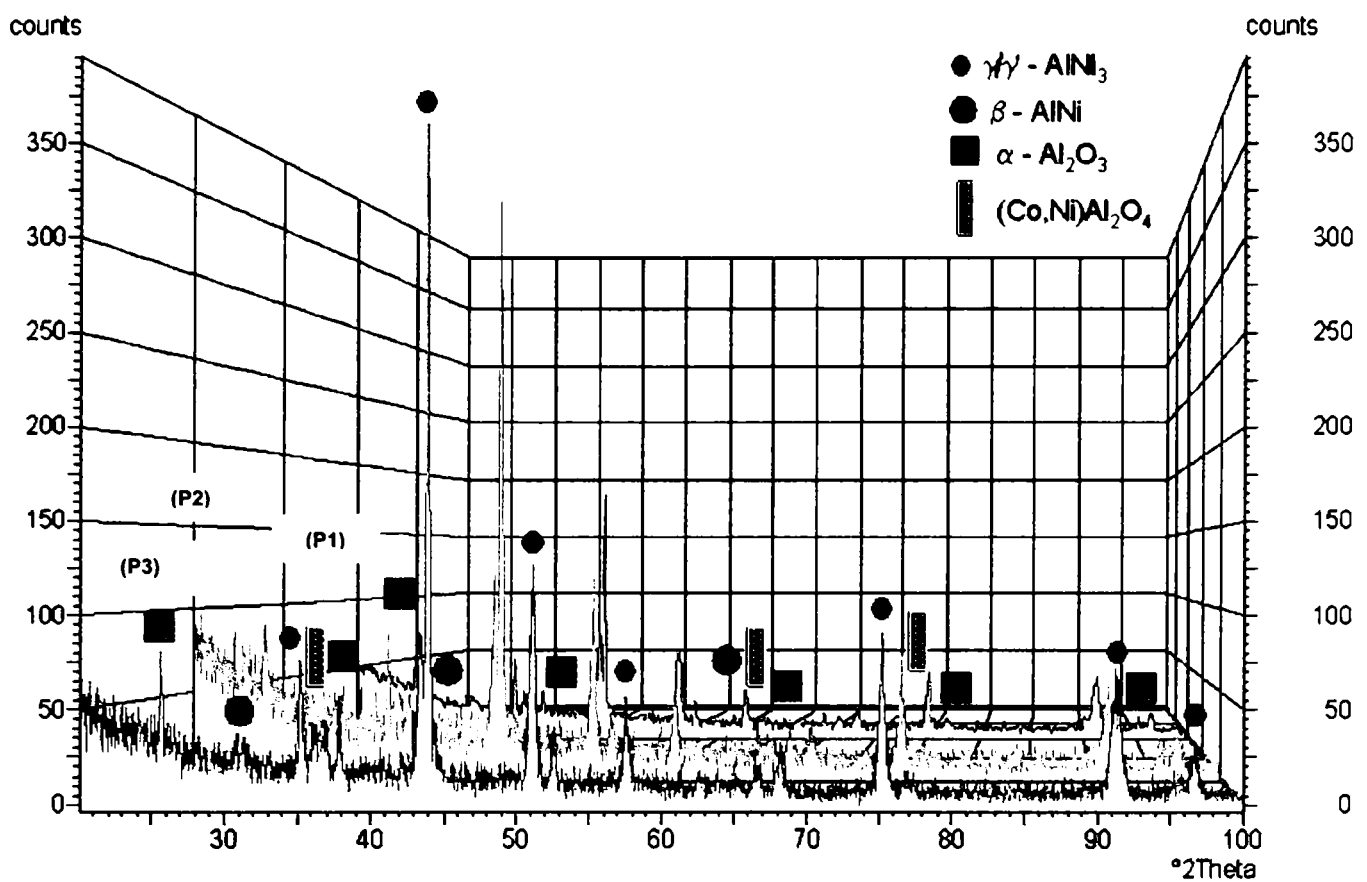


Fig. 4.20 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY standard (P1) și a celor modificate cu 2 respectiv 4 % nanopulbere de Al_2O_3 (P2, P3) după oxidare la 1050°C pentru 100 ore

Prin prelucrarea datelor rezultate în urma măsurătorilor termogravimetrice, s-au obținut constantele de oxidare a celor trei straturi. Valorile acestor constante (prezentate în Tabel 4.4) sunt foarte reduse, de ordinul 10^{-16} . Comparând valorile cu cele rezultate după oxidarea izotermă la aceeași temperatură dar pentru o perioadă de 50 de ore se poate remarca că viteza de oxidare a celor trei straturi s-a redus cu creșterea perioadei de menținere. Este cunoscut faptul că pentru ca pelicula de oxid să asigure protecție, trebuie să crească în fază incipientă repede pentru a acoperi suprafața, urmând ca apoi, cu timpul, difuzia Al din strat să se producă cu o viteză redusă. În Fig. 4.21 sunt prezentate curbele termogravimetrice ale celor trei straturi.

	Strat	k_p [$\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$]
P1	Strat CoNiCrAlY - standard	$0,4974 \cdot 10^{-16}$
P2	Strat MCrAlY obținut din pulbere modificata cu 2 % Al_2O_3	$0,8274 \cdot 10^{-16}$
P3	Strat MCrAlY obținut din pulbere modificata cu 4 % Al_2O_3	$0,4132 \cdot 10^{-16}$

Tabel 4.4: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 1050°C pentru 100h)

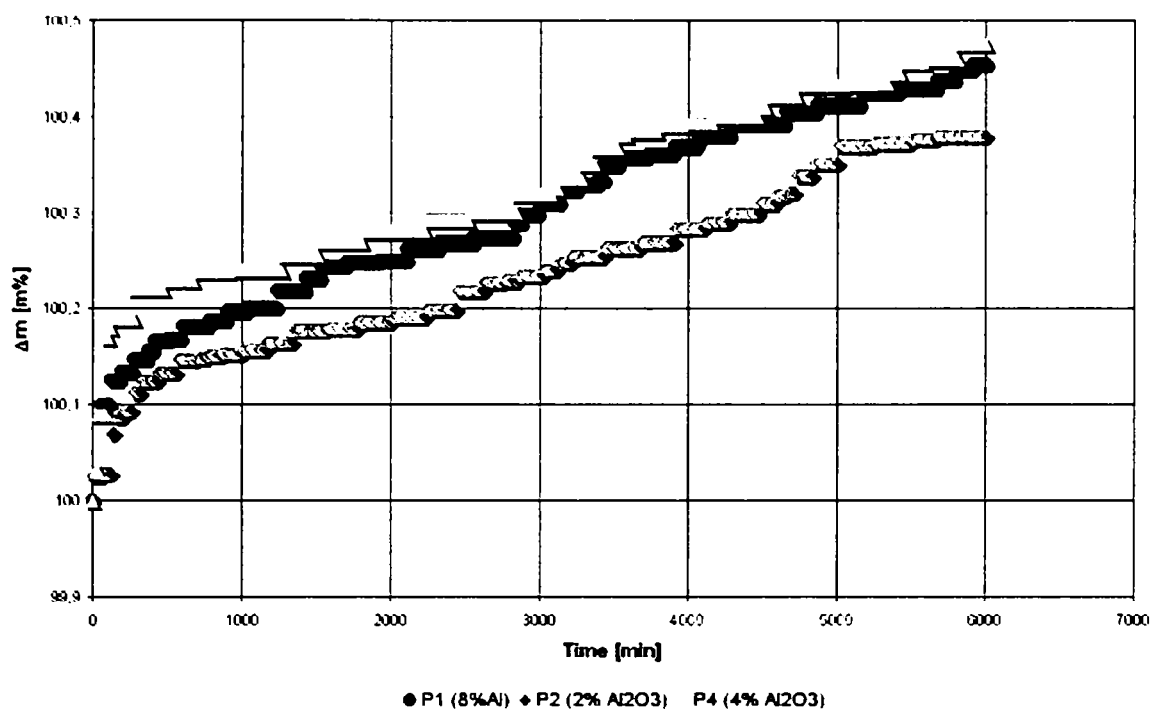


Fig. 4.21 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 1050°C pentru 100 ore

Din rezultatele obținute în urma experimentelor și analizelor privind comportamentul la oxidare a celor trei straturi: CoNiCrAlY standard (8%), CoNiCrAlY– standard modificat cu 2% nanopulbere de Al₂O₃, respectiv cu 4% nanopulbere de Al₂O₃ se pot trage următoarele concluzii:

- După experimentele de oxidare la temperatura de 950°C timp de 50 de ore, pelicula de oxid s-a format la suprafața celor trei straturilor, în cazul stratului standard fiind însă neuniformă, discontinuă, puțin poroasă, oxizi micști fiind de asemenea remarcați, aceștia nefiind însă detectați de difractometrul cu raze X. În cazul straturilor obținute din pulbere modificată, pelicula de oxid formată este continua, uniformă, cu o grosime redusă, constituită fiind numai din Al₂O₃. Fazele identificate de către difractometrul cu raze X sunt: γ -Ni / γ' -AlNi₃, β -AlNi precum și θ - și α -Al₂O₃. Constantele de oxidare ale straturilor prezintă valori foarte reduse (10^{-15}), mai reduse pentru straturile obținute din pulbere modificată.
- După 100 de ore oxidare la aceeași temperatură, stratul modificat cu 2 % Al₂O₃ – nanopulbere este singurul care „posedă” o peliculă de oxid continuă,

densă, uniformă, formată exclusiv din Al_2O_3 . În cazul celorlalte două straturi, pelicula de oxid formată la suprafață este neuniformă, prezintă discontinuități, o oarecare porozitate, în micrografiile REM (secțiuni) putând fi de asemenea remarcată prezența oxizilor micști în pelicula de Al_2O_3 , în special în cazul stratului standard. Aceleași faze ca și după oxidarea la 950°C pentru 50 de ore, au fost identificate cu ajutorul difractometrului cu raze X, respectiv: γ -Ni / γ' - AlNi_3 , β - AlNi , θ - (intensitate mai redusă) și α - Al_2O_3 . Cea mai redusă valoare a constantei de oxidare o prezintă stratul obținut din pulbere modificată cu 2% Al_2O_3 .

- Oxidarea izotermă la 1050°C pentru 50 de ore are ca rezultat formarea la suprafața straturilor a unor pelicule continue de oxid de grosimi reduse. Morfologia acestor pelicule prezintă o structură de noduli de oxid corespunzând fazei α - Al_2O_3 , existența altor oxizi în peliculă fiind însă semnalată în micrografiile MEB în cazul stratului standard și al celui obținut din pulbere modificată cu 4 % Al_2O_3 . Spectrele XRD indică fazele γ -Ni / γ' - AlNi_3 , β - AlNi , faza α - Al_2O_3 ca fază majoră de oxid în strat, suplimentar fiind identificate peak-uri de $(\text{Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$, acestea având în general o intensitate foarte redusă, în special pentru stratul P2. Constantele de oxidare ale celor trei straturi au valori foarte reduse, de ordinul 10^{-16} .
- După o durată de 100 de ore oxidare, doar stratul P2 prezintă la suprafață o peliculă uniformă și continuă de Al_2O_3 . Pelicula de oxid formată la suprafața stratului standard este formată pe două nivele, prezintă fisuri, spineli fiind de asemenea semnalate în interiorul ei. Stratul obținut din pulbere modificată cu 4 % Al_2O_3 este acoperit complet cu oxid dar pelicula este poroasă, fisurată și se poate observa o creștere a oxidului înspre interior. Puțină oxidare internă este de asemenea prezentă în straturile P1 și P3. Constantele de oxidare au și în acest caz valori foarte reduse iar fazele identificate cu ajutorul difractometrului sunt γ -Ni / γ' - AlNi_3 , β - AlNi , $(\text{Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ și α - Al_2O_3 peak-urile corespunzând aluminei fiind însă de o intensitate ceva mai ridicată comparativ cu cele corespunzătoare după 50 ore oxidare la aceeași temperatură.

4.2 Straturile CoNiCrAlY cu 12 % respectiv 15 % Al (P4, P5)

4.2.1 Oxidarea straturilor la temperatura de 950°C pentru o durată de 50 de ore

În urma oxidării la temperatura de 950°C pentru 50 de ore, ambele straturi CoNiCrAlY sunt acoperite complet cu pelicule de oxid, morfologia acestora fiind constituită în mare parte din θ - Al_2O_3 (acicular), α - Al_2O_3 (în cuiburi). De asemenea se observă existența altor oxizi în micrografiile suprafeței.

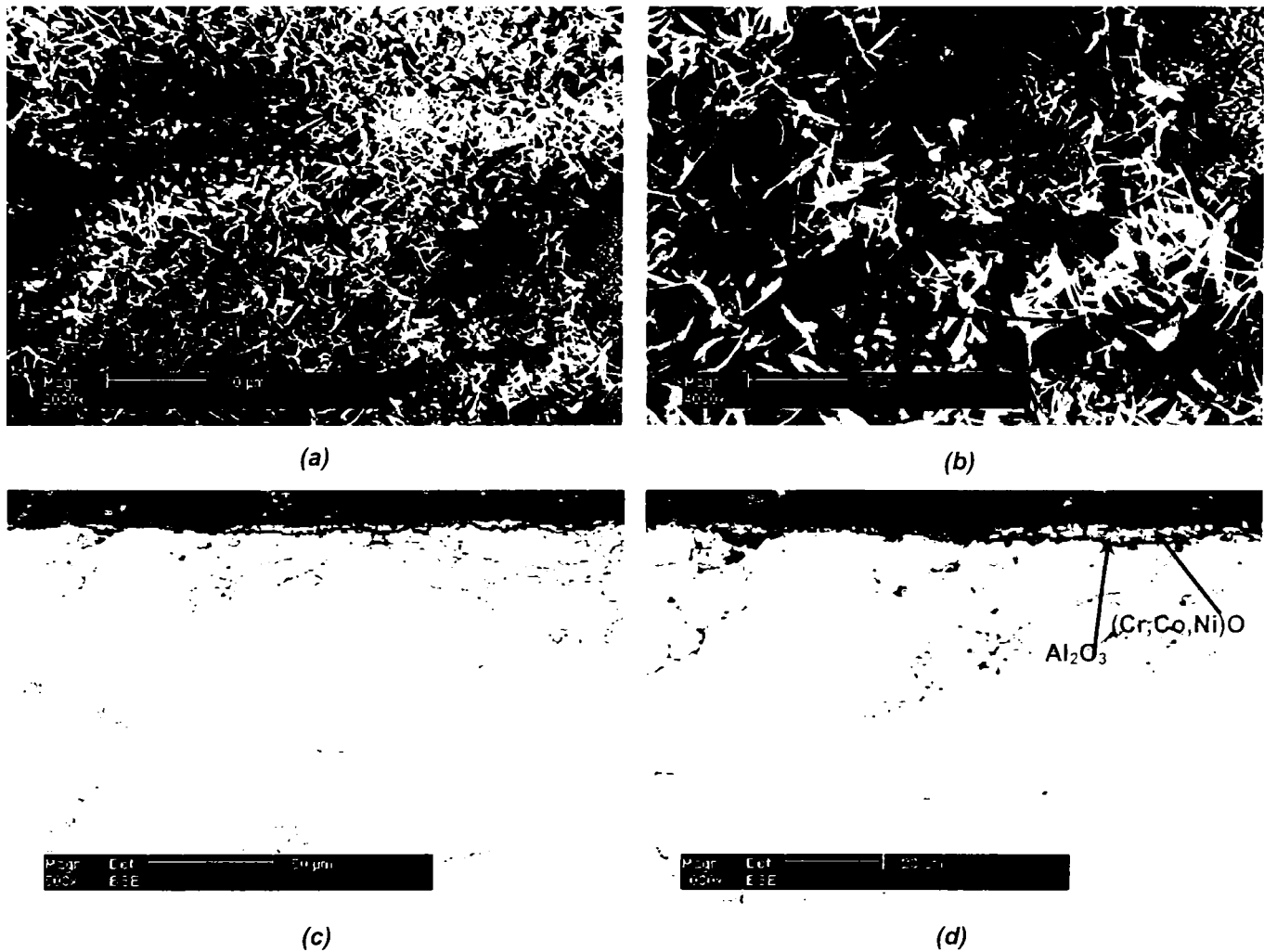


Fig. 4.22 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al (P4) după oxidare la 950°C pentru 50 h (a, b – suprafață; c, d – secțiune)

Analiza probelor în secțiune evidențiază faptul că, după menținerea la oxidare, stratul CoNiCrAlY cu 12 % Al prezintă în interior, în apropierea suprafeței, fisuri, pelicula de la suprafață este subțire, relativ continuă, formată fiind în mare parte din Al_2O_3 . Pe alocuri însă, pelicula apare a fi formată pe doua nivele, în partea de la suprafață

acesteia fiind identificați combinații de oxizi de Cr, Co, Ni, posibil oxizi spineli, pe nivelul inferior fiind însă majoritar prezent Al și O (Fig. 4.23/ MEB – EDX).

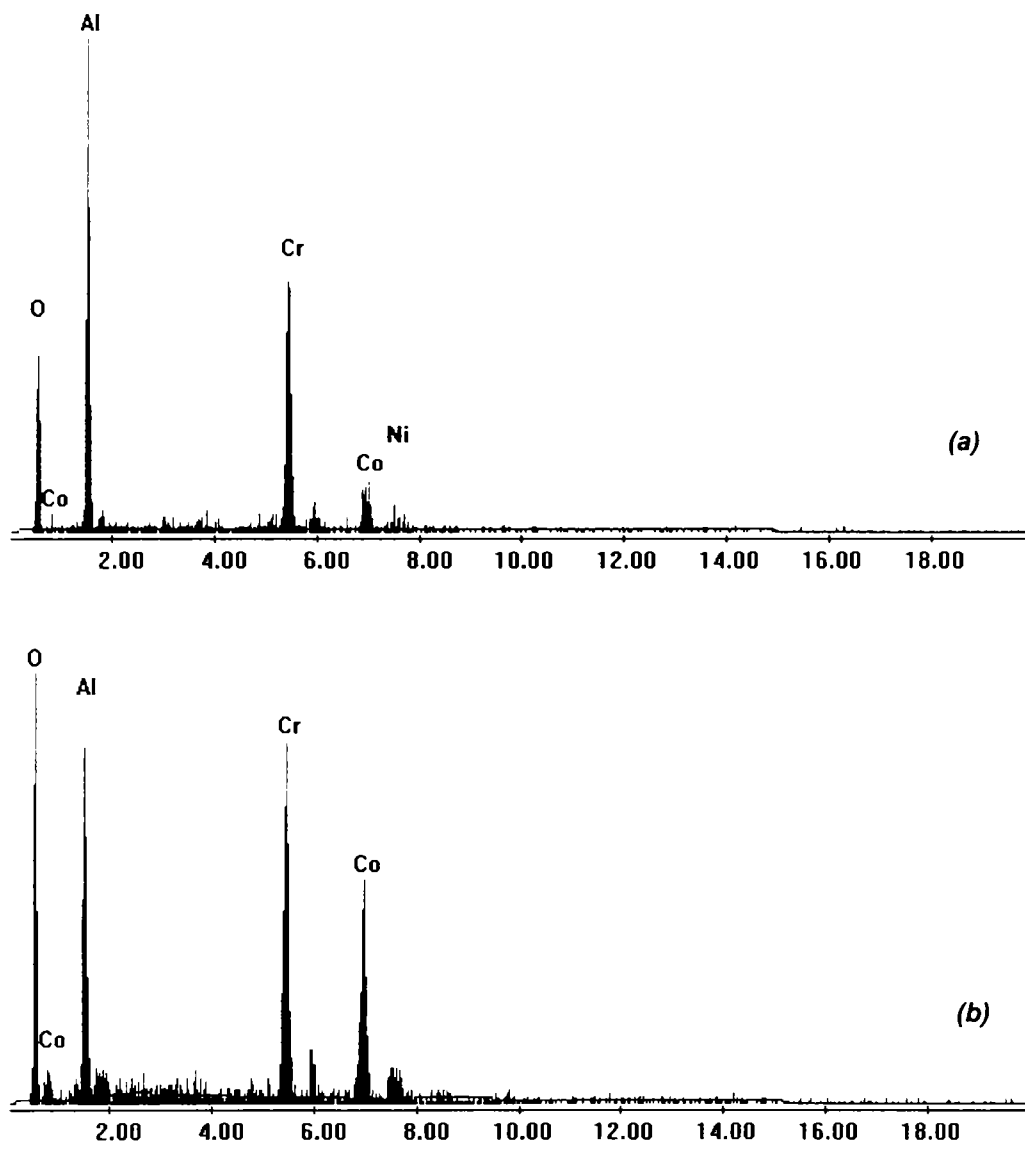
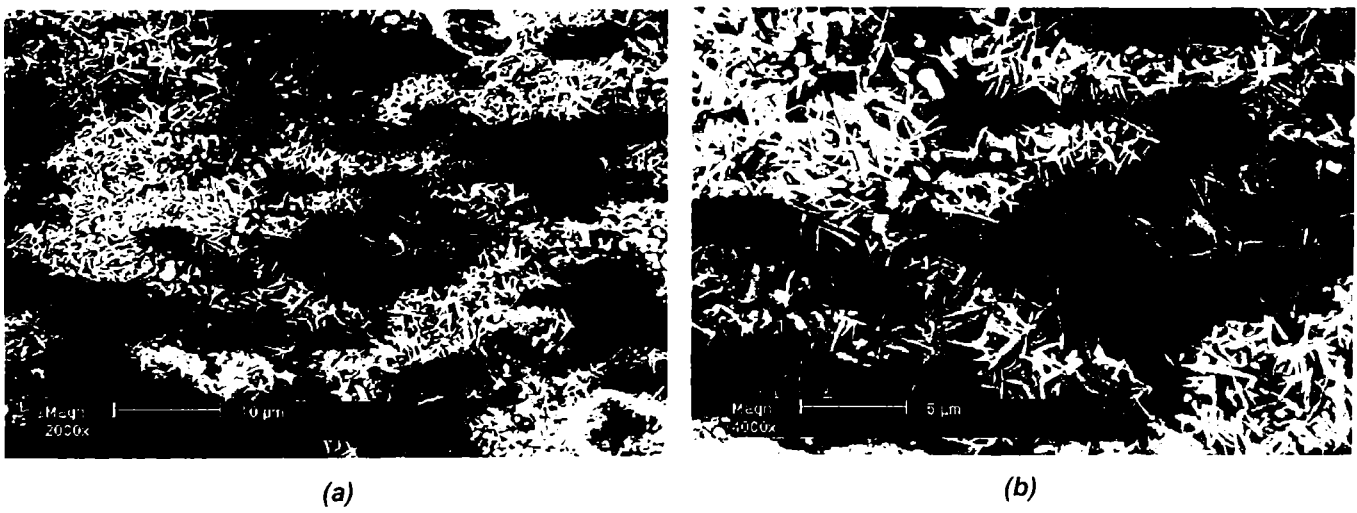


Fig. 4.23 MEB/ Detector EDX (950°C 50 h)

Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P4
(a – nivel inferior al peliculei de oxid; b – nivelul superior al peliculei de oxid)



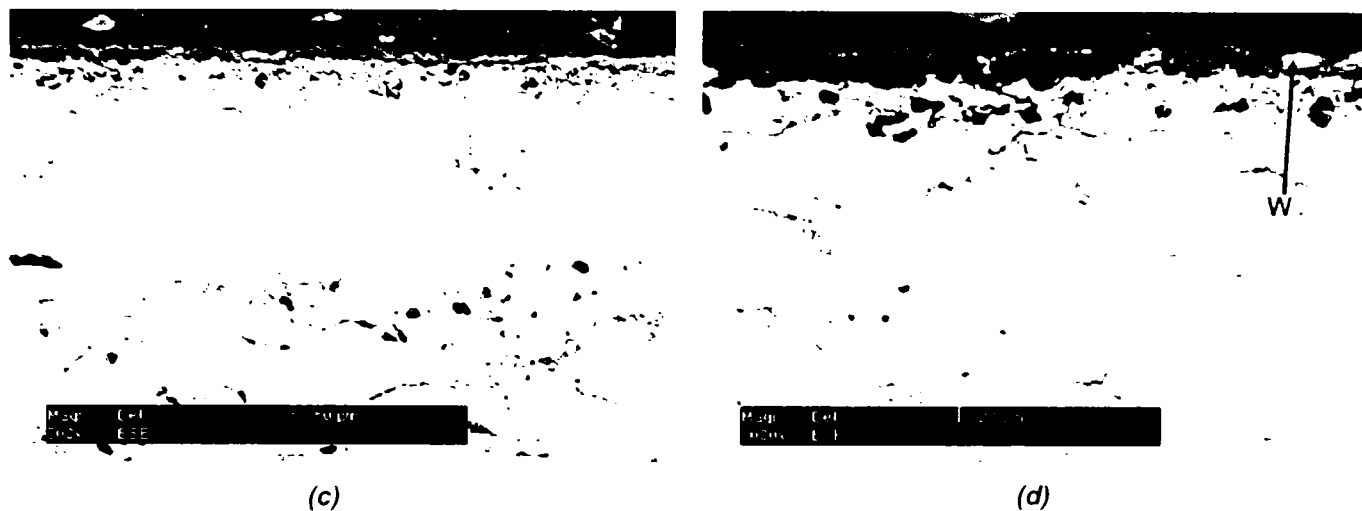


Fig. 4.24 Micrografiile MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al (P5) după oxidare la 950°C pentru 50 h
(a, b – suprafață; c, d – secțiune)

În interiorul stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al se pot de asemenea remarca niște fisuri. Pelicula de oxid formată este continuă, relativ densă, dar în unele zone fisurată, desprinsă de pe stratul de bază, formată din Al_2O_3 . Gradul de oxidare internă este scăzut. În micrografiile secțiunilor probelor, se remarcă prezența în cantități reduse a altor oxizi în pelicula de oxid formată, precum și urme de wolfram (zonele albe, foarte lucioase). Wolframul este un element străin pentru stratul CoNiCrAlY, existența acestuia putând fi explicată ca fiind un rezultat al operației de depunere a stratului prin procedeul HVOF, datorată unei pregătiri necorespunzătoare a duzei pistolului de depunere sau a dozatorului de pulbere.

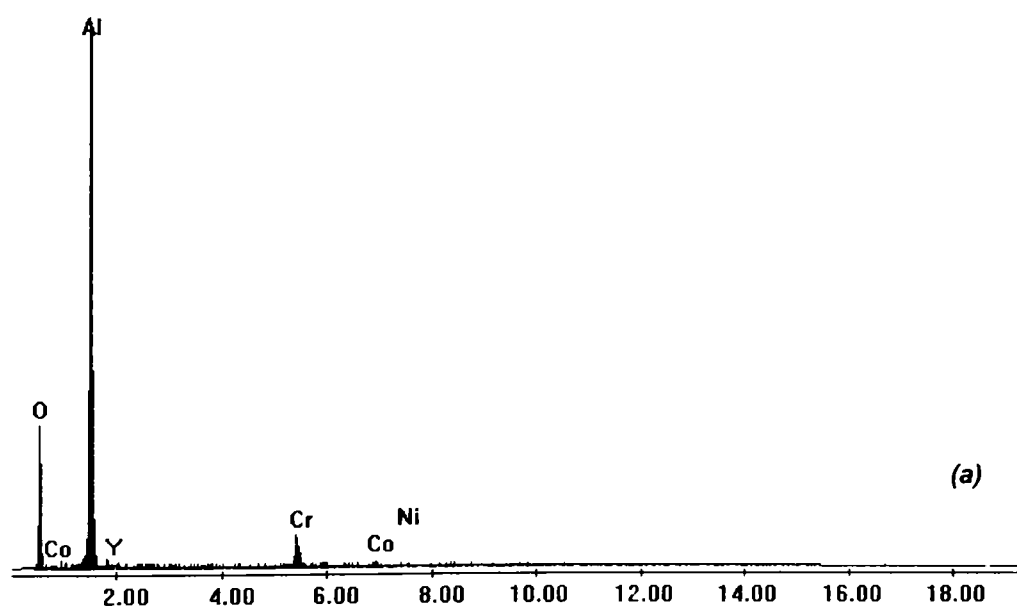


Fig. 4.25 MEB/ Detector EDX (950°C 50 h)
Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P5

Elementele identificate cu ajutorul detectorului EDX (Fig. 4.25) în pelicula de oxid sunt Al, O, Cr și Co, ultimele 2 elemente fiind în procent de sub 5 %.

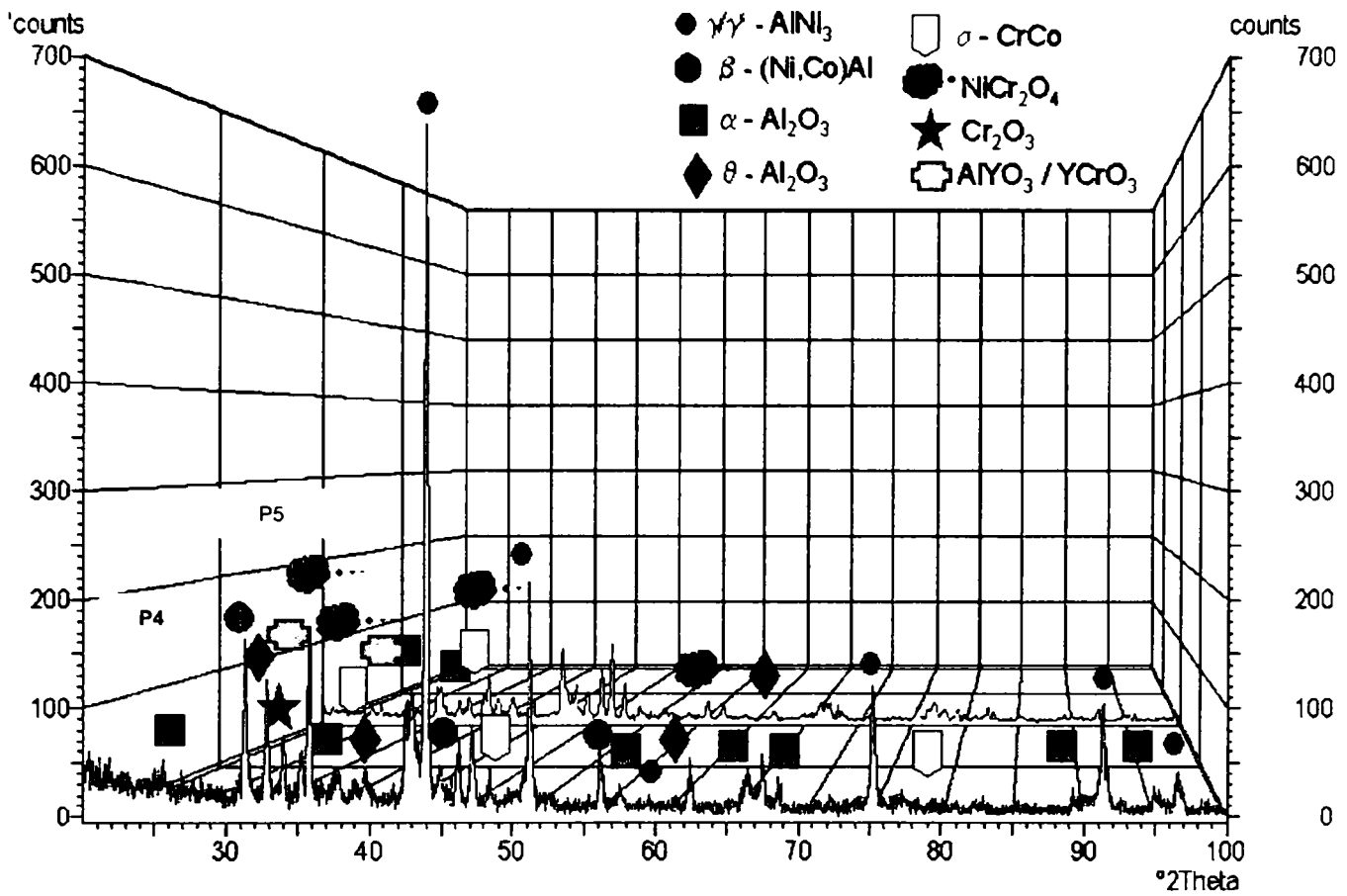


Fig. 4.26 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY cu 12 (P4) respectiv 15 % Al (P5) după oxidare la 950°C pentru 50 ore

Prin intermediul spectrelor de difracție cu raze X au fost identificate în microstructura celor două straturi oxidate fazele: γ -Ni/ γ' -AlNi₃, β -(Ni,Co)Al, σ -(Cr,Co) precum și oxizii: α -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, Cr₂O₃, oxizi micști precum: (Ni,Co)Cr₂O₄ și (Al,Cr)YO₃. Matricea acestor straturi, după aplicarea tratamentului termic aferent este constituită din γ -Ni/ γ' -AlNi₃ și σ -(Cr,Co) respectiv β -(Ni,Co)Al de intensitate redusă, faza σ -(Cr,Co) fiind în stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al faza majoră a matricei. Intensitatea peak-urilor corespunzătoare fazei Cr₂O₃ precum și a (Al,Cr)YO₃ este foarte redusă. În cazul stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al, intensitatea peak-urilor fazei α -Al₂O₃ este ridicată, iar cele corespunzătoare fazei θ -Al₂O₃ și (Ni,Co)Cr₂O₄ sunt mai reduse. În situație diametral opusă se găsește stratul CoNiCrAlY cu 15 % Al, intensitatea peak-urilor corespunzătoare oxidului spinel (Ni,Co)Cr₂O₄ depășind pe cea a fazei α -Al₂O₃.

Prezența wolframului în ambele straturi a fost confirmată de către spectrele XRD sub forma fazelor WC și W₃O (peak-urile acestora se suprapun cu alte faze de oxizi din straturi, nu au fost trecute în spectrele reprezentate în Fig. 4.26).

Constantele de oxidare a celor două straturi sunt prezentate în tabelul 4.5, valoarea constantei stratului CoNiCrAlY cu 15% Al fiind mai mare în comparație cu cea a stratului cu un conținut de 12 %Al.

Strat		k_p [g ² /cm ⁴ s]
P4	Strat CoNiCrAlY – 12% Al	0,811*10 ⁻¹⁴
P5	Strat CoNiCrAlY – 15% Al	1,6506*10 ⁻¹⁴

Tabel 4.5: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 950°C pentru 50h)

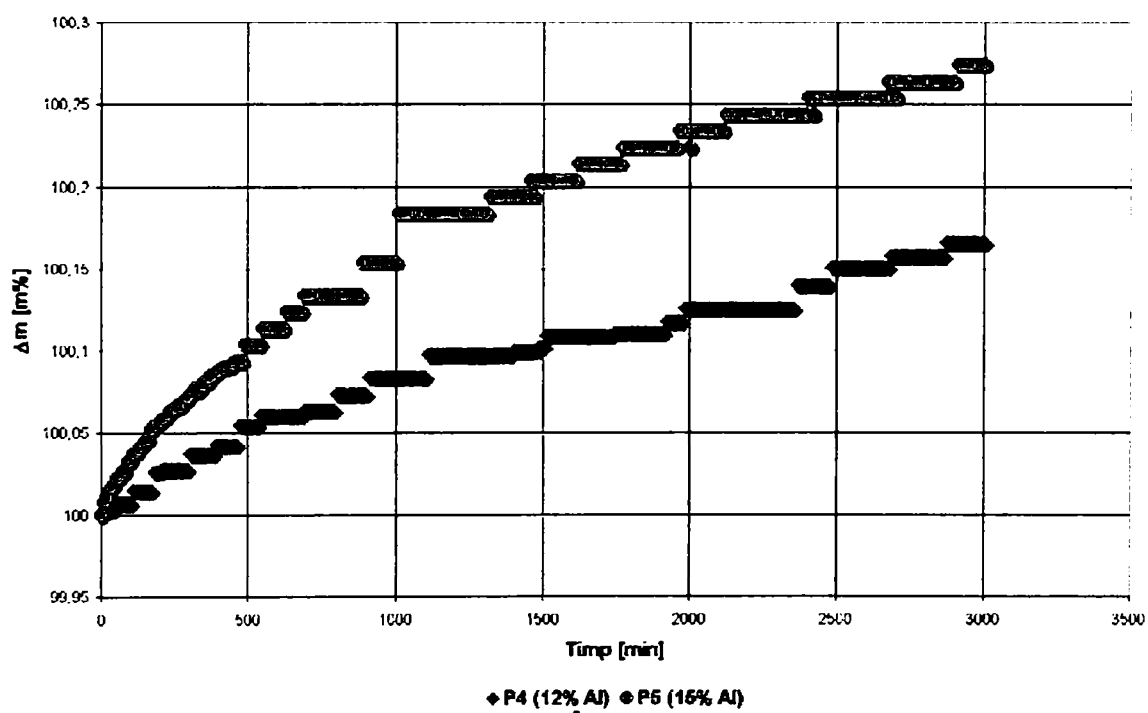
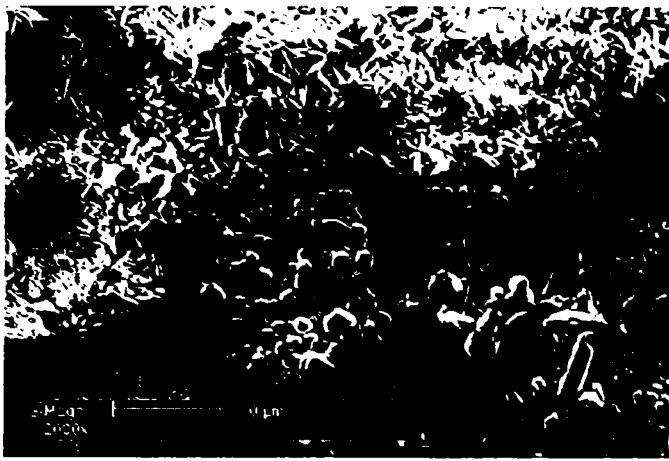


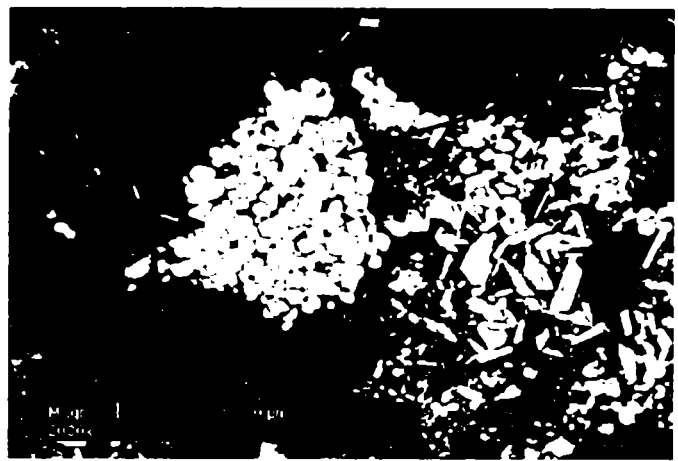
Fig. 4.27 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 950°C pentru 50 ore

4.2.2 Oxidarea straturilor la temperatura de 950°C pentru o durată de 100 de ore

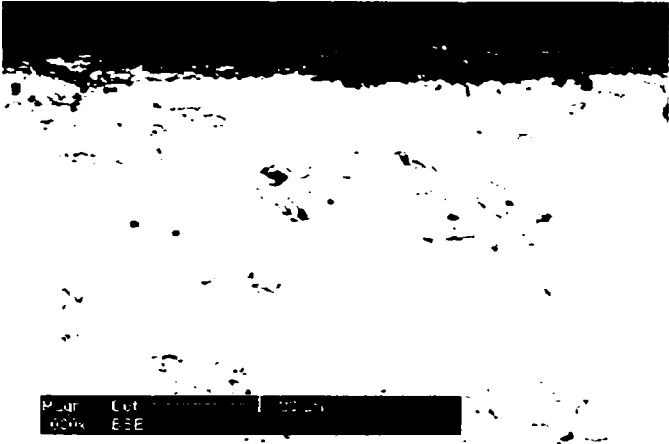
După o creștere a timpului de menținere la temperatura de 950°C la 100 de ore, suprafața stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al se prezintă acoperită cu o peliculă de oxid. În micrografiile MEB ale suprafeței se observă că morfologia peliculei indică o combinație de α - , θ -Al₂O₃ și alți oxizi (Fig. 4.28).



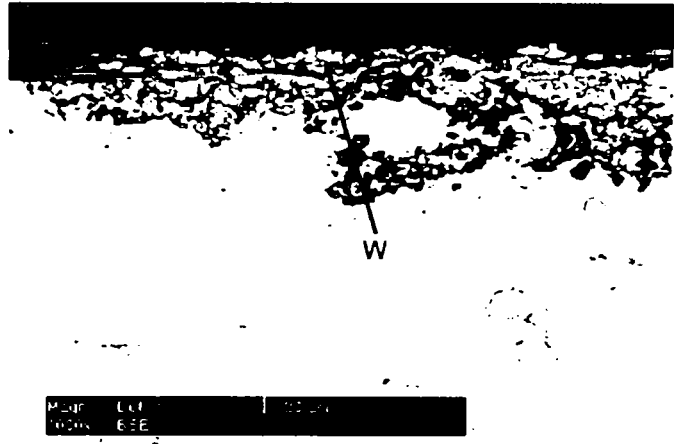
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4.28 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al (P4) după oxidare la 950°C pentru 100 h
(a, b – suprafață; c, d – secțiune)

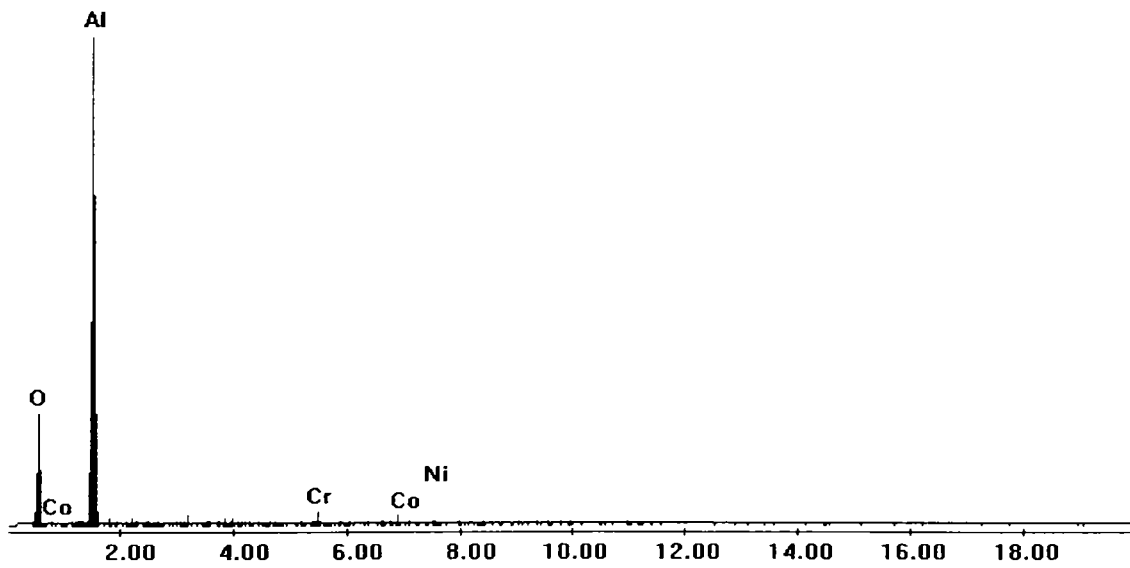


Fig. 4.29 MEB/ Detector EDX (950°C 100 h)
Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P4

În micrografiile secțiunilor se observă că pelicula de oxid este formată din nou pe mai multe nivele (Fig. 4.28 c), conform analizelor EDX fiind formată din Al și O. În unele zone însă, poate fi din nou remarcată prezența wolframului, oxizilor micști (EDX: Cr, Co, Ni) precum și zone cu puternică oxidare internă (Fig. 4.28 d).

Un comportament asemănător după 100 ore oxidare la temperatura de 950 °C prezintă și stratul CoNiCrAlY cu 15 % Al, pelicula formată la suprafață prezentând de asemenea o combinație de mai multe morfologii: „în cuiburi” corespunzând fazei α -Al₂O₃ precum și morfologie tipică oxizilor micști de (Ni,Co)Cr₂O₄.

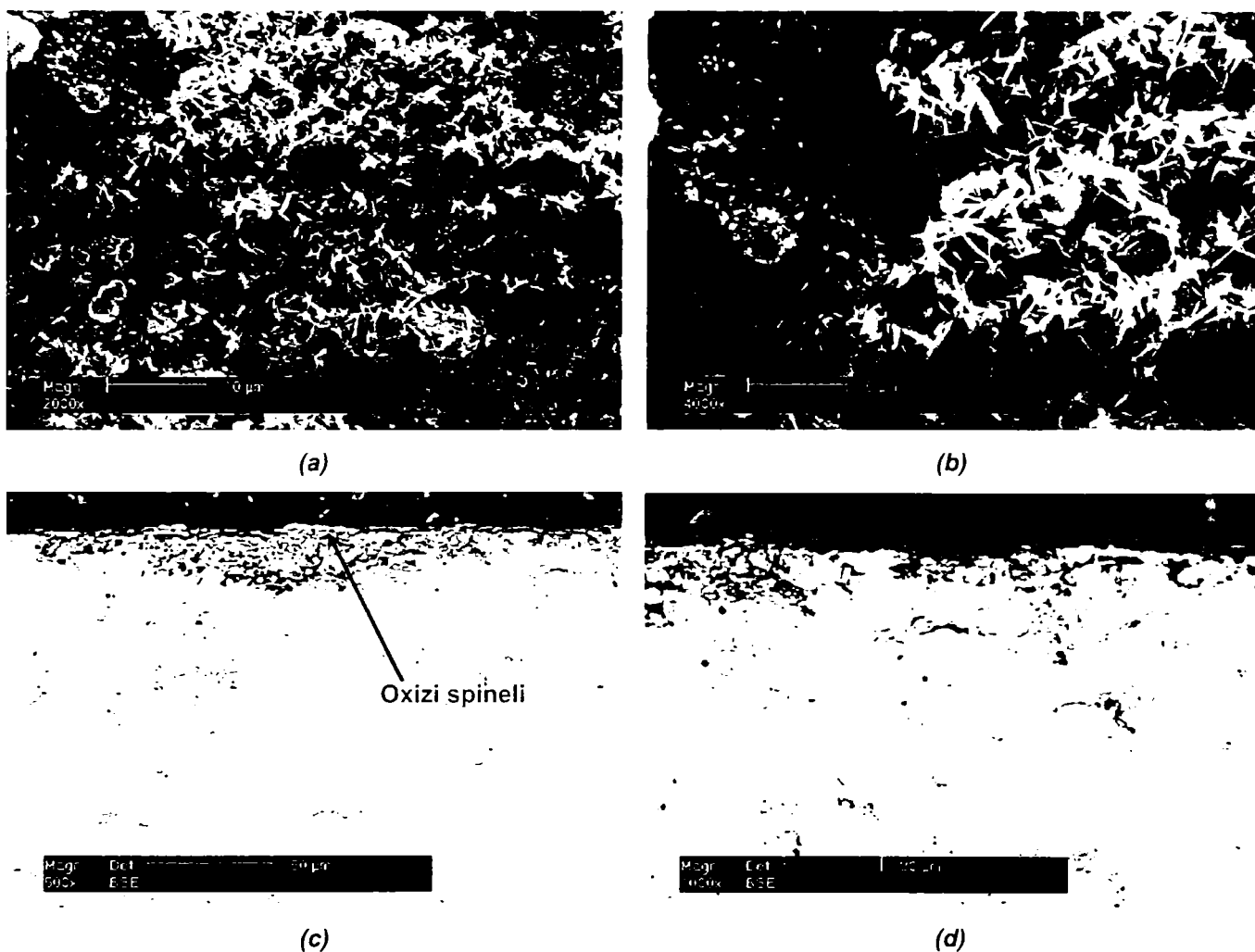


Fig. 4.30 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al (P5) după oxidare la 950°C pentru 100 h (a, b – suprafață; c, d – secțiune)

Din imaginile secțiunilor se poate remarca că, o peliculă de oxid subțire relativ uniformă acoperă suprafața, peliculă ce pare a fi constituită în mare parte din Al₂O₃, oxizi spineli putând fi de asemenea pe alocuri remarcați (zone deschise la culoare în peliculă observabile în micrografiile secțiunilor, Fig. 4.30 c). Existența acestor oxizi

micști în peliculă este confirmată de asemenea prin intermediul detectorului EDX, elementele identificate în peliculă fiind Al, O și o cantitate foarte redusă de Cr și Co.

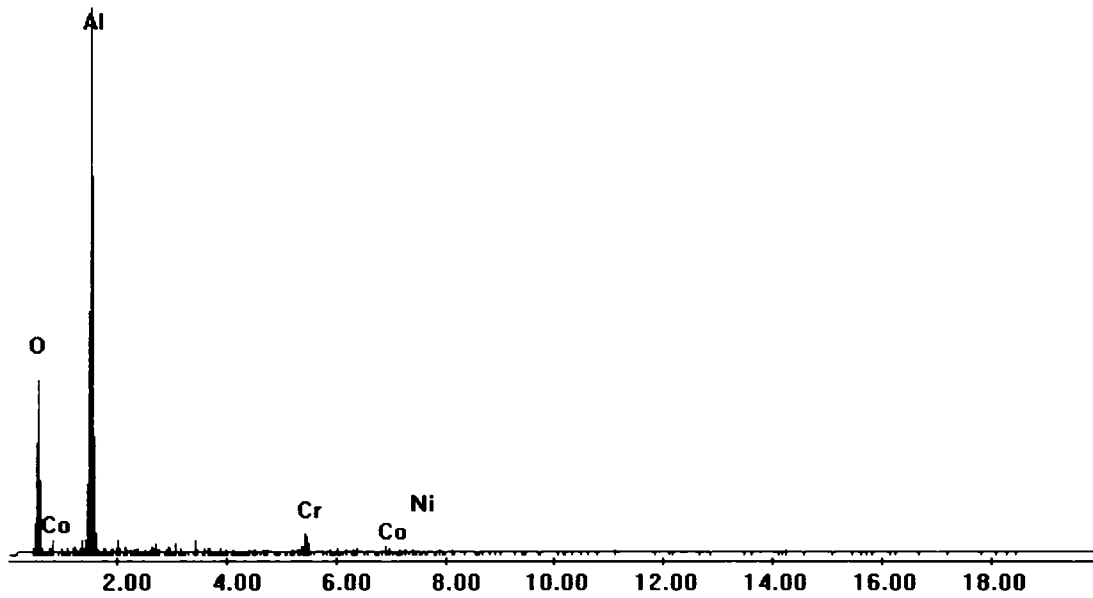


Fig. 4.31 MEB/ Detector EDX (950°C 100 h)

Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P5

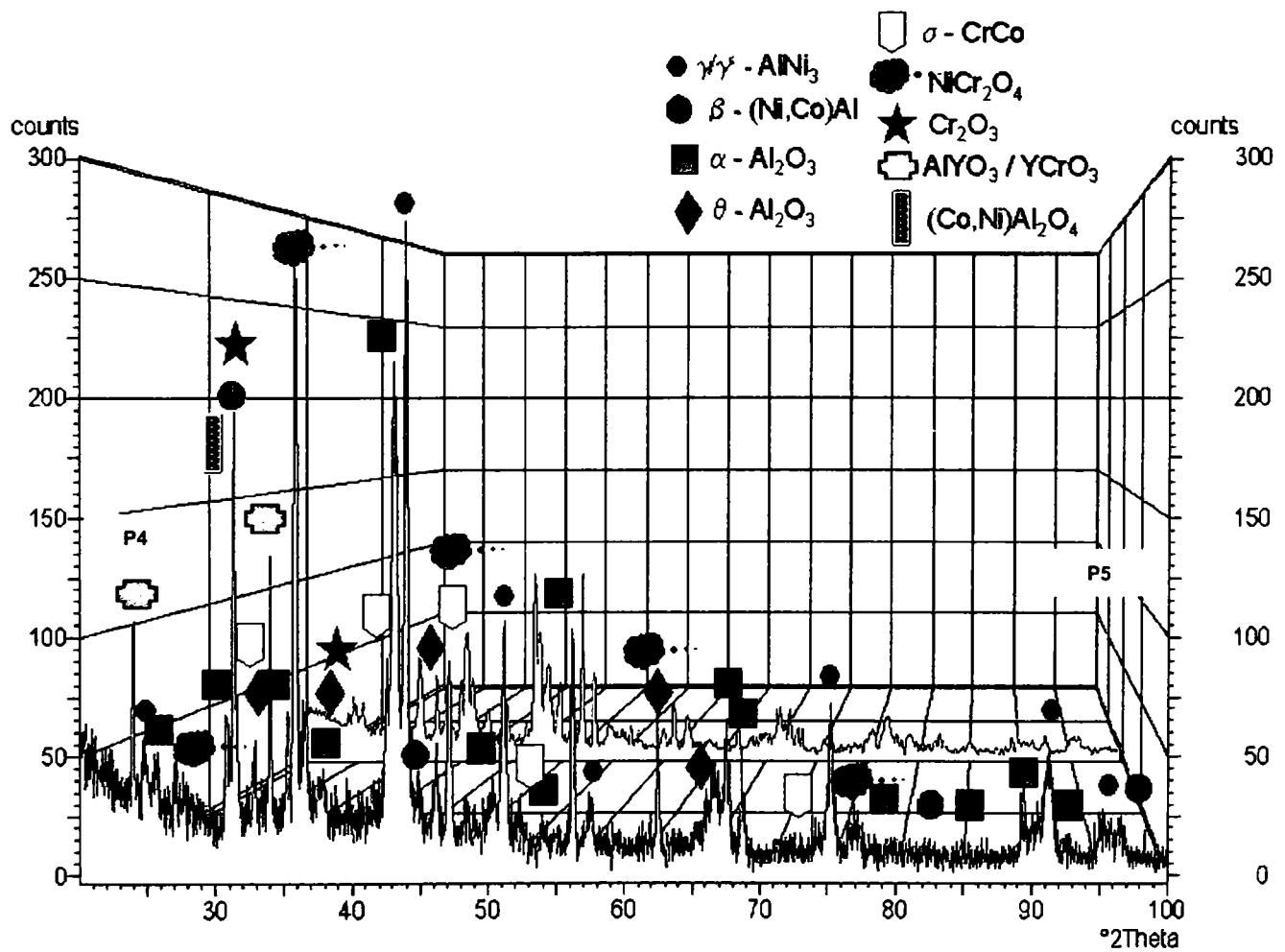


Fig. 4.32 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY cu 12 (P4) respectiv 15 % Al (P5) după oxidare la 950°C pentru 100 ore

Fazele identificate în microstructura celor două straturi sunt aceleași ca și în cazul menținerii la oxidare la 950° C pentru 50 de ore, suplimentar fiind însă identificat spinelul (Co,Ni)Al₂O₄, de o intensitate extrem de redusă. Alături de fazele matricei respectiv : γ -Ni/ γ' -AlNi₃, σ -(Cr,Co) de o foarte mare intensitate în special în cazul stratului cu 15 %Al, β -(Ni,Co)Al, oxizii prezenți sunt: α -Al₂O₃, remarcându-se o creștere a intensității acestei faze însoțită fiind de o reducere a fazei θ -Al₂O₃. Intensitatea fazei Cr₂O₃ este foarte redusă.

Oxizi micști (Ni,Co)Cr₂O₄ sunt prezenți în microstructura straturilor oxidate, intensitatea peak-urilor corespunzătoare acestei faze fiind foarte ridicată, mai redusă decât cea corespunzătoare fazei α -Al₂O₃ pentru stratul CoNiCrAlY cu 12 % Al, dar de o valoare a intensității similară cu cea a fazei α , în cazul stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al. Slabe semnale ale oxizilor micști (Al,Cr)YO₃ au putut fi de asemenea identificate în spectrele straturilor oxidate.

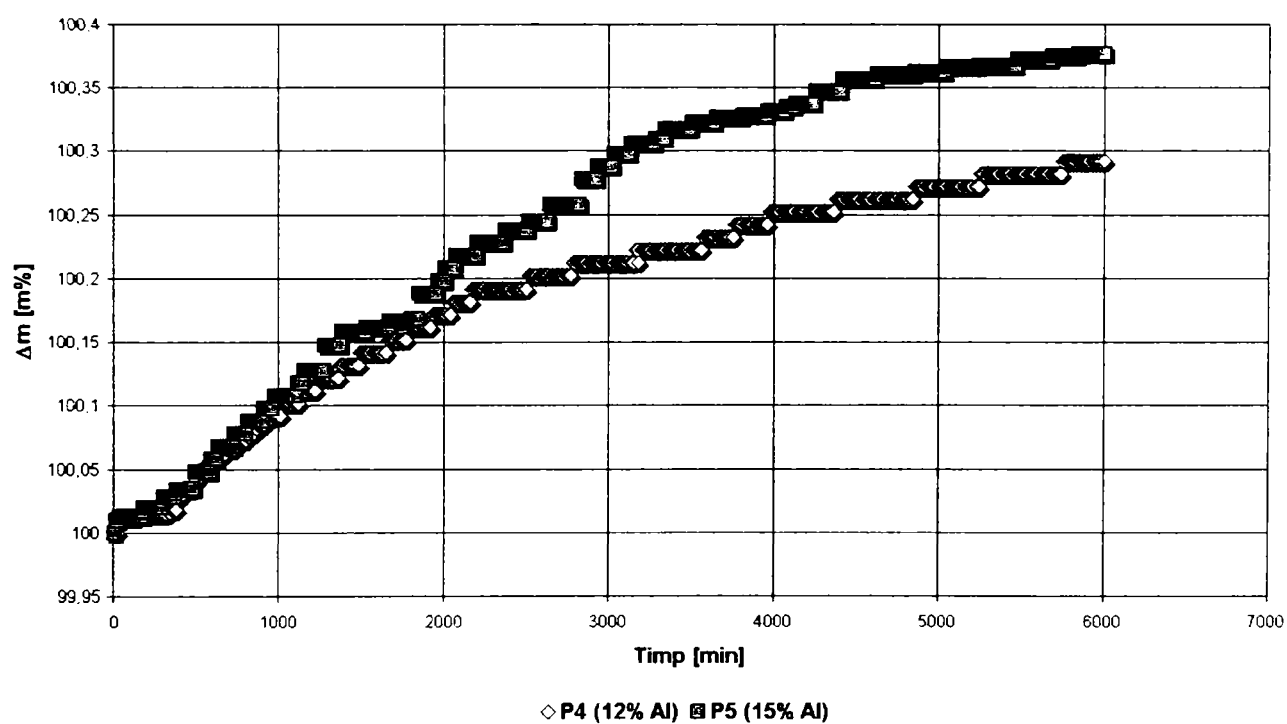


Fig. 4.33 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 950°C pentru 100 ore

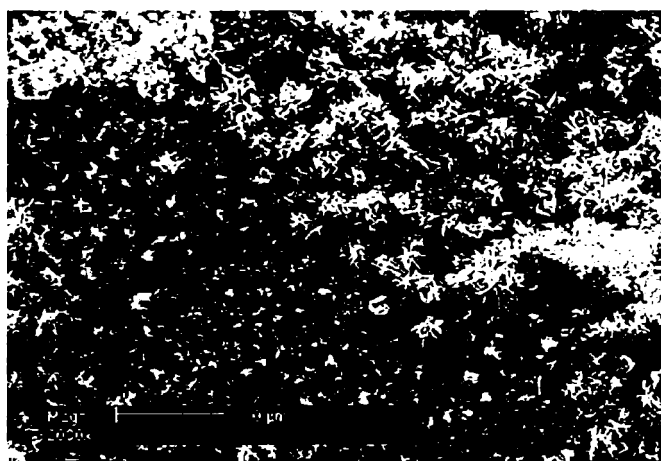
După prelucrarea rezultatelor termogravimetrice, s-au obținut valorile constantelor de oxidare a celor două straturi, valori ce sunt prezentate în Tabelul 4.6. Curbele termogravimetrice a celor doua straturi, în coordonate modificare de masă – timp, sunt redade în Fig. 4.33. Valorile constantelor de oxidare sunt foarte apropiate de cele ale straturilor oxidate la 950° C pentru 50 de ore. Și în acest caz, constanta cu valoare mai mare este cea a stratului cu 15 % Al.

	Strat	k_p [g^2/cm^4s]
P4	Strat CoNiCrAlY – 12% Al	$0,824 \cdot 10^{-14}$
P5	Strat CoNiCrAlY – 15% Al	$1,0836 \cdot 10^{-14}$

Tabel 4.6: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 950°C pentru 100h)

4.2.3 Oxidarea straturilor la temperatura de 1050°C pentru o durată de 50 de ore

După oxidare la 1050° C pentru o perioadă de 50 ore, suprafața stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al apare a fi acoperită cu o peliculă de oxid, din micrografiile suprafeței, aceasta având o morfologie tipică fazei α -Al₂O₃, aceasta fiind confirmată și de analiza EDX ce identifică elementele Al și O.



(a)



(b)

(c)

Fig. 4.34 Micrografiile MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al (P4)

După oxidare la 1050°C pentru 50 h

(a-suprafață; b,c – secțiune)

Din analiza microgرافیilor secțiunilor, se observă că pelicula formată este foarte subțire, bucăți rupte din aceasta putând fi remarcate în masa de împachetare. Pelicula apare pe alocuri fisurată și desprinsă de pe stratul de bază. Se remarcă de asemenea grosimea redusă a zonei sărăcite în fază β precum și fisuri interne ale stratului CoNiCrAlY.

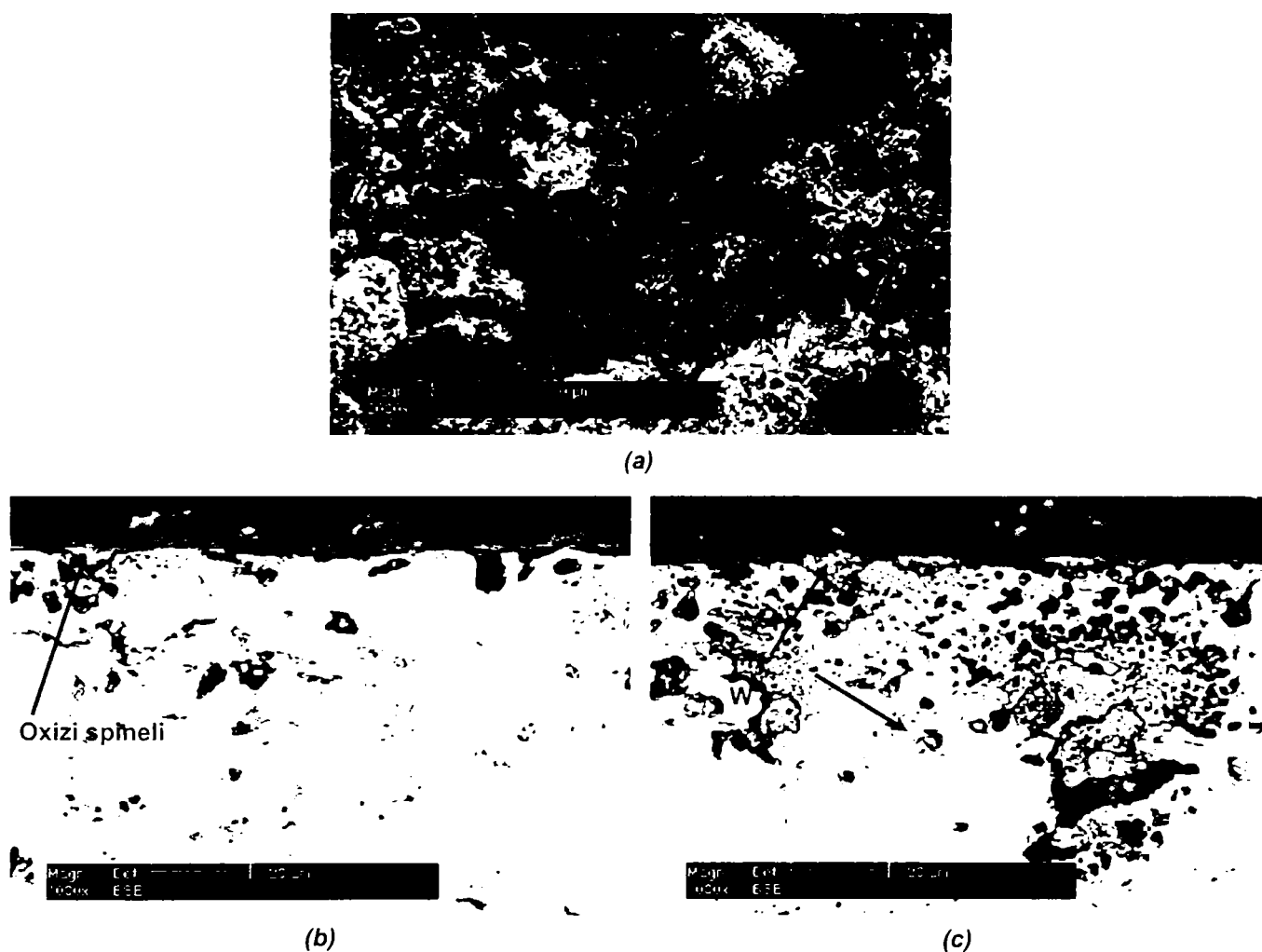


Fig. 4.35 Microgرافیile MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al (P5) după oxidare la 1050°C pentru 50 h (a – suprafață; b, c – secțiune)

Microgرافیile stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al prezintă o suprafață acoperită cu o peliculă de oxid, morfologia acesteia fiind constituită dintr-o combinație de α -Al₂O₃ „în cuiburi” și morfologiile altor oxizi mici ca (Cr,Co) și (Ni,Cr). Prezența altor oxizi în peliculă este confirmată în microgرافیile secțiunilor unde se poate observa că, deși pelicula formată pare a fi uniformă și densă, constituită în mare parte din Al₂O₃, alți oxizi, posibil spineli, apar în interiorul acesteia. Cu ajutorul detectorului EDX, au fost



semnalate în interiorul peliculei de oxid, în zona cu spineli, elementele Cr, Co și Ni (Fig. 4.36 b).

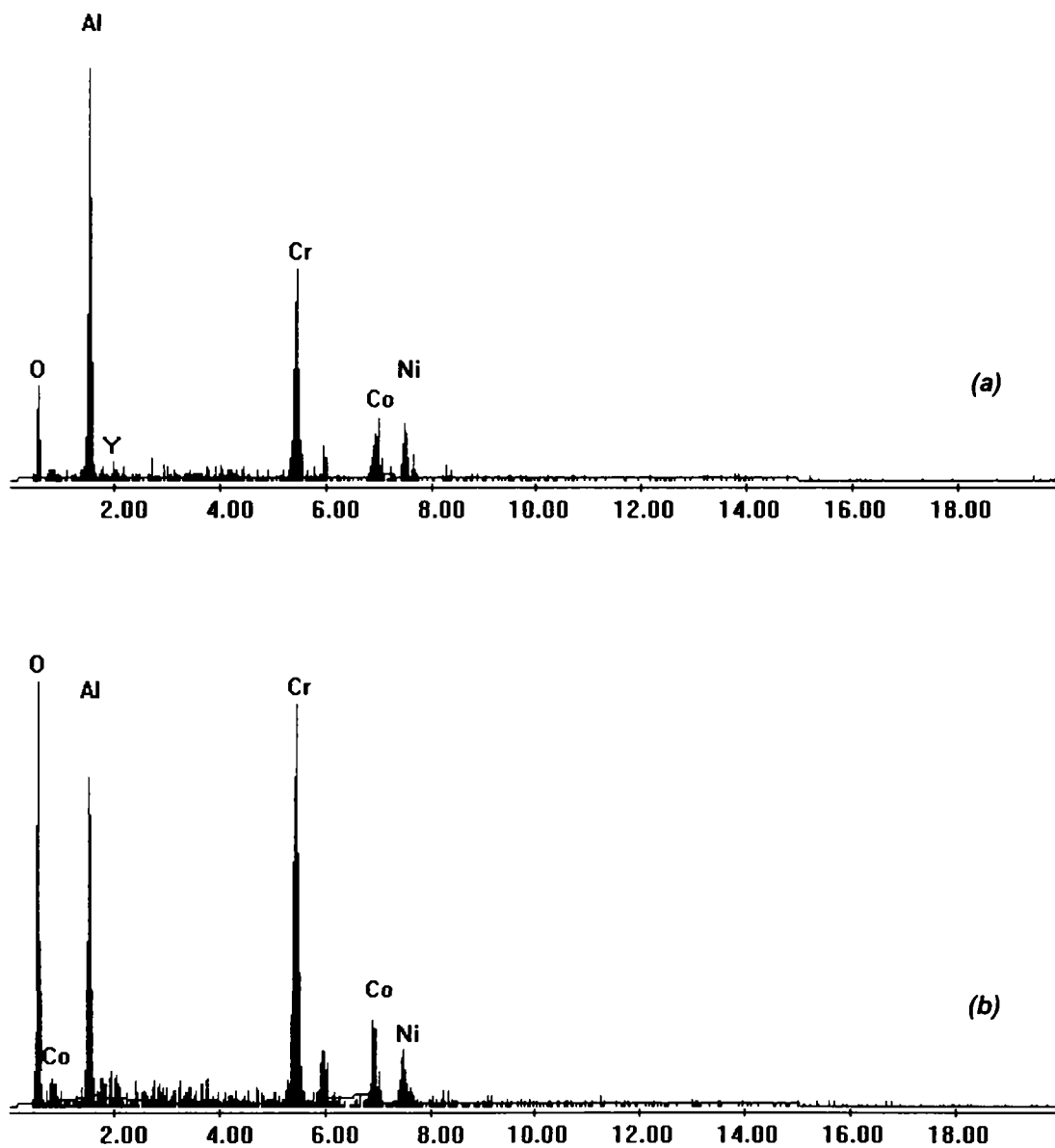


Fig. 4.36 MEB/ Detector EDX (1050°C 50 h)

Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P5

(a – oxizi interni; b – peliculă oxid de la suprafață, zonă cu spineli)

După 50 de ore oxidare la temperatura de 1050° C, stratul CoNiCrAlY cu 15 % Al pare casant, fragil, prezintă zone cu puternică oxidare internă (Fig. 4.35 b, c; Fig. 4.36 a), iar pelicula de oxid formată este uneori desprinsă de pe stratul de bază. Și în acest caz, bucăți rupte din stratul de oxid pot fi remarcate în masa de împachetare ceea ce înseamnă că pelicula formată este uneori poroasă și nu suficient de rezistentă pentru a face față prelucrării la care a fost supus stratul ulterior oxidării.

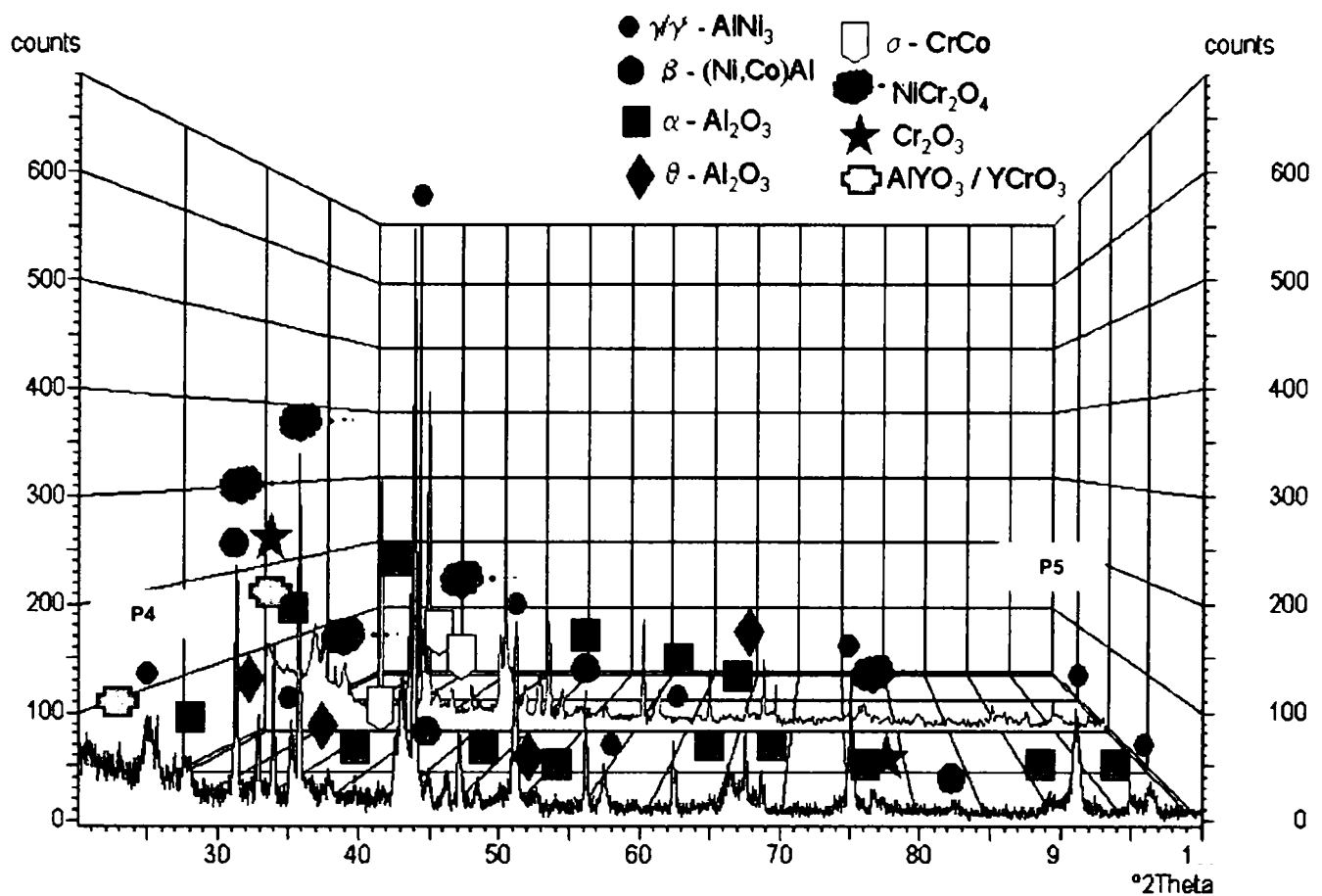


Fig. 4.37 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY cu 12 (P4) respectiv 15 % Al (P5) după oxidare la 1050°C pentru 50 ore

Aceleși faze au fost identificate în microstructura straturilor cu ajutorul difractometrului ca și în cazul oxidării acestora la 950° C, respectiv: γ -Ni/ γ' -AlNi₃, σ -(Cr,Co), β -(Ni,Co)Al, α -Al₂O₃, oxizi spineli (Ni,Co)Cr₂O₄, (Al,Cr)YO₃ și Cr₂O₃, semnalele corespunzătoare ultimilor doi oxizi fiind foarte reduse. Suplimentar, în cazul stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al, este identificată θ -Al₂O₃, dar peak-urile corespunzătoare acestei faze sunt de intensitate foarte redusă. σ -(Cr,Co) apare din nou ca fază majoră în matricea stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al. Pentru ambele straturi intensitatea peak-urilor fazei (Ni,Co)Cr₂O₄ este foarte ridicată.

Strat		k_p [g ² /cm ⁴ s]
P4	Strat CoNiCrAlY – 12% Al	1,0843*10 ⁻¹⁴
P5	Strat CoNiCrAlY – 15% Al	2,138*10 ⁻¹⁴

Tabel 4.7: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 1050°C pentru 50h)

Curbele termogravimetrice (modificare de masă – timp) ale celor două straturi sunt reprezentate în Fig. 4.38. După prelucrarea datelor experimentale, s-au obținut

constantele de oxidare a straturilor ce sunt prezentate în Tabelul 4.7. Valorile acestora sunt mai ridicate decât în cazul celor rezultate după oxidarea la 950° C, din nou valoarea constantei stratului cu 15 % Al fiind mai mare.

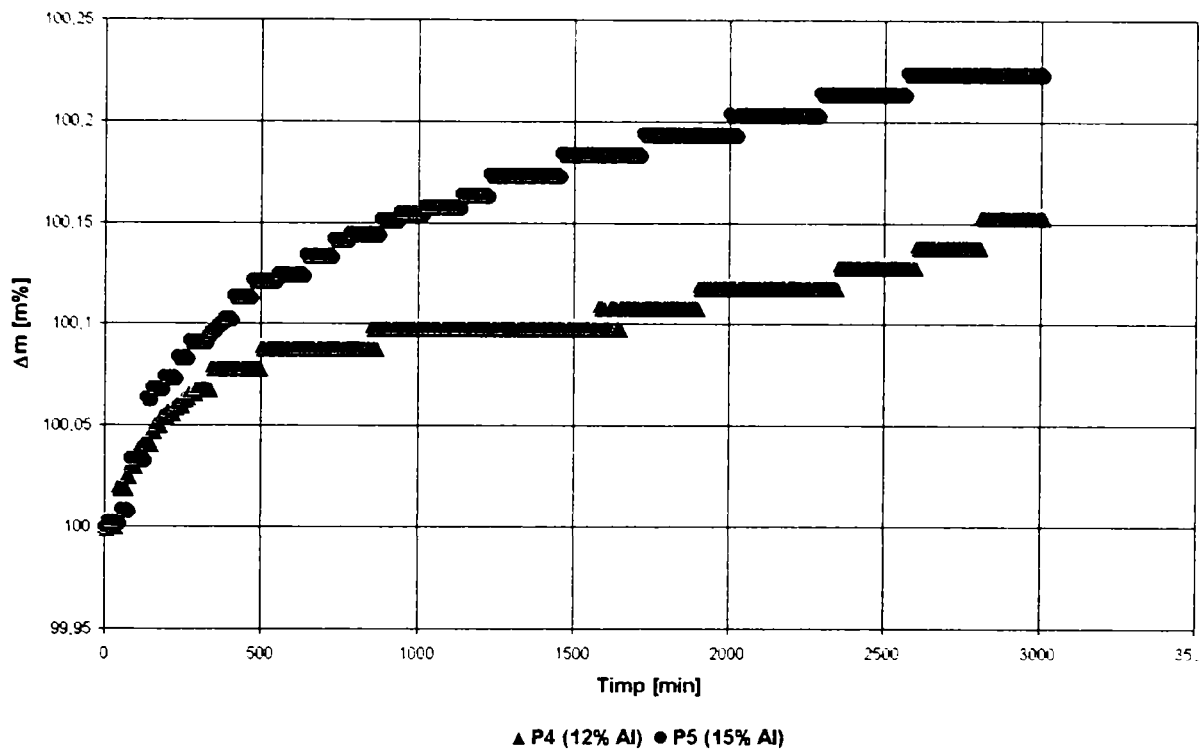


Fig. 4.38 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 1050°C pentru 50 ore

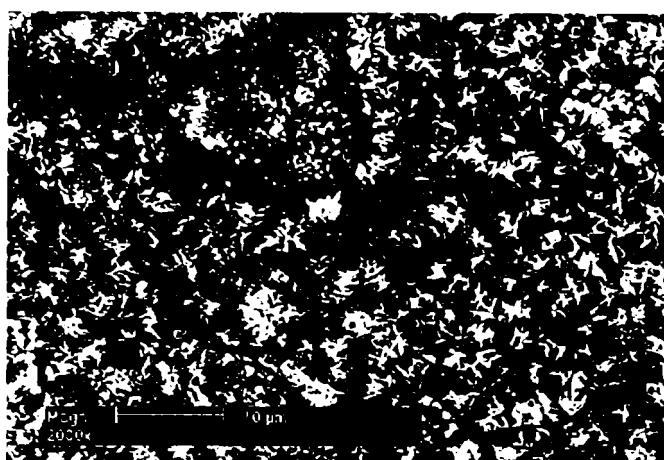
4.2.4 Oxidarea straturilor la temperatura de 1050°C pentru o durată de 100 de ore

Pelicula de oxid formată la suprafața stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al după oxidarea la 1050° C pentru 100 de ore prezintă morfologia tipică fazei α -Al₂O₃, morfologia altor oxizi putând fi de asemenea remarcată (Fig. 4.39 a).

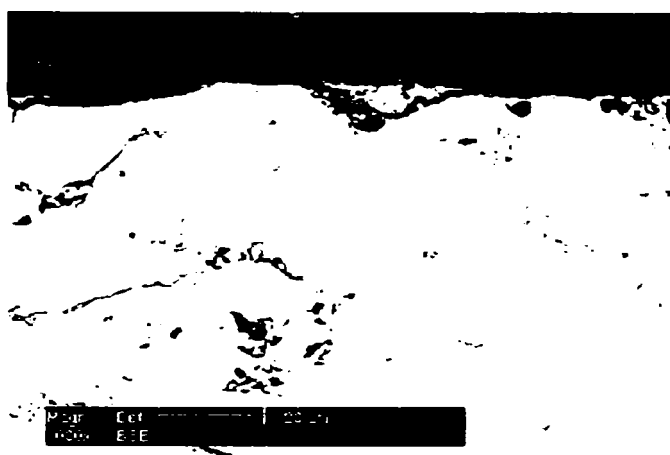
Din analiza microgرافیilor secțiunilor se poate remarca că, pelicula de oxid apare a fi foarte subțire, desprinsă și chiar ruptă de pe stratul de bază, fie foarte groasă, poroasă, putându-se trage concluzia că, datorită porozității oxidului format, această peliculă s-a distrus parțial în timpul operațiilor de împachetare respectiv șlefuire – lustruire. Bucățile rupte din pelicula de oxid ce se observă în masa de împachetare prezintă în compoziție Al și O (identificat cu ajutorul MEB/EDX). În interiorul peliculei de oxid este din nou semnalată prezența oxizilor spineli, sub aceștia fiind evidentă prezența unui film foarte subțire de oxid de Al, confirmată și prin analiză EDX (Fig.

4.40 b). Elementele identificate în pelicula de oxid, în zona unde aceasta apare poroasă sunt, alături de Al și O, Cr, Co, Ni și W (Fig. 4.40 a).

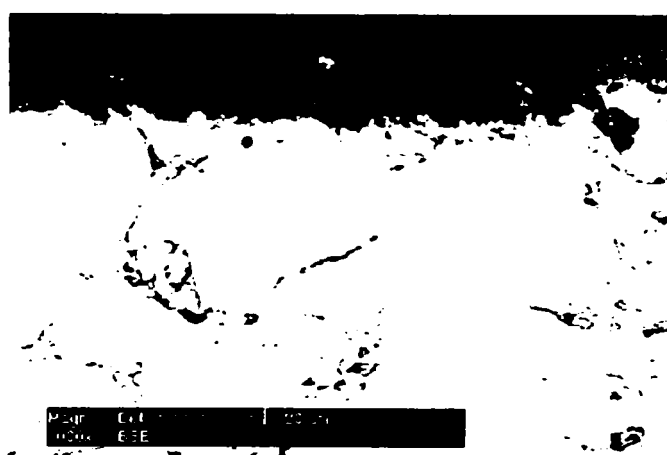
Stratul de bază (12 % Al) pare a fi destul de fragil, fisuri în interiorul lui și de asemenea zone cu oxidare internă fiind prezente.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.39 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al (P4) după oxidare la 1050°C pentru 100 h (a – suprafață; b, c – secțiune)

Pelicula de oxid formată la suprafața stratului CoNiCrAlY după menținerea la oxidare pentru 100 de ore la temperatura de 1050° C pare a fi pe alocuri exfoliată, bucățile desprinse de pe suprafață putând fi observate atât în micrografiile MEB ale suprafeței cât și în secțiune (Fig. 4.41 a, b). Pelicula de oxid apare a fi fisurată, desprinsă de pe substrat, în unele zone având însă o grosime mai mare dar, fiind evidentă, porozitatea acesteia.

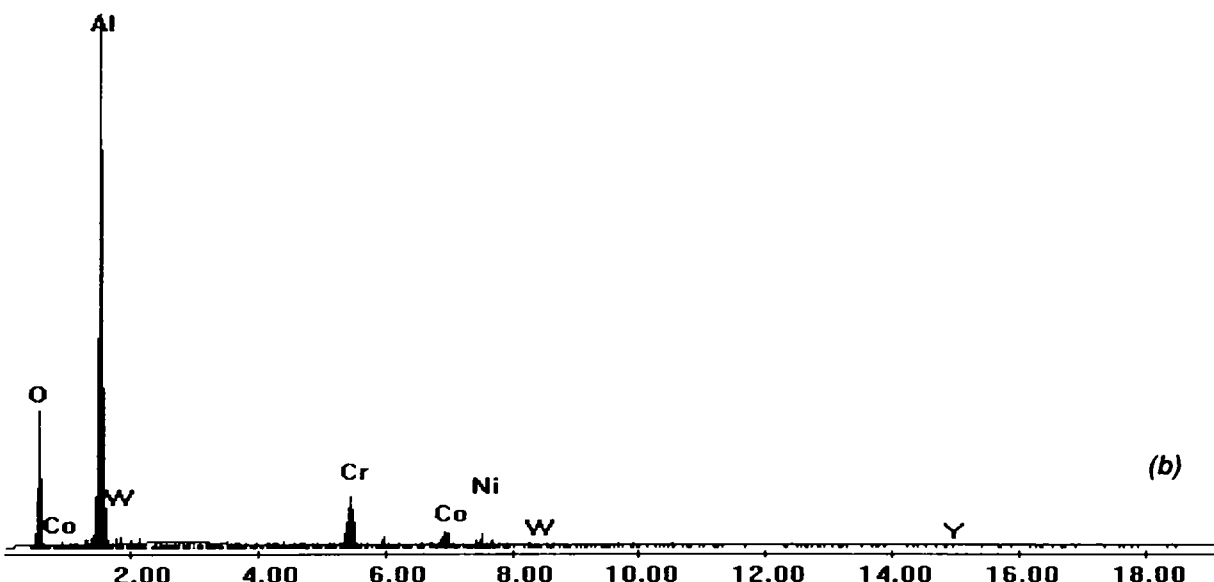
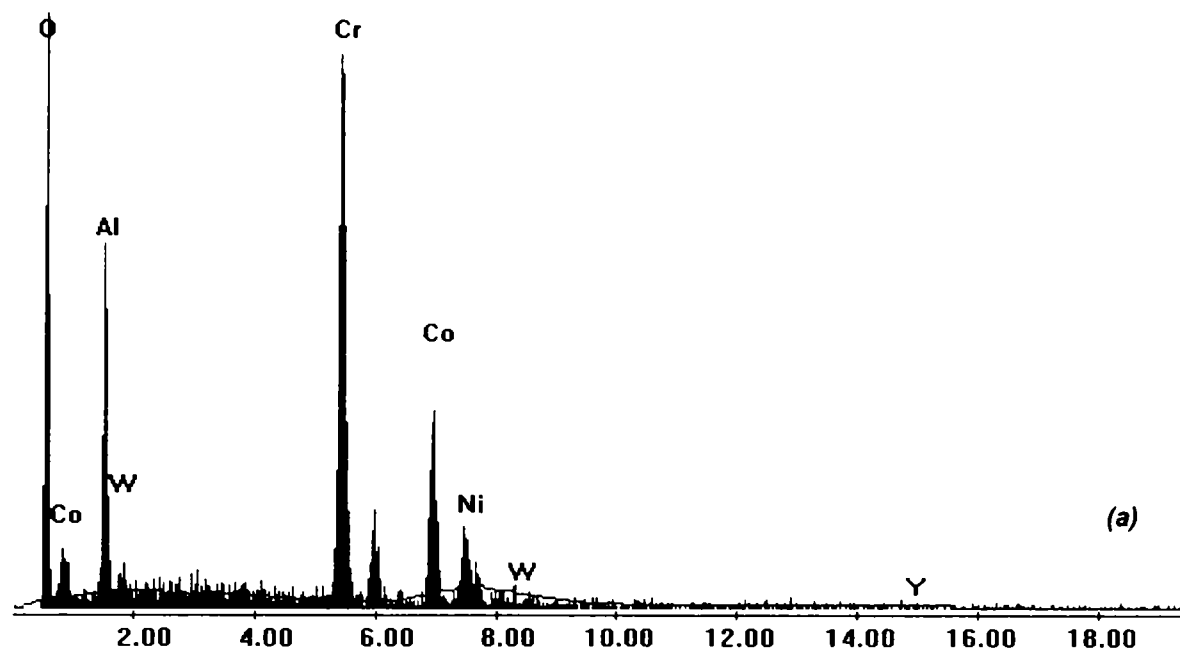
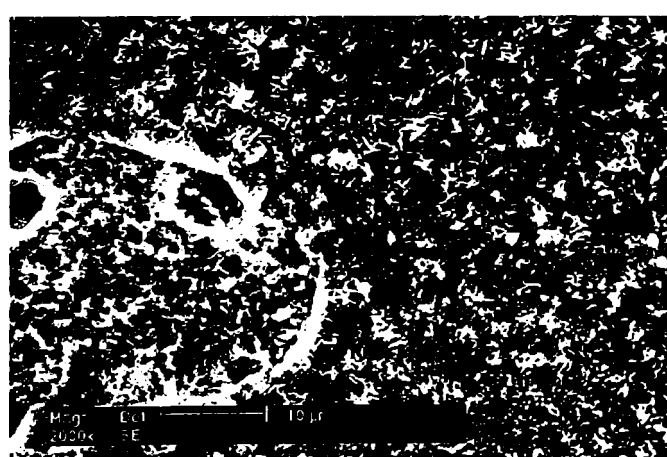


Fig. 4.40 MEB/ Detector EDX (1050°C 100 h)

Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P4
 (a – spinel în pelicula de oxid; b – stratul de oxid de sub spinel)



(a)

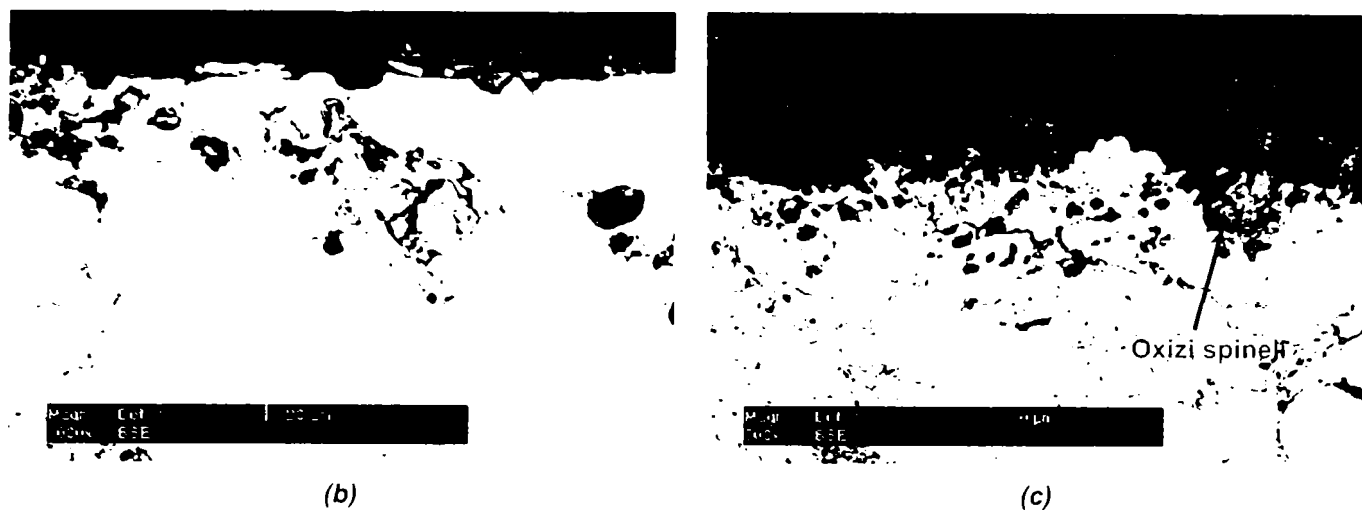


Fig. 4.41 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al (P5) după oxidare la 1050°C pentru 100 h
(a – suprafață; b, c – secțiune)

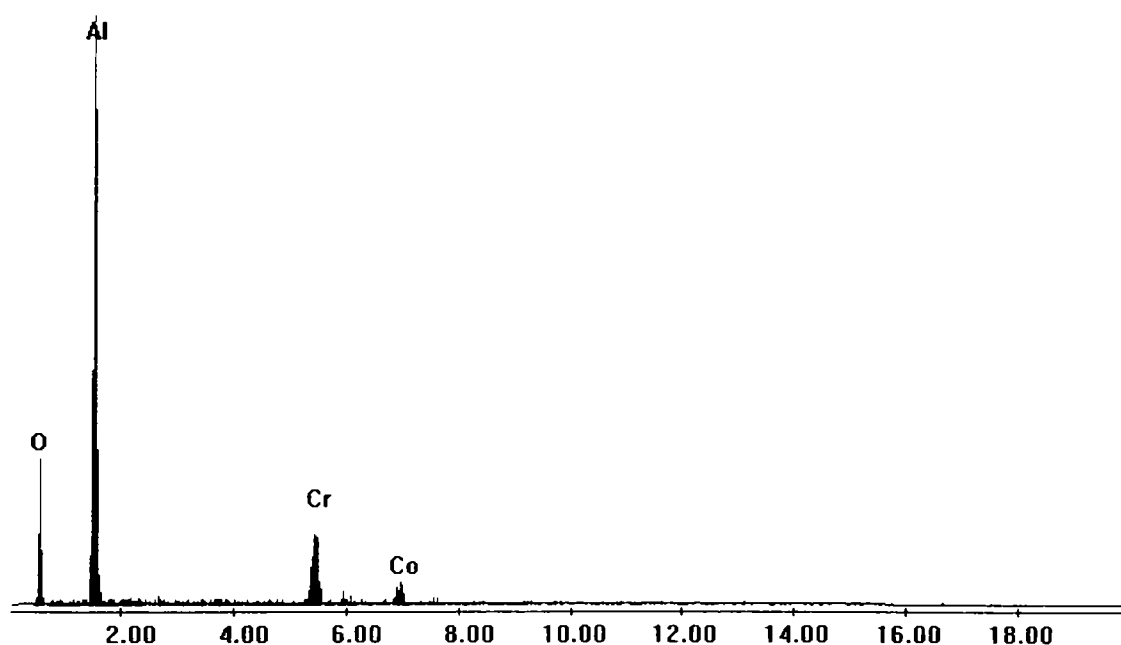


Fig. 4.42 MEB/ Detector EDX (1050°C 100 h)

Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P5 (în pelicula poroasă de oxid)

Cu toate că pelicula de oxid este constituită în mare parte din $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, în interiorul ei poate fi observată existența altor oxizi, identificați a fi oxizi pe bază de Cr și Co (analiza EDX), posibil oxizi spineli. Stratul de bază (15 % Al) prezintă de asemenea în interior fisuri, zone în care oxidarea internă este prezentă pot fi remarcate.

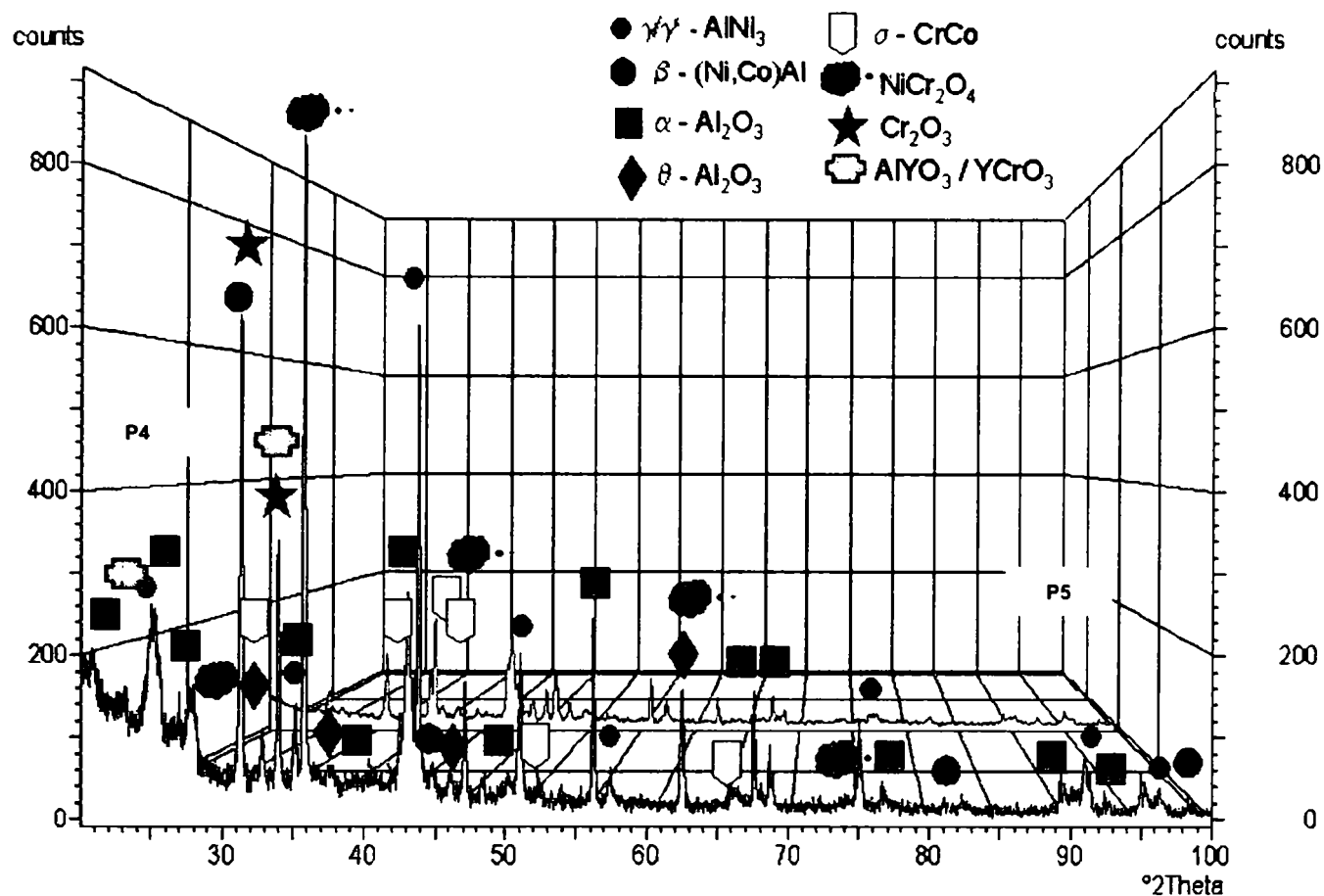


Fig. 4.43 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY cu 12 (P4) respectiv 15 % Al (P5) după oxidare la 1050°C pentru 100 ore

După interpretarea spectrelor difractometrice, fazele identificate în microstructura straturilor după menținerea la oxidare sunt: γ -Ni/ γ' -AlNi₃, σ -(Cr,Co), β -(Ni,Co)Al, θ -Al₂O₃ și (Al,Cr)YO₃ cu o intensitate a peak-urilor foarte reduse, Cr₂O₃, α -Al₂O₃ și (Ni,Co)Cr₂O₄. Intensitatea peak-urilor corespunzătoare fazei α este foarte ridicată pentru stratul cu 12 % Al, pentru cel cu 15 % însă aceasta este depășită de intensitatea peak-urilor oxizilor micști (Ni,Co)Cr₂O₄.

Curbele termogravimetrice ale celor două straturi CoNiCrAlY sunt prezentate în Fig. 4.44 iar valorile constantelor de oxidare în Tabelul 4.8. Aceste constante au valori similare, apropiate fiind de cele obținute după oxidarea la 1050° C pentru 50 de ore.

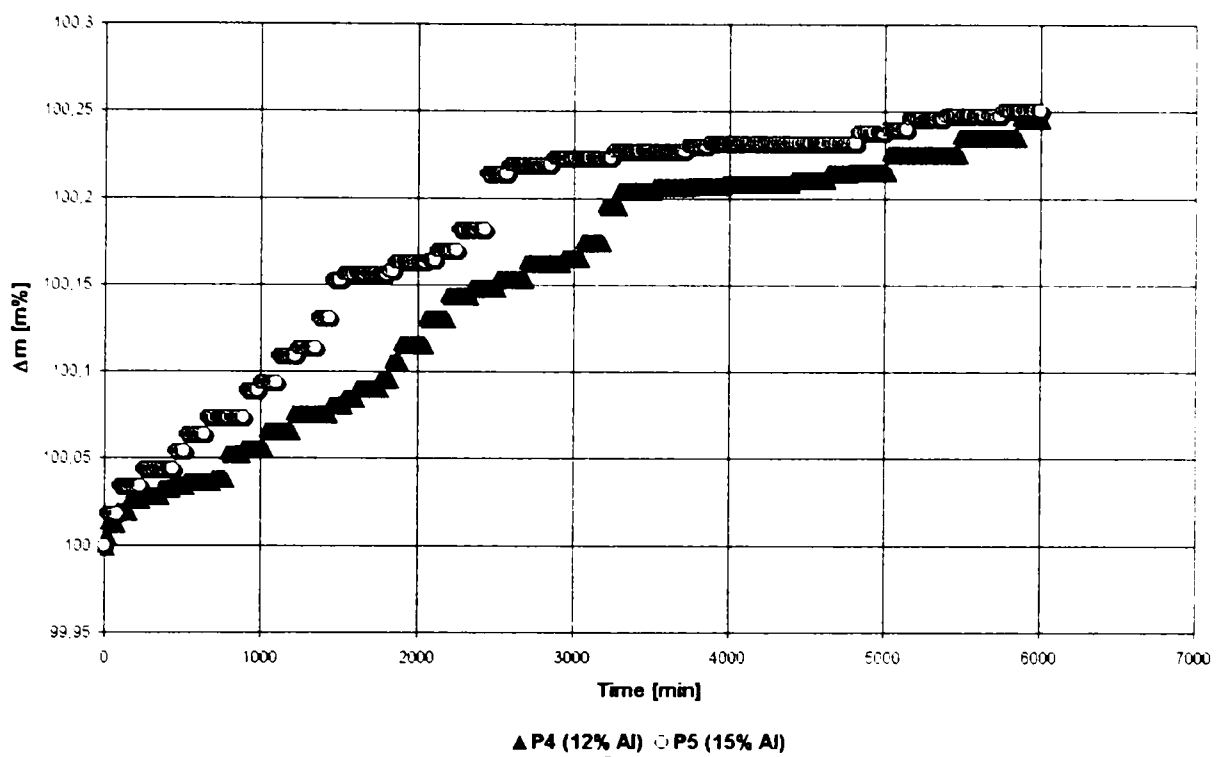


Fig. 4.44 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 1050°C pentru 100 ore

Strat		k_p [g ² /cm ⁴ s]
P4	Strat CoNiCrAlY – 12% Al	$1,3258 \cdot 10^{-14}$
P5	Strat CoNiCrAlY – 15% Al	$1,3498 \cdot 10^{-14}$

Tabel 4.8: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 1050°C pentru 100h)

Din rezultatele obținute în urma analizelor privind comportamentul la oxidare a celor doua straturi CoNiCrAlY cu 12 respectiv cu 15 % Al, pot fi concluzionate următoarele:

- Oxidarea izotermă la temperatura de 950° C pentru 50 de ore are ca rezultat formarea la suprafața ambelor straturi a unor pelicule de oxid constituite în mare parte din Al₂O₃ (α și θ), alți oxizi, numeroși spineli fiind de asemenea prezenți. În cazul stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al, pelicula de oxid apare formată uneori pe două nivele, în partea superioară a acesteia conținând oxizi de Cr, Co, Ni sau combinații ale acestora, în partea inferioară fiind constituită din Al₂O₃. Ambele pelicule de oxid sunt relativ continue, dar se pot remarca bucăți rupte din pelicule, prezente în masa de împachetare. După menținerea la 950° C, straturile CoNiCrAlY par a fi puțin fragile, prezentând fisuri interne.

Fazele identificate după oxidare sunt: γ -Ni/ γ' -AlNi₃, σ -(Cr,Co), β -(Ni,Co)Al, θ -Al₂O₃ și (Al,Cr)YO₃, Cr₂O₃, α -Al₂O₃, (Ni,Co)Cr₂O₄. Pentru stratul CoNiCrAlY cu 12 % Al, faza de oxid majoră este α -Al₂O₃, peak-urile corespunzătoare lui θ -Al₂O₃ precum și oxidului spinel (Ni,Co)Cr₂O₄ având o intensitate redusă. Faza σ -(Cr,Co) prezintă intensitatea cea mai ridicată din matricea stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al, faza de oxid majoră fiind cea a spinelului (Ni,Co)Cr₂O₄. Constantelor de oxidare sunt de ordinul 10⁻¹⁴, valorile acestora fiind apropiate, ușor mai ridicată pentru stratul cu 15 % Al.

- Un comportament asemănător se observă în cazul ambelor straturi după o creștere a perioadei de menținere la oxidare la 100 de ore (950°C), peliculele de oxid formate la suprafață prezentând o combinație de morfologii corespunzând θ - și α -Al₂O₃, precum și altor oxizi (Cr,Co,Ni). Peliculele deși relativ continue sunt fisurate. Bucăți rupte se observă în masa de împachetare, putându-se concluziona că aceste pelicule sunt poroase. Se remarcă fisuri interne ale straturilor de bază precum și zone cu oxidare internă. Aceleași faze au fost identificate cu ajutorul difractometrului, în cazul stratului cu 15 % Al, faza oxidului spinel (Ni,Co)Cr₂O₄ având intensitate maximă. Pentru stratul cu 12 % se remarcă o creștere a intensității fazei α -Al₂O₃ însoțită de o reducere a intensității fazei θ . Valorile constantelor de oxidare sunt similare cu cele obținute după menținerea pentru 50 ore la aceeași temperatură.
- După oxidare la 1050°C pentru 50 de ore, stratul CoNiCrAlY cu 12 % Al este acoperit cu o peliculă de oxid, aceasta având o morfologie tipică pentru α -Al₂O₃. Pelicula formată este subțire, uneori fisurată, și desprinsă de pe stratul de bază. După menținerea la 1050° C pentru 50 de ore, stratul CoNiCrAlY cu 15 % Al este acoperit cu o peliculă de oxid formată din α -Al₂O₃ și alți oxizi (spinelii), pelicula pare a fi continuă dar este uneori desprinsă de pe stratul de bază, bucăți rupte din aceasta sunt prezente în masa de împachetare. Se remarcă zone cu intensă oxidare internă precum și fisuri ale stratului CoNiCrAlY (15 %). Aceleași faze ca și cele obținute după oxidarea la 950° C au fost identificate în microstructura celor două straturi iar constantelor de oxidare au valori similare cu cele rezultate după oxidarea la 950°C.

- După 100 de ore oxidare la 1050° C, morfologia peliculei de oxid formate pe suprafața stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al este constituită dintr-o combinație de α -Al₂O₃ și alți oxizi. Se observă prezența oxizilor spineli în micrografiile stratului în secțiune, elementele identificate prin analiză EDX, alături de Al și O, fiind Cr, CO și Ni. Uneori pelicula este ruptă, desprinsă de pe suprafață, pe alocuri fiind încă prezentă dar foarte poroasă. Pelicula formată la suprafața stratului cu 15 % este uneori exfoliată, desprinsă de pe substrat, alteori foarte poroasă și conținând spineli. Ambele straturi par după menținerea la oxidare fragile prezentând fisuri interne. Fazele prezente în microstructura celor două straturi sunt aceleași cu cele identificate după experimentele de oxidare anterioare. Constantele de oxidare sunt similare cu cele după 50 ore oxidare, valoarea celei corespunzătoare stratului cu 15 % Al fiind ușor mai ridicată.

Valorile constantelor de oxidare ale straturilor sunt de ordinul 10⁻¹⁴ (mai ridicate decât în cazul straturilor P1, P2, P3), peliculele de oxid formate sunt poroase, conțin numeroși oxizi spineli, fragile, neposedând calități protectoare.

În ambele straturi a fost identificat wolfram, prezent sub formă de carbură și oxid de wolfram (conform spectrelor XRD). Wolframul este un element străin în straturile MCrAlY. Proveniența lui în straturi poate fi explicată ca fiind un rezultat al operației de depunere prin procedeul HVOF ca urmare a nerespectării cerințelor impuse de curățire a instalației (pistol de depunere și/ sau dozator de pulbere). Wolframul are un efect negativ asupra comportamentului la oxidare a acestor straturi. Este un element dur, la temperaturi mai mari de 700°C, în atmosferă oxidantă, formează tungstita respectiv WO₃, cu un coeficient ridicat de expansiune termică ($V_{ox}/V_{met}=3.36$), oxidul fiind pulverulent și poros deci lipsit de calități protectoare.

4.3 Stratul FeCrAlY (P6)

4.3.1 Oxidarea stratului FeCrAlY la 950°C

O peliculă continuă de oxid acoperă suprafața stratului FeCrAlY după menținerea acestuia pentru 50 de ore la temperatura de 950°C. În micrografiile MEB se remarcă morfologia acestei pelicule ca fiind o combinație de alumină (α - Al_2O_3 în cuiburi), fază metastabilă θ - Al_2O_3 (acicular) și alți oxizi (Fig. 4.45 a, b). În micrografiile secțiunilor se poate remarca continuitatea peliculei formate, peliculă ce apare relativ uniformă, având o grosime de cca. 1 – 2 μm și este constituită în mare parte din Al_2O_3 (Fig. 4.46 a/ EDX: O(26), Al(57), Cr(5,53), Fe(9,44), Y(1,58) %).

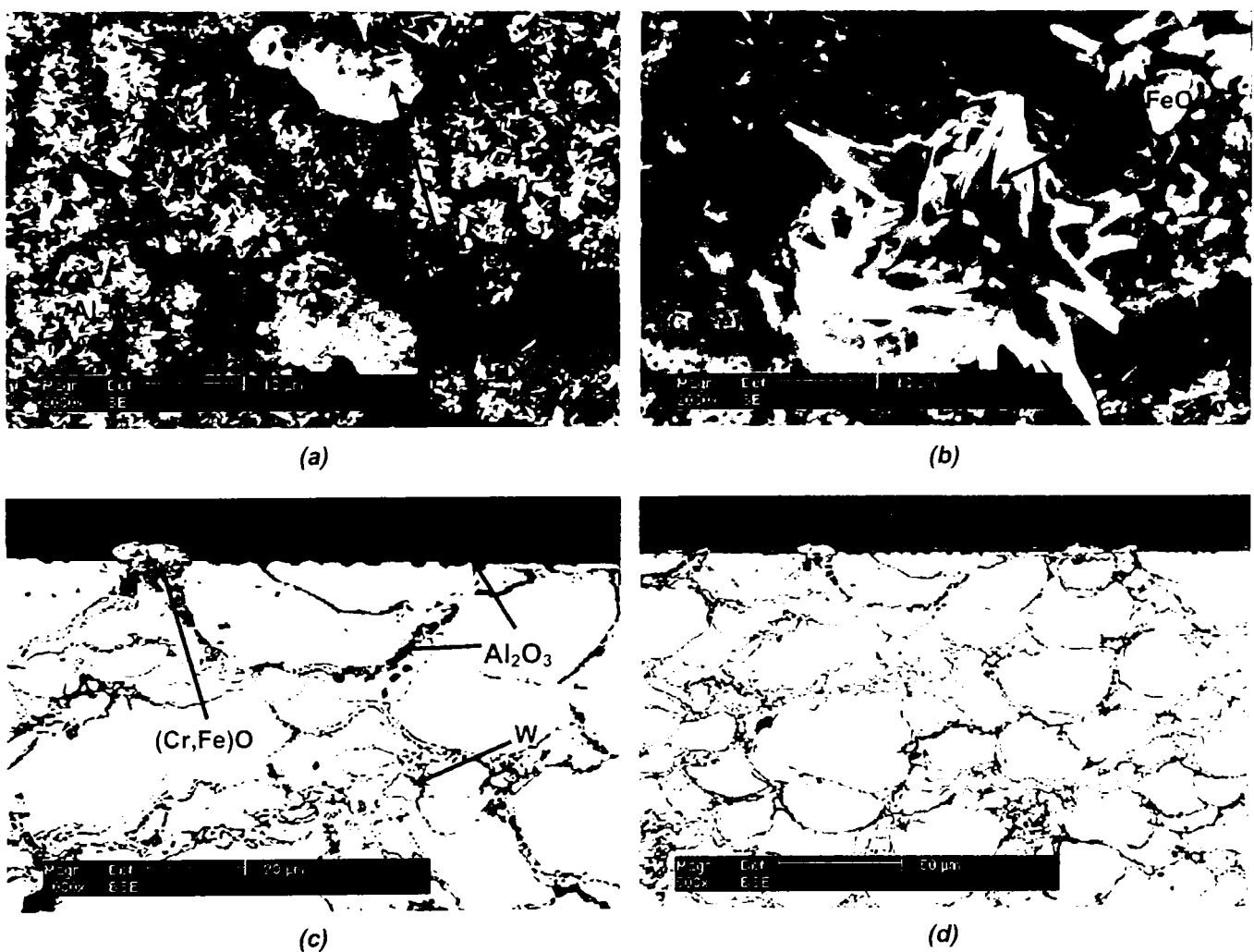


Fig. 4.45 Micrografii MEB ale stratului FeCrAlY (P6)

după oxidare la 950°C pentru 50 h

(a, b – suprafață; c, d – secțiune)

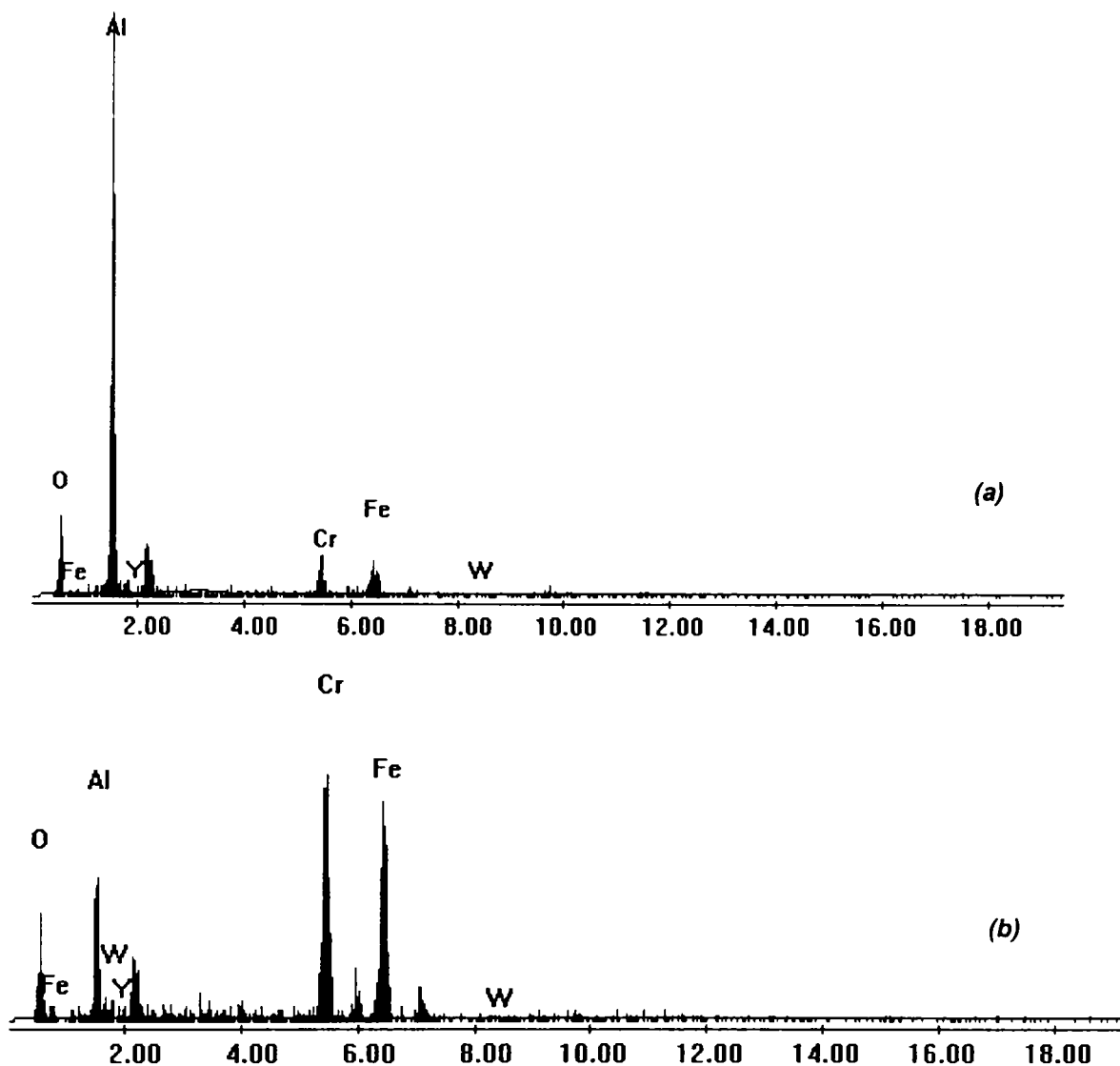


Fig. 4.46 MEB/ Detector EDX (950°C 50 h)

Compoziția chimică a peliculei de oxid, formată pe suprafața stratului P6 în urma oxidării
(a – în pelicula poroasă de oxid, b – oxid spinel în peliculă)

Pelicula de alumina crescută la suprafață pare uneori „străpunsă” de alte formațiuni oxidice, ce nu întrerup însă continuitatea peliculei. Cu ajutorul analizei EDX, acestea sunt identificate ca oxizi bogați în Fe și Cr (Fig. 4.46 b/ EDX: O(18), Al(20), Cr(28), Fe(31), Y(2) m%).

Cu toate că pelicula formată la suprafață este continuă, foarte subțire, densă, se remarcă uneori porțiuni unde aceasta este desprinsă de pe stratul de bază. Este de asemenea evidentă puternica oxidare internă ce a survenit în material după menținerea la 950°C pentru 50 de ore, fenomen ce s-a produs în jurul particulelor de pulbere, delimitându-le astfel. În micrografiile stratului FeCrAlY atât în stare „depusă” cât și după aplicarea tratamentului termic, micrografiile ce au fost anterior prezentate,

au putut fi remarcate incluziunile oxidice ce derivă din oxidul ce se formează în jurul particulelor de pulbere în timpul procesului de depunere, când sunt proiectate dinspre duza pistolului de depunere către substrat. După oxidarea stratului la 950°C pentru 50 de ore, se remarcă o creștere a intensității oxidării interne în aceste zone. Elementul major identificat cu ajutorul detectorului EDX este aluminiul, astfel particulele din care este construit stratul sunt înconjurate în principal de oxid de Al.

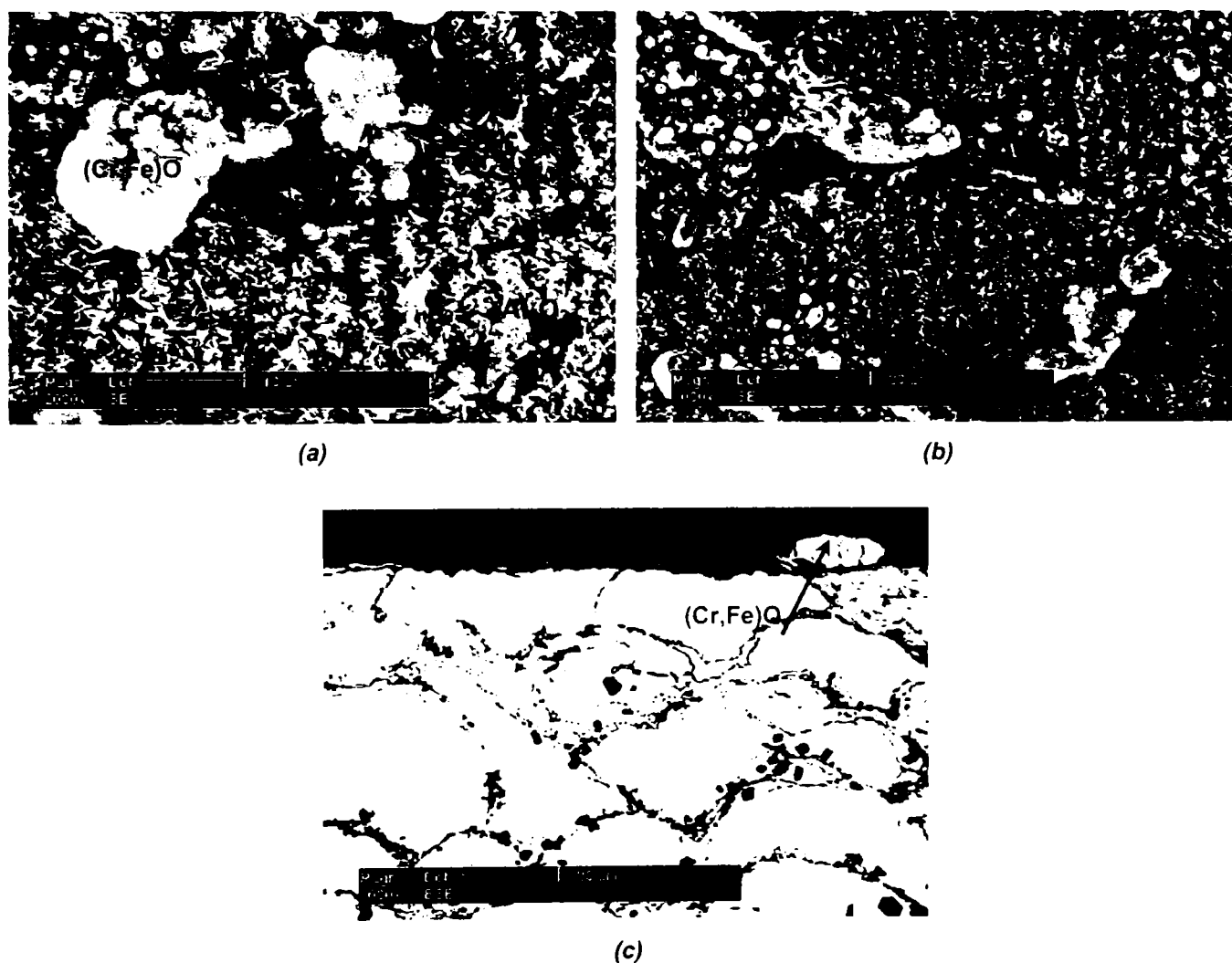
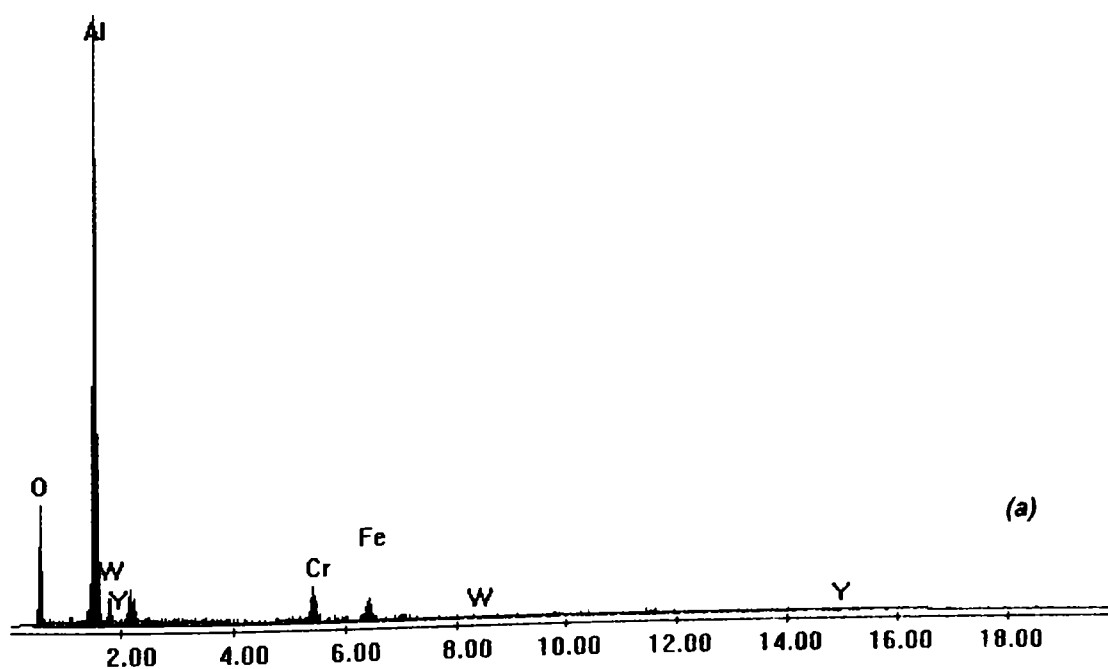


Fig. 4.47 Micrografii MEB ale stratului FeCrAlY (P6) după oxidare la 950°C pentru 100 h (a, b – suprafață; c – secțiune)

Nu se remarcă mari modificări ale aspectului sau calității peliculei de oxid formate la suprafața stratului FeCrAlY după prelungirea perioadei la 100 de ore oxidare la temperatura de 950°C. Pelicula de oxid acoperă complet suprafața, fiind constituită în cea mai mare parte dintr-o „pătură” de α -Al₂O (în cuiburi), în interiorul cărei poate fi

remarcată morfologia altor oxizi. Trecerea fazei metastabile θ - Al_2O_3 în α - Al_2O_3 se produce de regulă cu o reducere de volum (conform literaturii de până la 13 %) ceea ce este vizibil în micrografiile suprafeței, remarcându-se unele striatii în pelicula formată din noduli oxidici de α - Al_2O_3 . Se poate trage concluzia că transformarea $\theta \rightarrow \alpha$ se produce repede, însoțită fiind însă de o reducere de volum. Din micrografiile suprafeței se poate observa că tendința de apariție în interiorul peliculei de alumina a celorlalte formațiuni oxidice, urmărește de regulă forma particulelor de pulbere ce intră în constituția stratului FeCrAlY. Din micrografiile MEB ale secțiunii se poate observa că pelicula este formată majoritar din Al_2O_3 , este subțire, continuă, pe alocuri fiind însă puțin fisurată, posibil ca rezultat al operațiilor de împachetare ale probei. Se remarcă de asemenea că în zonele unde apar incluziunile oxidice (posibil oxizi spineli de (Cr, Fe)), pelicula este destul de poroasă prezentând rupturi. Acestea sunt confirmate și prin analiza EDX (Fig. 4.48 a, b) care identifică în pelicula de oxid elementele Al și O ca majoritare iar în zonele unde sunt identificați alți oxizi ca elemente majoritare sunt prezente Cr, Fe și O.

Oxidarea internă este din nou prezentă, particulele ce intră în constituția stratului fiind evidențiate și delimitate prin filmele de oxizi ce le înconjoară, filme ce sunt în principal constituite din oxid de Al, și doar în mică măsură din alți oxizi.



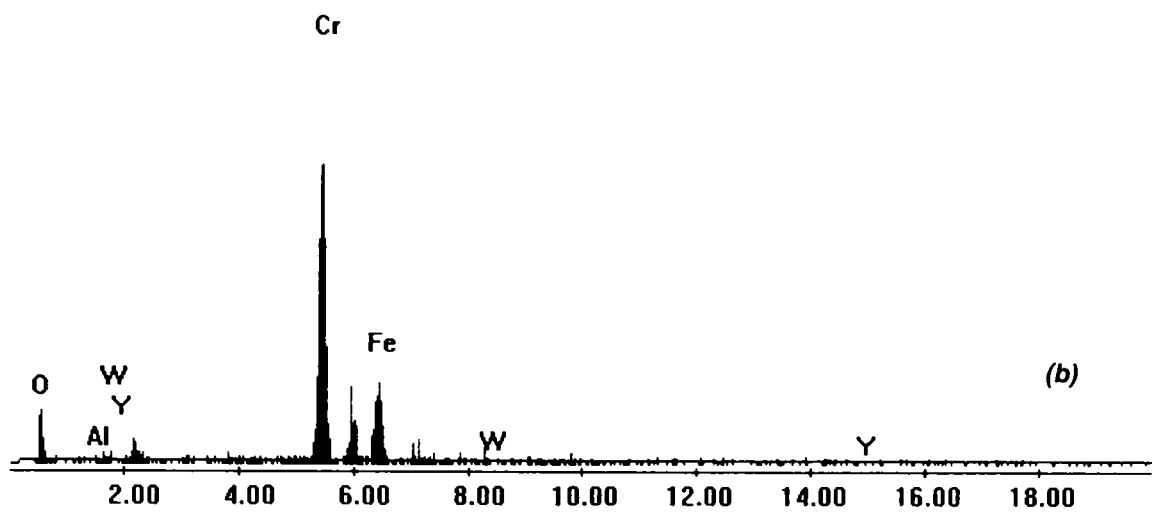


Fig. 4.48 MEB/ Detector EDX (950°C 100 h)

Compoziția chimică a peliculei de oxid, formată pe suprafața stratului P6 în urma oxidării
(a – în pelicula oxid, b – oxid spinel)

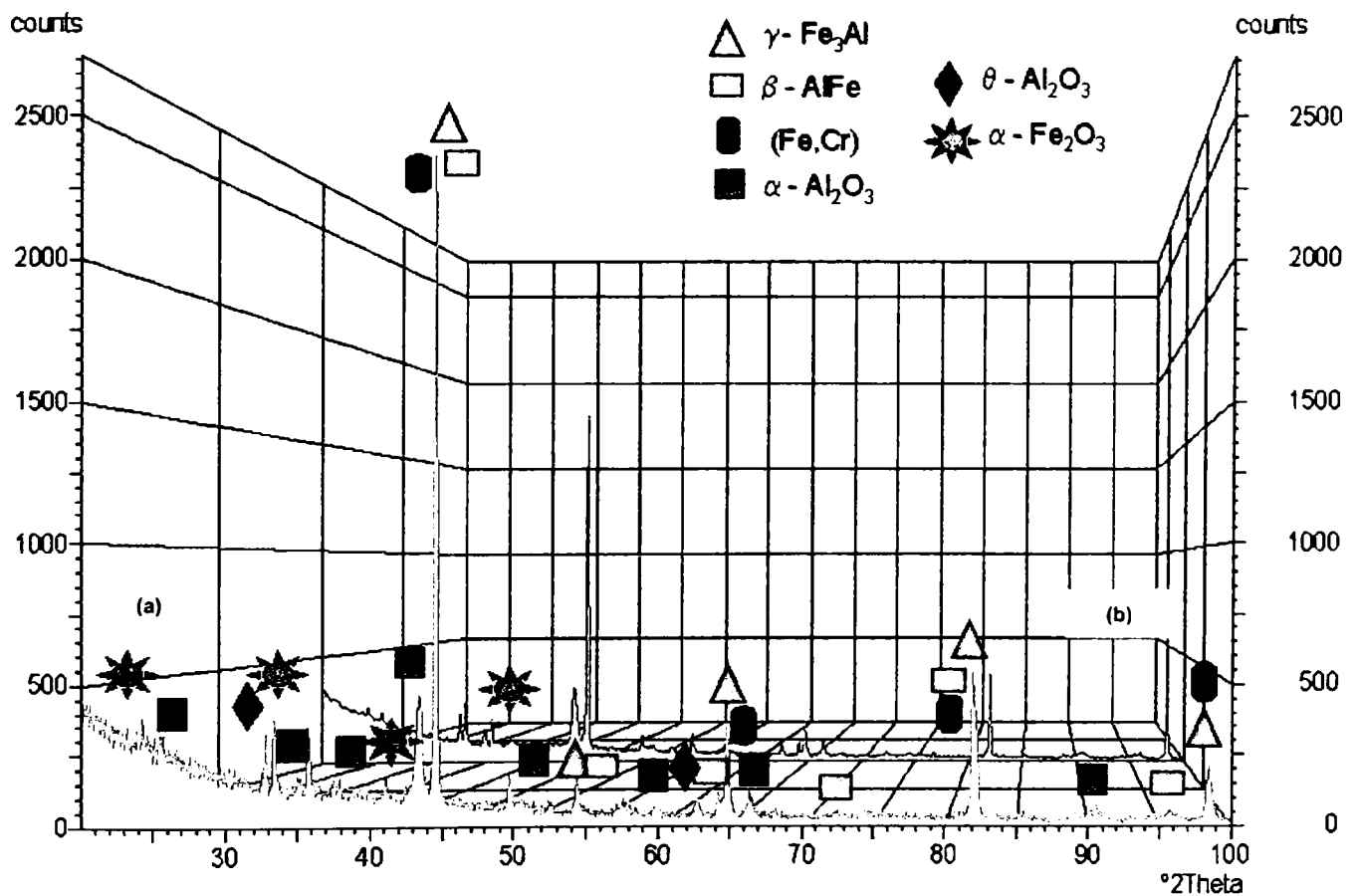


Fig. 4.49 Spectre de difracție cu raze X ale stratului FeCrAlY (P6)
după oxidare la 950°C pentru 50 (a) respectiv 100 de ore (b)

Fazele identificate în microstructura stratului după oxidarea la 950°C, atât după 50 cât și după 100 de ore, sunt: cele ale matriciei: γ -AlFe₃, (Fe,Cr), β -(FeAl), la care se

adaogă fazele de oxizi: α -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ și hematita respectiv un oxid de Fe cu o structură de corund α -Fe₂O₃. Dintre fazele oxidice, reflexele fazei α -Al₂O₃ au cea mai mare intensitate. În spectrele straturilor oxidate, obținute prin intermediul difractometrului cu raze X, nu au fost identificați oxizi micști de (Cr,Fe). De asemenea, după 100 de ore oxidare, se remarcă o reducere a intensității peak-urilor de fază θ -Al₂O₃ respectiv α -Fe₂O₃, însoțită de o creștere a intensității celor corespunzătoare fazei α -Al₂O₃.

Strat		k_p [g ² /cm ⁴ s]
P6a	Strat FeCrAlY – 950°C – 50 h	$2,79758 \cdot 10^{-14}$
P6b	Strat FeCrAlY – 950°C – 100h	$3,3874 \cdot 10^{-14}$

Tabel 4.9: Valorile constantelor de oxidare ale stratului (oxidare la 950°C pentru 50 și 100h)

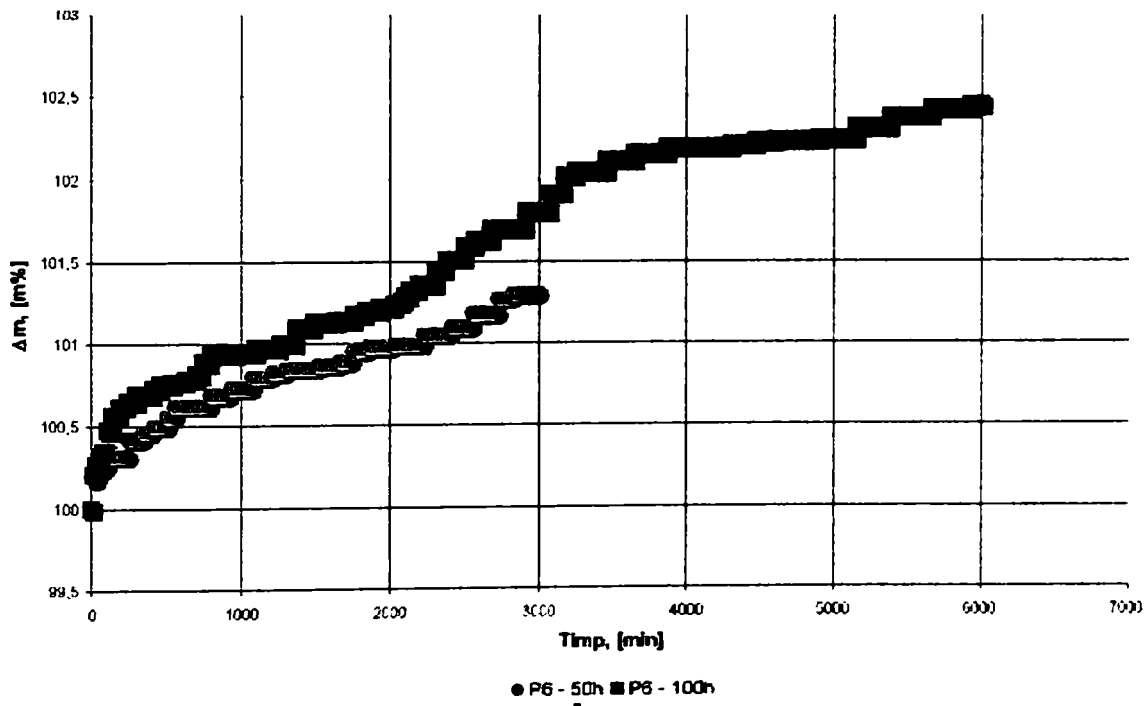


Fig. 4.50 Curbe TG ale stratului FeCrAlY după oxidare la 950°C pentru 50 și 100 de ore

Din prelucrarea rezultatelor obținute în urma măsurătorilor termogravimetrice s-au obținut valorile constantelor de oxidare ale celor doua straturi FeCrAlY, după oxidare izotermă la 950°C, pentru 50 respectiv 100 de ore. Aceste constante, prezentate în Tabelul 4.9, au valori similare de ordinul 10^{-14} , ceva mai ridicată fiind valoarea constantei după oxidarea pentru 100 de ore. Aspectul curbei termogravimetrice obținute pentru stratul oxidat la 950°C pentru 100 de ore prezintă o ușoară deviație de la aspectul parabolic.

4.3.2 Oxidarea stratului FeCrAlY la 1050°C

După 50 ore de oxidare la temperatura de 1050°C, așa cum se poate remarca și în micrografiile MEB (Fig. 4.51 a,b), suprafața stratului FeCrAlY este acoperită cu o peliculă de oxid, morfologia acesteia prezentând o combinație de α -Al₂O₃, oxid de Fe precum și alți oxizi îmbogățiți în (Fe, Cr). Tendința de apariție a oxizilor micști (Fe, Cr) precum și a celor de Fe la suprafață urmează forma particulelor de pulbere din structura stratului FeCrAlY. În pelicula de α -Al₂O₃ se observă striatii ca și cum ar fi avut loc o contracție a peliculei, ceea ce este posibil fie în cazul în care a avut loc o transformare de fază $\theta \rightarrow \alpha$, fie ca urmare a prelucrării anterioare a suprafeței probei (șlefuire/lustruire).

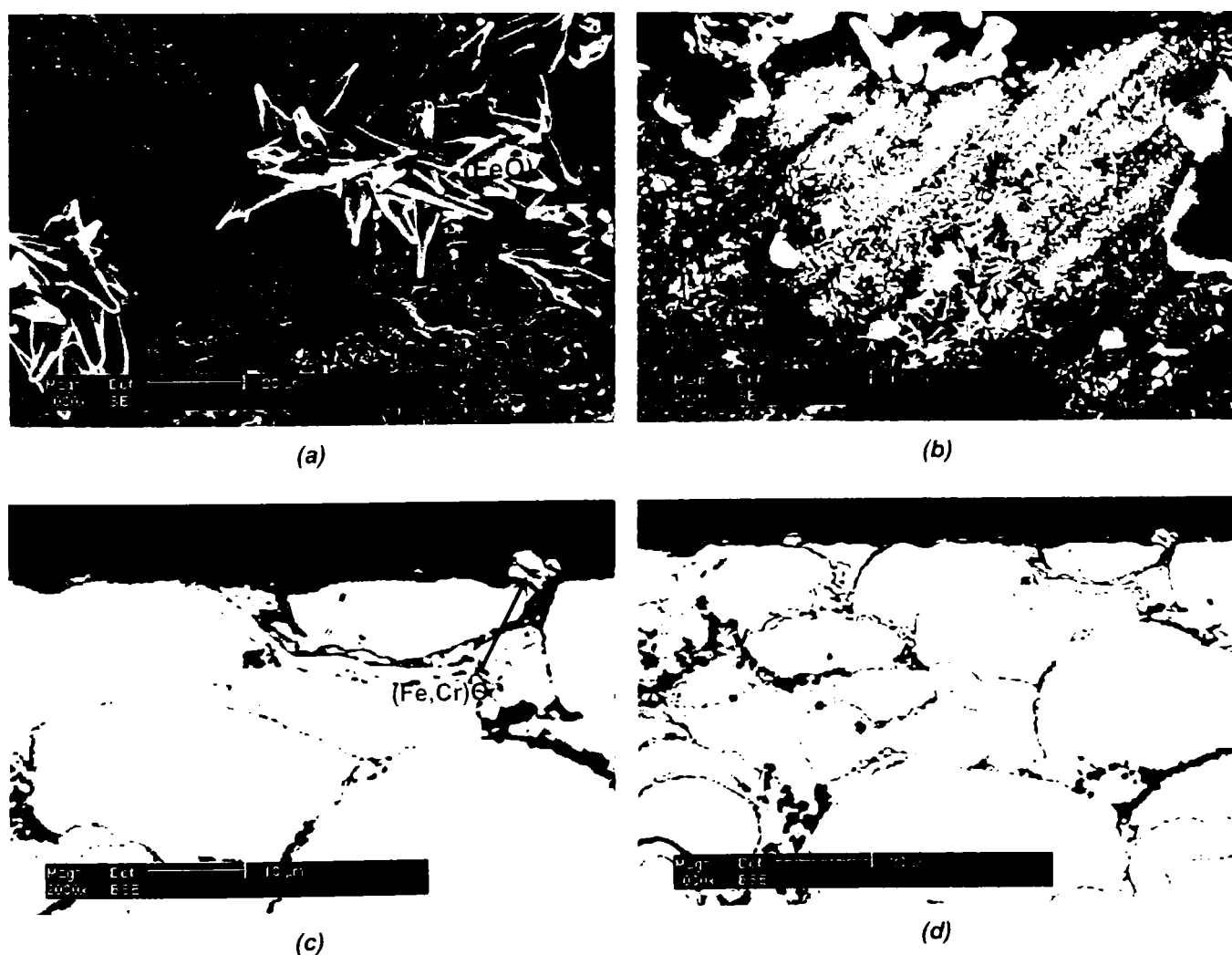


Fig. 4.51 Micrografii MEB ale stratului FeCrAlY (P6)
după oxidare la 1050°C pentru 50 h
(a, b – suprafață; c, d – secțiuni)

În micrografiile secțiunilor se poate observa că pelicula de oxid este foarte subțire (cca. 1 μ m), uniformă, în unele zone este desprinsă de pe substrat, constituită

majoritar din oxid de Al, uneori mici incluziuni de alți oxizi fiind vizibile în interior. Analiza EDX a peliculei de oxid atestă faptul că aceasta este constituită în cea mai mare parte din Al_2O_3 (Fig. 4.52 a/ EDX: O(30), Al(55), Cr(4), Fe(10)). În zona în care alte formațiuni de oxid sunt prezente a fost identificat ca oxid principal o combinație de (Fe, Cr).

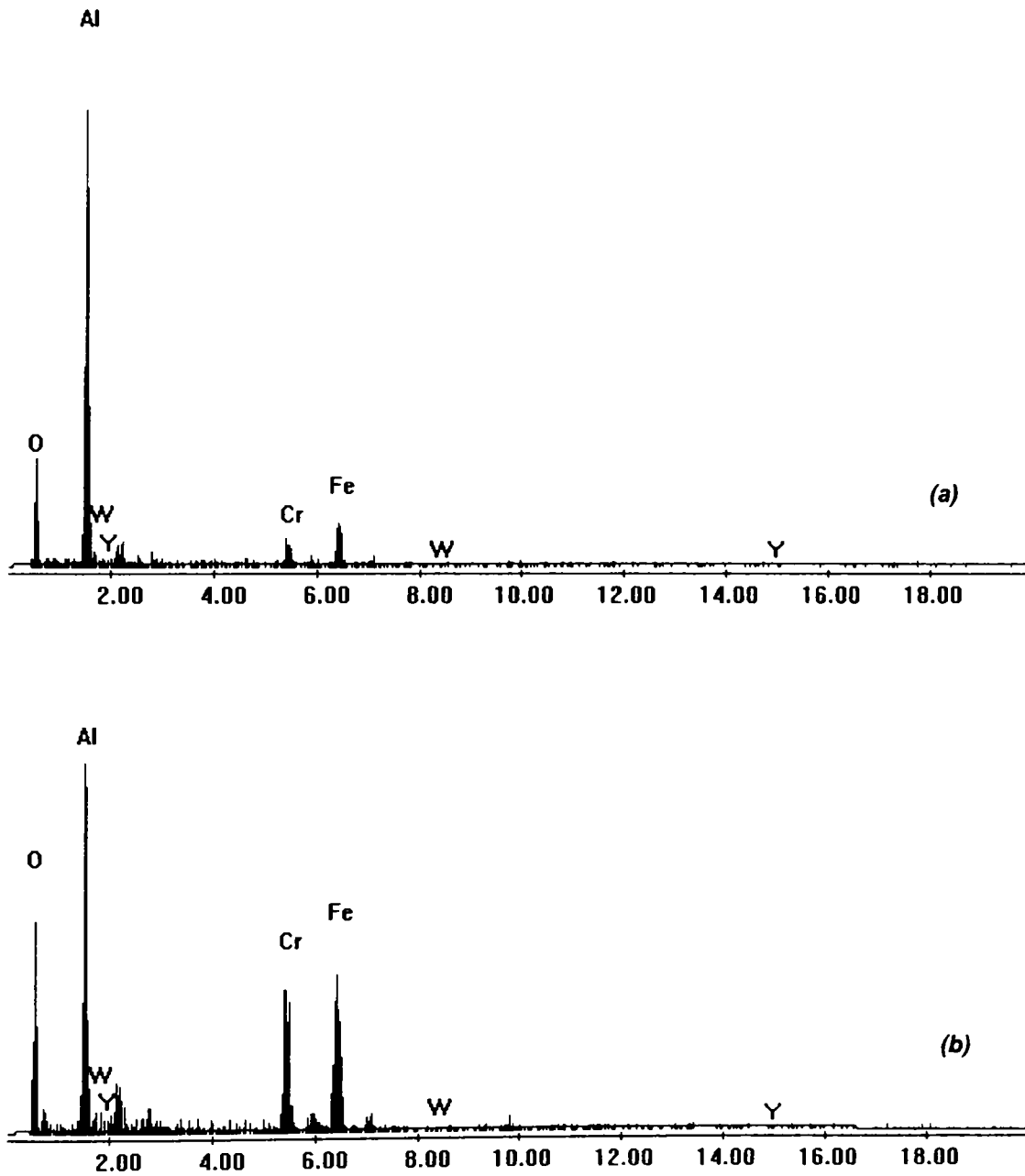


Fig. 4.52 MEB/ Detector EDX (1050°C 50 h)

Compoziția chimică a peliculei de oxid, formată pe suprafața stratului P6 în urma oxidării (a – în pelicula oxid, b – oxid spinel în peliculă)

Gradul înalt de oxidare internă a materialului poate fi remarcat în micrografiile secțiunilor, particulele de pulbere ce intră în constituția stratului fiind evidențiate prin filmul de oxid de Al ce le înconjoară.

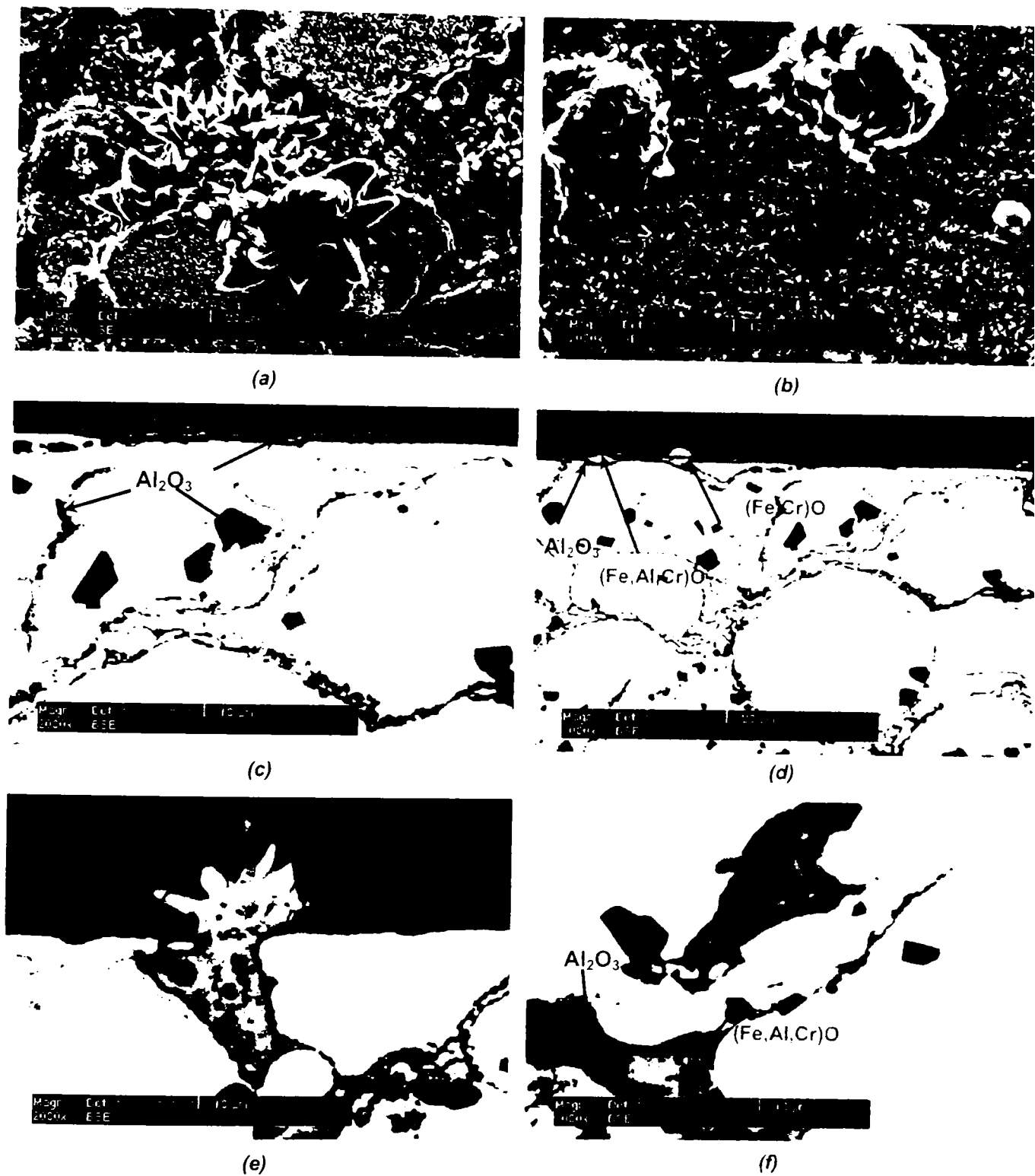
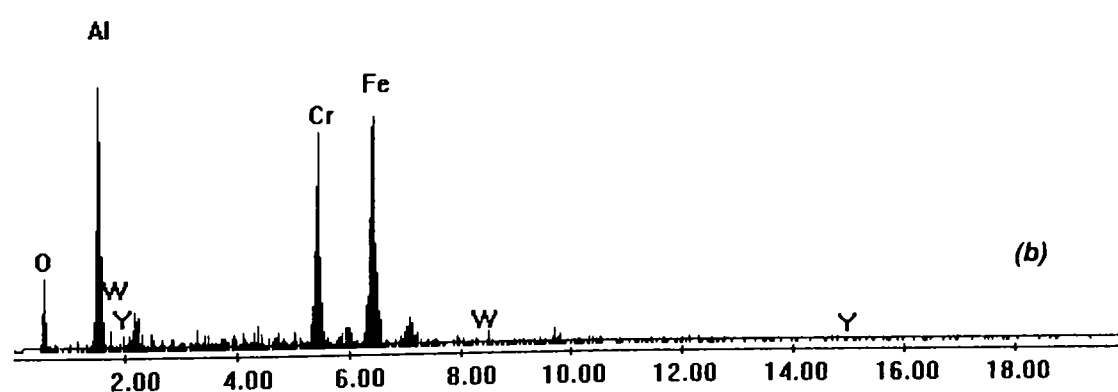
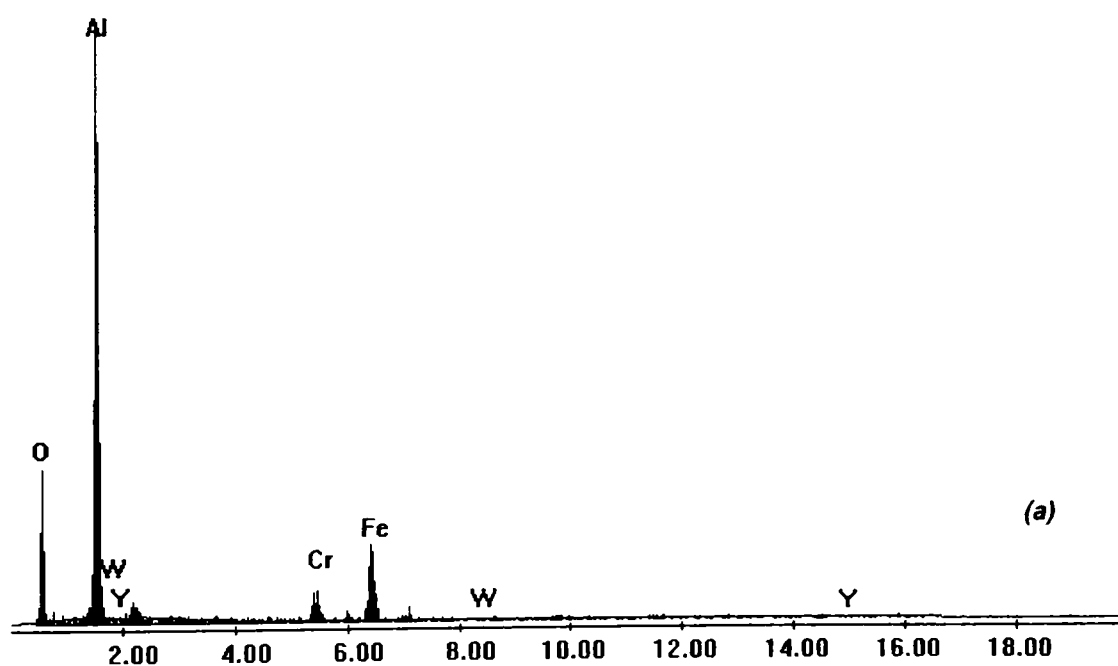


Fig. 4.53 Micrografii MEB ale stratului FeCrAlY (P6)
 după oxidare la 1050°C pentru 100 h
 (a, b – suprafață; c, d, e, f – secțiuni)

După prelungirea timpului de menținere a stratului la până 100 de ore (1050°C), pelicula de oxid formată acoperă complet suprafața, morfologia acestui oxid fiind tipică fazei α - Al_2O_3 , în interiorul căreia se pot distinge morfologiile altor oxizi, corespunzând oxidului de Fe (Fig. 4.53 a) și a unor oxizi îmbogățiți în (Cr,Fe) (Fig.

4.53 b). Acești oxizi „străpung” pătura de alumina pe alocuri, fiind de regulă prezenți la limitele de contact dintre particulele ce constituie stratul FeCrAlY.

Micrografiile secțiunilor confirmă faptul că pelicula este continuă, subțire (cca. 1 – 2 μm), densă, constituită în cea mai mare parte din Al_2O_3 , pe alocuri putînd fi însă remarcată prezența altor oxizi în peliculă (fig. 4.53 c,d,e). Cu ajutorul analizei EDX au fost identificate în microstructura peliculei de oxid elementele Al și O. Prin intermediul aceleeași analize, în zonele unde se remarcă prezența altor oxizi au putut fi identificați fie oxizi îmbogății în (Fe,Cr), fie mixtură de oxizi de (Fe,Al,Cr), fie oxidul de Fe (Fig. 4.54 a,e). Acești oxizi apar de regulă în partea superioară a peliculei de oxid (culoare deschisă), putîndu-se remarca în micrografiile MEB că pe nivelul inferior al peliculei este prezentă alumina (culoare închisă).



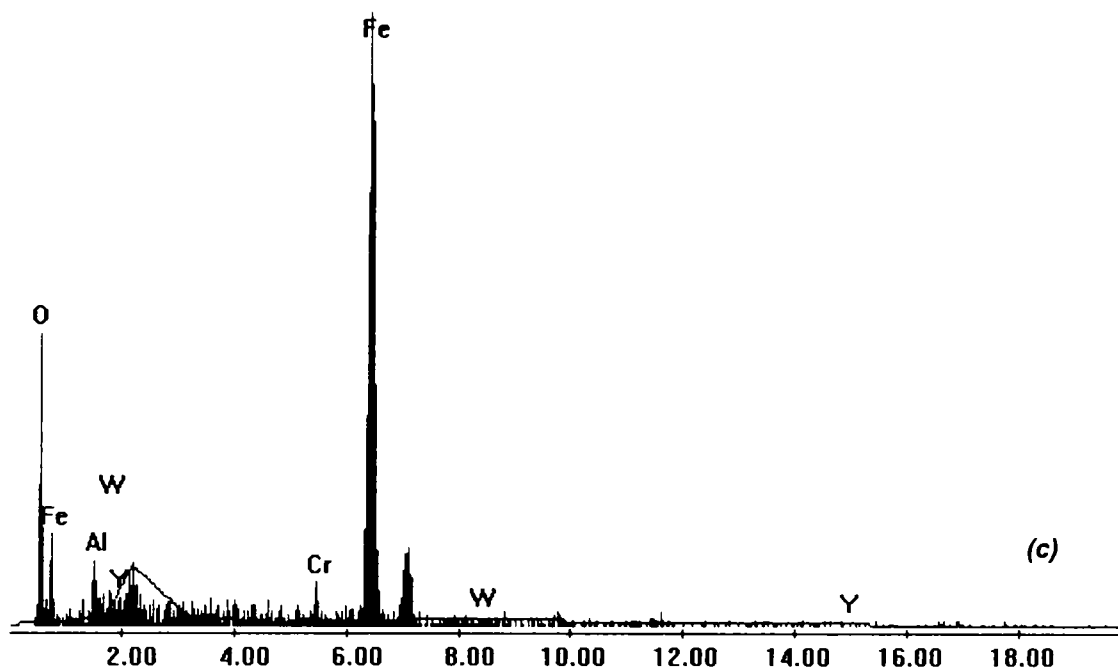


Fig. 4.54 MEB/ Detector EDX (1050°C 100 h)

Compoziția chimică a peliculei de oxid, formată pe suprafața stratului P6 în urma oxidării
(a – în pelicula oxid, b – oxid spinel intern; c – oxid „floare”)

Oxidarea internă a materialului stratului este foarte puternică. Oxidul intern cu cea mai mare prezență este cel de aluminiu, remarcându-se însă și prezența altor oxizi ce au fost identificați ca fiind oxizi micști de Fe, Al și Cr. De asemenea, pot fi vizibile în unele zone cavități în stratul de bază, acestea apărând în zone unde oxidul de Al este prezent în interior, putându-se trage concluzia că în unele zone, ca urmare a unei oxidări interne accentuate a materialului stratului, acesta a devenit foarte fragil (Fig. 4.53 f).

Mici cantități de wolfram au fost de asemenea identificate cu ajutorul detectorului EDX în interiorul stratului FeCrAlY.

Prin interpretarea spectrelor obținute în urma măsurărilor efectuate cu difractometrul cu raze X, fazele identificate în microstructura stratului după oxidare izotermă la 1050°C sunt cele ale matriciei: γ -AlFe₃, (Fe,Cr), β -(FeAl), alături de care au fost identificați oxizii: α -Al₂O₃ și α -Fe₂O₃ (Fig. 4.55), intensitatea peak-urilor de alumina fiind foarte ridicată. Nu au fost identificate reflexe de θ -Al₂O₃ sau de oxizi

simpli și/sau micști pe bază de Cr. Suplimentar, după o perioadă de 100 de ore oxidare, au fost identificate fazele (AlY) și oxidul spinel (Fe,Al)O₃, intensitatea acestora fiind însă extrem de redusă. Comparativ cu oxidarea pentru 50 de ore, a putut fi remarcată o reducere a intensității peak-urilor corespunzând fazei α-Fe₂O₃.

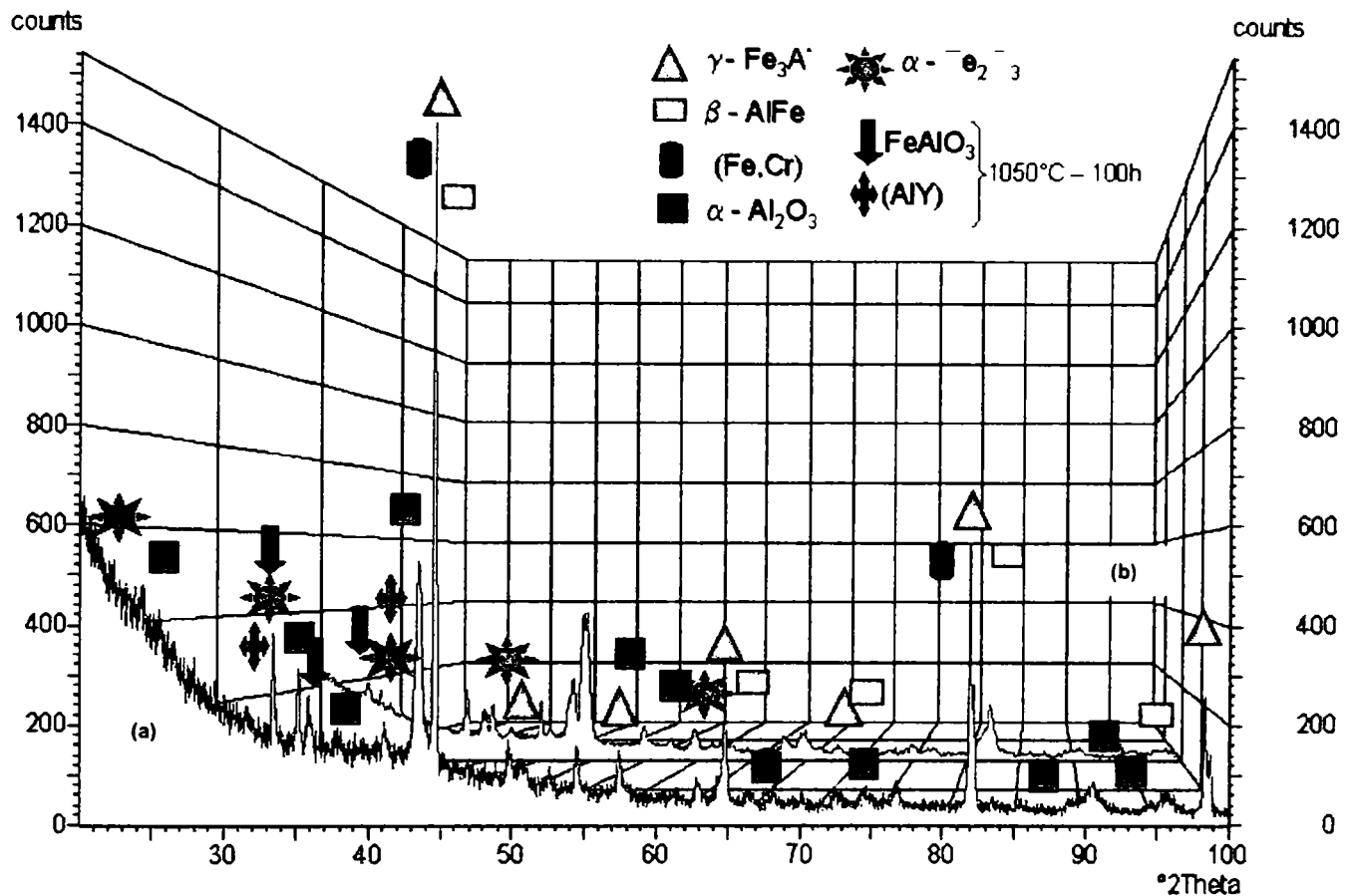


Fig. 4.55 Spectre de difracție cu raze X ale stratului FeCrAlY (P6) după oxidare la 1050°C pentru 50 (a) respectiv 100 de ore (b)

	Strat	k_p [g ² /cm ⁴ s]
P6a	Strat FeCrAlY – 1050°C – 50 h	$1,2625 \cdot 10^{-14}$
P6b	Strat FeCrAlY – 1050°C – 100h	$0,43 \cdot 10^{-14}$

Tabel 4.10: Valorile constantelor de oxidare ale stratului (oxidare la 1050°C pentru 50 și 100h)

Curbele termogravimetrice prezintă un aspect parabolic (Fig. 4.56). Valorile constantelor de oxidare sunt prezentate în tabelul 4.9. Acestea sunt de ordinul 10⁻¹⁴, observându-se o ușoară reducere a valorii constantei de oxidare odată cu creșterea timpului de menținere.

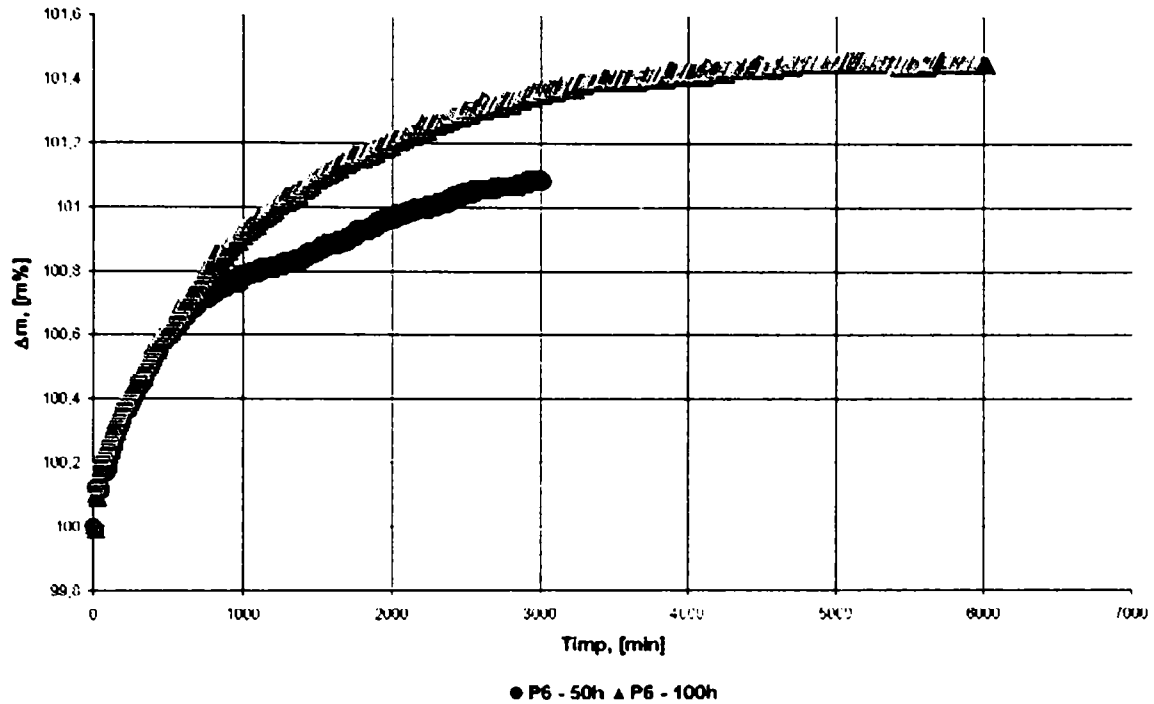


Fig. 4.56 Curbe TG ale stratului FeCrAlY după oxidare la 1050°C pentru 50 și 100 de ore

În urma cercetărilor privind comportamentul la oxidare a stratului FeCrAlY se pot trage următoarele concluzii:

- După menținerea la temperatura de 950°C, atât pentru 50 cât și pentru 100 ore de oxidare, o peliculă continuă de oxid acoperă suprafața stratului. Această peliculă este foarte subțire, densă, constituită din oxid de aluminiu, morfologiile prezente fiind de θ - și α -Al₂O₃. Uneori, în interiorul peliculei de oxid de Al poate fi remarcată prezența altor oxizi, aceștia fiind de regulă oxizi îmbogățiți în Fe și Cr. În aceste zone se remarcă o ușoară fisurare a peliculei de oxid. Acești oxizi apar a fi formați de regulă în zonele de contact dintre particulele de pulbere ce intră în constituția stratului. O foarte puternică oxidare internă este prezentă în materialul stratului după menținerea la 950°C, oxidare ce nu este remarcată doar în apropierea interfeței peliculă de oxid – strat de bază, ci și în întreg interiorul stratului, apărând sub forma unor filme de oxid ce înconjoară particulele de pulbere ce formează stratul. Din spectrele difractometrice, pe lângă fazele ce formează matricea, oxizii ce au fost identificați în microstructura stratului sunt: α -Al₂O₃, α -Fe₂O₃ și θ -Al₂O₃. Prin prelungirea perioadei de menținere la 100 de ore se remarcă o reducere a intensității peak-urilor corespunzând fazelor θ -Al₂O₃ și α -Fe₂O₃. Cu toate că

prin analiza EDX au fost identificați în pelicula de oxid formată și oxizi micști pe bază de (Fe,Cr), în spectrele de difracție nu a fost semnalată prezența acestora. Constantele de oxidare au valori similare, fiind de ordinul 10^{-14} .

- După menținerea la temperatura de 1050°C pentru 50 respectiv 100 de ore oxidare izotermă, pelicula formată la suprafață este continua, densă, cu grosime de cca. 1 – 2 μm , formată în cea mai mare parte din alumina. În micrografiile MEB poate fi observată de asemenea prezența în această peliculă a altor oxizi, identificați cu ajutorul analizei EDX ca fiind oxizi micști de (Fe, Cr), oxid de Fe și oxizi micști de (Fe,Al,Cr), ultimii apărând după o perioadă de 100 ore oxidare. În zonele unde este semnalată prezența acestor oxizi se poate observa că pelicula de oxid pare formată pe nivele, pe nivelul inferior fiind prezentă alumina iar pe cel superior oxizi micști sau pe bază de Fe. În interiorul stratului de bază este evident fenomenul de oxidare internă, filme de oxid învăluind particulele de pulbere, oxidul major prezent în interior fiind Al_2O_3 , după 100 de ore oxidare fiind însă remarcăți în interior și combinații de oxizi pe bază de (Fe,Cr,Al). Fazele de oxizi identificate în microstructura stratului sunt $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pentru 50 de ore oxidare, la care se adaugă fazele (AlY) și oxidul spinel $(\text{Fe,Al})\text{O}_3$ pentru stratul supus oxidării pentru o perioadă de 100 de ore, intensitatea acestora fiind însă foarte redusă. Odată cu creșterea perioadei de menținere se remarcă o scădere a intensității peak-urilor corespunzătoare fazei $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Constantele de oxidare sunt de ordinul 10^{-14} , având valori ceva mai scăzute comparativ cu cele obținute după oxidarea la 950°C. Făcându-se o comparație între ele se poate observa o reducere a valorii constantei de oxidare la 1050°C odată cu creșterea perioadei de menținere. După oxidare, cavități (găuri) pot fi observate în materialul stratului, acestea apărând în zonele cu oxizi interni, concluzionându-se că stratul a devenit poros și fragil.

Mici cantități de wolfram au fost identificate în materialul stratului, acesta rezultând în urma procesului de depunere prin pulverizare termică HVOF, prezența acestuia datorându-se nerespectării cerințelor impuse în ceea ce privește pregătirea pistolului folosit pentru depunere sau a anexelor (dozator de pulbere).

4.4 Prelucrarea datelor obținute de la MEB în Matlab

4.4.1 Determinarea grosimilor peliculelor de oxid

Pentru prelucrarea statistică a datelor în Matlab au fost alese micrografiile MEB la mărirea de 2000, cu ajutorul programului respectiv urmărindu-se determinarea grosimii peliculei de oxid formate la suprafața stratului, grosimea zonei sărăcite în fază β precum și procentul de fază β în micrografia analizată, aceste ultime două determinări făcându-se doar pentru straturile în care faza respectivă a putut fi delimitată în matrice (excepție: stratul FeCrAlY pentru care s-a determinat doar grosimea peliculei de oxid formate).

Pentru fiecare strat se prezintă micrografia aleasă pentru analiză, imaginea prelucrată pentru determinarea grosimii peliculei de oxid, imaginea pentru determinarea zonei sărăcite precum și cea pentru determinarea procentului de fază β . Pentru exemplificare s-a ales stratul CoNiCrAlY modificat cu 2 % nanopulbere de Al_2O_3 , după oxidare la temperatura de $1050^\circ C$ pentru 100 de ore, imaginile micrografiilor prelucrate în Matlab a celorlalte straturi fiind atașate în Anexa 1.

În tabelul 4.11 sunt prezentate valorile determinate din prelucrarea și analiza micrografiilor MEB în Matlab pentru toate cele 6 straturi MCrAlY.

Determinare	Grosime peliculă oxid [μm]		Strat sărăcit [μm]		Faza beta [%]	
	50 h	100 h	50 h	100 h	50 h	100 h
P1	Strat		CoNiCrAlY		8 % Al	
950°C	4,48±0,98	3,68±1,23	2,98±3,33	9,46±2,29	21,77	28,63
1050°C	3,92±2,58	5,07±2,45	17,5±6,07	7,37±3,12	11,91	29,46
P2	Strat CoNiCrAlY		modificat cu 2% nanopulbere		de Al_2O_3	
950°C	2,19±0,65	3,61±1,05	5,10±2,91	19,20±6,5	49,59	1,1
1050°C	1,81±0,66	2,08±0,50	7,97±2,74	4,56±1,54	13,53	1,1
P3	Strat CoNiCrAlY		modificat cu 4% nanopulbere		de Al_2O_3	
950°C	3,09±0,98	4,43±2,06	9,57±2,22	7,11±2,12	39,83	17,11
1050°C	2,48±0,59	4,08±1,06	9,24±4,78	11,48±6,91	36,15	14,73

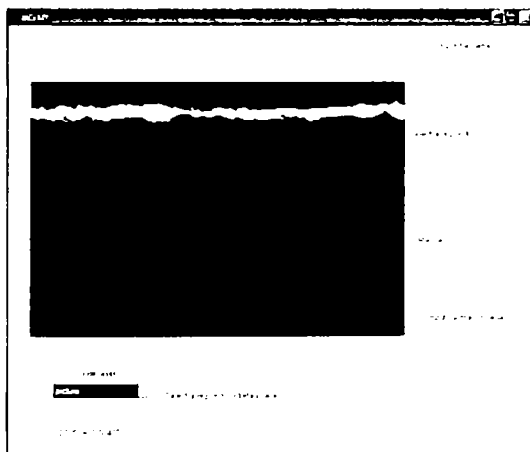
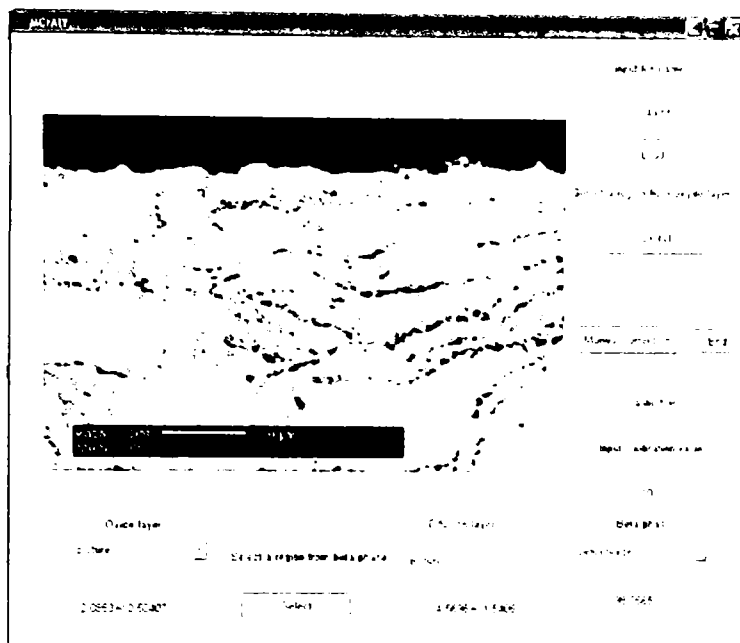
P4		Strat		CoNiCrAlY		12 % Al	
950°C	3,40±0,85	5,02±0,92	---	X	---	---	---
1050°C	1,67±0,43	4,11±2,70	1,79±9,14	---	---	---	---
P5		Strat		CoNiCrAlY		15 % Al	
950°C	5,44±0,93	2,80±0,79	5,11±7,87	4,46±2,62	---	---	---
1050°C	2,71±0,63	2,18±1,42	5,11±7,87	---	---	29,13	---
P6		Strat		FeCrAlY			
950°C	1,82±0,44	2,64±0,423	---	---	---	---	---
1050°C	1,38±1,31	1,592±0,48	---	---	---	---	---

Tabel 4.11: Rezultate obținute în urma prelucrării microgرافیilor MEB în Matlab

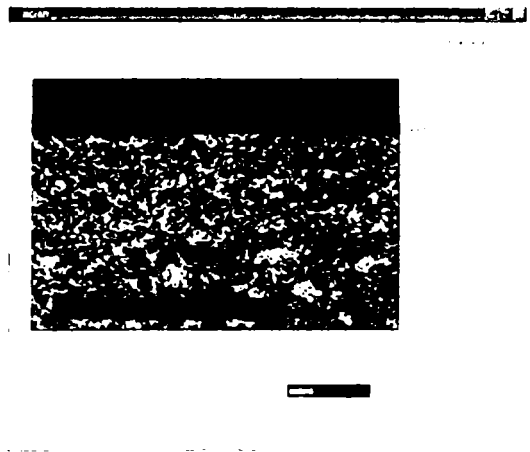
Întrucât prelucrarea microgرافیilor MEB cu ajutorul acestei interfețe grafice în Matlab se bazează pe diferențele de nuanțe ce apar între cei 3 parametri ce urmează a fi determinați (în matrice faza γ – gri deschis, faza β – gri închis; peliculă de oxid – ton negru), rezultatele pot fi influențate de contrastul și luminozitatea fotografiei. Drept urmare, în operația de prelucrarea a microgرافیilor există situații când nu au putut fi realizate toate determinările, sau când s-au semnalat erori în special în ceea ce privește determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β precum și a procentului de fază β prezent în stratul MCrAlY.

Alți factori ce pot influența rezultatele sunt:

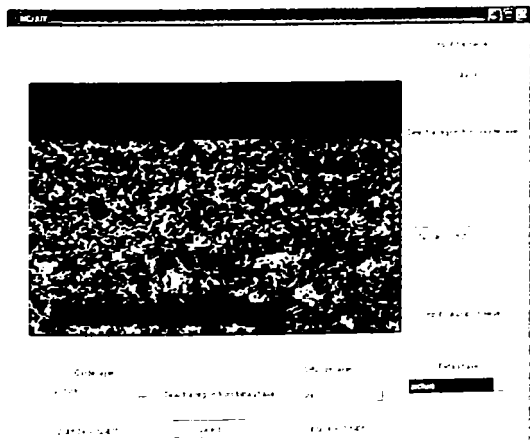
- Zona de unde s-a ales captarea imaginii, respectiv: pelicula de oxid uniformă/ oxizi micști/ zonă cu oxidare internă în apropierea interfeței peliculă de oxid – strat MCrAlY (erori în determinarea reală a grosimii peliculei de oxid);
- Fisuri în pelicula de oxid sau bucăți rupte din aceasta și prezente în masa de împachetare (erori în determinarea reală a grosimii peliculei de oxid);
- Oxidare internă în strat (erori în determinarea grosimii zonei din strat sărăcite în fază β precum și a procentului de fază β)



Determinarea grosimii peliculei de oxid



Determinarea grosimii zonei săracite în fază β



Determinarea cantității de fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
 $2,08 \pm 0,5^4$
- Determinarea grosimii zonei săracite în fază β [μm]:
 $4,5696 \pm 1,5405$
- Determinarea cantității de fază β [%]:
 $98.3565 (E)$

Fig. 4.57 Strat CoNiCrAlY modificat cu 2 % nanopulbere de Al_2O_3 , după oxidare la 1050°C pentru 100 de ore (prelucrarea micrografiei MEB în Matlab)

Din analiza valorilor obținute din determinările grosimilor peliculelor de oxid formate la suprafața straturilor MCrAlY după oxidare la 950 respectiv 1050°C, se remarcă o continuitate a rezultatelor. Odată cu creșterea duratei de menținere se poate observa o creștere a grosimii peliculelor de oxid, excepție făcând straturile CoNiCrAlY cu 15 % Al (fisuri ale peliculei de oxid, wolfram, bucăți rupte de oxid și prezente în masa de împachetare) și cel cu 8 % Al (la 950°C, bucăți rupte din peliculă și prezente în masa de împachetare pentru stratul oxidat pentru o durată de 100 de ore).

Este de sesizat faptul că grosimea peliculelor de oxid prezintă valori mai scăzute după oxidarea izotermă la 1050°C față de 950°C, această constatare fiind valabilă pentru toate cele 6 straturi MCrAlY. Așa cum s-a amintit anterior, oxidul de aluminiu poate apare sub diferite forme, ca faze metastabile precum γ -, δ -, θ , singura fază stabilă fiind α -Al₂O₃ ce se formează la temperaturi mai mari de 900°C, fie din fazele metastabile, fie direct atunci când temperatura depășește 950°C. Oxidarea la temperatura de 1050°C este determinată de creșterea prin difuzie a unei pelicule de oxid, constituită din α -Al₂O₃, singurul oxid stabil din familia oxizilor de Al. Astfel, formarea acestei pelicule de α -Al₂O₃ se va realiza în fază incipientă foarte rapid, acoperind suprafața, împiedicând interacțiunea ulterioară a mediului asupra stratului MCrAlY, încetinind implicit viteza reacției de oxidare a stratului.

Cele mai reduse valori în determinarea grosimii peliculelor de oxid au fost obținute pentru stratul FeCrAlY (max. 2,64 μ m, dar cu puternică oxidare internă), urmate fiind de cele ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 2 % Al nanopulbere (max. 3,61 μ m).

Informațiile obținute din măsurătorile pentru determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β precum și a procentului de fază respectivă prezentă în straturile MCrAlY după oxidare, nu pot fi corelate între ele. Astfel, pentru fiecare strat, există fie situații când grosimea zonei sărăcite este mai mare după 50 h decât după o perioadă de 100 h oxidare, fie când grosimea acestei zone are valori negative sau extrem de mari de câteva sute de μ m.

Similar, valorile procentuale corespunzătoare fazei β existentă în strat după efectuarea experimentelor de oxidare, nu pot fi corelate, având fie valori foarte reduse/ foarte ridicate (depășind 100%), fie cazuri în care procentul de fază β este mai ridicat după 100 h decât după 50 h oxidare la aceeași temperatură. Aceste

nesimilitudini ale valorilor obținute pot fi observate prin analiza cu ochiul liber a micrografiilor folosite pentru determinări. Cel mai evident este în cazul straturilor cu 12 și 15 % Al unde, din analiza micrografiilor MEB, se observă că faza β (în interior strat MCrAlY – culoare gri închis) poate fi distinsă în matrice, fiind prezentă într-un procent foarte ridicat. Cu toate acestea, valorile obținute prin prelucrările în Matlab variază de la 5,15 până la 17,14 % pentru stratul cu 12 % Al, respectiv de la 5,8 până la 117,57 % pentru cel cu 15 % Al. Aceeași situație se remarcă pentru aceste două straturi în cazul determinării grosimii zonei sărăcite în fază β , valorile obținute variind între (-8,21) și 4,4 μm pentru stratul cu 15 % Al și între 1,7 și cca. 427 μm pentru cel cu 12 % Al.

Așa cum s-a amintit anterior, nu s-au putut face determinări ale grosimii zonei sărăcite în β din strat și a procentului de fază β pentru stratul FeCrAlY, strat în care faza respectivă nu poate fi delimitată exact în matrice.

4.4.2 Corelarea datelor din Matlab cu cele obținute în urma măsurătorilor termogravimetrice

Din informațiile obținute prin prelucrarea micrografiilor straturilor în Matlab s-au putut determina grosimile peliculelor de oxid formate la suprafața acestora. Se poate observa că după menținerea la oxidare pentru 50 ore la 950°C, cele mai subțiri pelicule s-au format la suprafața straturilor modificate cu nanopulbere și a stratului FeCrAlY (Fig. 4.58).

În corelație, valorile cele mai reduse ale constantelor de oxidare sunt cele corespunzătoare straturilor modificate cu nanopulbere de Al_2O_3 (Fig. 4.59). Cu toate că pelicula de oxid formată la suprafața stratului FeCrAlY (P6) este de dimensiuni foarte reduse, se observă ca valoarea constantei de oxidare este cea mai ridicată, acest lucru fiind însă explicabil întrucât stratul a fost supus unei intense oxidări interne.

Cu toate că viteza de creștere a peliculei de oxid la suprafața stratului standard (P1) este redusă, grosimea acesteia însă, conform prelucrărilor în Matlab, este mare. S-a

menționat anterior că oxidul format este ușor poros, remarcându-se de asemenea existența oxizilor spineli, prezența acestora în strat conducând probabil la o reducere a valorii constantei reacției de oxidare. Stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al (P5) îi corespunde pelicula de oxid cu cea mai mare grosime, viteza de oxidare a stratului fiind de asemenea foarte ridicată.

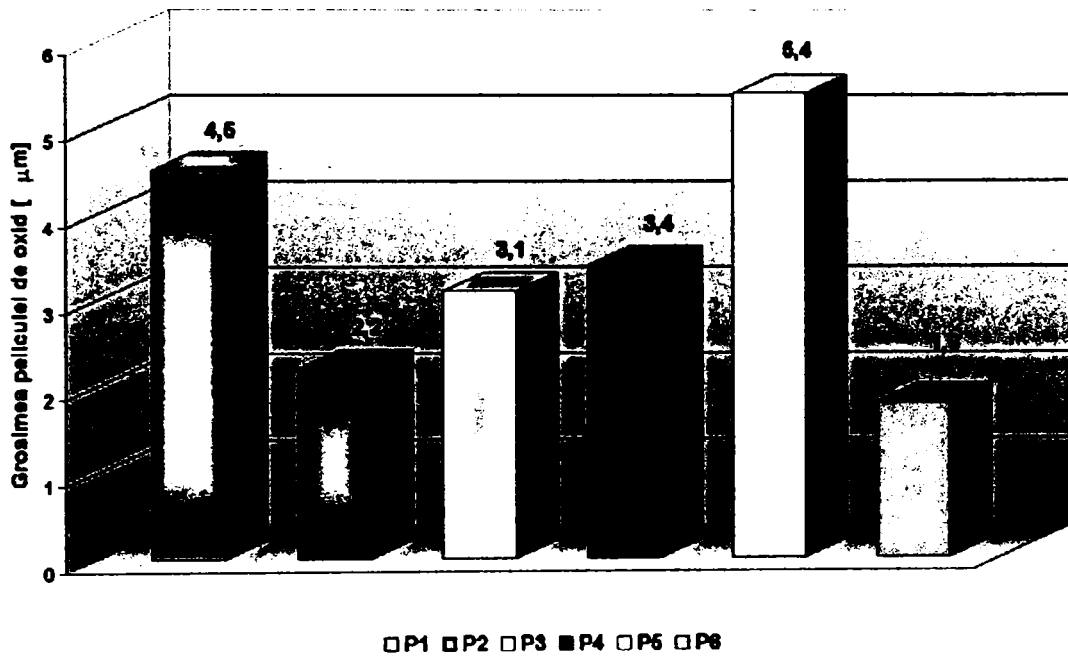


Fig. 4.58 Grosimea medie a peliculelor de oxid formate la suprafața straturilor (950°C – 50 h) (GUI/Matlab)

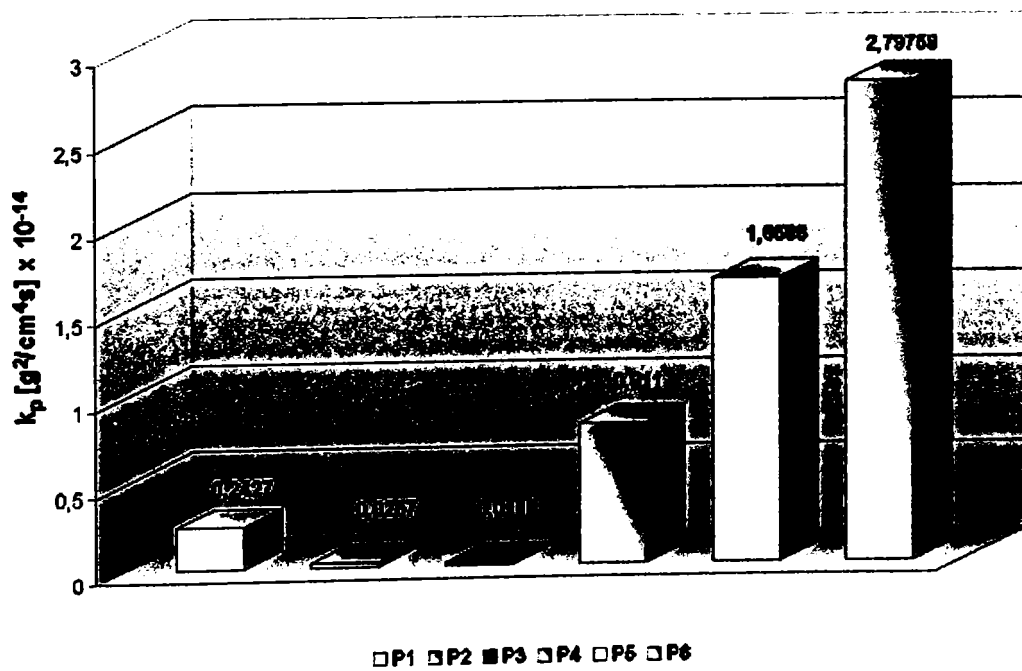


Fig. 4.59 Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (950°C – 50 h)

Cu excepția straturilor P1 și P5 pentru care, conform prelucrărilor în Matlab, se remarcă o scădere a grosimii peliculei de oxid după prelungirea perioadei de menținere la 100 de ore oxidare la 950°C, ceea ce poate fi explicabil ținând cont de faptul că ambele pelicule sunt poroase, bucăți rupte din acestea fiind identificate în masa de împachetare, pentru celelalte patru straturi se remarcă o creștere a grosimii peliculelor, cele mai reduse valori corespunzând straturilor P6 și P2 (Fig. 4.60).

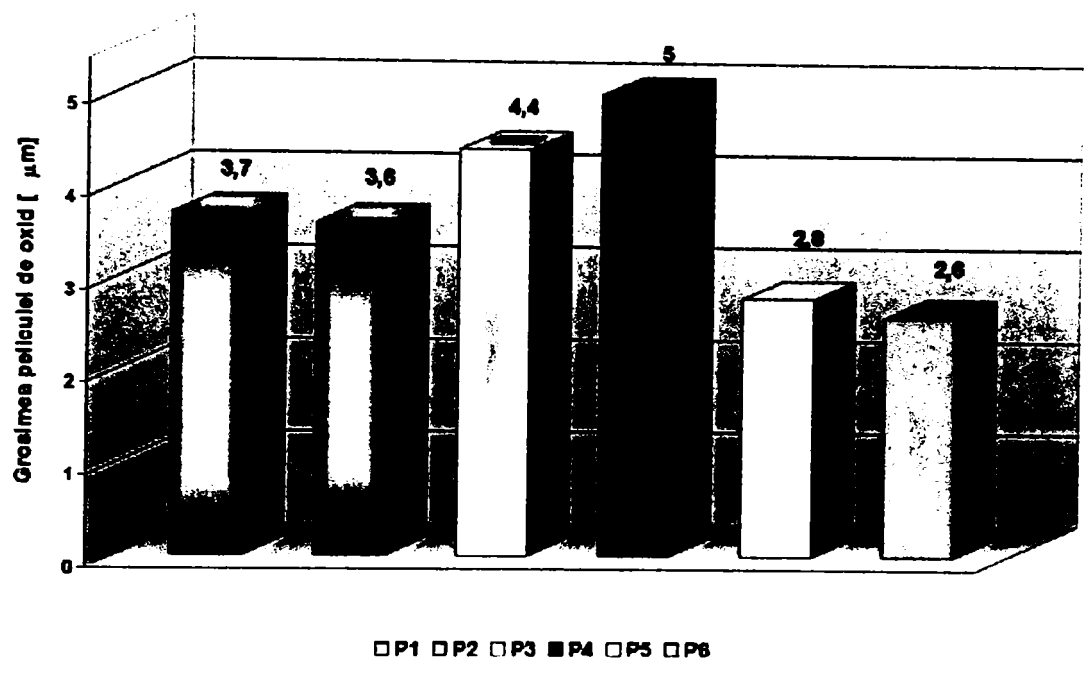


Fig. 4.60 Grosimea medie a peliculelor de oxid formate la suprafața straturilor (950°C – 100 h) (GUI/Matlab)

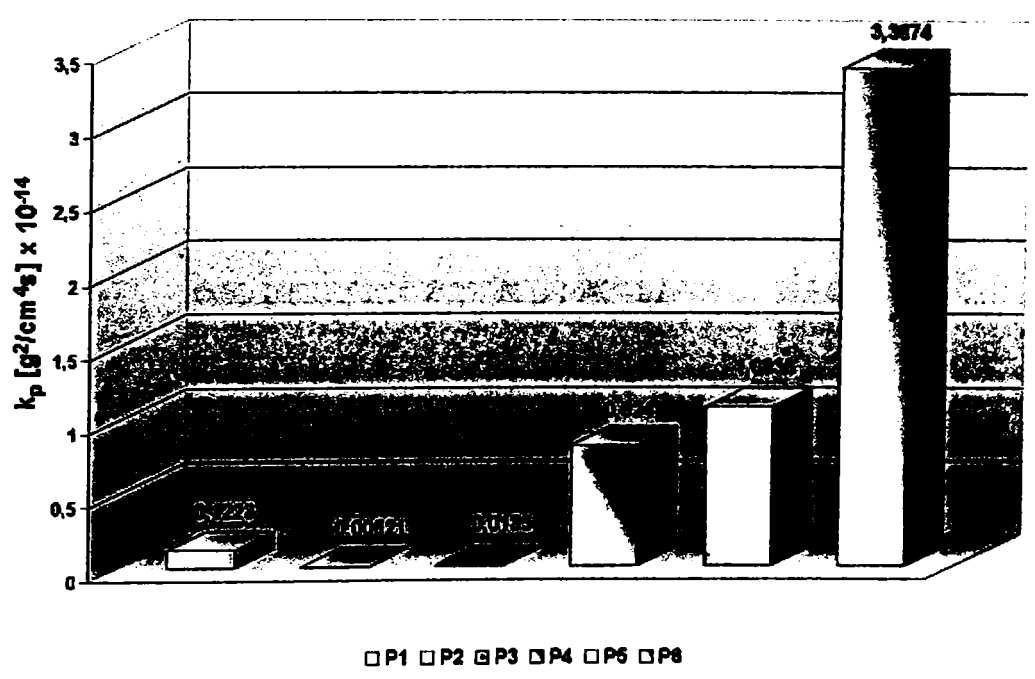


Fig. 4.61 Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (950°C – 100 h)

Constantele reacțiilor de oxidare au valori similare cu cele precedente (50 h), cea corespunzând stratului P6 fiind cea mai ridicată (Fig. 4.61).

După menținerea la 1050°C pentru 50 de ore, se remarcă o scădere a grosimilor peliculelor de oxid față de cele corespunzătoare straturilor oxidate la temperatura de 950°C pentru aceeași perioadă de timp (Fig. 4.62).

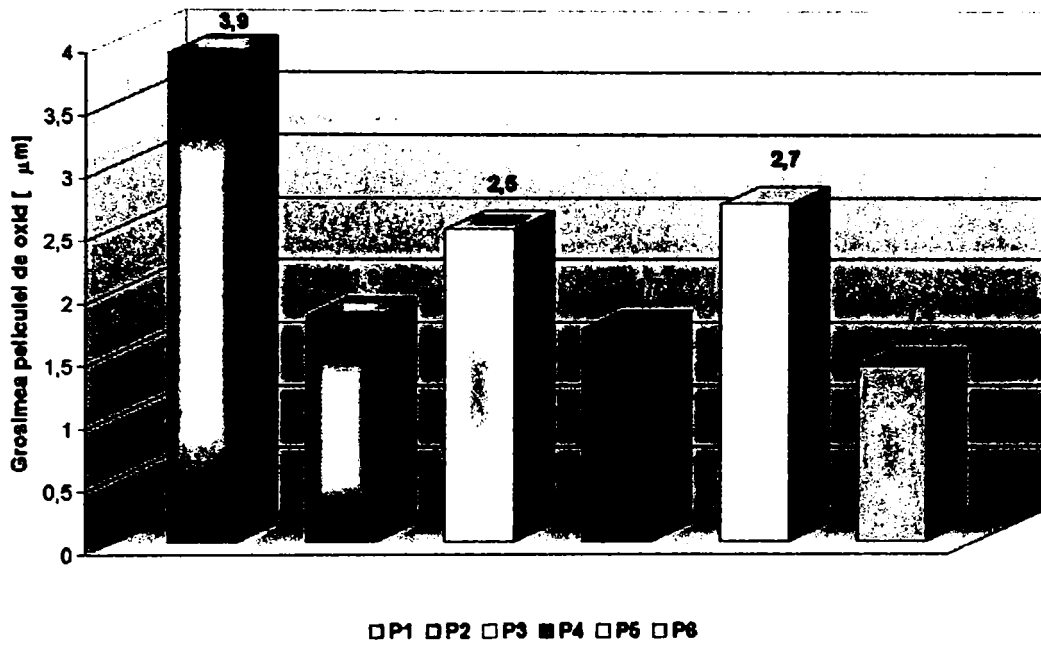


Fig. 4.62 Grosimea medie a peliculelor de oxid formate la suprafața straturilor ($1050^{\circ}\text{C} - 50 \text{ h}$) (GUI/Matlab)

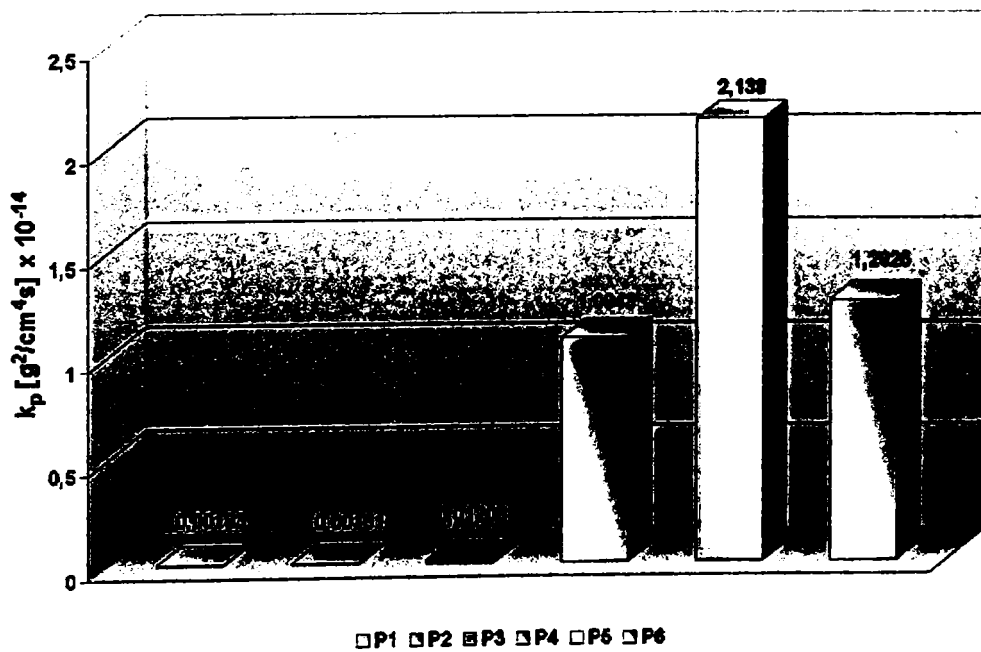


Fig. 4.63 Valorile constantelor de oxidare ale straturilor ($1050^{\circ}\text{C} - 50 \text{ h}$)

Astfel, pentru toate cele 6 straturi, grosimile peliculelor de oxid formate la suprafață sunt mai reduse. O situație aproape similară se observă pentru valorile constantelor de oxidare. Cu excepția straturilor P4 și P5 (CoNiCrAlY 12 și 15 % Al) pentru care aceste valori sunt mai ridicate, constantele reacțiilor de oxidare a celorlalte patru straturi sunt mai scăzute, cele mai reduse corespunzând straturilor P2, P1 și P3. Stratul FeCrAlY (P6), deși cu o grosime a peliculei foarte reduse, se caracterizează printr-o viteză de oxidare ridicată, aceasta datorându-se intensei oxidări manifestate în interiorul stratului.

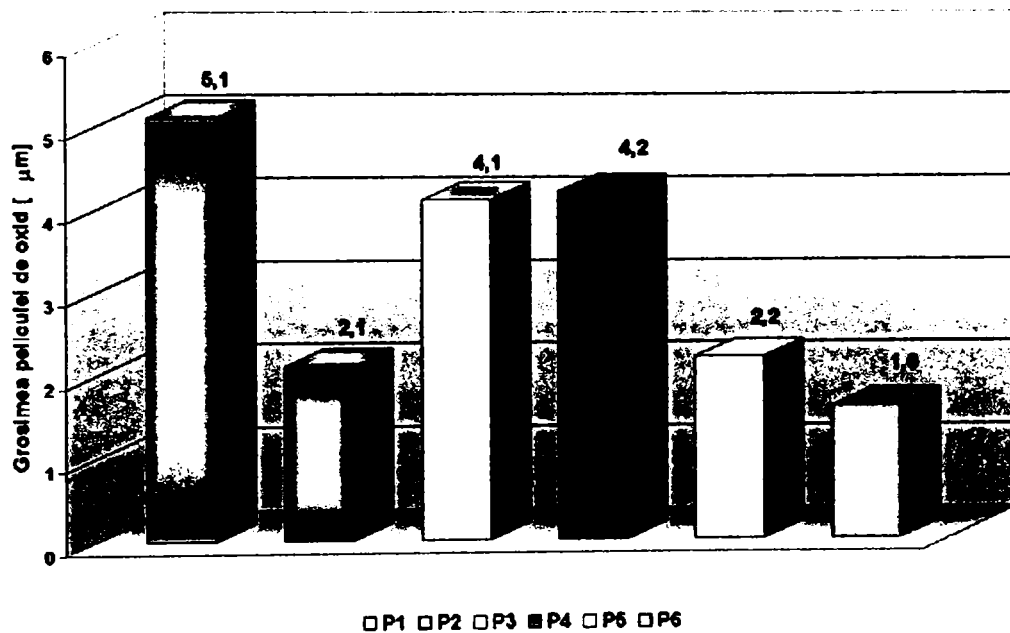


Fig. 4.64 Grosimea medie a peliculelor de oxid formate la suprafața straturilor (1050°C – 100 h) (GUI/Matlab)

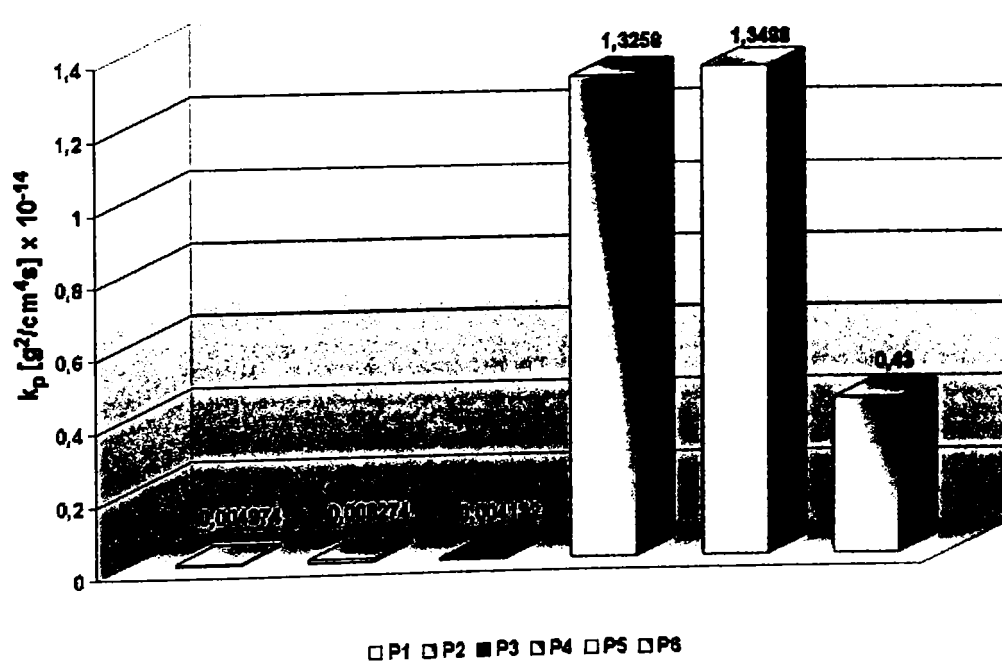


Fig. 4.65 Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (1050°C – 100 h)

Similar, după prelungirea perioadei de menținere la *100 de ore (1050°C)*, valorile constantelor de oxidare a straturilor P4 și P5 sunt cele mai mari (Fig. 4.64), pentru acestea remarcându-se de asemenea o discontinuitate a rezultatelor referitoare la grosimea peliculelor de oxid (Fig. 4.65). Pentru celelate patru straturi se remarcă o creștere a grosimii peliculelor de oxid, însoțită fiind de o reducere a valorilor constantelor de oxidare.

Determinările efectuate prin prelucrarea micrografiilor celor 6 straturi MCrAlY după experimentele de oxidare au condus la obținerea de informații suplimentare referitoare la grosimea peliculelor de oxid formate la suprafață, precum și la creșterea acestora odată cu creșterea temperaturii sau a timpului de expunere. În ceea ce privește obținerea unor date coerente în determinările grosimii zonei sărăcite precum și a procentului de fază β este necesar fie o modificare a programului interfeței GUI/ Matlab, cu o lărgire a spectrului de tonalități a culorii, fie găsirea unei modalități de modificare a micrografiilor cu extensie „tif.” prin introducerea de filtre aceasta fiind probabil posibilă într-un program de prelucrare a pozelor.

Concluzii și contribuții originale

Straturile MCrAlY sunt aplicate ca straturi de protecție a componentelor ce funcționează în domeniul temperaturilor înalte și în medii corozive (palete de turbină), în scopul îmbunătățirii rezistenței la oxidare și coroziune. Principalele cerințe care trebuie îndeplinite de aceste straturi se referă la formarea și creșterea lentă pe suprafața aliajului a unei pelicule compacte, protectoare de oxid și la stabilitatea proprietăților mecanice la temperaturile de funcționare. Rolul protector se datorează astfel abilității lor de a forma la suprafață o peliculă protectoare și rezistentă de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ care împiedică orice interacțiune între suprafața materialului de bază (substratul) și mediul exterior coroziv. Pelicula de oxid ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) reprezintă unul dintre cele mai bune straturi protectoare pentru oxidarea în domeniul temperaturilor înalte, oxidul fiind compact și stabil chimic. Deși această peliculă de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se consumă în timp, ea se regenerează continuu atâta timp cât stratul dispune de rezerve suficiente de Al.

În scopul cercetării comportamentului la oxidare al straturilor MCrAlY, au fost supuse analizelor șase tipuri de straturi: CoNiCrAlY standard cu 8 % Al, (P1), două straturi obținute din pulbere CoNiCrAlY (8 % Al) modificată cu 2 % (P2) respectiv 4 % nanopulbere de Al_2O_3 (P3), CoNiCrAlY cu 12 % Al (P4), CoNiCrAlY cu 15 % Al (P5) și und strat FeCrAlY cu 5,95 % Al (P6).

Morfologia și microstructura pulberilor MCrAlY, a straturilor rezultate după depunere prin procedeul HVOF, și după tratamentul termic aferent respectiv după cercetările de oxidare izotermă, au fost caracterizate cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj (MEB) și al difractometrului cu raze X (XRD). Experimentele efectuate pentru determinarea cineticii reacției de oxidare au fost realizate în aer sintetic, utilizând o balanță termogravimetrică, straturile fiind supuse oxidării izoterme la 950 respectiv

respectiv 1050°C pentru perioade de timp de 50 și 100 de ore. Pentru o caracterizare suplimentară a straturilor oxidate, micrografiile MEB a acestora au fost prelucrate cu ajutorul unei interfețe grafice în Matlab, ceea ce a permis determinarea grosimii peliculelor de oxid formate la suprafață și corelarea acestor date cu cele obținute din măsurătorile termogravimetrice.

Cu toate că pelicula de oxid formată la suprafața stratului FeCrAlY (pentru ambele temperaturi) este relativ uniformă, foarte subțire, densă, viteza de oxidare are valori foarte ridicate. În timpul experimentelor de oxidare, stratul a suferit o puternică oxidare internă, filme de oxid pătrunzând de-a lungul lamelelor din constituția acestuia. Ca element major intern oxidat a fost identificat Al. Se poate astfel concluziona că Al este consumat nu numai pentru formarea peliculei de oxid, el fiind cu precădere oxidat intern. Acest fapt va conduce implicit la o sărăcire rapidă a aliajului în elementul respectiv, suplimentar fenomenul de oxidare internă provocând fragilizarea și distrugerea stratului. Principalul factor ce a influențat comportamentul acestui strat la oxidare pare a fi procesul de depunere, mai exact parametrii acestuia. Este necesar a se găsi parametrii optimi de proces întrucât în stratul FeCrAlY, atât în stare „depusă” cât și după aplicarea tratamentului termic, au putut fi remarcate (MEB) incluziuni oxidice acestea derivând din oxidul ce se dezvoltă în jurul particulelor de pulbere în timpul procesului de depunere, atunci când sunt proiectate dinspre duza pistolului de depunere către substrat. A fost necesar de asemenea găsirea unui tratament termic optim pentru omogenizarea stratului. Mici cantități de wolfram au fost identificate în materialul stratului, acesta rezultând în urma procesului de depunere prin pulverizare termică HVOF, datorându-se nerespectării cerințelor impuse în ceea ce privește pregătirea pistolului folosit pentru depunere sau a anexelor (dozator pulbere).

După oxidare, straturile CoNiCrAlY cu 12 respectiv cu 15 % Al nu numai că au fost acoperite cu pelicule de oxid neuniforme, adesea exfoliate de pe suprafață, poroase, constituite de regulă dintr-o combinație de Al_2O_3 și alți oxizi (spineli), cu valori ale constantelor de oxidare ridicate dar, în aceeași măsură, în urma experimentelor, atât la 950 cât și la 1050°C s-a remarcat o fragilizare a straturilor, acestea prezentând fisuri interne profunde. Fenomenul de oxidare internă a fost de asemenea sesizat în ambele straturi. În micrografiile MEB nu se remarcă o sărăcire a matricii în fază β la suprafața straturilor. Corespunzător datelor obținute prin interpretarea spectrelor

XRD, în matricea acestor straturi o foarte mare intensitate o prezintă faza σ -(Cr,Co), în stratul CoNiCrAlY cu 15 % Al ea fiind faza majoră. Aceasta poate fi rezultatul modificării pulberii standard (8 % Al), în scopul creșterii procentului de Al, prin amestec cu pulbere CrAlY. Așa cum se observă și în compoziția chimică a straturilor (prezentată în Capitol 3, Tabel 3.1), acest amestec a condus implicit la o creștere însemnată a procentului de Cr, pentru stratul cu 12 % Al acesta ajungând la 30,2 % (Co:30,75%) iar în cazul stratului cu 15 % Al: 36,8% Cr (Co:25,5%). Atât aluminiul cât și cromul au o mare afinitate față de oxigen dar la un conținut foarte ridicat de Cr acesta va fi oxidat selectiv, pelicula formată la suprafață fiind constituită majoritar din Cr_2O_3 . La temperaturi mai mari de 900°C însă oxidul de crom tinde să se volatilizeze astfel pelicula de oxid crescută la suprafață nu asigură protecția necesară permițând oxidarea selectivă a celorlalte elemente constituente ale stratului. Astfel, creșterea peliculei de oxid la suprafața straturilor este determinată în primul rând de creșterea prin difuzie a peliculei de Cr însoțită fiind de difuzia Ni și Co în oxizii corespunzători în peliculă, aceasta fiind în final constituită din Al_2O_3 , Cr_2O_3 și oxizi spineli. Suplimentar, aluminiul este oxidat intern. Un alt factor ce a putut influența comportamentul acestor straturi la oxidare este procesul de depunere. În ambele straturi a fost identificat wolfram (sub formă de carbură și oxid de W), element străin în straturile MCrAlY, prezența acestuia datorându-se nerespectării cerințelor impuse în ceea ce privește pregătirea pisolului folosit pentru depunere sau a anexelor (dozatorul de pulbere).

În cazul straturilor P1 (standard cu 8 % Al) și P3 (modificat cu 4 % nanopulbere de Al_2O_3 nanopulbere), peliculele de oxid formate la suprafață sunt uneori neuniforme, prezintă discontinuități și o oarecare porozitate. Valorile constantelor de oxidare sunt însă reduse în special în cazul stratului P3. Apariția spinelilor în stratului P1 poate fi explicată prin consumarea Al din strat ceea ce favorizează oxidarea selectivă a celorlalte elemente componente. Însă în cazul stratului modificat P3 însă, prezența acestor oxizi micști, chiar dacă de intensități foarte reduse, poate fi cauzată de conținutul ridicat în nanoparticule de Al_2O_3 . Deși unul dintre scopurile acestei modificări a pulberii MCrAlY standard (8 % Al) este ca nanoparticulele de Al_2O_3 să acționeze ca o barieră de difuzie ce va încetini trecerea Al din faza β -(Ni,Co)Al, în pelicula de oxid de Al_2O_3 de la suprafața stratului, determinând creșterea acesteia cu o viteză cât mai redusă, este posibil totuși ca un conținut prea mare de Al_2O_3 -

nanoparticule să frâneze prea mult formarea oxidului de Al, permițând astfel oxidarea selectivă a celorlalte „componente” ale stratului.

Din rezultatele obținute în urma experimentelor, singurul strat ce se caracterizează printr-un bun comportament la oxidare, respectiv pelicule de oxid uniforme, dense și continue la suprafață, de dimensiuni reduse și constituite din alumină, cu valori ale constantelor de oxidare reduse la ambele temperaturi, este stratul CoNiCrAlY modificat cu 2 % nanopulbere de Al_2O_3 . Astfel, se poate concluziona că acoperirea particulelor de pulbere MCrAlY cu nanoparticule de Al_2O_3 poate fi o soluție pentru îmbunătățirea comportamentului la oxidare al acestor straturi precum și a calității peliculei de oxid formate la suprafață. Este necesară însă cercetarea în continuare a comportamentului la oxidare a straturi MCrAlY obținute din pulberi modificate precum și găsirea unui procent optim de nanopulbere de Al_2O_3 , din primele cercetări efectuate observându-se că un conținut mai mare (4 % nanopulbere de Al_2O_3), poate influența negativ calitatea peliculei de oxid, încetinind prea mult difuzia Al la suprafață și permițând astfel formarea în peliculă a altor oxizi.

Referinte

- [1] K. E. Schneider, V. Belashchenko, M. Dratwinski, S. Siegmann, A. Zagorski, Thermal Spraying for Power Generation Components, ISBN 31337-0, Wiley-VCH GmbH&Co, KgaA Weinhrim (2006)
- [3] D. Eckhardt, P. Rufli, Advanced gas turbine technology-ABB/BBC historical firsts, Proceedings of ASME TURBOEXPO 2001, New Orleans, Louisiana (2001)
- [4] S. Ingistov, Fog system performance in power augmentation of heavy duty power generating gas turbines model 7EA, Proceedings of ASME TURBOEXPO 2000, Munich, Germany, Paper 2000-GT-305 (2000)
- [5] J.H. Horlock, Compressor performance with water injection, Proceedings of ASME TURBOEXPO 2001, New Orleans, Louisiana, Paper 2001-GT-0343 (2001)
- [6] R.Bhargava, C.B. Meher-Homji, Parametric analysis of existing gas turbines with inlet evaporative and overspray fogging, Proceedings of ASME TURBOEXPO 2001, Amsterdam, The Netherlands, Paper 2002-30560 (2002)
- [7] Coatings for High-Temperature Structural Materials, Trends and Opportunities, National Materials Advisory Board, National Academy Press, Washington DC. 1996
- [8] Joseph Stokes, The Theory and Application of the HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) Thermal Spray Process, Dublin City University, Ireland, 2003,
- [10] L. Onciu, Coroziunea metalelor. Aspecte fundamentale și protecție anticorozivă, Editura Științifică și Enciclopedică, București (1986)
- [11] P. Kopfstad, High Temperature Corrosion, ISBN 1-85166-154-9, Elsevier Applied Science Publishers LTD (1998)
- [12] J.R. Nicholls, D.S.Rickerby, Materials and Processes for High Temperature Surface Engineering, Proc. Materials Congress 1998, Materials for High Temperature Power Generation and Process Plant Application, Ed. A. Strang, IOM Communication Ltd. (2002)
- [13] G.W. Goward, Surf. Coatings Technology 108-109, 1998 (73)
- [14] Eskner Mats, Mechanical Behaviour of NiAl und NiCoCrAlY Coatings, ISBN 91-7283-387-4
- [15] P. Majerus, Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem, Schriften des Forschungszentrum Jülich, Reihe Energietechnik, Energy Technology, Band/ Volume 34
- [16] M.G. Hocking, V. Varsantasrel, P.S. Sicky, Metallic and Ceramic Coatings: Production, High Temperature Properties and Applications, Longman Group UK Limited, (1984)
- [17] I.Kvernes, E. Lugschneider and J. Fairbanks. Advanced Materials Research for Developments for Transport.Ceramic coatings for Heat Engines, Proc. Int. Conf. Org. de Material Research Society and Concil of Europe, Les editions de Physique, Paris, 1986 (13)
- [18] I. Kvernes, M. Steiersten, High Temperature Corrosion, R.A. Rapp, Ed., NACE, Houston, TX, 1983 (615)
- [19] S.R. Levine, R.A. Miller, S. Stecura, High Temperature Corrosion, R.A. Rapp, Ed., NACE, Houston, TX, 1983 (621)
- [20] S.K. Lau, R.J. Bratlon, S.Y. Lee, High Temperature Corrosion, R.A. Raap, Ed., NACE, TX, 1983 (628)
- [21] D.P. Whittle, J. Stringer, Philos. Trans.R. Soc. London, Ser.A, 295, 1980 (309)
- [22] M.J. Bennett, High Temperature Corrosion, R.A. Rapp, Ed., NACE, Houston, TX, 1983 (145)

- [23] F.H. Stott, J.S. Punni, G.C. Wood, G. Dearnaley, Proc. 3rd Int. Conf. On Transport in Nonstoichiometric Componds, State College, Pennsylvania, 1984
- [24] K. Przybylski, S. Mrowec, Proc. 9th Int. Congr. On Metallic Corrosion, Vol. 1, Nat. Res. Concil of Canada, Ottawa, 1984 (47)
- [25] T.A. Ramanarayanan, M. Raghavan, R. Petkovic-Luton, High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, Suppl. To Trans. Jpn. Inst. Met., 24, 1983 (199)
- [26] I. Kvernes, Oxidation of Metals, 6, 1973 (45)
- [27] G.C. Wood, F.H. Stott, High Temperature Corrosion, R.A. Rapp, Ed., NACE, Houston, TX, 1983
- [28] Y. Iketa, K. Nii, K. Yoschihara, High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, Suppl. To Trans. Japn. Inst. Met., 24, 1983 (207)
- [29] K. N. Luthra, C. L. Briant, Oxid. Met., 26, 1986 (397)
- [30] B.A.Pint, Optimization of reactive element additions to improve oxidation performance of alumina-forming alloys, Journal of the American Ceramic Society (J. Am. Ceram. Soc.), ISSN 0002-7820 CODEN JACTAW, 2003, vol. 86, nr. 4, pp.686-695
- [31] N Czech, F. Schmitz, W. Stamm, Microstructural analysis of the role of Rhenium in advanced MCrAlY coatings, Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 28-33
- [32] R. Anton, Untersuchungen zu den Versagensmechanismen von Wärmedämmschicht-Systemen im Temperaturbereich von 900 °C bis 1050 °C bei zyklischer Temperaturbelastung, Dissertation an der RWTH- Aachen, 2002
- [33] B. Pint, I. Wright, W. Lee, Y. Zhang, K. Prüßner, K. Alexander, Substrate and Bond Coat Compositions: Factors affecting Alumina Scale Adhesion, TBC Workshop, Cincinnati, Ohio, 1997
- [34] M. Uunonen, P. Kettunen, Development of Diffusion Barriers for the Superalloy Blades of Gas Turbine, Proc. of the 5 Int. C. Parsons turbine Conf. 2000
- [35] J.A. Nesbitt and J-F. Lei, Diffusion Barriers to increase the oxidative Life of overlay Coatings, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999
- [36] R. Anton, Untersuchungen zu den Versagensmechanismen von Wärmedämmschicht-Systemen im Temperaturbereich von 900°C bis 1050°C bei zyklischer Temperaturbelastung, Dissertation an der RWTH- Aachen, 2002
- [37] D. Toma, W. Brandl, U. Köster, Studies on the transient stage of oxidation of VPS and HVOF sprayed MCrAlY coatings, Surface and Coatings Technology 120-121, published by ELSEVIER 1999
- [38] W. Brandl, D. Toma, J. Krüger, H:J. Grabke, G. Matthäus, The oxidation behaviour of HVOF thermal-sprayed MCrAlY coatings, Surface & Coatings Technology, Elsevier, 94-95 (1997), 21-26
- [39] W. Brandl, H.J. Grabke, D. Toma, J. Krüger, The oxidation behaviour of sprayed MCrAlY coatings, Surface & Coatings Technology 86-87 (1996) 41-47
- [40] W. Brandl, H.J. Grabke, D. Toma, The characteristics of alumina scales formed on HVOF-sprayed MCrAlY coatings, Surface & Coatings Technology 108-109 (1998) 10-15
- [41] D. Toma, W. Brandl, U. Köster, Studies on the transient stage of oxidation of VPS and HVOF sprayed MCrAlY coatings, Surface & Coatings technology 120-121 (1999) 8-15
- [42] W.J. Brindley, Properties of Plasma Sprayed Bond Coats, NASA Conference Publication 3312, 1995
- [43] K.P. Lillerud, P. Kofstad, High Temperature Corrosion R.A. Rapp, Ed., NACE, Houston, TX, 1983, (155)
- [44] K.P. Lillerud, P. Kofstad, Proc. 8th Int. Congr. On Metallic Corrosion, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1981, Vol.1 (675)

- [45] Y. Saito, T. Inone, T. Marnyama, T. Amano, High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, Suppl. To Trans. Jpn. Inst. Met., 24, 1983 (191)
- [46] F.S. Pettit, Trans. Metall. Soc. AIME, 239, 1967 (1296)
- [47] F.H. Stott, G.C. Wood, M.G. Hobby, Oxidation of Metals, 3, 1971 (103)
- [48] G.C. Wood, F.H. Stott, High Temperature Corrosion, NACE, San Diego, CA, 1983 (227)
- [49] F.Z. Maak, Metallkunde, 52, 538 (1961)
- [50] F. Maak, C. Wagner, "Werkstoffe und Korrosion", 12 (5), 538, 1961
- [51] R.A. Rapp, Corrosion, 21, 1965 (382)
- [52] J.H. Swisher, Oxidation of Metals and Alloys, American Society of Metals, Metal Park, OH, 1971
- [53] M. F. Ashby, G.C. Smith, J. Inst. Met., 98, 1962-1962, (182)
- [54] D.M. Williams, G.C. Smith, G.S. Antell, T.D. cooper, F.V. Lenel, Oxide Dispersion Strengthening, Eds. Gordon & Breach, NY, 1968 (509)
- [55] D.L. wood, Trans. Metall. Soc. AIME, 215, 1959 (925)
- [56] J.L. Meijering, Trans. Metall. Soc., AIME, 218, 1960 (968)
- [57] H.M. Hinfam, W.W: Smeltzer, J. electrochem. Soc., 127, 1980 (1622)
- [58] D.P. Whittle, Y. Shida, G.C. Wood, F.H. Stott, B.D. Bastow, Philos. Mag. A, 46, 1982 (931)
- [59] W.W. Smeltzer, High Temperature Corrosion of Metals and alloys, supplement to Trans. Japan Inst. Met., 24, 1983
- [60] F.H. Stott, A. Martinez-Villafane, G.C. Wood, Proc. 9th. Int. cong. on Metallic Corrosion, National Research Council of Canada, Ottawa, Vol. 3, 1984 (317)
- [61] F.H. Stott, G.C. Wood, D.P. Whittle, B.D. Bastow, Y. Shida, A. Martinez-Villafane, Solid State Ionics, 12, 1984 (365)
- [62] J.A. Nychka, D.R. Clarke, Quantification of Aluminium Outward Diffusion During Oxidation of FeCrAl alloys, Oxid. Of Metals, Vol. 63, 5/6, 2005 (325)
- [63] W.F.Hemminger, H.K. Cammenga, Methoden der Thermischen Analyse, Springer, Berlin, 1989, ISBN 0.387-15049-0

Referințe nementionate:

- [64] M.P.Taylor, P. Niranatlumpong, H.E. Evans, C.B. Ponton, Observations of the spallation modes in an overlay coatings and the corresponding thermal barrier coating system, Materials at high temperatures 17 (2) 219-224
- [65] H.Nickel, W.J. Quadackers, L. Singheiser, Analysis of corrosion layers on protective coatings and high temperature materials in simulated service environments of modern power plants using SNMS, SEM, TEM, RBS and X-ray diffraction studies, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2001
- [66] K. Wefers, C. Misra, Oxides and hydrocicles of aluminium, Alcoa Laboratories, Alcoa Technical Paper, 19, 1987
- [67] N. Eisenreich, H. Fietzek, M.J. Garcia-Vargas, M. Juez-Lorenzo, V. Kolarik, JCSE, vol.6, 2003, H062, Manchester
- [68] E. Lugscheider, K. Bobzin, J. Zwick, Anwendungsgebiete und Entwicklungstrends für thermisch gespritzte Oberflächenbeschichtungen in der Luftfahrt
- [69] J. A. Haynes, B. A. Pint, W. D. Porter and I. G. Wright, Comparison of Thermal Expansion and Oxidation Behavior of Various High-Temperature Coating Materials and Superalloys, Materials at High Temperature, 2003
- [70] R. Nicholls, Designing Oxidation-Resistant Coatings, JOM, vol.52, no.1, p28-35, published by Minerals Metals & Mater. Soc, 2000

[71] E. Kunze (Hrsg.), Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1:Einführung und wissenschaftliche Grundlagen, Wiley-VCH, 2001, ISBN 3-527-29994-7
etc.

Referate:

- I. Tehnica Straturilor Subțiri ca Noțiune de Sistem (Dec. 2003)
- II. Tehnici de depunere a straturilor subțiri. Depunerea prin pulverizare termică cu viteză ridicată (HVOF) (Sept. 2004)
- III. Metode de analiză și caracterizare a straturilor de suprafață. Investigații asupra comportamentului la oxidare al straturilor MCrAlY (Iun. 2006)

Internet:

[2] <http://www.Deposit.ddb.de>
[9] <http://www.gordonengland.co.uk>
<http://webpages.dcu.ie>
<http://www.ms.ornl.gov/researchgroups/corrosion>
<http://www.npl.co.uk/lmm>
<http://www.praxair.com>
<http://darwin.nap.edu>
<http://www.btinternet.com>
<http://www.eere.energy.gov>
<http://www.twi.co.uk>
etc.

List of Publications

1. Marginean G., Brandl W., **Maghet D.**, Utu D., "Alumina Scale Formation after Oxidation of HVOF-Sprayed MCrAlY-Coatings", Proceedings of the International Symposium "Corrosion Science in the 21st Century", Manchester, UK, 2003;
2. Brandl W., Marginean G., **Maghet D.**, Utu D., "Oxidation Behaviour of Thermally Sprayed MCrAlY-Coatings", Tagungsband "6. Werkstofftechnisches Kolloquium und 5. Industriefachtagung - Oberflächen und Wärmebehandlungstechnik", Band 016 (Teil I), pp. 111-119, Chemnitz, 2003;
3. W. Brandl, G. Marginean, **D. Maghet**, D. Utu, "Effects of specimen treatment and surface preparation on the isothermal oxidation behaviour of the HVOF-sprayed MCrAlY coatings", Proceedings of the ICMCTF 2004, San Diego, USA; Surface & Coatings Technology 188-189 (2004) 20-26
4. G. Mărginean, W. Brandl, D. Utu, **D. Maghet**, "High Performance Coatings for Protection of Components Against High Temperature Corrosion", Advanced Materials, pp 57-64, Timisoara, Romania, 2004
5. G. Marginean, **D. Maghet**, D. Utu, W. Brandl, "Oxidation behaviour of the HVOF sprayed coatings obtained from Al₂O₃-coated MCrAlY-powder", Proceedings of the European Corrosion Congress, Euroccor 2005, 4-8 Sept. Lisabona, Portugalia
6. **D. Maghet**, G. Marginean, W. Brandl, I. Mitelea, "High temperature oxidation behaviour of the HVOF-sprayed CoNiCrAlY and FeCrAlY coatings", European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Euromat 2007, 10-13 Sept., Nürnberg, Germania*
7. **D. Maghet**, G. Marginean, I. Mitelea, W. Brandl, "Comparison of oxidation behaviour of various thermally sprayed MCrAlY coatings", Proceedings of the European Corrosion Congress, Euroccor 2007, 9 – 13 Sept., Freiburg, Breisgau, Germania*
8. G.Marginean, **D. Maghet**, D.Utu, W.Brandl, "Oxidation behaviour of the HVOF-sprayed coatings obtained from modified MCrAlY-powder", Oxidation of Metals, 2007*
9. M.Niculescu, N.Vaszilcsin, A.Kellenberger, **T Maghet**, M.Birzescu, "Crystaline Structure of the Product of Thermal Decomposition of Polynuclear Coordination Compound [Ni₂(OH)₂(H₃CCH(OH)COO-)₂(H₂O)₂·0.5H₂O]_n", Chem.Bull. "Polytehnica" Univ., Vol. 49(62), fascicola 1, 2004

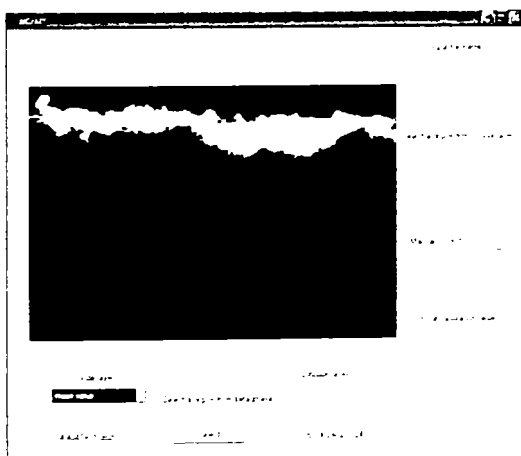
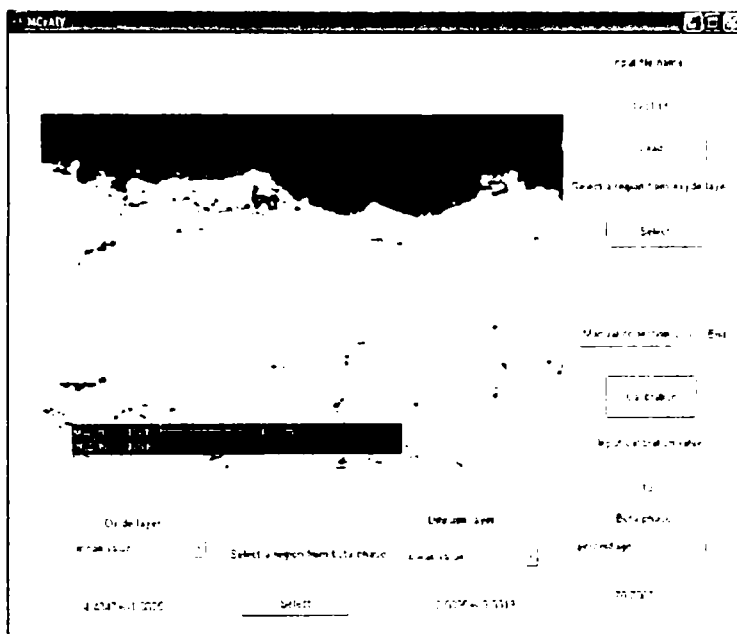
* – în curs de publicare

ANEXA I

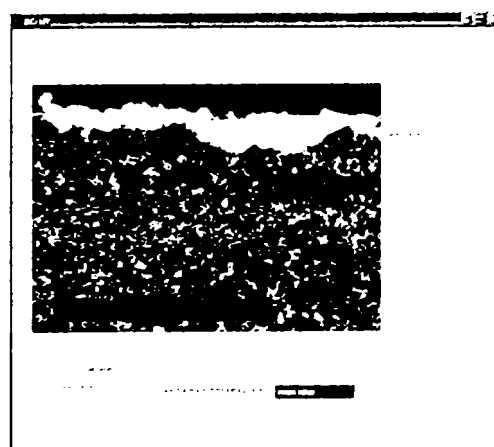
Imaginile obținute din prelucrarea datelor în Matlab

4.4.1 Strat CoNiCrAlY cu 8 % Al

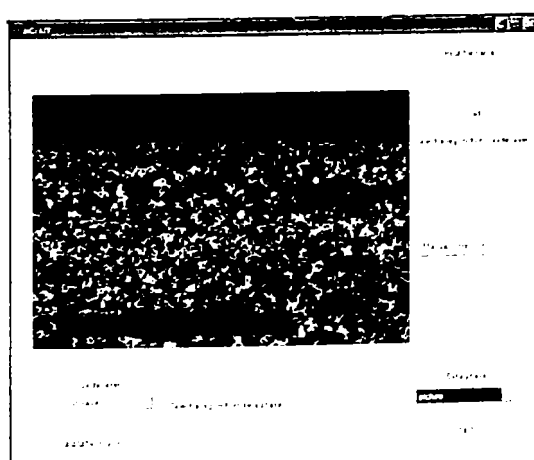
(a) Oxidare la 950°C pentru 50 ore



Determinarea grosimii peliculei de oxid



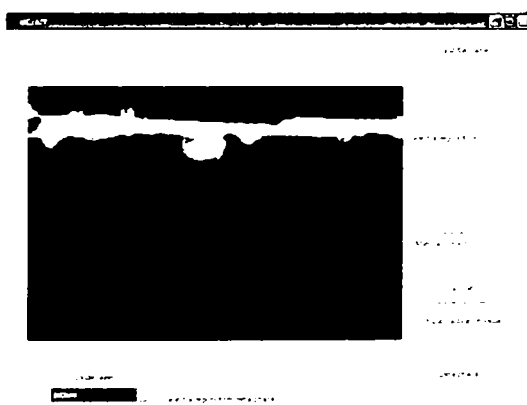
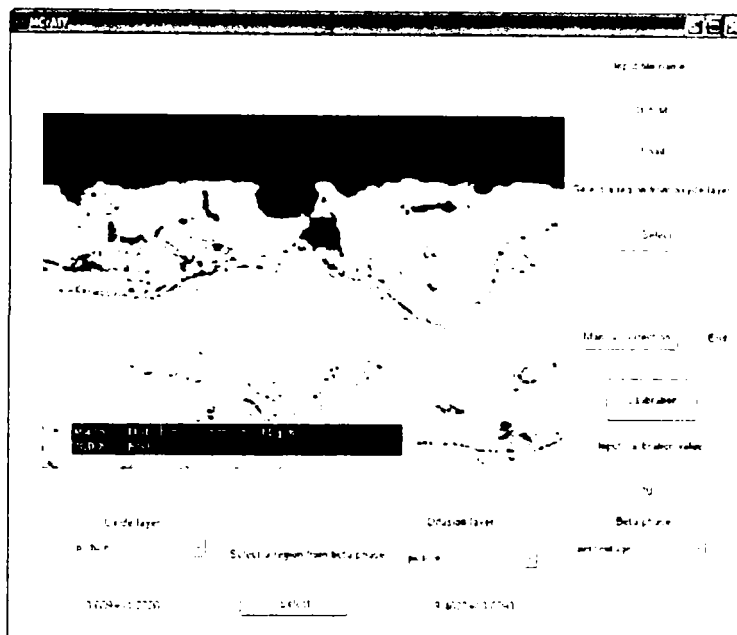
Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β



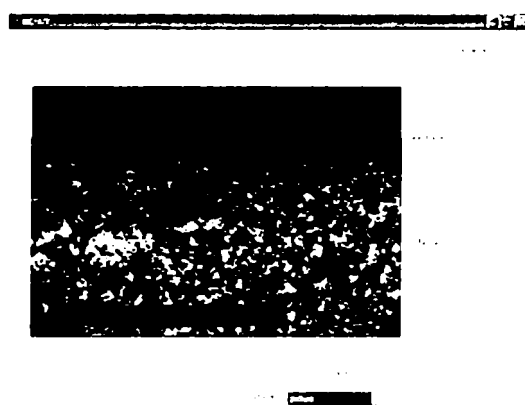
Determinarea cantității de fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
 $4,4017 \pm 0,9096$
- Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β [μm]:
 $2,0895 \pm 3,3319$
- Determinarea cantității de fază β [%]:
 $70,7067 (E)$

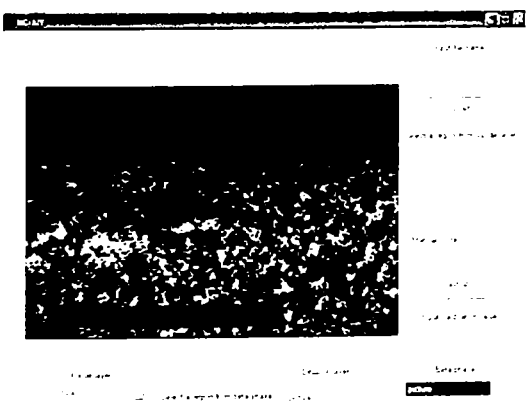
(b) Oxidare la 950°C pentru 100 ore



Determinarea grosimii
peliculei de oxid



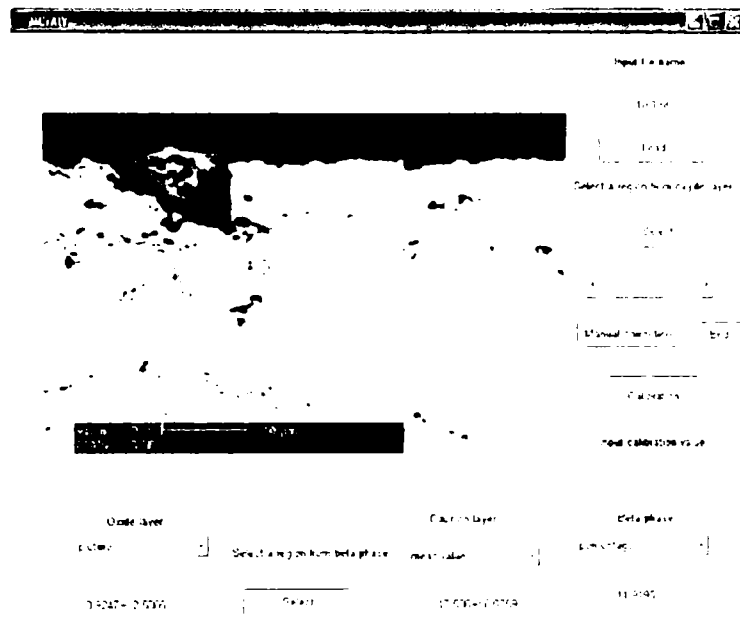
Determinarea grosimii
zonei sărăcite în fază β



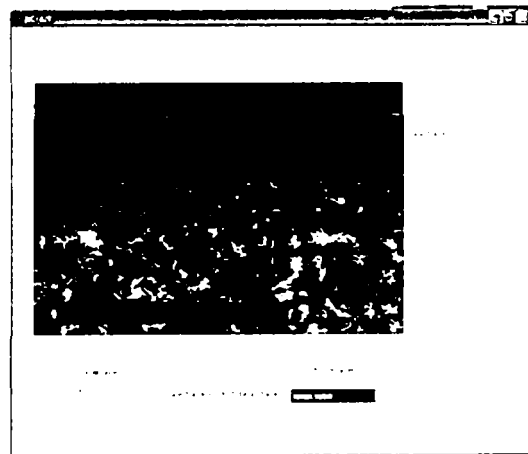
Determinarea cantității de
fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
 $5,689 \pm 1,2326$
- Determinarea grosimii zonei
sărăcite în fază β [μm]:
 $9,4622 \pm 3,6398$
- Determinarea cantității de
fază β [%]:
 $28,6383$

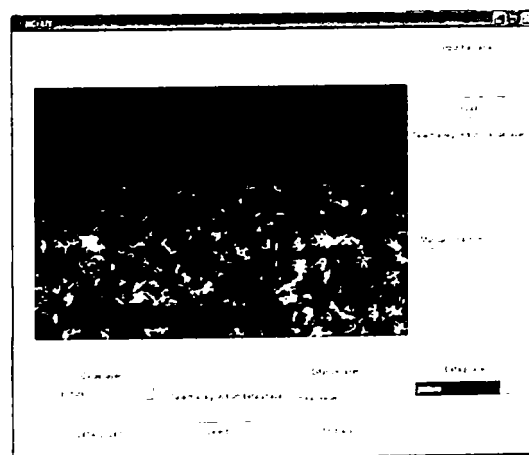
(c) Oxidare la 1050°C pentru 50 ore



Determinarea grosimii
peliculei de oxid



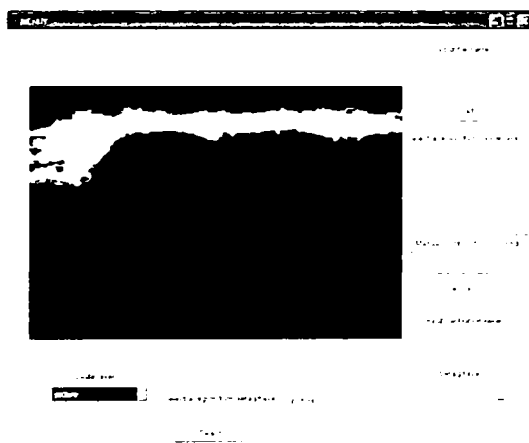
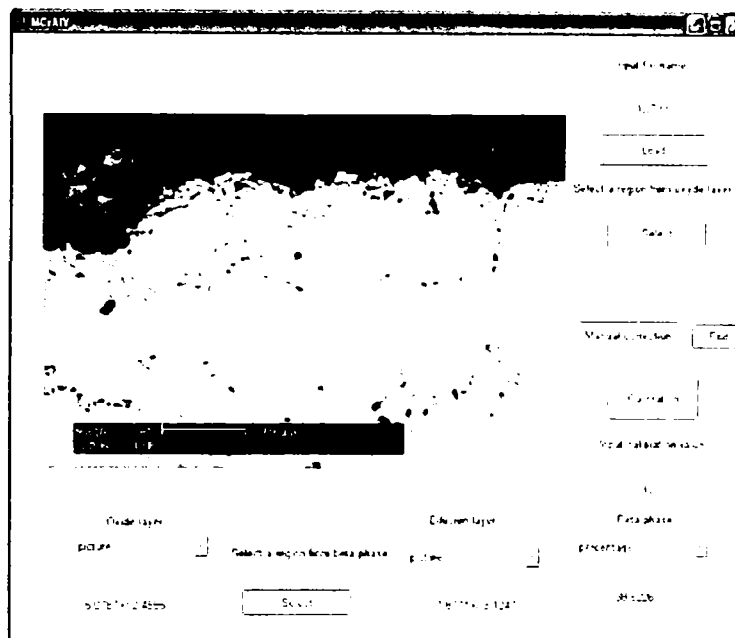
Determinarea grosimii
zonei sărăcite în fază β



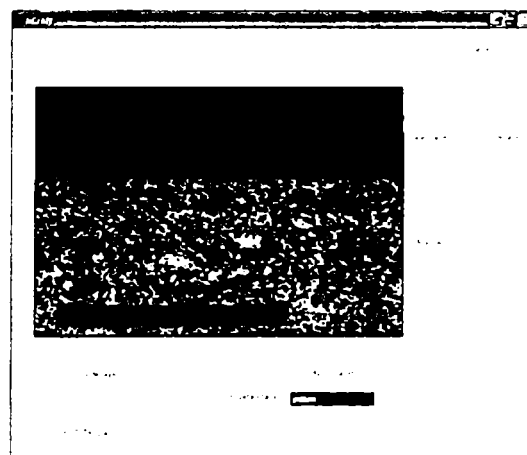
Determinarea cantității
de fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
 $3,9247 \pm 2,5865$
- Determinarea grosimii zonei
sărăcite în fază β [μm]:
 $17,536 \pm 6,0759$
- Determinarea cantității de
fază β [%]:
11,9195

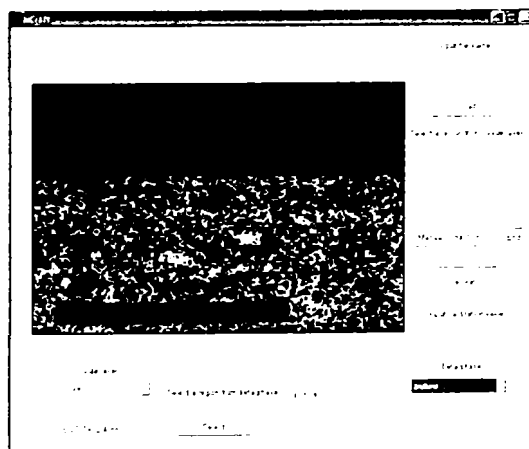
(d) Oxidare la 1050°C pentru 100 ore



Determinarea grosimii
peliculei de oxid



Determinarea grosimii
zonei sărăcite în fază β

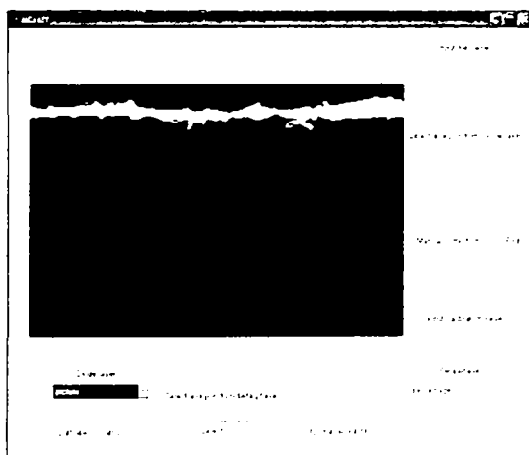
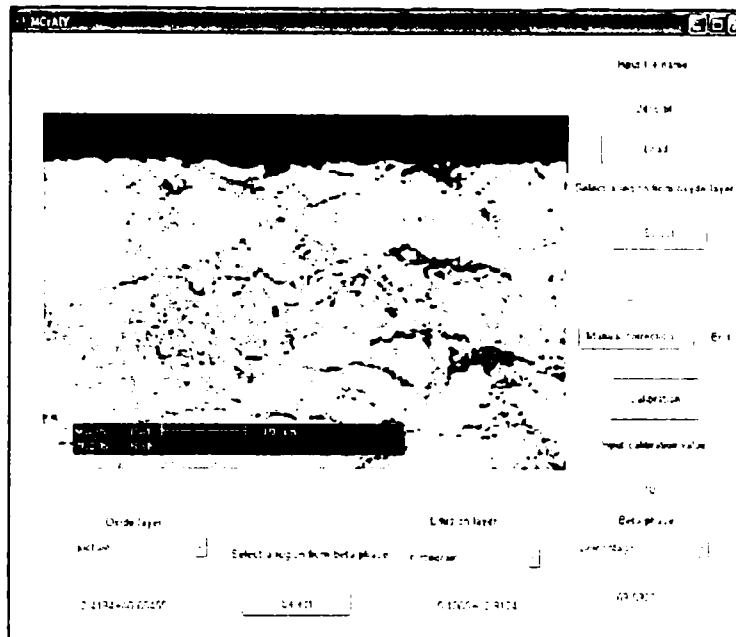


Determinarea cantității de
fază β

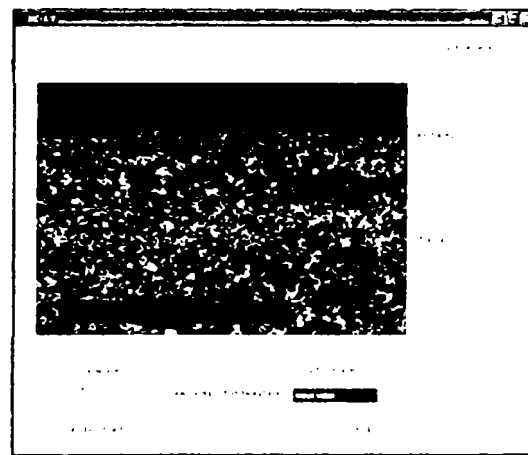
- Grosime peliculă oxid [μm]:
 $5,0787 \pm 2,4555$
- Determinarea grosimii zonei
sărăcite în fază β [μm]:
 $7,8771 \pm 3,1247$ (E)
- Determinarea cantității de
fază β [%]:
 $38,6626$ (E)

4.4.2 Strat CoNiCrAlY cu 2 % nanopulbere de Al_2O_3

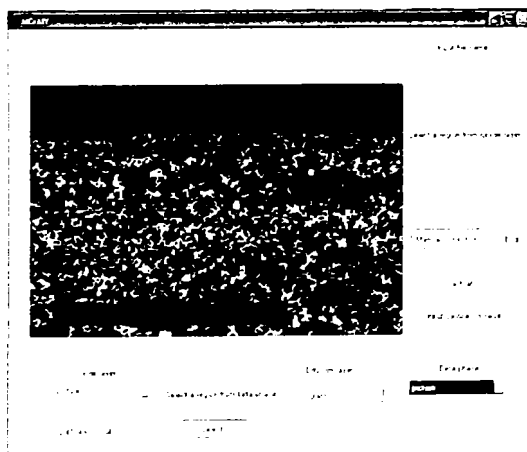
(a) Oxidare la $950^{\circ}C$ pentru 50 ore



Determinarea grosimii peliculei de oxid



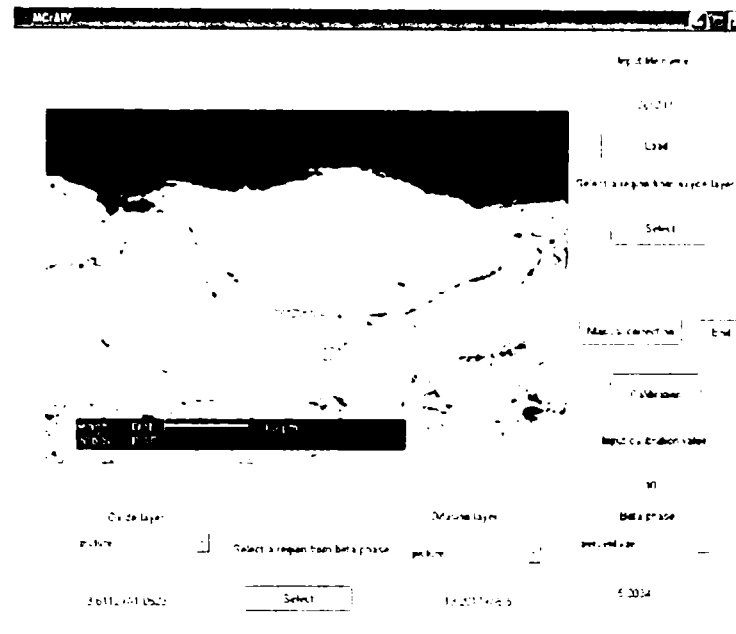
Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β



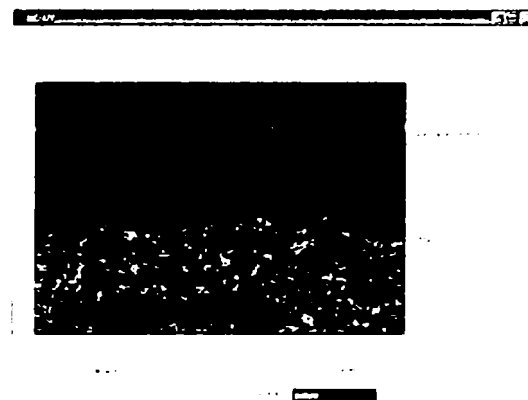
Determinarea cantității de fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
2,4194±0,65455
- Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β [μm]:
5,1065±2,9124
- Determinarea cantității de fază β [%]:
69,5923 (E)

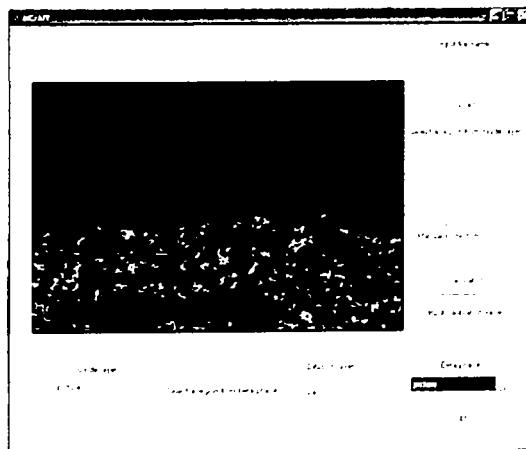
(b) Oxidare la 950°C pentru 100 ore



Determinarea grosimii peliculei de oxid



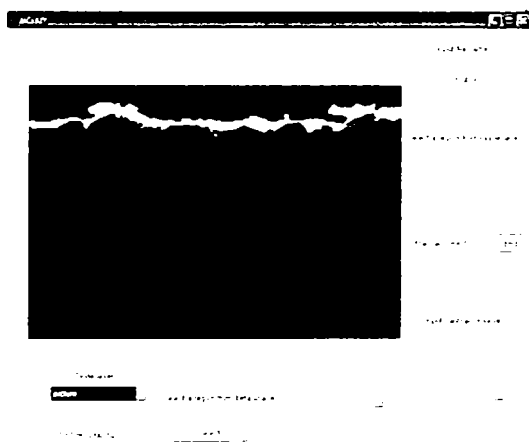
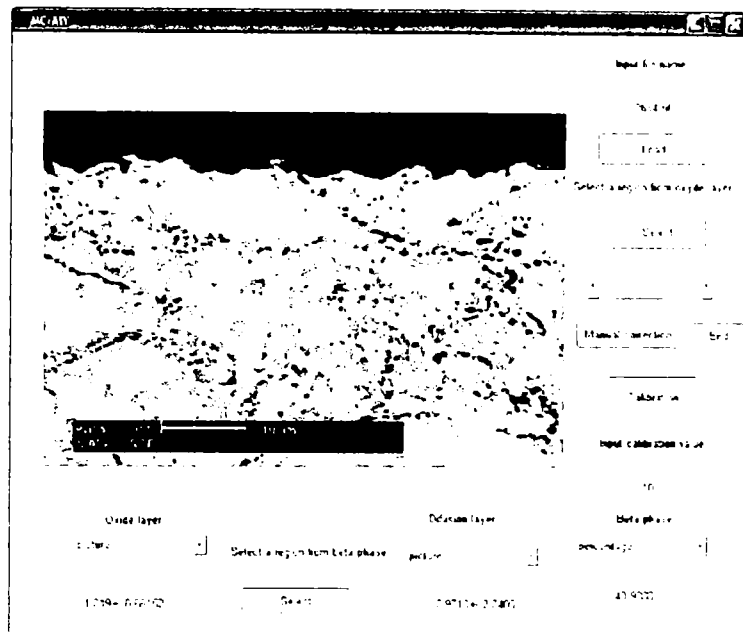
Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β



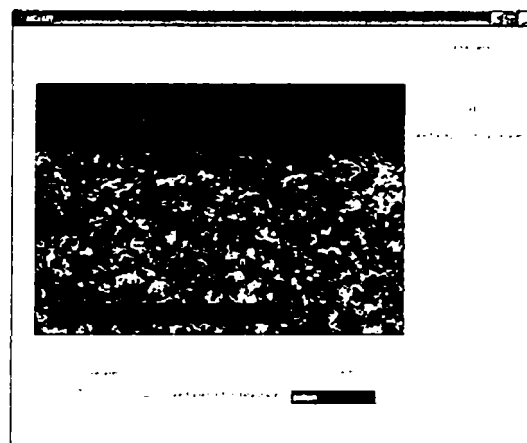
Determinarea cantității de fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
3,6112±1,0523
- Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β [μm]:
9,7
- Determinarea cantității de fază β [%]:
5,2034 (E)

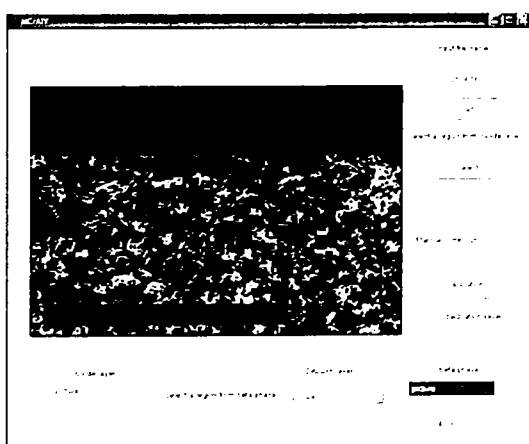
(c) Oxidare la 1050°C pentru 50 ore



Determinarea grosimii
peliculei de oxid



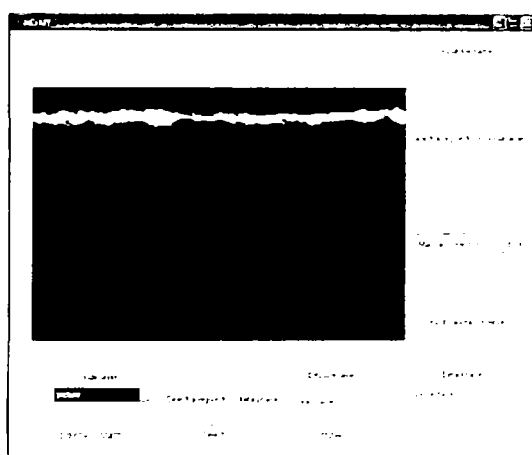
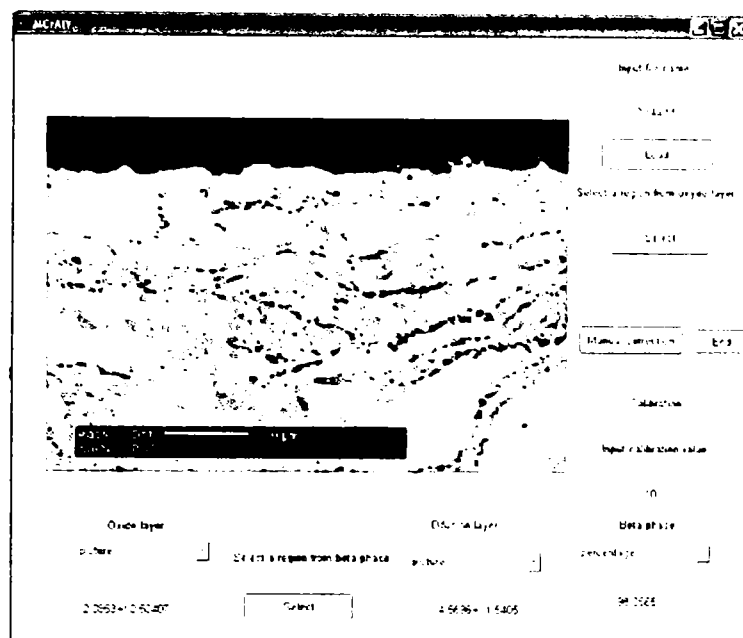
Determinarea grosimii
zonei sărăcite în fază β



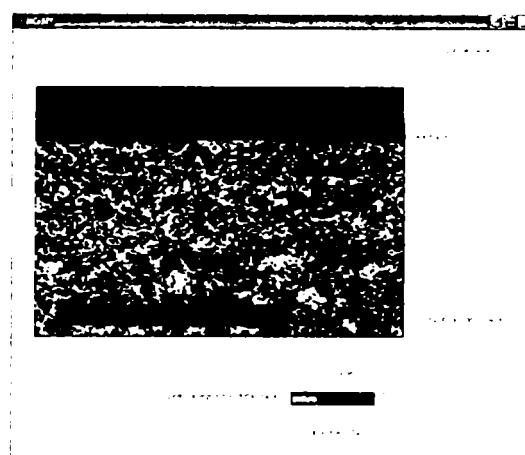
Determinarea cantității de
fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
1,819±0,66152
- Determinarea grosimii zonei
sărăcite în fază β [μm]:
7,9713±2,7405
- Determinarea cantității de
fază β [%]:
43,9388 (E)

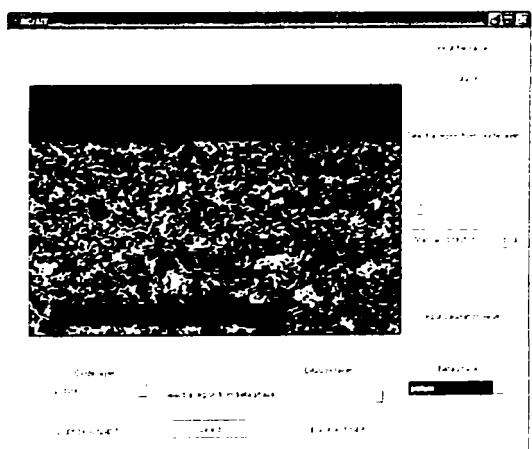
(d) Oxidare la 1050°C pentru 100 ore



Determinarea grosimii peliculei de oxid



Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β

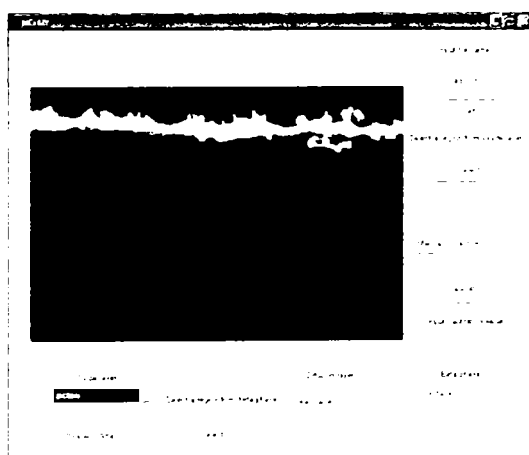
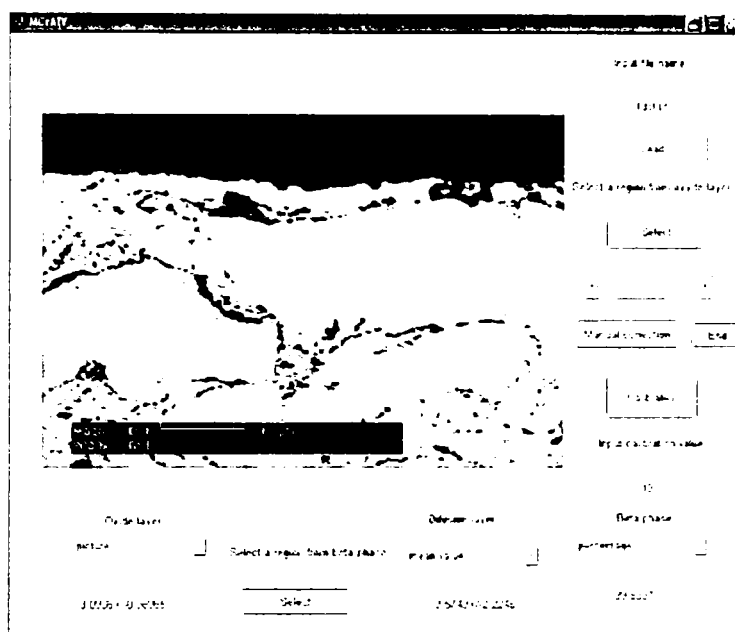


Determinarea cantității de fază β

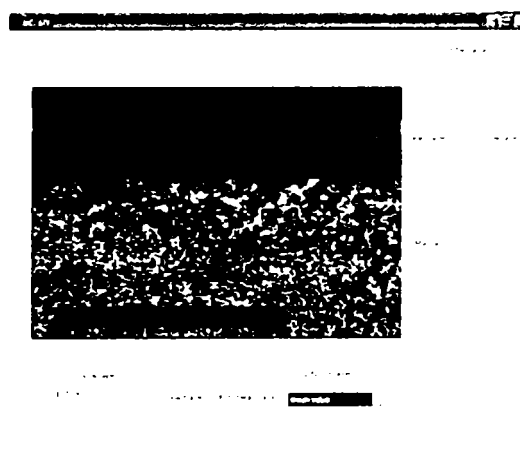
- Grosime peliculă oxid [μm]:
2,08531±0,50407
- Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β [μm]:
4,5696±1,5405
- Determinarea cantității de fază β [%]:
98,3565 (E)

4.4.3 Strat CoNiCrAlY modificat cu 4 % nanopulbere de Al₂O₃

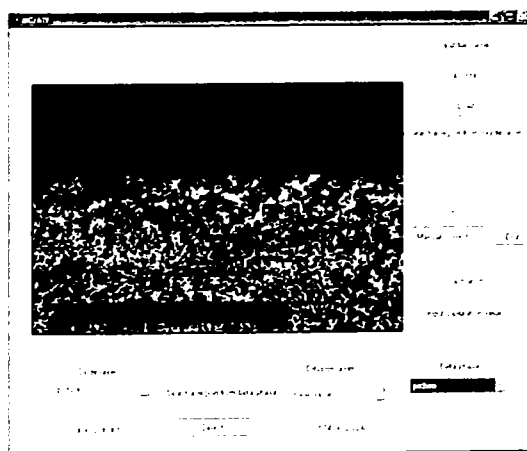
(a) Oxidare la 950°C pentru 50 ore



Determinarea grosimii
peliculei de oxid



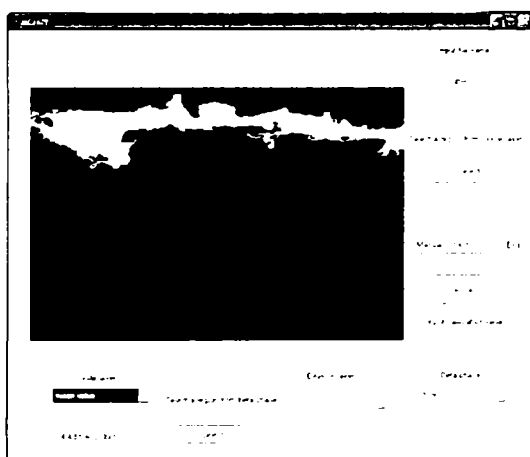
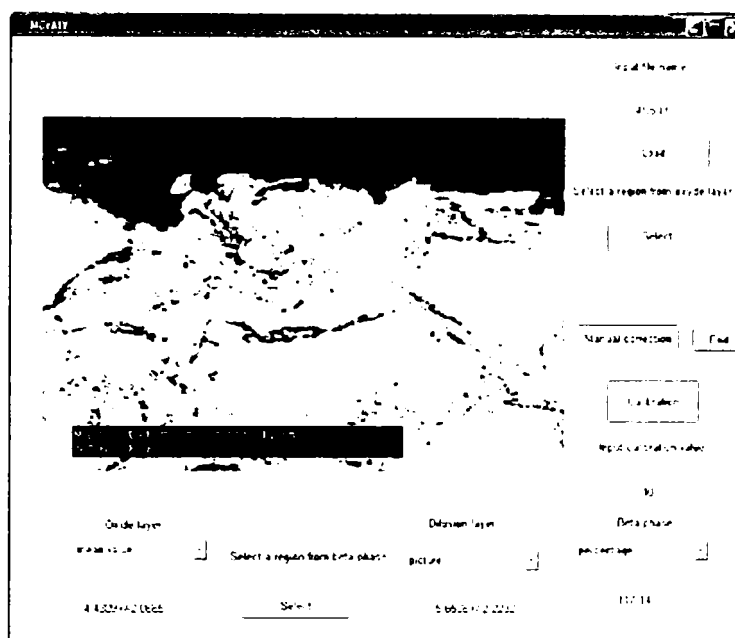
Determinarea grosimii
zonei săracite în fază β



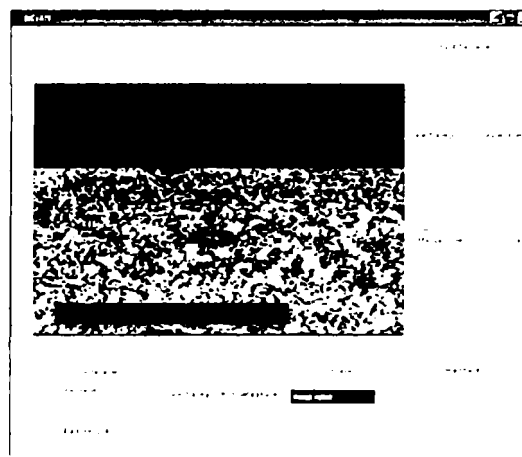
Determinarea cantității de
fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
3,0936±0,98965
- Determinarea grosimii zonei săracite în fază β [μm]:
9,5749±2,2246
- Determinarea cantității de fază β [%]:
39,8337

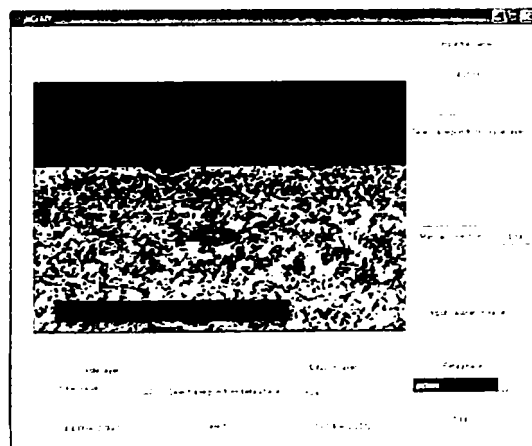
(b) Oxidare la 950°C pentru 100 ore



Determinarea grosimii peliculei de oxid



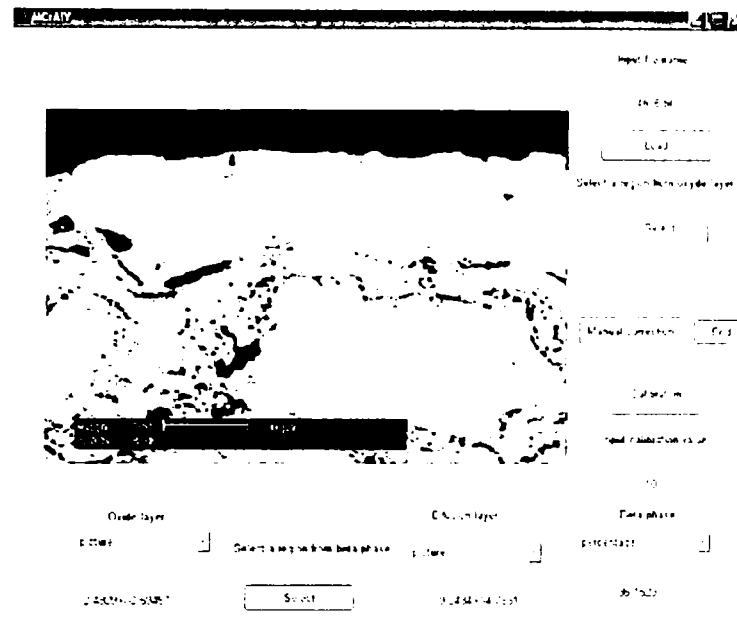
Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β



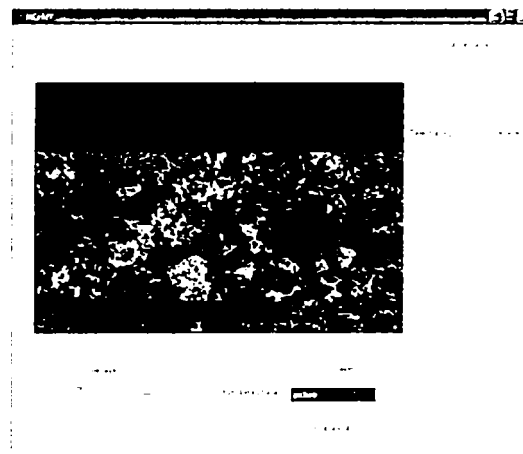
Determinarea cantității de fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
 $4,4309 \pm 2,0665$
- Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β [μm]:
 $5,6536 \pm 2,2232$ (E)
- Determinarea cantității de fază β %:
 $117,14$ (E)

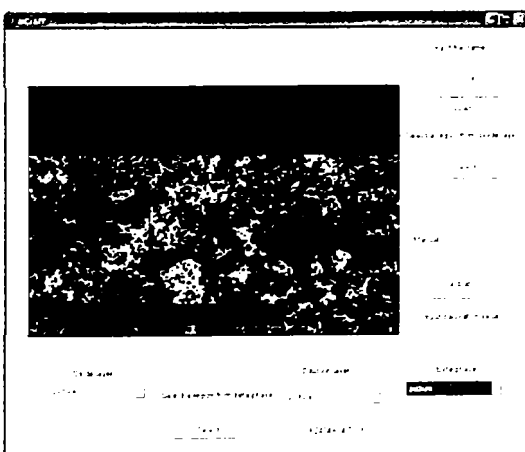
(c) Oxidare la 1050°C pentru 50 ore



Determinarea grosimii peliculei de oxid



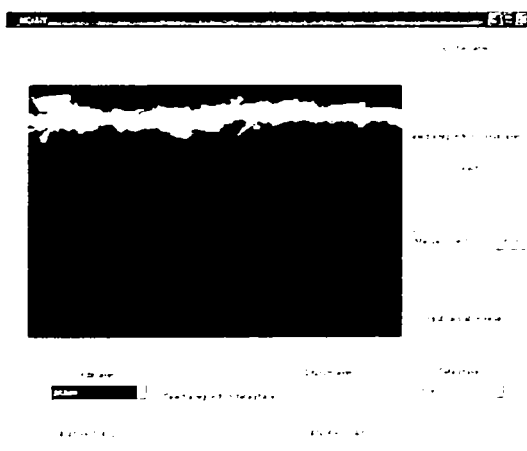
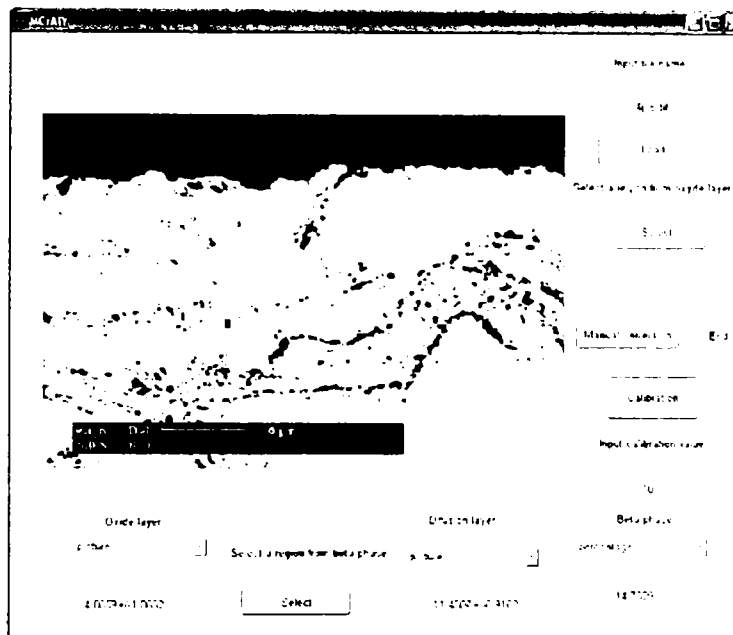
Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β



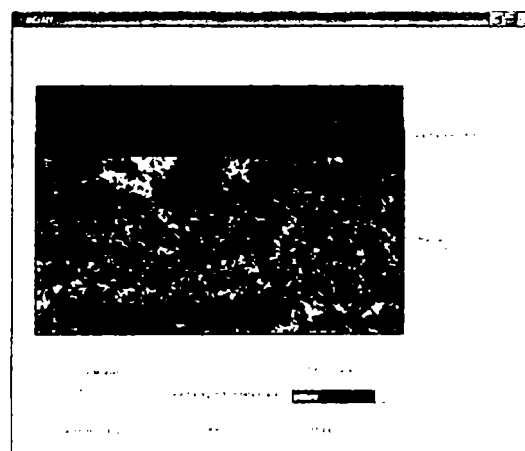
Determinarea cantității de fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
 $2,4809 \pm 0,5945$
- Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β [μm]:
 $9,2434 \pm 4,7831$
- Determinarea cantității de fază β [%]:
 $36,1523$

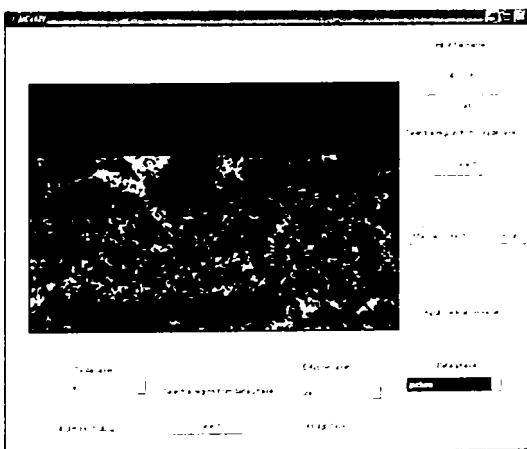
(d) Oxidare la 1050°C pentru 100 ore



Determinarea grosimii
peliculei de oxid



Determinarea grosimii
zonei sărăcite în fază β

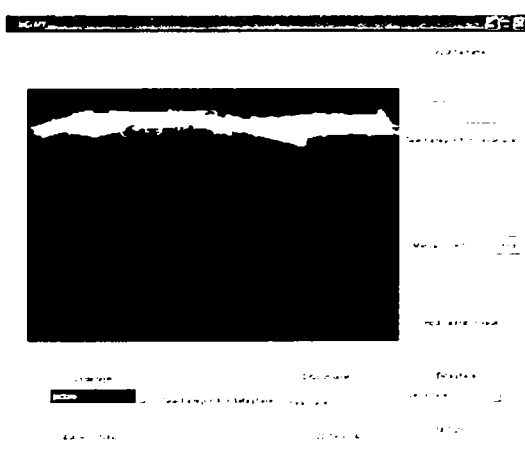
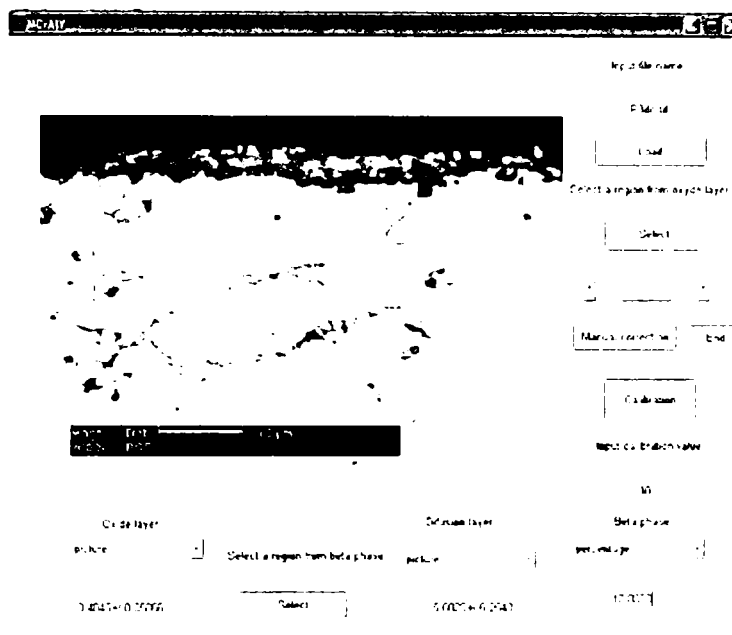


Determinarea cantității de
fază β

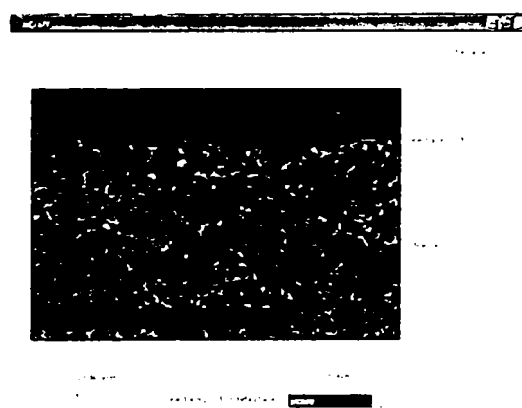
- Grosime peliculă oxid [μm]:
4,0859 \pm 1,0632
- Determinarea grosimii zonei
sărăcite în fază β [μm]:
11,4807 \pm 6,9162 (E)
- Determinarea cantității de
fază β [%]:
14,732

4.4.4 Strat CoNiCrAlY cu 12 % Al

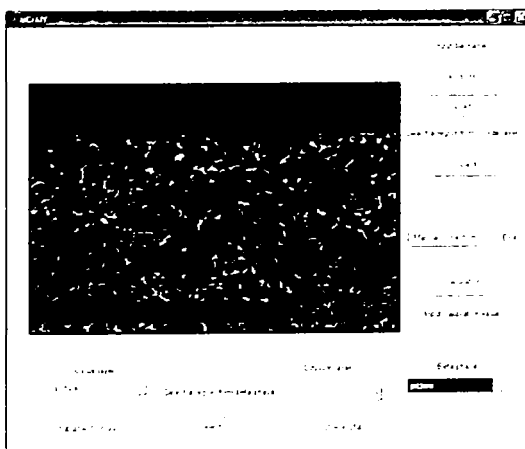
(a) Oxidare la 950°C pentru 50 ore



Determinarea grosimii peliculei de oxid



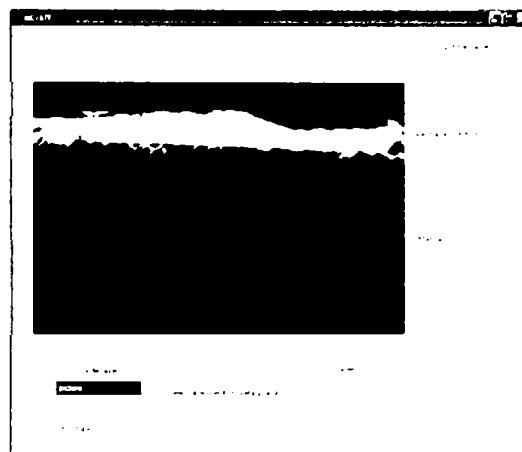
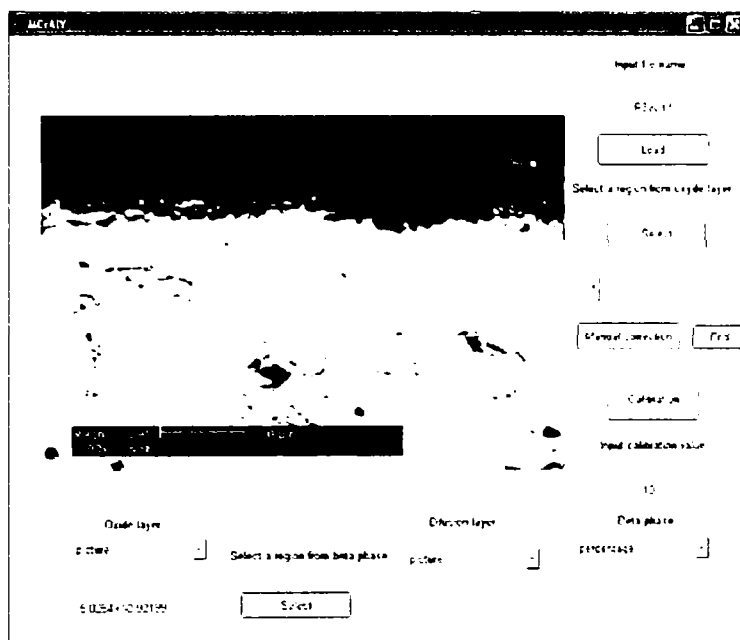
Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β



Determinarea cantității de fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
 $3,4045 \pm 0,85866$
- Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β [μm]:
 $5,6028 \pm 2,2246$
- Determinarea cantității de fază β [%]:
 $17,8833 (E)$

(b) Oxidare la 950°C pentru 100 ore

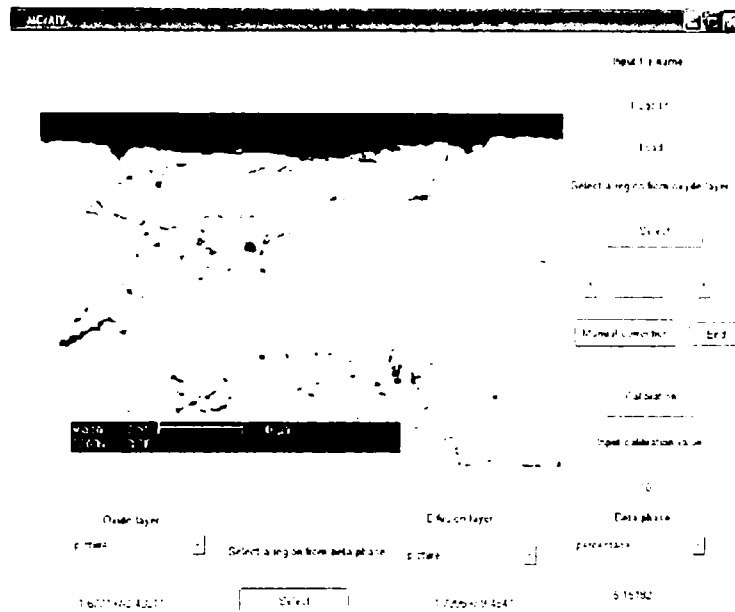


Determinarea grosimii
peliculei de oxid

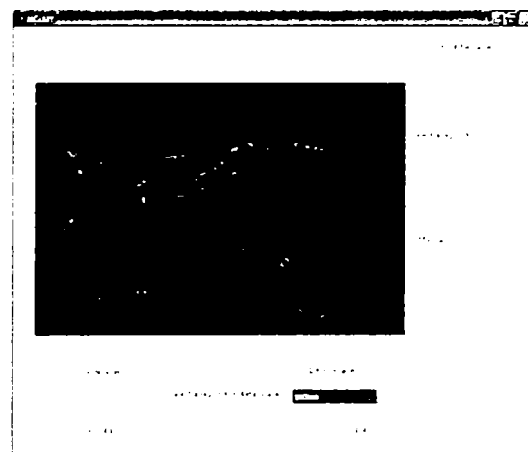
- Grosime peliculă oxid [μm]:

$2,4077 \pm 0,60771$

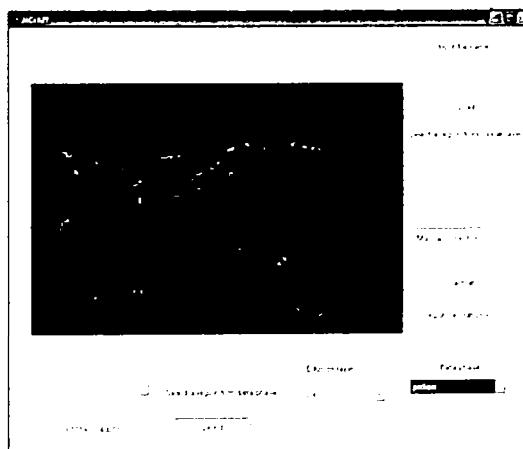
(c) Oxidare la 1050°C pentru 50 ore



Determinarea grosimii
peliculei de oxid



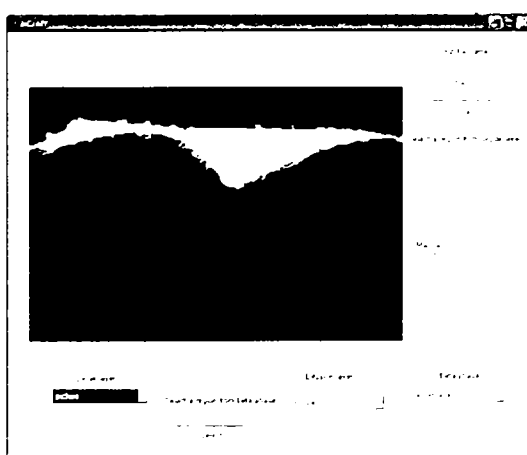
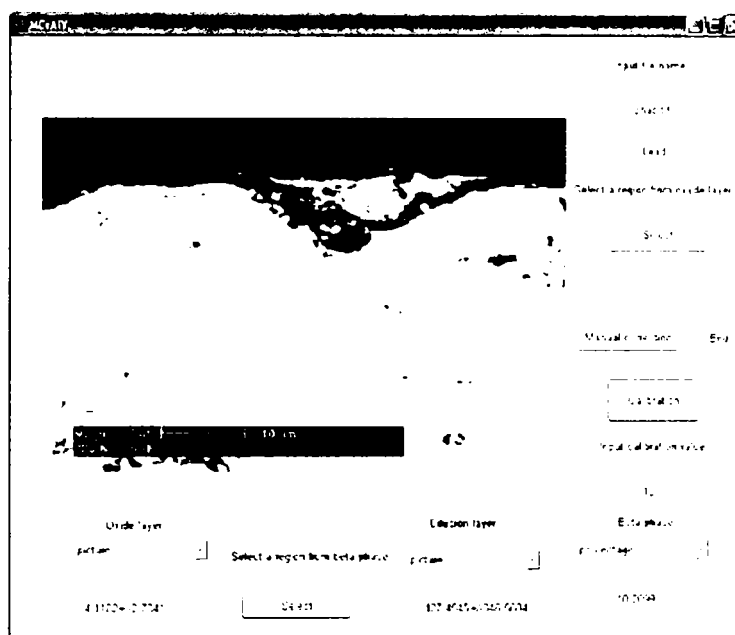
Determinarea grosimii
zonei sărăcite în fază β



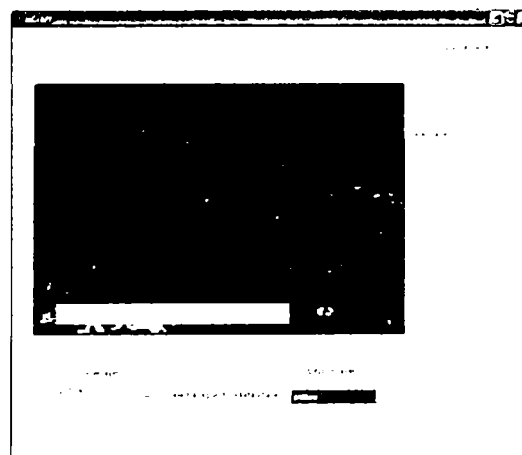
Determinarea cantității
de fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
1,6771±0,43011
- Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β [μm]:
1,7995±9,4874
- Determinarea cantității de fază β [%]:
5,15182 (E)

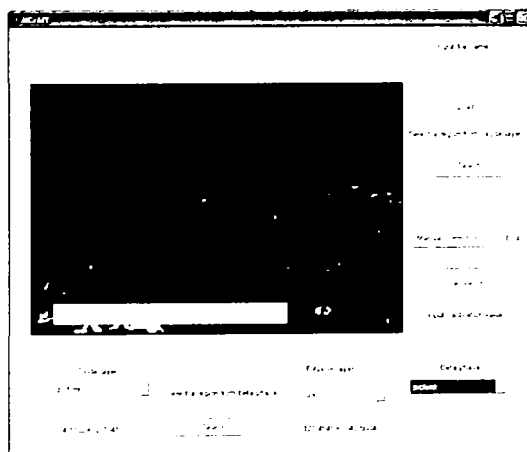
(d) Oxidare la 1050°C pentru 100 ore



Determinarea grosimii peliculei de oxid



Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β

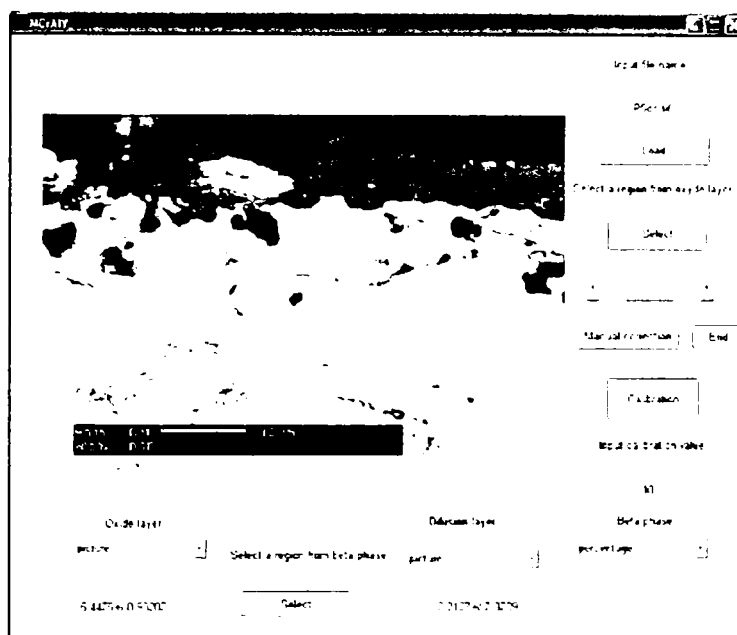


Determinarea cantității de fază β

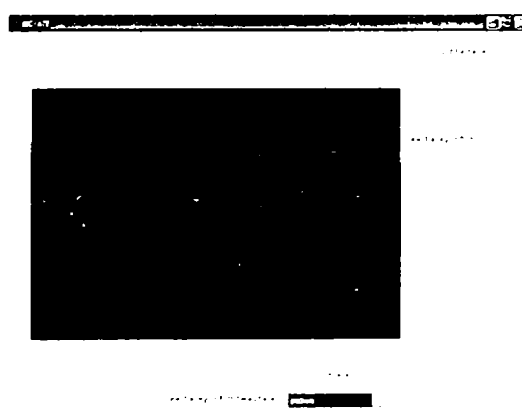
- Grosime peliculă oxid [μm]:
4,1182±2,7041
- Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β [μm]:
427,45±346,5684 (E)
- Determinarea cantității de fază β [%]:
10,2099 (E)

4.4.5 Strat CoNiCrAlY cu 15 % Al

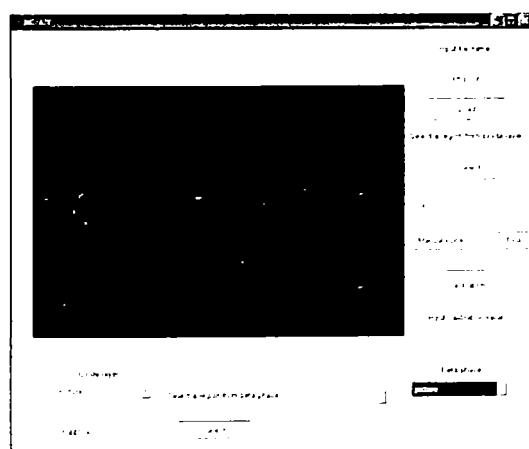
(a) Oxidare la 950°C pentru 50 ore



Determinarea grosimii peliculei de oxid



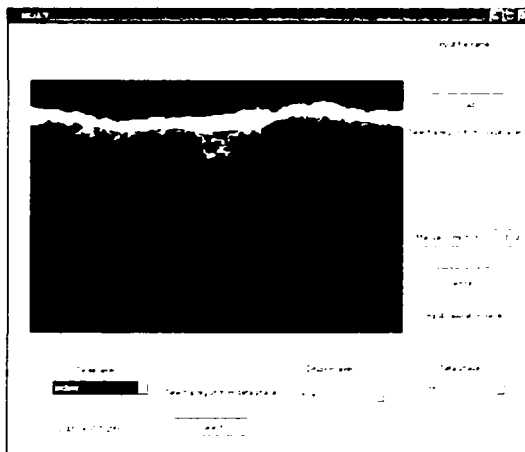
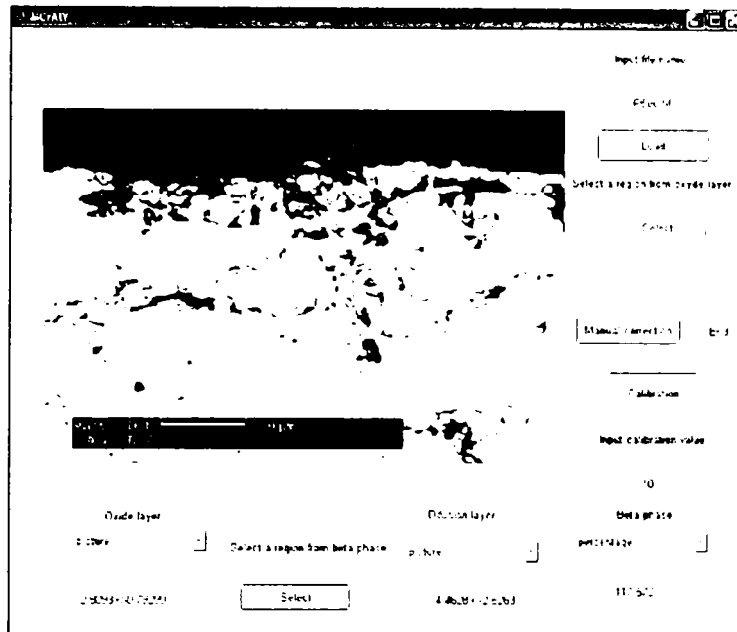
Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β



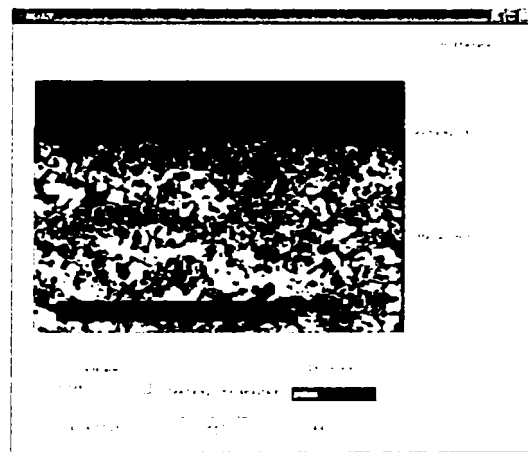
Determinarea cantității de fază β

- Grosimea peliculă oxid [μm]:
5,4475±0,43011
- Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β [μm]:
7,2187±7,3709 (E)
- Determinarea cantității de fază β [%]:
15,81 (E)

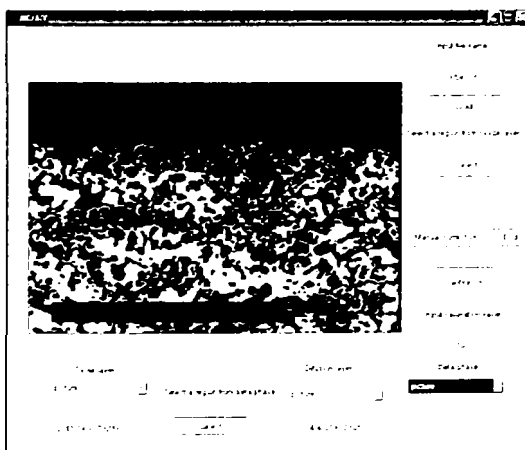
(b) Oxidare la 950°C pentru 100 ore



Determinarea grosimii
peliculei de oxid



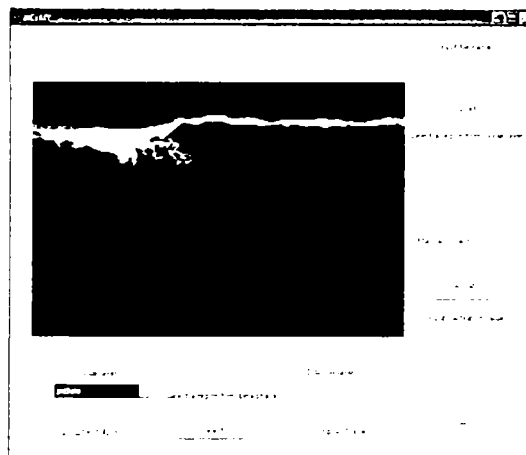
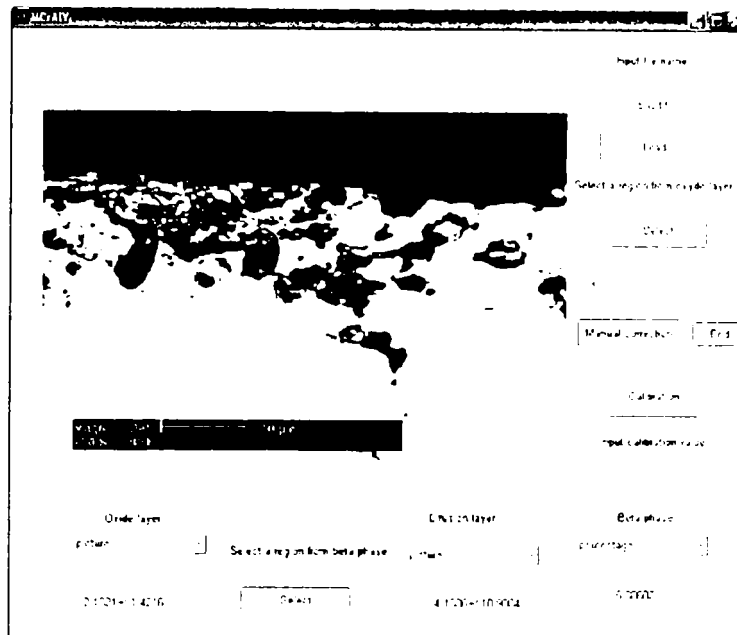
Determinarea grosimii
zonei sărăcite în fază β



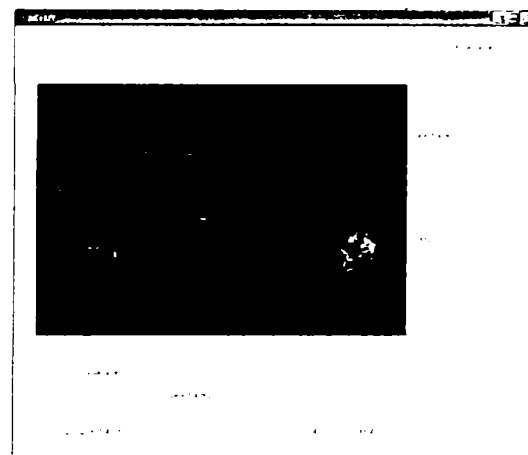
Determinarea cantității de
fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
2,8093±0,79299
- Determinarea grosimii zonei
sărăcite în fază β [μm]:
4,4628±2,6263
- Determinarea cantității de
fază β [%]:
117,572 (E)

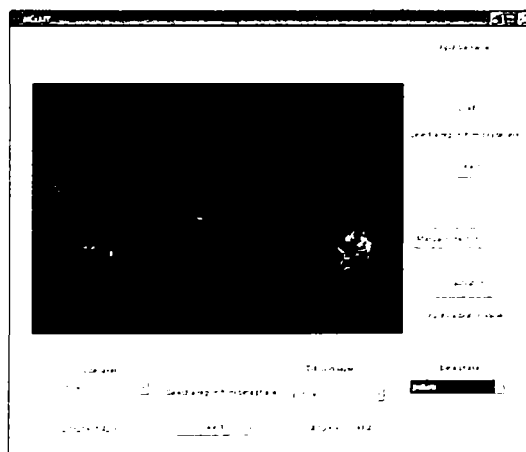
(d) Oxidare la 1050°C pentru 100 ore



Determinarea grosimii peliculei de oxid



Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β

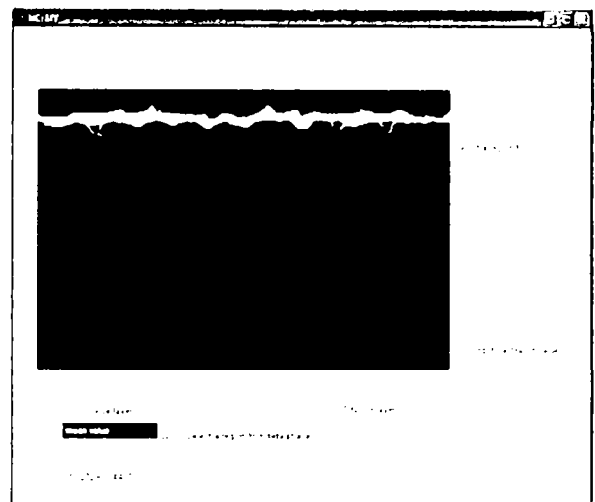
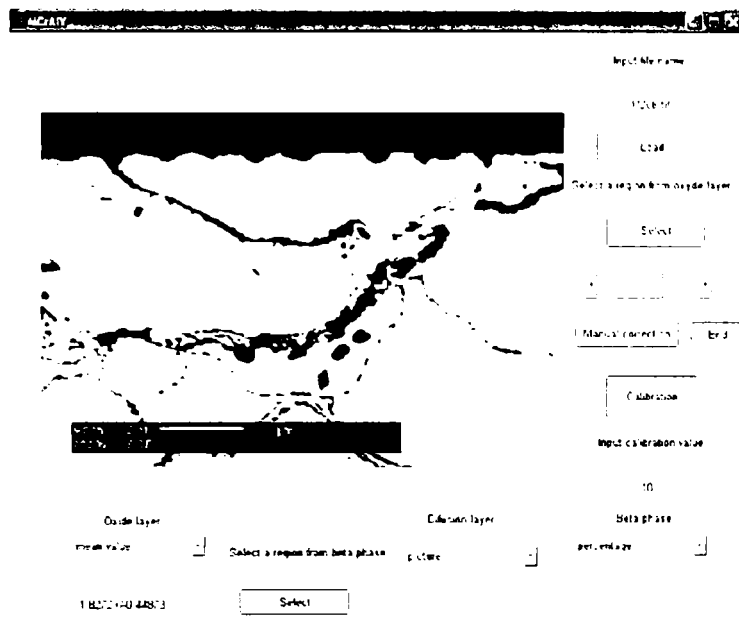


Determinarea cantității de fază β

- Grosime peliculă oxid [μm]:
2,182±1,4216
- Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β [μm]:
-4,1886±10,9004 (E)
- Determinarea cantității de fază β [%]:
5,886 (E)

4.4.6 Strat FeCrAlY

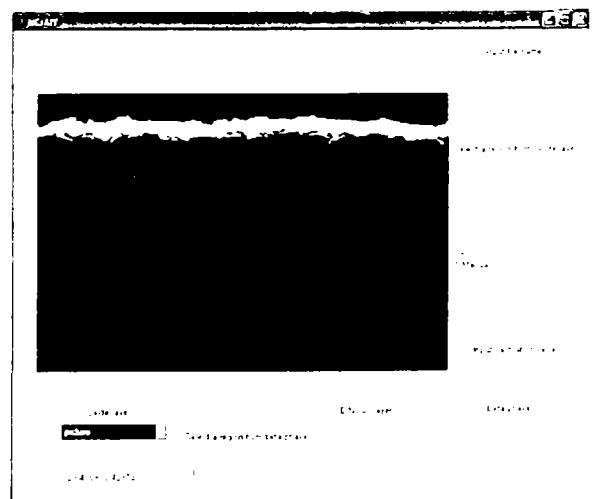
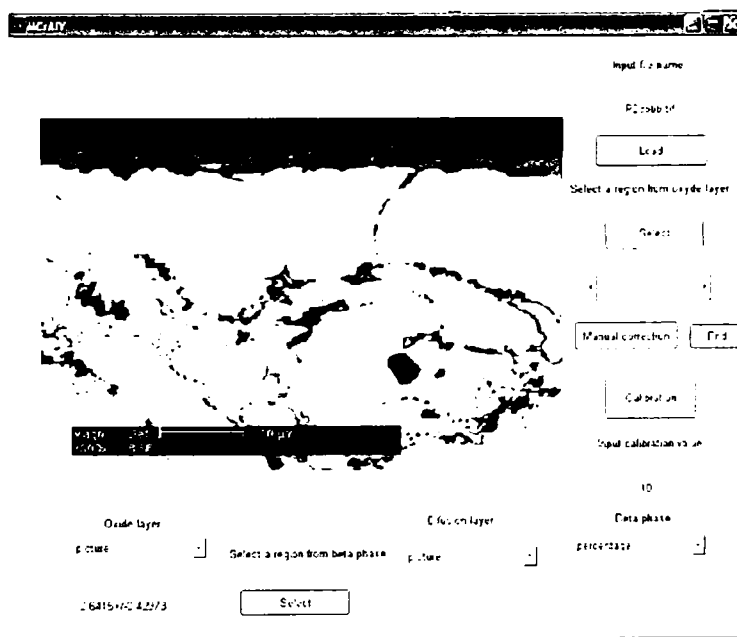
(a) Oxidare la 950°C pentru 50 ore



Determinarea grosimii
peliculei de oxid

- Grosime peliculă oxid [μm]:
1,8272 \pm 0,44873

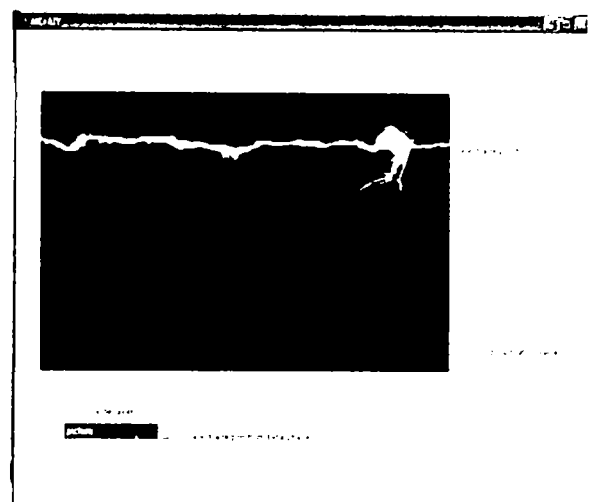
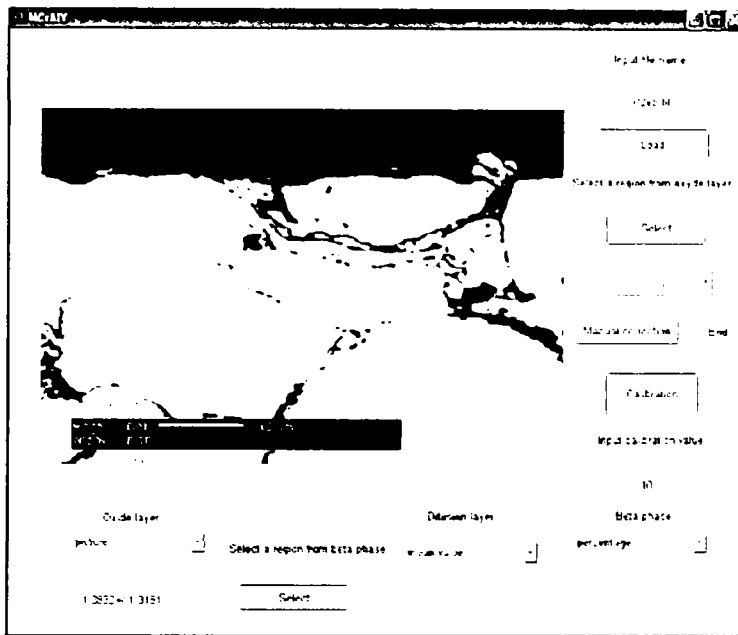
(b) Oxidare la 950°C pentru 100 ore



Determinarea grosimii
peliculei de oxid

- Grosime peliculă oxid [μm]:
2,6415 \pm 0,42973

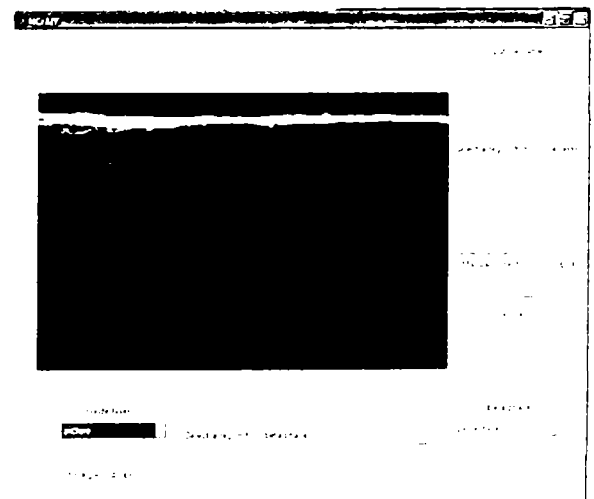
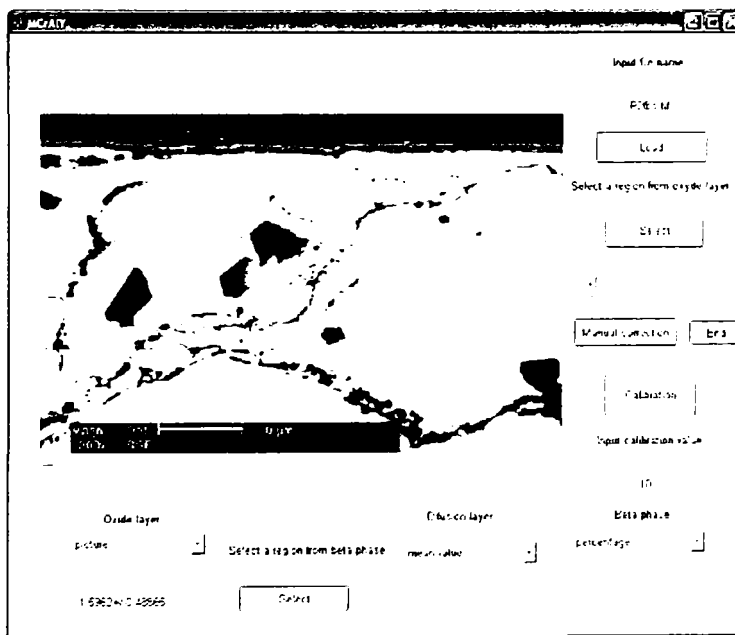
(c) Oxidare la 1050°C pentru 50 ore



Determinarea grosimii
peliculei de oxid

- Grosime peliculă oxid [μm]:
1,3832±1,3181

(d) Oxidare la 1050°C pentru 100 ore



Determinarea grosimii
peliculei de oxid

- Grosime peliculă oxid [μm]:
1,5962±0,48865

ANEXA II

Parametrii rețelelor cristaline

Matrice:

γ' -AlNi₃ (cfc): a= 3,572

γ' -AlFe₃ (cfc): a= 5,58

β -NiAl (cvc): a= 2,88

β -FeAl (cvc): a= 2,903

AlCr₂(tetrag.): a= 3,001; c= 8,637

FeCr (cubic): a= 2,876

σ -(Cr,Co) (tetrag.): a= 8,81; c= 4,56

YAl (oromb.): a= 3,384; b= 11,52; c= 4,385

Oxizi:

α -Al₂O₃ (corund, hex.): a= 4,759; c= 12,99

θ -Al₂O₃ (monocicl.) a= 5,620; b= 2,906, c= 11,79, β = 103,79

α -Fe₂O₃ (corund, hex.)*: a= 5,422; α = 55,28°

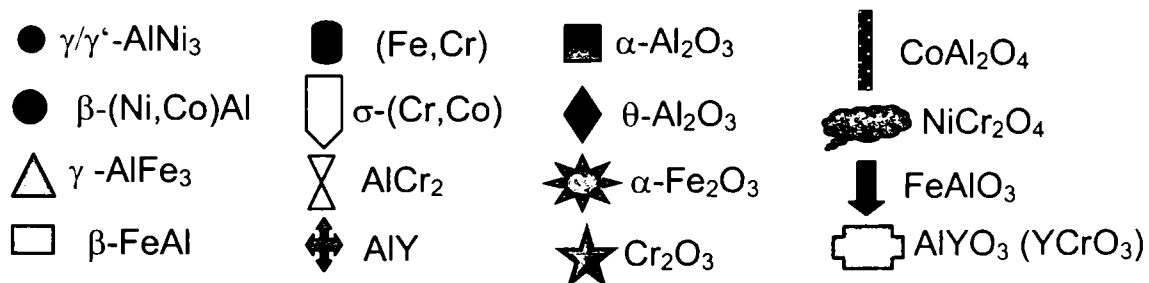
Cr₂O₃ (corund,hex.): a= 4,958; c= 13,59

CoAl₂O₄ (spinel): a= 8,104

NiCr₂O₄ (spinel): a= 5,835; c= 8,412

AlYO₃ (spinel/ corund) *: a=5,328; b= 7,370, c= 5,179

FeAlO₃ (spinel/ corund) *: a= 8,60; b= 9,25; c= 4,97



Lista figurilor

Fig. 1.1 Turbină cu gaz (Siemens Westinghouse)	2
Fig. 1.2 Reprezentare schematică a unei turbine staționare cu gaz	3
Fig. 2.1 Dr. Schoop și primul aparat experimental pentru pulverizare termică (1914) (adaptat după Dusa 2001)	9
Fig. 2.2 Reprezentare schematică a procesului de pulverizare termică	10
Fig. 2.3 Reprezentare schematică a unui pistol de pulverizare cu arc electric	11
Fig. 2.4 Reprezentare schematică a unui pistol de pulverizare cu plasmă	11
Fig. 2.5 Reprezentare schematică a unui pistol de detonație	14
Fig. 2.6 Reprezentare schematică a unui pistol de pulverizare Diamond Jet	15
Fig. 2.7 Arzător HVOF cu braț	17
Fig. 2.8 Arzătoare camera HVOF	17
Fig. 2.9 Reprezentare schematică a unei unități de pulverizare termică HVOF	18
Fig. 2.10 Dozator pulbere	20
Fig. 2.11 Pistol CJS–HVOF	21
Fig. 2.12 Reprezentare schematică a pistolului CJS-HVOF	21
Fig. 2.13 Sistem de comandă și control	22
Fig. 2.14 Comparatie între nivelul sonor produs în cadrul procesului de pulverizare HVOF și nivele sonore atinse în alte domenii	24
Fig. 2.15 Diagrama de evoluție a stării fizice a particulelor la patrunderea și respectiv evacuarea din camera de combustie	29
Fig. 2.16 Reprezentare schematică a unei particule sferice înainte și după impactul cu substratul	30
Fig. 2.17 Morfologiile particulei de pulbere rezultate la lovirea cu substratul	30
Fig. 2.18 Structura unui strat pulverizat termic	31
Fig. 2.19 Reprezentare schematică a adeziunii particulei la asperitățile substratului	33
Fig. 2.20 Cauze ale apariției tensiunilor interne în straturile depuse prin pulverizare termică	35
Fig. 2.21 Defecte în sistemul strat–substrat datorate tensiunilor interne	36
Fig. 2.22 Degradarea în domeniul temperaturilor înalte	37
Fig. 2.23 Diagrama Ellingham/Richardson pentru oxizi în domeniul temperaturilor înalte	41
Fig. 2.24 Mecanismul de formare a peliculelor de oxid	42
Fig. 2.25 Legile de creștere a peliculelor de oxid	43
Fig. 2.26 Procesul de formare a unei pelicule compacte de oxid după legea parabolică	44
Fig. 2.27 Schema de formare a oxidului eterofazic	46
Fig. 2.28 Selecția straturilor de acoperire în domeniul temperaturilor înalte în scopul asigurării protecției împotriva oxidării și coroziunii	48
Fig. 2.29 Valori ale vitezelor de oxidare în aliaje ce formează pelicule de oxizi de Al și Cr (diagrama Arrhenius)	49
Fig. 2.30 Sistem strat MCrAlY–TBC	50
Fig. 2.31 Efectul apărut în cazul unui conținut scăzut în elemente active la oxigen asupra formării peliculei de alumina	52
Fig. 2.32 Microstructura aliajului MCrAlY cu formarea peliculei de Al_2O_3 și sărăcirea în fază β	54
Fig. 2.33 Diagrama oxizilor formați în sistemul Ni-Cr-Al	56
Fig. 2.34 Diagrama oxizilor formați în sistemul Fe-Cr-Al	56
Fig. 2.35 Morfologi ale oxidului de Al_2O_3 : θ , α , și ale unui oxid spinel formate pe suprafața unui strat MCrAlY	57

Fig. 3.1 Reprezentare schematică a procesului de obținere a

pulberilor prin procedeul atomizării	60
Fig. 3.2 Diagrama de tratament termic aplicat straturilor MCrAlY	63
Fig. 3.3 Reprezentare schematică a unei balanțe termogravimetrice	64
Fig. 3.4 Balanța termogravimetrică TGA – Perkin Elmer	66
Fig. 3.5 Microscopul Electronic cu Baleaj cu catod de W (SE/ BSE/ EDX) XL 30 ESEM (Philips Electron Optics)	67
Fig. 3.6 Difractometrul cu raze X Model Philips X'Pert MPD PW 3020/10	68
Fig. 3.7 Interfață grafică utilizator	69
Fig. 3.8 Imaginea perimetrului stratului de oxid obținută prin binarizare și operații morfologice	70
Fig. 3.9 Imaginea înainte și după corecție manuală	71
Fig. 3.10. Determinarea grosimii stratului de oxid	71
Fig. 3.11 Imaginea după ajustarea intensității	72
Fig. 3.12 Determinarea grosimii zonei sărăcite în fază β	73
Fig. 3.13. Procentul de fază β	73
Fig. 3.14 Micrografii MEB ale pulberii CoNiCrAlY (a), FeCrAlY (c) și a pulberii CoNiCrAlY modificate cu Al_2O_3 – nanopulbere	74
Fig. 3.15 Spectre de difracție cu raze X ale pulberilor CoNiCrAlY și FeCrAlY	76
Fig. 3.16 Micrografii MEB ale straturilor depuse prin procedeul HVOF	78
Fig. 3.17 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor depuse prin pulverizare termică HVOF	80
Fig. 3.18 Micrografii MEB ale straturilor MCrAlY după tratamentul termic	82
Fig. 3.19 MEB/ Detector EDX: Compoziția chimică a stratului FeCrAlY după tratamentul termic	82
Fig. 3.20 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor MCrAlY după tratamentul termic	84
Fig. 4.1 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY standard 8 % Al (P1) după oxidare la 950°C pentru 50 h	86
Fig. 4.2 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 2 % cu Al_2O_3 – nanopulbere (P2) după oxidare la 950°C pentru 50 h	86
Fig. 4.3 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 4 % cu Al_2O_3 – nanopulbere (P3) după oxidare la 950°C pentru 50 ore	87
Fig. 4.4 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY standard (P1) și a celor modificate cu 2 respectiv 4 % Al_2O_3 -nanopulbere (P2, P3) după oxidare la 950°C pentru 50 ore	88
Fig. 4.5 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 950°C pentru 50 ore	89
Fig. 4.6 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY standard 8 % Al (P1) după oxidare la 950°C pentru 100 h	90
Fig. 4.7 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 2 % cu Al_2O_3 – nanopulbere (P2) după oxidare la 950°C pentru 100 h	91
Fig. 4.8 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 4 % cu Al_2O_3 – nanopulbere (P3) după oxidare la 950°C pentru 100 h	91
Fig. 4.9 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY standard (P1) și a celor modificate cu 2 respectiv 4 % Al_2O_3 -nanopulbere (P2, P3) după oxidare la 950°C pentru 100 ore	92
Fig. 4.10 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 950°C pentru 100 ore	93
Fig. 4.11 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY standard 8 % Al (P1) după oxidare la 1050°C pentru 50 h	94
Fig. 4.12 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 2 % cu Al_2O_3 – nanopulbere (P2) după oxidare la 1050°C pentru 50 h	95
Fig. 4.13 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 4 % cu Al_2O_3 – nanopulbere (P3) după oxidare la 1050°C pentru 50 h	96
Fig. 4.14 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY standard (P1) și a celor modificate cu 2 respectiv 4 % Al_2O_3 -nanopulbere (P2, P3) după oxidare la 1050°C pentru 50 ore	96

Fig. 4.15 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 1050°C pentru 50 ore	97
Fig. 4.16 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY standard 8 % Al (P1) după oxidare la 1050°C pentru 100 h	98
Fig. 4.17 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 2 % cu Al ₂ O ₃ – nanopulbere (P2) după oxidare la 1050°C pentru 100 h	99
Fig. 4.18 MEB/ Detector EDX Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P2(1050°C 100h)	99
Fig. 4.19 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY modificat cu 4 % Al ₂ O ₃ – nanopulbere (P3) după oxidare la 1050°C pentru 100 h	100
Fig. 4.20 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY standard (P1) și a celor modificate cu 2 respectiv 4 % Al ₂ O ₃ -nanopulbere (P2, P3) după oxidare la 1050°C pentru 100 ore	101
Fig. 4.21 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 1050°C pentru 100 ore	102
Fig. 4.22 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al (P4) după oxidare la 950°C pentru 50 h	104
Fig. 4.23 MEB/ Detector EDX (950°C 50 h) Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P4	105
Fig. 4.24 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al (P5) după oxidare la 950°C pentru 50 h	106
Fig. 4.25 MEB/ Detector EDX (950°C 50 h) Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P5	106
Fig. 4.26 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY cu 12 (P4) respectiv 15 % Al (P5) după oxidare la 950°C pentru 50 ore	107
Fig. 4.27 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 950°C pentru 50 ore	108
Fig. 4.28 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al (P4) după oxidare la 950°C pentru 100 h	109
Fig. 4.29 MEB/ Detector EDX (950°C 100 h) Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P4	109
Fig. 4.30 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al (P5) după oxidare la 950°C pentru 100 h	110
Fig. 4.31 MEB/ Detector EDX (950°C 100 h) Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P5	111
Fig. 4.32 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY cu 12 (P4) respectiv 15 % Al (P5) după oxidare la 950°C pentru 100 ore	111
Fig. 4.33 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 950°C pentru 100 ore	112
Fig. 4.34 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al (P4) după oxidare la 1050°C pentru 50 h	114
Fig. 4.35 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al (P5) după oxidare la 1050°C pentru 50 h	114
Fig. 4.36 MEB/ Detector EDX (1050°C 50 h) Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P5	115
Fig. 4.37 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY cu 12 (P4) respectiv 15 % Al (P5) după oxidare la 1050°C pentru 50 ore	116
Fig. 4.38 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 1050°C pentru 50 ore	117
Fig. 4.39 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 12 % Al (P4) după oxidare la 1050°C pentru 100 h	118
Fig. 4.40 MEB/ Detector EDX (1050°C 100 h) Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P4	119
Fig. 4.41 Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY cu 15 % Al (P5) după oxidare la 1050°C pentru 100 h	120
Fig. 4.42 MEB/ Detector EDX (1050°C 100 h) Compoziția chimică a peliculei de oxid formată după oxidare la suprafața stratului P5	120
Fig. 4.43 Spectre de difracție cu raze X ale straturilor CoNiCrAlY cu 12 (P4) respectiv 15 % Al (P5) după oxidare la 1050°C pentru 100 ore	121
Fig. 4.44 Curbe TG ale straturilor după oxidare la 1050°C pentru 100 ore	122
Fig. 4.45 Micrografii MEB ale stratului FeCrAlY (P6)	

după oxidare la 950°C pentru 50 h	125
Fig. 4.46 MEB/ Detector EDX (950°C 50 h) Compoziția chimică a peliculei de oxid, formată pe suprafața stratului P6 în urma oxidării	126
Fig. 4.47 Micrografii MEB ale stratului FeCrAlY (P6) după oxidare la 950°C pentru 100 h	127
Fig. 4.48 MEB/ Detector EDX (950°C 100 h) Compoziția chimică a peliculei de oxid, formată pe suprafața stratului P6 în urma oxidării	129
Fig. 4.49 Spectre de difracție cu raze X ale stratului FeCrAlY (P6) după oxidare la 950°C pentru 50 (a) respectiv 100 de ore (b)	129
Fig. 4.50 Curbe TG ale stratului FeCrAlY după oxidare la 950°C pentru 50 și 100 de ore	130
Fig. 4.51 Micrografii MEB ale stratului FeCrAlY (P6) după oxidare la 1050°C pentru 50 h	131
Fig. 4.52 MEB/ Detector EDX (1050°C 50 h) Compoziția chimică a peliculei de oxid, formată pe suprafața stratului P6 în urma oxidării	132
Fig. 4.53 Micrografii MEB ale stratului FeCrAlY (P6) după oxidare la 1050°C pentru 100 h	133
Fig. 4.54 MEB/ Detector EDX (1050°C 100 h) Compoziția chimică a peliculei de oxid, formată pe suprafața stratului P6 în urma oxidării	135
Fig. 4.55 Spectre de difracție cu raze X ale stratului FeCrAlY (P6) după oxidare la 1050°C pentru 50 (a) respectiv 100 de ore (b)	136
Fig. 4.56 Curbe TG ale stratului FeCrAlY după oxidare la 1050°C pentru 50 și 100 de ore	137
Fig. 4.57 Strat CoNiCrAlY modificat cu 2 % nanopulbere de Al ₂ O ₃ după oxidare La 1050°C pentru 100 h: prelucrarea micrografiei în Matlab	142
Fig. 4.58 Grosimea medie a peliculelor de oxid formate la suprafața straturilor (950°C – 50 h) (GUI/Matlab)	145
Fig. 4.59 Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (950°C – 50 h)	145
Fig. 4.60 Grosimea medie a peliculelor de oxid formate la suprafața straturilor (950°C – 100 h) (GUI/Matlab)	146
Fig. 4.61 Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (950°C – 100 h)	146
Fig. 4.62 Grosimea medie a peliculelor de oxid formate la suprafața straturilor (1050°C – 50 h) (GUI/Matlab)	147
Fig. 4.63 Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (1050°C – 50 h)	147
Fig. 4.64 Grosimea medie a peliculelor de oxid formate la suprafața straturilor (1050°C – 100 h) (GUI/Matlab)	148
Fig. 4.65 Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (1050°C – 100 h)	148

Listă prescurtări

MCrAlY: strat de acoperire, M=Co, Ni, Fe, plus Cr, Al, Y;

TBC: strat ceramic cu rol de barieră termică (**T**hermal **B**arrier **C**oating)

HVOF: procedeu de depunere de straturi prin pulverizare termică cu viteză ridicată (**H**igh **V**elocity **O**xxygen **F**uel);

MEB: Microscop Electronic cu Baleaj (SEM – Scanning Electron Microscop);

EDX: detector MEB, microanalizator cu raze X cu selecție de energie (EDX – **E**nergy **D**ispersiv **X**-ray **A**nalysis);

SE: detector MEB, utilizat pentru obținerea microgرافیilor suprafețelor (**S**E–secondary electrons), 3D;

BSE: detector MEB, detector MEB, utilizat pentru obținerea microgرافیilor secțiunilor (**B**S**E**–backscattered electrons), 2D;

XRD: difracție cu raze X (**X**-ray **d**iffraction);

TG: analiză termogravimetrică;

GUI: interfață grafică utilizator

VPS: Depunere prin pulverizare termică cu jet de plasmă în vid (**V**acuum **P**lasma **S**praying)

APS: Depunere prin pulverizare termică cu jet de plasmă în atmosferă (**A**tmosferic **P**lasma **S**praying)

LPPS: Depunere prin pulverizare termică cu jet de plasmă la presiune joasă (**L**ow **P**ressure **P**lasma **S**praying)

DG-HVOF: sistem HVOF cu pistol de detonație (**D**etonation **G**un)

DJ-HVOF: sistem HVOF cu combustie continuă (**D**iamond **J**et)

CJS-HP-HVOF: sistem HVOF, la presiune înaltă (**C**arbid **J**et **S**ystem-**H**igh **P**ressure)

HTHC: coroziune “fierbinte” de tip I, 750-8950°C, (**H**igh **T**emperature **H**ot **C**orrosion)

LTHC: coroziune “fierbinte” de tip II, 600-800°C, (**L**ow **T**emperature **H**ot **C**orrosion)

k_p : constanta reacției de oxidare (lege parabolică)

TGO: peliculă de oxid formată la suprafață (**T**hermally **G**row **O**xid)

RE: elemente active la oxigen (reactiv elements)

Alumina: α -Al₂O₃

Listă tabele

Tabel 2.1: Componente ale turbinelor staționare cu gaz, materiale de bază și de strat	8
Tabel 2.2: Caracteristici ale straturilor depuse prin HVOF	26
Tabel 2.3 Comparație între caracteristicile unor procese de pulverizare termică	27
Tabel 2.4: Valori ale rugozității unor straturi depuse prin HVOF	33
Tabel 2.5: Valori ale coeficienților de expansiune pentru câteva metale	39
Tabel 2.6: Structura rețelei cristaline pentru fazele prezente în straturile MCrAlY	54
Tabel 2.7: Fazele stabile și metastabile ale oxidului de aluminiu	56
Tabel 2.8: Compoziția chimică a straturilor MCrAlY	58
Tabel 3.1: Compoziția chimică a pulberilor MCrAlY	60
Tabel 3.2: Parametrii de depunere prin pulverizare termică HVOF	63
Tabel 4.1: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 950°C pentru 50h)	89
Tabel 4.2: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 950°C pentru 100h)	94
Tabel 4.3: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 1050°C pentru 50h)	98
Tabel 4.4: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 1050°C pentru 100h)	102
Tabel 4.5: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 950°C pentru 50h)	109
Tabel 4.6: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 950°C pentru 100h)	114
Tabel 4.7: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 1050°C pentru 50h)	117
Tabel 4.8: Valorile constantelor de oxidare ale straturilor (oxidare la 1050°C pentru 100h)	123
Tabel 4.9: Valorile constantelor de oxidare ale stratului (oxidare la 950°C pentru 50 și 100h)	131
Tabel 4.10: Valorile constantelor de oxidare ale stratului (oxidare la 1050°C pentru 50 și 100h)	137
Tabel 4.11: Rezultate obținute în urma prelucrării micrograțiilor MEB în Matlab	141