# STRATURI DE ACOPERIRE PULVERIZATE TERMIC ÎN VEDEREA CREȘTERII REZISTENȚEI LA EROZIUNEA CAVITAȚIONALĂ

Teză destinată obținerii titlului științific de doctor inginer la Universitatea "Politehnica" din Timișoara în domeniul ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR de către

# Ing. Costel-Relu Ciubotariu

Conducător științific: Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. Viorel-Aurel Şerban prof.univ.dr.ing. Waltraut Brandl prof.univ.dr.ing. Doina Frunzăverde prof.univ.dr.ing. Ioan Vida-Simiti

Ziua susținerii tezei: 25.01.2013

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- 1. Automatică
- 2. Chimie
- 3. Energetică
- 4. Ingineria Chimică
- 5. Inginerie Civilă
- 6. Inginerie Electrică
- 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații
- 8. Inginerie Industrială

- 9. Inginerie Mecanică
- 10. Știința Calculatoarelor
- 11. Știința și Ingineria Materialelor
- 12. Ingineria sistemelor
- 13. Inginerie energetică
- 14. Calculatoare și tehnologia informației
- 15. Ingineria materialelor

Universitatea "Politehnica" din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timişoara, 2013

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității "Politehnica" din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timişoara, Bd. Republicii 9, tel. 0256 403823, fax. 0256 403221 e-mail: editura@edipol.upt.ro

# Cuvânt înainte

Prezenta lucrare a fost elaborată pe parcursul programului de doctorat cu frecvență, finanțat prin proiectul strategic ID 50783, contract POSDRU/88/1.5/S/50783 susținut în cadrul Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației al Facultății de Mecanică din Universitatea "Politehnica" din Timișoara.

Teza de doctorat cu titlul "**Straturi de acoperire pulverizate termic în vederea creșterii rezistenței la eroziunea cavitațională**" se înscrie în tendința actuală a cercetărilor din domeniul științei si ingineriei materialelor pentru a găsi soluții eficiente de îmbunătățire a rezistenței la fenomenul de eroziune cavitațională.

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului științific Prof. univ. dr. ing. Viorel-Aurel ȘERBAN. Vă mulțumesc domnule profesor pentru îndrumarea științifică susținută pe parcursul celor trei ani, pentru discuțiile utile și fructuoase ce au avut loc în cadrul realizării acestei teze de doctorat.

Mulțumesc membrilor din comisia de susținere publică a tezei pentru onoarea ce miau făcut acceptând propunerea în această comisie:

PREŞEDINTE: Prof. univ. dr. ing. Inocențiu MANIU;

REFERENȚI: Prof. univ. dr. ing. Maltraut BRANDL, Univ. Westfälische Hochschule, Germania; Prof. univ. dr. ing. Doina FRUNZĂVERDE, Univ. Eftimie-Murgu din Reșița; Prof. univ. dr. ing. Ioan VIDA-SIMITI, Univ. Tehnică din Cluj-Napoca.

Adresez încă o dată calde multumiri doamnei Prof. univ. dr. ing. Doina FRUNZĂVERDE pentru încurajările permanente, pentru diversitatea cunoștințelor transmise și răbdarea de care a dat dovadă în a-mi răspunde la multitudinea de întrebări pe parcursul formării mele profesionale, pentru ajutorul necondiționat și mai ales pentru sprijinul moral acordat încă de la debutul meu în comunitatea academică.

Mulţumesc echipelor de cercetare care m-au ajutat la realizarea proiectului experimental din cadrul acestei teze:

Prof. univ. dr. ing Waltraut BRANDL, Dr. ing. Gabriela MÅRGINEAN, Dr. ing. Ioan Florin SECOŞAN, Ing. Dragoş PASCAL din cadrul Laboratorului de Știința Materialelor de la Westfälische Hochschule Gelsenkirchen–Germania, pentru sprijinul în investigațiile: SEM, XRD, evaluarea microdurității, determinarea coeficienților de frecare și evaluarea ratei de uzură utilizând metoda Pin-on-disc.

Încă o dată mulțumesc doamnei dr. ing. Gabriela MĂRGINEAN pentru profesionalismul și minuțiozitatea explicațiilor acordate.

Prof. univ. dr. ing. Ilare BORDEAȘU pentru punerea la dispoziție a Laboratorului de cavitație aflat în Facultatea de Mecanică din cadrul Universității Politehnica din Timișoara. Mulțumesc domnule profesor, pentru buna colaborare și pentru sfaturile dăruite cu dărnicie din vasta dumneavoastră experiență. Totodată, mulțumesc echipei de cercetare: Dr. ing. Elena DIMIAN, Drd. ing. Octavian OANCĂ.

Prof. univ. dr. ing. Viorel Constantin CÂMPIAN director general al Centrului de Cercetări în Hidraulică Automatizări și Procese Termice (CCHAPT) din cadrul Universității Eftimie-Murgu Reșița pentru punerea la dispoziție a resurselor din cadrul centrului. Alese mulțumiri domnule profesor pentru tot sprijinul, îndrumarea, sfaturile și sugestiile utile care mau ajutat pe parcursul elaborării tezei de doctorat. Mulțumiri pentru buna colaborare doresc să aduc și colegilor din CCHAPT: Prof. univ. dr. ing. Dorian NEDELCU, Dr. ing. Ioan ION, Drd. ing. Adrian CUZMOȘ, Drd. ing. Cosmin DUMBRAVĂ, Drd. ing. Vasile COJOCARU, Drd. ing. Marian-Dumitru NEDELONI, Tehnician Nicolae TRULEA.

Dr. ing. Alin SÂRBU director al Institutului Național de Cercetare - Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale (ISIM - Timișoara) pentru sprijinul în efectuarea tratamentelor de retopire cu laser. De asemenea doresc să mulțumesc pentru colaborare și realizarea tratamentelor domnilor Dr. ing. Valentin BÂRDEANU și Drd. ing. Cristi CIUCĂ.

Multumesc colegului și bunului meu prieten Drd. ing. Iosif HULKA pentru sprijinul în depunerea straturilor din aliaj pe bază de cobalt la Tampere University of Technology (Finlanda).

Mulțumesc companiei Karl Schumacher (Essen-Germania) pentru depunerea straturilor din aliaj pe bază de nichel.

Pentru înțelegere și suport doresc să adresez sincere mulțumiri colegilor de la Facultatea de Mecanică și Ingineria Materialelor din cadrul Universității Eftimie Murgu din Resița.

Cu recunoștință profundă, doresc să mulțumesc soției ISSABELA și fiului IANIS pentru încurajările, răbdarea constantă, înțelegerea și mai ales dragostea cu care m-au înconjurat, toate acestea ajutându-mă să duc la bun sfârșit acestă teză.

Nu în ultimul rând, sunt recunoscător și le multumesc părinților Constantin CIUBOTARIU și Elena CIUBOTARIU pentru sprijinul și suportul de a fi alături de soție și fiul meu ori de câte ori eram plecat în stagii.

Nu pot încheia, fără a adresa mulţumiri tuturor colegilor din departamentul IMF din cadrul Facultății de Mecanică Timișoara, celor care direct sau indirect m-au sprijinit în efectuarea și finalizarea tezei de doctorat.

Timişoara, Ianuarie 2013

Ciubotariu Costel-Relu

"Orgoliul profesional este singurul care este creator și care poate fi, din punct de vedere moral, justificat"

autor Marin Preda

#### CIUBOTARIU COSTEL-RELU

# "Straturi de acoperire pulverizate termic în vederea creșterii rezistenței la eroziunea cavitațională"

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 32, Editura Politehnica, 2013, 152 pagini, 115 figuri, 21 tabele.

ISSN:1842-7855 ISBN:978-606-554-611-0

Cuvinte cheie:

eroziune cavitațională, pulverizare termică, retopire cu flacără oxiacetilenică, retopire laser, aliaje autofluxante, stellite 6, NiCrBSi, palete turbină.

Rezumat: Lucrarea de fat

Lucrarea de față abordează o problemă tehnică apărută în Hidrocentrala Porțile de Fier I în legătură cu procesele de eroziune cavitațională. În această hidrocentrală, datorită caracteristicilor tehnice și condițiilor de funcționare, fenomenul de cavitație este deosebit de intens. La intervale succesive de aproximativ 8.000 ore de functionare se realizează periodic revizii la cavitație. Cu această ocazie, se procedează la identificarea și repararea zonelor erodate cavitational de pe suprafata paletelor și camerelor rotorice. Ele presupun îndepărtarea, prin polizare, a materialului afectat de cavitație, urmată de depunerea unui strat rezistent la cavitație. De regulă, acest strat se obține prin sudură, utilizând oțel martensitic și oțel austenitic (de tip UTP 730). În cazul sudării oțelurilor martensitice după reparație apar adesea probleme legate de tensiunile interne remanente, iar obtinerea straturilor sudate din electrozi de tip UTP 730 ridică dificultăți datorită sudabilității necorespunzătoare a acestui oțel. Astfel de fenomene reduc simtitor durata de functionare a agregatelor între două revizii consecutive și cresc, prin aceasta, costurile de exploatare. Prin lucrarea de față, autorul încearcă să propună o soluție alternativă de acoperire cu straturi protectoare a zonelor supuse eroziunii cavitaționale de pe suprafața componentelor hidroagregatelor, prin utilizarea unor materiale rezistente la cavitație depuse prin pulverizare termică urmate sau nu de aplicarea unui tratament post pulverizare.

# CUPRINS

1.	Introducere	7
1.1	Scopul lucrării	5
1.2	Objective	6
2.	Uzarea si Eroziunea materialelor metalice	11
2.1	Generalități	11
2.2	Uzura suprafetelor metalice	11
2.2.1	Suprafete de frecare	11
2.2.2	Frecarea	12
2.2.3	Uzarea. Mecanisme si clasificare	14
2.2.4	Metode de măsurare a uzurii	26
2.3	Froziunea cavitatională	26
2.3.1	Consideratii generale	26
232	Teorii și ținuri de cavitație	27
233	Factori de influentă	29
3	Stadiul actual al cercetării în domeniul prevenirii și limitării eroziunii	25
5.	cavitationale	30
3 1	Proprietățile materialelor utilizate pentru protecția suprafetelor	30
3.1	Metode de prevenire si protectie actuale	22
3.2	Aconerirea cu răsini enovidice	33
3.2.1	Pemanierea prin sudură a suprafetelor erodate cavitational	34
3.2.2	Remainered print sudura a supraregelor erodate cavitagional	36
3.2.5	Straturi de protectie obtinute prin pulverizare termică	20
J.J ⊿	Procedee de depunere si consolidare a straturilor de protectie	51
4. ∕ 1	Procesul de nulverizare termică	51
4.1	Materiale utilizate în procesul de pulverizare termică	52
4.2	Caracteristicile straturilor denuse prin pulverizare termică	53
4.5	Procodeo do pulvorizare termică	55
4.4	Pilocedee de pulvenzare cermica Dulverizarea în flacără	56
4.4.2	Pulverizarea în nacără	50
4.4.2	Pulverizarea du arc electric	61
4.4.5		62
4.5	Avantaja si dezavantaja ale presedegler de pulverizare termică	62
4.0	Tratamente anligate straturilar denuca prin pulverizare termică	65
4.7	Imprograma	65
4.7.1	Finicarea	66
4.7.2	Tratamente electromagnetice	66
4.7.5	Potopiroa cu flacără	60
4.7.4 4 7 5	Încălziroz în cuntor	60
4.7.5	Drocarea la cald	60
4.7.0	Metadelagia ci programul everyimental	70
Э. Г 1	Pregram every importal	70
5.1	Aparatură ci metodo do investigare	70
5.Z	Aparatura și meloue de investigare	71
5.2.1	Applize microstructurii	71
5.2.2		71
J.∠.J ⊑ J 4	Evaluarea IIIICIOUUIIIdili	72
5.2.4	Magurarea rezistentei la uzare prin alunecare	72
5.2.5	masurarea rezistenței la eroziunea cavitaționala	72
ວ.≾ ⊑ວ1	Maleriale Utilizate	/3
5.J.I	Oçel moxidadil martensitic	73

5.3.2	Pulberi metalice	74		
5.4	Metode folosite pentru obtinerea straturilor	77		
5.4.1	Pulverizarea termică	77		
542	Tratamente anlicate straturilor denuse	77		
5/3	Ontimizarea parametrilor de retonire cu lacer a straturilor din aliaj ne	,,		
5.4.5		70		
<i>c</i>		/0		
<u>ь</u> .	Analiza experimentala a caracteristicilor straturilor obținute	83		
6.1	Caracterizarea microstructurala a acoperirilor	83		
6.1.1	Stratul de tip Stellite 6 pulverizat termic	83		
6.1.2	Stratul de tip Stellite 6 retopit cu laser	85		
6.1.3	Straturile pulverizate termic din aliaje autofluxante	87		
6.1.4	Straturile din aliaje autofluxante după retopire cu flacără			
	oxiacetilenică	89		
6.2	Măsurători de microduritate	92		
6.2.1	Microduritatea materialului de bază (otel inoxidabil martensitic)	92		
6.2.2	Microduritatea acoperirilor din Stellite 6	93		
6.2.3	Microduritatea acoperirilor din aliaje autofluxante	94		
624	Media valorilor de microduritate	95		
63	Determinarea coeficientilor de frecare	96		
631	Coeficienții de frecare pentru Stallite 6	96		
622	Cooficienții de frecare pentru aliajul autofluvant de tin M776 01	00		
6 2 2	Coeficienții de frecare pentru aliajul autofluxant de tip M770.91	100		
6.2.4	Coeficienții de frecere pentru aliajul autonuxant de lip M/77.91	100		
0.3.4	Madia application tilor de fregere	103		
6.3.5		103		
6.4	Evaluarea ratei la uzare prin alunecare	104		
6.5	Determinarea rezistenței la cavitație	111		
6.5.1	Fundamentarea metodei utilizate	111		
6.5.2	Determinări experimentale utilizând metoda directă	114		
6.5.3	Determinări experimentale utilizând metoda indirectă	119		
7.	Concluzii. Contribuții personale și elemente de noutate	127		
7.1	Concluzii generale	127		
7.2	Contribuții personale și elemente de noutate	128		
Anexa	1	129		
Anexa	2	130		
Anexa	3	132		
Anexa	4	133		
Anexa 5 13				
Δηργα 6				
Rihlioc	urafie	136		
Dipuog		100		

# **1. INTRODUCERE**

La ora actuală, se constată în mai toate statele lumii o creștere accentuată a consumului de energie regenerabilă, motiv pentru care investițiile în domeniul producției energiei verzi au crescut semnificativ. Cadrul legislativ conține adesea prevederi, prin care se acordă facilități fiscale și/ori subvenții pentru a încuraja investițiile în acest sector. Din punct de vedere al producției, pentru sistemul energetic, puterea produsă este în creștere de la an la an conform diagramei exemplificate în Figura 1.1, atât pentru energia regenerabilă, cât și pentru celelalte tipuri de energii (nucleară, combustibili fosili).



Figura 1.1 Variația energiei produse din diverse surse [201]

Una dintre cele mai importante surse de energie regenerabilă este energia produsă în centrale hidroelectrice. Acestea sunt proiectate să funcționeze la randamente maxime, utilizând turbine moderne de diverse tipuri, dezvoltate și perfecționate tehnologic pe parcursul anilor. Mulți cercetători își îndreaptă atenția asupra turbinelor hidraulice, cu scopul de a crește durata de viață a componentelor acestora. În hidrocentrale, energia potențială a apei este transformată în energie cinetică, apoi este captată cu ajutorul turbinelor hidraulice, turbine ce acționează generatoare electrice pentru a o transforma în energie electrică. În funcție de construcția turbinei și de poziția rotorului față de curentul de apă, se clasifică două tipuri de turbine hidraulice: turbine cu impuls și turbine cu reacție.

Turbina Kaplan (reprezentată schematic în Figura 1.2), are o răspândire foarte mare și se regăsește în clasa turbinelor hidraulice cu reacție, la care alimentarea se face prin lamelele reglabile ale rotorului. Astfel, curentul de apă prezintă caracteristici axiale ale curgerii prin rotor, angrenând generatorul electric și reducându-și în același timp și presiunea proprie.

#### 8 Introducere - 1

Unghiul sub care apa intră în rotor este impus de aparatul director statoric. În funcție de poziția aparatului director și a palelor rotorice, turbinele Kaplan pot fi: neregulate (cădere/debit constant), simplu regulate (cădere/debit ușor variabile) sau dublu regulate (cădere/debit variabile). Dacă se ține cont de faptul că la o turație fixă caracteristicile sursei de apă impun tipul de turbină, turbinele Kaplan se pretează în aplicații micro-hidro cu căderi mici (2-25m) și debite medii spre mari (100-5000 l/sec).

Influența încărcărilor mari mecanice, a oboselii și a eroziunii cavitaționale asupra componentelor turbinei hidraulice sunt principalii factori care duc la activități de întreținere costisitoare. Pierderile datorate perioadelor de staționare, scăderea randamentului, precum și reducerea duratei de viață a componentelor turbinei sunt o problemă majoră în funcționarea echipamentelor hidraulice, la acestea adăugându-se în mod frecvent și eroziunea cavitațională [56].



Figura 1.2 Prezentare schematică a turbinei Kaplan cu zonele afectate de cavitație [202]

Cu fenomenul cavitației se confruntă mai toate domeniile tehnicii, acolo unde sunt prezente lichide în mișcare. Efectele caracteristice, cum ar fi distrugerea prin vibrații și oscilații puternice sau scăderi ale randamentului anumitor componente ne indică faptul că fenomenul are o frecvență ridicată [184], [53]. Acesta se manifestă în domenii cum ar fi:

- maşini hidraulice (elice, pompe, ejectoare, turbine);
- industria chimică și industria petrolieră;
- hidrotehnica, centrale termoelectrice și centrale atomoelectrice;
- hidromecanica.

Odată cu dezvoltarea acestor domenii sunt efectuate numeroase cercetări pentru a elucida procesul eroziunii cavitaționale a materialelor solide prin impactul cu bulele din apă.

# 1.1. Scopul lucrării

Lucrarea de față abordează o problemă tehnică apărută în Hidrocentrala Porțile de Fier I în legătură cu procesele de eroziune cavitațională. CHE Porțile de Fier I, situată pe fluviul Dunărea, a fost pusă în funcțiune între anii 1970 și 1972, cu câte șase grupuri hidro de 190 MVA, echipate cu turbine Kaplan, pe fiecare dintre cele două părți, cea sârbă și cea română. Cu aceste 12 grupuri, având rotoare cu diametrul de 9,5 m, Porțile de Fier I prezentată în Figura 1.3, este cea mai mare centrală fluvială din Europa.



Figura 1.3 Imagine de ansamblu a CHE Portile de Fier I Partea stângă a centralei aparține Serbiei, partea dreaptă României [29]

În această hidrocentrală, datorită caracteristicilor tehnice și condițiilor de funcționare, fenomenul de cavitație este deosebit de intens. După o perioadă de exploatare, de aproape 30 de ani și mai mult de 200.000 de ore de operare a hidroagregatelor [29], firma austriacă VA Tech Hydro a efectuat retehnologizarea hidrocentralei începând cu anul 1997. În cadrul unor lucrări de revizie de amploare, care s-au realizat prin demontarea completă a hidroagregatelor, în vederea înlocuirii componentelor care au prezentat uzură fizică, s-a recurs și la modificarea formei paletei rotorului, prin adăugarea unei "nervuri anticavitaționale", fixată pe muchia acesteia și menită să preia uzura cavitațională de rost.

La intervale succesive de aproximativ 8.000 ore de funcţionare se realizează periodic revizii la cavitaţie. Cu această ocazie, se procedează la identificarea şi repararea zonelor erodate cavitaţional de pe suprafaţa paletelor şi camerelor rotorice. În mod obişnuit, reparaţiile se efectuează la faţa locului, în hidrocentrală. Ele presupun îndepărtarea prin polizare, a materialului afectat de cavitaţie, urmată de depunerea unui strat rezistent la cavitaţie. De regulă, acest strat se obţine prin sudură, iar materialele de umplere utilizate sunt, în principal, de două tipuri:

- oţel martensitic, de acelaşi tip cu cel din care este confecţionată componenta reparată;
- oțel austenitic durificabil prin deformare plastică la rece, de tip UTP 730.

#### 10 Introducere - 1

În timp ce, în cazul sudării oțelurilor martensitice după reparație apar adesea probleme legate de tensiunile interne remanente, formate în timpul operației de depunere și care conduc ulterior la distrugeri prin coroziune fisurantă sub sarcină, obținerea straturilor sudate din electrozi de umplere de tip UTP 730 ridică dificultăți datorită sudabilității necorespunzătoare a acestui oțel, îndeosebi în situațiile în care sunt necesar a fi realizate straturi de grosimi peste 10 mm [58], [60]. Astfel de fenomene reduc simțitor durata de funcționare a agregatelor între două revizii consecutive și cresc, prin aceasta, costurile de exploatare.

Prin lucrarea de faţă, autorul încearcă să propună o soluţie alternativă de acoperire cu straturi protectoare a zonelor supuse eroziunii cavitaţionale de pe suprafaţa componentelor hidroagregatelor, prin utilizarea unor materiale rezistente la cavitaţie depuse prin pulverizare termică urmate sau nu de aplicarea unui tratament post pulverizare.

# 1.2. Objective

**Principalul obiectiv** constă în găsirea unei soluții adecvate de acoperire protectoare, rezistentă la cavitație și alte tipuri de solicitări, ce pot apărea în hidroagregate (uzare abrazivă, coroziune), prin analiza comparativă a mai multor tipuri de acoperiri, depuse prin pulverizare termică precum și a celor depuse cărora ulterior li s-a aplicat tratamente de retopire. Activitățile întreprinse pentru realizarea acestui obiectiv constau din:

- ✓ Studiu bibliografic asupra metodelor folosite în prezent în vederea creşterii rezistenţei materialelor la uzură cavitaţională şi uzare prin abraziune;
- ✓ Depunerea printr-un procedeu de pulverizare termică de straturi recomandate a avea o buna comportare la eroziune cavitațională;
- ✓ Tratamente de retopire pentru îmbunătățirea performanțelor straturilor depuse;
- ✓ Caracterizarea structurală, mecanică, la uzare si eroziune a straturilor depuse precum și a celor depuse și retopite ulterior în vederea optimizării parametrilor de depunere și retopire;
- ✓ Stabilirea unei metodologii de obținere a unor straturi performante rezistente la eroziune cavitațională depuse pe suprafețele componentelor.

# 2. UZAREA ȘI EROZIUNEA MATERIALELOR METALICE

# 2.1. Generalități

Cuvântul "tribologie" derivă din limba greacă: tribein= frecare și logos= știință. În traducere completă înseamnă "știința frecării" [15]. Termenul "Tribology" a fost propus pentru prima dată în 1966 de către un grup de specialiști englezi "Lubrication Engineering Working Group of Department of Education and Science" și s-a răspândit în întreaga lume cu aceeași semnificație care i-a fost atribuită [63]. În țara noastră sunt inițiate cercetări atât la Academia Română cât și în centrele de cercetare universitare.

Tribologia este un domeniu al științei și tehnologiei interacțiunii dintre două suprafețe în contact aflate în mișcare relativă [77]. În urma contactului și a mișcării relative dintre corpuri, apar solicitările de suprafață, care împreună cu tensiunile de suprafață, determină pierderi de energie și de material din cauza frecării dar și a modificării elementelor ca rezultat al uzurii.

<u>Scopul</u> tribologiei este de a reduce aceste perderi energetice și de material, prin reducerea uzurii și optimizarea condițiilor de frecare. În aria tribologiei se întâlnesc fenomene legate de frecare, uzare și ungere a mecanismelor, într-o strictă interdependență cu mecanica fluidelor și mecanica solidelor, fizica și chimia suprafețelor, studiul lubrifianților și al rezistenței materialelor.

# 2.2. Uzura suprafețelor metalice

Uzura pe suprafețele materialelor metalice este un fenomen complex ce include un număr mare de factori și condiții, dintre care factorii preponderenți sunt însă cei de natură mecanică, deoarece ceilalți factori îi sunt asociați acestuia. În general la baza procesului de frecare între suprafețele aflate în contact stau: tipul mișcării relative (rostogolire, alunecare sau pivotare), tipul frecării (fluidă sau uscată), nivelul încărcării și caracteristicile mediului de lucru.

# 2.2.1. Suprafețe de frecare

Suprafața de contact condiționează procesul de frecare dintre două suprafețe și asigură legătura dintre acestea, prezentând diferite configurații geometrice (puncte, linii, suprafețe cilindrice, sferice, plane) după cum se poate observa în Figura 2.1. Oricât de finisate ar fi aceste suprafețe, ele prezintă unele rugozități sau denivelări, care în prezența unei sarcini, viteze sau mediu lubrifiant, se vor deforma elastic, plastic sau se vor rupe (smulge).

Comportarea funcțională a mașinilor, a instalațiilor, a aparatelor depinde de calitatea inițială a zonei de contact, precum și de parametrii de exploatare (sarcină, viteză, mediu de lucru), care modifică continuu, cu o viteză mai mică sau mai mare, calitatea inițială. Calitatea suprafețelor de contact este caracterizată prin rugozitatea suprafețelor, starea fizico-mecanică, microstructura stratului superficial și tensiunile remanente, rezultate în urma prelucrării sau aplicării unui tratament termic final.



Figura 2.1 Diferite tipuri ale suprafețelor de contact: a) punct; b) cilindric; c) plană

### 2.2.2. Frecarea

Frecarea pură presupune contactul direct între corpurile aflate în contact, în timp ce în cazul frecării uscate între cele două corpuri se interpun și oxizi sau compuși chimici, ce rezultă din reacțiile cu mediul înconjurător a corpurilor în mișcare [47]. În funcție de prezența sau absența lubrifiantului dintre suprafețele în mișcare relativă, frecarea poate fi de două feluri: uscată și în prezența lubrifiantului. Existența unei pelicule de fluid între elementele cuplei de frecare constituie frecarea fluidă, care poate fi hidrodinamică sau hidrostatică. Între cele două cazuri (uscat și fluid), se interpune, în funcție de grosimea stratului, frecarea limită și frecarea mixtă.

# 2.2.2.1. Frecarea uscată

Rezultă din contactul direct al suprafețelor metalice în absența vreunei pelicule de lubrifiant între aceste suprafețe și este caracterizată prin valori mari ale coeficienților de frecare. Dacă în cazul ambreiajelor sau frânelor este cunoscută ca un fenomen util, în alte cazuri scoate utilajele din uz, deoarece produce efecte dăunătoare precum încălzirea și uzarea, efecte ce duc la apariția și menținerea unor vibrații (miscări sacadate). Existența mai multor teorii referitoare la frecarea uscată demonstrează evoluția în timp a cunoașterii acestui fenomen. Efectuarea unei analize a acestor teorii scoate în evidență faptul că forța de frecare reprezintă o însumare a mai multor componente, cum sunt cele pentru: forfecarea eventualelor microsuduri ale microasperităților metalului mai dur; învingerea rezistențelor la deplasarea și zgârierea suprafețelor de către particulele abrazive; producerea deformațiilor locale elastice sau plastice; învingerea aderenței suprafeței în contact direct [80]. Forța de frecare este influențată de un complex de factori cum ar fi: sarcina normală (F<sub>N</sub>), viteza de alunecare (V<sub>a</sub>), felul contactului, calitatea și rugozitatea suprafețelor în contact, materialele cuplei, caracterul rigid sau elastic al suprafețelor, temperaturile suprafețelor, prezența impurităților.

#### 2.2.2.2. Frecarea umedă

Asigură separarea suprafețelor solide printr-un film continuu de lubrifiant, ce are o grosime mai mare decât suma înălțimilor maxime ale microasperităților de pe suprafețe, împiedicând contactul dintre acestea. Aderența la suprafețele în mișcare joacă un rol important în formarea peliculei, straturile aderente de fluid punând, succesiv, în mișcare straturile vecine. Pelicula de fluid, prin intermediul frecării, diminuează mărimea forței de frecare în comparație cu frecarea uscată a acelorași suprafețe în aceleași condiții de exploatare. Rezultatul avantajos prin separarea completă a celor două suprafețe în frecare este diminuarea uzurii, iar scopul unor măsuri constructiv-funcționale în aplicațiile practice îl constituie menținerea ungerii fluide [65].

Regimurile de lubricație se disting în funcție de grosimea lubrifiantului. Dacă lubrifiantul are o grosime de ordinul a 10-100  $\mu$ m sau mai mult avem o lubricație cu film gros (regim hidrodinamic, hidrostatic, gazostatic, magnetohidrodinamic). Dacă filmul de lubrifiant este de ordinul 1-10  $\mu$ m rezultă o lubricație cu film subțire (regimurile limită, mixt, elastohidrodinamic) [36]. În tabelul 2.1 sunt indicate principalele modalități de realizare a filmelor portante de lubrifiant între suprafețele în mișcare.

Metoda	Varianta	Element caracteristic privind generarea presiunii în filmul de lubrifiant		
	Hidrodinamică propriu-zisă	Existența penei geometrice creată prin forma cuplei nedeformate		
Hidrodinamică	Elastohidrodinamică	Formarea penei geometrice prin deformarea locală a suprafețelor		
	Termodinamică	Formarea penei termice de vâscozitate		
	Magneto-hidrodinamică	Formarea penei electromagnetice		
Hidroctatică	Hidrostatică propriu-zisă	Introducerea lubrifiantului sub presiuneacreată de o pompă exterioară		
niulostatica	Prin forțe de energie	Crearea presiunii ca urmare a acțiunii forței centrifuge		

Tabel 2.1. Modalitatea de realizare a filmului portant de lubrifiant [36]

Pentru a asigura o frecare fluidă, respectiv forma dorită a peliculei portante, se poate proceda în două moduri:

- la frecarea fluidă hidrodinamică (întâlnită în lagărele de alunecare), filmul autoportant se creează în urma mișcării relative a suprafețelor, vâscozității și cantității de lubrifiant. Lubrifiantul se introduce din exterior între suprafețele în frecare fără presiune sau cu presiune redusă. Forma plană este adecvată spațiului dintre suprafețele în mișcare și se caracterizează prin diminuarea treptată a înălțimii interstițiului în direcția mișcării [36], [65]. Formele diferite ale interstițiului pot fi vizualizate în Figura 2.2;
- în schimb la frecarea fluidă hidrostatică, pelicula portantă este creată la introducerea din exterior a lubrifiantului sub presiune în funcție de mărimea presiunii medii din lagăr, rezultând o răcire bună, stabilitate și reglaj. În acest caz nu este necesară respectarea condițiilor de viteză și de formă a interstițiului, impuse de situația ungerii hidrodinamice.

KILLING CONTRACTOR <u>.....</u>// \_\_\_\_\_ pană curbă convergentă pană dreaptă pană plană convergentă . Unit plan convergent-divergentă convergent-divergentă

Figura 2.2 Diferite forme de interstiții [65]

# 2.2.3. Uzarea. Mecanisme și clasificare

Uzarea este definită de obicei ca fiind o îndepărtare de material de pe suprafața corpurilor solide, determinată de contactul și mișcarea relativă, în urma cărora se modifică starea inițială a suprafețelor de contact. Astfel, atât frecarea, cât și uzura sunt rezultate din același proces de contact tribologic, care are loc între două suprafețe aflate în mișcare [77]. Uzura apare în toate cazurile, în care există frecare, indiferent dacă aceasta este utilă sau dăunătoare, fiind unul dintre efectele implicite ale frecării. Rezultatul procesului de uzură se exprimă în unități de lungime, volum, masă, timp de funcționare până la scoaterea din uz. Cea mai mare provocare în rezolvarea problemelor de uzură este aceea de a anticipa tipul uzurii, la care vor fi supuse elementele.

Există trei moduri prin care se poate îndepărta material de pe o suprafață solidă: prin topire, prin reacție chimică sau prin îndepărtarea fizică a atomilor de pe suprafață. Procese mecanice și chimice pot acționa concomitent sau separat, precum abraziunea într-un mediu coroziv [76], [62]. Fenomenele, care intervin în procesele de uzare, sunt de natură mecanică, chimică și termochimică. Clasificarea formelor de uzare se face fie pe baza formei aparente de manifestare, fie prin factorii interni ce o determină. Literatura de specialitate conține după diverși autori, clasificări ce au la bază [47]:

- tipul mișcării relative (alunecare, rostogolire, alunecare-rostogolire);
- natura cuplului de materiale în contact (solid/solid, solid/abraziv, solid/lichid);
- forma de manifestare a uzurii (microașchiere, microsuduri cu smulgeri, formare de ciupituri);
- tipul proceselor din tribostrat.

#### 2.2.3.1. Tipuri principale de uzare

Literatura de specialitate din domeniul tribologiei oferă o mare varietate de clasificări ale tipurilor de uzură și în cele mai multe cazuri tinde să provoace confuzii în înțelegerea mecanismelor de uzare și a soluțiilor posibile pentru problemele de uzare. Totuși, în general, este acceptată clasificarea propusă de Barwell în 1957 cu privire la patru tipuri fundamentale de uzare, ce pot apărea atât la frecarea uscată cât și în prezența lubrifianților [65]. În Figura 2.3 sunt sintetizate principalele tipuri de uzare și derivatele acestora.



Figura 2.3 Categoriile principale de uzare și formele particulare a acestora [65]

### 2.2.3.2. Uzarea prin abraziune

În unele cazuri, mai ales în cercetare, ratele de uzură sunt determinate cu ajutorul instrumentelor abrazive, cu toate acestea, aproximativ o treime din totalul pierderilor economice sunt datorate uzurii abrazive [37]. Acest tip de uzură este produsă de particule dure provenite din procesul de uzare sau din exterior între suprafețele aflate în contact sau de asperitățile mai dure ale unora din suprafețele de contact.

Caracteristica suplimentară a procesului de abraziune constă în faptul că, de obicei, abrazivul are muchii unghiulare ascuțite, care produc o tăiere sau o forfecare asupra suprafeței expuse deteriorării, după cum se poate vizualiza în Figura 2.4. Condiția necesară apariției uzurii abrazive este diferența de duritate dintre suprafețe. Dacă intervine transferul de metal (prin uzură de aderență) în urma frecării cu o suprafață cu duritate mai mică, forma de uzură abrazivă se regăsește și pe suprafețe cu duritate mai mare.



Figura 2.4 Reprezentare schematică a uzurii abrazive [37]

Mecanismul uzării abrazive a fost studiat intens și descris de mai mulți autori în ultimele decenii [77]: Kruschov-1974, Moore-1974, Sin et al-1979, Gahr Zum- 1989, Hutchings-1992, Kato-1992, Bayer-1994, Bhushan- 1999, Kato și Adachi-2001, Adachi și Hutchings-2003, Stachowiak și Batchelor-2005, Atkins și Liu-2007, Siniawski et al-2007.

Forma de distrugere prin uzură abrazivă după Crudu [47] poate fi: fragilă cu formare de șanțuri, cvasifragilă - cu deformare microplastică și tenace - formare de deformații mari pe direcția de mișcare. Apariția uneia sau alteia dintre aceste forme depinde, în special, de raportul durităților suprafețelor în contact sau de raportul durității particulei abrazive și a suprafeței. Declanșarea procesului de uzură abrazivă se poate face și prin apariția unor oxizi, ca urmare a reacțiilor chimice între suprafețele în contact și mediul de lucru. Oxizii rezultați pot avea o duritate ridicată, superioară metalelor de bază. Ghimiși [65] susține că uzarea de abraziune se manifestă însoțită și de alte tipuri de uzură, astfel:

- împreună sau ca urmare a uzării de adeziune în cuzineții lagărelor;
- cu uzarea de coroziune (pe care o activează), de adeziune și oboseală în cilindrii motoarelor cu ardere internă;
- la malaxoarele de prelucrare a materialelor plastice, împreună cu uzarea de coroziune și adeziune;
- la distrugerea unor etanșări din industria chimică prin acțiunea abrazivă a produselor uzării de coroziune;
- la distrugerea unor etanșări.

Abraziunea la tensiuni scăzute sau abraziunea prin zgâriere este provocată de alunecarea particulelor care se mișcă liber pe suprafața expusă deteriorării. Presiunile implicate și tensiunile scăzute nu depășesc rezistența la strivire a materialului abraziv, astfel încât particulele dure și ascuțite produc zgârierea. Cu cât abrazivul este mai ascuțit, viteza de abraziune crește. În schimb, duritatea suprafeței supusă deteriorării face ca viteza de abraziune să descrească. Un exemplu ar putea fi mersul pe jos pe o podea cu murdărie între pantofi și podea.

Abraziunea la tensiuni înalte este carcaterizată de contactul intens dintre abraziv și suprafață. Zgârierea este mult mai severă (adâncă) ca la abraziunea cu tensiuni scăzute, rezultând în unele cazuri deformarea plastică a suprafețelor. Dacă suprafața deteriorată ar avea o rezistență la compresiune mai mare decât cea a abrazivului, rezistența la această forma de uzare ar fi mai mare. Acest tip de abraziune se regăsește într-un concasor de cărbune.

<u>Abraziunea prin scobire</u> este cea mai severă formă, mecanismul acestei categorii de uzare are la bază o deformare plastică urmată de îndepărtarea de așchii, iar fenomenul de oboseală are un rol indiscutabil în acest proces [106]. Deteriorarea suprafeței este rezultatul unui impact repetat a unor particule din materiale dure și puternice, îndepărtând materialul metalic prin fenomenul de oboseală. Un exemplu clasic în acest sens sunt excavatoarele pentru săpat sau spart în betoane. Această formă de abraziune este asociată atât cu abraziunea la tensiuni scăzute cât și cu abraziunea la tensiuni înalte, deoarece, atunci când o piatră e zdrobită, o parte din bucăți vor zgăria în condiții de tensiuni reduse, iar unele vor zgâria în condiții de tensiuni ridicate [24].

<u>Abraziunea prin lustruire</u> nu este asemenea mecanismelor menționate anterior la celelate tipuri de abraziune. Lustruirea este materialul eliminat de pe o suprafață solidă, astfel încât rugozitatea suprafeței este redusă. Cel mai bun exemplu este lustruirea probelor supuse examinării microstructurale. O suprafață perfect lustruită nu prezintă zgârieturi atunci când este examinată la microscop. În Figura 2.5 poate fi vizualizată o poză efectuată cu microscopul optic metalografic în urma operației de lustruire ce nu prezintă zgârieturi.



Figura 2.5 Probă dintr-un strat depus prin meoda HVOF, lustruit perfect pentru o analiză a microstructurii

#### 2.2.3.3. Uzare prin eroziune

Termenul "uzura de eroziune" face referire la un număr nespecificat de mecanisme de uzură, care își fac apariția la impactul particulelor relativ mici cu suprafețele componentelor expuse. Această definiție se referă mai mult la considerente practice, decât la înțelegerea fenomenului.

#### 18 Uzarea și Eroziunea materialelor metalice - 2

Uzarea prin eroziune este determinată de impactul repetat al unei particule solide sau lichide pe suprafața unui solid, având ca rezultat în zona de contact, alunecarea particulei și modificarea treptată a formei suprafeței prin deformarea acesteia, iar într-un final smulgerea de material și scoaterea din uz a suprafeței. După Iovănaș R. și Iovănaș D. (2005) [80], pe suprafețele ductile apar goluri și scobituri, iar pe suprafețele fragile apar și se propagă fisuri. Dimensiunile acestor deteriorări depind de dimensiunile particulelor, forma, construcția, viteza și unghiul de atac. Ghimiși spune că uzura de eroziune este influențată de direcția și viteza jetului purtător, de particule, precum și de carcateristicile mecanice ale suprafeței [65]. Pentru determinarea intensității de uzare prin eroziune se folosește modelul lui Nepomniasci, potrivit căruia apariția particulei de uzură are la bază oboseala cauzată de frecare în procesul de ciocnire și deformare a suprafeței [65].

Acest proces de uzură prin eroziune este întâlnit des în rotoarele hidroturbinelor, rotoarele pompelor din sistemele de lucru în namol, pe elicele aeronavelor, paletele turbinelor din hidrocentrale sau paletele turbinelor cu gaz.

<u>Impactul cu particule solide</u> este rezultatul combinat al mai multor mecanisme de uzare, având ca rezultat un proces similar cu cel al uzării abrazive. În Figura 2.6 se pot vizualiza câteva din mecanismele cunoscute în uzarea de eroziune la impactul cu particule solide.



Figura 2.6 Mecanismele specifice uzurii de eroziune cu particule solide: a) abraziune la unghiuri reduse de impact; b) deformare plastică sau rupere fragilă, la viteză medie și unghi mare de impact, cu formare de particule ce au aspect de fulgi; c) oboseală de suprafață la viteză redusă a particulelor și unghi mare de impact; d) caracter termomecanic din care rezultă topirea stratului superficial, la o viteză mare a particulei; e) eroziune macroscopică cu efecte secundare (fisuri, desprinderi particule); f) în rețeaua cristalină impactul particulelor foarte mici provoacă eroziunea la nivel atomic și molecular; 1,2,3 – este numerotarea în care particulele lovesc suprafața.

Unghiul de atac (unghiul dintre suprafața erodată și traiectoria particulei) și viteza de impact au un efect important asupra ratei de uzură prin eroziune. Unghiurile de atac pot varia de la 0<sup>°</sup> la 90<sup>°</sup>. Uzura este neglijabilă la unghiuri egale cu zero, deoarece particulele erozive nu au impact asupra suprafeței, însă la unghiuri în jurul a 20<sup>°</sup> poate apărea uzură severă, dacă particulele sunt dure și suprafața este moale.

Unghiurile mici favorizează mecanismul uzurii similar procesului de abraziune, deoarece particulele au tendința de a forma uzură pe întreaga suprafață după impact. De cealaltă parte, unghiurile mari de impact sunt cele specifice uzurii prin eroziune. În cazul în care particula erozivă are o viteză mică, tensiunea de impact este insuficientă pentru apariția unei deformări plastice, rezultând doar o uzură la oboseală a suprafeței. Dacă viteza la impact este mare, atunci este posibil ca suprafața erodată să se deformeze plastic la impactul particulelor și să reacționeze diferit (rupere fragilă, fisuri, topirea stratului de suprafață) în funcție de forma și mărimea acestora [195].

Impactul cu particule lichide este de asemenea un proces de eroziune ce se explică prin apariția undelor de șoc ce trec printr-un lichid, care are o viteză mare. Aceste unde de șoc determină apariția unor presiuni mari la lovirea unei suprafețe solide, provocând tensiuni, după cum se poate observa și în Figura 2.7. În urma impactului repetat al particulelor lichide, la viteză mare, rezultă smulgeri de material din suprafața solidului erodat. Impactul picăturilor de apă pe o suprafață solidă dă naștere la tensiuni de încărcare asemenea impactului cu jet de lichid susține Bourne (2005) [19]. Aceste mecanisme ale uzurii cu particule lichide în contact cu diverse materiale au fost intens studiate de Bowden & Brunton (1961), Preece (1979), Adler (1999), Bourne (2005) [19].



Figura 2.7 Mecanismul eroziunii prin particule lichide pe o suprafață solidă, unde: V= viteza fluidului la impact [19]

Acest tip de uzură depinde de viteza particulelor lichide și de apariția undelor de șoc, determinând apariția unor tensiuni de contact la impactul cu materialul solid. La o viteză mică, materialul se macină, se formează haotic mici cratere, ulterior, în timp aceste cratere se măresc și se unesc, iar aspectul suprafeței devine neuniform și foarte rugos.

#### 20 Uzarea și Eroziunea materialelor metalice - 2

Marginile craterelor formate inițial sunt smulse din material la impacturile repetate cu picăturile de fluid, pentru că sunt fragile iar craterul se mărește. La viteze mari, efectul este mai accelerat, formându-se cratere mai mari și mai adânci. Dacă materialul este casant, stratul superficial se poate rupe sau exfolia pe zone relativ întinse.

<u>Eroziunea prin cavitație</u> este cunoscută ca un fenomen dăunător care apare în: echipamentele hidraulice, componentele turbinelor ce funcționează în mediu de abur, elicele navelor maritime, etc. Acest tip de uzare produce în straturile superficiale alunecări și deformări plastice, apoi la baza neregularităților se inițiază fisuri, care treptat se propagă în material (exemplu în Figura 2.8). Prin formarea unor serii de micro-cratere în suprafața expusă la cavitație, componenta este distrusă și scoasă din uz. Un exemplu al efectului cavitației este cel al producerii de vibrații și oscilații puternice la elice. Distrugerea suprafeței are loc la început foarte lent, apoi brusc se accelerează. În literatura de specialitate, acest fenomen este amplu dezbătut de cercetătorii din mai toate domeniile, unde acesta își face apariția. Acest mod specific de uzare este descris succint în subcapitolul 2.3.

Caracteristica principală a eroziunii prin cavitație este faptul că atacă cea mai slabă fază a unui material. Spre exemplu, în cazul materialelor metaloceramice, care conțin adesea un material dur, cum ar fi particule din carbură de wolfram (WC) într-o matrice metalică mai moale, cavitația poate disloca carbura de wolfram, prin eliminarea treptată a matricei din jur. Astfel, ameliorarea rezistenței la uzură depinde de proprietățile liantului, mai degrabă decât a WC [72].



Figura 2.8 Mecanismul eroziunii cavitaționale care atacă fazele slabe dintr-o microstructură

<u>Eroziunea cu suspensie (mâl)</u> determină o pierdere progresivă de material de pe suprafața unui solid în urma alunecării sau curgerii unui amestec de particule solide cu un fluid. Acest amestec poartă denumirea de mâl sau noroi și depinde de factori cum ar fi: mărimea și distribuția particulelor, concentrația de particule solide în faza lichidă, temperatura și vâscozitatea amestecului.

Viteza de curgere a amestecului, de asemenea, are un efect distructiv asupra suprafeței expuse. Fenomenul este întâlnit în conductele de pompare la extragerea din mină a cărbunilor si minereurilor, la extracția petrolului [187] și la pomparea betonului folosit în construcții. Cel mai simplu exemplu este cel al eroziunii solului, când sunt ploi puternice în urma cărora se formează alunecări de noroi. Așadar, în funcție de domeniul în care este întâlnit, fenomenul de uzare prin eroziune cu mâl se manifestă în mai multe moduri. De obicei, acestea sunt caracterizate prin tipul de mișcare (oscilantă, continuă, circulară) și natura fluidului (petrol sau alte lichide decât apa).

#### 2.2.3.4. Uzarea prin adeziune

Mecanismele acestui tip de uzare sunt legate de existența pe suprafețele de contact a unei rugozități date, cât și a unor denivelări. Acestea determină ca realizarea contactului între suprafețe să fie pe o suprafață aparentă "A" mai mică decât suprafața nominală "B", ceea ce duce la presiuni locale mari cu depășirea limitei de curgere [47]. În absența ungerii, uzarea de adeziune apare în toate formele de frecare, ce au un coeficient ridicat, fiind explicată prin apariția unor punți de sudură între microzonele de contact sau interacțiuni atomice între asperitățile în contact, ce duc la deformații plastice. Deși sunt multe teorii care tratează acest fenomen, cea mai severă formă a uzurii de adeziune este gripajul (griparea).

<u>Griparea (gripajul)</u> apare la sarcini mari, în lipsa lubrifiantului sau la străpungerea peliculei de lubrifiant, în urma unor încălziri ridicate până la temperatura de topire a materialului. Sub acțiunea sarcinii, suprafețele metalice aflate în mișcare relativă se apropie la o distanță de interacțiune atomică, situație în care adeziunile sau microcontactele puternice nu mai pot fi forfecate și deplasarea relativă între suprafețe încetează, cupla de frecare fiind astfel blocată [80]. În urma gripajului, își face apariția fenomenul abraziv, datorită particulelor ce se desprind.

<u>Uzura adezivă</u> este influențată de imperfecțiunile și impuritățile suprafețelor aflate în contact, astfel prin frecare uscată, rezultând joncțiuni adezive (punți sudate între suprafețe), de aici și denumirea de "sudare la rece". Acest tip de uzare adezivă este dependentă de material. Dacă se află în contact diferite materiale, mecanismul procesului de uzare se face prin transfer de particule ale metalului cu coeziune mai mică la cel cu coeziune superioară și nu numai. Ruperea adezivă se poate produce în substratul oricărui material din cele două aflate în contact, observându-se un transfer de material (Figura 2.9) și formarea de micro-suduri dure.



Figura 2.9 Mecanismul formării și ruperii prin uzare adezivă a două suprafețe solide aflate în contact

Uzura prin sudare la rece este caracteristică frecării corpurilor solide, se produce la presiuni de contact mari și viteze relativ mici, rezultând micro-adeziuni între suprafețe, ca urmare a deformărilor plastice și a sudurilor la rece. Gripajul este fenomenul final al acestei forme de uzură, mai ales la cuplurile de materiale identice, precum și la cuplurile cupru-aluminiu sau oțel-aluminiu [8]. Adeziunea este influențată atât de structura cristalină a metalului, cât și de reactivitatea chimică sau electropozivitatea fiecărui metal. Experimental a fost observat că metalele cu structură hexagonal compactă au cea mai mică adeziune, pentru că au planele de alunecare mai distanțate și sunt metale mai puțin ductile decât cele cu structura cu fețe centrate sau cubic centrate [175].

<u>Uzarea prin fretare</u> conține toate formele de uzare și este întâlnită atunci când suprafețele solide se deplasează prin oscilare (vibrare) relativă cu amplitudini foarte mici [175]. În literatura străină acest fenomen este denumit "uzură de fretting" sau "fretting corosion", iar în țara noastră se mai numește "uzură de contact". De obicei este întâlnită în cuple de frecare cum ar fi articulațiile, cuplajele, ansamblările presate sau canelurile. Procesul uzurii de contact se produce prin intermediul a trei procese:

- inițierea fisurilor prin mișcare de oscilație, apoi propagarea acestora;
- formarea particulelor de uzură ca urmare a procesului de oboseală superficială;
- detaşarea particulelor de uzură (acestea pot fi abrazive).

Tomlinson în 1927 a dat denumirea de "fretting corosion" fenomenului, după ce a observat un oxid roșu pe componentele din sistemul lui experimental, oxid rezultat în urma reacțiilor chimice cu oxigenul din aer [183]. Este explicabil faptul că atât adeziunea, datorită transferului de material de pe o suprafață pe alta, cât și abraziunea, prin crearea de fisuri pe suprafață, facilitează și intensifică coroziunea de fretting prin formarea microcelulelor galvanice [94].

Cercetările făcute în Franța identifică trei moduri de manifestare a frettingului: uzura de fretting, oboseala de fetting și coroziunea de freetting. În procesul uzurii de fretting mișcarea suprafețelor este datorată unor vibrații exterioare, deplasarea relativă dintre suprafețe, ca o consecință a încercării de oboseală, poate conduce la oboseala de fretting, în timp ce prezența resturilor de oxid sau producerea unor reacții chimice, determină coroziunea de fretting [65]. Acest fenomen de fretting poate fi întâlnit în centrale nucleare [169], implanturi chirurgicale (mai ales implanturi ortopedice) [162], paletele rotorice și statorice din turbine [66], diverse aplicații aeronautice (aripa fixă a aeronavelor) [74] sau în motoarele Diesel de mari dimensiuni (motoare marine) [87].

<u>Uzarea oxidativă</u> funcționează în condiții de frecare cu regim uscat sau limită și apare acolo unde este mișcare de alunecare, de rostogolire sau combinații dintre cele două [47]. După modelul cantitativ de evaluare, acest proces de uzare oxidativă se desfășoară în trei etape:

- difuzia oxigenului în suprafața metalică;
- creşterea filmului de oxid;
- distrugerea filmului de oxid, ca urmare a vitezei de rostogolire sau alunecare şi a presiunilor locale de contact.

Particulele solide de oxizi se desprind de pe metal și erodează continuu straturile fragile ale suprafeței. Viteza de alunecare sau rostogolire, în condiții de frecare uscată, influențează intensitatea procesului, dar depinde și de caracteristicile materialului. La un oțel recopt, viteza este de 1-4 m/sec, la un oțel călit până la 7 m/sec. La materiale nemetalice (mase plastice, compozite) apare la viteze mult mai mici [47].

Utilizarea materialelor rezistente la coroziune are drept rezultat stoparea procesului de uzare oxidativă. Oțelurile austenitice sau feritice, aliajele pe bază de nichel [116] sau pulberile compozite [115] sunt predispuse la uzura oxidativă.

#### 2.2.3.5. Uzarea de oboseală

Uzarea de oboseală este rezultatul solicitărilor ciclice a suprafețelor aflate în contact, urmată de deformații plastice în rețeaua atomică a stratului superficial, suprapuse mișcării de alunecare, rostogolire, brinelare sau combinații ale acestor mișcări. Factorii, care influențează uzarea de oboseală sunt: temperatura, tipul solicitării, concentrarea eforturilor, frecvența solicitărilor variabile, dimensiunile pieselor [80].

Apariția uzării prin oboseala de contact este dependentă de defectele de material existente în suprafața piesei (incluziuni nemetalice sau goluri) și de defectele suprafeței de frecare, provenite din prelucrări mecanice (zgârieturi, crăpături, pete, gropițe) [124]. Din practică, se observă ca uzarea de oboseală poate fi însoțită de uzarea de adeziune, abraziune sau coroziune [94]. Acest tip de uzură apare, în general, sub formă de desprinderi de particule din material, lăsând urme caracteristice fiecărui gen de uzare. În general, componentele expuse acestui tip de uzare au o durată de viață redusă și sunt scoase repede din uz.

<u>Pittingul</u> este o formă a uzării de oboseală a suprafețelor cu contacte punctiforme sau liniare și se recunoaște sub forma caracteristică de cratere sau ciupituri. Oboseala stratului se manifestă prin fisuri fine la suprafață, în punctele de concentrare a tensiunilor sau la o anumită adâncime, în imediata apropiere a suprafeței, în locul unde există efortul unitar maxim de forfecare. La presiuni mari de contact, un lubrifiant cu vâscozitate scăzută pătrunde în fisuri, contribuind la dislocarea unor particule de material printr-o puternică acțiune de pană. Astfel, la început apar mici ciupituri, care, în timp, prin acumulare, se transformă în mici cratere [80].

Prezența unui film de lubrifiant este neceasară pentru ca pittingul să se poată produce. S-a demonstrat că rolul lubrifiantului este numai de a propaga fisura de oboseală, datorită presiunii mari hidrostatice ce se dezvoltă în perioada contactului, în fisurile în care acesta pătrunde [94]. Pentru că formarea pittingului depinde de apariția primelor fisuri, în care pătrunde lubrifiantul sub presiune, pentru ca apoi să se formeze fisuri secundare, perpendiculare pe cele principale, se poate spune că pittingul are o formă de manifestare incipientă și una progresivă. Mecanismul formării acestui tip de uzură poate fi observat în Figura 2.10

<u>Exfolierea sub formă de fulgi</u> este o altă formă a uzurii de oboseală, care, din cauza dezvoltării fisurilor, deteriorează suprafața prin desprinderi de material sau oxizi sub formă de fulgi. De cele mai multe ori, exfolierea este activată de tensiunile interne rămase în urma tratamentelor termice defectuoase de călire, cementare sau nitrurare, prin micșorarea mobilității atomilor în rețea [80]. În practică, s-a observat creșterea tendinței de exfoliere cu creșterea conținutului în incluziuni.

În lipsa acestor incluziuni, chiar materialele moi prezintă rezistență sporită față de uzarea prin exfoliere. Se cunosc două modele pentru explicarea uzării prin exfoliere [154]:

exfolierea metalului de pe suprafață are loc în urma unei forfecări produsă de o joncțiune tare, creată prin contactul unor asperități;

#### 24 Uzarea și Eroziunea materialelor metalice - 2

 exfolierea apare în urma unui proces cumulativ, metalul fiind forfecat în mică parte la fiecare trecere a asperităților, dar desprinderea are loc numai după ce a trecut un număr mare de asperități peste fiecare punct al suprafeței respective.



Figura 2.10 Mecanismul formării uzurii de tip pitting între două suprafețe a) și b) de tip cilindru, unde: P= presiunea lubrifiantului, R= ruperea în timp a suprafeței rezultând mărirea ciupiturii, T= tensiunile din suprafața materialului, L= lubrifiantul

<u>Uzarea de impact</u> este cauzată de ciocnirea repetată a două suprafețe opuse, printr-o serie de impulsuri cu tensiuni mari. Acestă formă de uzură necesită suprafețe plane sau aproximativ plane, de întindere mare (Figura 2.11 a și b). În general, conține mecanismele de bază ale uzării de adeziune, abraziune sau oboseală superficială. Datorită faptului că este mai intensă decât uzarea de oboseală normală, dimensiunea particulelor desprinse din suprafețele expuse sunt mai mici și mai sfărâmicioase. Reprezentarea schematică a mecanismelor uzării de impact poate fi observată în Figura 2.11.

Din cauza impulsurilor repetate și a energiei mari de impact, își fac apariția deformările plastice sau elastice și oboseala de suprafață, însoțite de declanșarea particulelor sfărămâcioase datorită formării fisurilor [50], [51]. De asemnea, își poate face apariția și fenomenul de uzare oxidativă, dacă oxigenul din atmosferă crează o peliculă de oxid pe material. Componentele din fier și oțel sunt predispuse la uzarea de impact prin tribo-oxidare, mai ales la temperaturi ridicate, la care are loc oxidarea rapidă [50].

<u>Brinelarea</u> este o altă formă caracteristică oboselii de suprafață, cauzată de impactul local repetat, vibrații sau suprasarcină. Acest fenomen este întâlnit frecvent la solicitarea rulmenților și chiar în determinarea durității materialelor prin identare cu metoda Brinell [199]. În funcție de intensitatea vibrațiilor, condiția de ungere și de sarcină, combinate cu agenți corozivi, se formează depresiuni locale pe suprafața solidului, fenomen numit brinelare falsă. În mod normal, rezultatul vibrațiilor duce la spargerea locală a lubrifiantului (de protecție), ajungând în contact metal cu metal.

De obicei, în prezența agenților corozivi, unde apar pete locale sau depresiuni, când pelicula de protecție dintre suprafețe este distrusă de impacturi repetate, își face apariția brinelarea falsă [92]. În Figura 2.12 poate fi vizualizată oboseala de suprafață prin brinelare.



Figura 2.11 Reprezentarea mecanismelor uzării de impact: a) și b) impactul pe suprafețe plane și curbe; c) material moale la o viteză mare de impact; d) material fragil la o viteză mare de impact; e) uzură oxidativă urmată de uzura de impact; f) propagarea lentă a fisurilor în straturile de suprafață



Figura 2.12 Mecanismele oboselii de suprafață prin brinelare: a) reprezentare schematică a identării cu penetratorul Brinell; b) urme sau depresiuni locale pe cămașa unui rulment în urma ruperii peliculei de lubrifiant

#### 26 Uzarea și Eroziunea materialelor metalice - 2

#### 2.2.4. Metode de măsurare a uzurii

Uzarea componentelor instalațiilor conduce treptat la o modificare a dimensiunii acestora și a parametrilor de lucruîn procesele de exploatare. Un rol important în prevenirea uzării îl are lubrifierea echipamentelor și instalațiilor. La determinarea uzării trebuie să se țină cont de modul de formare al acesteia. Uzarea se clasifică în: uzare normală de exploatare și uzare accidentală sau de avarie. Ambele tipuri sunt determinate de factori precum sunt cei termici, mecanici sau electrochimici, calitatea materialelor și a suprafețelor prelucrate, calitatea lubrifianților și regimul de funcționare. Câteva din metodele de măsurare a uzurii, în funcție de mijloacele de măsurare, se regăsesc în cele ce urmează [65]:

- metoda cântăririi se aplică la piese greu de măsurat și mai ales la piese cu masă redusă;
- metoda profilografiei constă în ridicarea profilului microasperităților de frecare la diferite intervale de timp;
- metoda micrometrării permite determinarea modificărilor dimensionale ale mărimilor liniare prin măsurarea dimensiunilor înainte și după un anumit timp de funcționare;
- metoda amprentelor în cele mai multe cazuri se determină cu ajutorul unui aparat pentru măsurarea durității;
- metoda indicilor funcționali constă în aprecierea uzurii organelor de mașini pe baza puterii consumate sau dezvoltate, în baza pierderilor, a forței de tracțiune pe care o dezvoltă sau pe care o necesită mașina respectivă;
- metoda cu trasori radioactivi se introduce material radioactiv în piesa de cercetat și se înregistrează cu ajutorul unui contor numărul de impulsuri datorate particulelor de material radioactiv antrenate odată cu produsele uzării de către lubrifiant;
- metode chimice sunt metode precise, prin care se determină conținutul de metal din lubrifiant, putând fi completate cu analize spectroscopice pentru identificarea materialelor respective.

# 2.3. Eroziunea cavitațională

# 2.3.1. Considerații generale

Eroziunea cavitațională este rezultatul transmiterii spre suprafața materialului a forțelor generate prin implozia repetată a unor bule cu vapori, formate în zonele în care presiunea lichidului aflat în mişcare este superioară presiunii de vaporizare. Drept urmare, are loc condensarea vaporilor și reabsorbirea gazelor, fenomenul de implozie fiind însoțit de fenomene fizice și chimice, acționând direct sau indirect (unde de presiune) asupra pereților solizi. Fenomenul general de eroziune este caracterizat de trei tipuri de uzură și anume:

- uzura de cavitație (cuprinzând și uzura de impact cu jet lichid);
- uzura hidro-abrazivă;
- uzura gazo-abrazivă.

În toate cazurile, comportarea materialului depinde de solicitările date de colapsul bulelor de cavitație, șocul unei picături de fluid sau al unui jet și de impactul particulelor solide aflate în suspensie în fluid. Efectele acestor solicitări depind de intensitatea impactului și de numărul de repetări al acestuia.

Acest proces violent, în decursul căruia apar presiuni și temperaturi ridicate, capabile să producă deteriorarea mai multor materiale utilizate în tehnică, este analizat de cercetătorii din mai toate domeniile.

După Bartha și Javgureanu (1998), fenomenul complex de apariție și dispariție a bulelor cavitaționale în interiorul unui lichid se numește cavitație [12]. În viziunea marelui academician Anton Ioan, cavitația este denumirea generică a unui fenomen complex, ce cuprinde formarea, dezvoltarea sau surparea unor discontinuități în interiorul unui lichid aflat în mișcare sau repaus, în urma unor modificări locale a echilibrului de stare [149]. Cavitația distruge suprafețele cu care vine în contact prin efectele menționate cumulate. Suprafața materialelor supuse cavitației, după un timp, prezintă fenomene de eroziune sub forma unor carii de adâncimi neregulate cu aspect de burete. Un exemplu simplu de zi cu zi este dat de o seringă după cum spun Jean-Pierre Franc și Jean-Marie Michel (2005). Umplerea corectă a seringii, necesită o mișcare a pistonului relativ lentă, în caz contrar, coloana de lichid se rupe și se oprește umplerea. Din cauza pierderilor în interiorul acului, presiunea în seringă scade și crește o dată cu viteza pistonului, apărând fluctuații de presiune rezultând cavitația [85].

Urmărind dezvoltarea în timp a bulei de cavitație, se admite că distrugerea cavitațională este determinată de efectele mecanice, șocurile de suprapresiune generate la surparea bulei, jeturile foarte subțiri, cu viteză foarte mare, care apar atunci când bula se transformă într-o formă toroidală (Figura 2.13) sau atunci când se sparge direct [38].



Figura 2.13 Bula de cavitație cu formă toroidală (MB- material de bază; S- suprafață)

În situația în care acțiunea factorilor distructivi este foarte intensă (cazul în care curgerea are caracter oscilant), distrugerea suprafețelor supuse fenomenului cavitațional poate avea loc într-o perioadă scurtă de timp. Eroziunea prin cavitație își face apariția în mai toate domeniile tehnicii, în care intervine mișcarea fluidelor. Acest fenomen provoacă daune locale pe componentele turbinelor hidraulice cu adâncimi de peste 10 mm/an [22]. Rezultatul final este o reducere a producției de energie, din cauza timpul de nefuncționare, scăderea productivității, a eficienței și creșterea costurilor de întreținere.

# 2.3.2. Teorii și tipuri de cavitație

Mulţi cercetători admit că surparea bulelor de cavitaţie, respectiv undele de presiune, care lovesc suprafaţa solidului, sunt considerate a fi sursa forţelor, ce distrug suprafeţele expuse. Cu toate acestea, există mai multe teorii cu privire la mecanismul prin care se produce eroziunea cavitațională, ca urmare a imploziei bulelor de vapori în imediata vecinătate a suprafeței solide, respectiv:

- teoria mecanică;
- teoria termodinamică;
- teoria chimică;
- teoria electrochimică.

În ipoteza mecanică, după Băran (2001), suprafaţa materialului este solicitată mecanic de suprapresiunile produse de implozia bulelor cu vapori. Rezultatele solicitărilor mecanice, care acţionează asupra componentei sunt: frecarea (Silberand 1912), șocul tangenţial (Föttinger), impactul unor jeturi sau microjeturi la surparea bulelor (Kornfeld şi Suvorov 1944) şi, respectiv, şocul hidraulic [13].

Teoria termodinamică are la bază ipoteza dezvoltării de temperaturi înalte prin recondensarea vaporilor în zona cavitațională prin două mecanisme. Unul este comprimarea gazelor la surparea bulelor cavitaționale, iar celălalt solicitarea mecanică a materialului în momentul spargerii bulei, solicitare la care apar dislocări interne cu degajare de căldură. Prin contact direct, local, suprafețele solide se încălzesc și se deformează mai ușor la șocul hidraulic datorat imploziei. Din această teorie rezultă că efectele termice ale cavitației nu constituie cauza propriu-zisă a eroziunii, ci o condiție favorabilă șocurilor hidraulice [13].

Spre deosebire de cele două teorii, în care există și solicitări mecanice, în teoria chimică fenomenul de cavitație în ansamblu este însoțit de efecte pur chimice. Aceste efecte distrug metalele prin oxidare sau corodare, explicându-se astfel acțiunea mediilor corozive sau oxidarea în gaze uscate (Figura 2.14), accelerată de efectul temperaturilor înalte [38].



Figura 2.14 Oxidare în mediu de gaze uscate

La baza teoriei electrochimice sunt prezente mai toate fenomenele de distrugere a metalelor imersate în electroliți. În aceste condiții, metalele emit ioni pozitivi și rămân încărcate din punct de vedere electric negativ, devenind astfel catodul unei pile electrice. Spre exemplu, fierul deformat la rece, introdus în electrolit, devine instabil la atacul chimic prin crearea de microcurenți rezultați între diferite elemente galvanice, ce se formează la suprafața acestuia.

În concluzie, se poate afirma că factorul comun, specific eroziunii cavitaționale este de natură mecanică, deoarece fenomene cum sunt cele chimice, electrochimice, electrice sau termice sunt asociate celui mecanic. Influența acestor factori asupra intensității atacului cavitațional este determinată de condițiile concrete de evoluție ale procesului de eroziune.

Dacă se ia în considerare cauza, care a determinat producerea cavitației, se poate distinge între:

- cavitaţia hidrodinamică, produsă prin variaţia de presiune într-un lichid, care curge cu viteză;
- cavitaţia acustică, rezultată datorită variaţiei presiunii într-un lichid, prin care trec ultrasunete;
- cavitația optică, formată în urma ruperii unui lichid din cauza luminii de mare intensitate sau de un laser;
- cavitaţia de particule produsă prin orice tip de particule elementare, ce se rup din lichide, cum ar fi o cameră cu bule.

Cavitația hidrodinamică și cavitația acustică sunt rezultatul tensiunilor existente într-un lichid, în timp ce cavitația optică și cavitația de particule sunt o consecință a concentrării locale de energie. Din punct de vedere al intensității fenomenului de cavitație, într-un an de funcționare în regim normal la o hidrocentrală, pot să apară următoarele tipuri de cavitație [38]:

- cavitaţie redusă, în cazul apariţiei unui pitting cu adâncimea între 1,6 3 mm în oţel carbon după 2 ani de funcţionare;
- cavitaţie medie, dacă apar cratere superficiale cu adâncime mai mare decât 1,6 mm în oţeluri inoxidabile austenitice într-un an;
- cavitaţie intensă, când apare un piting cu adâncime de peste 3 mm în oţeluri inoxidabile la 6 luni de funcţionare sau mai puţin.

Toate aceste teorii au în vedere faptul că fenomenul de cavitație conduce la distrugerea rapidă a materialelor metalice, motiv pentru care, găsirea unei soluții pentru creșterea rezistenței la eroziunea cavitațională continuă să preocupe și în prezent atât oameni de știință și cercetătorii, cât și producătorii de componente hidromecanice și firmele de întreținere a acestora.

# 2.3.3. Factori de influență

Tendinţa de a construi turbine hidraulice moderne, de sporire a turaţiei, de reducere a greutăţii specifice a maşinii, respectiv de creştere a puterii unitare a condus la intensificarea fenomenelor de cavitaţie. După cum susţine Acad. Ioan Anton (1985), la scăderea randamentului unei turbine cu 1% în urma cavitaţiei, sub toate aspectele sale caracteristice (zgomote, vibraţii, eroziune), rezultă un efort economic de creştere a investiţiei, prin scumpirea maşinii hidraulice cu aproximativ 10% [4]. În rotorul turbinelor hidraulice, datorită proceselor complexe hidrodinamice, sunt favorizate anumite zone cu presiuni scăzute, ceea ce duce la stadiul incipient al cavitaţiei şi la dezvoltarea acestui fenomen.

De regulă, aceste presiuni scăzute își fac apariția pe intradosul paletelor rotorului, indiferent de regimurile de funcționare. Eroziunea cavitațională este influențată de mai mulți factori, dintre care cei mai importanți sunt [84]:

- viteza de curgere a fluidului;
- dimensiunile componentei şi materialului din care aceasta este confecționată;
- rezistența la uzare a componentelor ce constituie traseul și vin în contact cu fluidul;
- regimul de lucru;
- condiţiile de coroziune;
- rugozitatea suprafețelor erodate;
- efectele termodinamice.

# 3. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL PREVENIRII ȘI LIMITĂRII EROZIUNII CAVITAȚIONALE

# 3.1. Proprietățile materialelor utilizate pentru protecția suprafețelor

Din cercetările experimentale în domeniul cavitației rezultă că materialele cele mai rezistente la cavitație sunt oțelurile inoxidabile și cele mai puțin rezistente sunt materialele fragile și casante [38]. Dacă se prezintă grafic pierderea de material  $\Delta G$  în funcție de timp se obțin curbe ca în Figura 3.1.



 $\Delta G$ - pierdere material; T- timp [38]

Pentru a asigura o bună rezistență la eroziunea cavitațională, materialele utilizate trebuie să prezinte un ansamblu de proprietăți: rezistență mecanică, duritate, tenacitate, rezistență la oboseală și rezistență la coroziune. Sudabilitatea este, de asemenea, un aspect important, în cazul în care se utilizează straturi rezistente la cavitație, care se depun prin sudură pe substraturi de diferite tipuri. Până în prezent, în cazul materialelor depuse prin sudură, cele mai bune rezultate în ceea ce privește rezistența la eroziunea cavitațională s-au obținut pentru aliajele pe bază de Co (ST21) și oțelurile inoxidabile austenitice, durificabile prin deformare plastică la rece (de tip CaviTec) [57].

Compoziția chimică a materialelor depuse prin sudură este prezentată în tabelul 3.1. Multe din aliajele comerciale, care au în componența lor ca bază cobaltul, sunt derivate din Co-Cr-W și Co-Cr-Mo. În general, există compoziții moi și compoziții dure, cele din urmă fiind utilizate pentru rezistența la uzare.

Tabel 3.1. Compoziția chimică a materialelor de tip CaviTec și ST21 (%)

În Figura 3.2. sunt redate comparativ ratele de eroziune cavitațională pentru diferite oțeluri inoxidabile și aliaje pe bază de cobalt. Se observă că cel mai bun comportament îl prezintă straturile de tip CaviTec, care se durifică prin deformare plastică la rece până la 450 HV. După expunere, pierderile de metal sunt minime, iar suprafața durificată rămâne netedă [164]. Aceste oțeluri inoxidabile austenitice durificabile prin deformare plastică la rece sunt similare cu unele clase din aliaje pe bază de cobalt.

Materiale	С	Mn	Si	Cr	Со	Ν	W	Мо	Ni
CaviTec	0,2	10	3	17	9	0,2	-	-	-
ST21	0,25-3,3	max. 1	max.2	25-30	balanţă	-	2-15	max1	max3



Figura 3.2 Rate la eroziunea cavitațională pentru diferite materiale [164]

În funcție de microstructură, oțelurile inoxidabile se clasifică în: feritice, martensitice, austenitice sau duplex (austenito-feritice). Tipul de microstructură depinde de compoziția chimică a oțelului și poate fi estimat prin intermediul continutului echivalent în crom și nichel, definit prin relațiile:

- $Cr_e = \%Cr + \%Mo + (1,5x\%Si) + (0,5x\%Nb)$
- $Ni_e = \%Ni + (0,5x\%Mn) + (30x\%C)$

Influența acestor elemente, asupra structurii obținută la răcirea în aer a oțelurilor, este dată de diagrama Schaeffler, după cum se poate observa în Figura 3.3. Otelurile inoxidabile de tip martensitic, din clasa 13-4, sunt de obicei utilizate la elaborarea paletelor hidroturbinelor. Microstructura afectează în mod semnificativ sudablitatea otelurilor inoxidabile, jucând un rol important în alegerea procedurii de sudare. Fierul, carbonul, cromul și nichelul, sunt elementele de bază, care intră în compoziția oțelurilor inoxidabile și determină microstructura acestora, în timp ce alte elemente de aliere sunt adăugate pentru a îmbunătăți proprietățile materialului.

Otelurile inoxidabile austenitice sunt predominant monofazice și au o structură cubică cu fețe centrate, care este menținută într-un interval larg de temperaturi. De obicei, conținutul în crom este între 16-26 %. Fenomenele care influențează asupra comportării la sudarea acestor oțeluri sunt susceptibilitatea la fisurare la cald, la coroziune intercristalină și precipitarea fazelor dure. Pentru combaterea acestor fenomene se pot lua următoarele măsuri [159], [18]:

- limitarea conținutului de carbon din metalul de bază sau sudură sub 0,03%;
- curățarea cu atenție a suprafețelor rostului și a zonelor învecinate;
- creșterea conținutului de crom din baia metalică;
- utilizarea unor curenți de sudare de valoare mică;
- reducerea conținutului de elemente feritizante din îmbinare;
- evitarea menținerii îmbinării la temperaturi ridicate.



Figura 3.3 Mărimile conținutului echivalent în Cr și Ni pe diagrama Schaeffler

<u>Otelurile inoxidabile martensitice</u> sunt considerate cel mai dificil de sudat, datorită conținutului ridicat de carbon, rezultând o duritate mare și o sensibilitate crescută la fisurare. În plus, față de problemele care rezultă din tensiunile locale, asociate cu schimbarea volumului la transformarea martensitică, riscul de fisurare este ridicat atunci când hidrogenul din diverse surse este prezent în baia metalică. Aceste tipuri de oțeluri sunt feromagnetice și se durifică prin tratamente termice adecvate. Oțelurile martensitice sunt alese pentru buna lor comportare la tracțiune, fluaj și proprietățile de rezistență la oboseală, în combinație cu rezistența la coroziune moderată și rezistența la temperatură. Molibdenul și nichelul se adaugă în aceste aliaje pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice și rezistența la coroziune. Principalul dezavantaj, care afectează comportarea la sudare a acestor oţeluri este tendinţa de fisurare. Pentru combaterea acestui dezavantaj se poate recurge la următoarele măsuri [159]:

- limitarea vitezei de răcire;
- preîncălzirea la temperatură corespunzătoare grosimii pieselor;
- utilizarea de procedee de sudare, care să asigure energii liniare de valoare mică.

<u>Stellite</u> este un termen general pentru un grup de aliaje, având elementul de bază cobaltul. Straturile formate din aceste tipuri de aliaje conțin carburi complexe dispersate într-o matrice de CoCr. Aliajele sunt complet paramagnetice, cu rezistență excelentă la uzare prin coroziune, cavitație și eroziune, iar compozițiile chimice ale acestora sunt optimizate pentru diverse utilizări [110].

Producătorii susțin că "stellite", prezintă puncte de topire foarte ridicate datorită conținutului de cobalt și crom, având capacitatea de a rezista la temperaturi extreme [200]. Multe dintre proprietățile aliajelor decurg din structura hexagonală a cobaltului (în special răspunsul său la tensiuni), stabilizarea soluției solide prin alierea cu crom, wolfram și molibden, formarea de carburi metalice, precum și rezistența la coroziune, asigurată de către crom [14]. De asemenea, conținutul de carbon influențează duritatea, ductilitatea si rezistența la uzare. Acest tip de aliaje au și proprietăți pasive datorită cromului care în prezența oxigenului formează un film de oxid pe suprafața stratului, similar cu oxidul de pe oțelurile inoxidabile [46].

# 3.2. Metode de prevenire și protecție actuale

Pentru a diminua efectele cavitației se utilizează unele metode de protecție începând cu cele tehnologice, folosirea materialelor inoxidabile cu un conținut ridicat de nichel și crom (oțeluri martensitice și austenitice) sau realizarea unor straturi de protecție prin diferite tehnici de pulverizare, până la cele fizice, care folosesc curentul electric, câmpul magnetic sau insuflarea aerului. Pentru condiții severe de cavitație, reproiectarea componentelor pentru a îmbunătăți caracteristicile de curgere a lichidului poate fi necesară. Printre tehnicile utilizate în prevenirea eroziunii cavitaționale pe zonele afectate, în mai toate domeniile, se enumără:

- acoperirea cu răşini epoxidice;
- remanierile prin sudură;
- reproiectarea anumitor componente.

# 3.2.1. Acoperirea cu rășini epoxidice

Metoda este utilizată pe scară largă în pompe, turbine și construcții hidraulice, ca straturi de acoperire rezistente atât la eroziunea prin abraziune, cât și la eroziunea de cavitație pe aproape toate continentele lumii [111]. Epoxidicele sunt rășini sintetice, ce conțin polimeri cu masă moleculară mare. Ele au aderență bună dar depind de agentul de întărire (tabelul 3.2.), au o capacitate de absorbție a apei sub 0,5%, izolează foarte bine din punct de vedere electric, iar coeficientul de dilatare termică este destul de mic.

Acoperirea suprafețelor cu rășini epoxidice a fost aplicată în centrale termoelectrice cum sunt cele de pe Fluviul Galben din nordul Chinei, în stații de pompare sau construcții hidraulice. Acest fluviu este recunoscut pentru transportul de aluviuni (mâl, nisip, pietriș) în cantități mari de 35 kg/m<sup>3</sup>, care îi dau culoarea

BUPT

galbenă, apele sale producând pagube importante prin eroziunea și sedimentarea materiilor transportate.

Dacă acoperirea cu rășini epoxidice se folosește cu succes în vederea îmbunătățirii rezistenței la eroziunea prin abraziune, la eroziunea cavitațională încă se așteaptă îmbunătățiri ale rășinilor, datorită tensiunilor formate în aceste straturi, rezultate din tranziția ductilă-fragilă între particulele agentului de întărire [11].

Agent de întărire	Condiții de întărire temp (ºC), durata (h)	Forța de aderență [Kgf/cm <sup>2</sup> ]
Triethylene-tetramine	80º C, 4h	603
Tetraethylene-pentamine	80º C, 4h	545
Eurelon	100º C, 3h	503
Dicyandiaminde	150º C, 4h	769

Tabel 3.2. Puterea de aderență a rășinilor epoxidice cu diferiți agenți de întărire

# 3.2.2. Remanierea prin sudură a suprafețelor erodate cavitațional

Remanierea prin sudură este procedeul cel mai des utilizat, întrucât pare să conducă la acoperirea cea mai durabilă și de obicei aceasta se face la fața locului, însă principalele probleme cu care se confruntă tehnologii sunt cele legate de apariția tensiunilor interne, modificările structurale suferite de materialul de adaos și cel de bază în timpul procesului de sudură [56]. Efectele tensiunilor interne se pot observa în Figura 3.4, iar în Figura 3.5 sunt reprezentate efectele datorate de modificările structurale.



Figura 3.4 Fisuri cauzate de tensiuni interne pe oțel inoxidabil austenitic [59]

Un tratament termic al componentelor la fața locului, cu scopul de a reduce tensiunile interne, este dificil de realizat. După reparațiile prin sudură fără tratament termic ulterior, componentele sunt expuse din nou condițiilor de funcționare.

Cel mai des utilizat material de acoperire în vederea protecției împotriva cavitației este oțelul inoxidabil austenitic durificabil prin deformare plastică la cald, depus prin sudură in situ. Practica a demonstrat însă că, în cele mai multe cazuri acesta prezintă în straturile interioare o structură necorespunzătoare, neomogenă chimic, alcătuită din grăunți de austenită, înconjurați de carburi complexe de crom, susceptibilă la coroziune intercristalină [58].

Rețeaua de carburi grosolane, formată în timpul sudării, conduce la fragilizarea materialului și la constituirea unor zone de minimă rezistență [144]. Drept urmare, sub acțiunea solicitărilor alternante, oțelul cedează în zonele cu rezistență scăzută, respectiv pe limitele de grăunte, după cum se poate observa în Figura 3.6.



Figura 3.5 Fisuri cauzate de modificări structurale pe un oțel inoxidabil austenitic [58]



Figura 3.6 Rețea de carburi în strat sudat din oțel inoxidabil austenitic [58]

Literatura de specialitate prevede limitarea strictă a grosimii straturilor la valori de maxim 7 mm, în cazul sudării oțelurilor inoxidabile austenitice pentru a evita sensibilizarea la coroziune intercristalină, rezultată din precipitarea carburilor [57], [58], [95]. La aplicarea straturilor sudate cu grosimi mai mari, se fac încercări la încovoiere pentru certificarea sudurii (EN ISO 15614-7), astfel ieșind în evidență rezistența acoperirilor [60]. Prin urmare, optimizarea reparațiilor prin sudură sau punerea în aplicare a tehnicilor alternative de reparații ar putea duce la creșterea duratei de viață a componentelor turbinei și prin aceasta, a eficienței întregului sistem.

# 3.2.3. Reproiectarea anumitor componente

Un alt procedeu, utilizat cu scopul de a prelua eroziunea rezultată prin cavitația de rost, este cel în care, prin retehnologizare, sunt prevăzute nervuri anticavitaționale (Figura 3.7). În acest fel, eroziunea cavitațională de pe periferia paletelor rotorului se transferă pe nervură, iar lucrările de reparații se pot efectua de sub rotor, de pe platformă. Aceste nervuri, la rândul lor, de-a lungul timpului au suferit numeroase modificări geometrice.



Figura 3.7 Nervură anticavitațională [56]

Expertizele realizate de Centrul de Cercetări în Hidraulică Automatizări și Procese Termice (CCHAPT)\*, în cazul distrugerilor apărute la nervurile anticavitaționale ale paletelor de rotor ale hidroagregatelor de la Porțile de Fier I, au condus la concluzia că reparațiile prin sudură a zonelor erodate cavitațional cu oțel inoxidabil de tip UTP 730 implică dificultăți, datorate modului în care se realizează operațiile de sudură în hidrocentrală. Pentru exemplificare, în Figura 3.8 se prezintă defecte apărute pe nervurile anticavitaționale (ciupituri cauzate de eroziunea cavitațională și fisuri) la scurt timp după repunerea în funcțiune a grupurilor.

<sup>\*</sup> Centru de cercetare din cadrul Universității "Eftimie-Murgu" Reșița, certificat ISO 9001 și ISO 14001


Figura 3.8 Nervură anticavitațională: a) zone cu eroziune cavitațională; b) fisuri pe nervura unei palete de turbină hidraulică [57]

Așa cum rezultă din Figura 3.8.-a, stratul din oțel inoxidabil, depus prin sudură pe nervura anticavitațională, a prezentat un comportament neobișnuit pentru acest tip de material, deoarece din punct de vedere al evoluției fenomenului de cavitație și a eroziunii cavitaționale este inexplicabilă existența unor cratere adânci la granița dintre materialul neerodat cavitațional și cel erodat cavitațional. O cauză posibilă este aceea că în procesul de depunere a stratului pe muchiile anticavitaționale au precipitat carburi printre grăunții de austenită, care au determinat această comportare [57].



Figura 3.9 Secțiune transversală a epruvetei: a) detaliu stereomicroscop; b) detaliu microscop optic, fără atac; (Frunzaverde D. et al. 2006 [57])

În Figura 3.9 sunt redate două imagini reprezentative înregistrate cu stereomicroscopul și microscopul optic în cazul epruvetei prelevate dintr-o nervură anticavitațională (a se vedea figura 3.8-b). Conturul suprafeței probei prezintă aspectul caracteristic suprafețelor erodate cavitațional [144].

Acesta este neregulat și prezintă numeroase adâncituri cu contur colţuros, rezultat din desprinderile succesive de bucăți de material datorită cavitației. Totodată însă se pot observa numeroase fisuri ramificate, care pornesc din suprafața probei și se continuă spre interior. De remarcat, forma alungită a grăunților de austenită, rezultați în urma deformării plastice la rece a acestora. Măsurătorile de duritate efectuate în diferite puncte de pe marginea zonei erodate cavitațional au confirmat prezența ecruisării, valoarea medie determinată fiind de 396 HV, în comparație cu cea de 230HV, corespunzătoare materialului sudat [147].

# 3.3. Straturi de protecție obținute prin pulverizare termică

Necesitatea creșterii rezistenței la coroziune, reducerea pierderilor de energie și material, rezultate prin frecare, oboseala materialului și reducerea eroziunii cavitaționale au condus în ultimii ani la dezvoltarea și îmbunătățirea continuă a acoperirilor protectoare. Printre procedeele de obținere a unor astfel de straturi, pulverizarea termică a ocupat un rol tot mai important în ultimele trei decenii. Au fost dezvoltate continuu atât metodele de depunere, cât și echipamentele și consumabile utilizate, fapt care a permis diversificarea și extinderea aplicațiilor. Pierderile de material și distrugerile de organe de mașini, care au la bază procese de eroziune-coroziune, implică anual costuri semnificative, motiv pentru care multe cercetări își îndreaptă atenția asupra mecanismelor și ratelor de eroziune-coroziune specifice diferitelor materiale de construcții.

Ele au pus în evidență faptul că, în timp ce fontele [133] și oțelurile carbon prezintă o rezistența redusă la fenomenele de eroziune-coroziune, atât oțelurile inoxidabile de tip austenitic și duplex [134], cât și aliajele pe bază de nichel sau cobalt [152], [153] asigură o rezistență corespunzătoare. Pornind de la vulnerabilitatea majorității materialelor metalice față de fenomenele de eroziunecoroziune și costul ridicat al oțelurilor înalt aliate și aliajelor speciale, care pot oferi rezistență, ingineria suprafețelor oferă soluții alternative de protecție a componentelor, prin modificarea suprafețelor acestora. În vederea îmbunătățirii rezistenței la eroziune cavitațională, soluțiile abordate până în prezent au fost de două tipuri [194]:

- modificarea compoziției chimice și a structurii suprafețelor prin aplicarea de tratamente termochimice;
- acoperirea suprafețelor cu straturi protectoare de diferite compoziții, depuse prin mai multe metode [125].

Deși tratamentele termochimice pot determina o îmbunătățire considerabilă a rezistenței la cavitație (spre exemplu nitrurarea ionică din studiul lui Huang 2002 [78], ele nu se pot aplica decât ca soluție inițială, la fabricarea componentei și nu pot fi utilizate ca metodă de reparație la fața locului a unor suprafețe uzate. În plus, stratul superficial de difuzie nu are grosime uniformă, iar aplicabilitatea în cazul pieselor de dimensiuni foarte mari este limitată de caracteristicile constructive ale instalațiilor utilizate.

Rezultate foarte bune s-au obținut în urma acoperirii suprafețelor expuse eroziunii cavitaționale cu straturi protectoare. Dintre metodele utilizate, depunerile prin sudură au cea mai mare răspândire, ele putând fi realizate relativ simplu, inclusiv in situ. În plus, straturile sudate prezintă o aderență excelentă la substrat. Principalul dezavantaj al depunerii straturilor protectoare prin sudură este aportul mare de căldură, ce duce la modificarea structurii substratului și apariția de tensiuni interne remanente, care implică necesitatea aplicării de tratamente termice ulterioare sudării. Spre deosebire de acestea, procesele de pulverizare termică implică modificări minore ale structurii și proprietăților substratului, datorită aportului de căldură scăzut, rezultat din proces [54]. În plus, aplicarea straturilor este ușoară și rapidă și se pot depune o varietate mare de materiale, fiind nevoie de o pregătire minimă a suprafeței.

Cercetările realizate asupra straturilor pulverizate în plasmă [6, 7] au arătat că acoperirile prezintă, de regulă, o porozitate acceptabilă și, prin aceasta, o protecție corespunzătoare împotriva coroziunii. Dezavantajul acestui proces este folosirea temperaturilor mari de lucru, situate între 10.000-15.000 °C. Nu există însă referințe în legătură cu utilizarea unor astfel de straturi pentru protecția împotriva eroziunii cavitaționale.

Un procedeu utilizat cu succes într-un număr mare de aplicații, datorită faptului că asigură obținerea de straturi cu porozitate mică, aderență foarte bună la substrat [73], [16], [167], rezistență ridicată la uzare [186] și evită modificarea proprietăților mecanice ale substratului [138] este pulverizarea termică prin metoda HVOF (High Velocity Oxygen Fuel). Acest procedeu folosește o temperatură scăzută a flăcării (2750°C), oxigenul si combustibilul (hidrogen, propilenă sau kerosen) sunt amestecate în interiorul camerei pistolului, unde are loc și aprinderea lor, generând presiuni cu viteze supersonice la ieșirea jetului.

Numeroase studii [93], [27], [88], [156], [157], [5], [171] au demonstrat că straturile metalo-ceramice, depuse prin pulverizare termică prin metoda HVOF prezintă rezistență la uzare foarte bună, atât în medii uscate, chiar și în condițiile unor temperaturi ridicate [25], cât și în medii apoase. În multe aplicații se folosesc compuși duri pentru a îmbunătăți rezistența la uzare a organelor de mașini. Dintre aceștia, cel mai des se utilizează particule dure de carbură de wolfram (WC), înglobate într-o matrice metalică ductilă (Co, CoCr, CrNi, etc.). Utilizarea straturilor pulverizate termic, care conțin WC, ajută cu succes la îmbunătățirea duratei de viață a componentelor, cum ar fi spre exemplu părțile interne ale pompelor centrifuge, care în unele cazuri au avut o creștere a duratei de viață cu 600% [165].

Escaler (2003) [52], spre exemplu, demonstrează că rata de eroziune a unui strat metalo-ceramic format din WC/Co este mai mică decât a unui oțel inoxidabil martensitic cu denumirea comercială CA6NM. La rândul lui, Sugiyama (2005) [168] spune că îmbunătățirea rezistenței la cavitație a acoperirilor cu materiale metalo-ceramice crește odată cu reducerea porozității straturilor și arată că depunerea de tip 41WC/Ni/Cr/Co este mai rezistentă decât oțelul inoxidabil. Așa cum în cazul aliajelor de calitate superioară cromul este elementul cheie pentru formarea peliculei inerte [28], adăugarea acestuia în matricea de cobalt crește rezistența la coroziune a straturilor pulverizate termic ce conțin WC [143]. Totodată, Souza și Neville (2006) susțin că rata la coroziune a acoperirilor WC/Co-Cr pulverizate prin HVOF crește o dată cu creșterea temperaturii [166].

Unii cercetători sunt de părere că și eroziunea prin abraziune joacă un rol important în cazul componentelor hidroagregatelor [89], [160], deoarece pe timp ploios crește numărul particulelor solide, în special la hidroconstrucțiile unde instalarea unor sisteme de filtrare nu este posibilă. Eroziunea cu particule solide este o problemă serioasă pentru echipamentele industriale, deoarece tensiunile create și condițiile de încărcare (măcinarea rezultată din impact, uzura în fluxul particulelor dure) influențează puternic comportamentul unui material, accelerând deteriorarea acestuia [96], [97], [98].

## 40 Stadiul actual al cercetării în domeniul prevenirii și limitării cavitației - 3

Santa [160], în lucrarea sa, arată că rezistența la eroziunea prin abraziune a unui oțel inoxidabil martensitic se poate îmbunătăți prin depunerea de straturi pulverizate termic, cu diferite compoziții chimice și microstructuri, cele mai bune rezultate fiind obținute pentru stratul compus din WC/Co-Ni (Figura 3.10).

Rezultate foarte bune la testul de eroziune pentru straturi de tip WC/10Co4Cr, stellite 6 și stellite 12 (aliaje pe bază de Co), pulverizate termic prin metoda HVOF, în comparație cu un oțel inoxidabil a obținut și Mann (2006). Autorul demonstrează totodată că, în cazul stellite 6 apar diferențe semnificative și în funcție de procedeul de depunere aplicat. Astfel, stratul de tip stellite 6, depus prin pulverizare termică HVOF, a prezentat o rezistență la abraziune cu aproximativ 50% mai mare decât cea a stratului de același tip, aplicat prin sudură, deși autorul a efectuat o preîncălzire a materialului de bază la o temperatură de 450 °C [112].



Figura 3.10 Microstructura stratului WC/Co-Ni pulverizat termic [160]

Maiti et al. [2009] au scos în evidență influența operației de șlefuire asupra rezistenței la uzura abrazivă și erozivă a straturilor de tip WC-9Co-5Cr, depuse prin pulverizare termică utilizând metoda HVOF. Așa cum rezultă din Figurile 3.11 și 3.12, șlefuirea pe adâncimi de 100, 200 și respectiv 300  $\mu$ m a îmbunătățit semnificativ comportamentul depunerilor, rezultatele cele mai bune fiind obținute în cazul adâncimii de şlefuire de 200  $\mu$ m. Explicația furnizată de autori pentru acest fenomen este aceea că operația de şlefuire conduce atât la îndepărtarea stratului superficial mai puțin dur al depunerii, cât și la formarea de tensiuni de compresiune, avantajoase îndeosebi în cazul solicitărilor dinamice, cum sunt cele la care sunt expuse paletele de turbine [114].

În general, rezistența la uzare prin abraziune a depunerilor realizate din pulberi sinterizate poate fi îmbunătățită prin reducerea volumului de liant și scăderea dimensiunii particulei dure de carbură. În acest sens, unele cercetări au reliefat faptul că utilizarea nano pulberii de tip carbură de wolfram în matrice de cobalt (WC-Co), conduce la rezultate superioare în comparație cu micro pulberea de același tip [70], [109], [71]. Cu toate acestea, există cercetări care indică faptul că utilizarea nano pulberii duce la o descompunere excesivă a acesteia în timpul procesului de pulverizare termică și, pe cale de consecință, la o acoperire fragilă cu o rezistență redusă la uzare [177], [49].



Figura 3.11 Rezistența la uzură abrazivă comparativă între stratul WC/CoCr și SS410 [114]



#### Diferite materiale testate 60 min

Figura 3.12 Performanțele rezistenței la eroziune a stratului WC/CoCr și SS410 [114]

Influența proporției de carbură de wolfram asupra rezistenței la uzare prin abraziune și eroziune a fost investigată și de alți autori. În acest scop, Maiti (2007) a adăugat diferite cantități de pulbere de tip WC (10%, 20% și 30%) la pulberea de tip carbură de wolfram (WC) în matrice de cobalt/crom (9Co5Cr). Deși duritatea straturilor pulverizate termic prin HVOF a crescut semnificativ în urma completării cu pulbere pură din WC, atât rezistența la uzare prin abraziune, cât și la eroziune au scăzut, susține autorul [113]. Deasemenea, porozitatea a fost mai mare față de cea a pulberii de tip WC-9Co-5Cr după cum se poate observa în tabelul 3.3.

Tabel 3.3. Compoziția și caracteristicile pulberii la uzarea prin abraziune și eroziune [113]					
Compoziția pulberii (%)	Microduritatea (HV0,3)	Porozitatea (%)	Rata la uzare (Kg/Hr)/ 30 min	Rata la eroziune (mm3)/1h	
100 (WC-9Co-5Cr) + 0 WC	1106	1-2	1,79	0,66	
90 (WC-9Co-5Cr) + 10 WC	1263	7-10	2,02	0,91	
80 (WC-9Co-5Cr) + 20 WC	1395	7-10	2,10	1,20	
70 (WC-9Co-5Cr) + 30 WC	1421	7-10	2,12	1,44	

42 Stadiul actual al cercetării în domeniul prevenirii și limitării cavitației - 3

În ultimul timp, pentru protecția suprafețelor împotriva abraziunii, eroziunii și coroziunii se utilizează așa-numite aliaje autofluxante, depuse prin pulverizare termică. Totodată, aceste materiale sunt recunoscute pentru excelenta lor capacitate de amortizare a sarcinilor mari de impact [100]. Ele sunt aliaje de tip MCrBSi (unde M poate fi Ni, Co sau Fe) cu temperatură de topire relativ redusă (până la maxim1050°C). Caracterul autofluxant este conferit de către bor și siliciu.

Aceste elemente scad temperatura de topire, îmbunătăţesc capacitatea de absorbţie şi simplifică tehnologia de pulverizare, prin efectul de dezoxidare manifestat asupra substratului şi pulberii. După pulverizare termică straturile autofluxante se supun unui proces de retopire prin diverse metode, în vederea reducerii porozităţii şi îmbunătăţirii aderenţei la substrat. Duritatea aliajelor autofluxante este determinată de conţinutul în crom şi bor, respectiv prezenţa în structură a carburilor şi borurilor, care asigură totodată şi o rezistenţă ridicată la oxidare. Carburile şi borurile, în special cele de crom, sunt dispersate în soluţia solidă a aliajului, şi prezintă valori ridicate ale durităţii, de 2900 HV (Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>), respectiv 3600-4600 HV (Cr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>). Borurile sunt similare carburilor, sunt aliate cu molibden şi se formează atunci când conţinutul de bor în aliaj este peste 0,03%.

Yuping (2007) a constatat că depunerea unui aliaj Fe-Cr-Si-B-Mn pulverizat termic pe un oțel inoxidabil prin procedeul HVOF a crescut rezistența la eroziunea cavitațională de aproximativ șapte ori, constatând, de asemenea, o duritate mare și porozitate scăzută a stratului. Totodată, autorul a pus în evidență faptul că distrugerea stratului depus începe de la marginea porilor sau interfața dintre particulele netopite cu cele parțial topite [194].

Acoperirile pe bază de nichel sunt utilizate de obicei în aplicații, în care este necesară rezistență la uzare, combinată cu rezistență la oxidare la cald sau când este necesară rezistență la coroziunea la cald.

Pulberea pe bază de nichel face parte din sistemul Ni-Cr-B-Si, la care se adaugă și alte elemente de aliere [122]. Morfologia particulelor de pulbere a unui astfel de aliaj pe bază de nichel se poate vizualiza în Figura 3.13. Unii cercetători sunt de părere că rezistența la uzare a straturilor din aliaje autofluxante (NiCrBSi) poate fi crescută prin adăugarea de carburi refractare cum ar fi WC, WC-Co, TiC sau CrC [190], [100].

Într-un studiu recent, Ramesh (2010) pune în evidență faptul că utilizarea combustibilului de tip GPL la obținerea straturilor de tip WC-Co/NiCrFeSiB pulverizate termic prin metoda HVOF conduce la reducerea costurilor în comparație cu alți combustibili. Stratul depus cu o grosime de 290  $\mu$ m a avut o duritate mare și o porozitate medie de 0,5%, dar a fost necorespunzător din punctul de vedere al rezistenței la eroziunea abrazivă în comparație cu un oțel folosit la tuburile pentru cazane în condiții similare de testare [150].



Figura 3.13 Morfologia pulberii NiCrBSiC [197]

În alte studii sunt cercetați parametrii de pulverizare, cum ar fi debitul de hidrogen, puterea de pulverizare și rata de alimentare cu pulbere, a unui strat de tip NiCrBSiC depus în plasmă. Zang (2009) constată că porozitatea stratului depus crește odată cu scăderea debitului de hidrogen și a puterii de pulverizare, dar și cu creșterea ratei de alimentare cu pulbere. Autorul susține că odată cu creșterea porozității stratului depus, atât duritatea acoperirii cât și modulul de elasticitate au scăzut [197]. Același autor Zhang (2008), abordează separat influența puterii de pulverizare asupra compactității straturilor de tip NiCrBSiC, depuse în plasmă la diferite puteri de pulverizare și pune în evidență clar efectul favorabil al utilizării puterilor de valori mai mari după cum se observă și în microfotografiile din Figura 3.14 [196].

Influența parametrilor de pulverizare asupra rezistenței la coroziune a stratului de tip NiWCrBSi depus prin metoda HVOF, este studiată prin intermediul a 27 de combinații ale parametrilor de lucru (Gil şi Staia 2002 [61]). Cei doi cercetători, reușesc să scoată în evidență dependența dintre porozitatea acoperirii, determinată de distanța de pulverizare, debitul de pulbere, rata de oxigen şi comportamentul în medii corozive.

Într-un studiu recent se realizează o comparație între microstructura și rezistența la oxidare la temperaturi înalte ale unui aliaj autofluxant de tip NiCrBSi, depus pe un substrat din oțel prin pulverizare termică cu flacără, respectiv prin cementare în mediu solid [41].

Straturile superficiale au morfologii diferite în funcție de procesul prin care au fost obținute. În timp ce acoperirile pulverizate cu flacără sunt mai puțin omogene și prezintă porozități mari, cele realizate prin cementare sunt mai compacte, iar porozitatea este mult mai redusă. Din punct de vedere al aderenței, straturile cementate foarte bune în comparație cu cele pulverizate cu flacără. Figura 3.15 prezintă microstructurile stratului de tip NiCrBSi, realizat prin cele două metode. Măsurătorile de microduritate prezintă valori crescute pentru stratul tratat termochimic, datorată omogenității sale și a compușilor duri pe bază de bor. În plus, acesta prezintă o mai bună rezistență la oxidare la temperaturi înalte, decât straturile pulverizate termic.





Figura 3.14 Secțiune transversală a acoperirilor de tip NiCrBSiC, depuse la puteri diferite de pulverizare: (a) 43,2 kW, (b) 46,8 kW, (c) 47,6 kW, (d) 50,4 kW (e) 57,0 kW [196]



Figura 3.15 Microstructuri SEM pe acoperiri NiCrBSi secțiune transversală: a) pulverizare cu flacără, b) cementare în mediu solid [41]

Nechiporenko și Martsevoi (1995) au facut simulări numerice, luând în considerare parametri tehnologici la pulverizarea în plasmă (intensitatea curentului, debitele gazelor utilizate și raportul acestora, dimensiunea particulelor pulberii, diametrul diuzei, debitul de pulbere și distanța de pulverizare) a unui aliaj autofluxant pe bază de fier, tinând seama si de caracteristicile termofizice ale acestuia (densitatea, conductivitatea termică și temperatura de vaporizare). Au demonstrat că o creștere a debitului de aer de la 6 la 9 m<sup>3</sup>/h, la o putere de 50 kW a generatorului de plasmă, determină o creștere a temperaturii unei particule de 5 µm de la 2080°C la 2173°C [128]. Acest fapt se datorează conductivității termice în jetul de plasmă, care la 6 m<sup>3</sup>/h are valoarea între 1,7-1.8 W/m<sup>0</sup>C, iar la 9 m<sup>3</sup>/h are valoare între 2-2.1 W/mºC. În ceea ce privește viteza particulelor, aceasta scade cu 20-30% la particulele de dimensiuni mici (50-60  $\mu$ m), iar la particule cu dimensiuni mari (100-120 µm) scade cu 5-10%. Autorii spun că pe lângă factorii luați în considerare, ar trebui să se tină seama și de influența debitului de pulbere, rața fluxului de aer pentru răcire și diametrul duzei generatorului de plasmă. Dacă fluxul de aer scade temperatura particulei și crește viteza, ar fi indicat ca diametrul duzei să nu fie între 8 și 10 mm, deoarece particulele ar suferi o supraîncălzire, iar viteza fluxului ar scădea în medie cu 30-40% [128].

Rezultatele cercetărilor prezentate anterior dovedesc că acoperirile pulverizate termic pot constitui soluții de succes pentru aplicațiile care necesită rezistență bună la uzare. În cazul în care se impune simultan funcționarea componentelor în condițiile unor solicitări la impact, cum este solicitarea la cavitație, atât porozitatea relativ ridicată, prezența oxizilor și a particulelor netopite sau semitopite în straturile pulverizate, cât și aderența slabă la substrat constituie inconveniente, care limitează aplicabilitatea unor astfel de procedee. Se poate însă recurge, în astfel de situații, la aplicarea unor tratamente ulterioare depunerii, cum ar fi retopirea stratului prin diverse metode (cu flacără oxiacetilenică, laser sau fascicul de electroni) sau tratamente termomecanice. Pentru evaluarea corectă a beneficiilor rezultate, trebuie avut în vedere faptul că astfel de tratamente superficiale pot crește semnificativ costurile de prelucrare și uneori pot provoca modificări microstructurale sau distorsiuni geometrice inacceptabile ale substratului. Îmbunătățirea adeziunii între particulele lamelare și a aderenței între strat și substrat, transformarea fazelor amorfe în faze cristaline, generarea de tensiuni uniforme de compresiune și asigurarea izotropiei stratului constituie obiective ale unor astfel de tratamente, atunci când se impun rezistență la oboseală, la solicitarea la impact, exfoliere și uzare prin eroziune, coroziune sau abraziune.

Cunoscând proprietățile superioare a materialului compus din WC-NiCrSiBFeC, mai bune decât a unui oțel inoxidabil, Stoica (2004) împreună cu echipa lui de cercetare supune suprafața depusă prin pulverizare termică la un tratament prin presare izostatică la cald la temperaturi de 850°C, respectiv 1200°C. Cercetătorii folosesc pulberi cu concentrații diferite, pe care le depun prin pulverizare termică sub formă de straturi succesive, de grosimi diferite, pe un substrat din oțel inoxidabil cu denumirea comercială 440C (Figura 3.16) [179]. Rezultatele obținute sunt îmbucurătoare cu privire la tratamentul aplicat după pulverizare, deoarece creșterea temperaturii duce la o rezistență mai mare la uzare prin modificările ce apar în structura suprafeței, proprietățile mecanice și tensiunile interne:

- investigațiile asupra microstructurii au arătat că transformările de fază au condus la eliminarea fazelor fragile existente înainte de tratament şi s-au produs faze dure o dată cu creşterea temperaturii;
- ca o consecință a celor menționate mai sus, duritatea creşte şi ea o dată cu creşterea temperaturii;
- de asemenea, s-a observat o buna aderență, atât între straturi, cât și la substrat;
- la tratamentul efectuat la  $1200^{\circ}$ C a determinat formarea unor tensiuni interne de compresiune.



Figura 3.16 Grosimea și compoziția straturilor suprapuse, depuse prin pulverizare termică [179]

Pe un alt tip de compoziție chimică se evidențiază faptul că adaosul de aliaje metalice rezistente îmbunătățesc performanțele stratului metalo ceramic compus din WC-Co la eroziunea cavitațională [108]. Suprafața depusă prin metoda HVOF și retopită cu flacără oxiacetilenică are cea mai scăzută rată la testele de eroziune prin cavitație și pierderile cele mai reduse de material la eroziune în comparație cu alte straturi depuse (tabel 3.4). Un studiu efectuat pe micro și nano pulbere din carbură de wolfram în matrice de cobalt (WC-Co), demonstrează că micro pulberea are o rată la uzare prin abraziune mai mică decât nano pulberea după pulverizare termică prin metoda HVOF [44].

După aplicarea unui tratament de retopire cu laser pe straturile depuse, ne demonstrează că rata la uzare a crescut atât pentru stratul micro cât și pentru stratul din nano pulbere (Figura 3.17).

Tabel 3.4 Performanțele stratului WC-Co îmbunătățit în comparație cu alte suprafețe [108]					
Compoziția straturilor	Metoda depunerii/ Tratament suprafață	Rata la eroziunea prin cavitație (mg/min)	Rata volumului la eroziune (cm³/min)		
WC-12%Co/NiCrAl	Plasmă	3.08 +/- 0.06	(2.25 +/- 0.08)x10 <sup>-</sup>		
50%(WC-12%Co) + 50%(NiCr)	HVOF	1.21 +/- 0.03	(1.1 +/- 0.1)x10 <sup>-4</sup>		
50%(WC-12%Co) + 50%(NiCr)	Retopire flacără oxiacetilenică	0.5 +/- 0.1	(0.6 +/- 0.1)x10 <sup>-4</sup>		
WC-12%Co	HVOF	8.0 +/- 0.4	(5.8 +/- 0.4)x10 <sup>-4</sup>		



Figura 3.17 Rata la uzare a pulberii WC-Co cu granulații diferite [44]

	Tabel 3	.5. Microdurita	tea straturilor d	in WC-Co [44
Tipul de pulbere	Micro	nano	micro	nano
Structura stratului	pulverizat		retopit ci	u laser
Microduritatea (HV0,3) (Kgf mm- 2)	1218	1210	920	1020

Retopirea, în ambele situații, a condus la reducerea durității straturilor, așa cum se poate observa în tabelul 3.5. Creșterile semnificative ale durității, observate de alți cercetători la retopirea cu laser a acoperirilor pulverizate termic [118], [119],

au fost realizate pe straturi depuse prin plasmă, suprafețe ce prezintă porozități mult mai mari decât acoperirile prin HVOF.

Cu scopul de a reduce porii, oxizii și eventualele microfisuri (Figura 3.18 a), în final rezultând o suprafață aliată cu o compoziție chimică îmbunătățită (Figura 3.18 b) și duritate mai mare, Marginean și Uțu (2010) au efectuat un tratament de retopire cu fascicul de electroni al stratului de tip carbură de wolfram în matrice de cobalt/crom (WC-CoCr). Stratul a fost depus prin metoda HVOF pe un substrat format din aliaj pe bază de nichel (denumire comercială Inconel 617), pentru a optimiza proprietățile acestuia la coroziune și uzare. Se poate observa că în Figura 3.18. b), după retopire rezultă o microstructură cu dendrite formate în principal din faze bogate în wolfram. Autorii susțin că suprafața retopită are o mai bună comportare la testele de coroziune în soluție salină, dar rezistența la uzarea prin alunecare este redusă [121].



Figura 3.18 Suprafața WC-CoCr: a) pulverizată prin HVOF; b) retopire cu fascicul de electroni [121]

Un alt studiu, efectuat pe aliaje pe bază de Co (Co-28Mo-17Cr-3Si), pulverizate termic prin metoda HVOF, ne demonstrează că aplicarea unui tratament termic a îmbunătățit rezistența la coroziune electrochimică. Tratamentul constând în încălzire la 600°C, menținere de o oră și răcire în cuptor. Comparația a fost realizată cu procedeul de placare cu crom. În urma aplicării tratamentului, coeziunea interlamelară a fost îmbunătățită, după cum susțin cercetătorii, fapt care a determinat reducerea coroziunii active pe limitele dintre grăunți [20].

Retopirea cu laser, în situ, a unui strat de tip NiCrBSi, pulverizat termic prin plasmă, modifică microstructura suprafeței, însă nu are efecte benefice asupra coroziunii în soluție salină. Autorul susține că acest tratament cu laser a transformat structura lamelară a aliajului într-o structură fină dendritică și a îmbunătățit aderența stratului depus la substrat [163]. Morfologia la interfața strat/substrat după tratamentul aplicat este prezentată în Figura 3.19.

Otsubo (1999) a încercat să identifice fazele din structura unui aliaj autofluxant pe bază de nichel retopit, după depunerea prin pulverizare termică în plasmă. Pe lângă eutecticul de tip Ni-Ni<sub>3</sub>B, autorul a pus în evidență cristale pătratice de tip  $M_6C$ , conținând Cr, Mo și Ni și două tipuri de cristale aciculare

(borura  $M_3B_2$  aliată cu Cr și Mo) și carbura de tip  $M_7C_3$  (cu o cantitate mare de Cr) [136]. Proprietățile acoperirilor autofluxante depind atât de metoda de topire, cât și de temperatura folosită. Spre exemplu, dacă încălzirea cu flacără este înlocuită cu încălzirea în curenți de înaltă frecvență, rezistența la uzare a stratului de suprafață crește de 3 ori, iar dacă se aplică retopirea cu laser, rezitența la uzare se îmbunătățește de 10 ori după cum susțin Postnikov și Chausova (1991). Tratamentul de retopire cu laser omogenizează complet structura, în plus, nu afectează duritatea stratului [146].



Figura 3.19 Morfologia stratului la interfața cu substratul. NiCrBSi retopit cu laser in situ [163]

Li Chang-Jiu (2004), demonstrează că un tratament de recoacere la temperatura de cristalizare (502°C) a fazei amorfe dintr-o acoperire de tip NiCrBSi depusă prin metoda HVOF duce la creșterea microdurității și la îmbunătățirea rezistenței la uzare prin abraziune. Creșterea însă peste această valoare a temperaturii de recoacere conduce însă la o reducere a proprietăților mecanice ale acoperirii, ca urmare a creșterii exagerate a grăunților nano-cristalini.



Figura 3.20 Microstructura dendritică a acoperirii NiCrBSi după retopirea cu laser [180]

Același tip de aliaj cu caracteristice autofluxante (NiCrBSi), depus cu flacără pe un substrat de alamă, apoi retopit cu laser, este supus testului de eroziune cavitațională [180]. Au fost depuse straturi cu grosimi de 200, 350 respectiv 600 µm. În urma aplicării tratamentului de retopire cu laser în mediu de gaz protector (pentru a preveni oxidarea), au fost eliminați complet porii, eventualele microfisuri existente, iar calitatea interfeței strat/substrat s-a îmbunătățit.

Microstructura dendritică a straturilor retopite a fost fină și omogenă pentru straturile cu grosimea de 350  $\mu$ m, respectiv 600  $\mu$ m după cum se poate observa în Figura 3.20. Retopirea a fost efectuată la o putere mai mică a laserului, iar gazul protector folosit a fost argonul. Rezistența la eroziunea cavitațională a straturilor retopite cu laser a fost în medie de 8 ori mai mare decât a materialului de bază. Autorii susțin că în alte cercetări efectuate de ei, același tip de strat autofluxant, a fost depus pe un oțel inoxidabil austenitic, iar rezistența la eroziunea cavitațională a crescut de 4 ori în raport cu substratul [180].

Hamatani și Miyazaki (2002) pun în evidență influența retopirii cu fascicul de electroni asupra aderenței (aproximativ 350 MPa – Figura 3.21) unor straturi de diferite compoziții pulverizate termic prin metoda HVOF. În studiul lor au optimizat parametrii de retopire cu fascicul de electroni, scopul final fiind acela de reducere a porilor și de a avea acoperiri cât mai omogene [68]. Compoziția straturilor pulverizate termic prin metoda HVOF, pe un substrat din cupru galvanizat cu nichel este prezentată în tabelul 3.6.

Denumire pulbere	Elementele chimice (%)								
	Co	Cr	W	Ni	Fe	В	С	Mn	Si
Stellite 6	bază	29	4	3	3	-	1	1	1
Ni SFA 4	-	12,4	-	bază	2,5	3	0,6	-	4,5
WC/12%Co	12	-	bază	-	-	-	-	-	-

Tabel 3.6 Compoziția straturilor pulverizate termic prin metoda HVOF [68]



Figura 3.21 Aderența acoperirilor pulverizate termic și retopite [68]

# 4. PROCEDEE DE DEPUNERE ȘI CONSOLIDARE A STRATURILOR DE PROTECȚIE

# 4.1. Procesul de pulverizare termică

Acoperirea componentelor hidro prin pulverizare termică cu metale sub formă de pulberi poate fi o alternativă deoarece aceste straturi prezintă proprietăți tribologice excelente cum ar fi:

- rezistență la uzură (abraziune, eroziune, cavitație);
- rezistență la solicitări complexe;
- rezistență la coroziune;
- rezistență la oxidare la cald.

Procesele de pulverizare termică utilizate la ora actuală sunt derivate din procedeul de metalizare aplicat inițial de către Schoop în Elveția – 1910 [24]. Pulverizarea sau "stropirea" termică, face parte dintr-o categorie de procese capabile să depună orice material care poate fi topit fără ca acesta să se degradeze, oferind o aplicabilitate destul de largă. Se pot depune metale, materiale ceramice, aliaje, materiale compozite sau polimeri. În timpul procesului, pulberi, fire de sârmă sau tije sunt injectate în camera de ardere sau încălzite cu jeturi de gaze cu arc electric (în cazul în care acestea sunt încălzite), topite, accelerate și îndreptate spre suprafața substratului acoperindu-l [139].

La impactul cu substratul particulele sau picăturile fierbinți solidifică rapid, răcesc, se contractă și treptat formează stratul. Principiul pulverizării termice poate fi vizualizat în Figura 4.1. Stratul subțire este supus la rate foarte mari de răcire, de obicei în exces de 10<sup>6</sup> K/s pentru metale [82]. Materialul substrat nu suferă modificări deoarece încălzirea acestuia este minimă, în general sub 150 <sup>0</sup>C. Aderența de la interfața strat/substrat depinde de procedeul de depunere, de compoziția celor două materiale și de pregătirea suprafeței substratului.



Figura 4.1 Schemă a principiului de pulverizare termică [204]

O atenție sporită este acordată proceselor de pulverizare termică de astăzi, datorită capacității lor de a consolida practic orice material care are o fază topită stabilă și producerea de straturi relativ omogene și cu granulație fină [161]. Procesul de pulverizarea termică este foarte versatil și de aceea sunt propuse mai multe aplicații noi, inclusiv o parte rapidă a prototipurilor [191] și producția de fibre armate cu materiale compozite în matrice intermetalică [176].

Pulverizarea termică este totuși un proces tehnologic, care a fost stabilit mai bine de un secol în urmă ca o metodă economică și eficientă, pentru înlocuirea suprafețelor vopsite, repararea componentelor uzate și formarea pulverizării. Aceasta din urmă a fost practicată de cel puțin 50 de ani ca un mijloc de a produce creuzete ceramice pentru izolarea de metale topite sau reactive, duze pentru gaze fierbinți [135], producția de forjare [127], precum și formarea structurală a procesului dificil de particule materiale, la temperaturi ridicate cum ar fi aliajele, metalele refractare și ceramică [173].

Avantajul net al procesului de pulverizare termică este legat de mobilitatea mare a acestuia prin faptul că instalațiile pot fi și portabile. Un posibil dezavantaj poate fi poluarea (praf, gaze, zgomot) pe care unele procedee o produc.

# 4.2. Materiale utilizate în procesul de pulverizare termică

Flexibilitatea de prelucrare prin pulverizare termică ne oferă posibilitatea de aplicare a unui strat de acoperire din aproape orice material pe aproape orice substrat pentru că abordează o gamă largă de aplicații. Materialele sunt în principal sub formă de bare, sârme sau pulberi. Sârmele cu diametrul tipic între 2,4 - 5 mm, realizate din metale sau aliaje, sunt utilizate în principal prin metodele de pulverizare cu flacără și metodele de pulverizare cu arc electric. Barele ceramice sunt folosite în pulverizare prin intermediul unui pistol cu flacără (metoda Rokide).

Uneori, dacă barele sunt scurte, acestea sunt introduse în interiorul unui înveliş lung din polietilenă, rezultând o depunere printr-un proces continuu. Acest lucru este foarte util când se depun straturi groase pe piese mari, care necesită utilizarea mai multor bare. Avantajul pulverizării cu sârmă sau bare, este faptul că particulele topite sunt aproximativ la aceași dimensiune, iar interiorul straturilor este omogen. Cu toate acestea, tehnicile de pulverizare cu arc electric sau cu flacără, produc straturi poroase care reduc considerabil acest avantaj.

Din acest motiv, în prezent, materia primă folosită în pulverizarea termică este în cea mai mare parte sub formă de pulbere. Pulberea trebuie să îndeplinească anumite cerințe cum ar fi densitatea, omogenitatea chimică, dimensiunea și forma, și bineînțeles un cost redus. Toate aceste cerințe sunt rezultatul caracterizării stratului pulverizat, strat ce la rândul lui trebuie să prezinte proprietăți deosebit de bune cu privire la rezistența în condiții de uzură, izolare termică sau rezistivitate electrică. Straturile depuse prin pulverizare termică au fost dezvoltate pentru a aborda toate tipurile de uzură, inclusiv abraziune, eroziune, cavitație sau frecare. Deoarece prin procedeele de pulverizare termică se pot depune materiale neconvenționale, prin urmare mai multe tipuri de uzură pot fi abordate printr-un singur strat, deoarece acesta conține multe proprietăți fizice. Pentru a alege corect o pulbere ar trebui să se țină seama de proprietățile acesteia, metoda de pulverizare și condițiile de pulverizare. Pentru că proprietățile fizice ale pulberilor influențează calitatea acoperirilor, acestea ar trebui analizate din punct de vedere al granulației, morfologiei, fluiditate sau proprietăți termice.

53

Multe din proprietățile materialelor sau straturilor rezultă și din tipul legăturii chimice ale acestora. Legăturile chimice pot fi de tipul [75]:

- legături ionice (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>);
- legături covalente (SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>);
- legături metalice (WC, TiC, CrN);

Pulberile pot fi introduse într-un jet sau o flacără, printr-un gaz purtător sau ca o suspensie într-un lichid. Aceasta din urmă permite prelucrarea unor particule foarte mici și este utilă pentru a obține straturi de tip nano. Metodele industriale de prelucrare a pulberilor depind în principal de tipurile de materiale folosite. Cele mai uzuale metode de preparare, precum și diferite tipuri de materiale utilizate în prelucrarea pulberilor pot fi vizualizate în tabelul 4.1.

Metale și aliaje	Ceramice	Compozite placate	Compozite aglomerate
Atomizare în vacuum, gaz	Sinterizare sau	Placare chimică	Uscare prin
inert, aer sau apă	globulizare		pulverizare
Sinterizare sau globulizare	Uscare prin	Placare	Auto-propagare la
	pulverizare	spongioasă	temperaturi înalte
Aglomerare prin amestec mecanic	Auto-propagare la temperaturi înalte	Aglomerare prin amestec mecanic	Aglomerare prin amestec mecanic

Tabel 4.1 Met	ode de prelucrare a	oulberilor din diferite tip	uri de materiale	[75]

Cea mai flexibilă metodă de prelucrare a pulberilor este cea de uscare prin pulverizare, pentru că permite particulelor de dimensiuni mici aflate într-un liant organic să fie păstrate într-un aglomerat de dimensiune mare. Cu toate acestea, metoda de uscare prin pulverizare nu este o metodă tocmai ieftină de prelucrare, deoarece, achiziționarea unei instalții corespunzătoare împreună cu optimizarea prelucrării parametrilor pentru a dezvolta pulberea dorită, sunt scumpe.

# 4.3. Caracteristicile straturilor depuse prin pulverizare termică

Termenul de "pulverizare termică" descrie o categorie de patru sau cinci procedee care utilizează căldura generată de energia chimică (de ardere) sau electrică (cu arc sau plasmă) metode pentru a topi, sau cel puțin să înmoaie și să accelereze dispersiile de picături la viteze mari în intervalul de 50>1000 m/s. Temperaturile ridicate ale particulelor și vitezele atinse, aderă rapid pe suprafața substratului solidificându-se particulă cu particulă ca un flux continuu formând la impact straturi subțiri sau lamele plastificate pe substrat (splats).

Individual aceste lamele sunt subțiri (de la 1 la 20 µm), iar fiecare picătură se răcește la viteză foarte ridicată (10<sup>6</sup> K/s pentru metale), formând uniform, granule foarte fine, rezultând straturi policristaline. Figura 4.2. prezintă schema unui procedeu de pulverizare termica, ilustrând caracteristicile cheie și microstructura unei depuneri tipice. Depunerea prin pulverizare de obicei conține un anumit nivel de porozitate până la zece procente (0-10%), unele particule netopite sau parțial topite, complet topite sau plastificate și cantități variabile de alte faze ca un rezultat al oxidării unor particule fierbinți antrenate in timpul deplasării în jetul pulverizat precum și în contactul cu aerul din jur.

În jetul pulverizării termice ies simultan multe particule în același timp cu distribuția temperaturii neuniforme și diferite dimensiuni ale acestora cu un grad diferit de încălzire.



Figura 4.2 Reprezentare schematică a procesului de pulverizare termică și compactarea pulberii [174]

Unele particule pot fi complet netopite și pot provoca porozitate sau propagarea nefuzionării straturilor. Nivelul acestor defecte de acoperire variază în funcție de procesul special de pulverizare termică utilizat, condițiile de funcționare selectate, precum și materialul pulverizat. Proprietățile chimice cum ar fi compoziția chimică, natura fazelor sau distribuția elementelor determină la rândul lor calitatea straturilor. O microstructură tipic lamelară, cu astfel de particule netopite sau semitopite, a unui aliaj pe bază de nichel, rezultată după depunere prin pulverizare termică, poate fi vizualizată la măriri diferite în Figura 4.3.



Figura 4.3 Micrografii MEB a unui aliaj pe bază de nichel pulverizat termic

Materialele pulverizate termic, particulele compactate astfel cum sunt descrise mai sus, fac parte în esență dintr-un proces termomecanic care implică o combinație de faze lichide și solide (netopite sau parțial topite). De asemenea unele materiale se pot evapora, dar acest lucru în general este < 0,1% din greutate. Prelucrarea fierbinte a particulelor de pulbere, poate apărea din cauza energiei cinetice mari, amestecate cu jetul de gaz de mare viteză pentru a le accelera, de cele mai multe ori la viteze de peste 300 m/s.

Astfel compactarea apare printr-o combinație a fluxului de lichid, redistribuirea solidă, deformarea fazei solide, recristalizare și difuzie. Proprietățile straturilor obținute sunt puternic influențate de atmosfera în care s-au depus. Sursa de energie folosită pentru topirea materialului ce urmează a fi depus poate fi de combustie sau electrică. O clasificare a procedeelor de pulverizare termică este detaliată în subcapitolul 4.4. Dacă pulverizarea se efectuează în aer sau în gaze oxidative, materialul depus va fi inevitabil parțial oxidat. Acești oxizi interni au un rol pozitiv pentru duritatea stratului dar pe de altă parte reduc rezistența la tracțiune a acestuia. Porozitatea stratului reduce conductibilitatea termică a sistemului depus și totodată este periculoasă în cazul expunerii stratului într-un mediu coroziv, facilitând pătrunderea acestuia până la substrat. Cele mai importante proprietăți ale straturilor pulverizate termic destinate folosirii în producție sau cercetare sunt prezentate în cele ce urmează:

- aderență;
- grosime;
- calitatea suprafeței;
- rezistenta la uzură/frecare;
- duritate;
- porozitate;
- compoziţie;
- tensiuni interne;
- structură/morfologie.

# 4.4. Procedeele de pulverizare termică

În funcție de sursa de energie utilizată, în general procesele de pulverizare termică pot fi clasificate în două mari categorii. Figura 4.4 ilustrează schematic, modul în care diferitele procedee de pulverizare termică pot fi defalcate în funcție de sursa de energie folosită.





# 4.4.1. Pulverizarea în flacără

Procedeul de pulverizare cu flacără a fost inițial dezvoltat pentru a utiliza metale cu punct de topire scăzut, cum ar fi plumb sau staniu, ulterior, s-au folosit metale refractare și chiar ceramice. Materialele utilizate în proces sunt sub formă de tije metalice, sârmă sau pulberi.

# 4.4.1.1. Pulverizarea în flacără cu viteză redusă

Cronologic, acesta este cel mai vechi procedeu de pulverizare termică. Materia primă este alimentată continuu în vârful pistolului de pulverizare unde se topește într-o flacără oxiacetilenică, apoi este propulsată pe suprafața componentei de bază prin presiunea gazelor de ardere. Gazele folosite la acest procedeu sunt acetilena sau propanul [26]. Grosimea maximă a straturilor astfel depuse este de 1,5 mm. La pulverizarea în flacără cu sârmă, aceasta se va introduce în camera de ardere cu ajutorul unui mecanism motorizat (40-650 g/min), cu viteză reglabilă.

Dimensiunea picăturilor metalului sunt de 0,02 până la 0,4 mm în diametru iar viteza de proiectare este de 100 – 250 m/s. Reprezentarea schematică a unei astfel de instalație ce folosește ca materie primă sârma se poate vizualiza în Figura 4.5.



Figura 4.5 Schema instalației de pulverizare în flacără cu tijă metalică/sârmă: 1- oxigen; 2gazul de ardere; 3- aer comprimat; 4- sârmă/tijă metalică; 5- fluxul picăturilor topite; 6- diuza pentru reglare a gazelor; 7- capac aer comprimat; 8- flacără; 9- vârful materiei prime topite; 10- mecanism de avansare a materiei prime [26]

La pulverizarea în flacără cu pulbere, dimensiunile particulelor sunt de până la 0,2 mm în diametru. Pulberea se află într-o pâlnie de dozare, fiind antrenată gravitațional spre camera de ardere unde este topită în flacără și apoi accelerată pe suprafața materialului de bază (Figura 4.6). Datorită vitezei reduse a particulelor (40 m/s) și a ratei mici de alimentare (50-100 g/min), straturile astfel obținute conțin un grad de porozitate ridicat (10-15%).



Figura 4.6 Schema instalației de pulverizare în flacără cu pulbere: 1- gazele de lucru; 2injectare pulbere; 3- corpul pistolului; 4- stratul format în urma pulverizării; 5- fluxul de particule; 6- flacăra de ardere; 7- componenta de bază [26]

# 4.4.1.2. Pulverizarea în flacără prin detonare (D-Gun)

Procesul a fost dezvoltat în anul 1960 la Institutul Patov din Kiev – Ucraina [21], [90], iar pistolul pentru detonare a fost dezvoltat în anii 1950 de actualul Praxair [145], [48]. Pulverizarea în flacără cu ajutorul unui pistol cu detonație mai poartă și denumirea de pulverizare prin șoc. Materia primă (pulberea) este amestecată în camera de combustie (unde se produce detonația) cu acetilenă și oxigen. După aprinderea amestecului gazos, pulberea este topită și proiectată pe suprafața materialului de bază (750 – 1.000 m/s) datorită presiunii exploziei, respectiv a fluxului gazelor de ardere (Figura 4.7).

Cu scopul de a evita reaprinderea, între două detonații, sistemul este spălat cu un gaz inert (azot). Acest gaz inert are și rolul de a curăța camera de combustie. Există 1-15 detonări pe secundă, cu purjări de azot între ele. Grosimea straturilor obținute este cuprinsă între 0,05 si 0,25 mm iar gradul de porozitate este de 2% [185]. Astfel, procesul de detonare are următorul proces ciclic [91]:

- injectarea oxigenului și combustibilului în camera de ardere;
- injectarea pulberii cu azot pentru a preveni reaprinderea;
- combustia amestecului și accelerarea pulberii;
- curătarea camerei de combustie cu azot.

Unda șocului produs prin detonare poate atinge o viteză de 2930 m/sec [172], iar viteza particulelor topite de pulbere, depinde de performanța pistolului utilizat pentru pulverizare. Dacă este folosit un "D-gun", particulele ating viteza de 750 m/sec conform surselor citate, iar dacă se utilizează pentru detonare un "Super D-gun", viteza particulelor poate ajunge la 1000 m/sec [81].



Figura 4.7 Procesul schematic al instalației de pulverizare în flacără prin detonare: 1- azot; 2oxigen; 3- acetilenă; 4- pulbere; 5- sistem de aprindere ; 6- tub de evacuare.

# 4.4.2. Pulverizarea în plasmă

Toate procesele actuale de pulverizare cu plasmă folosesc arc electric, gaze calde la temperaturi maxime de peste  $25 \times 10^3$  K, care produc jeturi de ionizare (plasma) cu intervale de temperatură de  $3 \times 10^3$  la  $15 \times 10^3$  K. La aceste temperaturi, gazele plasmă (Ar, H<sub>2</sub> sau N<sub>2</sub>) sunt disociate și ionizate într-un amestec echilibrat de ioni pozitivi si electroni deoarece energia este pompată în ele și descărcate în arc.

Starea de plasmă ne dă prin denumirea acesteia capacitatea sa de a topi orice material care prezintă un punct de topire stabil. Un exemplu tipic al unui dispozitiv de pulverizare cu plasmă constă într-un catod de wolfram (filament) care emite electroni când este încălzit de un arc electric, amplasat concentric și coaxial în interiorul unui ajutaj cilindric de cupru răcit cu apă. Fluxul de electroni emiși de la catod la duza anod sub influența curentului aplicat este de obicei 30-80 V. Gazul injectat în porțiunea dintre electrozi este încălzit, disociat și ionizat de arcul electric, apoi extins în atmosfera prin ajutaj ca un jet de plasmă subsonic sau supersonic. Viteza gazului poate depăși în unele cazuri 1,5 x 10<sup>3</sup> m/s, funcție de puterea de intrare, rata de proiectare a duzei, a compoziției și a fluxului de gaz.

Pulberile sunt injectate în jetul de plasmă cu fluxuri fluidizate de gaz "transportator", fie extern prin intermediul unui tub care direcționează fluxul de particule în jetul de gaz fierbinte imediat ce iese din duză, fie prin trecere internă ca materie primă la capătul duzei. Injectarea de particule cu încălzire internă îmbunătățește eficiența de topire și permite materialelor o temperatură mai mare de topire pentru a fi pulverizate.

# 4.4.2.1. Pulverizarea în plasmă în atmosferă

Procedeul este folosit in special pentru formarea de straturi protectoare termic, sau acoperiri rezistente in condiții diferite de uzură. Este cel mai flexibil dintre toate procedeele de pulverizare termică, din punct de vedere al alegerii materiei prime. O schemă de principiu este ilustrată în Figura 4.8.



Figura 4.8 Procesul schematic al instalației de pulverizare în plasmă [www.sulzer.com]

Compoziția gazelor de lucru este formată de obicei din argon cu hidrogen  $(Ar + H_2)$ , argon cu heliu (Ar + He) și argon cu nitrogen  $(Ar + N_2)$ , iar uneori un amestec de nitrogen cu hidrogen  $(N_2 + H_2)$ . Unii producători recomandă o compoziție formată din trei gaze, cum ar fi Ar + He + H<sub>2</sub> sau Ar + He + N<sub>2</sub>. Gradul de oxidare a particulelor este influențat în mod direct de atmosfera folosită (gaze).

Fiecare gaz are contribuția lui în formarea jetului de plasmă [83]:

- argonul stabilizează arcul electric în interiorul duzei;
- heliul, hidrogenul sau nitrogenul sporesc transferul de căldură la particulele de pulbere.

Plasma poate fi generată și prin amestecul de gaze reactive, gaze care conțin hidrocarburi sau dioxid de carbon. Flama unei astfel de plasme formată din gaze reactive trebuie să fie echipată cu un catod de grafit [55]. Arcul electric este caracterizat de amperajul curentului electric și de tensiunea acestuia, tensiune care depinde de doi parametrii:

- distanța catod/anod (dacă este mare rezultă tensiune mare);
- alegerea gazului secundar (hidrogenul spre exemplu crește tensiunea arcului).

# 4.4.2.2. Pulverizarea în plasmă cu vacuum (vid/gaz inert)

Această metodă este asociată pulverizării în plasmă cu presiune joasă (Low-Pressure Plasma Spraying - LPPS), și a fost dezvoltată de către Muehlberger în 1973. Diverși cercetători au folosit metoda pentru a depune acoperiri rezistente la coroziune (Wilms 1980 [193]), pentru a depune cupru pur (Braguier and Tueta 1980 [30]) sau tantal (Pawlowski 1980 [137]) pentru aplicații electronice.

O astfel de instalație este formată dintr-un generator de arc electric, o duză pe unde se formează plasma, conducte pentru introducerea gazelor, în plus, folosește un arc electric suplimentar ce are rolul de a curăța și preîncălzi suprafața substratului înainte de pulverizare. Pulberea este de obicei introdusă fie direct în curentul de gaz fie lateral, în vecinatatea zonei de ieșire din diuză.



Figura 4.9 Schema pulverizării în plasmă cu vacuum: 1- intrarea gazelor de lucru; 2- duza; 3mediul format (vid); 4- arcul electric cu dublu rol de preîncălzire sau curățare a suprafeței pulverizate; 5- orificiul pentru injectarea particulellor de pulbere; 6- generatorul de arc electric pentru creerea plasmei; 7- materialul de bază.

Curățarea și preîncălzirea suprafeței pe care se pulverizează poate fi efectuată în două moduri. Modul pozitiv cu polaritate pozitivă asupra substratului, fără a topi suprafața acestuia (ca în figura 4.9), cu efect de preîncălzire. Modul negativ cu polaritate catodică a substratului, cu efecte de topire superficială a stratului. Ultima metodă de lucru ar putea fi un atu al procesului pentru a elimina oxizii după cum susține Takeda (1990) [181]. Un avantaj al procesării în vacuum (VPS = vacuum plasma spraying) este pe de o parte evitarea oxidării particulelor de pulbere iar pe de altă parte posibilitatea încălzirii substratului fără a-l oxida la suprafață, ceea ce reduce gradul de tensiuni interne, îmbunătățește aderența la substrat, respectiv, porozitatea acoperirii obținute este de asemenea foarte redusă.

# 4.4.3. Pulverizarea cu arc electric

Pulverizarea în arc electric se diferențiază de celelalte metode prin faptul că nu folosește o sursă exterioară de căldură (flacără sau plasmă). Încălzirea și topirea materialului sub formă de sârmă (1,6 - 2,0 mm în diametru) are loc în arcul electric generat între doi electrozi polarizați diferit, care sunt constituiți însăși din materia primă utilizată pentru depunere (Figura 4.10). Metalul topit în vârful sârmelor este atomizat și propagat către suprafața substratului, cu ajutorul unui jet de aer comprimat sau a unui alt gaz. Cei doi electrozi pot fi constituiți chiar și din materiale diferite. Costurile energetice sunt mai mici și ratele de producție sunt mai mari comparativ cu celelalte metode, cum ar fi de exemplu pulverizarea în flacără cu fir.



Figura 4.10 Reprezentare schematică a pulverizării cu arc electric: 1- placă reflectoare; 2mecanism pentru direcționare a sârmei; 3- carcasă izolatoare; 4- sârmă; 5- aer; 6- sârmă; 7diuză; 8- punct de formare al arcului electric; 9- stratul depus; 10- componenta de bază [158]

Materia primă recomandată pentru pulverizare prin această metodă, sunt materialele cu o bună conductivitate termică. Viteza particulelor topite poate atinge 150 m/sec după cum susține Rudzki (1983) [158]. Deși se pot depune straturi cu o grosime de până la 2 mm, un dezavantaj al acestui procedeu, este faptul că straturile depuse prezintă o porozitate de pâna la 20%.

# 4.5. Metoda HVOF (High Velocity Oxygen Fuel)

Procedeul care folosește o viteză supersonică (HVOF) a fost dezvoltat la sfârșitul anilor 1970, începutul anilor 1980, după cum susțin unii autori, la Școala de Inginerie Thayer din Hanover- Statele Unite ale Americii [17], [105]. Principiul acestei tehnici este similar tehnicii de pulverizare prin detonare (D-gun), cu diferența modalității de ardere a combustibilului cu oxigenul. Dacă pentru D-gun arderea este repetitivă, pentru tehnica HVOF arderea este continuă. În prezent, această tehnică se utilizează frecvent în industria aeronautică, pulverizând carburi și aliaje, înlocuind cu succes procesul de cromare electrolitică [67]. De asemenea, metoda de pulverizare termică HVOF, este utilizată cu succes pentru protecția componentelor din industria auto, industria petrochimică, industria textilă sau industria sticlei.

Principalele componente ale unui sistem HVOF, sunt pistolul utilizat pentru pulverizarea termică, sursa de putere, rețeaua de conducte pentru alimentarea cu gaz a pistolului, mecanismul de alimentare pentru injectarea pulberii și pupitrul de control. Oxigenul și combustibilul lichid sau gazos (hidrogen, propilenă sau kerosen), sunt amestecate în interiorul camerei pistolului unde se produce aprinderea. Gazele fierbinți încălzesc și accelerează particulele de pulbere, prin urmare, acestea vor avea o energie termică și cinetică suficient pentru a produce straturi dense și cu legături puternice. Datorită vitezei mari de proiectare a particulelor pe suprafața componentei de bază, stratul format conține până la 1% porozitate, o aderență foarte bună și o rugozitate scăzută. La impactul cu substratul, picăturile topite sau semitopite se răspândesc și se aplatizează după care se solidifică rapid la rate de răcire de 10<sup>7</sup> Ks<sup>-1</sup> [86], formând astfel un strat protector de formă lamelară. Jetul format în timpul depunerii unui material formează datorită vitezei supersonice mai multe noduri (schock diamonds) în traiectoria lui către substrat (Figura 4.11).



Figura 4.11 Schema camerei de ardere a procedeului HVOF [203]

Datorită timpului scurt de expunere a particulelor de pulbere în flacără, acestea suferă doar o topire parțială a suprafeței și implicit vor poseda un grad minim de oxidare. Într-o asemenea situație, riscul apariției unor transformări de fază nedorite este foarte redus. Cea mai des întâlnită categorie de materiale ce se depun cu ajutorul metodei HVOF sunt materialele de tip cermet (un amestec ceramic-metalic, de ex. WC-CoCr).

63

Calitatea unui strat obținut prin procedeul de pulverizare termică (în special în privința porozității și a adeziunii la substrat), este dependentă de temperatura miezului particulei și de viteza acesteia în momentul impactului. În scopul obținerii unui strat cu calități bune, dens și cu legături puternice, particulele trebuie să fie complet topite pentru a avea viteze mari în timpul impactului cu substratul. Pentru ca vitezele de impact să consituie un avantaj acestea trebuie să se situeze între valorile de 600-1000 m/sec. O importanță majoră în determinarea gradului de dilatare și viteza particulei de pulbere în momentul impactului cu substratul o are diametrul acesteia.

# 4.6. Avantaje și dezavantaje ale procedeelor de pulverizare termică

Pulverizarea termică există acum datorită progreselor avansate a materialelor, tehnicilor de producție a pulberilor, înțelegerea proceselor și controlul la vârf a metodelor de consolidare a pulberilor noi. Criteriile de selecție pentru a determina cel mai bun procedeu de depunere depind de mai mulți factori:

- tipul de material care urmează să fie depus;
- viteza de depunere;
- limitele impuse de substrat, cum ar fi, temperatura maximă, mărimea şi forma;
- aderenţa la substrat;
- puterea de pulverizare;
- puritate din materialul de bază, deoarece acest lucru va influența conținutul de impurități;
- aparatura necesară și costurile;
- grosimea de distribuție a procedeului de depunere (capacitatea procesului pentru a acoperi obiectele cu grosime uniformă);
- considerațiile de ordin ecologic.

Pulverizarea cu flacără convențională are cel mai mic potențial de încălzire și cea mai mică viteză a particulelor în procesele de pulverizare termică, dar totuși este folosită în multe aplicații. HVOF de obicei are cea mai mare viteză a particulei, dar limita temperaturilor din jetul cu gaz atinge maximul temperaturii particulei. Pulverizarea cu arc electric are temperaturi mai mici de prelucrare și produce viteze intermediare a particulelor dar din cauza temperaturii scăzute a gazului poate fi folosit la acoperirea substraturilor sensibile termic. Pulverizarea cu plasmă, cu temperaturi de cea mai înaltă prelucrare, este cea mai flexibilă cu privire la selecția de materialele și capacitatea sa de a opera în condiții de gaz inert, este de obicei ales pentru consolidarea materialelor sensibile la oxidare și reactive.

Toate aceste caracteristici importante ale acoperirilor, organizate pe clase de materiale, precum și avantaje sau dezavantaje ale procedeelor de pulverizare termică, pot fi vizualizate în tabelul 4.2.

Caracteristici	Tipul acoperirii	Pulverizare în flacără cu pulbere	Pulverizare HVOF	Pulverizare cu arc electric	Pulverizare în plasmă
Temperatura gazului [°C]		3500	2600 - 3000	4000 (arc)	12000 - 14000
Rata de pulverizare [kg/h]		2 - 6	1 - 9	10 - 25	2 - 10
Viteza particulelor [m/s]		până la 50	până la 1000	aprox. 25	până la 450
Puterea legăturii [MPa]	Aliaje feroase Aliaje neferoase Aliaje autofluxante Ceramice Carburi	14 - 21 7 - 34 83+ (retopite) 14 - 34 34 - 48	48 - 62 48 - 62 70 - 80  83+	28 - 41 14 - 48 15 - 50 	21 - 34 14 - 48  21 - 41 55 - 69
Grosimea acoperirii [mm]	Aliaje feroase Aliaje neferoase Aliaje autofluxante Ceramice Carburi	0,05 - 2,0 0,05 - 5,0 0,15 - 2,5 0,25 - 2,0 0,15 - 0,8	0,05 - 2,5 0,05 - 2,5 0,05 - 2,5  0,05 - 5,0	0,1 - 2,5 0,1 - 5,0   	0,4 - 2,5 0,05 - 5,0  0,1 - 2,0 0,15 - 0,8
Duritate [HRC]	Aliaje feroase Aliaje neferoase Aliaje autofluxante Ceramice Carburi	35 20 30 - 60 40 - 65 45 - 55	45 55 30 - 60  55 - 72	40 35  	40 50 30 - 60 45 - 65 50 - 65
Porozitate [%]	Aliaje feroase Aliaje neferoase Aliaje autofluxante Ceramice Carburi	3 - 10 3 - 10 <2 (retopite) 5 - 15 5 - 15	<2 <2 <2  <1	3 - 10 3 - 10  	2 - 5 2 - 5  1 - 2 2 - 3

Tabel 4.2 Caracteristicile a	acoperirilor depuse pr	n procedee diferite de	pulverizare termică[204]

# 4.7. Tratamente aplicate straturilor depuse prin pulverizare termică

În ultimul deceniu, tratamentele ulterioare aplicate acoperirilor pulverizate termic, au fost recunoscute într-o arie largă ca fiind "cheia" pentru calitatea straturilor [140]. Prin urmare, multe tehnici noi de tratamente au fost dezvoltate și aplicate pentru a îmbunătăți calitatea depunerilor pulverizate termic. Pe lângă tehnicile clasice, cum ar fi "smălţuirea" cu laser sau impregnarea chimică, au fost dezvoltate o mulţime de noi aplicații, cum ar fi retopirea cu sursă concentrată de energie [170] sau sinterizarea prin scânteiere în plasmă [148]. În cele din urmă, și tratamentele post-pulverizare ca șlefuirea, lustruirea sau lepuirea (îmbinarea elementelor de lustruire), păstrează un rol important în producția de acoperiri rezistente la uzare. O vedere de ansamblu a tratamentelor aplicate pe suprafețele rezultate în urma depunerilor prin pulverizare termică este ilustrată în Figura 4.12.



Figura 4.12 Reprezentare de ansamblu a tratamentelor post-pulverizare termică

#### 4.7.1. Impregnarea

Tratamentul de impregnare este folosit în principal pentru a etanșa porozitățile de pe suprafața stratului depus prin pulverizare termică. Agenții lichizi de impregnare pătrund în capilaritatea porilor apoi solidifică, uneori fiind necesară aplicarea unui tratament de incălzire care contribuie la etanșietatea și omogenitatea microstructurii. O clasificare a tratamentelor de impregnare ținând cont de presiune se observă în Figura 4.12. Detalierea amănunțită a acestor tipuri de tratamente de suprafață, anorganice (utilizând tehnici: sol-gel,fosfatul de aluminiu, difuzia cu crom) sau organice (folosind diferite tipuri de rășini sau polimeri), este bine argumentată de Knuuttila (1999) [104].

#### 4.7.2. Finisarea

Pentru că în anumite aplicații industriale se solicită ca suprafața straturilor pulverizate termic să aibă o anumită rugozitate sau o anume dimensiune, se folosesc metodele de finisare. Dimensiunea dorită pentru o anume aplicație, rezultă în urma folosirii tehnicii de șlefuire/măcinare, iar pentru rugozitatea suprafeței se utilizează lustruirea sau lepuirea. Cei mai importanți parametri de șlefuire/măcinare sunt [117]:

- tipul de abraziv/tipul de suprafață;
- dimensiunea granulelor din abraziv;
- concentrația abrazivului;
- adâncimea de măcinare;
- viteza de rotație a roților.

Lustruirea se realizează folosind același tip de utilaj ca și la măcinare, diferența constând în folosirea unui abraziv fin. Utilizarea corectă a parametrilor de lustruit permite obținerea de suprafețe cu valori ale rugozității mai mici de 0,2 µm. Îmbunătățirea în continuare a rugozității, în cazul în care după șlefuire sau lustruire rămân urme, se poate efectua prin lepuire. Lepuirea este un proces în care un abraziv (suspensie de diamant, alumină) este folosit în combinație cu un ulei sau o unsoare [23] pentru a rezulta o suprafață lucioasă (oglindă).

#### 4.7.3. Tratamente elctromagnetice

Acest tip de procese includ o gamă variată de tehnici care implică următoarele surse de energie în funcție de creșterea frecvenței:

- densificare prin sinterizarea cu scânteiere în plasmă;
- densificare prin sinterizarea în microunde;
- tratament cu laser;
- fascicul de electroni.

#### 4.7.3.1. Densificare prin sinterizarea cu scânteiere în plasmă

Tehnica este similară metodei de presare la cald, fiind un proces de sinterizare rapidă a materialelor poroase. Procedeul folosește impulsuri de curent continuu prin intermediul unor electrozi atașați unei matrițe de grafit în care se află eșantionul supus tratamentului electromagnetic. Câmpul electric generează prin impulsuri, descărcări (scântei) între 500-2500 A în golurile și porii din suprafața stratului [102]. Contactul dintre electrozi și probă este foarte strâns deoarece presiunea externă ajunge la valori de până la 10 Mpa. Temperatura tratamentului variază între 700-1800 K, iar avantajul este că timpul de prelucrare este scurt de câteva minute. Dezavantajul acestei metode constă în păstrarea eșantioanelor tratate în dimensiuni mici. Aplicarea acestui procedeu pe suprafața probelor pulverizate termic, ne arată că îmbunătățește calitatea acoperirilor cu privire la:

- formarea texturii [102];
- reducere a porozității de la 11 la 3% și scăderea rezistivității electrice [103];
- rezistență la oxidare la temperaturi înalte [126].

67

#### 4.7.3.2. Sinterizarea în microunde

Radiațiile microundelor acoperă un spectru de lungimi de undă ce variază de la 300 MHz până la 300 GHz. Frecvența de 2,45 GHz este foarte des utilizată în aplicațiile științifice și tehnice [3]. Procedeul folosește un cuplaj de energie foarte mare, transferând 100% din energia electromagnetică în căldură. Mecanismul de absorbție dielectrică a microundelor, include reorientarea dipolului și încărcarea prin conducție ionică. În general, metalele nu absorb energia microundelor dar o reflectă, sau de cele mai multe ori o parte din energie este absorbită de stratul extern și subțire din jurul probei. Procedeul folosește un timp de tratament de până la 90 de minute, și este folosit cel mai mult în domeniul ceramicelor pentru densificarea prin sinterizare a unor materiale ca: WC-Co [3]; aliaje de Fe cu Ni sau Cu [155]; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [45].

#### 4.7.3.3. Tratament cu laser

Aplicarea tratamentului cu laser poate îmbunătăți proprietățile acoperirilor pulverizate termic. Multe din tratamentele cu laser au fost dezvoltate pentru aplicații biomedicale, rezistență la uzare, coroziune sau rezistență la temperaturi înalte. Fascicolul laser este generat într-o cavitate optică, care conține un mediu activ format dintr-un gaz (CO2, N2, He) sau un solid (YAG dopat cu Nd). Mediul este excitat initial cu o descărcare de gaze (laser CO<sub>2</sub>) sau cu un flash luminos într-un laser YAG suplimentat cu Nd, după care undele electromagnetice încep să oscileze în cavitate. Geometria cavității optice determină modul de undă și astfel distribuția de energie. Lumina emisă (lungimea de undă) de laser este monocromatică si are o lungime de 10,6  $\mu$ m (CO<sub>2</sub>) respectiv 1,6  $\mu$ m (YAG). Cea mai importantă proprietate a tratamentului cu laser este densitatea de putere a acestuia, proprietatea ce determină tipul de tratament efectuat. Deasemenea, parametrii cum sunt lungimea undei electromagnetice, spotul razei luminoase, lentila de focalizare sau distanța și diametrul focal, contribuie la un tratament adecvat conform aplicatiei solicitate. Un exemplu concret al alegerii tratamentului cu laser în funcție de densitatea de putere, sau valori de reflexie si adâncimea de absorbtie optică pentru anumite materiale, a fost arătat de Pawlowski (1999) în cercetările sale [141].

De cele mai multe ori tratamentul cu laser este folosit în alierea stratului cu substratul (formând un aliaj) sau pentru dispersia fazei dure (particulele dure formează un compozit cu materialul de bază). Acoperirile sunt mult mai bune din punct de vedere al densității, porozitatea este redusă considerabil, iar interfața strat/substrat prezintă o aderență corespunzătoare. Bineînțeles că aceste rezultate sunt reușite, dacă parametrii tratamentului sunt atent optimizați. Din acest motiv, aplicațiile de tatament cu laser au atras atenția mai multor grupuri de cercetare (Streiff et al. 1987 [178], Aihua et al. 1992 [1], Liang și Wong 1997 [107], Ranz et al. 1998 [151], Wielage et al. 1998 [192], Schnick et al. 1999 [170], Znamirowski et al. 2004 [198], Tomaszek et al. 2004 [182], Ciubotariu R., et al. 2012 [33]).

# 4.7.3.4. Tratament cu fascicul de electroni

Acest procedeu este foarte util dacă pe suprafața expusă este bine definită o zonă de dimensiuni mici pentru a fi prelucrată, deoarece spotul este foarte îngust iar lungimea electronilor este limitată. Aceste cerințe și necesitatea de a efectua

tratamentul sub vid, crează un dezavantaj pentru această tehnică de tratament electromagnetic. Mai mult decât atât, proba expusă trebuie să fie un bun conducător de electricitate, în caz contrar, suprafața probei ar percepe negativ electronii și îi respinge în sens opus.

Parametrii de care trebuie să se țină seama pentru prelucrarea cu fascicul de elctroni sunt: viteza de scanare, puterea câmpului electric, presiunea pompei de vid, distanța dintre ultima lentilă și suprafață, deviația oscilației de pe suprafața expusă (direcția, frecvența, lățimea, forma de undă). Metoda este utilă în aplicații unde este necesară apariția unor noi faze în suprafață cu rezultate eficiente la protecția împotriva coroziunii [31], [189].

# 4.7.4. Retopirea cu flacără

Tehnica de retopire cu flacără este în principal aplicată pe acoperiri de tipul NiCrBSi. Aceste straturi sunt aliaje cu caracter autofluxant ce au punct de topire scăzut datorită elementelor precum bor și siliciu. Acoperirile pulverizate termic, de tip autofluxant, pot fi retopite cu ușurință utilizând o flacără. Deși tratamentul de retopire se efectuează la temperaturi de aproximativ 1323 K, acesta poate fi realizat și prin inducție sau încălzirea în cuptor [120]. Datorită faptului că tratamentul termic cu flacără, poate fi mobil (se poate realiza retopirea la fața locului), constituie un avantaj față de tratamentul prin inducție sau încălzirea în cuptor. Pentru că straturile de tip NiCrBSi au un comportament vâscos în starea lor parțial topită, după pulverizare, acestea sunt încălzite până la un punct între solidus și lichidus, suprafața prezentând un aspect neted și lucios.

Astfel, acoperirea se dezoxidează, sunt închise golurile dintre particulele netopite sau semitopite, se realizează o combinație optimă de topire a acestora, iar stratul se contractă și devine mai dens [10]. Suplimentar borul și siliciul din aliaj, formează borurile și silicații, compuși care rămân dispersați în strat. Contrastul dintre stratul pulverizat termic și ulterior retopit cu flacără se poate vizualiza în Figura 4.13. Interfața strat/substrat, este de asemenea vizibil îmbunătățită, neexistând impurități sau microfisuri în acea zonă, în plus, microstructura stratului retopit este mult mai omogenă și lipsită de pori.



Figura 4.13 Aliaj autofluxant de tip NiCrBSi: a) pulverizat termic; b) retopit cu flacără

69

În tratamentul termic de retopire cu flacără se folosește oxiacetilena sau oxipropanul. Tehnica de retopire variază în funcție de dimensiune, formă, componenta de bază și compoziția chimică a stratului depus. Spre exemplu, dacă suprafața expusă este de dimensiuni mari, atunci se pot folosi simultan șase arzătoare. Pentru aliaje pe bază de nichel se folosește o flacără cu viteză neutră, iar pentru aliaje pe bază de cobalt este folosită o flacără mai redusă. Viteza flăcării, este un parametru esențial care previne curgerea stratului de pe suprafața materialului substrat. Arzătorul la rândul lui trebuie să aibe o viteză de mișcare constantă, pentru a încălzi stratul, dar suficient de repede pentru a evita deformarea acestuia [10].

Dacă încălzirea nu se face uniform pe suprafața expusă, și răcirea nu este lentă, își fac apariția fisurile în suprafața retopită, datorită caracterului fragil al aliajului și al coeficientului de expansiune ridicat. De asemenea, încălzirea sub pragul de retopire produce goluri (porozitate) în întreaga acoperire, iar supraîncălzirea, are ca efect apariția zgurii. Răcirea, se recomandă a fi efectuată, într-un cuptor preîncălzit sau prin îngropare într-un mediu izolant.

# 4.7.5. Încălzirea în cuptor

Este un proces care poate să realizeze difuzia termică în medii gazoase diferite. Din acest motiv, procedeul poate fi combinat cu mai multe metode de impregnare. Avantajele acestei tehnici sunt încălzirile și răcirile în atmosferă controlată. Cu toate acestea, tratamentul termic de încălzire într-un cuptor încălzește mai mult sau mai puțin omogen, suprafața depusă prin pulverizare termică pe un materialul substrat. Dacă substratul și stratul depus sunt din materiale care au diferiți coeficienți de dilatare termică, în timpul ciclului de încălzire se formează tensiuni termice.

Aceste tensiuni nu trebuie să fie mai mari ca tensiunile de fisurare din materialele ceramice și/sau rezistența la rupere din metale și aliaje. În consecință, o temperatură maximă pentru tratamentul termic în cuptor a pieselor acoperite prin pulverizare este limitată. Procedeul a fost utilizat pentru a crește duritatea unor acoperiri pulverizate prin diferite metode [131]) sau pentru îmbunătățirea densității în strat [188].

# 4.7.6. Presarea la cald

Constă în aplicații simultane ale componentelor tratate, la o presiune mare de până la 300 MPa și temperaturi ridicate până la 2300 K. Proba este introdusă într-un recipient sigilat, iar cu ajutorul compresoarelor se crează o presiune finală asupra gazului fierbinte (de obicei argon), realizându-se tratamentul. Metoda este utilizată pentru a trata suprafețe pulverizate termic din materiale cum sunt cermeturile sau materialele ceramice, cu efecte asupra reducerii porozității și a fisurilor, îmbunătățirea aderenței strat/substrat, iar în unele cazuri, rezultatul este efectul de recristalizare a anumitor faze [43], [101]. Dezavantajul acestui proces termic este faptul că poate fi aplicat doar pe eșantioane pulverizate cu dimensiuni mici.

# **5. METODOLOGIA ȘI PROGRAMUL EXPERIMENTAL**

# 5.1. Program experimental

Pe un substrat din otel inoxidabil martensitic au fost depuse prin pulverizare termică, utilizând metoda HVOF (High Velocity Oxigen Fuel), trei tipuri de pulberi metalice. Straturile astfel realizate au fost retopite cu flacără oxiacetilenică, respectiv cu laser.

Probele obtinute au fost comparate din punct de vedere al:

microstructurii; \_

Pulbere din aliaj pe

bază de Ni

(M776.91)

Pulbere din aliaj pe bază de Ni

(M777.91)

3.

4.

- microduritătii; -
- rezistenței la uzare prin alunecare; -
- rezistenței la eroziune cavitațională. Sintetic, programul experimental este prezentat în tabelul 5.1.

		Tabel 5.1 Reprezentare sir	ntetică a programului experiment
Nr. crt.	Tip material	Metodă de obținere strat	Investigații
1.	Material de bază (oțel inoxidabil martensitic)	Turnare	- Evaluarea microstructurii cu ajutorul microscopului optic, microscopului electronic cu baleiaj, al microsondei
2.	Pulbere din aliaj pe	HVOF	electronice, difractometrului cu raze X;
	(Stellite 6)	HVOF + Retopire cu laser	- Determinarea microdurității;
2	Pulhoro din aliai no		- Evaluarea rezistenței la uzare

HVOF

HVOF + Retopire cu flacără

HVOF

HVOF + Retopire cu flacără

prin alunecare;

- Determinarea rezistentei la

eroziune cavitațională.

În plus, în cazul stratului de tip Stellite 6 s-a procedat la optimizarea parametrilor de retopire cu laser, determinându-se experimental puterea de pulsație a laserului, care conduce la retopirea completă a stratului depus și asigură, totodată, microalierea cu materialul de bază la interfața strat/substrat.

# 5.2. Aparatură și metode de investigare

### 5.2.1 Pregătirea probelor

În vederea analizei microstructurii în secțiune transversală, eșantioanele pregătite au trecut prin etapele de debitare, înglobare, şlefuire și lustruire. Probele au fost debitate cu ajutorul unei mașini de tip Discotom-2, produsă de firma Struers (Figura 1 din anexa 1). Acest tip de mașină de debitat este potrivit pentru o gamă largă de aplicații, permițând atât debitarea manuală, cât și automată. Epruveta se fixează într-un suport montat pe un braț mobil, având posibilitatea de a regla cu uşurință dimensiunea, viteza și forța de apăsare. Viteza de tăiere și încărcarea brațului mobil sunt presetabile, acestea rămânând constante pe tot parcursul tăierii.

După debitare, probele au fost înglobate la cald cu agenți de montare din rășină și bachelită (raport 1:3), prin intermediul aparatului de tip Struers ProntoPress-20 (Figura 2 din anexa 1). În funcție de cerințele specifice fiecărei probe, timpul de preîncălzire, temperatura și presiunea de lucru, pot fi controlate cu precizie prin sistemul automat al aparatului. Presiunea de lucru a fost de 15 kN, la o temperatură de 180 <sup>o</sup>C pe o durată de 8 minute. Răcirea probelor înglobate în rășină s-a efectuat cu apă timp de 3 minute.

Pentru şlefuire şi lustruire s-a folosit o maşină automată cu discuri rotative. Mașina de tip Rotopol-V (Figura 3 din anexa 1) este dotată cu sisteme adaptabile de prindere a probelor, cu reglaj al turației de lucru a discului și a probelor, în plus, se poate stabili sensul de rotație a acestora (același sens sau sens contrar) și fixarea individuală a forței de apăsare. Pentru șlefuirea epruvetelor, sensul de rotație (200 rot/min) a discului și a probelor a fost același pe o durată de 3 minute pentru fiecare trecere, la o forță de 20 N. Utilizarea hârtiei abrazive din SiC (fixată pe discul rotativ) s-a efectuat respectând câteva reguli:

- s-a început folosind o hârtie cu o granulație dură, după care s-a trecut la hârtii cu granulație tot mai fină (SiC 500, 800, 1000, 2000 și 4000 );
- la fiecare trecere la o granulație mai fină proba se întoarce la 90<sup>0</sup> pentru a îndepărta urmele de zgărieturi din etapa anterioară;
- după fiecare operație de șlefuire, probele s-au spălat cu apă, au fost degresate cu alcool și uscate cu aer cald.

Procesul de lustruire s-a făcut la 300 rot/min, timp de 3 minute, cu o forță de apăsare la 15 N, utilizând sistemul de dozaj cu suspensie de diamant și lubrifiant al mașinăriei Rotopol-V. Între operațiile succesive de lustruire (6µm, 3µm, 1µm), probele au fost spălate cu apă pentru îndepărtarea materialului de lubrifiere, apoi s-au spălat cu etanol și uscat în jet de aer cald.

#### 5.2.2. Analiza microstructurii

Caracterizarea microstructurală a pulberilor utilizate și a straturilor în secțiune transversală a fost efectuată cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj de tip ESEM XL 30-FEI Company), echipat cu microsondă electronică (Figura 1 din anexa 2), iar analiza fazelor s-a efectuat utilizând un difractometru cu raze X de tip Philips X'Pert (Figura 2 din anexa 2).

- De asemenea, pentru evaluarea acoperirilor s-au mai folosit:
- microscopul digital Keyence (Figura 3 din anexa 2), utilizat pentru evaluarea măsurătorilor în urma testelor de microduritate. Totodată, cu ajutorul

#### 72 Metodologia și programul experimental - 5

- acestuia s-au determinat dimensiunile urmelor după testarea la uzare prin alunecare și s-a realizat profilul acestora;
- stereomicroscopul, cu ajutorul căruia s-a fotografiat suprafața probelor înainte și după expunerea la cavitație.

# 5.2.3. Evaluarea microdurității

Testele pentru evaluarea microdurității au fost efectuate folosind un tester de tip Zwick Z3.2A (Figura 1 din anexa 3). Cu ajutorul acestuia s-a determinat microduritatea Vickers pe adâncimea straturilor, sarcina aplicată fiind de 0,3 Kgf într-un interval de 15 secunde pentru fiecare măsurătoare. Sarcina a fost aplicată static, prin imprimarea unui penetrator de forma unei piramide pătratice drepte. Duritatea se exprimă printr-o cifră dependentă de amprenta lăsată de penetrator pe suprafața testată. Pentru că adâncimea de pătrundere a penetratorului permite utilizarea metodei și pe straturi subțiri, se pot folosi sarcini de apăsare foarte mici (microduritate).

# 5.2.4. Măsurarea rezistenței la uzare prin alunecare

Coeficienții de frecare și ratele la uzare prin alunecare pentru suprafețele probelor, special pregătite în acest sens, au fost determinate în conformitate cu standardul ASTM G99. Dispozitivul de testare a fost un tribometru de tip CSM pinon-disc (Figura 1 din anexa 4). Aparatul este format dintr-un braț elastic, care are în capăt o bilă (material dur) ce acționează asupra suprafeței cu o forță prestabilită, pe o perioadă de timp aleasă de către operator. În plus, are un suport, care permite poziționarea epruvetelor, un senzor electronic de forță (cu rol de a măsura forța de frecare) și un soft pe calculator pentru afișarea parametrilor. Totodată, acel soft are și rolul de a stoca și analiza datele. Tribometrul permite testarea cu sarcini de până la 10 N, viteza radială variind între 3-600 de rotații/minut pe o rază reglabilă de până la 30 mm maxim.

Semnalul pentru coeficientul de frecare este afișat în timp real pe monitorul calculatorului, pe toată durata testării, prin măsurarea deflecției brațului elastic. Quantificarea ratei de uzare se face prin măsurarea profilului urmei și determinarea volumului de material pierdut (de pe piesă și bilă), în funcție de sarcina aplicată și perioada de timp. Pentru eșantioanele folosite în lucrarea de față, parametrii de lucru ai tribometrului, coeficienții de frecare, precum și ratele de uzare prin alunecare sunt arătate în subcapitolele 5.4.3 și 5.4.4.

# 5.2.5. Măsurarea rezistenței la eroziunea cavitațională

Determinarea rezistenței la cavitație a fost efectuată prin cele două metode recomandate norma americană ASTM G32. Metodele pentru testarea eroziunii cavitaționale sunt de două tipuri, și anume: metoda direcă și metoda indirectă. Cele două metode folosesc în general următoarele componente pentru stațiunea de lucru [129]:
- un generator de ultrasunete care permite setarea, afişarea şi monitorizarea parametrilor pe panoul frontal; totodată generatorul are o protecție care blochează funcționarea acestuia dacă nu se încadrează în domeniul de frecvență specificat în normă;
- un traductor piezoelectric-acustic conectat la generator;
- un buster cu rol de amplificare a amplitudinii în sonotrodă respectiv în probă;
- sonotroda la capătul căreia se află epruveta pentru testare;
- vasul de lichid cu apă distilată, în interiorul căruia se găseşte o serpentină inclusă într-un circuit alimentat cu apa rece din reţea pentru a menţine temperatura constantă a apei pe durata încercărilor;
- termometru digital pentru măsurarea şi verificarea temperaturii pe durata încercărilor de cavitaţie.

Prin metoda directă, aparatul vibrator generează oscilații ale epruvetei imersată în lichid la o anumită adâncime [ASTM G32]. Prin metoda indirectă, epruveta este fixă, iar sonotroda vibrează deasupra probei la o distanță controlată, ambele fiind imersate în apă, (Chao et al. 1968 [39], Nedeloni M., Ciubotariu R. et al. 2012 [130]). În ambele cazuri, frecvența de oscilație trebuie să fie 20000  $\pm$  500 Hz, amplitudinea de 50  $\mu$ m, iar temperatura apei la 23<sup>0</sup> +/-2<sup>0</sup>. La perioade determinate de timp se măsoară masa epruvetei, rezultând astfel variația pierderii de masă în funcție de timp.

La începutul procesului există o perioadă inițială, la care pierderea de masă este mai mică. Un material este considerat cu atât mai rezistent la cavitație cu cât durata acestei perioade inițiale este mai lungă. Schemele de principiu a celor două metode sunt ilustrate în Figura 1 din anexa 5. Parametrii, mediul și modul de lucru pentru epruvetele încercate la eroziunea cavitațională în această lucrare sunt prezentate în subcapitolul 5.4.5.

## 5.3. Materiale utilizate

#### 5.3.1. Oțel inoxidabil martensitic

Oțelul de tip 1.4313, folosit la fabricarea paletei turbinei este utilizat ca material de bază pentru acoperirile depuse prin metoda HVOF. Compoziția chimică a oțelului inoxidabil martensitic este prezentată în tabelul 5.2. Diagrama, care ne indică tipul de structură al oțelului inoxidabil utilizat ca substrat, precum și influența elementelor de aliere asupra structurii, apreciată prin marimile Cre - Nie, este prezentată în Figura 5.1.

Având în vedere poziționarea oțelului în diagrama Schaeffler, este de așteptat ca structura acestuia să fie alcătuită din martensită și 10-15% ferită.

Element chimic	С	Si	Mn	Cr	Ni	Мо	Р	S
Procente %	0,03	0,46	0,71	12,64	3,63	0,53	0,025	0,001

Tabel 5.2 Compoziția chimică a oțelului inoxidabil de tip 1.4313



Figura 5.1 Tipul de structură pentru oțelul inoxidabil martensitic conform mărimilor: Cr<sub>e</sub>=13,955, Ni<sub>e</sub>=5,035

## 5.3.2. Pulberi metalice utilizate

Pentru obținerea straturilor s-au utilizat trei tipuri de pulberi, după cum urmează:

- un aliaj pe bază de cobalt cu denumirea comercială Stellite 6;
- două tipuri de aliaje autofluxante pe bază de nichel (M776.91, respectiv M777.91).

Compoziția chimică a celor trei tipuri de pulberi este indicată în tabelul 5.3.

Matorialo	Elemente chimice (%)										
Materiale	Cr	Мо	С	Со	Ni	Fe	Si	В			
Stellite 6	27-32	4-6	0,9-1,4	bază	3,26	2,26	-	-			
M776.91	12,5	-	0,55	-	bază	3,8	3,7	2,2			
M777.91	16,5	5	0,55	-	bază	3	4,5	3,8			

Tabel 5.3 Compoziția chimică a pulberilor utilizate

## 5.3.2.1. Pulbere din aliaj pe bază de Co (Stellite 6)

Particulele acestui tip de pulbere sunt atomizate, au granulația 45/15 și nu prezintă o formă perfect globulară, morfologia fiind similară cu cea prezentată de pulberea de Stellite 6 din Figura 5.2.



Figura 5.2 Microfotografie SEM pulbere Stellite 6 [2]

## 5.3.2.2. Pulberi din aliaj autofluxant pe bază de Ni

Figura 5.3 prezintă distribuția particulelor sferice cu mici sateliți anexați și forma uneori neregulată a pulberilor de tip M776.91, respectiv M777.91 cu granulația de -106/+45. Făcând o comparație între spectrele elementare ale pulberilor, se poate constata faptul că în spectrul de tip M777.91 sunt prezente semnale mai puternice pentru elementele Ni, Cr, B, Si și, în plus, este pusă în evidență și prezența Mo, absent în materialul de tip M776.91 (Figura 5.4).



## 76 Metodologia și programul experimental - 5



Figura 5.3 Microfotografii SEM pentru pulberile din aliaj autofluxant pa bază de nichel: a) M776.91; b) M777.91



#### 5.4. Metode folosite pentru obținerea straturilor

#### 5.4.1. Pulverizarea termică

Pe eșantioanele din oțel inoxidabil de tip 1.4313 (material substrat), au fost depuse prin pulverizare termică (metoda HVOF) acoperiri de diferite grosimi, utilizând pulberile prezentate anterior. Pentru ca straturile pulverizate să prezinte o bună aderență la substrat, suprafața acestuia a fost pregătită înainte prin sablare.

Straturile din aliaj pe bază de cobalt (Stellite 6) au fost depuse cu un pistol de tip DJH 2700, utilizând parametrii de lucru indicați în tabelul 5.4, cu mențiunea că optimizările și depunerile au fost efectuate la "Tampere University of Technology" din Finlanda.

Optimizarea parametrilor de lucru și depunerile prin pulverizare termică pentru cele două tipuri de acoperiri din aliaj autofluxant pe bază de nichel au fost efectuate de compania "Karl Schumacher" din Essen - Germania. La cererea companiei, parametrii optimi pentru depunere, nu se pot publica. Grosimea straturilor din aliaj autofluxant, precum și morfologia acestora sunt descrise în subcapitolul 6.1.3.

Parametrii	Valori	Parametrii	Valori
Presiune oxigen [bar]	10	Debit gaz purtător [l/min]	13
Presiune propan [bar]	5.8	Doza de alimentare a pulberii [g/min]	40
Presiune aer[bar]	6.2	Distanța pulverizare [mm]	230
Debit oxigen [l/min]	300	Viteza depunerii [m/min]	108
Debit propan [l/min]	68	Reglaj viteză [mm/sec]	11
Debit aer [l/min]	358	Grosime strat [µm]	468
Presiune gaz purtător N₂ [bar]	8.9	Dimensiune particule pulbere	45/15

Tabel 5.4 Parametri de lucru și grosimea stratului pentru Stellite 6 depus prin metoda HVOF

#### 5.4.2. Tratamente aplicate straturilor depuse

Deoarece acoperirile depuse prin pulverizare termică prezintă de cele mai multe ori un amestec lamelar de particule topite sau semitopite, un anumit conținut de oxizi sau/și porozități (a se vedea subcapitol 5.3), aplicarea unui tratament termic post depunere este recomandată. Probelor folosite în acest program experimental li s-au aplicat tratamente termice post depunere conform recomandărilor date de producători. Așadar, pentru acoperirile formate din aliaj autofluxant pe bază de nichel s-a efectuat un tratament termic de retopire cu flacără oxiacetilenică. Optimizarea parametrilor de lucru folosiți la retopirea în flacără a fost realizată la compania "Karl Schumacher" din Essen – Germania (parametrii nu se pot publica). Microstructura straturilor din aliaj pe bază de cobalt (Stellite 6) a fost rafinată prin aplicarea unui tratament termic de retopire cu laser în mediu de gaz inert. Optimizarea parametrilor de retopire cu laser este prezentată succint în subcapitolul următor.

## 5.4.3. Optimizarea parametrilor de retopire cu laser a straturilor din aliaj pe bază de cobalt

Optimizarea parametrilor de lucru a fost făcută în colaborare cu specialiștii de la Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale (ISIM Timișoara). Aplicarea tratamentului termic de retopire cu laser în mediu de gaz inert, a fost efectuată cu un sistem de tipul "TRUMPF Laser HL 124P LCU" (Figura 1 din anexa 6). Acesta este compus dintr-un microprocesor flexibil al fascicului cu laser, un sistem de poziționare al capului cu laser asupra piesei și un robot de tip cartezian ox-oy (YAMAHA FXYX-A1). Tipul de laser folosit este un cristal "Nd: YAG", compus din Yttrium, Aluminium și Granat, iar funcționarea acestuia se face în regim pulsat, cu o putere medie de ieșire la 150 W.

La primele patru treceri s-au utilizat diferite combinații ale vitezei de deplasare, spotului de lucru și duratei pulsației, efectuându-se astfel calibrarea inițială a modului de lucru. În continuare, în vederea stabilirii valorii optime a puterii de pulsație, s-au efectuat un număr de zece treceri. Parametrii de lucru aplicați pentru fiecare trecere pe suprafața straturilor pulverizate termic, precum și modul de lucru utilizat, sunt prezentați în tabelul 5.5.

Ni tre	r. eceri	Debit gaz inert [l/min]	Frecvența [Hz]	Viteza [mm/sec]	Durată pulsație [ms]	Spot	Putere pulsație [w]
	1				10	focalizat	750
	2			4,07			850
	3					defocalizat	850
	4						650
	5				6		550
	6						650
	7	12					750
	8		12 10 2,85	2.05			850
	9	12		Ŭ	+5mm	950	
	10						1050
	11						1150
	12						1250
	13						1350
	14						1550

Tabel 5.5 Parametrii utilizați pentru optimizarea straturilor din aliaj pe bază de cobalt depuse prin pulverizare termică Determinarea parametrilor de retopire optimi a avut în vedere necesitatea corelării puterii de pulsație cu adâncimea de pătrundere, astfel încât fascicolul laser să conducă la retopirea completă a stratului depus și a interfeței strat/substrat. Grosimea stratului din aliaj pe bază de cobalt, depus prin pulverizare termică, este de aproximativ 396 µm după cum se poate vedea în Figura 5.5 e). Prin urmare, pentru toate trecerile, poziția focală a opticii fasciculului a fost măsurată la 5 mm cu plus față de suprafața expusă (defocalizat). Doar pentru prima trecere, poziția spotului a fost la o distanță de 0,76 mm (focalizat). Procesarea s-a efectuat în rânduri suprapuse cu 0,5 mm, în timp ce viteza de deplasare a fost constantă. Argonul a fost folosit ca și gaz pentru protecția zonei prelucrate, debitul fiind constant pe toată perioada experimentărilor.

Se observă din tabelul 5.5 că în primele serii de încercări (trecerile de la 1-4), au fost schimbate valori ale vitezei, durata pulsației, dar și spotul focal. Toate acestea s-au făcut cu scopul de reglare al modului de lucru, și de a da o valoare constantă, atât duratei de pulsație, cât și vitezei de deplasare. În Figura 5.5 se poate observa că, în urma utilizării parametrilor de lucru din primele serii de încercări, straturile pulverizate termic s-au desprins de pe materialul de bază.



Figura 5.5 Rezultatele determinării valorilor constante din primele serii de încercări experimentale: a) trecerea 2; b) trecerea 3; c) trecerea 4; d) trecerea 5 (mărire 50x); e) grosimea stratului depus prin pulverizare termică (mărire 100X)

După reglajul inițial al parametrilor de lucru, care au condus la obținerea unui strat retopit aderent la substrat (Figura 5.5, d), trecerea nr. 4: viteza de deplasare=2,85 mm/s, durata de pulsație=6ms și spot defocalizat +5mm), începând de la trecerea nr. 5 s-a trecut la varierea puterii de pulsație, în scopul determinării acelei valori, care conduce la obținerea unui strat retopit complet, ancorat la materialul de bază.

Figura 5.6 ilustrează pentru trecerile 5, 6, 7 și 8 modul de variație a adâncimii de pătrundere a retopirii cu creșterea puterii pulsație. Având în vedere faptul că grosimea medie a stratului depus a fost de 396  $\mu$ m, se poate constata că în cazul trecerilor 5 (P<sub>P</sub>= 550 W), 6 (P<sub>P</sub>= 650 W), 7 (P<sub>P</sub>= 750 W) și 8 (P<sub>P</sub>= 850 W) puterile utilizate nu asigură decât retopirea parțială a stratului, pe adâncimi de 173  $\mu$ m, 260  $\mu$ m, 286  $\mu$ m și respectiv 303  $\mu$ m, creșterea puterii de pulsație determinând însă, în mod evident, creșterea adâncimii de retopire. Figura 5.7 reproduce microstructura stratului retopit la trecerea 8, la o mărire de 200x, permiţând astfel vizualizarea celor două zone distincte ale acestuia: zona superioară, retopită și omogenă și zona inferioară, neretopită, cu structură caracteristică straturilor depuse prin pulverizare termică, conținând particule netopite, porozitate și oxizi.



Figura 5.6 Adâncimea de pătrundere în suprafața stratului depus prin pulverizare termică (secțiune transversală la mărire 100x): a) trecerea nr. 5; b) trecerea nr. 6; c) trecere nr. 7; d) trecerea nr. 8



Figura 5.7 Microstructura în secțiune transversală a celor două zone distincte a stratului depus prin pulverizare termică

La creșterea în continuare a puterii de pulsație ( $P_P$ = 950 W), grosimea stratului retopit după trecerea nr. 9 atinge valoarea aproximativă de 391 µm, retopirea cuprinzând întreg stratul despus prin pulverizare termică. Acest mod de retopire conduce însă la rezultate necorespunzătoare, întrucât stratul retopit pierde complet aderența la substrat, desprinzându-se de pe acesta (Figura 5.8).



Figura 5.8 Microstructura în secțiune transversală a stratului depus după trecerea nr. 9 la o putere a pulsului de 950 W

BUPT

#### 82 Metodologia și programul experimental - 5

Trecerile 10 și 11 s-au efectuat la valori mai mari ale puterii de pulsație ( $P_P$ = 1050 respectiv 1150 W). Însă nici la aceste valori nu s-a realizat decât retopirea până la nivelul interfeței strat/substrat, iar efectul este același ca și la trecerea cu nr. 9, stratul desprinzânu-se de pe substrat. Rezultate acceptabile s-au obținut abia la trecerile finale (12, 13 și 14), evident la puteri ridicate ale pulsației. Adâncimea de pătrundere de la suprafața stratului depus până în materialul de bază, în urma trecerilor finale, este vizibilă în Figura 5.9.





Figura 5.9 Secțiune transversală cu adâncimea de pătrundere până în materialul de bază pentru trecerile finale: a) trecerea cu nr. 12 ( $P_P$ = 1250 W); b) trecerea cu nr. 13 ( $P_P$ = 1350 W); c) trecerea cu nr. 14 ( $P_P$ = 1550 W);

După cum se observă în microfotografiile prezentate anterior, adâncimea de pătrundere în materialul de bază creşte pe măsura creşterii puterii de pulsație. Astfel, aceasta este de aproximativ 200  $\mu$ m la trecerea nr. 12 și crește la valoarea de 350  $\mu$ m la trecerea nr. 14. În acest caz, stratul retopit este ancorat în materialul de bază și are o structură omogenă, astfel încât puterea de pulsație aferentă este considerată a fi puterea optimă, recomandabilă pentru realizarea retopirii straturilor din aliaj pe bază de cobalt.

De asemenea, se observă că grosimea stratului depus prin pulverizare termică ( $\approx$ 396 µm) a scăzut în urma tratamentului de retopire cu laser la valoarea de 364 µm, datorită rafinării și omogenizării microstructurii, care înainte de tratament prezenta particule de pulbere netopite, pori, oxizi și impurități.

O prezentare de ansamblu a rezultatelor obținute la optimizarea parametrilor de retopire, cu referire la modul de variație a adâncimii totale de pătrundere a retopirii în funcție de puterea de pulsație este ilustrată în Figura 5.10.



Figura 5.10 Variația adâncimii totale de pătrundere în funcție de puterea de pulsație

## 6. ANALIZA EXPERIMENTALĂ A CARACTERISTICILOR STRATURILOR OBȚINUTE

## 6.1. Caracterizarea microstructurală a straturilor

Toate acoperirile pulverizate și retopite au fost examinate în secțiune transversală cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj la măriri cuprinse între 80x și 500x, cu scopul de a caracteriza microstructura acestora, calitatea interfeței strat/substrat și grosimea straturilor depuse. Suplimentar, pentru determinarea constituției elementare și fazice, s-au utilizat microsonda electronică și difractometrul cu raze X.

### 6.1.1. Stratul de tip Stellite 6 pulverizat termic

Microstructura stratului de tip Stellite 6, obținut prin pulverizare termică prin metoda HVOF (High Velocity Oxigen Fuel) este prezentată în Figura 6.1 [33]. Cele două microfotografii relevă faptul că această microstructură este neomogenă, fiind alcătuită dintr-un amestec lamelar de particule topite și semitopite, o anumită cantitate de oxizi, rezultați în urma oxidării particulelor de pulbere în flacără și porozități, aspecte specifice straturilor pulverizate termic. Analiza EDX, efectuată pe formațiunile de culoare gri închis din Figura 6.1 b), a demonstrat că acestea sunt de tipul oxizi de crom și siliciu (Figura 6.2). Grosimea stratului depus este de 468  $\mu$ m, după cum se poate vizualiza în Figura 6.1 a). În plus, chiar dacă aderența pare a fi corespunzătoare, de-a lungul interfeței strat/substrat există o mulțime de impurități (Figura 6.3).



Figura 6.1 Stellite 6. Microfotografii ale stratului pulverizat termic: a) 100x; b) 500x



În ceea ce privește analiza fazelor, efectuată prin difracție cu raze X, pe lângă faza de cobalt cu un conținut de 56%, respectiv cea de crom cu 24%, se observă prezența unei faze intermetalice de tip  $Co_{0.9}W_{0.1}$ , în proporție de 20% (Figura 6.4) [33].



Figura 6.3 Microstructură în secțiune transversală la interfața strat/substrat a acoperirii de tip Stellite 6 (mărire 500x)



Figura 6.4 Difractograma XRD pentru stratul din aliaj pe bază de Co (Stellite 6) pulverizat termic

## 6.1.2. Stratul de tip Stellite 6 retopit cu laser

Procesul optimizat de retopire cu laser în mediu de gaz inert a reușit să rafineze structura stratului din aliaj pe bază de cobalt. Acoperirea retopită prezintă un grad ridicat de omogenitate și puritate, porii au fost eliminați complet, iar la interfața strat/substrat, acoperirea prezintă o structură curată, fără microfisuri sau incluziuni (Figura 6.5).



Figura 6.5 Microfotografii ale stratului de tip Stellite 6 după retopire cu laser

Rezultatele analizei de fază prin difracția razelor X, realizată după aplicarea tratamentului de retopire cu laser, arată o reducere cu peste 50% atât a fazei de cobalt, cât și a fazei de crom, în comparație cu stratul pulverizat termic (a se vedea Figura 6.4 și Figura 6.6) [33]. Totodată, retopirea a condus la o creștere a cantității de compus intermetalic de tip  $Co_{0.9}W_{0.1}$  de la 20% (strat pulverizat) la 67% (strat retopit) și la apariția unei noi faze, alcătuită din aceleași elemente, dar cu fracții atomice diferite ( $Co_3W$ ).



Figura 6.6 Difractograma XRD pentru stratul din aliaj pe bază de Co (Stellite 6) pulverizat termic și retopit cu laser

#### 6.1.3. Straturile pulverizate termic din aliaje autofluxante

Ambele straturi pulverizate termic prin metoda HVOF din aliaje autofluxante pe bază de nichel (de tip NiCrBSi), având compoziții chimice diferite (denumiri comerciale: M776.91 și respectiv M777.91), au prezentat o grosime de aproximativ 1 mm (Figura 6.7 și Figura 6.8).



Figura 6.7 Microfotografii ale straturilor din aliaj autofluxant (M776.91) pulverizate termic, la măriri de 80x, respectiv 500x



Figura 6.8 Microfotografii ale straturilor din aliaj autofluxant (M777.91) pulverizate termic, la măriri de 80x, respectiv 500x

Totodată, așa cum rezultă din Figurile 6.7, 6.8, ambele tipuri de acoperiri au prezentat un grad ridicat de porozitate și o slabă aderență la materialul de bază. De asemenea, pe interfața strat/substrat s-au pus în evidență o mulțime de oxizi și impurități. La măriri mai mari (500x), se observă în plus că, în ambele situații, gradul de interconectare, respectiv aderența între două particule adiacente este foarte scăzută. Vizibile sunt și zonele cu pori sau particule de pulbere netopite [34].

Rezultatele investigațiilor efectuate prin difractometrie cu raze X, în vederea determinării constituției fazice a celor două straturi din aliaj autofluxant pe bază de

nichel, sunt arătate în Figurile 6.9 respectiv 6.10 [34]. În urma cuantificării fazelor, a rezultat că stratul M776.91 are un conținut în fazele de tip Ni, Ni<sub>3</sub>B și Fe ușor superior față de acoperirea M777.91. Se poate observa totodată că faza de tip CrB din stratul M777.91 este inexistentă în acoperirea M776.91, fiind dat conținutul mai mic în elementele Cr și B din pulberea utilizată pentru aceasta.



Figura 6.9 Difractograma XRD pentru stratul M776.91 pulverizat termic



Figura 6.10 Difractograma XRD pentru stratul M777.91 pulverizat termic

## 6.1.4. Straturile din aliaje autofluxante după retopire cu flacără oxiacetilenică

Aplicarea unui tratament termic de retopire a straturilor din aliaje autofluxante depuse prin pulverizare termică este absolut necesară, din cauza particulelor de pulbere rămase netopite după procesul de pulverizare termică prin metoda HVOF (Figura 6.7 și Figura 6.8), gradului mare de porozitate, precum și aderenței slabe a stratului la substrat. Așa cum se poate observa în Figura 6.11 și 6.12, retopirea cu flacără oxiacetilenică a condus la finisarea structurii straturilor de tip M776.91 și M777.91 și o reducere considerabilă a gradului de porozitate internă (Ciubotariu R. et al. 2012 [34]). Corespunzător, rafinarea și compactarea structurii stratului a determinat la reducerea grosimii acestuia, cu 20% în cazul acoperirii de tip M776.91, respectiv cu 7% în cazul M777.91. Totodată, retopirea a condus la realizarea unei aderențe perfecte a straturilor la substrat și obținerea unor interfețe curate, fără impurități.



Figura 6.11 Microfotografii în secțiune transversală pentru stratul autofluxant din aliaj pe bază de Ni de tip M776.91 după tratamentul termic de retopire cu flacără oxiacetilenică



Figura 6.12 Microfotografii în secțiune transversală pentru stratul autofluxant din aliaj pe bază de Ni de tip M777.91 după tratamentul termic de retopire cu flacără oxiacetilenică

#### 90 Analiza experimentală a caracteristicilor straturilor obținute - 6

În vederea identificării diferiților constituenți structurali, puși în evidență în microstructura straturilor retopite, s-a efectuat, mai întâi, analiza elementară a formațiunilor de nuanțe și cu morfologii diferite, utilizându-se, în acest scop, microsonda electronică din dotarea microscopului.

Rezultatele obținute (Figura 6.13) au condus la următoarele concluzii [34]:

- constituentul de culoare gri deschis, care apare în stratul de tip M776.91 sub forma unor insule relativ uniform distribuite în matricea pe bază de Ni, iar în acoperirea M777.91 prezintă o structură dendritică, este alcătuit dintr-o fază bogată în Ni;
- formaţiunile globulare, de culoare neagră, existente în ambele tipuri de acoperiri, sunt constituite dintr-o fază bogată în Cr;
- constituentul cu forme neregulate, care prezintă o combinație de culori gri închis cu gri deschis, este alcătuit dintr-o fază bogată în Si, înconjurată probabil de oxizi.



Figura 6.13 Rezultatele analizei EDX pentru formațiunile structurale existente în acoperirile de tip M766.91 și M777.91 după aplicarea tratamentului de retopire cu flacără

Determinarea constituției fazice pentru cele două tipuri de straturi din aliaj autofluxant (M776.91 și M777.91) s-a realizat prin analiză difractometrică. Așa cum se poate observa din Figura 6.14, după tratamentul de retopire cu flacără oxiacetilenică în structura ambelor acoperiri sunt prezente aceleași tipuri de faze, dar în proporții diferite, datorate compozițiilor chimice diferite ale celor două materiale. În ambele cazuri, retopirea determină apariția unei noi faze intermetalice ( $\gamma' - CrNi_3$ ) în matricea de tip  $\gamma$ -Ni, care este fin dispersată în aceasta. În timp ce proporțiile de Fe și Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> sunt egale, stratul de tip M777.91, fiind dat conținutul mai mare în bor al pulberii utilizate, prezintă după retopire o cantitate mai ridicată de boruri dure și fragile (Ni<sub>3</sub>B, respectiv CrB).



Figura 6.14 Difractogramele straturilor din aliaje autofluxante pe bază de Ni după retopirea cu flacără oxiacetilenică.

### 6.2. Măsurători de microduritate

Pe eșantioanele special lustruite s-au efectuat măsurătorile microdurităților prin metoda Vickers cu un tester de tip Zwick Z3.2A, pornind dinspre suprafață spre materialul de bază, în zone diferite pe adâncimea secțiunii transversale. Sarcina aplicată a fost de 0,3 Kgf/15 sec pentru toate măsurătorile. Pentru determinarea microdurităților s-au măsurat cele două diagonale ale urmelor lăsate de penetratorul sub formă de piramidă în punctele de încercare, utilizându-se, în acest scop, un microscop digital. În Figura 6.15 este prezentată, pentru exemplificare, imaginea unei astfel de amprente.



Figura 6.15 Amprentă penetrator. Metoda Vickers

# 6.2.1. Microduritatea materialului de bază (oțel inoxidabil martensitic)

Oțelul inoxidabil martensitic de tip 1.4313, folosit la fabricarea paletelor turbinelor hidraulice s-a utilizat ca material suport pentru acoperirile depuse prin metoda HVOF. Microduritatea, determinată în mai multe puncte în secțiunea transversală a probelor, are valori care variază între 243-257 HV, vizualizate în Figura 6.16.



Figura 6.16 Valori ale microdurității pentru materialul de bază (oțel inoxidabil martensitic)

#### 6.2.2. Microduritatea acoperirilor din Stellite 6

Microduritatea acoperirilor din Stellite 6 (aliaj pe bază de cobalt) s-a determinat atât pe stratul pulverizat termic prin metoda HVOF, cât și pe stratul supus tratamentului de retopire cu laser. Măsurătorile efectuate pe eșantioanele cu acoperiri din Stellite 6 arată o scădere a valorilor microdurităților Vickers după aplicarea tratamentului de retopire cu laser. Dacă inițial valorile stratului pulverizat termic aveau valori cuprinse între 462-666 HV, după aplicarea retopirii cu laser valorile sunt cuprinse între 271-348 HV (Figura 6.17). Nu este o regulă ca după aplicarea tratamentelor termice de retopire, valorile microdurităților să crească. Exemple în acest sens, precum și scăderea aderenței stratului la substrat, pe diferite tipuri de aliaje, înainte sau după tratamentul de retopire, se regăsesc în diferite lucrări științifice ale diverselor grupuri de cercetare (Hamatani și Miyazaki 2002 [68], Chen et al. 2005 [44]).



Figura 6.17 Valorile microdurității pentru stratul din aliaj pe bază de cobalt (Stellite 6)



Figura 6.18 Microfotografie a urmei penetratorului Vickers pe o particulă de pulbere netopită

#### 6.2.3. Microduritatea acoperirilor din aliaje autofluxante

În ceea ce privește valorile microdurităților determinate pentru straturile din aliaje autofluxante pe bază de Ni (M776.91 și M777.91), acestea înregistrează pentru straturile pulverizate termic fluctuații relativ mari, valorile măsurate pentru stratul M776.91 variind între 396-586 HV, iar pentru acoperirea M777.91 între 418-725 HV. Fluctuațiile sunt inevitabile și se datorează zonei pe care o întâlnește penetratorul (Figura 6.18). Dacă penetratorul a întâlnit o zonă cu o particulă de pulbere netopită, valoarea măsurătorii este ridicată.

După aplicarea tratamentului termic de retopire cu flacără oxiacetilenică, duritatea stratului M776.91 prezintă o scădere determinată de omogenizarea și uniformizarea structurală a acoperirii. În schimb, în cazul stratului de tip M777.91, retopirea cu flacără determină o ușoară creștere a valorii microdurității, reducerea de duritate datorată uniformizării structurii fiind compensată complet de creșterea conținutului total în boruri de tip Ni3B și CrB de la 40% în materialul depus, la 47% după retopire. Variația valorilor microdurităților acoperirilor realizate din materiale autofluxante, după depunerea prin pulverizare termică și respectiv retopirea cu flacără, sunt prezentate în Figura 6.19.



Figura 6.19 Fluctuația valorilor de microduritate pentru acoperirile autofluxante din aliaj pe bază de Ni

În Figura 6.20 se poate vizualiza urma penetratorului Vickers de pe stratul M777.91 retopit cu flacără oxiacetilenică, urmă ce prezintă o valoare mare a microdurității, datorată prezenței borurilor de Ni (formațiunile de culoare gri închis) și Cr (particule globulare de culoare neagră).



Figura 6.20 Microfotografie a urmei penetratorului Vickers pe diferite faze conținând nichel și crom

## 6.2.4. Media valorilor de microduritate

Pentru a obține o vedere de ansamblu comparativă asupra influenței retopirii asupra durității celor trei tipuri de acoperiri obținute prin pulverizare termică HVOF, s-au calculat valorile medii ale microdurităților eșantioanelor testate și s-au reprezentat grafic în histograma din Figura 6.21. Din examinarea acesteia se pot trage următoarele concluzii:

- duritatea acoperirilor realizate din Stellite 6 şi cele două amestecuri autofluxante pe bază de nichel, atât după depunere prin pulverizare termică, cât şi după retopire, este superioară durităţii materialului de bază (oţel inoxidabil martensitic de tip 1.4313);
- în timp ce retopirea acoperirilor de tip Stellite 6 şi M776.91 a condus la scăderea durității acestora, determinată de uniformizarea şi omogenizarea structurii, în cazul stratului de tip M777.91, acest fenomen a fost compensat complet prin creşterea proporției de boruri în urma retopirii, această creştere determinând chiar şi o uşoară creştere a durității stratului tratat.



Figura 6.21 Media valorilor microdurității Vickers pentru toate eșantioanele testate

#### 6.3. Determinarea coeficienților de frecare

Pentru toate eșantioanele realizate s-au determinat coeficienții de frecare cu ajutorul unui aparat de tip pin-on-disc, prin măsurarea deflecției braţului elastic. Corpul static folosit a fost o bilă din WC-Co cu dimensiunea de 6 mm. Atât corpul static, cât și suprafețele supuse testării au fost curățate înainte cu acetonă. Suprafețele testate au fost perfect plane pentru a avea rezultate cât mai relevante. Mediul în care s-au făcut testele a fost aerul cu o umiditate de 50 %, iar temperatura a fost de 20 0C. Parametrii de testare ai suprafețelor sunt prezentați în tabelul 6.1.

Tabel 6.1 Parametrii de lucru utilizați pentru determinarea coeficienților de frecare									
Suprafața testată	Sarcina aplicată [N]	Viteza liniară [cm/sec]	Viteza de rotație [rot/min]	Frecvența motorului [Hz]	Nr. de rotații complete [lap]	Distanța parcursă [m]	Timpul de testare [sec] x 10 <sup>3</sup>		
Oțel inoxidabil martensitic		38,21	545		100000 4080		11,0		
Stellite 6 pulverizat		38,21	561				10,7		
Stellite 6 retopit		17.30	469				12,8		
M776.91 pulverizat	10	26,38	556	10		4080	10,8		
M776.91 retopit		38,21	561				10,7		
M777.91 pulverizat		29,42	556				10,8		
M777.91 retopit		38,21	556				10,8		

#### 6.3.1. Coeficienții de frecare pentru Stellite 6

Curba de variație a coeficienților de frecare pentru acoperirea de tip Stellite 6 pulverizată termic este prezentată în Figura 6.22. Din analiza acesteia, combinată cu examinarea evoluției aspectului urmei apărute pe suprafața probei (Figura 6.23), au putut fi identificate trei etape distincte:

- primă etapă (între μ=32 și μ=40), de creştere continuă a coeficientului de frecare, în care urma de uzură rezultată este uniformă şi fină;
- etapa a doua (între μ=40 și μ=50), în care regimul de frecare devine instabil, datorită desprinderilor de material de pe suprafaţa probei (Figura 6.23);
- etapa a treia, de stabilizare a fenomenului, în care particulele formate produc un efect combinat de uzare prin alunecare și abraziune.



Figura 6.22 Coeficienții de frecare pentru stratul de tip Stellite 6 pulverizat termic



Figura 6.23 Analiza urmei de uzură formată pe stratul de tip Stellite 6 pulverizat termic

Curba coeficienților de frecare (Figura 6.24) pentru Stellite 6 după aplicarea tratamentului termic de retopire cu laser ne arată că după formarea urmei de uzură regimul devine stabil. Valorile coeficienților de frecare ai stratului retopit, pe toată durata încercării, sunt superiori celor obținuți după pulverizare termică, iar particulele de material desprinse în procesul de frecare, care contribuie în timp la deteriorarea suprafeței urmei de uzură, sunt mult mai fine (Figura 6.25).



Figura 6.24 Coeficienții de frecare pentru stratul de tip Stellite 6 după aplicarea tratamentului de retopire cu laser



Figura 6.25 Analiza urmei de uzură formată pe stratul de tip Stellite 6 după aplicarea tratamentului de retopire cu laser

## 6.3.2. Coeficienții de frecare pentru aliajul autofluxant de tip M776.91

Măsurătoarea ilustrată în Figura 6.26 pe stratul din aliaj autofluxant pe bază de nichel (M776.91) pulverizat termic, ne arată că urma de uzură se formează încă de la început într-un regim de frecare instabil, până în jurul valorii de 0,70  $\mu$ , după care acesta se uniformizează. Regimul instabil poate fi atribuit microstructurii neuniforme a stratului, care conține particule de pulbere topită și pulbere

semitopită, pori sau oxizi. Particulele mari de pulbere, smulse din suprafața expusă testării, pot fi vizualizate în Figura 6.27.



Figura 6.26 Coeficienții de frecare pentru stratul din aliaj autofluxant pe bază de nichel (M776.91) după pulverizare termică



Figura 6.27 Analiza urmei de uzură pentru stratul din aliaj autofluxant de tip M776.91 după pulverizare termică

În Figura 6.28 sunt redate rezultatele măsurătorii coeficienților de frecare pentru suprafața aceluiași tip de aliaj autofluxant (M776.91), după retopirea cu flacără oxiacetilenică. Coeficienții de frecare rezultați în aceleași condiții de testare au valori cuprinse între 0,43-0,57  $\mu$ , fiind mai reduși decât în cazul aceluiași tip de strat depus prin pulverizare termică (Figura 6.26). Valorile mici pot fi atribuite microstructurii mai uniforme și dense a stratului după retopirea cu flacără

#### 100 Analiza experimentală a caracteristicilor straturilor obținute - 6

oxiacetilenică. Pe suprafața fină a urmei de uzură, cu zone diferite în care se desprind mici particule (Figura 6.29), se pot observa pe alocuri aspecte caracteristice uzurii de abraziune.







Figura 6.29 Analiza urmei de uzură pentru stratul din aliaj autofluxant de tip M776.91 după retopirea cu flacără oxiacetilenică

## 6.3.3. Coeficienții de frecare pentru aliajul autofluxant de tip M777.91

Figura 6.30 prezintă coeficienții de frecare pentru stratul din aliaj pe bază de nichel de tip M777.91 după pulverizare termică. Aceștia evoluează într-un regim

foarte instabil și neregulat de la începutul și până la sfârșitul măsurătorii, rezultând valori cuprinse între 0,45-0,75 μ. Suprafața urmei de uzură este grosolană și prezintă cratere mari în urma smulgerii de particule de pe aceasta (Figura 6.31). Acest efect se poate atribui cu siguranță microstructurii stratului, care este neomogen, conține particule netopite sau topite parțial, oxizi și porozități.



Figura 6.30 Coeficienții de frecare pentru stratul din aliaj autofluxant de tip M777.91 după pulverizare termică



Figura 6.31 Urma de uzură pentru stratul din aliaj autofluxant de tip M777.91 după pulverizare termică

În ceea ce privește măsurătoarea coeficienților de frecare pentru stratul de tip M777.91 după retopirea cu flacără oxiacetilenică, se observă în Figura 6.32 că valorile cuprinse între 0,4-0,74  $\mu$  au fost rezultatul dezvoltării urmei de uzură în trei etape.



102 Analiza experimentală a caracteristicilor straturilor obținute - 6





Figura 6.33 Urma de uzură pentru suprafața de tip M777.91 după retopirea cu flacără oxiacetilenică: a) formarea urmei de uzură în regim stabil; b) formarea urmei de uzură în regim instabil; c) urma de uzură în regim instabil

Dacă în prima etapă urma de uzură este fină și se află în regim de frecare stabil, în etapa de mijloc aceasta se află într-un regim instabil, în care se produc desprinderi masive de material (Figura 6.33), determinate probabil de conţinutul ridicat în boruri fragile. Particule desprinse determină uzarea intensă prin abraziune în etapa a treia a regimului de frecare.

# 6.3.4. Coeficienții de frecare pentru oțelul inoxidabil martensitic

Rezultatul testelor efectuate pe materialul de bază ne arată că încă de la început regimul de frecare este unul instabil și cu fluctuații importante ale valorilor coeficientului de frecare (Figura 6.34). Dacă în prima jumătate a duratei de testare valorile coeficienților de frecare sunt situate între 0,38-0,66  $\mu$ , în cea de a doua jumătate se înregistrează o creștere a limitelor de variație între 0,56-0,75  $\mu$ .



Figura 6.34 Coeficienții de frecare pentru oțelul inoxidabil martensitic

#### 6.3.5. Media coeficienților de frecare

O privire de ansamblu asupra mediei coeficienților de frecare pe suprafețele expuse la frecare prin alunecare este ilustrată în histograma din Figura 6.35 Se poate observa că valorile medii ale coeficienților de frecare pentru cele trei tipuri de acoperiri, după retopire, au valori apropiate de coeficientul de frecare al materialului de bază (oțelul inoxidabil). Pe de altă parte, se poate remarca faptul că, în timp ce în cazul aliajului pe bază de Co retopirea conduce la creșterea coeficientului de frecare, în cazul celor două acoperiri din materiale autofluxante retopirea determină reducerea coeficientului de frecare. Această reducere este mai importantă în cazul aliajului M776.91 (26%), decât în cazul M777.91 (5%), unde se manifestă acțiunea nefavorabilă a desprinderilor masive de material fragil (borurile de Cr și Ni).



104 Analiza experimentală a caracteristicilor straturilor obținute - 6

Figura 6.35 Media coeficienților de frecare pentru toate suprafețele testate

## 6.4. Evaluarea ratei la uzare prin alunecare

Rata de uzare (K) este volumul de material pierdut pe distanța de rulare a bilei pe suprafața expusă în funcție de forța de apăsare. Pentru a determina rata de uzare trebuie determinate dimensiunile urmei lăsată de bilă pe suprafețele expuse și dimensiunile calotei sferice, pe care s-a realizat contactul cu bila în timpul încercării, folosindu-se următoarele relații:

$$K = \frac{v}{L \cdot d} \qquad (1)$$

$$V = 2\pi r \cdot A \qquad (2)$$

$$A = \frac{h}{6 \cdot s} (3 \cdot h^2 + 4 \cdot s^2) \qquad (3)$$

$$\rightarrow (2), (3) \qquad (1) \Rightarrow K = \frac{2\pi r \cdot h (3h^2 + 4s^2)}{6 \cdot L \cdot d \cdot s} \qquad (4)$$

unde, K – rata de uzare

- V volumul de material uzat
- L sarcina aplicată
- d distanța parcursă
- h înălțimea urmei
- s lățimea urmei
- A aria secțiunii transversale

Înălțimea și lățimea urmei de uzură au fost determinate utilizând microscopul digital Keyence pentru toate suprafețele expuse, mai puțin pentru suprafața retopită din aliaj pe bază de Co (Stellite 6). Pe această suprafață, dimensiunile mari ale înălțimii și lățimii urmei de uzură s-au determinat cu ajutorul rugozimetrului, deoarece evaluarea nu s-a putut efectua cu microscopul digital. Un breviar cu dimensiunile urmelor de uzură, diagonalele suprafeței de contact bilă/urmă și ratele de uzare calculate sunt prezentate în tabelul 6.2.

Tabel 6.2 Valorile măsurătorilor pentru determinarea ratelor de uza								
Suprafețe testate	Suprafețe testate h [μm] s [μm] A [μm²] Media diagonalelor calotei de contact bilă/urmă [μm]		Rata de uzare [mm <sup>3</sup> /Nm] x 10 <sup>-3</sup>					
Oțel inoxidabil	28	841	15686	1470 x 1040	15,6			
M776.91 pulverizat	26	874	15165	825 x 1208	10,5			
M776.91 retopit	37	1048	25856	730 x 1280	25,8			
M777.91 pulverizat	50	1383	46103	960 x 1830	35,4			
M777.91 retopit	29	880	17020	678 x 1241	17,0			
Stellite 6 pulverizat	28	872	16285	780 x 1430	16,2			
Stellite 6 retopit	115	1820	139936	2710 x 960	75,5			

6.4 – Evaluarea ratei la uzare prin alunecare 105

Profilul urmelor și dimensiunile acestora (lățime, înălțime), pentru toate suprafețele expuse la uzarea de alunecare prin metoda Pin-on-disc, cu aceeași parametrii și condiții de testare, sunt reproduse în figurile următoare.



Figura 6.36 Profilul urmei de uzare și valorile măsurate ale diagonalelor calotei pe care s-a realizat contactul dintre bilă și suprafața materialului de bază





Figura 6.37 Profilul urmei de uzare și valorile măsurate ale diagonalelor calotei pe care s-a realizat contactul dintre bilă și suprafața de tip M776.91: a) pulverizat; b) retopit





Figura 6.38 Profilul urmei de uzare și valorile măsurate ale diagonalelor calotei pe care s-a realizat contactul dintre bilă și suprafața de tip M777.91: a) pulverizat; b) retopit



## 108 Analiza experimentală a caracteristicilor straturilor obținute - 6

Figura 6.39 Profilul urmei de uzare și valorile măsurate ale diagonalelor calotei pe care s-a realizat contactul dintre bilă și suprafața de tip Stellite 6: a) pulverizat; b) retopit

Histograma din Figura 6.40 prezintă sintetic rezultatele testului Pin-on-disc, iar în Figura 6.41 sunt reproduse urmele de uzare, captate cu ajutorul microscopului digital pentru toate suprafețele testate. Concluziile încercării se pot formula după cum urmează:
- în cazul acoperirilor de tip Stellite 6 şi M776.91, retopirea efectuată în vederea rafinării şi omogenizării structurii, reducerii porozității şi creşterii aderenței la materialul suport conduce, inevitabil, la reducerea accentuată a rezistenței la uzare, efect aşteptat, datorită reducerii corespunzătoare a durității stratului retopit (Figura 6.21, pag.81). Trebuie însă remarcat faptul că fenomenul este mult mai accentuat în cazul Stellitelui, deşi diferențele în ceea ce priveşte duritatea nu sunt atât de importante (HV<sub>0,3</sub> după retopire are valoarea de 332 la Stellite 6 şi 387 la M776.91);
- în cazul aliajului autofluxant de tip M777.91, creşterea durităţii după retopire (HV<sub>0,3</sub>= 643) conduce implicit la îmbunătăţirea rezistenţei la uzare, acoperirea retopită având o rezistenţă la uzarea prin alunecare aproximativ egală cu cea a materialului de bază turnat (oţelul inoxidabil martensitic);
- determinările nu au permis punerea în evidență a vreunei corespondențe între valorile coeficienților de frecare și rata de uzare, toate acoperirile retopite și materialul suport prezentând valori apropiate ale coeficienților de frecare (Figura 6.35, pag.90), dar rate de uzare diferite.



Figura 6.40 Valorile ratelor de uzare rezultate în urma testării prin metoda Pin-on-disc







Figura 6.41 Urme de uzură captate cu microscopul digital: a) material de bază; b) și c) straturi autofluxante din aliaj pe bază de nichel; d) strat din aliaj pe bază de cobalt.

### 6.5. Determinarea rezistenței la cavitație

#### 6.5.1. Fundamentarea metodei utilizate

Pornind de la parametrii specificați în norma ASTM G32, s-au efectuat teste preliminare de rezistență la eroziunea cavitațională pe mai multe eșantioane pentru a justifica alegerea metodelor utilizate. În ceea ce privește utilizarea metodei directe pentru determinarea cavitației, pe nici unul dintre eșantioanele pulverizate termic nu s-a efectuat testarea mai mult de 80 minute (acoperiri de tip WC CoCr), iar în unele cazuri stratul s-a desprins de pe substrat în mai puțin de un minut (acoperirea de tip Stellite 6). Acest fapt se datorează problemelor întâmpinate în timpul prelucrării mecanice și aderenței slabe a stratului la substrat. În Figura 6.42 sunt prezentate câteva situații întâmpinate în timpul prelucrării mecanice a probelor.



Figura 6.42 Epruvete ce prezintă defecte de prelucrare

O discontinuitate prezentă în suprafața epruvetei produce perturbări în transmiterea ultrasunetelor, influențând frecvența finală. Prin extrapolare, s-a considerat că o discontinuitate în epruvetă (ex.: fisuri, zgură în zona de contact material de bază-strat pulverizat, etc.) are același efect. Transmiterea mișcării de la elementul piezoleteric la sonotrodă se face prin intermediul unui ansamblu mecanic cu rol de transformator. Acest ansamblu este alcătuit din buster si sonotrodă. Epruvetele cu filet interior sunt realizate conform standardului ASTM G32. Generatorul de semnal are o abatere maximă admisă de  $\pm 0,5\%$  la frecvența de referință. Ieșirea din acest interval are ca efect activarea unei protecții și oprirea generatorului.

Din acest motiv, asamblările element *piezoeletric-buster*, *buster-sonotrodă* și *sonotrodă-epruvetă* sunt foarte importante în obținerea și menținerea frecvenței la valoarea de 20 kHz. În urma testării epruvetelor în condițiile explicate și relatate mai sus, straturile pulverizate termic s-au exfoliat după o perioadă scurtă de timp. Astfel de epruvete se pot vizualiza în Figura 6.43. Pentru evitarea exfolierii sau desprinderii, se recomandă aplicarea unui tratament de retopire după pulverizare.

La determinările experimentale preliminare s-a folosit ca material de bază același tip de oțel inoxidabil martensitic de tip 1.4313 (subcapitolul 5.3.1) și două pulberi de tip Cermet (86%WC 10%Co 4%Cr) cu granulații diferite (micro- respectiv nanopulberi) [35]. Particulele de pulbere au fost pulverizate termic prin metoda HVOF pe suprafața substratului special pregătită prin sablare. În tabelul 6.3 se prezintă parametrii utilizați și grosimea straturilor depuse, iar microstructura straturilor se poate observa în Figura 6.44 [32], [35]. După depunere, epruvetele au fost expuse testului de cavitație, atât prin metoda directă, cât și prin metoda indirectă.

### 112 Analiza experimentală a caracteristicilor straturilor obținute - 6



Figura 6.43 Epruvete supuse încercărilor la eroziune cavitațională deși prezentau discontinuități mecanice: a), c) straturi ce au sărit după 30 sec de testare; b) strat exfoliat după 10min de testare

Material de bază	Tipul de pulbere	Elemente chimice (pulbere)	Mărimea particulei [µm]	Unghi ul de pulver izare [ <sup>0</sup> ]	Presiune [bar]	Nr. treceri	Grosimea stratului [µm]
Oțel inoxidabil	micro	86WC	-25+5	90	2	15	141 µm
(1.4313)	nano	10Co4Cr	-10+2		3	24	111 µm

Tabel 6.3 Parametrii de lucru pentru depunerea straturilor de tip Cermet prin metoda HVOF



Figura 6.44 Microfotografii în secțiune transversală ale acoperirilor de tip Cermet: a) micropulbere; b) nanopulbere [35]

După cum se poate observa, stratul de tip Cermet obținut prin utilizarea nanopulberii are un grad scăzut de porozitate și un conținut în oxizi mai redus decât stratul rezultat din micropulbere. De asemenea, vizibil este și faptul că pe lungimea interfeței strat/substrat, în ambele acoperiri aderența este acceptabilă, cu excepția unor impurități în stratul format din micropulbere.

Curbele specifice ale rezistenței la cavitație prin metoda directă pentru epruvetele cu cel mai lung timp de testare sunt prezentate în Figura 6.45. Se poate observa că cele două tipuri de acoperiri din pulbere WC CoCr nu au rezistat pe o perioada mai lungă de 80 minute la testare, datorită exfolierii sau desprinderii straturilor de pe substrat. Pentru că transmiterea ultrasunetelor se efectuează și prin interfața strat/substrat, acestea se propagă ușor în discontinuitățile mecanice rezultate în urma prelucrării epruvetelor, provocând în final desprinderea stratului pulverizat.



Figura 6.45 Comparația rezistenței la cavitație prin metoda directă a straturilor de tip WC CoCr [35]

Pentru a evita prelucrările mecanice, și apariția, pe această cale a discontinuităților superficiale, fără aplicarea unui tratament termic, am supus testării la cavitație aceleași tipuri de acoperiri, utilizând metoda indirectă. Curbele caracteristice ale acestei metode sunt prezentate în Figura 6.46. Testarea la cavitație prin metoda indirectă ne permite să eliminăm complet operațiile de prelucrare mecanică ale probelor, deoarece epruveta în acest caz este fixă și nu trebuie să prezinte o anumită configurație geometrică. La această metodă, sonotroda vibrează deasupra probei la o distanță controlată (ASTM G32), ambele fiind imersate in apă pe durata încercărilor. După cum se observă în Figura 6.46, metoda a permis testarea celor două tipuri de pulbere din WC CoCr pe o perioadă totală de 600 minute.

În concluzie, prin metoda indirectă se pot testa epruvete fără ca undele ultrasunetelor să fie transmise prin interfața strat/substrat, chiar dacă dezavantajul este timpul îndelungat de testare. Astfel, suprafețele acoperirilor pulverizate termic pot fi supuse testărilor fără prelucrări de strunjire. În cele ce urmează sunt prezentate rezultatele încercărilor la cavitație realizate prin cele două metode (directă și indirectă) pentru cele trei tipuri de acoperiri comparate în această lucrare (a se vedea subcapitolul 5.3.2).



Figura 6.46 Comparația rezistenței la cavitație prin metoda indirectă a acoperirilor de tip WC CoCr

#### 6.5.2. Determinări experimentale utilizând metoda directă

În cadrul Laboratorului de Mașini Hidraulice din Timișoara, atacul cavitațional a fost realizat prin metoda ultrasonică. La această metodă, un dispozitiv cu cristale piezoceramice produce vibrații de frecvență înaltă ( $20 \pm 0.5$  kHz) și amplitudine mică ( $50 \mu$ m) la o probă de material imersată în apă distilată la temperatura de lucru în jurul valorii de  $23 +/- 1^{\circ}$ C. Încercările pentru determinarea adâncimii medii de pătrundere a eroziunii (MDE), au fost efectuate pentru fiecare material în parte pe câte trei eșantioane, respectând normele din ASTM G32. Durata totală a atacului cavitațional a fost de 165 minute, împărțită în 12 perioade pentru efectuarea operației de cântărire. La începutul și sfârșitul fiecărei perioade, probele au fost spălate în jet de apă, apoi imersate în alcool sau acetonă, după care au fost uscate în jet de aer cald și cântărite la o balanță analitică ce permite vizualizarea a cinci zecimale. Suplimentar, s-au făcut calcule pentru a determina viteza de stabilizare a eroziunii cavitaționale, folosind următoarele relații (unde  $\Delta$ V sunt pierderile volumice,  $\rho_x$  este densitatea materialului,  $\Delta$ m sunt pierderile masice):

$$\Delta V_{x} = \frac{\Delta m_{x} \cdot 10^{-3}}{\rho_{x}} [\text{mm}^{3}] \qquad (1)$$

Cu ajutorul relației (1) se calculează viteza de eroziune (V) corespunzătoare fiecărei perioade de atac cavitațional ( $\Delta$ t), rezultând relația (2). Relația (3) ne ajută să identificăm viteza de stabilizare (V<sub>s</sub>) a eroziunii cavitaționale.

$$V = \frac{\Delta V_x}{\Delta t} \text{ [mm^3/min] (2)} \qquad V_s = \frac{M_{13} - M_{12}}{\rho_x \cdot \Delta t} \text{ [mm^3/min] (3)}$$

În cele ce urmează, sunt prezentate curbele caracteristice adâncimii medii de pătrundere a eroziunii cavitaționale (MDE) pentru suprafețele retopite, iar pentru comparație este testat și materialul de bază în același regim de încercare (Figura 6.47). Se observă că aliajul Stellite 6 și aliajul autofluxant de tip M777.91 prezintă cele mai scăzute valori ale MDE, în comparație cu celelalte două suprafețe testate (M776.91 și oțelul inoxidabil martensitic). De asemenea, și viteza de stabilizare (V<sub>s</sub>) a eroziunii cavitaționale pentru cele două straturi este mai scăzută. Valorile MDE și V<sub>s</sub> pentru toate suprafețele supuse atacului cavitațional sunt prezentate în tabelul 6.4.



Figura 6.47 Adâncimea medie de pătrundere a eroziunii cavitaționale prin metoda directă: a) oțel inoxidabil martensitic; b) și c) aliajele autofluxante pe bază de Ni; d) aliajul pe bază de Co

Determinări	Material de bază	M776.91	M777.91	Stellite 6
MDE [µm]	23,27	25,21	11,10	2,70
V <sub>s</sub> [mm <sup>3</sup> /min] x 10 <sup>-2</sup>	3,12	3,51	1,62	0,18

Tabel 6.4 Valori ale adâncimii medii de pătrundere și ale vitezei de stabilizare a eroziunii

#### 116 Analiza experimentală a caracteristicilor straturilor obținute - 6

Pentru a avea o imagine mai clară asupra evoluției eroziunii cavitaționale, datele obținute în laborator au fost prelucrate statistic, realizându-se benzile de dispersie (Figura 6.48). Benzile de dispersie au rezultat folosind eroarea de estimare și curba de regresie polinomială de gradul 2. Aceste benzi au fost obținute folosind media pierderilor masice cumulate (pentru trei probe) pe toate suprafețele testate. Coeficientul de corelare și ecuația curbei de regresie sunt date de programul Microsoft Excel. Notațiile folosite în grafice sunt:

- P1, P2, P3 cele 3 esantioane testate;
- Q media cumulată a pierderilor masice;
- YPO curba de regresie polinomială;
- S limita superioară a intervalului de toleranță;
- I limita inferioară a intervalului de toleranță.



Figura 6.48 Benzile de eroare pentru eșantioanele testate la eroziunea cavitațională prin metoda directă: a) oțel inoxidabil martensitic; b) și c) aliajele autofluxante pe bază de Ni; d) aliajul pe bază de Co

Valorile aproximate prin curbele prezentate în Figura 6.48 (a, b, c, d) sunt obținute în urma a trei măsurători experimentale pentru fiecare tip de material testat. Se observă în grafice că materialele testate se încadrează în benzile de eroare specifice fiecărui material. Evoluția în timp a eroziunii cavitaționale, valoarea maximă a erorilor estimate și valoarea pierderilor masice cumulate pentru suprafețele testate pot fi vizualizate în tabelul 6.5.

#### 6.5 – Determinarea rezistenței la cavitație 117

Proba	Pierderi masice cumulate experimental [mg]	Valoarea maximă a erorii de estimare [mg]	0 min	30 min	90 min	165 min
Oțel inoxidabil martensitic	36,01	37,18		0	C	$\bigcirc$
Aliaj autofluxant (M776.91)	36,73	36,85				
Aliaj autofluxant (M777.91)	15,17	15,39				$\bigcirc$
Aliaj pe bază de Co (Stellite 6)	4,46	4,62		$\bigcirc$		

Tabel 6.5 Evoluția în timp a eroziunii cavitaționale și valorile prelucrărilor experimentale și statistice

Pentru a vedea în ansamblu rezistența materialelor la eroziune cavitațională în Figura 6.49 sunt ilustrate curbele variației adâncimii medii de pătrundere pentru toate eșantioanele testate.



Figura 6.49 Variația adâncimii medii de pătrundere a eroziunii cu timpul de atac al cavitației (metoda directă)

#### 118 Analiza experimentală a caracteristicilor straturilor obținute - 6

Analizând figura anterioară precum și tabelul 6.5, se remarcă faptul că la testarea directă folosind metoda ultrasonică, dintre cele patru materiale încercate, aliajul pe bază de Co (Stellite 6) are cea mai mare rezistență la eroziunea cavitațională, fiind urmat îndeaproape de aliajul autofluxant de tip M777.91.

Astfel, în cazul probei din Stellite 6 s-a înregistrat cea mai mică valoare a pierderilor masice cumulate (4,46 mg), la o adâncime medie a eroziunii de 2,7  $\mu$ m. Comparativ cu oțelul inoxidabil, folosit ca substrat, aliajul pe bază de Co a prezentat o viteză de stabilizare a eroziunii de aproximativ 17 ori mai scăzută.

Rezistență bună la cavitație a prezentat și aliajul autofluxant de tip M777.91, pierderile masice cumulate fiind de 15,17 mg, adâncimea medie a eroziunii de 11,10  $\mu$ m, iar viteza de stabilizare a eroziunii de aproximativ două ori mai scăzută decât cea a materialului de bază.

Imaginile suprafețelor probelor, înainte și după testul la cavitație realizat prin metoda directă, au fost examinate cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj MEB la măriri de 500x, respectiv 1000x, și sunt prezentate în Figura 6.50.





#### 6.5 – Determinarea rezistenței la cavitație 119



Figura 6.50 Microfotografii MEB ale suprafețelor înainte și după testarea la eroziune cavitațională prin metoda directă: a) oțel inoxidabil; b) și c) aliajele autofluxante pe bază de Ni; d) aliajul pe bază de Co

În microfotografiile MEB se poate observa că după perioada totală de expunere la atacul cavitațional, probele din Stellite 6 și oțel inoxidabil prezintă o degradare uniformă pe toată suprafața erodată, iar cele realizate din aliajele autofluxante, desprinderile de material lasă în urmă adevărate caverne specifice eroziunii cavitaționale.

### 6.5.3. Determinări experimentale utilizând metoda indirectă

Cercetarea propriu-zisă s-a realizat în Universitatea "Eftimie Murgu" din Reșița pe ștandul de cercetare la eroziune cavitațională din cadrul "Centrului de Cercetări în Hidraulică, Automatizări și Procese Termice" (CCHAPT). Și în acest caz s-au utilizat, ca și la metoda directă de testare, undele ultrasonice produse de un dispozitiv cu cristale piezoceramice. Vibrațiile au fost la o frecvență înaltă de 20 kHz ( $\pm$  0.5) și amplitudinea la o valoare de 50 µm. Calibrarea sonotrodei, în vederea asigurării frecvenței de lucru, s-a realizat prin măsurători directe, folosind drept referință valoarea calculată prin analiza modală, efectuată prin intermediul programului SolidWorks [129]. În cazul metodei indirecte, epruveta este fixă, iar sonotroda vibrează asupra suprafeței acesteia la o distanță controlată de 0,6 mm. Atât epruveta, cât și sonotroda, sunt imersate în apă distilată, cu temperatura de lucru în jurul valorii de 23 +/- 10C.

Durata totală a atacului cavitațional este de 600 minute, împărțită în 41 de perioade pentru efectuarea procesului de cântărire. La începutul și sfârșitul fiecărei perioade, probele se spală în jet de apă, apoi sunt imersate în alcool (acetonă), după care sunt uscate în jet de aer cald și cântărite pe o balanță analitică, ce permite măsurarea cu cinci zecimale. Au fost determinate adâncimile medii de pătrundere (MDE) pentru suprafețele retopite din aliaj autofluxant (M776.91 și M777.91) și pentru suprafețele pulverizate și retopite ale aliajului pe bază de Co (Stellite 6).

Pentru comparație, s-a testat din nou și materialul de bază (oțel inoxidabil martensitic), material din care este confecționată paleta hidroturbinei. Ca și în cazul metodei directe de testare a cavitației, suplimentar, s-au efectuat calcule pentru a determina viteza de stabilizare a eroziunii cavitaționale folosind aceleași relații (a se vedea pagina nr. 110).

În Figura 6.51 sunt ilustrate curbele caracteristice ale MDE pentru toate suprafețele expuse atacului cavitațional prin metoda indirectă. Se observă că suprafețele din aliaj pe bază de Co (pulverizată și retopită) sunt cele mai rezistente în comparație cu suprafețele aliajelor autofluxante retopite (M776.91 și M777.91) și suprafața materialului de bază. Viteza de stabilizare a eroziunii cavitaționale (VS) este mai redusă în cazul suprafețelor din aliaj pe bază de Co (pulverizat și retopit) și al suprafaței aliajului autofluxant de tip M777.91, după cum se observă în tabelul 6.6.

Determinări	Material de bază	M776.91 retopit	M777.91 retopit	Stellite 6 pulverizat	Stellite 6 retopit
MDE [µm]	11,10	27,73	14,56	9,77	1,86
V₅ [mm³/min] x 10 <sup>-2</sup>	0,62	0,92	0,48	0,26	0,04

Tabel 6.6 Valori ale adâncimii medii de pătrundere și ale vitezei de stabilizare a eroziunii





Figura 6.51 Adâncimea medie de pătrundere a eroziunii cavitaționale prin metoda indirectă: a) oțel inoxidabil martensitic; b) și c) aliajele pe bază de Co; d) și e) aliajele autofluxante pe bază de Ni

Pentru a obține benzile de dispersie, s-a realizat prelucrarea statistică a datelor experimentale, folosind eroarea de estimare și curba de regresie polinomială de gradul 2. Benzile s-au obținut prelucrând media pierderilor masice cumulate (pe trei probe) pentru toate suprafețele testate (Figura 6.52). Coeficientul de corelare și ecuația curbei de regresie sunt date de programul Microsoft Excel.







Figura 6.52 Benzile de eroare pentru eșantioanele testate la eroziunea cavitațională prin metoda indirectă: a) oțel inoxidabil martensitic; b) și c) aliajele autofluxante pe bază de Ni; d) și e) aliajele pe bază de Co

Notațiile folosite în graficele din Figura 6.52 sunt:

- P1, P2, P3 cele 3 eșantioane testate;
- Q media cumulată a pierderilor masice;
- YPO curba de regresie polinomială;
- S limita superioară a intervalului de toleranță;
- I limita inferioară a intervalului de toleranță.

Valorile aproximate prin curbele prezentate în graficele din Figura 6.52 sunt obținute în urma a trei măsurători efectuate pe fiecare tip de material testat în laborator. Benzile de eroare specifice fiecărui material, obținute statistic, clarifică evoluția eroziunii cavitaționale, încadrând între cele două limite ale intervalului de toleranță (inferioară și superioară) media măsurătorilor experimentale.

Evoluția în timp a suprafețelor expuse la atacul cavitațional prin metoda indirectă, valoarea maximă a erorilor estimate și valoarea pierderilor masice cumulate sunt prezentate în tabelul 6.7. Curbele adâncimi medii de pătrundere a eroziunii, pentru toate eșantioanele testate prin metoda indirectă, sunt redate, intro vedere de ansamblu în histograma din Figura 6.53.

6.5 - D	Determinarea	rezistenței	la cavitație	e 123
---------	--------------	-------------	--------------	-------

Proba	Pierderi masice cumulate experimen- tal [mg]	Valoarea maximă a erorii de estimare [mg]	0 min	120 min	400 min	600 min
Oțel inoxidabil martensitic	17,18	17,66				
Aliaj autofluxant (M776.91) retopit	40,40	40,51				
Aliaj autofluxant (M777.91) retopit	19,90	20,64				$ \bigcirc$
Aliaj pe bază de Co (Stellite 6) pulverizat	16,10	16,17				
Aliaj pe bază de Co (Stellite 6) retopit	3,06	3,12				

Tabel 6.7 Evoluția în timp a eroziunii cavitaționale și valorile prelucrărilor experimentale și statistice



Figura 6.53 Variația adâncimii medii de pătrundere a eroziunii cu timpul de atac al cavitației (metoda indirectă)

Analizând Figura 6.53 și tabelul 6.7, se poate constata că aliajele pe bază de Co, atât în stare pulverizată, cât și după retopire, prezintă cea mai bună rezistență la eroziune cavitațională indirectă. Astfel, pierderea masică este de 3,06 mg, respectiv 16,1 mg pe o perioadă de 600 minute. Din tabelul 6.6 se observă că viteza de stabilizare a eroziunii pentru aceste aliaje pe bază de Co (VS= 0,26 x10-2 mm3/min pe suprafața pulverizată, VS= 0,04 x10-2 pe suprafața retopită) este scăzută în comparație cu cea a materialului de bază (VS= 0,62 x10-2 mm3/min). Rezistența bună la cavitație se reflectă și în valorile reduse ale adâncimii medii de pătrundere a eroziunii (MDE= 9,77 µm în suprafața pulverizată și MDE= 1,86 µm în suprafața retopită).

În ceea ce privește aliajele autofluxante pe bază de Ni, aliajul de tip M777.91, deși are o viteză de stabilizare a eroziunii mai mică (VS= 0,48 x10-2 mm3/min) decât cea a materialului de bază (VS= 0,62 x10-2 mm3/min), prezintă în timp o rezistență la atacul cavitațional mai slabă decât acesta. Astfel, în timp ce materialul de bază are o pierdere masică cumulată ( $\Delta$ G) de 17,18 mg pe o adâncime medie de pătrundere a eroziunii (MDE) de 11,1 µm, valorile înregistrate pentru aliajul de tip M777.91 sunt ușor superioare ( $\Delta$ G=19,9 mg și MDE= 14,56 µm).

Comparând aliajele autofluxante între ele, se constată că aliajul de tip M777.91 are atât pierderea masică cumulată ( $\Delta G$ =19,9 mg) cât și adâncimea medie de pătrundere a eroziunii (MDE= 14,56 µm) de aproximativ două ori mai bune decât cele ale aliajului de tip M776.91 ( $\Delta G$ =40,4 mg și MDE= 27,73 µm). De asemenea, valoarea vitezei de stabilizare a eroziunii este mai redusă în cazul aliajului de tip M777.91 (VS= 0,48 x10-3 mm3/min), în comparație cu cea a aliajului de tip M776.91 (VS= 0,92 x10-3 mm3/min).

Imaginile suprafețelor, după perioada de expunere de 600 min la eroziune cavitațională prin metoda indirectă, examinate cu ajutorul microscopului electronic cu baleaj, sunt prezentate în microfotografiile din Figura 6.54. Dacă la o mărire mică (100x) suprafața erodată pentru materialul de bază prezintă o degradare uniformă, la o mărire mai mare (1000x) se pot observa numeroase cavități fine separate de fisuri intergranulare.





126 Analiza experimentală a caracteristicilor straturilor obținute - 6



Figura 6.54 Microfotografii MEB ale suprafețelor după testarea la eroziune cavitațională prin metoda indirectă: a) oțel inoxidabil; b) și c) aliajele autofluxante pe bază de Ni; d) și e) aliajul pe bază de Co

Aliajele autofluxante pe bază de Ni (M776.91 și M777.91) la măriri mici (100x) prezintă pe întreaga suprafață zone în care au fost dislocate în principal borurile, iar la măriri mai mari (1000x), se observă că în interiorul acelor zone există o erodare mai fină însoțită de microfisuri (Figura 6.54, b și c).

În ceea ce privește aspectul suprafeței pulverizate termic din aliaj pe bază de Co, aceasta prezintă o erodare grosolană atât la mărire mică, cât și la o mărire mai mare (Figura 6.54, d). În contrast cu stratul pulverizat termic, suprafața retopită a aliajului pe bază de Co prezintă o degradare fină (100x), pe alocuri cu mici caverne. În interiorul acestor caverne (1000x), aspectul este fin și dendritic (Figura 6.54, e).

### 7. Concluzii. Contribuții personale și elemente de noutate

### 7.1. Concluzii generale

Cercetările efectuate pe epruvete acoperite cu diferite tipuri de straturi protectoare (un aliaj pe bază de cobalt și două aliaje autofluxante pe bază de nichel), depuse prin pulverizare termică, ulterior retopite cu laser (aliajul pe bază de cobalt), respectiv flacără oxiacetilenică (aliajele autofluxante), au condus la următoarele concluzii:

- Sinteza documentară prezintă aspecte și tendințe actuale, cu o descriere elaborată a metodelor folosite în vederea creşterii rezistenței materialelor la eroziune cavitațională. Sunt prezentate în amănunt, atât caracteristicile straturilor pulverizate termic și cele ale straturilor rezultate post pulverizare, cât și avantajele sau dezavantajele acestora.
- Acoperirile realizate din Stellite 6, obţinute prin pulverizare termică şi retopite, prezintă cea mai bună rezistenţă la cavitaţie, aşa cum au arătat încercările efectuate în vederea determinării rezistenţei la cavitaţie, atât prin metoda directă, cât şi prin metoda indirectă. Adâncimea medie de pătrundere (MDE), în urma încercărilor prin metoda indirectă pentru Stellite 6 pulverizat a fost 9,77 µm, iar pentru Stellite 6 retopit, MDE= 1,86 µm. În ceea ce priveşte metoda directă, MDE are valoarea 2,7 µm;
- ✓ Straturile obţinute din materiale atofluxante asigură, în general, o rezistenţă la cavitaţie mai redusă decât Stellite 6 şi oţelul inoxidabil martensitic. M776.91 prezintă valori ale MDE= 25,21 µm (metoda directă) şi MDE=27,73 µm (metoda indirectă). M777.91 are MDE= 11,1 µm (metoda directă), respectiv MDE=14,56 µm (metoda indirectă). Oţelul inoxidabil martensitic încercat prin metoda directă are valori ale MDE= 23,27 µm, iar prin metoda indirectă rezultatul este MDE= 11,1 µm;
- ✓ În cazul în care se impune însă ca materialul să prezinte simultan şi o bună rezistenţă la uzare abrazivă, respectiv în situaţia unor condiţii de lucru, care presupun medii apoase cu un conţinut ridicat de nisip, sunt de preferat materialele autofluxante (M776.91 sau M777.91), îndeosebi marca M777.91;
- ✓ Evaluarea ratelor de uzură obținute în urmă testului "pin-on-disc" pentru suprafețele pulverizate termic, ne arată că suprafața de tip M776.91 (10,5 mm3/Nm x 10-3) este cea mai rezistentă în comparație cu celelalte suprafețe în aceleași condiții de testare. După aplicarea tratamentului de retopire aplicat pe suprafețele pulverizate, ratele de uzură prezintă un avantaj al stratului M777.91 (17 mm3/Nm x 10-3) urmat de stratul M776.91 (25,8 mm3/Nm x 10-3);
- Pentru că se impune simultan funcționarea componentelor hidroturbinei în condițiile unor solicitări la impact repetat, comparând stratul de tip Stellite 6 cu stratul de tip M777.91, din punct de vedere al rezistenței atât la eroziune cavitațională cât și la uzura prin alunecare. Materialul care are o tenacitate mai bună pare a fi aliajul pe bază de nichel de tip M777.91;

128 Concluzii. Contribuții personale și elemente de noutate - 7

- ✓ Dacă, în plus, mediul de lucru este şi coroziv, aceste materiale autofluxante sunt indubitabil de preferat, ele fiind dezvoltate în principal pentru a asigura rezistenţă la coroziune;
- ✓ Prelucrarea statistică a datelor obținute la testele de eroziune cavitațională prin cele două metode (directă/indirectă), atestă că în general distribuția punctelor experimentale față de curbele de aproximație este uniformă pentru adâncimea medie de pătrundere.

### 7.2. Contribuții personale și elemente de noutate

În cadrul prezentei lucrări, consider că am avut următoarele contribuții personale:

- ✓ Am propus utilizarea de straturi protectoare realizate din Stellite 6 şi materiale autofluxante de tip M776.91 şi M777.91 în vederea creşterii duratei de viaţă a componentelor hidraulice, realizând o amplă analiză comparativă a proprietăților acestor straturi;
- ✓ Am realizat optimizarea tratamentului de retopire cu laser a acoperirilor realizate din Stellite 6, punând în evidenţă influenţa diferiţilor parametrii de lucru;
- ✓ S-au pus în evidență limitările privind aplicabilitatea metodei directe de determinare a rezistenței la cavitație;
- ✓ Am realizat prelucrarea statistică a datelor obținute la testele de eroziune cavitațională prin cele două metode (directă/indirectă), în vederea validării rezultatelor experimentale;
- ✓ Prin determinările efectuate, s-a evidențiat faptul că în funcție de agresivitatea mediului fluid, se poate opta pentru un anumit strat din cele prezentate;
- ✓ Cercetarile efectuate au conturat posibilitatea aplicării unei soluții tehnice de depunere a unor straturi rezistente pentru protectia zonelor expuse eroziunii cavitaţionale de pe suprafaţa componentelor hidroagregatelor CHE Porţile de Fier 1 sau a remedierii celor deja erodate cavitaţional.

### Aparatura necesară pregătirii probelor metalografice



Figura 1. Mașină debitat Struers Discotom-2



Figura 2. Mașină înglobare la cald Struers ProntoPress-20



Figura 3. Mașină șlefuit/lustruit Struers Rotopol-V

Aparatura necesară analizei microstructurale în secțiune transversală și suprafață a straturilor



Figura 1. Microscop electronic cu baleiaj de tip ESEM XL 30-FEI Company



Figura 2. Difractometru cu raze X de tip Philips X'Pert



Figura 3. Microscop digital Keyence

### Aparatura necesară determinării evaluării urmelor pentru microduritate



Figura 1. Microdurimetru de tip Zwick Z3.2A

Instalație de lucru pentru a determina uzura prin alunecare



Figura 1. Tribometru de tip CSM pin-on-disc utilizat pentru determinarea coeficienților de frecare și a ratelor de uzare

Metode pentru testare a eroziunii cavitaționale



Figura 1. Schemele de principiu ale metodelor de testare a eroziunii cavitaționale

### Instalație de lucru cu laser în mediu de gaz inert



Figura 1. Aparatura necesară optimizării retopirilor cu laser a suprafețelor depuse prin pulverizare termică

# Bibliografie

[1]	Aihua W. et al.	(1992) Laser modification of plasma sprayed Al2O3 +13 wt% TiO2 coatings on a low carbon steel, <i>Surf.</i> <i>Coat. Technol.</i> 52 np. 141–144:
[2]	Adebiyi D. I. et al.	(2011) Improved hardness of laser alloyed X12CrNiMo martensitic stainless steel, International Journal of the Physical Sciences, Vol. 6(14), 18 July, ISSN 1992–1950, pp. 3336-3346:
[3]	Agrawal D.K.	(1998) Microwave processing of ceramics, <i>Curr.</i> <i>Opin. Solid State Mater. Sci.</i> , 3, pp. 480–485;
[4]	Anton I.	(1985) CAVITAŢIA, vol. II, Editura RSR, R-79717, pp. 597-691;
[5]	Arsenault B. et al.	(1998) Slurry and dry erosion of high velocity oxy- fuel thermal sprayed coatings, in: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, May 25–29, pp. 231–236:
[6]	Ashary A.A and Tucker R.C	(1989) Electrochemical Corrosion Studies of Alloys Plasma Sprayed With Cr2O3, Surf. Coat. Technol., 39/40, pp. 701-09;
[7]	Ashary A.A and Tucker R.C	(1990) Electrochemical and Longterm Corrosion Studies of Several Alloys in Bare Condition and Plasma Sprayed with Cr2O3, Surf. Coat. Technol., 43/44, pp. 567-76:
[8]	A.G.I.R.	(2004) Societatea Inginerilor Textiliști, Manualul Inginerului Textilist, vol. III, cap. 10, SBN: 973- 8466-10-5, pp. 832:
[9]	ASTM G32	(2010) Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus, Copyright©ASTM:
[10]	AWS Committee on Thermal Spraying	(1985) Thermal Spraying – Practice, Theory and Application, American Welding Society, Inc., pp. 109-111;
[11]	Bagheri R. and Pearson R.A.	(2000) Role of particle cavitation in rubber- toughened epoxies: II. Inter-particle distance", PII: S0032- 3861(99)00126-3. Polymer 41. pp.269-276:
[12]	Bartha I. and Javgureanu V.	(1998) Hidraulică – vol. I, pag. 50, Editura Tehnica;
[13]	Băran Gheorghe	(2001) Cavitație și eroziune cavitațională, Editura Tehnică București, pp. 102;
[14]	Benea L. et al.	(2005) Tribocorrosion mechanism study of Stellite- 6 and Zircaloy-4 –A comparation in LiOH-H3BO3 solutions", The annals of University "DUNĂREA DE JOS " of GALAŢI fascicle VIII, ISSN 1221-4590, pp. 35-40;
[15]	Bercea I. and Olaru D.	(1998) Tribologia sistemelor Mecanice, Iași, Biblioteca centrală Universitatea "Politehnica" Timișoara, p. 1.
[16]	Bernecki T. and Davis J.R.	(2004) Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, Materials Park, OH, pp. 14–35;

[17]	Bick H. and Jürgens W.	(1983) Advanced high velocity thermal spraying of metallic and ceramic powders, in Proceedings of the 10th International Thermal Spray Conference, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 92–94:
[18]	Bindiu O. et al.	(2007) Manualul Sudorului Naval, capitolul 4, ediția
[19]	Bourne N. K.	(2007), (2005) On impacting liquid jets and drops onto polymethylmethacrylate targets, The Royal Society - 461 np. 1129-1145;
[20]	Bolelli G. et al.	(2008) Heat treatment effects on the corrosion resistance of some HVOF-sprayed metal alloy coatings, Surface & Coatings Technology 202, pp. 4839–4847:
[21]	Borisov Yu.S. et al.	(1990) Detonation spraying: equipment, materials and applications, in Thermische Spritzkonferenz TS90, Vol. 90, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 26– 32:
[22]	Bordeaşu I.	(2006) Eroziunea Cavitațională a Materialelor, Ed. Politehnica, Colectia Hidraulica, ISBN (10)973-625- 278-7 np. 9-54:
[23]	Boyd L.L	(1985) Method for finishing thermal sprayed coatings, in Thermal Spray Coatings: New Materials, Processes and Applications, F.N. Longo (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, np. 135–138:
[24]	Budinski K.	(2007) Guide to friction, wear and erosion testing", Library of Congress Cataloging in Publication Data, ASTM Stock Number: MNL56, ISBN 978-0-8031- 4269-5, p. 5-7;
[25]	Bhagat R.B. et al.	(1996) Tribological performance evaluation of tungsten carbide-based cermets and development of a fracture mechanics wear model, Wear 201 (1–
[26]	Bhatia A.	(1999) Thermal Spraying Tehnology and Applications, CED Engineering, U.S Army Corps of Engineers, pp. 3:
[27]	Bjordal M. et al.	(1995) Erosion and corrosion properties of WC coatings and duplex stainless steel in sandcontaining synthetic seawater, Wear 186-187, pp. 508-514:
[28]	Bjordal M. et al.	(1995) Combined Erosion and Corrosion of Thermal Sprayed WC and CrC Coatings, Surf. Coat. Technol., 70(2-3),
[29]	Bleier I. N et al.	pp. 215-20; (2008) Monitorizarea on-line a stării hidroagregatelor de la CHE Porțile de Fier I, Forumul regional al energiei, FOREN - Neptun 15- 19 iunie;

130		
[30]	Braguier M. and Tueta R.	(1980) Supersonic and vacuum arc plasma spraying apparatus characteristics and application to metallic coatings, in Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, Netherlands, pp. 167–72;
[31]	Brandl W. et al.	(2004) Effects of specimen treatment and surface preparation on the isothermal oxidation behaviour of the HVOF-sprayed MCrAIY coatings, Surf. Coat. Technol., pp.188–189, pp. 20–26:
[32]	Ciubotariu R. et al.	(2010) Comparative study regarding the repair techniques used for protection against cavitation, Scientific Bulletin of the "Politehnica" University of Timisoara, Romania Transactions on Mechanics, ISSN: 1224-6077, Editura Politehnica, Timisoara, vol. 55(69), Special Issue S1, pp. 11-14;
[33]	<b>Ciubotariu R</b> . et al.	(2012) New structural and morphological properties of thermally sprayed stellite coatings after laser remelting, 23-25 May, Brno- Czech Republic, conference METAL 2012;
[34]	<b>Ciubotariu R</b> . et al.	(2013) Microstructural Characterization of self- fluxing alloy coatings before and after flame remelting (in curs de publicare):
[35]	Cojocaru V., Ciubotariu R. et al.	(2010) Cavitation erosion investigations on thermal spray coatings , 3rd WSEAS International Conference on Engineering Mechanics, Structures, Engineering Geology, Corfu, Grecia, ISSN: 1792- 4294, ISBN: 978-960-474-203-5 pp. 177-180:
[36]	Cozma R.	(2004) Elemente fundamentale de tribologie Frecare-Ungere, București-2004, ISBN 973-685- 861-8 p 105-120
[37]	Cozma R. and Cioc V.	(2008) Notions de Tribologie et applications pratiques, Brașov, ISBN 978-973-598-202-7, p. 77- 79;
[38]	Câmpian V.	(2000) Turbopompe, Editura "Eftimie-Murgu" Resita, ISBN 973-99416-8-0, cap 1 pp. 8-48, cap 2 pp. 109-140;
[39]	Chao C. and Hammitt F. G.	(1968) ASTM Round-Robin Test with Vibratory Cavitation and Liquid Impact Facilities of 6061-T6 Aluminum Alloy, 316 Stainless Steel, Commercially Pure Nickel, The University of Michigan Report MMPP-344-3-T / 01357-4-T;
[40]	Chang-Jiu et al.	(2004) Effect of nano-crystallization of high velocity oxy-fuel-sprayed amorphous NiCrBSi alloy on properties of the coatings, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 22, No. 5, Sep/Oct;
[41]	Chaliampalias D. et al.	(2009) Comparative examination of the microstructure and high temperature oxidation performance of NiCrBSi flame sprayed and pack cementation coatings, A.S.S. 255, pp. 3605–3612;

138

[42]	Chen H.C. et al	(1996) Influence of Shroud Gas Flow and Swirl Magnitude on Arc Jet Stability and Coating Quality in Plasma Spray, Proc. Ninth National Thermal Spray Conf. (Cincinnati, OH), ASM International, pp. 553-561:
[43]	Chen H.C. et al.	(1997) Structural changes in plasma-sprayed ZrO2 after hot isostatic pressing, <i>Thin Solid Films</i> , 293, pp. 227–235:
[44]	Chen H. et al.	(2005) Micro-scale abrasive wear behaviour of HVOF sprayed and laser-remelted conventional and nanostructured WC-Co coatings, Wear 258, pp. 333-338:
[45]	Cheng J. et al.	(2000) Continuous microwave sintering of alumina abrasive grits, <i>J. Mater. Proc. Technol.</i> , 108, pp. 26–29;
[46]	Crook P. and	(2000) Cobalt Alloys, PUhlig's Corrosion Handbook,
	Silence W.L.	Second Edition, Edited by R. Winston Revie, ISBN 0-471-15777-5, pp. 717-728;
[47]	Crudu I.	(2008) Tribosistem-Tribomodel în studiul sistemelor mecanice, Galați University Press 2008, ISBN 978- 606-8008-00-4, p. 170-200;
[48]	Davis J.R.	(2004) Handbook of Thermal Spraying Technology, ASM International, pp. 56-129 :
[49]	Dent A.H. et al.	(2002) Examination of the wear properties of HVOF sprayed nanostructured and conventional WC-Co cermets with different binder phase contents, J. Therm Spray Tech. 11, pp. 551–558:
[50]	Engel P.A.	(1976) Impact Wear of Materials, Elsevier, Amsterdam 1976 pp 339:
[51]	Engel P.A.	(1978) Percussive Impact Wear, Tribology
[52]	Escaler X. et al.	(2003) Cavitation erosion test on a 2D hydrofoil using surface-mounted obstacles, Wear 2003, pp. 254:441-9:
[53]	Escaler X. et al	(2006) Detection of cavitation in hydraulic turbines, Mechanical Systems and Signal Processing, 20:, pp.983–1007:
[54]	Espitia L.A. and Toro A.	(2010) Cavitation resistance, microstructure and surface topography of materials used for hydraulic components, Tribology International journal homepage www.elsevier.com/locate/triboint:
[55]	Fridlyand M.G.	(1995) Effect of reactive plasma-forming gases on plasma spray operating conditions: a technical note 1 Therm Spray Technol 4 pp. 137–142:
[56]	Frunzăverde D. et al.	(Oct. 2006) Metallographic Investigations on Anti- Cavitation Lips of Kaplan Blades, 23rd IAHR SYMPOSIUM on Hydraulic Machinery and Systems, Yokohama, Japan, 21 <sup>st</sup> International Association of Hydraulic Research, ISBN 4-8190-1809-4;

[57]	Frunzăverde D. et al.	(Dec. 2006) Cercetări metalografice efectuate pe nervura anticavitatională a paletei nr. 32 a rotorului turbinei de la CHE Porțile de Fier I", Raport tehnic
[58]	Frunzăverde D. et al.	CCHAPT nr. U-07-400-212, nr.6; (Martie 2007) Cercetări metalografice efectuate pe nervura anticavitațională a paletei nr. 12 a rotorului turbinei nr. 5 de la CHE Porțile de Fier I", Raport
[59]	Frunzăverde D. et al.	tehnic CCHAPT nr. U-07-400-218; (Sept. 2007) Failure analysis of cavitation resisting layers deposited by repair welding on Kaplan turbine runner blades", EUROMAT 2007, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and
[60]	Frunzăverde D., Ciubotariu R. et al.	Processes, Nürnberg, Germany 0933-5137; (2010) Influence of welded layers thickness on the cavitation erosion resistance, 6th WSEAS International Conference on ENERGY, Environment, Ecosystems and Sustainable Development (EEESD '10), Timisoara, Romania, ISSN: 1792-5924, ISSN: 1792-5940, ISBN: 978-960-474-237-0, 21 Oct.,
[61]	Gil L. and Staia M.H.	(2002) Influence of HVOF parameters on the corrosion resistance of NiWCrBSi coatings, Thin
[62]	Goryacheva I.G.	(1998) Contact Mechanics in Tribology, Kluwer
[63]	Gottner G.H	(1970) Tribologia – noțiune, Domeniu și importanță, Schmertscmiertechnik Tribologie, vol. 17(6) n 285-289
[64]	Guilemany J.M. et al.	(1998) Corrosion Resistance of HVOF WC-Co and TiC/Ni-Ti Coatings Sprayed on Commercial Steel, Surf Eng. 14, pp. 133-35
[65]	Ghimiși Ș.	(2005) Elemente de tribologie, București-2005, ISBN 973-685-903-7 p 55-62 p 139
[66]	Ghosh S.J.,	(2004) Failure Investigation of a Low-Pressure Turbine Blade, Journal of Failure Analysis and Prevention Volume 4 (3) pp. 73-77:
[67]	Grasset G.	(2003) Projection thermique et codéposition électrolytique, deux alternatives, in 1st International Meeting on Thermal Spraying, L. Pawlowski (Ed.) ENSCL, Lille, 3–4 December, pp. 197–202 unpublished conference proceedings;
[68]	Hamatani H. and Miyazaki Y.	(2002) Optimization of an electron beam remelting of HVOF sprayed alloys and carbides, Surface and Coatings Technology 154, pp. 176–181:
[69]	Hart D. and Whale D.	() A review of cavitation-erosion resistant weld surfacing alloys for hydroturbines, Eutectic Australia Pty Ltd, Sydney, Australia;

[70]	He J.H. et al.	(2000) Synthesis of nanostructured WC-12 Pct Co coating using mechanical milling and high velocity oxygen fuel thermal spraying, Metall. Mater. Trans. A 31. np. 541-553:
[71]	He J.H. and	(2002) A review on nanostructured WC-Co
[72]	Heathcock C.J. et	(1981) Cavitation Erosion of Cobalt-Based Stellite Alloys, Cemented Carbides and Surface-Treated Low Alloy Steels, Wear, Vol. 74, nr.1, 1981, pp. 11- 26:
[73]	Herman H. et al.	(2000) Thermal spray: current status and future trends. Mater. Res. Soc. Bull. 25 (7), pp. 17–25:
[74]	Hoeppner D. W.	(2011) Fretting fatigue considerations in holistic structural integrity based design processes (HOLSIP)—A continuing evolution, Tribology International - volume 44, Issue 11, October, pp. 1364-1370:
[75]	Holleck H. and Schier V.	(1995) Multilayer PVD coatings for wear protection, Surf. Coat.
[76]	Holmberg K. and Matthews A	(1994) Coatings Tribology-Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, tribology series, 28, Elsevier:
[77]	Holmberg K. and Matthews A.	(2009) COATINGS TRIBOLOGY- Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, Tribology and Interface Engineering series, No. 56, ISBN: 978-0-444- 52750-9, ISSN: 1572-3364, Elsevier B.V., p. 1, n 53:
[78]	Huang W.H. et al	(2002) A study on the cavitation resistance of ion- nitrided steel. Wear 252, pp. 459–466:
[79]	Hu X. and Neville A.	(2004) An examination of the electrochemical characteristics of two stainless steels (UNS S32654 and UNS S31603) under liquid solid impingement, Wear 256, pp. 537–544:
[80]	Iovănaș R. and Iovănas D.M.	(2005) Recondiționarea și remanierea produselor sudate. Brasov- 2005, p. 12-30:
[81]	Irving R. et al.	(1993) The HVOF process – the hottest topic in the thermal spray industry. Weld, 1, July, pp. 25–30.
[82]	Jackson M. et al.	(1981) Metals, Vol 1, pp. 146;
[83]	Janisson S. et al.	(1999) Plasma spraying using Ar-He-H2 gas mixtures, J. Therm. Spray Technol., 8, pp. 545-552;
[84]	Jeffrey H. Boy et	() Construction Productivity Advancement Research
[85]	Jean-P. Franc and Jean-M. Michel	(2005) Fundamentals of Cavitation, Fluid Mechanics and its Applications, vol. 76, eBook ISBN:1-4020- 2233-6;

142		
[86]	Ji Gang et al.	(2003) Nanostructures in thermal spray coatings, Scripta Materialia, Volume 48, June, pp. 1599-
[87]	Jung Ho Son et al.	(2011) Fretting damage prediction of connecting rod of marine diesel engine, Journal of Mechanical Science and Technology 25 (2) pp. 441-447:
[88]	Karimi A. et al.	(1995) Slurry erosion behaviour of thermally sprayed WC-M coatings, Wear 186 (2), pp. 480– 486:
[89]	Kachele T.	(1999) Recent research results on predicting and preventing silt erosion, in: Proceedings of the First International Conference on Silting Problems in Hydropower Plants, India;
[90]	Kadyrov V.	(1988) Detonation gas powder technique, in Proceedings of the International Symposium on Advances in Thermal Spraying Technologies and Allied Coatings, High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 43–48;
[91]	Kadyrov E. and Kadyrov V.	(1995) Gas dynamical parameters of detonation powder spraying, J. Therm. Spray Technol., 4, pp. 280–286:
[92]	Kajdas C.	(1990) Encyclopedia of tribology, ISBN 0-444- 88401-7 (vol. 15), pp. 125:
[93]	Kembaiyan K.T. and Keshavan K.	(1995) Combating severe fluid erosion and corrosion of drill bits using thermal spray coatings, Wear 186 (2), pp. 487–492:
[94]	Koronka F. et al	(1997) Tribologie cu exemple de calcul, Petroşani, ISBN: Lips.62 621.891(075.8) Tribologie – Manuale, p. 162-172:
[95]	Kunze E.	(2001) Korrosion und Korrosionsschutz", Band 2 – "Korrosion und Korrosionschutz", Wiley - VCH Verlag, pp. 960:
[96]	Kulu P.	(1989) The abrasive erosion resistance of powder coatings 1 Tribol: Finn, 1 Tribol 8 (4) pp 12–25:
[97]	Kulu P. and Halling J.	(1998) Recycled hard metal-base wear-resistance composite coatings, J. Therm. Spray Technol. 7 (2), pp. 173– 178.
[98]	Kulu P. et al.	(2000) Mechanism of abrasion erosion wear of thermal sprayed coatings, in: Proceedings of the Conference EUROMAT 2000 on Advances in Mechanical Behaviour, Plasticity and Damage, Tours, pp. 651–656;
[99]	Kulu P. and Pihl T.	(2002) Selection criteria for wear resistance powder coatings under extreme erosive wear conditions, J. Thermal Spray Technol. 11, pp. 517–522;
[100]	Kulu P. et al.	(2005) Solid particle erosion of thermal sprayed coatings, Wear 258, pp. 488–496;

142

[101]	Khor K.A. et al.	(1997) Post-spray hot isostatic pressing of plasma sprayed Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composite
[102]	Khor K.A. et al.	(2002) Spark plasma sintering of plasma sprayed HA coatings, in Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2002 Essen, E. Lugscheider and C.C. Berndt (Eds), DVS Verlag, Düsseldorf Germany, pp. 1024–1028:
[103]	Khor K.A. et al.	(2003) Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS), J. Eur.
[104]	Knuuttila J. et al.	(1999) Sealing of thermal spray coatings by impregnation, Journal Thermal Spray Technol., 8, pp. 249–257:
[105]	Kreye H. et al.	(1986) Microstructure and bond strength of WC-Co coatings deposited by hypersonic flame spraying, in Advances in Thermal Spraying, Pergamon Press, New York, NY, USA, pp. 121–128:
[106]	Leuștean D. and Mitelea I.	(2004) Cercetări asupra mecanismului de durificare a suprafeței pieselor încărcate prin sudare cu material de adaos austenitic manganos, Teză de doctorat, Universitatea "Politehnica" Timișoara, p. 9-11.
[107]	Liang G.Y. and Wong T.T	(1997) Microstructure and character of laser remelting of plasma sprayed coating (Ni–Cr–B–Si) on Al–Si alloy, Surface Coating Technol., 89, pp.
[108]	Lima M.M. et al.	(2004) Coating fracture toughness determined by Vickers indentation: an important parameter in cavitation erosion resistance of WC–Co thermally sprayed coatings, Surface and Coatings Technology
[109]	Liu Y.R. et al.	177 –178, pp. 489–496; (2002) Near-nanostructured WC–18Pct Co coatings with low amounts of non-WC carbide phase: Part II, Hardness and resistance to sliding and abrasive wear Metall Mater Trans A 33 np. 159–164:
[110]	Lupoi R. et al.	(2012) Hardfacing steel with nanostructured coatings of Stellite-6 by supersonic laser deposition, Science & Applications 1, e10, doi:10.1038, Published online 11 May:
[111]	Matsumura M. and Chen B. E.	(2002) Abrasive Erosion and Corrosion of hydraulic machinery, pp. 235-313, Copyright © 2002 by Imperial College Press:
[112]	Mann B.S. et al.	(2006) Corrosion and erosion performance of HVOF/TiAIN PVD coatings and candidate materials for high pressure gate valve application, Wear 260, pp.75–82;

[113]	Maiti A.K. et al.	(2007) Effect of adding WC powder to the feedstock of WC-Co-Cr based HVOF coating and its impact on erosion and abrasion resistance, Surface & Coatings
[114]	Maiti A.K. et al.	Technology 201, pp. 7781–7788; (2009) Improving the Wear Behavior of WC-CoCr- based HVOF Coating by Surface Grinding, ASM International, Journal of Materials Engineering and Performance Volume 18(8) November, pp. 1060– 1066:
[115]	Maoquan Xue	(2009) High temperature oxidation and wear behaviour of powder metallurgically developed Ni- Cr-W-Al-Ti-MoS2 composite, Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, vol. 16, April, np. 111-115:
[116]	Mahanen Jouni	(2010) Steam- side oxidation of materials for supercritical boilers, Master of Science Thesis, Tampereen Teknillinen Yliopisto, Mechanical and Materials Engineering Faculty Council Meeting on 10 March pp. 44-49:
[117]	Massad R.B.	(1985) Diamond wheel grinding of thermal spray materials, in Thermal Spray Caotings: New Materials, Processes and Applications, F.N. Longo (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, np. 139–146:
[118]	Mateos J. et al.	(2000) Tribological behaviour of plasma-sprayed WC coatings with and without laser remelting, Wear 239, pp. 274–281:
[119]	Mateos J. et al.	(2001) Tribological properties of plasma-sprayed and laser remelted 75/25 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /NiCr coatings, Tribology Int. 34, pp. 345–351;
[120]	Matthes K.J. et al.	(1996) Flammspritzen mit nachfolgendem Einschmelzen einer NiCrBSi- Legierung auf vergüteten Stählen, Schw. Schn., 48, pp. 116–125;
[121]	Marginean G. and Utu D.	(2010) Microstructure refinement and alloying of WC-CoCr coatings by electron beam treatment, Surface & Coatings Technology, Article in press SCT-16064: No of Pages 5:
[122]	Miguel J.M. et al.	(2003) Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes, Tribol. Int. 36, pp. 181–187
[123]	Mohanty M. et al.	(1996) Shrouded Air Plasma Processing of Lightweight Coatings, Proc. Ninth National Thermal Spray Conf. (Cincinnati, OH), ASM International, pp. 967;
[124]	Munteanu R. T.	(2010) Deteriorarea suprafețelor prin oboseală de contact, Buletinul AGIR nr. 1/ ianuarie-martie, ISSN-L 1224-7928, 4 numere pe an - BDI: index copernicus internațional, Online: ISSN 2247-3548, pp. 23-28;
[125]	Münsterer S. and Kohlhof K.	(1995) Cavitation protection by low temperature TiCN coatings, Surface and Coatings Technology
-------	---	---
[126]	Murakami T. et al.	(2004) Microstructure of Nb substrates coated with Mo_Si Al_2-Al2O3 composite and B-doped Mo5Si3 layers by spark plasma sintering, Intermetallics, 12,
[127]	McHugh K.M.	pp. 749–754; (1994) Materials Processing with De Laval Spray Forming Nozzles: Net-Shape Applications, Proc. Seventh National Thermal Spray Conf. (Boston),
[128]	Nechiporenko A. A. and Martsevoi E. P.	ASM International, pp. 477-483; (1995) Plasma-arc spray-coating of powders of self- fluxing iron-base alloys, 1. estimation of the temperature and velocity of powder particles in the plasma flow, Powder Metallurgy and Metal
[129]	Nedeloni M.D., <b>Ciubotariu R</b> . et al.	(2012 Constanța) Calibration of a sonotrode from a stand component for test cavitation erosion through direct method, Constanta Maritime University
[130]	Nedeloni M.D., <b>Ciubotariu R</b> . et al.	(2012 Reşiţa) Cavitation Erosion Tests Performed by Indirect Vibratory Method on Stainless Steel Welded Samples with Hardened Surface, ANUL XIX, NR 1 ISSN 1453 – 7397 pp. 217-228:
[131]	Nestler M.C. et al.	(1996) Thermochemische Nachbehandlung von Spritzschichten, in Thermische Spritzkonferenz TS'96, Vol. 175, E. Lugscheider (Ed.), DVS- Berichte, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 190–193:
[132]	Neville A. and Hodgkiess T.	(1996) Corrosion Behavior and Microstructure of Two Thermal Spray Cermet Coatings, Surf. Eng, 12, pp. 303-12:
[133]	Neville A. et al.	(1999) An electrochemical and microstructural assessment of erosion-corrosion of cast-iron, Wear
[134]	Neville A. and Hu X.	(2002) Assessment of the electrochemical response from high-alloy stainless steels during slurry impingement and single impacts to improve the understanding of erosion-corrosion, Br. Corr. J. 37
[135]	Nguyentat T. et al.	(1), pp. 43-47; (1992) Metallurgical Evaluation of Plasma Sprayed Structural Materials for Rocket Engines, Proc. 13th International Thermal Spray Conf. (Orlando, FL),
[136]	Otsubo F. et al.	(1999) Structure and Phases in Nickel-Base Self- Fluxing Alloy Coating Containing High Chromium and Boron, JTTEE5 9:107-113, ASM International;

140		
[137]	Pawlowski L.	(1980) The vacuum plasma sprayed copper and tantalum coatings, in: Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague,
[138]	Pawlowski L.	The Netherlands, pp. 299–305; (1994) The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, John Wiley and Sons, New York, 1994
[139]	Pawlowski L.	(1995) The Science and Engineering of Thermal
[140]	Pawlowski L.	(1998) Quality improvement of coating by a prespray and postspray process, Journal Therm.
[141]	Pawlowski L.	(1999) Thick laser coatings: a review, J. Therm.
[142]	Perry J.M. et al.	(2001) Assessment of the Corrosion Rates and Mechanisms of a WC-Co-Cr HVOF Coating in Static and Liquid-Solid Impingement Saline Environment, Surf Coat Technol. 137 pp. 43:
[143]	Perry J. M. et al.	(2002) A Comparison of the Corrosion Behavior of WC-Co-Cr and WC-Co HVOF Thermally Sprayed Coatings by In Situ Atomic Force Microscopy (AFM), Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 11(4)
[144]	Pohl, E.	(1960) Das Gesicht des Bruches metallischer Werkstoffe, Band III, Allianz-Versicherungen AG,
[145]	Poorman R.M. et al.	(1955) Method and apparatus utilizing detonation wave for spraying and other purposes. US Patent 2 714 553
[146]	Postnikov V.S. and Chausova L.V	(1991) Structure formation in self-fluxing Nickel base coatings, Plenum Publishing Corporation, pp. 174-178;
[147]	Püschel A.	(2006) Diplomarbeit, Einfluss von Schweißeigenspannungen auf die Lebensdauer von Reparaturschweißungen an Kaplan- Turbinenschaufeln;
[148]	Prawara B. et al.	(2003) Spark plasma sintering as a post-spray treatment for thermally-sprayed coatings, Surf.
[149]	Preda I. Iosif	(1972) Contribuții la definirea și determinarea caracteristicilor cavitaționale la turbinele Kaplan, Teză de doctorat – coordonată de Prof. Dr. Doc. Ing. Anton Ioan membru al Academiei Române, Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timisoara;
[150]	Ramesh M.R. et al.	(2010) Solid particle erosion of HVOF sprayed WC- Co/NiCrEeSiB coatings, Wear 269, pp. 197–205
[151]	Ranz X. et al.	(1998) Phases transformation in laser treated hydroxyapatite coatings, in Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, C. Coddet (Ed.), ASM International, USA, pp. 1343–1349;

146

[152]	Reyes M.E. and Neville A.	(2001) An analysis of the mechanisms of erosion- corrosion on a cobalt-base alloy and stainless steel UNSS17400 in aggressive slurries, J. Mater. Eng.
[153]	Reyes M.E. and Neville A.	(2003) Degradation mechanisms of Co-base alloy and WC metal matrix composites for drilling tools
[154]	Rigou V.	(2012) Teză de doctorat: "Cercetări asupra covoarelor de protecție supuse la solicitări mecanice variabile și probe de anduranță pentru folosirea lor în sistemele de protecție și avertizare ale agregatelor energetice de mare putere", pp. 85-88:
[155]	Roy R. et al.	(1999) Full sintering of powderedmetal bodies in a
[156]	Rogne T. et al.	(1996) The importance of corrosion on the erosion- corrosion performance of thermal spray ceramic- metallic coatings, in: Proceedings of the 10th ASM National Thermal Spray Conference, Cincinnati,
[157]	Rogne T. et al.	USA, pp. 207–215; (1997) Effect of metallic matrix composition on the erosion–corrosion behaviour of WC-coatings, in: Proceedings of the ASM National Thermal Spray Conference, Indianapolis, USA, September, pp.
[158]	Rudzki G.J.	(1983). Surface Finishing Systems, Finishing Publications Ltd,
[159]	Salai Maria et al.	Teddington, UK; (2006) Auxiliar curricular pentru ciclul superior al liceului, Ministerul Educației și Cercetării - Programul PHARE TVET RO 2003 / 005-551.05.01-
[160]	Santa J.F. et al.	(2009) Slurry and cavitation erosion resistance of thermal spray coatings. Wear 267:160–7:
[161]	Sampath S. and	(1988) Thermal Spray Technology, ASM
[162]	Herman H. Satendra et al.	International, pp. 1-8; (2010) Evaluation of fretting corrosion behaviour of CP-Ti for orthopaedic implant applications, Tribology International - volume 43 (7). p. 1245-
[163]	Serresa N. et al.	(2011) Corrosion properties of in situ laser remelted NiCrBSi coatings comparison with hard chromium coatings, Journal of Materials Processing
[164]	Simoneau R. et al.	(1987) Cavitation erosion and deformation mechanisms of Ni and Co austenitic stainless
[165]	Souza V. et al.	(2004) Meeting the Challenges in Pump Durability by Advanced Surface Engineering, Second International Symposium on Advanced Materials for Fluid Machinery, Institution of Mechanical Engineers Event Transactions, Feb 26, Professional

[166]	Souza V.A.D. and Neville A.	Engineering Publishing Limited, The Institution of Mechanical Engineers, London, UK, pp. 95-111; (2006) Mechanisms and Kinetics of WC-Co-Cr High Velocity Oxy-Fuel Thermal Spray Coating Degradation in Corrosive Environments, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 15(1) March,
[167]	Sobolev V.V. et al.	(2004) High velocity oxy-fuel spraying, Maney for the Institute of Materials, Minerals and Mining, Leeds 65:
[168]	Sugiyama K. et	(2005) Slurry wear and cavitation erosion of
[169]	Sunga J.H. et al.	(2001) Fretting damage of TiN coated zircaloy-4 tube, Wear Volume 250, Issues 1-12, October, 13th International Conference on Wear of Materials pp. 658-664:
[170]	Schnick T. et al.	(1999) Laser shock processing of Al–SiC composite coatings, J. Therm. Spray Technol., 8, pp. 296–300
[171]	Shrestha S. et al.	(1999) The effect of post-treatment in the erosion- corrosion performance of HVOF sprayed coatings, in: Poster Paper Presented in the 12th International Conference on Wear of Materials, Atlanta, USA,
[172]	Smith R.G.	(1974) The basic principles of detonation spraying, in Science and Technology of Surface Coatings, B.N. Chapman, and J.C. Anderson (Eds), Academic Press, London, UK, pp. 262–270:
[173]	Smith R.W. and Novak R.	(1991) Advances and Applications in U.S. Thermal Spray Technology, Powder Metallurgy International, Vol 23-3 and 23-4 Springer Verlag:
[174]	Smith R.W.	(1992) Equipment and Theory, Lesson from Thermal Spray Technology, Course 51, Materials Engineering Institute ASM International:
[175]	Stachowiak G. W. and Batchelor A. w	(2005) Engineering Tribology – third edition, ISBN 0-7506-7836-4, pp.554-558;
[176]	Stoloff N. and Alman D.E.	(1990) Innovative Processing Techniques for Intermetallic Matrix Composites, Proc. Symposium on Intermetallic Matrix Composites (Pittsburgh, PA), MRS, pp. 31-43;
[177]	Stewart D.A. et al.	(2000) Microstructural evolution in thermally sprayed WC–Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders,
[178]	Streiff R. et al.	(1987) Laser induced microstructural modifications in a vacuum plasma sprayed NiCoCrAIYT a coating. Surf. Coat. Technol., 32, pp. 85–95;

## 148

[179]	Stoica V. et al.	(2004) Sliding wear evaluation of hot isostatically pressed (HIPed) thermal spray cermet coatings, Wear 257, pp.1103–1124:
[180]	Tam K.F. et al.	(2002) Enhancement of cavitation erosion and corrosion resistance of brass by laser surface alloying with Ni-Cr-Si-B, Surface and Coatings Technology 149, pp. 36-44:
[181]	Takeda K. et al.	(1990) Properties of coatings and applications of low temperature plasma spray, Pure Appl. Chem., 62, pp. 1773–1782:
[182]	Tomaszek R. et al.	(2004) Microstructural transformation of TiO2 Al2O3 +13TiO2 and Al2O3 +40TiO2 at plasma spraying and laser engraving, Surf. Coat. Technol., 185, pp. 137–149;
[183]	Tomlinson G.A.	(1927) The Rusting of Steel Surfaces in Contact, Proc. R. Soc. (London) A. Vol A115, pp. 472-483:
[184]	Tullis J.P. and Tullis B.P.	(2005) Hydraulics of pipe systems. In: Kreith F, Goswami Y, editors. The CRC handbook of mechanical engineering. Boca Raton: CRC Press LLC, Chapter 3 section 3.4, 2nd. Ed.;
[185]	Tucker R.C. Jr	(1982) Plasma and detonation gun deposition techniques and coating properties, in Deposition Technologies for Films and Coatings, R.F. Bunshah (Ed.), Noyes Publishers, Park Ridge, NJ, USA, pp. 454–489;
[186]	Tucker R.C. Jr	(1994) Thermal Spray Coatings, ASM Handbook, Vol. 5, Surface Engineering, ASM International, pp. 497-509;
[187]	Turenne S. and Fiset M.	(1992) Evaluation of abrasive particle trajectories in a slurry jet during erosion of metal matrix composites, book - Wear testing of advanced materials, ISBN 0-8031-1476-1, pp. 97-112;
[188]	Thompson V.S. and Whittemore Jr O.J	(1968) Structural changes on reheating plasma- sprayed alumina, Ceram. Bull., 47, pp. 637–64;
[189]	Utu D. et al.	(2005) Morphology and phase modification of HVOF-sprayed MCrAlY-coatings remelted by electron beam irradiation, Vacuum, 77, pp. 451–455;
[190]	Wang H. et al.	(1996) A study on abrasive resistance of Ni-based coatings with
[191]	Weiss L. et al.	(1992) Solid Freeform Fabrication by Thermal Spray Shape Deposition, Proc. 13th International Thermal Spray Conf. (Orlando, FL), ASM International, pp. 847-851;
[192]	Wielage B. et al.	(1998) Laser treatment of vacuum plasma sprayed CoCrAlY alloy, in Surface Modification Technologies XI, T.S. Sudarshan, M. Jeandin and K.A. Khor, The Institute of Materials, London, UK, pp. 687–698;

[193]	Wilms V.	(1980) LPPS depositited coatings for the protection against hot gas corrosion – a first evaluation, in Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague The Netherlands pp. 317–324:
[194]	Yuping W. et al.	(2007) Cavitation erosion characteristics of a Fe- Cr-Si-B-Mn coating fabricated by high velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spray. Materials Letters, 61:1867-72;
[195]	Yust C.S. and Crouse R.S.	(1978) Melting at Particle Impact Sites during Erosion of Ceramics, Wear, Vol. 51, pp. 193-196;
[196]	Zhang X.C. et al.	(2008) Effect of spraying power on the microstructure and mechanical properties of supersonic plasma-sprayed Ni-based alloy coatings, Applied Surface Science 254, pp. 6318–6326;
[197]	Zhang X.C. et al.	(2009) Porosity and effective mechanical properties of plasma-sprayed Ni-based alloy coatings, Applied Surface Science 255, pp. 4362–4371;
[198]	Znamirowski Z. et al.	(2004) Low microscopic field electron emission from surface of plasma sprayed and laser engraved TiO2 Al2O3 +13TiO2 and Al2O3 +40TiO2 coatings, Surf. Coat. Technol., 187, pp. 37–46;

## Surse internet

[199]	Chemeurope	http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Brin ell scale.html;
[200]	Deloro Stellite	http://stellite.co.uk/Portals/0/Stellite%206%20Fi nal.pdf;
[201]	(EIA) Energy Information Administration	http://www.eia.gov/electricity/annual/;
[202]	Voith Hydro	http://voith.com/en/Voith_Kaplan_turbines.pdf;
[203]	Metallic Bonds Industrial	http://www.mbicoatings.com/hvof;
[204]	Sulzer	http://www.sulzer.com/en/Products-and- Services/Coating-Equipment/Thermal- Spray/Processes/Atmospheric-Plasma
[205]	Scribd	http://www.scribd.com/doc/49379656/Tehnologi a-Fabricarii-Si-Repararii-Utilajului-Petrolier
[206]	Stalloy	http://www.stalloy.com/materials.php;