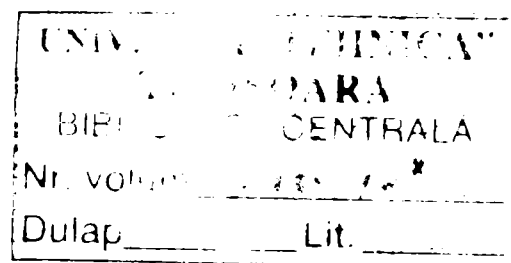




**Ion-Dragoș UȚU**

# **TEZĂ DE DOCTORAT**

## **CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂTĂȚIREA COMPORTAMENTULUI LA OXIDARE A STRATURILOR $M_{CrAlY}$ PRIN RETOPIREA SUPERFICIALĂ CU FASCICUL DE ELECTRONI**



Conducători științifici:

Prof.Dr.Ing. Ioan Gh. CARTIȘ  
Prof.Dr.Ing. Waltraut BRANDL

2005

# Cuprins

Introducere	4
I. Stadiul actual al cercetărilor privind tehnicile de acoperire a suprafețelor cu straturi rezistente la oxidare și coroziune	7
I.1 Acoperiri pentru protecție la temperaturi ridicate	8
I.1.1 Straturi protectoare la coroziune	8
I.1.2 Straturi de izolare termică (TBC)	10
I.1.3 Oxidarea straturilor de adeziune	13
I.1.3.1 Bazele teoretice ale oxidării la temperaturi ridicate	13
I.1.3.2 Mecanismul de formare a stratului	13
I.1.3.3 Legile formării straturilor de oxid	15
I.1.3.4 Formarea stratului de oxid în sistemele TBC	17
I.1.3.5 Tensiuni mecanice în sistemul TBC	18
I.1.3.6 Fenomenele de creștere a stratului de oxid la interfața strat intermediar/strat izolator termic	18
I.1.3.7 Alte tipuri de faze ale $Al_2O_3$	20
I.1.3.8 Difuzia și formarea $Al_2O_3$	21
I.1.3.9 Transformarea fazelor metastabile în $\alpha-Al_2O_3$	21
I.1.3.10 Condiția oxidării selective a Al	22
I.1.3.11 Formarea de pori în metal și adeziunea stratului de $Al_2O_3$	23
I.1.3.12 Influența elementelor active asupra comportamentului la oxidare	24
I.2 Constituția straturilor de acoperire MCrAlY	25
I.2.1 Introducere	25
I.2.2 Termodinamica oxizilor straturilor MCrAlY	29
I.2.3 Rata de oxidare	30
I.2.4 Oxidarea internă	31
I.2.5 Influența spinelilor	31
I.2.6 Tratamentele termice pentru straturile MCrAlY	32
I.2.7 Influența retopirii asupra straturilor MCrAlY	33
II. Tehnici de realizare a straturilor rezistente la temperaturi ridicate	36
II.1 Introducere	37

II.2	LPPS (Low Pressure Plasma Spraying/Pulverizare cu plasmă la presiune joasă)	37
II.3	EB-PVD (Electron Beam Physical Vapour Deposition/Vaporizarea cu fascicul de electroni)	38
II.4	HVOF (High Velocity Oxygen Fuel/Pulverizare de particule cu viteză mare cu combustibil)	40
II.4.1	Avantajele metodei HVOF	41
II.4.2	Sistemul Carbide-Jet (C-CJS) al firmei Thermico GmbH and Co. KG	42
III.	Caracterizarea materialelor pentru sistemul strat/substrat	46
III.1	Materiale pentru substrat – superaliaje pe bază de nichel	47
III.1.1	Inconel 617	51
III.1	Materiale pentru stratul de protecție	52
III.2.1	Atomizarea	53
III.2.1.1	Obținerea pulberii MCrAlY prin metoda atomizării cu gaz	54
III.3	Morfologia pulberii CoNiCrAlY	56
IV.	Contribuții privind mecanismul de formare a straturilor MCrAlY	58
IV.1	Introducere	59
IV.2	Parametrii tehnologici de bază ai procesului de depunere	60
IV.3	Microstructura stratului depus	61
IV.4	Tensiuni interne în stratul depus	62
IV.5	Rugozitatea stratului depus	69
V.	Cercetări asupra retopirii stratului de suprafață prin tehnica fascicului de electroni	72
V.1	Efectului procesului de retopire asupra caracteristicilor stratului depus	73
V.1.1	Instalația de tratament termic din dotarea laboratorului de Știința Materialelor din cadrul Universității din Gelsenkirchen	74
V.1.2	Influența parametrilor procesului de retopire asupra caracteristicilor suprafețelor modificate	75
V.1.3	Morfologia suprafeței straturilor MCrAlY după tratamentul cu fascicul de electroni	76
V.1.4	Influența parametrilor de proces asupra modificărilor	

morfologiei straturilor	79
V.1.4.1 Influența tensiunii de accelerare asupra adâncimii zonei retopite	80
V.1.5 Optimizarea parametrilor de retopire cu ajutorul modelării matematice	100
V.1.5.1 Analiza statistică pentru tensiunea U=30 kV	100
V.1.5.2 Analiza statistică pentru tensiunea U=40 kV	104
V.1.5.3 Analiza statistică pentru tensiunea U=50 kV	105
V.1.5.4 Analiza statistică pentru tensiunea U=60 kV	106
V.1.6 Alegerea parametrilor optimi de retopire	107
V.1.7 Determinarea tensiunilor interne în stratul retopit	108
V.2 Concluzii	115
VI. Rezistența la oxidare a straturilor MCrAlY	117
VI.1 Introducere	118
VI.2 Oxidarea straturilor MCrAlY	118
V.2.1 Pregătirea probelor în vederea oxidării	119
V.2.2 Comportamentul la oxidare a straturilor MCrAlY	119
V.2.3 Determinarea ratei de oxidare a straturilor MCrAlY	126
V.3 Comportamentul la coroziune al straturilor MCrAlY	127
V.4 Aderența straturilor izolatoare depuse prin metoda EBPVD	129
V.5 Concluzii	130
VII. Concluzii finale	131
VII.1 Considerații finale și concluzii	132
VII.2 Contribuții originale	134
VII.3 Direcții viitoare de cercetare	135
Anexe	136
Bibliografie	143

## Introducere

Pentru creșterea randamentului de funcționare al turbinelor cu gaz este necesară ridicarea temperaturii gazului până la valori de 1400°C, temperatură ce poate deveni critică pentru componentele din construcția turbinelor și anume paletele acestora.

Componentele turbinelor, în special părțile “fierbinți” ale acestora, trebuie să-și mențină integritatea la temperaturi ridicate ale mediului în care sunt expuse. Pentru soluționarea acestei probleme s-au dezvoltat diferite aliaje rezistente la temperaturi înalte (superaliaje pe bază de nichel). Numeroase experimente respectiv aplicații industriale au demonstrat că în unele condiții critice, aceste superaliaje pe bază de Ni își pot pierde integritatea mecanică în domeniul de temperaturi cuprinse între 800 și 850°C. Suplimentar rezistenței materialului de bază la temperaturi ridicate, foarte importantă este rezistența materialului la oxidare respectiv atac coroziv în domeniul de temperatură amintit. Pentru creșterea temperaturilor de operare s-a recurs la o izolare termică (prin dezvoltarea unor straturi cu rol de barieră termică - TBC) a componentelor ce sunt expuse la temperaturi ridicate în timpul funcționării, combinată cu o protecție împotriva oxidării și atacului coroziv la temperaturi înalte.

Un sistem TBC obișnuit aplicat pe suprafața superaliajelor pe bază de Ni constă dintr-un strat exterior ceramic (oxid de zirconiu stabilizat cu oxid de ytriu) și un strat intermediar ( $M\text{CrAlY}$  /  $M=\text{Ni}$  și/sau  $\text{Co}$ ) cu rol de adeziune și cu rezistență la oxidare mai mare decât superaliajul de nichel.

O importanță majoră acordată realizării acestor straturi izolatoare termic este prevenirea degradării ansamblului din cauza ciclurilor termice care apar în timpul exploatării. Distrugerea prematură a sistemelor cu rol de barieră termică este de obicei produsă de desprinderea stratului ceramic din cauza fisurilor apărute la oboseală termo-mecanică, prezente la interfața dintre stratul intermediar și stratul ceramic. Propagarea fisurilor la interfața dintre cele două straturi depinde în special de grosimea și natura peliculei de oxid (Thermal Grown Oxide – TGO) ce se formează datorită difuziei oxigenului din atmosferă prin stratul ceramic cu porozitate ridicată și a reacției acestuia cu elementele din compoziția materialului stratului intermediar (Al, Co, Cr, Ni). Optimizarea unui sistem TBC se bazează în principal pe îmbunătățirea comportamentului la oxidare al stratului intermediar de  $M\text{CrAlY}$ . Atât compoziția chimică cât și modul de pregătire a suprafeței stratului  $M\text{CrAlY}$ , peste care urmează a fi depus stratul ceramic, joacă un rol important în caracteristicile sistemului cu rol de barieră termică. Majoritatea cercetărilor experimentale

prezentate în numeroase reviste de specialitate s-au concentrat asupra modificării compoziției chimice a straturilor MCrAlY (în sensul creșterii în special a conținutului de Al), a metodei și parametrilor de depunere și a modului de prelucrare a suprafeței stratului depus (în special prelucrare mecanică). O alternativă promițătoare a modalității de modificare a proprietăților suprafeței stratului depus este tratamentul cu fascicul de electroni.

Partea experimentală a acestei teze de doctorat descrie tratamentul termic de suprafață a straturilor MCrAlY cu fascicul de electroni și influența sa asupra comportamentului la oxidare la temperaturi înalte a acestor straturi depuse prin metoda numită High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) pe un substrat (superaliaj pe bază de nichel).

Straturile MCrAlY sunt aplicate pentru protecția diferitelor componente ce funcționează la temperaturi ridicate. Aceste straturi protejează materialul de bază prin formarea unei pelicule dense de oxid de aluminiu care împiedică pătrunderea oxigenului în interiorul materialului (poate conduce la o eventuală oxidare internă a acestuia), prelungind astfel durata de funcționare a întregului sistem. Stratul protector de oxid trebuie să aibă o viteză de creștere cât mai mică și să fie dens, adeziv și omogen. Formarea unei asemenea pelicule de oxid duce la sărăcirea materialului MCrAlY în Al. În cazul deteriorării locale a stratului protector (fisuri, exfolieri, etc.) este important ca stratul MCrAlY să conțină suficient aluminiu în vederea refacerii peliculei de  $Al_2O_3$ . În cazul situației limită, când conținutul de aluminiu scade sub valoarea minim admisă, va avea loc formarea simultană și a unor amestecuri de oxizi și spineli cu o viteză de creștere mult mai ridicată decât a fazei alfa- $Al_2O_3$ , coeficient de dilatare termică diferit și implicit o adeziune slabă în comparație cu  $Al_2O_3$ .

Așa cum s-a amintit anterior, nu numai variația concentrației elementelor din componența straturilor MCrAlY poate influența comportamentul la oxidare, ci și microstructura suprafeței stratului depus și ulterior prelucrat. Experimentele de laborator efectuate pentru optimizarea procesului de retopire a suprafețelor straturilor MCrAlY cu fascicul de electroni au demonstrat că un timp scurt de tratament implică răcirea materialului cu o viteză suficientă de mare pentru a conduce la obținerea unor proprietăți optime ale suprafeței straturilor cum ar fi de exemplu omogenizarea și rafinarea structurii materialului pe o anumită adâncime. În funcție de viteza de răcire se poate modifica și raportul între fazele principale ale sistemului ( $\gamma$ -Ni/ $\gamma'$ - $Ni_3Al$ ;  $\beta$ -NiAl (CoAl) sau  $\sigma$ -CoCr).

Scopul acestei lucrări a fost optimizarea procesului de tratament cu fascicul de electroni al suprafeței straturilor MCrAlY depuse prin metoda HVOF, în vederea îmbunătățirii comportamentului la oxidare la temperaturi peste 900°C. Caracteristicile straturilor MCrAlY atât după retopire cât și după tratamentul oxidativ au fost determinate folosind următoarea metodă și aparatură: caracterizare de morfologie și structură (microscopie optică, electronică cu baleiaj), analiză elementară (EDX), analiză de fază (XRD), termogravimetrie (TGA), determinări de rugozitate a suprafeței, determinări ale tensiunilor interne.

\*\*\*\*\*

Aș dori să-mi exprim recunoștința Domnului Prof.Dr.Ing. Ioan Carțiș pentru sprijinul și îndrumarea acordată. De asemenea, îi mulțumesc Doamnei Prof.Dr.Ing. Waltraut Brandl atât pentru coordonare cât și pentru mijloacele materiale și didactice pe care mi le-a pus la dispoziție în întocmirea tezei de doctorat.

## **Capitolul I.**

Stadiul actual al cercetărilor privind tehnicile de acoperire a suprafețelor cu straturi rezistente la oxidare și coroziune



## **I.1 Acoperiri pentru protecție la temperaturi ridicate**

Acoperirile pentru protecția la temperaturi ridicate se aplică în principal pentru îndeplinirea a două funcții:

- a) protecție împotriva coroziunii;
- b) izolare termică a componentelor (pieselor)

Pentru îndeplinirea primei funcții se folosește aplicarea de straturi metalice, în timp ce a doua funcție, de izolare termică, este asigurată prin aplicarea unor straturi ceramice cu o conductivitate termică foarte scăzută. Straturile de oxizi mai sunt numite și straturi protectoare, deoarece împiedică sau reduc atacul coroziv.

### **I.1.1 Straturi protectoare la coroziune**

Straturile protectoare la coroziune au rolul principal de a proteja materialul de bază de un contact direct cu atmosfera de lucru. Prin aceasta modalitate de protejare este împiedicată distrugerea materialului de baza prin atac coroziv, prelungindu-se astfel durata lui de viața.

În timp ce structura materialului unei palete de turbină trebuie să reziste încărcărilor mecanice, acoperirile de protecție ale suprafeței asigură integritatea materialului de bază împotriva efectelor chimice și termice ale gazelor fierbinți.

Materialul paletelor va fi atacat chimic prin coroziune la temperatură înaltă și/sau oxidare. Intensitatea atacului depinde atât de temperatura la suprafața paletei, cât și de temperatura și puritatea gazului fierbinte. Acest atac coroziv apare în special prin penetrarea oxigenului în suprafața materialului.

Coroziunea la temperatura înaltă poate fi evitată prin limitarea strictă a materialului combustibil și a impurităților aerului, dar procesul de oxidare, care crește exponențial cu temperatura, nu poate fi preîntâmpinat din cauza compoziției gazului de ardere [1-3].

În domeniul de temperatură până la 800°C au fost valorificate straturile de difuziune pe bază de Cr, acoperiri care se mai folosesc și astăzi pe părțile mai puțin fierbinți ale turbinelor (figura I-1a).

Pentru temperaturi mai ridicate sunt necesare straturi de protecție mai groase și mai complexe din punct de vedere al compoziției chimice (figura I-1b).

În acest scop s-au dezvoltat straturile tip MCrAlY (unde M=Co și/sau Ni). Rolul lor protector constă în faptul că Al formează la suprafața acestora o pelicula densă de oxid, foarte stabilă termic [4-7]. Restul elementelor joacă un rol important în reglarea activității Al, în adeziunea mecanică a oxidului format precum și în potrivirea acestui strat cu proprietățile materialului de bază.

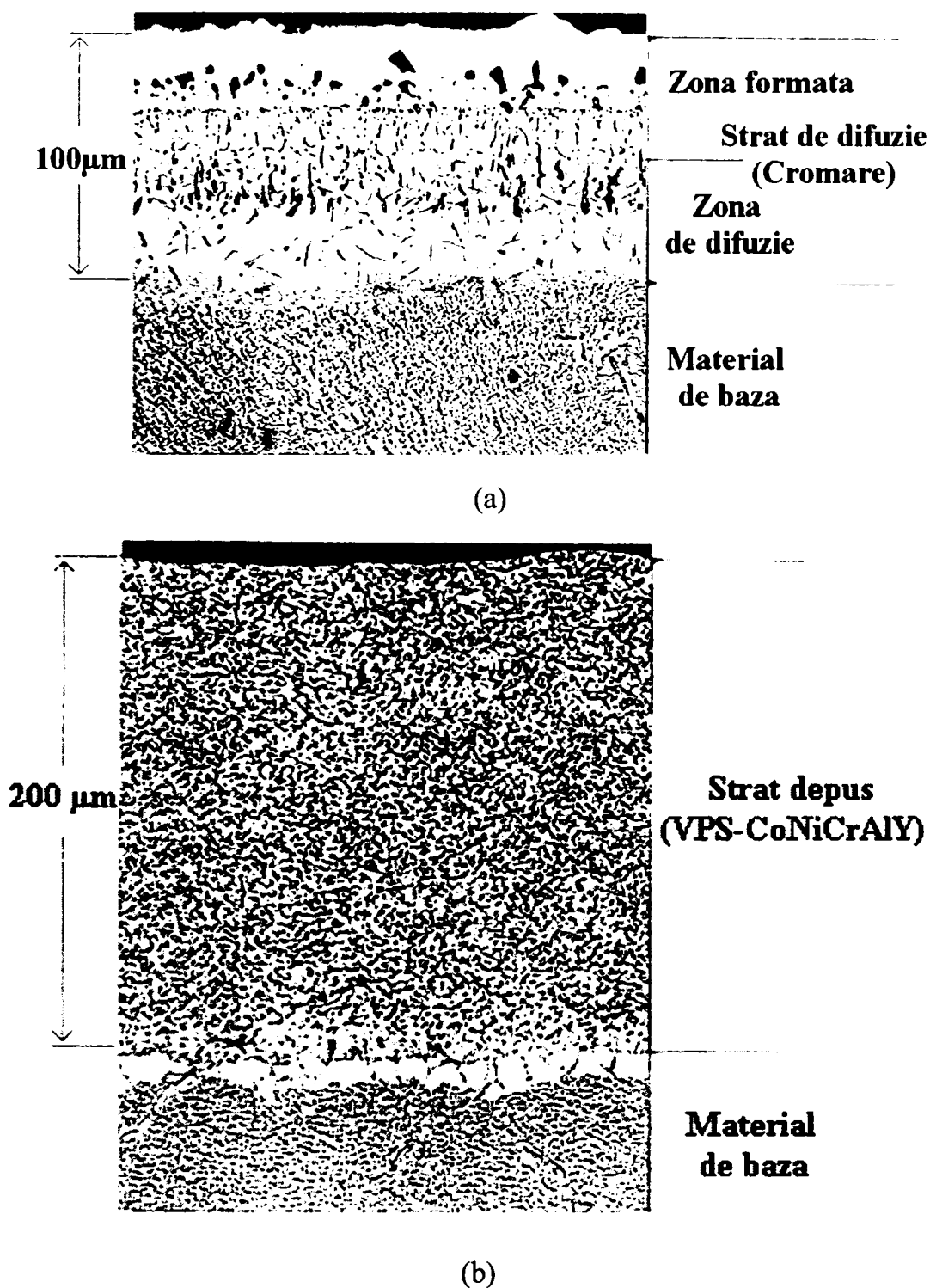


Figura I-1: Domeniul de folosire al straturilor protectoare în funcție de temperaturile de utilizare: (a) straturi de difuziune pe bază de Cr , (b) straturi MCrAlY

Aceste straturi se aplică de regulă prin procedeul Vacuum Plasma Spraying (VPS). Această tehnică asigură producerea unor straturi dense, cu adeziune bună și previne oxidarea în timpul depunerii. Grosimea stratului nu trebuie să fie mai mare de 0,4 mm din considerente mecanice [8-10].

Creșterea solicitărilor termo-mecanice cere îmbunătățirea primei generații de straturi MCrAlY, în primul rând din punct de vedere al oxidării și al oboselii termice. În această direcție, o contribuție importantă a avut-o firma Siemens, prin adăugarea Re la compoziție.

Toate straturile aminte mai sus, se consumă în timpul funcționării. La ora actuală durata lor de viață se află cu mult sub cea a materialului de bază și de aceea, aceste straturi trebuie reînnoite după aproximativ 25 000 ore de funcționare [11].

Procedeul de desprindere a stratului vechi de pe material se numește SICLEAN. Prin acest procedeu de reînnoire se pot repara și unele mici avarii ale paletelor [12].

### **I.1.2 Straturi izolatoare termic (TBC)**

Straturile cu rol de barieră termică sunt aplicate de câțiva ani pe paletele reactoarelor avioanelor înalt dezvoltate.

În ultimul timp a crescut importanța acestor straturi și pentru turbinele de gaz staționare. Îmbunătățirea randamentului de funcționare a unei turbine cere ridicarea temperaturii procesului și implicit crește temperatura materialului folosit pentru construcția componentelor. Cu toate că aceste componente posedă un sistem intern de răcire și sunt construite chiar din materiale de tip unicristalin, se ajunge la limita superioară de funcționare a paletelor de turbină care este dată de temperatura de topire a aliajelor pe bază de nichel. Aplicarea sistemelor cu rol de barieră termică în cazul componentelor de turbină ce posedă sistem de răcire interior, face posibilă ridicarea temperaturii gazelor fierbinți până la 1400 °C [13-16].

Un sistem de barieră termică este compus din cel puțin două straturi: un strat ceramic exterior, izolator termic care datorită conductibilității termice reduse, împiedecă transferul de căldură spre paletă și un strat metalic, rezistent la oxidare, cu rol de aderență. Stratul din urmă provine din binecunoscuta familie a straturilor MCrAlY, ce vor fi discutate pe larg în cadrul acestei lucrări. În figura I-2 sunt reprezentate schematic modul de construcție și profilul de temperatură în timpul funcționării unor asemenea sisteme cu rol de barieră termică.

Stratul ceramic, izolator termic, nu asigură și protecția materialului de bază împotriva oxidării. Datorită unei conductibilități termice scăzute a acestor materiale ceramice, are loc o

scădere a temperaturii materialului componente cu aproximativ 100 – 150°C. Cel mai folosit material ceramic este oxidul de zirconiu ( $ZrO_2$ ) cu un coeficient de dilatare termică asemeniător cu cel al metalelor (aliaje pe bază de Ni:  $16 \times 10^{-6} K^{-1}$ ;  $ZrO_2$ :  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Oxidul de zirconiu este stabilizat cu oxid de ytriu pentru evitarea unor eventuale transformări de fază în timpul procesului.

Obținerea industrială a sistemelor de barieră termică are loc în principal prin metoda de depunere termică la presiune atmosferică (APS), Physical Vapour Deposition (PVD) sau Electron Beam Physical Vapour Deposition (EB-PVD). Aceste metode conduc la obținerea unor straturi ceramice cu morfologii, structuri și proprietăți diferite. Straturile ceramice depuse prin metoda APS au o construcție lamelară, cu pori și microfisuri generate cu un anumit scop. Acestea prezintă o aderență foarte bună prin ancorarea mecanică la stratul MCrAlY. Dezavantajul depunerii straturilor ceramice prin metoda APS este rugozitatea ridicată a suprafeței stratului, ce impune încă o etapă tehnologică în procesul de obținere a paletelor de turbină, și anume finisarea suprafeței stratului depus.

Straturile ceramice depuse prin metodele PVD sau EB-PVD prezintă o aderență foarte bună, de natură chimică, și posedă o structură tipică, columnară, perpendiculară la interfața dintre materialul ceramic și cel metalic. Această structură oferă straturilor ceramice o toleranță deosebită în cazul șocurilor termice și a tensiunilor termo-mecanice, deoarece limita dintre coloanele individuale joacă un rol de îmbinare cu rezistență mare la alungire. Aceste metode prezintă dezavantajul complexității constructive a aparatului, respectiv costurilor ridicate în comparație cu metoda APS.

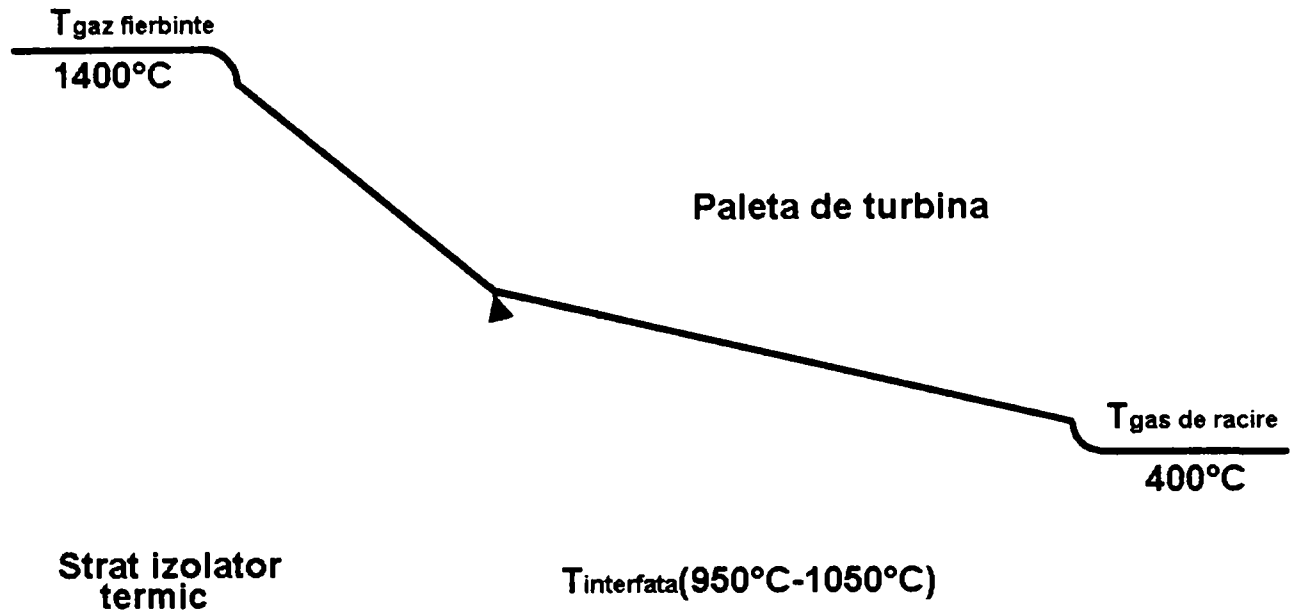
La dezvoltarea acestor sisteme de straturi trebuie ținut cont de următoarele probleme care pot apărea și anume:

- a) desprinderea în urma unui șoc termic, indus prin tensiuni nestaționare prea mari, între fața interioară și cea exterioară a materialului ceramic;
- b) „ridicarea” lui în urma creșterii stratului de oxid de pe suprafața stratului cu rol de adeziune, în urma difuziei oxigenului prin rețeaua cristalină a  $ZrO_2$ .

O durată de viață mulțumitoare pentru straturile TBC poate fi asigurată prin următoarele măsuri:

- a) limitarea grosimii stratului ceramic (0,25 mm);
- b) ductilizarea ceramicii pentru îmbunătățirea toleranței la întindere și șoc termic; alegerea unui strat aderent rezistent la oxidare.

## MCrAlY-strat de legatura



## MCrAlY-strat de legatura

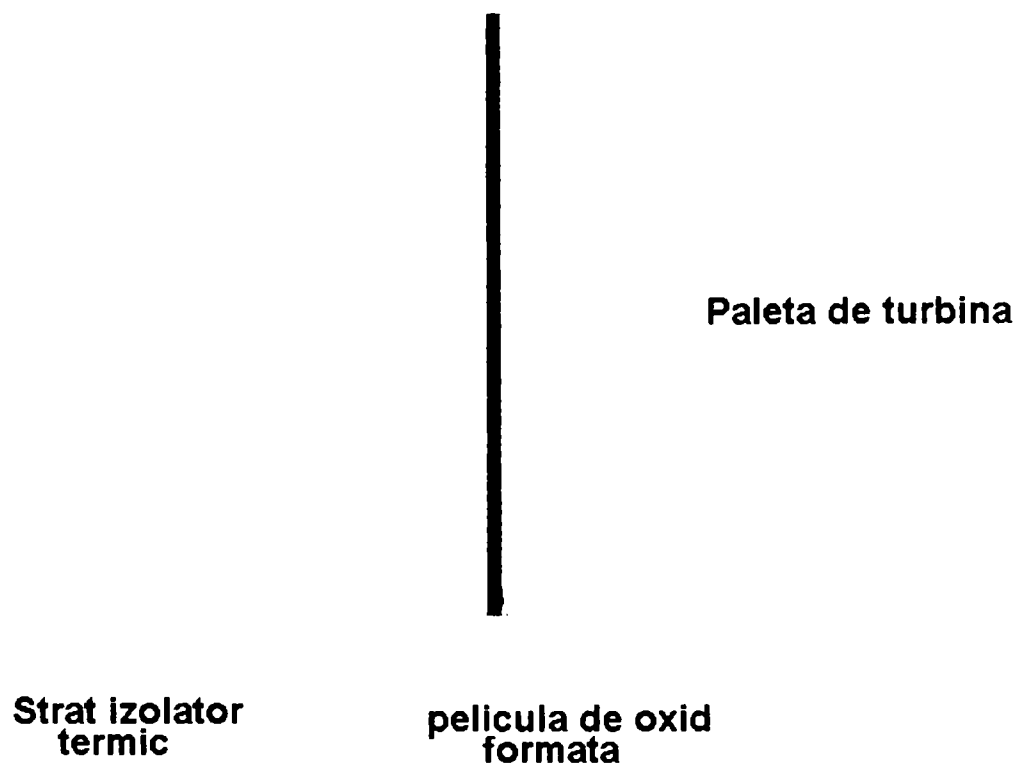


Figura I-2: Reprezentare schematică a succesiunii straturilor la o paletă de turbină:  
înainte (a) și după oxidare(b)

### I.1.3 Oxidarea straturilor de adeziune

În timpul depunerii acestor straturi în special prin procedee de depunere în aer, are loc oxidarea materialului cu formare de oxizi de aluminiu sau crom.

Această oxidare prealabilă face ca straturile TBC să nu adere în unele locuri la stratul metalic de adeziune, ci la o peliculă ce conține  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sau  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Maier et. Al [17] au cercetat comportamentul la oxidare a straturilor NiCrAlY și au constatat creșterea unui strat relativ gros de oxid. În primul rând s-a format  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , dar după consumarea Al și Cr a avut loc o oxidare excesivă în urma creșterii NiO.

Oxidarea Ni se caracterizează printr-o difuzie rapidă a ionilor metalici și prin urmare, o viteză mare de oxidare.

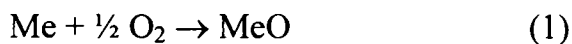
Unii autori presupun că uneori distrugerea sistemului TBC se datorează expansiunii volumice, în urma formării peliculei de oxid, la interfața dintre stratul ceramic și cel de adeziune. Uneori oxidarea acestui strat poate avea un efect negativ asupra ductilității întregului sistem.

Prin consumarea stratului de adeziune în urma formării oxizilor poate apărea un dezechilibru între coeficientul de expansiune termică a substratului respectiv a stratului ceramic.

#### I.1.3.1 Bazele teoretice ale oxidării la temperaturi ridicate

Reacția metalelor cu oxigenul în condiții de temperatură ridicată decurge în general cu formarea unei pelicule de oxizi.

Temperaturile ridicate mijlocesc dizolvarea atomilor din propria rețea și de aceea se formează sub influența energiei termice, din legături neutre, slab reactive (de ex. molecule) și ioni cu afinitate ridicată. Aceste reacții chimice directe ale materialului cu gazele oxidante prezintă o reacție incipientă a procesului de formare a peliculei de oxizi, după următorul model:



la care, în procesul de formare în continuare a stratului de oxid, cei doi componenți de reacție gaz/metal sunt separați unul de altul.

#### I.1.3.2 Mecanismul de formare a stratului

Faza inițială de formare a unui strat de oxid printr-o reacție chimică directă, la interfața gaz/metal are loc după modelul J. Benard [18] în mai multe trepte: (figura I-3)

1. formarea unui film primar policristalin;
2. apariția germeilor epitactici;
3. dezvoltarea (împrăștierea) germeilor;
4. creșterea stratului de oxid compact.

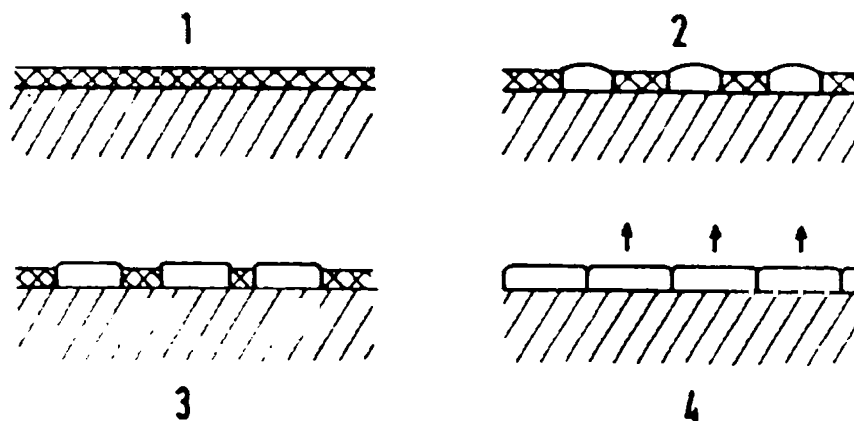


Figura I-3: Mecanismul de formare a straturilor

După separarea componentelor de reacție, reacția mai poate avea loc numai în urma transportului prin difuziune. Mecanismul de difuziune este hotărâtor pentru direcția și viteza difuziei ionilor în cadrul rețelelor cu defecte ale oxizilor.

În cazul ideal se diferențiază trei posibilități [19-20]:

1. dacă predomină difuzia metalului, stratul de oxid crește la interfața oxid/gaz, adică spre exterior (figura I-4a);
2. dacă predomină difuzia oxigenului, stratul de oxid crește la interfața stratului de adeziune/strat de oxid, adică spre interior (figura I-4b);
3. dacă difuzia metalului respectiv a oxigenului este aproximativ aceeași, stratul de oxid va crește în ambele direcții (atât spre exterior cât și spre interior).

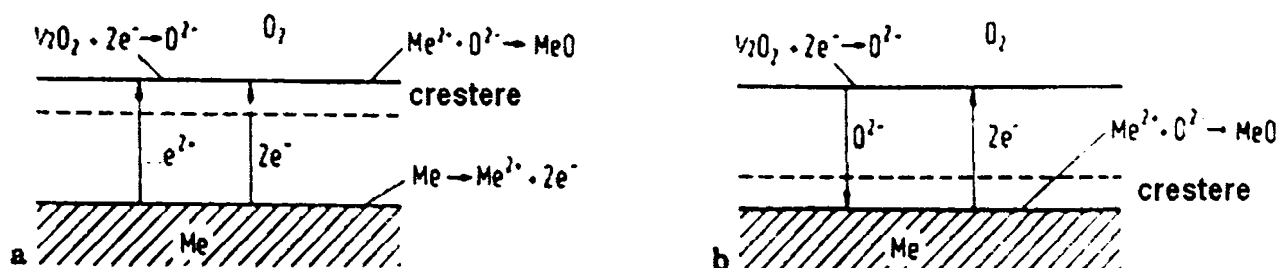


Figura I-4: Formarea stratului de oxid la suprafața stratului în urma difuziei metalului (a), la interfața strat/substrat în urma difuziei oxigenului (b)



### I.1.3.3 Legile formării straturilor de oxid

Reacția gaz/metal și procesul de formare a peliculei de oxid, funcție de timp, depinde hotărâtor de caracterul stratului format la suprafața metalului.

Progresul oxidării în timp a fost studiat pentru prima dată de către Tamman și independent de acesta, de către Pilling și Bedworth.

O măsură a fenomenului de oxidare este gravimetria (măsurarea variației de masă) sau măsurarea peliculei de oxid formate.

La formarea peliculei de oxid reacționează oxigenul adsorbit la suprafața cu materialul metalic. Modul de acoperire a suprafeței metalice cu oxizi (volumul molar), stabilitatea termodinamică a oxidului, tipul de rețea a peliculei de oxid formate și a metalului, respectiv alte numeroase procese parțiale au rolul de a determina felul dezvoltării în continuare a peliculei de oxid.

În cazul straturilor poroase, reacțiile chimice la interfața metal/oxid de metal respectiv oxid de metal/gaz sunt reacții determinate de viteză. Creșterea peliculei de oxid are loc după o lege liniară în timp [21] și este independentă de grosimea stratului de oxid:

$$dx = k \cdot t \quad (2)$$

unde,

$dx$  – grosimea stratului de oxid [ $\mu\text{m}$ ];

$k$  – constanta de viteză liniară, dependentă de temperatură și de compoziția materialului [ $\mu\text{m/h}$ ];

$t$  – timpul de reacție [h].

Dacă se presupune formarea unui strat de oxid compact, cel puțin unul dintre componenții de reacție trebuie să difuzeze prin acest strat pentru ca să asigure în continuare reacția chimică.

După prima lege a lui Fick, viteza de difuzie este proporțională cu gradientul de concentrație [22]:

$$\frac{dn}{dt} = -\Delta x A \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

unde,

$A$  – suprafața secțiunii [ $\text{cm}^2$ ];

$dn/dt$  – viteza de difuzie [g/s];

$\Delta$  – coeficientul de difuzie [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ];



$dc/dx$  – gradientul de concentrație [ $g/cm^4$ ].

Astfel se obține pentru măsurarea gradului de creștere în grosime a stratului de oxid (creșterea grosimii stratului în timp în funcție de viteza de difuzie) următoarea relație:

$$d\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{k_T}{dx} \quad (4)$$

unde,

$dx$  – grosime strat de oxid;

$k_T$  – constanta de reacție Tamman.

Prin integrarea acestei ecuații diferențiale în condițiile în care  $dx=0$  pentru  $t=0$ , se obține formula de oxidare Tamman:

$$dx^2 = 2 \times k_T \times t$$

care se aplică după Hauffe [21] pentru grosimi ale stratului de oxid  $dx > 5\ 000\ \text{Å}$ , la temperaturi ridicate și condiții la o dependență parabolică a creșterii stratului de oxid în timp. Constanta de oxidare Tamman este dependentă de temperatura și de natura materialului.

K. Hauffe [21] a găsit în urma unor determinări experimentale la diferite aliaje, o relație de dependență a lui  $k_T$  de temperatură:

$$k_T = 0,5 \times e^{\left(\frac{a}{T} + b\right)}; \quad (5)$$

T- temperatura materialului [ $^{\circ}C$ ];

a, b – constante de material.

După înlocuirea lui  $k_T$  în formula de oxidare a lui Tamman se obține după logaritmare pe ambele părți:

$$\ln\left(\frac{dx^2}{dt}\right) = \frac{k_T}{dx^2}; [21] \quad (6)$$

Deoarece legea parabolică în funcție de timp a oxidării are loc numai în condițiile limită, de echilibru termodinamic la nivelul interfeței metal/strat de oxid respectiv strat de oxid/gaz, în practică pot exista unele excepții din următoarele motive:

1. legea de timp parabolică nu este variabilă în faza incipientă a oxidării, deoarece în acest moment pe suprafața metalului s-au format numai câțiva germeni;
2. defecte de formare a cristalului, în general dislocații și limite de grăunți cu un unghi mic pot participa în principal la procesul de difuzie;

3. în cazul creșterii unei cruste dense de oxid de metal, aceasta poate conduce pe parcursul reacției de oxidare, la tensiuni interne (tensiuni oxidice de creștere) și prin urmare la desprinderea acesteia;
4. influența impurităților trebuie cercetată.

#### I.1.3.4 Formarea stratului de oxid în sistemele TBC

După legea lui Pilling-Bedworth, formarea unui strat de oxid dens are loc numai dacă volumul molar al peliculei de oxid este mai mare decât volumul molar al metalului. O comparație între densitatea specifică a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și cea a materialului  $\text{CoNiCrAlY}$  arată valori mai mari pentru  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Astfel, este de așteptat ca stratul de oxid care se formează să fie compact.

Un exemplu de sistem TBC este redat în figura I-5.

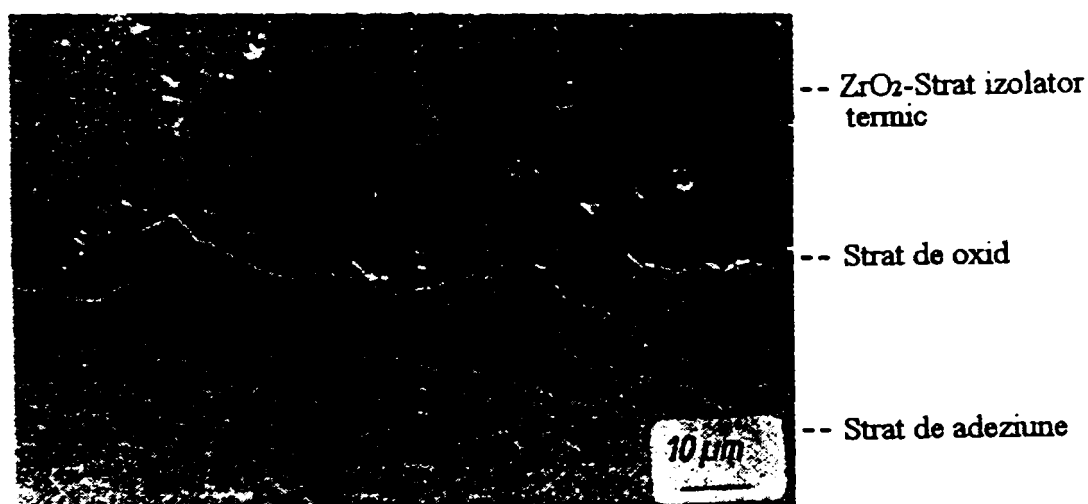


Figura I-5: Formarea peliculei de oxid compactă la oxidarea straturilor de adeziune

Reprezentarea coeficientului de difuzie în  $\text{Al}_2\text{O}_3$  în funcție de temperatura inversă (raportul între temperatura de topire și temperatura de difuziune) figura I-6, ne arată că difuzia ionilor de  $\text{Al}^{+3}$  la temperatură foarte ridicată, are loc mai repede decât difuziunea ionilor  $\text{O}^{2-}$  în  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De aici se trage concluzia că la oxidarea straturilor de adeziune din sistemul TBC se formează un strat compact și adeziv de oxid, a cărui creștere în continuare, este determinată de difuzia ionilor metalici.

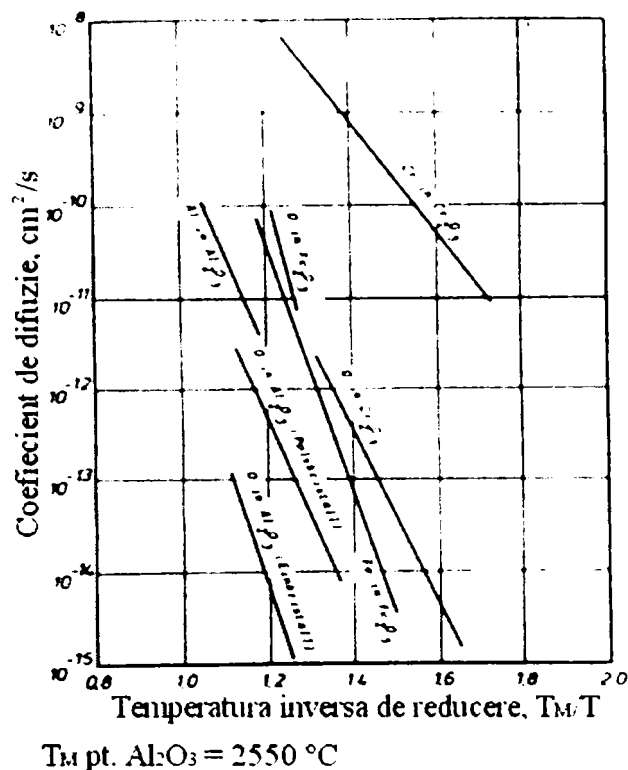


Figura I-6: Coeficienții de difuzie proprii ai diferitelor elemente în oxizii lor corespunzători [23]

### I.1.3.5 Tensiuni mecanice în sistemul TBC

Un sistem format dintr-un material de bază metalic, un strat intermediar de adeziune prevăzut cu o peliculă de oxid la suprafață și un strat izolator termic, nu este lipsit de tensiuni mecanice. Prezența tensiunilor în sistem, după procedeul de pulverizare a fost demonstrată de către mai mulți cercetători [24-27].

Cauzele apariției tensiunilor în sistemul TBC se datorează:

- creșterii oxidului la interfața strat de adeziune/strat izolator termic;
- dilatării termice diferită între substrat/strat intermediar/strat izolator;
- gradientilor de temperatură ridicată (solicitare la șoc termic).

Forma geometrică a corpului oxidat influențează suplimentar apariția acestor tensiuni [28-30].

### I.1.3.6 Fenomenele de creștere a stratului de oxid la interfața strat intermediar/strat izolator termic

Influența tensiunilor mecanice în sistemele metal/oxid de metal datorate fenomenelor de formare a unor faze noi a fost studiată și descrisă de Pilling și Bedworth [31].

S-a încercat o estimare a stării de tensiune a sistemului, pe baza raportului între volumul molar al metalului și al oxidului.

Pe lângă mărirea de volum mai apar și următoarele cauze:

- efecte epitaxiale datorate parametrilor de rețea diferiți ai oxidului și stratului intermediar, de adeziune [32];
- combinația între transportul anionilor și cationilor în stratul de oxid [33];
- geometria probei [34, 35];
- modificările de fază în stratul de oxid [36, 37];
- creșterea laterală a stratului de oxid.

Posibilitățile de determinare a acestor tensiuni au fost cercetate și dezvoltate de mai mulți autori [33, 38-40], dar în acest caz nu s-au luat în considerare tensiunile proprii ale stratului izolator termic și influența acestora asupra stratului de  $Al_2O_3$ .

Aliajele folosite pentru aplicații la temperatură înaltă, conțin de regulă Al, Cr sau Si pentru formarea stratului de oxid protector. Oxizii acestor elemente prezintă proprietăți deosebite, mai ales în protecția materialului de bază la oxidare. Difuzia are loc foarte încet spre interiorul stratului datorită structurii acestor oxizi care prezintă foarte puține defecte de rețea.

Oxidul  $Al_2O_3$  este unul dintre cele mai bune straturi protectoare la oxidarea la temperaturi înalte. Este compact, stabil chimic și cu difuzie scăzută. Un dezavantaj al stratului de  $Al_2O_3$  este adeziunea slabă a acestuia la substratul metalic.

Rețeaua hexagonală a  $\alpha-Al_2O_3$  prezintă cele mai puține defecte. Încă nu sunt cunoscute excepții de la compoziția stoichiometrică. Eventualele defecte intrinseci propuse de Schottky sau Frenkel nu au fost în totalitate demonstrate. Calcule de mecanică cuantică arată că defectele de rețea după modelul Schottky sunt mai bune din punct de vedere energetic [41].



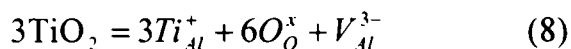
În același timp, conductibilitatea electrică a  $Al_2O_3$  este foarte scăzută. Distanța dintre banda conductoare și cea de valență este de 10 eV (1000 kJ/mol).

Măsurători ale coeficientului de difuzie au condus la obținerea unor valori foarte mici și foarte diferite una de alta [42].

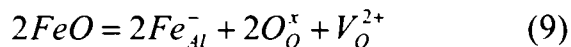
Un motiv pentru această diferență între valori poate fi și gradul de puritate diferit al materialului sau diferența dintre mărimea grăunților, unde odată cu creșterea dimensiunii va scădea coeficientul de difuzie. Rezultatele experimentale au arătat că viteza de difuzie a  $Al_2O_3$  de-a lungul limitelor de grăunți este mai mare decât în grăunți, dar binențeles că și impuritățile joacă un rol foarte important.

Oxidul  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poate fi impurificat fie cu donori de electroni  $e^-$  (Ti, Zr, Hf) fie cu acceptori de  $e^-$  (Ni, Fe) [43].

Echilibrul golurilor de rețea în cazul Ti este de tip donator:



și în cazul Fe este de tip acceptor:



unde în loc de  $V_\text{O}^{2-}$  poate fi și  $\text{Al}_i^{3+}$ .

El-Aiat și Kröger [44] au arătat că Y trivalent folosit la doparea aliajelor, joacă un rol de donator. Această proprietate se datorează razei ionice mari a lui  $\text{Y}^{3+}$ . Ytriu duce la creșterea energiei nivelului p, ocupat de către ionii  $\text{O}^{2-}$  din vecinătatea lui, peste nivelul benzii de valență și astfel reușește să ajungă la nivelul de donator. Y mai poate compensa efectul acceptor al Fe și astfel se evită formarea  $\text{Al}_i^{3+}$ .

Echilibrul golurilor de rețea în cazul  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nu ar trebui să influențeze viteza de oxidare deoarece difuzia în  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are loc definitiv de-a lungul limitelor de grăunți.

În cazul ideal, limita dintre grăunți este un domeniu bidimensional cu un grad de dezordine mai mare decât rețeaua cristalină. Ionii aflați în această regiune prezintă o energie potențială mai mare, datorată gradului de dezordine scăzut, și astfel își pot modifica mai ușor poziția. De aceea difuzia are loc mai ușor în acest caz în comparație cu rețeaua cristalină.

### I.1.3.7 Alte tipuri de faze ale $\text{Al}_2\text{O}_3$

Oxidul  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  este singura fază stabilă la temperatură înaltă din familia oxizilor de aluminiu. În domeniul mediu de temperatură mai apar și fazele metastabile ca:  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  și  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Transformarea  $\gamma$  în  $\alpha$  are loc la temperaturi peste 1298 K, după o reacție de ordinul zero. La temperaturi medii au fost detectate în principal formele  $\gamma$ ,  $\delta$ , și  $\theta$ . Structura  $\gamma$  este deviată din structura spinelilor, în care 8/9 din locurile cationilor ocupate în spinel sunt preluate de  $\text{Al}^{3+}$ . Locurile libere sunt statistic distribuite pentru rețeaua parțială a cationilor [45].

Structura lui  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  se desprinde din structura  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , unde defectele din rețeaua cationilor se repetă la distanță de 3 straturi, astfel obținându-se o suprastructură hexagonală, cu  $c_0=3a_0$  [45].

Structura monoclinică a lui  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  se obține prin deformarea (contorsionarea) structurii spinelilor și prezintă de asemenea locuri libere (vacanțe) ale cationilor [46].

Vacanțele cationilor în acești oxizi de Al prezintă o mobilitate ridicată. De aceea, creșterea oxizilor în cazul coroziunii la temperatură a unui material producător de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are loc prin difuzia la suprafața a cationilor [47, 48]. Aceste „whiskers” se formează dacă în timpul difuziei cationilor spre suprafață, au loc și unele dislocații în cristal.

### **I.1.3.8 Difuzia și formarea $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Pentru determinarea speciilor de difuzie la creșterea stratului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  în cazul coroziunii la temperatură înaltă, s-au folosit în principal 2 metode:

- metoda Tracer, cu  $\text{O}^{16}$ ;
- metoda Marker, cu un metal inert.

Pentru metoda Tracer s-au folosit aliaje care formează  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la oxidare și procesul a avut loc în 2 etape: oxidarea s-a făcut mai întâi cu  $\text{O}^{16}$  și în încheiere cu  $\text{O}^{18}$ . După oxidarea la temperaturi sub 1273 K după scurt timp de oxidarea la 1273 K s-a detectat  $\text{O}^{18}$  la interfața oxid/gaz, ceea ce demonstrează o difuzie a Al spre exterior. Acest experiment corelează cu buna mobilitate a cationilor în cazul fazelor metastabile ale  $\text{Al}_2\text{O}_3$  care se formează cu precădere la temperaturi sub 1273 K. La temperaturi peste 1273 K s-a observat atât difuzia spre exterior cât și spre interior a Al [49, 50].

Pentru metoda Marker s-a depus un metal inert (prin vaporizare) peste un strat de oxid în fază incipientă, și apoi a fost supus oxidării în continuare. La analiză s-a observat că metalul inert a rămas la interfața oxid/gaz [51].

De aici nu se poate trage concluzia că are loc o difuzie a oxigenului spre interior deoarece oxidul nu a crescut și peste stratul de metal inert [52].

### **I.1.3.9. Transformarea fazelor metastabile în $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Cercetările lui Doychak [53] au constatat în oxidarea NiAl dopat cu Zr și analizarea fazelor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formate. Pentru identificarea și descrierea acestor faze, s-a folosit în principal microscopia electronică cu transmisie unde straturile de oxid au fost radiate perpendicular pe suprafață. După observarea lui, a apărut la temperatura de 1073 K după 100 h de oxidare, un strat epitactic de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  care arată parțial o orientare de  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Într-o lucrare de cercetare ulterioară, Doychak a demonstrat apariția fazelor  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  la suprafața materialului de NiAl dopat cu Zr, care a fost oxidată la o temperatură de 1073 K [54].

Deoarece structurile fazelor metastabile nu se înrudesesc cu cea a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , transformarea în faza  $\alpha$  are loc în urma unei recristalizări. Oxidul  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  apare în forma unor germeni la interfața oxid/gaz [55], se întinde mai întâi până la interfața metal/oxid și apoi în lateral, până când acești germeni se întâlnesc unul cu altul. De aceea oxidul  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nu este orientat epitactic și energia de activare pentru această transformare este foarte ridicată. Transformarea fazelor metastabile în  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  decurge cu reducerea de volum. Mai întâi se formează în germeii de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fisuri radiale respectiv limite de grăunți (secundare). Difuzia  $\text{O}_2$  spre interior și a Al spre exterior și în final creșterea în continuare a oxidului are loc după finalizarea transformării de fază și numai la limitele dintre grăunții foarte fini ai  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Acest proces de creștere duce la apariția canturilor și protuberanțelor atât în direcția gazului cât și cea a metalului [53].

Transformarea de fază influențează cinetica de oxid la formarea  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Reprezentarea creșterii de masă la pătrat în funcție de timp, redă o curbă care crește mai puternic la început, datorită formării rapide a fazelor metastabile, pentru ca apoi panta curbei să se reducă datorită formării  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  cu viteza,  $v$ . La 1273 K această trecere are loc în mai puțin de 20 h [47].

O reprezentare a valorilor  $k_p$  la temperaturi sub și peste 1273 K în diagrama Arrhenius duce la obținerea a două grade diferite corespunzătoare creșterii fazelor metastabile respectiv a fazei  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . la temperatura de 1273 K există pentru aceeași temperatură, două valori ale constantei  $k_p$ , datorită vitezei de oxidare în faza incipientă și respectiv după un timp îndelungat.

#### **I.1.3.10 Condiția oxidării selective a Al**

Aliajul expus oxidării, trebuie să conțină un procent minim de Al care poate asigura formarea unui strat continuu de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Pettit [54] a clasificat aliajele de Ni-Al în funcție de creșterea conținutului în Al, astfel:

- a) pentru un conținut prea mic de Al, nu se va forma un strat continuu de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și astfel apare fenomenul de oxidare internă, deoarece în aliajele pe bază de Ni, care conțin Al, oxigenul prezintă o deosebită abilitate de dizolvare și difuziune. Stratul de oxid format la suprafață va conține NiO și  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ;
- b) pentru un conținut suficient de mare în Al, se formează în stare incipientă un strat continuu de oxid. Prin aceasta, aliajul sărăcește în Al și la interfața metal/oxid va crește presiunea oxigenului până când și Ni va oxida;



- c) pentru un conținut suficient de mare de Al care să mențină stratul de oxid continuu format, nu mai poate avea loc în continuare și oxidarea Ni.

Același fenomen este întâlnit și în cazul straturilor MCrAlY, unde suplimentar apare Cr ca element concurent cu Al în procesul de oxidare. Conținutul minim de Al al pulberilor MCrAlY a fost stabilit la 8% masă.

### **I.1.3.11 Formarea de pori în metal și adeziunea stratului de $Al_2O_3$**

Dacă un aliaj sărăcește în Al, în urma oxidării selective la interfața metal/oxid se vor forma goluri [55] care în cazul superaliajelor sunt prezente în număr redus [56-59] dar pentru NiAl sunt întâlnite în cantități ridicate [60,61].

Pentru apariția acestor goluri s-au propus mai multe interpretări (explicații):

- a) injecție de vacanțe: crește un oxid în urma difuziei spre interior a vacanțelor cationice, astfel se vor injecta vacanțe ale metalului oxidat în metal. Mitchell și Ogilvie [62] au observat acest fenomen și în cazul Zn-pur, unde vacanțele apărute după oxidarea exterioară, au condensat și au dus la apariția unor defecte vizibile. Hutchings et al. [55] au clarificat apariția golurilor de sub stratul de oxid prin injectarea vacanțelor dintr-un strat de  $NiAl_2O_4$  (strat intermediar conducător de vacanțe cationice) care a fost identificat prin cercetări spectroscopice-Auger. Și Doychak și Rühle [63] au găsit  $NiAl_2O_4$  ca strat intermediar între metal și  $Al_2O_3$ , cu toate că astfel sunt contrazise rezultatele determinărilor termodinamice. Pentru formarea golurilor sunt necesari atât  $V_{Ni}$  cât și  $V_{Al}$ . În cazul NiAl bogat în Al, unde  $V_{Ni}$  este prezent,  $V_{Al}$  injectate pot reacționa direct cu  $V_{Ni}$  formând astfel goluri. Dacă NiAl este bogat în Ni, singurul defect punctiform  $Ni_{Al}$  este stabil și astfel  $V_{Al}$  injectat, reacționează cu  $Ni_{Ni}$  formând  $Ni_{Al}$  și  $V_{Ni}$  care duce la formare de goluri împreună cu un alt  $V_{Al}$  injectat. Deoarece  $V_{Al}$  ca defect punctiform instabil, nu poate difuza prea departe fără ca să întâlnească  $V_{Ni}$  sau  $Ni_{Ni}$ , golurile se formează în acest caz la interfața metal/oxid.
- b) efectul Kirkendall: apare la interdifuzia cu viteze de difuzie diferite ale componentelor. Dacă Ni difuzează mai repede decât Al, astfel difuzează acesta în cazul consumării Al la interfața metal/oxid pentru a echilibra gradientii de concentrație în metal și duce la apariția golurilor;
- c) tensiuni în oxid: sunt presupuse ca un al treilea factor care poate duce la formarea de goluri [64] unde structura de oxid, după creșterea în lateral, se va ridica de pe metal și astfel duce la apariția golurilor. Acestea clarifică slaba adeziune a stratului de oxid



format, cu toate că unii autori au raportat și o adeziune bună a stratului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [65] în special când materialul de bază mai conține și un element activ [66].

### I.1.3.12 Influența elementelor active asupra comportamentului la oxidare

Doparea aliajelor care au proprietăți de a forma oxizi de Al și Cr, respectiv a fazelor intermetalice, cu elemente active ca Y, Ce, La, Zr, Hf și amestecuri de Y, La, Cl și Hf numit metal mixt, sub formă de metal sau oxid, are deseori efecte pozitive asupra comportamentului la oxidare. În cazul fiecărui element amintit mai sus, s-a observat o scădere a constantei  $k_p$  la oxidare.

Pe lângă aceasta, s-a mai observat și o îmbunătățire din punct de vedere al formării germenilor de oxidare respectiv al adeziunii stratului de oxid.

Pentru concentrații ale  $Y < 0,1$  % masă are loc difuzia spre exterior a Al, unde transformarea  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  în  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (care crește în urma difuziei Al spre exterior și în același timp, a oxigenului spre interior) va fi încetinită. Acest fenomen duce la creșterea valorii constantei  $k_p$ .

Pentru concentrații ale  $Y > 0,5$  % masă este încurajată difuzia oxigenului spre interior, și la nivelul limitelor dintre grăunți ale  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se va forma  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  conducător de ioni  $\text{O}^{2-}$  deoarece limita de dizolvare a lui  $\text{Y}^{3+}$  în  $\text{Al}_2\text{O}_3$  va fi depășită. [67].

Jedlinski a cercetat pentru materiale diferite influența implantării Y asupra comportamentului la oxidare [68-71]. Avantajul acestei metode este faptul că Y nu va mai segrega la limitele dintre grăunți ale NiAl sau a respectivului superaliaj. Dozele de Y folosite au fost de maxim  $2 \cdot 10^{-6}$  at/cm<sup>2</sup> ceea ce corespunde la o concentrație de 12% masă pentru un strat de suprafață de aproximativ 300 Å. Ca rezultat este diminuarea creșterii  $\text{Al}_2\text{O}_3$  în lateral, prin difuzia în același timp a Al respectiv  $\text{O}_2$ , care reduce tensiunea din oxizi. Stratul format de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nu se mai desprinde așa ușor.

O altă clasificare a îmbunătățirii adeziunii, este plasticitatea bună, obținută în urma formării unei structuri mai fine în cazul dopării ytriului. Formarea de goluri în metalul aflat imediat sub strat, este de asemenea împiedicată.

## I.2 Constituția straturilor de acoperire MCrAlY

### I.2.1 Introducere

Straturile MCrAlY (unde M= Ni, Cr, Fe ) aparțin unei categorii de straturi des folosite pentru protecția materialelor, care funcționează la temperaturi ridicate, împotriva oxidării și coroziunii la temperatură ridicată a acestora. Pe lângă rolul lor protector straturile MCrAlY mai sunt utilizate pentru îmbunătățirea adeziunii straturilor izolatoare termic TBC (Thermal Barrier Coatings) la materialul de bază. Datorită flexibilității lor ridicate în ceea ce privește compoziția chimică și grosimea stratului, ce urmează a fi depus, acestea au început să devină din ce în ce mai importante. Cele mai des întâlnite metode de obținere a acoperirilor MCrAlY sunt EB-PVD (Electron Beam – Physical Vapour Deposition) respectiv LPPS (Low Pressure Plasma Spraying). În ultimii ani în domeniul tehnicilor de depunere s-a introdus un nou proces de pulverizare, numit HVOF (High Velociy Oxygen-Fuel).

Avantajul metodelor LPPS și HVOF este posibilitatea folosirii materialului ce urmează a fi depus sub formă de pulberi, ce oferă flexibilitate privind alegerea compoziției chimice. Un alt avantaj al acestor metode este variația grosimii stratului depus (100-300 μm), foarte important în acoperirea privind protecția la oxidare și coroziune la temperatură ridicată a paletelor de turbină.

Un avantaj suplimentar al metodei HVOF îl are viteza foarte ridicată a particulelor ce conduce la obținerea unor straturi dense. Cercetări anterioare privind comparația comportamentului straturilor MCrAlY pulverizate prin metodele mai sus menționate [72] au arătat, că straturile obținute prin metoda HVOF au avut rata de creștere a stratului de oxid cea mai scăzută. Aceasta se presupune a fi efectul unei oxidări prealabile a Y-ului în timpul procesului de pulverizare.

Primul aliaj tip MCrAlY folosit pentru asemenea aplicații a fost aliajul FeCrAlY cu 12% Al patentat în SUA în anul 1970 [73]. În următorii ani au fost utilizate sisteme mult mai stabile de tip CoCrAlY [74], NiCrAlY [75] și NiCoCrAlY [76].

Rolul protector al acestor straturi constă în formarea lentă a unei pelicule dense și adezive de oxid. Aceasta trebuie să prezinte o rezistență chimică și mecanică împotriva acțiunii mediului înconjurător.

În cazul acoperirilor MCrAlY se formează o peliculă de  $Al_2O_3$  care mai este numită și TGO (Thermally Grown Oxide) și care joacă un rol important în ceea ce privește adeziunea straturilor ceramice TBC.

Un rol important trebuie acordat compoziției chimice a straturilor MCrAlY în principal a conținutului de Cr și Al (cel puțin 5-6%), elemente cu rol hotărâtor în formarea peliculei protectoare de oxid. Majoritatea pulberilor MCrAlY optimizate conțin pe lângă 17-30 % masă Cr, 8-15 % masa Al. Valorile tipice ale conținutului de Co sunt în domeniul 10-30 % masa [77].

Prezența yttriu-lui în compoziția chimică (0,1-1 % masă) duce la îmbunătățirea adeziunii stratului protector de oxid de aluminiu în timpul solicitărilor termo-ciclice [78]. Conținuturi de Y peste 1 % duc la precipitarea unor faze intermetalice (ex.  $Ni_5Y$ ) cu afinitate mare față de  $O_2$ , care conduc la oxidarea internă a materialului.

Mecanismul prin care Y-ul îmbunătățește adeziunea stratului de oxid format nu este în totalitate cunoscut. În continuare se prezintă mecanismele propuse de diferiți autori:

- elementele reactive conduc la adeziunea mecanică dintre stratul de oxid și substratul metalic [79];
- elementele reactive formează „adânciri” alternative pentru goluri astfel evitând formarea porilor la granița dintre metal și oxid [80];
- reducerea riscului de apariție a tensiunilor în stratul de oxid format prin modificarea mecanismului de difuziune [81];
- îmbunătățirea plasticității stratului de oxid [82];
- formarea unui strat intermediar cu un coeficient de expansiune termică cuprins în limitele intervalului coeficientului de expansiune termică a metalului, respectiv al oxidului [83];

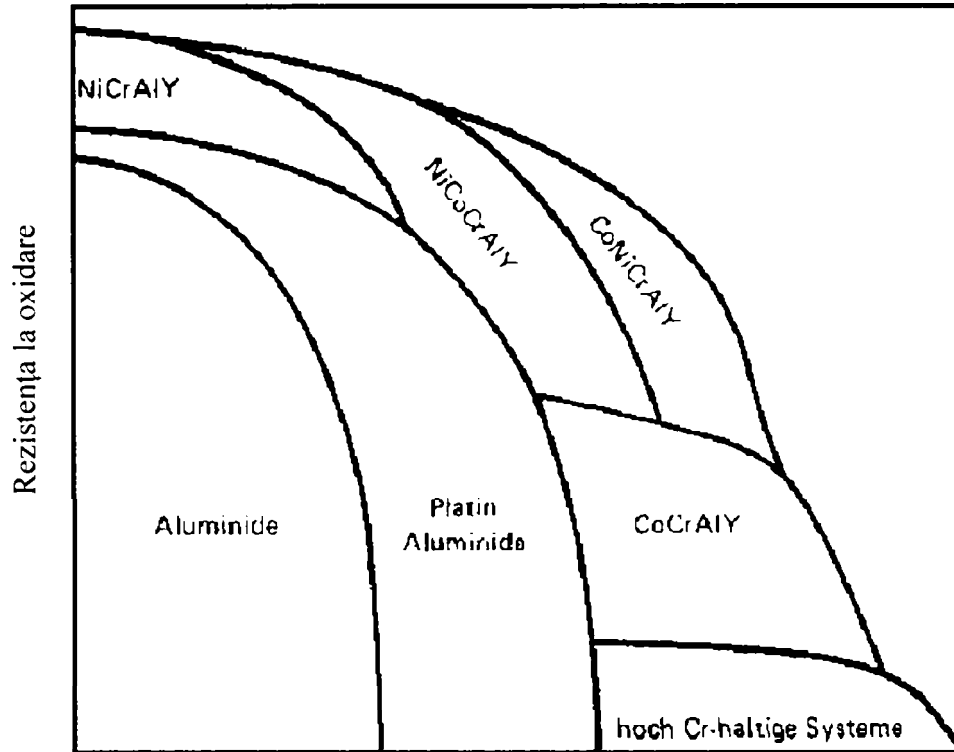
Alte elemente active ca de ex.: Zr, Hf (Hafniu), Si, Re (Reniu) pot fi introduse pentru optimizarea ductilității și îmbunătățirea comportamentului la oxidare.

În figura I-7 este prezentat comportamentul la oxidare și coroziune la temperatură înaltă pentru diferite grupe de straturi.

Straturile MCrAlY sunt cunoscute ca un sistem complex multifazic așa cum se observă în diagrama ternară de faze a sistemului Ni-Cr-Al din figura I-8.

Matricea este formată din cristale mixte de  $\gamma$ -Ni cu un anumit conținut de elemente de aliere dizolvate. În aceasta matrice se observă o distribuție fină a fazelor bogate în aluminiu ( $\beta$ -NiAl

și  $\beta$ -CoAl) cu o structură cubică cu volum centrat. Faza  $\beta$  joacă un rol important, ea fiind numită și „rezervor” de aluminiu deoarece acesta (Al) formează în urma oxidării stratului pelicula protectoare de oxid.



Rezistența la coroziune la temperatura înaltă

Figura I-7: Straturi MCrAlY-Rezistența la oxidare și coroziune

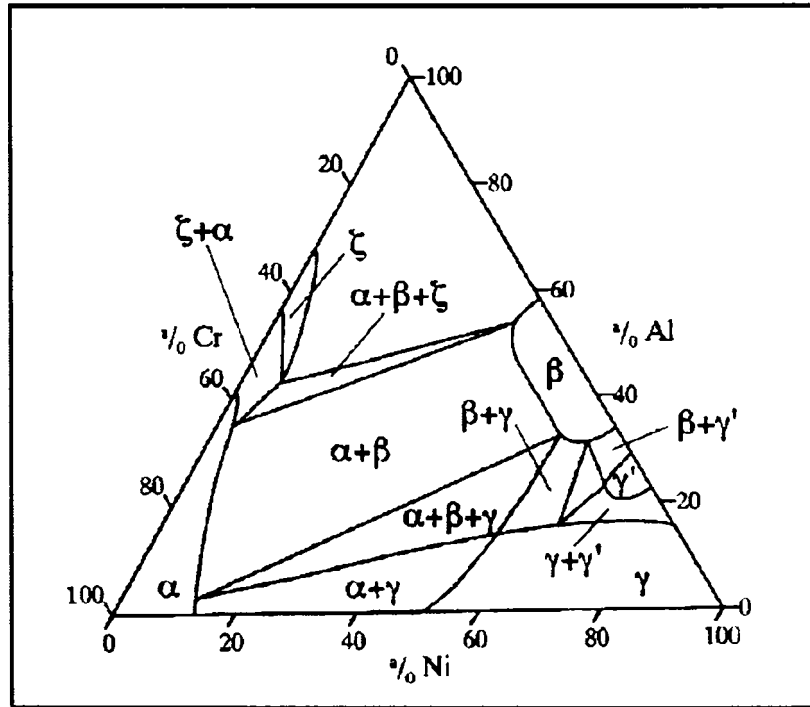


Figura I-8: Diagrama ternară de faze a sistemului Ni-Cr-Al [84]

În funcție de compoziția chimică a aliajului mai pot apărea și alte faze. Astfel pentru un aliaj pe bază de Ni, cu conținut scăzut de Co va apărea faza  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Cu creșterea conținutului de Co se mărește domeniul  $\gamma$  astfel micșorându-se domeniul  $\gamma'$ . Suplimentar mai are loc precipitarea unei faze  $\alpha$  bogate în Cr. În stare inițială aceste faze sunt distribuite uniform dar după expunerea lor la temperaturi ridicate distribuția se va schimba în funcție de timp. Într-o primă etapă are loc o distribuție grosolană a fazelor. În partea superioară a stratului începe dizolvarea fazei  $\beta$  care decurge cu eliberarea Al în vederea formării stratului de oxid.

Rezistența straturilor la oxidare se datorează în primul rând Al-ului și Cr-ului, care în timpul exploatării componentelor formează o peliculă protectoare de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectiv Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Deoarece oxidul de crom Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prezintă o viteză de formare ridicată și la 950 °C sublimază formând CrO<sub>3</sub>, formarea Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este de preferat. În cazul deteriorării locale (fisuri, exfolieri, etc.) a stratului protector de oxid este important ca „rezervorul” de Al din stratul MCrAlY să conțină suficient Al în vederea refacerii stratului de oxid de aluminiu prin fenomenul de „autohealing”. În cazul sărăcirii stratului în Al va avea loc formarea și a altor oxizi care au o viteză de creștere mai ridicată și o adeziune mai proastă în comparație cu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

În urma difuziei Al-ului spre suprafața stratului MCrAlY, pentru formarea stratului protector de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, în imediata vecinătate a stratului de oxid are loc o sărăcire a materialului în faza  $\beta$  (figura I-9) [85].

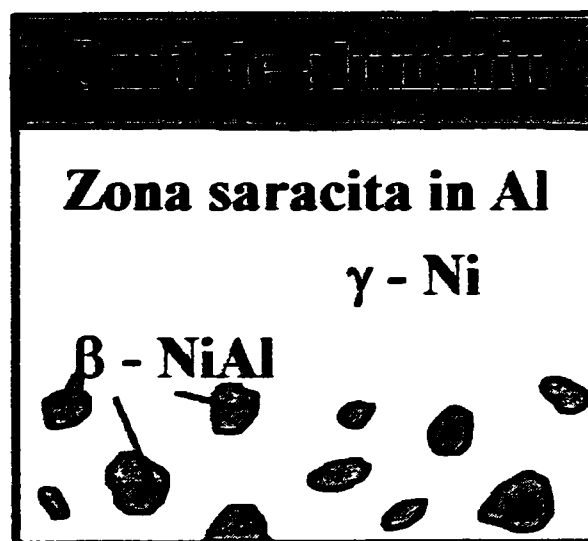


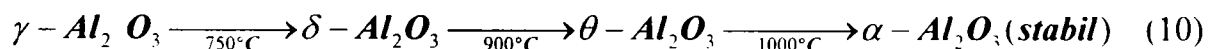
Figura I-9: Formarea stratului de oxid de aluminiu prin sărăcirea în fază  $\beta$  a materialului

Alegerea stratului MCrAlY ca strat protector împotriva oxidării poate fi justificată prin următoarele:

- printr-o oxidare selectivă a unui strat protector ce conține Al se formează pe suprafață o peliculă densă și cu bună adeziune, de  $Al_2O_3$ ;
- acesta poate fi ușor aliat în vederea obținerii aliajelor tehnice; prin aceasta este posibilă apariția unui strat protector care poate preveni apariția defectelor în pelicula de oxid;
- punctul de topire al Al este mai mic decât temperatura de funcționare; pentru evitarea formării fazelor lichide în timpul exploatării se folosesc aliaje pe baze de Ni astfel obținându-se un material cu un punct de topire foarte ridicat. Interdifuzia Ni-ului între stratul protector și materialul de bază nu duce la efecte nedorite în privința proprietăților materialului;
- s-a demonstrat că în urma adăugării Cr-ului, care are o reactivitate între cea a Al-ului și Ni-ului, se poate reduce conținutul de Al (efectul celui de-al treilea element) [86, 87]. Cromul reduce gradul de dizolvare al oxigenului în aliaj și îmbunătățește prin aceasta oxidarea selectivă a aluminiului;
- adăugarea în cantități mici a unor elemente reactive (ex. Y ) îmbunătățește formarea stratului de oxid și adeziunea acestuia;
- adăugarea Co-ului îmbunătățește printre altele gradul de dizolvare al Cr-ului și totodată rezistența la coroziune a domeniilor parțial solicitate. În cazul reducerii raportului Ni/Co se înrăutățește rezistența la oxidare.

## I.2.2 Termodinamica oxizilor straturilor MCrAlY

Oxizii întâlniți pe lângă  $\alpha-Al_2O_3$ , respectiv fazele metastabile ale acestuia ( $\gamma$ -  $\delta$ -  $\theta-Al_2O_3$ ) sunt  $Cr_2O_3$ , oxizi micști  $(Ni,Co)O$ ,  $Y_3Al_5O_9$  sau spineli de tipul  $(Ni,Co)(Al, Cr)_2$ . datorită afinității ridicate față de oxigen, se formează în prezența unor concentrații suficiente de Al, oxidul de aluminiu. Apariția acestor faze se află într-un echilibru termodinamic după cum se poate vedea mai jos:



Procesul de oxidare începe la contactul suprafeței cu oxigen având loc formarea de faze  $\gamma -Al_2O_3$ .

Dacă temperatura de lucru se află deasupra temperaturii de transformare în  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , are loc o trecere rapidă peste fazele intermediare, cu formarea unei structuri stabile. În acest caz se formează o structură de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fără apariția modificărilor  $\theta$ -. În modificarea  $\alpha$ -, difuzia cationilor este frânată, oxigenul pătrunde sub formă ionică prin oxid până la interfața metal-oxid și conduce la o creștere locală a peliculei de oxid.[88]

La temperaturi sub  $1000^\circ\text{C}$  are loc formarea fazei  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  la suprafața fazelor  $\beta\text{-NiAl}$  respectiv  $\gamma\text{-Ni}$ . La nivelul grăunților de  $\beta\text{-NiAl}$  are loc difuzia cationilor de Al prin pelicula de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  conducând la formarea unor germeni de cristalizare și creșterea fazei  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Acest oxid format are o structură de plachete. Morfologia acestei faze este asemănătoare cu cea a oxidului de Cr format la  $550^\circ\text{C}$ . O explicație este că pe faza  $\beta$ - se formează germenii de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  care duc la creșterea fazei  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Pelicula de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se transformă după câteva ore în  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , prezentându-se tot sub formă de plachete pe suprafața stratului. Structura  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  nu mai poate crește în continuare, deoarece difuzia cationilor nu mai are loc. Aici se stopează regenerarea stratului de oxid.

Unii autori [89] consideră că în faza incipientă de oxidare, pe diferitele faze ale aliajelor  $\text{MCrAlY}$ , au loc diferite transformări de fază ale oxizilor. Pe suprafața matricei  $\gamma$  se formează  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  în timp ce deasupra fazei  $\beta\text{-NiAl}$  are loc creșterea lui  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Alți autori susțin ca pe faza  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  se va forma la  $1000^\circ\text{C}$  numai după câteva minute o fază stabilă de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dintr-o fază amorfă. Datorită constantelor diferite de oxidare se poate obține o anumită rugozitate a suprafeței. Amplitudinea acestei rugozități va fi suplimentar marită prin faptul ca în urma difuziei anionilor spre interior se formează faza stabilă de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , în timp ce faza  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  se formează în urma difuziei spre exterior.

### 1.2.3 Rata de oxidare

În cazul unei creșteri uniforme a stratului de oxid pe o suprafață, se poate calcula rata de oxidare ca o funcție de timp. Transportul ( $dx/dt$ ) prin stratul de oxid este invers proporțional cu grosimea stratului  $x$  (conform ecuației 1).

Suplimentar trebuie ca oxigenul difuzat să se lege chimic la interfața oxid –metal în vederea creșterii stratului de oxid. Odată cu creșterea grosimii stratului scade rata de transport  $k$  a oxigenului prin stratul de oxid ceea ce înseamnă că materialul de bază va fi tot mai bine protejat de către pelicula de oxid formată.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \Rightarrow x^2 = 2kt \quad (11)$$

Din acestea rezultă o rată de oxidare cu o creștere parabolică ( $k$  mai este numită și constanta parabolică de oxidare) pentru creșterea stratului de oxid în cazul ideal. Dacă se presupune că oxidarea nu depinde de grosimea stratului de oxid format, rezultă o dependență liniară de timp.

Pătrunderea oxigenului în material poate conduce la oxidarea internă a metalului în locul formării unei pelicule de oxid la interfața oxid-metal. În același timp poate avea loc o difuzie a metalului spre suprafața oxidată, formând germeni de cristalizare și astfel conducând la o creștere neregulată a peliculei de oxid. În cazul limită al unei oxidări lineare se formează o peliculă de oxid care nu oferă protecție materialului de bază.

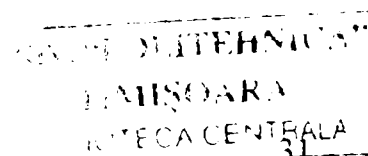
#### **I.2.4 Oxidarea internă**

În cazul apariției unor defecte în stratul de oxid are loc un efect de atac local asupra materialului de bază de către oxigen. Aceste defecte pot fi microporozități, prezența unor oxizi cu o putere ridicată de pătrundere a oxigenului sau precipitări la limitele de grăunți.

Toate acestea conduc la formarea unor germeni de cristalizare în interiorul metalului producând oxidarea internă a acestuia. Dacă în imediata vecinătate a metalului se găsește o cantitate suficientă a unui element care formează o peliculă de oxid, are loc creșterea unor așa numite rădăcini de oxid (oxide pegs). Părerea anterioară a unor autori că aceste rădăcini ajută la adeziunea peliculei de oxid devine din ce în ce mai nesigură.

#### **I.2.5 Influența spinelilor**

Formarea unor altor forme de oxizi cu excepția oxidului de Al, de ex. a spinelilor depinde de compoziția chimică respectiv de concentrația Al-ului în stratul  $M\text{CrAlY}$ .





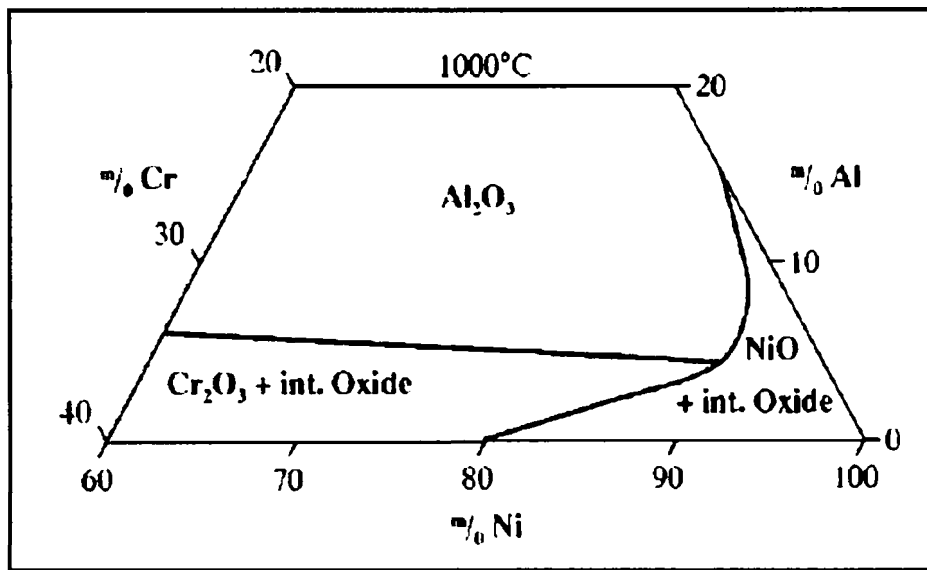


Figura I-10: Diagrama oxizilor sistemului Ni-Cr-Al la 1000°C

Acești oxizi se pot forma fie într-o stare incipientă de oxidare fie după o perioadă mai îndelungată. În cazul materialelor care la oxidare formează Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are loc o sărăcire în Al și în același timp crește concentrația celorlalte elemente. În conformitate cu figura I-10 se observă că scăderea concentrației Al sub o anumită limită conduce la formarea de spineli sau alți oxizi. În sistemul Ni-Cr-Al această concentrație minimă se află la 5 % de masă Al.

Fazele de spinel se pot forma chiar și într-o fază de început a oxidării. Cercetări anterioare au demonstrat distrugerea sistemelor de bariere termice în urma unor astfel de oxizi diferiți de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Lee s.a.[90] au observat apariția porilor la limita dintre spineli și oxidul de aluminiu. Suplimentar s-au văzut fisuri în oxidul format în principal în zonele cu spineli.

### I.2.6 Tratamentul termic pentru straturile MCrAlY

Paletetele de turbină sunt supuse, după acoperirea cu un strat protector, unui tratament termic specific. Scopul acestui tratament este obținerea unor proprietăți optime ale componentei. În primul rând omogenizarea structurii stratului protector depus prin pulverizare termică, reducerea porozității, a tensiunilor interne și în al doilea rând se dorește precipitarea fazei  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al din materialul de bază, ce joacă un rol important în rezistența materialului la temperaturi ridicate.

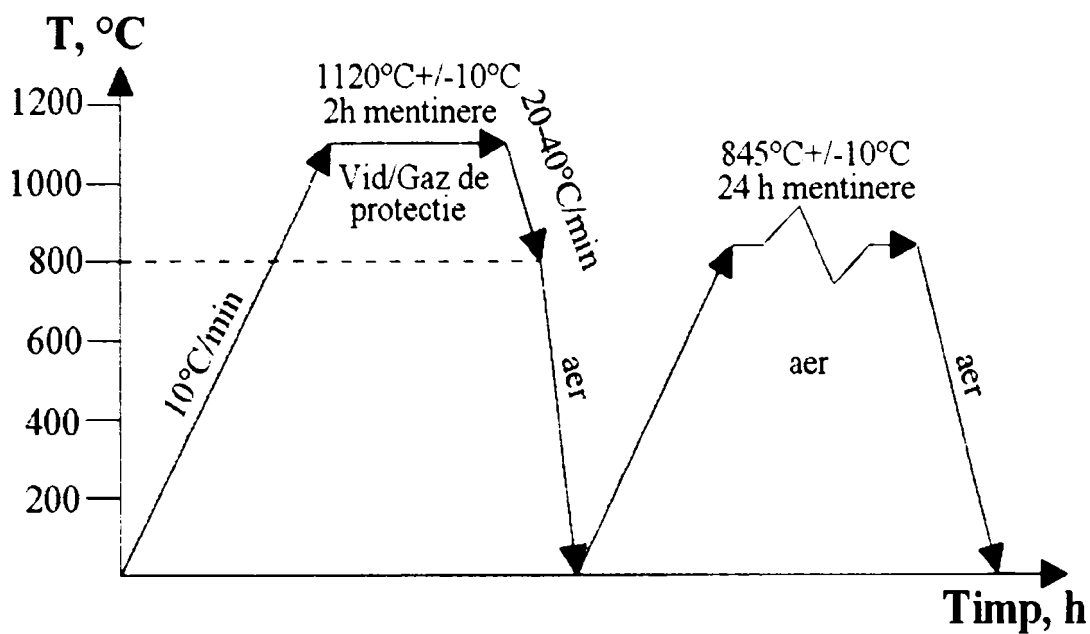


Figura I-11: Tratamentul termic specific straturilor MCrAlY

În figura I-11 este redată schema tratamentului termic (temperatură/timp) specific acestor straturi. Componentele având ca material de baza aliaje de Ni acoperite cu straturile MCrAlY sunt tratate în două etape. Prima etapă are loc în vacuum, la  $\sim 1120^{\circ}\text{C}$  timp de 2 ore. În acest timp are loc topirea parțială a stratului MCrAlY, închiderea porilor și omogenizarea structurii. În continuare se face o răcire rapidă până la temperatura camerei, urmată de etapa a 2-a, în care se face o menținere timp de 24 ore la  $\sim 845^{\circ}\text{C}$  în aer. În acest interval se obține în mod controlat o structură specifică materialului și foarte rezistentă pentru aplicațiile la temperaturi ridicate (precipitarea fazei  $\gamma'$  și formarea fazei  $\beta\text{-NiAl}$ ). Datorită temperaturii ridicate din prima etapă a tratamentului termic și a procesului accentuat de difuziune, se formează un strat de difuziune la interfața dintre materialul de bază și stratul de acoperire. Acest strat de difuziune joacă un rol important în adeziunea stratului MCrAlY la substrat, prelungind astfel durata de viață a întregii componente.

### I.2.7 Influența retopirii asupra straturilor MCrAlY

Acoperirile MCrAlY asigură protecție la oxidare a paletelor de turbina, pe o perioadă îndelungată. Un timp de funcționare de până la 20000 ore ar trebui să asigure o funcționare continuă timp de 2 ani, după care se execută schimbarea paletelor de turbină și a altor componente suprasolicitate în timpul funcționării. Deoarece paletele de turbină sunt expuse la solicitări mecanice și coroziune ridicate, se limitează lungimea intervalelor de inspecție.

În această lucrare se va cerceta influența asupra comportamentului la oxidare a straturilor  $MgAlY$  a căror suprafață a fost modificată prin retopire cu fascicul de electroni. Acest procedeu aparține unei grupe de metode care asigură o solidificare rapidă a topiturii.

Pentru răcirea rapidă a unui strat sunt necesari gradienti de temperatură ridicați, între stratul încălzit și mediul de răcire. Cele mai mari rate de răcire ( $-\frac{dT}{dt}$ ) se obțin la suprafața materialului, unde la oțeluri de ex., are loc transformarea austenitei în martensită. Astfel se obține o suprafață durificată pe un material de bază ductil. În metalurgia convențională se obțin pe această cale rate de răcire până la  $10^2$  K/s. O asemenea durificare se poate obține și la solidificarea unei topituri, la îndepărtarea rapidă a căldurii.

În metoda „melt-spinning” se pulverizează un film metalic în stare topită, pe un sistem rotativ (roata) răcit. Pentru grosimi de strat între 20-50  $\mu m$  se ajunge în cazul ideal la o rată de răcire de  $10^6$  K/s. Impedimentul acestei metode este asigurarea unui transfer optim de căldură între topitură și substratul răcit. Grosimile de strat reduse, asigură un gradient scăzut de temperatură între strat și roata pe parcursul întregului proces de răcire. Dezavantajul este că aceste folii sunt foarte greu de depus pe o anumită componentă.

Retopirea cu laser oferă avantajul unui tratament termic numai a suprafeței componente.

Pentru adâncimi de ordinul 100 nm se folosesc 2 modalități:

- a) retopire pulsată, în cercetare (durata de pulsare  $10^{-8}$  s);
- b) metoda cu baleiaj, aplicată industrial.

Prin conducerea căldurii spre materialul de bază, adâncimea de retopire ajunge până la 2 mm. După oprirea laser-ului, căldura este difuzată spre domeniile mai reci și astfel se pot obține rate de răcire de  $10^3$  K/s.

Fasciculul continuu de electroni se aplică similar ca și cel cu laser [91]. Ele prezintă avantajul că adâncimea de pătrundere este dependentă de energia electronilor (de ordinul  $\mu m$ -trilor până la ordinul mm-trilor).

Pe baza acestei încălziri volumice este posibilă retopirea directă a materialului, fără necesitatea transferului termic, ca la metoda cu laser. La folosirea unei densități de curent suficiente, este posibilă retopirea reproductibilă a unor straturi relativ subțiri.

Fasciculul de electroni prezintă avantajul general că poate fi manipulat ușor cu ajutorul sistemului de lentile magnetice și condensatori. Dezavantajul acestei metode este necesitatea vacuum-ului în care trebuie să se producă generarea și focusarea fasciculului de electroni. Retopirea nu se poate face deci în atmosferă inertă. Catozii termici folosiți (e necesară o temperatură de  $2000^\circ C$  pentru emisia de electroni) livrează curenți foarte mici.

Tabelul I-1: Comparație între diferite grade de răcire în funcție de metoda folosită

Rate de răcire	Procese comerciale
$< 10^2 \text{ Ks}^{-1}$	Călirea convențională
$10^3 - 10^4 \text{ Ks}^{-1}$	Procedee de baleiere (Laser, fascicul de electroni)
$10^5 - 10^6 \text{ Ks}^{-1}$	Splat cooling, Melt spinning
$10^6 - 10^8 \text{ Ks}^{-1}$	GESA în curs de cercetare
$< 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$	Laser pulsat

Cei mai importanți parametri de lucru sunt: energia fasciculului de electroni, densitatea de putere și durata de pulsare care se pot alege independent unul de celălalt și se optimizează în funcție de materialul ce urmează a fi tratat.

În cazul aliajelor MCrAlY pot apărea în urma retopirii, structuri noi, ceea ce conduce la modificarea proprietăților acestor straturi.

În tabelul I-1 sunt prezentate valorile gradului de răcire a diferitelor metode folosite pentru modificarea suprafețelor.

## **Capitolul II.**

Metode de realizare a straturilor rezistente la temperaturi înalte

## II.1 Introducere

Pentru înțelegerea comportamentului sistemului de straturi sunt necesare unele informații referitoare la obținerea acoperirilor folosite pentru protejarea componentelor turbinelor de gaz.

## II.2 LPPS (Low Pressure Plasma Spraying/Pulverizare cu plasmă la presiune joasă)

Straturile MCrAlY au fost în principal depuse prin această metodă, pentru a preîntâmpina fenomenul de oxidare în timpul pulverizării.

LPPS (figura II-1) este o metodă de pulverizare termică, ce permite acoperirea unui substrat cu un strat protector la temperaturi înalte, care poate fi de natură ceramică sau metalică. Prin acest procedeu se poate varia grosimea stratului depus, de la câțiva  $\mu\text{m}$  până la cm. Figura II-1 descrie principiul procedurii LPPS [92].

În acest procedeu are loc ionizarea unui gaz de plasmă ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar, He) într-un arc electric. Gazul purtător, adesea Ar, transportă materialul de pulverizat spre zona unde se află fasciculul de plasmă format (inițiat), unde are loc topirea parțială sau totală a particulelor (în funcție de mărimea lor) la temperaturi cuprinse între  $4000^\circ\text{-}20000^\circ\text{C}$ .

Particulele aflate în această stare, se vor proiecta pe suprafața materialului ce urmează a fi acoperit. Răcirea pe suprafața substratului are loc foarte rapid ( $10^6\text{-}10^7$  K/s), astfel încât picăturile de topitură se transferă rapid în stare solidă. Substratul se încălzește foarte puțin. Adeziunea stratului la substrat este asigurată printr-o ancorare mecanică. Din acest motiv, rugozitatea substratului este un parametru important în comportamentul stratului.

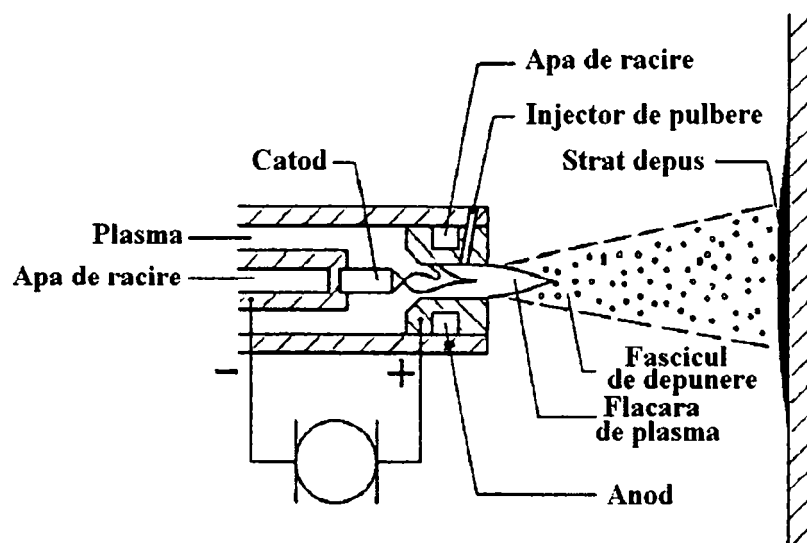


Figura II-1: Schema de principiu a unui proces de pulverizare cu plasmă

Parametrii de pulverizare, care influențează morfologia straturilor obținute sunt: puterea, compoziția gazelor de plasmă, distanța de pulverizare, debitul gazului purtător, modalitatea de răcire sau introducerea unei eventuale preîncălziri a substratului.

Primii 2 parametri influențează temperatura flăcării, care trebuie optimizată în funcție de mărimea particulelor pulberii în vederea topirii lor complete.

Atmosfera folosită în procedeul LPPS este argonul la presiune de 50 mbar, factor important în obținerea unor straturi dense și pure din punct de vedere chimic și cu adeziune ridicată.

### II.3 EB-PVD (Electron Beam Physical Vapour Deposition/Vaporizarea cu fascicul de electroni)

O altă metodă folosită pentru depunerea straturilor MCrAlY este metoda de vaporizare cu fascicul de electroni. În figura II-2 este prezentat schematic, principiul metodei EB-PVD [93]. Întregul proces de acoperire se desfășoară la un vacuum de  $10^{-2}$  Pa.

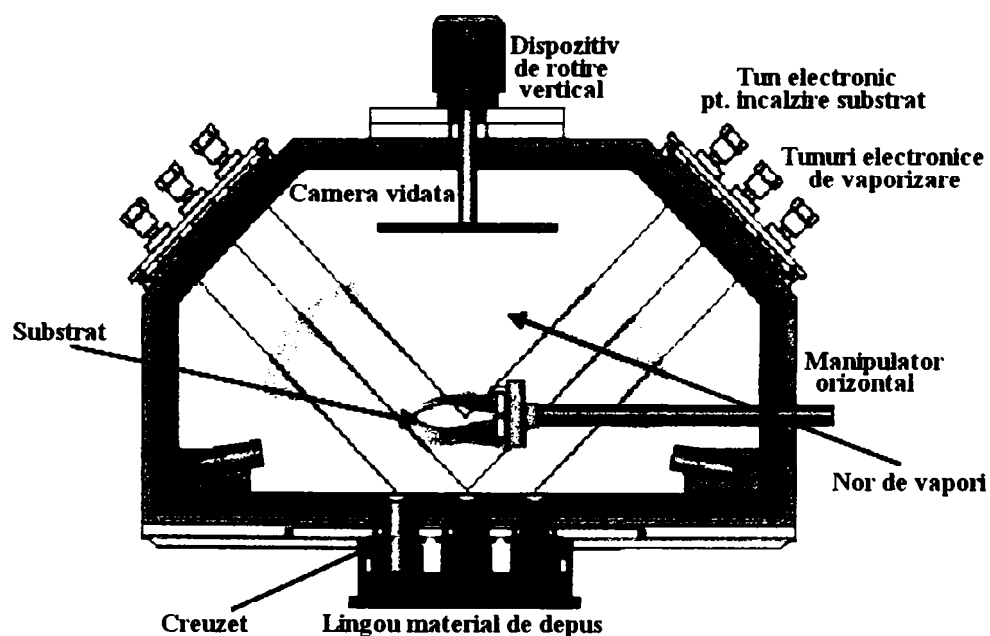


Figura II-2: Schema de principiu a depunerii prin vaporizare cu fascicul de electroni

Procesul EB-PVD ia naștere într-o incintă vidată constând dintr-un sistem de vidare, un manipulator orizontal (tijă rotativă), un creuzet răcit cu apă conținând un lingou ce urmează a fi evaporat, un tun de electroni și piesa ce urmează a fi acoperită.

Tunul electronic produce un fascicul de electroni fin focalizat, care încălzește suprafața materialului ceramic plasat într-un creuzet, aducându-l pe acesta la o temperatură destul de

ridicată (5000°C) astfel încât are loc vaporizarea lui formându-se un nor de vapori care condensează pe suprafața materialului substrat realizându-se acoperirea propriu zisă.

Materialul de bază este introdus și poziționat în zona de vapori cu ajutorul unei tije rotative care oferă posibilitatea și de reglare a înălțimii acestuia față de materialul ceramic.

În timpul procesului de acoperire, oxigenul sau alte gaze se pot separa din norul de vapori cu scopul de a favoriza reacția stoichiometrică a materialului ceramic.

Majoritatea materialelor pot fi acoperite folosind procedeul EB-PVD. Foarte important este pregătirea suprafeței materialului de bază, care trebuie să fie foarte curată, degresată și să nu conțină resturi de oxizi. Toți acești factori pot influența negativ adeziunea dintre strat și substrat.

În urma condensării particulelor în stare de vapori, pe suprafața rece a substratului, are loc o creștere neîntreruptă a stratului.

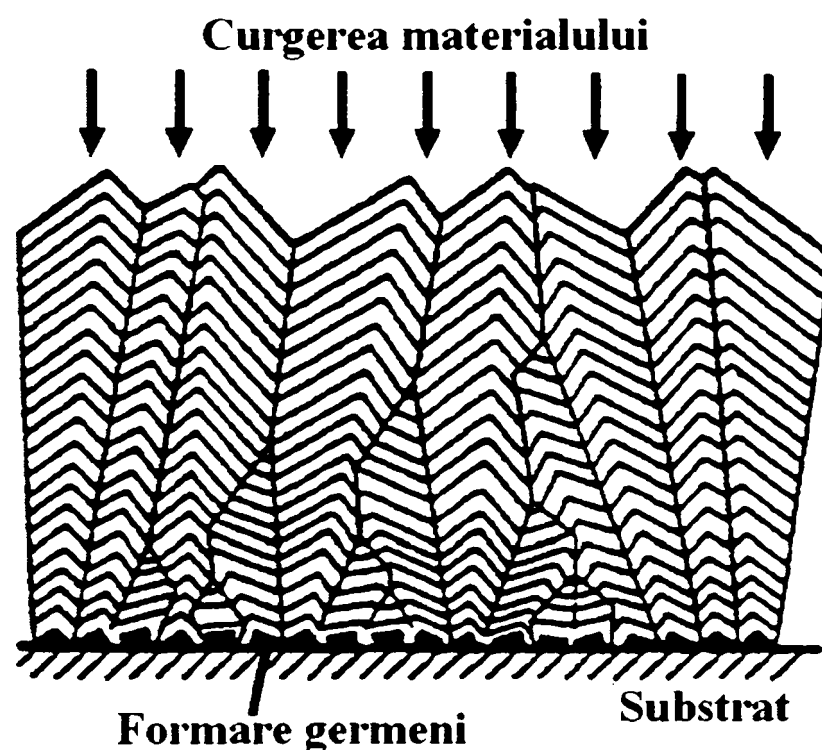


Figura II-3 Schița unei structuri columnare a cristalitelor unui strat depus prin metoda EB-PVD

Difuzia la suprafață a particulelor în stare de vapori este unul dintre cei mai importanți pași în procesul de condensare: locurile din rețea cu energia cea mai joasă de la suprafața substratului vor fi ocupate și conduc la formarea unor morfologii specifice ale substratului [94].

Straturile formate prezintă o construcție columnară figura II-3, în care diametrul (5-15  $\mu\text{m}$ ) și ordinea cristalitelor pot fi influențate de parametrii de depunere ai stratului [95]. Structura



columnară oferă stratului depus prin metoda EB-PVD o toleranță deosebită la alungire și prin aceasta o rezistență bună la variația temperaturii [96].

Adeziunea straturilor depuse prin metoda EB-PVD este realizată prin legături chimice, ceea ce înseamnă că existența prealabilă a unei pelicule de oxid la suprafața stratului MCrAlY este importantă.

Aplicarea unei tehnologii ce folosește fasciculul de electroni face posibilă creșterea ratei de depunere a stratului; permite un control mai bun al procesului și asigură un grad ridicat de puritate a stratului obținut.

#### **II.4 HVOF (High Velocity Oxygen Fuel Spraying/Pulverizare de particule cu viteză mare cu combustibil)**

Metoda HVOF este utilizată în industria aerospațială de mulți ani pentru numeroase aplicații a straturilor superficiale, straturi depuse în scopul de a proteja diferite componente împotriva temperaturilor ridicate, pentru a reduce influența mediului de lucru asupra paletelor turbinelor, precum și pentru protecție împotriva oxidării și coroziunii.

Principiul acestei metode constă în următoarele: particulele sub formă de pulbere sunt încălzite într-o flacără și apoi proiectate cu viteză foarte mare pe suprafața piesei. Flacăra încălzește pulberea aducând-o în stare topită sau semi-topită, aceasta fiind apoi depusă sub formă de picături. La impactul cu suprafața materialului substrat are loc răcirea și solidificarea acestora formând astfel stratul protector. Grosimea acestor straturi este de obicei în domeniul 200 – 500 μm.

Schema unui sistem de pulverizare HVOF este prezentat în figura II-4.

Acesta constă din următoarele componente și anume:

- pistolul HVOF;
- liniile de gaz și reglatoarele pentru aducerea gazului în pistol;
- sursa de pulbere;
- un panou de comandă a instalației;
- mecanismul de alimentare cu pulbere prin care se injectează pulberea pentru a fi topită în flacără.

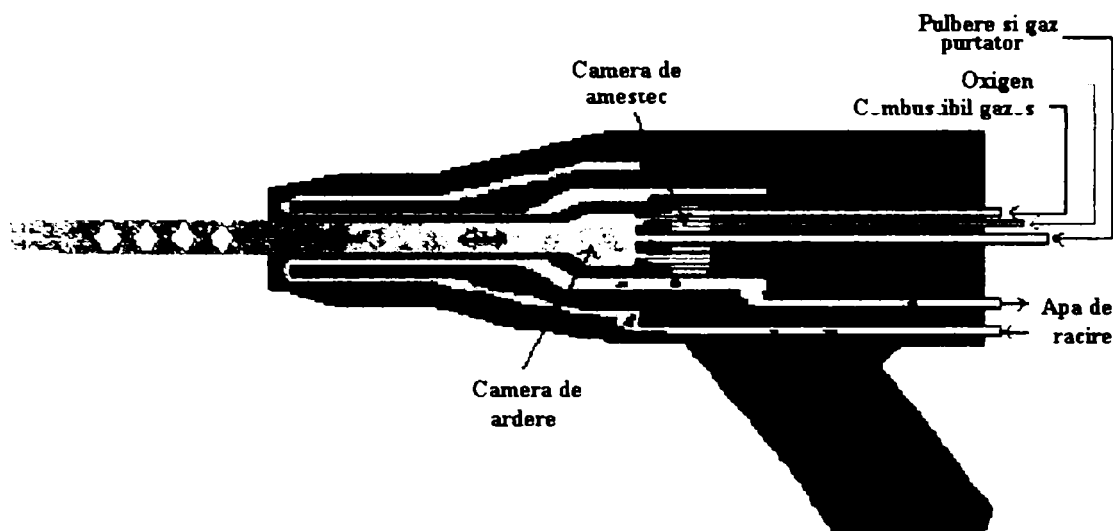


Figura II-4: Schema de principiu a unui sistem HVOF

Componenta principală a sistemului HVOF este „pistolul” sau „arzătorul”. El este un dispozitiv de combustie asemănător cu un motor de rachetă. Oxigenul și combustibilul (hidrogen, propilenă sau kerosin) sunt amestecate în interiorul camerei pistolului, unde are loc și aprinderea lor. Producții rezultați sunt accelerați și ies prin duza pistolului sub forma unui jet îngust de gaze fierbinți. Particulele de pulbere sunt injectate axial în jet. Viteza de evacuare a amestecului depășește de 4 ori viteza sunetului.

Utilizând camere mici de combustie pentru a se genera viteze de evacuare mari, materialul de pulverizat este proiectat pe suprafața materialului, pe care se dorește depunerea, cu o viteză suficient de mare pentru a asigura adeziunea adecvată dintre cele 2 materiale. Energia cinetică a particulelor este mare, astfel încât se obțin straturi dense și uniforme.

Calitatea acoperirilor obținute prin metoda HVOF se referă în special la porozitate și adeziunea dintre substrat și materialul depus, ea depinde de temperatura miezului particulelor de pulbere și viteza în momentul impactului.

Pentru a obține straturi superior calitative, dense și cu adeziune bună, se are în vedere, ca particulele să fie complet topite și să fie proiectate cu viteză ridicată pe materialul substrat. Vitezele de impact mari obținute prin această metodă (1000...2000 m/s) constituie un avantaj pentru realizarea unor acoperiri cu adeziune ridicată [97].

#### II.4.1 Avantajele metodei HVOF

Avantajele oferite de această metodă sunt:

- asigură o viteză a gazului fără o temperatură excesiv de înaltă, fapt ce ar conduce la creșterea riscului de oxidare sau de descompunere a materialului substratului;

- permite depunerea unor amestecuri de materiale în vederea obținerii de straturi imposibil de realizat prin metode convenționale;
- în timpul depunerii straturilor prin metoda HVOF materialul depus va fi mai puțin supraîncălzit în comparație cu pulverizarea în plasmă, viteza de depunere fiind foarte mare la proiectarea pulberii pe substrat, rezultând un strat cu porozitate mai redusă;
- permite o varietate a componentelor (mărime, grosime, densitate a particulelor de pulbere) ce urmează a fi stratificate;
- oferă posibilitatea obținerii acestor straturi în atmosferă deoarece nu necesită o cameră sub vid; straturile pot fi depuse mai ușor, nemaifiind necesară dezasamblarea pentru repararea diferitelor componente ce necesită a fi protejate, acest lucru conducând implicit și la avantaje economice;
- metoda oferă o soluție atractivă pentru producerea și depunerea straturilor MCrAlY.

#### **II.4.2 Sistemul Carbide-Jet (C-CJS) al firmei Thermico GmbH and Co. KG**

Sistemele HVOF se diferențiază în principal prin presiunea din camera de ardere și prin viteza particulelor. La sistemele din prima și a doua generație - „Jet-Kote“, CDS, „Top Gun“ – arderea are loc la o presiune de 3 - 5 bar iar flacăra atinge în urma expansiunii la ieșirea din pistol, o viteză în domeniul supersonic. Particulele, ce urmează a fi depuse, ating o viteză medie în domeniul 400 - 500 m/s. Sistemele aparținând celei de-a treia generații - „JP-5000“, „DJ 2600/2700“, „Osu Carbide Jet“ și „Top Gun K“ – funcționează la presiuni mai mari în camera de ardere (6-10 bar) [98].

Ele au fost construite astfel încât flacăra să atingă deja în interiorul pistolului viteze supersonice. Acest fenomen conduce la mărirea vitezei particulelor (aproximativ 600 până la 650 m/s) și suplimentar are loc o încălzire eficientă a acestora, care raportată la cantitatea de gaz folosită va permite o rată de depunere mult mai ridicată.

Noul sistem computerizat Carbide-Jet (C-CJS), prezentat în figura II-5, al firmei Thermico GmbH and Co. KG, Germania, reprezintă un nou eșantion din punct de vedere al arzătoarelor și tehnologiei de control [99].

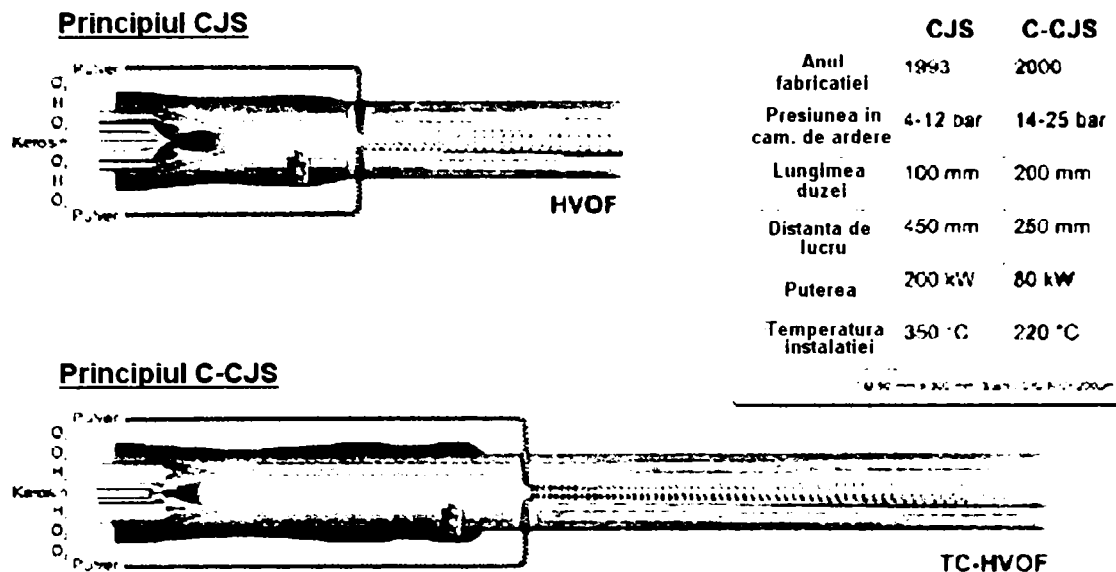


Figura II-5: Schița principiului de funcționare a unui sistem Carbide-Jet

Caracteristicile sistemului CJS HVOF Gun sunt prezentate mai jos:

- configurația duzei: K1, K2, K4.2 și K5.2
- presiunea camerei de ardere: 6–12 Bar și 10–25 Bar
- fluxul de oxigen: 30-60 m<sup>3</sup>/h
- fluxul de hidrogen or metan: 4-50 m<sup>3</sup>/h
- fluxul de kerosin: 4-20 l/h
- fluxul gazului purtător (azot): 0.5-3.5 m<sup>3</sup>/h
- duza de accelerare: 100 mm, 140 mm, 200 mm
- tipul de injectare a pulberii: radial
- sistemul de răcire cu apă
- puterea sistemului de răcire:
  - K1, K2 până la 20 KW
  - K4.2 până la 40 KW
  - K5.2 până la 65 KW

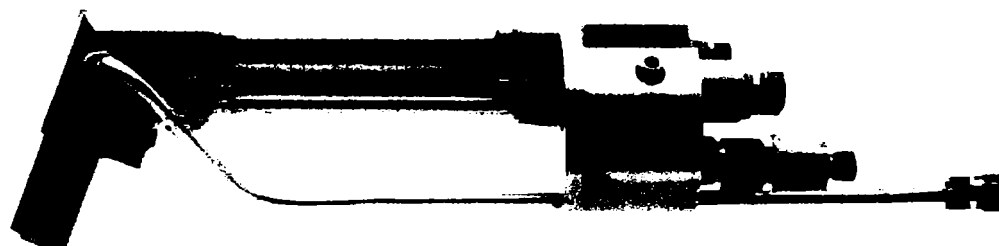
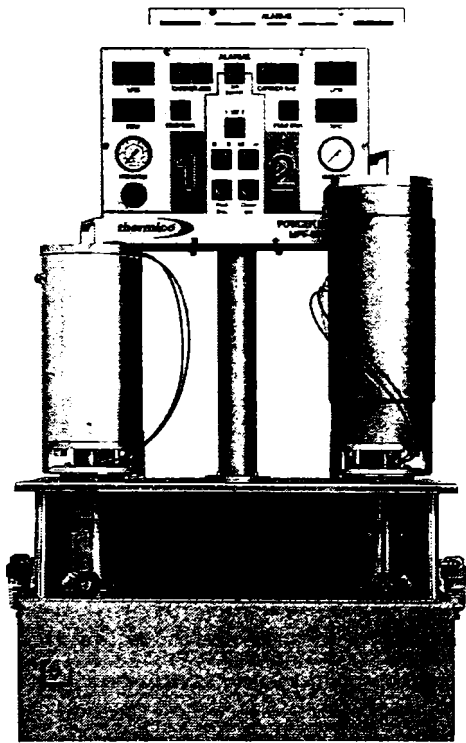
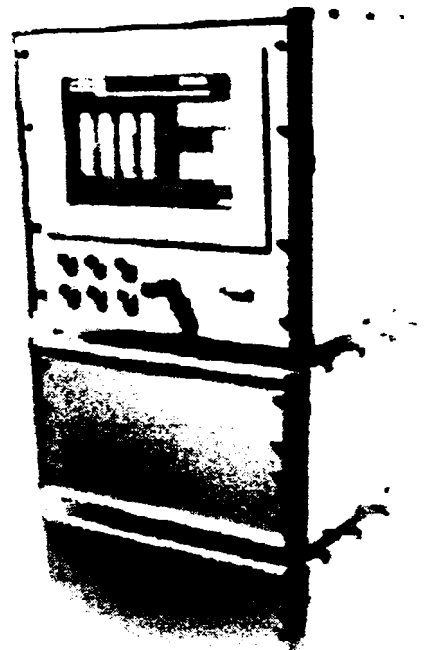


Figura II-6 Arzătorul (pistolul) C-CJS HVOF

Arzătorul cu presiune ridicată CJS (figura II-6) reprezintă inima aparaturii. Datorită naturii constructive se poate asigura un mod sigur de funcționare la asemenea presiuni în camera de ardere, care ajung chiar până la 25 bar. Flacăra este produsă în urma arderii unui combustibil lichid (de regulă Kerozin) în prezența oxigenului. Pentru aprinderea și stabilizarea flăcării se folosește suplimentar hidrogen sub formă de flacăra de veghe a camerei de ardere. Caracteristica de bază a acestui sistem este diuza convergentă-divergentă și binențeles diuza Laval aflată la capătul diuzei de accelerare. Pulberea este dozată radial, cu ajutorul dispozitivului de dozare prezentat în figura II-7a, în curentul de gaz subsonic, unde se topește. Curentul de gaz atinge la capătul diuzei de accelerare viteze supersonice. Controlul parametrilor de depunere prin metoda HVOF este realizat foarte precis prin intermediul unui controler computerizat (figura II-7b).



a. Dozator pulbere



b. Consolă comanda computerizată

Figura II-7: Componentele sistemului C-CJS HVOF

Cu ajutorul sistemului special de pulverizare fină a combustibilului numit și HEKA (High Efficient Kerosin Atomisation) se produce o ardere intensivă și aproape lipsită de turbulențe. Suplimentar se poate evita apariția acestor câmpuri turbulente prin construcția specială a camerei de ardere respectiv a curenților din apropierea pereților. Ca și rezultat este scăderea necesității răcirii componentelor solicitate la temperatură. Dozarea pulberilor în zona cea mai fierbinte a procesului face posibilă montarea unor diuze de accelerare mult mai lungi, care conduc la depunerea unor straturi cu proprietăți mult mai bune. Lungimea acestei diuze s-a putut modifica

de la 100 mm la 400 mm fără afectarea stabilității procesului – eficiența acestuia chiar a crescut. Pentru o rată de depunere de 60-70% de dozare a pulberii de 9kg/h s-a putut reduce fluxul de kerozin la 50%. Compoziția chimică a gazului de proces este caracterizată de concentrația ridicată a oxigenului, chiar dacă aceasta se regăsește în proporții ridicate și în gazul de răcire. Această optimizare a procedurii HVOF, în care supraîncălzirea particulelor respectiv a componentelor de acoperit poate fi evitată, poartă denumirea de Temperature Controlled HVOF (TC-HVOF).

## **Capitolul III.**

Caracterizarea materialelor pentru sistemul strat/substrat

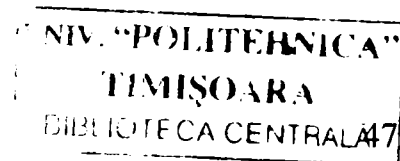
### III.1 Materiale pentru substrat – superaliaje pe bază de nichel

Dezvoltarea superaliajelor pe bază de nichel s-a datorat cercetărilor intensive efectuate în domeniul construcției turbinelor cu gaz respectiv al centralelor electrice. Pentru îmbunătățirea randamentului de funcționare al mașinilor a fost necesară ridicarea temperaturilor de ardere. Elementul de bază al acestor aliaje este nichelul, ce prezintă caracteristici importante, așa cum toate aliajele pe bază de nichel, dintre toate materialele rezistente la temperaturi ridicate, posedă cea mai convenabilă combinație între proprietățile mecanice, rezistență la coroziune și mod de prelucrare:

- structura rețelei rămâne cubică cu fețe centrate (cfc) chiar și până la atingerea punctului de topire – astfel nu mai este necesar adaosul de elemente stabilizatoare de rețea (Fe, Co), care prezintă și o serie de dezavantaje. Structura cfc fiind foarte compactă, prezintă coeficienți de difuziune foarte scăzuți în comparație cu cei ai rețelei cubice cu volum centrat (cvc);
- pentru asigurarea protecției la coroziune la temperatură ridicată se pot realiza adaosuri relativ mari de Cr sau Al;
- nici un alt element de bază nu face posibilă, în acest domeniu de temperatură ridicată, o asemenea creștere a rezistenței materialului în special prin durificarea particulelor cu un procent volumetric ridicat al fazei coerente  $\gamma'$ ;
- modulul quasiizotrop de elasticitate este de aproximativ 210 GPa la temperatura camerei și la fel de mare ca și cel al Fe sau Co.

Aplicabilitatea aliajelor pe bază de Ni în condiții de temperatură ridicată este limitată în principal din cauza următorilor doi factori:

- punctul de topire al Ni ( $1.455^{\circ}\text{C}$ ) este cel mai scăzut în comparație cu alte elemente de bază ce mai pot fi luate în calcul, iar prin aliere acesta va scădea în continuare; în cazul aplicării, temperaturile omoloage ridicate sunt mai eficiente și considerabile pentru procesele controlate de difuziune – de aceea nu este recomandată depășirea temperaturii de  $1.150^{\circ}\text{C}$  pentru o perioadă îndelungată;
- conductibilitatea termică este relativ scăzută, iar coeficientul termic de dilatare este ridicat – similar cu valorile pentru oțelurile austenitice sau aliajele pe bază de Co. La temperaturi ridicate apare proprietatea critică de oboseala termică ce poate fi controlată doar cu mari eforturi.





În tabelul III-1 sunt prezentate efectele diferitelor elemente de aliere, care parțial nu pot fi în totalitate înțelese. Conținutul procentual menționat în tabel indică valoarea maximă ce o poate atinge un anumit element, pentru mijlocirea unei idei de element minor sau major de aliere [100].

Tabelul III-1: Efectele elementelor de aliere din superaliajele pe bază de Ni

Element	Efecte	Conținut
Cr	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ protecție la coroziune prin formarea unei pelicule de <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>; mărește rezistența la sulfidare în cazul unui conținut ridicat în soluția solidă;</li> <li>+ favorizează formarea peliculei protectoare de <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>;</li> <li>+ favorizează formarea carburilor, în special <math>\text{M}_{23}\text{C}_6</math>;</li> <li>+ durifică soluția solidă;</li> <li>+ ridică temperatura de solidus în cazul unor aliaje, în funcție de compoziția chimică a acestora;</li> <li>+/- scade relativ puternic temperatura de dizolvare a fazei <math>\gamma'</math>; un avantaj îl au în special aliajele ușor de prelucrat (mărește domeniul de prelucrare).</li> </ul>	< 30 %
Co	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ durifică ușor soluția solidă;</li> <li>+ reduce limita de dizolvare pt Al și Ti; prin aceasta crește conținutul în <math>\gamma'</math>, în special în domeniul de temperatură medie;</li> <li>+ îmbunătățește fenomenul de trecere în soluție, deoarece scade temperatura de dizolvare pentru faza <math>\gamma'</math>; în absența Co, eutecticul <math>\gamma/\gamma'</math> se topește la temperaturi mai scăzute și se poate îndepărta doar în urma unei încălziri îndelungate;</li> <li>+ favorizează indirect formarea particulelor <math>\gamma'</math>-cubice, deoarece prin scăderea temperaturii de dizolvare a <math>\gamma'</math> este împiedicată formarea celorlalte faze;</li> <li>- scade în general stabilitatea fazelor;</li> <li>- pentru conținut mai ridicat poate înrăutăți comportamentul în cazul coroziunii la temperatură ridicată.</li> </ul>	< 20%
Al	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ favorizează formarea fazei <math>\gamma'</math> (<math>\text{Ni}_3\text{Al}</math>);</li> <li>+ formează o peliculă protectoare de <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>; singura variantă protectoare pentru oxidarea îndelungată la temp. &gt; 950°C;</li> <li>+ durifică puternic soluția solidă;</li> <li>- stabilitatea fazelor se înrăutățește odată cu creșterea conținutului în Al, deoarece din faza <math>\gamma'</math> se va elibera tot mai mult Ni, scăzând conținutul total de Ni din matrice.</li> </ul>	< 6 %
Y	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ îmbunătățește adeziunea stratului de acoperire și totodată rezistența la oxidare ciclică;</li> <li>+ eliberează S;</li> <li>+ reduce valoarea <math>k_p</math> în cazul formării <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>;</li> <li>- foarte reactiv; sunt posibile reacții cu matrița de turnare;</li> <li>- reduce relativ puternic temperatura de solidus.</li> </ul>	<p>&lt; 0,02 % in aliaj</p> <p>&lt; 1 % in straturi protectoare</p>

a) Soluția solidă  $\gamma$

Faza  $\gamma$  (cfc) poate fi durificată în special de către elemente ca: Fe, Co, Cr, Nb, Ta, Mo și W. În unele cazuri mai apar dizolvate în cantități foarte reduse și Ti, Al, Hf și Zr. Figura III-1 redă modificarea parametrilor de rețea în funcție de natura și concentrația elementelor de aliere.

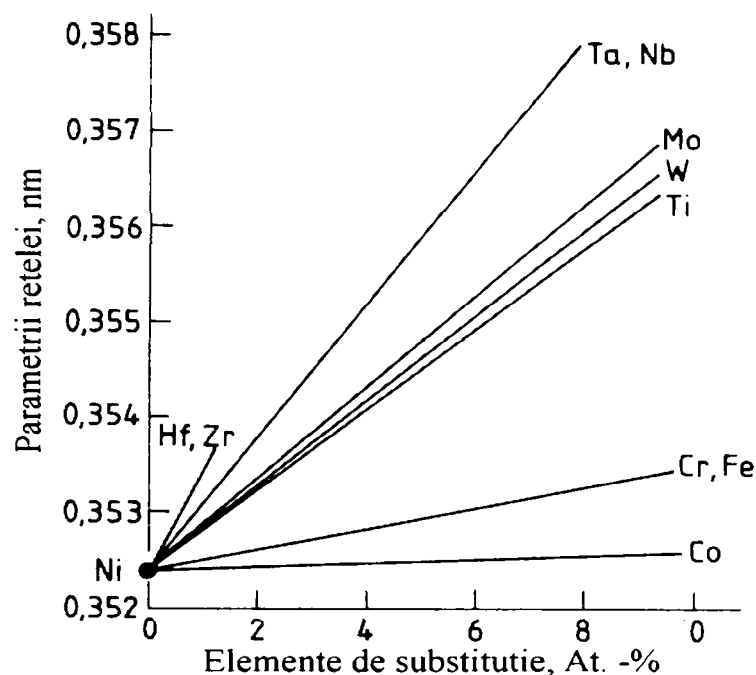


Figura III-1: Modificarea parametrilor de rețea ai Ni în funcție de conținutul în diferite elemente de substituție [101]

b) Faza  $\gamma'$

Efectul de durificare al particulelor din superaliajele de Ni se bazează în principal pe faza  $\gamma'$ . Aceasta este cea mai bogată fază în Ni, dintre sistemele Ni-Al, având stoichiometria numită  $Ni_3Al$ . Principalele caracteristici ale acestei faze sunt următoarele:

- structura rețelei este cfc, cu o interfață coerentă cu matricea  $\gamma$ , conținând un număr redus de dislocații aflate la distanțe relativ mari una de cealaltă. Germinarea acestor precipitări are loc omogen, astfel încât să asigure o distribuție omogenă în grăunți;
- este vorba despre o fază cu aranjament geometric compact, având ca model de bază  $Au_3Cu$ . Suprastructura se păstrează în matrice până la temperatura de topire a fazei pure;
- în sistemul binar Ni-Al, faza  $\gamma'$  prezintă un domeniu îngust de omogenizare – există mai multe posibilități de substituție, în care Ni este înlocuit în principal de Co și Al de

către Ti, Ta, Nb, Mo, W și Hf. În materialele cu un conținut de aliere corespunzător se folosește de obicei prescurtarea  $Ni_3(Al, Ti)$  sau  $(Ni, Co)_3(Al, Ti)$ . Cr și Fe pot înlocui ambele tipuri de atomi. Mai există și alte elemente de aliere, mai rar întâlnite, ce pot fi legate acestei faze. În figura III-2 sunt prezentați coeficienții de distribuție ai fazei  $\gamma'$  pentru majoritatea elementelor din aliajele pe bază de Ni. Valorile sunt valabile pentru aliajele ce conțin Pt și se deplasează puțin, în funcție de elementul de aliere.

- entalpia interfeței dintre faze este scăzută, datorită bunei compatibilități cu matricea, astfel având o stabilitate termică ridicată pentru o perioadă îndelungată;
- procentul volumetric al fazei  $\gamma'$  este scăzut în aliajele pentru fabricarea tablei și ajunge chiar până la 70% în materialele folosite la fabricarea paletelor de turbine (monocristal); aceste componente sunt încă prelucrabile și posedă ductilitate și tenacitate suficientă;
- $Ni_3Al$  prezintă o dependență anormal de pozitivă a rezistenței materialului în funcție de temperatură, deoarece un maxim al limitei de curgere apare în jurul temperaturii de 800°C.

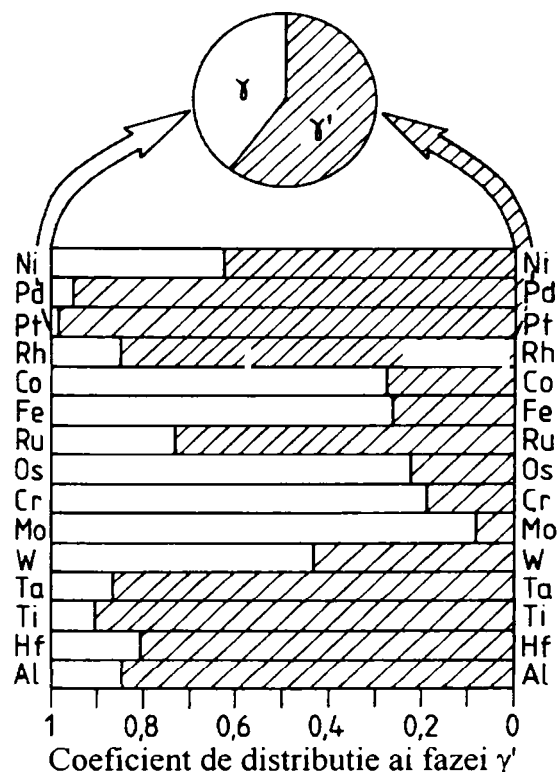


Figura III-2 Coeficienții de distribuție  $\gamma'$  pentru elementele mai importante din aliajele pe bază de Ni [102]– valorile indică procentele atomice prezentate în faza  $\gamma'$  valabile pentru aliajele pe bază de Pt (de ex. Aliajul RJM 2012)

În figura III-3 este prezentată modificarea parametrilor rețelei  $\gamma'$  în funcție de conținutul elementelor de substituție [103]. Pentru atingerea unei rezistențe bune la fluaj, trebuiesc luați în calcul următorii parametri  $\gamma'$ :

- procent volumetric în  $\gamma'$  relativ mare;
- mărimea, forma și aranjarea optimă pentru  $\gamma'$ ;
- potrivirea optimă între fazele  $\gamma$  și  $\gamma'$ ;
- cinetica scăzută la trecere în stare grobă.

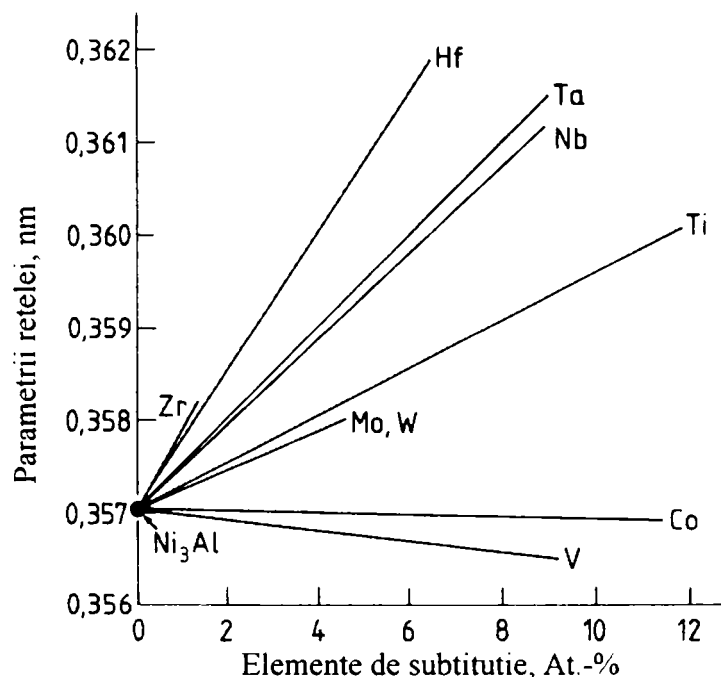


Figura III-3: Modificarea parametrilor de rețea ai Ni<sub>3</sub>Al în funcție de conținutul în diferite elemente de substituție [101]

### III.1.1 INCONEL 617

Aliajul INCONEL 617 este un aliaj Ni-Cr-Co-Mo cu rezistență și proprietăți la fluaj excelente până la temperaturi ridicate [104]. Datorită compoziției sale chimice aliajul are o stabilitate crescută împotriva coroziunii la temperaturi înalte sub forma de oxidare și carburare .

Compoziția chimică a aliajului este prezentată în tabelul III-2:

Punctul de topire al aliajului la temperatura camerei este între 1332-1380 °C. Densitatea mică a aliajului în comparație cu aliajele pe bază de Wolfram la aceeași rezistență este semnificativă în aplicații, cum ar fi cea a turbinelor de gaz ale avioanelor; unde un raport mare între rezistență și greutate este de dorit.

Tabelul III-2: Compoziția chimică , %. a aliajului INCONEL alloy 617

Nichel.....	44,5 min.
Cobalt.....	10,0-15,0
Molibden.....	8-10
Aluminiu.....	0,8-1,5
Carbon.....	0,05-0,15
Fier.....	3,0 max.
Magneziu.....	1,0 max.
Siliciu.....	1,0 max.
Sulf.....	0,015 max.
Titan.....	0,6 max.
Cupru.....	0,5 max.
Bor.....	0,006 max.

Proprietățile termice ale aliajului 617 la temperatura de 1095 °C sunt date în tabelul III-3. Valorile pentru conductivitatea termică și căldura specifică au fost calculate, celelalte fiind măsurate. Dilatarea termică a aliajului INCONEL 617 este mai mică decât cea a majorității oțelurilor austenitice, reducându-se astfel tensiunile datorită diferențelor de dilatare, când aliajul este combinat cu oțeluri carbon sau oțeluri slab aliate.

Tabelul III-3: Proprietățile electrice și termice ale aliajului 617

Temperatură [°C]	Rezistivitate electrică [ $\mu\Omega\cdot m$ ]	Conductivitate termică [W/m-°C]	Coeficient de dilatare [ $\mu m/m\cdot^{\circ}C$ ]	Căldură specifică [J/kg-°C]
20	1,222	13,4	-	419
100	1,245	14,7	11,6	440
200	1,258	16,3	12,6	465
300	1,268	17,7	13,1	490
400	1,278	19,3	13,6	515
500	1,290	20,9	13,9	536
600	1,308	22,5	14,0	561
700	1,332	23,9	14,8	586
800	1,342	25,5	15,4	611
900	1,338	27,1	15,8	636
1000	1,378	28,7	16,3	662

### III.2 Materiale pentru stratul de protecție

Materialul utilizat în cadrul experimentelor pentru realizarea stratului de protecție a fost o pulbere CoNiCrAlY obținută prin metoda atomizării cu gaz. Această pulbere CoNiCrAlY există în trei variante în funcție de conținutul de Al din compoziția ei chimică, tabelul III-4.

Tabelul III-4: Compoziția chimică a pulberii CoNiCrAlY

CoNiCrAlY	Co	Ni	Cr	Al	Y
8 -%Al	37,5	32	22	8	0,5
12 -%Al	30,7	26,2	30,2	12	8
15 -%Al	25,5	21,8	36,8	15	0,9

### III.2.1 Atomizarea

Atomizarea se poate realiza în 4 variante: cu gaz, cu apă, centrifugală și prin procese mecanice. Dintre acestea numai tehnicile de atomizare cu gaz și cu apă sunt aplicate pentru producerea pulberilor folosite la pulverizarea termică [105]. Principiul atomizării cu gaz și cu apă este aproape similar: un flux continuu de metal lichid este dispersat în picături la impactul acestuia cu un jet de gaz sau de apă. Variația parametrilor de procesare permite modificarea morfologiei particulelor și mărimea distribuției acestora. Schema principiului de atomizare este prezentată în figura III-4.

Principalele componente ale dispozitivului sunt:

- un creuzet de topire a materialului;
- un atomizor cu sistemul de control aferent acestuia;
- camera de răcire cu apă a jetului;
- un ciclon de separare;
- un sistem de înmagazinare și alimentare cu gaz sau apă;
- un dispozitiv de răcire;
- dispozitive de colectare a pulberii.

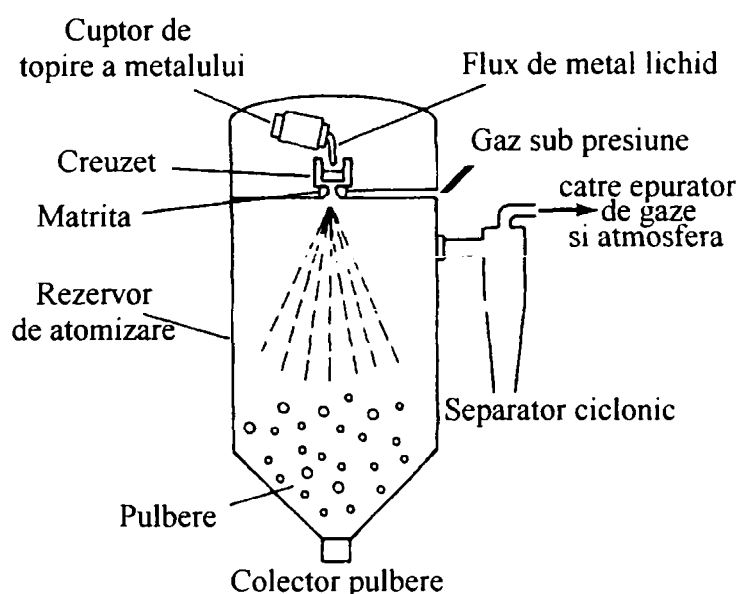


Figura III-4: Schema unui dispozitiv de atomizare

### III.2.1.1 Obținerea pulberii MCrAlY prin metoda atomizării cu gaz

Atomizarea cu gaz poate fi realizată în atmosferă de aer, abur, azot, argon sau heliu. Pulberea este foarte bine purificată (de ex. 100 ppm oxigen), în special pentru acele materiale produse în atmosferă inertă. Această metodă este singura metodă viabilă de producere a materialelor reactive cum ar fi titan sau aliaje de titan și alte sisteme de aliaje reactive.

Pulberea produsă prin această metodă este de obicei sferică și are dimensiuni în intervalul 25 până la 100 micrometri. Exemple de pulberi sunt: aliaje pe bază de CoCr și NiCr, zinc, aluminiu, oțeluri (de dimensiuni cuprinse între 38 până la 150  $\mu\text{m}$ ), superaliaje de Ni și MCrAlY (în dimensiuni mai mici decât 75  $\mu\text{m}$ ) [106].

Principalele avantaje ale acestei metode în comparație cu cea a atomizării cu apă sunt creșterea sfericității pulberii și abilitatea de a realiza o structură „curată” (de ex. lamelele stratului produs cu această pulbere prezintă suprafețe lipsite de oxizi, oxidare redusă și contaminare cu gaz).

Acești 2 factori influențează transportul și caracteristicile de curgere ale pulberii și formarea unor acoperiri metalice lipsite de oxizi. Structurile materialului format prin aceste metode sunt asemănătoare acelor produse prin metoda de solidificare rapidă.

La atomizarea cu apă formarea particulelor are loc la rate de răcire de ordinul  $10^4$  până la  $10^6$  în timp ce la atomizarea cu gaz ratele de răcire sunt la valori mai mici  $10^3$  până la  $10^5$   $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ambele procese se bazează pe răcirii consecutive în mediu lichid sau gazos și de aceea depind individual de mărimea particulei.

Totuși, ratele de răcire pot ajunge și la valori de  $10^7$   $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  pentru a obține particule cu dimensiuni de 10 micrometri, răcirea acestora făcându-se în gaze cu conductivitate termică mare cum ar fi de ex. heliu.

Acest interval de răcire (de la  $10^3$  până la  $10^7$   $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ) se încadrează în intervalul de răcire de la pulverizarea termică și de aceea structura cristalină a acoperirii poate fi aproape similară cu cea a pulberii folosite pentru obținerea acesteia.

Structura pulberilor obținute prin metoda frezării și sfărâmării este cristalină, aceste materiale feedstock manifestând modificări structurale pronunțate în timpul pulverizării termice din momentul când sunt topite și apoi rapid răcite.

Cantitatea topiturii fiecărui metal încălzit poate varia de la 20 la 500 kg. Abilitatea încălzirii rapide prin inducție, până la topire, a creuzetului înăuntru sau în afara pulverizatorului asigură puritatea ridicată a metalului sau aliajului. Valorile obișnuite ale debitului metalului în procesul de atomizare este de la 20 la 60  $\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}$ ; timpul total de atomizare pentru unitățile

mici sau în laborator poate fi mai mic de 30 secunde. Metalul merge direct din recipient la creuzetul unității de pulverizare. O unitate de pulverizare (atomizare) care procesează 300 kg șarjă (cantitate) de metal este de obicei de 4,5 m înălțime și 1,25 m diametru [107].

Cele două modele de bază ale pulverizatorului sunt descrise ca fiind închis și deschis.

Într-un sistem închis gazul străbate 1 până la 10 mm înainte de a lovi fluxul de metal, în timp ce această distanță este între 30 până 150 mm pentru un sistem deschis. Această distanță influențează felul în care fluxul de metal este fragmentat [108].

Există un număr de variabile principale de operare care influențează calitatea pulberii produsă prin tehnicile de pulverizare (atomizare). Aceste caracteristici ale pulverizatorului care controlează mărimea și calitatea produsului finit sunt prezentate în figura III-5.

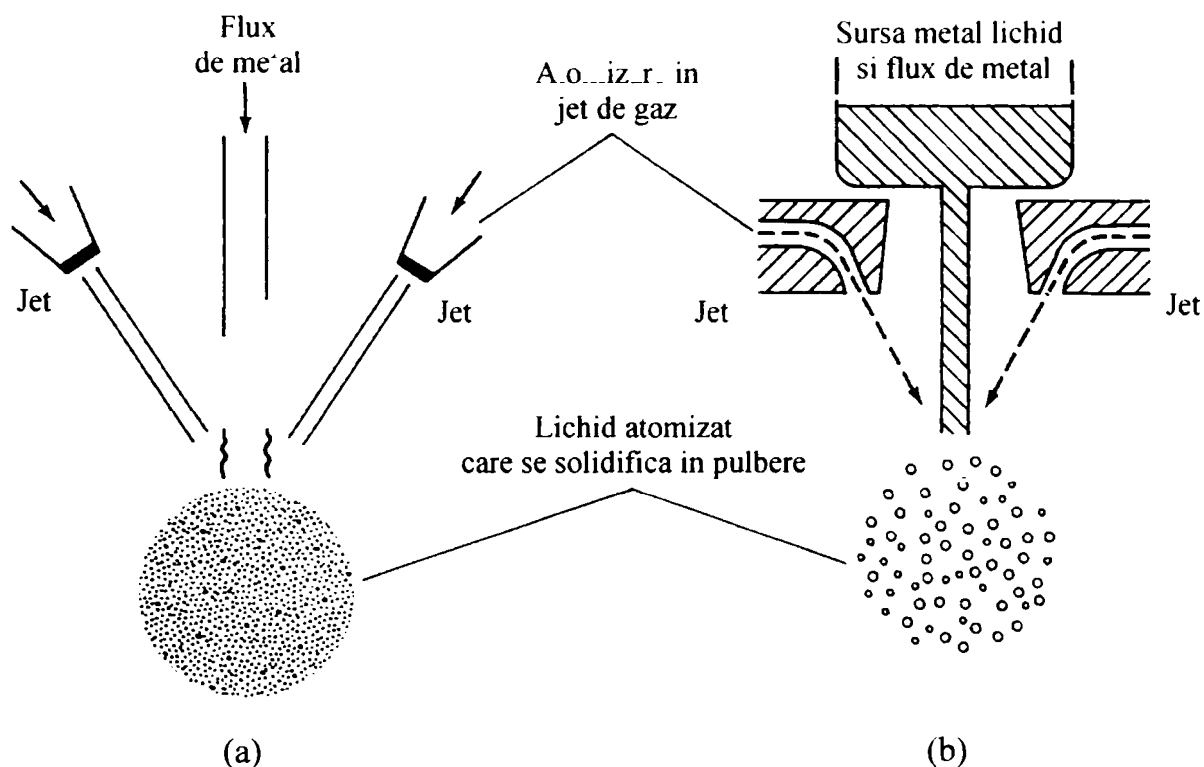


Figura III-5 Variabile primare care controlează procesul de atomizare

Aceste sunt:

- distanța jetului de pulverizare (atomizare), geometria și presiunea acestuia;
- geometria diuzei;
- viteza mediului de pulverizare (atomizare) și a metalului;
- supraîncălzirea topiturii (de ex. temperatura deasupra punctului de topire al metalului);
- puritatea gazului. Aceasta va controla puritatea produsului pulverizat (atomizat). De obicei se folosesc gaze inerte cu un nivel de puritate de 99,99%.



Multe din condițiile de operare pentru un atomizor se bazează pe relații empirice. Regula de bază la obținerea particulelor cu rugozitate redusă este fărâmițarea puternică a fluxului de material din care se obține aceasta.

### III.3 Forma particulelor pulberii CoNiCrAlY

Pulberea CoNiCrAlY cu 8 % Al a fost pulverizată prin metoda HVOF pe un substrat de Inconel 617. Forma particulelor pulberii a fost examinată utilizând microscopul electronic cu baleiaj MEB (figura III-6) iar analiza fazelor și a constituenților acesteia s-a făcut prin difracție de raze X (XRD) (figura III-7).

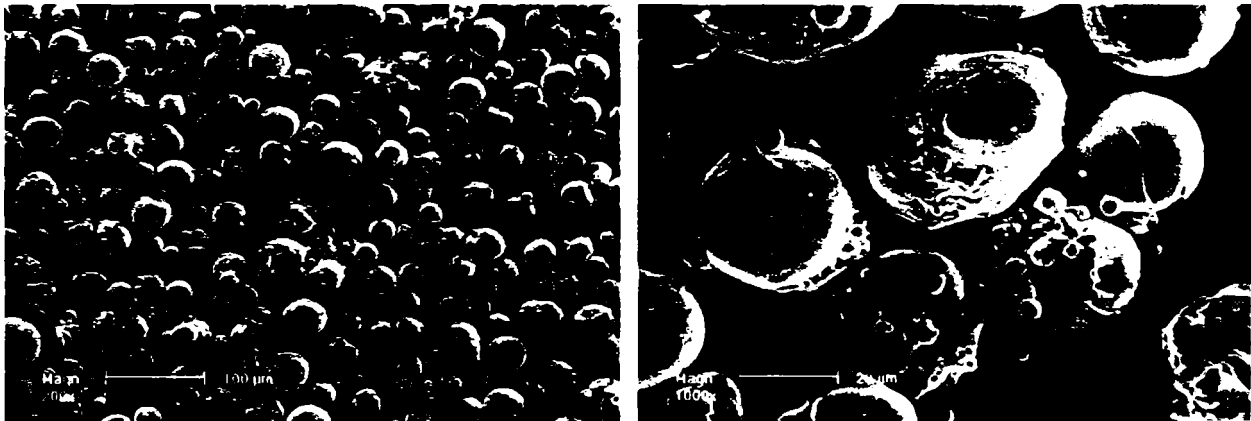


Figura III-6: Micrografii MEB ale pulberii CoNiCrAlY cu 8 %

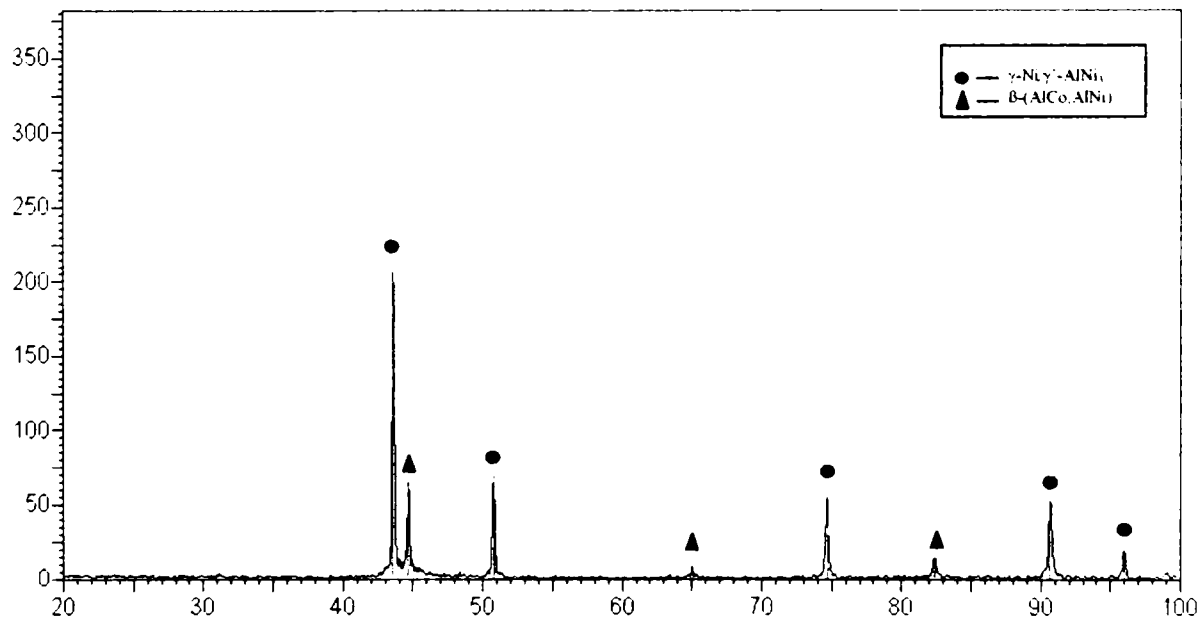


Figura III-7: Spectrul de raze X al pulberii CoNiCrAlY cu 8 % Al

După cum se observă din imaginile microscopice ale pulberii la diferite magnitudini, morfologia acesteia este aproape sferică (figura III-6). Forma particulelor dă indicații

importante privind metoda de prelucrare a materialului dat fiind faptul că texturile suprafeței pulberii au caracteristici diferite, depinzând de metodele de obținere ale acesteia. Aceste caracteristici morfologice permit de asemenea ca, capacitatea de curgere a materialului să fie calitativ asigurată; în cazul ideal pentru o curgere perfectă a materialului pulberea are aceleași dimensiuni și suprafața netedă.

Calitatea structurală a stratului MCrAlY depus pe materialul de bază depinde în principal atât de calitatea pulberii folosită cât și de parametrii de pulverizare folosiți în timpul procesului de depunere.

Analiza fazelor și constituenților se poate observa în spectrul XRD (figura III-7). Acesta arată prezența a două faze în structura pulberii: faza  $\gamma/\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al și faza  $\beta$ -(AlCo, AlNi).

## **Capitolul IV.**

Contribuții privind mecanismul de formare a straturilor MCrAlY

## IV.1 Introducere

Acest capitol cuprinde cercetările teoretice și experimentale asupra obținerii (condiții, parametri de lucru) și caracterizării (microstructură, tensiuni interne, rugozitate) straturilor MCrAlY depuse prin metoda de pulverizare HVOF. Aceste straturi au fost modificate ulterior printr-un tratament termic de retopire cu fascicul de electroni în scopul îmbunătățirii comportamentului la oxidare al acestora.

În timpul pulverizării prin metoda HVOF, materialele metalice sunt parțial oxidate de către flacăra oxidantă a procesului.

În multe aplicații prezența oxizilor în straturile depuse influențează semnificativ performanțele acoperirilor. Oxizii metalici sunt fragili și au coeficienți de dilatare termică diferiți de cel al materialului înconjurător. Aceasta poate cauza desprinderea acoperirii [109]. Incluziunile de oxizi în stratul MCrAlY degradează și rezistența acestuia la coroziune.

Deși straturile MCrAlY sunt materiale promițătoare să reziste la oxidare la temperatură înaltă și coroziune, oxidarea apare încă din timpul procesului de depunere prin pulverizare termică a acestora. Conținutul de oxid din material depinde de parametrii procesului de depunere.

În general, se consideră că oxidarea are loc în 2 etape și anume: oxidarea particulelor parțial topite în timpul proiectării acestora pe substrat și oxidarea exact după momentul impactului cu substratul (sau cu materialul anterior pulverizat) timp în care suprafața particulelor aplatizate rămâne la temperatură relativ înaltă.

Pentru oxidarea particulelor pulverizate Hackett and Settles au demonstrat, că oxidarea în timpul proiectării particulelor este limitată, în timp ce oxidarea după pulverizare ar fi principala sursă a incluziunilor sub formă de oxizi [110].

Rezistența acestor straturi la oxidarea la temperatură înaltă este în general atribuită unui conținut considerabil de aluminiu și crom, care formează o peliculă densă de oxid cum ar fi:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  și care previne difuzia atomilor de oxigen. Când particulele MCrAlY se oxidează, are loc oxidarea preferențială a aluminiului sub forma unei pelicule de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  în jurul particulelor [85].

În consecință, procesul de oxidare va fi controlat de către procesul de difuzie a atomilor de oxigen în interiorul metalului prin intermediul peliculei de oxid. Urmând aceste criterii și considerând timpul de oxidare al procesului de pulverizare limitat, se poate considera că suprafața totală a materialelor pulverizate va influența semnificativ oxidarea materialelor depuse.

Aceste observații accentuează importanța alegerii mărimii particulelor ce urmează a fi pulverizate cât și a parametrilor procesului de depunere, ce joacă un rol cheie privind oxidarea în timpul pulverizării.

## IV.2 Parametrii tehnologici de bază ai procesului de depunere

Tabelul IV-1: Parametrii procesului de pulverizare folosiți în cadrul metodei HVOF

Descrierea probei		MCrAlY
Tip arzător		CJS HVOF
Substrat	Material	Alloy 617
	Dimensiuni L x l x g [mm]	150 x 100 x 5
Pulbere	Material	CoNiCrAlY
	Granulație [ $\mu\text{m}$ ]	- 45 + 22
	Marcă	Thermico 830/1
Pregătire substrat		Corund
Presiune [Bar]/Distanță [mm]		6 / 120
Rugozitate substrat [ $\mu\text{m}$ ]		$R_a=7,77$ , $R_z=56,35$
Dozator pulbere		6 TV Twin
$\phi$ Conducta de alimentare		2 x 6
Turația dozatorului de pulbere [rot/min]		2 x 2
Kerosin [l/oră]		24
Oxigen [l/min]		850
Azot [l/min] (Gaz purtător de pulbere)		2 x 9
Diuza [Lungime/ Diametru interior $\phi$ mm]		150 / 11
Distanța de pulverizare [mm]		350
Deplasare pe Y		-
Deplasare pe X		12000 mm/min
Rotația probei [u/min]		-
Numărul de treceri		2
Grosimea stratului [ $\mu\text{m}$ ]		250
Răcirea părții posterioare		1 Diuză 6 Bar
Răcirea părții frontale		2 Diuze 5 Bar

Depunerea straturilor de tip MCrAlY folosite în cadrul acestei cercetări s-a realizat cu ajutorul metodei HVOF. Un sistem CJS-HVOF dezvoltat de către firma Thermico a fost folosit pentru pulverizare.

Parametrii tehnologici folosiți în timpul procesului de depunere sunt prezentați în tabelul IV-1.

Kerosinul a fost folosit ca și gaz de ardere iar ca și gaz purtător a pulberii s-a folosit azot. Debitul de curgere al kerosinului și al oxigenului au fost 24 l/oră respectiv 850 l/min. Distanța de pulverizare a fost ținută la valoarea de 350 mm.

### IV.3 Microstructura stratului depus

Pulberea folosită pentru depunerea straturilor protectoare de tip MCrAlY prin metoda de pulverizare termică HVOF este o pulbere CoNiCrAlY cu 8% Al. Grosimea stratului depus a fost în jurul valorii de 250  $\mu\text{m}$ .

Analiza microstructurală a stratului CoNiCrAlY obținut s-a făcut în urma preparării metalografice a acestuia. În figura IV-1 este prezentată o micrografie MEB a stratului depus. Se remarcă în structură prezența oxizilor (C) și porilor care nu pot fi evitați în timpul depunerii deoarece procesul decurge în condiții atmosferice. Porozitatea stratului tinde către valoarea 1. Această porozitate e cauzată în principal de energia mică de impact, efectul de „umbrire” (particule netopite și unghiul de pulverizare), contracția materialului și tensiunile interne care apar la răcirea acestuia.

De asemenea stratul arată o structură lamelară sau aplatizată având o curgere paralelă cu substratul. Această denotă numărul de treceri al dispozitivului de pulverizare pe suprafața ce urmează a fi acoperită.

Adeziunea stratului CoNiCrAlY la substrat este relativ bună din punct de vedere microstructural, deoarece la interfața strat/substrat nu se observă prezența fisurilor sau a unor arii mari de oxizi ce ar fi putut rămâne pe suprafața substratului în cazul unei insuficiente sablări, care este obligatorie în prealabil.

În cazul depunerii acestor straturi la parametrii de proces neoptimizați se poate genera un conținut relativ ridicat de oxizi în interiorul stratului, ce conduc implicit la creșterea tensiunilor interne, urmată de generarea fisurilor în interiorul stratului și în cel mai rău caz la interfața strat/substrat, ducând la distrugerea totală a sistemului de acoperire.

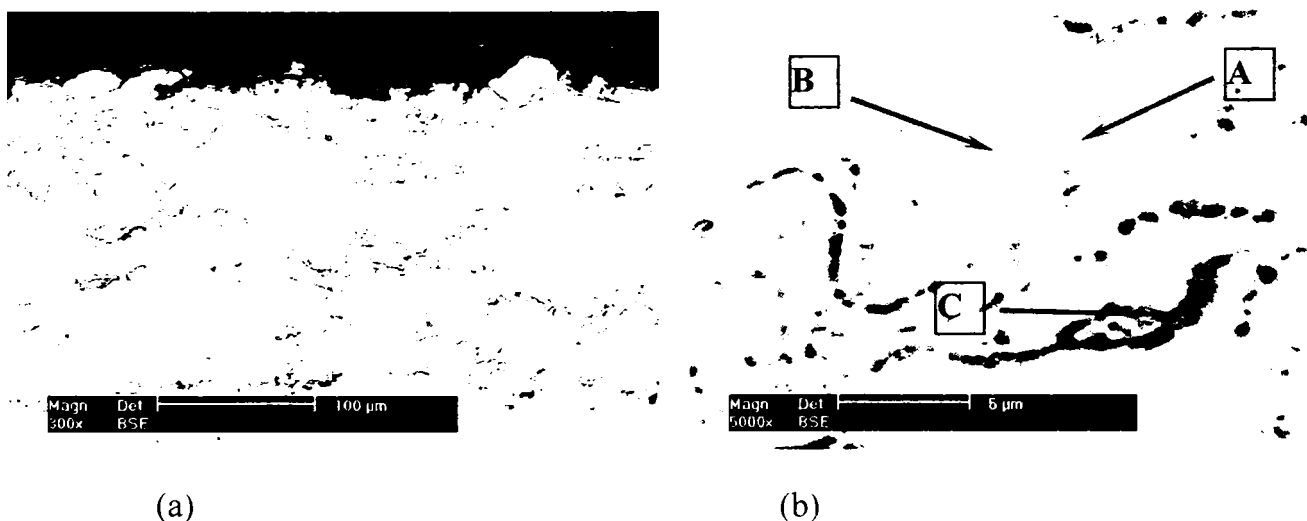


Figura IV-1: Micrografii MEB ale stratului CoNiCrAlY depus, (a) stare inițială, (b) după tratamentul termic de omogenizare

Micrografia MEB din figura IV-1b prezintă secțiunea unui strat MCrAlY după tratamentul termic de omogenizare în vacuum (figura I-5, capitolul 1.2.6). Microstructura stratului constă în principal din matricea de  $\gamma/\gamma'$ -Ni/Ni<sub>3</sub>Al (B) în care sunt distribuite fazele  $\beta$  bogate în aluminiu  $\beta$ -NiAl și  $\beta$ -CoAl (A).

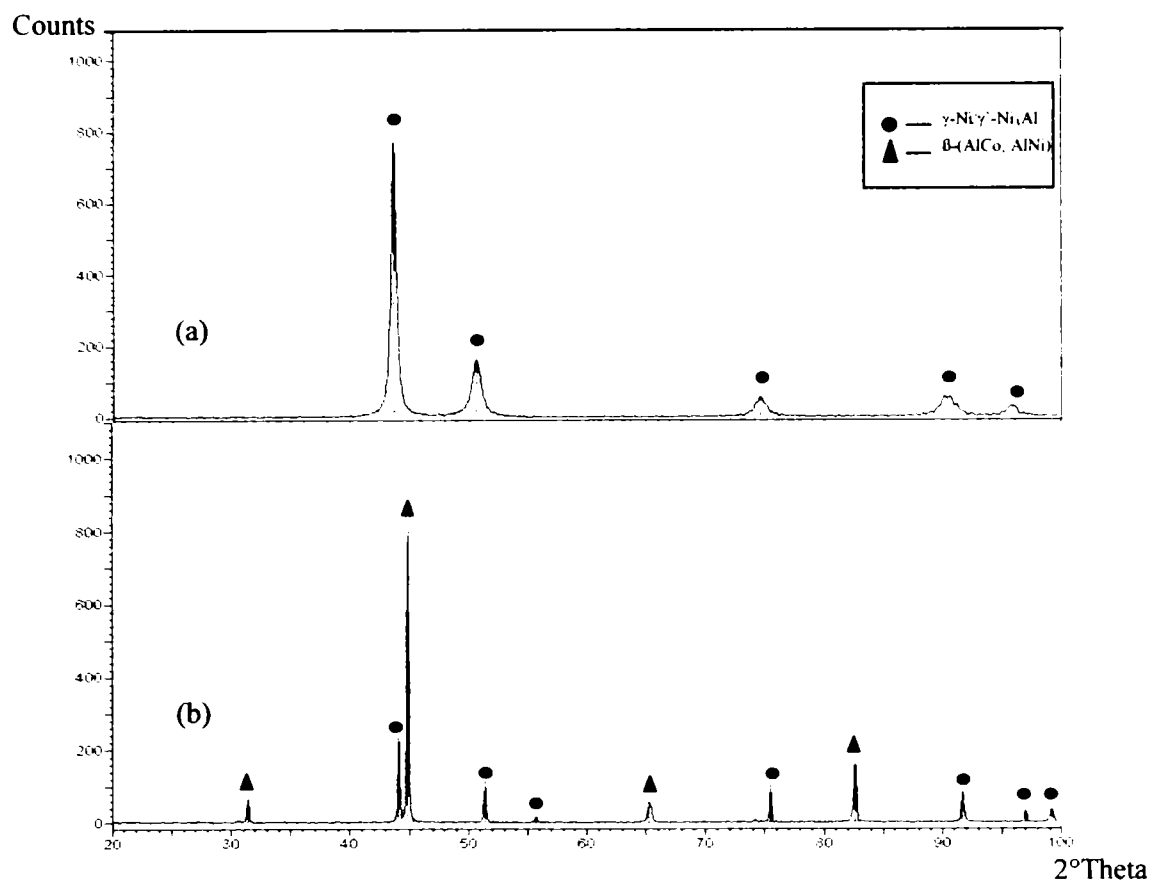


Figura IV-2: Spectre de difracție cu raze X ale stratului CoNiCrAlY depus (a) și tratat termic în vacuum (b)

Acest lucru se poate observa și din comparația spectrelor de raze X ale stratului MCrAlY înainte (figura IV-2a) și după tratamentul termic specific acestor straturi (figura IV-2b), când are loc precipitarea fazei  $\gamma'$  și formarea fazei  $\beta$ -(AlCo, AlNi). După tratament se observă și o reducere semnificativă a concentrației fazelor  $\gamma/\gamma'$ -Ni/Ni<sub>3</sub>Al.

#### IV.4 Tensiunile Interne

Un rol important îl joacă proprietățile materialului din punct de vedere al rezistenței la coroziune și uzură. Experiențele din practică au demonstrat adesea o distrugere prematură a stratului protector, având ca urmare distrugerea completă a componentei. Aceste avarii se întâlnesc atunci, când lipsesc diferite informații referitoare la proprietățile stratului (capacitatea de dilatare, adeziunea la substrat, etc.). În funcție de metoda de depunere a unui material pe un substrat precum și parametrii de

depunere stratul protector posedă tensiuni interne, care influențează în primul rând comportamentul acestuia la diferite solicitări mecanice.

Apariția tensiunilor interne în cazul pulverizării termice se datorează practic celor două efecte macroscopice: efectul bimetalic și cel al jetului de pulbere. O vedere de ansamblu a diferitelor efecte legate de cauza apariției tensiunilor interne în straturile depuse este redată schematic în figura IV-3.

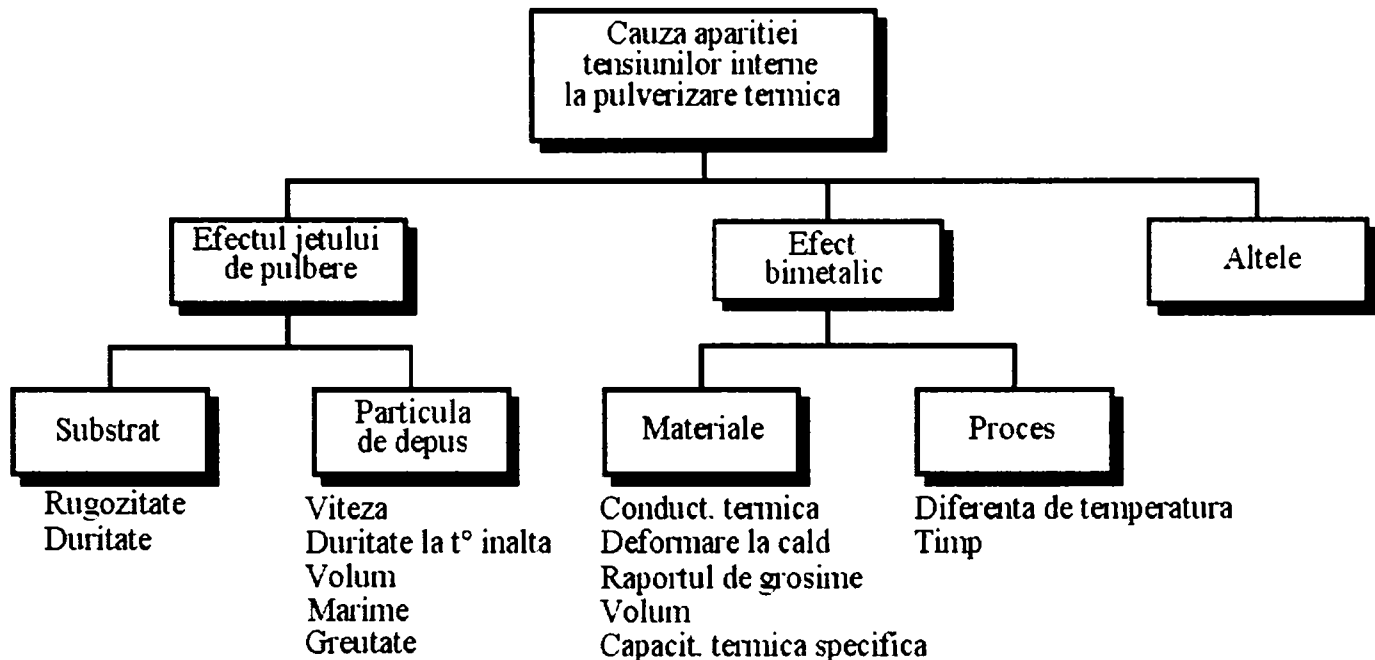


Figura IV-3: Efecte posibile și cauzele apariției tensiunilor interne în cazul procesului de pulverizare termică

Efectul bimetalic descrie dilatarea termică neuniformă, care la încheierea procesului de depunere se face resimțită atât în strat cât și în substrat. O reprezentare schematică a apariției tensiunilor interne prin efectul bimetalic este redată în figura IV-4. Efectul jetului de pulbere apare adesea în cazul depunerii pulberilor cu duritate ridicată, ca de exemplu carburile de wolfram. Particulele dure sunt proiectate pe substratul de duritate mai scăzută și astfel are loc o densificare a acestora la suprafața de contact, producând tensiuni interne de apăsare. Referitor la procedeul de depunere, parametrii hotărâtori sunt: viteza particulelor, greutatea acestora, duritatea la temperaturi ridicate precum și duritatea materialului de bază [112].



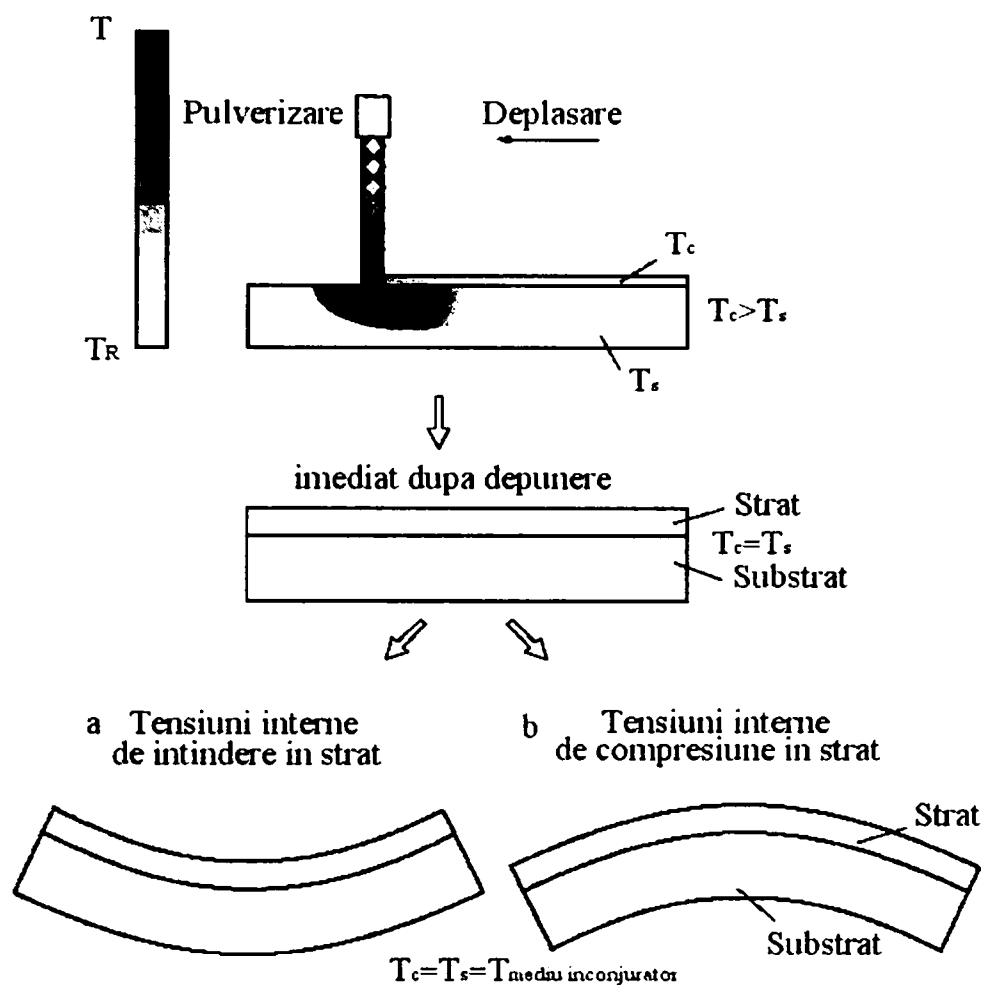


Figura IV-4: Apariția tensiunilor interne din punct de vedere calitativ

La prima trecere a pistolului peste suprafața de acoperit se va produce o încălzire a substratului în urma transferului de căldură de la particulele de pulbere parțial topite la materialul substratului. Astfel se produce o remodelare a particulelor proiectate urmată de solidificarea acestora pe suprafața substratului. Componenta se încălzește în funcție de volum și de conductivitatea termică, urmând apoi o modificare de volum a acesteia în funcție de coeficientul de dilatare termică ce îl posedă. La fiecare trecere a pistolului peste substrat are loc odată cu depunerea de material și un anumit aport de căldură. După atingerea grosimii dorite a stratului are loc răcirea componentei, interval în care, datorită coeficienților de dilatare termică diferiți, pot apare tensiuni interne. Valoarea maximă a tensiunilor interne depinde în directă măsură de:

- diferența de temperatură după încetarea procesului de depunere;
- raportul dintre coeficienții de dilatare termică;
- modulul de elasticitate;
- grosimea stratului respectiv a substratului.

O descriere cantitativă numai a unuia dintre cele doua efecte nu este posibilă și nici realizabilă din punct de vedere experimental, deoarece aceste efecte apar întotdeauna suprapuse. Tensiuni interne

diferite pot apare și în cazul depunerilor cu aceeași parametri pe suprafața componentelor cu geometrii diferite. În cazul formării unor tensiuni interne foarte mari în stratul depus are loc distrugerea acestuia chiar înainte de a putea fi pus în aplicație. Există trei tipuri de mecanisme de distrugere a straturilor în timpul răcirii acestora până la temperatura camerei (figura IV-5):

- atunci când valorile tensiunilor interne de întindere depășesc pe cele ale rezistenței la alungire, se produc fisuri orientate perpendicular pe suprafața substratului fără desprindere (1) sau cu desprinderea totală a stratului (2);
- atunci când valorile tensiunilor interne de compresiune depășesc pe cele ale rezistenței la compresiune se produce un efect de "peeling" (decojire) a stratului (3);
- apariția defectelor de legătură pot produce tensiuni interne de compresiune și de întindere, atât în strat cât și la interfața strat/substrat (4).

Toate cele trei mecanisme de distrugere a straturilor se datorează în principal alegerii incorecte a temperaturii materialului de lucru în timpul procesului de depunere.

Determinarea tensiunilor interne a stratului CoNiCrAlY depus s-a făcut prin metoda găuririi materialului (Hole-drilling). Principiul de măsurare al acestei metode constă în fixarea pe suprafața probei a unui timbru tensiometric care sesizează deformațiile ce apar în material în momentul găuririi acestuia cu un burghiu.

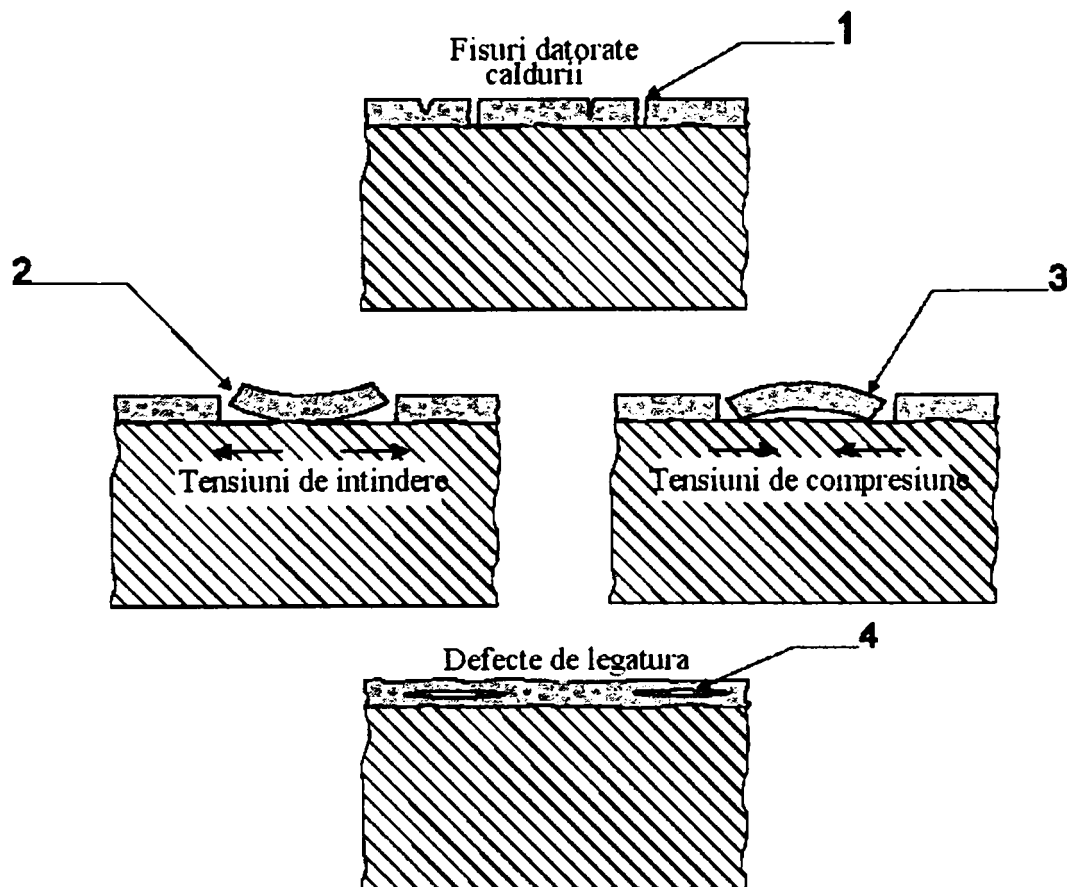


Figura IV-5: Mecanisme de distrugere a straturilor prin apariția tensiunilor interne

Pașii care se parcurg în desfășurarea experimentului sunt următorii:

- un timbru tensiometric special (figura IV-6) este fixat pe suprafața unde se dorește determinarea tensiunilor;
- cele trei contacte ale timbrului sunt conectate la un dispozitiv de înregistrare a valorilor deformațiilor sesizate de acestea;
- un dispozitiv de găurire de precizie (figura IV-7) este atașat pe suprafața de lucru fiind centrat pe timbrul tensiometric;
- după resetarea la zero a dispozitivului de înregistrare a deformațiilor se trece la găurirea materialului; dispozitivul de găurire fiind centrat pe timbru rezultă că gaura se va executa exact în centrul acestuia;
- citirile se fac în momentul relaxării materialului (când burghiul se află în poziție inițială), corespunzând tensiunilor interne inițiale;
- utilizând relații empirice speciale, principalele tensiuni interne și orientarea lor unghiulară sunt calculate în funcție de deformațiile măsurate.

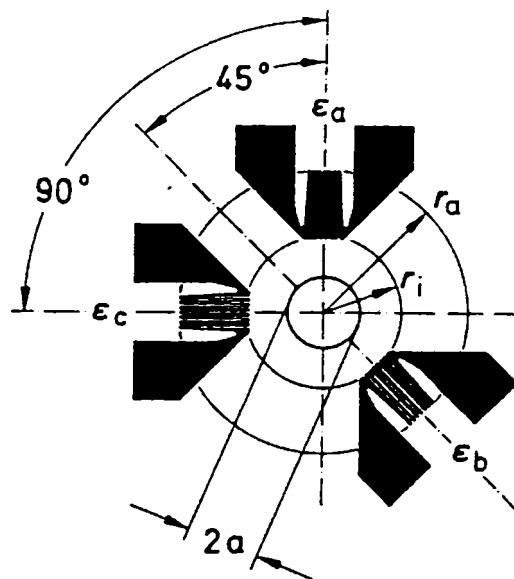


Figura IV-6: Forma timbrului tensiometric RY61S

Centrarea dispozitivului de găurire pe timbrul tensiometric este prezentată în figura IV-7a. După cum se observă, în dispozitivul de găurire poate fi introdus un tub microscopic, prin care se realizează coaxialitatea burghiului cu timbru. În momentul în care se realizează alinierea celor două, se introduce capul de găurit împreună cu burghiul (figura IV-7b).

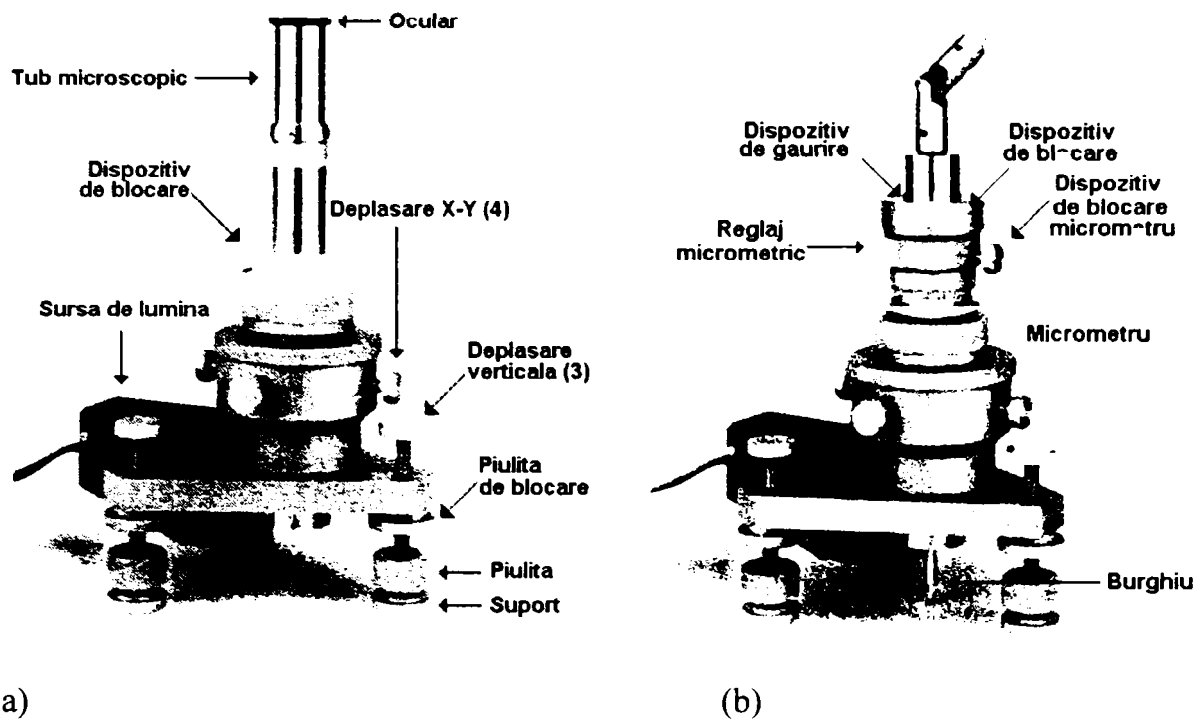


Figura IV-7: Alinierea (a) și montarea dispozitivului de găurire (b) pe timbrul tensiometric

Fixarea timbrului tensiometric pe suprafața analizată s-a făcut cu ajutorul unui adeziv special cu proprietate de întărire rapidă.

După parcurgerea tuturor pașilor pentru pregătirea suprafeței și dispozitivelor s-a trecut la găurirea materialului. Grosimea adezivului, cu care s-a fixat timbrul, a fost în jurul valorii de 50  $\mu\text{m}$ , grosimea timbrului a fost de asemenea 50  $\mu\text{m}$ , iar cea a stratului CoNiCrAlY de aproximativ 200  $\mu\text{m}$ . Dat fiind aceste valori adâncimea de găurire totală a fost de 300  $\mu\text{m}$ .

Această operație s-a făcut inițial din 50 în 50  $\mu\text{m}$  până la suprafața stratului CoNiCrAlY iar pătrunderea acestuia din 25 în 25  $\mu\text{m}$ . După fiecare 50  $\mu\text{m}$  respectiv 25  $\mu\text{m}$  de material găurit a avut loc retragerea burghiului în poziția inițială și citirea celor 3 valori primite de la contactele timbrului tensiometric.

Valorile obținute după fiecare citire au fost prelucrate tabelar (tabelul IV-2), iar cu ajutorul relației empirice (1) s-au calculat cele 2 tensiuni interne de ordinul I și II. În final s-au reprezentat grafic dependențele tensiuni interne în funcție de adâncimea de găurire a materialului (figura IV-8) [113].

Se menționează următoarele notații făcute în tabelul IV-2:

$E$  [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ] – modulul de elasticitate al materialului;

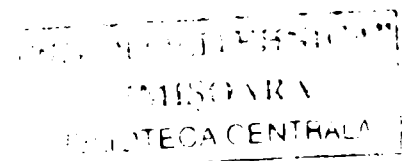
$\nu$  - numărul lui Poisson (specific materialului);

$r_a$  [mm] – raza exterioară de măsurare a rețelei [vezi figura 6];

$r_i$  [mm] – raza interioară de măsurare a rețelei [vezi figura 6];

$a$  [mm] – raza găurii;

$t$  [mm] – adâncimea de găurire;



$\Delta\varepsilon_a, \Delta\varepsilon_b, \Delta\varepsilon_c$  [ $\mu\text{m}/\text{m}$ ] – deformațiile înregistrate de cele 3 contacte ale timbrului tensiometric:

$\sigma_1, \sigma_2$  – tensiunile interne de ordinul I respectiv II.

Valorile  $r_a, r_i$  și  $a$  pentru timbrul tensiometric RY 61 S sunt prezentate în tabelul IV-3.

Tabelul IV-2: Valorile tensiunilor interne de ordinul I și II

<b>E</b> [N/mm <sup>2</sup> ]	<b>v</b>	<b>r<sub>a</sub></b> [mm]	<b>r<sub>i</sub></b> [mm]	<b>a</b> [mm]	<b>Δε<sub>a</sub></b> [μm/m]	<b>Δε<sub>b</sub></b> [μm/m]	<b>Δε<sub>c</sub></b> [μm/m]	<b>t</b> [mm]	<b>σ<sub>1</sub></b> [N/mm <sup>2</sup> ]	<b>σ<sub>2</sub></b> [N/mm <sup>2</sup> ]
200000	0,3	3,315	1,815	0,8	0	0	0	0	0	0
200000	0,3	3,315	1,815	0,8	-2	0	3	0,05	0,63348812	-2,07981625
200000	0,3	3,315	1,815	0,8	25,8	13,8	31,7	0,1	-33,473301	-49,6905662
200000	0,3	3,315	1,815	0,8	42,6	22,8	55,5	0,125	-56,5586821	-85,326107
200000	0,3	3,315	1,815	0,8	50,5	23,7	68,3	0,15	-66,3336774	-105,490104
200000	0,3	3,315	1,815	0,8	67,4	39,7	84,2	0,175	-89,908859	-129,354485
200000	0,3	3,315	1,815	0,8	102	58,4	111,9	0,2	-128,716302	-180,653284
200000	0,3	3,315	1,815	0,8	118,8	84,2	118,8	0,225	-153,412334	-190,235229
200000	0,3	3,315	1,815	0,8	122,7	93	139,6	0,25	-168,893445	-210,478422
200000	0,3	3,315	1,815	0,8	105,9	100	125,7	0,275	-157,563168	-177,406425
200000	0,3	3,315	1,815	0,8	121,8	114,9	129,7	0,3	-175,731529	-188,019994

Tabelul IV-3: Constantele  $r_a, r_i$  și  $a$  pentru RY61S

	<b>r<sub>a</sub></b> [mm]	<b>r<sub>i</sub></b> [mm]	<b>a</b> [mm]
<b>RY61S</b>	3.315	1.815	0.800

$$\sigma_{1,2} = -\frac{E}{4A}(\Delta\varepsilon_a + \Delta\varepsilon_c) \pm \frac{E}{4B} \sqrt{(\Delta\varepsilon_c - \Delta\varepsilon_a)^2 + (\Delta\varepsilon_a + \Delta\varepsilon_c - \Delta\varepsilon_b)^2} \quad (1)$$

unde. A și B sunt constante, ce se pot determina cu următoarele relații:

$$A = \frac{a^2(1+\nu)}{2r_a \cdot r_i} \quad (2)$$

$$B = \frac{2a^2}{r_a \cdot r_i} \left[ 1 - \frac{a^2(1+\nu)(r_a^2 + r_a \cdot r_i + r_i^2)}{4r_a^2 \cdot r_i^2} \right] \quad (3)$$

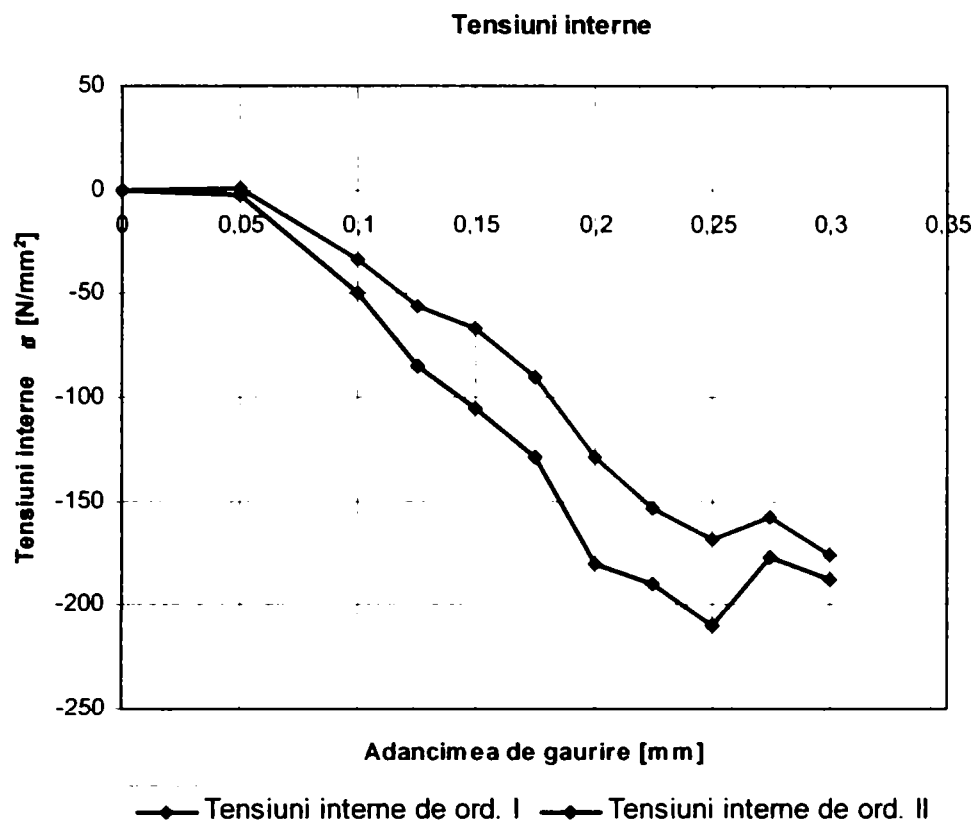


Figura IV-8: Determinarea tensiunilor interne a stratului MCrAlY

Odată cu pătrunderea în material se observă o creștere a tensiunilor interne astfel încât nivelul maxim al acestora (210 MPa) se atinge la interfața dintre substrat și stratul depus. Aceste tensiuni de compresiune apar din cauza faptului, că în momentul pulverizării materialului diferențele de temperatură dintre stratul depus și materialul substrat sunt foarte mari, astfel având loc contracția primului.

#### IV.5 Rugozitatea stratului depus

Rugozitatea unei suprafețe este o mărime importantă ce caracterizează calitatea straturilor de acoperire ale diferitelor componente. În majoritatea aplicațiilor se cere o suprafață cât mai netedă. Unele aplicații speciale solicită o anumită rugozitate a suprafeței, cerință ce se poate realiza prin modificarea metodei de depunere, fiind în permanență verificată de către sisteme de măsurare a rugozității.

Rugozitatea se definește ca fiind: "o deviație reversibilă regulată sau neregulată a suprafețelor corpurilor solide, unde distanțele între deviațiile formei raportate la adâncimea lor sunt cuprinse între 100:1 și 5:1" [114].

Rugozitatea este caracterizată de diferite mărimi:

- *rugozitatea medie Ra*: media aritmetică a tuturor valorilor absolute ale deviațiilor profilului de rugozitate de la linia de mijloc (figura IV-9).



Figura IV-9: Reprezentarea schematică a rugozității medii Ra

- *adâncimea medie Rz*: media aritmetică a 5 valori ale adâncimii rugozității aflate una în vecinătatea celeilalte (figura IV-10)

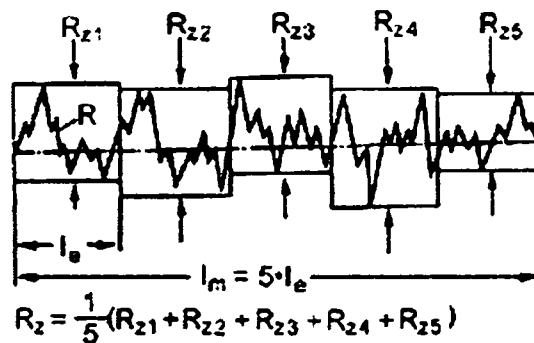
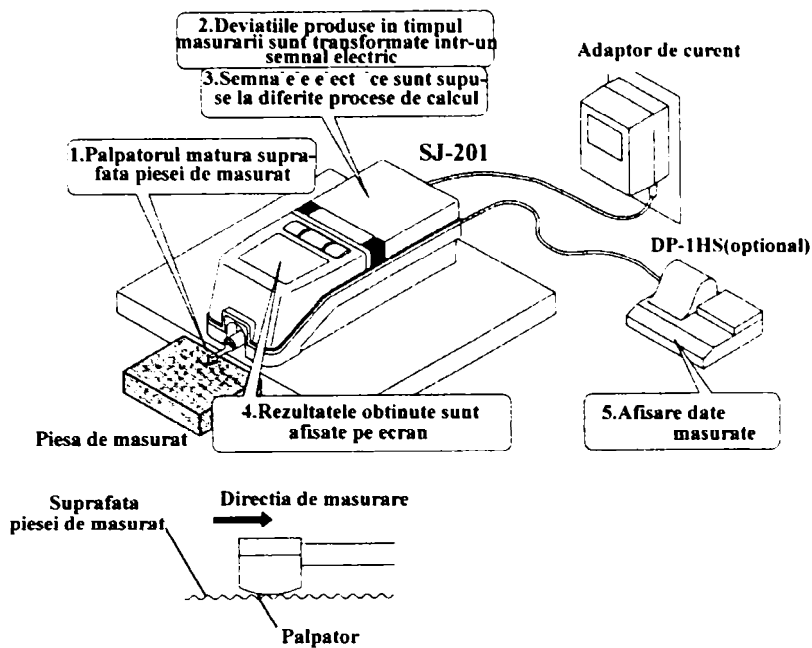


Figura IV-10: Reprezentarea schematică a adâncimii medii Rz

- *adâncimea maximă Rmax*: cea mai mare valoare a adâncimii, determinată pe parcursul măsurătorilor de rugozitate.

În cadrul acestei lucrări valorile rugozității straturilor au fost determinate cu ajutorul aparatului SJ-201 (figura IV-11a). Acesta dispune de un vârf palpator, ce „mătură” suprafața probei, sesizând microneregularitățile și transformă deviațiile de la forma standard în semnale electrice. Aceste semnale electrice sunt afișate pe ecranul aparatului (figura 10b). Intervalul de măsurare variază între limitele 300μm (±150 μm) sau 1200 μm (±6000 μm).



(a)

(b)

Figura IV-11: Schema de principiu a rugozimetrului SJ-201

În cadrul experimentelor suprafața stratului MCrAlY a fost măsurată în cinci zone diferite (figura IV-11b), valoarea rugozității,  $R_a$ , luându-se ca medie aritmetică între cele cinci valori măsurate ale rugozității. S-a determinat o rugozitate de  $6,25 \mu\text{m}$ .



## **Capitolul V.**

Cercetări asupra retopirii stratului de suprafață prin tehnica fasciculului de electroni

## V.1 Efectul procesului de retopire asupra caracteristicilor stratului depus

Acest capitol cuprinde studiul influenței modificării suprafețelor straturilor MCrAlY, cu ajutorul metodei de retopire cu fascicul de electroni asupra comportamentului la oxidare izotermă la o temperatură de 950°C.

Se știe că straturile MCrAlY obținute prin metoda HVOF prezintă 3 mari dezavantaje atunci când sunt folosite pentru protecție împotriva oxidării și coroziunii, și anume:

- prezența oxizilor în material poate cauza pasivitate scăzută;
- porii și fisurile dintre lamele favorizează oxidarea internă a materialului și totodată penetrarea mediilor corozive spre substrat;
- schimbări în compoziția chimică a materialului în timpul pulverizării prin oxidare și/sau evaporare

În scopul eliminării acestor dezavantaje, straturile MCrAlY se supun unor tratamente specifice ale suprafețelor, pentru obținerea de proprietăți optime cum ar fi omogenizarea structurii, reducerea numărului de pori, a rugozității, a tensiunilor interne acumulate în timpul depunerii și de asemenea precipitarea fazei  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al și formarea fazei  $\beta$ -(AlNi, AlCo) foarte importantă în comportamentul la oxidare al straturilor.

În această lucrare s-a studiat efectul retopirii cu fascicul de electroni a straturilor MCrAlY asupra obținerii proprietăților enumerate mai sus.

Scopul acestui tratament este de a obține o structură fină, omogenă fără pori sau oxizi.

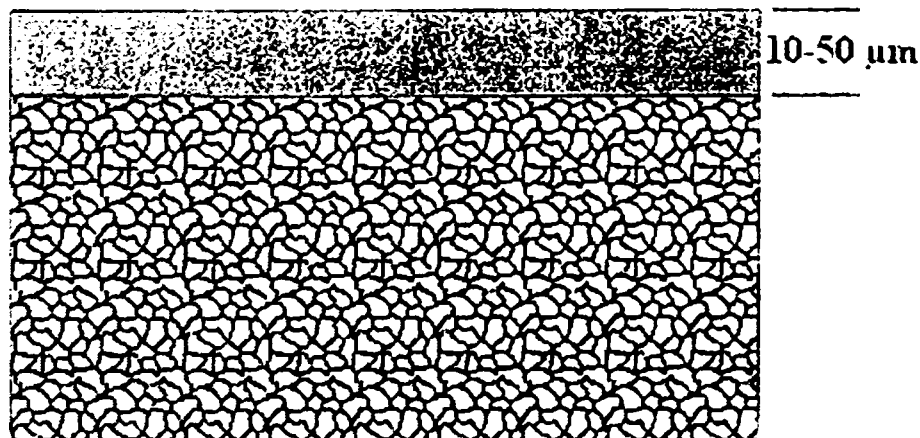


Figura V-1: Reprezentarea schematică a structurii rafinate a stratului MCrAlY, după tratamentul cu fascicul de electroni

Adâncimea zonei retopite trebuie să fie, în funcție de aplicațiile vizate, cel puțin 10  $\mu\text{m}$  [115] dar nu trebuie să depășească 50  $\mu\text{m}$ . O grosime prea mică ajută numai parțial la formarea fazei  $\beta$ -(AlNi, AlCo) care furnizează aluminiul pentru formarea peliculei protectoare de oxid

de aluminiu, iar o grosime prea mare nu este dorită, deoarece la introducerea unei călduri prea mari în sistem nu se asigură ratele optime de răcire a materialului, necesare obținerii unei structuri cu caracteristicile amintite anterior.

### **V.1.1 Instalația de tratament termic din dotarea laboratorului de Știința Materialelor din cadrul Universității din Gelsenkirchen**

Instalația de tratament din dotarea laboratorului de Știința Materialelor din cadrul Universității de Științe Aplicate din Gelsenkirchen dispune de un tun electronic de tip ESW 700/3-60 și permite tratarea în regim continuu (figura V-2).

Tunul electronic este amplasat în poziție verticală și este prevăzut cu un sistem electrono-optic, de tip triodă. Generarea electronilor se face prin încălzirea până la incandescență a unui catod de Wolfram.

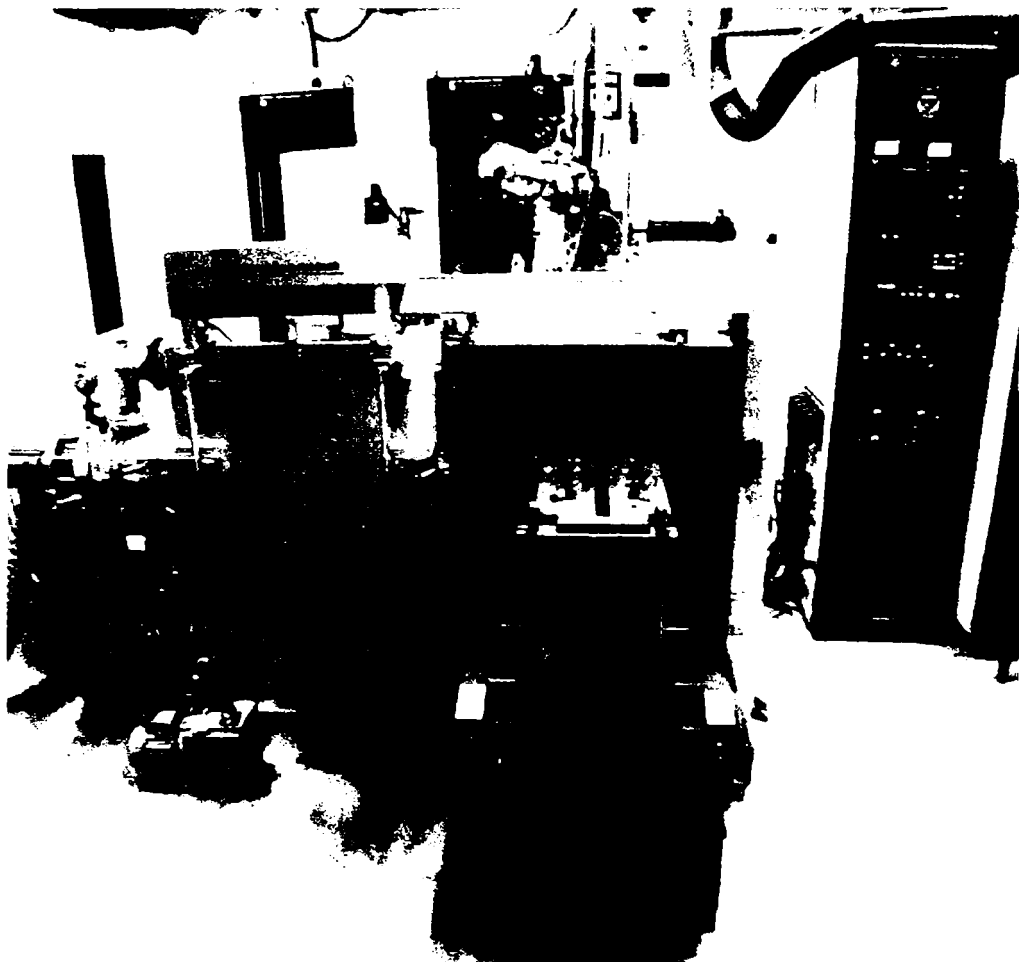


Figura V-2: Instalația de tratament cu fascicul de electroni – ESW 700/3-60

Principalele caracteristici tehnice ale instalației sunt următoarele:

- puterea maximă 3 kW
- tensiunea de accelerare 60 kV

- domeniul de reglare al intensității curentului	1...50 mA
- distanța de lucru	50...300 mm
- unghiul de deflexie	10 °
- tensiunea de alimentare	380/220 V

Camera vidată a aparatului este prevăzută cu o masă pentru fixarea și poziționarea componentelor de tratat, care are posibilitatea de deplasare după două direcții în plan orizontal, X, Y, respectiv rotația după axa z.

### V.1.2 Influența parametrilor procesului de retopire asupra caracteristicilor suprafețelor modificate

Experimentele efectuate în cadrul laboratorului din Gelsenkirchen pentru tratamentul de retopire a suprafeței straturilor MCrAlY s-au realizat prin variația următorilor parametri tehnologici: tensiunea de accelerare  $U$  [kV], intensitatea curentului  $I$  [mA] și viteza de retopire  $v$  [mm/s], valorile acestora sunt prezentate amănunțit în tabelul V-1. Efectuarea tratamentului s-a realizat printr-o singură trecere pe o lățime de 12 mm și o lungime de 100 mm (figura V-3).

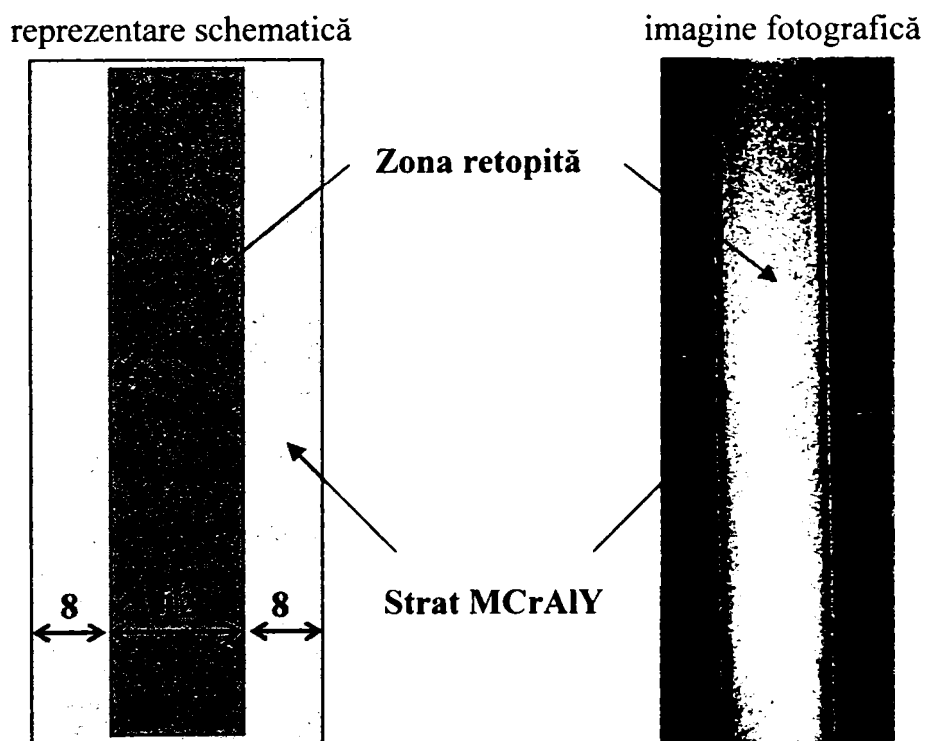


Figura V-3: Poziționarea zonei tratate pe suprafața stratului MCrAlY

Obținerea acestei zone s-a făcut prin deflexia fasciculului cu o frecvență de 1 kHz după o funcție triunghiulară sinus.

După cum se observă din figura V-3, retopirea s-a făcut longitudinal pe stratul MCrAlY și pe cât posibil pe mijlocul probei, pentru a asigura o transmitere de căldură simetrică în ambele direcții, ce conduce implicit la o răcire cu viteză constantă în toată masa materialului retopit. Obținerea unui proces de retopire reproductibil a impus necesitatea păstrării constante a distanței de lucru, (D). Parametrii de tratament s-au variat inițial aleator (tabelul V-1) astfel obținându-se zone de retopire cu morfologii și adâncimi diferite de retopire.

Tabelul V-1: Parametrii tratamentului de retopire

putere maximă, P	max. 3 kW	Oscilație (deflecție)	
- tensiune, U	20 – 60 kV	- amplitudine, A	12 mm
- intensitate curent, I	10 -50 mA	- frecvență, v	1000 Hz
viteză, v	5 -35 mm/s	- formă fascicul	triunghi sinus
distanță de lucru, D	235 mm	- direcție	numai X, X+Y

Pentru caracterizarea zonei modificate în urma tratamentului cu fascicul de electroni s-au efectuat analize macro și microscopice, combinate cu analiza elementară sau de faze ale sistemului format, determinări ale tensiunilor interne și măsurători de rugozitate a suprafeței.

### V.1.3 Morfologia suprafeței straturilor MCrAlY după tratamentul cu fascicul de electroni

Datorită puterii specifice mari, procesul de retopire al materialului este limitat la un volum redus, iar solidificarea se face cu viteză ridicată. Ciclul termic foarte scurt, cu viteze de răcire mari conduce la obținerea unor structuri fine. De asemenea în urma tratamentului are loc și degazarea materialului topit [116].

La impactul fasciculului de electroni, accelerat la o diferență de potențial U, cu suprafața materialului având o densitate  $\rho$ , fasciculul pătrunde în material până la adâncimea S dată de relația:

$$S = 2.1 \frac{U^2}{\rho} \quad (1)$$

În cazul procesului de absorbție de energie în material maximul puterii absorbite este localizat pe axa fasciculului la circa 1/3 S de la suprafață și scade continuu spre adâncime spre valoarea zero [117]. Adâncimea de penetrare a electronilor este determinată de tensiunea de accelerare a acestora iar puterea fasciculului determină energia introdusă în sistem în timpul tratamentului.

Retopirea straturilor MCrAlY are un efect pozitiv asupra netezimii materialului ducând la obținerea unor rugozități în jurul valorii de  $1,5 \mu\text{m}$  [118].

O analiză mai amănunțită a suprafeței straturilor MCrAlY retopite, folosind detectorul pentru electroni retrodifuzați (BSE) în combinație cu detectorul pentru analiza elementară (EDX), demonstrează, că în timpul solidificării materialului pe suprafața stratului se formează niște „perle” (indicate cu nr. 1 în figura V-4) ce conțin Co, Cr, Ni (conform analizei EDX-zona 1) ce sunt distribuite relativ uniform în zona 2 cu concentrație mare de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (vezi EDX-zona 2). Ele constau în principal din aluminiu cu grăunți mici bogăți în ytriu. Analiza locală elementară a celor 3 zone (notate cu 1, 2 și 3) de pe micrografia din figura V-4 este prezentată în figura V-5 și cuantificată în tabelul V-2.

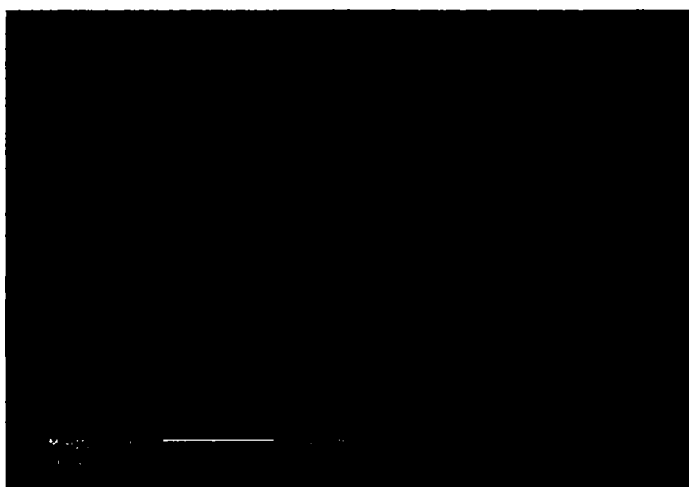
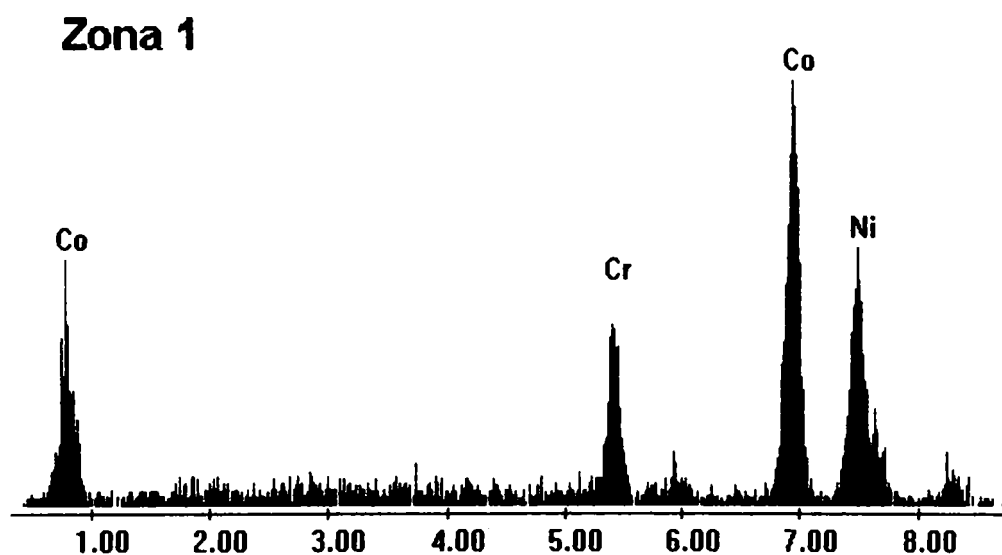


Figura V-4: Micrografie MEB-BSE a suprafeței stratului MCrAlY după tratamentul termic de retopire



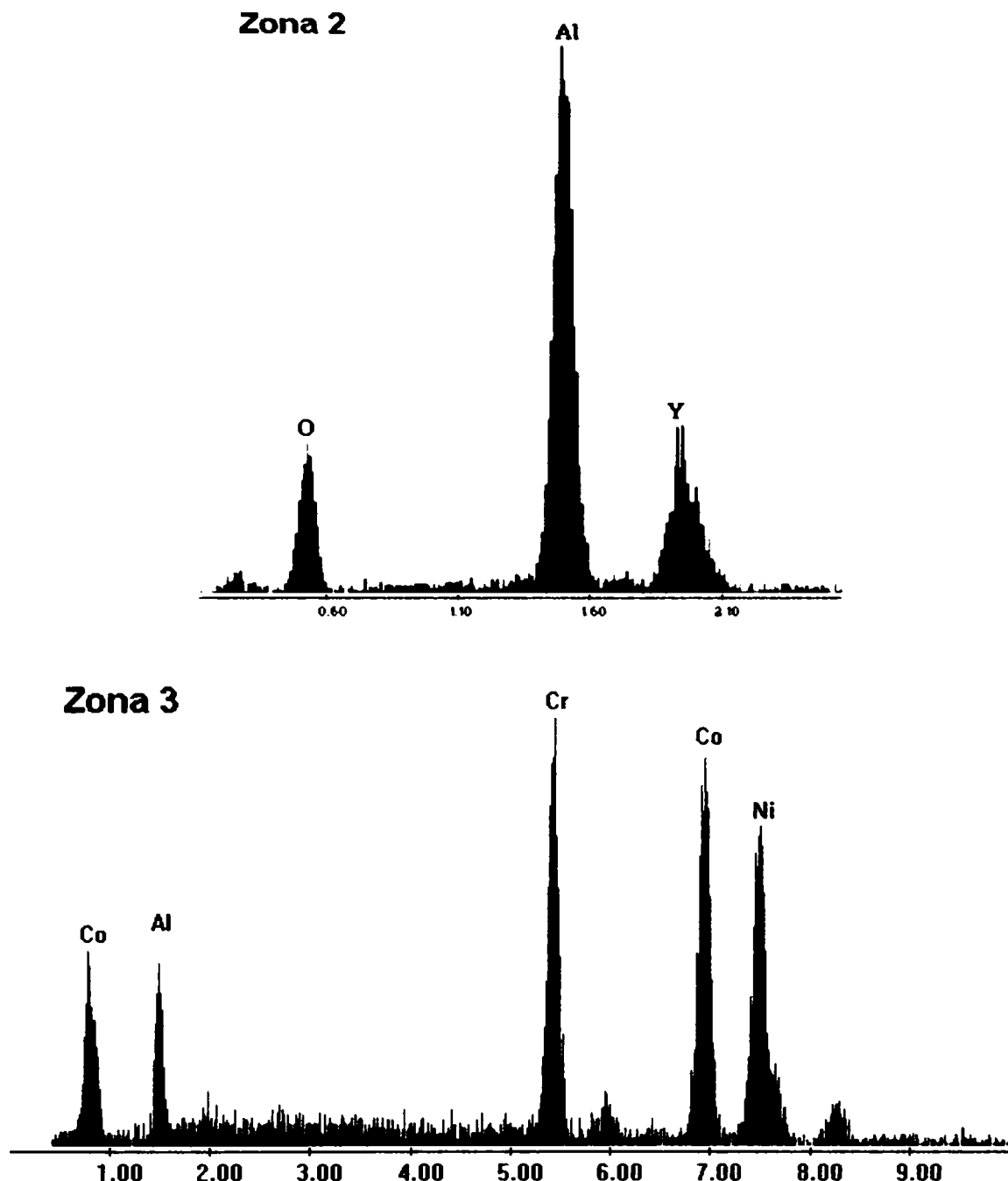


Figura V-5: Spectre EDX ale suprafeței stratului MCrAlY după tratamentul termic de retopire

Tabelul V-2: Analiza cantitativă EDX a celor 3 zone (1, 2 și 3)

Zone	Co (%)	Ni (%)	Cr (%)	Al (%)	Y (%)	O (%)
1	45.29	34.52	20.18	-	-	-
2	-	-	-	34.22	24.76	41.02
3	30.63	30.53	19.75	15.36	3.72	

Evident, suprafața tratată conduce la reducerea cantității de ytriu până la limita solubității în aliaj. G. Müller, în cazul tratamentului de retopire cu fascicul de electroni pulsat a straturilor

MCrAlY depuse prin metoda VPS a menționat că aceste „perle” de oxid de Ytriu dispar la aplicarea unei retopiri succesive a suprafeței [119].

#### **V.1.4 Influența parametrilor de proces asupra modificărilor morfologiei straturilor**

În funcție de energia electronilor generați în timpul tratamentului suprafețelor cu fascicul de electroni, se pot executa retopiri ale stratului MCrAlY pe o adâncime cuprinsă între câțiva  $\mu\text{m}$  și până la retopirea completă a stratului. Cercetări mai amănunțite asupra comportamentului la oxidare al acestor straturi, au evidențiat că și adâncimea zonei retopite joacă un rol important la formarea peliculei protectoare de oxid.

Răcirea materialului cu viteze ridicate conduce la apariția unor tensiuni interne suplimentare, în special în zona retopită, ceea ce reprezintă o solicitare suplimentară a întregului sistem strat/substrat. Caracterizarea straturilor retopite trebuie să conțină și informații asupra rugozității și porozității stratului.

Acest tratament de retopire după cum s-a menționat și în paragraful V.1.1. s-a făcut pentru îmbunătățirea proprietăților materialului în vederea creșterii rezistenței la oxidare și coroziune la temperaturi ridicate. În general în urma reacției materialului cu oxigenul din atmosferă are loc formarea unei pelicule de oxid de metal pe suprafața materialului supus oxidării.

O bună protecție împotriva oxidării depinde foarte mult de calitatea stratului de oxid format. Pentru asigurarea generării unei pelicule uniforme de oxid pe suprafața stratului MCrAlY, este necesară îndeplinirea a două condiții marginale foarte importante. Pe de-o parte, trebuie oferită o perioadă minimă, necesară zonei topite aflată în stare lichidă, astfel încât elementele din compoziția acesteia să aibă timp suficient pentru formarea unui amestec omogen. A doua condiție importantă este viteza de răcire, ce trebuie să fie suficient de mare astfel încât, în cazul apariției unor separări de faze în timpul solidificării, să conducă la formarea unei structuri fine. Datorită acestei considerații, se deduce ideea că adâncimea de retopire trebuie să depășească o valoare minimă, ce a fost stabilită pe parcursul optimizării straturilor ca fiind cuprinsă în intervalul 20-50  $\mu\text{m}$ .

În cazul retopirii straturilor pe o adâncime insuficientă, și anume 10  $\mu\text{m}$ , se formează în timpul solidificării, cristalite conținând faza incipientă, fără executarea unei rafinări de structură. Rafinarea structurii este de o deosebită importanță în îmbunătățirea comportamentului straturilor MCrAlY la oxidare, deoarece asigură formarea unei pelicule protectoare de oxid de aluminiu, uniform distribuită pe suprafața stratului și cu aderență foarte bună.



Pentru o îmbunătățire a comportamentului la oxidare a stratului MCrAlY se impune obținerea unei rugozități cât mai reduse a suprafeței materialului ( $R_a < 1.5 \mu\text{m}$ ) și a unei zone retopite rafinate (fără pori și oxizi).

#### **V.1.4.1 Influența tensiunii de accelerare asupra adâncimii zonei retopite**

Pentru un studiu amănunțit al influenței tensiunii de accelerare, s-au executat mai multe serii de tratamente termice. Pentru fiecare valoare a tensiunii ( $U = 20, 30, 40, 50$  și  $60 \text{ kV}$ ) s-au variat intensitatea curentului ( $I$ ) și viteza de retopire ( $v$ ). Tratamentul la tensiuni diferite a impus focusarea fasciculului de electroni pe suprafața probei. Perechile de parametri de tratament selectați pentru încercările de retopire cu fascicul de electroni sunt prezentați în următoarele subcapitole. Alegerea combinațiilor s-a făcut în funcție de adâncimea zonei rafinate și de rugozitatea suprafeței obținută după retopire.

##### *1. Încercări de retopire cu menținere constantă a tensiunii, la valoarea de 20kV*

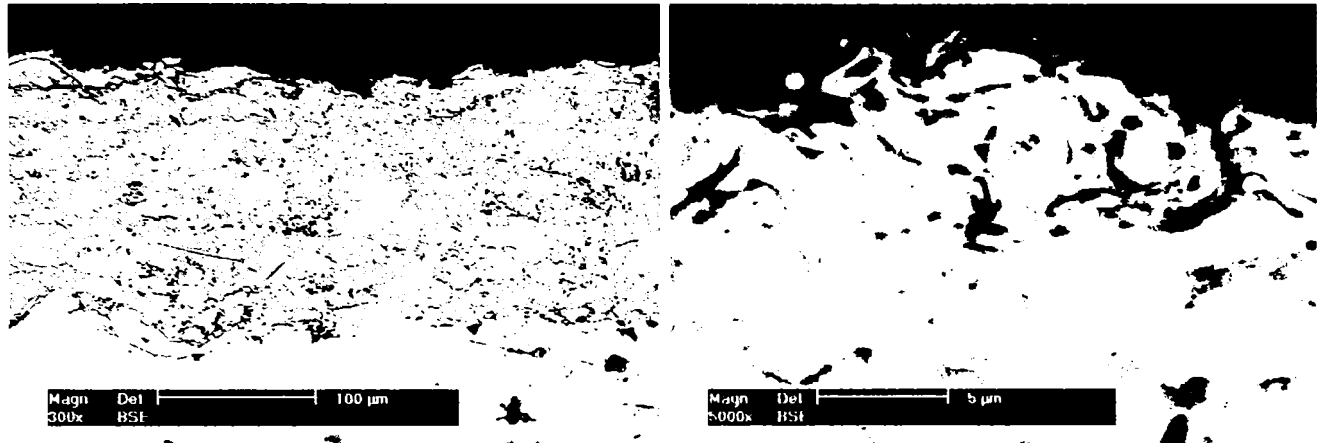
În urma studierii și analizării parametrilor de tratament prezentați în tabelul II se observă că în urma retopirii straturilor MCrAlY, creșterea intensității curentului  $I$  conduce la scăderea considerabilă a rugozității până la valori  $R_a = 1,06 \mu\text{m}$ .

Analizând structura straturilor MCrAlY în secțiune (figura V-6 a – e) se observă că pentru alegerea unei valori a tensiunii de  $20 \text{ kV}$ , energia totală ce se introduce în sistem, în urma variației valorilor intensității curentului, este insuficientă pentru realizarea unei retopiri, respectiv rafinări, pe o anumită adâncime a materialului. În toate cazurile chiar și la menținerea constantă a unei valori mici a vitezei de retopire ( $5 \text{ mm/s}$ ) s-a obținut doar o modificare superficială a straturilor (pe adâncimi de maxim  $10 \mu\text{m}$  – așa cum se observă din micrografiile MEB la  $300\times$  din figurile V-6 a – e), ceea ce a condus la reducerea rugozității suprafețelor (figurile V-6 a – e la mărirea de  $5000\times$ ). Valorile rugozității,  $R_a$ , sunt prezentate în tabelul V-3.

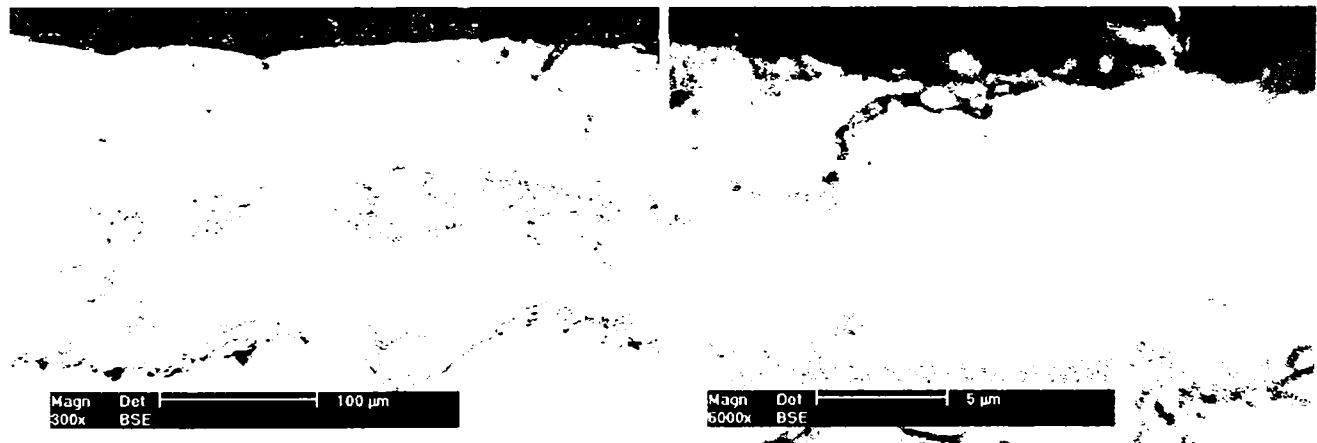
Pe baza observațiilor făcute anterior, s-a renunțat la efectuarea unor încercări de retopire la valori mai mari ale vitezei de retopire. Acest factor joacă un rol important numai atunci când în sistem se introduce o energie suficient de mare, capabilă să modifice proprietățile materialului în volumul acestuia.

Tabelul V-3: Variația parametrilor de retopire pentru  $U = 20$  kV

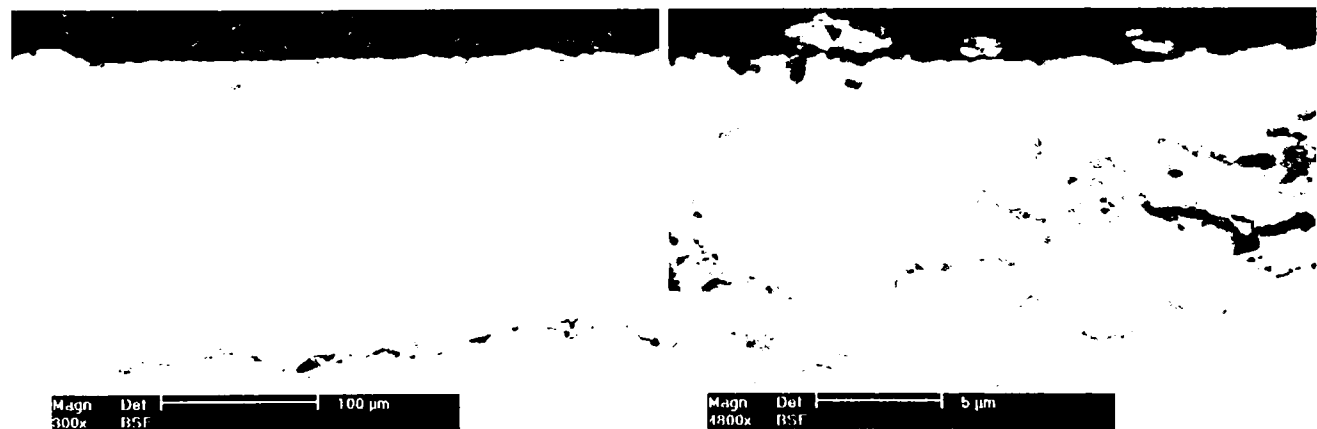
U[kV]	$I_f$ [mA]	Nr.	I[mA]	v[mm/s]	Ra[ $\mu$ m]	g[ $\mu$ m]
20	449	1.	10	5	7,89	-
		2.	20	5	5,25	-
		3.	30	5	2,03	3
		4.	40	5	1,11	10
		5.	50	5	1,06	10



a)  $U=20$  kV,  $I=10$  mA,  $v=5$  mm/s



b)  $U=20$  kV,  $I=20$  mA,  $v=5$  mm/s



c)  $U=20$  kV,  $I=30$  mA,  $v=5$  mm/s

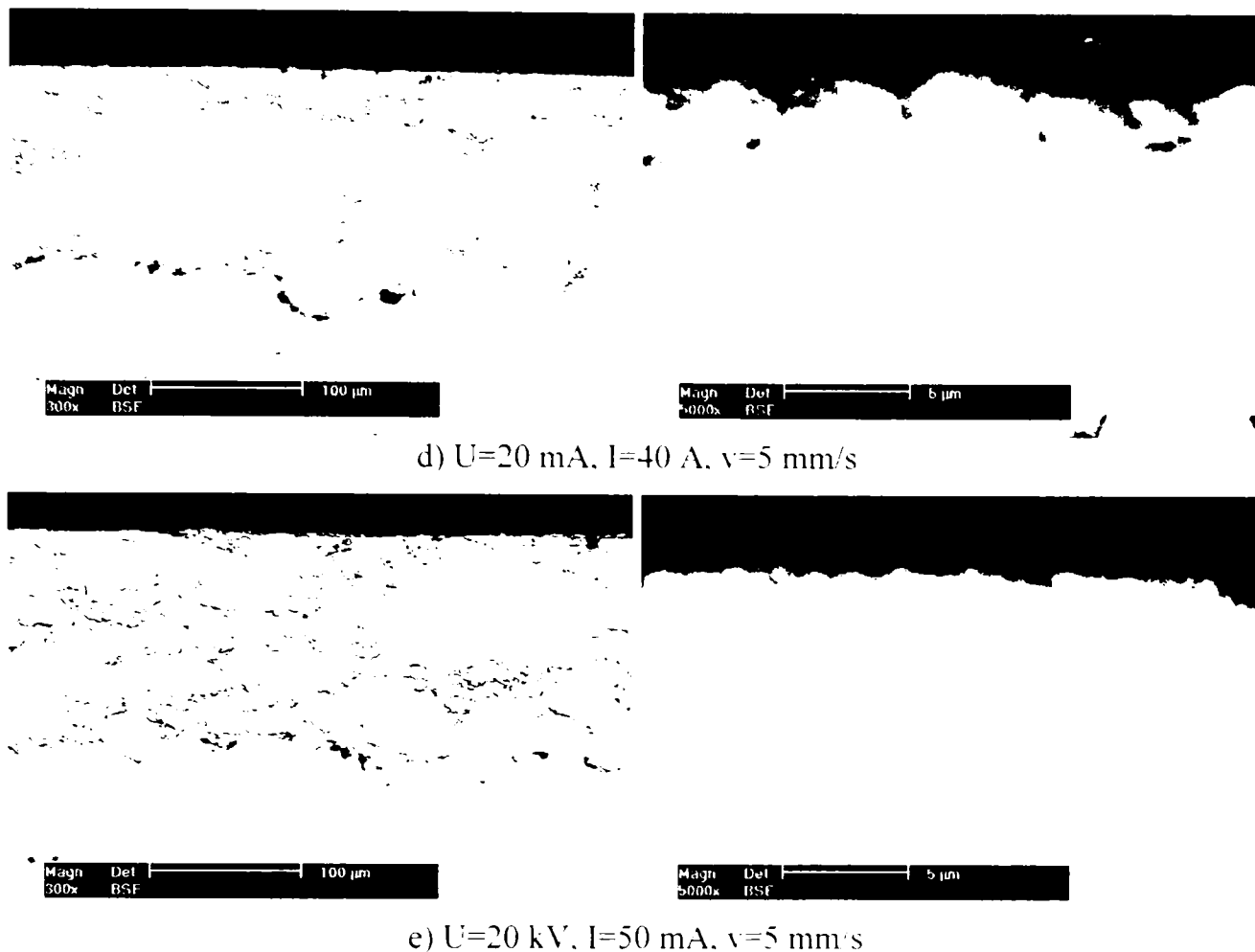


Figura V-6: Micrografiile MEB reprezentând zona retopită a straturilor MCrAlY în secțiune (valori diferite ale  $v$ )

## 2. Încercări de retopire cu menținere constantă a tensiunii, la valoarea de 30 kV

Încercările de retopire la tensiunea  $U=30 \text{ kV}$  sunt prezentate în tabelul V-4. În urma tratamentului, din micrografiile MEB ale secțiunii straturilor modificate corespunzător parametrilor încercați, se observă că aproape în toate cazurile s-a obținut o zonă rafinată, lipsită de pori și oxizi. În funcție de viteza de retopire s-au obținut diferite distribuții ale fazei  $\beta$  în matricea materialului formată din fazele  $\gamma\text{-Ni}/\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ , așa cum demonstrează analizele de difracție cu raze X. Un exemplu de spectru RX este prezentat în figura V-7.

Comparând dimensiunile și modul de organizare al „celulelor” ce le formează faza  $\beta$ , se poate menționa o structură fină sau grobă, respectiv o distribuție ce formează o rețea celulară (figura V-8 c, e, g, h, etc.), columnară (figura V-8 f, m, n) sau mixtă (figura V-8 b, h, l).

La tratamentul corespunzător intensității curentului  $I = 10 \text{ mA}$  și vitezei  $v = 5 \text{ mm/s}$  energia introdusă în sistem a fost insuficientă, obținându-se doar o ușoară îmbunătățire a rugozității (figura V-8a). Mărirea intensității curentului de tratament la  $20 \text{ mA}$  a dus la obținerea unor rugozități și zone rafinate a căror adâncime a variat cu modificarea vitezei de retopire ( $v=5, 10, 15 \text{ mm/s}$  / figura V-8 b, c, d).

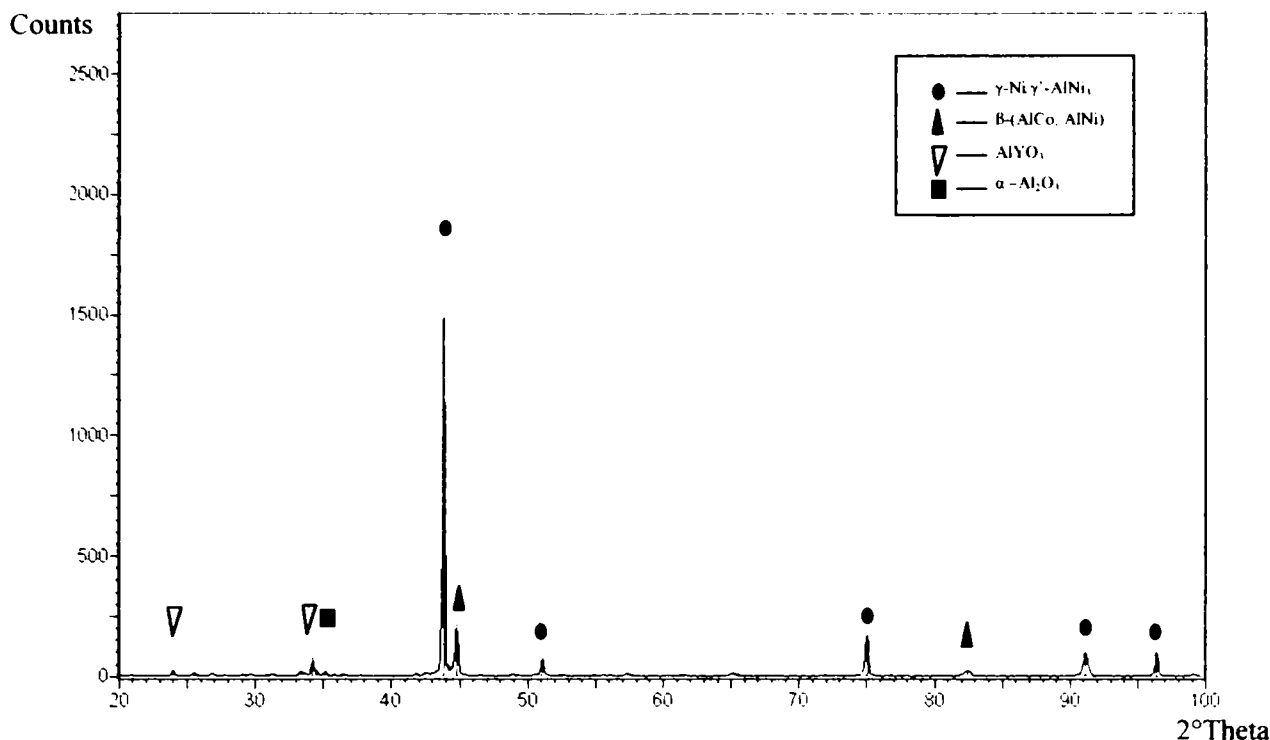


Figura V-7: Spectru de difracție cu raze X al stratului MCrAlY retopit

Comparând valorile adâncimii zonei retopite, determinate în urma analizei probelor în secțiune, se poate concluziona că aplicarea unor valori crescătoare pentru viteza de retopire, conduce la diminuarea adâncimii zonei retopite.

Analizând valorile din tabelul V-4, pentru rugozitatea suprafețelor obținute după tratamentul cu fascicul de electroni la tensiunea de 30 kV, variind pe rând intensitatea curentului, respectiv viteza de retopire, se observă că pentru puterea de 600 W (obținerea prin selectarea curentului la 20 mA), rugozitatea suprafeței probelor crește odată cu creșterea vitezei de retopire. Acest lucru dovedește că energia introdusă în material, în urma selectării unei intensități de curent de 20 mA retopind materialul cu o viteză de 5 mm/s, este suficientă atât pentru obținerea unei suprafețe relativ netede, cât și pentru rafinarea materialului pe o adâncime minimă necesară.

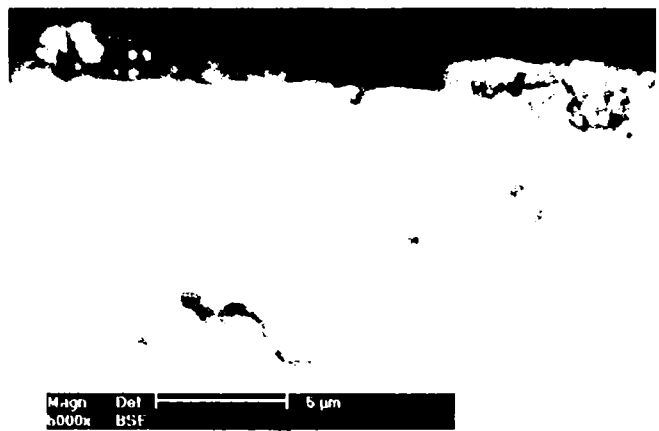
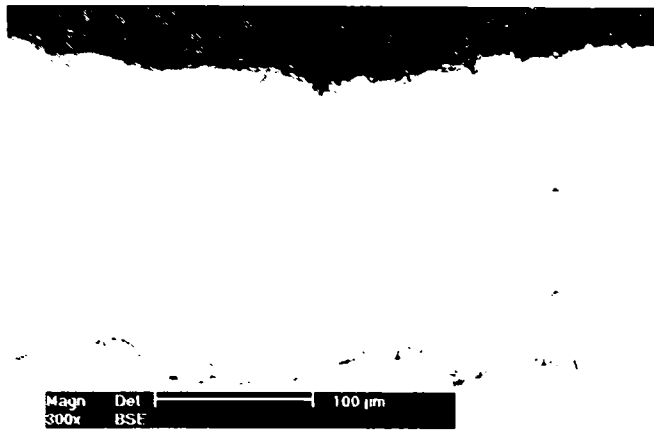
Odată cu creșterea intensității curentului la 30 mA, rugozitatea suprafețelor probelor tratate sub aceste condiții, a scăzut cu creșterea vitezei de retopire, până la o valoare, considerată optimă în acest caz, după care se observă o ușoară creștere a valorii rugozității (pentru viteza de retopire de 20 mm/s). Sub aceste condiții de tratament, la o putere totală de 900 W, obținerea unei valori mari a rugozității suprafeței probei tratate cu o viteză de retopire de 5 mm/s, nu se mai datorează energiei insuficiente introduse în material, ci dimpotrivă, a unei energii prea mari (combinată cu impactul mare al electronilor), ce a condus parțial la vaporizarea superficială a materialului modificând astfel rugozitatea suprafeței probei.

Tabelul V-4: Variația parametrilor de retopire pentru U = 30 kV

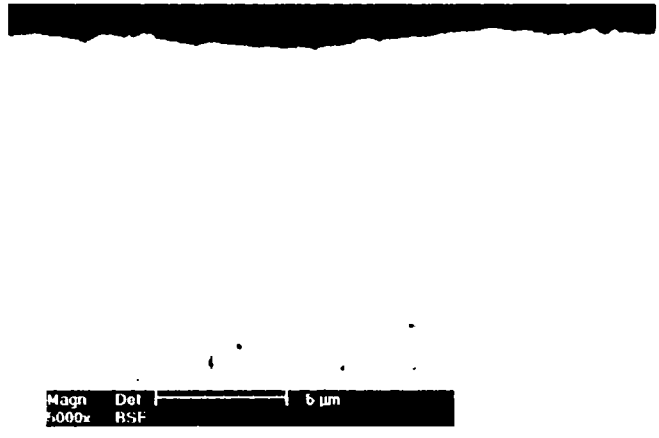
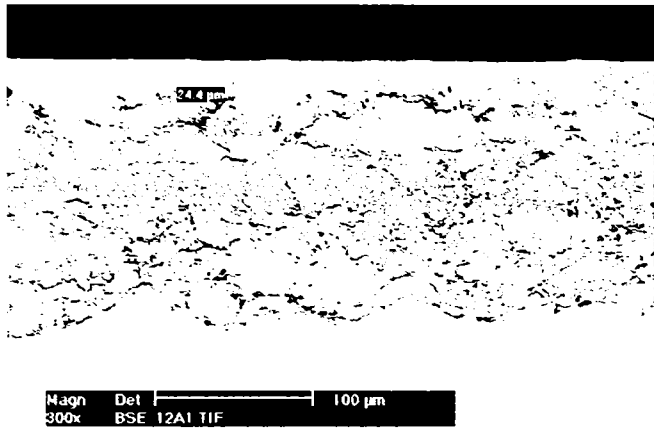
U[kV]	I <sub>f</sub> [mA]	Nr.	I[mA]	v[mm/s]	Ra[μm]	g[μm]
30	562	1.	10	5	5,29	-
		2.	20	5	1,16	24,4
		3.	20	10	1,6	19,9
		4.	20	15	2,5	10,5
		5.	30	5	3,53	152
		6.	30	10	1,85	48,9
		7.	30	15	1,12	39,2
		8.	30	20	1,77	30,2
		9.	40	15	3,10	68,2
		10.	40	20	2,57	50,8
		11.	40	25	2,1	36
		12.	40	30	1,78	21,2
		13.	50	25	2,3	48,2
		14.	50	30	2,1	27,7
		15.	50	35	1,25	17,4

Aplicarea unor valori mai mari pentru viteza de retopire, a condus la modificarea distribuției energiei introduse pe suprafața probei, scăzând astfel rugozitatea suprafeței. Așa cum s-a amintit mai sus, creșterea vitezei de retopire este eficace în aceste condiții numai până la valoarea de 15 mm/s, după care, odată cu creșterea valorilor vitezei se va diminua și valoarea energiei liniare, scăzând sub valoarea limită necesară pentru retopirea optimă a materialului. Această observație întărește rezultatul obținut experimental, la folosirea unei viteze de 20 mm/s, care a condus la o ușoară creștere a valorii rugozității.

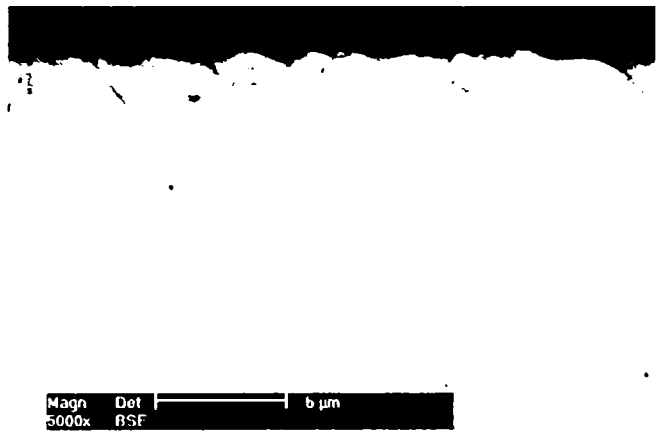
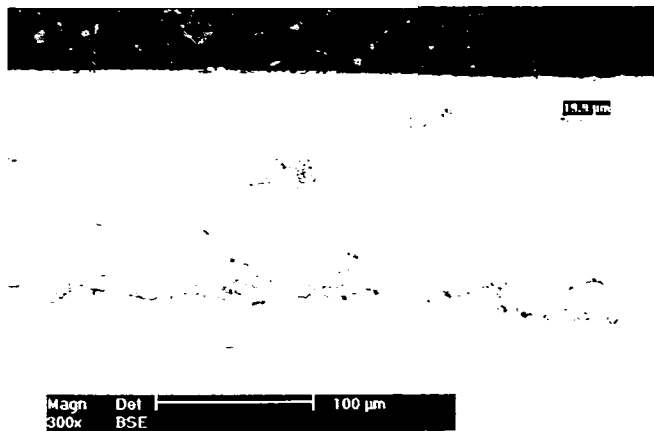
La creșterea în continuare a intensității curentului la valorile de 40 mA respectiv 50 mA, sunt de asemenea necesare viteze mari de retopire pentru obținerea unor valori mici ale R<sub>a</sub>. În unele cazuri răcirea materialului cu viteză mare a dus și la fisurarea acestuia (figura V-8 l - 300x).



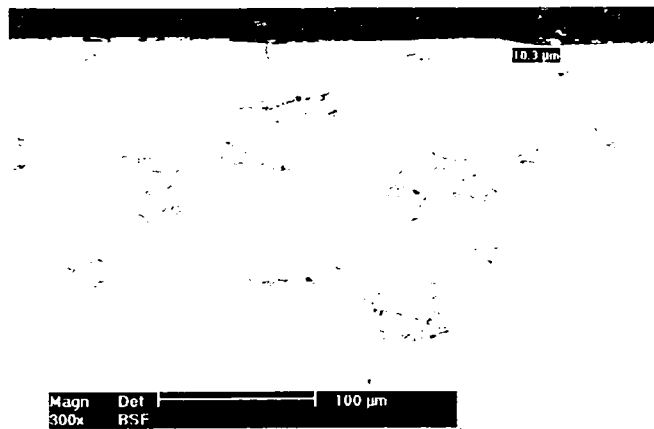
a)  $U=30$  kV,  $I=10$  mA,  $v=5$  mm/s



b)  $U=30$  kV,  $I=20$  mA,  $v=5$  mm/s



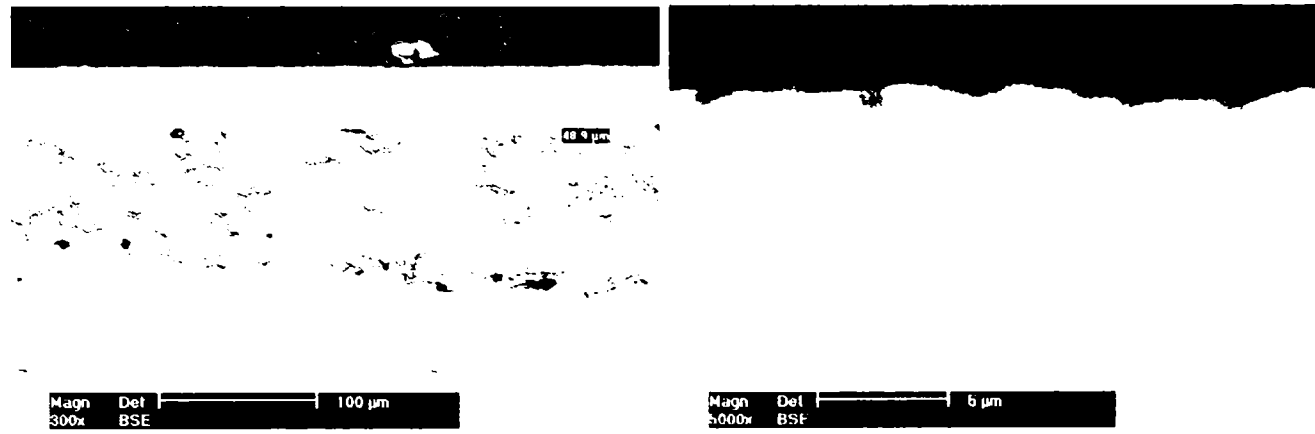
c)  $U=30$  kV,  $I=20$  mA,  $v=10$  mm/s



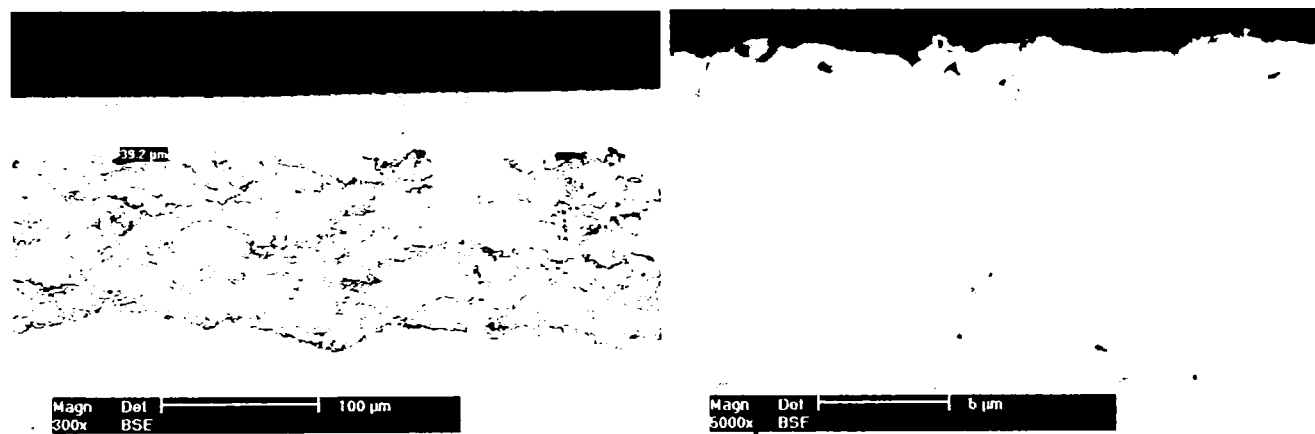
d)  $U=30$  kV,  $I=20$  mA,  $v=15$  mm/s



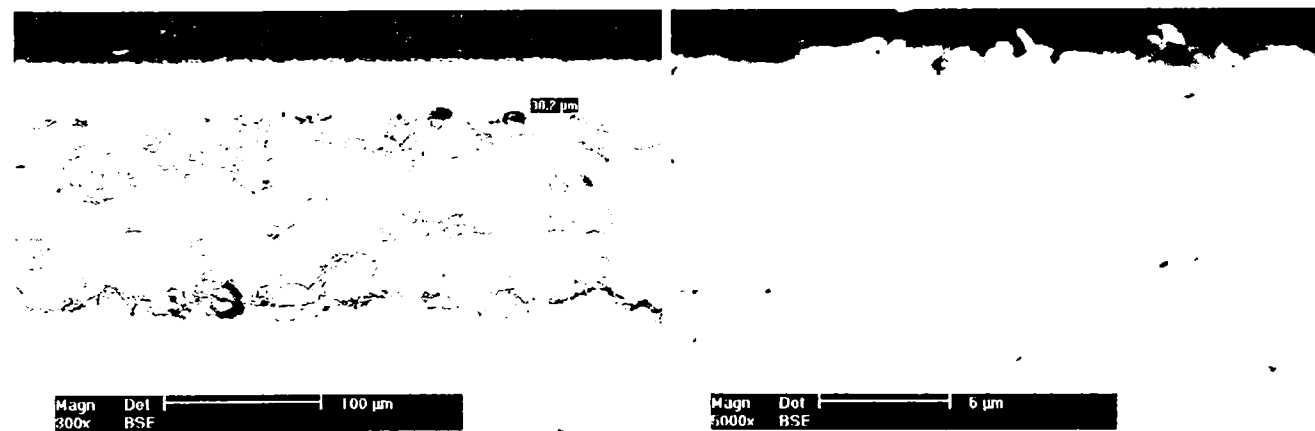
e)  $U=30$  kV,  $I=30$  mA,  $v=5$  mm/s



f)  $U=30$  kV,  $I=30$  mA,  $v=10$  mm/s



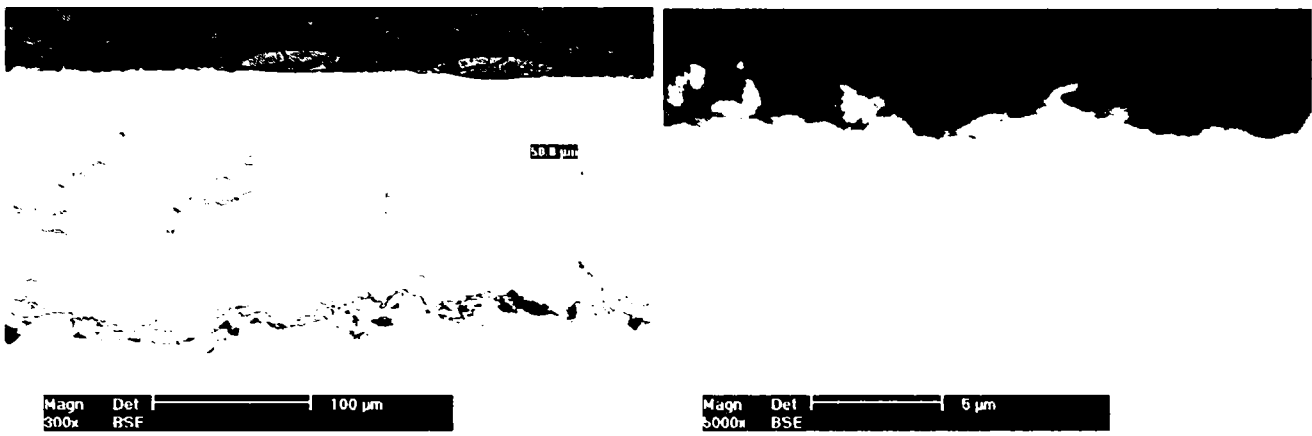
g)  $U=30$  kV,  $I=30$  mA,  $v=15$  mm/s



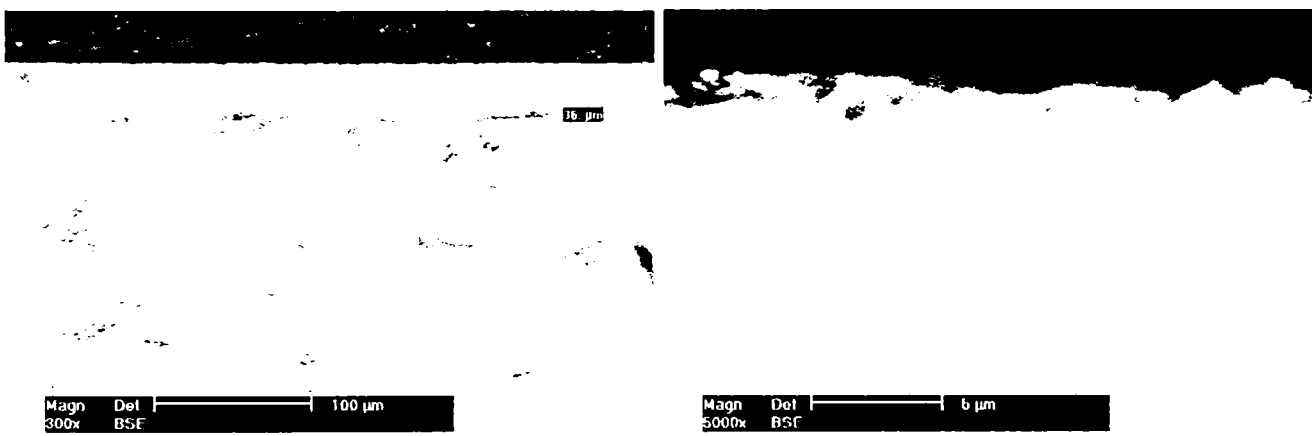
h)  $U=30$  kV,  $I=30$  mA,  $v=20$  mm/s



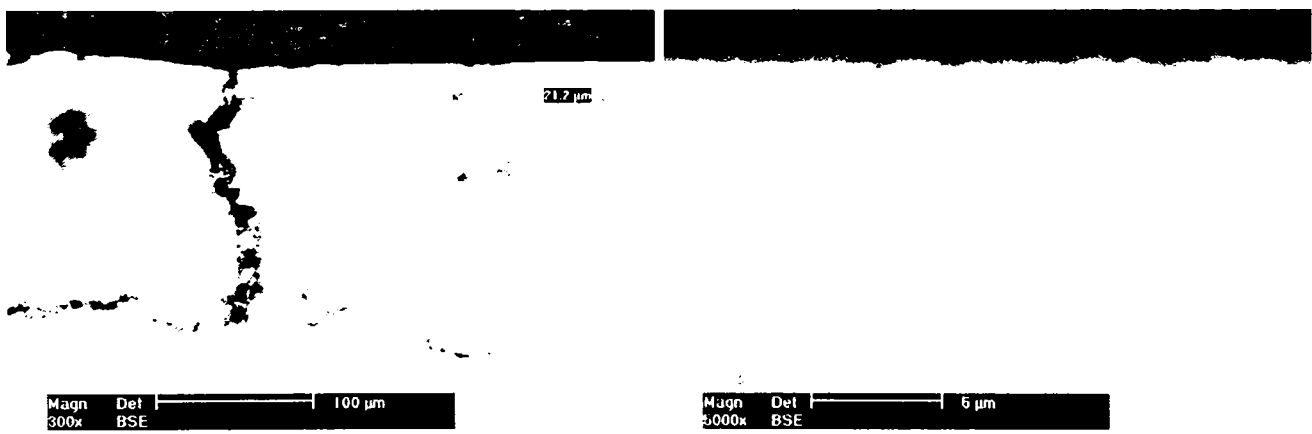
i)  $U=30$  kV,  $I=40$  mA,  $v=15$  mm/s



j)  $U=30$  kV,  $I=40$  mA,  $v=20$  mm/s

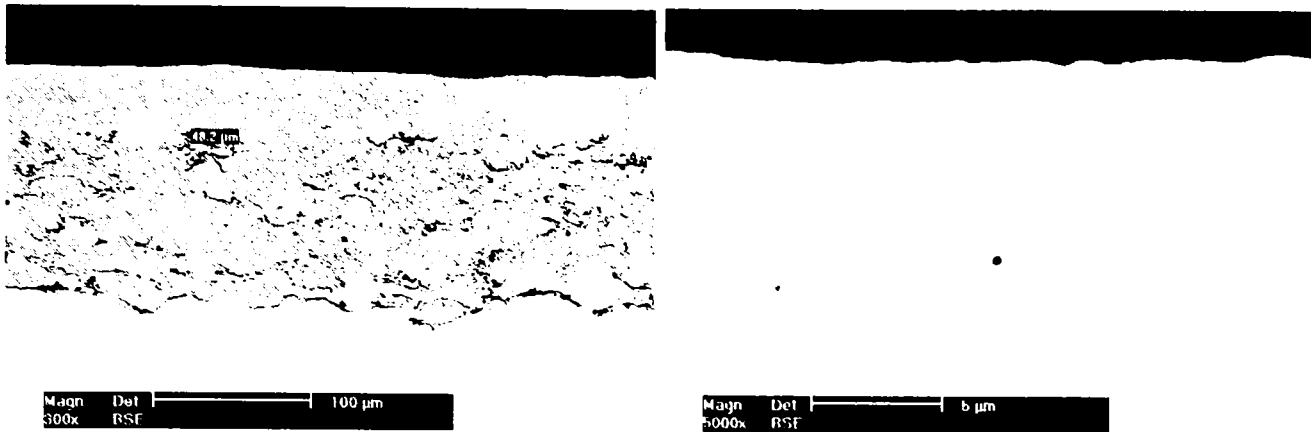


k)  $U=30$  kV,  $I=40$  mA,  $v=25$  mm/s

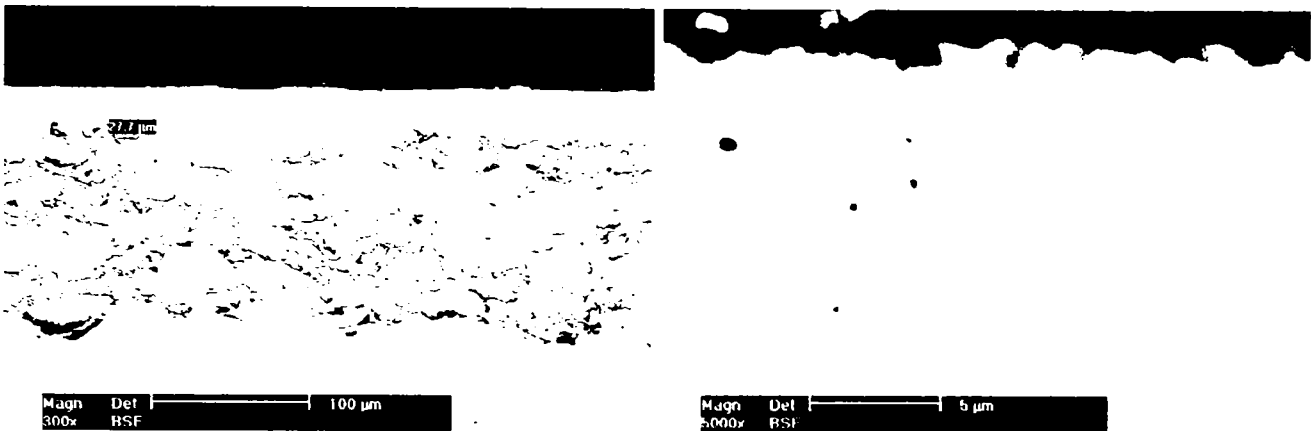


l)  $U=30$  kV,  $I=40$  mA,  $v=30$  mm/s

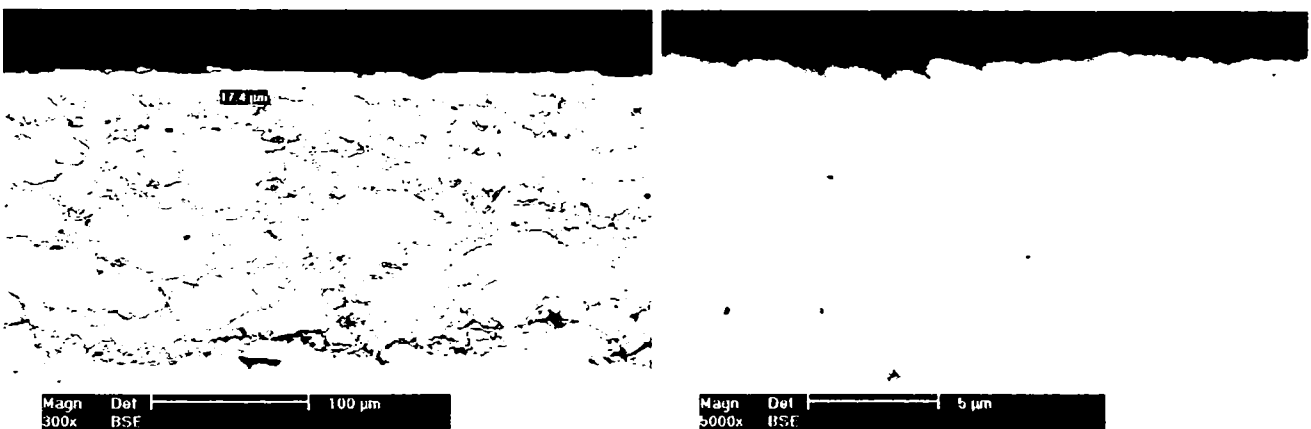




m)  $U=30$  kV,  $I=50$  mA,  $v=25$  mm/s



n)  $U=30$  kV,  $I=50$  mA,  $v=30$  mm/s



o)  $U=30$  kV,  $I=50$  mA,  $v=35$  mm/s

Figura V-8: Micrografiile MEB reprezentând zona retopită a straturilor MCrAlY în secțiune (valori diferite ale  $I$  și  $v$ )

### 3. Încercări de retopire cu menținere constantă a tensiunii, la valoarea de 40 kV

Parametrii tehnologici selectați pentru încercările de retopire cu fasciculul de electroni menținând constantă valoarea tensiunii de accelerare, la 40 kV sunt redați în tabelul V-5.

Tabelul V-5: Variația parametrilor de retopire pentru U = 40 kV

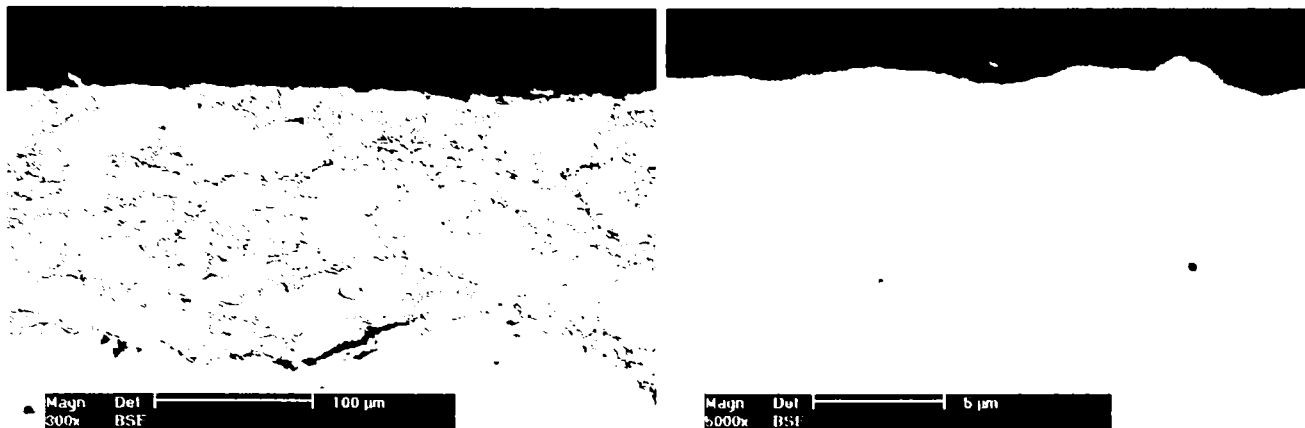
U[kV]	I <sub>t</sub> [mA]	Nr.	I[mA]	v[mm/s]	Ra[μm]	g[μm]
40	664	1.	10	5	1,89	10
		2.	20	5	4,23	238
		3.	20	10	2,88	132
		4.	20	15	1,11	30,9
		5.	20	20	1,34	25,7
		6.	30	15	8,6	238
		7.	30	25	2,48	154
		8.	30	30	2,11	91,3
		9.	30	35	1,47	68,8
		10.	40	30	2,53	125
		11.	40	35	1,86	82,3

Folosind o intensitate de curent redusă (10 mA), chiar și la viteze mici de retopire (5 mm/s) s-a realizat doar o retopire superficială a materialului, așa cum se observă în figura V-9a – 300x (adâncimea maximă de retopire 10 μm – tabelul V-5), conducând în special la reducerea rugozității suprafeței 1,89μm.

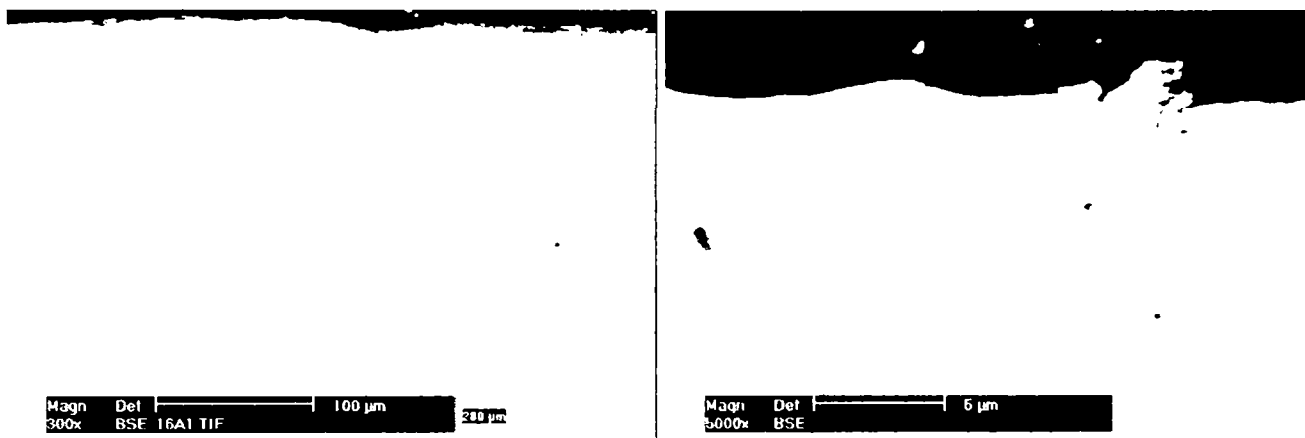
Aplicarea unui curent de 20 mA pentru retopirea materialului cu viteze mici, a realizat o retopire în totalitate a stratului (figura V-9 b – 300x) și totodată s-au măsurat valori mai mari ale rugozității suprafeței. În aceste condiții este necesară creșterea valorilor vitezei de retopire, pentru valorile Ra și g din tabelul V-5, pentru viteze de 10, 15 și 20 mm/s, acestea scad odată cu creșterea valorilor vitezei de retopire.

Comparând micrografiile MEB ale secțiunilor probelor la 5000x, se observă o mărime diferită a „celulelor” formate de faza β, acestea devenind tot mai mici (structură mai fină) odată cu creșterea vitezei de retopire, ce implică automat o creștere a vitezei de răcire a materialului după tratamentul suprafeței.

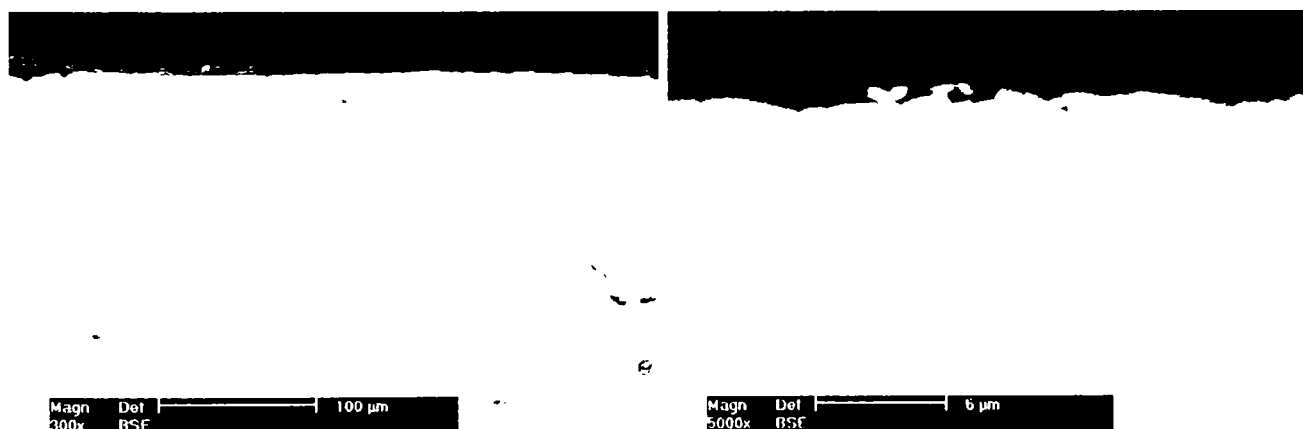
Și în cazul aplicării unei intensități a curentului de 30 mA și viteze de retopire mai ridicate (s-a pornit de la 15mm/s) s-a obținut o retopire totală a stratului, cu o rugozitate ridicată (8,6 μm) și calitate proastă a morfologiei și structurii obținute (figura V-9 f). Stratul încă mai prezintă o cantitate ridicată de oxizi interni (reprezentați de punctele negre din micrografiile MEB).



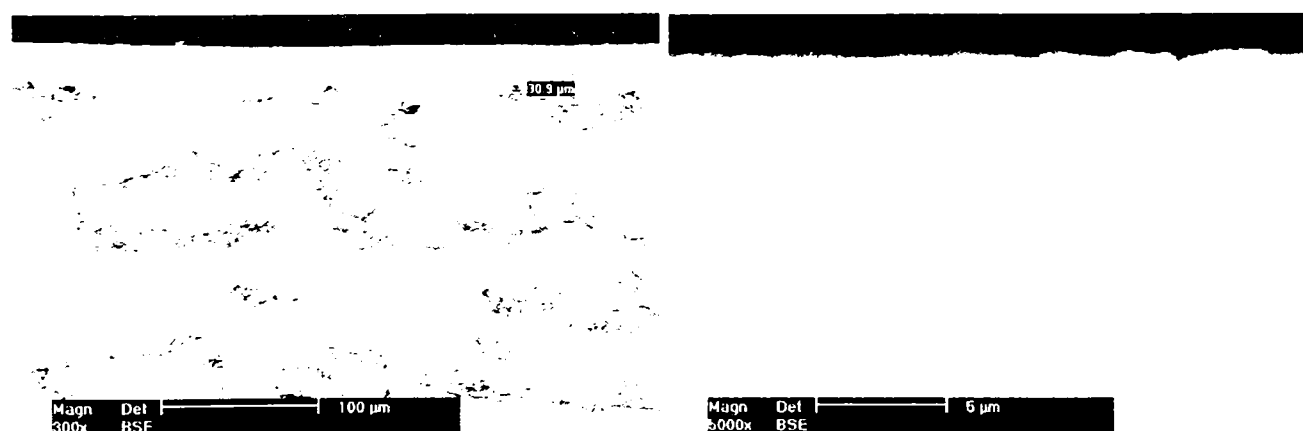
a)  $U=40$  kV,  $I=10$  mA,  $v=5$  mm/s



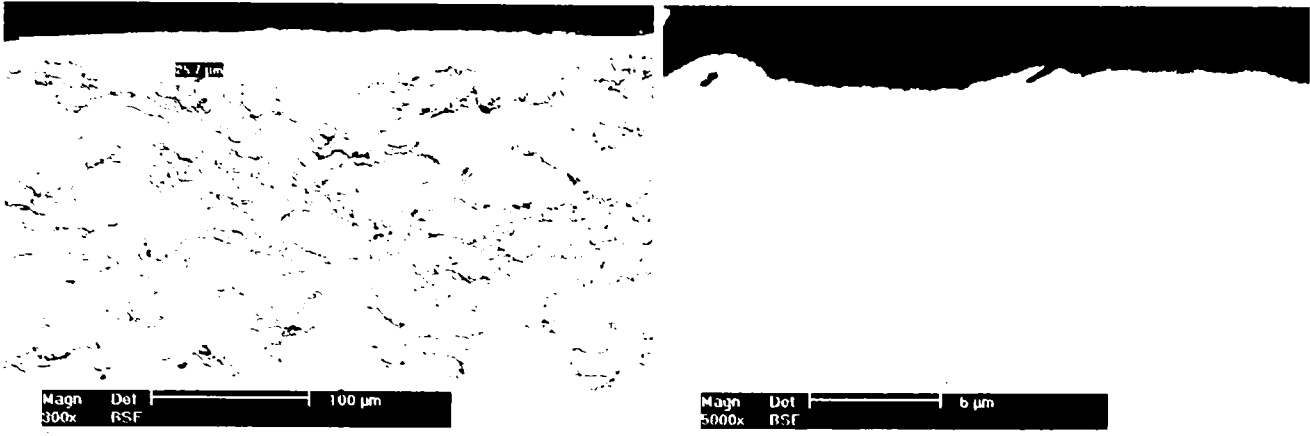
b)  $U=40$  kV,  $I=20$  mA,  $v=5$  mm/s



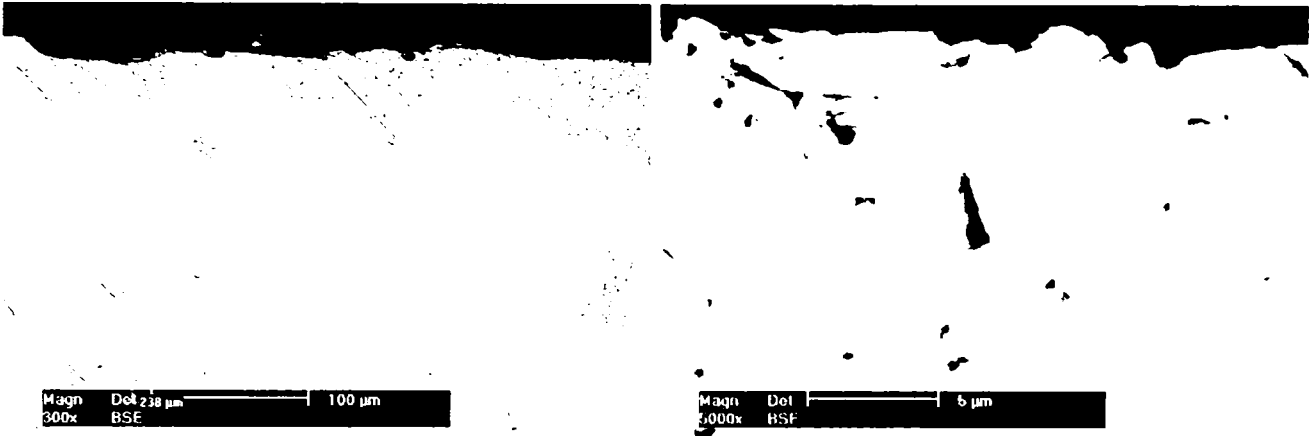
c)  $U=40$  kV,  $I=20$  mA,  $v=10$  mm/s



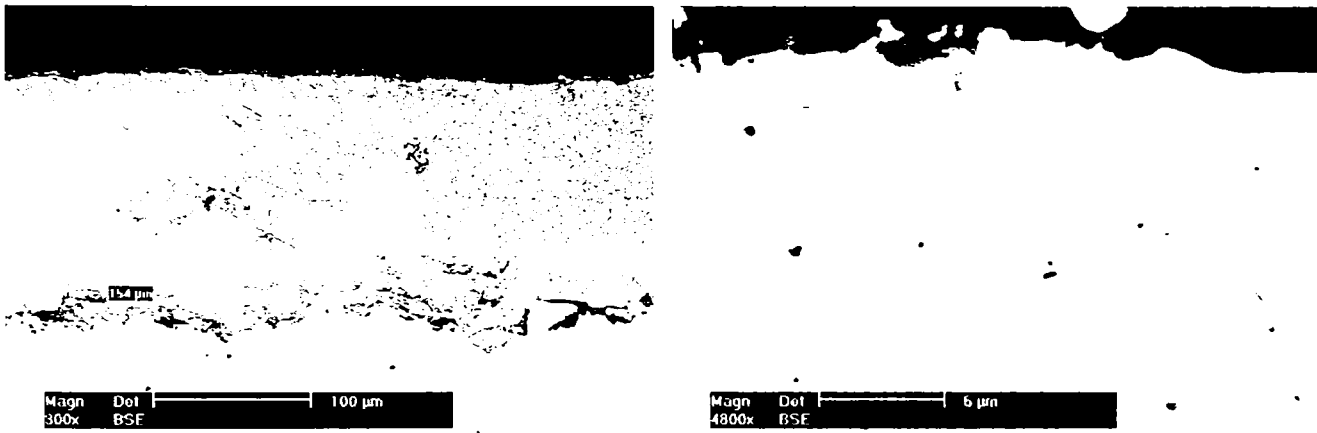
d)  $U=40$  kV,  $I=20$  mA,  $v=15$  mm/s



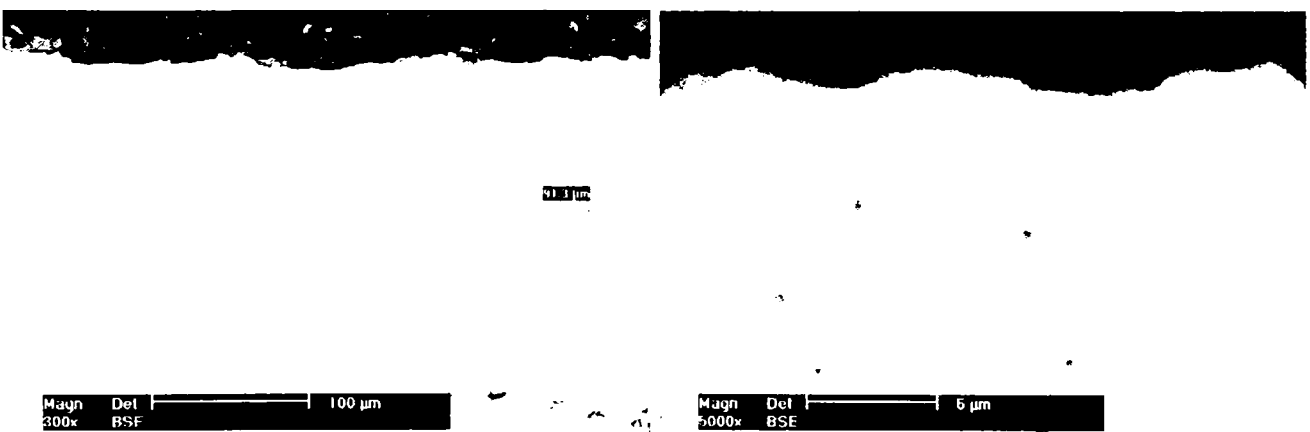
e)  $U=40$  kV,  $I=20$  mA,  $v=20$  mm/s



f)  $U=40$  kV,  $I=30$  mA,  $v=15$  mm/s



g)  $U=40$  kV,  $I=30$  mA,  $v=25$  mm/s



h)  $U=40$  kV,  $I=30$  mA,  $v=30$  mm/s

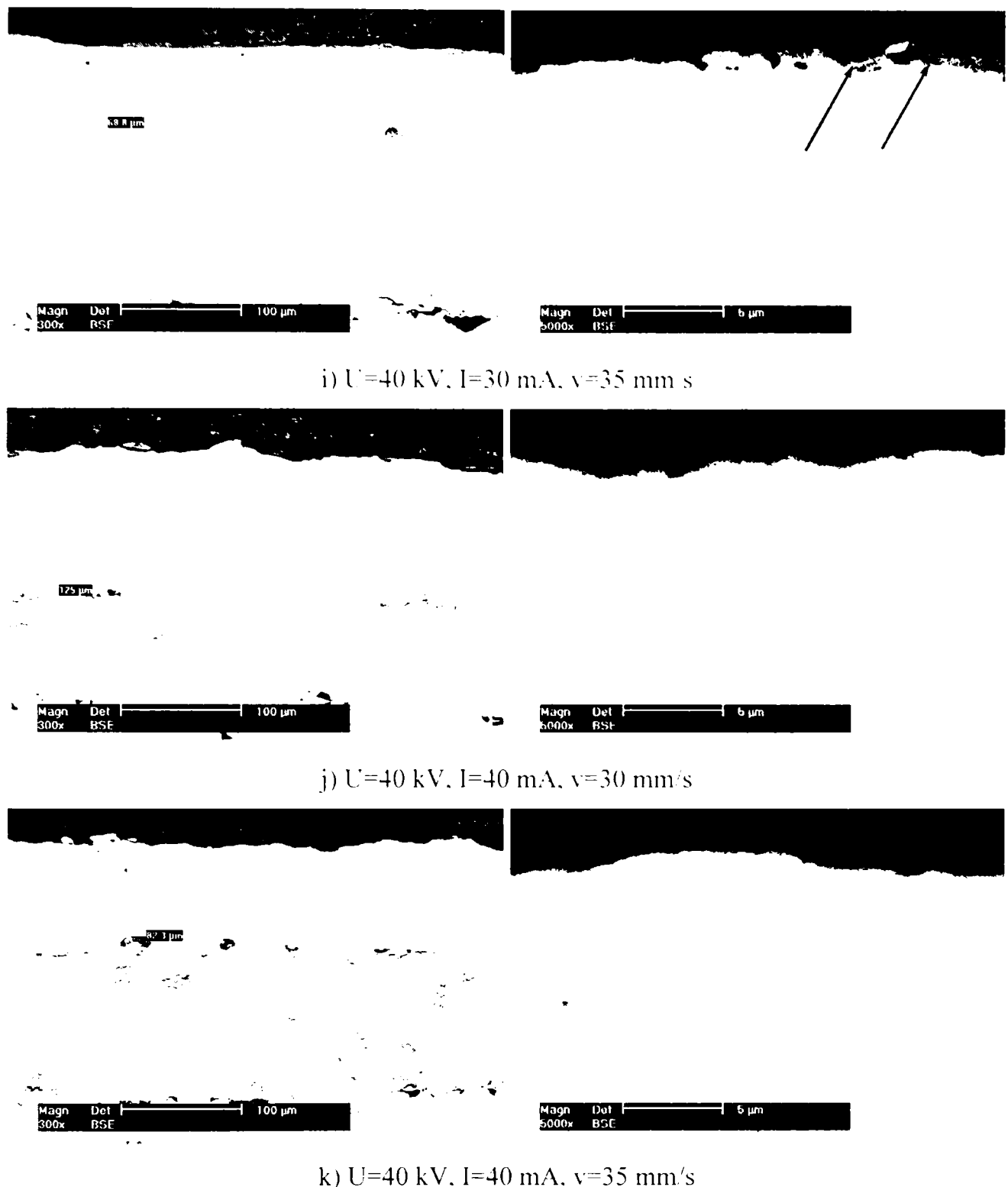


Figura V-9: Micrografii MEB reprezentând zona retopită a straturilor MCrAlY în secțiune (valori diferite ale  $I$  și  $v$ )

O calitate mai bună a straturilor s-a obținut prin creșterea în continuare a vitezei de retopire până la valori de 35mm/s, când s-a obținut o rugozitate a suprafeței de 1,47  $\mu\text{m}$  și o adâncime de retopire de 68,8  $\mu\text{m}$ . În acest caz, structura stratului MCrAlY retopit nu mai conține oxizi interni, dar în primii 2-3  $\mu\text{m}$  pe suprafața materialului s-au format zone ce conțin un amestec de fază  $\gamma$  și  $\beta$ , respectiv oxizi de Al și Y (indicați în figura V-9 i – 5000x). Acest fenomen trebuie evitat în procesul de retopire a stratului MCrAlY, pentru a împiedeca formarea unei structuri heterogene a suprafețelor. În această situație, materialul obținut nu mai poate asigura

un comportament bun la oxidare, deoarece fiecare zonă de pe suprafața probei, ce prezintă o compoziție chimică diferită, se va comporta într-un mod diferit la expunerea probei într-un mediu oxidativ, la temperaturi ridicate (950°C).

Proprietăți similare ale materialului au fost determinate și în cazul examinării probelor retopite cu o intensitate a curentului de 40 mA pentru viteze de retopire de 30 respectiv 35 mm/s (figura V-9 j, k).

În tabelul V-5 nu a mai fost introdusă valoarea intensității curentului de 50 mA deoarece executarea unui asemenea tratament implică introducerea unei energii foarte ridicate în sistem, ducând la supraîncălzirea și vaporizarea materialului.

#### 4. Încercări de retopire cu menținere constantă a tensiunii la valoarea de 50 kV

Valorile încercărilor de retopire efectuate pentru tensiunea de 50 kV sunt prezentate în tabelul V-6. Tratamentul suprafețelor la această tensiune s-a făcut până la o intensitate a curentului maximă de 20 mA. Dacă analizăm încercarea cu numărul curent 8 (tabelul V-6) se observă, că în urma retopirii s-a obținut o adâncime de 40,5 μm. De asemenea din cauza gradului de răcire ridicat zona retopită prezintă fisuri. O mărire a intensității peste valoarea de 20 mA ar duce la supraîncălzirea materialului respectiv la vaporizarea acestuia. De aceea, pentru tensiunea de 50 kV, s-au efectuat încercări de retopire și la valori ale intensității de 15mA.

După cum se observă din micrografiile MEB, ca și în cazul tratamentului efectuat la tensiunile de 30 și 40 kV, s-au obținut diferite distribuții ale „celulelor” formate de fază β.

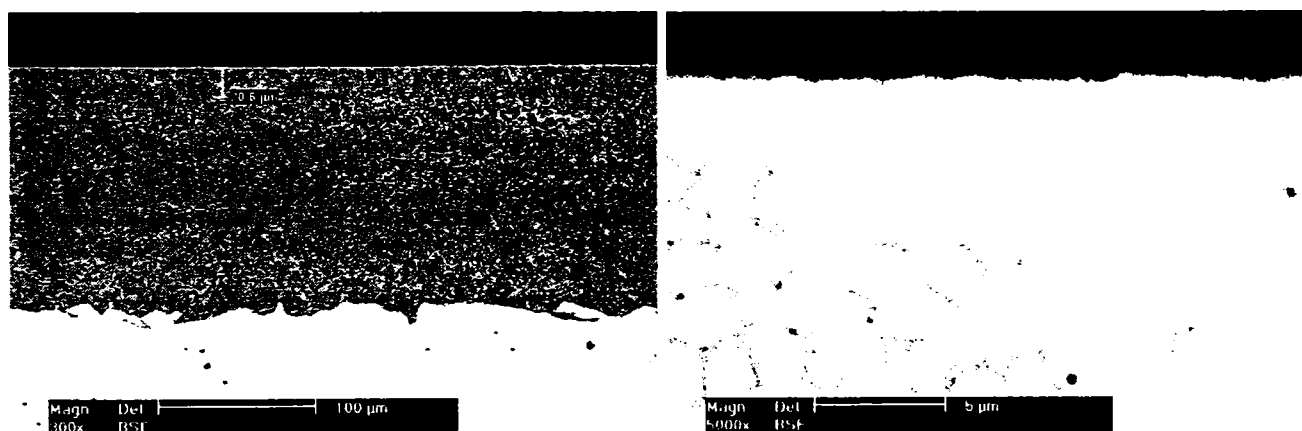
Tab. V-6: Variația parametrilor de retopire pentru U = 50 kV

U[kV]	I <sub>f</sub> [mA]	Nr.	I[mA]	v[mm/s]	Ra[μm]	g[μm]
50	737	1.	10	5	1,43	20,6
		2.	10	10	1,82	15,4
		3.	15	5	2,18	58,5
		4.	15	10	1,32	36
		5.	15	15	1,26	24,4
		6.	20	15	2,88	116
		7.	20	25	2,14	52,7
		8.	20	35	1,78	40,5

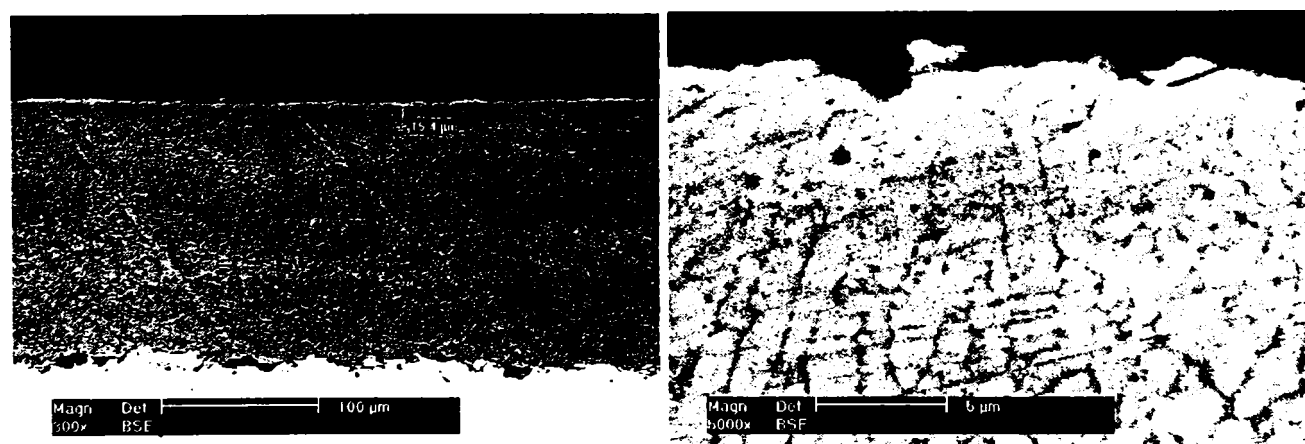
La tratamentul corespunzător intensității curentului  $I=10$  mA și vitezei  $v=5$  mm/s s-a obținut o zonă rafinată pe o adâncime de  $20.6 \mu\text{m}$  (figura V-10 a – 300x) și o rugozitate de  $R_a=1,6 \mu\text{m}$ . Creșterea vitezei la valoarea de  $10$  mm/s (figura V-10 b – 300x) a dus pe de-o parte la micșorarea zonei rafinate (aceasta prezintă și incluziuni de oxizi) și pe de altă parte la creșterea rugozității ( $R_a=1.82 \mu\text{m}$ ). Mărirea în continuare a vitezei de retopire nu s-a mai făcut, neaducând nici o îmbunătățire în ceea ce privește rugozitatea și adâncimea de retopire. Aplicarea unui curent de  $15$  mA pentru retopirea cu viteza  $v=5$  mm/s a introdus în sistem o energie prea mare, obținându-se o rugozitate de  $2,18 \mu\text{m}$ . Astfel a fost necesară creșterea vitezei până la valoarea de  $15$  mm/s obținându-se rugozitatea  $R_a=1.26 \mu\text{m}$ .

Tratamentul cu menținerea constantă a intensității curentului  $I=20$  mA s-a făcut cu vitezele  $v=15, 25$  și  $35$  mm/s, în cazul ultimei încercări obținându-se o zonă rafinată (figura V-10 h– 300x) de  $40,5 \mu\text{m}$  și o rugozitate  $1,78 \mu\text{m}$  (valori de dorit în urma retopirii), dar din cauza gradului de răcire ridicat materialul s-a fisurat.

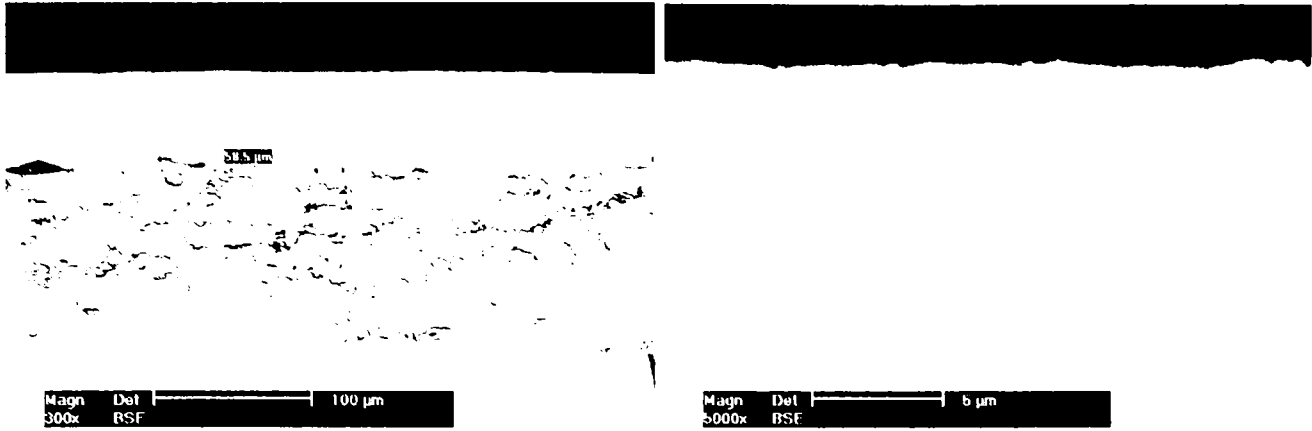
Dacă se face o comparație între puterea de  $1000$  W obținută prin aplicarea  $U = 20$  kV și  $I = 50$  mA (pentru  $v = 5$  mm/s s-a obținut o rafinare pe o adâncime de  $10 \mu\text{m}$ ) și  $U=50$  kV și  $I = 20$  mA (pentru  $v = 15$ mm/s s-a obținut o adâncime de  $116 \mu\text{m}$ ) se constată, că în cadrul încercărilor la putere constantă aplicarea unei valori mari a tensiunii duce la mărirea adâncimii zonei rafinate.



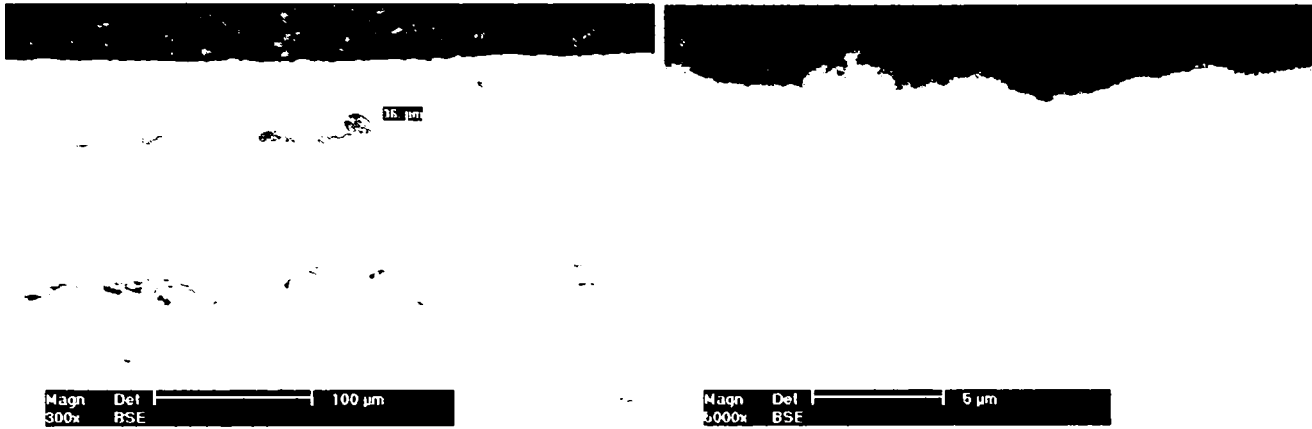
a)  $U=50$  kV,  $I=10$  mA,  $v=5$  mm/s



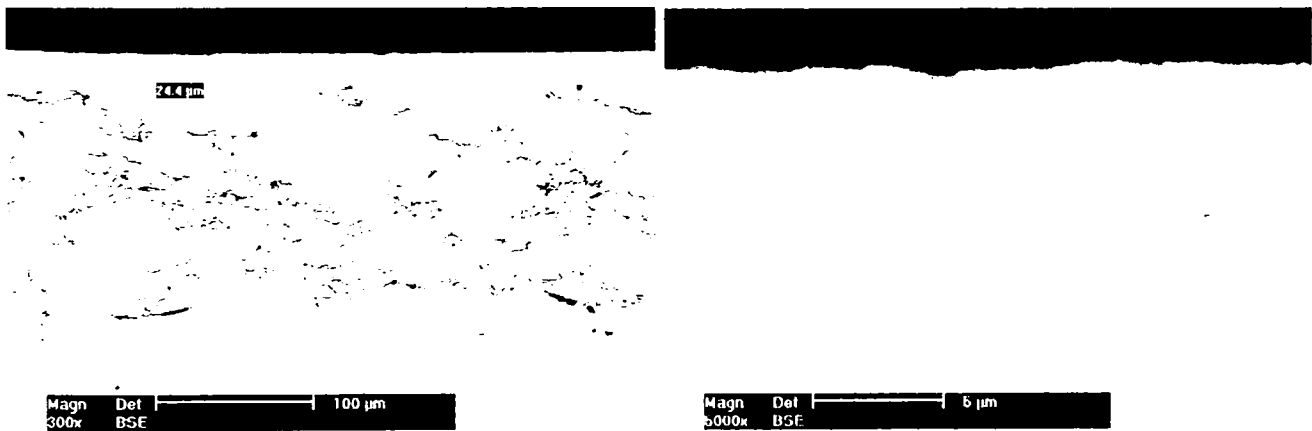
b)  $U=50$  kV,  $I=10$  mA,  $v=10$  mm/s



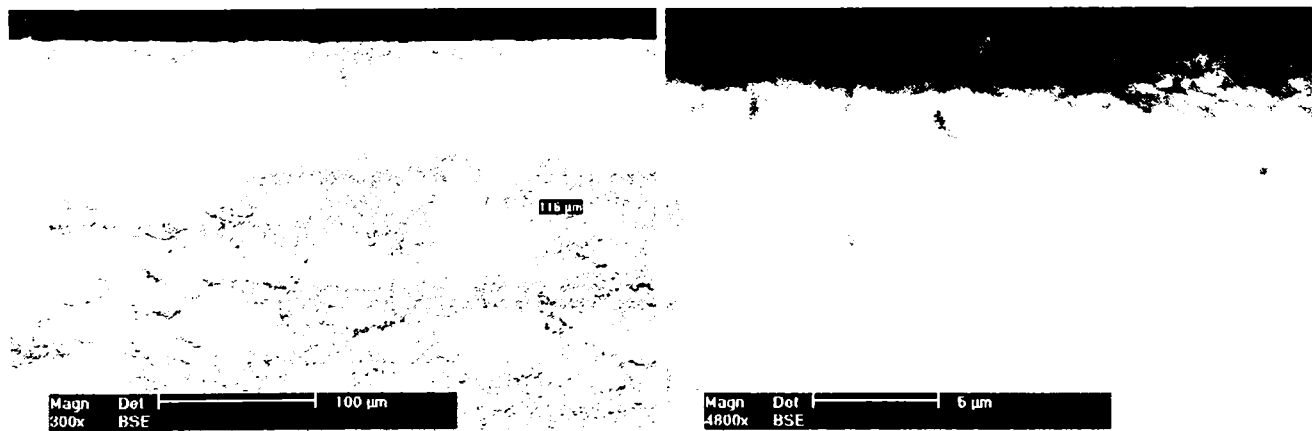
c)  $U=50$  kV,  $I=15$  mA,  $v=5$  mm/s



d)  $U=50$  kV,  $I=15$  mA,  $v=10$  mm/s

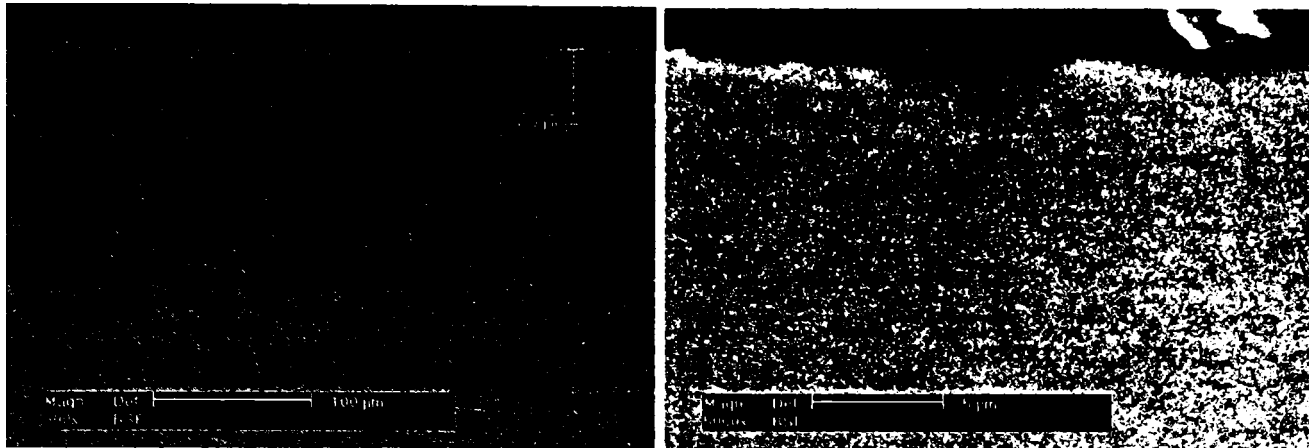


e)  $U=50$  kV,  $I=15$  mA,  $v=15$  mm/s

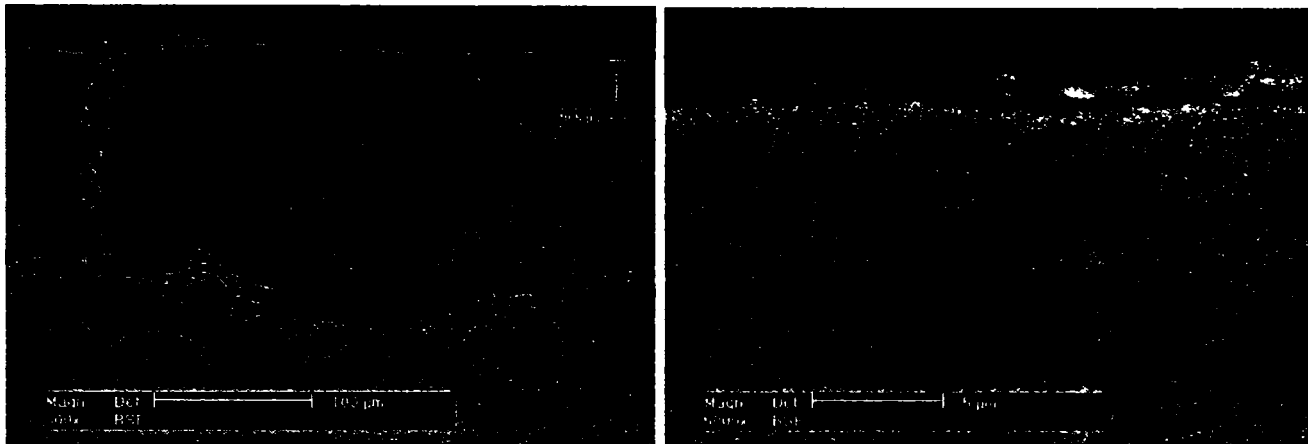


f)  $U=50$  kV,  $I=20$  mA,  $v=15$  mm/s





g)  $U=50$  kV,  $I=20$  mA,  $v=25$  mm/s



h)  $U=50$  kV,  $I=20$  mA,  $v=35$  mm/s

Figura V-10: Micrografiile MEB reprezentând zona retopită a straturilor MCrAlY în secțiune (valori diferite ale  $I$  și  $v$ )

##### 5. Încercări de retopire cu menținere constantă a tensiunii la valoarea de 60 kV

După cum se observă din tabelul V-7 și în acest caz tratamentul de retopire s-a realizat, ca și în cazul tensiunii de 50 kV, la valori ale intensității de 10, 15 și 20 mA, variindu-se viteza de retopire pentru fiecare din cazuri.

Pentru intensitatea  $I=10$  mA tratamentul de retopire s-a făcut vitezele  $v = 5, 10$  și  $15$  mm/s. Se observă din micrografiile MEB (figura V-11 a, b, c – 5000x) o scădere a mărimii celulelor formate de faza  $\beta$ .

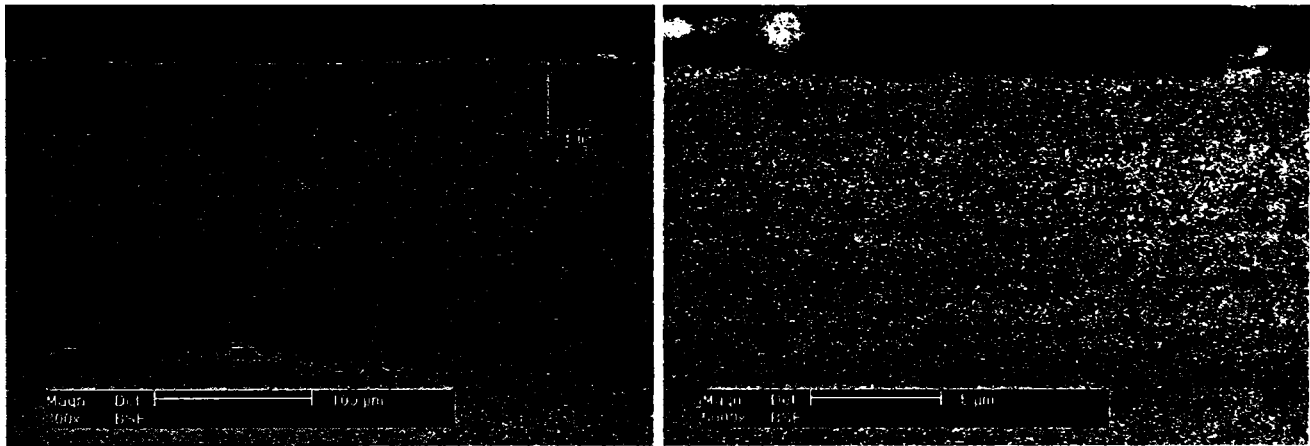
La fel ca și în cazul anterior ( $U =50$  kV,  $I= 20$  mA,  $v=35$  mm/s) și în cazul tratamentului ( $U=60$  kV,  $I= 15$  mA,  $v=35$  mm/s, figura V-11 g – 300x ) din cauza vitezei mari de răcire a avut loc fisurarea materialului (în acest caz fisura s-a propagat numai pe jumătate din grosimea stratului).

Pentru intensitatea  $I =20$  mA și  $v= 20$  mm/s datorită energiei foarte mari introduse în sistem stratul MCrAlY a fost în totalitate retopit iar după cum se constată rugozitatea obținută a avut valoare  $R_a=8,9$   $\mu\text{m}$  (valoare cu mult mai mare decât a probei în stare pulverizată,  $R_a=6,25$

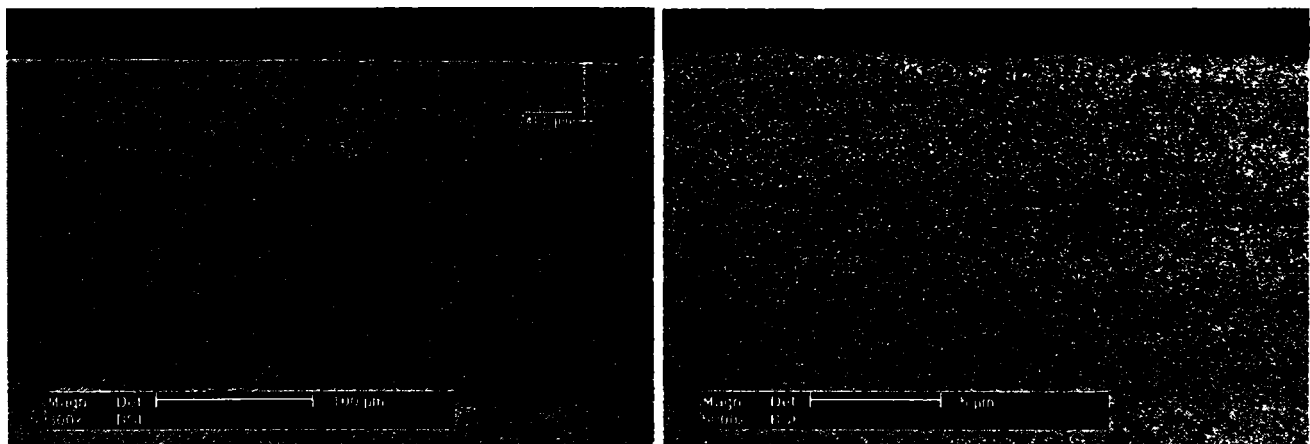
$\mu\text{m}$ ) ca urmare a vaporizării superficiale a materialului (figura V-11 h – 300x). Pentru viteza  $v=35 \text{ mm/s}$  s-au obținut rezultate bune atât din punct de vedere al rugozității ( $R_a=1,52 \mu\text{m}$ ) cât și al adâncimii zonei rafinate ( $g=73 \mu\text{m}$ )

Tab. V-7: Variația parametrilor de retopire pentru  $U = 60 \text{ kV}$

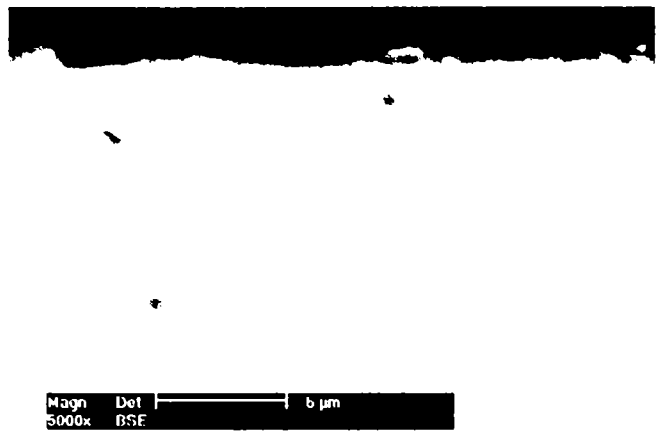
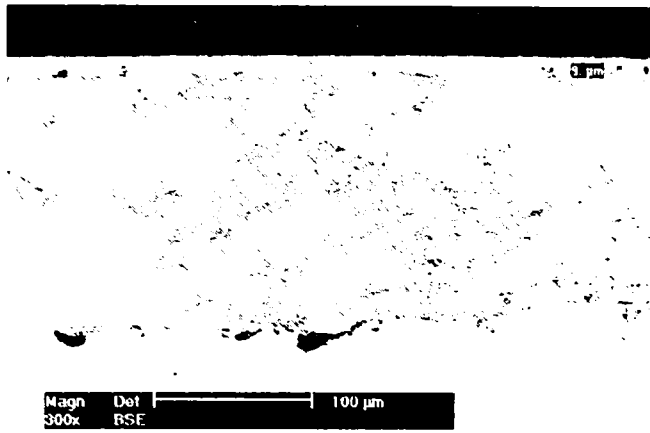
U[kV]	$I_f$ [mA]	Nr.	I[mA]	v[mm/s]	$R_a[\mu\text{m}]$	$g[\mu\text{m}]$
60	812	1.	10	5	1,58	54
		2.	10	10	1,38	41
		3.	10	15	2,08	9
		4.	15	20	2,58	63,7
		5.	15	25	2,04	49,5
		6.	15	30	1,88	39,9
		7.	15	35	1,25	25,1
		8.	20	20	8,5	278
		9.	20	35	1,52	73



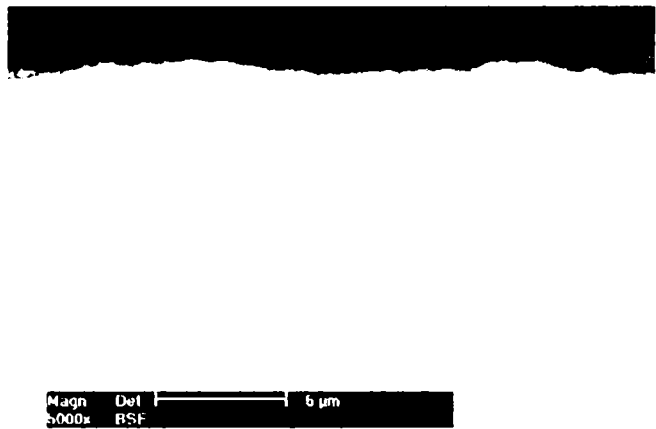
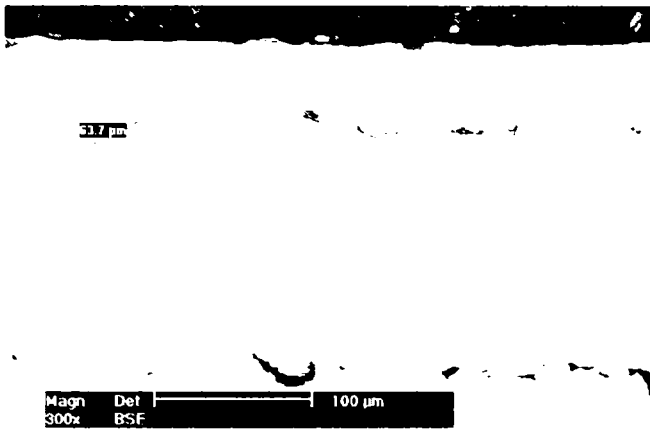
a)  $U=60 \text{ kV}$ ,  $I=10 \text{ mA}$ ,  $v=5 \text{ mm/s}$



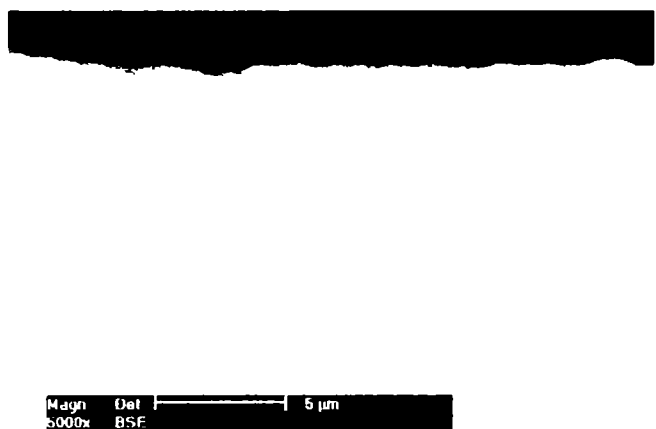
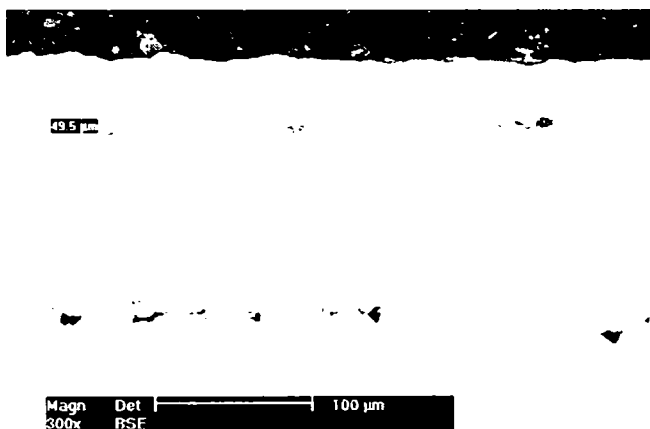
b)  $U=60 \text{ kV}$ ,  $I=10 \text{ mA}$ ,  $v=10 \text{ mm/s}$



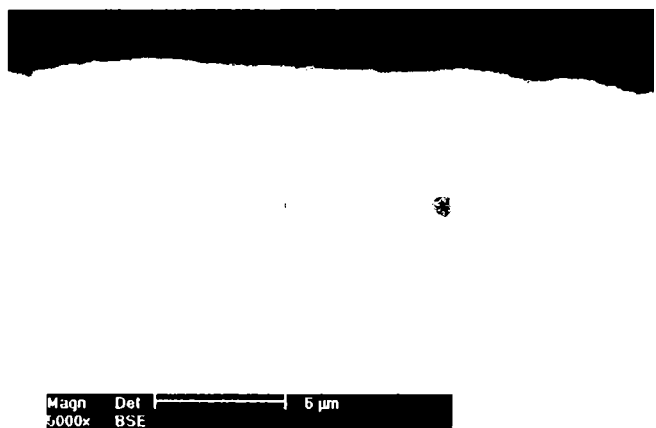
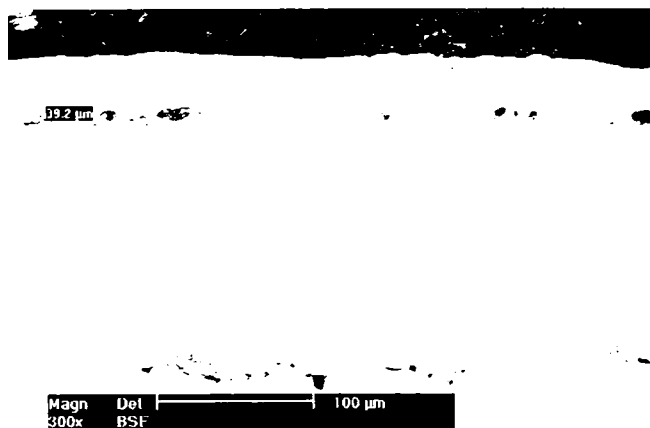
c)  $U=60$  kV,  $I=10$  mA,  $v=15$  mm/s



d)  $U=60$  kV,  $I=15$  mA,  $v=20$  mm/s



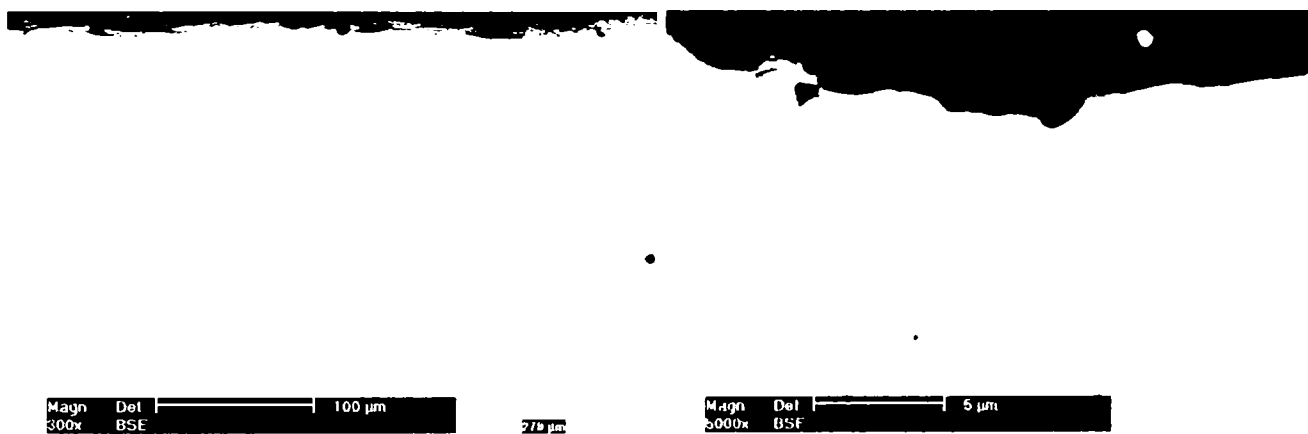
e)  $U=60$  kV,  $I=15$  mA,  $v=25$  mm/s



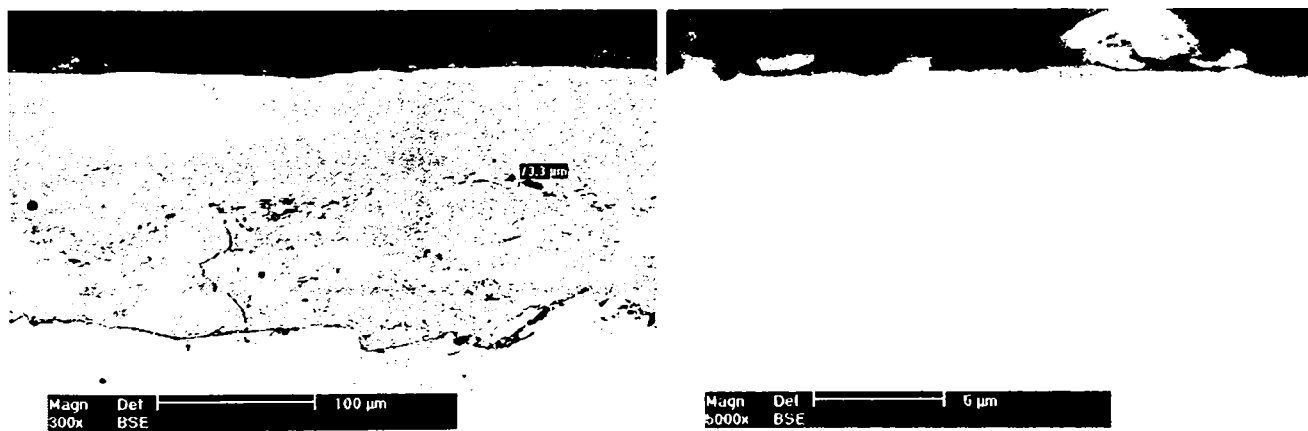
f)  $U=60$  kV,  $I=15$  mA,  $v=30$  mm/s



g)  $U=60$  kV,  $I=15$  mA,  $v=35$  mm/s



h)  $U=60$  kV,  $I=20$  mA,  $v=20$  mm/s



i)  $U=60$  kV,  $I=20$  mA,  $v=35$  mm/s

Figura V-11: Micrografii MEB reprezentând zona retopită a straturilor MCrAlY în secțiune (valori diferite ale  $I$  și  $v$ )

### V.1.5. Optimizarea parametrilor de retopire cu ajutorul modelării matematice

Metodologia optimizării este un ansamblu de tehnici matematice și statistice, care sunt utilizate pentru modelarea sistemelor în care un răspuns de interes este influențat de câteva variabile, iar obiectivul este de a optimiza acest răspuns din punct de vedere al unor criterii prestabilite [120].

Dacă, de exemplu,  $y$  este o funcție de doi factori de influență  $x_1$  și  $x_2$ , atunci se poate scrie relația :

$$y = y(x_1, x_2) + e$$

în care  $e$  reprezintă „zgomotul sau eroarea comisă în determinarea răspunsului:

Dacă răspunsul estimat se notează:

$$E(y) = f(x_1, x_2) = F$$

atunci suprafața:

$$F = f(x_1, x_2)$$

poartă numele de suprafață de răspuns.

În cadrul studiului comparativ pentru stabilirea suprafeței de răspuns a influenței parametrilor de retopire (tensiune  $U$ , intensitate de curent  $I$ , viteză de retopire  $v$ ) asupra caracteristicilor stratului CoNiCrAlY s-a folosit un program (MINITAB) de analiză, bazat pe tehnici matematice și statistice care a permis modelarea răspunsurilor de interes (rugozitatea suprafeței retopite –  $R_a$ , adâncimea zonei retopite –  $g$ ) în funcție de variabilele ( $U, I, v$ ).

MINITAB este un program de calculator care permite efectuarea unui număr de tipuri de aplicații statistice, cu utilizare și în prelucrarea datelor experimentale, între care: analiză dispersională unifactorială, experimente factoriale, experimente central-compuse, etc. .

În continuare, pe baza experimentelor de retopire efectuate în capitolul V.1.4.1 pentru fiecare valoare a tensiunii ( $U=30, 40, 50$  și  $60$  kV) s-a proiectat și realizat cu ajutorul programului MINITAB o cercetare experimentală ale căror rezultate au permis determinarea efectivă a valorilor răspunsurilor adâncime de retopire ( $g$ ), respectiv rugozitate obținută ( $R_a$ ).

#### V.1.5.1 Analiza statistică pentru tensiunea $U=30$ kV

Utilizând metoda suprafeței de răspuns s-a generat un experiment central-compozite (experimentele s-au derulat secvențial) în care s-au definit factorii de influență ai procesului cu limitele acestora iar în final programul a generat un set de încercări (tabelul V-8, valorile cu negru).

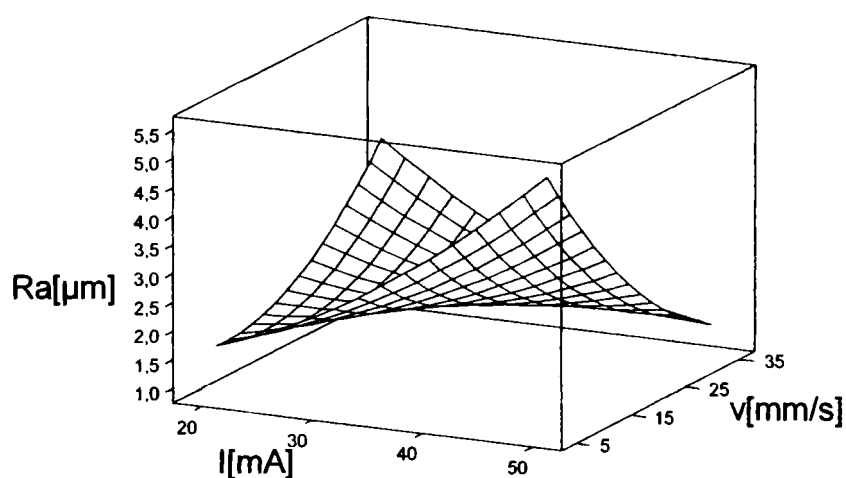
Tabelul V-8: Valorile combinațiilor de parametri generați de program pentru U=30 kV

I[mA]	v[mm/s]	Ra[ $\mu$ m]	g[ $\mu$ m]
20	20	3	8
20	5	1.16	24.4
50	35	1.25	17.4
20	35	3.5	5
35	20	1.5	40.3
35	20	1.7	41.2
35	35	2.5	60.3
35	20	1.8	43
35	20	1.75	43.2
35	5	3.8	150
35	20	2.2	45
50	5	5.1	200
50	20	3	60

Retopirea straturilor MCrAlY cu parametrii generați pentru tensiunea de 30 KV a permis determinarea răspunsurilor de interes (tabelul V-8, valorile cu roșu )

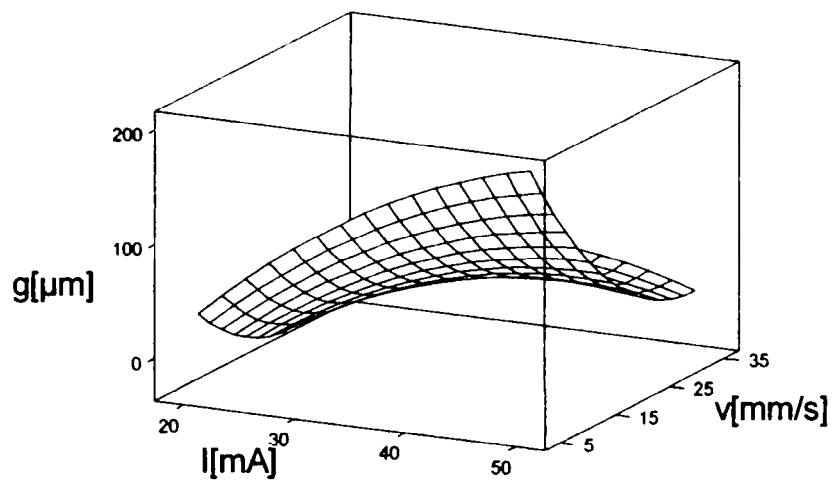
În urma prelucrării valorilor obținute de către programul MINITAB (răspunsurile optime dorite s-au ales în limitele  $Ra = 1,3-2 \mu\text{m}$  respectiv  $g = 20 - 50 \mu\text{m}$ ) s-au trasat următoarele reprezentări grafice pentru cele 2 răspunsuri analizate: suprafețe de răspuns (figura V-12a, b), reprezentare bidimensională prin curbe de răspuns constant (figura V-13a, b) și suprapunerea grafică a celor 2 curbe de răspuns constant (figura V-14).

Suprafata de raspuns pentru Ra [ $\mu$ m]



(a)

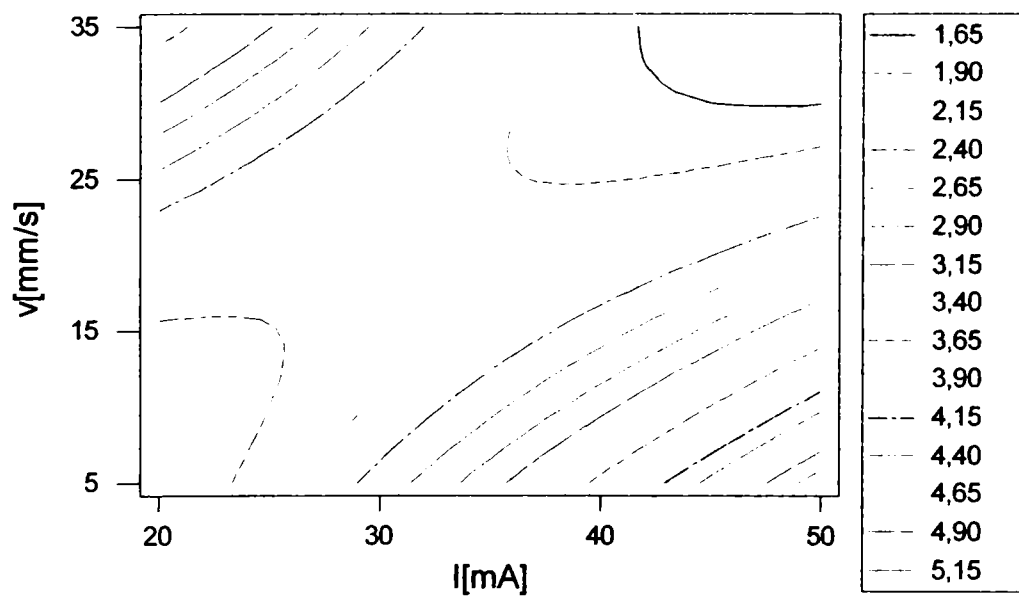
## Suprafata de raspuns pentru g [ $\mu\text{m}$ ]



(b)

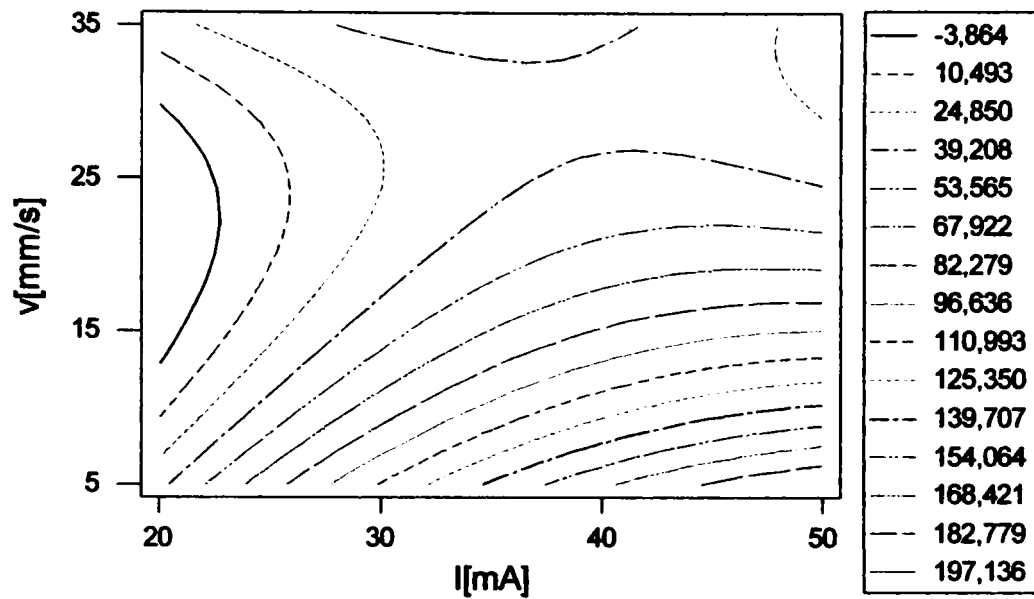
Figura V-12: Reprezentarea spațială a suprafeței de răspuns la  $U=30$  kV pentru Ra (a) respectiv g (b)

## Curbe de raspuns constant a lui Ra [ $\mu\text{m}$ ]



(a)

## Curbe de raspuns constant a lui $g[\mu\text{m}]$



(b)

Figura V-13: Reprezentarea curbelor de nivel constant la  $U=30\text{ kV}$  pentru  $R_a$  (a) respectiv  $g$  (b)

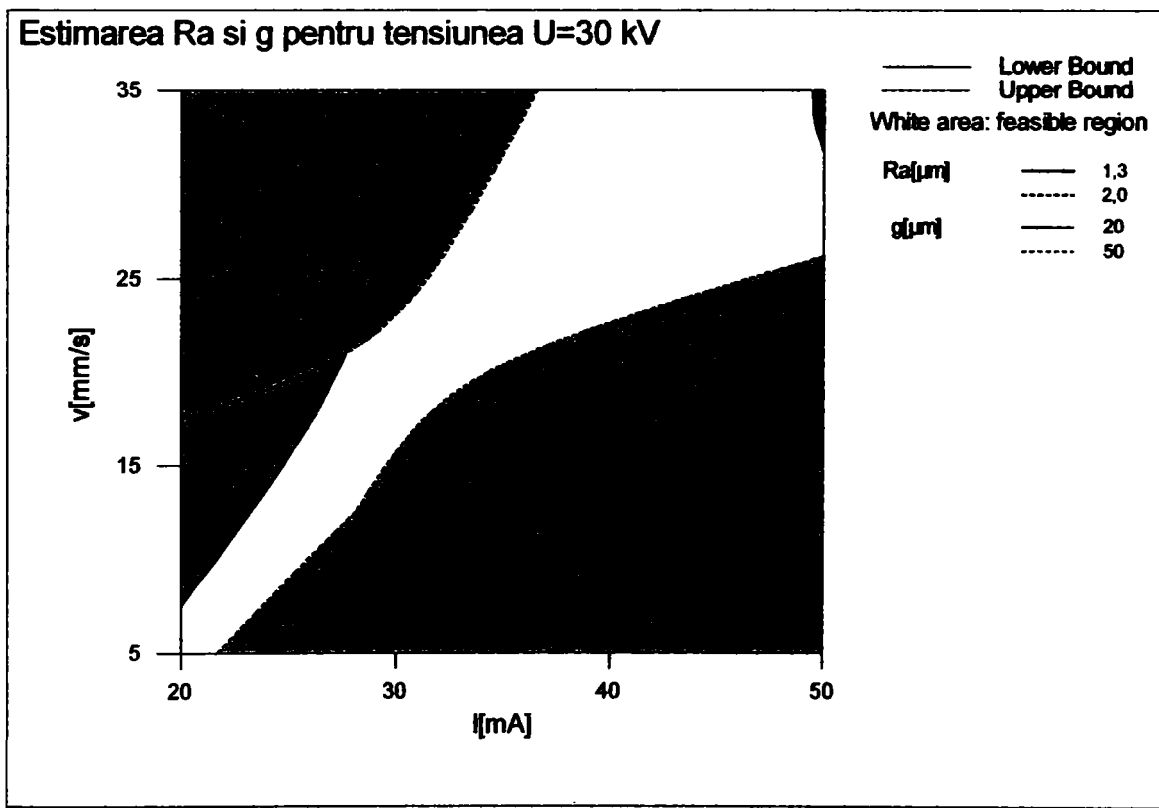


Figura V-14: Estimarea grafică a optimului pentru cele 2 răspunsuri  $R_a$  și  $g$



În urma analizei alurii curbelor din figura V-12 și V-13 s-au desprins aceleași concluzii privitoare la Ra și g ca și în capitolul V.1.4.1. În figura V-14 zona albă reprezintă domeniul în care se pot varia parametrii I și v la tensiunea de 30 kV pentru obținerea unei rugozități și adâncimi ale zonei rafinate în limitele intervalelor prezentate mai sus.

Același principiu a fost aplicat și pentru tratamentul termic la tensiunile U=40, 50 , 60 kV. Estimarea grafică a optimului pentru cele 2 răspunsuri Ra și g în acest caz este prezentat în figurile V-15, V-16, V-17. Reprezentările grafice ale suprafețelor de răspuns și a curbelor de răspuns constant pentru tensiuni sunt schematizate în anexele V-1,V-2, V-3,V-4 ,V-5, V-6).

Definirea factorilor de influență ai procesului cu limitele acestora de către program pentru tensiunile U= 40, 50 , 60 kV sunt prezentate în tabelele (V-9, V-10 ,V-11 – valorile cu negru) iar răspunsurile corespunzătoare acestora în tabelul V-9, V-10, V-11 valorile cu roșu.

### V.1.5.2. Analiza statistică pentru tensiunea U=40 kV

Tabelul V-9: Valorile combinațiilor de parametri generați de program pentru U=40 kV

I[mA]	v[mm/s]	Ra[ $\mu$ m]	g[ $\mu$ m]
10	20	5.2	1
10	5	1.89	10
40	35	1.86	82.3
10	35	6.11	0
25	20	1.35	24.2
25	20	1.39	26.2
25	35	1.15	25.2
25	20	1.45	27.2
25	20	1.38	24.8
25	5	5.2	230
25	20	1.4	26
40	5	8	250
40	20	3.5	186

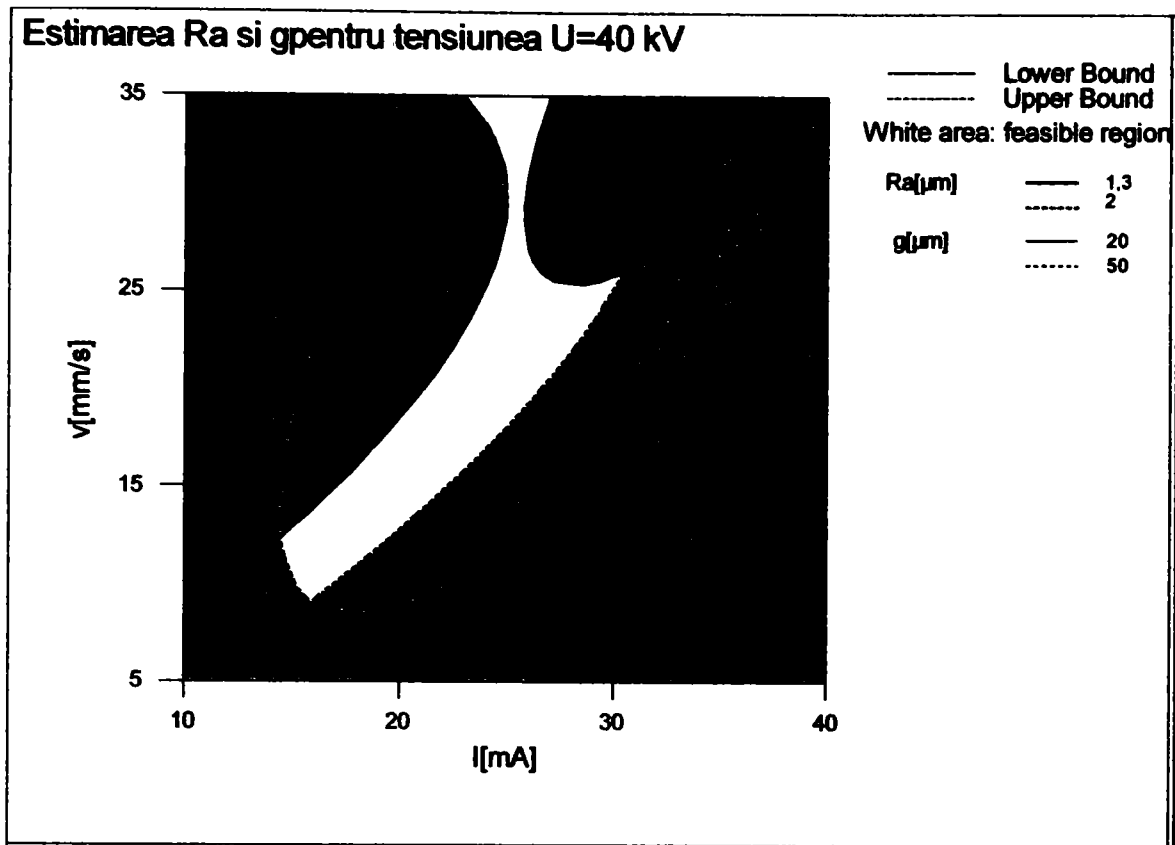


Figura V-15. Estimarea grafică a optimului pentru cele 2 răspunsuri Ra și g

### V.1.5.3 Analiza statistică pentru tensiunea U=50 kV

Tabelul V-10: Valorile combinațiilor de parametri generați de program pentru U=40 kV

I[mA]	v[mm/s]	Ra[ $\mu\text{m}$ ]	g[ $\mu\text{m}$ ]
10	20	2,5	4
10	5	1,43	20,6
20	35	1,78	40,5
10	35	6,11	0
15	20	1,9	11
15	20	1,8	13
15	35	3,2	5
15	20	1,87	12
15	20	1,75	10,2
15	5	2,18	58,5
15	20	1,76	10
20	5	7	240
20	20	2,5	84,35

### Estimarea Ra si g pentru tensiunea U=50 kV

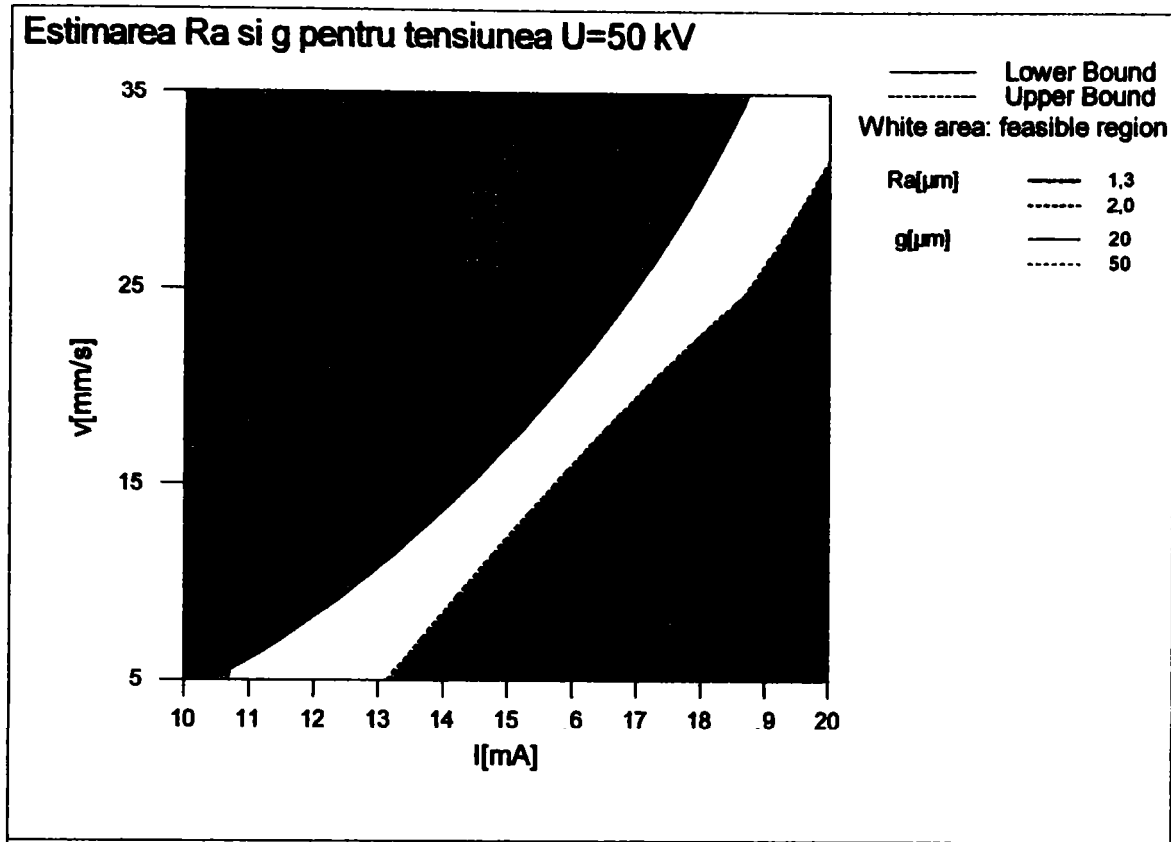


Figura V-16: Estimarea grafică a optimului pentru cele 2 răspunsuri Ra și g

#### V.1.5.4 Analiza statistică pentru tensiunea U=60 kV

Tabelul V-11: Valorile combinațiilor de parametri generați de program pentru U=40 kV

I[mA]	v[mm/s]	Ra[ $\mu\text{m}$ ]	g[ $\mu\text{m}$ ]
10	20	1,8	8
10	5	1,58	54
20	35	1,52	73
10	35	5,8	2
15	20	2,58	63,7
15	20	2,5	60
15	35	1,25	25,1
15	20	2,45	58,2
15	20	2,53	62,4
15	5	7,2	237,5
15	20	2,48	59,6
20	5	7,6	278
20	20	7,2	250

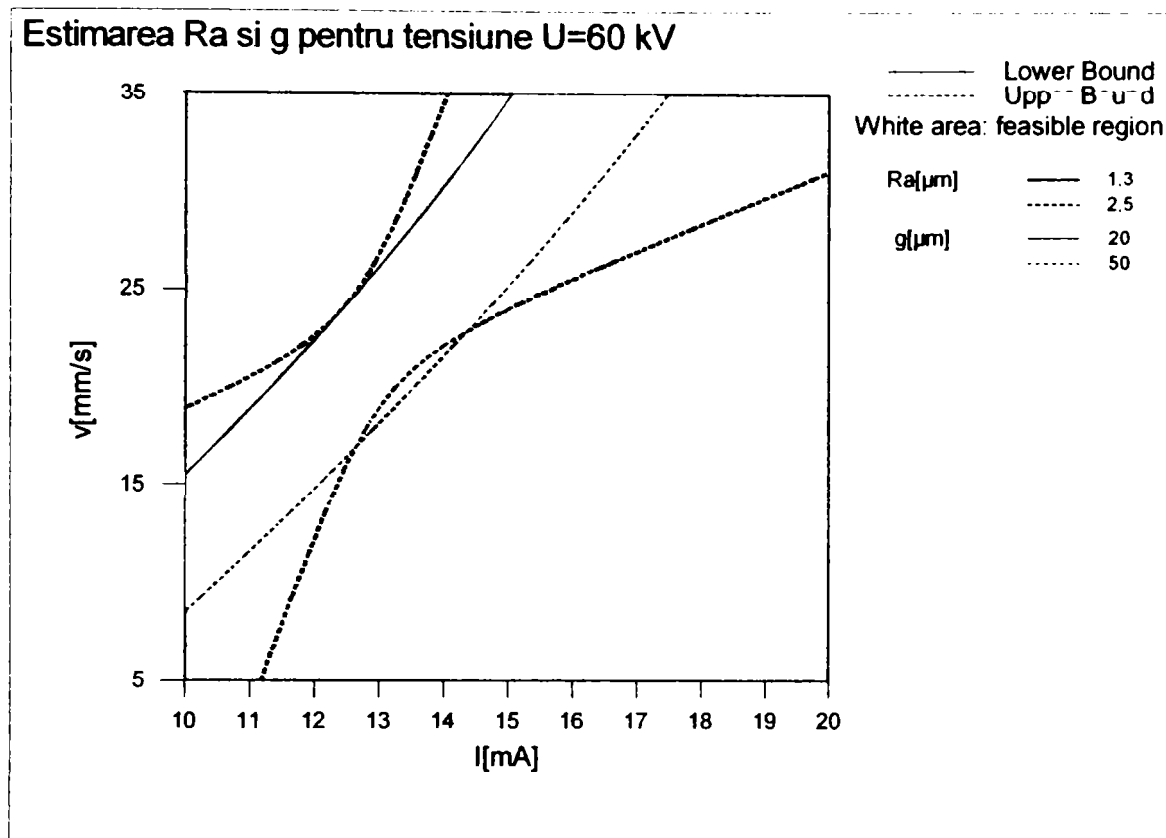


Figura V-17: Estimarea grafică a optimului pentru cele 2 răspunsuri Ra și g

### V.1.6 Alegerea parametrilor optimi de retopire

În urma analizei parametrilor de tratament încercați pentru retopirea straturilor MCrAlY s-au ales conform criteriilor prezentate în subcapitolul V.1.4.1 (zone rafinate cu adâncime cuprinsă între 20 și 50  $\mu\text{m}$  respectiv rugozități ale suprafeței cuprinse între 1 și 2  $\mu\text{m}$ ) următoarele grupe de valori (tabelul V-12):

Tab. V-12: Selectarea parametrilor de retopire

Nr.	U [kV]	I [mA]	v [mm/s]	Ra [ $\mu\text{m}$ ]	g [ $\mu\text{m}$ ]
1.	30	20	5	1,16	24,4
2.	30	20	10	1,6	19,9
3.	30	30	15	1,12	39,2
4.	40	20	15	1,11	30,9
5.	40	20	20	1,34	25,7
6.	40	30	30	2,11	91,3
7.	50	10	5	1,43	20,6
8.	50	15	10	1,32	36
9.	50	15	15	1,26	24,4
10.	60	10	5	1,38	54

11.	60	10	10	1,45	41
12.	60	15	25	2,04	49,5

Pentru fiecare tensiune aplicată (30, 40, 50 și 60 kV) s-au ales câte trei combinații de parametri. Probele a căror suprafețe au fost retopite cu parametrii prezentați în tabelul VII au fost suplimentar investigate și din punct de vedere al tensiunilor interne de ordinul I și II. Pentru toate aceste probe se va studia comportamentul la oxidare la 950°C pentru 100h.

### V.1.7 Determinarea tensiunilor interne în stratul retopit

Determinarea tensiunilor interne în straturile retopite folosind perechile de parametri prezentați în tabelul V-12, capitolul V.1.4.1 s-a făcut ca și în cazul stratului MCrAlY neretopit prin metoda "Hole Drilling". Principiul de măsurare a fost același ca cel prezentat în capitolul (IV-4). Grosimea maximă de găurire a fost de asemenea 300μm.

Rezultatele obținute în urma măsurătorilor sunt prezentate în figura V-18 a-l. Din diagramele prezentate în figura V-18, ce indică dependența tensiunilor interne în funcție de adâncimea de găurire, se observă că toate cele 12 probe măsurate prezintă tensiuni de întindere cu valori maxime cuprinse între 187-409 N/mm<sup>2</sup> în cazul tensiunilor de ordinul I și valori între 174-274 N/mm<sup>2</sup> în cazul tensiunilor de ordinul II.

Odată cu pătrunderea în material are loc creșterea tensiunilor atingând valorile maxime la interfața strat/substrat.

În funcție de parametrii de tratament folosiți pentru retopire cât și de grosimea zonei rafinate s-au obținut valori diferite ale tensiunilor interne.

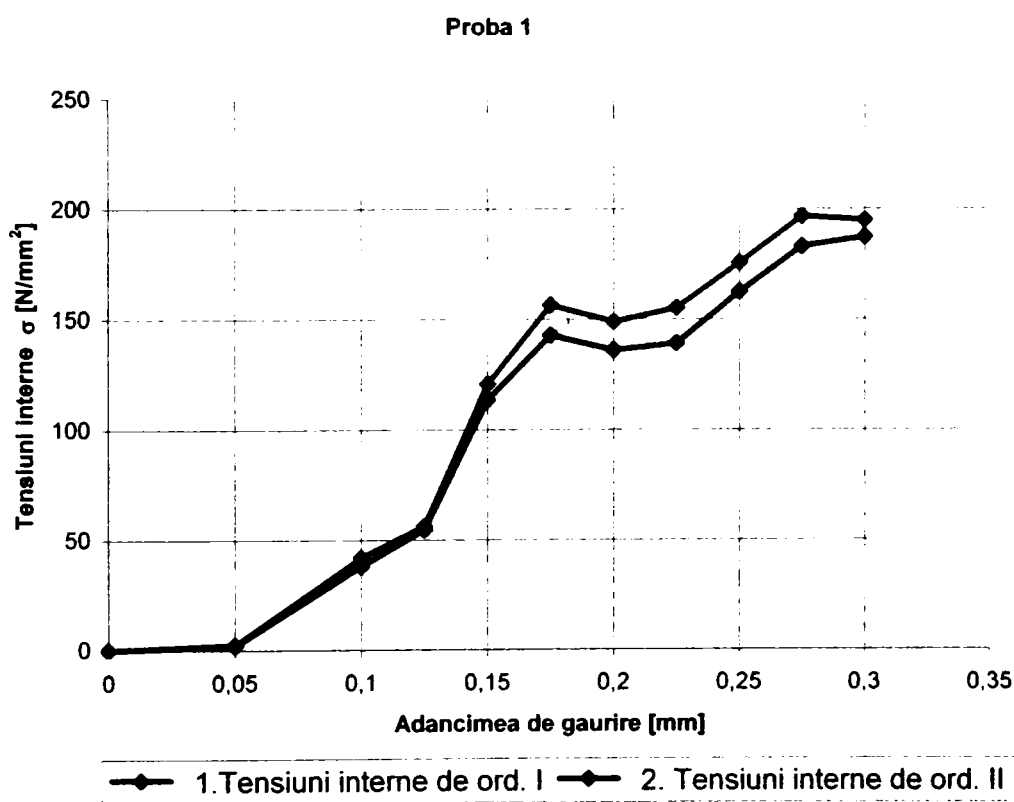
În cazul probelor 1 și 2 din tabelul V-12 se observă că la aceeași parametri de tratament (U, I), modificarea vitezei de retopire, la adâncimi de rafinare aproximativ egale, nu a condus la modificări esențiale ale tensiunilor interne (figura V-18 a,b). Același lucru se poate observa și în cazul probelor 4 și 5, tensiunile interne având o tendință de creștere aproape neglijabilă (figura V-18 d,e). Analizând valorile tensiunilor interne în cazul probelor 8 și 9 (figura V-18h,i) se observă că odată cu creșterea vitezei de retopire (la menținerea constantă a lui U și I), valorile acestora scad odată cu creșterea vitezei de retopire de la 5 la 10 mm/s. Acest lucru poate fi explicat eventual prin faptul că în cazul probei 8 adâncimea zonei rafinate este mai mare decât în cazul probei 9 (vezi capitolul V.1.4.1 referitor la variația grosimii de tratament cu viteza), ceea ce duce la tensionarea materialului. Rezultate similare s-au obținut și pentru probele 10 și 11 (figura V-18j,k).

Din cele arătate se poate spune că viteza de retopire nu are o influență majoră asupra modificărilor valorilor tensiunilor interne.

La menținerea constantă a intensității curentului și a vitezei de retopire (cazul probelor 7 și 10) se constată că modificarea tensiunii de tratament conduce la mărirea adâncimii de rafinare. Și în acest caz se observă creșterea valorilor tensiunilor interne  $\sigma_1$  și  $\sigma_2$  (figura V-18 g, j) odată cu mărirea adâncimii de rafinare.

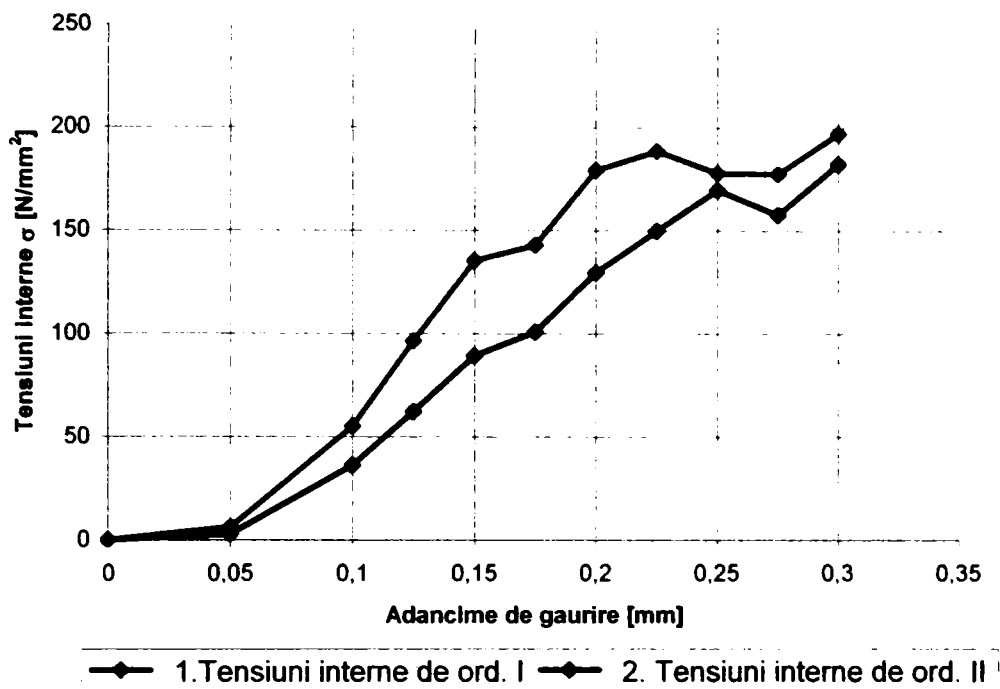
Comparând valorile tensiunilor interne măsurate pentru probele 1, 5 și 9 (au aproximativ aceeași adâncime de rafinare) se observă din diagramele din figura V-18 a, e, i, că aceste valori sunt asemănătoare. Același fenomen se observă și în cazul probelor 10 și 12 cu o adâncime de rafinare mai mare.

Este evident faptul că tensiunile interne din material cresc cu creșterea adâncimii de retopire a materialului.



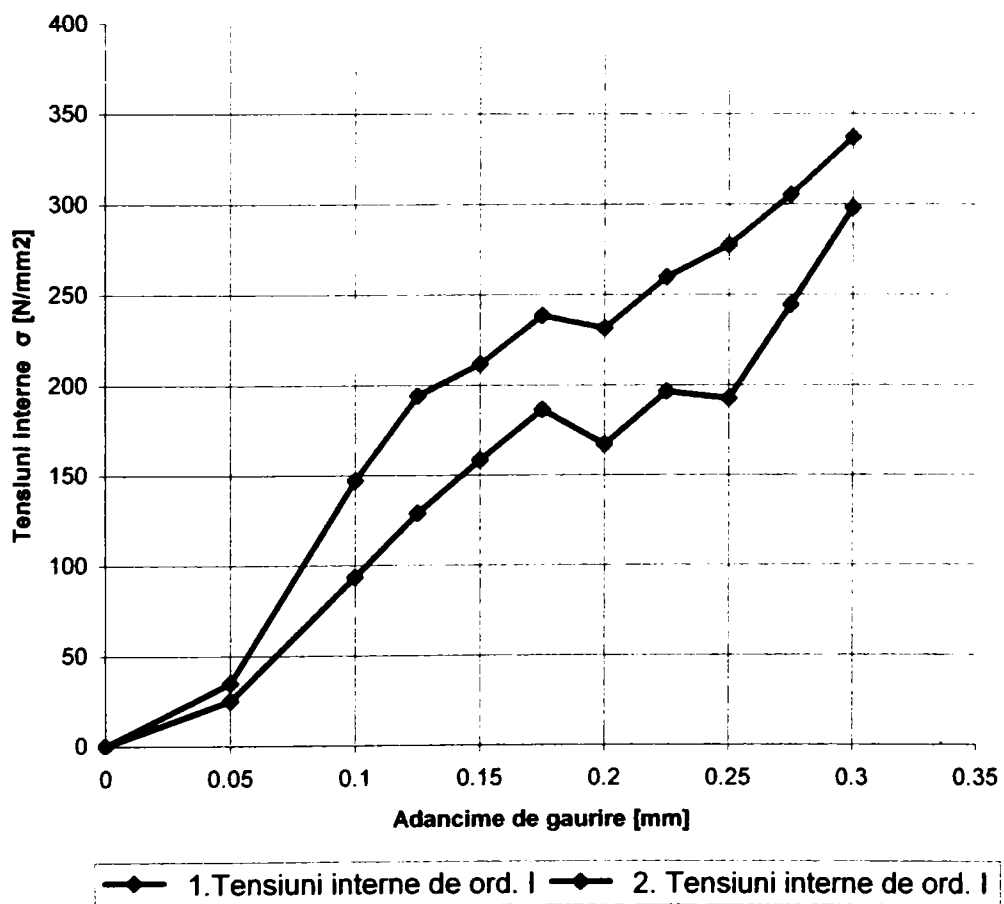
(a)

Proba 2



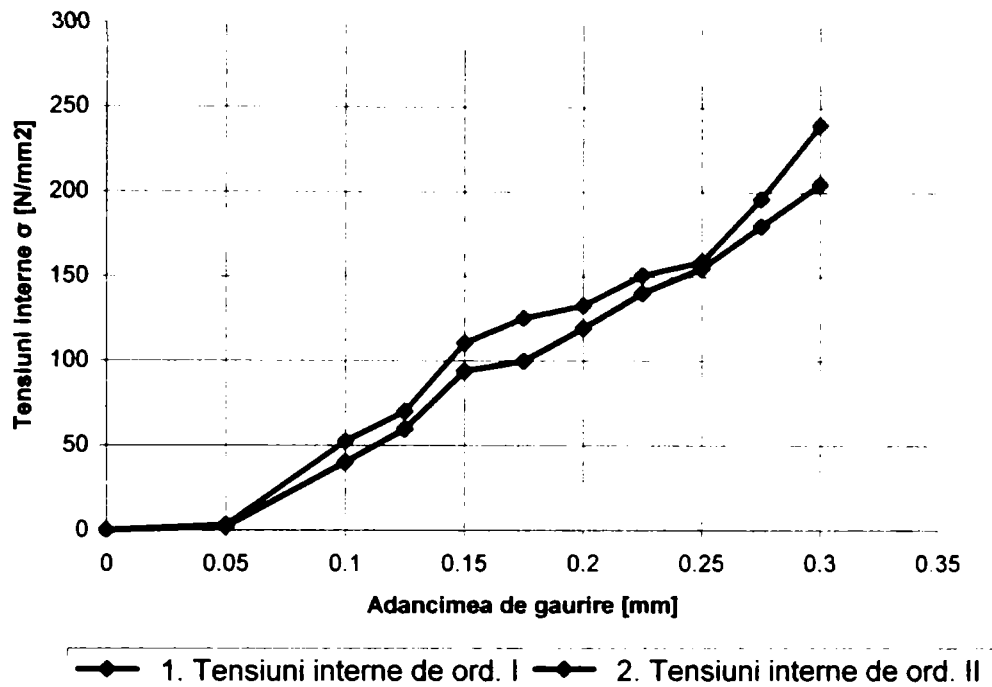
(b)

Proba 3



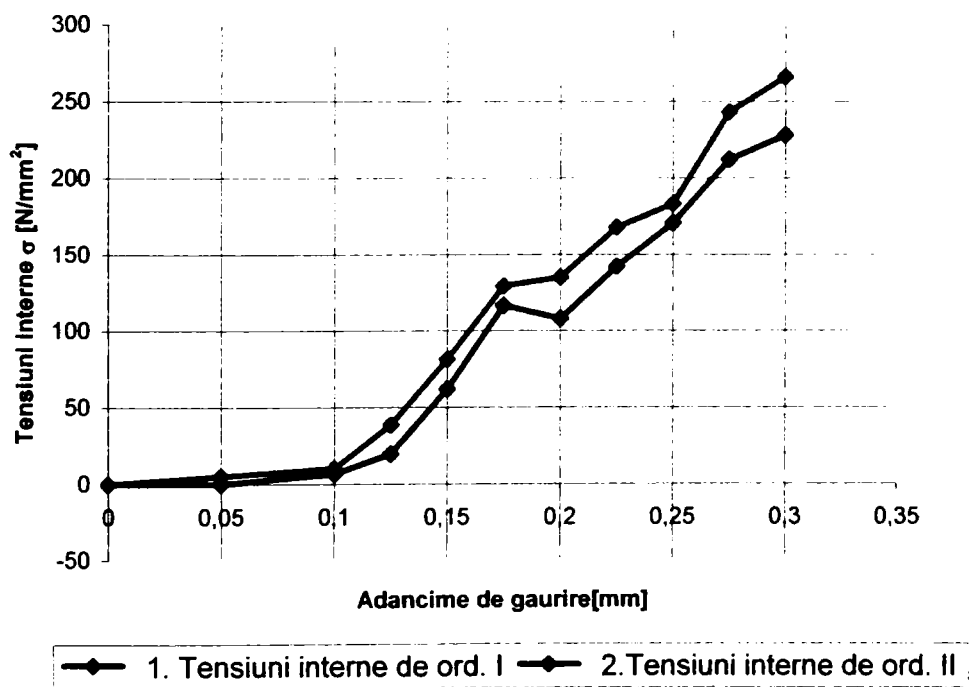
(c)

Proba 4



(d)

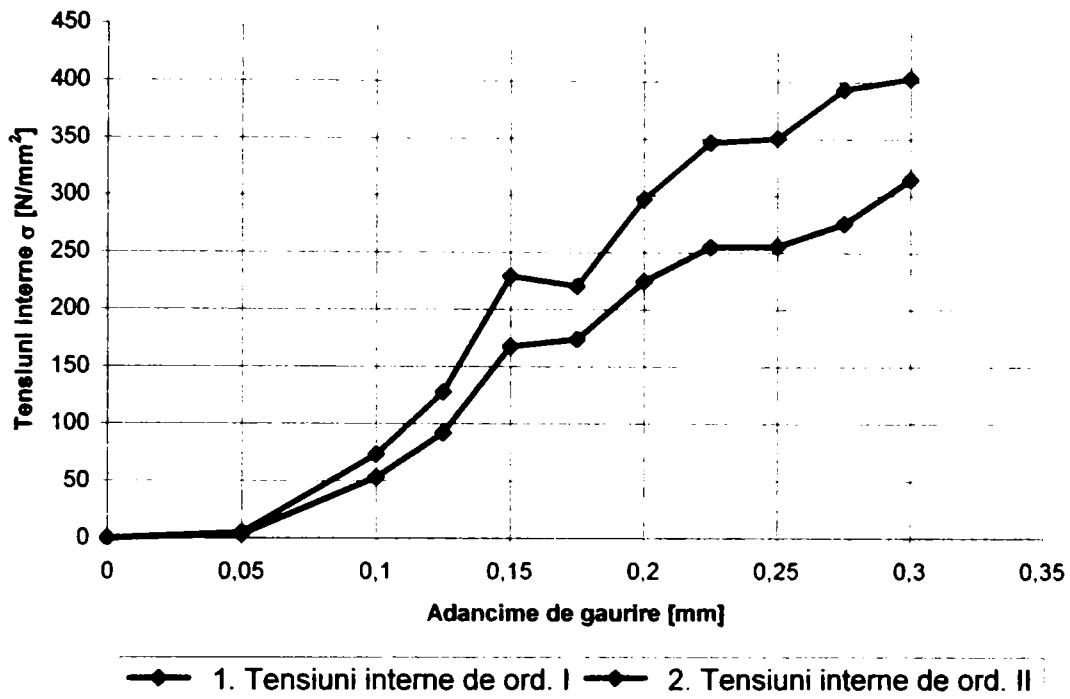
Proba 5



(e)

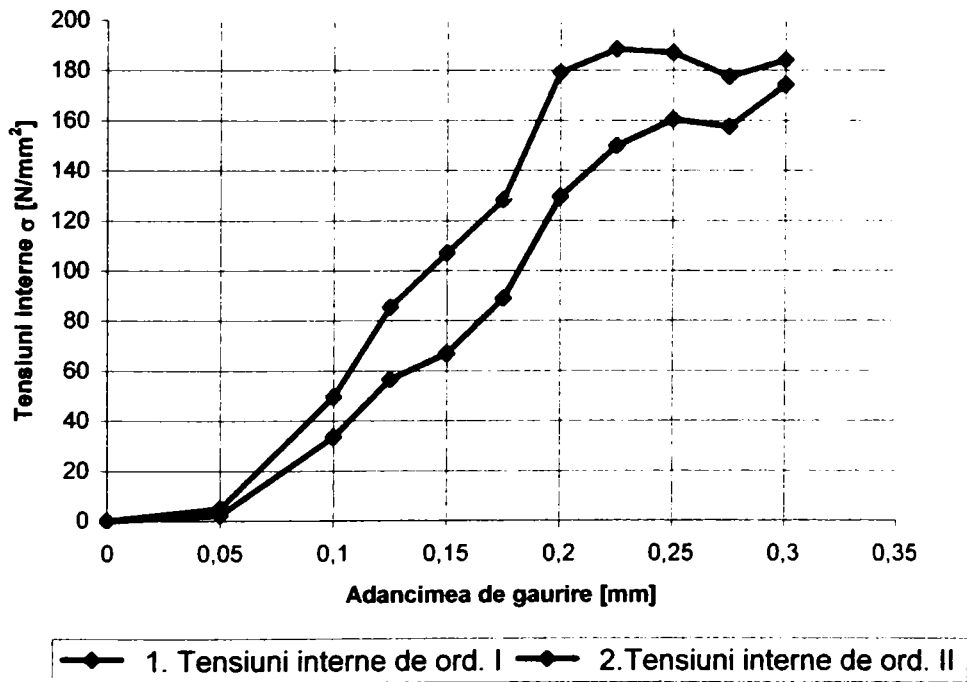


Proba 6



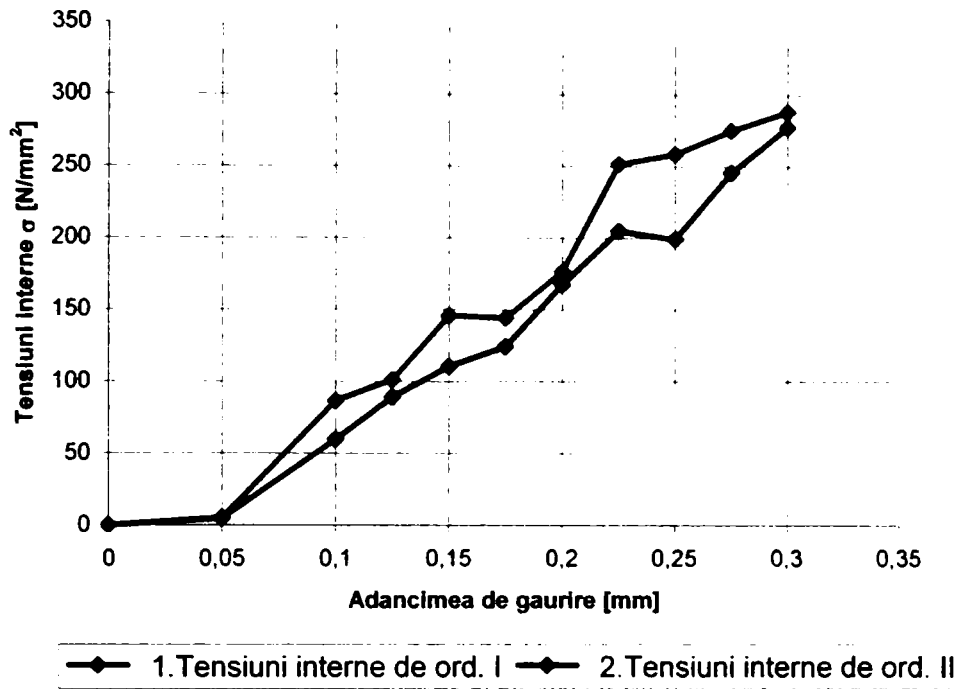
(f)

Proba 7



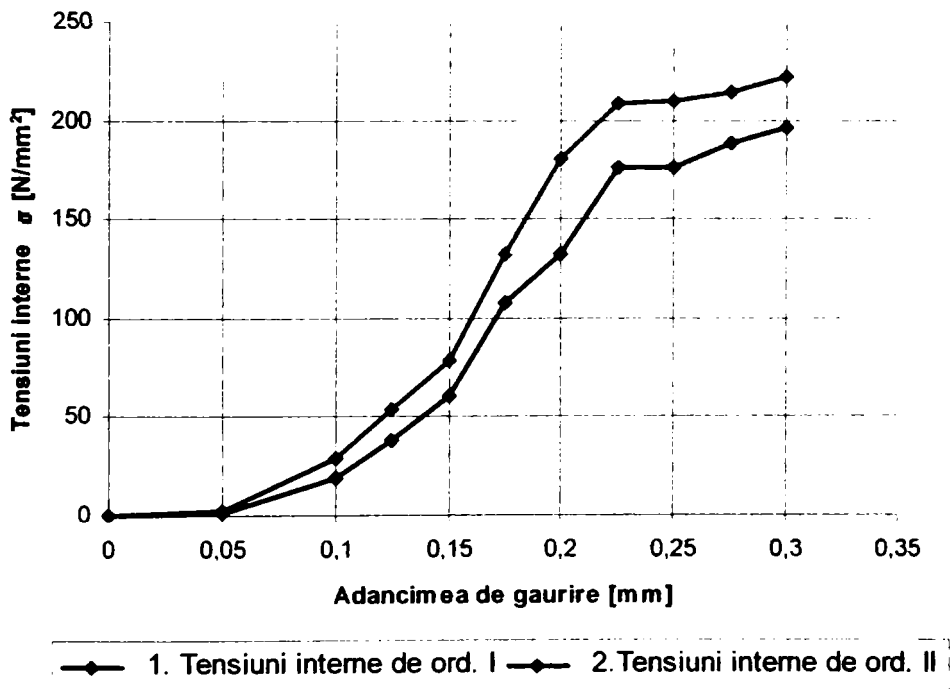
(g)

Proba 8



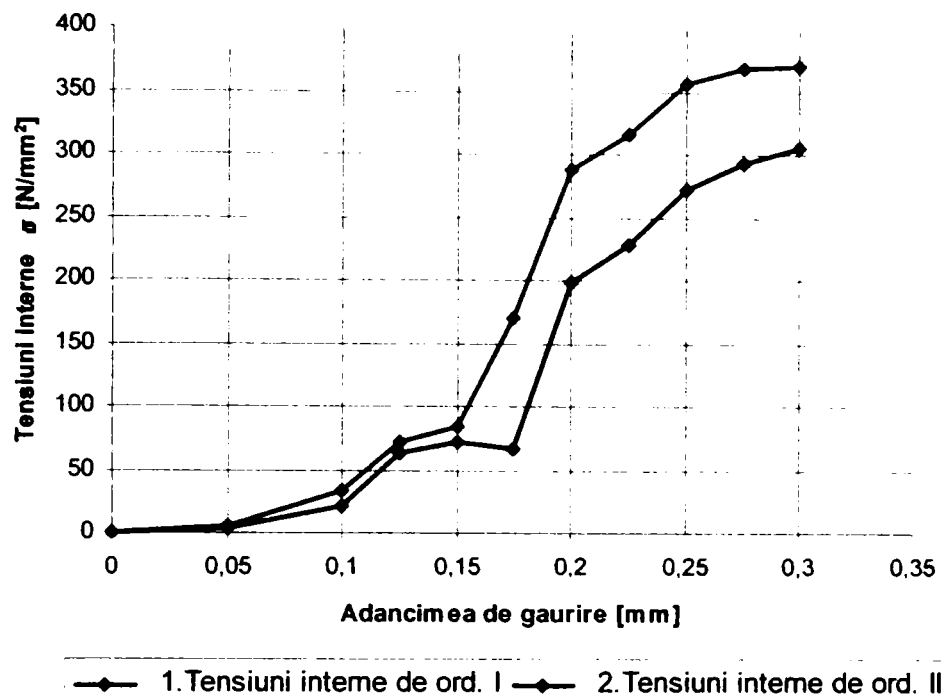
(h)

Proba 9



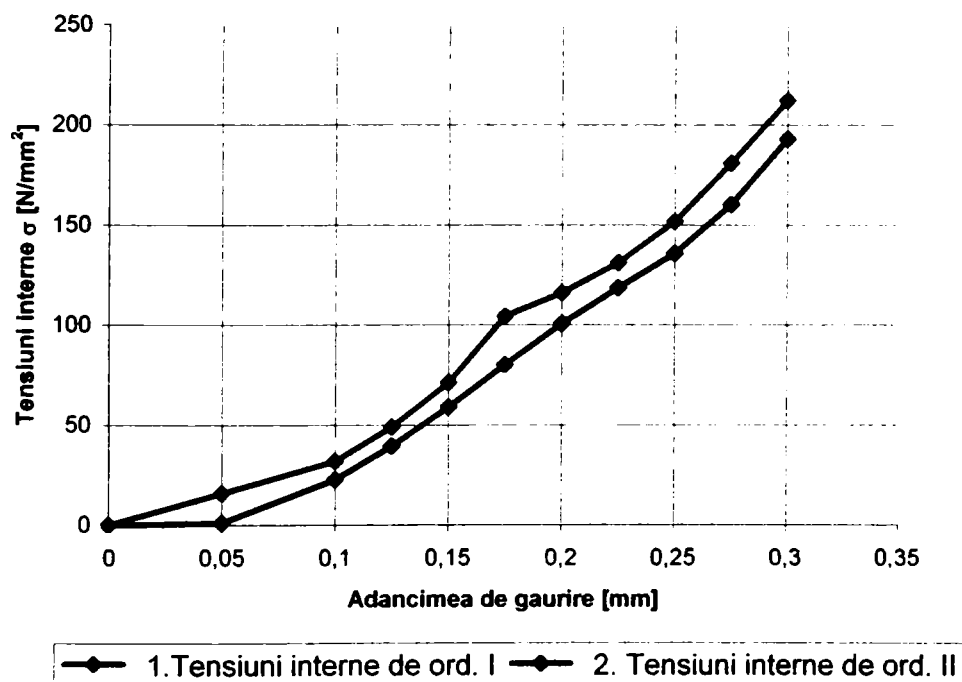
(i)

Proba 10

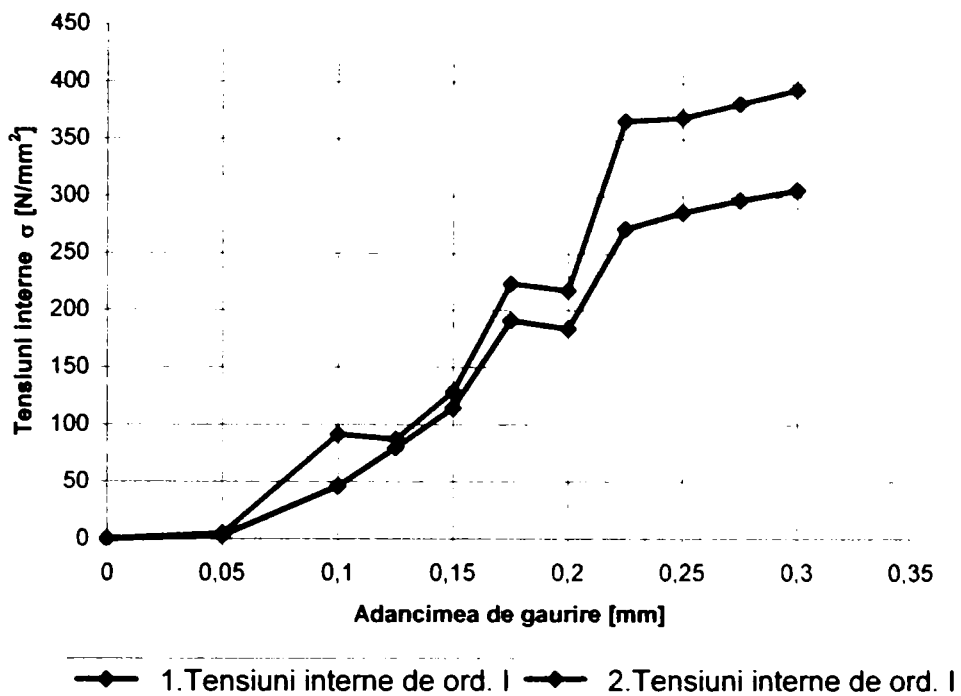


(j)

Proba 11



(k)



(I)

Figura V-18: Determinarea tensiunilor interne în stratul MCrAlY după retopire

Prezența tensiunilor în structura stratului MCrAlY poate avea efecte secundare asupra creșterii stratului de oxid ducând la fragilizarea acestuia. În capitolul următor acest fenomen este prezentat pe larg cu exemple concrete asupra “calității” peliculei de oxid formate în urma oxidării probelor la temperatura de 950°C pentru 150 h.

Valorile admisibile pentru a se evita apariția fisurilor atât în structura stratului MCrAlY cât și a stratului de oxid format trebuie să fie sub limita de curgere a materialului.

## V.2 Concluzii

În acest capitol s-a studiat influența parametrilor de retopire cu fascicul de electroni a suprafeței straturilor MCrAlY asupra modificărilor structurale ale materialului. Tratamentul de retopire a dus la realizarea unor proprietăți optime, cum ar fi omogenizarea structurii, reducerea porozității, a rugozității precum și modul de formare și distribuția fazei  $\beta$ -(AlNi, AlCo) foarte importantă în comportamentul la oxidare al materialelor.

Variația parametrilor de tratament (electrici: U[kV], I [mA] și de lucru v [mm/s] ) a dus la obținerea unor diferite adâncimi de retopire (de la câțiva micrometri până la retopirea integrală a stratului) cu diferite distribuții ale fazei  $\beta$  în matricea materialului (obținându-se o

rețea celulară, columnară sau mixtă ) formată din fazele  $\gamma$ -Ni/ $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al cu o structură fină sau grobă și la scăderea considerabilă a rugozității materialului.

Astfel s-a constatat, că creșterea energiei introduse în sistem duce la scăderea rugozității până la o valoare minimă (în jurul valorii de 1 $\mu$ m), când aceasta începe să crească din cauza supraîncălzirii și vaporizării locale a materialului. Adâncimea de retopire a avut o evoluție crescătoare cu mărirea energiei liniare obținută prin selectarea diferită a parametrilor de tratament.

Rezultatele obținute din determinările de tensiuni interne ale straturilor MCrAlY retopite au arătat valori pozitive (tensiuni de întindere) ce cresc odată cu mărirea adâncimii zonei retopite. Astfel, aceasta s-a considerat optimă din punct de vedere al tensiunilor interne la valori sub 50  $\mu$ m.

## **Capitolul VI.**

### **Rezistența la oxidare a straturilor MCrAlY**

## VI.1 Introducere

Oxidarea metalelor, aliajelor și a componentelor intermetalice are o importanță economică majoră în special pentru componentele, ce lucrează la temperaturi înalte ( $\cong 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Folosirea materialelor metalice în domeniul acestor temperaturi impune cerințe ridicate cum ar fi: puncte de topire ridicate, rezistență bună, densitate mică și o excelentă rezistență împotriva mediilor agresive [121].

Materialele metalice care lucrează la temperaturi înalte în atmosfere gazoase sunt supuse atacului coroziv. Instabilitatea acestora crește odată cu mărirea temperaturii reacționând cu componenții din atmosfera de lucru. În funcție de compoziția chimică a gazului se pot forma: oxizi, carburi, sulfuri, etc.. Câteodată aceste reacții pot cauza o pierdere substanțială în materialul substrat, care poate duce la avarierea unității de lucru [122].

Experimentele privind comportamentul la oxidare a straturilor MCrAlY prezentate în acest capitol descriu creșterea, structura/consistența și aderența peliculei de oxid formate înainte și după tratamentul de retopire cu fascicul de electroni în urma expunerii probelor într-o atmosferă oxidantă la o temperatură de  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  pentru 150 h.

## VI.2 Oxidarea straturilor MCrAlY

Rezistența la temperaturi înalte a straturilor MCrAlY s-a determinat prin oxidarea acestora înainte și după tratamentul termic de retopire cu fascicul de electroni.

Pentru determinarea cineticii la oxidare, straturile MCrAlY au fost expuse în aer sintetic (100 ml/min) la  $950^{\circ}\text{C}$  pentru 150 h. Măsurătorile s-au făcut cu ajutorul unei balanțe termogravimetrice a firmei Perkin-Elmer (TGA 7). Variația de masă s-a determinat cu o exactitate de  $\pm 1\mu\text{g}$ . Probele au fost încălzite în atmosferă de heliu până la temperatura dorită și apoi s-au expus atmosferei oxidante. Numai în felul acesta s-a putut efectua exact determinarea cantitativă a curbelor termogravimetrice. Temperatura din balanță s-a măsurat cu ajutorul unui termoelement – deviațiile de temperatură fiind de  $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Suplimentar măsurătorilor termogravimetrice s-au mai efectuat expuneri ale straturilor MCrAlY înainte și după retopire în cuptor la  $950^{\circ}\text{C}$  pentru un număr mai mare de probe în vederea examinării eventualelor modificări de structură și în special obținerea unor informații referitoare la adeziunea la nivelul interfeței peliculă de oxid/strat MCrAlY.

La formarea peliculei de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  este de așteptat o cinetică ce decurge după legea parabolică.

Se poate face o reprezentare grafică a  $\left(\frac{\Delta m}{A}\right)$  în funcție de timp ( $\Delta m$  – variația de masă; A

aria probei expusă mediului oxidant) și astfel se calculează din panta curbei, constanta reacției de oxidare  $k_p$ . Deoarece la începutul oxidării se formează în principal NiO sau CoO (cu viteza ridicată), ce nu prezintă o lege parabolică de oxidare, în aceasta lucrare se va face reprezentarea grafică a  $\left(\frac{\Delta m}{A}\right)$  în funcție de timp. Pentru calcularea rezultatelor se folosește următoarea ecuație [123]:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2}{dt} = k_p \quad (1)$$

Valorile  $\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2$  se diferențiază pe mici intervale și  $k_p$  se calculează din raportul

$$\left[\left(\frac{\Delta m}{A}\right)_{t_2}^2 - \left(\frac{\Delta m}{A}\right)_{t_1}^2\right] / (t_2 - t_1). \quad (2)$$

### VI.2.1 Pregătirea probelor în vederea oxidării

Probele au fost tăiate  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ , curățate cu acetonă și apoi expuse într-o atmosferă oxidantă (cuptor) în aer la temperatura  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  pentru 150 h. După oxidare, acestea au fost cercetate atât pe suprafață cât și în secțiune cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj MEB, modificările structurale apărute (formare sau consumare de fază) determinându-se prin metoda difracției de raze X.

Pentru analiza în secțiune a probelor oxidate s-au executat șlifuri metalografice, prin împachetarea acestora la rece într-un polimer special, cu grad de contracție scăzut. Ulterior împachetării acestea au fost șlefuite pe disc de SiC și lustruite cu suspensie de diamant până suprafața acestora a devenit oglindă.

### VI.2.2 Comportamentul la oxidare a straturilor MCrAlY

Expunerea probelor MCrAlY înainte și după tratamentul de retopire (cu parametri prezentați în tabelul V-7) într-o atmosferă oxidantă la temperatura de  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  timp de 150 h a condus la diferențe semnificative în morfologia peliculei de oxid formate.

În cazul probei standard în urma comparației spectrelor de difracție RX (figura VI-1) înainte (a) și după oxidare (b) se pot identifica oxizii prezenți în pelicula de oxizi ca fiind  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [124].



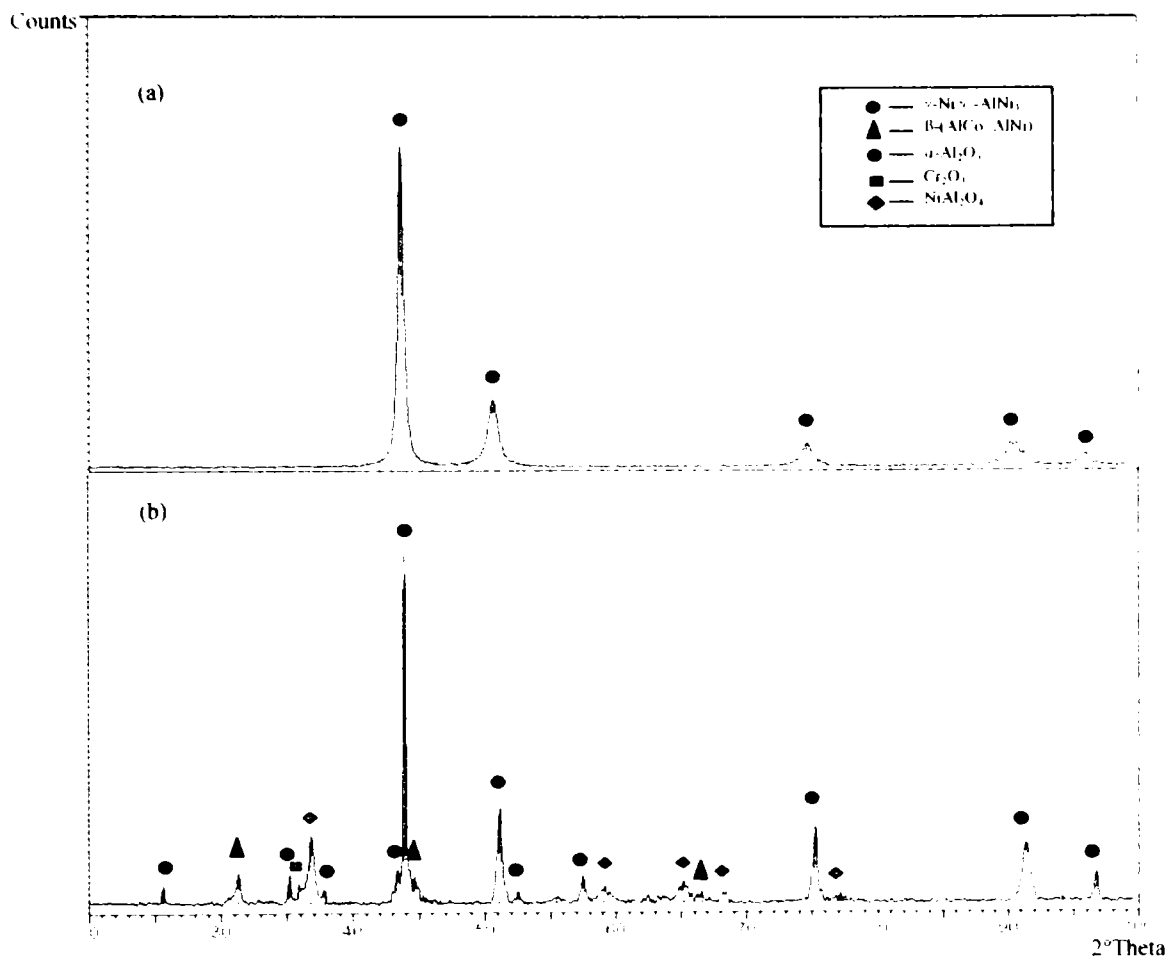


Figura VI-1: Spectre RX ale stratului MCrAlY standard înainte (a) și după oxidare (b)

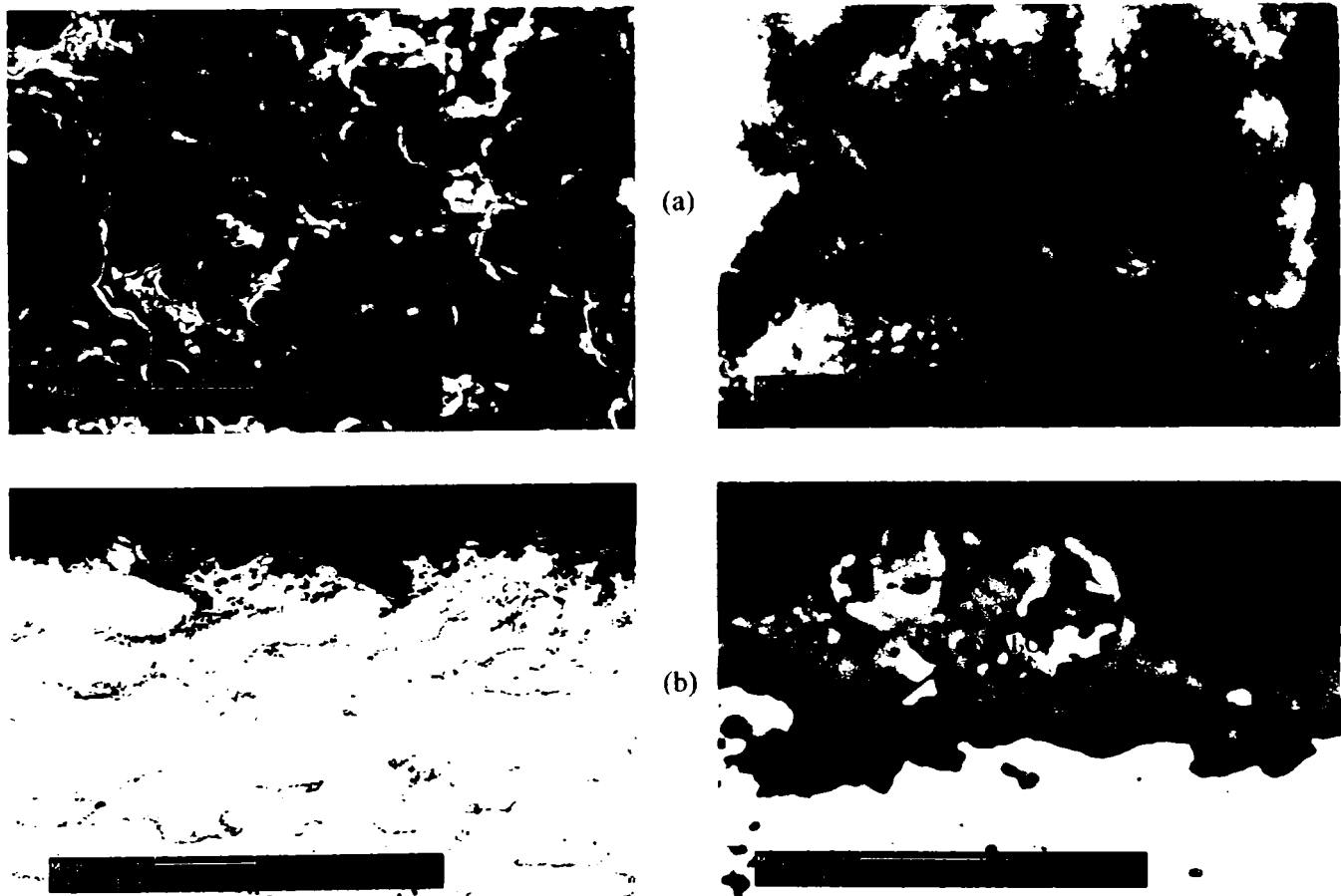


Figura VI-2: Micrografii MEB ale stratului MCrAlY-standard după oxidare:

(a) suprafață, (b) secțiune

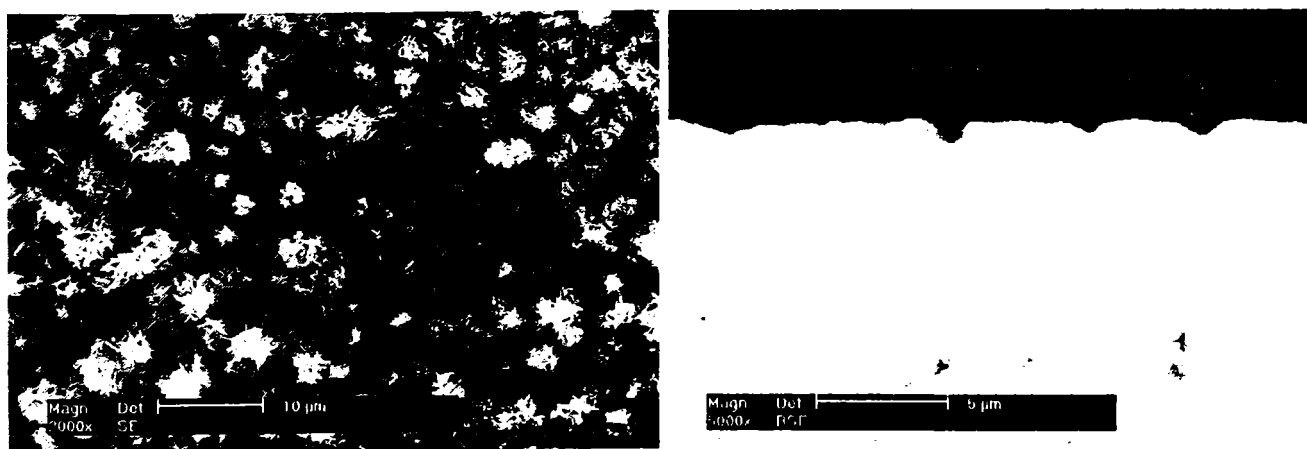
Pentru o bună rezistență a straturilor MCrAlY împotriva coroziunii și de asemenea când acestea sunt folosite în realizarea unor sisteme de straturi cu rol de izolare termică, este de dorit formarea unui strat cât mai dens de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Oxidul  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  nu este de dorit din cauza faptului că nu este stabil termic și este fragil având loc desprinderea acestuia de pe pelicula formată. Prezența acestui oxid poate fi observată și din imaginea microscopică MEB (figura VI-2), suprafață (a) și secțiune (b) la mărimi diferite x 1000 respectiv x 5000. Zona mai întunecată (figura VI-2b, x 5000) reprezintă oxidul de aluminiu iar zona gri deschis spinelul  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

Formarea peliculei de spinel e favorizată la început de viteza mare de oxidare. Odată cu creșterea acestui strat de oxid (împiedecă difuzia oxigenului pe suprafața stratului MCrAlY) are loc scăderea ratei de oxidare favorizându-se formarea  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

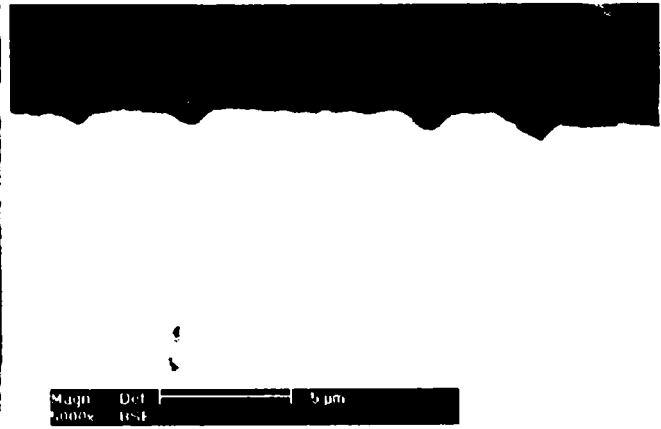
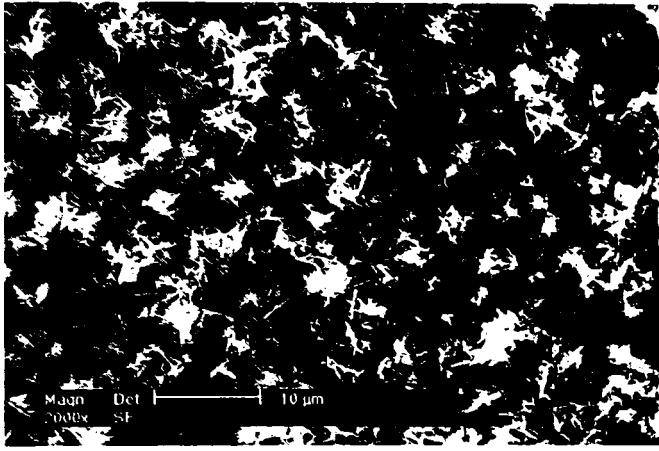
În urma studierii și analizării oxidării probelor retopite din micrografiile MEB (figura VI-3) se constată în comparație cu proba standard într-adevăr așa cum era de așteptat îmbunătățirea comportamentului la oxidare care poate fi observat prin formarea aproape în totalitate numai a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , cantitatea de oxid spinel formată fiind foarte redusă, în unele cazuri lipsind.

Acest lucru poate fi observat din analiza cu difracție de raze X (figurile VI-4 și VI-5). Datorită faptului că spectrele RX pentru probele retopite au prezentat același comportament în lucrarea de față nu s-au introdus pentru comparație decât 2 din acestea (figura VI-3a, b).

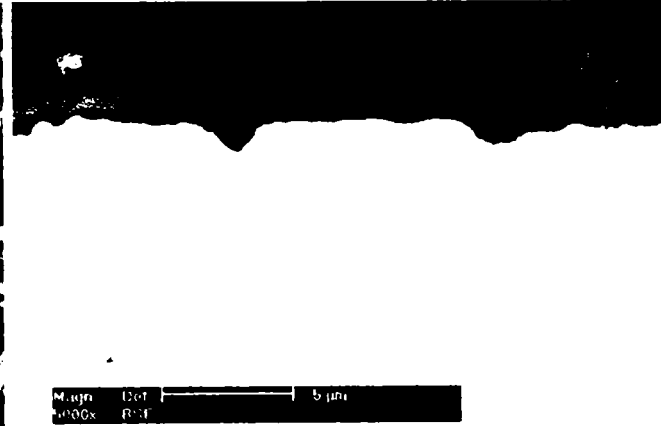
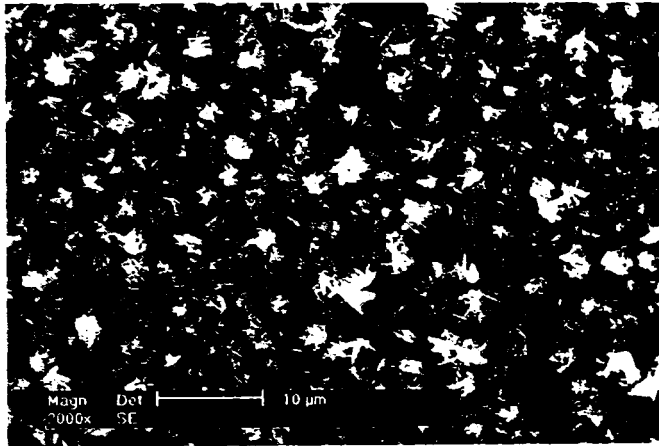
Din punct de vedere al morfologiei peliculei formate rezultatele au fost asemănătoare. La probele care după tratamentul termic de retopire cu fascicul de electroni au prezentat tensiuni interne peste valoarea de  $350 \text{ N/mm}^2$ , stratul de oxid de aluminiu format a avut o tendință de fragilizare mai mare. Acest lucru se poate observa din micrografiile MEB (secțiune) din figura VI-3 f, k, m pentru probele 6, 10 și 12.



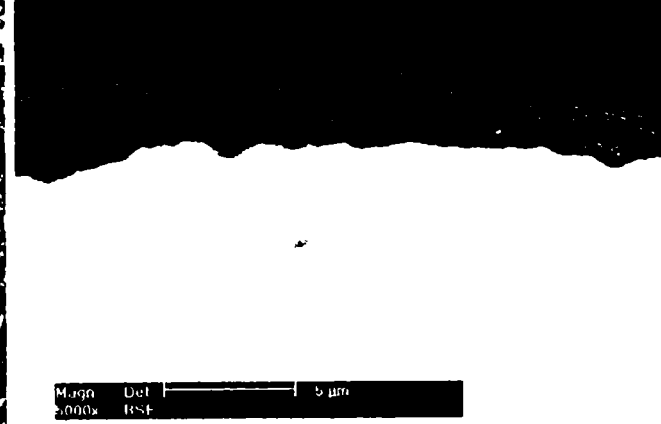
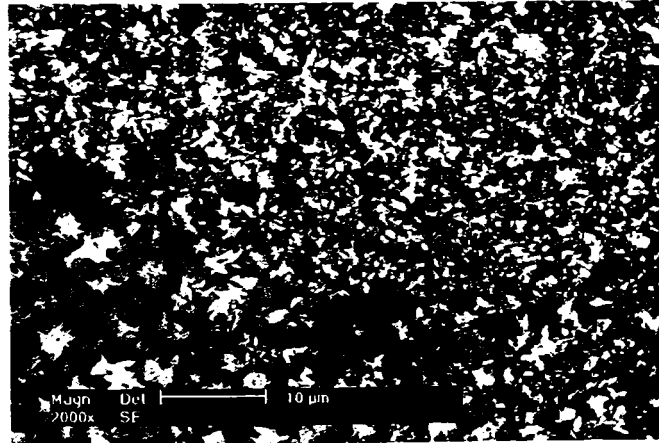
(a)



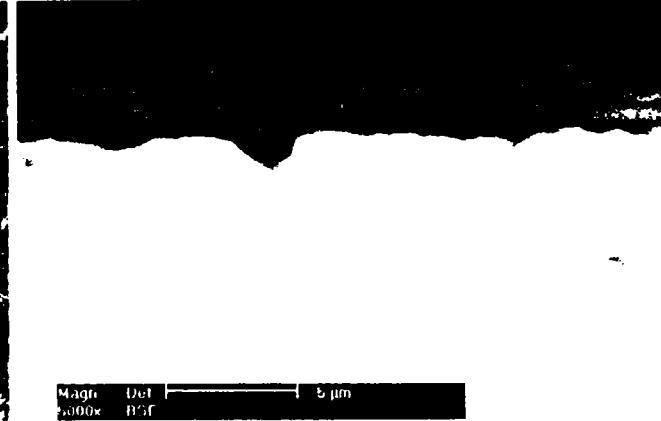
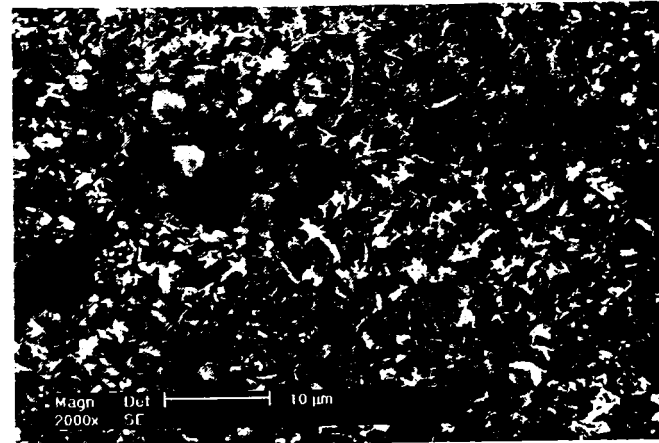
(b)



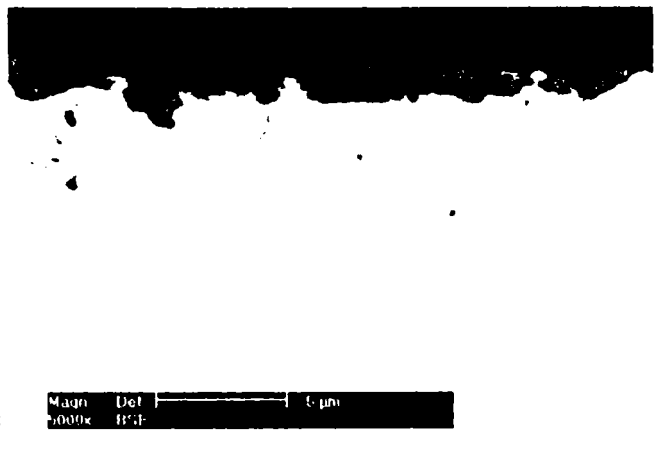
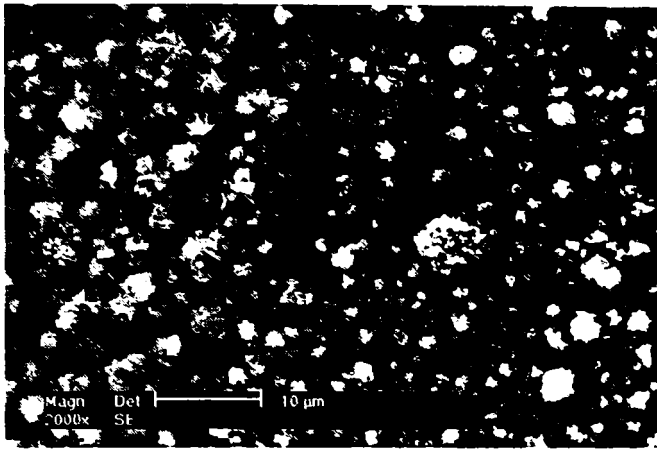
(c)



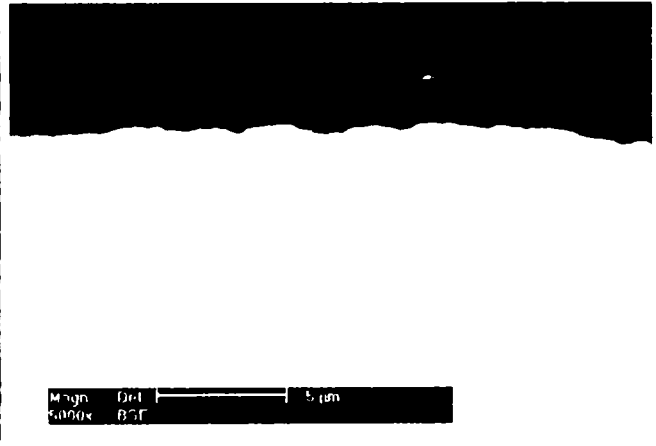
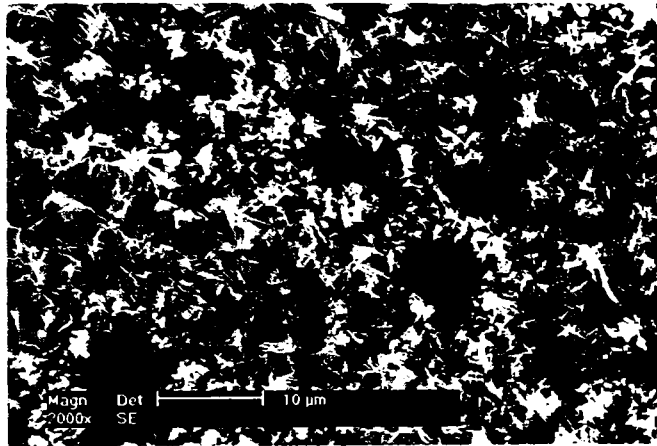
(d)



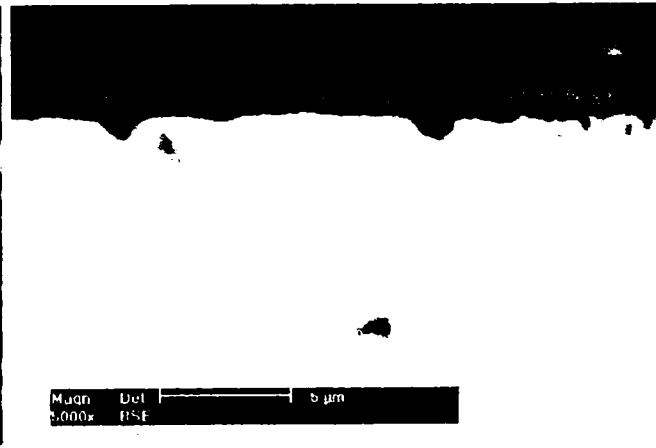
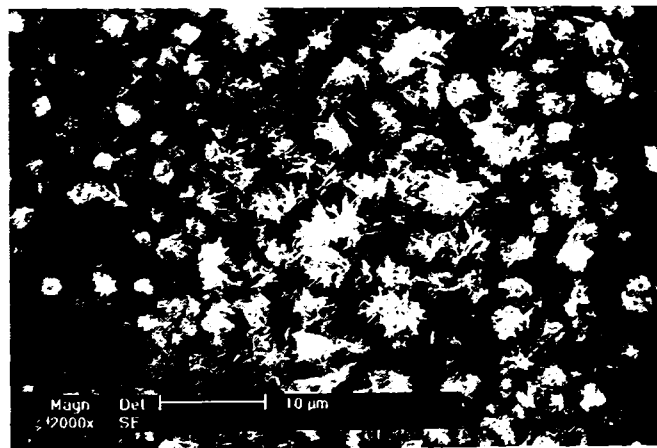
(e)



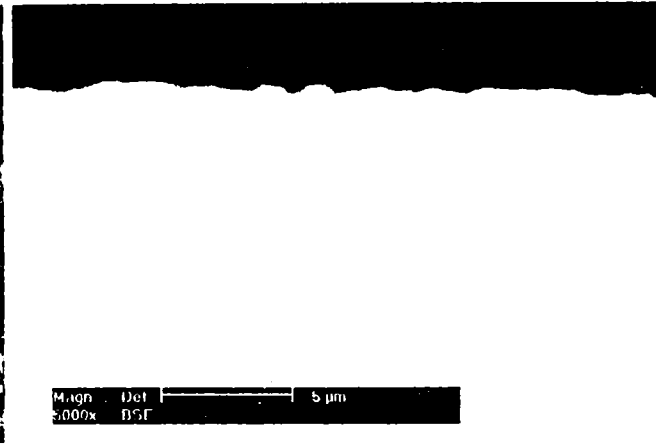
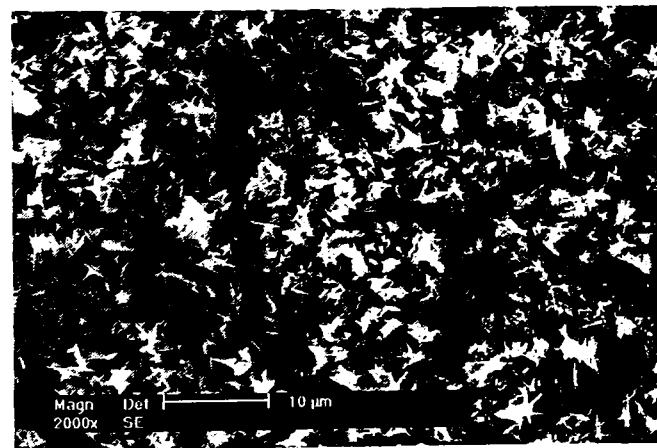
(f)



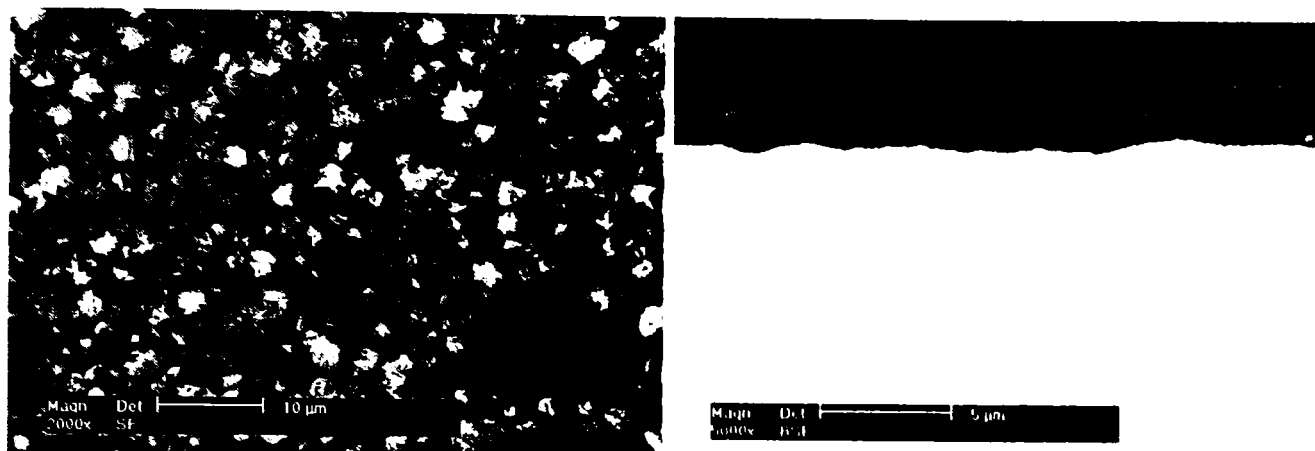
(g)



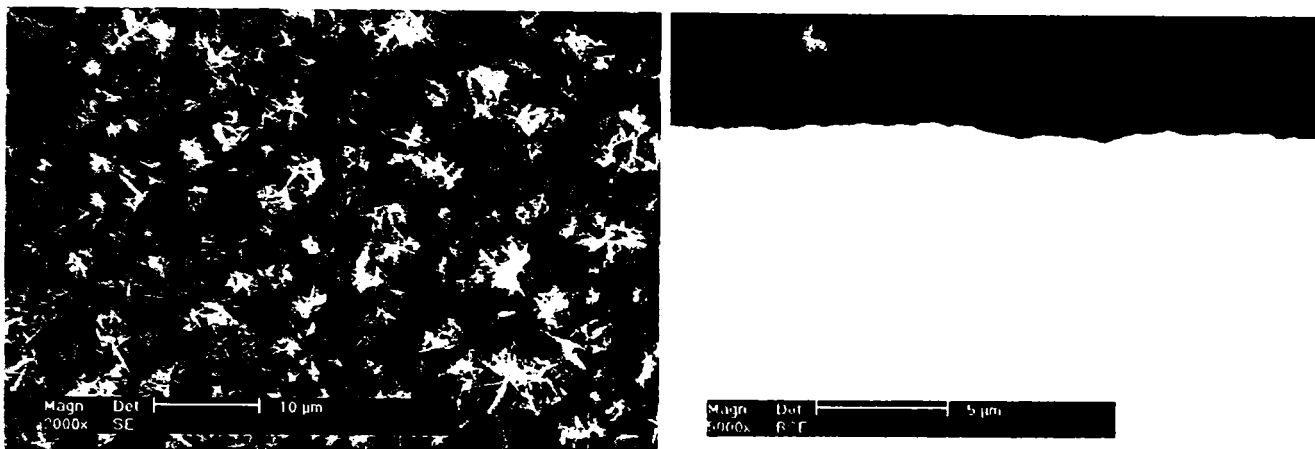
(h)



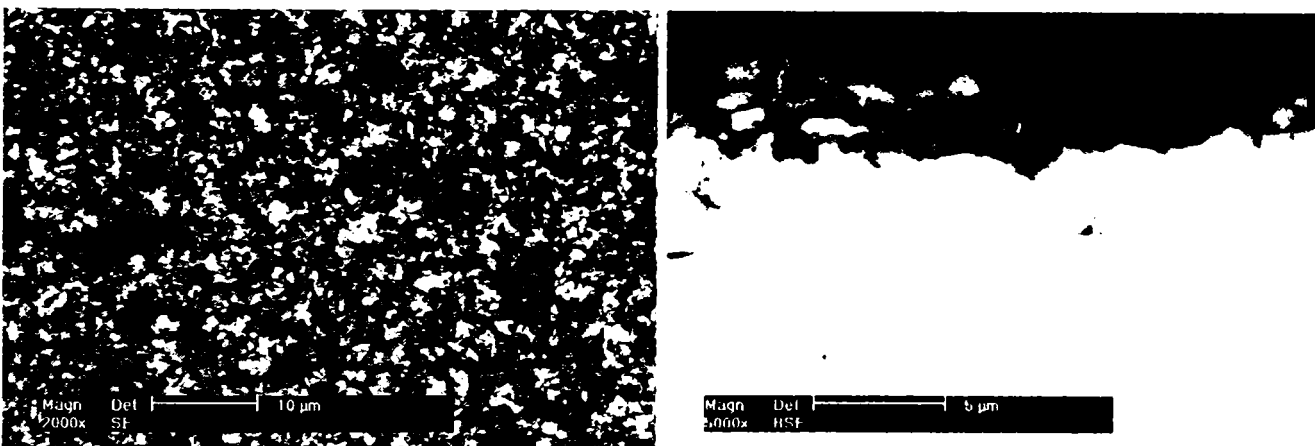
(i)



(k)



(l)



(m)

Figura VI-3: Micrografiile electronice-secțiune ale straturilor MCrAlY după oxidare

Tensiunile interne prezente în stratul MCrAlY pentru aceste probe (6, 10, 12) s-au manifestat și în caracteristicile peliculei de oxid formată pe suprafață. În urma prelucrărilor mecanice ulterioare oxidării (împachetare, șlefuire, lustruire) aceste tensiuni au depășit limita de curgere a materialului ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ducând la fisurarea acestuia.

Celelalte probe au manifestat un comportament bun la oxidare, stratul de oxid format având grosimi similare, fiind dens și uniform distribuit pe suprafața materialului.

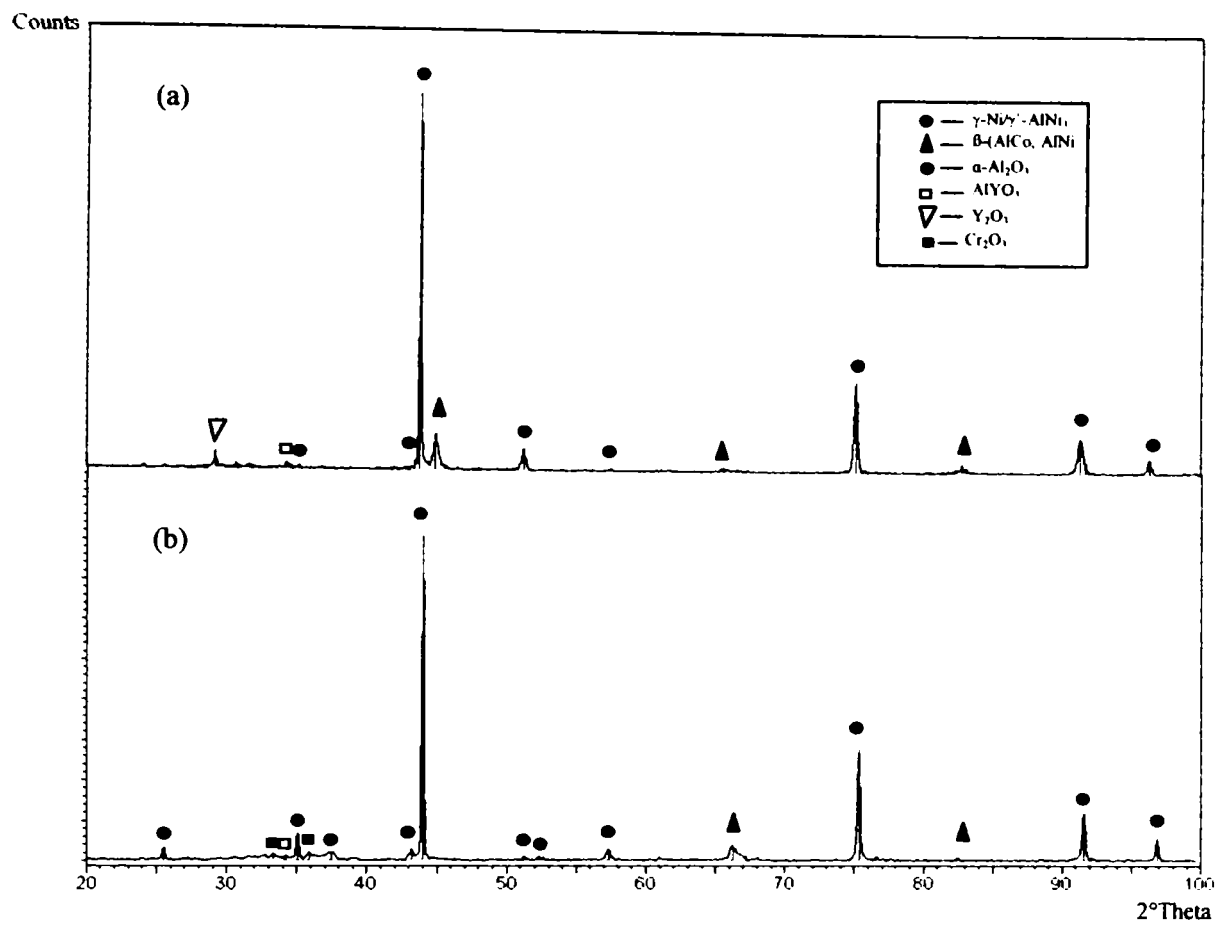


Figura VI-4: Spectre RX ale stratului retopit MCrAlY – proba 7 înainte (a) și după oxidare (b) la 950°C pentru 150 h

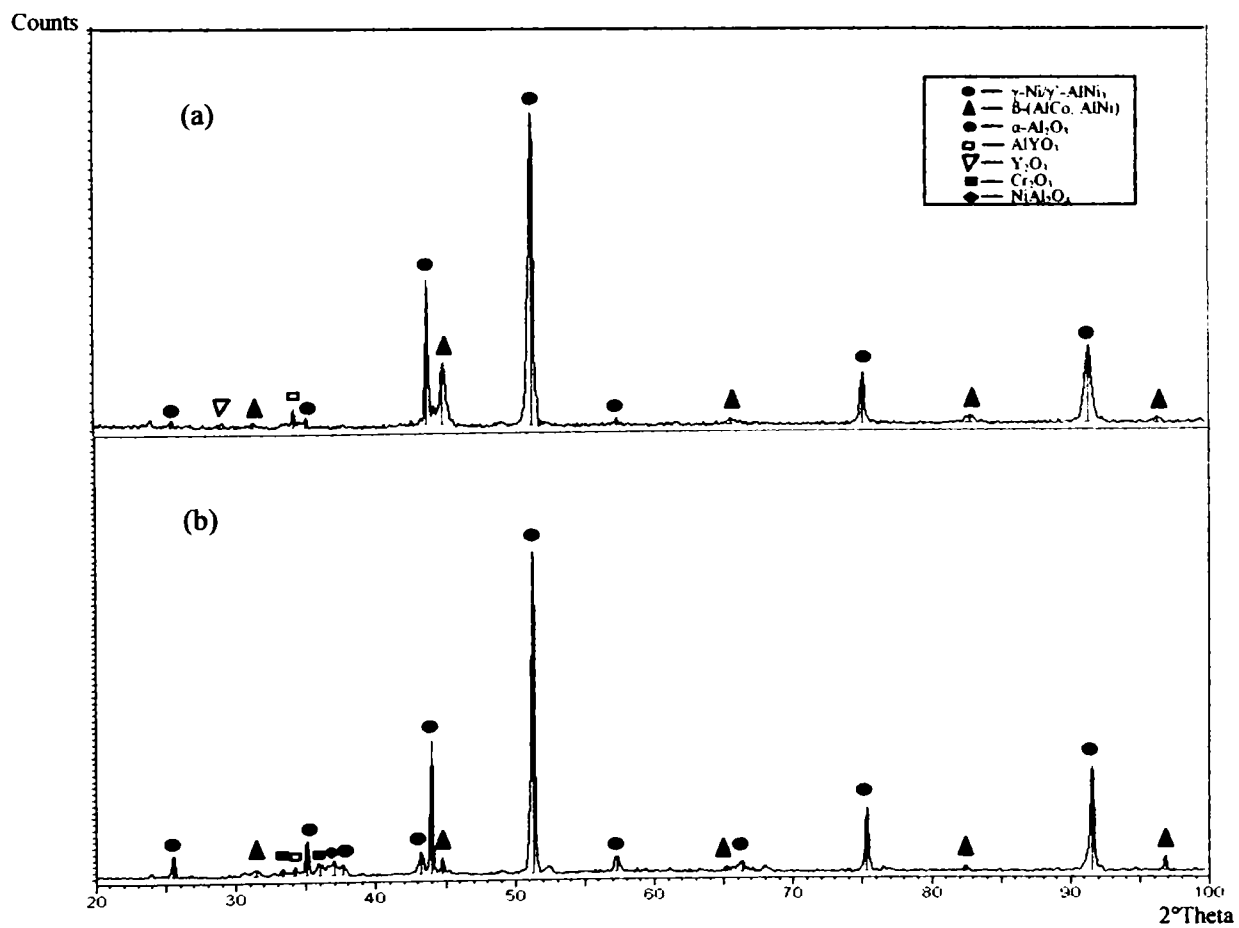


Figura VI-5: Spectre RX ale stratului retopit MCrAlY – proba 6 înainte (a) și după oxidare (b) la 950°C pentru 150 h

În urma oxidării probelor datorită difuziei aluminiului către suprafața materialului pentru formarea peliculei de oxid a avut loc consumarea fazei  $\beta$  - (AlCo, AlNi) (vezi figura VI-3). Din analiza spectrelor prezentate în figurile VI-4 și VI-5 (probele 6 și 7) se observă că după oxidare în ambele cazuri s-a format predominant oxidul de aluminiu pe suprafața pieselor. Suplimentar s-au detectat pentru ambele probe mici cantități de oxid de Cr și Y. Semnalele de  $Al_2O_3$  apar și în cazul probelor neoxidate, datorită fenomenului binecunoscut în etapa de solidificare a materialului tratat cu fascicul de electroni, ce constă în formarea unor perle de  $AlYO_3$  distribuite relativ uniform pe suprafața probei. În urma tratamentului de retopire a suprafeței probei 6 s-a observat o reorientare a fațetelor fazei  $\gamma / \gamma'$  după indicii (2 0 0) în comparație cu proba standard respectiv proba 7, când orientarea s-a făcut după indicii (1 1 1) care rămâne stabilă și după oxidare.

### VI.2.3 Determinarea ratei de oxidare a straturilor MCrAlY

Straturile MCrAlY înainte și după retopire au fost oxidate izoterm într-o balanță termogravimetrică pentru 150 h în aer sintetic. Pentru studiul cineticii reacției de oxidare a probelor a căror suprafață a fost modificată prin tratamentul cu fascicul de electroni, s-au ales din grupul celor 12 probe prezentate în tabelul V-12, probele 1 și 7.

În figura VI-6 sunt arătate modificările de masă a celor 3 probe (proba standard și probele retopite 1 și 7) în timpul oxidării la 950°C pentru 150 h.

În cazul probei standard (curba A) procesul de oxidare nu este de la început parabolic din cauza formării cu viteză mare de oxidare a spinelilor  $NiAl_2O_4$ . Odată cu creșterea cantității spinelilor, oxigenul din atmosfera în care este expus materialul nu mai pătrunde cu ușurință în zona din apropierea stratului MCrAlY, astfel reducându-se indirect viteza reacției de oxidare, ce decurge automat cu formare preponderentă de  $\alpha-Al_2O_3$ .

Cele 2 probe retopite 1 și 7 (curbele B respectiv C) prezintă de la început un comportament parabolic datorită faptului că oxidul format la suprafața acestora este  $\alpha-Al_2O_3$ .

Valorile constantelor de oxidare calculate pe baza curbelor termogravimetrice prezentate în figura VI-6 (după 150 h de menținere la temperatura de 950 °C) sunt prezentate în tabelul VI-1.

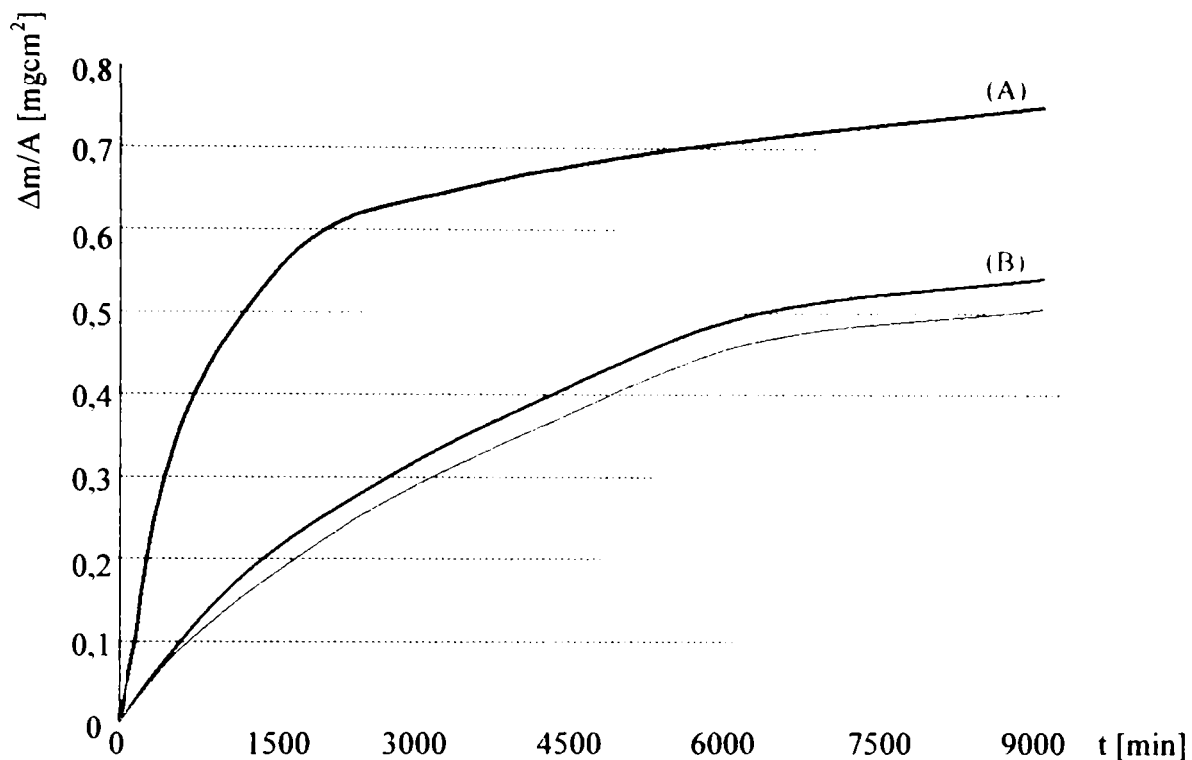


Figura VI-6: Creșterea în greutate a straturilor MCrAlY înainte (A) și după retopire (B, C) în timpul oxidării la 950°C pentru 150 h

Tabelul VI-1: Valorile constantelor de oxidare la 950 °C pentru 150 h pentru stratul MCrAlY înainte (A) și după retopire (B, C)

Proba	$k_p [g^2 / cm^4 s]^{-1}$
A	$1,16 \times 10^{-13}$
B	$0,27 \times 10^{-13}$
C	$0,20 \times 10^{-13}$

### VI.3 Comportamentul la coroziune al straturilor MCrAlY

Comportamentul la coroziune al straturilor MCrAlY înainte și după retopirea cu fascicul de electroni s-a testat electrochimic în mediu de acid sulfuric (0,001 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), utilizând o celulă electrolitică și un potențiostat/galvanostat PGP201 de la firma Radiometer. În urma efectuării testelor de coroziune, s-au trasat curbele de polarizare ale materialelor expuse (A – standard; B și C – retopite cu fascicul electroni 1și 7 din tabelul V-12) [125].



Curbele de polarizare prezentate în figura VI-7 reprezintă modificarea densității de curent în funcție de potențialul aplicat în timp. Prin reprezentarea pe scară logaritmică și trasarea tangențelor la ramura anodică respectiv catodică s-au determinat valorile curentului de coroziune ( $i_{\text{corr}}$ ) și respectiv al potențialului de coroziune ( $U_{\text{corr}}$ ) pentru cele 3 probe analizate. Aceste valori sunt prezentate în tabelul VI-2.

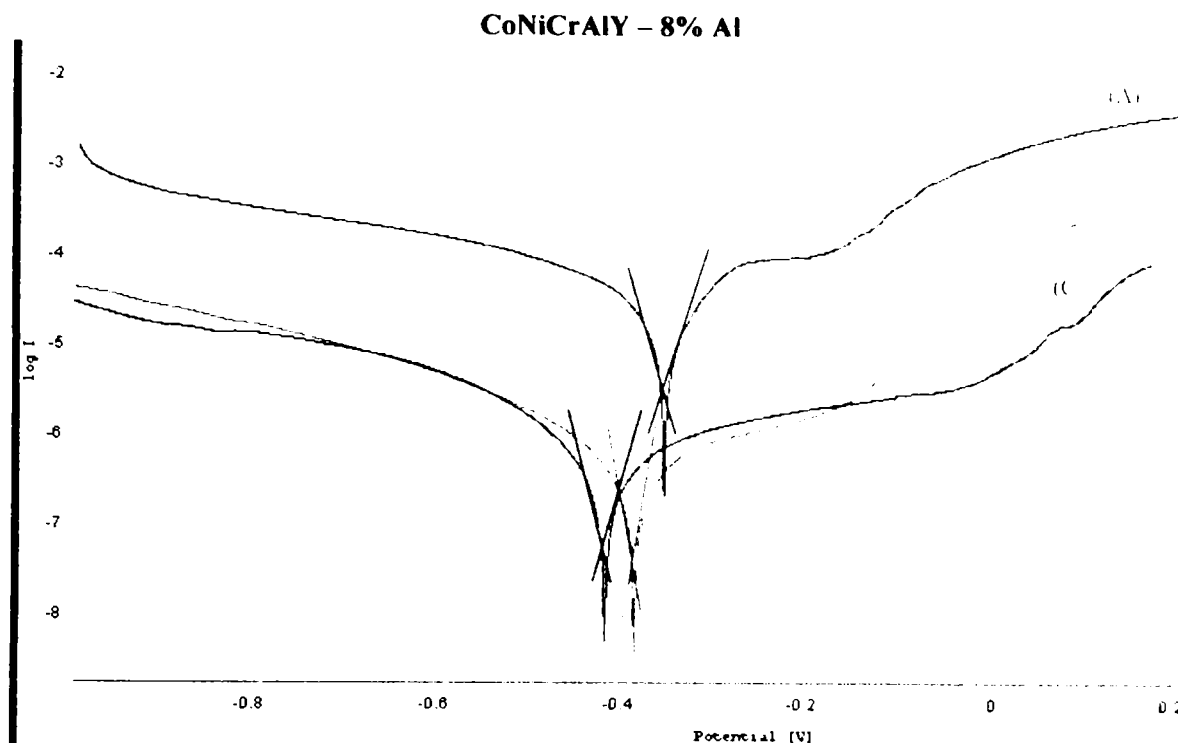


Figura VI-7 Curbele de polarizare ale materialelor testate în  $10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Tabelul VI-2 Valorile potențialului de coroziune și a densității de curent pentru stratul MCrAlY înainte (A) și după retopire (B,C)

Proba	Date electrochimice	
	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{\text{corr}}$ (mV)
A	29,027	- 362,3
B	0,5665	- 392,3
C	0,5208	- 425,5

În urma comparării valorilor densității curentului respectiv a potențialului de coroziune pentru probele testate potențiostatic se observă că  $i_{\text{corr}}$  și  $U_{\text{corr}}$  au fost deplasate de la  $29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  la  $0,52 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $0,56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) respectiv de la  $-362$  mV la  $-425$  mV ( $-392$ mV) în cazul probelor a căror suprafață a fost tratată cu fascicul de electroni.

O deplasare a valorilor  $i_{\text{corr}}/U_{\text{corr}}$  la valori cât mai mici indică o îmbunătățire a comportamentului la coroziune a suprafețelor modificate cu ajutorul tratamentului cu fascicul de electroni.

#### VI.4 Aderența straturilor izolatoare depuse prin metoda EBPVD

Durata de viață a straturilor cu rol de barieră termică (TBC) este limitată de rezistența la oxidare a stratului intermediar cu rol adeziv [126]. O durată lungă de exploatare înseamnă îmbunătățirea rezistenței la oxidare a stratului intermediar (în acest caz MCrAlY).

În cadrul lucrării pentru studierea comportamentului straturilor de aderență într-un sistem tip barieră termică, pe straturile MCrAlY atât tratate cu fascicul de electroni cât și în stare nemodificată a fost depus un al doilea strat, ceramic (strat de  $ZrO_2$  stabilizat cu 7 %  $Y_2O_3$ ), prin procedeul EBPVD.

Și în acest caz s-au efectuat oxidări ale sistemelor TBC prin expunerea acestora la  $950^\circ\text{C}$  în aer pentru 150 h. Straturile MCrAlY retopite, folosite pentru realizarea sistemului TBC au fost ca și în cazurile anterioare (capitolul VI.2.3 și capitolul VI.3) probele 1 respectiv 7.

Micrografiile MEB ale straturilor izolatoare termic oxidate sunt prezentate în figura VI-8.

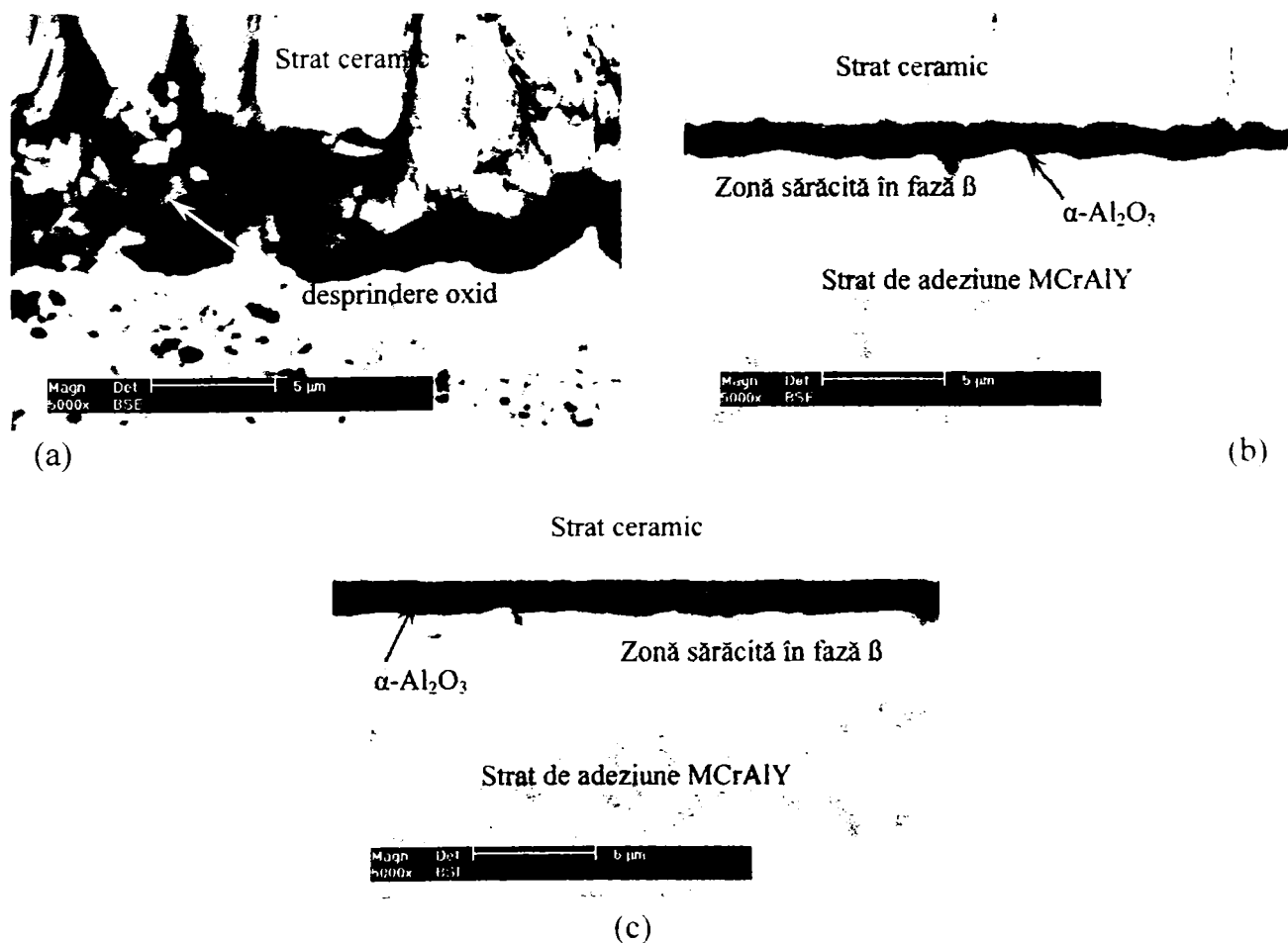


Figura VI-8: Micrografii MEB (secțiune) ale unei sistem TBC după 150 h oxidare la  $950^\circ\text{C}$ :

(a) înainte de retopire, după retopire: proba 1 (b), proba 7 (c)

După cum se observă în cazul probei a cărei suprafață nu a fost retopită (figura VI-8a) în urma oxidării la interfața strat MCrAlY – strat ceramic a avut loc desprinderea pe anumite zone a peliculei de oxid formate. Acest fenomen se datorează formării spinelilor și în același timp a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , care la temperatura de 950 °C trece în  $\text{CrO}_3$  acesta din urmă evaporându-se, astfel structura oxidului format prezentând pori.

În cazul celor 2 probe ce conțin în sistem straturi MCrAlY modificate prin retopire (proba 1 respectiv 7), oxidarea s-a făcut cu viteză redusă favorizându-se apariția oxidului de aluminiu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ce prezintă o bună aderență între stratul MCrAlY și stratul ceramic de  $\text{ZrO}_2$ .

## VI-5 Concluzii

Acest capitolul tratează influența procesului de retopire a suprafeței straturilor MCrAlY asupra comportamentului la oxidare la temperatura de 950 °C pentru 150 h în cuptor. În cazul straturilor MCrAlY în stare pulverizată, după oxidare s-au putut identifica oxizii prezenți în pelicula formată, ca fiind  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Așa cum era de așteptat straturile MCrAlY, a căror suprafață a fost modificată cu fascicul de electroni, au prezentat o îmbunătățire a comportamentului la oxidare, care a putut fi observată prin formarea aproape în totalitate numai a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , cantitatea de oxid spinel formată fiind foarte redusă, în unele cazuri lipsind. Valorile constantelor de oxidare la 950 °C pentru 150 h în aer sintetic pentru stratul MCrAlY după retopire au fost mult mai mici în comparație cu proba neretopită, lucru ce a fost demonstrat de evoluția parabolică a variației de masă pe tot parcursul oxidării.

Formarea unei pelicule dense de oxid cu adeziune bună și uniform distribuită pe suprafața stratului MCrAlY retopit a dus de asemenea și la îmbunătățirea rezistenței la coroziune a materialului în mediu de acid sulfuric (0,001 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

## **Capitolul VII**

### Concluzii finale

## VII.1 Considerații finale și concluzii

În această lucrare a fost studiată influența parametrilor de retopire cu fascicul de electroni asupra comportamentului la oxidare a straturilor MCrAlY depuse prin metoda de pulverizare cu combustibil cu viteză ridicată (HVOF) pe un material substrat (superaliaj pe bază de nichel).

La baza cercetărilor experimentale efectuate a stat un program complex de analiză a corelațiilor între procesele termice și caracteristicile structurale asupra comportamentului la oxidare a straturilor MCrAlY folosindu-se mai multe metode de investigare în strânsă interdependență. Programul experimental a urmărit analiza modificărilor structurale a straturilor MCrAlY retopite cu fascicul de electroni prin metode metalografice, la care s-au adăugat o serie de metode moderne de investigare microstructurală (microscopie electronică, difracție de raze X). Tratamentul de retopire cu fascicul de electroni aplicate straturilor MCrAlY a dus la obținerea unor proprietăți optime cum ar fi omogenizarea structurii, reducerea numărului de pori, a rugozității și formarea fazei  $\beta$ -(AlNi, AlCo) foarte importantă în comportamentul la oxidare al materialelor.

În funcție de energia electronilor generați în timpul tratamentului suprafețelor cu fascicul de electroni se pot executa retopiri ale stratului MCrAlY pe o adâncime cuprinsă între câțiva micrometri și până la retopirea completă a stratului. În urma experimentelor s-a constatat că adâncimea zonei de retopire joacă un rol important în cazul formării peliculei de oxid în urma oxidării materialului.

Răcirea materialului cu viteze ridicate asigură la suprafața stratului o distribuție uniformă a fazelor, unde prin oxidarea selectivă a aluminiului are loc formarea  $Al_2O_3$ , dar în același timp grade de răcire prea mari conduc la apariția unor tensiuni interne suplimentare, în special în zona retopită, ceea ce constituie o solicitare suplimentară a întregului sistem strat/substrat.

Deoarece pelicula de oxid crește diferit, dacă Al provine din faze diferite, omogenizarea structurii conduce la formarea unui strat uniform și dens de oxid.

Straturile MCrAlY în stare pulverizată, din cauza defectelor structurale (pori, particule netopite, etc) și a suprafeței relativ rugoase (suprafață geometrică mare) în urma oxidării la temperaturi peste  $900^\circ C$ , favorizează formarea simultană a unor amestecuri de oxizi și spineli cu o viteză de creștere mult mai ridicată decât a  $Al_2O_3$ .

Experimentele efectuate în cadrul lucrării au avut ca scop optimizarea parametrilor de retopire cu fascicul de electroni (electrici: U [kV], I [mA] și de lucru v [mm/s]) a straturilor MCrAlY pentru obținerea proprietăților dorite necesare unui comportament bun la oxidare (creșterea unui strat dens, adeziv, omogen și uniform distribuit pe suprafață).

Pentru asigurarea generării unei pelicule uniforme de oxid pe suprafața stratului MCrAlY e necesară îndeplinirea a două condiții de bază foarte importante:

- a) necesitatea unei perioade minime pentru zona retopită aflată în stare lichidă, astfel încât elementele din compoziția chimică să permită formarea unui amestec omogen;
- b) viteza de răcire trebuie să fie suficient de mare, astfel încât, în cazul precipitării unor faze în cursul procesului de solidificare să se obțină o microstructură cât mai fină.

Studiile și rezultatele experimentale obținute au dus la concluzia potrivit căreia tratamentul cu fascicul de electroni al suprafeței stratului MCrAlY trebuie astfel efectuat încât să conducă la:

- rafinarea și omogenizarea structurii pe o anumită adâncime prin îndepărtarea porilor și a oxizilor prezenți în structura straturilor MCrAlY după depunerea prin pulverizare prin metoda HVOF;
- asigurarea unor adâncimi optime de retopire (20-50  $\mu\text{m}$ ) întrucât adâncimi prea mici pot conduce la formarea parțială a fazei  $\beta$ -(AlNi, AlCo) care furnizează aluminiul necesar creșterii peliculei protectoare, iar adâncimi prea mari provoacă o tensionare suplimentară a materialului, nivelul tensiunilor interne putând depăși limita de curgere cu consecințe legate de apariția de microfisuri în strat;
- reducerea rugozității suprafeței straturilor MCrAlY (de la valori  $R_a = 6,11 \mu\text{m}$  la  $R_a = 1,15 \mu\text{m}$ );
- îmbunătățirea comportamentului la oxidare a straturilor MCrAlY la temperatura de 950 °C cu durata de menținere de 150 h prin formarea unui strat dens de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , aderent, omogen și uniform distribuit pe suprafață;
- studiul cineticii reacției de oxidare (950 °C în aer sintetic) a straturilor MCrAlY retopite a evidențiat o variație parabolică pe tot parcursul procesului de oxidare cu valorile constantei de oxidare mult mai mici în cazul probelor retopite decât în cazul celor neretopite;
- îmbunătățirea aderenței stratului ceramic de  $\text{ZrO}_2$  la stratul MCrAlY din cadrul sistemelor tip barieră termică TBC;
- îmbunătățirea comportamentului la coroziune al straturilor MCrAlY în mediu de acid sulfuric (0,001 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), înregistrarea curbelor de polarizare a materialelor testate dovedind o deplasare a valorilor densității de curent ( $i_{\text{corr}}$ ) respectiv potențialului de coroziune ( $U_{\text{corr}}$ ) la valori mai mici în comparație cu proba neretopită.

## VII.2 Contribuții originale

Cercetările teoretice și încercările experimentale întreprinse în cadrul lucrării au avut ca rezultat obținerea unor materiale avansate cu rezistență crescută în medii oxidante și corozive la temperaturi înalte.

Materialele testate în cadrul tezei de doctorat au fost straturi MCrAlY (M=Co, Ni, Fe) depuse prin metoda HVOF pe un substrat de superaliaj pe baza de Ni. Straturile MCrAlY folosite s-au ales ca fiind straturi CoNiCrAlY cu 8 % Al. Suprafața acestora a fost retopită pe o anumită adâncime cu ajutorul fasciculului de electroni.

Obiectivele propuse a se realiza prin intermediul tratamentului de suprafață al straturilor MCrAlY au fost următoarele:

- reducerea oxizilor și porilor din material pe o anumită adâncime până la o limită ce nu poate fi detectată cu mijloacele de investigare obișnuite;
- precipitarea și distribuția uniformă a fazelor cu formarea de grăunți cât mai mici;
- scăderea rugozității suprafeței straturilor;
- menținerea tensiunilor interne sub limita de rupere a materialului.

Investigațiile efectuate asupra transformărilor fizico-structurale ce au avut loc în straturile MCrAlY după retopirea acestora, s-au concentrat asupra influenței adâncimii de retopire, precipitării și distribuției fazelor la expunerea acestora într-o atmosferă oxidantă la temperatura de 950 °C în comparație cu straturile nemodificate.

Prescrierea corectă a parametrilor de tratament s-a efectuat printr-un număr mare de încercări de retopire cu stabilirea influenței fiecăruia asupra proprietăților materialelor. Realizarea obiectivelor propuse prin tratamentul termic cu fascicul de electroni a dus atât la îmbunătățirea comportamentului la oxidare, prin scăderea ratei de oxidare ( $0,2 \times 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}^{-1}$ ) față de straturile neretopite ( $1,16 \times 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}^{-1}$ ) cât și creșterea rezistenței la coroziune în mediu acid (0,001 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) prin deplasarea  $i_{\text{corr}}/U_{\text{corr}}$  la valori mai mici decât în cazul probei neretopite.

### VII.3 Direcții viitoare de cercetare

Studiile teoretice și experimentale întreprinse în cadrul tezei de doctorat relevă atât domeniul de actualitate abordat cât și vastitatea temei urmând a fi aprofundată în continuare.

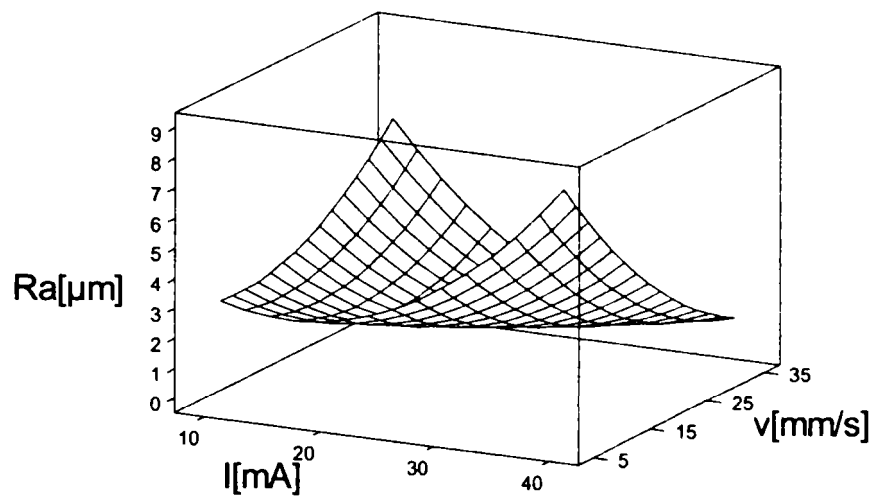
În acest scop s-au conturat câteva noi direcții de cercetare ce vor fi studiate în viitor și anume:

- continuarea încercărilor privind comportamentul la oxidare a straturilor MCrAlY înainte și după retopire cu fascicul de electroni și la limita superioară de funcționare la temperatura de 1050°C;
- perfecționarea tehnologiilor de retopire superficială și cu laser urmărindu-se aceleași principii ca și la tratamentul cu fascicul de electroni cu aprofundarea diferențelor ce apar între cele 2 procedee de tratament termic;
- depunerea prin pulverizare și retopirea unui strat MCrAlY aflat pe suprafața unei palete de turbină cu analiza modificărilor structurale ce apar în domeniul de suprapunere dintre zonele tratate obținute prin baleierea fasciculului de electroni;
- extinderea gamei de materiale substrat pentru obținerea de sisteme avansate cu costuri reduse;
- experimentări pe palete în condiții de lucru în turbine.



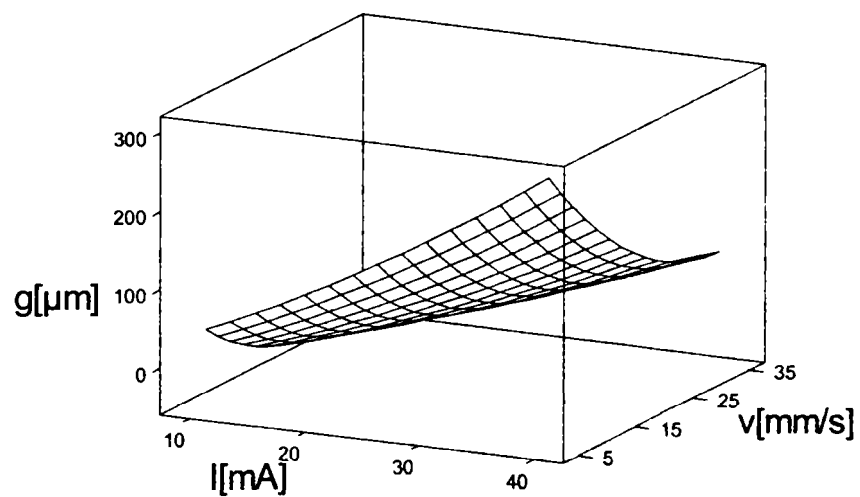
## **Anexe**

## Suprafata de raspuns pentru Ra [ $\mu\text{m}$ ]



(a)

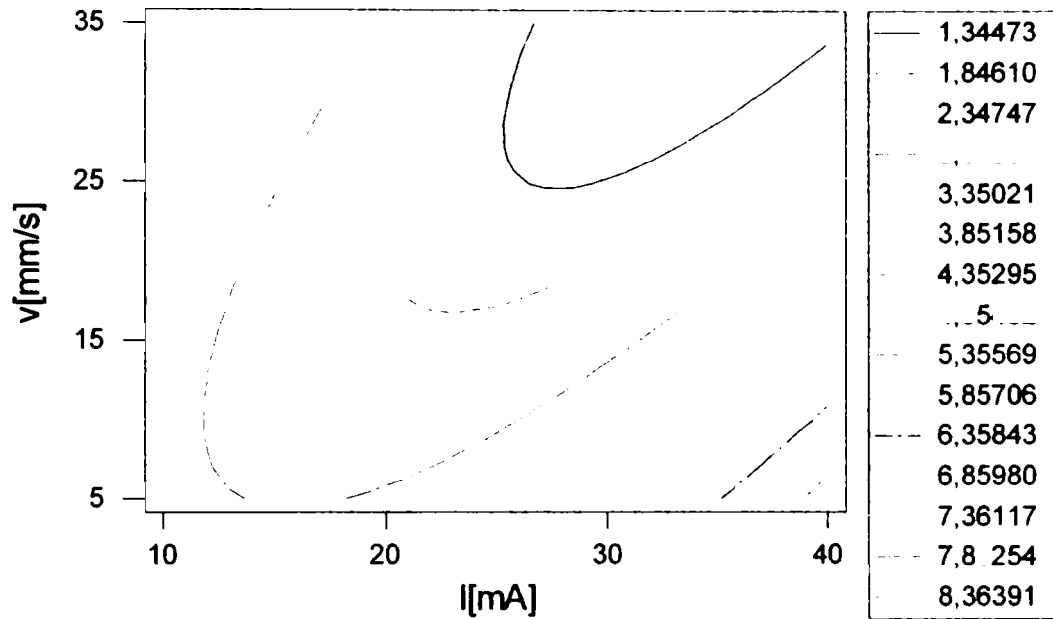
## Suprafata de raspuns pentru g [ $\mu\text{m}$ ]



(b)

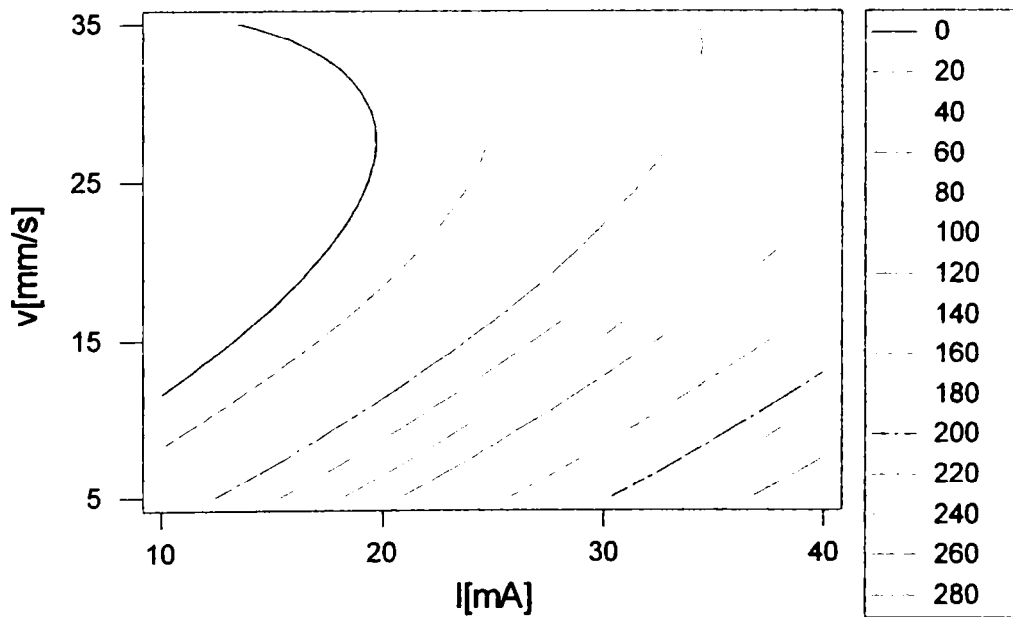
Anexa V-1: Reprezentarea spațială a suprafeței de răspuns la  $U=40$  kV  
pentru  $R_a$  (a) respectiv  $g$  (b)

### Curbe de raspuns constant a lui Ra [ $\mu\text{m}$ ]



(a)

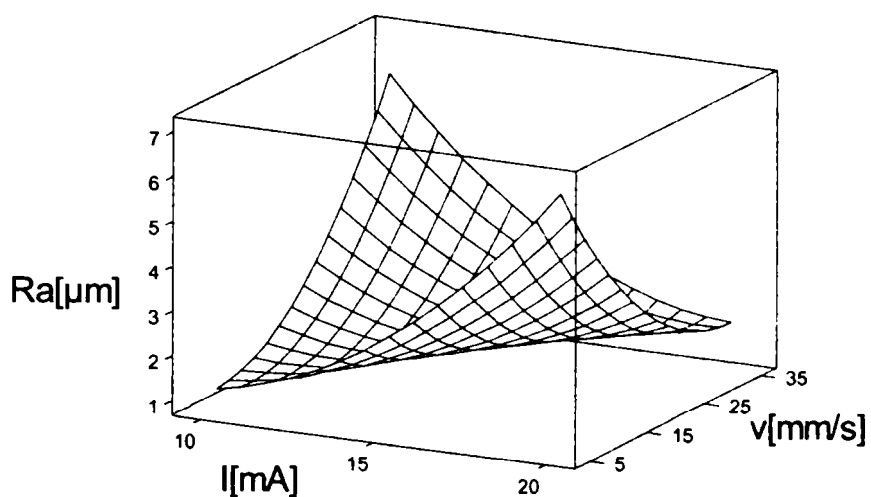
### Curbe de raspuns constant a lui g [ $\mu\text{m}$ ]



(b)

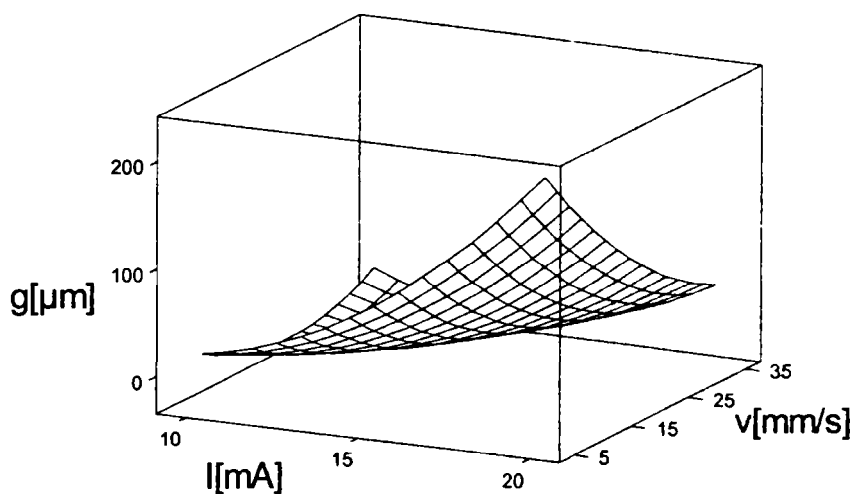
Anexa V-2: Reprezentarea curbelor de nivel constant la  $U=40$  kV pentru Ra (a) respectiv g (b)

## Suprafata de raspuns pentru $Ra[\mu\text{m}]$



(a)

## Suprafata de raspuns pentru $g[\mu\text{m}]$

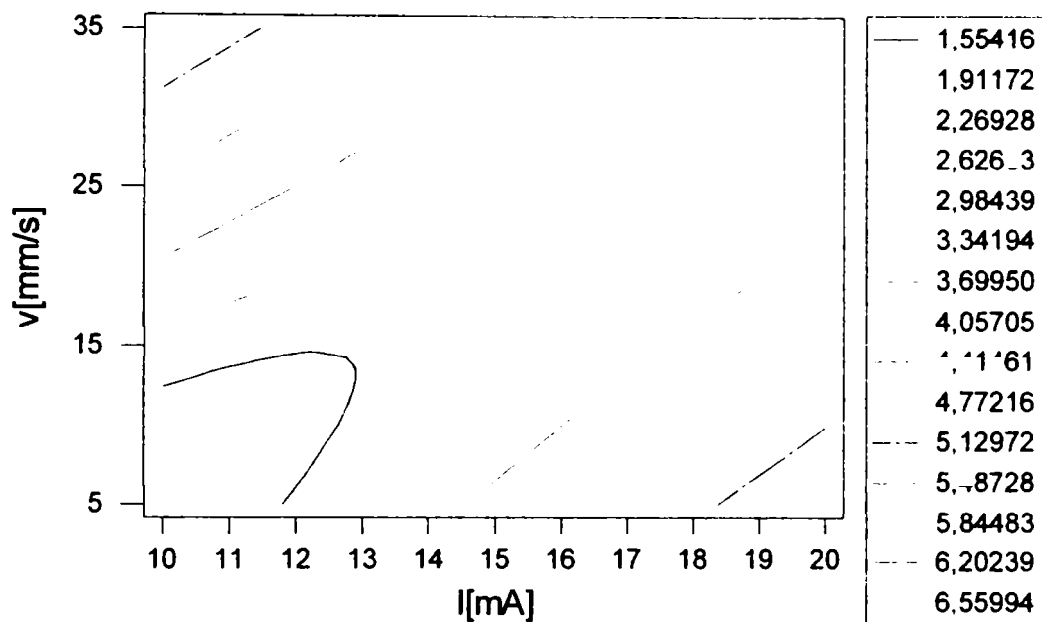


(b)

Anexa V-3: Reprezentarea spațială a suprafeței de răspuns la  $U=50$  kV  
pentru  $Ra$  (a) respectiv  $g$  (b)

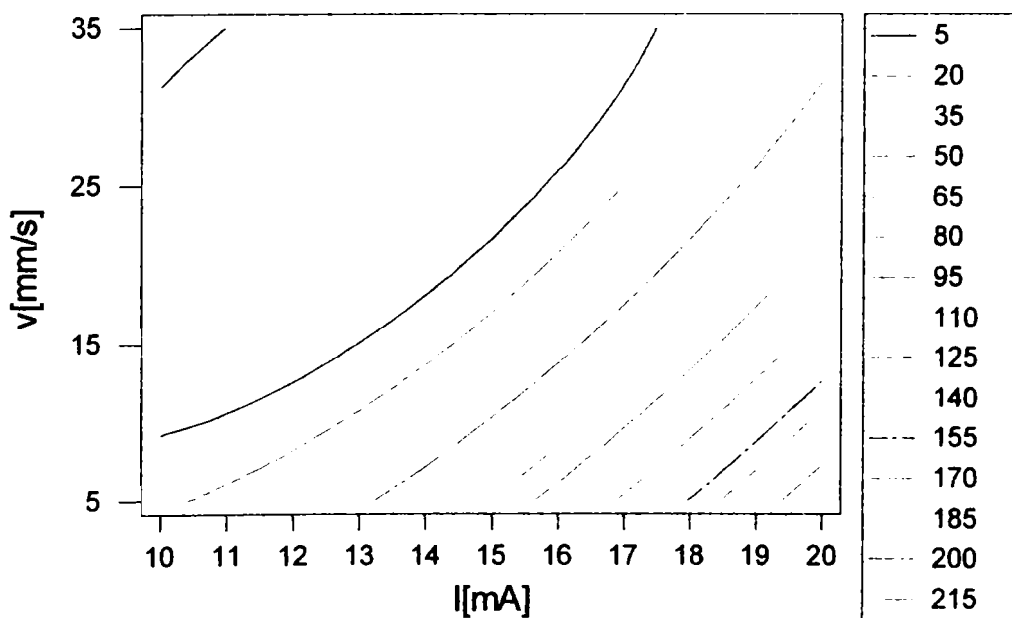
UNIV. "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA  
BIBLIOTECA CENTRALĂ 139

### Curbe de raspuns constant a lui Ra [ $\mu\text{m}$ ]



(a)

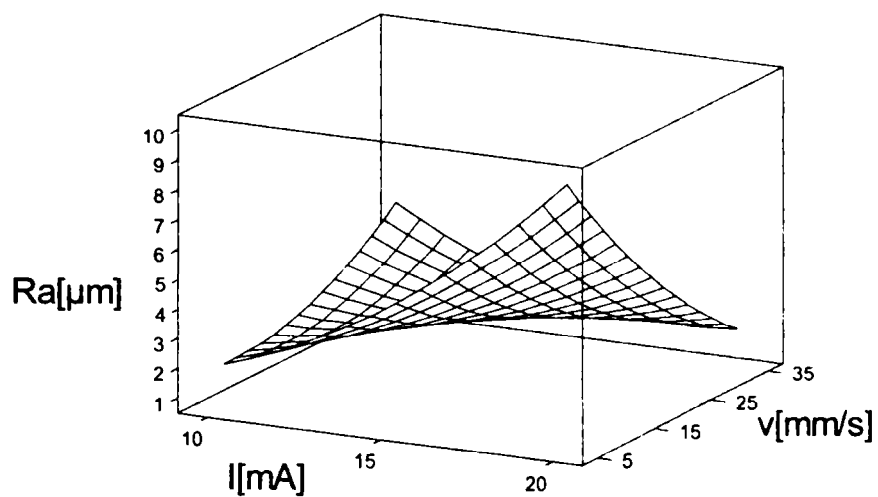
### Curbe de raspuns constant a lui g [ $\mu\text{m}$ ]



(b)

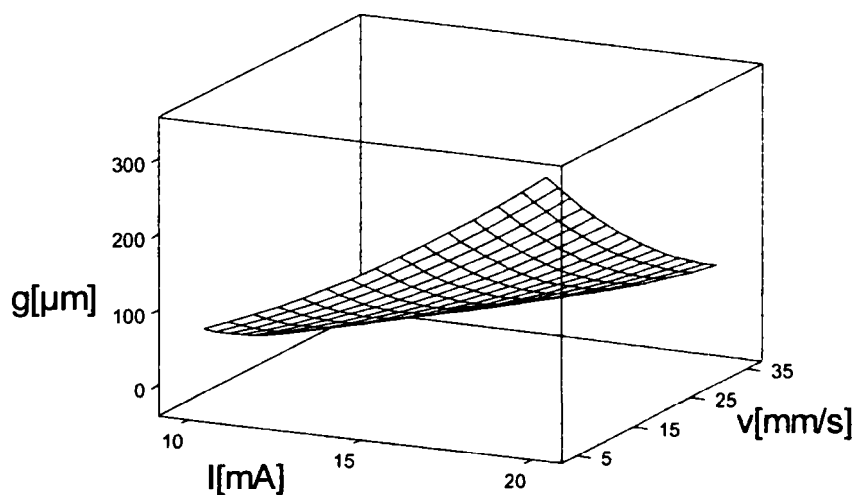
Anexa V-4: Reprezentarea curbelor de nivel constant la  $U=50$  kV  
pentru Ra (a) respectiv  $g$  (b)

### Suprafata de raspuns pentru $Ra[\mu\text{m}]$



(a)

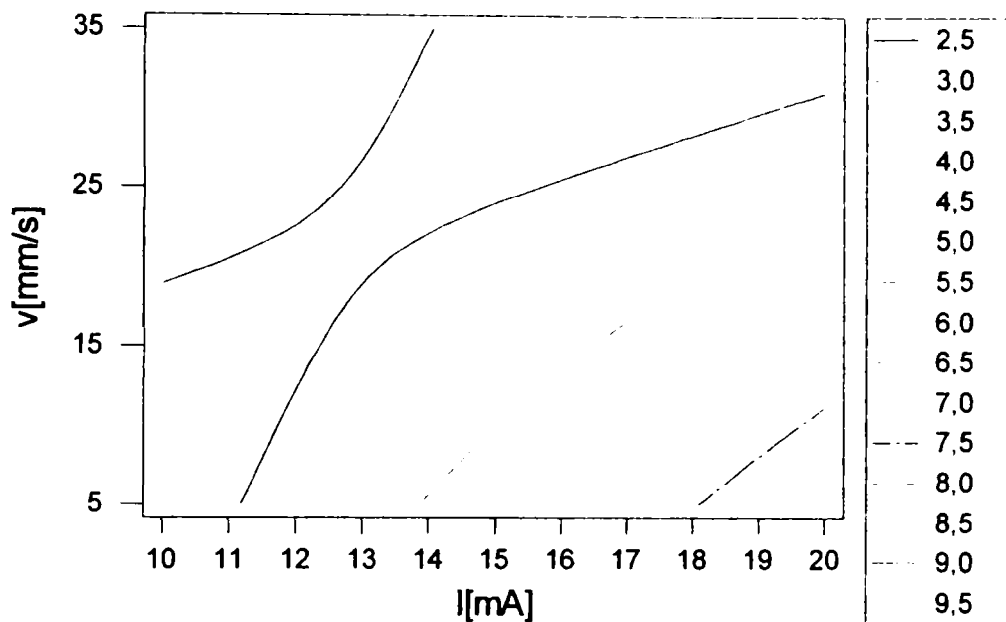
### Suprafata de raspuns pentru $g[\mu\text{m}]$



(b)

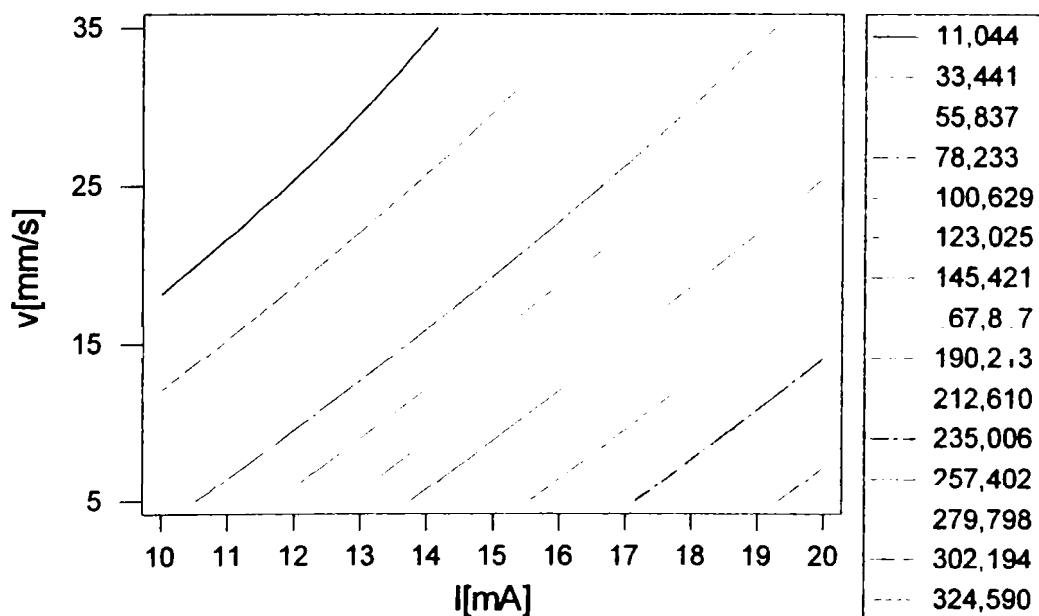
Figura V-5: Reprezentarea spațială a suprafeței de răspuns la  $U=60$  kV pentru  $Ra$  (a) respectiv  $g$  (b)

### Curbe de raspuns constant a lui Ra [ $\mu\text{m}$ ]



(a)

### Curbe de raspuns constant a lui g [ $\mu\text{m}$ ]



(b)

Anexa V-6: Reprezentarea curbelor de nivel constant la  $U=60$  kV  
pentru  $R_a$  (a) respectiv  $g$  (b)

## Bibliografie

- [1] H. Maghon, B. Becker, T. Schulenberg: The Advanced V 84.3 Gas Turbine. Vortrag auf der American Power Conference, Chicago, Ill., 1993;
- [2] P.C. Felix, in High Temperature Alloys for Gas Turbines, D. Coutouradias ed. (Applied Science Publishers, London 1978), 69-80;
- [3] D. Zhu and R.A. Miller, Surface and Coatings Technology 94 (1997), 94-101;
- [4] W. Eßer: Directional Solidification of Blades for Industrial Gas Turbines. Vortrag auf der 5. International Conference Materials for Advanced Power Engineering, Liege, Belgium, October 3-6, 1994;
- [5] P.Y. Hou, A. Strawbridge, Materials at High Temperatures, Vol.12, No.2-3 (1994) pp.177-181;
- [6] J.E. Morral, C. Jin, W.D. Hopfe; in: Elevated Temperature Coatings: Science and Technology II, ED. J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, The Minerals, Metals & Materials Society 1996;
- [7] R.A. Page, G.R. Leverant; Journal of Engineering for Gas Turbines and Power; Vol.121 (1999) pp.313;
- [8] T. Schulenberg: High Temperature Materials for Power Engineering. 1990, Kluwer Academic Publisher;
- [9] J.A. Nesbitt, J.F. Lei; in: Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III, ED. J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, The Minerals, Metals & Materials Society 1999;
- [10] F. Meisenkothen, J.E. Morral; in: Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III, ED. J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, The Minerals, Metals & Materials Society 1999;
- [11] N. Czech, W. Eßer, F. Schmitz: Effect of Environment on Mechanical Properties of Coated Superalloys Gas Turbine Blades. Materials Science and Technology, Vol 2, March 1986, pp. 243;
- [12] N. Czech, F. Schmitz, W. Stamm: Improvement of MCrAlY Coatings by Addition of Rhenium. Vortrag auf der International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, Cal., 1994;
- [13] W. Eßer, B. Deblon, N. Czech: Refurbishment of gas Turbine Blades – Concept, Development and Experience. Vortrag auf der ASM Conference on Life Assessment and



- Repair Technology for Combustion Turbine Hot Section Components, Phoenix, Arizona, 1990;
- [14] J.E. Morral, C. Jin, W.D. Hopfe; in: Elevated Temperature Coatings: Science and Technology II, ED. J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, The Minerals, Metals & Materials Society 1996;
- [15] K.A. Ellison, J.A. Daleo, D.H. Boone; Paper presented at the Conference: Life Assessment of Hot Section Gas Turbine Components, Edinburgh, UK 5-7 October 1999;
- [16] P.Y. Hou, J.L. Smialek; Materials at High Temperatures 17 [1] (2000) pp. 79-85;
- [17] Maier, R.D., Scheuermann, C.M., Andrews, C.H. Am. Ceram. Soc. Bull., 60 (1981), 555-560;
- [18] Leistikow, S.: Thermodynamik und Kinetik der Oxidbildung in: „Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre Technische Bedeutung“ (Hrsg. A. Rahmel), DGM 1982, 33-52;
- [19] Schmitt – Thomas, Kh. G.: Metallkunde für das Maschinenwesen, Springer – Verlagen 1989, Band II, 224;
- [20] Birks, N. & Meier, G. H. *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals* (Edward Arnold Ltd, London, 1983).
- [21] Hauffe, K.: Oxidation von Metallen und Metallegierungen, Springer – Verlag , Berlin 1986;
- [22] Schmitt – Thomas, Kh. G.: Metallkunde für das Maschinenwesen, Springer – Verlag 1989, Band I, 145
- [23] Krähling, K.: Experimente zur Bestimmung der Wachstumskinetiken von Oxidschichten auf Hochtemperaturlegierungen im Bereich mittlerer Oxidationspotentiale. Dissertation TH Aachen 1982;
- [24] Schütze, M.: Oxid. Met. 24, Nos. 3/4 (1985), 199-232
- [25] Evans, A.G.: Proc. Brit. Ceramic Soc. 15, (1970), 113
- [26] Sullivan, C.P., Donachie, M.J., Morral, F.R.: Cobalt monograph series, Centre d'Information du Cobalt, Brüssel 1970, kap. 4-1;
- [27] E. Lugsheider, D. Hofmann and A.R. Nicoll, J. Thermal Spray technology 1 (1992), 239-243;
- [28] Barnes, J.J., Goedjen, J.G., Shores, D.A.: Oxid. Met. 32, Nos. 5/6, (1989), 443

- [29] Delaunay, D., Huntz, A.M., Lacombe, P.: Corrosion Science, 20. (1980), 1109-1117;
- [30] Stott, F.H., Shida, Y., Whittle, D.P., Wood, G.C., Bastow, B.D.: Oxid. Met. 18, Nos. 3/4, (1982), 127-146;
- [31] Pilling, N.B., Bedworth, R.E.: J. Inst. Met. 29, (1923), 529;
- [32] Taniguchi, S.: Trans. IDI J 25, (1985), 3;
- [33] Hancock, P., Hurst, R.C., Fontana, M.G.: Stähle, R.W.: Advances Corrosion Science Technologie, Volume 4, plenum Press, 1974, 1-84;
- [34] Baxter, D.J., Natesan, K.: Reviews on High Temperature Materials, Volume V, Nos. 3/4, (1983), 149-251;
- [35] Evans, A.G., Cannon, R.M.: Materials Science Forum, Volume 43 (1989), 243-268, Trans. Tech. Publications;
- [36] Appleby, W.K., Tylcote, R.F.: Corrosion Science, Volume 21, No. 4 (1981), 301-306;
- [37] Dietl, U.: Persönliche Mitteilung (IMM/TU München);
- [38] Manning, M.I.: Corrosion Science, Volume 21, No. 4, (1981), 301-316;
- [39] Christl, W., Rahmel, A., Schütze, M.: Oxid. Met. 31, (1989), 1;
- [40] Christl, W., Rahmel, A., Schütze, M.: Oxid. Met. 31, (1989), 35;
- [41] G.J. Dienes, D.O. Welch, C.F. Fischer, R.D. Hatcher, O. Lazareth, M. Samber; M, Phys. Rev. B 11(8), (1975), 3060;
- [42] O.Kubaschewski-von Gldbeck; Diffusiongeschwindigkeiten in festen und flüssigen Oxiden sowie in flüssigen Schlacken; Fachausschussbericht Nr. 0.015, Verein deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf, März (1983);
- [43] G.V. Samsonov, V.A. Lavrenko, L.A. Glebov; Rev. Int. Htes Temp. Et Refract. 11(3), (1974), 205;
- [44] C.S. Tedmon; J. lectrochem. Soc. 113, (1966), 766;
- [45] G. Sauthoff; Z. Metallkde 81, (1990), 855;
- [46] H.J. Grabke, M. Brumm; Oxid. Of High Temp. Intermetallics, T. Grobstein, J. Doynachack; The Minerals, Metals&Materials Society
- [47] G.C. Rybicki, J.L. Smialek; Ox. Met. 3, (1989), 275;
- [48] P.A. van Manen, E.W.A. Young, D. Schalkoord, C.J. van der Wekken, J.H.W. de Wit; Surf. Interface Analysis 12, (1988), 391;
- [49] K.P.R. Reddy, J.L. Smialek, A.R. Cooper; Ox. Met. 17, (1982), 429;
- [50] J.L. Smialek; NASA Tech. Memo. 81676, (1981);

- [51] T.A. Ramanarayanan, M. Raghavan, R. Petkovic-Luton; *J. Electrochem. Soc.* 131, (1984), 923;
- [52] J. Doychak, M.Rühle; *Ox. Met.* 32, (1989), 431;
- [53] J. Doychak; Ph.D. Thesis, Case Western Reserve Univ., Cleveland, OH, (1986);
- [54] F.S. Pettit; *Trans. Met. Soc. AIME* 239, (1967), 1296;
- [55] H.M. Hindam, W.W. Smeltzer; *J. Electrochem. Soc.* 127, (1980), 1630;
- [56] J.G. Smeggil; *Mat. Sci. Eng.* 87, (1987), 261;
- [57] D. Delaunay, A.M. Huntz; *J. Mat. Sci. Eng.* 17, (1982), 2027
- [58] A. Kumar, M. Nasrallah, D.L. Douglass; *Ox. Met.* 8(4), (1974), 227;
- [59] H.J. Schmutzler, H.J. Grabke, K. Emmerich, K. Frölich; *Werkstoffe und Korrosion* 41 (1990) 678;
- [60] R. Hutchings, M.H. Loretto, R.E. Smallman; *Metal Science* 1981; 7;
- [61] H.J. Grabke, D. Wiemer, H. Viehhaus; *Appl. Surf. Sci.* 47, (1991), 243;
- [62] D. Mitchell, G.J. Ogilvie; *Phys. Stat. Sol.* 15, (1966), 83;
- [63] S. Mrowec, J. Jedlinski; *Trans. Met. Soc. AIME* 247, (1988), 109;
- [64] J. Harris; *Acta Met.* 26, (1978), 1033;
- [65] J.L. Smialek; *Met. Trans. A* 9A, (1987), 309;
- [66] A.M. Huntz; *Mat. Sci. Eng.* 87, (1987), 251;
- [67] W.J. Quadackers; *Werkstoffe und Korrosion* 41, (1990), 659;
- [68] S. Mrowec, A. Gil, J. Jedlinski; *Werkstoffe und Korrosion* 38, (1987), 563;
- [69] J. Jedlinski, S. Mrowec; *Mat. Sci. Eng.* 87, (1987), 281;
- [70] S. Mrowec, J. Jedlinski; *Trans. Met. Soc. AIME* 247, (1988), 109;
- [71] J. Jedlinski; 10<sup>th</sup> Int. Congr. On Metallic Corr., Madras, Nov. (1987);
- [72] D. Toma, W. Brandl, U. Köster; *Surface and Coatings Technology*, Vol.108-109, Iss.1-3 (1998) pp. 10-15;
- [73] F. P Talboom, J Grofwallner, "Nichel or Cobalt Superalloy with a Coating of Iron, Chronium and Aluminium", U.S. Patent 3 542 530, 1970;
- [74] D. J Evans, R.C. Elam, "Cobalt-Base Coating for the Superalloys", U.S. Patent 3 676 085, 1972;
- [75] G. W. Goward, D.H Boone, F.S. Pettit, "High Temperature Oxidation Resistant Coating Alloy", U.S. Patent 3 754 903, 1973;
- [76] R. J. Hecht, G. W. Goward, R. C. Elam, „High Temperature NiCoCrAlY Coatings“, U.S. Patent 3928 026, 1976;

- [77] L. Singheiser, R. Anton, R. Munoz-Arroyo, D. Clemens, W.J. Quadackers; Honolulu, 1999, Proceedings in press;
- [78] R. J. Keller, TRW Final Report to U.S. Air Force under Contract No. F 33615-81-C-5063, 1983;
- [79] E. J. Felten; Journal of the Electrochemical Society 108 (1961) pp.490-495;
- [80] P.D. Whittle, J. Stringer; Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A 295, (1980) pp. 309-329;
- [81] J.M. Francis, J.A. Jutson; Corrosion Science 8 (1968) pp.445-449;
- [82] F.A. Golightly, F.H. Stott, G.C. Wood; Oxidation of Metals, Vol.10, No.3 (1976) pp.163-187;
- [83] H. Pfeiffer; Werkstoff und Korrosion 8 (1957) pp.574-579;
- [84] Phasendiagramme NiCrAl, in: G. Petzow, Ternary alloys, a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1991;
- [85] D. Zhu and R. A. Miller, Surf. Coat. Tech. 94 (1997), 94-101;
- [86] F. A. Golightly, F. H. Scott and G.C. Wood, J. Electrochem. Soc. 126 (1979), 1035-1042;
- [87] F. H. Scott, Gabriel, F. I. Wei and G. C. Wood, Werkst. Korr. 38 (1987), 521-531;
- [88] J. Jedlinsky, G. Borchardt, Ox. Met. 36 (1991), 317-337;
- [89] W.J. Quadackers, A.K. Tyagi, D. Clemens, R. Anton, L. Singheiser; in: Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III, ED. J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, The Minerals, Metals & Materials Society 1999;
- [90] E.Y. Lee, R.D. Sisson; Proceedings of the 7<sup>th</sup> National Thermal Spray Conference 20-24 June 1994, Boston, pp. 55-59;
- [91] R. Mehrabian, Int. Met. Rev. 4 (1982), 185-208;
- [92] W. Mannsmann, „Keramische Wärmedämmschichtsysteme: Eigenschaften den Verhalten unter mechanischer, thermischer und thermomechanischer Beanspruchung“, Dissertations Schrift, Universität Karlsruhe, 1995;
- [93] T. Cosack, „Keramische Wärmedämmschichten-das Anforderungsprofil und der Stand der Technik im Vergleich“, Fortschrittberichte der DKG, vol. 10 (2), S. 69-79, 1995;
- [94] B.A. Movchan, A.V. Demc is in, „Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxide and Zirconium Dioxide“, Fiz. Metal. Metalloved., Vol. 28, S. 83-90, 1969;

- [95] O. Unal, T.E. Mitchell, A.H. Heuer, "Microstructures of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized Electron Beam-Physical Vapour Deposited Coatings on Ni-Base Superalloys", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77 [4], S. 984-992, 1994;
- [96] K. Rostek, D. Löhe, O. Vöhringer, "Oxidation und Versagen von EB-PVD-ZrO<sub>2</sub>-Wärmedämmschichtsystemen für Gasturbinen unter Hochtemperaturbeanspruchung", *Mat. And Corr.*, Vol. 50, S. 417-421, 1999;
- [97] H. D. Steffens, W. Brandl: *Moderne Beschichtungsverfahren*. DGM-Informationsgesellschaft Verlag, 1992;
- [98] H. Kreye: Proc. HVOF-Spritzen Kolloquim, Erding, November 1997, 13;
- [99] G. Matthäus, G. Stevens, O. Dau: Proc. HVOF-Spritzen Kolloquim, Erding, November 1997, 127;
- [100] H. Naoi et al.: Mechanical Properties of 12 Cr-W-Co Ferritic Steels with High Creep Rupture Strength, in: D. Coutouradis et al. (Eds.), *Materials for Advanced Power Engineering 1994, Part I*, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1994, 425-434;
- [101] Y. Mishima, S. Ochiai, T. Suzuki: Lattice Parameters of Ni( $\gamma$ ), Ni<sub>3</sub>Al( $\gamma'$ ) and Ni<sub>3</sub>Ga( $\gamma'$ ) Solid Solutions with Additions of Transition and B-Subgroup Elements, *Acta Metall.*, 33 (1985), 1161-1169;
- [102] D.R. Coupland, C. W. Hall, I.R. McGill: Platinum-Enriched Superalloys, *Platinum Metals Rev.*, 26 (1982), 146-157;
- [103] P. Caron: High  $\gamma'$  Solvus New generation Nickel-Based Superalloys for Single Crystal Turbine Blade Applications, in: T.M. Pollock et al. (Eds.), *Superalloys 2000. Proc. 9<sup>th</sup> Int. Symp. On Superalloys*, Seven Springs/Pa., The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale/Pa.
- [104] <http://www.hightempmetals.com/techdata/hitempInconel617data.php>
- [105] *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*: Christopher C. Berndt, ed. Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 29 May-5 June 1992. Orlando. ASM International, 1992;
- [106] *Thermal Spray Coatings: Properties, Processes and Applications*. Thomas F. Bernecki, ed. Proceedings of the Fourth National Thermal Spray Conference, 4-10 May 1991, Pittsburgh. ASM international, 1992;
- [107] *Thermal Spray Research and Applications*. Thomas F. Bernecki, ed. Proceedings of the Third National Thermal Spray Conference, 20-25 May 1990, Long Beach, C.A. ASM International, 1991;

- [108] Thermal Spray Technology: New Ideas and Processes. David L. Houck, ed. Proceedings of the Second National Thermal Spray Conference, 24-27 Oct. 1988, Cincinnati. ASM International, 1989;
- [109] M.F. Smith, R.C. Dykhuizen, R.A. Neider, in: C.C. Berndt (Ed.), Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances, Proc. of the 1<sup>st</sup> United Thermal Spray Conference, Indiana, 15-18 Sep., p.885-893;
- [110] C.M. Hackett, G.S. Settles, in: C.C. Berndt, S. Sampath (Ed.), 1994 Thermal Spray Industrial Applications. Proc. Of the 7<sup>th</sup> National Thermal Spray Conference, Boston, Massachusetts, 20-24 June, 1994, p.307-312;
- [111] L.B. Temples, M.F. Gruninger, C.H. Londry, in: C.C. Berndt, T.F. Bernecki (Eds.), Thermal Spray Coatings: Research, Design and Applications. Proceedings of the 5th National Thermal Spray Conference, Anaheim, Calif., June 7-11, 1993, p.359-363;
- [112] Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt – Abschlussbericht Nr. 162'161 „Ermüdungsverhalten Thermischer Spritzschichten“;
- [113] K. Hoffman – Eine Einführung in die Technik des Messens mit Dehnungsmeßstreifen: Herausgeber: Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, Darmstadt;
- [114] K. J. Stout, P. J. Sullivan, W. P. Dong, E. Mainsah, N. Luo, T. Mathia, H. Zahouani (1994), The development of methods for the characterization of roughness on three dimensions. Publication no. EUR 15178 EN of the Commission of the European Communities, Luxembourg;
- [115] H.H. Hennies, G. Kessler, G. Krafft, G. Müller, G. Schumacher, Protective Coating for Turbine Blades – United States Patent, 21 Nov, 2000;
- [116] H. Hamatani, Y. Miyazaki, Optimization of an electron beam remelting of HVOF sprayed alloys and carbides, Surface and Coatings Technology 154 (2002) 176-181;
- [117] Heat treatments - 2. print. - 1996. - XIV, 1039 S. : Ill., graph. Darst. (ASM Handbook); 3;
- [118] G. Müller et al., Application of pulsed electron beams for improvement of material surface properties, CP650, Beams 2002: 14<sup>th</sup> International Conference on High-Power Particle-Beams;
- [119] D. Strauss, G. Müller, G. Schumacher, etc. - Oxide scale growth on MCrAlY bond coatings after pulsed electron beam treatment and deposition of EBPVD-TBC, Surface and Coatings Technology 135 (2001) 196-201;
- [120] A. Nichici, E. Cicală, R. Mee, Prelucrarea datelor experimentale, Universitatea “Politehnica” Timisoara, 1996;

- [121]D. Strauß, Verbesserung des Oxidationsverhaltens von MCrAlY-Schutzschichten für Gasturbinenschaufeln durch Oberflächenbehandlung mit großflächigen, gepulsten Elektronenstrahlen, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6371, 2000;
- [122]P.G. Capelli, in High Temperature Alloys for Gas Turbines, D. Coutouradis ed. (Applied Science Publishers, London 1978), 177-189;
- [123]D. Toma, Oxidationsverhalten thermisch gespritzter MCrAlY-Schichten, Grund- und Werkstoffe, Reihe 5, Nr. 541;
- [124]G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß - Oxide scale growth on MCrAlY coatings after pulsed electron beam treatment, Surface and Coatings Technology 108-109 (1998) 43-47;
- [125]D. Uțu, W. Brandl, G.Mărginean, I. Carțiș, V.A. Șerban, Morphology and phase modification of HVOF-sprayed MCrAlY-coatings remelted by electron beam irradiation, Vacuum 77 (2005) 451-455;
- [126]D. Uțu, G. Mărginean, W. Brandl, I. Carțiș, Improvement of the oxidation behaviour of electron beam remelted MCrAlY coatings, Solid State Sciences 7 (2005) 459-464;

### **Lista de publicații**

- [1] Brandl W., Mărginean G., Magheț D., **Uțu D.**, "Oxidation Behaviour of Thermally Sprayed MCrAlY-Coatings", Tagungsband "6. Werkstofftechnisches Kolloquium und 5. Industriefachtagung - Oberflächen und Wärmebehandlungstechnik", Band 016 (Teil I), pp. 111-119, Chemnitz, 2003;
- [2] Mărginean G., Brandl W., Magheț D., **Uțu D.**, "Alumina Scale Formation after Oxidation of HVOF-Sprayed MCrAlY-Coatings", Proceedings of the International Symposium "Corrosion Science in the 21<sup>st</sup> Century", Manchester, UK, 2003;
- [3] Brandl W., Mărginean G., Magheț D., **Uțu D.** – Effect of specimen treatment and surface preparation on the isothermal oxidation behaviour of the HVOF-sprayed MCrAlY coatings, Surface & Coatings Technology 188-189 (2004) 20-26;
- [4] Mărginean G., Brandl W., **Uțu D.**, Magheț D. – High performance coatings for protection of components against high temperature corrosion, Advanced Materials, Summer School, 12-25 September 2004 Timisoara-Romania;



- [5] **Uțu D.**, Brandl W., Mărginean G., Cartiș I., Șerban V.A – Morphology and Phase Modification of HVOF-Sprayed MCrAlY-Coatings Remelted by electron Beam Irradiation, Vacuum 77 (2005) 451-455;
- [6] **Uțu D.**, Mărginean G., Brandl W., Cartiș I. – Improvement of the oxidation behaviour of electron beam remelted MCrAlY coatings. Solid State Sciences 7(2005) 459-464;
- [7] **D. Uțu**, G. Mărginean, W. Brandl, I. Cartiș, “Experimental studies for determination of the minimal remelting depth necessary for a good oxidation behaviour of MCrAlY-coatings”, Scientific Bulletin of the “Politehnica” University of Timisoara, Transaction on Mechanics Special Issue Tom 50 (64), pp. 89-94, 2005;
- [8] G. Mărginean, D. Magheț, **D. Uțu**, W. Brandl, “Oxidation behaviour of the HVOF sprayed coatings obtained from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated MCrAlY-powder” to be presented at EUROCORR 2005, Portugal.