

UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI  
INGINERIA MEDIULUI

**CONTRIBUȚII TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE  
ASUPRA ACOPERIRILOR CERAMICE  
SUPERREFRACTARE REALIZATE ÎN JET DE  
PLASMĂ**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

Elaborată de  
ing. BENEA MARIA LAURA

Conducător științific,  
Prof.dr.ing. DUMITRU BECHERESCU

TIMIȘOARA  
-2003-

## CUPRINS

<b>Capitolul 1. STUDIU BIBLIOGRAFIC</b> .....	7
1.1. Introducere. Stadiul pe plan mondial.....	7
1.2. Plasma	
1.2.1. Ce este plasma?.....	12
1.2.2. Considerații generale privind generatoarele de plasmă.....	15
1.2.3. Fenomene fizice la generatoarele cu jet de plasmă.....	16
1.3. Tehnologia acoperirilor cu plasmă.....	19
1.3.1. Principiul metodei. Echipament.....	19
1.3.2. Pregătirea suprafețelor.....	21
1.3.3. Procesul de pulverizare.....	24
1.4. Fenomene fizice la pulverizarea în jet de plasmă.....	26
1.4.1. Topirea particulelor (interacțiunea particule-plasmă).....	26
1.4.2. Interacțiunea particulă-substrat.....	30
1.5. Caracterizarea straturilor depuse în jet de plasmă.....	32
1.5.1. Structura acoperirilor.....	32
1.5.2. Aderența acoperirilor în jet de plasmă.....	34
1.5.3. Tensiunile reziduale din acoperirile în jet de plasmă.....	41
1.5.3.1. Formarea tensiunilor în timpul pulverizării în jet de plasmă ...	41
1.5.3.2. Model de calcul al tensiunilor reziduale în acoperirile în jet de plasmă.....	43
1.5.3.3. Modelul lui Takeuchi.....	47
1.5.3.4. Măsurarea tensiunii prin tehnici de difracție a radiației X.....	48
1.5.3.5. Evaluarea tensiunilor medii.....	51
1.5.3.6. Măsurarea globală a tensiunilor ce apar în depozite (metoda razei de curbură).....	54

<b>CAPITULUL 2. OPERAȚII ȘI DISPOZITIVE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>56</b>
2.1. Pregătirea suprafețelor.....	56
2.1.1. Generalități.....	56
2.1.2. Curățirea primară.....	57
2.1.3. Șlefuirea.....	58
2.1.4. Curățirea finală.....	58
2.1.5. Echipamente de prelucrare.....	59
2.1.6. Echipamentul de protecție.....	60
2.1.7. Abrazivele.....	61
2.1.8. Modul de operare.....	62
2.2. Tehnici de pulverizare.....	63
2.2.1. Pistoletul de pulverizare – schema de principiu.....	63
2.2.2. Materiale utilizate.....	65
2.2.3. Modul de operare.....	67
2.2.4. Parametrii de operare.....	68
2.2.4.1. Alegerea gazului plasmagen.....	68
2.2.4.2. Alimentarea cu energie.....	69
2.2.4.3. Pulberile pentru pulverizare.....	71
2.2.4.4. Viteza transversală și distanța de pulverizare.....	72
2.2.4.5. Controlul temperaturii.....	73
2.2.4.6. Controlul dilatării termice.....	74
2.2.4.7. Răcirea.....	74
2.3. Controlul pulverizării.....	75
2.3.1. Tipuri de epruvete utilizate.....	75
2.3.2. Controlul înainte de sablării.....	76
2.3.3. Controlul înainte de acoperirea în jet de plasmă.....	76
2.3.4. Grosimea stratului de acoperire pe epruvete.....	77
2.4. Caracterizarea pulberilor utilizate.....	77
2.5. Caracterizarea substratului.....	78

2.6. Caracterizarea straturilor de acoperire.....	78
2.6.1. Microstructura straturilor de acoperire.....	78
2.6.2. Compoziția fazală a straturilor de acoperire.....	79
2.6.3. Porozitatea.....	79
2.6.4. Încercări mecanice specifice straturilor de acoperire.....	80
2.6.4.1. Microduratea Vickers.....	80
2.6.4.2. Metode de evaluarea a aderenței straturilor de acoperire.....	82
2.6.5. Încercări specifice straturilor funcționale.....	85
2.6.5.1. Încercarea la șoc termic.....	85
2.6.5.2. Încercări la coroziune .....	88
2.7. Tensiunea din stratul de acoperire determinată prin metoda lui Takeuchi.....	89
<b>CAPITOLUL 3. REZULTATE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>91</b>
3.1. Substraturi utilizate.....	91
3.1.1. Caracteristicile oțelului inoxidabil martensitic Z12CNDV12.....	91
3.1.2. Caracteristicile oțelului de tip 25Cr20Ni.....	91
3.2. Pulberi utilizate.....	93
3.3. Parametrii de pulverizare.....	103
3.4. Caracteristicile straturilor de acoperire.....	105
3.4.1. Structura straturilor de acoperire.....	105
3.4.2. Compoziția fazală a straturilor de acoperire.....	110
3.4.3. Microduratea Vickers a straturilor de acoperire realizate prin pulverizare în jet de plasmă.....	115
3.4.4. . Aderența straturilor de acoperire realizate prin pulverizare în jet de plasmă.....	116
3.4.5. Rezistența la șoc termic .....	117
3.4.5.1. Depuneri realizate folosind pulberea de TiO <sub>2</sub> (Metco 102).....	117
3.4.5.2. Depuneri realizate folosind pulberea de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Metco 101).....	119

---

3.4.6. Calculul tensiunilor din stratul de acoperire prin metoda lui Takeuchi.....	119
3.4.7. Rezistența la coroziune.....	124
3.4.7.1. Variația rezistenței la coroziune în funcție de grosimea stratului de acoperire și de concentrația soluției de NaCl.....	124
3.4.7.2. Variația rezistenței la coroziune a straturilor obținute cu pulbere Metco 73 prin pulverizare în jet de plasmă, cu temperatura și concentrația soluției de NaCl.....	134
CONCLUZII.....	151
ANEXE.....	161
BIBLIOGRAFIE.....	183

## CAPITOLUL 1

### STUDIU DE LITERATURĂ

#### 1.1. INTRODUCERE. STADIUL PE PLAN MONDIAL

Substanțele prezintă patru stări de agregare: solidă, lichidă, gazoasă și plasmă. Dacă în condițiile terestre starea de plasmă a unei substanțe este relativ rar întâlnită, în univers majoritatea substanțelor apar ionizate, adică în stare de plasmă. În sistemul solar, soarele se află exclusiv în stare de plasmă. Zonele extreme ale atmosferei pământului – ionizate de razele solare – se află de asemenea în stare de plasmă.

Cuvântul "plasmă" a stat la baza alegerii tematicii prezentei teze iar abordarea ei s-a realizat prin găsirea mediului adecvat la Catedra de Silicați și Compuși Oxidici, din care face parte Domnul Profesor Dr.Ing. Dumitru Becherescu, conducătorul științific, care în urmă cu aproape 35 ani a abordat diverse aspecte ale temperaturilor înalte folosite în chimia compușilor superrefractari [1-19].

Este cunoscut faptul că numeroase funcții de utilizare ale materialelor pot fi realizate la un nivel înalt de performanță prin folosirea acoperirilor ceramice în jet de plasmă. Acestea sunt determinate de excelentele rezistențe la temperaturi extreme, coroziune și uzură ale acoperirilor [20].

Utilizarea acoperirilor ceramice pe substraturi metalice este în continuă creștere datorită avantajelor potențiale pe care acestea le pot aduce atât în îmbunătățirea performanțelor, o dată cu reducerea costurilor totale, cât și în reducerea consumurilor de metale strategice importante. Este posibil ca, utilizând tehnica de acoperire în jet de plasmă, să se dezvolte acoperiri cu microstructuri de neechilibru și cu proprietăți îmbunătățite.

Datorită temperaturilor de topire ridicate ale ceramicelor, principalul procedeu de pulverizare al acestora este pulverizarea în jet de plasmă. Cum majoritatea ceramicelor nu pot fi trase în sârme sau bare, folosirea acestora sub formă pulverulentă nu constituie un dezavantaj în pulverizarea termică, întrucât pulberile sunt principalul material de adaos utilizat la acest procedeu. Pe de altă parte, folosind materialele ceramice sub această formă, paleta compoziției chimice ale acestora poate fi mult diversificată, ceea ce a dus la apariția unor noi materiale înglobând proprietăți speciale superioare materialelor utilizate până în prezent.

Astfel, un domeniu în care materialele ceramice pot înlocui cu succes materialele metalice este cel al supraconductorilor. Pulverizând în jet de plasmă un material de tipul  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  se pot obține supraconductori care pot fi funcționali până la temperaturi de 77 K [21].

Un alt domeniu în care materialele ceramice s-au impus este acela al chirurgiei ortopedice și dentare, în medicina umană.

Odată cu apariția primelor cazuri de respingere de către organism a implanturilor metalice, s-a pus problema înlocuirii acestora cu noi materiale. Cerințele majore primordiale erau bioinertă și lipsa totală a toxicității. Studiile complexe din ultimii ani au scos în evidență asemănarea din punct de vedere mineralogic și structural a caracteristicilor țesuturilor dure osoase și dentare cu cele ale hidroxilapatitelor. Diferite forme de ceramică bioactivă incluzând hidroxilapatita sinterizată  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  și materialele vitroceramice conținând apatită cristalină și wollastonit, au fost descoperite și utilizate clinic ca os pentru implante maxilofaciale, umpluturi osoase, discuri artificiale intervertebrale, vertebre artificiale.

Rezultate remarcabile au fost obținute și în domeniul straturilor antiuzură prin folosirea materialelor ceramice. Datorită durtății mari, a proprietăților dielectrice, rezistenței la temperaturi înalte ș.a., materialele ceramice își găsesc multiple aplicații în domenii ca: industria constructoare de mașini, industria aeronautică, industria chimică, reparații / recondiționări ale diverselor componente.

Materialele cele mai frecvent utilizate sunt [22]:

- **oxidul de aluminiu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )** : o bună rezistență la uzură abrazivă, uzură la alunecare, frecare și oxidare până la temperaturi de 800°C. Rezistență scăzută la impact dar bun izolator electric;
- **compuși oxidici cu conținut de  $\text{Al}_2\text{O}_3$**  (  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 0,5\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3$  ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$  ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$  , etc.) : bună rezistență la uzură abrazivă, uzură la alunecare, frecare și oxidare până la temperaturi de 550°C, rezistență la eroziune. Pot fi folosite în medii acide și alcaline. Mai slabe izolatoare termice ca  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Utilizări frecvente: industria textilă și a fibrelor sintetice, industria chimică.
- **Oxidul de crom și compuși oxidici cu conținut de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$**  (  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 2$  alți oxizi;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{TiO}_2$ ) : straturi dense, rezistente la coroziune. Suprafețe dure cu rezistență ridicată la uzură cu granule abrazive, eroziune, cavitație la temperaturi de

540°C. Insolubile în acizi, săruri și alcooli. Aplicații caracteristice: elemente de etanșare a unor pompe, căi de rulare supuse uzurii ridicate;

- **Bioxidul de titan și alți compuși oxidici cu conținut de  $\text{TiO}_2$**  ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2 \cdot 45\text{Cr}_2\text{O}_3$  etc.): bioxidul de titan pur prezintă rezistență moderată la uzură, duritate mai scăzută și are conductivitate electrică mică. Este solubil în acid sulfuric dar este rezistent în multe medii corosive. Asociind bioxidul de titan cu elemente dure pot rezulta depuneri dure, cu o bună rezistență la abraziune, uzură, temperaturi ridicate și coroziune. Aplicații tipice: lame de colectare ale uscătoarelor rotative, componente ale bateriilor uscate.

Avantaje certe a adus utilizarea materialelor ceramice și în realizarea straturilor pentru bariere termice datorită stabilității la temperaturi înalte, conductibilității termice scăzute și rezistenței la șocuri termice. Dintre materialele ceramice utilizate ca izolatoare termice se remarcă bioxidul de zirconiu stabilizat cu :  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  (fiind instabil la temperaturi mai mari de 1100°C). Câteva dintre domeniile în care se utilizează cu succes barierele termice de tipul bioxidului de zirconiu stabilizat sunt: industria automobilelor, industria aeronautică și spațială, industria energetică, industria metalurgică.

Principalele aplicații ale pulverizării în jet de plasmă a barierelor termice sunt: cap de piston, camera de ardere, supape de evacuare, etc. , din cadrul motoarelor diesel, turbine de gaz, componente ale schimbătoarelor de căldură, guri de vânt ale furnalelor, difuzoarele motoarelor reactive de aviație.

Câteva dintre aceste **aplicații** sunt prezentate în cele ce urmează.

**Acoperirea componentelor motoarelor diesel.** Utilizarea barierelor termice în acest domeniu oferă o serie de avantaje incontestabile ceea ce face posibilă aplicarea curentă în producția de serie. Barierele termice permit creșterea temperaturii în camera de ardere deci creșterea randamentului termic (cu 10%) fără a necesita un sistem de răcire special. De asemenea crește durata de viață a componentelor solicitate termic și se poate reduce cu peste 50% emisia de particule și hidrocarburi rezultate în urma arderilor. Consumul de combustibil se poate reduce cu până la 5%, fiind posibilă utilizarea unor combustibili de calitate inferioară sau sintetici [23].

Procedeele de pulverizare este în jet de plasmă la presiune atmosferică.

Pentru protecția componentelor motorului diesel (cap piston, camera de ardere, supapa și scaunul supapei de evacuare, componente ale turbosuflantei) se utilizează în mod uzual  $\text{ZrO}_2$  stabilizat cu  $\text{MgO}$  (22-24%) sau cu  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (7-9%).



Creșterea aderenței stratului ceramic dar și reducerea tensiunilor introduse în strat datorită diferențelor de dilatare termică dintre substrat și materialul ceramic, impune utilizarea unui strat tampon cu o bună difuzivitate între cele două straturi. Principalele materiale folosite ca strat tampon sunt: Ni –Al, Al –Si, MCrAlY unde M = Ni, Co, Ni–Co. Performanțele la care s-a ajuns în acest domeniu sunt remarcabile, ajungându-se la utilizarea în lucru mai mult de 20.000 ore de funcționare în bune condiții [24].

**Realizarea straturilor termice pe suprafețele interioare ale componentelor, prin turnare** [25]. Pentru aceasta s-a adoptat o soluție tehnologică ingenioasă: pe miezul de turnare se aplică prin pulverizare în jet de plasmă un strat ceramic, izolator termic, peste care se pulverizează stratul tampon. Peste stratul tampon se toarnă componenta ce se dorește a fi protejată termic. Datorită șocului termic provocat de materialul topit și al aderenței scăzute a materialului ceramic la miezul de turnare, miezul se desprinde de pe suprafața ceramică rezultând piesa dorită.

O variantă a procedurii este înlocuirea stratului tampon cu un strat ceramic din același material dar cu porozitate mare pentru a permite întrepătrunderea cu oțelul turnat.

Materiale utilizate: - bariere termice :  $ZrO_2 - 7\% Y_2O_3$ ;

- strat tampon : Ni-Cr sau Mo.

**Acoperirea cilindrilor de laminor cu cermeți de tipul Cr-C** [26]. Este cunoscut faptul că cilindrii de laminor trebuie să prezinte o anumită rugozitate timp îndelungat și la temperaturi ridicate pentru evitarea patinării acestuia pe tabla laminată și asigurarea continuității fluxului tehnologic. Utilizarea oțelurilor refractare aduce dezavantajul pierderii rugozității după o perioadă de timp. Aceasta a impus căutarea unor noi materiale mai performante. În urma testării din punct de vedere al rezistenței la șoc termic și al durității la temperaturi ridicate au fost selectate următoarele materiale : oxidul de aluminiu ( $Al_2O_3$ ), oxidul de crom ( $Cr_2O_3$ ), carbura de wolfram (W-C) și carbura de crom (Cr-C). Dintre acestea a fost selectată carbura de crom, datorită rezistenței cu mult mai ridicate la șoc termic decât a celorlalte. Aplicarea straturilor de carbură de crom a adus următoarele avantaje:

- reducerea timpilor datorati defectărilor la 25% din timpul afectat inițial;
- reducerea la 10% din totalul zgârieturilor și defectelor apărute în timpul funcționării pe suprafața cilindrului, față de situația inițială când nu se folosea stratul de carbură de crom;
- creșterea vitezei de laminare cu 10%.

**Acoperirea sculelor de tăiere, găurire și prelucrare cu nitruri** [27]. Durata de viață a sculelor de tăiere, găurire și prelucrare crește de 10 ori prin acoperire superficială cu TiN. Acoperirile multistrat, ca de exemplu: TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau TiC/TiN permit dublarea vitezei sculelor de tăiere. În prezent, circa 65% din sculele de tăiere vândute în SUA și Europa au astfel de acoperiri.

Elementul care conduce la creșterea utilizării tehnologiilor de acoperiri ceramice este abilitatea acestora de a îmbunătăți performanțele componentelor sau de a modifica comportarea funcțională a materialului. Folosind acoperiri ceramice este posibilă realizarea unui compus care poate avea performanțe de care, singure, nu sunt capabile nici acoperirea, nici substratul [28].

În ultima vreme a fost anunțată dezvoltarea unor noi acoperiri ceramice, unele dintre ele fiind deosebit de atractive.

Tabelul 1 prezintă o trecere în revistă asupra potențialelor aplicații ale acoperirilor realizabile prin pulverizare în plasmă [29].

**Tabelul 1. Aplicații viitoare ale acoperirilor realizate prin pulverizare în plasmă**

Funcția acoperirii *	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Industria											
Chimică	■	■			○		□				
Electrică	■		○			○					
Spațială și aeronautică	■	■	□	■		■	○		■	□	□
Nucleară		○	□	■						□	□
Medicină		○			■	□					
Metalurgie	■	■				□	○	○			
Tehnologia materialelor		□	○			○	○	■			

- \*  
 1 – protecții anticorozive  
 2 – protecții antiuzură  
 3 – proprietăți electronice  
 4 – radiație  
 5 – proprietăți chimice / biologice  
 6 – forme finite  
 7 – recondiționare  
 8 – procesarea pulberilor  
 9 – compozite sensibile

- 10 – materiale instabile  
 11 – acoperiri amorfe prin solidificare

- - aplicații industriale sau în curs de introducere  
 □ - înalt potențial  
 ○ - în curs de exploatare, fără simbol - potențial neexploatat

## 1.2. PLASMA

### 1.2.1. Ce este plasma?

Noțiunea de plasmă a fost utilizată pentru prima oară de Irving Langmuir în anul 1928, într-o lucrare științifică cu privire la descărcări electrice în gaze de joasă presiune.

În general prin "plasmă" înțelegem astăzi un amestec gazos de electroni, ioni pozitivi, fotoni precum și atomi, respectiv molecule excitate și neexcitate [30]. Plasma este denumirea pe care oamenii de știință au utilizat-o pentru a descrie vaporii de material care sunt ridicați la un nivel de energie mai mare decât starea obișnuită de gaz. Gazele ordinare constau din molecule separate iar când sunt încălzite urmează legile clasice ale fizicii și termodinamicii. Plasma se supune legilor gazelor și se comportă în multe privințe ca un gaz. Plasma este considerată o a patra stare a materiei. Plasma, sub acțiunea unui câmp magnetic devine o "plasmă magnetizată" în care particulele încărcate electric nu mai au o mișcare haotică, ca particulele componente ale unui gaz, ci mai ordonată.

Pentru a descrie plasma, trebuie să explicăm mai întâi ce se întâmplă cu atomii și moleculele care formează gazul.

Figura 1 ilustrează schematic un atom neutru.

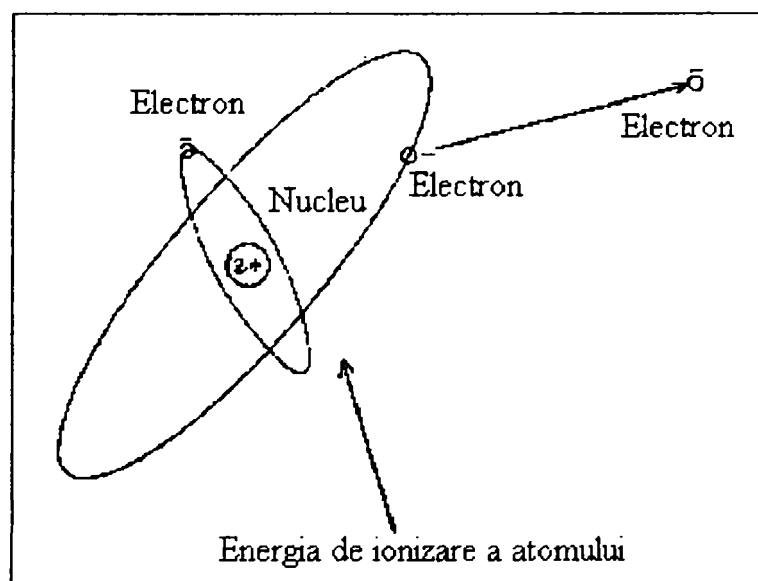


Fig.1. Diagrama schematică a atomului neutru cu 2 electroni care se învârt pe orbite în jurul nucleului

Acest atom are un nucleu cu două sarcini pozitive și în stare fundamentală este neutru, având doi electroni care orbitează în jurul nucleului.

Dacă se aplică suficientă energie acestui atom, un electron este smuls și îndepărtat de atom conform figurii 2.

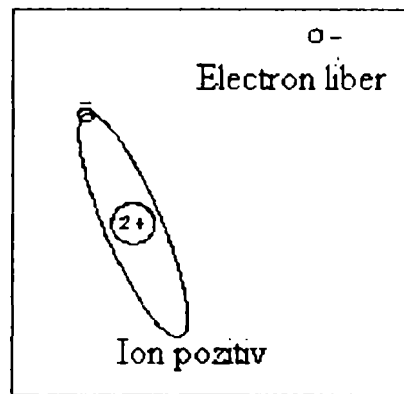


Fig.2. Ilustrarea atomului după ce s-a îndepărtat un electron

Cantitatea de energie necesară pentru smulgerea electronului se numește energie de ionizare pentru acel atom. Acum avem atomul ionizat și electronul liber.

Rezultatul final al disocierii și ionizării complete îl constituie plasma, care conține particule cu sarcină electrică dar care este neutră din punct de vedere electric, întrucât trebuie să existe același număr de sarcini electrice pozitive și negative în ea.

Dacă energia cinetică a particulelor elementare a unei substanțe în curs de încălzire depășește valoarea având ordinul de mărime de 10 eV, legăturile intermoleculare și interatomice se rup; din atomi se desprind electroni care dau naștere la ioni pozitivi. În acest moment începe starea de plasmă. Nu se poate stabili o corespondență precisă între scara energiilor și scara temperaturilor, dar se poate afirma că este necesară depășirea temperaturii de 8.000-10.000°C pentru obținerea unei ionizări importante [31].

Plasma prezintă față de gazele comune, două avantaje majore: temperaturi mai mari și un transfer de căldură mai bun către alte materiale.

Pentru generarea unei plasme termice ar trebui să se poată folosi orice gaz sau amestec de gaze. Cu toate acestea, practic, nu poate fi folosit orice gaz, ținându-se cont că de natura lui depinde protecția electrodului generatorului și proprietățile plasmei (temperatura, conținutul caloric, natura chimică, etc.) .

La plasmă din gaze biatomice se transmite de către fiecare atom o cantitate mai mare de căldură decât la plasmă de gaze monoatomice de aceeași temperatură. Temperaturile cele

mai mari se ating cu gaze monoatomice. Gazele biatomice au la temperaturi mai mici aceeași entalpie ca cele monoatomice la temperaturi mai ridicate.

În figura 3 este prezentată dependența temperaturii plamei în funcție de energia gazului la presiune atmosferică.

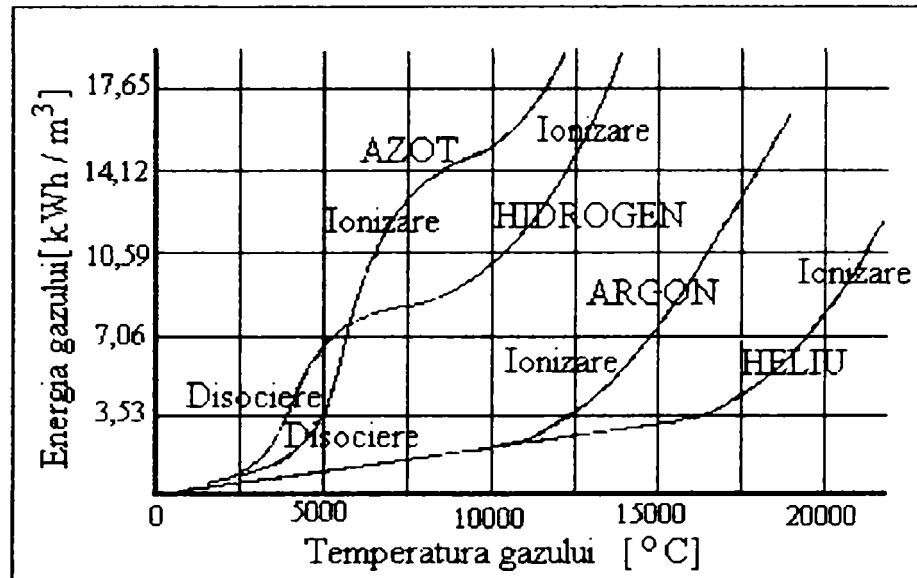


Fig.3. Dependenta temperaturilor plamei în funcție de conținutul de energie al gazului plasmagen la presiune atmosferică

Cele mai economice gaze plasmagene sunt azotul și hidrogenul.

Să analizăm linia pentru azot. La partea de jos, colțul stâng, pleacă o curbă cu pantă mică. În această porțiune, temperatura se modifică rapid o dată cu conținutul de căldură. Pe măsură ce atingem domeniul de disociere, panta crește mult, arătând că absoarbe o cantitate importantă de energie (pe care o va elibera) cu o mică modificare a temperaturii. Acesta este domeniul în care moleculele de azot se separă în atomi de azot. Încălzind acest gaz atomic, se ajunge în domeniul de ionizare, când atomii se transformă în particule electrice.

Azotul este recomandat pentru operațiuni normale deoarece el degajă multă energie. Azotul are și avantajul unui cost scăzut.

Dacă se amestecă azotul cu hidrogen, sporește conținutul de căldură al plamei și se îmbunătățește transferul de căldură caracteristic amestecului. Hidrogenul acționează în plus și ca agent de dezoxidare.

Argonul și alte gaze pot fi și ele folosite, dar în acest caz, costul gazului plasmagen

este mai mare de aproximativ trei ori [32]. În unele cazuri, gazele, altele decât azotul, pot duce la obținerea unor calități dorite pentru acoperiri, ceea ce constituie o garanție pentru costurile suplimentare.

### 1.2.2. Considerații generale privind generatoarele de plasmă

Principiile generale referitoare la arcul electric contractat stau la baza producerii plasmelor în generatoarele de plasmă. Schemele de principiu ale celor mai uzuale generatoare de plasmă de curent continuu sunt prezentate în figurile 4 și 5.

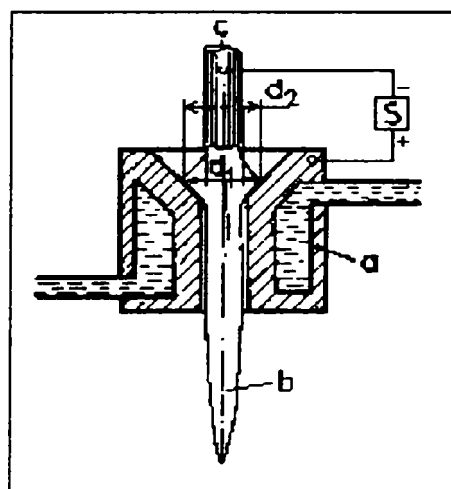
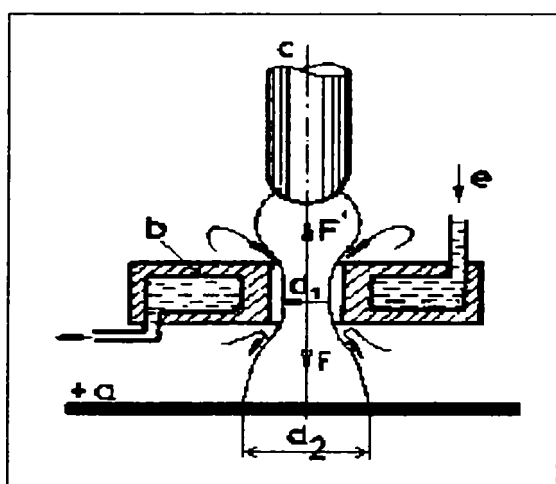


Fig.4. Schema de principiu a generatoarelor cu arc de plasmă:

- a - placa conectată la borna (+);
- b - ajutor răcit cu apă;
- c - electrod (-);
- $d_1$ - diametrul minim al coloanei arcului;
- $d_2$ - diametrul maxim după ștrangulare;
- e - admisia apei de răcire.

Fig. 5. Schema generatoarelor cu jet de plasmă  
a - anod; b - jet de plasmă; c - catod.

Arcul electric se realizează între un electrod c și piesa de prelucrat a (fig.4) . O parte din coloana arcului este constrânsă să treacă printr-un ajutor răcit. Prin canalul acestuia trece concomitent și un curent de gaz, care se transformă în plasmă. Gazul neionizat care spală pereții ajutorului, formează un strat protector pentru acea porțiune a ajutorului aflată în contact cu coloana arcului electric. Datorită presiunii, coloana arcului este comprimată și ca urmare are loc creșterea temperaturii sale.

### 1.2.3. Fenomene fizice la generatoarele cu jet de plasmă

La generatoarele cu jet de plasmă, arc contractat și suflat arde în interiorul ajutorului. Curentul de gaz plasmagen poate fi axial sau turbionar. În cazul curgerii axiale, în funcție de debitul de gaz, se obține :

- un curent turbulent (figura 6a) în cazul debitelor mari; în acest caz generatorul produce un zgomot pronunțat și un jet de plasmă scurt (5-10 cm);
- un curent laminar (fig.6b) când debitul este redus (circa 5 Nl /min); arc arde liniștit iar jetul de plasmă atinge lungimea de 30 – 50 cm.

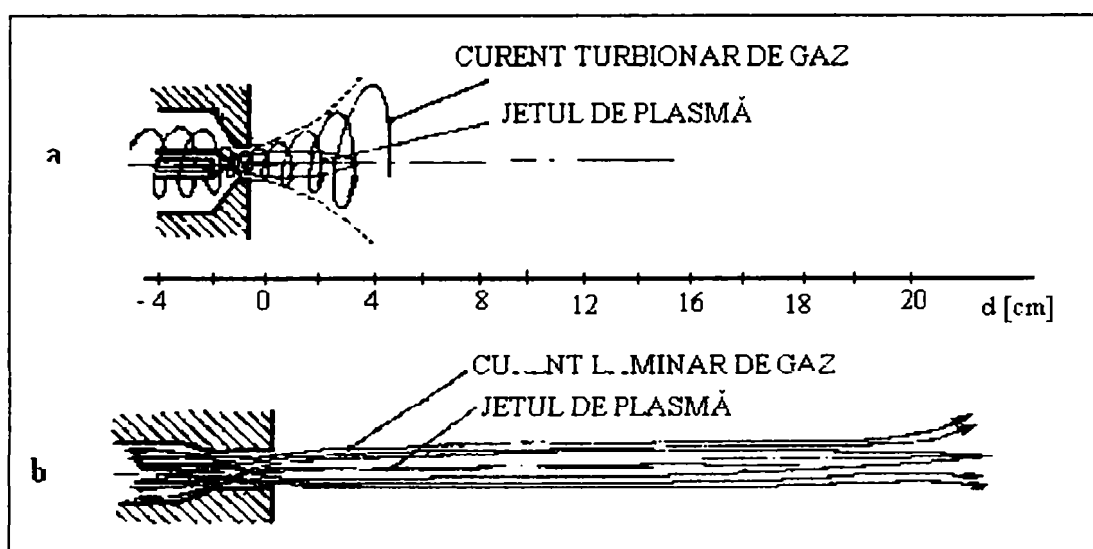


Fig.6. Jetul de plasmă  
a)turbionar; b) laminar.

Utilizarea concretă a jetului de plasmă în tehnică este condiționată de proprietățile sale termice, în primul rând, puterea calorică efectivă, repartiția temperaturii în jet și viteza jetului.

**Puterea calorică efectivă** reprezintă cantitatea de căldură care se transmite materialului prelucrat și este dată de legea Joule –Lenz :

$$q = 0,24 \cdot I \cdot U \cdot \eta \quad (1)$$

în care I, respectiv U, reprezintă intensitatea și tensiunea curentului arcului,  $\eta$  fiind randamentul caloric la încălzirea materialului în plasmă.

În afara parametrilor electrici de funcționare ai generatorului, puterea calorică efectivă depinde de natura gazului generator, debitul acestuia și de o serie de parametri ai

generatorului (diametrul duzei, distanța dintre electrozi, etc.).

Natura gazului generator influențează randamentul caloric prin relația specifică, de la gaz la gaz, între conținutul caloric și temperatura acestuia. Gazele monoatomice prin încălzire prezintă o creștere a entalpiei datorită intensificării agitației termice a particulelor și ionizării. În cazul gazelor bi și poliatomice, entalpia sistemului crește și datorită disocierii moleculelor în atomi. Ca urmare, la aceeași temperatură a jetului, plasma gazelor poliatomice ( $N_2$ ,  $H_2$ ) are un conținut caloric mai mare decât plasma gazelor monoatomice (Ar, He). Pentru a ilustra cele arătate se prezintă în tabelul 2, temperatura și entalpia corespunzătoare pentru cele patru gaze generatoare de plasmă, mai frecvent utilizate.

**Tabelul 2. Temperatura și entalpia gazelor plasmagene mai des utilizate**

Gaz	Temperatura plasmei [°C]	Entalpia plasmei [KJ / g]
$N_2$	7200	45
$H_2$	5000	324
He	20000	238
Ar	14000	22

Rezultă astfel că pentru obținerea unor temperaturi ridicate este necesară utilizarea gazelor monoatomice, în timp ce pentru un transfer de căldură mai mare sunt indicate gazele biatomice sau poliatomice.

Entalpia jetului de plasmă depinde în mare măsură de debitul gazului generator. Creșterea debitului micșorează entalpia plasmei ca urmare a micșorării gradului de disociere și ionizare. În același timp, creșterea debitului determină creșterea randamentului caloric  $\eta$  prin scăderea pierderilor de căldură în exterior. Utilizarea acestei căi pentru creșterea randamentului caloric este limitat de scăderea temperaturii arcului de plasmă.

Repartiția temperaturii în jetul de plasmă – altă caracteristică importantă – depinde din punct de vedere al valorilor absolute de: tipul jetului, parametrii constructivi ai generatorului, natura gazului, etc. Întotdeauna însă, un jet de plasmă se caracterizează printr-un gradient mare de temperatură atât de-a lungul axei jetului cât și pe secțiunea transversală. Scăderea puternică a temperaturii în întregul volum al flăcării, face ca jetului de plasmă să i se poată atribui dimensiuni limită.



În figura 7 [35] se prezintă repartiția temperaturii într-un jet de plasmă de azot respectiv argon realizat de un generator de 15 KW, cu catod de wolfram și anod (duză) de cupru răcit cu apă, la un debit de gaz de aproximativ 30 l/min.

La generatoarele cu jet de plasmă de azot, alura caracteristicii arcului este căzătoare, putând avea chiar un minim (figura 8). Utilizând argonul pur, caracteristicile sunt în general applatizate.

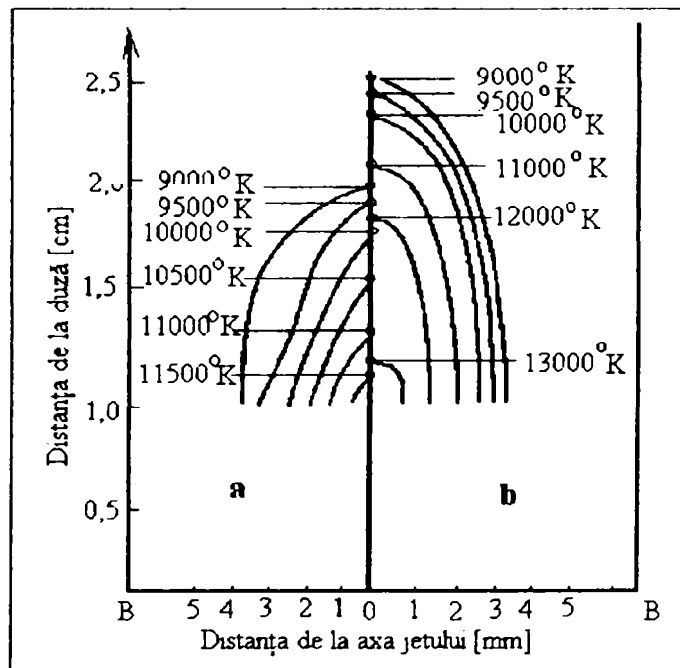


Fig.7. Repartizarea temperaturii într-un jet de plasmă de azot (a) și argon (b).

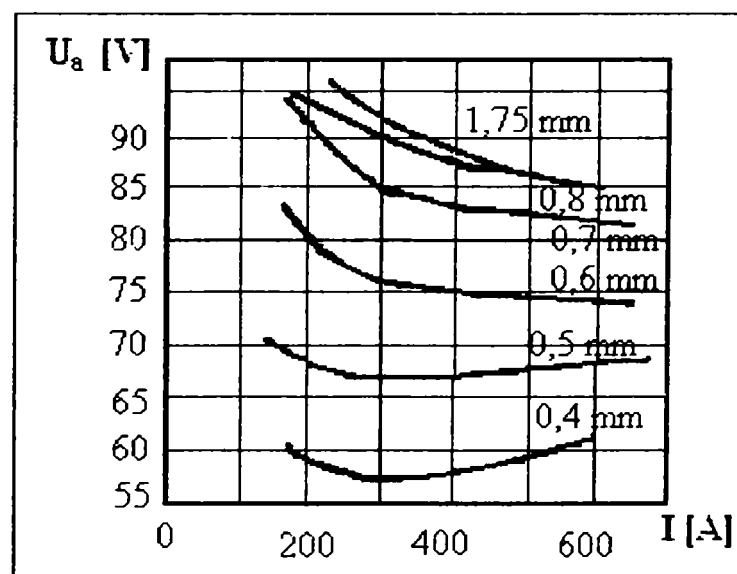


Fig.8. Variația caracteristicii arcului cu azot în funcție de distanța dintre electrozi pentru admisia axială ( $Q= 120$ l/min).

## 1.3.TEHNOLOGIA ACOPERIRILOR CU PLASMĂ

### 1.3.1.Principiul metodei. Echipament

În principiu metoda constă în trecerea unui material sub formă de pulbere sau sârmă prin jetul de plasmă. Datorită temperaturii înalte, materialul se topește, apoi este antrenat în jetul de gaz spre piesa ce urmează a fi acoperită. Particulele ajunse la suprafața de acoperit în stare plastică, aderă la suprafața acesteia, în baza unor mecanisme ce vor fi explicate ulterior.

În cazul acoperirii cu materiale sub formă de pulbere, aceasta se introduce în jetul de plasmă în direcție radială, prin intermediul unui sau a mai multor orificii practicate în ajutoraj, ori în exteriorul acestuia.

O instalație de acoperire cu plasmă este redată în figura 9 și are ca element de bază generatorul de plasmă pentru acoperire (figura 10). Generatorul de plasmă pentru acoperire trebuie să fie prevăzut cu un sistem de alimentare cu pulbere (dozatorul). Generatoarele de plasmă pentru acoperiri, pe lângă topirea pulberii trebuie să asigure și o accelerare suficientă a particulelor topite, pentru ca acestea să adere. Generatoarele de plasmă actuale lucrează la puteri între 25 –50 KW și presiuni ale gazului plasmagen de 3-4 at.

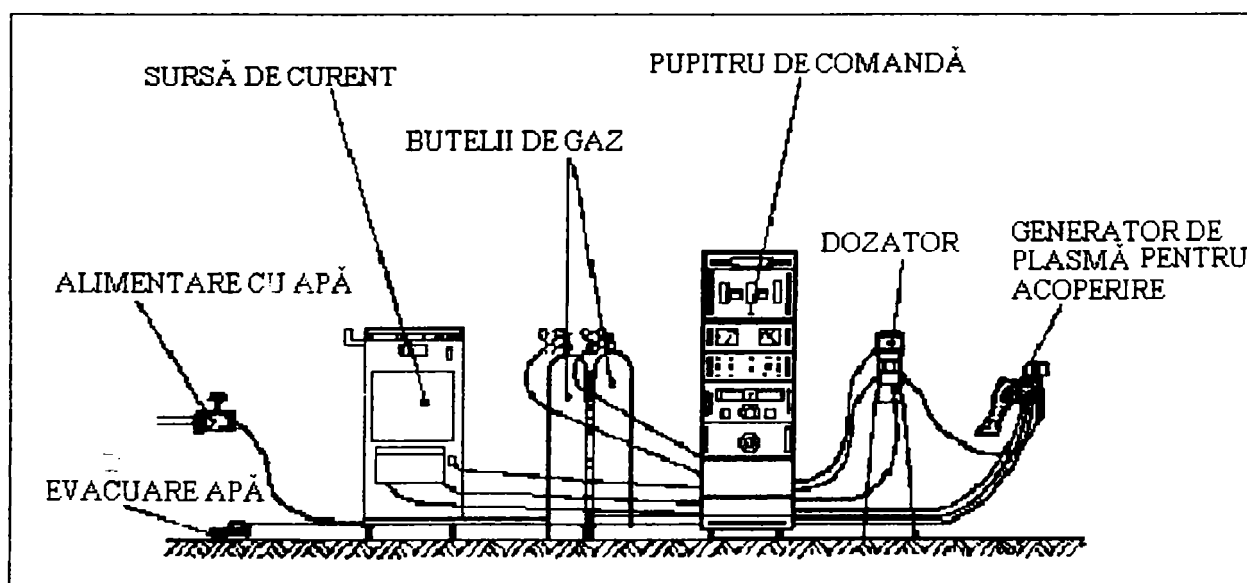


Fig.9.Componența unei instalații de plasmă pentru acoperire

Întrucât s-a constatat că între presiunea gazului plasmagen și calitatea stratului depus există o corelație directă, s-au făcut experimentări pentru utilizarea unor generatoare de plasmă destinate acoperirilor, utilizând presiuni de 25 –30 at și puteri de până la 200KW [36].

Tot ca o dezvoltare se prevede utilizarea generatoarelor de plasmă cu jet laminar, de mare entalpie. Acest mod de lucru este lipsit de zgomot și necesită un debit foarte mic de gaz. În acest caz însă, viteza jetului este redusă și pentru a remedia acest neajuns se insuflă un jet de gaz suplimentar pentru a adera [37].

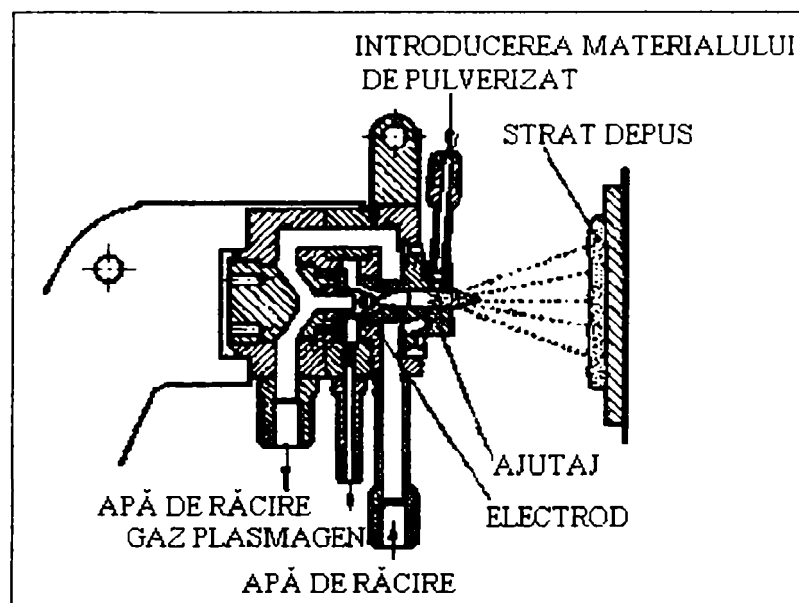


Fig.10. Generator de plasmă pentru acoperire

Un element foarte important al unei instalații de acoperire cu plasmă de care depinde în mare măsură calitatea stratului depus, este dozatorul de pulbere. Principala condiție care se impune acestuia este asigurarea unui debit de pulbere constant și reproductibil. Transportul pulberii de la dozator la generatorul de plasmă se face cu ajutorul unui gaz purtător.

Calitatea stratului depus, după cum se va vedea în continuare, depinde de mai mulți parametri, motiv pentru care calitatea unei instalații de acoperire cu plasmă se apreciază după rigurozitatea cu care aceasta poate controla și menține valorile prestabilite a acestor parametri.

Gazele plasmagene cele mai des utilizate sunt argonul, azotul, heliul și hidrogenul.

Dacă nu se impun anumite proprietăți gazului plasmagen în privința comportării acestuia din punct de vedere chimic, atunci se preferă utilizarea gazelor biatomice care transferă pulberii o cantitate mai mare de căldură.

Acoperirea în jet de plasmă are următoarele avantaje:

- temperatura ridicată a jetului de plasmă permite topirea materialelor cu puncte ridicate de topire, practic permite topirea oricărui material solid;
- temperatura de topire se poate regla prin schimbarea diametrului duzei și a regimului

de lucru a instalației:

- materialul depus conține o cantitate redusă de oxizi, datorită gazelor de lucru inerte;
- materialul depus are o aderență bună;
- se poate executa în afara atelierului și pe suprafețe oricât de mari.

Ca dezavantaje principale ale procedurii sunt:

- productivitate scăzută;
- zgomot și iradiere cu ultraviolete;
- prețul ridicat al utilajului și al cheltuielilor de exploatare.

### **1.3.2. Pregătirea suprafețelor**

Calitatea stratului depus prin pulverizare termică depinde esențial de pregătirea suprafețelor ce urmează a fi acoperite.

Pregătirea suprafețelor ce urmează a se acoperi prin pulverizare termică urmărește să realizeze o stare de curățire avansată (absența oxizilor sau a ruginii, a substanțelor grase sau a apei) precum și asigurarea unei anumite rugozități care să permită o bună aderență a materialului depus pe materialul de bază.

Calitatea stratului depus prin pulverizare termică depinde de pregătirea suprafețelor ce urmează a fi acoperite, dar și de geometria suprafeței de încărcat, cu influență deosebită asupra forțelor de aderență ale stratului depus pe suport.

În acest context, rezultanta tensiunilor de întindere care apar în straturile depuse prin pulverizare pe suprafețele convexe acționează spre centrul de curbură al suprafeței, îmbunătățind adeziunea stratului.

Alegerea variantei optime de prelucrare a suprafețelor în vederea asigurării unei rezistențe ridicate la exfoliere trebuie privită tot în contextul stărilor de tensiuni ce apar ca urmare a contracției termice la răcirea stratului.[75].

#### **Metode de pregătire a suprafețelor**

Pregătirea suprafețelor în vederea realizării acoperirilor termice prin pulverizare în jet de plasmă are în vedere realizarea unui spațiu destinat stratului de material depus și a unor suprafețe curate și rugoase. Acestea se realizează prin :

- îndepărtarea impurităților;
- îndepărtarea oxizilor;
- asperizarea.

Pentru realizarea acestor cerințe există metode specifice, dar sunt unele metode care realizează deopotrivă mai multe obiective propuse.

Astfel, dacă pentru îndepărtarea impurităților grase se folosește degresarea ca metodă specifică, îndepărtarea oxizilor se face atât prin metode specifice de decapare, dar se realizează și independent și în cazul aplicării metodelor de asperizare mecanică sau abrazivă.

Îndepărtarea impurităților se realizează prin curățire și asperizare.

Metodele de pregătire a suprafețelor sunt următoarele:

- curățirea;
- degresarea;
- decaparea;
- așchiera;
- asperizarea;
- depunerea stratului tampon.

**Curățirea** este procedeul prin care se îndepărtează de pe suprafața suportului impuritățile de tipul substanțelor grase, bituminoase sau de natură organică.

Curățirea se aplică obligatoriu ca fază inițială în pregătirea suprafețelor atunci când impuritățile sunt în cantitate mare și are drept scop principal protejarea de contaminare a materialelor folosite în fazele ulterioare cu impuritățile menționate. Curățirea se face prin radere cu rașchete sau spatule sau prin periere. Curățirea se poate efectua uscat sau folosind concomitent solvenți specifici pentru impuritățile prezente.

**Degresarea** este procedeul prin care se îndepărtează de pe suprafața de acoperit substanțele grase. Acest procedeu este de importanță majoră având în vedere faptul că și urmele de grăsime rămase în urma atingerii cu mâna a suprafeței de acoperit prejudiciază depunerea prin pulverizare.

Degresarea se realizează prin două metode diferite, în funcție de materialul folosit. Astfel distingem degresarea cu soluții apoase (soluții alcaline, de fosfați sau detergent) și degresarea cu solvenți organici (benzen, benzină, acetonă, toluen, triclorețan etc.).

Degresarea cu soluții apoase se realizează în cuve cu agitarea soluției la temperatura ambiantă sau prin fierbere. După realizarea degresării, suprafețele se spală cu jet de apă curată, mai apoi se usucă cu aer cald sau în etuve.

Degresarea cu solvenți organici se realizează prin imersie totală în cuva cu solvent sau cu jet de solvent. Folosirea jetului de solvent este avantajoasă pentru că se realizează mai rapid și este mai eficientă, dar necesită un consum mare de solvent. O altă metodă de

degresare cu solvenți organici este cea cu vapori de solvent. Această metodă este avantajoasă deoarece vaporii de solvent sunt total lipsiți de substanțe grase dar necesită consum de energie termică. Dezavantajele folosirii solvenților organici sunt acelea că aceștia sunt fie toxici sau iritanți, fie inflamabili, iar manipularea lor impune măsuri deosebite privind protecția personalului care execută aceste operații. Se recomandă o precauție deosebită la folosirea tetraclorurii de carbon, datorită toxicității acesteia.

În cazul unor materiale de bază care prezintă porozitate avansată, îndepărtarea substanțelor grase este foarte anevoioasă și uneori este imposibil de a fi îndepărtate, chiar și la o fierbere îndelungată în solvenți. În aceste cazuri se practică ca metodă de îndepărtare a substanțelor grase încălzirea materialului (dacă acesta permite) până la temperatura de descompunere a substanței grase (aproximativ 300°C pentru uleiurile uzuale)

**Decaparea** este metoda prin care se realizează îndepărtarea peliculei de oxizi de pe suprafața substratului atunci când acesta este metalic și are ca efect mărirea forțelor de adeziune între materialul depus și substrat.

Decaparea se realizează prin mijloace mecanice specifice prelucrării prin așchiere, cu materiale abrazive sau prin metode chimice sau electrochimice.

**Așchiera** este metoda de pregătire a suprafețelor prin care suprafața este degajată de o cantitate de material pentru a face loc depunerii unui strat de o anumită grosime. Așchiera mai are rolul de a pregăti suprafața prin reducerea neregularităților survenite mai ales la piesele uzate neuniform și constituirea unei geometrii adecvate a spațiului degajat în concordanță cu metoda de pregătire și de depunere ulterioară.

**Sablarea** este procedeul de asperizare a suprafeței care folosește un material abraziv granular proiectat cu viteză pe suprafața de asperizat.

Dintre procedeele de pregătire a suprafețelor în vederea încărcării prin pulverizare în jet de plasmă, sablarea este un procedeu deosebit de eficient nu numai din punctul de vedere al eliminării impurităților de pe suprafața piesei de sablat, ci și prin activarea energetică a substratului, realizată prin creșterea densității de defecte de structură (dislocații, vacanțe etc.)

De regulă, viteza granulelor de material abraziv este imprimată de un jet de aer, dar granulele de material abraziv pot fi proiectate și cu ajutorul forței centrifuge.

Instalațiile de sablare sunt în acest context cu aer comprimat sau centrifugale.

Instalațiile centrifugale au un rotor cu palete pe care este presărat prin cădere liberă un jet de material abraziv. Acesta este preluat de rotor și în virtutea forței centrifuge este proiectat cu viteză pe suprafețele ce urmează a fi sablate.

Instalațiile de sablare cu aer comprimat se bazează pe principiul antrenării granulelor de material abraziv de către un jet de aer sub presiune. Există și instalații de sablare care folosesc ca agent de vehiculare a materialului abraziv apa sub presiune, dar acestea nu se pot folosi pentru a pregăti suprafețele ce urmează a se acoperi prin pulverizare termică.

Accelerarea granulelor de material abraziv are loc în duza de ejecție pentru toate instalațiile de sablare, dar modul cum este adus materialul abraziv în duza de ejecție este diferit. Din acest punct de vedere instalațiile de sablare se împart în instalații de sablare cu absorbție și instalații sub presiune.

### 1.3.3. Procesul de pulverizare.

Trebuie să evităm greșeala de a aștepta ca proprietățile fizice ale materialului pulverulent să apară complet neschimbate în stratul de acoperire.

Procesul de pulverizare impune propriile sale limite în ceea ce privește producerea materialelor de acoperire. Cea mai importantă limită impusă o constituie natura direcțională a procesului de pulverizare. Materialul pulverizat nu va ajunge la colțuri sau în jurul acestora, așa cum se întâmplă în procesele de turnare. Pentru a obține materiale de acoperire relativ dense, este necesar ca pulverizarea să se realizeze la un unghi față de suprafața substratului de  $45^\circ$ . Pulverizarea la un unghi între  $90^\circ$  și  $45^\circ$  nu determină o modificare semnificativă a structurii învelișului. În schimb, pe măsură ce unghiul de pulverizare față de suprafață scade sub  $45^\circ$ , structura se modifică rapid datorită a ceea ce cunoaștem sub denumirea de efect de umbră. Pe măsură ce se formează particule mici pe suprafață, ele împiedică mișcarea celorlalte particule așa încât formează o "umbră" în spatele lor. Rezultatul pulverizării la un unghi ascuțit față de suprafață îl constituie obținerea unui strat de acoperire poros, cu multe spații goale neregulate. Spațiile goale produse astfel nu numai că slăbesc structura, dar au tendința de a colecta materialul fin de la pulverizare, rezultând o schimbare reală a chimiei învelișului aplicat.

Deoarece fluxul de pulverizare are un diametru considerabil (de regulă 12,7 mm) [32] este aproape imposibil să se obțină straturi de acoperitoare dense în găuri mai adânci. Găurile mici pot fi acoperite relativ bine, dacă adâncimea lor nu depășește diametrul. Găurile de dimensiuni mai mari, se pot umple până la orice adâncime dacă sunt suficient de mari pentru a permite pulverizarea la unghiul de înclinare corespunzător.

Aceeași problemă legată de efectul de umbră poate crea o serie de dificultăți în cazul pragurilor abrupte, dacă pulverizarea se aplică într-o singură direcție. Rezolvarea în acest caz îl constituie pulverizarea în colțuri așa încât ambele suprafețe ale colțului să fie lovite la  $45^\circ$  și colțul parțial umplut înainte de a trece la zona adiacentă.

În cele mai multe procese de pulverizare, învelișurile protectoare pulverizate nu sunt prea sensibile față de viteza transversală a jetului de pulverizare. Viteza transversală trebuie să fie reglată în așa mod încât materialul să se distribuie uniform și să nu existe spații goale la trecerile jetului de pulverizare. Se recomandă, în general, să se ajusteze viteza transversală astfel încât învelișul care rezultă să fie constituit din câteva straturi. Pentru straturile subțiri, cum ar fi cele de  $1-2 \mu\text{m}$  o singură trecere poate fi suficientă. Altfel, este recomandabil să existe mai multe treceri și nu să se încerce obținerea unui înveliș gros din doar o trecere. Motivul pentru această opțiune îl constituie faptul că la fiecare strat se formează retasuri și cantitatea de retasură per strat este funcție de grosimea stratului. De exemplu, învelișurile groase de  $60 \mu\text{m}$ , realizate din două sau trei straturi pot fi mai puțin omogene și au tendința de exfoliere între straturi.

Procesul de pulverizare nu produce o distribuție uniformă a particulelor în secțiunea transversală a jetului de pulverizare pe măsură ce lovește substratul. Motivul îl constituie faptul că procesul de pulverizare în sine este un proces de separare granulometrică. Trebuie înțeles că gazul purtător nu trece prin substrat ci ricoșează din acesta. Rezultă că orice particulă care lovește substratul trebuie să aibă o energie cinetică suficientă pe direcția lor spre substrat pentru a traversa jetul de gaz care ricoșează și pentru a ajunge la substrat. Se produce astfel o distribuție spectrală a particulelor : cele cu dimensiuni mari lovesc proba în centrul jetului, cele de dimensiuni mici în partea laterală a jetului iar cele și mai mici deviază și sunt purtate de gazul purtător, neatingând proba.

Procesul de pulverizare delimitează și determină dimensiunea minimă a particulelor care pot fi pulverizate cu o viteză dată a gazului sub presiune. Limita superioară a dimensiunii particulelor care pot fi pulverizate, depinde de capacitatea de încălzire a pistolului de pulverizare. Pentru obținerea unei texturi fine a stratului de acoperire, este de dorit să existe și particule fine.

Foarte importantă pentru procesul de pulverizare, este expresia "randament de depunere" care se referă la raportul, în greutate, între depunerea de material și materialul introdus în pistol, la acoperirea unei suprafețe mari și la distanță de margini.



## 1.4. FENOMENE FIZICE LA PULVERIZAREA ÎN JET DE PLASMĂ

Particulele injectate în jetul de plasmă sunt supuse unei încălziri și accelerări care au loc simultan. Ajunse la suprafața substratului, ele suferă o împrăștiere (sau deformare plastică după caz) și se răcesc cu o viteză ce poate ajunge la  $10^5 - 10^6$  K/s [40].

Regiunea de zbor liber a particulelor în jetul de plasmă este împărțită în mod convențional în trei zone:

- *Zona 1* corespunde regiunii în care particulele sunt în jetul de plasmă, în funcție de modul de injecție al pulberii. Zona 1 poate fi atât în interiorul cât și în exteriorul generatorului de plasmă.
- *Zona 3* corespunde stratului limită de la suprafața substratului, în care viteza normală pe acea suprafață este nulă. Aceasta este regiunea în care profilul vitezelor și temperaturii plasmelor este puternic afectat.
- *Zona 2* este în mod generic spațiul dintre zona 1 și zona 3. Cele trei zone nu sunt strict determinate fizic, ele având mai mult un rol în modelarea matematică a fenomenelor ce au loc.

În mod normal, atunci când distanța de pulverizare variază între 50...100 mm, zonele 1 și 3 ajung să se suprapună. Zona 2 are însă o importanță covârșitoare prin faptul că aceasta este regiunea de stabilizare a echilibrului termic între particule și plasmă. O zonă 2 prea extinsă va face ca particulele să aibă temperaturi mai ridicate ca a plasmelor ce le înconjoară, fiind o mărime critică la pulverizarea pulberilor de granulație ridicată cu conductivitate termică scăzută.

### 1.4.1. Topirea particulelor (interacțiunea particule - plasmă)

Obținerea unor straturi de acoperire de calitate ridicată impune condiția ca particulele pulberii să fie în marea majoritate topite la contactul cu substratul. Calculul matematic al procesului de topire ce are loc la pulverizarea în jet de plasmă impune cunoașterea mai multor elemente, dintre care cele mai importante sunt:

- distribuția temperaturii în jetul de plasmă, determinată teoretic sau experimental;
- timpul de staționare al particulelor în jetul de plasmă, care depinde de:
  - viteza jetului de plasmă;
  - granulația, forma și densitatea pulberii;
  - viteza de injecție a particulelor;

- temperatura gazului plasmagen, prin influența pe care o are asupra proprietăților termofizice ale gazului, în special densitatea, vâscozitatea și conductibilitatea termică
- mecanismul de transfer de căldură de la gaz la particulă.

### **Temperatura și viteza gazului plasmagen**

Temperatura și viteza gazului plasmagen depinde de numeroși factori, dintre care cei mai importanți sunt:

- geometria duzei și condițiile de lucru;
- parametrii de regim ai generatorului ( puterea arcului, compoziția și debitul gazului plasmagen, presiunea gazului plasmagen).

Predicția teoretică a distribuției de temperatură și viteză de-a lungul axei jetului de plasmă este deosebit de dificilă, datorită numărului mare de factori de care trebuie să se țină cont. În mod uzual, acestea se determină experimental, fie folosind tehnici spectrometrice, fie făcând măsurători de entalpie, care, funcție de poziție, pot fi convertite în temperaturi pe baza unor aproximații, folosind relația clasică:

$$H = \int C_p \cdot dT, \quad (2)$$

unde  $C_p$  este căldura specifică a gazului la presiune constantă.

S-au dezvoltat mai multe metode de măsurare a vitezei jetului de plasmă, dintre care cea mai eficientă este anemometria Doppler folosind laserii (LDA). Procedeu constă în injectarea în jetul de plasmă a unor particule de dimensiuni foarte mici ( 1-3  $\mu\text{m}$ ) care se dozează cu gazul plasmagen și se bazează pe presupunerea că viteza particulelor în fiecare punct al gazului plasmagen (plasmei) este egală cu viteza plasmei. Valori tipice ale temperaturii și vitezei într-o plasmă de azot la o putere de 29 kW, așa cum a fost determinată de A. Vardelle [41] sunt prezentate în figura 11.

Trebuie totuși evidențiat faptul că regimurile cu temperaturi foarte ridicate ale jetului de plasmă prezintă probleme la măsurarea proprietăților fizice folosind sonde de entalpie sau tehnica LDA. Problemele și erorile sunt generate de ipotezele simplificatoare că sondele de entalpie sau particulele injectate nu modifică câmpul de viteze al plasmei, dar sonda nu are în realitate dimensiuni neglijabile, afectând plasma. Sondele măsoară entalpia plasmei corespunzător unui regim staționar, care corespunde unor viteze de curgere reduse. La viteze apropiate sau mai ridicate decât cea a sunetului, este necesară utilizarea unor factori de corecție dependenți de numărul Mach al plasmei. În mod asemănător, particulele de mici

dimensiuni injectate în jetul de plasmă la procedeul LDA se topesc și se evaporă apărând probleme de măsurare a vitezei în zonele fierbinți ale plasmei.

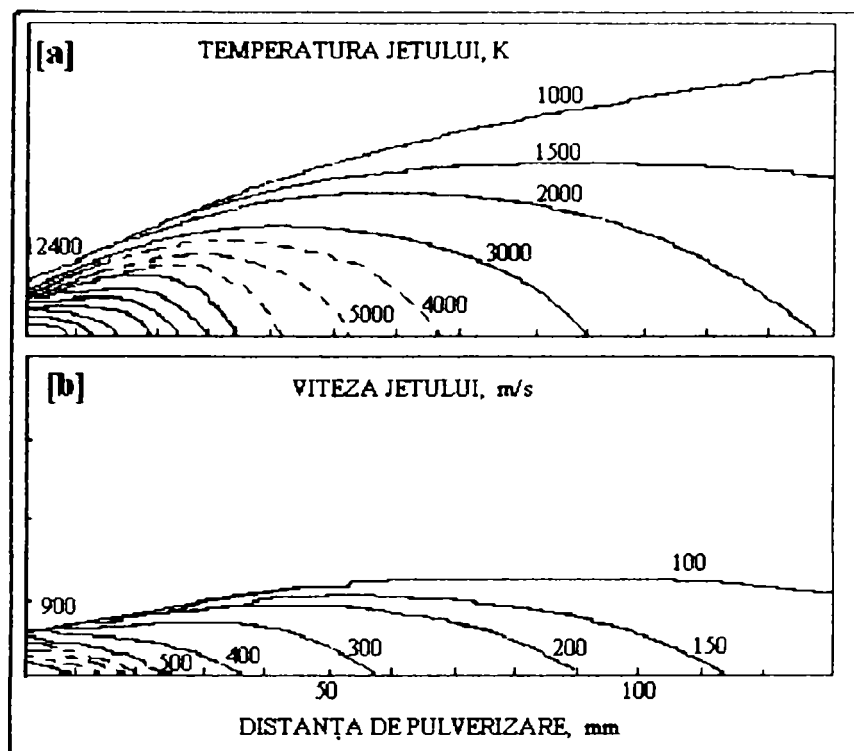


Fig.11. Profilul temperaturii și vitezei într-o plasmă de azot la o putere de 29kW [41]

În concluzie, cu toate că predicția teoretică exactă a efectului diferiților parametri de proces asupra parametrilor termofizici ai plasmei este dificilă, se pot face unele generalizări:

- o dată cu creșterea puterii arcului electric pentru o compoziție și un debit stabil al gazului plasmagen, temperatura medie, entalpia medie și viteza medie a jetului de plasmă vor crește;
- pentru o putere fixă a arcului electric, creșterea debitului de gaz plasmagen duce la scăderea temperaturii medii și entalpiei plasmei. Cu toate acestea, la o putere dată, pentru fiecare material în parte există un debit optim la care rata depunerii este maximă. Dacă debitul de gaz plasmagen se situează la valori prea mici, diametrul jetului este mare, deci viteza și temperatura nucleului jetului de plasmă sunt reduse. La debite mai mari decât cel optim, nucleul jetului de plasmă are temperatura și entalpia mai ridicată, dar diametrul jetului de plasmă este redus. În consecință numărul particulelor care vor traversa zone mai reci va fi mai ridicat ca proporție, reducând randamentul depunerii. De asemenea pot apărea fenomene de evaporare a unor particule.

De importanță deosebită la măsurarea temperaturilor plasmei, sunt metodele spectroscopice. Observarea spectroscopică a gazelor fierbinți permite simultan cu măsurarea temperaturii și identificarea componentilor din amestec. Avantajul specific al metodelor spectroscopice constă în aceea că nu este introdusă nici o perturbare în sistem, acesta fiind propriul său termometru [84].

### **Traectoria particulelor în jetul de plasmă**

Particulele rezultate prin topirea pulberii, antrenate fiind de gazul plasmagen, formează la părăsirea ajutorului un con (figura 12). Cele mai bune rezultate se obțin dacă acest con se suprapune peste conul format de jetul de plasmă. Cu cât unghiul de abatere dintre axele celor două conuri este mai mare, cu atât randamentul procesului de acoperire și calitatea stratului obținut scade datorită faptului că particulele ajung la suprafața de acoperit reci și nu mai aderă. Din acest punct de vedere, cele mai bune rezultate s-ar obține dacă admisia pulberii se face axial.

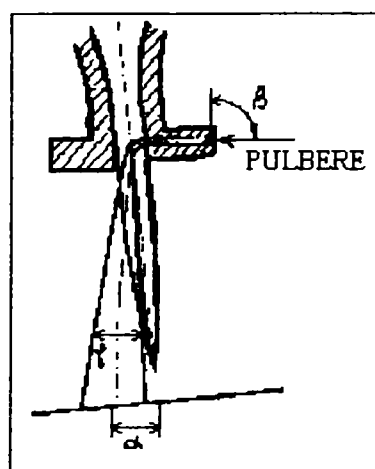


Fig.12. Introducerea pulberii în jetul de plasmă

Unghiul de abatere a conului particulelor față de axa jetului de plasmă depinde de viteza inițială a pulberii, de greutatea specifică a particulelor și de unghiul sub care se face admisia în jet a pulberii.

### **Viteza particulelor**

Referitor la viteza particulelor, câmpul de viteze al plasmei se poate afla în una din următoarele situații:

- viteza jetului de plasmă să fie mai mare decât a particulelor pulberii când pulberea va fi accelerată; aceasta corespunde duzei și porțiunii imediat adiacente;

- viteza particulelor să fie mai mare decât a jetului, ceea ce corespunde unei distanțe ridicate față de duză.

Pe baza experimentelor efectuate, [40] și [41] concluzionează următoarele:

- viteza maximă a particulelor crește la scăderea dimensiunii acestora, dar la distanțe mari de duză frânarea lor va fi mai puternică decât a particulelor de dimensiuni mari;
- la o granulație identică, particulele de densitate mai redusă vor fi accelerate mai puternic dar și efectul de frânare va fi mult mai accentuat;
- creșterea puterii electrice a arcului mărește viteza jetului de plasmă deci va mări viteza medie a particulelor;
- creșterea (până la un anumit nivel) a vitezei de injecție a pulberilor în jetul de plasmă permite penetrarea lor mai profundă în jet, deci obținerea unor viteze medii mai mari a particulelor.

#### **Transferul de căldură gaz - particule**

Particulele sunt încălzite de plasmă printr-o combinație de mecanisme ce au loc pe interfața particulă – gaz: conducție, convecție, radiație, bombardament electronic și recombinare atomică la suprafața particulei.

Majoritatea lucrărilor iau în considerare ca principal factor în transferul de căldură, transferul direct pe interfața solid – gaz. Modelele matematice ce încearcă descrierea fenomenelor ce au loc, pleacă de la ipoteze simplificatoare diferite, care pot fi încadrate în două mari categorii:

- modele ce pornesc de la premisa că, conductivitatea termică a particulelor este suficientă evitării formării gradientilor termici în secțiunea particulei;
- modele ce presupun prezența gradientilor termici în particule și sunt controlați de proprietățile termice ale materialului.

Fiecare din modele au dezavantaje inerente determinate de factorii neglijați în modelarea matematică. De aceea, cea mai bună soluție este utilizarea metodelor numerice, care pot lua în considerare un număr mult mai mare de factori decât modelarea matematică.

#### **1.4.2. Interacțiunea particulă – substrat**

În momentul impactului cu substratul, pulberile pot fi topite integral (picături), topite parțial sau netopite. În timp ce particulele topite integral suferă o deformare puternică și o

răcire accelerată, particulele netopite și parțial topite se deformează puțin, ducând la formarea unor straturi cu compactitate redusă și la obținerea unor rate de depunere reduse.

Interacțiunea particulă – substrat este controlată de trei fenomene: modificările morfologice la impactul cu substratul, transferul de căldură și aderarea particulelor pe substrat.

### **Modificări morfologice la impactul cu substratul**

Există mai multe moduri de comportare a particulelor la contactul cu substratul, iar modificările morfologice ce au loc vor depinde de gradul de “topire” al particulei și de natura impactului acesteia cu substratul. Există trei categorii tipice de “comportamente”:

- a) Atunci când particula nu este integral topită, filmul lichefiat de la suprafața ei se va împrăștia pe substrat (depunere), iar nucleul ei se va deforma plastic, luând o formă pseudo-sferică. Nucleul netopit al particulei poate de asemenea ricoșa, lăsând un gol în centrul “petei” formate și stratului.
- b) O particulă topită integral se împrăștie pe suprafață radial, formând un disc subțire. Cum acesta nu se împrăștie pe o suprafață plană, discul nu va avea grosime constantă, iar conturul nu va fi circular.
- c) Atunci când adeziunea disc – substrat este insuficientă, porțiunile exterioare ale discului fie că se rup, fie că se curbează către centru picăturii. Curbarea discului aplatizat este o consecință a stării de tensiune care apare pe interfața strat – substrat ca urmare a solidificării zonei exterioare (radial) comparativ cu centrul particulei.

Oricare ar fi modul de interacțiune particulă – substrat, vor fi două fenomene ce se desfășoară simultan: solidificarea particulei și curgerea sa radială

O analiză efectuată în [40], [45], [46] și [47] arată că viteza de “aplatizare” a particulei este cu câteva ordine de mărime mai mare decât viteza de solidificare; în consecință, picătura este complet aplatizată înainte ca ea să se fi solidificat într-o măsură semnificativă. Acest fapt permite studiul independent al celor două fenomene.

Numeroase studii experimentale au vizat evaluarea dependenței grosimii finale a solzului funcție de substrat, pulverizând Al și Pb pe Cu, Al sau oțel inoxidabil, dar grosimea finală a fost independentă de natura substratului.

Grosimea solzului unui material pulverizat în jet de plasmă depinde în principal de viteza picăturii și gradul ei de supraîncălzire, care controlează tensiunea superficială și vâscozitatea topiturii [40].

### **Transferul de căldură**

Viteza de răcire la impactul particulelor cu substratul este de așteptat să aibă valori ridicate, putând ajunge la  $10^5 - 10^6$  K/s. afectând unele proprietăți ale stratului cum sunt unii parametrii microstructurali (grad de subrăcire, granulația depunerii, distanța interdendritică), prezența fazelor metastabile, a soluțiilor suprasaturate sau fazelor vitrificate. Viteza de răcire va afecta de asemenea legătura metalurgică particulă – substrat (difuzie în stare solidă, topirea substratului).

Un rol important îl are viteza de răcire la realizarea straturilor groase printr-un număr redus de treceri : noile particule trebuie să lovească suprafața doar când cele ce au sosit anterior sunt integral solidificate.

Problema evaluării condițiilor practice de răcire a solzilor este deosebit de dificilă. date fiind numeroasele elemente care intervin: viteza particulei, gradul de supraîncălzire, rugozitatea suprafeței, temperatura și proprietățile fizico - chimice ale acestora. Mai mult, prezența oxizilor sau a solzilor cu muchii desprinse va reduce suplimentar coeficientul de transfer termic, deci viteza de răcire. În acest sens, pulverizarea cu plasmă pe suprafețe lustruite duce la formarea unor depuneri cu aderență slabă, datorită curbării solzilor.

Studii detaliate folosind microscopia electronică de baleiaj au indicat un mecanism cu totul diferit. Transferul de căldură solz – substrat are loc doar în zona nucleului solzului, extremitățile răcindu-se prin conducție termică spre centru [41].

### **Adeziunea particulă – substrat**

Adeziunea particulă – substrat este de o importanță deosebită, deoarece determină pe de o parte condițiile de transfer termic – deci viteza de răcire - iar pe de altă parte starea de tensiuni pe suprafață. În consecință, natura adeziunii determină eficacitatea îndeplinirii rolului funcțional al stratului. O aderență scăzută duce la exfolierea stratului sub sarcini reduse și variații de temperatură, precum și la scăderea rezistenței la coroziune.

## **1.5.CARACTERIZAREA STRATURILOR DEPUSE ÎN JET DE PLASMĂ**

### **1.5.1.Structura acoperirilor**

Întrucât procesul de pulverizare este unul direcțional , învelișurile care rezultă sunt lamelare. Ele sunt formate de aplatizarea particulelor topite pe măsură ce lovesc substratul sau materialul pulverizat anterior. Stratificările sunt, desigur, paralele la suprafața substratului. În scopuri practice, învelișul poate fi privit ca un mare număr de particule relativ aplatizate care se cimentează la un loc.

Deoarece fiecare particulă individuală lovește suprafața probei, se aplatizează în momentul impactului și se solidifică, are drept rezultat formarea de contracții. Per total, există o anumită tensiune reziduală care rămâne în particula solidificată. Având în vedere, că se solidifică strat după strat, tensiunile foarte mici în fiecare particulă sunt cumulative și întrucât rezultă o cantitate infimă de deformare de la fiecare particulă, se dezvoltă în acoperire, ca întreg, o tensiune sistematică. Straturile exterioare dezvoltă un efort de întindere, iar substratul, și uneori straturile interioare ale acoperirii dezvoltă un efort de comprimare .

Când se aplică un strat de acoperire pe un obiect cilindric cum ar fi un arbore, un ax, miezul va fi în compresie iar suprafața exterioară va dezvolta un efort de întindere. În cazuri extreme, această tensiune poate fi suficientă pentru a produce fisurarea acoperirii. Astfel de tensiuni pot fi diminuate sau chiar eliminate prin preîncălzirea substratului înainte de aplicarea acoperirii, astfel încât se reduce efortul de contracție. În cazul în care se aplică straturi de acoperire foarte groase pe suprafețe cilindrice unde se realizează o preîncălzire insuficientă sau chiar nu se efectuează preîncălzirea, absorbția căldurii de către suprafața cilindrică și expandarea acestuia în timpul pulverizării, se pot adăuga tensiunilor normale de la pulverizare și pot determina tensiuni inelare suficiente pentru a fisura învelișul.

Când se aplică straturi de acoperire pe suprafețe plane, efectul retasurării diferențiale va fi pe direcția pe care învelișul are tendința de a se ridica pe margini. În cazul în care este vorba de straturi de acoperire groase și material cu grad de contracție ridicat, acesta poate determina fie desprinderea stratului spre margini, fie desprinderea completă a stratului. Alegerea corectă a materialelor ținând cont de caracteristicile de contracție și dilatare, împreună cu utilizarea judicioasă a preîncălzirii, remediază în general acest neajuns.

Când se pulverizează un strat de acoperire pe diametrul interior, există tendința stratului de acoperire de a se contracta, lucru care trebuie luat în considerare.

În figura 13 este prezentată structura caracteristică a unui strat depus în plasmă.

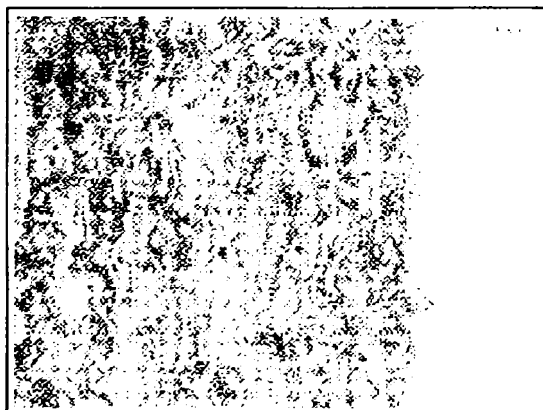


Fig. 13. Structura unui strat depus în plasmă.



Utilizarea jetului de plasmă ca sursă termică nu poate modifica această structură, însă poate aduce unele îmbunătățiri, în special în domeniul depunerilor materialelor ceramice și refractare.[85].

În plus, temperatura jetului de plasmă fiind ridicată, particulele se topesc bine și straturile sunt dense și destul de omogene. Porozitatea acoperirilor depuse prin pulverizare în jet de plasmă este o consecință a modului specific de formare al acestora.

În cazul acoperirilor de protecție anticorosivă, porozitatea are o importanță deosebită, știut fiind faptul că aceasta este în directă legătură cu permeabilitatea stratului la agentul corosiv. Sunt însă cazuri în care se urmărește o porozitate cât mai mare, în special la straturile izolante termic, sau suprafețe abrazive. Aceasta se poate obține prin utilizarea unei pulberi cu o granulație cât mai mare, sau prin aplicarea unui tratament termic. Prin încălzire peste temperatura de recristalizare, structura lamelară a stratului se transformă într-o structură sub formă de granule.

### **1.5.2. Aderența acoperirilor în jet de plasmă**

Aderența este fenomenul care are loc la aducerea în contact a două suprafețe solide datorită forțelor de atracție care se exercită între moleculele sau atomii celor două suprafețe [58].

Cu toate că aderența are un caracter general, ea poate fi pusă în evidență numai dacă unul din solidele care vin în contact este subțire sau de dimensiuni mici și dacă suprafețele care vin în contact sunt foarte bine curățite. Când dimensiunile suprafețelor care vin în contact sunt mari, punctele de contact reprezintă numai o infimă parte din suprafața totală astfel că aderența care se produce în aceste puncte este slabă, dacă ea se raportează la întreaga suprafață a corpurilor. Dacă unul din corpuri este subțire și flexibil sau are dimensiuni mici, el se va mula pe asperitățile celeilalte suprafețe, astfel încât suprafețele de contact se vor mări și implicit aderența va fi mai bună. Un efect favorabil asupra aderenței îl are plasticitatea corpurilor care vin în contact. Cu cât plasticitatea acestora va fi mai ridicată cu atât aderența va fi mai puternică.

S-a demonstrat că forța de adeziune ( aderența) este proporțională cu suprafața de contact care rezultă din deformarea plastică a asperităților. Cu cât prelucrarea suprafețelor va fi mai bună, cu atât aderența va fi mai bună.

### **Mecanismul aderenței**

Pentru a studia mecanismul aderenței sunt necesare :

A. Prezentarea stării în care se găsesc particulele și substratul în momentul impactului;

B. Prezentarea succesiunii fazelor prin care trece o particulă din momentul impactului până la solidificare.

A. Starea în care se găsesc particulele de pulbere în momentul impactului este caracterizată prin :

- granulație : în conformitate cu cerințele procedurii de acoperire utilizat;
- compoziție chimică : în conformitate cu cerințele pe care va trebui să le îndeplinească stratul de acoperire;
- viteza : depinde de procedeul de acoperire utilizat;
- temperatura : depinde de procedeul de acoperire utilizat;
- starea de agregare : lichidă, semilichidă sau solidă cu un grad ridicat de plasticizare.

Starea în care se găsește materialul substratului în momentul impactului este caracterizată prin :

- forma de livrare : semifabricat cu dimensiunile înscrise în documentația de execuție;
- compoziția chimică și caracteristicile mecanice : sunt cele rezultate dintr-un calcul de dimensionare al produsului;
- temperatura : are valoarea necesară stabilită prin tehnologia de acoperire;
- structura : este conformă cu compoziția chimică și metoda de obținere;
- starea suprafeței : este în conformitate cu documentația și cu tehnologia de acoperire prescrisă.

B. Fazele prin care trec particulele de pulbere din momentul impactului (inclusiv) sunt :

1. Impactul cu suprafața substratului
2. Deformarea pe suprafața substratului
3. Udarea suprafeței substratului
4. Solidificarea particulelor
5. Coeziunea particulelor cu suprafața substratului
6. Reacțiile particulelor în fază solidă cu suprafața substratului.

Pentru explicarea mecanismului aderenței se va proceda la o analiză detaliată a fiecăreia din fazele de mai sus.

Din punct de vedere al plasticității pe care o au în momentul impactului, particulele se clasifică astfel:

- particule în stare topită vâscoasă
- particule în stare semitopită vâscoasă
- particule în stare plastică
- particule în stare elastică.

În funcție de starea în care se află în momentul impactului particulele interacționează în mod diferit cu suprafața substratului. O reprezentare schematică a modului în care particulele din jetul de plasmă reacționează la contactul cu suprafața substratului este prezentată în figura 14.

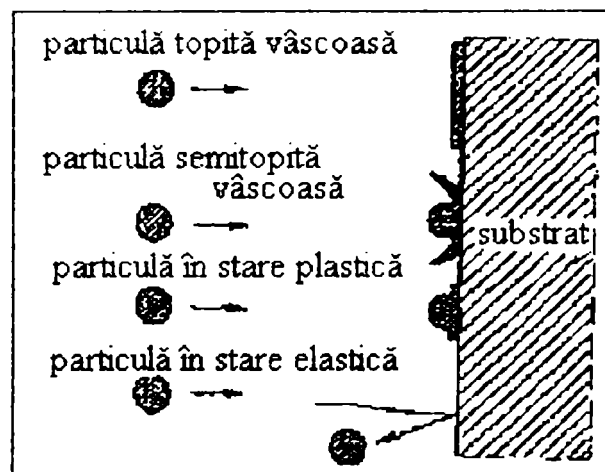


Fig. 14. Modul de interacțiune al particulelor din jetul de plasmă cu substratul

### 1. Impactul

În momentul impactului se stabilește un contact punctiform între particulă și substrat. Acum aderența particulei la suprafața substratului este de natură mecanică, particula având tendința de a se agăța de asperitățile suprafeței substratului. Deci acum se poate vorbi de o **aderență mecanică** a particulelor la suprafața substratului. Temperatura particulei este ridicată, iar presiunea în punctul de contact are valori ridicate. În momentul impactului există condițiile de formare a unei suduri între particulă și substrat. Se presupune că din acest moment începe transferul de căldură de la particulă la substrat.

### 2. Deformarea

Deformarea particulei pe suprafața substratului se face cu o viteză foarte mare. Particula va începe să se muleze pe suprafața substratului. Suprafața de contact se mărește. La sfârșitul acestei perioade suprafața de contact va avea valoarea maximă. Suprafața de contact dintre particula deformată și substrat se definește în această lucrare ca fiind o interfață

elementară. Acesta este momentul în care începe formarea interfeței strat - substrat.

Presiunea de contact este încă de valoare ridicată, iar temperatura particulei de asemenea (se poate presupune acest lucru deoarece transferul termic dintre particulă și substrat nu a fost intens, contactul dintre ele fiind încă punctiform) : se formează puncte de sudură între particula deformată și substrat. Acest tip de aderență cu formarea de puncte de sudură este **aderența metalurgică**, care în opinia unor cercetători determină obținerea unor valori ridicate ale aderenței. Mărindu-se suprafața de contact dintre particulă și substrat se mărește transferul termic și se creează astfel condiții favorabile producerii transformărilor de fază :

- în particula care suferă o răcire cu viteză ridicată
- în substrat care local primește o cantitate de căldură de la particulă.

Transferul termic început în această fază va continua în faza următoare. Desfășurarea acestei faze se produce într-un interval foarte scurt. Durata acestei faze depinde de :

- temperatura particulei
- viteza particulei
- de tipul materialului particulei ( plasticitatea la o temperatură dată).

### 3. Udarea

Prin deformare particula se întinde pe suprafața substratului. Acest fenomen este similar cu acela în care o picătură dintr-un lichid se întinde pe suprafața unui solid. Prin similitudine această fază a primit numele de udare a suprafeței. Aderența în această fază se realizează și ca urmare a tensiunii superficiale a peliculei de lichid. Această formă de aderență este denumită **aderență superficială**. După unii cercetătorii această peliculă se dispersează în momentul impactului particulei. La sfârșitul fazei de udare particula deformată va avea suprafața de contact maximă cu substratul și grosimea minimă. În acest moment interfața elementară are valoare maximă. O secțiune printr-o particulă deformată are forma unei lamele care este lipită de substrat. Prin această analiză se poate explica aspectul lamelar al structurii unui strat de acoperire. Forma de lamelă a particulei deformate favorizează un schimb termic maxim între particulă și substrat , transfer termic care se realizează cu viteză mare. La sfârșitul acestei faze particula a cedat întreaga ei cantitate de căldură substratului. Întrucât în totalitate , intervalul de timp scurs din momentul impactului până la sfârșitul acestei faze este scurt, rezultă că viteza de răcire a particulei este foarte ridicată.

### 4. Solidificarea

Solidificarea fiind terminată, s-a definitivat interfața elementară dintre particulă și

substrat. Prin însumarea tuturor interfețelor elementare se obține interfața strat – substrat.

Datorită răcirii particulei se produce o contracție mecanică a acesteia. Ca urmare a acestei contracții se manifestă aderența mecanică între particulă și substrat, dar se produc și tensiuni la nivelul interfeței elementare și implicit la nivelul interfeței strat – substrat.

#### 5. Coeziunea

Datorită presiunii de contact de valoare ridicată dintre particulă și substrat, se realizează o coeziune între ele.

#### 6. Reacția particulelor în faza solidă

Particulele dispun în momentul impactului de o energie termică ridicată pe care o cedează substratului. Chiar dacă particulele au o masă extrem de redusă comparativ cu cea a substratului, căldura cedată de ele este suficientă pentru a provoca recristalizarea porțiunilor puternic deformate ale substratului. Porțiunile deformate ale rețelei cristaline a substratului sunt de dimensiuni comparabile cu cele ale particulei. Particulele determină în punctele de contact cu substratul o încălzire locală a acestuia. Această încălzire provoacă **transformări de fază** ale substratului. Compozițiile chimice ale substratului și ale particulelor sunt diferite. Acest lucru favorizează formarea unor zone de reacție între particule și substrat. Datorită energiei de activare de la suprafața substratului și de la suprafața particulei, energii ale căror valori cresc cu creșterea temperaturii, precum și datorită densității de defecte de la suprafața substratului, apare un fenomen de chemisorbție. Deci în această fază a formării stratului se manifestă **aderența fizică**. Ca urmare a compozițiilor chimice diferite se creează condițiile de producere a difuziei la nivelul interfeței strat – substrat. Studii efectuate asupra difuziei în acoperirile termice arată că aceasta poate fi unul din mijloacele de sporire a aderenței. Se poate spune că în această fază a formării stratului se manifestă **aderența difuzivă**.

#### Factori de influență ai aderenței

Se grupează astfel :

- A. Factori de proces
- B. Factori în legătură cu procesul

#### A. Factori de proces

În această categorie intră toți acei factori care sunt legați direct de procesul de acoperire în plasmă și care îl influențează în mod direct, cum ar fi :

- a. materialul substratului
- b. tipul de material utilizat la pulverizare

- c. temperatura particulelor în jet
- d. viteza de deplasare a particulelor în jet
- e. mărimea particulelor care se pulverizează
- f. distanța de pulverizare
- g. unghiul de metalizare
- h. mediul în care se realizează procesul de pulverizare
- i. cantitatea de oxizi din strat

#### B. Factori în legătură cu procesul

În această categorie intră toți acei factori care nu sunt legați direct de procesul de pulverizare ci numai de pregătirea procesului și de operații ulterioare procesului, dar care influențează aderența stratului de acoperire. Acești factori sunt:

- j. pregătirea suprafeței substratului
- k. peîncălzirea substratului
- l. tratamente ulterioare procesului de acoperire.

#### A. Factori de proces

- a. Materialul din care este confecționat substratul influențează asupra aderenței stratului prin compoziție chimică și structură. Utilizând același procedeu de pulverizare, aceeași pulbere ca material de adaos însă utilizând materiale diferite ca substrat se obțin valori diferite ale aderenței.
- b. Tipul de material care este utilizat la pulverizare influențează asupra aderenței. S-a observat că se obțin valori diferite ale aderenței când se utilizează același substrat, același procedeu de pulverizare însă se utilizează pulberi diferite.
- c. Temperatura particulelor în jetul de plasmă este un factor care are o influență importantă asupra stratului depus. Ea influențează în mod decisiv starea în care se află particulele în momentul impactului.
- d. Viteza de deplasare a particulelor în jet și mai ales viteza în momentul impactului constituie un factor cu o influență importantă asupra stratului depus. Ea influențează în mod favorabil fenomenul de aderență.
- e. Mărimea particulelor care se pulverizează influențează în mod negativ fenomenul de aderență. Acest lucru poate fi explicat prin aceea că odată cu creșterea dimensiunii particulelor scade cantitatea de căldură pe fiecare particulă ceea ce influențează în

mod direct starea particulei în momentul impactului.

- a. Efectuând experiențe cu același material de pulverizat , cu aceeași granulometrie, cu aceeași parametri ai regimului de pulverizare, dar variind distanța de pulverizare se observă că la fiecare procedeu de pulverizare aderența prezintă un maxim pentru domenii restrânse de distanțe de pulverizare.
- b. La acoperirea unor piese plane s-a observat că aderența se modifică dacă se modifică unghiul pe care-l face axa jetului cu suprafața substratului. Valorile maxime ale aderenței se obțin atunci când axa jetului de pulverizare este perpendiculară pe suprafața substratului. Dacă valoarea unghiului scade sub  $90^\circ$  valoarea aderenței scade pe măsura scăderii unghiului [48].
- c. Pentru procedeele de pulverizare pentru care au fost dezvoltate și variante de desfășurare în incinte închise cu atmosferă controlată se observă influența pozitivă a acestor condiții de desfășurare ale procesului asupra fenomenului de aderență. Elocvent în acest sens este pulverizarea cu jet de plasmă în atmosferă controlată, comparată cu acoperirea cu jet de plasmă la presiune atmosferică.
- d. Cantitatea de oxizi din substrat este un factor rezultat al procesului de pulverizare și are o influență negativă.

#### B. Factori în legătură cu procesul

- e. Pregătirea suprafeței substratului are o influență deosebită asupra aderenței. Suprafața substratului constituie viitoarea interfață strat – substrat. O suprafață a substratului bine pregătită pentru acoperire corelată cu un proces de pulverizare bine condus, influențează în mod pozitiv fenomenul de aderență și implicit calitatea stratului depus.
- f. Calitatea materialului sub stratului și geometria piesei sunt elemente decizionale principale în ceea ce privește preîncălzirea. Preîncălzirea poate conduce la deformații ale piesei. Desfășurarea procesului de pulverizare cu preîncălzirea substratului conduce la mărirea plasticității substratului în momentul impactului. Aceasta corelată cu plasticitatea particulelor influențează în mod favorabil fenomenul de aderență . Preîncălzirea substratului înseamnă acumulare de căldură în substrat ceea ce va contribui și la reducerea vitezei de răcire a ansamblului strat – substrat. Acest lucru favorizează aderența difuzivă. Deci în cazul preîncălzirii

substratului se constată creșterea ponderii mecanismelor de aderență metalurgică și difuzivă și scăderea ponderii mecanismelor de aderență mecanică, fizică.

1. S-au efectuat numeroase cercetări în ceea ce privește aplicarea unor tratamente ulterioare acoperirii. Aceste tratamente aplicate straturilor au drept scop îmbunătățirea calității. Pentru mărirea compactității stratului depus se poate recurge la presarea izostatică la cald, la încălzirea prin inducție.

Factorii care influențează fenomenul de aderență nu acționează dispart. În timpul procesului de acoperire acțiunea și efectele lor se suprapun, mecanismul după care acționează ei este complex.

### **1.5.3. Tensiunile reziduale din acoperirile în jet de plasmă**

Formarea tensiunilor reziduale la acoperirile în jet de plasmă reprezintă un proces foarte complex. Mai mulți factori, cum ar fi materialul din care este alcătuit substratul, grosimea acestuia, proprietățile fizice atât ale substratului cât și a materialului de acoperire, viteza de acoperire, viteza relativă a jetului de plasmă, etc., determină starea finală a tensiunii reziduale a stratului de acoperire la temperatura camerei.

Diverși autori prezintă modele referitoare la originea tensiunilor reziduale în acoperirile metalice și ceramice prin pulverizare în jet de plasmă. Multe din aceste modele sunt pur calitative și nu relevă decât semnul tensiunii din stratul de acoperire, de compresiune sau de dilatare.

Takeuchi c.s.[54], Elsing c.s. [55, 56, 57] și Buckley-Golder [52, 53] prezintă modele cantitative pentru calcularea tensiunilor reziduale.

#### **1.5.3.1. Formarea tensiunilor în timpul pulverizării în jet de plasmă**

Formarea tensiunilor în acoperirile sub jet de plasmă poate fi împărțită în trei etape.

Prima etapă se referă la solidificarea particulelor izolate. Datorită mării diferențe de temperatură între substrat și particule, vor apărea tensiuni de întindere în aceste particule. În literatură, această primă etapă este denumită răcire primară.

A doua etapă implică încălzirea substratului în timpul procesului de acoperire, datorată transferului de căldură de la stratul de acoperire la substrat. Aceasta are drept rezultat dilatarea substratului, care produce tensiuni de dilatare în partea deja depusă a stratului de acoperire. În vecinătatea acestei zone, straturile nou depuse se solidifică pe un substrat „extins”.



A treia etapă descrie tensiunile provocate de răcirea sistemului substrat-strat acoperitor, după încheierea procesului de acoperire. În literatură această a treia etapă este cunoscută drept răcire secundară.

Aceste trei etape împreună determină tensiunea reziduală din stratul de acoperire și din substrat. În general, răcirea primară nu este luată în considerare în modelele prezentate în literatură. Doar Takeuchi ține cont de răcirea primară prin introducerea unui termen suplimentar de tensiune, reprezentând tensiunile provocate de răcirea primară, descriind în ecuațiile sale starea de tensiune a sistemului substrat-strat de acoperire la temperatura mediului ambiant. Takeuchi nu ține cont de evoluția în timp a temperaturii, așa cum este ea descrisă în etapa a doua. El presupune că substratul are o anumită temperatură de plecare și că stratul de acoperire este depus printr-o singură trecere. Elsing, dimpotrivă, ține cont de evoluția în timp a temperaturii, calculând câmpurile de temperatură variabilă create în timpul pulverizării straturilor. Aceste câmpuri de temperatură sunt folosite pentru calcularea tensiunilor reziduale. Totuși, răcirea primară este neglijată în aceste calcule.

### **Tensiunea datorată răcirii primare**

Se consideră că coeficientul de dilatare termică a substratului este mai mare decât coeficientul de dilatare termică a stratului de acoperire.

În literatură, tensiunile datorate răcirii primare sunt reprezentate în principal prin ecuația [54]:

$$\varepsilon = \alpha_c (T_m - T_s) , \quad (3)$$

în care:  $\varepsilon$ : tensiunea în particulă ;

$\alpha_c$ : coeficientul de dilatare termică a particulei;

$T_m$ : punctul de topire a particulei;

$T_s$ : temperatura substratului.

Tensiunile datorate răcirii primare pot fi corelate cu temperatura de contact  $T_c$  [58]. Temperatura de contact  $T_c$  între particula în curs de solidificare și substrat rămâne constantă în timpul procesului de solidificare. Efortul maxim ce apare în particulă este prin urmare egal cu:

$$\varepsilon = \alpha_c ( T_m - T_c ) , \quad (4)$$

în care:  $T_c$ : temperatura de contact între particulă și substrat;

$\alpha_c$ : coeficientul de dilatare termică a particulei pulverizate

Tensiunea de dilatare în particulă, produsă de efort este prin urmare egală cu  $\varepsilon \cdot E_c$ , unde  $E_c$  este modulul lui Young al particulei. Trebuie notat că atât  $\alpha_c$  cât și  $E_c$  depind de temperatura  $T$ .

După solidificare, temperatura în particulă scade brusc până la temperatura substratului  $T_s$ . Substratul de sub particula solidificată s-a dilatat datorită căldurii latente a particulei. Efortul maxim provocat de răcirea de la temperatura de contact până la temperatura substratului este egal cu:

$$\alpha_{T_c-T_s} = (\alpha_c - \alpha_s) \cdot (T_c - T_s) , \quad (5)$$

în care:  $\alpha_s$ : coeficientul de dilatare termică a substratului;

$T_s$ : temperatura substratului.

În ecuația de mai sus se presupune că substratul de sub particula în curs de solidificare se dilată liber. Acest lucru nu este adevărat. Partea de substrat de sub particulă este înconjurată de material solid, astfel încât dilatarea liberă nu este posibilă. Din acest motiv, efortul produs prin răcirea până la temperatura substratului este mai mic decât cel dat de ecuația 5.

Efortul într-o particulă la temperatura mediului ambiant este egal cu efortul de dilatare produs prin răcirea de la  $T_m$  la  $T_c$ , minus efortul provocat de contracția substratului metalic. Atunci când substratul și materialul de acoperire sunt aceleași, efortul va depinde doar de temperatura de contact.

### **1.5.3.2 Model de calcul al tensiunilor reziduale în acoperirile sub jet de plasmă**

În cele ce urmează se va prezenta un model de calcul al tensiunilor reziduale. Vor fi descrise cele trei etape de formare a tensiunii: răcirea primară, încălzirea și dilatarea sistemului substrat-strat de acoperire și răcirea până la temperatura ambiantului a substratului și a stratului de acoperire. Ecuațiile care descriu dilatarea și contracția sistemului substrat-strat de acoperire sunt date de Elsing, Knotek și Balting [55, 56, 57]. Se introduce și un termen suplimentar pentru efectul răcirii primare asupra formării de tensiuni în stratul de acoperire și în substrat. Elsing a utilizat câmpurile de temperatură staționară în calculele sale. În modelul următor, se folosesc câmpuri de temperatură staționară.

#### **Tensiunea provocată de încălzirea și răcirea substratului**

#### **în timpul procesului de pulverizare**

Acest paragraf descrie formarea tensiunilor în stratul de acoperire, datorate dilatării și contracției substratului: așa-numita răcire secundară când atât substratul cât și straturile de

acoperire deja depuse se dilată. Prin urmare, straturile de acoperire proaspăt depuse se solidifică pe un substrat dilatat. În momentul răcirii până la temperatura ambientului, substratul metalic se contractă mai mult decât stratul ceramic care îl acoperă, ceea ce duce la formarea unei componente de tensiune de compresie care va acționa asupra stratului de acoperire.

Un substrat în formă de bandă (figura 15) cu grosimea  $t_s$  și cu lungimea inițială, la temperatura ambientului de  $l_{s0}$  este acoperit cu un strat de acoperire. Stratul se depune în  $n_c$  elemente de grosime egală. Grosimea finală a stratului este  $t_c$ . Substratul este de asemenea împărțit în elemente. Grosimea acestora este egală cu grosimea elementelor de acoperire.

Datorită căldurii emanate de stratul de acoperire în timpul solidificării și răcirii, substratul și elementele de acoperire deja depuse se încălzesc și se dilată. Substratul nu se poate dilata liber, ci este parțial restricționat de stratul acoperitor, a cărui dilatare termică este scăzută. Odată cu creșterea grosimi stratului de acoperire, rigiditatea acestuia crește și dilatarea substratului este restricționată și mai mult. Lungimea totală  $l_{tot}$  a substratului și a stratului de acoperire după încheierea procesului de pulverizare este descrisă de ecuația (6) dată de Elsing, Knotek și Balting [55, 56, 57]. Această ecuație dă lungimea  $l_{tot}$  atunci când combinația substrat-strat de acoperire este încă la temperatura sa finală, după depunerea ultimului element de acoperire.

$$l_{tot} = \frac{n_s \cdot E_s + n_c \cdot E_c}{\sum_{i=1}^{n_s} \frac{1}{l_{osi} (1 + \alpha_s \cdot \Delta T_i)} \cdot E_s + \sum_{i=1}^{n_c} \frac{1}{l_{oci} (1 + \alpha_c \cdot \Delta T_i)} \cdot E_c} \quad (6)$$

unde:

$l_{tot}$ : lungimea totală a combinației substrat - strat de acoperire, la încheierea procesului de pulverizare

$n_s$ : numărul total de elemente ale substratului

$n_c$ : numărul total de elemente de acoperire

$E_s$ : modulul Young al substratului [Pa]

$E_c$ : modulul Young al stratului de acoperire [Pa]

$l_{osi}$ : lungimea elementului substratului la temperatura ambientă [m]

$l_{oci}$ : lungimea elementului de acoperire [m]

$\alpha_s$ : coeficientul de dilatare termică a substratului

$\alpha_c$ : coeficientul de dilatare termică a stratului de acoperire

$\Delta T_{si}$ : temperatura elementului de substrat  $i$

$\Delta T_{ci}$ : temperatura elementului de strat de acoperire  $i$ .

Lungimea  $l_{0ci}$  a elementului stratului de acoperire este determinată de dilatarea combinației substrat strat de acoperire, provocată de straturile depuse anterior.

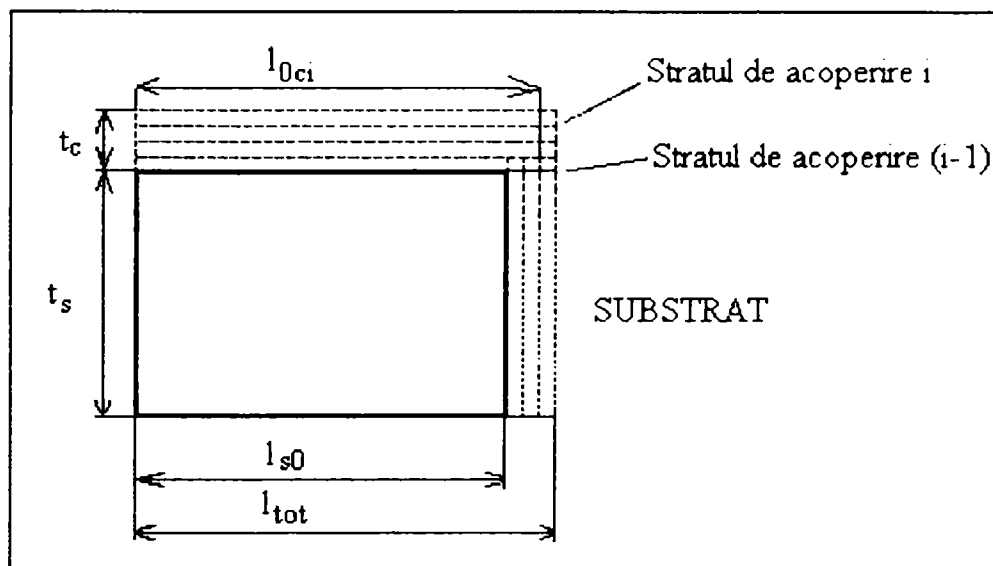


Figura 15. Sistemul folosit pentru calcularea tensiunilor datorate încălzirii substratului și stratului de acoperire în timpul procesului de acoperire.

Fiecare strat depus provoacă încălzirea substratului și a straturilor de acoperire deja depuse. Drept urmare, are loc o dilatare a ansamblului substrat-strat de acoperire. Elementele de acoperire se vor solidifica pe un substrat dilatat. În momentul răcirii până la temperatura ambiantului, combinația strat de acoperire-substrat se contractă. Ca urmare, apar tensiuni de comprimare în stratul superficial.

Datorită faptului că substratul se dilată mai mult decât stratul de acoperire, acesta din urmă este încărcat de tensiuni de dilatare, iar substratul de tensiuni de comprimare.

Tensiunea în elementul de acoperire, după depunerea ultimului strat de acoperire și după ce acesta, ca și substratul s-au stabilizat la temperatura finală, poate fi descrisă de ecuația 7.

$$\sigma_{cni} = \left[ \frac{l_{tot}}{l_{0cn} (1 + \alpha_c \cdot \Delta T_{cn})} - 1 \right] \cdot E_c \quad (7)$$

Unde:  $\sigma_{cni}$ : tensiunea pentru stratul de acoperire  $i$  la temperatura  $T_i$  [Pa]

$l_{0cn}$ : lungimea elementului de acoperire depus [m]

$\Delta T_{cn}$ : diferența între temperatura stratului de acoperire  $i$  și temperatura finală [K].

Tensiunea în substrat poate fi acum descrisă de:

$$\sigma_{smi} = \left[ \frac{l_{tot}}{l_{0sm} (1 + \alpha_s \cdot \Delta T_{sm})} - 1 \right] \cdot E_s \quad (8)$$

Unde:  $\sigma_{smi}$ : tensiunea în substratul i [Pa]

$l_{0sm}$ : lungimea inițială a elementului de substrat [m]

$\Delta T_{sm}$ : temperatura absolută a elementului de substrat [K]

După ce combinația strat de acoperire - substrat s-a răcit până la temperatura ambientală, distribuția tensiunii s-a schimbat.

Tensiunea în elementele stratului de acoperire și ale substratului la temperatura ambientului poate acum fi descrisă de ecuațiile următoare:

*Stratul de acoperire:*

$$\sigma_{ci} = \left[ \frac{l_0}{l_{tot} (1 - \alpha_c \cdot \Delta T_{ci})} - 1 \right] \cdot E_c \quad (9)$$

Unde:  $\sigma_{ci}$ : componenta tensiune în elementul de acoperire datorată procesului de contracție [Pa]

$l_0$ : lungimea combinației element de acoperire-substrat la temperatura ambientului [m]

$\Delta T_{ci}$ : temperatura stratului de acoperire i [K].

*Substratul:*

$$\sigma_{si} = \left[ \frac{l_0}{l_{tot} (1 - \alpha_s \cdot \Delta T_{si})} - 1 \right] \cdot E_s \quad (10)$$

Unde:  $\sigma_{si}$ : componenta de tensiune în elementul de substrat datorată procesului de contracție [Pa]

$\Delta T_{si}$ : temperatura stratului de acoperire i [K].

*Introducerea în acest model a răcirii primare*

Tensiunile de dilatare datorate răcirii primare, pot să nu fie introduse direct în ecuațiile de mai sus. Aceasta datorită faptului că tensiunea de dilatare provocată de răcirea primară acționează asupra unei particule izolate, care prezintă o rigiditate egală cu modulul Young. Totuși, stratul de acoperire are o rigiditate mult mai mică, datorită porozității și microfisurilor. Rigiditatea unui strat de  $ZrO_2$  pulverizat în jet de plasmă variază între 16.000 și 46.000 MPa.[58]. Pentru calcule, se folosește rigiditatea straturilor de acoperire.

Din acest motiv, răcirea primară este introdusă în model printr-un element de tensiune

extra - elastică  $\varepsilon_p$  din fiecare element de acoperire.  $\varepsilon_p$  se ia ca o valoare constantă pentru fiecare element de acoperire. Tensiunea provocată de răcirea primară variază doar puțin între aceste limite.

Pentru a obține un echilibru de forțe în combinația strat de acoperire – substrat, efortul în fiecare element al substratului datorat răcirii primare este egal cu:

$$\frac{E_c \cdot n_c}{E_s \cdot n_s} \cdot \varepsilon_p \quad (11)$$

Tensiunea în stratul de acoperire, ca și în substrat după încheierea procesului de acoperire (și când combinația strat de acoperire-substrat a ajuns la temperatura finală) poate fi descrisă de:

$$\sigma_{cni} = \left[ \frac{l_{tot}}{l_{0cn} (1 + \alpha_c \cdot \Delta T_{cn})} - 1 + \varepsilon_p \right] \cdot E_c \quad (12)$$

Tensiunile finale din stratul de acoperire și din substrat la temperatura ambientului pot fi acum descrise:

$$\sigma_{sni} = \left[ \frac{l_{tot}}{l_{0sn} (1 + \alpha_s \cdot \Delta T_{sn})} - 1 + \frac{E_c \cdot n_c}{E_s \cdot n_s} \cdot \varepsilon_p \right] \cdot E_s \quad (13)$$

$$\sigma_{acoperire\ i} = \sigma_{cni} + \sigma_{ci} \quad (14)$$

$$\sigma_{substrat\ i} = \sigma_{sni} + \sigma_{si} \quad (15)$$

### 1.5.3.3. Modelul lui Takeuchi

Modelul lui Takeuchi este descris în referința [54]. Acest model ia în considerare răcirea primară, prin introducerea unui termen de efort  $\varepsilon$ , reprezentând tensiunile din stratul de acoperire provocate de răcirea primară. Modelul Takeuchi utilizează o temperatură uniformă a substratului și presupune că întreaga acoperire se face printr-o singură trecere.

Tensiunea din stratul de acoperire la temperaturi ridicate ale substratului este descrisă de ecuația:

$$\sigma_c(ed, x, T_s) = E_c \cdot \left[ \left( \frac{E_c \cdot x + E_s \cdot es}{E_c \cdot ed + E_s \cdot es} \right)^{\varepsilon_c} (1 + \varepsilon_e) - 1 \right] \quad (16)$$

Unde:  $x$  - poziția în stratul de acoperire [m];  
 $E_c$  - modulul lui Young al stratului de acoperire;  
 $es$  - grosimea substratului;  
 $ed$  - grosimea stratului de acoperire;  
 $T_s$  - temperatura substratului.

După Takeuchi, efortul  $\epsilon_c$  produs de răcirea primară este egal cu :

$$\epsilon_c = \alpha_c (T_m - T_s) \quad (17)$$

unde:  $\alpha_c$  - coeficientul de dilatare termică al stratului de acoperire;

$T_m$  - punctul de topire al materialului de acoperire.

Când efortul datorat răcirii primare depășește punctul critic al forței de dilatare a materialului de acoperire,  $\epsilon_c$  trebuie derivat din curba de efort a tensiunii materialului respectiv.

După răcire până la temperatura ambientului, tensiunea în stratul de acoperire este egală cu:

$$\sigma_c(ed, x, T_s) = E_c \left[ \frac{(1 + \epsilon_c)(\gamma + 1)}{\beta + (\gamma + 1)^{(1 + \epsilon_c)} - 1} \left( \frac{E_c \cdot x}{E_s \cdot es} + 1 \right)^{\epsilon_c} - 1 \right] \quad (18)$$

$$\beta = \frac{1 - \alpha_c (T_s - T_r)}{1 - \alpha_s (T_s - T_r)} \quad \gamma = \frac{E_c \cdot ed}{E_s \cdot es} \quad (19)$$

Unde:  $T_s$  - temperatura substratului;

$T_r$  - temperatura mediului ambiant;

$\alpha_s$  - coeficientul de dilatare termică a substratului.

#### 1.5.3.4. Măsurarea tensiunii prin tehnici de difracție a radiației X

În orice material cristalin, atomii sunt aranjați în planuri periodice cu o distanță fixă „d” între ei. Această distanță depinde de direcția planurilor. Pentru un material cu o structură cristalină tetragonală, d este dat de ecuația:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (20)$$

unde: d- distanța între planurile atomilor pentru o direcție dată (h, k, l) a acelor planuri

a, c- parametrii structurii unei celule elementare tetragonale [m]

h, k, l- direcția planurilor.

Când radiația X lovește atomii materialului, ea va fi difractată. Când razele reflectate de diferite planuri atomice se întâlnesc, are loc fenomenul de interferență. Razele se pot anihila sau amplifica reciproc. Figura 16 prezintă acest principiu. Din figură se poate deduce

că razele difractate pentru un anumit set de planuri cu direcția (h k l) vor prezenta interferență pozitivă (maxim de difracție) atunci când este îndeplinită următoarea condiție:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (21)$$

Unde: n - multiplul întreg al lungimii de undă a radiației

$\lambda$  - lungimea de undă a radiației incidente[m]

d - distanța între planuri

$\theta$  - unghiul de incidență

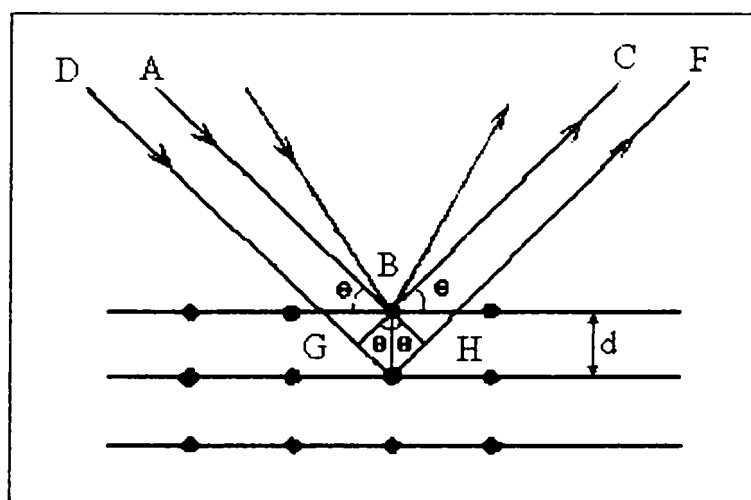


Fig. 16. Reprezentarea schematică a legii lui Bragg

Ecuția 21 este cunoscută ca legea lui Bragg. Ea demonstrează că maximele de difracție pentru o anumită lungime de undă a razelor X și o anumită direcție a planurilor atomilor corespund la un anumit unghi  $\theta$ . Setul de unghiuri de difracție  $\theta$  pentru planurile structurii cristaline ale unui anumit material este unic.

Metoda difracției razelor X pentru determinarea tensiunii reziduale se bazează pe următorul principiu: când un corp elastic este supus unei sarcini, se produce o deformare elastică. Prin urmare, distanța între planurile structurii cristaline se va modifica. Aceasta implică faptul că unghiul  $\theta$  la care se produce difracția pentru direcția respectivă a planurilor, se modifică de asemenea. Prin măsurarea modificării unghiului  $\theta$ , se poate determina distanța d și se poate calcula efortul produs de tensiune.

Să considerăm situația dată în figura 17. Un eșantion este supus unei tensiuni de compresie, așa cum se vede în figură. Aceasta implică faptul că distanța d dintre planurile atomilor, paralelă cu această tensiune, crește. În situația prezentată în partea A, se determină unghiul de difracție pentru un set de planuri paralele cu suprafața eșantionului. În B proba este



înclinat la un unghi  $\psi$ . Difracția se produce acum din alte granule decât din planurile având aceeași direcție ca în situația A. Distanța între planuri este, totuși, diferită, întrucât aceste planuri nu sunt paralele cu direcția tensiunii. Drept rezultat, are loc o modificare a poziției maximului de difracție. Acum poate fi calculată distanța  $d$  pentru această valoare a lui  $\theta$ .

Procedeul descris mai sus se repetă pentru un anumit număr de valori ale lui  $\psi$ .

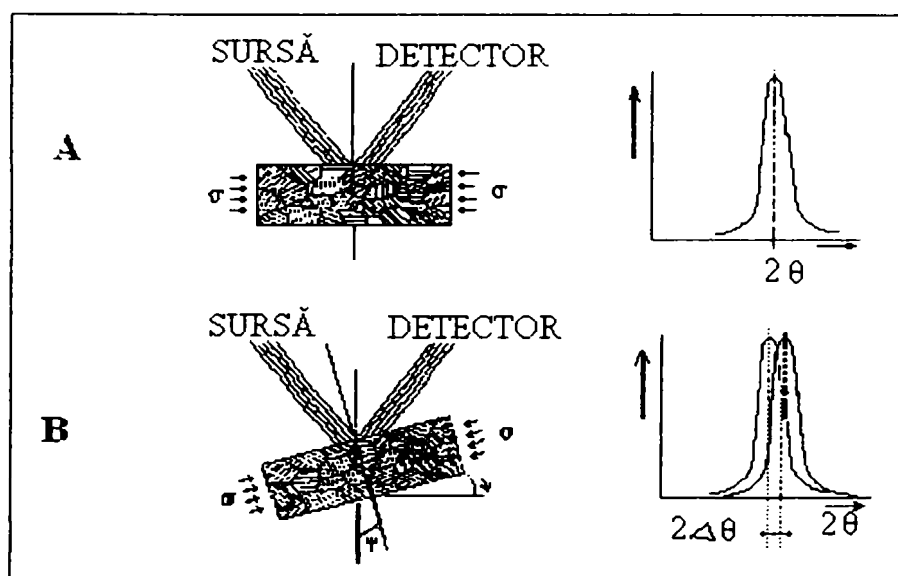


Fig.17. Principiul măsurătorilor pe baza  $\sin^2\psi$ . A) prezintă maximul de difracție a unui anumit set de planuri  $\{h, k, l\}$ . B) prezintă difracția maximă pentru aceleași planuri, dar acum proba este înclinată cu un unghi  $\psi$ .

Tensiunile pot fi acum calculate utilizând ecuația:

$$\sigma_{\varphi} = \frac{E}{(1+\nu) \cdot \sin^2 \Psi} \cdot \text{ctg} \theta \Delta \theta \quad \frac{\Delta d}{d} = - \text{ctg} \theta \Delta \theta \quad (22)$$

unde:  $\sigma_{\varphi}$ - tensiunea într-un plan în direcția  $\varphi$  [MPa]

$E$  - modulul lui Young

$\nu$  - modulul lui Poisson

$\Delta\theta$ - modificarea maximului de difracție

$\Delta d$ - descreșterea sau creșterea lui  $d$ .

Întrucât acuratețea acestei tehnici de măsurare crește pe măsură ce crește valoarea  $2\theta$ , se preferă efectuarea măsurătorilor utilizând maxime de difracție cu un unghi mare de difracție.

Toate aceste calcule necesită cunoașterea lui  $\theta_0$  corespunzând unei stări de material fără tensiuni. Ori, multitudinea de picuri de difracție, intensitatea lor slabă și zgomotul de fond important fac ca determinarea poziției picurilor de difracție să devină mai puțin precisă, ceea ce duce la erori destul de importante la calcularea valorilor tensiunilor [60].

Metoda descoperită de Castex și colaboratorii [61] este mai utilizată actualmente, datorită dezvoltării sistemelor informatice. Ea constă în a da tensorului complet al deformărilor o stare triaxială, cu ajutorul ipotezei că o suprafață liberă a materialului analizat are tensiunea normală  $\sigma_{33} = 0$ . Chiar din acel moment, putem recăuta valoarea lui  $\theta_0$  la care  $\sigma_{33} = 0$ , fixând o valoare arbitrară  $\theta_0$  și procedând la repetarea succesivă până ce obținem  $\sigma_{33} = 0$ . Prin această metodă o analiză tensorială poate să fie condusă în mai puțin de 20 minute, cunoscând tensorii deformărilor, putem obține cea a tensiunilor.

Progresul important a fost realizat la nivelul metodei de analiză a tensiunilor reziduale prin metoda difracției de raze X, aceasta provine din descoperirea aparatelor care permit condiții experimentale sigure și mai rapide. Rezultă o cunoaștere mai bună a tensorului complet al tensiunilor cu ajutorul unei ipoteze complementare (tensiunea normală la suprafața liberă să fie nulă).

Această metodă nu dă deci decât o valoare a tensiunilor superficiale. Pentru a obține distribuția tensiunilor prin această tehnică, trebuie să reperlucrăm suprafața pentru a îndepărta primul strat analizat, impunând ipoteza că această reperlucrare nu a modificat distribuția tensiunilor [62,63]. Se pot folosi în egală măsură anticatozi de natură diferită, pentru a schimba profunzimea de penetrare [62].

### 1.5.3.5. Evaluarea tensiunilor medii

#### a) Metoda curburii

După răcire, depozitul aderă la substrat și este supus fie unui efort rezidual mediu de tensiune, fie unui efort de compresiune. Acestea depind în același timp de condițiile de pulverizare (impunând temperatura depozitului și a substratului admise constante în timpul pulverizării) și de diferența între coeficienții de dilatare termică între depozit și substratul său.

Pentru un comportament exclusiv elastic, admițând că depunerea grosimii ed este supus unei deformări  $\varepsilon_c$  și unui efort  $\sigma_c$ , convenim să scriem deformările pe care trebuie să le sufere grosimea substratului es pentru a menține echilibrul în ansamblu.

Prin ipoteză, presupunem că depozitul este subțire și că tensiunea  $\sigma_c$  este uniformă

de-a lungul lungimii (axa longitudinală  $0x$  a depozitului) și că ea nu variază decât în funcție de profunzimea (adâncimea) depozitului (axa  $0y$ ). Se poate spune că tensiunile normale conform axei ( $0y$ ) sunt nule (figura 18).

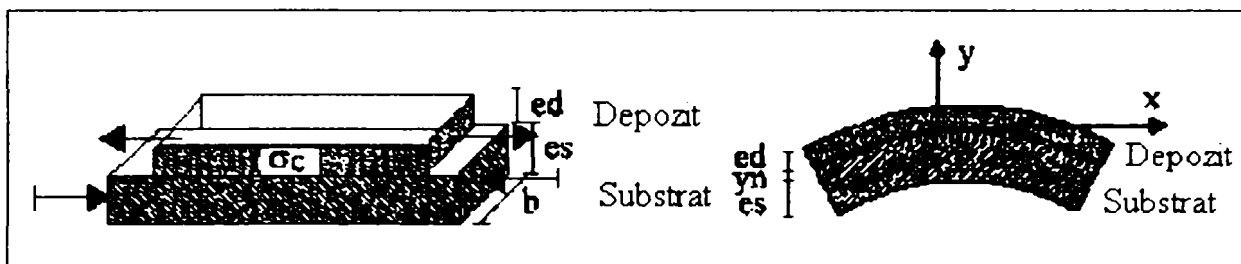


Fig. 18. Echilibrul eforturilor prin încovoiere după asamblarea depozitului pe substrat.

Substratul ( $\alpha_d < \alpha_s$ ) este de asemenea supus la un efort de tensiune  $\sigma_m$  și un moment încovoiator  $M$ . Aplicând teoria grinzilor supuse la o încovoiere simplă efortul și momentul de încovoiere indus pentru a menține echilibrul sunt date de :

$$\sigma_m = \frac{\sigma_c \cdot ed}{es} \quad (23)$$

$$M = \frac{\sigma_c \cdot ed \cdot (ed + es) \cdot b}{2} \quad (24)$$

unde :  $ed$  – grosimea depozitului;  $es$  – grosimea substratului;  $b$  – lățimea epruvetei.

Acest moment de încovoiere produce o curbura de rază  $\rho$  în substrat, curbura legată de momentul  $M$  prin relația următoare [64]:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{M}{I \cdot E_s} \quad \text{cu} \quad I = \frac{es^3 \cdot b}{12} \quad (25)$$

unde :  $E_s$  – modulul lui Young pentru substrat;  $I$  – moment de inerție al epruvetei substratului.

Dacă introducem expresia momentului (24) în expresia razei de curbura (25), tensiunea este obținută prin :

$$\sigma_c = \frac{E_s \cdot es^3}{6 \cdot ed \cdot \rho \cdot (es + ed)} \quad (26)$$

Admițând  $ed/es \ll 1$ , expresia tensiunii uniaxiale ( $\sigma_c = \sigma_x$ ,  $\sigma_y = 0$ ) este dată de expresia:

$$\sigma_c = \frac{E_s \cdot es^2}{6 \cdot ed \cdot \rho} \quad (27)$$

Dacă avem o stare biaxială a eforturilor plane egale în cele două direcții ( $\sigma_x = \sigma_y$ ),

formula generală a tensiunii  $\sigma_c$  în depozit devine :

$$\sigma_c = \frac{E_s \cdot es^2}{6(1-\nu_s) \cdot ed \cdot \rho} \quad (28)$$

unde  $\nu_s$  este coeficientul lui Poisson.

Această metodă rămâne valabilă și pentru depozitele subțiri, și în special această ultimă expresie (28) este foarte convenabilă pentru discuri [65]. Valoarea razei de curbură (prin determinarea săgeții suferite de epruvete înainte și după depunere) permit determinarea tensiunii totale din acesta pornind de la expresiile următoare:

$$\sigma_c = \pm \frac{E \cdot es^2}{6(1-\nu_s) \cdot ed} \left[ \frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right] \quad (29)$$

unde  $\rho_1$  și  $\rho_2$  sunt razele de curbură înainte și după depunere.

Dacă acest efort tinde să lungească depozitul (substrat convex  $\rho_1 > \rho_2$ ) tensiunea în acesta este compresivă și este afectată de semnul (-). În caz contrar (substratul concav  $\rho_1 < \rho_2$ ), ea este în tensiune și este afectată de semnul (+) conform figurii 19.

Estimarea tensiunilor totale măsurate ( $\sigma_c$ ) și a efortului termic dilatometric calculat ( $\sigma_r^{\Delta T}$ ) suferite în timpul răcirii, permit să se determine tensiunea la răcire bruscă ( $\sigma_q$ ), dezvoltate în cursul formării depozitului:

$$\sigma_q = \sigma_c - \sigma_r^{\Delta T} \quad (30)$$

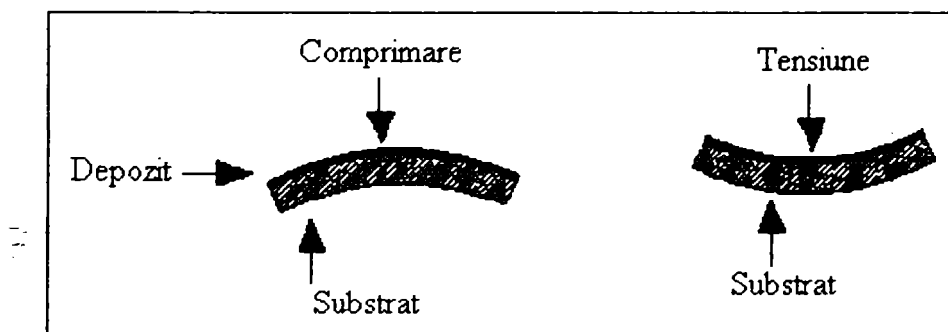


Fig. 19. Schema indicând sensul încovoierii unei epruvete în direcția eforturilor generate în depozit (de compresiune sau de întindere)

### **b) Metoda lui Hasui**

Hasui și colectivul [66] au utilizat o metodă simplă, derivată din teoria elasticității aplicată epruvetelor subțiri, cu dimensiuni de ordinul 15×10×130 mm, pentru calculul

tensiunilor de răcire în depozit. Tensiunea reziduală medie uniaxială în depozit, este dată de expresia :

$$\sigma_{r,H}^{\Delta T} \equiv \left[ \frac{ed^3 \cdot E_d + es^3 \cdot E_s}{6 \cdot \rho \cdot ed \cdot (ed + es)} + \frac{E_d \cdot (ed^3 \cdot E_d + es^3 \cdot E_s)}{12 \cdot \rho^2 \cdot (ed \cdot E_d + es \cdot E_s)} + \frac{E_d \cdot E_s \cdot es \cdot (ed + es)}{2 \cdot \rho \cdot (ed \cdot E_d + es \cdot E_s)} \right] \left( \frac{1}{1 - \nu^2} \right) \quad (31)$$

$\nu=0.3$  fiind coeficientul lui Poisson pentru substrat și depozit [48].

$$\sigma_{r,H}^{\Delta T} = \left[ \frac{E_s \cdot es^2}{6 \cdot \rho \cdot ed} \right] \left( \frac{1}{1 - \nu^2} \right) \quad (32)$$

Dacă facem aproximarea că  $ed \ll es$ , putem să regăsim expresia tensiunii uniaxiale în funcție de curbura finală:

Dacă  $\nu^2 \ll 1$  se obține expresia simplă :

$$\sigma_{r,H}^{\Delta T} = \frac{E_s \cdot es^2}{6 \cdot \rho \cdot ed} \quad (33)$$

### **c) Metoda lui Hseuh și colectivul**

Hseuh și colectivul [68,69] au descoperit un model analitic de măsurare a eforturilor într-un duplex ceramică – metal ( cu un metal având fie un comportament elastic, fie parțial plastic fie total plastic). Efortul mediu din distribuția eforturilor dezvoltate în depozit în cursul răcirii, poate să fie evaluat. Pentru un comportament elastic, tensiunea medie pe grosimea depozitului este dată de expresia următoare:

$$\sigma_{r,H}^{\Delta T} = \frac{E_d \cdot E_s \cdot es \cdot (E_d \cdot ed^3 + E_s \cdot es^3) (\alpha_m - \alpha_d) (T_a - T_s)}{E_s^2 \cdot es^4 + E_d^2 \cdot ed^4 + 2 \cdot E_s \cdot E_d \cdot es \cdot ed \cdot (2 \cdot es^2 + 2 \cdot ed^2 + 3 \cdot es \cdot ed)} \quad (34)$$

### **1.5.3.6. Măsurarea globală a tensiunilor ce apar în depozite (metoda razei de curbură)**

Raza de curbură permite determinarea tensiunilor totale într-o epruvetă. Această rază poate fi determinată cu ajutorul unui traductor de deplasare sau cu ajutorul unui microscop optic etalonat anterior.

Hobbs și colectivul [70] au măsurat raza de curbură detașând stratul de acoperire de substrat. Săgeata  $f$  este măsurată în timpul pulverizării (figura 20): Cum deformările sunt sferice, putem scrie relația următoare [74]:

$$(R - f)^2 + \left(\frac{L}{2}\right)^2 = R^2 \quad (35)$$

Raza de curbură poate fi definită prin :

$$\frac{1}{R} = \frac{8f}{L^2} \quad (36)$$

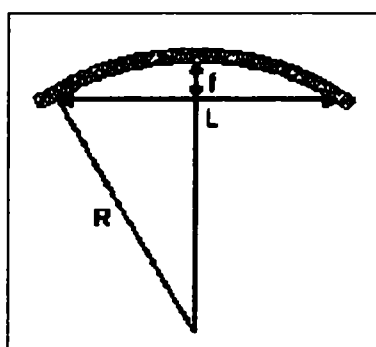


Fig. 20. Definirea razei de curbură

Valoarea tensiunii biaxiale este dată de relația:

$$\sigma_c = \frac{E_s \cdot es^2}{6(1 - \nu_s) \cdot ed} \cdot \frac{1}{R} \quad (37)$$

Unde :  $E_s$  este modulul lui Young pentru substrat;  $es$  - grosimea substratului;  
 $\nu_s$  - coeficientul lui Poisson pentru substrat;  $ed$  - grosimea depozitului.

Estimarea erorilor comise asupra tensiunii  $\sigma_c$ , cu expresia următoare este de 22% [60] când săgeata și grosimea substratului și a depozitului sunt măsurate cu un comparator (10  $\mu\text{m}$  eroare) și când lungimea depozitului este determinată cu o riglă gradată (1 mm).

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{2 \cdot \Delta es}{es} + \frac{\Delta ed}{ed} + \frac{\Delta f}{f} + \frac{2 \cdot \Delta L}{L} \quad (38)$$

## CAPITOLUL 2

### OPERAȚII ȘI DISPOZITIVE EXPERIMENTALE

#### 2.1. PREGĂTIREA SUPRAFETELOR

##### 2.1.1. Generalități

Cele mai multe învelișuri obținute prin pulverizare în jet de plasmă necesită ca suprafața substratului să fie pregătită corespunzător pentru a se obține o bună legătură cu stratul de acoperire.

Trebuie discutate cerințele de bază ale pregătirii suprafețelor.

Primul și cel mai important lucru îl constituie faptul că suprafața substratului trebuie să fie curată. Praful, uleiurile și alte substanțe străine vor interfera serios cu stratul de acoperire.

În al doilea rând, suprafața substratului trebuie să fie în așa fel încât să se obțină o legătură intimă între particulele de material pulverizat și substrat. Pentru cele mai multe materiale o suprafață proaspătă a substratului după prelucrare este suficientă pentru a obține această legătură intimă între particule.

În al treilea rând, forma macroscopică a suprafeței substratului trebuie să fie astfel încât să asigure localizarea tensiunilor din învelișul pulverizat. Această cerință poate fi mai mult sau mai puțin importantă, depinzând de grosimea materialului care se pulverizează și de caracteristicile de retasurare. Dacă, de exemplu, suprafața care va fi acoperită este un cilindru cum ar fi suprafața unui arbore (ax, coloană) atunci nu există tendința ca tensiunile să se concentreze. Dar o suprafață plană cu margini, va avea tendința de a concentra tensiunile la marginea învelișului.

Există trei metode de bază pentru obținerea legăturii între materialul pulverizat și substrat:

- încălzirea substratului
- degroșarea fină a substratului (sau obținerea unui substrat care are o suprafață poroasă sau fină)
- pulverizarea unui material de autolegătură (de acroșaj) pe o suprafață netedă.

Evident aceste trei metode se pot combina în orice mod.

### 2.1.2. Curățirea primară

Este esențial ca suprafața substratului să fie curată. Oxidarea suprafeței și materialele străine cum ar fi resturile de la vopsit, trebuie complet îndepărtate. Uleiul însă constituie una din marile probleme în ceea ce privește curățirea substratului. Frecvent componentele prelucrate sunt acoperite cu ulei fie rezultat de la operațiunea de prelucrare, fie prin lubrifiere pentru conservare. Toate piesele, fie ele forjate sau turnate, pot prezenta o serie de fisuri fine unde se adună uleiul după operațiunile uzuale de degresare. Stratificările de orice fel creează oarecum probleme în acest sens, deoarece ele prezintă și o porozitate foarte fină în interior care absoarbe uleiul în cantități mari. Astfel de componente trebuie încălzite la o temperatură peste valoarea celei la care se realizează pulverizarea și se face o recurățire a uleiului scurs din cauza căldurii. Încălzirea și curățirea este posibil să necesite câteva repetări pentru a elimina uleiul în special din zonele cu probleme. Problema uleiului se rezolvă relativ în situațiile în care componentele se încălzesc la o temperatură suficientă pentru a arde uleiul de pe piesă, deoarece carbonul rezidual nu dăunează legăturii.

Degresarea în fază de vapori se recomandă în general ca prima etapă de curățire. Dacă contaminantul nu se elimină în procesul cu vapori, piesa poate fi răzuită sau spălată mecanic cu solvent lichid. Uneori spălarea și insuflarea de aer sunt necesare pentru zonele în care nu ajunge răzuirea.

Selectarea solventului adecvat pentru spălarea finală este foarte importantă. Mulți solvenți comerciali nu dau rezultate satisfăcătoare la spălarea finală, deoarece conțin agenți de inhibiție care lasă în urma lor o peliculă pe probă. Este recomandabil să se evite și utilizarea solvenților toxici sau inflamabili. Tetraclorura de carbon care s-a folosit la scară largă în trecut, fiind considerată un solvent neinflamabil, s-a descoperit că este periculoasă pentru sănătate datorită toxicității sale și trebuie utilizată cu precauție.

Solventul METCO a fost realizat pentru a întruni cerințele legate de spălare înainte de pregătirea suprafeței pentru pulverizare. Nu lasă peliculă în urmă și nu produce oxizi pe suprafața substratului. Are proprietăți bune de umezire și de solvent și nu este inflamabil. Este mult mai puțin toxic decât tetraclorura de carbon.

Nu se pot face compromisuri în ceea ce privește curățirea suprafeței pentru pregătirea pulverizării în jet de plasmă. Dacă apar pete de ulei pe înveliș în timpul operațiunii de pulverizare atunci trebuie oprită pulverizarea, învelișul trebuie îndepărtat, piesa recurățită și reluată întreaga operațiune.



### 2.1.3. Șlefuirea

Termenul de șlefuire a fost utilizat în industria acoperirilor în jet de plasmă pentru a desemna operațiunea de prelucrare sau rectificare a unei părți de suprafață pentru a permite efectuarea pulverizării în jet de plasmă pe stratul interior al învelișului.

Șlefuirea este menționată și în relație cu curățirea, deoarece frecvent, prelucrarea și rectificarea utilizate pentru a face șlefuirea, constituie cea mai bună metodă de curățire. Dacă se urmărește acest lucru, suprafața finală prelucrată uscat, este deja curățită în momentul în care se termină șlefuirea.

Atunci când șlefuirea este folosită ca fază de curățire este evident că trebuie păstrată suprafața curată din momentul șlefuirii până la pregătirea ulterioară și pulverizare. Din acest motiv se recomandă deseori să se organizeze producția astfel încât șlefuirea finală să fie o fază separată chiar înainte de pregătire și pulverizare. Dacă nu se face o astfel de organizare trebuie luate o serie de măsuri de precauție cum ar fi ambalarea în hârtie și izolarea.

### 2.1.4. Curățirea finală

După ce a fost curățită suprafața și șlefuită, este esențial ca nici un contaminant să nu ajungă la acea suprafață înainte de pulverizare. Se stabilesc procedurile astfel încât să se evite chiar și atingerea suprafeței pregătite cu mâna, deoarece degetele lasă urme de grăsime care sunt suficiente pentru a afecta negativ aderența.

După șlefuire, suprafața substratului rămâne complet expusă atmosferei. În atmosferă normală astfel de suprafețe se acoperă în 24 de ore și pulverizarea se realizează înainte ca oxidarea excesivă să aibă loc. Atunci când lucrările se execută în exterior, este important, să se aplice stratul de acoperire înainte ca suprafața să fie udată de ploi, rouă sau ceață. Chiar și în doar câteva ore o suprafață de oțel prelucrată (șlefuită) poate prezenta deja decolorare datorită corodării, decolorare care se observă ușor cu ochiul liber. Experimental s-a ajuns la concluzia că nu apare o deteriorare a aderenței stratului de acoperire până când nu apare o cantitate excesivă de rugină.

Trebuie totuși reținut că procesul de acoperire este critic din punct de vedere al umidității sau condensului și că prezența decolorării slabe din cauza ruginii poate fi o dovadă a existenței umidității. Acest lucru se poate evita printr-o ușoară încălzire peste punctul de condensare, chiar înainte de pulverizare.

## 2.1.5. Echipamente de prelucrare

### Mașini de realizat depresurizarea

Pentru lucrările de laborator și pentru producția la scară mică, mașinile de realizat depresurizarea combinate cu dulap de climatizare, sunt de departe cele mai convenabile.

În acest utilaj, abrazivele au o circulație continuă. Ele sunt descărcate dintr-un buncăr la partea inferioară a mașinii printr-o cameră de aspirație Venturi în care abrazivul este cules de aerul care circulă și dus printr-un furtun la duză.

Echipamentul pentru realizarea depresurizării cuprinde, de regulă, și un dulap de climatizare cum ar fi de exemplu: Pangborn EN 2, care este carcasat și are orificii pentru brațe, mănuși pentru operator și o fereastră. Proba se pune în interiorul dulapului și operatorul o prelucrează prin orificiile pentru brațe. Abrazivele uzate cad printr-un grătar înapoi în buncăr și sunt reîncărcate în instalație.

Mașinile pentru depresurizare nu dezvoltă viteza abrazivă a mașinilor de presurizare și nu pot concura cu aceste mașini pentru producerea unor suprafețe extrem de aspre când prelucrarea se face cu alicie de oțel călit. De aceea, se utilizează mai mult abrazive cu oxid de aluminiu (METCOLITE) cu care rezultatele sunt foarte bune.

### Mașinile de presurizare

Aceste mașini sunt potrivite pentru a lucra fie în exterior, fie în interior, și mai ales acolo unde o cere flexibilitatea în operare. Aceste mașini utilizează ceea ce este cunoscut sub denumirea de generator de nisipuri, care constă dintr-o cameră închisă în care se pune nisip. După încărcare, camera este presurizată și nisipul este introdus sub presiune printr-un furtun și duză la probă. Prelucrarea se face în camere închise, construite special sau în exterior cu ecrane de protecție, acolo unde se cere acest lucru.

Când operațiunea se efectuează într-o fabrică, camerele speciale pentru prelucrarea cu nisipuri (alice) sunt dotate cu un sistem de grătare și elevatoare care colectează nisipurile sub planșeul camerei și le ridică înapoi în buncăr, deasupra camerei. Dacă este necesar să se oprească generatorul, atunci se reîncarcă cu nisip din buncăr.

Pentru munca în camere închise este mai rentabil și se obțin rezultate mai bune când prelucrarea se face fie cu oxid de aluminiu, fie cu alicie de oțel călit. Pentru lucrări care se realizează în exterior, acolo unde alicele nu pot fi colectate, se poate folosi nisip de sablare.

Tabelul 3 oferă date despre debitul de abrazive pentru mașinile de prelucrare cu presiune.

**Tabelul 3. Fluxul de abrazive pentru mașinile de presurizat**

Diametrul duzei [m · 10 <sup>-3</sup> ]	Debit de aer în dm <sup>3</sup> în funcție de presiunea aerului (Pa)							Debit de abraziv (kg)		
	0,276	0,342	0,414	0,483	0,552	0,620	0,689	nisip	Alice de oțel	Metcolite
4,77	780	930	1062	1217	1345	1487	1640	227	567	340
6,36	1388	1648	1897	2152	2405	2662	2917	408	1020	612
7,95	2172	2568	2973	3370	3766	4134	4559	590	1475	885
9,54	3115	3680	4276	4842	5409	5975	6570	771	1928	1157
11,13	4248	5040	5833	6598	7362	8100	8920	998	2495	1497

### **Mașinile de prelucrare centrifuge**

Prelucrarea centrifugă se realizează de o mașină în care nisipurile sunt turnate rapid cu ajutorul unei roți cu vane care se rotește rapid și se propulsează nisipurile (alicele) la partea periferică a roții și de aici ajung pe piesă. Astfel de mașini implică costuri mari atât pentru mașina în sine cât și pentru echipamentul de manevrare, dar merită efortul acolo unde este necesară o producție suficient de mare de produse standardizate.

#### **2.1.6. Echipamentul de protecție**

Nu este necesar nici un echipament special de protecție pentru operatorul care acționează dulapul de aclimatizare, singura excepție fiind recomandarea de a purta ochelari de protecție. Uneori, se poate întâmpla ca o bucată de alică să sară din mașină și se poate produce rănirea ochilor. Când se lucrează cu echipamente de prelucrare în spațiu închis sau afară, operatorul trebuie să poarte masca de față prevăzută cu sistem de respirație și cască de protecție.

Cu excepția lucrărilor efectuate în exterior, utilizarea nisipului nu este recomandată pentru pregătirea pulverizării în jet de plasmă. Uneori este economic să se folosească nisip pentru curățirea prealabilă înainte de prelucrarea finală. Oriunde este folosit nisipul, trebuie luate măsuri de protecție pentru a evita riscul îmbolnăvirii de silicoză.

Nu există pericol de îmbolnăvire de silicoză când se lucrează cu oxid de aluminiu sau alică de oțel călit.

### 2.1.7. Abrazivele

Pentru operația de precurățire se poate folosi aproape orice tip de alice sau nisipuri.

a) Nisipul se recomandă pentru pregătirea finală acolo unde abrazivele nu pot fi recuperate. Din acest motiv, este restrâns ca utilizare doar la lucrările mari desfășurate în exterior. Prelucrarea cu nisip nu este prea importantă pentru aplicațiile de pulverizare în jet de plasmă.

b) Alicele de oțel călit sunt folosite la scară largă și constituie o metodă fiabilă de pregătire pentru pulverizarea în jet de plasmă. Alicele de oțel constau din alice turnate care au fost rectificat pentru a deveni unghiulare. Ele trebuie păstrate în condiții lipsite de umiditate pentru a nu rugina. În timp, ele se uzează și devin necorespunzătoare, de aceea se impune un program de control periodic. Alicele de oțel călit se recomandă pentru lucrări efectuate pe componente de mașini sau pentru învelișuri foarte grele. Utilizarea alicelor de oțel călit are în general tendința de a crea tensiuni mai mari în substrat decât utilizarea abrazivelor cu oxid de aluminiu. Cele mai multe lucrări de pregătire pentru pulverizare în jet de plasmă se efectuează folosind abrazive cu oxid de aluminiu, deoarece cele mai multe aplicații necesită o deformare minimă a substratului.

#### c) Oxidul de aluminiu.

Metcolite este un abraziv cu oxid de aluminiu. Datorită durității sale poate fi utilizat pe suprafețe de oțel dur care nu se pot prelucra corespunzător cu nisip sau alice de oțel călit. Se recomandă în special pentru utilizarea în dulapuri de climatizare, pentru prelucrare bazându-se pe principiul aspirației. La toate mașinile de prelucrat, trebuie păstrată o anumită presiune, deoarece presiunile mai mari vor duce la ruperea rapidă a particulelor de oxid de aluminiu.

#### d) Carbura de siliciu

Acest material a părut la început că ar prezenta câteva avantaje față de oxidul de aluminiu din cauza configurației sale mai ascuțite. Cu toate acestea, experiența a demonstrat că are o tendință pronunțată de a se îmbiba în substrat și astfel contaminează suprafața într-o proporție mai mare decât oxidul de aluminiu. Mai mult, când se compară cu oxidul de aluminiu, calitatea suprafeței substratului prelucrat cu carbură de siliciu este inferioară celei

prelucrate cu oxidul de aluminiu. Din acest motiv, carbura de siliciu nu se recomandă ca abraziv de prelucrare în procesele de pregătire pentru pulverizarea în jet de plasmă.

### **2.1.8. Modul de operare**

Curățirea suprafețelor de acoperire are o mare importanță, deoarece ea condiționează în mare parte aderența acoperirilor pulverizate.

#### Operația preliminară pentru piesele de reparație

Înainte de pregătirea propriu-zisă a suprafeței, trebuie să efectuăm o retușare a zonelor de acoperit. Trebuie să eliminăm urmele de lovire, de gripare sau de uzură și eventual resturile acoperirii precedente.

#### Pregătirea comună tuturor pieselor

După tipul suprafeței de acoperire (formă, dimensiune, piesă în formă brută sau prelucrată, etc) diversele moduri de prelucrare utilizate în vecinătatea suprafețelor de acoperire sunt:

- hârtie Scotch sau Ruban de protecție în timpul sablării;
- lac antibond Metco în timpul pulverizării;
- Ruban Epargne 238160 Polypenco atât în timpul sablării cât și în timpul pulverizării.

Orificiile canalizărilor, aerisirilor și găurilor de demarcare sunt obturate pentru a nu introduce granule de abrazivi în timpul sablării.

Piesele intrate în circuitele de lubrificare trebuie să fie perfect mascate pentru a evita ca particulele de corindon sau de alt abraziv să nu se fixeze pe acestea și să nu determine avarii importante în timpul funcționării.

Piesele pentru acoperire sunt degresate cu un solvent care conține clor în fază de vapori în afară de aliajele de titan, apoi sunt uscate în etuvă sau cu aer comprimat curat și uscat. Timpul de degresare în fază de vapori va fi prelungit pentru toate piesele topite pentru a permite uleiului închis în microporozități să fie eliminat sub acțiunea conjugată a solventului și temperaturii.

După pregătirea suprafețelor și până la pulverizarea în jet de plasmă, suprafețele nu trebuie să fie atinse.

## 2.2. TEHNICI DE PULVERIZARE

### 2.2.1. Pistoletul de pulverizare - schema de principiu.

Principiul de funcționare a unui pistol de pulverizare în jet de plasmă este următorul (fig.21): un gaz plasmagen este introdus în camera cu arc. El este constituit dintr-un amestec de gaz primar (azotul sau argonul) și de un gaz secundar (hidrogenul sau heliul). Gazul secundar nu se utilizează întotdeauna în pulverizările în jet de plasmă. Un arc electric este apoi produs între un catod de wolfram și un anod de cupru, care este de fapt duza injectorului. În arc, moleculele de gaz disociază și se ionizează, fiind emise prin duza anod sub formă de plasmă. Pulberea de pulverizat este injectată la câțiva milimetri înaintea duzei de ieșire, gazul purtător al pulberii fiind azotul sau argonul, injectat cu aceeași presiune ca și gazul primar.

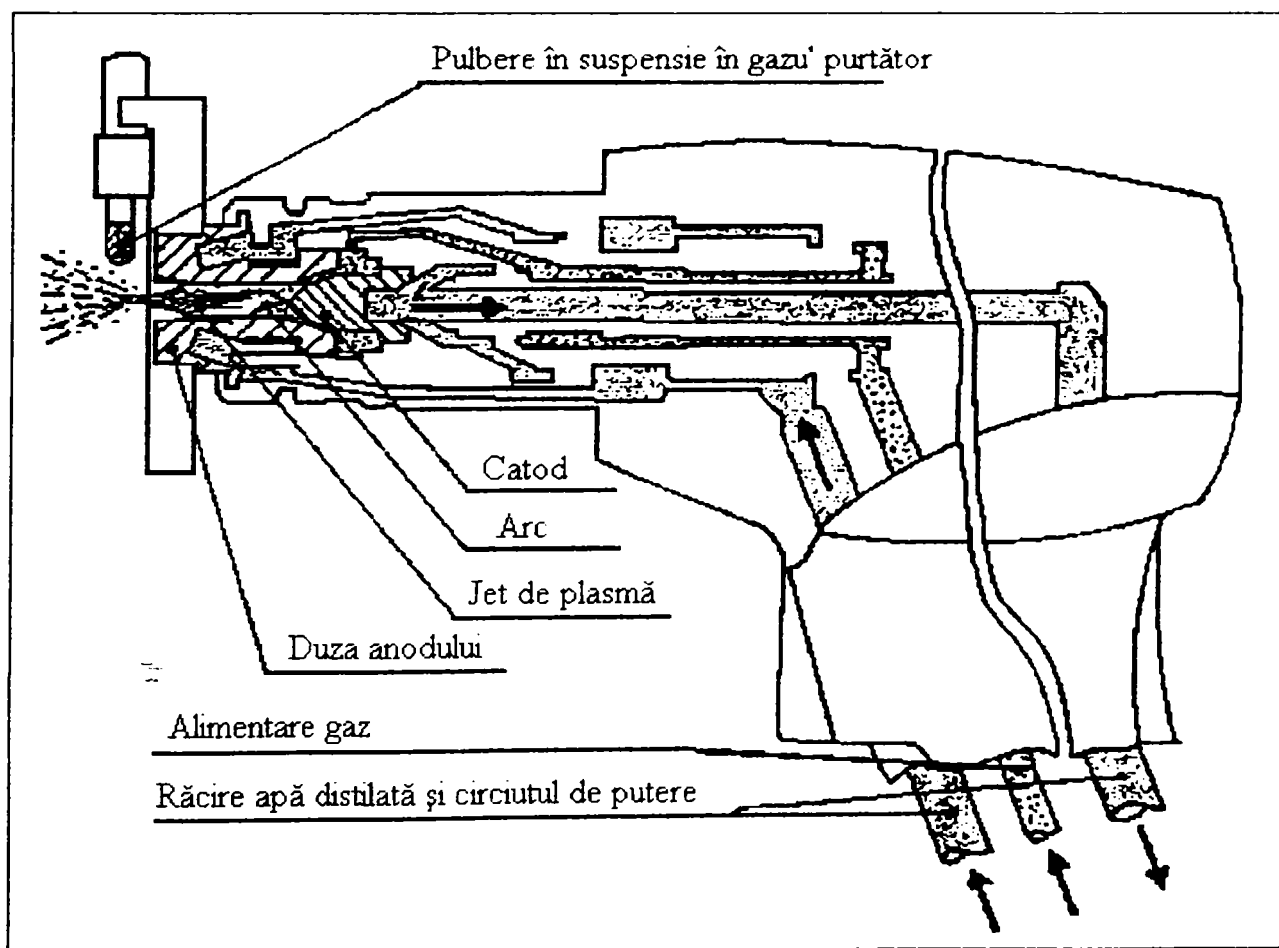


Fig. 21. Schema de principiu a unui pistol de pulverizare în jet de plasmă.

Echipamentul conține în afara torței, o cabină de control, un generator și un distribuitor de pulberi.

Depunerile de pulberi utilizate la această teză, s-au efectuat pe o instalație 7M, mai puțin depunerile de bioxid de titan (METCO 102) și oxid de aluminiu (METCO 101 pentru determinările la șoc termic) care s-au realizat cu un generator de pulverizare de putere redusă, în cadrul I.S.I.M. Timișoara.

**Instalația 7M** (Anexa 1) se caracterizează printr-un tip de forță inelară, permițând o excelentă circulație a apei de răcire. Puterea acestei instalații este de 80 KVA. Această putere nu este în totalitate folosită ceea ce permite ca în unele cazuri să nu mai fie necesară folosirea gazului secundar.

Structura și caracteristicile tehnice ale instalației sunt prezentate în cele ce urmează:

Structura echipamentului :

- pistol: 7MB – M –DUAL
- unitate de comandă : 7MC
- unitate de alimentare cu pulberi: 3MP – DUAL
- unitate de răcire: 7ME –50
- unitate de manipulare pistol: 4HC –Br
- unitate sablare: PBA –04.

Caracteristici tehnice:

- putere aparentă totală a generatorului: 161 KVA;
- curent maxim al arcului pilot: 1000 A la 80 V;
- presiunea argonului: 0 – 11 bar;
- presiune hidrogen : 0 –11 bar;
- debit argon: 0 – 8,5 m<sup>3</sup>/h;
- debit hidrogen: 0 – 0,708 m<sup>3</sup>/h;
- debit gaz purtător: 0 – 2,831 m<sup>3</sup>/h;
- turație roată de alimentare cu pulbere: 0-50 rpm;
- debit pulbere : 0-100 g/min;
- turație acționare piesă ( orizontal) : 0-500 rpm;
- turație acționare piesă (vertical): 0-500rpm;
- avans deplasare orizontală pistol: 0-999 trepte;
- avans deplasare verticală pistol: 0-999 trepte;
- lungime maximă a piesei procesate : 800 mm;
- înălțime maximă a piesei procesate: 600 mm;
- diametrul maxim al piesei procesate: 500 mm.

**Generatorul de pulverizare de putere redusă** ( Anexa 2), simbolizat GPPR –400 și realizat la I.S.I.M. Timișoara are următorul mod de funcționare:

Între electrodul de wolfram și duza de cupru se amorsează un arc electric care ionizează gazul plasmagen aflat în acest spațiu. Datorită debitului mare al gazului plasmagen arcul de plasmă este "suflat" în exterior fiind constrâns să treacă prin duza de cupru intens răcită cu apă. Acest lucru duce la o constrângere puternică a arcului ceea ce face ca temperatura și viteza jetului de plasmă să crească foarte mult. Materialul de adaos sub formă de pulbere sau sârmă este introdus radial în coloana arcului, topit, antrenat de acesta și proiectat pe suprafața de acoperit.

Încărcarea suprafețelor prin acest procedeu se poate face atât manual (când calitatea stratului depus depinde de îndemânarea operatorului uman) cât și mecanizat sau automatizat când generatorul de plasmă este montat într-un dispozitiv capabil să execute mișcări după cel puțin două axe de coordonate.

Generatorul de plasmă lucrează cu polarizare directă iar alimentarea se face cu curenți de înaltă frecvență.

Răcirea cu apă a componentelor generatorului se face de un circuit închis care trece printr-un schimbător de căldură ce este legat la rețeaua de apă.

Principalele caracteristici tehnice ale generatorului GPPR – 400 sunt următoarele:

- curent maxim de lucru : 400A;
- presiunea minimă a apei de răcire: 3 bar;
- debit apă răcire pistol : min. 20 l / min;
- putere maximă: 40KW;
- debit de gaz plasmagen min. la  $p=3$  bar: 50 l/min;
- debit gaz de transport: 5 l/min.

### 2.2.2. Materiale utilizate

Pulberile utilizate la această teză sunt redată în tabelul 4.

Alegerea tipului de acoperire se face în funcție de criteriile de mai jos:

- natura materialului de bază;
- caracteristicile acoperirii dorite;
- temperatura de utilizare a piesei;
- grosimea acoperirii și posibilitatea prelucrării;
- starea suprafeței după pulverizare.



**Tabelul 4. Pulberi pulverizate cu pistolul de plasmă**

Nr. crt	Elemente desemnate în compoziție	Denumirea comercială	Temp. maximă [°C]	Utilizare (recomandări Sulzer-Metco)
1.	Ni – Al 5%	Metco 450 NS	800	Acoperiri auto-aderente cu utilizări multiple – substraturi pentru alte acoperiri, straturi rezistente la coroziune care sunt depuse pe zona de închidere a supapelor de evacuare, straturi rezistente la oxidare depuse pe tobele de eșapament sau pe unele piese montate ulterior care sunt supuse la temperaturi mari.
2.	Ni-Cr-Al-Y	Amdry 962	1100	Acoperiri pentru temperaturi foarte înalte – substrat pentru bariere termice.
3.	Al-Si 12%	Metco 52	450	Protejează și îmbunătățește proprietățile pieselor din aluminiu, magneziu sau aliaje ale acestora; permite o foarte bună finisare a pieselor.
4.	Oxid de crom	Amdry 6420	540	Acoperire antiuzură, autoaderentă; rezistență la coroziune, utilizată în zonele sifonurilor de la pompe, rușmenți și bușe; straturile sunt insolubile în acizi, baze și alcooli.
5.	Carbură de W-Co 12%	Metco 72	540	Acoperire antiuzură, autoaderentă; utilizate pentru piese de mașini și carcase de pompe; nu se utilizează în medii corozive.
6.	Carbură de W-Co 17%	Metco 73	540	Acoperire antiuzură, autoaderentă; utilizate la dispozitivele de rigidizare a paletelor turbinelor cu gaz, dispozitivelor de prindere a flapsurilor avioanelor, la dispozitivele de evacuare și absorbție a gazelor; sunt ideale pentru înlocuirea acoperirilor cromatice
7.	Carbură de Cr-Ni-Cr	Metco 81	815	Acoperire antiuzură, autoaderentă, au rezistență bună la coroziunea gazelor fierbinți în special a gazelor sulfuroase; se utilizează la turnarea la cald, la supape hidraulice, la fabricarea uneltelor, piese de mașini, carcase pentru pompe și suprafețe de protecție pentru piesele din aluminiu.
8.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metco 101	1100	Acoperire ceramică antiuzură; straturile sunt adecvate în special aplicațiilor din industria textilă unde sunt necesare suprafețe rezistente pentru piesele utilizate în ghidarea și manevrarea fibrelor; pot fi folosite în multe medii corozive inclusiv în cele acide și bazice.
9.	TiO <sub>2</sub>	Metco 102	800	Rezistență la uzură moderată; solubilă în alcalii și acid sulfuric dar rezistentă la atacul altor medii; slabă conductivitate electrică.

### 2.2.3. Modul de operare

Unghiul ideal de pulverizare la normalul suprafeței de acoperit, se situează între 0 și 30°C. Unghiul limită de pulverizare este de aproximativ 45°C.

Pulberea trebuie să fie uscată și păstrată în etuvă.

După ce s-a efectuat reglajul instalației, nici un parametru nu mai trebuie modificat. Pe perioada pulverizării se supraveghează diferitele reglaje și se reajustează în caz de variație. O preîncălzire a substratului este necesară, mai puțin la cel din aliaj de titan, aluminiu sau magneziu sau oțeluri slab aliate care nu se preîncălzesc pentru a se evita formarea oxizilor pe suprafață. Această preîncălzire permite eliminarea ultimelor urme de umiditate, ameliorează acroșajul și încetinește răcirea particulelor în contact cu piesa.

Aplicarea prealabilă a unui strat de acroșaj este uneori necesar pentru asigurarea unei aderențe bune.

În timpul pulverizării, o supraîncălzire a pieselor trebuie evitată, temperaturile maxime de preîncălzire alegându-se în funcție de materialul din care este confecționată piesa suport:

- oțeluri, fonte și aliaje refractare: 200°C;
- aliaje de aluminiu sau de magneziu: 150°C;
- aliaje de titan: 150°C.

Fiecare acoperire este realizată prin mai multe operații succesive pentru a se răci piesa și a atenua fenomenele de dilatare și starea de tensiune a depunerilor. Aceste efecte se amplifică o dată cu creșterea grosimii stratului de acoperire.

Straturile de acoperire prezintă tensiuni proporționale cu grosimea lor; orice prelucrare întrerupe echilibrul acoperirilor detensionându-le. În scopul obținerii unei detensionări, pulverizările trebuie efectuate respectând adaosul de grosimi limite înaintea prelucrării, indicate în tabelul următor:

Grosimea în mm a acoperirii după prelucrare	0,05 la 0,25	0,25 la 1
Grosimea stratului de acoperire maxim admis [mm]	0,3	0,5

Pentru NiAl 5% și pentru Ni-Cr-Al-Y este indicat ca grosimea stratului de acoperire să fie de maxim 1 mm după prelucrare: astfel de grosimi generatoare de tensiuni mari, trebuie evitate în cazul pieselor supuse unor puternice eforturi mecanice și termice. Ținând cont de aceste fenomene de tensiune, procedeul de urmat, pentru obținerea acestei grosimi este

următorul:

- depunere de 0,5 mm ;
- tratament de detensionare compatibilă cu tratamentul termic al aliajului. Acest tratament permite o scădere a tensiunilor din stratul de acoperire și o mai bună aderență cu substratul;
- sablare;
- depunere de 0,5 mm;
- tratament de detensionare (idem);
- sablare;
- depunere de 0,5 mm;
- prelucrare;
- tratament de detensionare.

Această procedură poate fi evitată în cazul pieselor mari și dacă sunt folosite importante mijloace de răcire.

Chiar dacă sunt utilizate mijloace importante de răcire, pulverizarea prin plasmă încălzește întotdeauna piesele mici. Drept urmare, diferențele dintre coeficienții de dilatare termică între stratul de acoperire și substratul din aliaje, provoacă tensiuni cu ocazia răcirii pieselor. Aceste tensiuni pot fi benefice (cazul alezajelor unde depozitul suferă comprimarea piesei) sau nefaste (cazul arborilor sau suprafețelor plane unde depunerea este în dilatare și suferă constrângerea superioară a suportului său). Acoperirea în jet de plasmă cu Ni-Al 5% (sau alte acoperiri prezentând aceleași caracteristici) trebuie să fie efectuată cu precauție la arborii și suprafețele plane a pieselor din aliaje ușoare. Cu toate acestea, Ni-Al 5% poate fi utilizată în toate cazurile și sub formă de substrat, cu condiția unei singure pulverizări foarte scurte: cele câteva particule pulverizate nu trebuie să fie legate între ele pentru a nu suferi diverse dilatații. În plus, în cazul aliajelor de magneziu, aceste câteva particule de nichel limitează inconvenientul cuplului electrochimic defavorabil magneziu / nichel , asigurând o bună aderență a depozitului.

Straturile de Ni-Cr-Al-Y trebuie să aibă o grosime de 0,15-0,2 mm în vederea protejării substratului de fenomenele de oxidare / coroziune.

#### **2.2.4. Parametrii de operare**

##### **2.2.4.1. Alegerea gazului plasmagen**

Deseori lipsa de cunoștințe despre ce fel de reacții au loc, a dus la alegerea argonului. Este o alegere sigură din punct de vedere al reacțiilor chimice, dar s-a constatat că nu este o opțiune prea sigură din punct de vedere al transferului de căldură la materialul de pulverizat.

Acesta nu produce reacții adverse cu cele mai multe dintre materiale și are multe avantaje importante.

Câteva aspecte teoretice privind alegerea gazului plasmagen au fost prezentate în paragraful 1.2.3.

Pentru aplicații practice acest aspect poate fi simplu rezumat. Pentru costuri scăzute și transfer maxim de căldură către particule, se folosește azot cu 5-10% hidrogen, ca și gaz plasmagen, dacă azotul nu reacționează cu materialul care va fi pulverizat. Trebuie ținut cont că reacția într-o măsură nocivă se determină și nu se presupune.

Pentru lucrări pur teoretice, acolo unde este de dorit să se evite orice reacție posibilă cu gazul plasmagen, a existat o tendință puternică de a folosi argonul pur fără alte adaosuri. În timp ce argonul trebuie folosit pentru experimente de acest tip, ar fi interesant și recomandabil să se testeze și alte gaze. Când se folosește argonul și nu se face comparație cu învelișurile produse cu azot, pot rezulta straturi de acoperire inferioare din cauza transferului nepotrivit de căldură spre material. Acest efect poate fi mai nociv decât reacția chimică cu azotul.

Heliul și hidrogenul se utilizează numai în situații excepționale.

În tabelul 5 se prezintă unele materiale care sunt de interes pentru pulverizarea în jet de plasmă și gazul plasmagen recomandat pentru pulverizare.

Tabelul 5 arată că pentru câteva materiale este necesară pulverizare într-o cameră inertă. Scopul este de a face gazul plasmagen să reacționeze cât mai puțin posibil cu materialul de pulverizat. Există o excepție de la această situație, la fel ca și în cazul decarburării materialelor, cum ar fi carbura de wolfram.

Toate carburile obișnuite au tendința de a se decarbură oarecum în timpul pulverizării și există indicii că aceasta poate fi controlată prin introducerea în gazul plasmagen a unui gaz carbonic cum ar fi metanul sau etanul. Acest subiect trebuie considerat ca fiind experimental și astfel de practici nu se recomandă cu rezultate previzibile în acest moment. De fapt, se pune mai mult accent pe dezvoltarea unui material de pulverizare care păstrează conținutul de carbură în învelișul finisat. Astfel de lucrări par să fi avut succes și exclud necesitatea unor gaze plasmagene speciale pentru verificarea chimiei stratului de acoperire [32].

#### **2.2.4.2. Alimentarea cu energie**

Cea mai mare problemă a alimentării cu energie a fost rezolvată prin proiectarea jetului de pulverizare cu plasmă. Selectarea gazului plasmagen determină căderea de tensiune

pe lungimea de arc, iar construcția pistolului și viteza gazului determină lungimea arcului. Controlul curentului permite selectarea unei cantități de curent și astfel alimentarea cu energie într-un domeniu rezonabil de reglaje. În general s-a constatat că pentru cele mai bune învelișuri pulverizate, calitate bună a învelișului se poate obține cu minimum de energie cuprins între 15 și 25 kW. Când se aplică mai multă energie (până la 40kW), capacitatea jetului permite o viteză mai mare de pulverizare și astfel crește cantitatea de material pulverizat.

**Tabelul 5. Materiale de pulverizare în jet de plasmă și gazul plasmagen recomandat**

Pulberea METCO	Material	Gaz recomandat		OBS.
		N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	Ar/H <sub>2</sub>	
54	Aluminiu	★	★	(2)
61	Wolfram		★	
101	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2% TiO <sub>2</sub>	★	★	(1)
105	Alumină pură	★	★	(1)
201	Zirconia stabilizată	★	★	(1)
XP 1110	Carbură de W – 12% Co		★	(1)
XP 1114	TiO <sub>2</sub>	★		(3)
XP 1116	Silicat de zirconiu	★		
XP 1117	Zirconat de magneziu	★		
XP 1118	Zirconat de calciu	★		
XP 1127	Oxid de crom	★		(3)
XP 1145	Oxid de nichel	★		(3)
XP 1146	Mullit	★		
	Carbură de tantal		★	(4)
	Carbură de titan		★	(4)
	Carbură de zirconiu		★	(4)

**Observații**

- (1) Se recomandă Ar/H<sub>2</sub> pentru acoperiri dense;  
Se recomandă N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> pentru toate celelalte aplicații.
- (2) În mod normal se recomandă N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, dar pentru depozite mai eficiente se recomandă Ar/H<sub>2</sub>.
- (3) Posibil (1) pentru acoperiri puternice, dar nu s-au făcut teste;
- (4) Se utilizează camere inerte.

Debitul de gaz plasmagen trebuie reglat conform instrucțiunilor pentru echipamente, deoarece el este strâns legat de cantitatea de energie care se folosește. Temperatura gazului plasmagen depinde de relația dintre cantitatea de curent alimentată și cantitatea de gaz plasmagen care curge.

Alimentarea cu energie este un factor important care afectează structura învelișului finit și eficiența depunerii. Dacă pulberea este trimisă mai repede decât poate fi ea încălzită adecvat, eficiența depunerii scade automat iar învelișul va conține particule netopite. Pe de altă parte dacă debitul de alimentare cu energie este prea mic, costul va fi prea mare.

#### 2.2.4.3. Pulberile pentru pulverizare

Fabricarea pulberilor de pulverizare este desigur, unul din factorii cei mai importanți care contribuie la obținerea calității și structurii stratului de acoperire. Multe materiale în forma lor naturală sunt mult prea fine pentru pulverizat și trebuie agregate și îmbogățite înainte de pulverizare. Metoda de agregare poate avea un efect semnificativ asupra rezultatului final.

Pentru aceeași distribuție granulometrică și aceeași compoziție chimică, morfologia pulberilor depinde de modul lor de fabricație [79,80]. O topire optimă a particulelor în momentul impactului este în particular funcție de morfologia lor.

Într-adevăr, particulele aglomerate (mai puțin dense și mai fragile din punct de vedere mecanic) sunt antrenate mai greu în zona caldă a plamei. Fie că ele suferă șocuri termice care le descompun în momentul pătrunderii în jet, fie că se descompun în timpul transportului cu gazul purtător pentru a da naștere la granule elementare de câțiva microni. Granulele elementare care trec la periferia jetului sunt apoi aspirate și amestecate în jet unde ele nu sunt topite și creează defecte în stratul de acoperire[81]. Straturile de acoperire astfel formate, conțin foarte multe particule netopite și sunt foarte poroase ( $P > 10\%$ ) și aderența lor este foarte slabă. Pătrunderea în jet și atingerea stării de topire a particulelor se ameliorează cu densitatea particulelor. Se obțin acoperiri cu atât mai dense și cu aderență mai bună, cu cât trecem pulberile aglomerate în pulberi aglomerate frite, apoi le topim mărunțite. Acest fenomen este cu atât mai sensibil cu cât pulberile sunt mai refractare și au conductivitatea termică mai scăzută, ca de exemplu pulberile de bioxid de zirconiu [82-85].

Dacă distribuția granulometrică este mare și cantitatea de căldură transmisă particulelor pentru a asigura topirea completă este ridicată. De aceea pentru materialele dificil de topit cum este alumina (căldură specifică și căldură latentă de topire ridicate), se utilizează

dimensiuni ale particulelor mai mici de 50  $\mu\text{m}$ , dar în general mai mari de 22  $\mu\text{m}$ . Într-adevăr, la dimensiuni mai mici de 20  $\mu\text{m}$  dispersia traiectoriei în jet crește și tratamentul pulberii este și mai neomogen.

Fluxul de căldură primit de pulberi, în general, depinde de numărul de particule care se ciocnesc cu proba. El este într-o primă aproximație proporțional cu randamentul ponderal de pulverizare la fel ca și debitul masic de pulbere injectată.

Ținând cont că fluxurile de căldură transmise substratului sunt importante, în particular pentru a scădea distanța de pulverizare, este necesar să răcim substratul și stratul de acoperire în timpul pulverizării și de a cunoaște evoluția temperaturii depozitului în timpul pulverizării.

În această teză, s-au utilizat nouă pulberi pentru pulverizările în jet de plasmă, a căror caracterizare se va face în capitolul următor.

#### **2.2.4.4. Viteza transversală și distanța de pulverizare**

Alți parametri de operare includ viteza transversală și distanța de pulverizare. Jetul care este pentru o probă la o anumită distanță, care nu este de regulă critică, trebuie menținut constant pentru o aplicație dată. Distanța de la care se face pulverizarea va afecta, desigur, temperatura probei. Controlul temperaturii se va discuta mai târziu ca subiect separat. Prin controlul temperaturii este posibil să existe o apropiere față de probă atunci când este necesar, cum ar fi de exemplu situațiile în care se folosește un cap cu prelungire pentru pulverizare în interiorul unor diametre foarte mici sau când se pulverizează wolfram dens.

Există câteva excepții față de cele menționate anterior cum că distanța nu este un parametru critic. Se pare că este posibil să se obțină învelișuri din materiale, cum ar fi alumina, foarte dense, fără pori, când toți parametrii sunt supravegheați cu strictețe. Pentru astfel de învelișuri fără pori este nevoie ca parametrii să fie supravegheați atât de bine încât pulverizarea manuală nu este posibilă. Pentru acest tip de aplicație, toți parametrii pot fi controlați exact prin operațiuni mecanice și desigur, o dată stabilit jetul de lucru, distanța se poate menține constantă.

Figura 22 prezintă relația care există între distanța de pulverizare și eficiența depunerii pentru alumina (METCO 101).

Viteza transversală a jetului peste o probă nu este de regulă, un parametru critic pentru acoperirile în jet de plasmă. Sunt necesare mai multe treceri ale pulverizării peste probă

pentru a se obține învelișuri groase astfel încât ele să devină omogene și să se evite exfolierea. O regulă bună este aceea conform căreia se aplică maxim 10 microni la o trecere. Dacă se dorește să se obțină un strat mai gros de 10 microni, este recomandabil să se facă două sau mai multe treceri succesive .

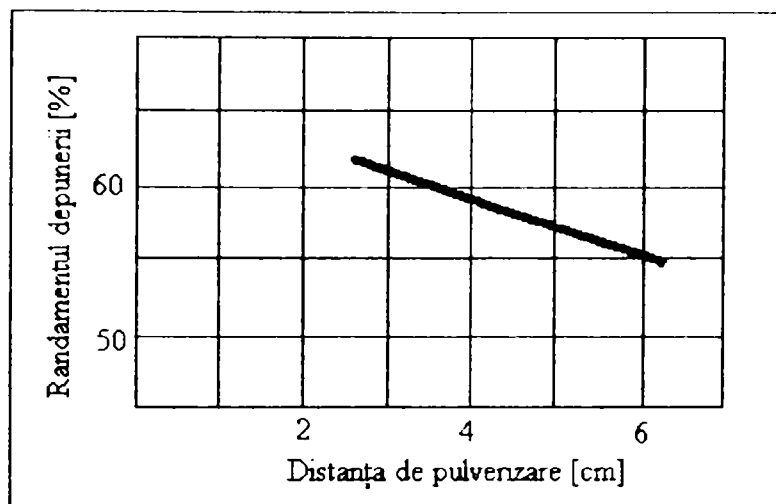


Fig.22. Relația între distanța de pulverizare și eficiența depunerii pentru alumina (METCO 101) [32]

#### 2.2.4.5. Controlul temperaturii

Jetul de pulverizare cu plasmă este operat într-un domeniu de valori ale energiei de 25-40 kW. Pistoletul cu jet de plasmă are un randament de aproximativ 65 % deci aproximativ 35 % din energie se pierde ca și căldură în apa de răcire care răcește pistolul și electrozii. Deși jetul de plasmă are drept rezultat temperaturi mai mari decât flacăra cu combustie, randamentul de căldură este determinat de reglajul energiei și nu este mai mare decât cel produs în cazul pistolului cu combustie. De fapt jetul de plasmă este o sursă de căldură mai slabă pentru probă decât flacăra cu combustie. Acest lucru trebuie pus pe seama faptului că pierderile prin iradiere și conducție sunt mai mari în cazul plasmei și astfel se pierde mai multă căldură înainte de a ajunge la substrat. Pare un paradox faptul că se poate pulveriza actualmente alumina de exemplu pe o suprafață de epoxi cu ajutorul pistolului cu jet de plasmă [32]. Acest lucru este adevărat deoarece în cazul plasmei particulele sunt încălzite la o temperatură mare, dar jetul eliberează mai puțină căldură către substrat. Mai mult, învelișurile produse cu pistolul cu jet de plasmă nu sunt dependente de viteza transversală. Astfel, este posibil să se traverseze cu rapiditatea dorită pentru a controla căldura în orice punct în care se va forma stratul de acoperire.

Cele mai multe substraturi trebuie preîncălzite ușor înainte de a începe pulverizarea,



pentru a evita posibilitatea formării condensului pe suprafața substratului. Două motive stau la baza utilizării preîncălzirii și anume : evitarea umidității și îmbunătățirea aderenței. Al treilea motiv care este controlul dilatării termice va fi discutat în paragraful următor.

#### **2.2.4.6. Controlul dilatării termice**

Controlul dilatării termice trebuie analizat cu atenție indiferent dacă materialul pulverizat are sau nu un coeficient diferit de dilatare termică față de substrat. Se știe că toate materialele pulverizate au tendința de a crea tensiuni de compresie în afara tensiunilor care ar putea rezulta din dilatarea termică a învelișului finit. Aceste tensiuni sunt rezultatul compresiei asupra răcirii particulelor și se acumulează în înveliș pe măsură ce se formează.

Dacă pulverizarea este făcută pe un substrat rece, ne putem aștepta ca substratul să se dilate în timpul pulverizării pe măsură ce se încălzește.

Problema tensiunilor remanente care apar din cauza pulverizării și a diferenței de dilatare termică, se poate studia cel mai bine aplicând un înveliș foarte subțire pe substrat. Cu o asemenea grosime diferențele de tensiuni vor avea ca rezultat deformarea plăcii, iar direcția și gradul de deformare trebuie studiate în continuare.

Dacă se pulverizează pe un substrat de oțel alumină, atunci gradul de preîncălzire poate fi determinat în așa fel încât placa acoperită să fie plană la temperatura camerei. Este posibil să se regleze preîncălzirea astfel că placa finită, la temperatura camerei să se deformeze concav sau convex. O preîncălzire insuficientă va determina o deformare concavă iar excesul de preîncălzire va determina deformarea convexă.

#### **2.2.4.7. Răcirea**

După ce proba a fost preîncălzită și a început pulverizarea este recomandabil să se aplice răcirea pentru a putea controla temperatura probei. Trebuie să se facă distincție între temperatura punctului de pe substrat pe care o atinge pulverizarea și temperatura totală pe care o are întreaga probă. Există două modalități de a controla temperatura:

- viteza transversală a jetului pe probă;
- mijloace suplimentare de răcire cum ar fi insuflarea de aer.

Dacă piesa de acoperit este mare, atunci se poate efectua controlul temperaturii totale printr-o viteză adecvată a jetului de plasmă. Prin traversarea cu jetul suficient de repede peste suprafața piesei, și făcând atâtea treceri câte sunt necesare pentru a produce un înveliș de grosimea dorită, căldura de la jet se distribuie pe toată suprafața piesei și nu vor apare puncte

cu căldură maximă. Este evident că, în situația în care piesa este suficient de mare, se va răci în măsura dorită prin pierderile de căldură și prin iradiere.

În cele mai multe situații este de dorit să se facă răcirea piesei prin insuflare de aer. Jetul de aer de răcire trebuie direcționat la o oarecare distanță de punctul în care se aplică pulverizarea. De preferință, și când este posibil, insuflările de aer trebuie direcționate pe o secțiune a piesei care nu va fi acoperită. Dacă nu se poate realiza acest lucru, atunci este extrem de important ca aerul de răcire să fie perfect curat, fără ulei și umiditate, altfel poate contamina suprafața piesei și poate slăbi legătura care se formează.

Pentru a supraveghea spoturile fierbinți ale suprafeței imediat sub depunerea pulverizării, se folosesc uneori suflări adiacente de răcire. Echipamentul cu jet de răcire direcționează fluxul de gaz pe lateralele depozitării rezultate la pulverizare. Se poate utiliza aerul pentru acești curenți de răcire dacă materialul care se pulverizează nu se oxidează imediat. Se pot utiliza gaze inerte precum argonul, pentru jeturile de răcire acolo unde se cere protecție suplimentară față de aerul din atmosferă în timpul răcirii. Dioxidul de carbon lichid este folosit uneori pentru jeturile de răcire, în special pentru materialele refractare.

În concluzie, cea mai bună metodă de producere a învelișurilor în jet de plasmă este preîncălzirea la 130-150 °C și apoi pulverizarea pulberilor, menținând-o la aproximativ aceeași temperatură. Preîncălzirile mai mari și temperaturile mai mari la pulverizare trebuie analizate separat în legătură cu utilizarea învelișului, ținând cont de dilatarea termică între înveliș și substrat.

## **2.3. CONTROLUL PULVERIZĂRII**

### **2.3.1. Tipuri de epruvete utilizate**

În general, se iau ca epruvete plăci având dimensiunile de 100×50×1,3 mm. Grosimea este cea a tablelor disponibile dar care trebuie să fie cât mai apropiate de 1,3 mm (toleranță ± 0,2 mm).

Materialul din care este epruveta se alege în funcție de materialul piesei de acoperit (tabelul 6).

**Tabelul 6. Alegerea materialului epruvetei**

Materialul din care s-a confecționat piesa	Materialul epruvetei
Fonte și oțeluri	Z 12 CNDV 12 sau Z 12 CN 13
Aliaje pe bază de nichel și cobalt	NC 20T sau NC 22 FeD
Aliaje pe bază de aluminiu și magneziu	AG 5 MC
Aliaje pe bază de titan	T60 sau TA6V

În cazul pulverizării în jet de plasmă a oxidului de crom, se utilizează o bară din același material (sau din aceeași familie de materiale) și de același diametru pentru piesele ce se acoperă. Dacă acest lucru nu este posibil, se utilizează o bară ( $\phi 15$  mm, lungime 30 mm) din Z12CNDV 12 tratată termic (călită urmată de revenire).

### 2.3.2. Controlul înaintea sablării

Epruvetele sunt sablate în aceleași condiții ca și piesele, asigurându-se :

- calitate bună a corindonului utilizat;
- că presiunea de sablare utilizată are următoarele valori:
  - Presiune  $\leq 3,5$  bari la aliajele feroase, refractare sau de titan;
  - Presiune  $\leq 2,05$  bari la aliajele de magneziu și de aluminiu.

### 2.3.3. Controlul înaintea acoperirii în jet de plasmă

Trebuie să ne asigurăm că elementele următoare sunt corecte:

- calitatea anodului ales și a catodului;
- calitatea injectorului de pulbere ales;
- alegerea presiunii și debitului de gaz;
- intensitatea și tensiunea instalației;
- debitul de pudră;
- distanța de pulverizare.

Pentru acoperirile în jet de plasmă semiautomate, reglajul vitezelor de deplasare a torței și a piesei sunt următoarele:

- viteza torței : 15-50 cm/min;
- viteza piesei (valabilă pentru pulverizările manuale) : 20-60 m/min.

### 2.3.4. Grosimea stratului de acoperire pe epruvete

Grosimile acoperirilor pe epruvete sunt indicate, în milimetri, în tabelul 7.

În ceea ce privește depunerea de oxid de crom, grosimea acoperirii pe bare este aceeași ca și pe piese.

**Tabelul 7. Grosimile acoperirilor pe epruvete**

Depuneri fără strat de acroșaj		Depuneri cu strat de acroșaj		
Grosimile acoperirilor		Grosimea stratului de acroșaj	Grosimea acoperirii	
Pulberi de la 5 la 45 μm	Pulberi de la 45 la 120 μm	Pulberi de la 45 la 120 μm	Pulberi de la 5 la 45 μm	Pulberi de la 45 la 120 μm
0,05 la 0,1 mm	0,10 la 0,15 mm	0,03 la 0,05 mm	0,04 la 0,06 mm	<del>0,05 la 0,08 mm</del>
		0,05 la 0,07 mm	<del>0,05 la 0,08 mm</del>	0,05 la 0,08 mm

## 2.4. CARACTERIZAREA PULBERILOR PENTRU PULVERIZAREA ÎN JET DE PLASMĂ

Pentru caracterizarea pulberilor utilizate pentru pulverizare în jet de plasmă, trebuie cunoscute următoarele : compoziția chimică, distribuția granulometrică și structura cristalină.

Toate pulberile utilizate în această teză sunt livrate de firma Metco care informează utilizatorul pulberii despre compoziția chimică și dimensiunile particulelor de pulbere.

Pentru o mai bună informare despre forma și dimensiunile granulelor pulberii, s-au analizat cinci dintre pulberi ( Ni5Al, NiCrAlY, AlSi 12, WCCo 17, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); forma și dimensiunile particulelor de pulbere au fost studiate cu ajutorul unui microscop optic LMA 10- Carl Zeiss Jena.

Compoziția fazală (mineralogică) a pulberilor a fost stabilită prin difracție RX. S-a utilizat un difractometru RX ( DRON 3).

Analiza RX a fost făcută pentru cinci dintre pulberile utilizate ( Metco 101, Metco 102, Ni5Al, NiCrAlY, WCCo17).

## 2.5. CARACTERIZAREA SUBSTRATULUI

Pentru o caracterizare cât mai completă a substratului utilizat pentru acoperiri în jet de plasmă, se ia în considerare buletinul de analiză pus la dispoziție de fabricant și din microfotografiile făcute pentru straturile de acoperire se determină rugozitatea substratului.

## 2.6. CARACTERIZAREA STRATURILOR DE ACOPERIRE

### 2.6.1. Microstructura straturilor de acoperire

Ținând cont de faptul că particulele se așează înainte de a se răci, paralel cu suprafața substratului, straturile pulverizate cu jet de plasmă au în general o structură lamelară, caracterizată de micro și macrofisuri, defecte formate prin contactul incomplet între lamele în cursul pulverizării, se văd incluziuni de particule mai mult sau mai puțin topite (fig.23).

În consecință, proprietățile lor mecanice sunt mai slabe decât ale materialelor masive. Această microstructură, deseori poroasă, depinde de condițiile de pulverizare.

Se poate vorbi de calitatea stratului de acoperire dar această noțiune este relativă, fiind dată de marea varietate a utilizărilor posibile. De exemplu, acoperirile dense trebuie să reziste la uzură, dar trebuie să fie poroase pentru a fi utilizate ca bariere termice [89].

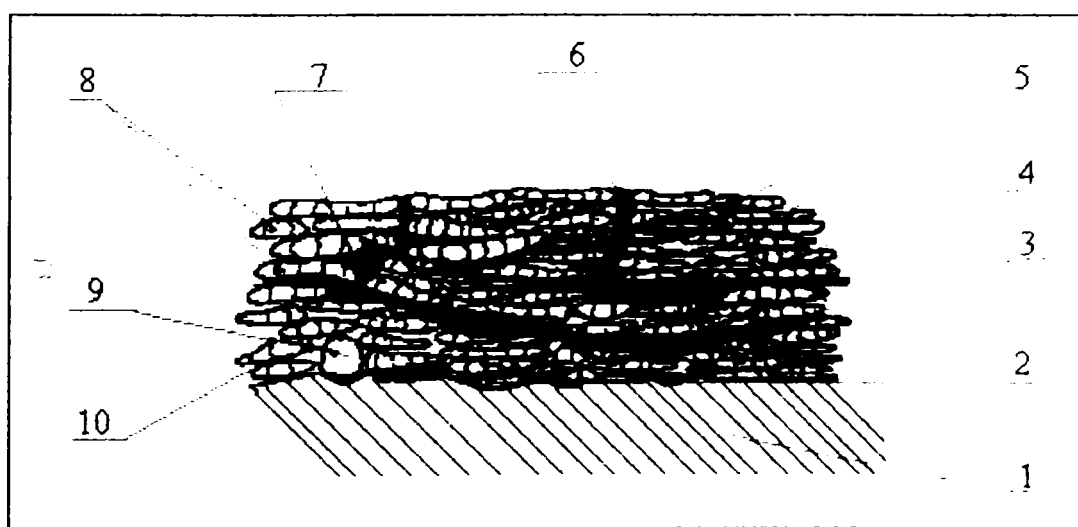


Fig.23. Microstructura unui strat de acoperire pulverizat în jet de plasmă cu diferite defecte:  
1 –substrat; 2 –defecte de aderență; 3 – stratificări datorate trecerii torței; 4 – stratificații datorate tensiunilor reziduale; 5 – fisurări în interiorul unei lamele; 6 – fisurări verticale și porozitate deschisă; 7 – porozitate închisă; 8 – particulă topită; 9 – particulă netopită; 10 – incluziuni de aer între lamele.

Microstructura straturilor de acoperire a fost determinată cu ajutorul microscopului NEOPHOT-2.

### 2.6.2. Compoziția fazală a straturilor de acoperire

Compoziția fazală a straturilor de acoperire a fost studiată cu un difractometru RX (DRON 3). Analiza spectrelor RX permite să distingem fazele existente în depozit, și prin comparare cu spectrul RX al pulberii utilizate se poate aprecia dacă se regăsesc aceleași faze în depozit sau dacă au avut loc transformări în timpul depunerii și de asemenea ne permite să apreciem dacă în stratul de acoperire apar tensiuni, prin deplasarea poziției picurilor caracteristici din spectru.

### 2.6.3. Porozitatea

În straturile obținute prin pulverizare în jet de plasmă porozitatea este în general mai mică de 10% potrivit materialului și condițiilor de pulverizare [92]. Pentru multe utilizări această porozitatea trebuie să fie redusă pe cât posibil, dar nu întotdeauna. De exemplu acoperirile rezistente la uzură au nevoie să fie dense [93] dar dacă sunt utilizate ca suprafețe abrazive, trebuie să fie poroase [94].

Practic, porozitatea poate apare fie ca o scăpare a așezării defectuoase a lamelelor insuficient topite, fie din cauza golurilor care nu pot fi umplute complet (închiderea aerului sau a gazelor în strat) [95,96].

De reținut că la aprecierea acestor fenomene care creează porozitatea [97], există în egală măsură micropori și microfisuri în sânul lamelelor, cu ordine de mărime de zeci de microni în medie, datorate unui slab contact interlamelar [98] (adesea limitată la mai puțin de 30% din suprafața lamelelor) și tensiunilor de acoperire [99].

Porozitatea variază datorită mai multor parametri:

- natura pulberii, dimensiunea ei : de exemplu, particulele de alumina de dimensiuni mai mici de 30  $\mu\text{m}$ , în general complet topite, conduc la porozități scăzute (câteva %);
- puterea disipată a torței care trebuie să fie suficientă pentru a topi pe cât posibil toate particulele pulverizate;

- distanța de pulverizare, care trebuie să fie aceea la care particulele căzute pe substrat sunt întotdeauna în stare lichidă. De exemplu, pulverizând alumina cu dimensiunea particulelor între 16 și 48  $\mu\text{m}$  cu plasma Ar-H<sub>2</sub> (35/11 Nl/min), (P=35kW), Powslovski [97] a obținut o porozitate totală de 9% la o distanță pistol-substrat de 90 mm și 11% pentru o distanță de 130 mm;
- Temperatura substratului înaintea pulverizării trebuie să fie optimizată în funcție de natura substratului și de rugozitatea sa, evitând oxidarea substratului înaintea pulverizării. Această temperatură asigură un contact bun al lamelelor cu substratul și al lamelelor deja depuse, reducând porozitatea [101.102] și îmbunătățind proprietățile straturilor [103];
- Condițiile de răcire a straturilor care trebuie să controleze temperatura de pulverizare, reducând tensiunile reziduale care provoacă fisurarea [102];
- Viteza relativă torță substrat, care condiționează grosimea barierei și încălzirea locală a substratului, trebuie să fie optimizată de așa manieră încât să asigure un contact bun interlamelar (diminuarea porozității) și o încălzire mai puțin importantă a substratului, încălzire care poate determina o oxidare a interfeței strat de acoperire - substrat prin trecerea gazului cald prin strat (depozit).

Pretratamentele straturilor de acoperire la temperaturi înalte diminuează porozitatea, dar provoacă efecte nedorite (ca în cazul barierelor termice care au conductivitatea termică crescută, chiar și în timpul folosirii lor la temperaturi înalte [104]).

Porozitățile unui strat de acoperire, puse în evidență printr-o analiză micrografică nu prezintă proporția exactă a porozităților din depozit. În același timp, măsurarea acestei proporții din imaginea micrografică cu condiții de polizare bine definite, mai ales pentru depunerile de oxizi, permite pentru o pulbere dată să țină cont de coeziunea acoperirii și de calitatea pulverizării efectuate.

Proporția acceptabilă al porozităților este variabilă în funcție de pulberi. Controlul diverselor depozite se face bazându-se pe imaginile comparative prezentate în fig.24.

#### **2.6.4. Încercări mecanice specifice straturilor de acoperire**

##### **2.6.4.1. Microduratea Vickers HV 0.3**

Încercarea constă în aplicarea pe piesa de încercat, cu o forță de 2,94 N, un timp dat, a unui penetrator din diamant având formă de piramidă dreaptă cu bază pătrată, cu unghiul între două fețe opuse de 136°, conform STAS-ului 492/2-85. Duratea Vickers este raportul dintre

mărimea sarcinii aplicate și suprafața urmei piramidale, rămasă în piesa de încercat după îndepărtarea penetratorului[116].

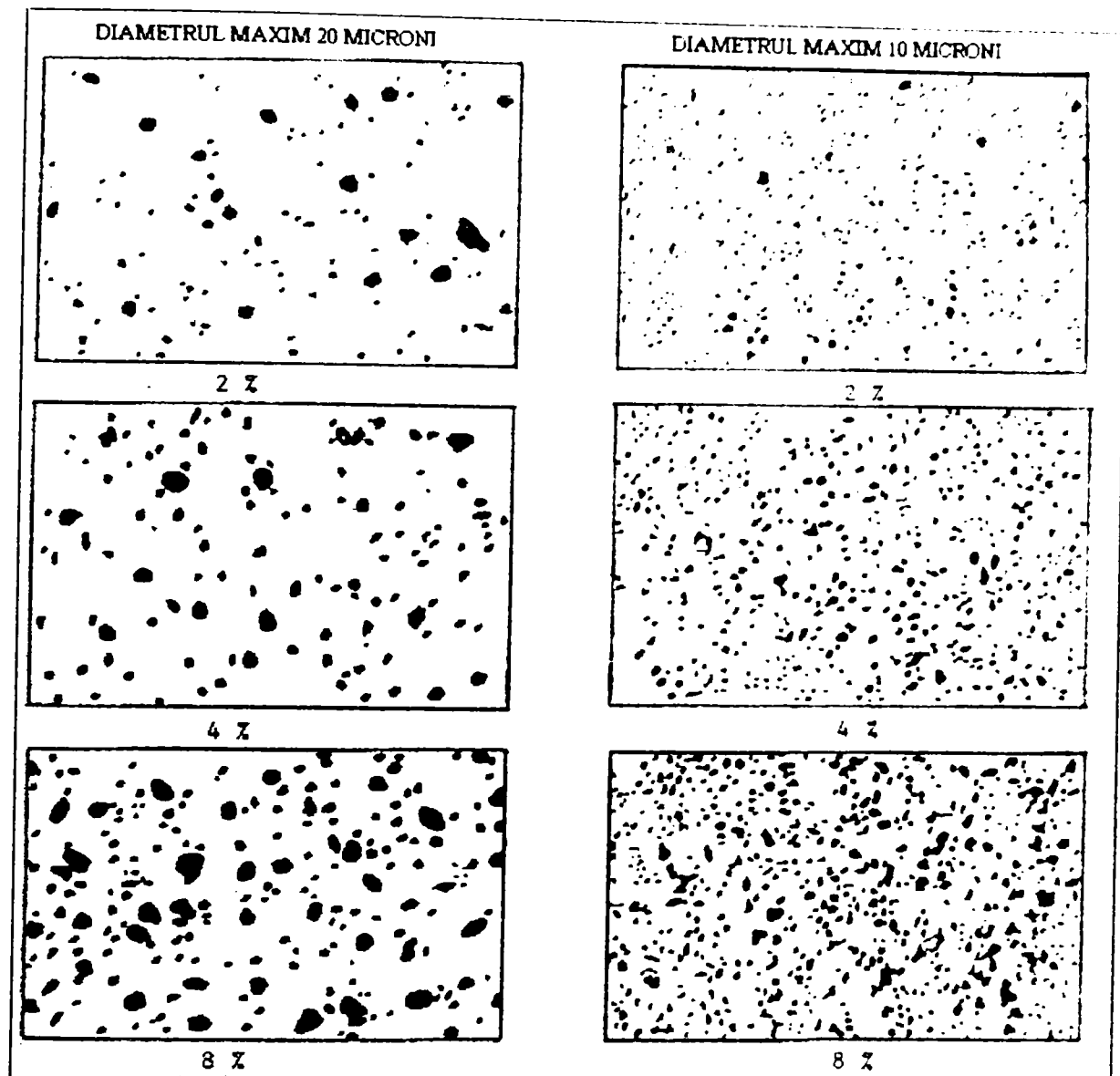


Fig.24. Grafic de comparare a porozităților (procentaj și dimensiuni)

Aparatul pentru încercarea durtății Vickers cu sarcini mici trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să asigure o viteză de apropiere a penetratorului de maximum  $200 \mu\text{m/s}$ ;
- să fie asigurată amortizarea oricăror vibrații astfel ca aparatul sau părți ale lui să nu sufere accelerații mai mari de  $0,05\text{m/s}$ ;
- să fie prevăzut cu un dispozitiv care să permită măsurarea diagonalelor urmei cu o precizie de  $\pm 0,5\%$  din diagonala măsurată;
- să permită plasarea centrului urmei într-un câmp cu diametrul de  $0,1 \text{ mm}$ .



Încercarea se execută în condițiile atmosferei ambiante de încercare. Piesa de încercat se așează pe un suport rigid. Penetratorul se aplică printr-o mișcare de translație axială, perpendicular pe suprafața piesei de încercat cu o abatere de perpendicularitate de cel mult  $\pm 1^\circ$ .

După realizarea contactului penetratorului pe suprafața de încercat, sarcina de încercare va fi atinsă în 2...10 s. Nu sunt admise șocuri sau oscilații de nici un fel.

Durata de aplicare a penetratorului sub sarcina de 2,94 N pe suprafața de încercare este de 10...15 s.

La fiecare urmă se măsoară cele două diagonale cu o precizie de  $\pm 0,5\%$  din valoarea măsurată și se stabilește media lor aritmetică. Duritatea se determină prin calcul sau din tabele, pe baza diagonalei medii a urmei. Diferența între lungimile diagonalelor unei urme trebuie să fie sub 5% din lungimea cea mai mică, dacă standardul de produs nu prevede altfel.

#### **2.6.4.2. Metode de evaluare a aderenței depozitelor**

Aderența între două materiale, cum ar fi substratul și stratul de acoperire, se exprimă prin forța sau energia necesară pentru a rupe interfața unui cuplu dat. Mai multe teste permit determinarea mai mult sau mai puțin directă a acestei forțe. Două mari metode se cunosc pentru evaluarea aderenței straturilor de acoperire:

- metode nedistructive (calitative);
- metode distructive.

Dacă vrem să fim de acord cu rezultatele cantitative, momentan doar metodele distructive pot să permită acest lucru.

Comunitatea europeană a pulverizatorilor termici a acceptat o dată cu dezvoltarea și adoptarea normei EN 582 metodele de determinare a aderenței straturilor pulverizate. Standardul european EN 582 ( SR EN 582) are la bază standardele germane DIN 50160 și DIN 50161, descriind testarea aderenței straturilor pulverizate prin tracțiune și respectiv prin forfecare.

Aderența prin tracțiune este o mărime ce caracterizează forța unitară necesară desprinderii stratului pulverizat termic de pe substrat sau stratul tampon, respectiv forța necesară desprinderii stratului ca element unitar de pe substrat.

Testarea la tracțiune este o măsură cvasidirectă a forței de aderență. Trebuie făcute un număr foarte mare de încercări, ținând cont de dispersia rezultatelor măsurătorilor. Dispozitivul utilizat este prezentat în figura 25 [106.107.108.109].

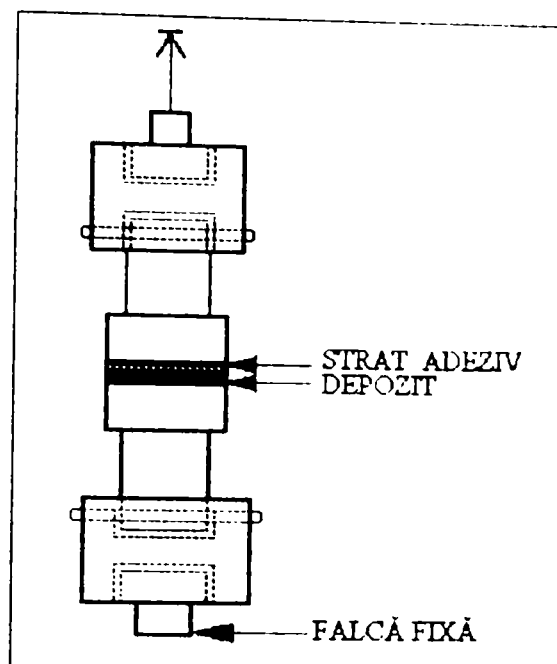


Fig.25. Metoda statică de determinare a aderenței straturilor de pulverizare

În cazul aplicării sale la acoperirile în plasmă, potrivit regiunii unde are loc rupura, este necesar să se diferențieze rupturile coezive care se produc în interiorul stratului de acoperire, de rupturile adezive la interfață.

Testul constă în a supune un strat de acoperire de pe un substrat, prin intermediul a două epruvete lipite de o parte și de cealaltă a stratului pulverizat și a substratului la o forță cu viteză constantă. Valoarea atinsă a aderenței  $\sigma_a$  este raportul dintre forța maximă ( $F_m$ ) atinsă la rupere și aria suprafeței stratului de acoperire ( $S$ ) cu condiția ca tensiunea aplicată să fie uniformă pe toată aria suprafeței acoperite [110]:

$$\sigma_a = \frac{F_m}{S}$$

unde:  $F_m$  este forța de tracțiune atinsă la rupere iar  $S$  este secțiunea stratului de acoperire.

În practică, acest test este avantajos prin rapiditatea sa, dar o aliniere defectuoasă a ansamblului poate să inducă alte tensiuni decât tracțiunea, cum ar fi un efort de forfecare. În cazul depozitelor foarte poroase, este dificil să se obțină rezultate exacte, din cauza adezivului care poate să atingă substratul, cu cât grosimea stratului de acoperire este mai mică.

Aceasta este principala metodă statică de determinare a aderenței straturilor pulverizate în jet de plasmă și este agreată de majoritatea cercetătorilor. Metoda prezintă însă o serie de limitări care trebuie avute întotdeauna în vedere la extrapolarea datelor de laborator pe produse industriale. Acestea țin de caracteristicile straturilor pulverizate: neomogenitate structurală, structura lamelară, goluri, particule netopite etc.

Metoda are limitări atât în domeniul superior al grosimii de strat cât și la valori reduse ale acesteia. Limitarea superioară este determinată de fenomenul de descreștere a aderenței depunerilor observată la creșterea grosimilor de strat și este datorată creșterii numărului de defecte în strat. Grosimea de strat nu este limitată inferior de norme, dar în practica curentă ea nu poate fi sub  $40\mu\text{m}$  datorită creșterii posibilității de penetrare a adezivului utilizat la lipirea probei (în general rășină) până la substrat și alterarea pe această cale a mecanismului de exfoliere forțată. Rezultatele unei astfel de încercări sunt deosebit de dificil de interpretat, dată fiind eterogenitatea materialului prin care propagarea a avut loc. Având în vedere toate acestea, grupurile de rezultate trebuie comparate cu o precauție deosebită, iar rezultatele evaluate având în vedere toți parametrii de încercare, care definesc în final comparabilitatea încercărilor.

Evaluarea comportării la oboseală a interfeței strat-substrat este o problemă dificilă pentru cazul straturilor pulverizate și se face ori de câte ori este posibil pentru fiecare tip de produs. Există două metode consacrate în momentul actual în evaluarea comportării la oboseală a interfeței strat-substrat, prezentate în figura 26.

Prima, bazată pe norma germană DIN 50113, se bazează pe oboseala prin răsucire, fiind o probă destinată straturilor pulverizate solicitate la torsiune. O a doua metodă larg răspândită este încercarea de îndoire în trei sau patru puncte și soliciță ansamblul strat-substrat la încovoiere. Spre deosebire de încercările la oboseală a materialelor omogene, trebuie să se facă o distincție netă între fisurarea stratului prin oboseală și momentul exfolierii acestuia, când stratul și-a pierdut deja unele din proprietățile funcționale.

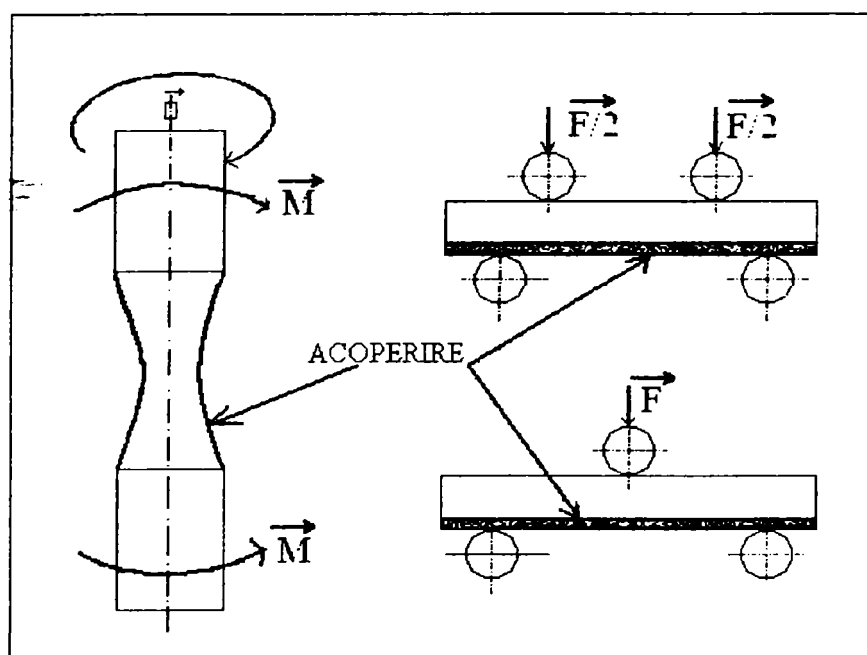


Fig.26. Metode dinamice de determinare a aderenței

În teză s-au făcut încercări de aderență prin metoda statică pe un număr foarte mare de probe, la opt din acoperirile făcute (Ni 5Al, NiCrAlY, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlSi12, WCCo17, WCCo12, carbura de Cr-Ni-Cr și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 2.6.5. Încercări specifice straturilor funcționale

#### 2.6.5.1. Încercarea la șoc termic

Procesele de încălzire rapidă - răcire rapidă provoacă în depunerile de grosimi mici apariția unor tensiuni interne localizate la suprafața de contact metal –depunere [121].

Simularea unor șocuri termice are rolul de a introduce în îmbinare un nivel de tensiuni care poate depăși nivelul admis și produce în aceste condiții o desprindere locală sau generalizată a depunerii. Ciclul termic (încălzire-răcire) caracterizează fenomenele de producere a șocurilor termice. Astfel o încălzire rapidă cu viteze de aproximativ 175°C/s duce la o încălzire locală accentuată, restul depunerii se va încălzi într-o perioadă de timp mai lungă. Răcirea rapidă cu viteze mari (150-600°C/s) provoacă local tensiuni interne ce se pot clasifica în :

- tensiuni interne de ordinul I care apar și au o valoare constantă în porțiuni cu dimensiuni de ordinul milimetrilor sau mai mari cuprinzând părți ale zonelor depuse în anumite condiții de formă și dimensiuni, chiar întreaga suprafață depusă;
- tensiuni de ordinul II care apar datorită anizotropiei elastice între părți ale rețelei cristaline orientate diferit și au valori constante în limitele acestor părți [122].

Se cunosc o serie de metode de testare a influenței ciclurilor termice în producerea unor șocuri termice cu diferiți gradienti de temperatură. La straturile ceramice depuse pe suporturi metalice se poate aprecia aderența stratului prin aplicarea unor șocuri mai mult sau mai puțin agresive.

O metodă de testare a rezistenței la șoc termic este prezentată în continuare [123]. Probele din metal ( $\phi$  40×20 mm) se supun depunerii cu strat ceramic pe suprafața transversală după care ele se fixează în dispozitivul experimental de încălzire-răcire (fig.27).

În tubul 1(fig. 27) proba depusă se încălzește cu flacăra 2 produsă de arderea metanului. Funcție de distanța între suprafața probei și vârful flăcării, se asigură temperatura maximă de încălzire.

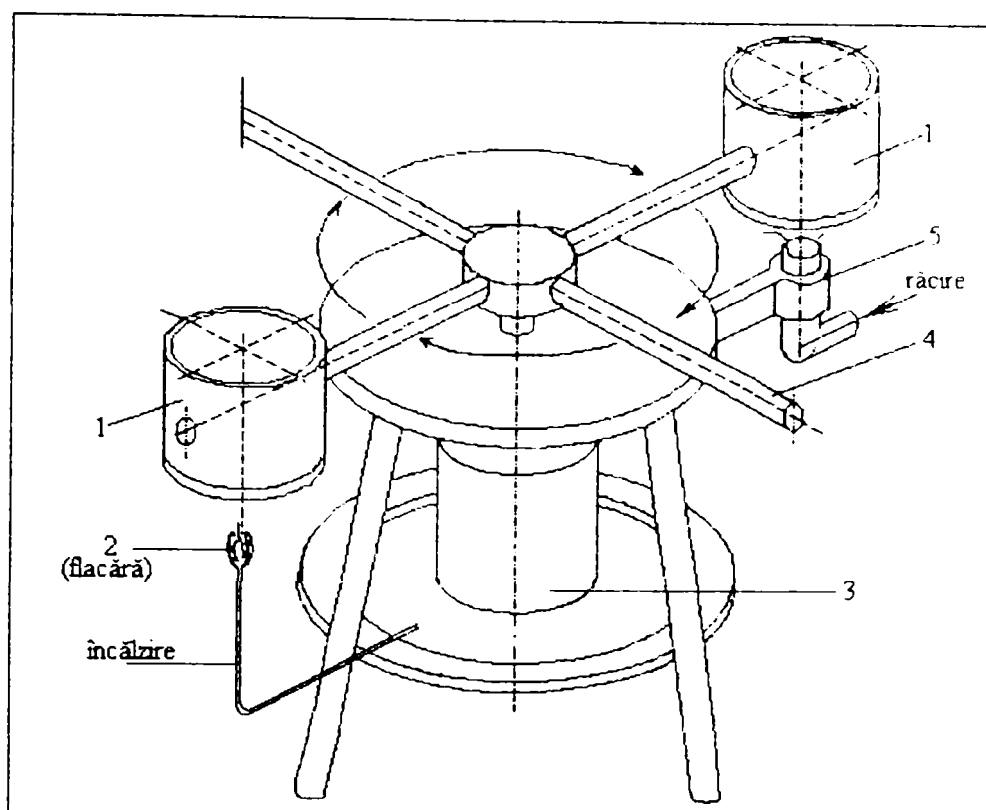


Fig.27. Dispozitiv experimental de testare a rezistenței straturilor ceramice la șocuri termice

Conform diagramei de încălzire-răcire, încălzirea se realizează cvasiuniform până la atingerea temperaturii de  $250^{\circ}\text{C}$  în timpul de 14 secunde asigurându-se o viteză de încălzire de aproximativ  $17,8^{\circ}\text{C/s}$ . La atingerea temperaturii maxime tubul 1 se rotește lent cu ajutorul unui motor electric (3) asigurând o viteză de răcire în aer de la  $250^{\circ}\text{C}$  la  $150^{\circ}\text{C}$  de  $7,2^{\circ}\text{C/s}$  corespunzătoare timpului de răcire în aer 14 secunde. Când temperatura probei de  $150^{\circ}\text{C}$  a fost atinsă, suprafața stratului ceramic se acționează cu jet de apă prin tubul 5 timp de 14 secunde după care proba se răcește în aer. În final timpul de încălzire-răcire va depăși 54 secunde.

Reducerea timpului de răcire de la  $250^{\circ}\text{C}$  la  $150^{\circ}\text{C}$  poate fi realizată prin rotirea rapidă a probei încălzite acționând manivela 4, în vederea aducerii probei încălzite la punctul de răcire cu apă. Timpul de răcire în aer de 14 secunde poate fi redus la 2 secunde când se asigură o viteză de răcire de  $50^{\circ}\text{C/s}$ , șocul termic format fiind mult mai puternic.

Examinarea macroscopică a suprafeței stratului depus permite aprecierea rezistenței la șoc termic dacă acest strat nu a prezentat exfolieri sau desprinderi masive.

Ciclul de încălzire-răcire poate fi preluat din nou, alegerea numărului de șocuri termice fiind la latitudinea experimentatorului. De regulă se adoptă până la 24 de șocuri termice pe probă la o grosime de strat de  $0,5\text{ mm}$ .

O altă metodă de testare a rezistenței stratului ceramic depus pe suporturi metalice privind aderența, se bazează pe cicluri termice de încălzire-răcire programate pe simulatorul LS 1402 [124]. Aspectul unui ciclu de încălzire-răcire este prezentat în figura 28.

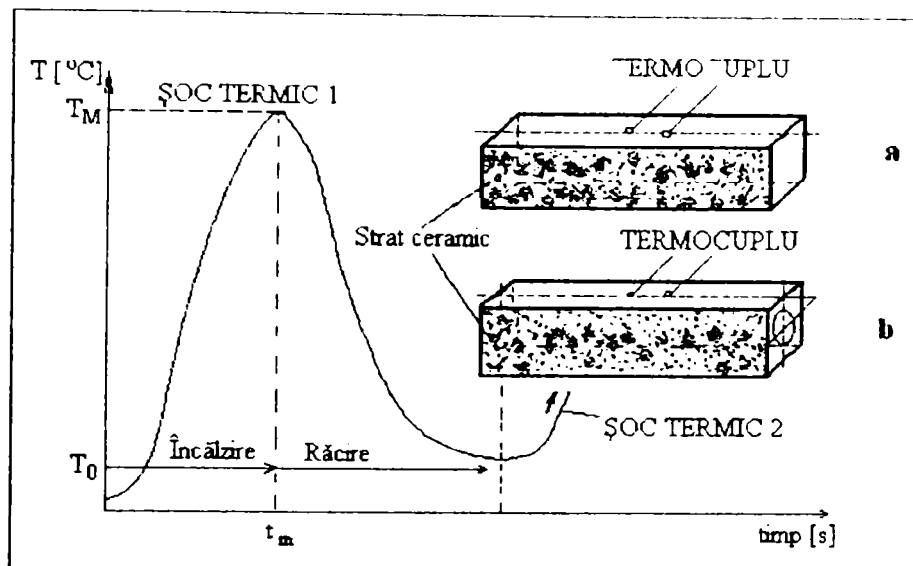


Fig.28. Ciclu termic de încălzire – răcire

Ciclu de încălzire a probelor se realizează pe bacurile simulatorului prin programarea variației în timp a temperaturii până la atingerea temperaturii maxime ( $T_M$ ), necesare.

Vitezele de răcire pentru diferite medii au valorile repartizate astfel:

- în aer liniștit : 37,5 °C/s;
- în aer comprimat: 50°C/s;
- în apă: 600°C/s.

Probele de tip “a” se pot încălzi și răci cu cicluri termice normale, răcirea asigurându-se de la exterior spre interior. În cazul probelor “b” cu orificiul circular pe interior, răcirea are loc pe două fronturi (de la interior la exterior când prin orificiu se suflă aer comprimat și de la exterior la interior prin răcire normală).

Ambele tipuri de probe pot fi supuse și răcirii forțate cu apă prin orificiile bacurilor.

Programarea unor astfel de cicluri termice de încălzire-răcire rapidă (șocuri termice) permite folosirea unui număr de 60 cicluri complete pe lungimea unei singure cartele.

Acest mod de încercare , simulatorul de cicluri termice , care se utilizează la I.S.I.M. Timișoara, prezintă în comparație cu metodele prezentate mai sus o serie de avantaje și dezavantaje. Dintre acestea voi menționa câteva care sunt mai importante:

*Avantaje:*

- Control precis al vitezelor de încălzire, temperaturii maxime și a vitezei de răcire;

- Localizarea precisă a zonei cu condiții termice identice și posibilitatea urmăririi ei continue pe durata efectuării încercării;
- Agravarea solicitărilor mecanice ale stratului în comparație cu metodele clasice de testare la șoc termic.

*Dezavantaje:*

- Modificarea naturii solicitării din strat. În timp ce la evaluarea rezistenței la șoc termic prin metodele clasice (cu flacără oxigaz care încălzește stratul ceramic pe un substrat relativ rece), tensiunile termice anulează tensiunile de întindere și le transformă în tensiuni de compresiune, la metoda aplicată la I.S.I.M. Timișoara, dilatarea puternică a substratului are ca efect apariția de tensiuni de întindere în strat, mult mai nocive în exploatarea materialelor ceramice.

### 2.6.5.2. Încercări la coroziune

Eterogenitatea probelor acoperite în jet de plasmă, face ca acestea să nu poată fi supuse probelor clasice de coroziune destinate materialelor metalice; comportarea la coroziune a sistemelor pulverizate termic se evaluează prin determinarea potențialelor electrochimice ale materialului stratului și substratului.

Potențialul electrochimic este caracteristica funcțională de cea mai mare importanță la realizarea straturilor anticorozive destinate exploatării în electroliți. Pentru evaluarea potențialului electrochimic al depunerilor realizate prin pulverizare termică pe materiale metalice se utilizează încercări potențiostatice.

Pentru realizarea straturilor anticoroziune destinate utilizării în mediul ambiant sunt de preferat cupluri strat-substrat la care potențialul electrochimic al stratului este mai ridicat decât al substratului. Fundamentul acestei alegeri este protecția materialului substratului prin dizolvarea anodică a materialului stratului [125,126].

Pentru determinarea rezistenței la coroziune prin metode potențiostatice, se utilizează montajul din figura 29.

Se măsoară potențialul electrochimic al stratului de acoperire și al substratului cu ajutorul celor două milivoltmetre. Diferența dintre aceste două potențiale electrochimice este o măsură a protecției pe care o realizează depozitul. Cu cât această diferență este mai mare, cu atât stratul de acoperire va proteja mai bine substratul metalic.

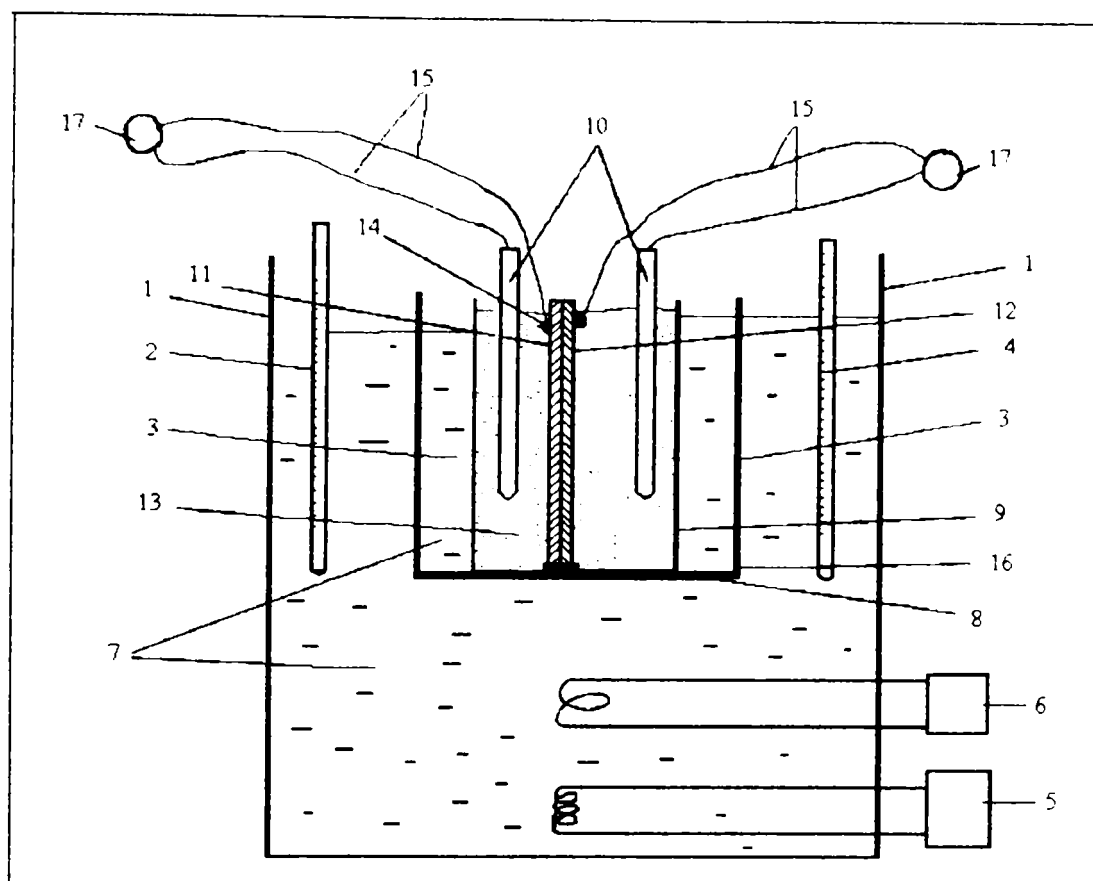


Fig. 29. Montaj pentru determinarea rezistenței la coroziune:  
1-Termostat; 2- Termometru de măsură; 3- Dispozitiv de fixare a suportului;  
4- Termometru de contact; 5- Încălzitor; 6- Pompă recirculare apă; 7- Apă;  
8- Suport; 9- Pahar Berzelius; 10- Electrozi de referință (calomel);  
11- Strat de acoperire; 12- Substrat metalic; 13- Electrolit (soluție de NaCl);  
14- Contact; 15- Conductor; 16- Silicon (adeziv pentru etanșeizare); 17- Milivoltmetru.

## 2.7. TENSIUNEA DIN STRATUL DE ACOPERIRE DETERMINATĂ PRIN METODA LUI TAKEUCHI

Tensiunile reziduale, denumite de asemenea tensiuni interne, sunt prin definiție tensiuni care există într-o piesă mecanică în absența tuturor solicitărilor exterioare. Originea lor este legată de modul de elaborare al piesei: ele pot fi induse printr-un tratament mecanic, termic sau chimic și pot fi fie de tracțiune, fie de compresiune. La nivelul piesei, suma lor la repaus este zero pentru a păstra echilibrul mecanic.

În straturile de acoperire pulverizate termic, tensiunile reziduale sunt una dintre caracteristicile cele mai importante pentru a verifica acest tip de material. Efectul lor asupra



calității stratului de acoperire nu este neglijabilă; ele pot să afecteze aderența/coeziunea depozitului și modulul lui Young al lor, într-o formă catastrofală prin desprinderea solzilor și prin fisurare. Natura lor influențează rezistența la forfecare (dependent de contactul interlamelar), rezistența la coroziune și în fine rezistența la șoc termic.

Pornind de la modul de pregătire a substratului (de exemplu tensiunile de comprimare de la sablare), procesul termic din timpul pulverizării este la originea generării tensiunilor reziduale din straturile de acoperire și din substrat. Principalele cauze sunt:

- răcirea rapidă a lamelelor care înglobează eforturi de tensiune în cursul pulverizării, în mod clar mai importante în cazul metalelor și mai puțin importante în cazul materialelor ceramice [111,112,113];
- parametrii de pulverizare induc de asemenea gradienti termici în ansamblul depozit-substrat în cursul realizării. Acești gradienti determină eforturi de tensiune în stratul de acoperire și în substrat. (De exemplu efortul termic exercitat în suprafață la un moment dat poate fi exprimat prin [114]:

$$\sigma_{th} = \frac{3 \cdot \beta \cdot E \cdot \alpha \cdot \Delta T}{(1 - \nu)}$$

unde: E - modulul lui Young al depozitului;

$\alpha$  - coeficientul de dilatare termică a depozitului;

$\nu$  - coeficientul lui Poisson;

$\Delta T$  - gradientul de temperatură;

$\beta$  - severitatea (rigiditatea) de răcire:

- transformările de fază care modifică eforturile la nivel structural;
- răcirea la temperatura ambiantă angajează tensiuni macroscopice, a căror natură depinde de diferența între coeficienții de dilatare termică a stratului și substratului.

Ținând cont de importanța pe care o au tensiunile reziduale asupra calității stratului de acoperire, în teză se va face o determinare calitativă a tensiunilor prin compararea spectrelor RX ale pulberilor și ale depozitelor, considerând că o deplasare a liniilor spectrale indică existența unor tensiuni, și o determinare cantitativă prin calcul pe baza metodei Takeuchi, prezentată în paragraful 1.5.3.3.

## CAPITOLUL 3

### REZULTATE EXPERIMENTALE

#### 3.1. SUBSTRATURI UTILIZATE

Acoperirile în jet de plasmă s-au efectuat pe două tipuri de substraturi:

- oțel inoxidabil martensitic Z12 CNDV 12;
- oțel 25Cr 20Ni.

##### 3.1.1. Caracteristicile oțelului inoxidabil martensitic Z12CNDV12

Caracteristicile oțelului inoxidabil martensitic Z12CNDV12 sunt redată în tabelul 8. Pentru acest tip de substrat s-a determinat și rugozitatea la șapte tipuri de acoperiri, pe baza microfotografiilor realizate cu ajutorul microscopului NEOPHOT-2. Aspectul suprafeței substratului pregătit pentru acoperire este redată în figura 30. Rezultatele calculelor de rugozitate sunt prezentate în tabelul 9.

##### 3.1.2. Caracteristicile oțelului de tip 25Cr20Ni

Pentru rezistența la șoc termic, acoperirile cu  $Al_2O_3$  și  $TiO_2$  s-au realizat pe oțel de tip 25Cr20Ni, destinat turbinelor de gaze, cu gabaritul 11,5x11,5x55 mm. Pregătirea probelor s-a făcut prin sablare.

Acoperirile au fost efectuate pe două suprafețe opuse pentru a permite fixarea termocuplei de urmărire a ciclului termic.

**Tabelul 9. Rugozitățile substratului din oțel inoxidabil martensitic Z12CNDV12 pentru diferite acoperiri**

Nr.crt.	Material de acoperire	$R_{max}$ [ $\mu m$ ]	$R_z$ [ $\mu m$ ]
1	Metco 450	70	46
2	Amdry 962	70	30
3	Metco 52	65	56
4	Metco 72	40	30
5	Metco 73	50	30
6	Metco 81	80	42
7	Amdry 6420	40	24

Tabelul 8. Caracteristicile oțelului inoxidabil martensitic Z12CNDV12

Compoziția chimică	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	V	N <sub>2</sub>
	0,06 0,15	≤ 0,35	0,50 0,90	≤ 0,025	≤ 0,035	11,0 12,5	2,00 3,00	1,50 2,00	0,25 0,40	0,02 0,04
Nr. crt.	Caracteristici		Referința		Livrare sau piese finite					
1	Forma materialului Dimensiuni( în mm)		Bare		Bare- Table Țevi- Piese		Bare Φ≤40		Table e≤6	
2	Condiții de încercare		Bare Φ16 Călire Revenire		Stare de livrare		Călire - Revenire			
3	Rezistența la tracțiune (MPa)		930/1130				1080/1310		930/1130	
4	Limita elastică E, (MPa)		≥780				≥890		≥750	
5	Alungirea la rupere (%)		≥14				≥8		≥14	
6	Duritate (HB)		≥286		≤286 (Bare)		≥341			
7	Marcare		T930		R		T1080		T930	
8	Tratament termic		Călire în ulei 1050±10°C Revenire 650±5°C		Călire aer 1040/1060 °C Revenire 16 ore la 750°C		Călire ulei 1040/1060°C Revenire ≥560°C		Călire ulei 1040/1060°C Revenire ≥640°C	
9	Remarcă : Ferita controlată (≤5%) cu titlu informativ									

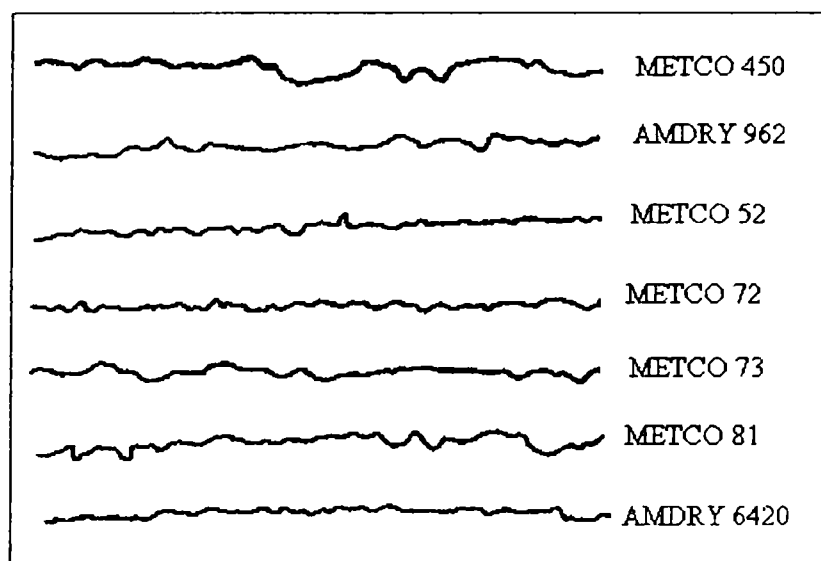


Fig.30.Aspectul suprafeței substratului din oțel inoxidabil martensitic

### 3.2.PULBERI UTILIZATE

S-au utilizat nouă pulberi pentru acoperirile în jet de plasmă, a căror denumire comercială, compoziție chimică și granulometrie date de furnizor sunt redată în tabelul 10.

**Tabelul 10.Characteristicile pulberilor utilizate pentru acoperirile în jet de plasmă**

Nr. crt.	Pulberea utilizată	Denumirea comercială	Compoziția chimică	Granulometria [μm]
1.	Ni 5Al	Metco 450	Ni –95,5%;Al - 4,5%	45-90
2.	NiCrAlY	Amdry 962	Ni – bază;Cr – 22%; Al – 10%; Y – 1%	45-105
3.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Amdry 6420	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –98%	15-45
4.	Al Si 12	Metco 52	Al – 88%; Si – 12%	45-90
5.	WCCo17	Metco 73	WC –83%, Co – 17%	10-45
6.	WCCo12	Metco 72	WC –88%, Co – 12%	5-45
7.	Carbură de Cr-Ni-Cr	Metco 81	Carbură de Cr –75%, Ni – 20%,Cr- 5%	5-45
8.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metco 101	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 97%, TiO <sub>2</sub> - 2%	30-75
9.	TiO <sub>2</sub>	Metco 102	TiO <sub>2</sub> –99%	7,8-88

La cinci dintre pulberile utilizate ( Metco 450, Amdry 962, Metco 52, Metco 73, Amdry 6420) s-a determinat distribuția granulometrică și cu ajutorul microfotografiilor realizate cu microscopul optic LMA 10 Carl Zeiss Jena de la Catedra de Silicați și Compuși Oxidici Universitatea Politehnica Timișoara și prezentate în figurile 31-35.

Din analiza imaginilor prezentate se poate observa că primele trei pulberi (Metco 450, Amdry 962 și Metco 52) au dimensiunile particulelor mai mari decât ale celorlalte două (Metco 73 și Amdry 6420).

Dimensiunile particulelor de pulbere Metco 450 sunt cuprinse între 45 și 90 μm la fel ca și la pulberea Metco 52.

Dimensiunile particulelor de pulbere Amdry 962 sunt cuprinse între 45 și 105 μm.

Pulberea Meteco 73 are dimensiunile particulelor cuprinse între 10 și 45  $\mu\text{m}$  iar pulberea Amdry 6420 are dimensiunile granulelor între 15 și 45  $\mu\text{m}$ .

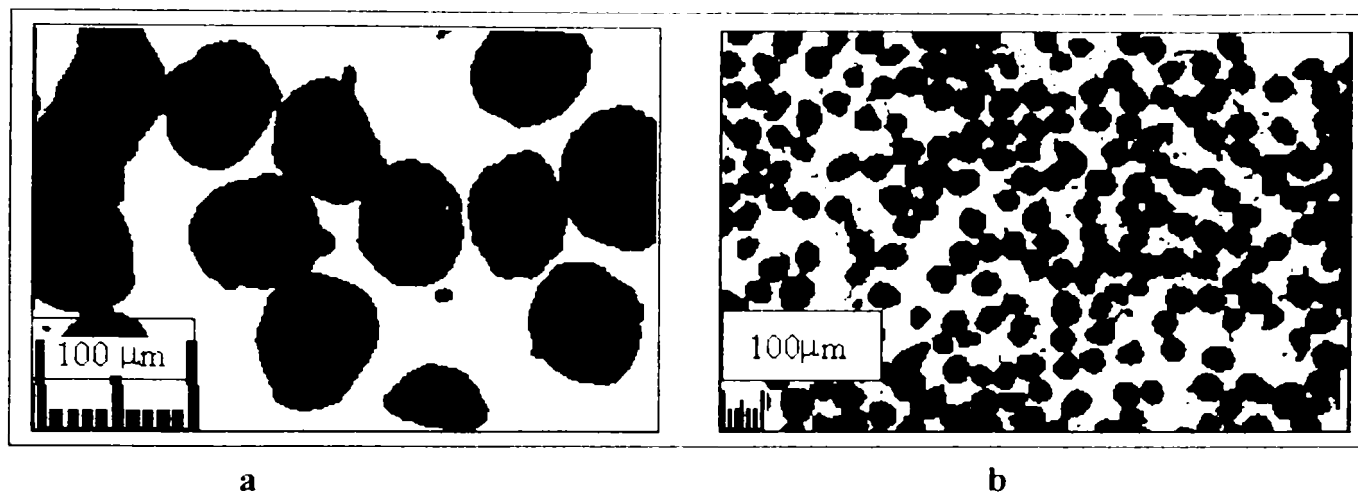


Fig.31. Microfotografiile pulbere Meteco 450 : a) x256; b) x 64

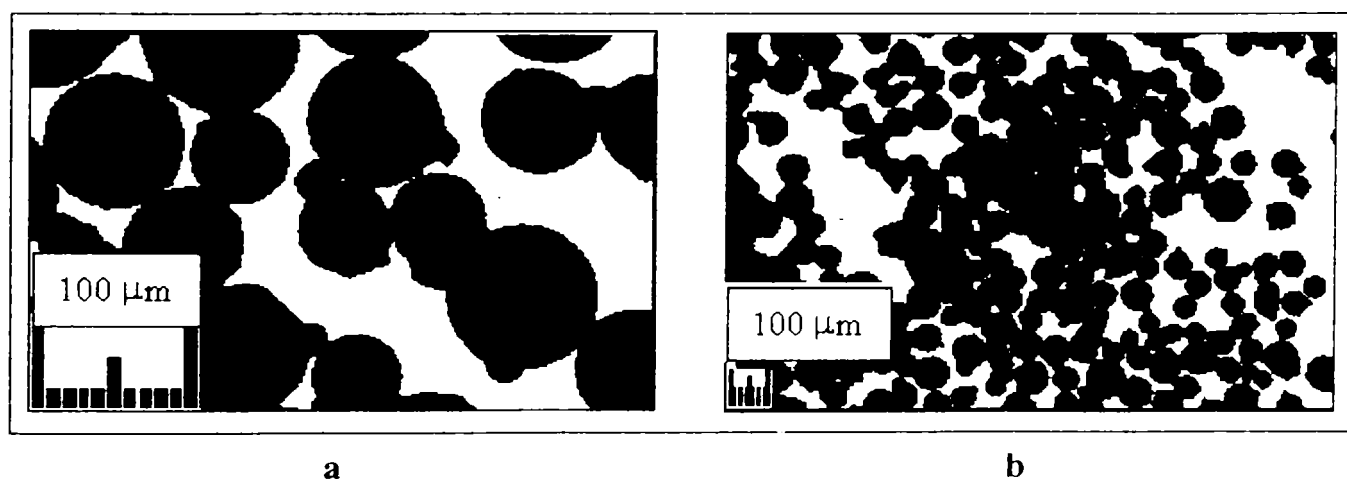


Fig. 32. Microfotografiile pulbere Amdry 962 : a) x 256; b) x 64.

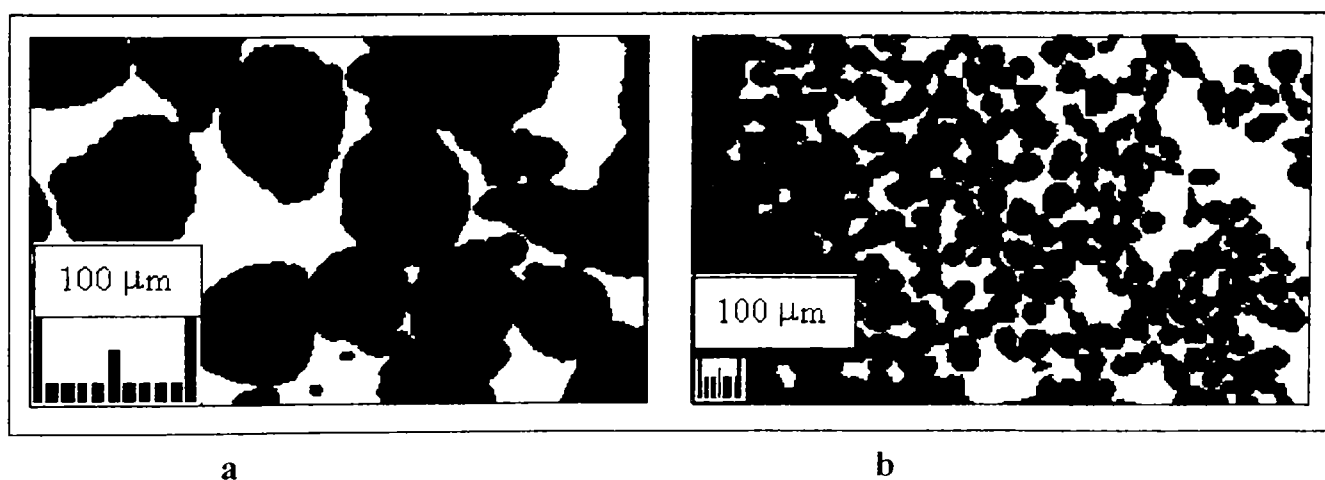


Fig.33. Microfotografiile pulbere Meteco 52 : a) x 256; b) x 64.

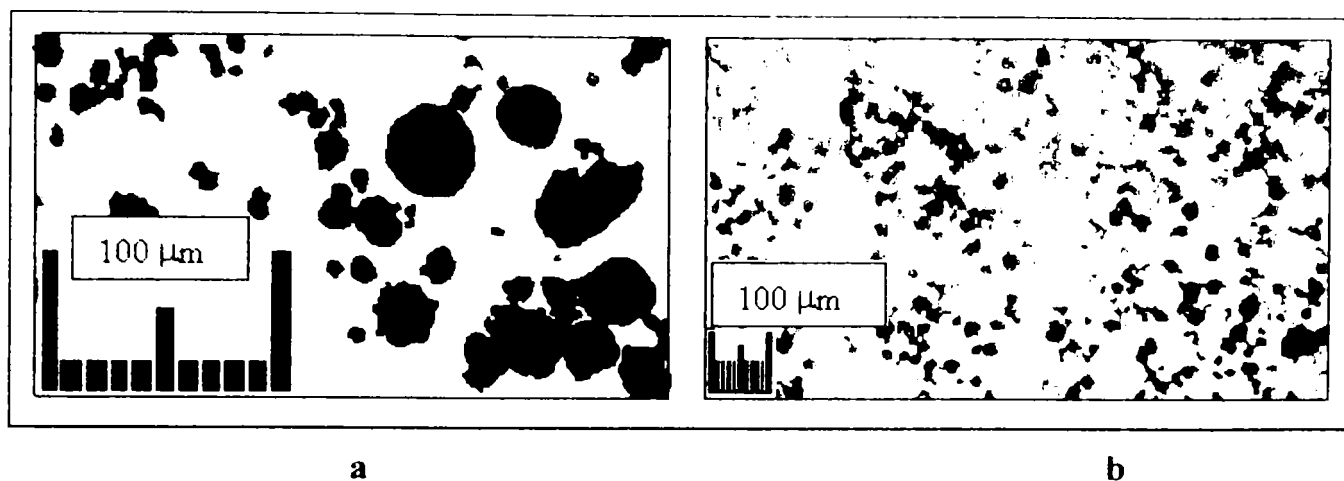


Fig.34. Microfotografii pulbere Metco 73: a) x 256; b) x 64.

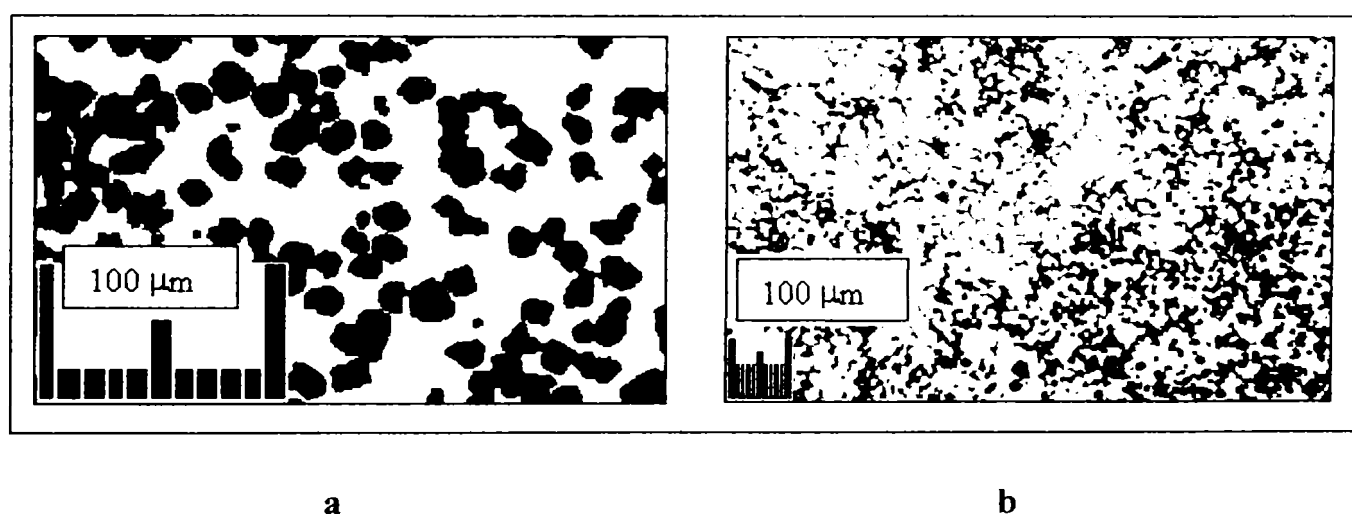


Fig.35. Microfotografii pulbere Amdry 6420 : a) x 256; b) x 64

### Compoziția fazală a pulberilor utilizate

A fost determinată cu ajutorul spectrelor RX realizate cu un difractometru RX DRON 3, utilizând radiația  $Cu_{K\alpha}$  cu lungimea de undă  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ , la o tensiune de 30 KV și intensitate de 30 mA. Viteza de deplasare a detectorului a fost de 1 grad/ min.

S-a determinat structura cristalină la cinci dintre pulberile utilizate și anume: Metco 450, Metco 73, Metco 101, Metco 102 și Amdry 962.

Spectrele RX ale acestor pulberi sunt redate în figurile 36 – 40.

Interpretarea acestor spectre s-a făcut pe baza fișelor JCPDS, care sunt prezentate în tabelele 11 –18.

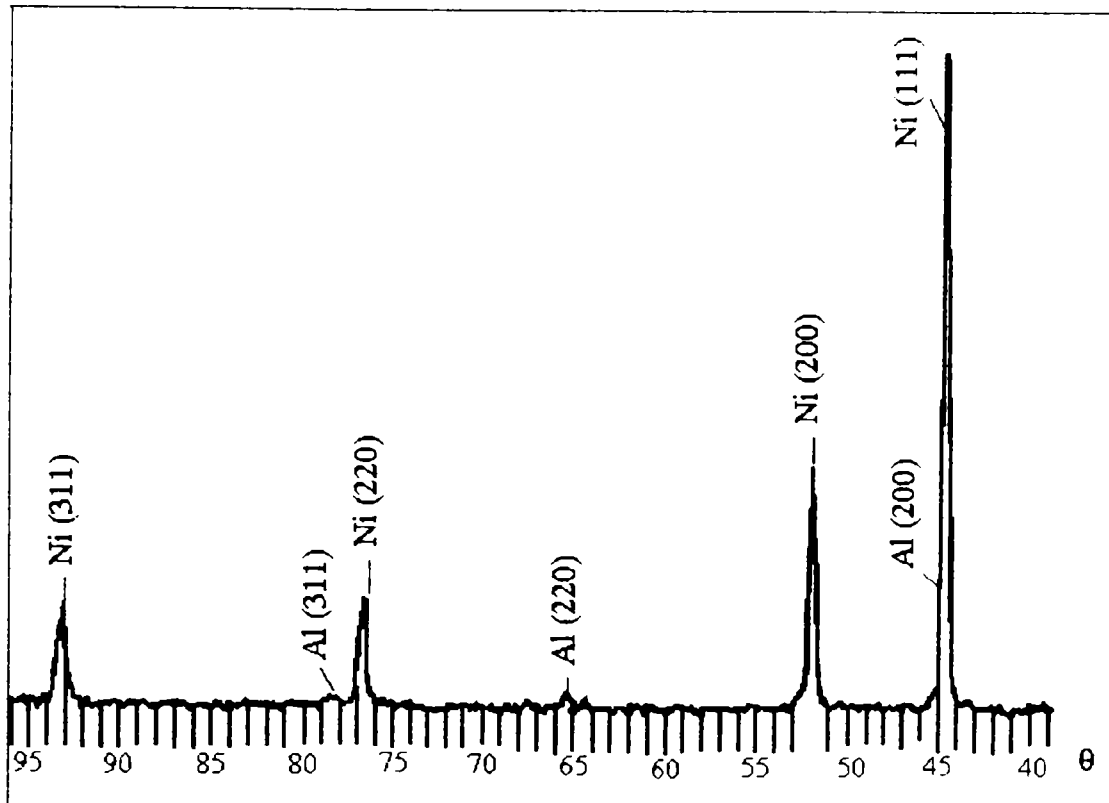


Fig. 36. Spectrul RX pentru pulberea Metco 450.

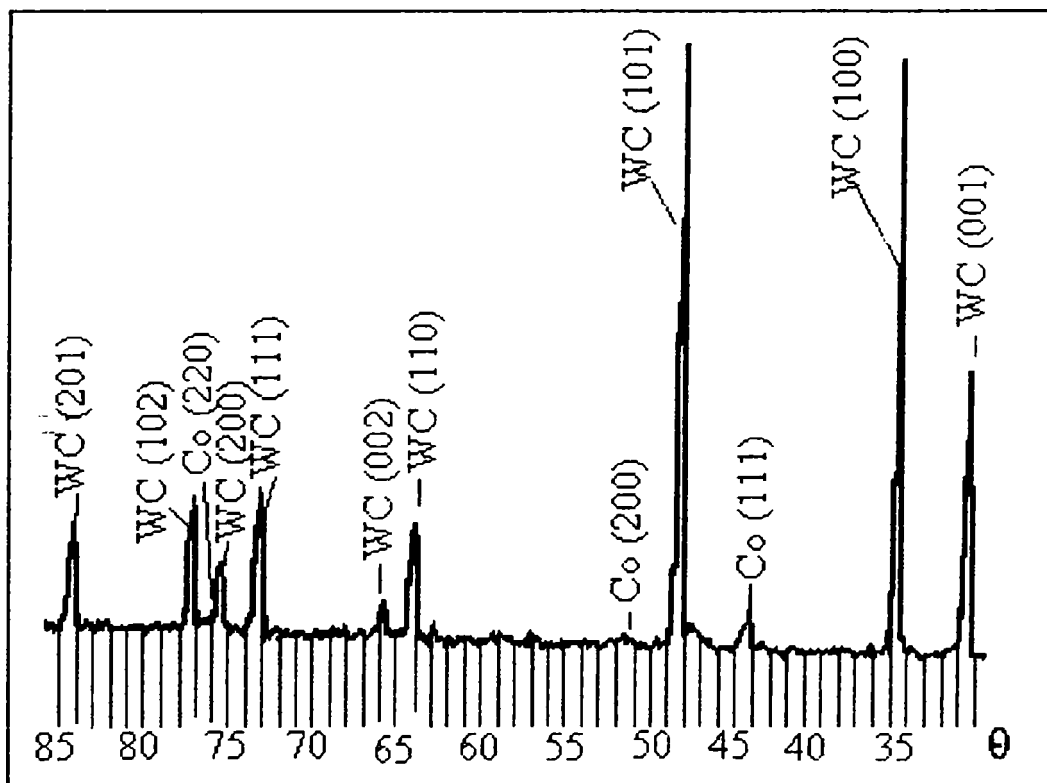


Fig.37. Spectrul RX pentru pulberea Metco 73.

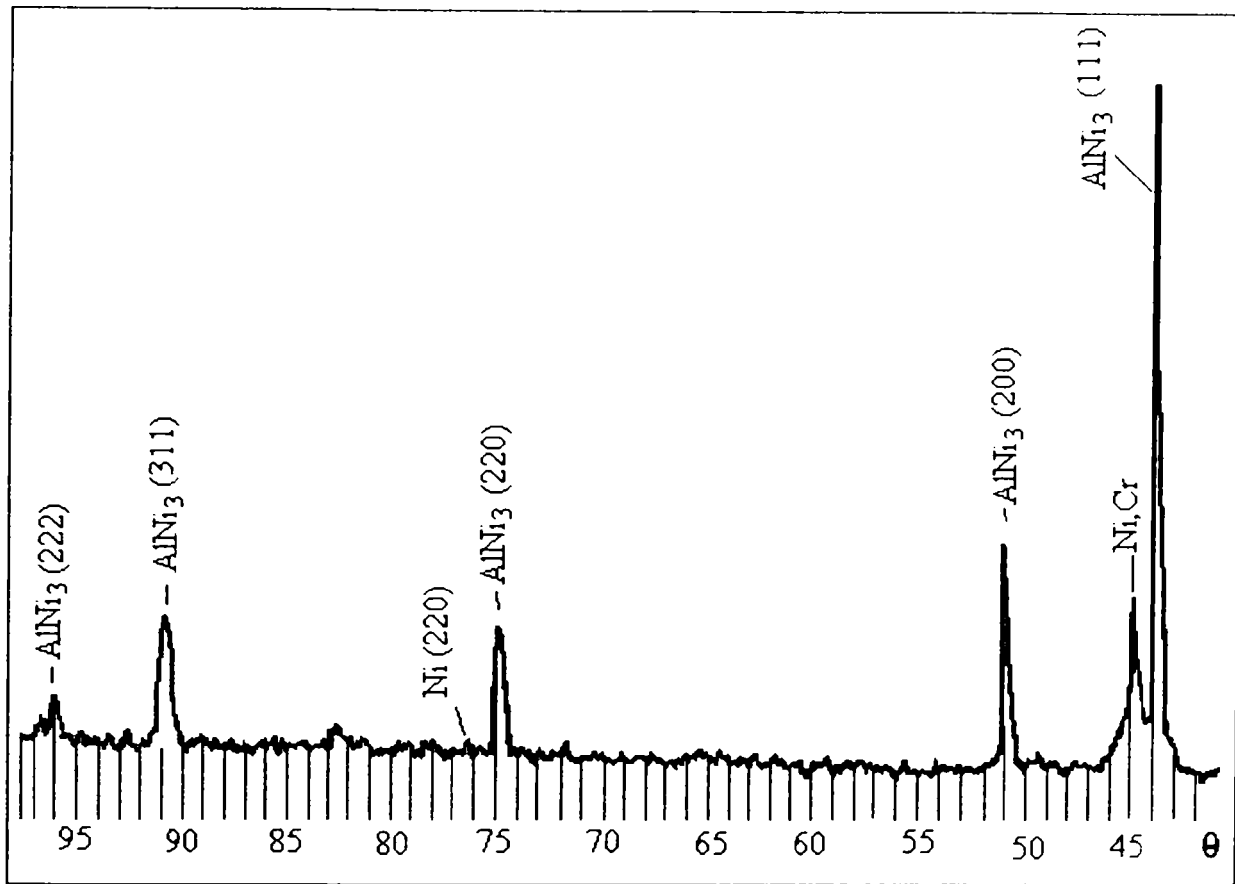


Fig.38 Spectrul RX pentru pulbera Amdry 962

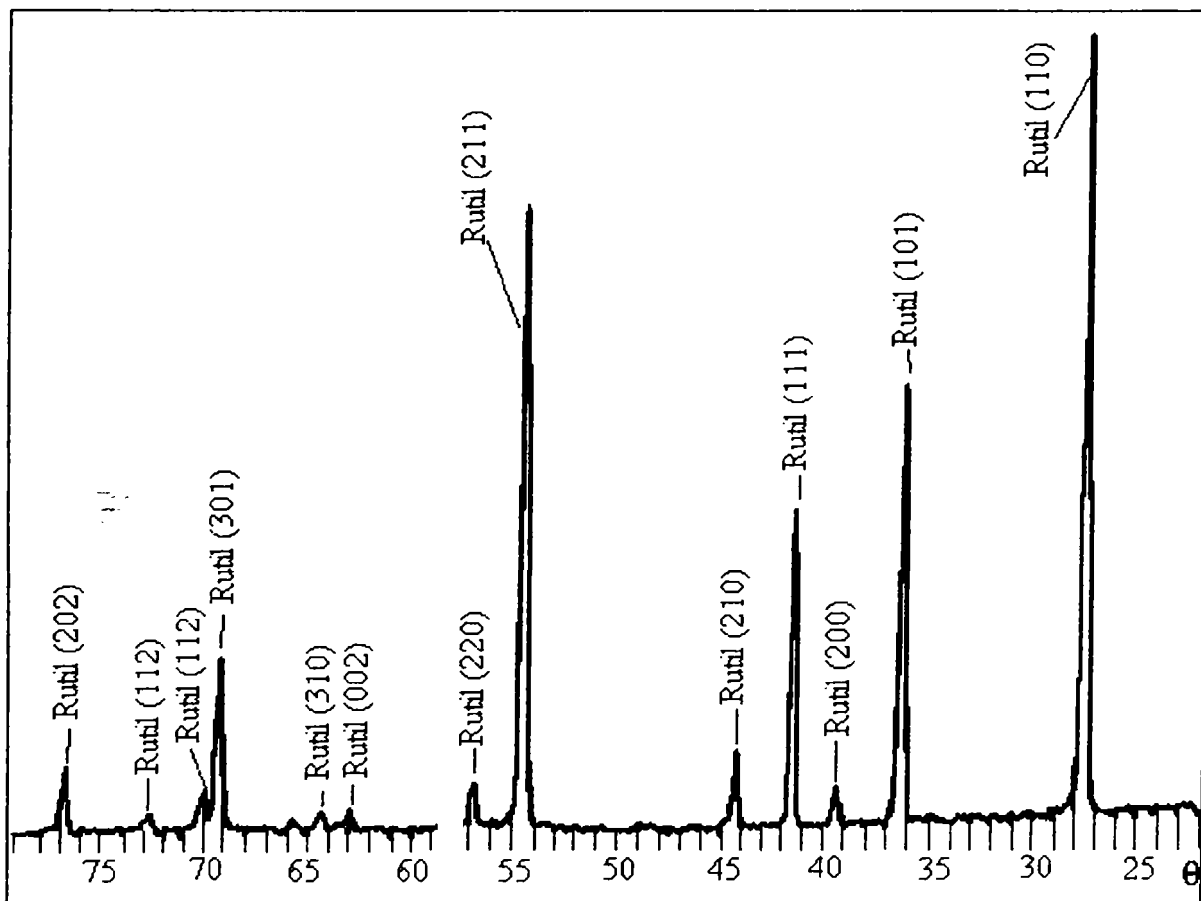


Fig.39 Spectrul RX pentru pulbera Metco 102



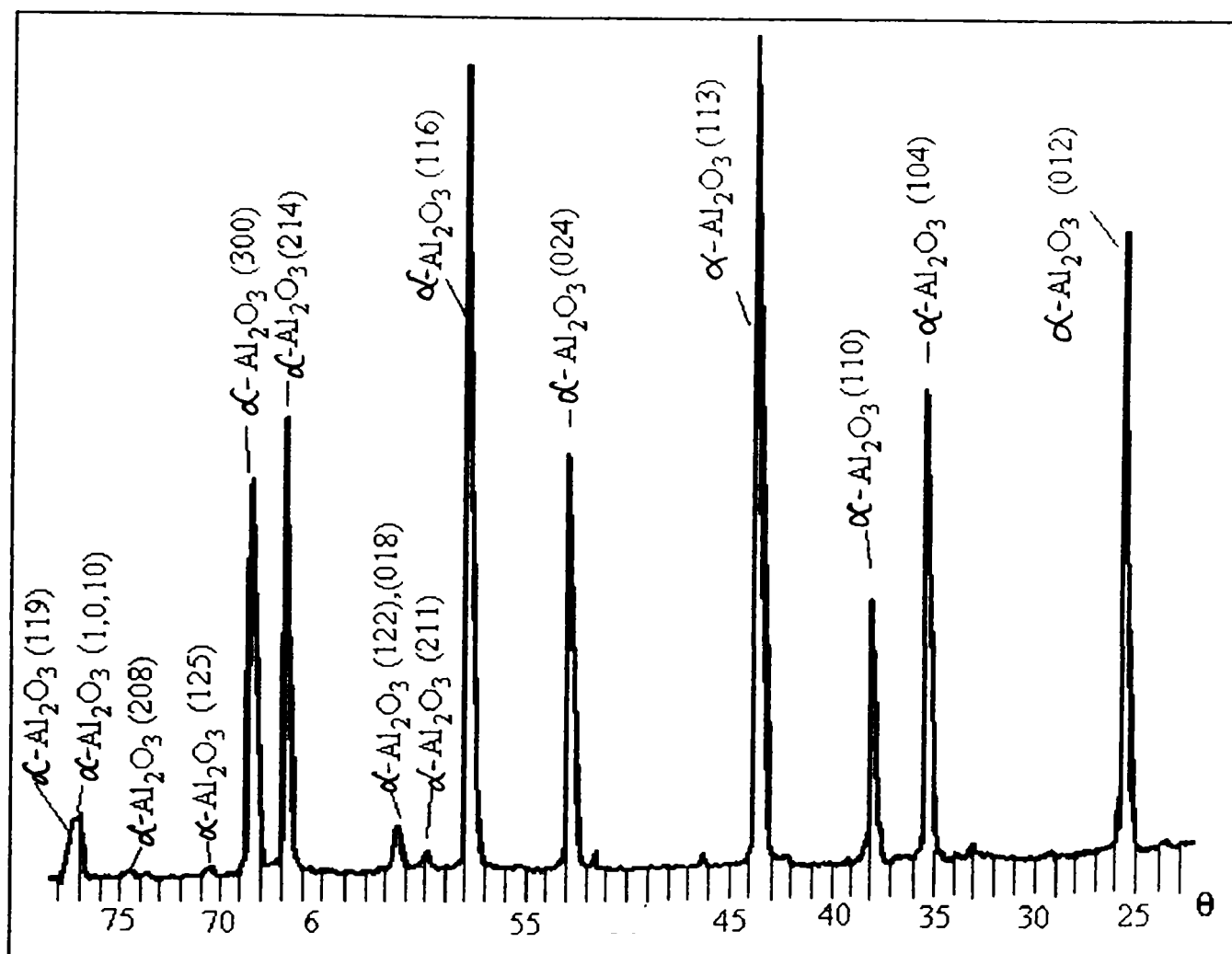


Fig.40. Spectrul RX pentru pulberea Metco 101.

Tabelul 11

JCPDS : 04 - 0850.

Nichel Ni			
Rad.Cu $K_{\alpha 1}$ $\lambda=1.54056$ Filtru: Ni	2 $\theta$	Int.	h k l
Cut off: $\bar{I}$ nt.Diffract.	44.505	100	1 1 1
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur.Stand.(U.S.), Circ.539, I, 13, (1953)	51.844	42	2 0 0
	76.366	21	2 2 0
Sys. Cubic SG. :	92.939	20	3 1 1
a: 3.5238 b: c: C:	98.440	7	2 2 2
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ :	121.922	4	4 0 0
Ref:	144.655	14	3 3 1
Culoare: albă	155.632	15	4 2 0
Preparat de Johnson Matthey Company. Spect.Anal.: < 0.01% Mg, Si și Ca.			

TABELUL 12

JCPDS: 04 -0787

Aluminiu		Al	
Rad.Cu K <sub>α1</sub> λ=1.54056 Filtru: Ni	2θ	Int.	h k l
Cut off: Int.Diffract.	38.472	100	1 1 0
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur.Stand.(U.S.), Circ.539, I, 11, (1953)	44.738	47	2 0 0
	65.133	22	2 2 0
Sys. Cubic SG. :	78.227	24	3 1 1
a: 4.0494 b: c: C:	82.435	7	2 2 2
α: β: γ:	99.078	2	4 0 0
Culoare: gri metalic slab	112.041	8	3 3 1
	116.569	8	4 2 0
Preparat la NBS, Gaithersburg, MD, USA. Analiza chimică (%) : Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9.	137.455	8	4 2 2

TABELUL 13

JCPDS : 25-1047

WC - CARBURĂ DE WOLFRAM			
Rad.Cu K <sub>α1</sub> λ=1.54056 Filtru: Mono	2θ	Int.	h k l
Cut off: Int.Diffract.	31.474	45	0 0 1
Ref: Bind, McCarthy, G.Penn State Univ., University Park, PA,USA,ICDD Grant-in-Aid, (1973)	35.626	100	1 0 0
	48.266	100	1 0 1
	63.979	20	1 1 0
Sys. Cubic SG. :	65.701	6	0 0 2
a: 4.0494 b: c: C:	73.064	25	1 1 1
α: β: γ:	75.442	14	2 0 0
Culoare: gri metalic slab	77.101	30	1 0 2
	84.015	20	2 0 1
	98.734	14	1 1 2
	108.186	10	2 1 0
	109.026	1	0 0 3
Preparat de General Electric, tip KB, lot nr.131412.	109.712	10	2 0 2
	117.292	20	2 1 1

TABELUL 14

JCPDS : 15 – 0806

COBALT Co			
Rad.Cu K <sub>α1</sub> λ=1.54056 Filtru: Fe	2θ	Int.	h k l
Cut off: Int.Diffract.	44.216	100	1 1 1
Ref: Natl. Bur.Stand.(U.S.), Monogr.25, 4, 10, (1953)	51.522	40	2 0 0
	75.853	25	2 2 0
SG.: Sys. Cubic	92.224	30	3 1 1
a: 3.5447 b: c: C:	97.657	12	2 2 2
α: β: γ:			
Culoare: gri închis			
Preparat la 300°C din oxalat de cobalt în H <sub>2</sub> , timp de 10 minute. Spectr. Anal.: 0.1-1 % Ni și Sb, 0.01-0.1 % Al și Fe.			

TABELUL 15

JCPDS 09 – 0097

AlNi <sub>3</sub>			
Rad.Cu K <sub>α1</sub> λ=1.5418 Filtru: Ni	2θ	Int.	h k l
Cut off: Int.Diffract.	24.730	40	1 0 0
Ref: Wilde, Grant. J.Met., 9, 865, (1957)	35.236	40	1 1 0
SG.: Sys. Cubic	43.641	100	1 1 1
a: 3.572 b: c: C:	50.747	70	2 0 0
α: β: γ:	57.490	40	2 1 0
Culoare:	63.694	20	2 1 1
	75.093	60	2 2 0
	91.306	60	3 1 1
	96.662	40	2 2 2
	119.372	20	4 0 0
Tip : AuCu <sub>3</sub> .	140.532	70	3 3 1
	150.051	70	4 2 0

TABELUL 16

JCPDS 06 – 0694

CROM Cr			
Rad.Cu K <sub>α1</sub> λ=1.5405 Filtru: Ni	2θ	Int.	h k l
Cut off: Int.Diffract.	44.390	100	1 1 0
Ref: Swanson et.al., Natl. Bur. Stand.(U.S.), Circ.539,V,20 (1955)	64.578	16	2 0 0
	81.717	30	2 1 1
Sys. Cubic SG. :	98.141	18	2 2 0
a: 2.8839 b: c: C:	115.252	20	3 1 0
α: β: γ:	135.405	6	2 2 2
Culoare:			
Spectr.anal.: < 0.1% Si; 0.01% Cu, Mn,Sn; < 0.001% Ag,Fe. Tip W.			

TABELUL 17

JCPDS : 21 – 1276

RUTIL TiO <sub>2</sub>			
Rad.Cu K <sub>α1</sub> λ=1.54056 Filtru: Mono	2θ	Int.	h k l
1	2	3	4
Cut off: Int.Diffract.	27.446	100	1 1 0
Ref: Natl. Bur.Stand. (U.S.), Monogr. 25. 7.83 (1969)	36.085	50	1 0 1
	39.187	8	2 0 0
Sys: tetragonal S.G.:	42.225	25	1 1 1
a: 4.5933 b: c: 2.9592 A: C: 0.6442	44.050	10	2 1 0
α: β: γ:	54.322	60	2 1 1
	56.640	20	2 2 0
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7 <sup>th</sup> Ed.,I, 575	62.740	10	0 0 2
	64.038	10	3 1 0
Culoare: albă	65.478	2	2 2 1
	69.008	20	3 0 1
	69.788	12	1 1 2
	72.408	2	3 1 1
	74.409	1	[3 2 0]
	76.508	4	2 0 2
	79.819	2	2 1 2
	82.333	6	3 2 1
	84.258	4	4 0 0

1	2	3	4
	87.461	2	4 1 0
	89.555	8	2 2 2
	90.705	4	3 3 0
	95.272	6	4 1 1
	96.014	6	3 1 2
	97.173	4	4 2 0
	105.095	2	4 2 1
	106.015	2	1 0 3
	109.402	2	1 1 3
Nu are impurități mai mult de 0.001%. Obținut de Național Lead Co., South Amboy, NJ, USA. Două stări polimorfe, anatasul (tetragonal) și brukitul (ortorombic) se obțin din rutil prin încălzire la temperaturi peste 700°C.	116.222	4	4 0 2
	117.522	4	5 1 0
	120.054	8	2 1 3
	122.783	8	4 3 1
	123.655	8	3 3 2
	131.841	6	4 2 2
	136.542	8	3 0 3
	140.044	12	5 2 1

TABELUL 18

JCPDS : 10 – 0173

$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - OXID DE ALUMINIU (CORINDON)			
Rad.Cu K <sub>α1</sub> λ=1.5405 Filtru: Ni	2θ	Int.	h k l
1	2	3	4
Cut off:	25.583	75	0 1 2
Ref: Natl.Bur. Stand. (U.S.), Circ.539,9,3 (1960)	35.134	90	1 0 4
Sys: Romboedric S.G.:	37.782	40	1 1 0
a: 4.758 b: c: 12.991 A: C:2.7303	43.360	100	1 1 3
α: β: γ:	52.549	45	0 2 4
Ref. $\bar{1}11$	57.515	80	1 1 6
	61.161	6	1 2 2
	61.341	8	0 1 8
	66.544	30	2 1 4
	68.193	50	3 0 0
	76.877	16	1 0 10
	77.223	8	1 1 9
	80.688	8	2 2 0
	84.371	6	2 2 3
	86.371	6	3 1 2
	89.013	8	0 2 10

1	2	3	4
	91.197	8	1 3 4
	95.255	14	2 2 6
	101.086	12	2 1 10
	116.134	14	3 2 4
	117.894	8	4 1 0
	127.722	12	1 3 10
Spectr. Anal. : < 0.1% K,Na,Si;< 0.01% Ca, Cu, Fe, Mg, Pb; <0.001% B, Cr, Li, Mn, Ni.	136.151	22	1 4 6
	145.194	11	4 0 10
	149.271	7	0 5 4
	150.227	14	1 0 16
	152.426	13	3 3 0

### 3.3. PARAMETRII DE PULVERIZARE

Opt dintre pulberile utilizate au fost pulverizate în jet de plasmă cu ajutorul pistolului 7M. Parametrii de pulverizare sunt redați în tabelul 19.

Pentru determinarea rezistenței la șoc termic, s-au utilizat două pulberi (Metco 101 și Metco 102). Acoperirile s-au realizat la ISIM Timișoara cu generatorul de pulverizare de putere redusă GPPR-400 iar parametrii de regim utilizați, sunt redați în tabelul 20.

**Tabelul 20. Parametrii de regim utilizați la generatorul GPPR-400 pentru pulberile Metco 101 și Metco 102**

Pulbere	Cod producător	$I_p$ [A]	$U_{pl}$ [V]	$Q_{pl}$ [l/min]	$Q_{tr}$ [l/min]	$U_{tr}$ [V]	$D_p$ [mm]
TiO <sub>2</sub>	Metco 102	500	70	2200	300	2	70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metco 101	500	70	2200	600	5	50

- unde -  $I_p$  - curentul în jetul de plasmă;  $U_p$  – tensiunea în jetul de plasmă;  
 -  $Q_{pl}$  – debitul de gaz plasmagen;  $Q_{tr}$  – debitul de gaz de transport;  
 -  $U_{tr}$  – tensiunea pe dozatorul de pulberi;  
 -  $D_p$  – distanța de pulverizare.

Tabelul 19. Parametrii de pulverizare folosiți la pistolul 7M

Nr. crt.	Pulbere utilizată	Cod producător	Pistolet		GAZ						Generator		Alimentare pulbere		Pulverizare	
			Duza	Injector	Presiune, [MPa]		Debit, [m <sup>3</sup> ]		Intensitate [A]	Tensiune [V]	Q <sub>gp</sub> , [m <sup>3</sup> ]	D <sub>p</sub> , [mm]	Q <sub>p</sub> , [g/min]			
					Azot Argon	Hidrogen Helium	Azot Argon	Hidrogen Helium								
1.	Ni5Al	Metco 450	G	2	0,345	0,345	4,25	0,283	500	65-70	1,05	100-150	60			
2.	NiCrAl Y	Amdry 962	GH	2	0,690	0,345	2,26	0,566	500	70-80	1,05	125-150	60			
3.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Amdry 6 420	GH	2	0,517	0,345	2,26	0,425	500	60-70	1,05	65	33			
4.	AlSi 12	Metco 52	G	1	0,345	0,345	3,54	0,425	500	70-80	1,05	100-150	50			
5.	WCCo 17	Metco 73	704	5	0,620	0,620	4,53	0,566	800	45-55	1,42	80	45			
6.	WCCo 12	Metco 72	704	5	0,690	0,690	5,66	-	1000	45-55	1,42	60 - 65	45			
7.	Carbură de Cr- Ni-Cr	Metco 81	704	5	0,690	0,690	5,66	-	1000	40-55	1,42	60 - 65	45			
8.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metco 101	GH	2	0,690	0,345	2,26	0,708	500	60-70	1,05	60	30			

Unde: D<sub>p</sub> - distanța de pulverizare, [mm];

Q<sub>p</sub> - cantitatea de pulbere pulverizată, [g/min];

Q<sub>gp</sub> - debit gaz - pulbere, [m<sup>3</sup>];

Azot; Argon; Helium; Hidrogen

### 3.4. CARACTERISTICILE STRATURILOR DE ACOPERIRE

#### 3.4.1. Structura straturilor de acoperire

Pentru determinarea structurii straturilor de acoperire s-au făcut microfotografii cu ordine de mărire de 50, 100, 250 și 400, cu ajutorul microscopului NEOPHOT-2.

S-au făcut microfotografii la șapte dintre straturile de acoperire realizate și anume:

- cu pulbere Metco 450 ( fig.41 a, b, c, d);
- cu pulbere Amdry 6420 (fig. 42 a, b, c, d);
- cu pulbere Metco 52 ( fig. 43 a, b, c, d);
- cu pulbere Metco 73 ( fig. 44 a, b, c, d);
- cu pulbere Metco 72 ( Anexa 3);
- cu pulbere Amdry 962 ( Anexa 4);
- cu pulbere Metco 81 ( Anexa 5).

În toate imaginile se observă că substratul ( oțelul inoxidabil martensitic) este de culoare foarte deschisă iar de culoare foarte închisă, deasupra stratului, este polimerul utilizat pentru prinderea probei în microscop.

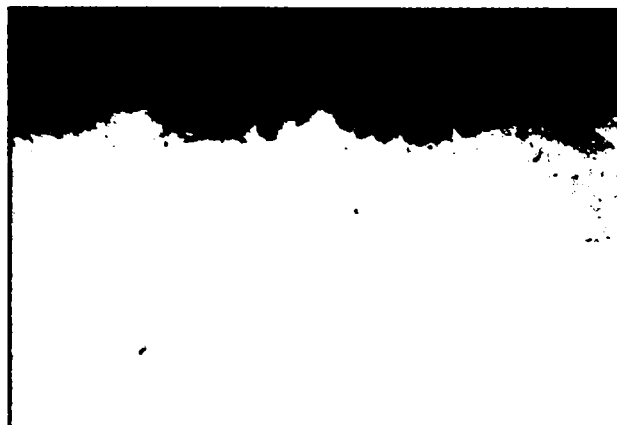
Toate straturile de acoperire au structură lamelară.

Petele de culoare închisă reprezintă porii din substrat și se observă că nu au o formă regulată. Particulele netopite se pot observa foarte bine la mărimi de 250 sau 400 ori, pentru că ele au culoare mai deschisă și păstrează forma rotunjită a granulelor inițiale.

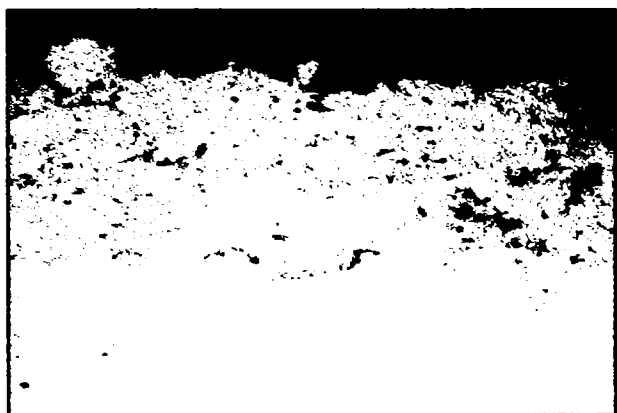
În straturile realizate cu carburi proporția particulelor netopite este mică și acestea au dimensiuni mai mici decât în cazul celorlalte acoperiri ( Metco 450, Amdry 962 și Metco 52).

La acoperirile realizate cu oxid de crom și cu cele trei carburi se poate observa că porozitatea este mai mică decât la celelalte acoperiri analizate.





a) x 50



b) x 100

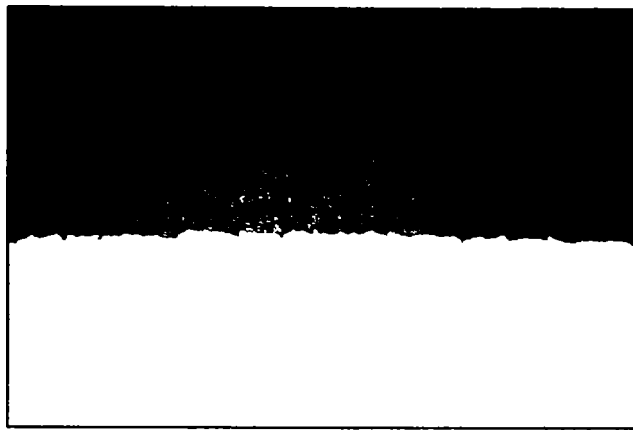


c) x 250

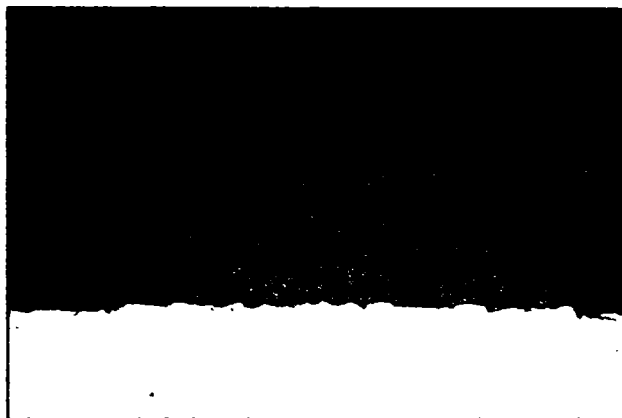


d) x 400

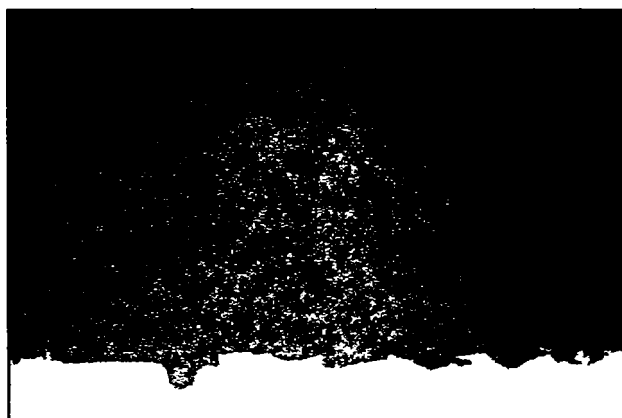
Fig. 41. Microfotografii strat de acoperire realizat cu pulbere Metco 450



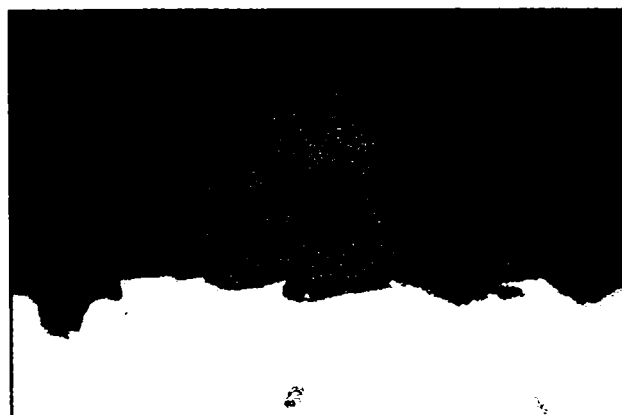
a) x 50



b) x 100

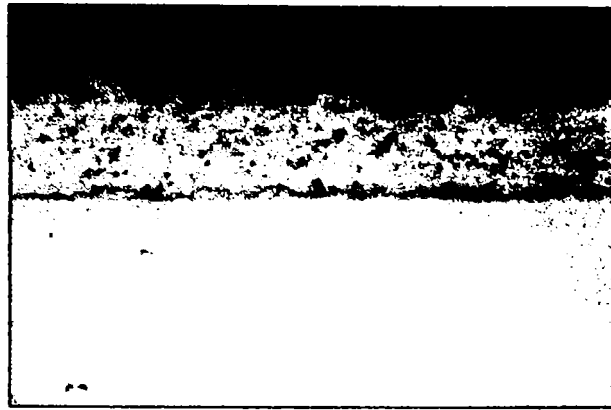


c) x 250



a) x 400

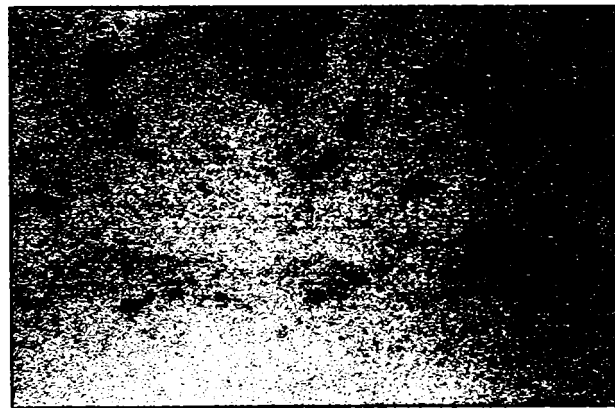
Fig.42. Microfotografii strat de acoperire realizat cu pulbere Amdry 6 420



a) x 50



b) x 100



c) x 250

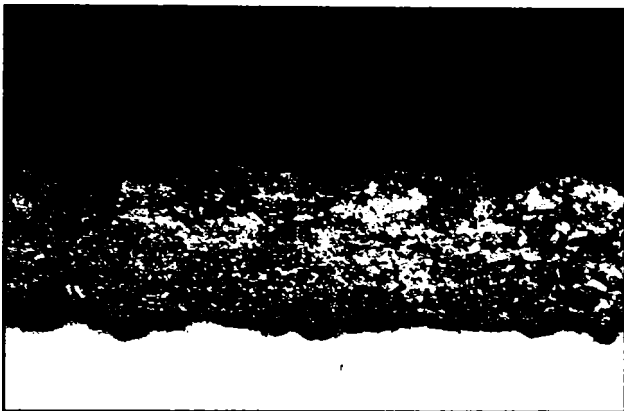


d) x 400

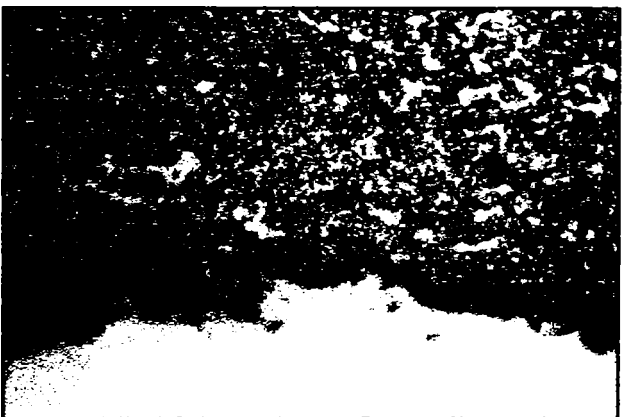
Fig.43. Microfotografiile strat de acoperire realizat cu pulbere Metco 52



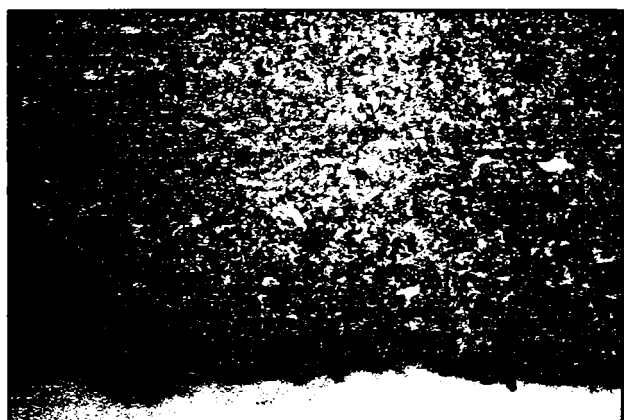
a) x 50



b) x 100



c) x 250



d) x 400

Fig. 44. Microfotografii strat de acoperire realizat cu pulbere Metco 73

### 3.4.2. Compoziția fazală a straturilor de acoperire

Determinarea structurii cristaline a straturilor de acoperire s-a realizat cu ajutorul spectrelor RX obținute cu difractometrul DRON-3. S-a utilizat radiația  $\text{Cu K}\alpha$ , la tensiune de 30 kV și intensitate de 30 mA. Viteza de deplasare a detectorului a fost de  $1^\circ/\text{min}$ .

S-a determinat structura cristalină la patru dintre straturile de acoperire realizate cu următoarele pulberi:

- Metco 450 ( fig. 45);
- Metco 73 (fig.46);
- Metco 102 (fig. 47);
- Amdry 962 (fig.48).

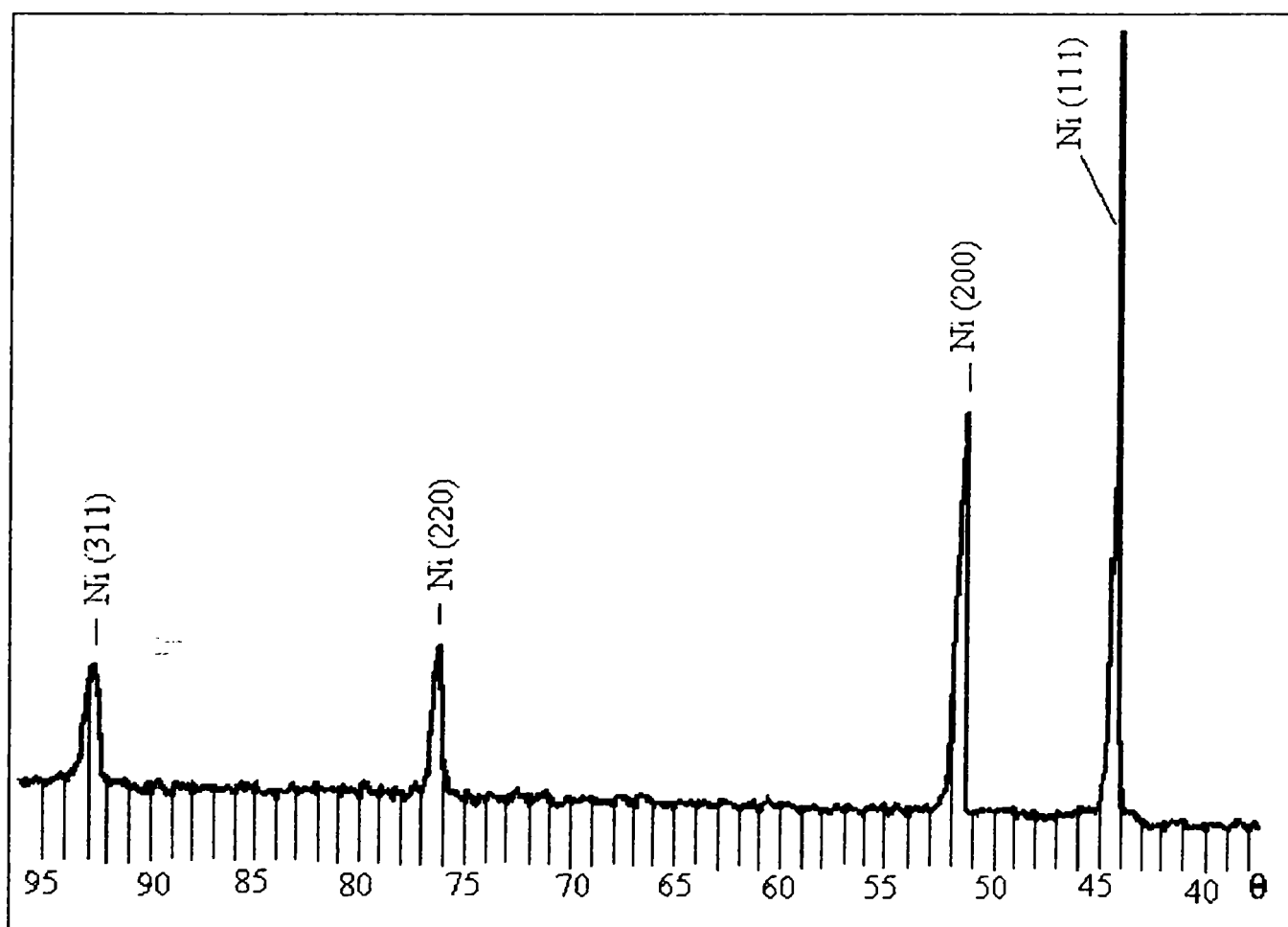


Fig. 45. Spectrul RX pentru stratul de acoperire realizat cu pulbere Metco450

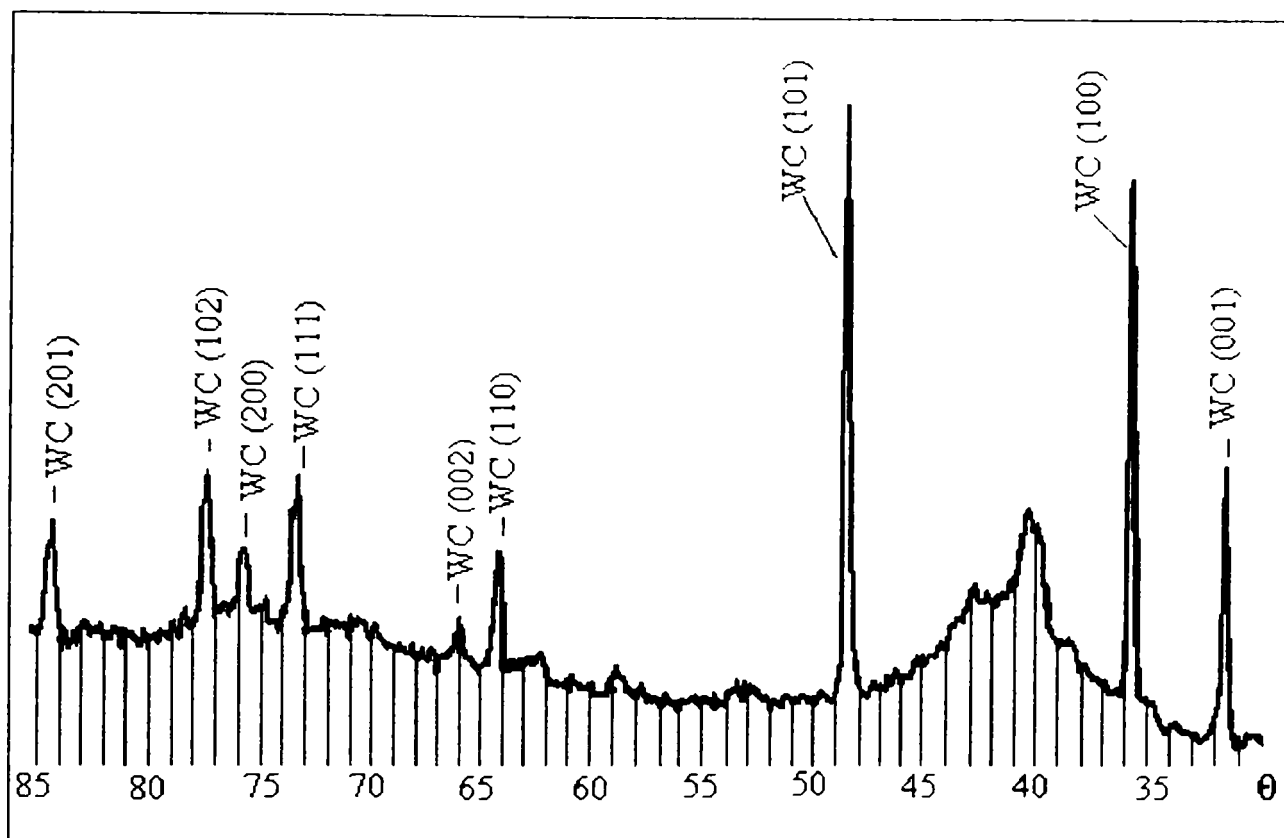


Fig. 46. Spectrul RX pentru stratul de acoperire realizat cu pulbere Metco 73.

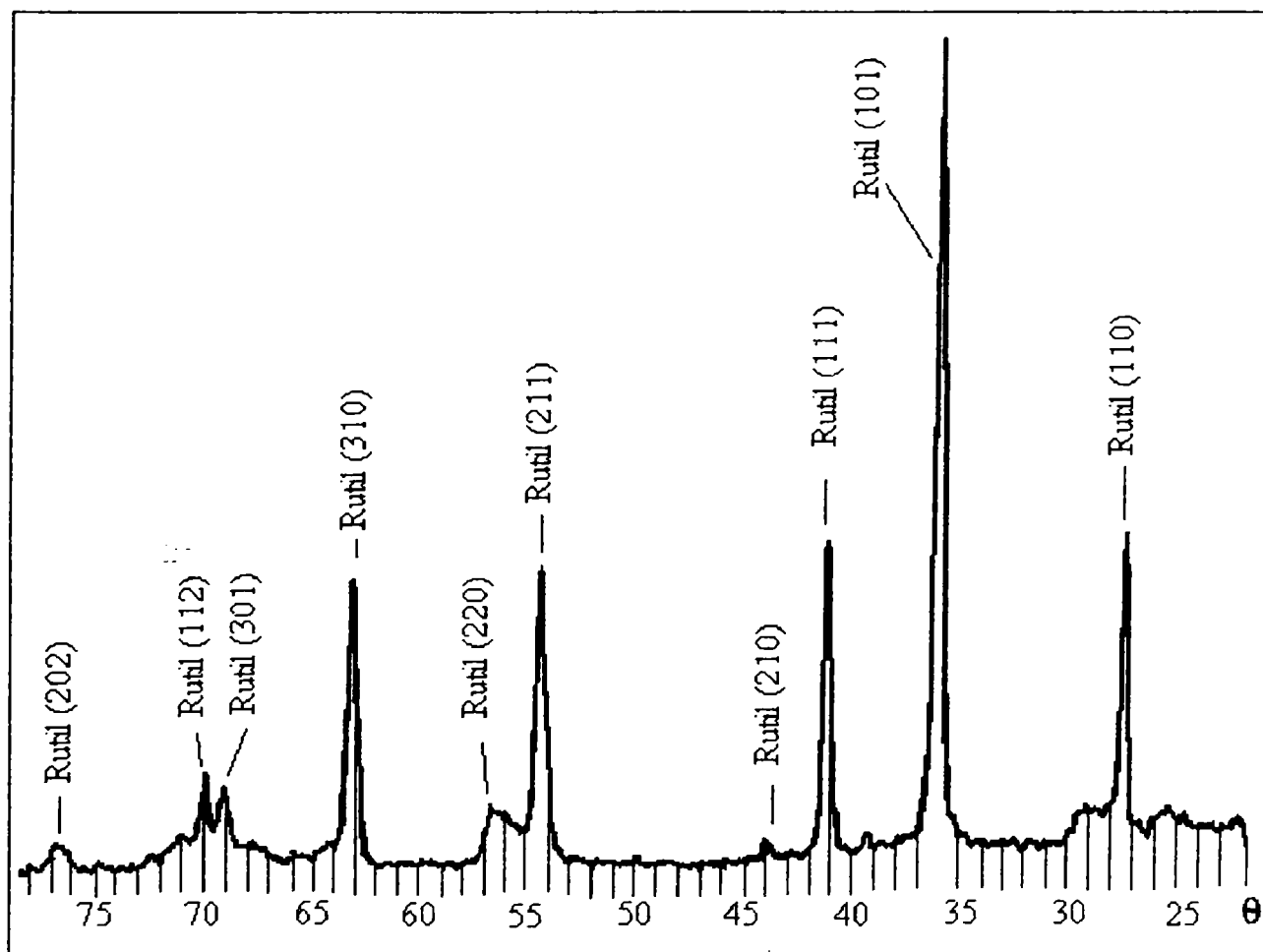


Fig.47.Spectrul Rx pentru stratul de acoperire realizat cu pulbere Metco 102

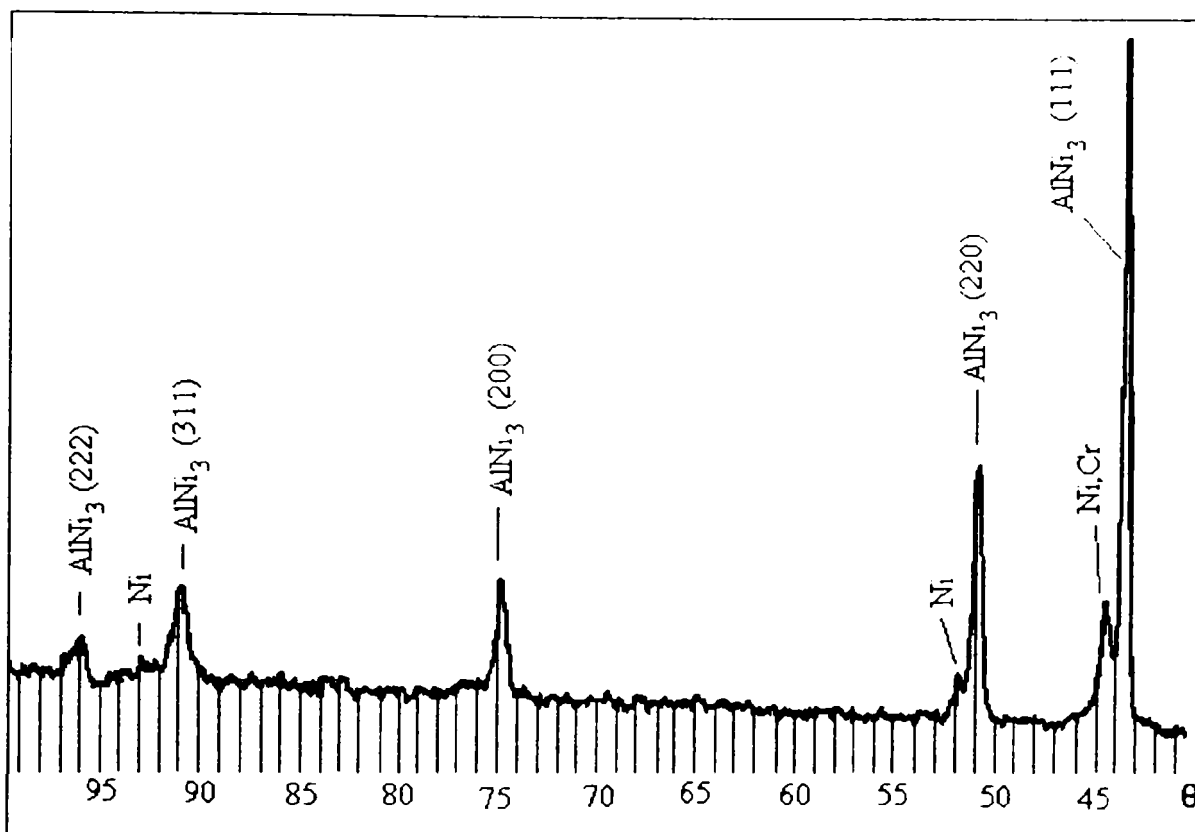


Fig. 48. Spectrul RX pentru stratul de acoperire realizat cu pulbere Amdry 962.

Interpretarea acestor spectre s-a făcut pe baza fișelor JCPDS (tabelele 11 – 18, cap.3.3.).

În figurile 49-52 sunt prezentate comparativ spectrele RX realizate atât pe pulbere cât și pe stratul de acoperire obținut din pulberea respectivă.

Figura 49 redă compararea spectrelor RX pentru pulberea și stratul de acoperire realizat cu Metco 450. Se observă că în spectrul RX al stratului de acoperire nu mai apar picurile caracteristice pentru aluminiu. Este posibilă vaporizarea aluminiului; dacă ar fi prezent  $O_2$  atunci aluminiu s-ar oxida cu formare de  $Al_2O_3$ , dar care nu se observă pe spectre. Se mai observă de asemenea că pozițiile picurilor caracteristice nichelului se găsesc la aceleași valori ale lui  $\theta$  atât în pulbere cât și în stratul de acoperire.

Comparând spectrele RX pentru pulberea Metco 73 și pentru stratul de acoperire realizat cu această pulbere (fig. 50), se observă că în stratul de acoperire nu se mai regăsesc picurile caracteristice cobaltului, și deci stratul de acoperire conține doar carbură de wolfram.

În figura 51 se compară spectrele RX pentru pulberea Metco 102 și pentru stratul de acoperire realizat cu ea. Se observă că pozițiile picurilor în ambele spectre sunt aceleași.

În figura 52 se compară spectrul RX al pulberii Amdry 962 cu spectrul RX al depunerii. Rezultă că picurile spectrelor se găsesc la același  $\theta$ .

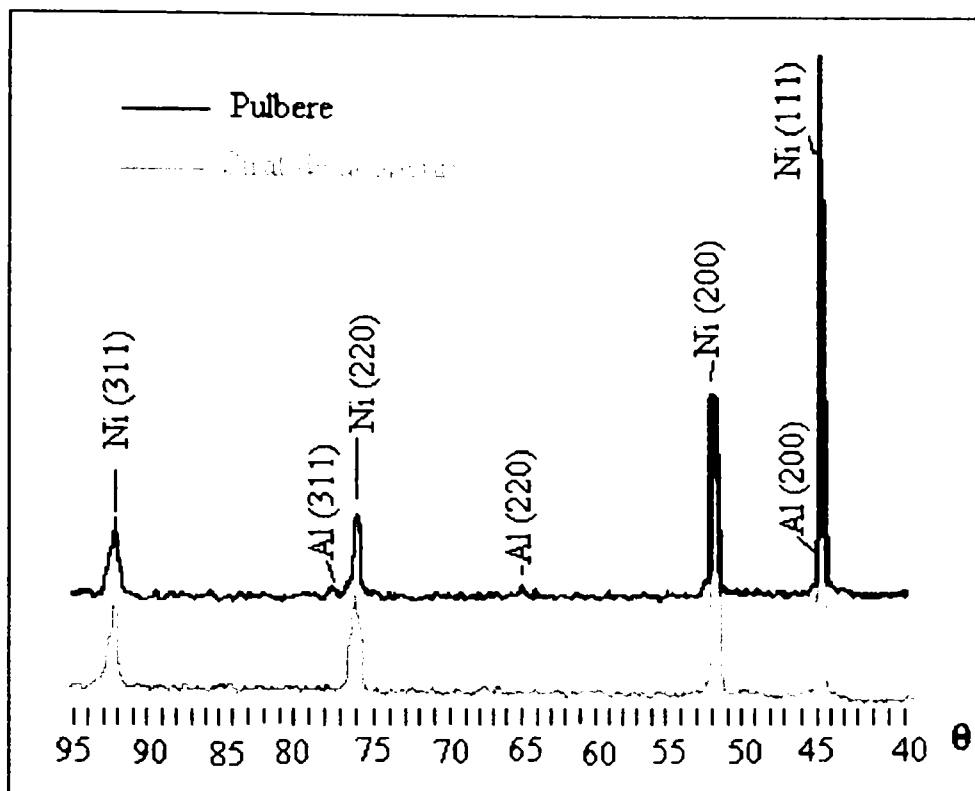


Fig. 49. Compararea spectrelor RX realizate pe pulberea și pe stratul de acoperire realizat cu Metco 450 (Ni5Al).

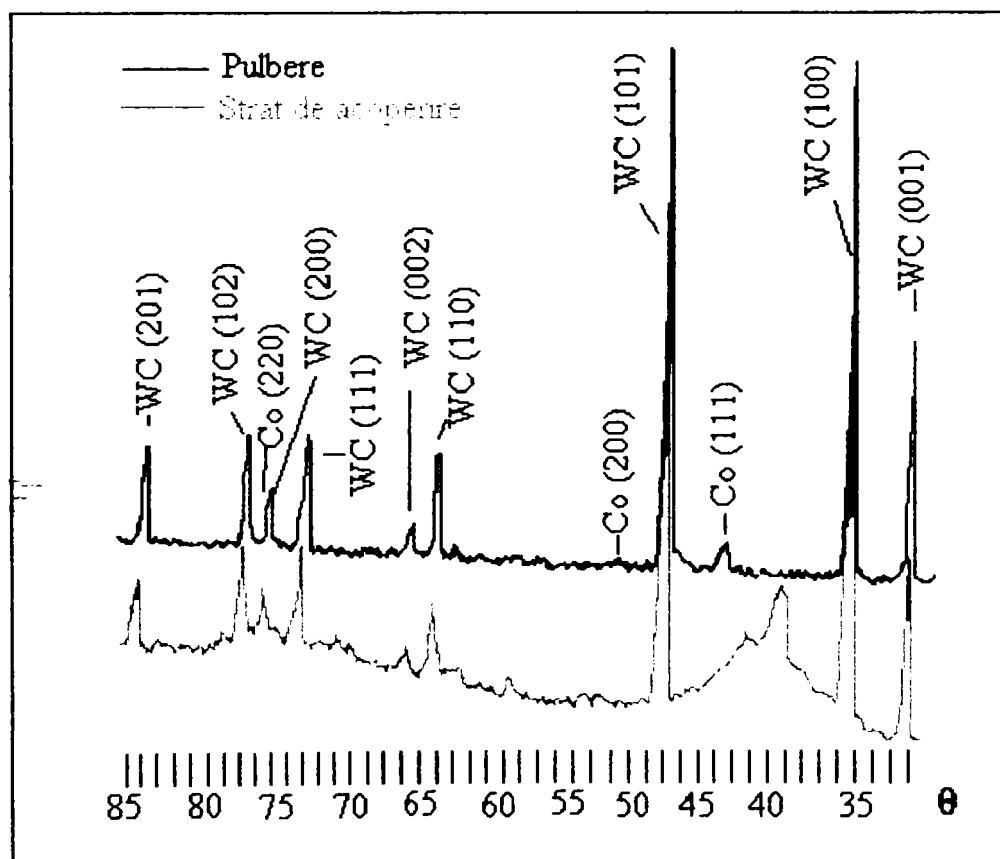


Fig. 50. Compararea spectrelor RX realizate pe pulberea și pe stratul de acoperire realizat cu Metco 73 (WCCo17).



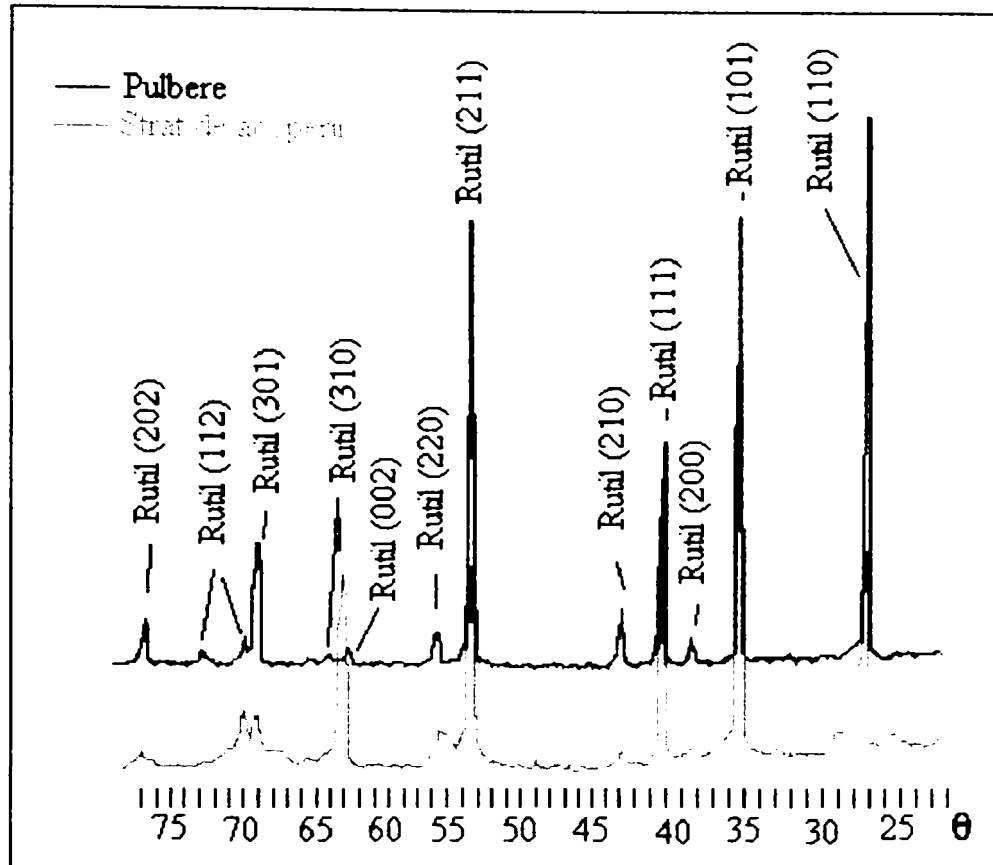


Fig. 51. Compararea spectrelor RX realizate pe pulberea și pe stratul de acoperire realizat cu Metco 102 ( $\text{TiO}_2$ ).

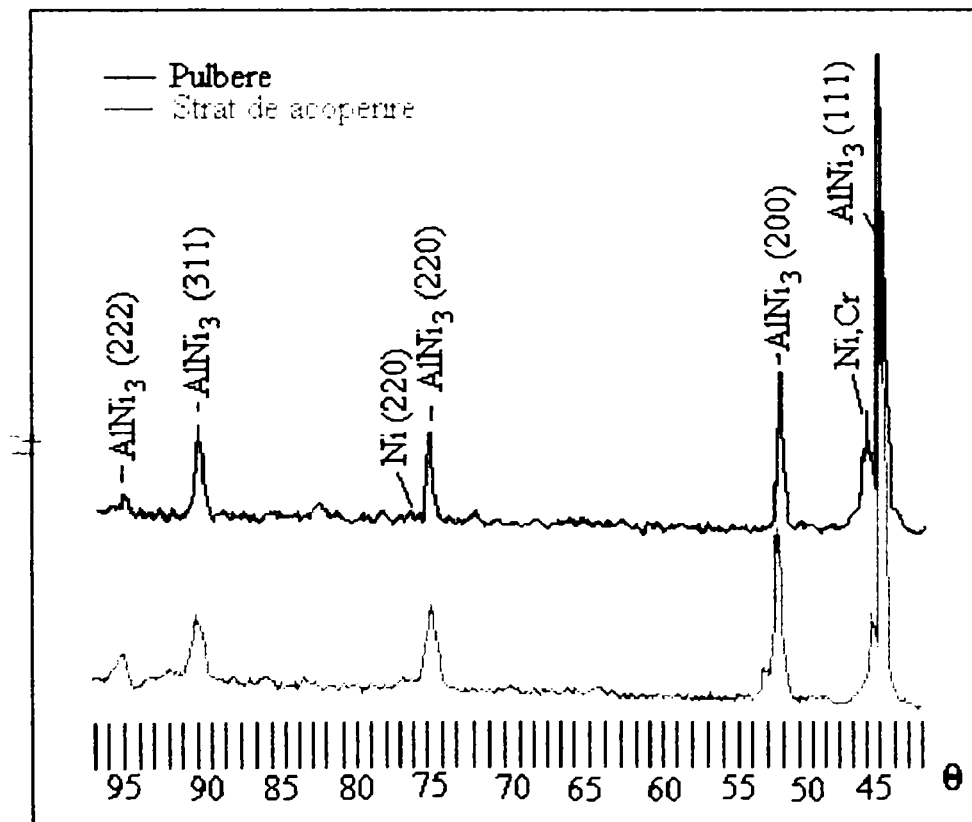


Fig. 52. Compararea spectrelor RX realizate pe pulberea și pe stratul de acoperire realizat cu Amdry 962 ( $\text{NiCrAlY}$ ).

### 3.4.3. Microduratea Vickers a straturilor de acoperire realizate prin pulverizare în jet de plasmă

Microduratea Vickers (HV 0,3) a fost determinată conform STAS-ului 492/2-85, aplicând pieselor o forță de 2,94 N, un timp dat .

La opt dintre straturile de acoperire realizate prin pulverizare în jet de plasmă s-a determinat microduratea Vickers [127]. Rezultatele determinărilor se regăsesc în tabelul 21 și în figura 53.

**Tabelul 21. Microduratele HV 0,3 la acoperirile în jet de plasmă.**

Nr. crt.	Stratul de acoperire	Media aritmetică a diagonalelor amprentei [mm]	HV 0,3 [N/mm <sup>2</sup> ]
1.	Metco 450	0,061-0,052	150-200
2.	Amdry 962	0,052-0,047	200-250
3.	Amdry 6420	0,023-0,022	1052-1100
4.	Metco 52	0,083-0,068	80-120
5.	Metco 73	0,026-0,024	800-950
6.	Metco 72	0,027-0,025	730-850
7.	Metco 81	0,034-0,031	470-550
8.	Metco 101	0,028-0,027	680-750

Cea mai mică duritate o are acoperirea AlSi12 (Metco 52) ceea ce demonstrează că aceste acoperiri pot să fie prelucrate cu mare ușurință ulterior, iar cea mai mare oxidul de crom. Durități mari au de asemenea straturile de acoperire realizate în jet de plasmă cu pulberi de carburi de wolfram și oxid de aluminiu.

Straturile Ni5Al (Metco 450) și NiCrAlY (Amdry962) sunt utilizate în special ca straturi tampon și nu este necesar ca ele să aibă durități foarte mari.

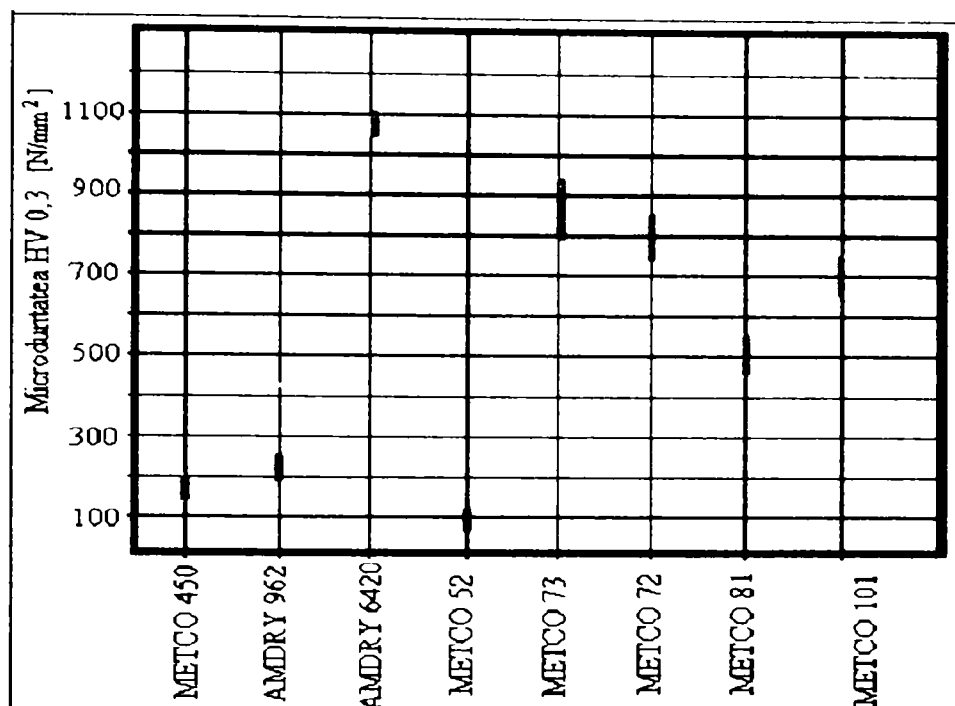


Fig. 53. Microduritatea HV 0,3 la acoperirile realizate în jet de plasmă

#### 3.4.4. Aderența straturilor de acoperire realizate prin pulverizare în jet de plasmă

A fost determinată conform descrierii făcute în paragraful 2.6.4.2. prin tracțiune. Rezultatele determinărilor realizate pe un număr foarte mare de probe sunt prezentate în tabelul 22 și figura 54 [127, 131].

**Tabelul 22. Rezistența la tracțiune a straturilor de acoperire realizate prin pulverizare în jet de plasmă.**

Nr. crt.	Stratul de acoperire	Rezistența la tracțiune [MPa]
1.	Metco 450	35-40
2.	Amdry 962	35-40
3.	Amdry 6420	45-50
4.	Metco 52	25-30
5.	Metco 73	45-50
6.	Metco 72	45-50
7.	Metco 81	35-40
8.	Metco 101	45-50

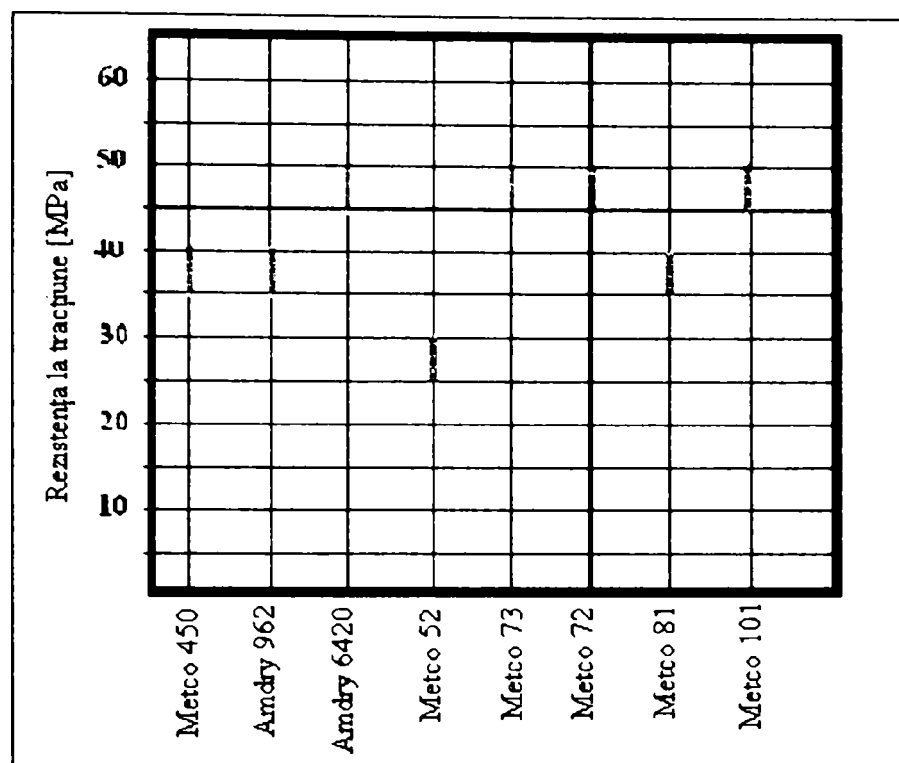


Fig.54. Rezistența la tracțiune a straturilor de acoperire realizate prin pulverizare în jet de plasmă.

Se poate observa că acoperirile realizate cu oxid de crom, carburi de wolfram și oxid de aluminiu au rezistența la tracțiune cea mai mare (45-50 MPa), motiv pentru care aceste acoperiri având o aderență mare se realizează fără strat de acroșaj.

Straturile realizate cu pulbere Metco 450 și Amdry 962 au o rezistență la tracțiune medie (35-40 MPa). Ele se utilizează de cele mai multe ori ca strat tampon.

Cea mai mică aderență o are acoperirea realizată cu AlSi 12 (Metco 450) (25-30 MPa). Acest lucru se explică prin faptul că substratul din oțel inoxidabil martensitic nu este ales potrivit; aceste acoperiri este recomandabil să se facă pe substrat de aluminiu, magneziu sau aliaje ale acestora.

### 3.4.5. Rezistența la șoc termic

#### 3.4.5.1. Depuneri realizate folosind pulbere de $TiO_2$ (Metco 102)

Condițiile de încercare au fost: viteză de încălzire  $80^\circ C/s$ , viteză de răcire :  $600^\circ C/s$ , fără menținere la temperatură maximă.

Probele au fost examinate prin microscopie optică utilizându-se un microscop stereo.

Tabelul 23 prezintă unele rezultate obținute pe probele acoperite cu un strat de  $TiO_2$  cu grosime de 0,3 mm, testate așa cum s-a menționat anterior.

**Tabelul 23. Rezultatele determinării rezistenței la șoc termic  
pe probe acoperite cu TiO<sub>2</sub>**

Cod probă	Număr cicluri	T <sub>max</sub> ciclu [°C]	Mediu de răcire	Observații
48	20	800	Apă	Probele se exfoliază
50	30	800	Apă	Probele se exfoliază
54	25	800	Apă	Probele se exfoliază
Media		25 cicluri		
3	180	500	Apă	Nu apar exfolieri

Anexa 6 prezintă câteva imagini realizate pe depuneri cu TiO<sub>2</sub>.

După cum era de așteptat, probele depuse cu TiO<sub>2</sub> au o rezistență redusă la șoc termic la 800°C ( 25 cicluri) .

Straturile au în starea inițială un aspect caracteristic depunerilor ceramice, cu o rugozitate accentuată dar fără fisuri vizibile cu ochiul liber sau la microscopul optic la mărimi mici. Imaginile din anexa 6, relevă faptul că se formează o rețea fină de fisuri după primul set de 22 cicluri derulate. Creșterea fisurilor este rapidă, relevându-se în acest sens fisurile extinse și exfolierile decelate pe proba numărul 54. Suprafața de rupere este evidențiată de aspectul mai lucios al limitelor suprafeței de desprindere. Fisurile observate au sensul de propagare perpendicular pe axa longitudinală a probei, evidențiind direcția cu tensiuni maxime de întindere la derularea experimentului. De asemenea, orientarea fisurilor pe grosimea stratului este dinspre substrat către suprafața depunerii determinată de tensiunile din substrat de pe parcursul experimentului.

Deoarece regimul ales în prima etapă a fost considerat excesiv de dur pentru capacitatea TiO<sub>2</sub> de a prelua șocuri termice, s-a reluat experimentul pe un nou set de probe, acoperite în condiții identice, la o temperatură maximă a ciclului termic de 500°C cu o viteză de răcire de 600°C /s. După derularea a 180 cicluri probele nu au prezentat exfolieri. Rețeaua de fisuri pare a se forma de la un număr mai ridicat de cicluri (54) și se extinde lent la creșterea numărului de cicluri. Numărul de fisuri nu se extinde semnificativ la peste 135 cicluri. La limita a 180 cicluri se sesizează apariția primelor dislocări de strat de acoperire de pe limitele fisurilor.

### 3.4.5.2. Depuneri realizate folosind pulberea de $Al_2O_3$ (tip Metco 101)

Condițiile de încercare la șocul termic au fost : încălzire rapidă la  $800^\circ C$  (10 s), răcire cu apă ( $600^\circ C/s$ ) , fără menținere la temperatura maximă.

Tabelul 24 prezintă unele rezultate obținute pe probele acoperite cu un strat de  $Al_2O_3$  tip Metco 101, cu grosime de 0.3 mm, testate așa cum a fost descris anterior.

**Tabelul 24. Rezultatele determinării rezistenței la șoc termic pe probe acoperite cu  $Al_2O_3$  tip Metco 101**

Cod probă	Număr cicluri	$T_{max}$ ciclu [ $^\circ C$ ]	Mediu de răcire	Observații
19	50	800	Apă	Probele se exfoliază
21	62	800	Apă	Probele se exfoliază
29	65	800	Apă	Probele se exfoliază
Media		59		
35	205	500	Apă	Nu apar fisuri sau exfolieri

Anexa 7 prezintă imagini ale probelor realizate pe depunerile cu straturi de pulbere Metco 101 în diferite etape ale derulării experimentului.

După cum se poate remarca de pe imaginile prezentate, probele în stare depusă nu prezintă fisuri vizibile cu ochiul liber sau cu microscopul optic la mărimi uzuale.

S-a constatat apariția după 22 cicluri a unei rețele fine de fisuri alcătuite atât din fisuri izolate cât și din fisuri ramificate. Rețeaua de fisuri ramificate s-a dezvoltat pe parcursul următoarelor seturi de 20 cicluri, dar spre deosebire de depunerile realizate cu pulberi de  $TiO_2$  nu s-a constatat exfolierea stratului de acoperire.

Deoarece aparent severitatea șocului termic la care au fost supuse probele acoperite cu pulberea Metco 101 a fost prea mare, s-a pregătit un nou set de probe pe care s-au efectuat încercări la șoc termic cu temperatura maximă a ciclului de  $500^\circ C$ , în aceleași condiții de încălzire și răcire. După efectuarea a 205 cicluri nu s-a constatat apariția exfolierilor pe suprafața depunerilor.

### 3.4.6. Calculul tensiunilor din stratul de acoperire prin metoda lui Takeuchi

Din literatura de specialitate s-au luat constantele necesare în calculul tensiunilor din straturile de acoperire realizate cu oxid de aluminiu și ipotetic pentru bioxidul de titan , date care sunt prezentate în tabelul 25.

**Tabelul 25. Mărimi necesare calcului tensiunilor în straturile de acoperire după metoda lui Takeuchi**

Mărimea	Simbolul în program	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
		Z12CNDV12	Z12CNDV12
$\alpha_c$	ac	$8 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$
$\alpha_s$	as	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
ed	ed	$10^{-4}$	$10^{-4}$
es	es	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Es	Es	$780 \cdot 10^6$	$780 \cdot 10^6$
Ec	Ec	$100 \cdot 10^6$	$70 \cdot 10^6$
T <sub>m</sub>	Tm	2323	2033
T <sub>s</sub>	Ts	423	423
T <sub>r</sub>	Tr	293	293
x	x	$0 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 10^{-4}$

Pentru aceste calcule, am notat tensiunea în stratul de acoperire la temperaturi ridicate ale substratului ( descrisă în ecuația 16) cu  $\sigma$  (sc în programul Matlab) și tensiunea în stratul de acoperire după răcirea până la temperatura ambientului (descrisă în ecuația 18) cu  $\sigma_{\max}$  (scmax în programul Matlab) [132].

Prelucrarea acestor date s-a făcut în programul Matlab . Rezultatele vor fi date în anexa 8 pentru tensiunea  $\sigma$  și pentru  $\sigma_{\max}$  în anexa 9. Prelucrare datelor s-a făcut și grafic, reprezentându-se tensiunea  $\sigma$  și tensiunea maximă  $\sigma_{\max}$  ce se formează în stratul de acoperire obținut cu pulbere de oxid de aluminiu și cu bioxid de titan, pentru ca în final să se facă o comparare a tensiunilor celor două tipuri de acoperiri (fig.55 –60).

Celelalte mărimi intermediare din modelul lui Takeuchi, sunt prezentate în anexele 8 și 9. Anexa 8 prezintă rezultatele calculelor pentru tensiunea  $\sigma$  (sc în program) la temperaturi ridicate ale substratului iar anexa 9 pentru tensiunea  $\sigma_{\max}$  până la temperatura ambientului (scmax în program). În program s-au făcut următoarele notații:

- pentru  $\epsilon_e$  ( efortul în stratul de acoperire datorat răcirii primare) : ep;
- pentru  $\beta$ : be;
- pentru  $\gamma$ : ga.

Se poate observa că în straturile de acoperire obținute cu oxid de aluminiu, atât tensiunea de la răcirea primară cât și tensiunea maximă după răcire până la temperatura ambientului, au valori mai mari decât în straturile de acoperire obținute cu bioxid de titan, lucru care se poate explica prin faptul că oxidul de aluminiu are coeficientul de dilatare termică și temperatura de topire mai mari decât bioxidul de titan.

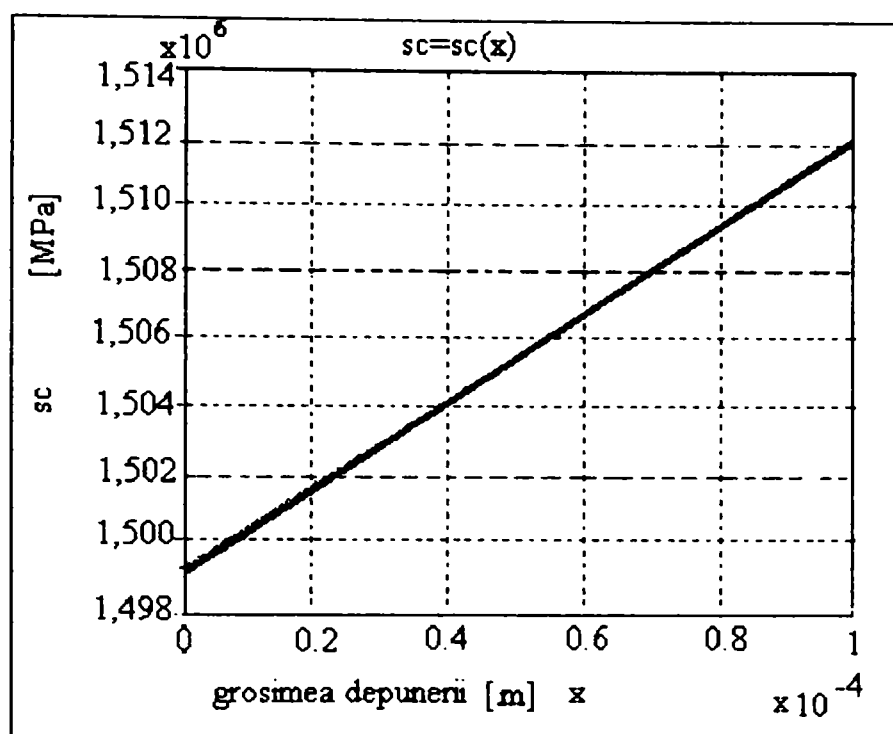


Fig.55. Variația tensiunii  $\sigma$  a stratului de acoperire realizat cu pulbere de oxid de aluminiu pe substrat de oțel Z12CNDV12

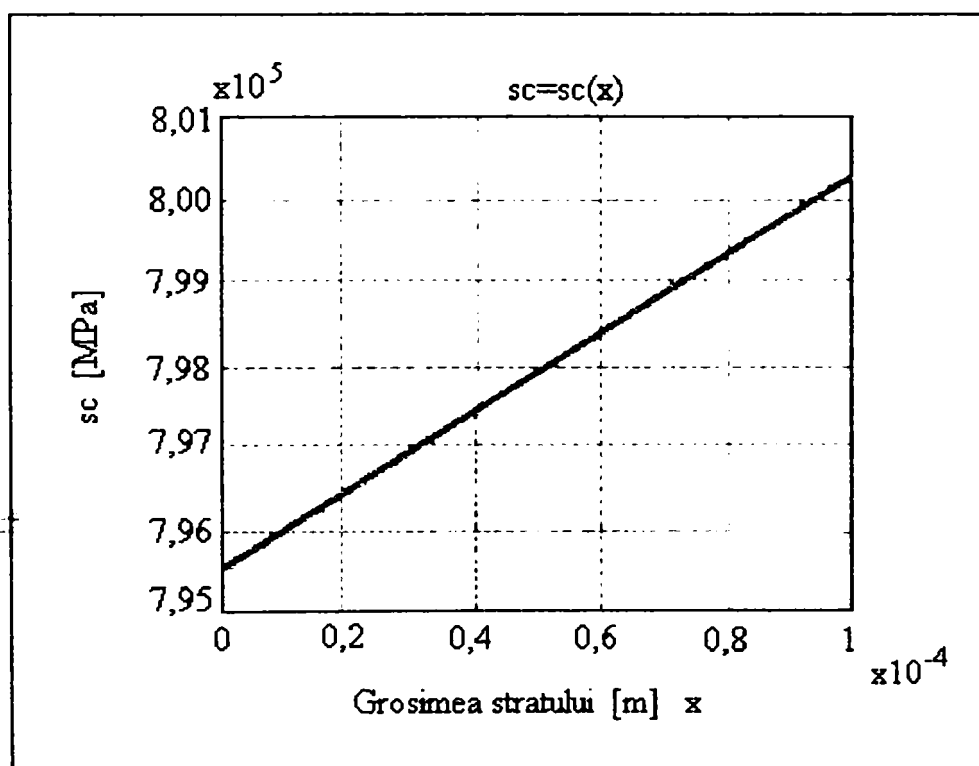


Fig.56. Variația tensiunii  $\sigma$  a stratului de acoperire realizat cu pulbere de bioxid de titan pe substrat de oțel Z12CNDV12



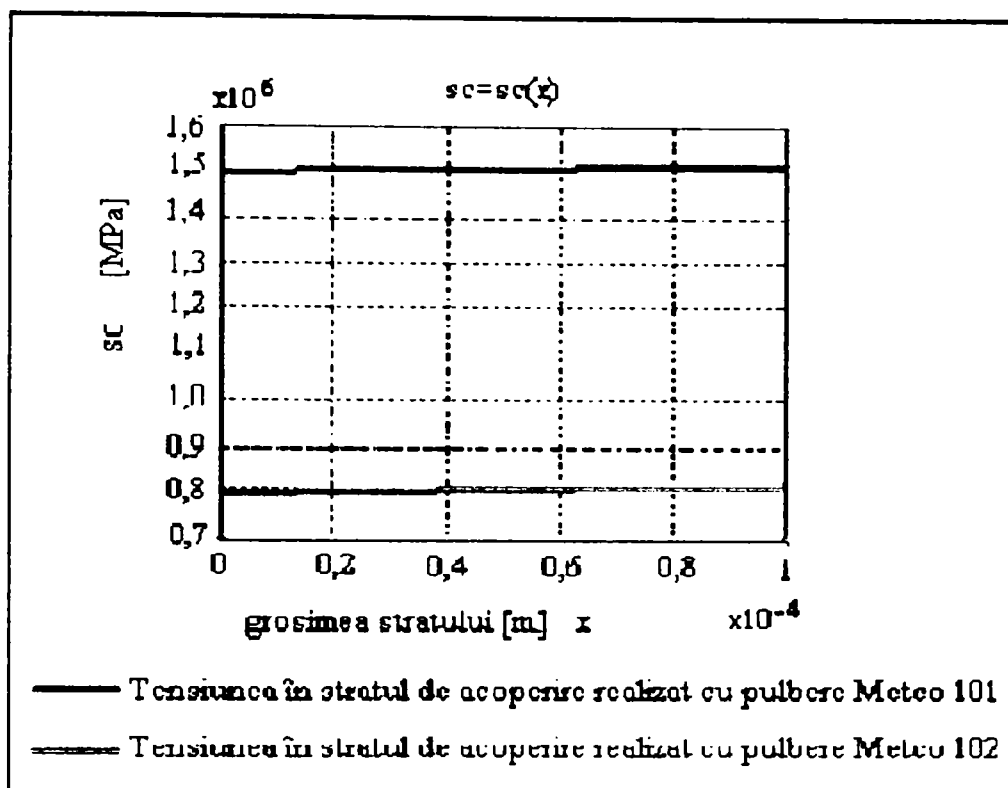


Fig. 57. Compararea variației tensiunii  $\sigma$  a straturilor de acoperire realizate cu pulberi de oxid de aluminiu și bioxid de titan pe substrat de oțel Z12CNDV12

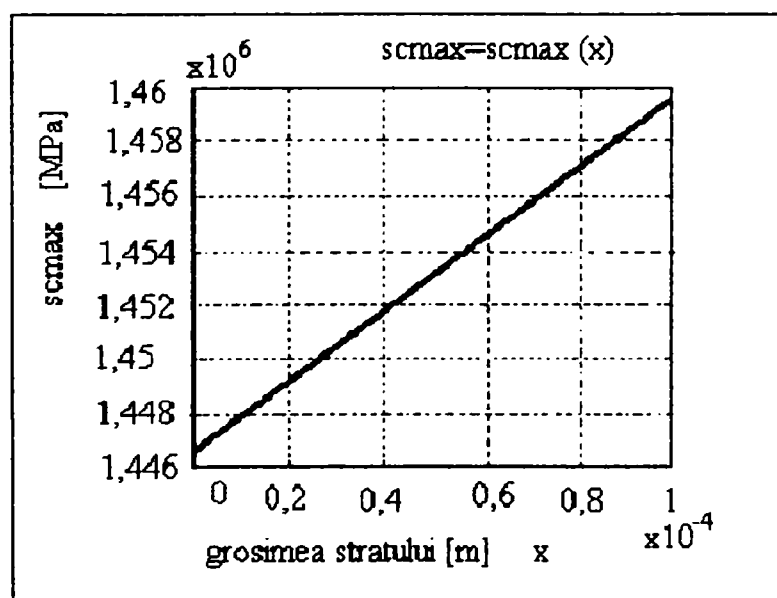


Fig. 58. Variația tensiunii maxime  $\sigma_{max}$  din stratul de acoperire realizat cu pulbere de oxid de aluminiu pe substrat de oțel Z12CNDV12

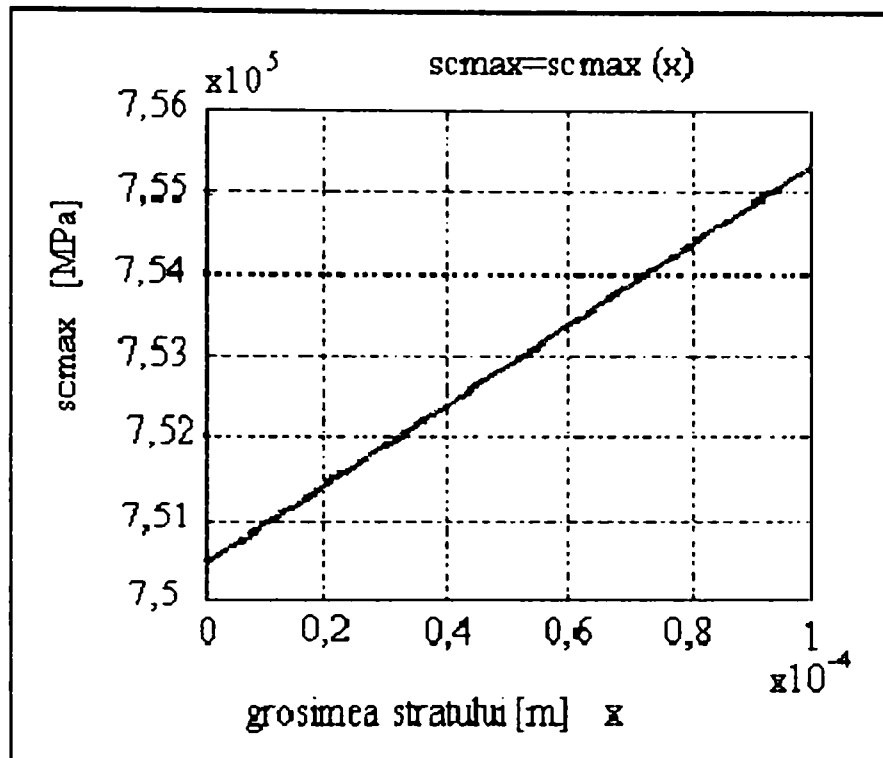


Fig. 59. Variația tensiunii maxime  $\sigma_{max}$  din stratul de acoperire realizat cu pulbere de bioxid de titan pe substrat de oțel Z12CNDV12

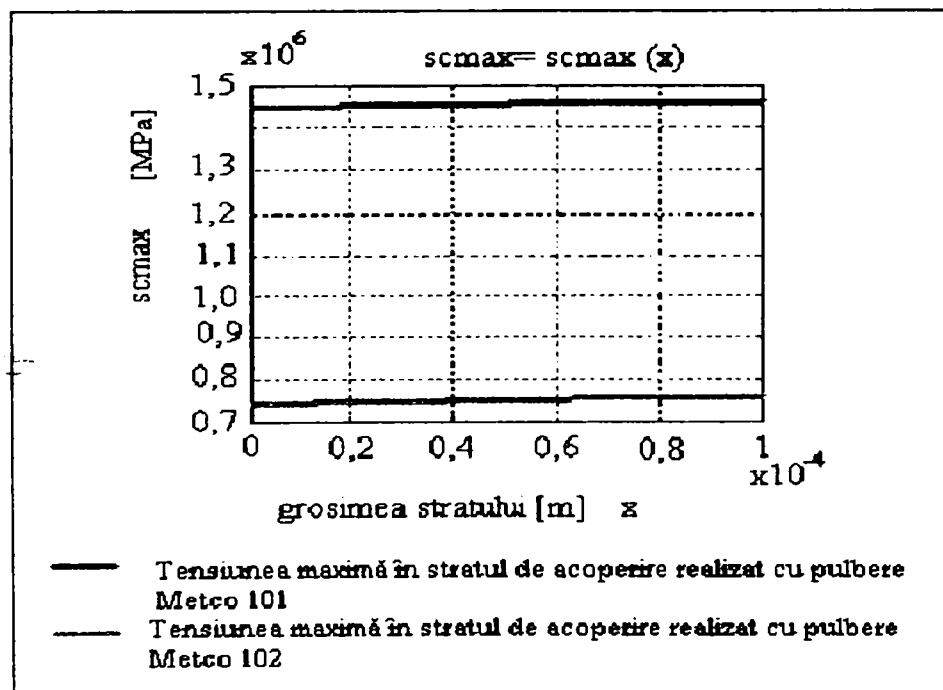


Fig.60. Compararea tensiunilor maxime  $\sigma_{max}$  din straturile de acoperire realizate cu pulberi de oxid de aluminiu sau bioxid de titan pe substrat de oțel Z12CNDV12

### 3.4.7. Rezistența la coroziune.

#### 3.4.7.1. Variația rezistenței la coroziune în funcție de grosimea stratului de acoperire și de concentrația soluției de NaCl

Determinarea rezistenței la coroziune a stratului de acoperire realizat cu pulbere Metco 73, s-a realizat prin metode potențiostatice, în soluții de clorură de sodiu de diferite concentrații. La alegerea mediului coroziv de NaCl, s-a avut în vedere eventuala utilizare a acestor straturi în mediu marin, la acoperirea paletelor vapoarelor.

S-a determinat potențialul electrochimic al stratului și substratului în raport cu un electrod de referință de calomel. Diferența dintre potențialul electrochimic al stratului și substratului este o măsură a gradului de protecție pe care-l realizează stratul față de substrat. Cu cât această diferență este mai mare, cu atât stratul protejează mai bine substratul metalic.

Determinările s-au făcut pentru trei grosimi diferite ale stratului de acoperire (0,05mm, 0,10mm, 0,25mm) și la 15 concentrații diferite ale soluției de clorură de sodiu.

Rezultatele experimentale sunt redată în tabelul 26.

**Tabelul 26. Variația diferenței de potențial electrochimic [mV] dintre stratul de acoperire și substrat cu grosimea stratului de acoperire și cu concentrația soluției de NaCl**

Concentrația soluției de NaCl [%]	Diferența de potențial electrochimic [mV] pentru diferite grosimi ale stratului de acoperire:		
	0,05 mm	0,10 mm	0,25 mm
1	28	253	365
2	23	225	245
3	12	210	333
4	12	195	328
5	11	185	305
6	10	184	295
7	9	183	290
8	8	184	245
9	8	183	255
10	7	183	245
11	7	183	240
12	8	183	230
13	7	183	228
14	5	183	222
15	5	180	220

Cu cât grosimea stratului este mai mare cu atât diferența dintre potențialul electrochimic al stratului și potențialul electrochimic al substratului este mai mare și deci stratul de acoperire protejează mai bine substratul.[129,133]

Sensibilitatea la coroziune nu scade uniform cu concentrația soluției de clorură de sodiu, în special la concentrații mai mari de 9-10 %.

Cea mai mare diferență de potențial electrochimic se întâlnește la concentrații foarte mici ale soluțiilor de clorură de sodiu. Cu creșterea concentrației, diferența de potențial scade pentru ca de la o concentrație de 9-10 % să fie aproape constantă.

Rezultatele experimentale au fost prelucrate în programul Matlab.

La început s-au făcut prelucrările datelor pentru fiecare grosime de strat, obținându-se curbe de interpolare de ordin 1, 2 și 3. Reprezentarea grafică este redată în figurile 61-72.

Toate măsurătorile s-au făcut la o temperatură de 20°C.

Rezultatele prelucrării matematice sunt prezentate în tabelul 27.

**Tabelul 27. Rezultatele interpolării matematice**

Grosimea stratului [mm]	Interpolarea	Relația de dependență: diferență de potențial (y) și concentrația soluției de NaCl (x)	Coeficient de corelație r	Abatere medie pătratică s
0,05	Liniară	$Y = -1,175x + 20,07$	0,8127	3,64
	Parabolică	$Y = 0,1649x^2 - 3,814x + 27,54$	0,9231	2,402
	Cubică	$Y = -0,03146x^3 + 0,9201x^2 - 8,804x + 36,25$	0,9742	1,411
0,10	Liniară	$Y = -3,468x + 22,13$	0,7545	13,03
	Parabolică	$Y = 0,6707x^2 - 14,2x + 251,7$	0,9397	6,794
	Cubică	$Y = -0,1052x^3 + 3,196x^2 - 30,89x + 277,5$	0,9951	1,969
0,25	Liniară	$Y = -10,71x + 362,1$	0,97	11,6
	Parabolică	$Y = 0,5449x^2 - 19,43x + 386,8$	0,9883	7,274
	Cubică	$Y = 0,04033x^3 - 0,4229x^2 - 13,04x + 376,9$	0,9897	6,834

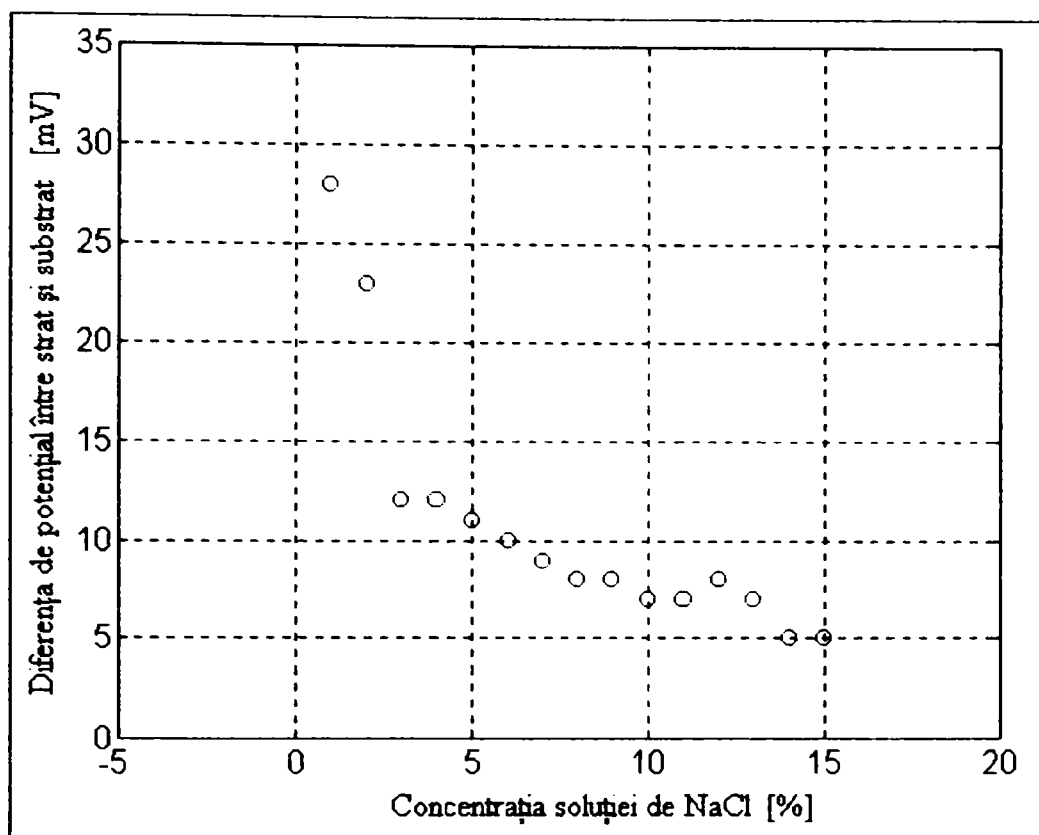


Fig.61. Variația diferenței de potențial cu concentrația soluției de NaCl la grosimea de 0,05 mm

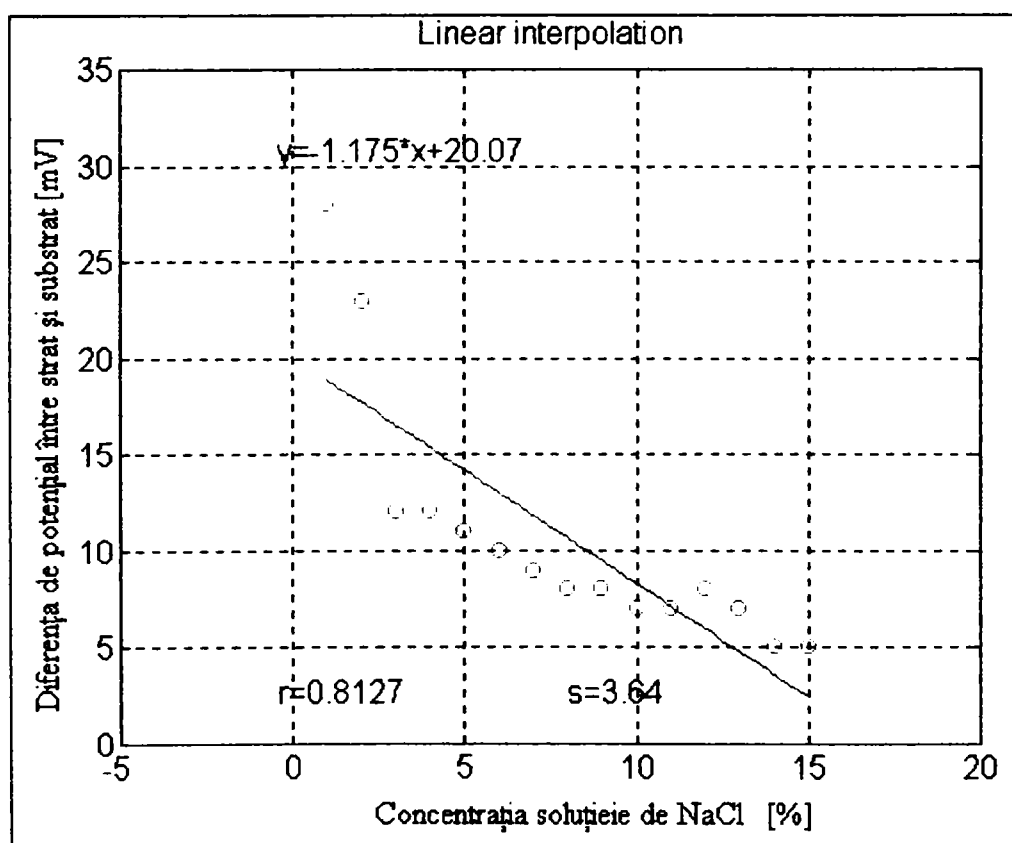


Fig.62. Interpolare liniară la grosimea stratului de 0,05 mm

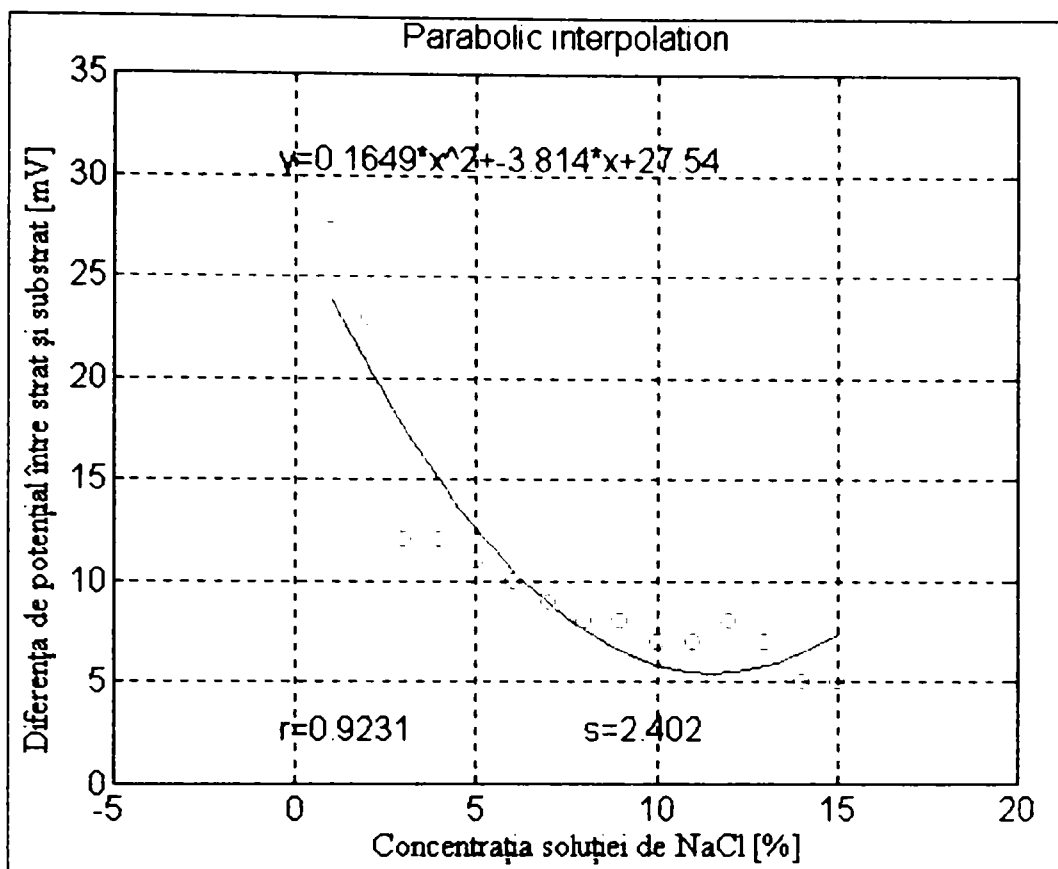
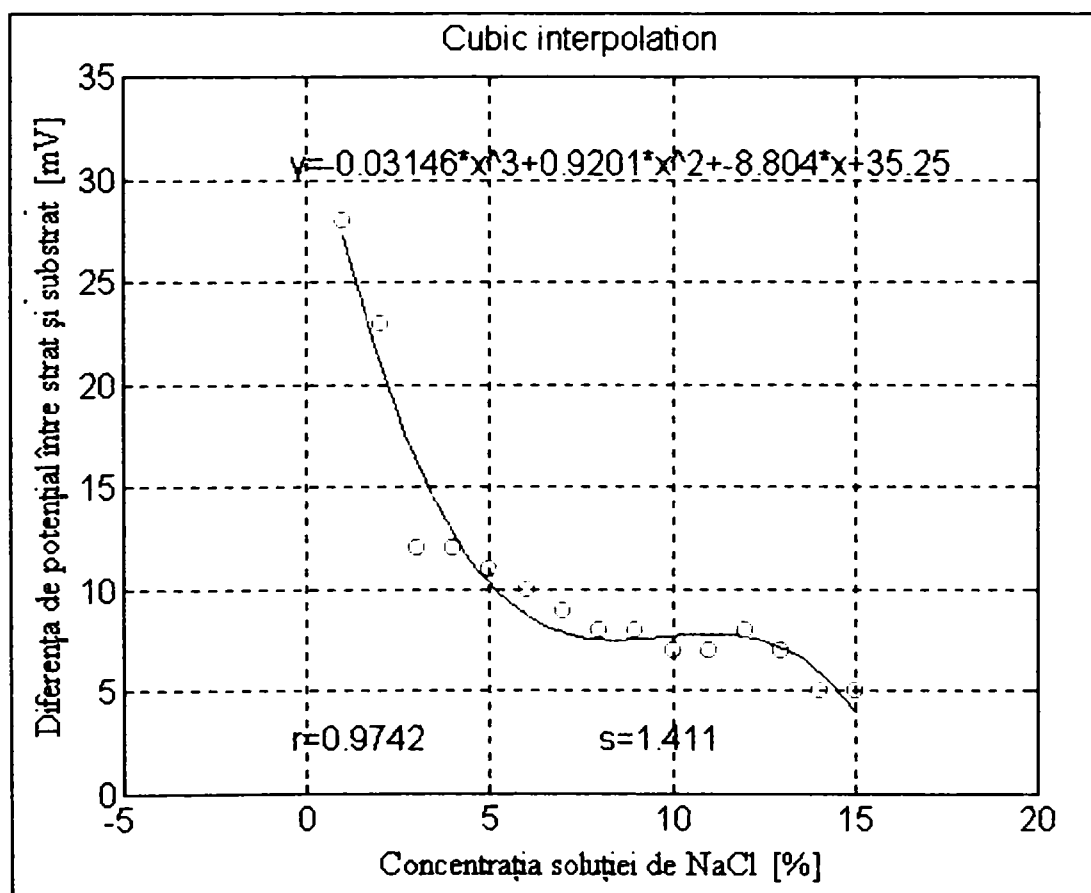


Fig. 63. Interpolare parabolică la grosimea stratului de 0,05 mm



64. Interpolare cubică la grosimea stratului de 0,05 mm

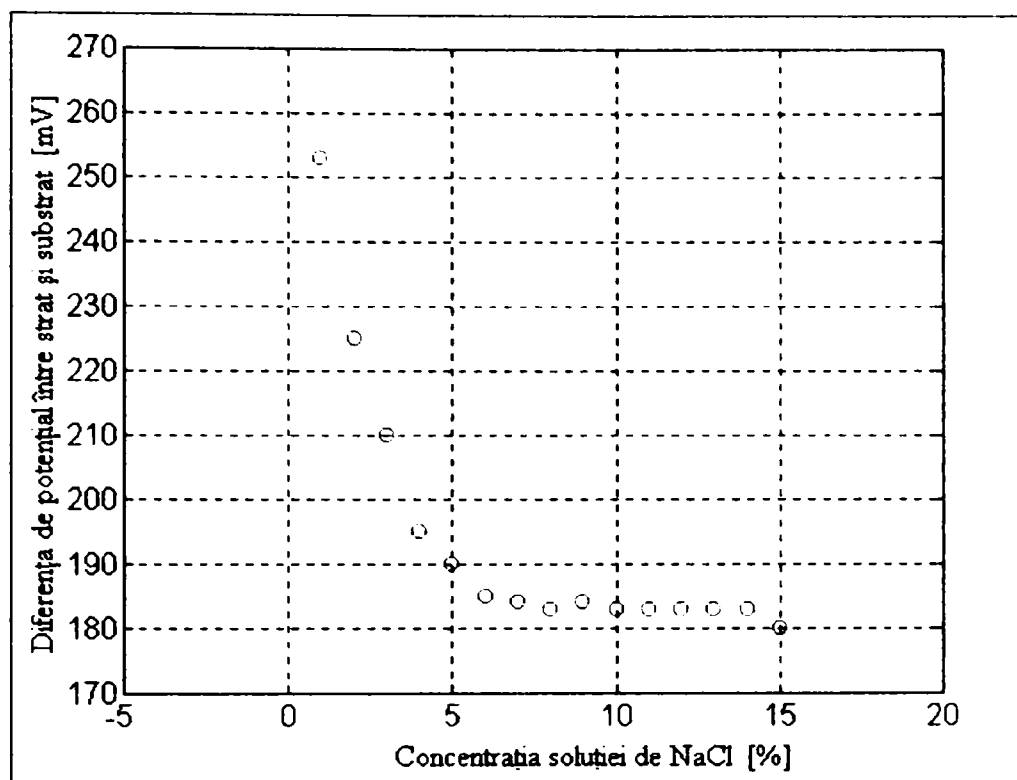


Fig. 65. Variația diferenței de potențial cu concentrația soluției de NaCl la grosimea stratului de 0,10 mm

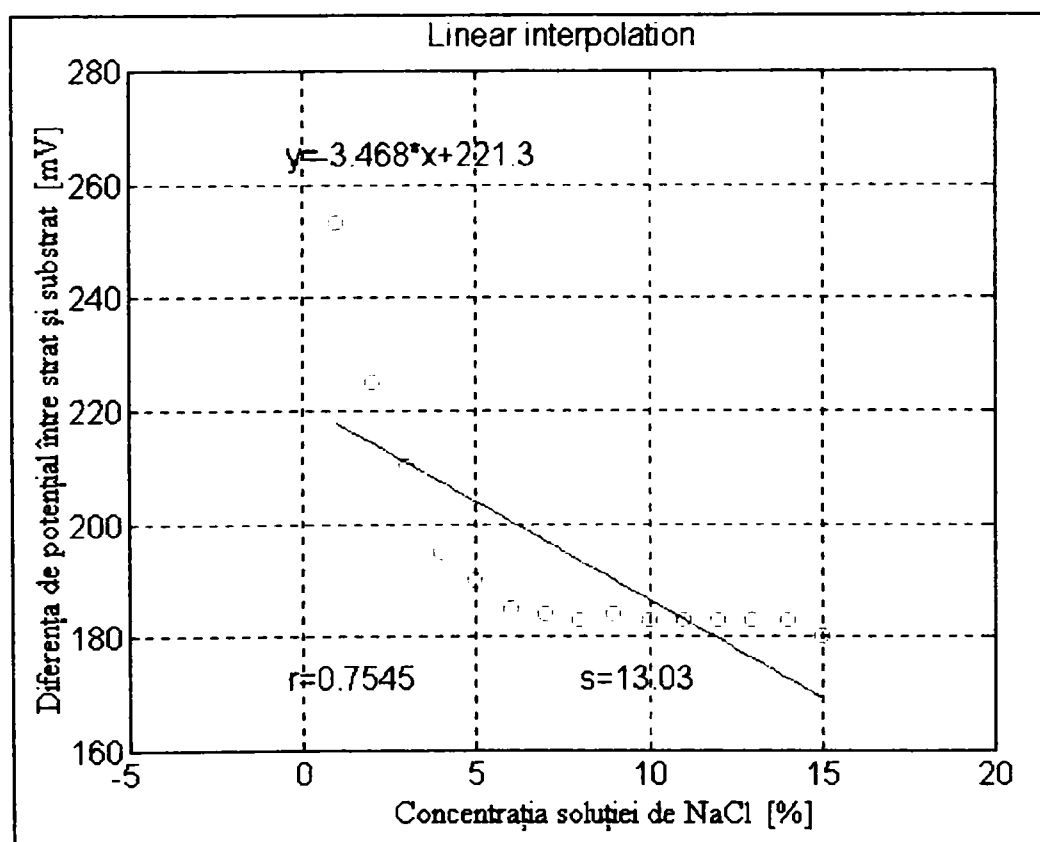


Fig. 66. Interpolare liniară la grosimea stratului de 0,10 mm

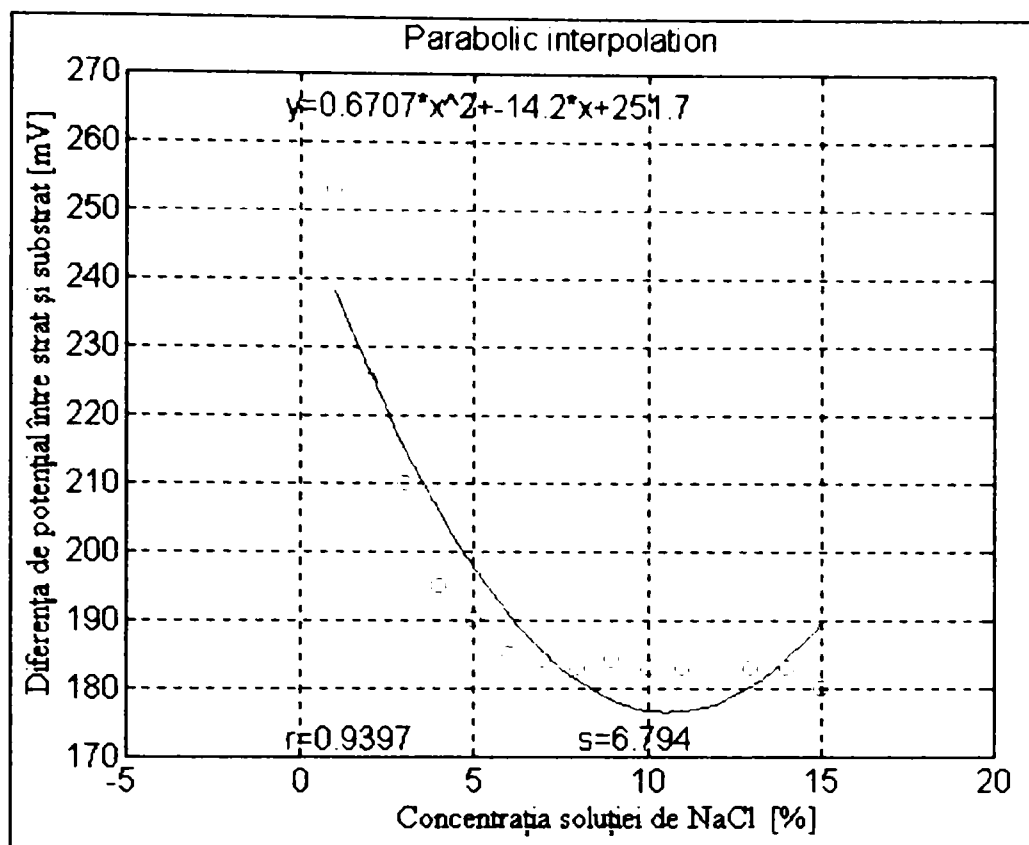


Fig.67. Interpolare parabolică la grosimea stratului de 0,10 mm

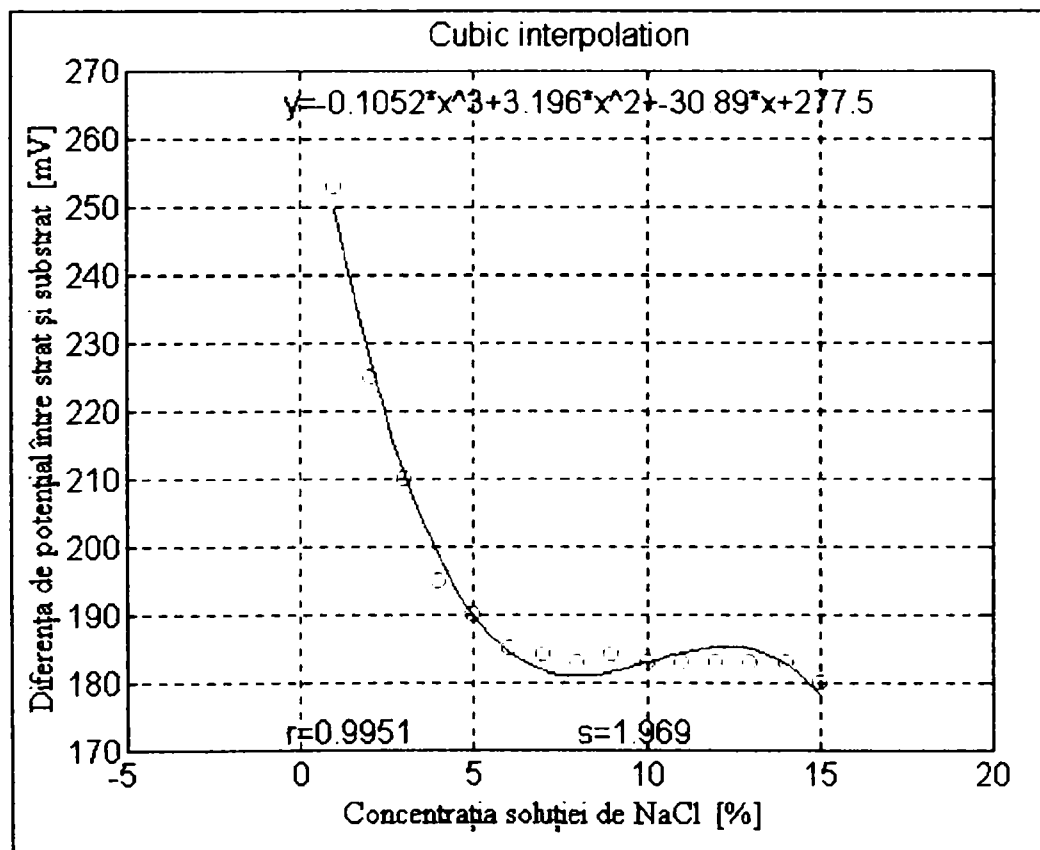


Fig. 68. Interpolare cubică la grosimea stratului de 0,10 mm



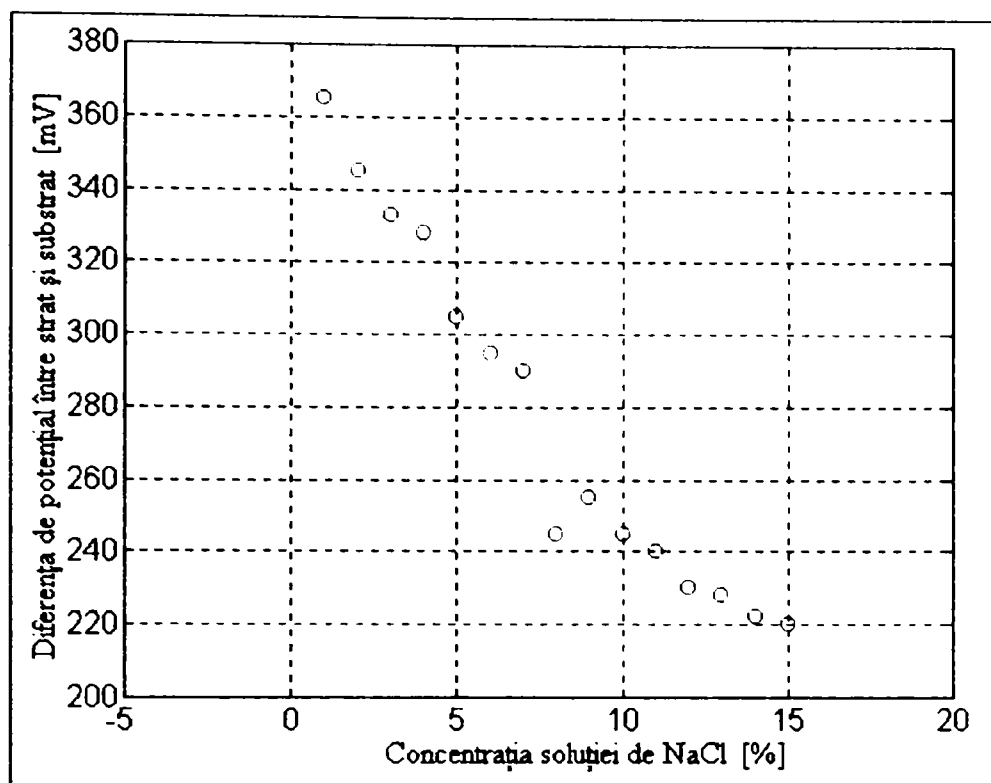


Fig.69. Variația diferenței de potențial cu concentrația soluției de NaCl la grosimea stratului de 0,25 mm

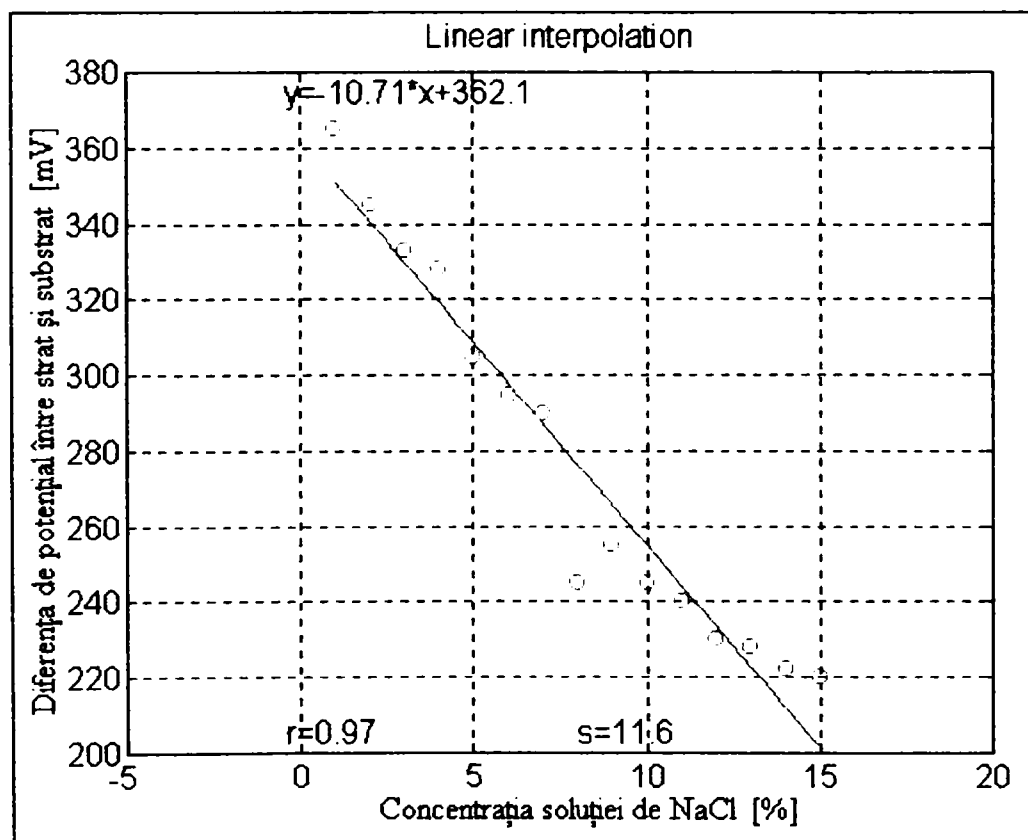


Fig.70. Interpolare liniară la grosimea stratului de 0,025 mm

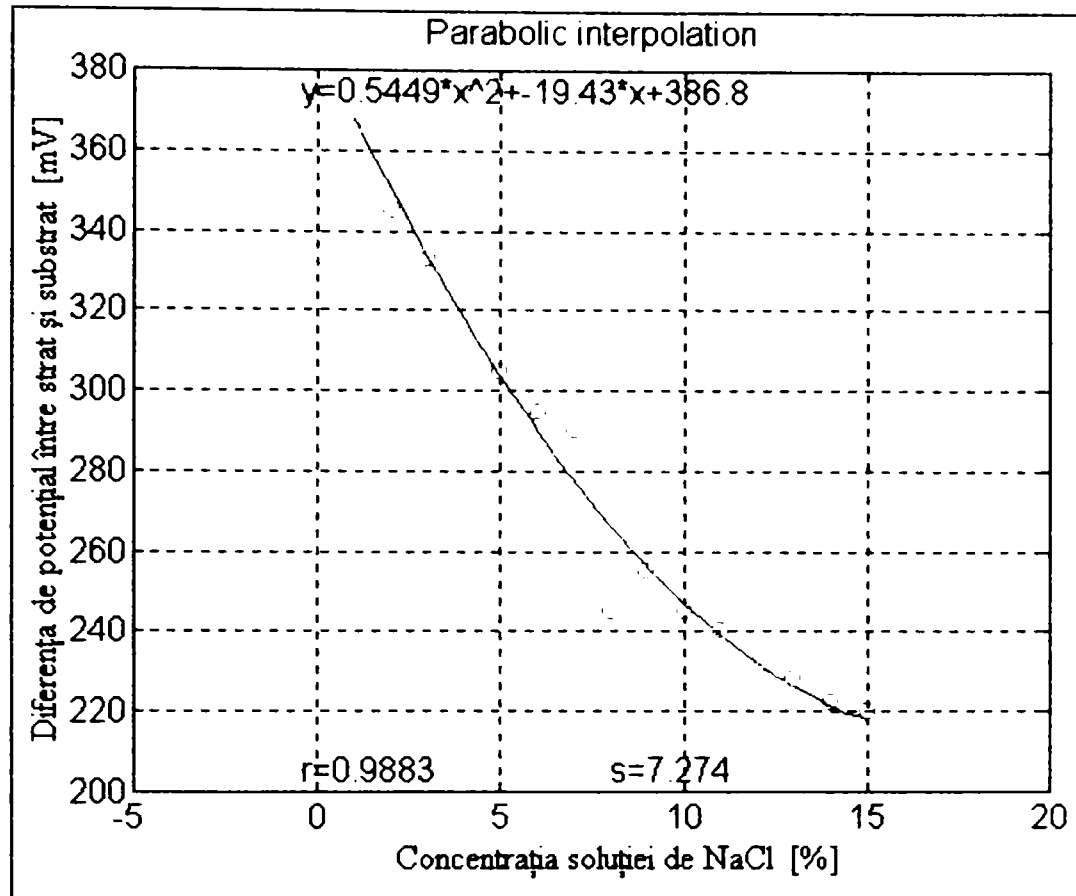


Fig. 71. Interpolare parabolică la grosimea stratului de 0,25 mm

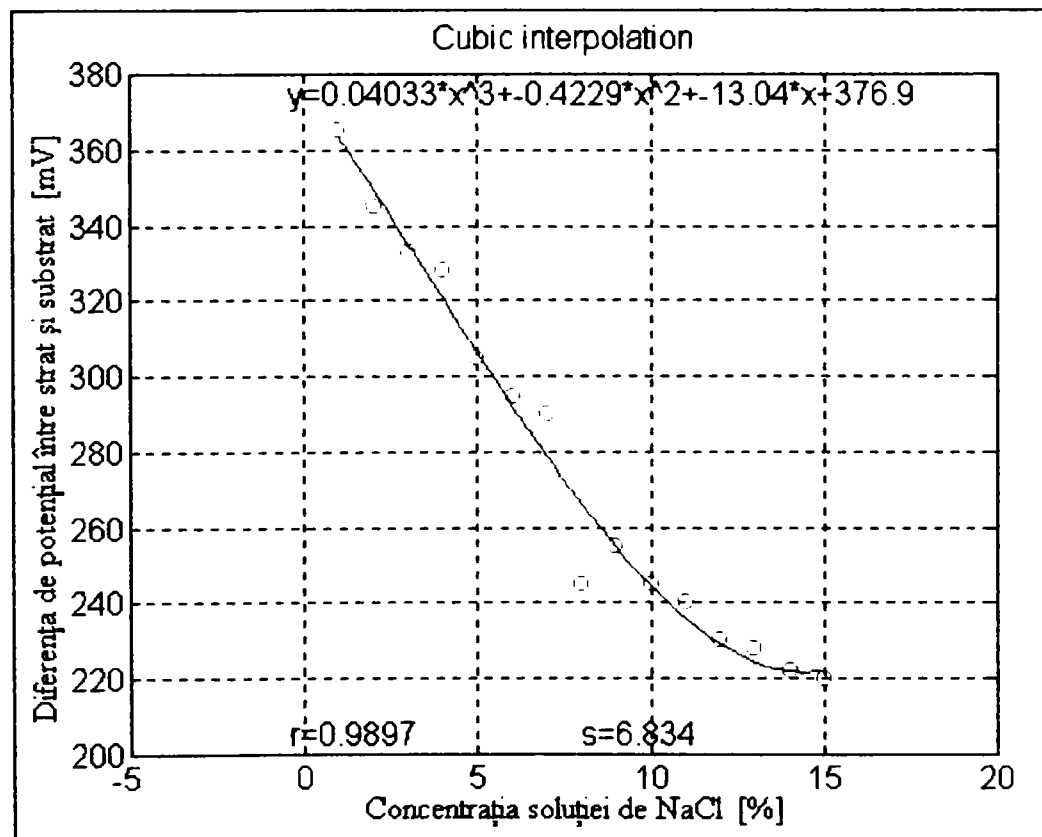


Fig. 72. Interpolare cubică la grosimea stratului de 0,25 mm

Abaterile medii pătratice la dreptele de regresie obținute, s-au calculat cu relațiile:

- pentru dreapta de regresie liniară :

$$s = s_1 = \sqrt{\frac{1}{15} \sum_{i=1}^{15} (y_i - a \cdot x_i - b)^2} \quad (39)$$

- pentru parabola de regresie:

$$s = s_2 = \sqrt{\frac{1}{15} \sum_{i=1}^{15} (y_i - a \cdot x_i^2 - b \cdot x_i - c)^2} \quad (40)$$

- pentru interpolarea cubică:

$$s = s_3 = \sqrt{\frac{1}{15} \sum_{i=1}^{15} (y_i - a \cdot x_i^3 - b \cdot x_i^2 - c \cdot x_i - d)^2} \quad (41)$$

unde a, b, c și d sunt coeficienții din ecuațiile de regresie obținute, iar  $y_i$  și  $x_i$  sunt perechi de valori ale diferenței de potențial între stratul de acoperire și substratul metalic și concentrația soluției de clorură de sodiu.

Din tabelul 27 se poate observa că la interpolarea cubică, la toate grosimile stratului de acoperire, avem cel mai mare coeficient de corelație și cea mai mică abatere medie pătratică.

Faptul că la interpolarea cubică de la grosimea stratului de acoperire de 0,10 mm s-a obținut un coeficient de corelație de 0,9951, ne-a determinat să nu mai facem alte interpolări la grade mai mari și să alegem această grosime de strat pentru determinările de la subcapitolul următor în care am urmărit variația diferenței de potențial dintre stratul de acoperire și substrat atât în funcție de variația concentrația soluției de NaCl cât și în funcție de variația temperaturii.

Figurile 73, 74 și 75 redau o suprapunere a celor trei grafice de interpolare pentru cele trei grosimi diferite ale stratului de acoperire.

Se poate vedea că, cu cât grosimea stratului de acoperire este mai mare, cu atât diferența de potențial electrochimic dintre stratul de acoperire și substrat, este mai mare și deci protecția mai bună.

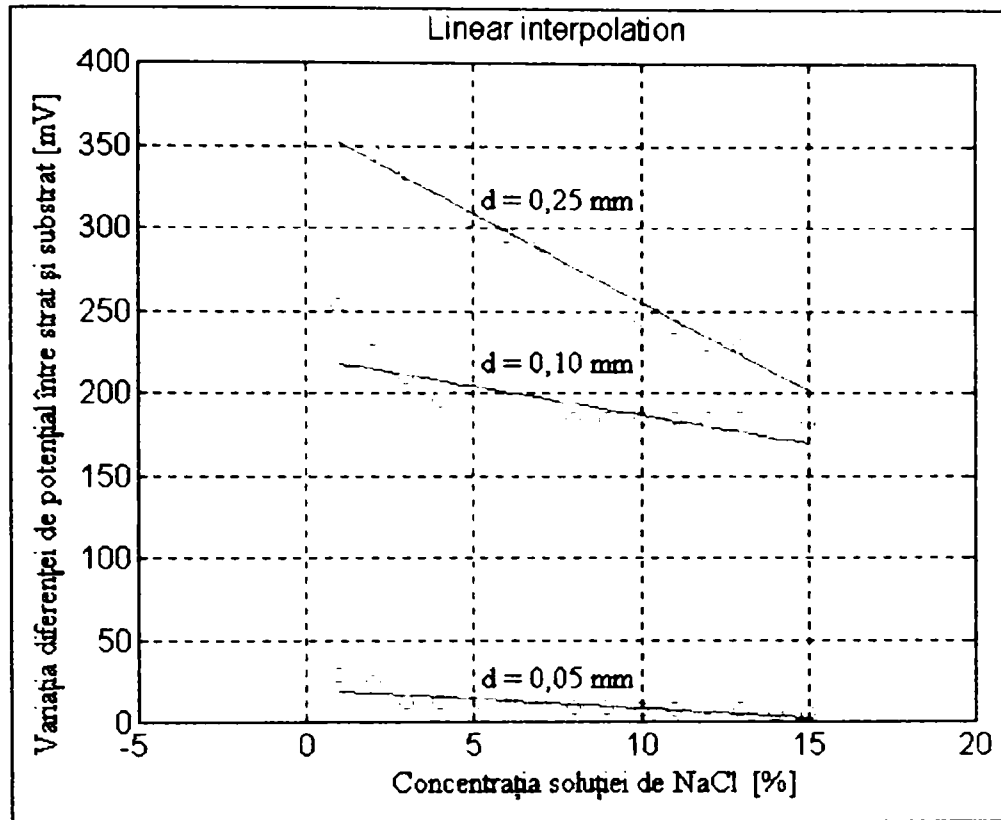


Fig.73. Compararea rezultatelor interpolării liniare la cele trei grosimi ale stratului de acoperire

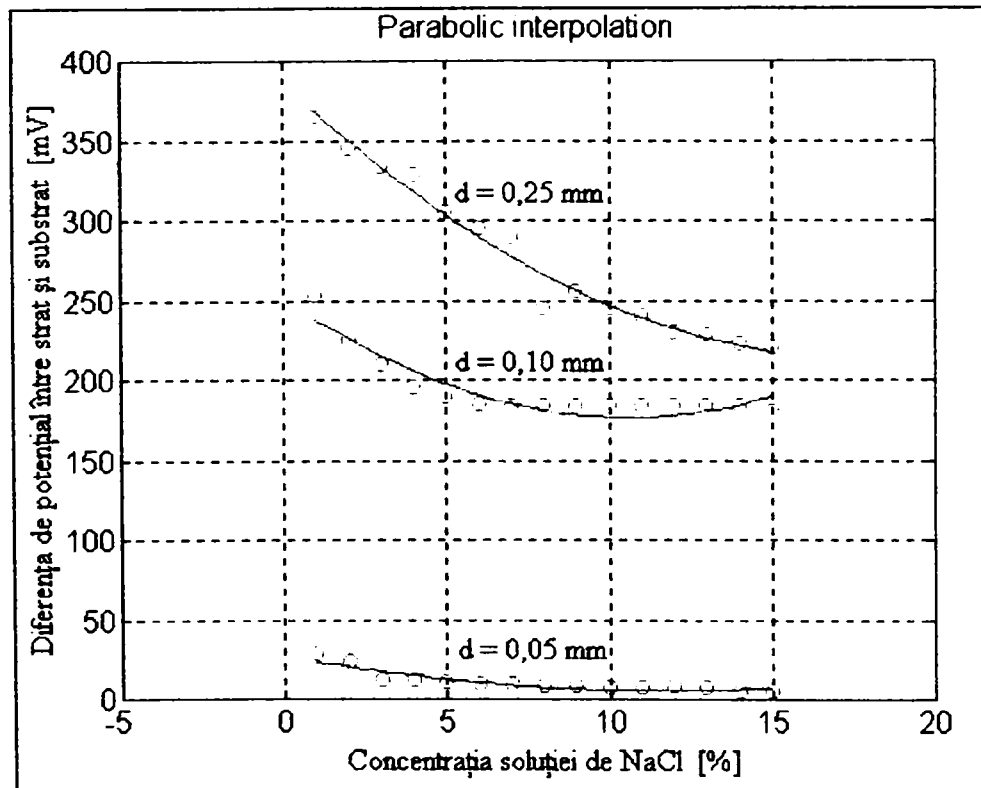


Fig.74. Compararea rezultatelor interpolării parabolice la cele trei grosimi ale stratului de acoperire

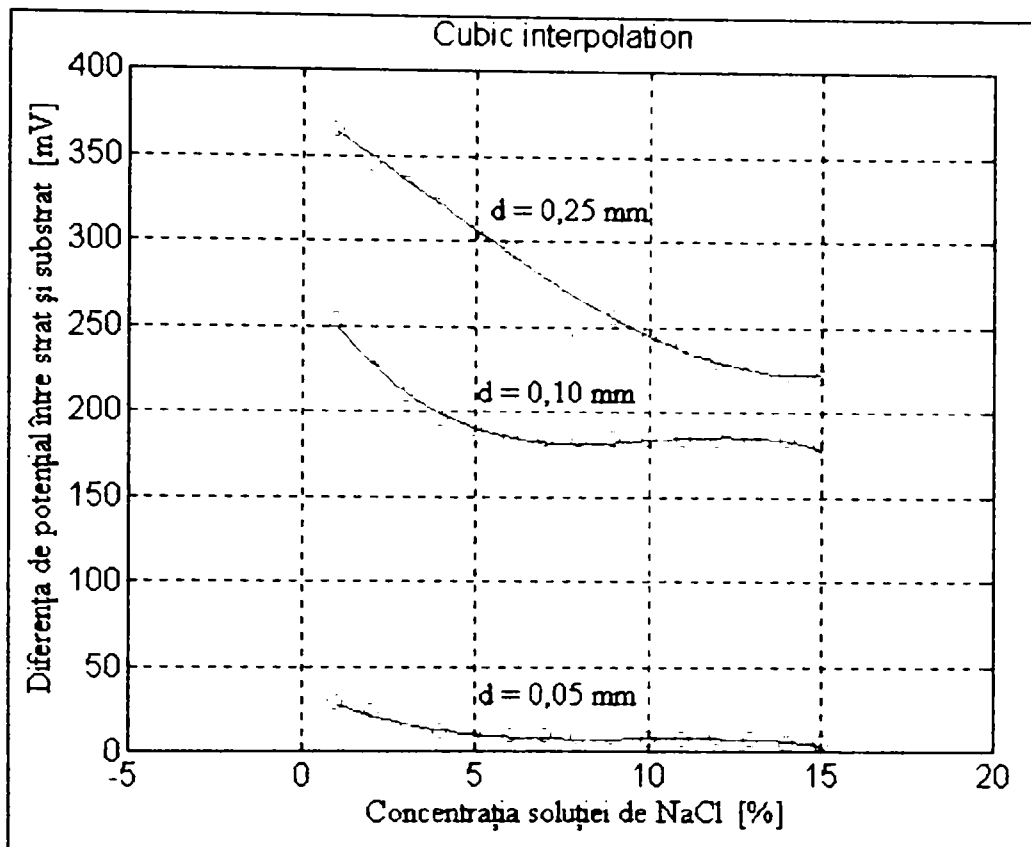


Fig.75.Compararea rezultatelor interpolării cubice la cele trei grosimi ale stratului de acoperire

### 3.4.7.2. Variația rezistenței la coroziune a straturilor obținute cu pulbere Metco 73 prin pulverizare în jet de plasmă, în funcție de temperatura și concentrația soluției de NaCl

Pentru ansamblul realizat din stratul de acoperire obținut cu pulbere Metco 73, de grosime 0,10 mm și oțelul inoxidabil martensitic Z12CNDV12, s-a determinat diferența de potențial dintre strat și substrat la 15 temperaturi diferite de la 20 la 48°C și la 15 concentrații diferite ale soluției de clorură de sodiu ( de la 1 la 15 %). Potențialul electrochimic al stratului și substratului s-a măsurat utilizând un electrod de referință de calomel.

Rezultatele experimentale sunt date în tabelul 28.

**Tabelul 28. Valorile diferenței de potențial electrochimic [mV] între strat și substrat la variația temperaturii și concentrației soluției de NaCl**

C [%]	Diferența de potențial electrochimic [mV] pentru diferite temperaturi ale soluției de NaCl [°C]														
	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48
1	253	250	248	245	240	245	237	235	233	225	225	225	225	227	227
2	225	215	209	205	198	199	195	194	192	191	190	188	190	198	191
3	210	200	195	190	180	175	174	180	172	171	170	170	172	172	173
4	195	179	168	170	159	159	157	155	152	154	149	152	152	154	155
5	190	176	161	150	142	144	143	142	141	141	140	140	141	142	142
6	185	160	152	150	141	142	135	134	133	132	132	133	133	135	137
7	184	181	165	151	140	135	134	132	132	131	130	131	132	132	133
8	183	165	150	143	140	137	133	132	132	131	131	132	133	134	134
9	184	160	155	145	142	138	137	140	133	132	132	133	135	136	136
10	183	160	160	143	140	135	134	133	132	131	131	132	133	135	137
11	183	177	168	157	150	143	142	140	137	135	132	132	133	137	140
12	183	170	159	155	140	137	135	135	133	133	131	132	132	137	140
13	183	172	165	151	145	142	139	138	140	134	133	135	138	139	140
14	183	170	160	153	150	148	142	139	136	135	135	137	140	139	140
15	180	168	157	150	145	143	140	137	136	135	135	137	139	140	142

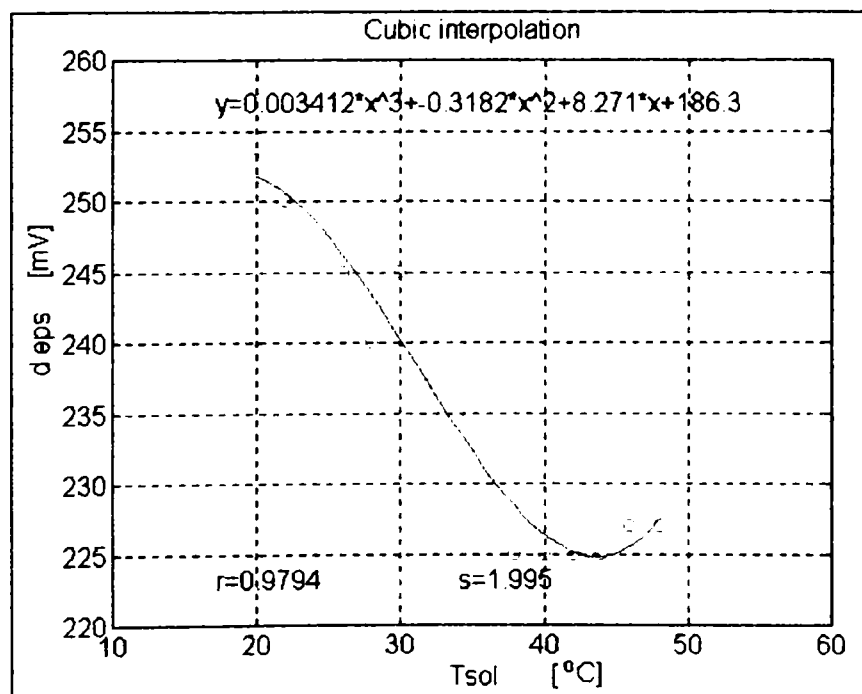
Prelucrarea datelor experimentale s-a făcut în programul Matlab.

Pentru început la fiecare concentrație a soluției de clorură de sodiu s-a determinat o relație de dependență: diferență de potențial electrochimic între strat și substrat, notat  $y$  și temperatura soluției de NaCl ( $x$ ), prin interpolare cubică. Tabelul 29 prezintă rezultatele interpolării cubice [129].

În figurile 76 –90 sunt reprezentate grafic variațiile diferenței de potențial electrochimic între stratul de acoperire realizat cu pulbere Metco 73 prin pulverizare în jet de plasmă și substratul metalic în raport cu temperatura soluției de NaCl la concentrații constante ale soluției.

**Tabelul 29. Rezultatele interpolării cubice la variația diferenței de potențial între strat și substrat și temperatura soluției de NaCl, la valori constante ale concentrației soluției**

Concentrația soluției de NaCl [%]	Relația de dependență: diferență de potențial electrochimic între strat și substrat (y) și temperatura soluției de NaCl (x)	Coefficient de corelație r	Abatere medie pătratică s
1	$y = 0,003412x^3 - 0,3182x^2 + 8,271x + 186,3$	0,9794	1,995
2	$y = -0,001841x^3 + 0,2682x^2 - 12,58x + 382,8$	0,979	2,084
3	$y = -0,002372x^3 + 0,3328x^2 - 15,27x + 401,2$	0,9826	2,254
4	$y = -0,00359x^3 + 0,4653x^2 - 19,83x + 430,8$	0,9795	2,436
5	$y = -0,008398x^3 + 0,9867x^2 - 38,09x + 623,8$	0,9891	2,143
6	$y = -0,005104x^3 + 0,644x^2 - 26,66x + 495,6$	0,9797	2,89
7	$y = -0,005507x^3 + 0,7129x^2 - 30,32x + 554,6$	0,9878	2,808
8	$y = -0,007225x^3 + 0,8679x^2 - 34,24x + 575,8$	0,9926	1,744
9	$y = -0,005949x^3 + 0,7244x^2 - 29,04x + 517,4$	0,9774	2,882
10	$y = -0,005575x^3 + 0,7043x^2 - 29,05x + 523,6$	0,9843	2,542
11	$y = -0,0003483x^3 + 0,1586x^2 - 11,12x + 346,3$	0,9948	1,632
12	$y = -0,00331x^3 + 0,4808x^2 - 22,13x + 459,7$	0,9918	1,96
13	$y = -0,003593x^3 + 0,494x^2 - 21,99x + 454,5$	0,9914	1,908
14	$y = -0,00255x^3 + 0,3734x^2 - 17,5x + 402,4$	0,9934	1,563
15	$y = -0,003477x^3 + 0,4758x^2 - 20,95x + 435,4$	0,9971	0,9671



**Fig. 76. Variația diferenței de potențial deps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 1%**

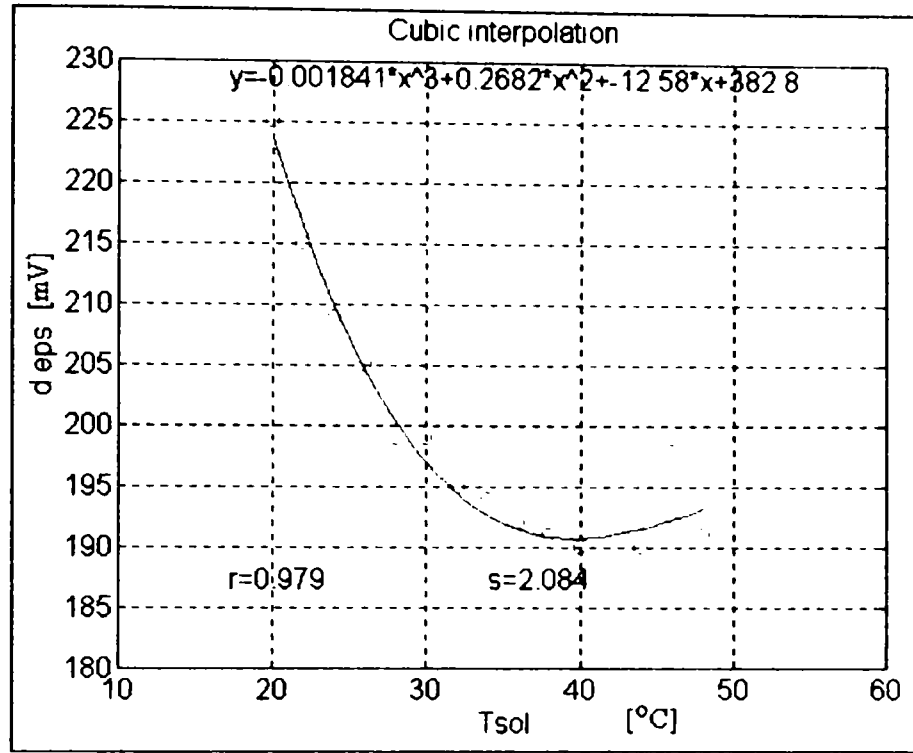


Fig.77. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 2%

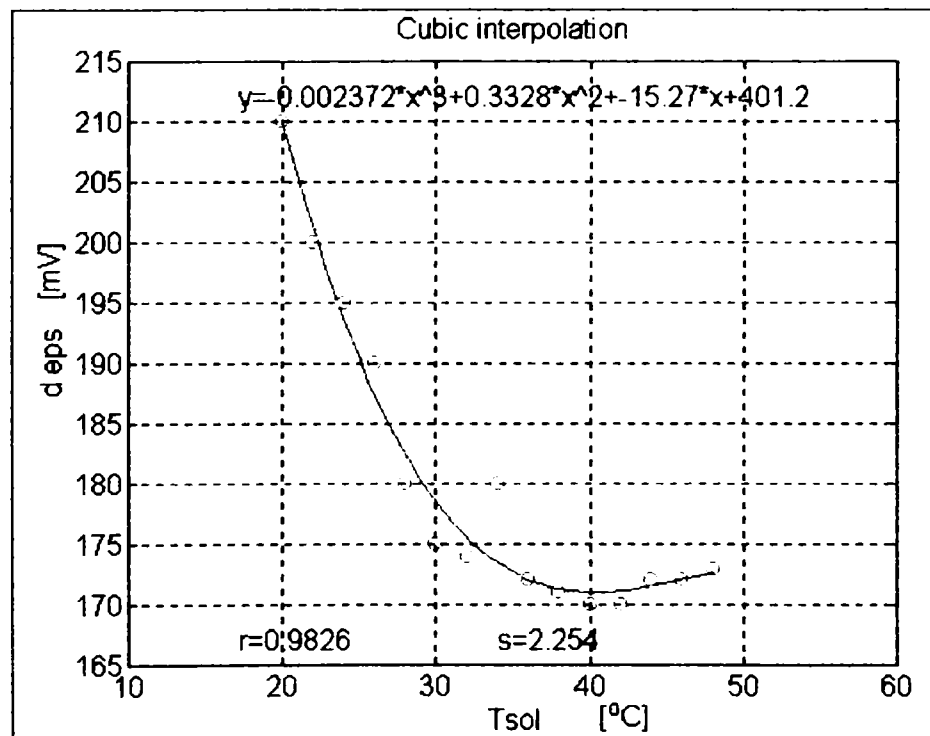


Fig.78. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 3%



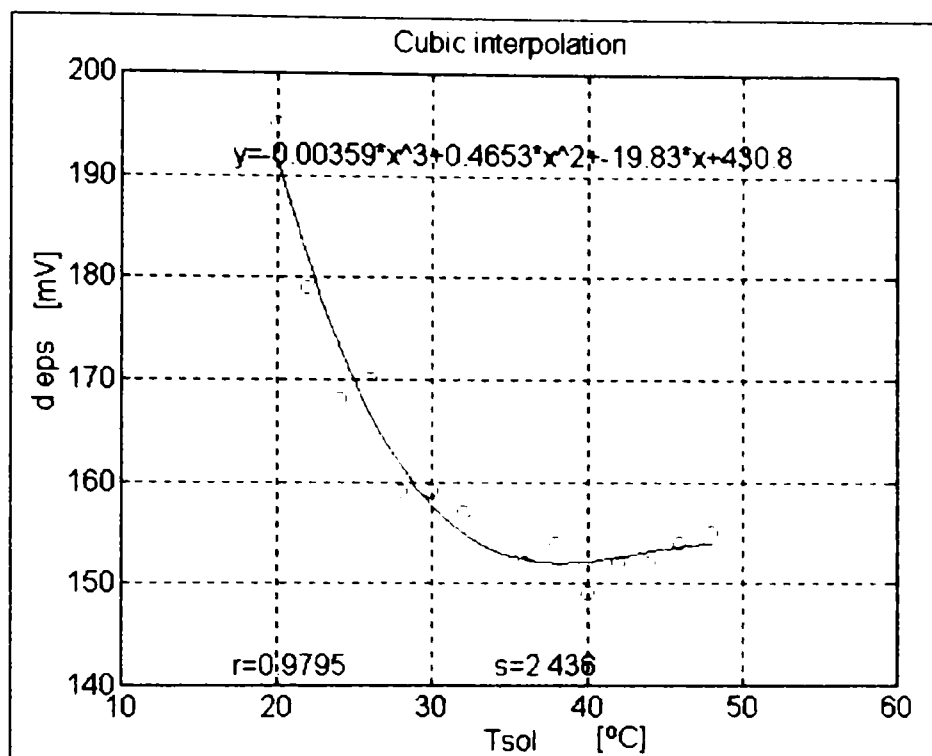


Fig. 79. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 4%

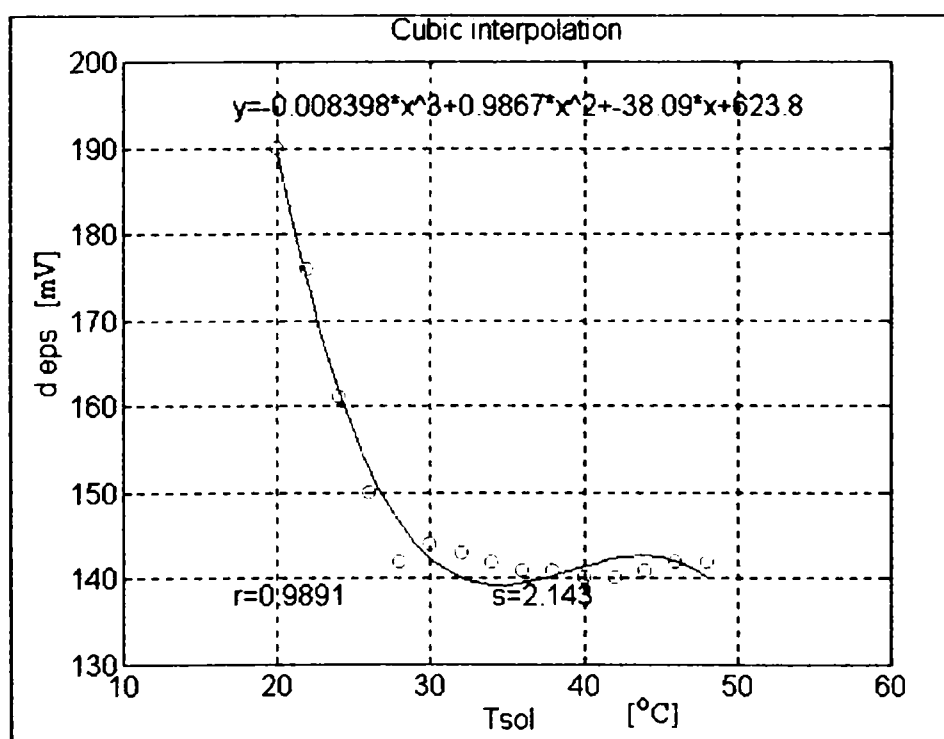


Fig.80. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 5%

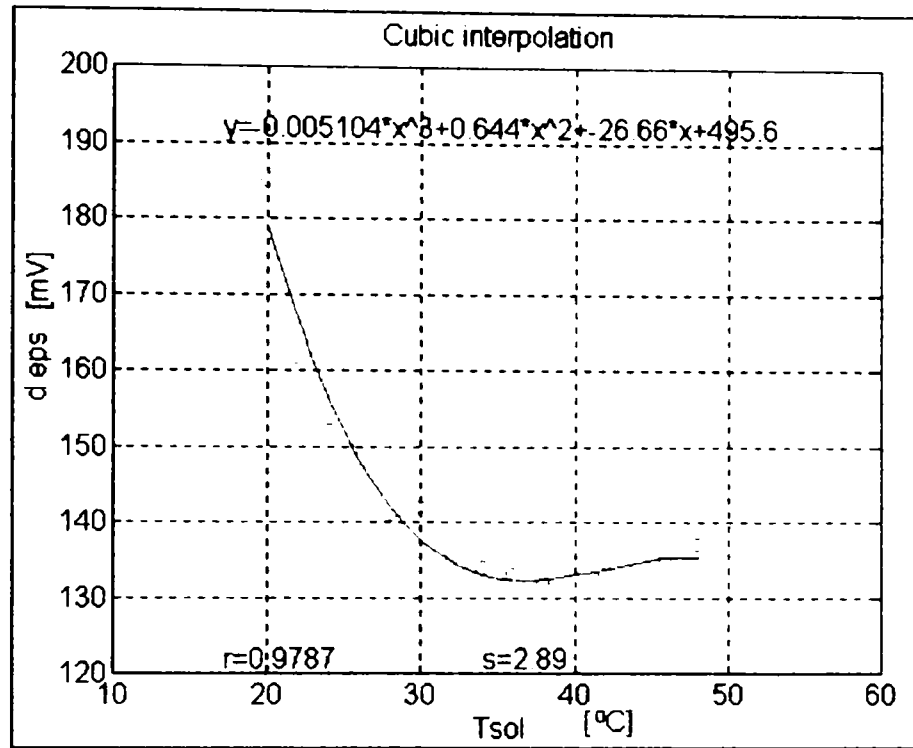


Fig. 81. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 6 %

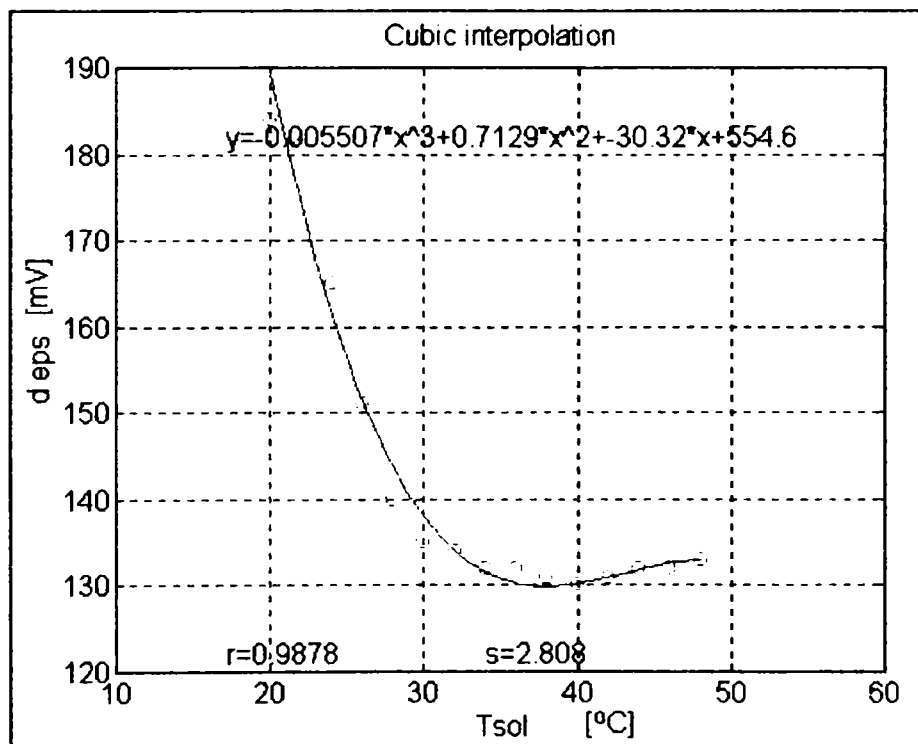


Fig.82. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 7 %

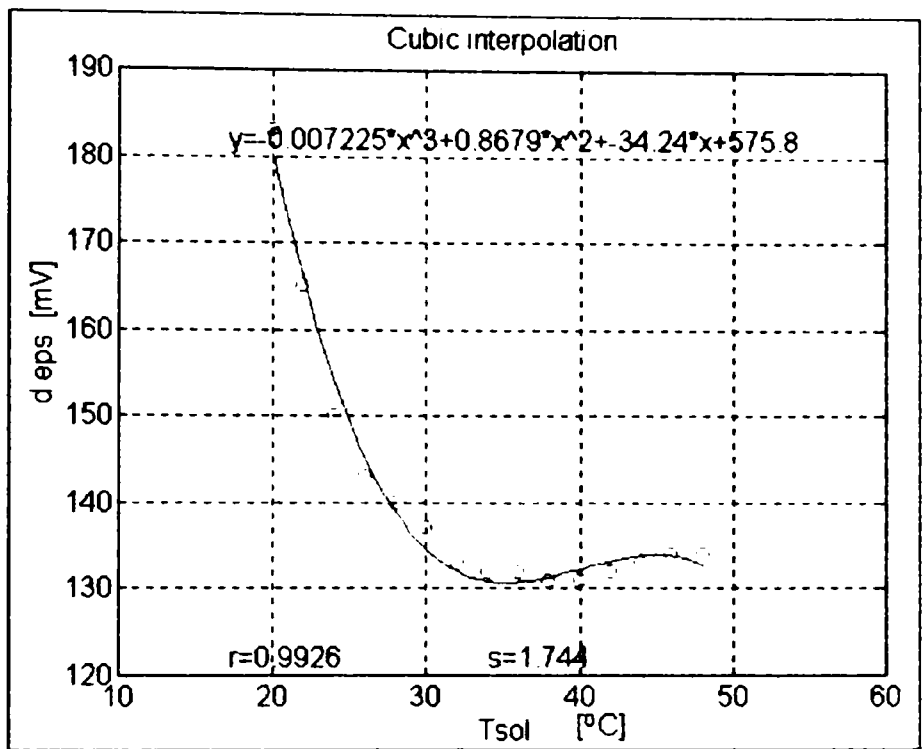


Fig. 83. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 8 %

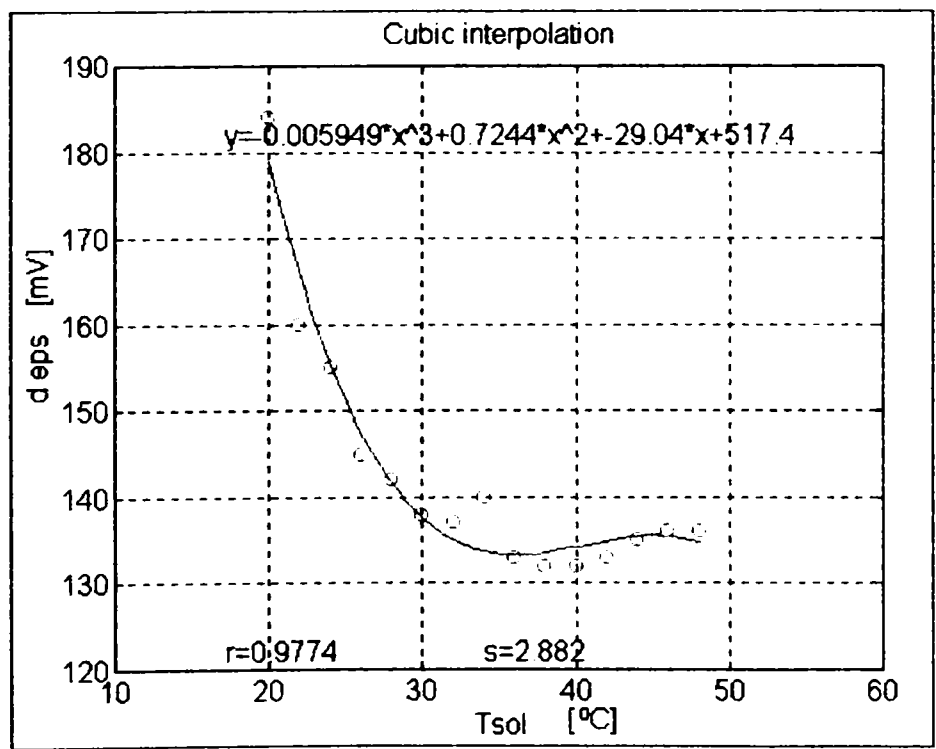


Fig.84. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 9 %

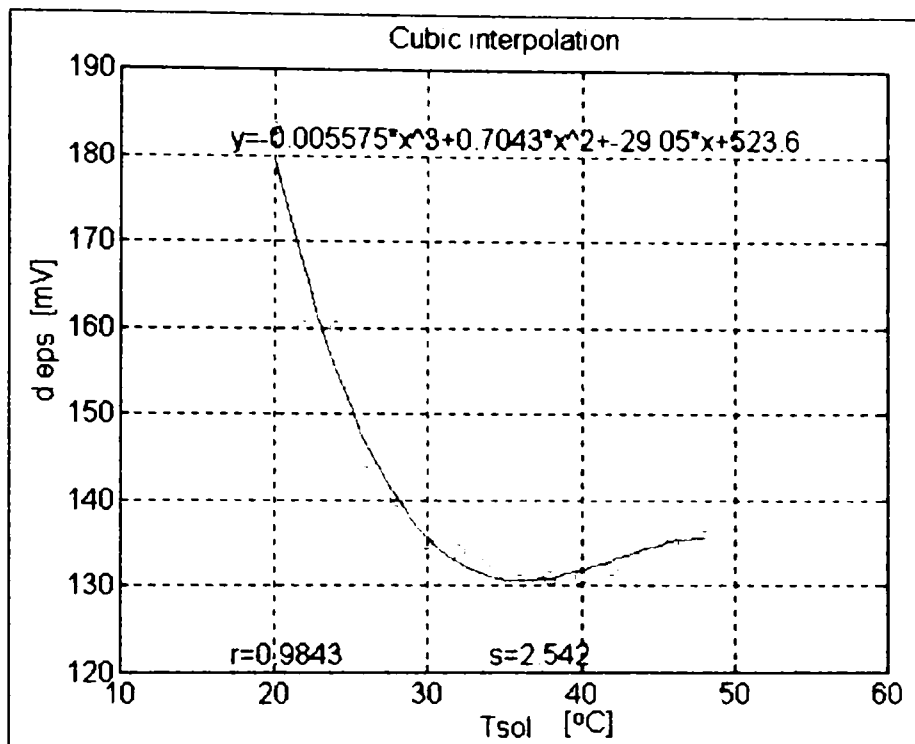


Fig. 85. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 10 %

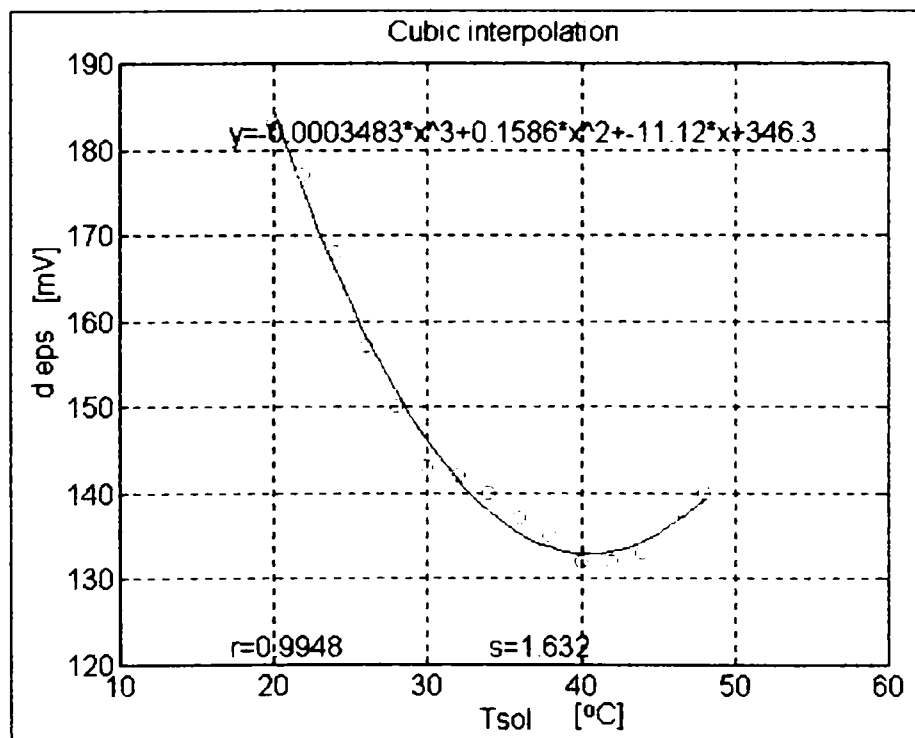


Fig. 86. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 11 %.

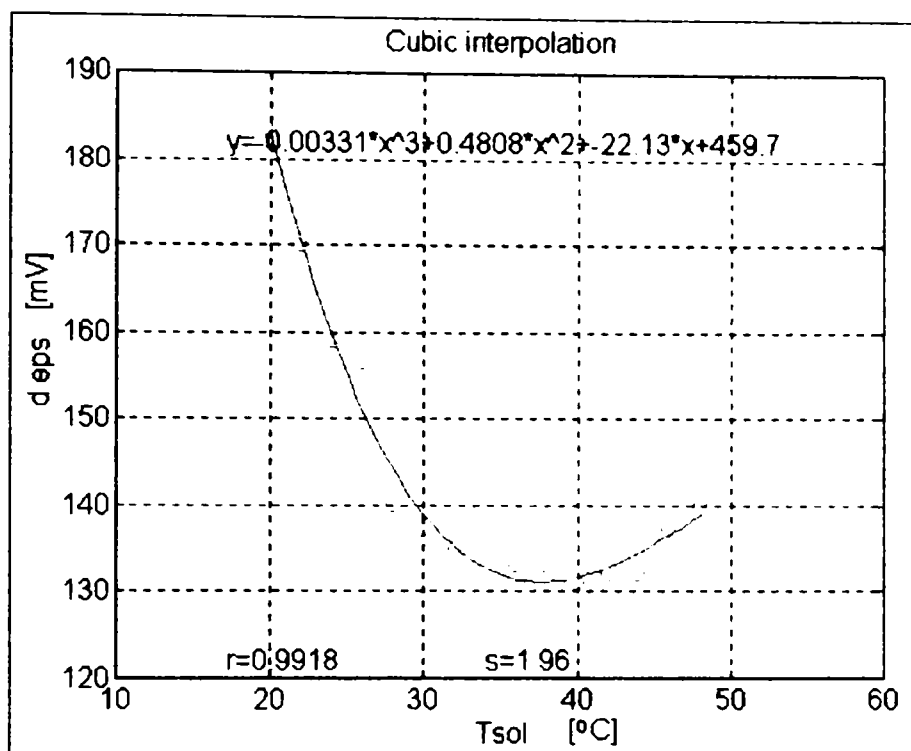


Fig. 87. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 12 %.

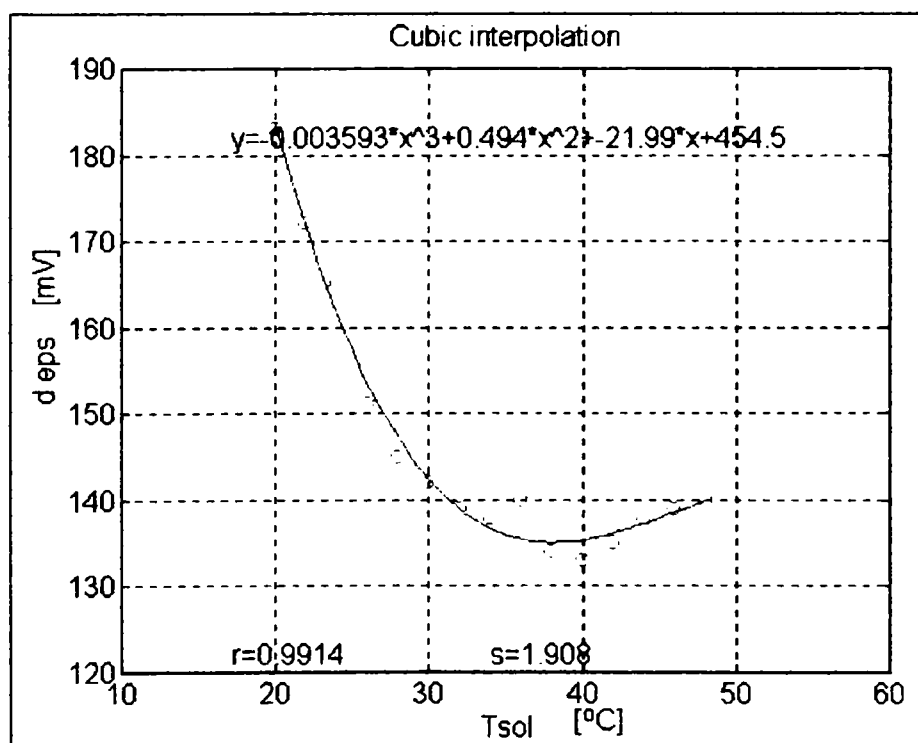


Fig. 88. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 13 %.

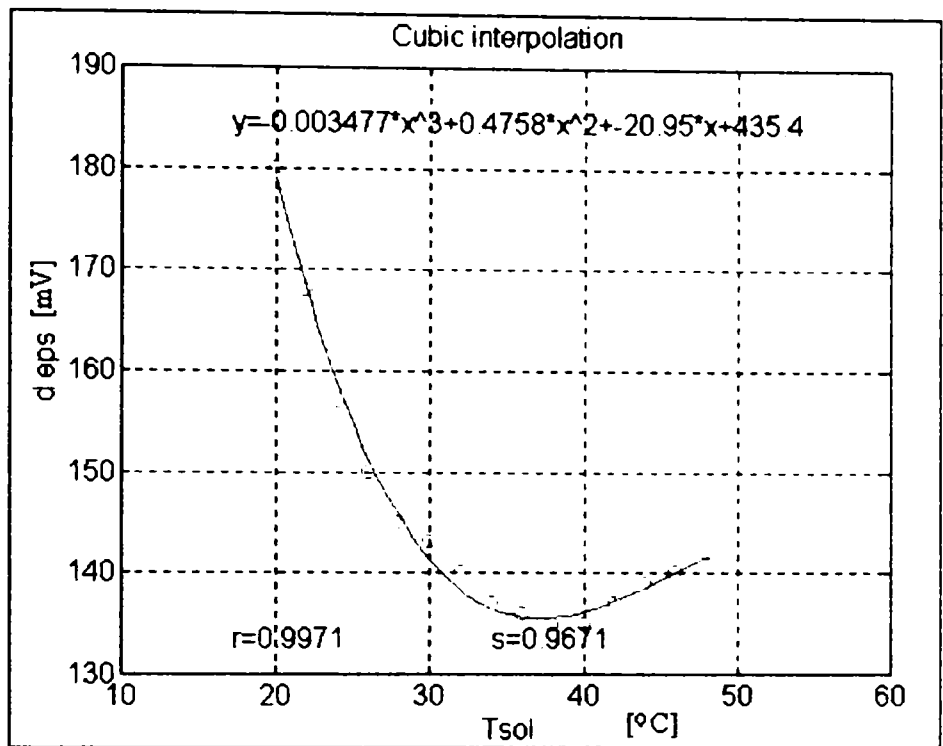


Fig. 89. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 14 %.

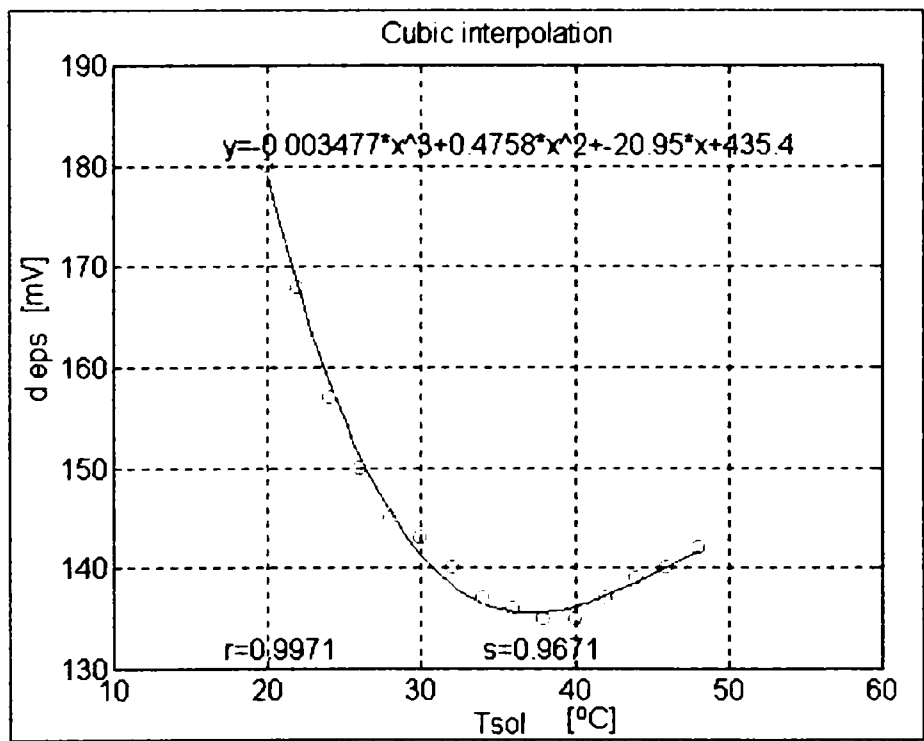


Fig. 90. Variația diferenței de potențial d eps cu temperatura soluției de NaCl, la concentrația soluției de 15 %.

Sensibilitatea la coroziune a straturilor de acoperire, la aceeași concentrație a soluției de NaCl, nu variază uniform cu creșterea temperaturii, în special la temperaturi mai mari de 38°C.

Se poate observa că la temperatura de 20°C, la toate concentrațiile soluției de clorură de sodiu, se întâlnește cea mai mare diferență de potențial între stratul de acoperire și substratul metalic. Cu creșterea temperaturii această diferență scade, ceea ce dovedește că o dată cu creșterea temperaturii soluției, protecția pe care o realizează stratul de acoperire, scade.

Pentru a obține o corelație între variația diferenței de potențial electrochimic al stratului și substratului și concentrația și temperatura soluției de clorură de sodiu, datele experimentale au fost prelucrate în programul Matlab, obținându-se suprafețe de corelație de gradul 1, 2 și 3 ( fig.91, 93, 95) precum și liniile de nivel ale suprafețelor de corelație corespunzătoare ( fig.92, 94, 96).

Pe axa x s-a reprezentat concentrația procentuală a soluției de NaCl în % iar pe axa y, temperatura soluției de NaCl în °C. Cu u s-a notat diferența de potențial electrochimic dintre stratul de acoperire realizat cu pulbere tip Metco 73 și substratul din oțel inoxidabil martensitic Z12CNDV12.

Anexa 10 prezintă valorile medii și dispersiile celor trei mărimi x, y și u, coeficienții de corelație și abaterile pentru suprafețele de corelație de gradul 1, 2 și 3, precum și coeficienții relațiilor de dependență  $d \text{ eps} = d \text{ eps}(C_{\text{NaCl}}, T_{\text{sol}})$ .

Valorile medii se calculează cu formulele:

$$x_m = \frac{1}{225} \sum_{i=1}^{225} x_i \quad (42)$$

$$y_m = \frac{1}{225} \sum_{i=1}^{225} y_i \quad (43)$$

$$u_m = \frac{1}{225} \sum_{i=1}^{225} u_i \quad (44)$$

Dispersiile se calculează cu formulele :

$$dx = \sqrt{\frac{1}{225} \sum_{i=1}^{225} (x_i - x_m)^2} \quad (45)$$

$$dy = \sqrt{\frac{1}{225} \sum_{i=1}^{225} (y_i - y_m)^2} \quad (46)$$

$$du = \sqrt{\frac{1}{225} \sum_{i=1}^{225} (u_i - u_m)^2} \quad (47)$$

Coeficienții de corelație au următoarele valori:

- pentru suprafața de corelație de gradul 1 .....0,71807358331571
- pentru suprafața de corelație de gradul 2.....0,94598313488608
- pentru suprafața de corelație de gradul 3.....0,99095434124587

Se poate observa că valoarea coeficientului de corelație pentru suprafața de corelație de gradul 3 are valoarea cea mai mare și apropiată de 1.

Abaterile suprafețelor de regresie se calculează cu relațiile:

$$abatere1 = \sqrt{\frac{1}{225} \sum_{i=1}^{225} (u_i - c_{11} \cdot x_i - c_{12} \cdot y_i - c_{13})^2} \quad (48)$$

Unde  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  și  $c_{13}$  sunt coeficienții din ecuația planului de regresie de gradul 1:

$$u = c_{11} \cdot x + c_{12} \cdot y + c_{13} \quad (49)$$

$$abatere2 = \sqrt{\frac{1}{225} \sum_{i=1}^{225} (u_i - c_{21} \cdot x_i^2 - c_{22} \cdot x_i \cdot y_i - c_{23} \cdot y_i^2 - c_{24} \cdot x_i - c_{25} \cdot y_i - c_{26})^2} \quad (50)$$

unde  $c_{21}$ ,  $c_{22}$ ,  $c_{23}$ ,  $c_{24}$ ,  $c_{25}$  și  $c_{26}$  sunt coeficienții din ecuația suprafeței de corelație de gradul 2:

$$u = c_{21} \cdot x^2 + c_{22} \cdot x \cdot y + c_{23} \cdot y^2 + c_{24} \cdot x + c_{25} \cdot y + c_{26} \quad (51)$$

$$abatere3 = \sqrt{\frac{1}{225} \sum_{i=1}^{225} (u_i - c_{31} x_i^3 - c_{32} x_i^2 y_i - c_{33} x_i y_i^2 - c_{34} y_i^3 - c_{35} x_i^2 - c_{36} x_i y_i - c_{37} y_i^2 - c_{38} x_i - c_{39} y_i - c_{3,10})^2} \quad (52)$$

unde  $c_{31}, c_{32}, \dots, c_{3,10}$  sunt coeficienții din ecuația suprafeței de corelație de gradul 3:

$$u = c_{31} x^3 + c_{32} x^2 y + c_{33} x y^2 + c_{34} y^3 + c_{35} x^2 + c_{36} x y + c_{37} y^2 + c_{38} x + c_{39} y + c_{3,10} \quad (53)$$



Valorile acestor coeficienți sunt date în anexa 10, astfel încât se pot scrie ecuațiile suprafețelor de corelație:

- de gradul 1:

$$u = -4,246 \cdot x - 1,26 \cdot y + 234,39 \quad (54)$$

- de gradul 2:

$$u = x^2 - 0,01 \cdot x \cdot y + 0,11 \cdot y^2 - 19,7 \cdot x - 8,9 \cdot y + 399,27 \quad (55)$$

- de gradul 3 :

$$u = -0,13 \cdot x^3 + 0,005 \cdot x^2 \cdot y + 0,004 \cdot x \cdot y^2 - 0,003 \cdot y^3 + 4,1 \cdot x^2 - 0,38 \cdot x \cdot y + 0,45 \cdot y^2 - 34,00 \cdot x - 18,73 \cdot y + 516,91 \quad (56)$$

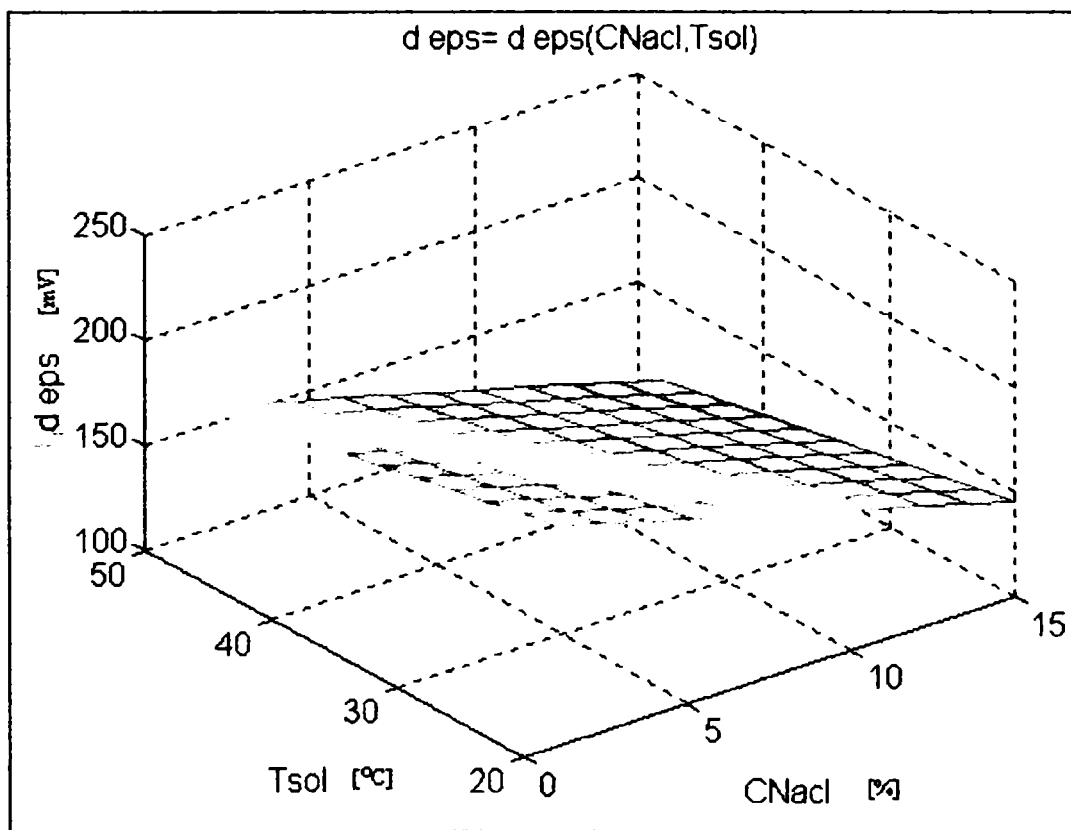


Fig. 91. Suprafață de corelație de gradul 1

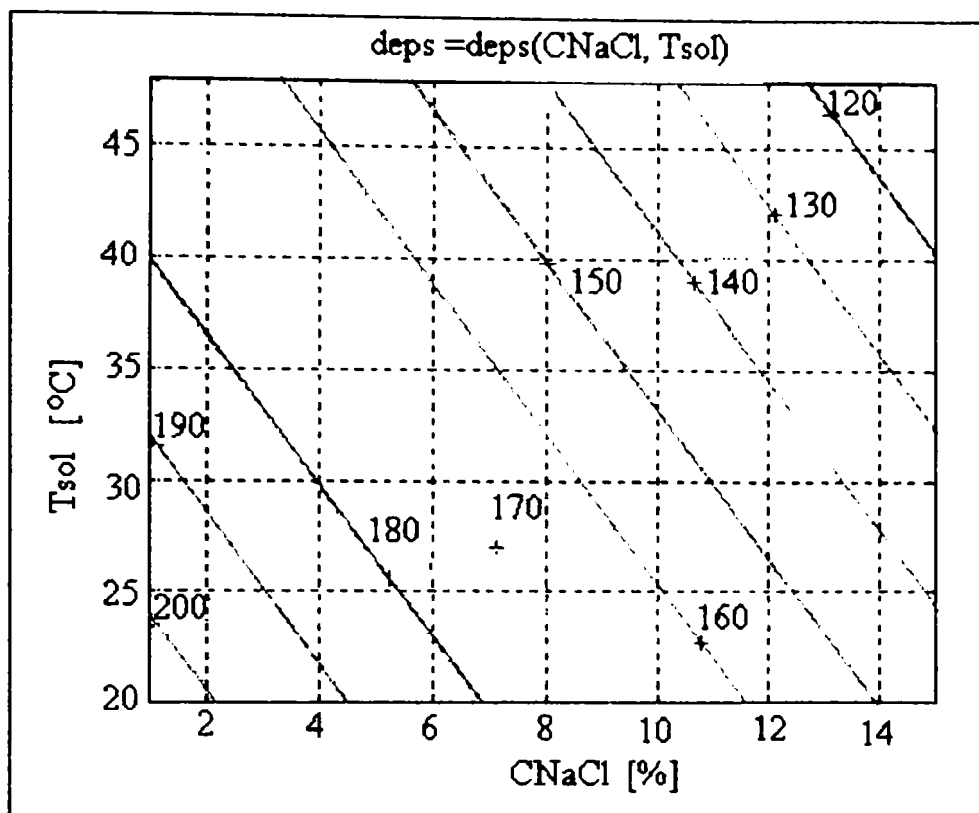


Fig. 92. Linii de nivel ale suprafeței de corelație de gradul 1.

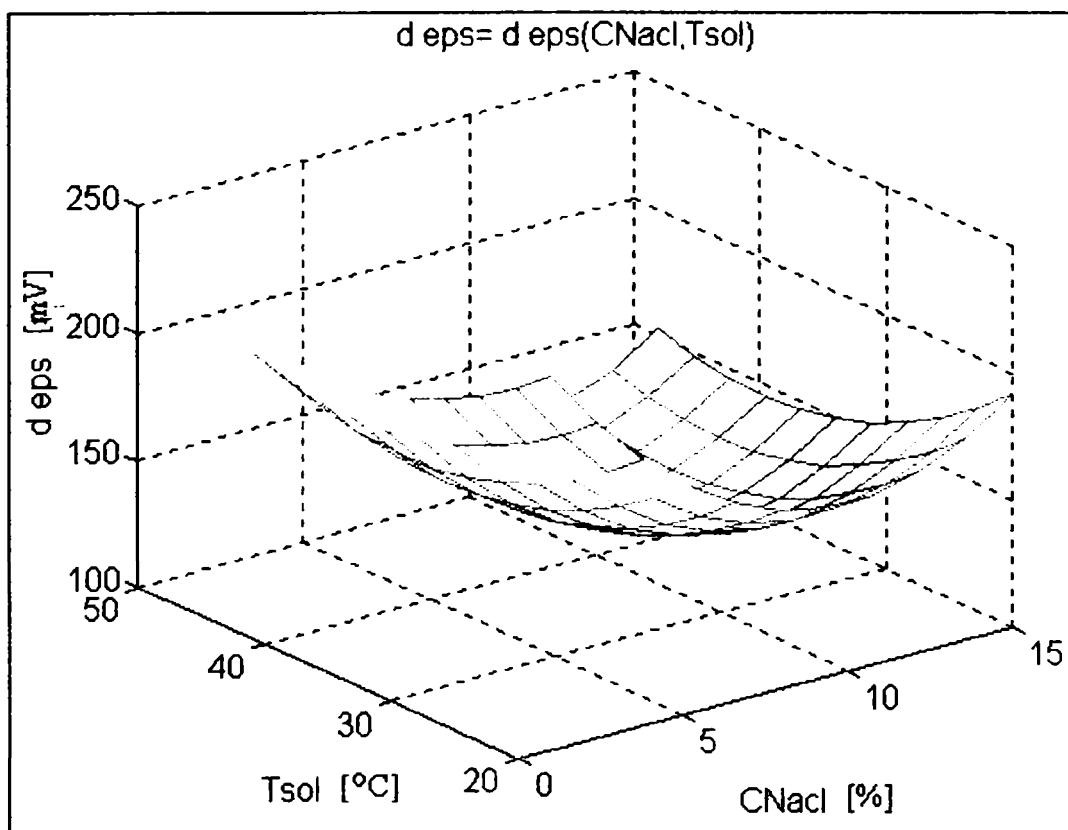


Fig. 93. Suprafață de corelație de gradul 2

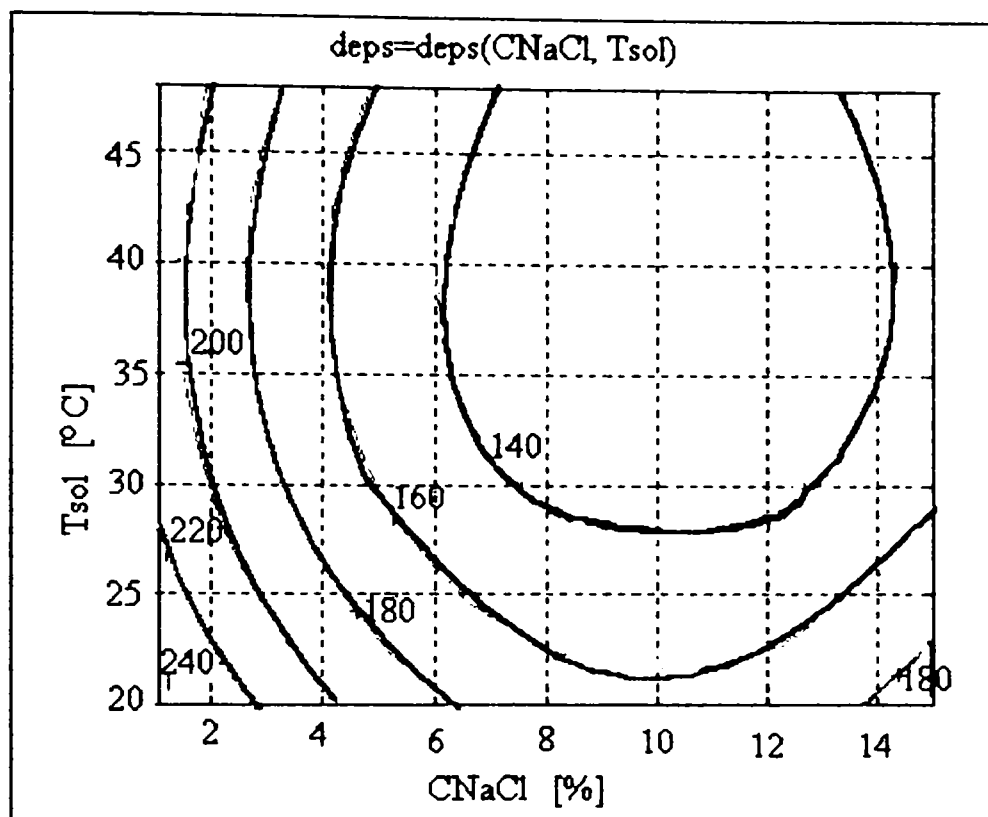


Fig. 94. Liniile de nivel ale suprafeței de corelație de gradul 2

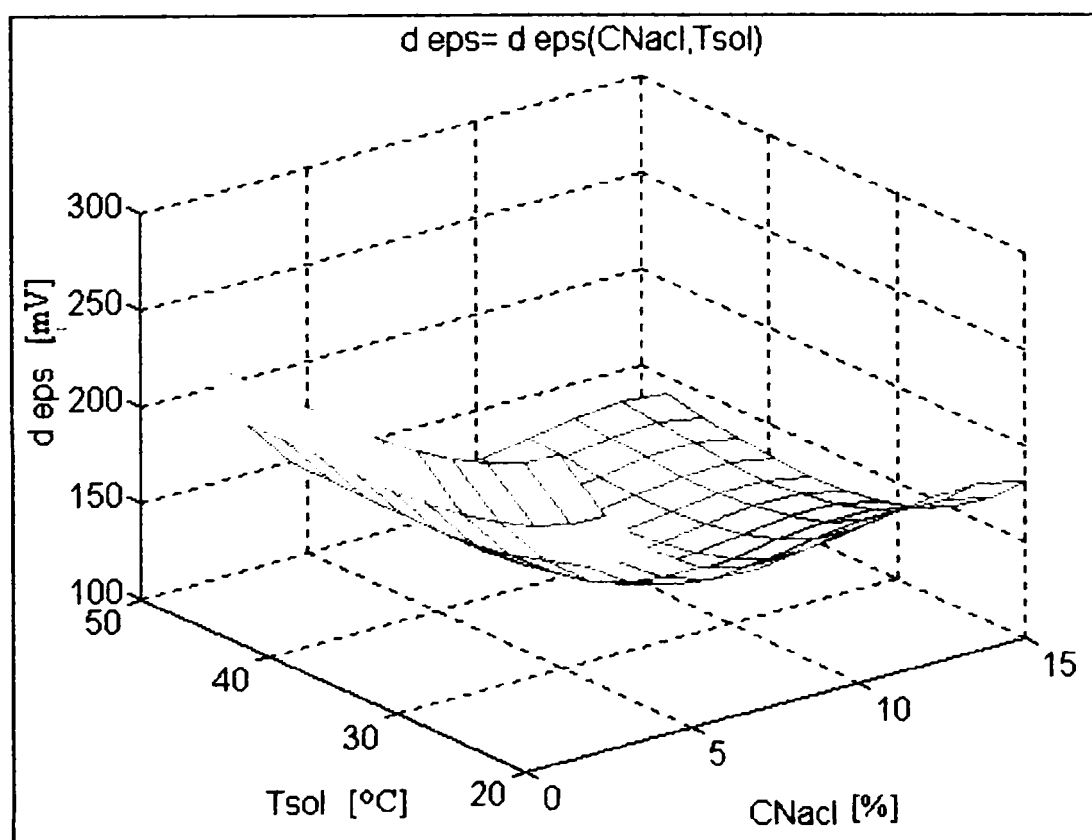


Fig.95. Suprafață de corelație de gradul 3

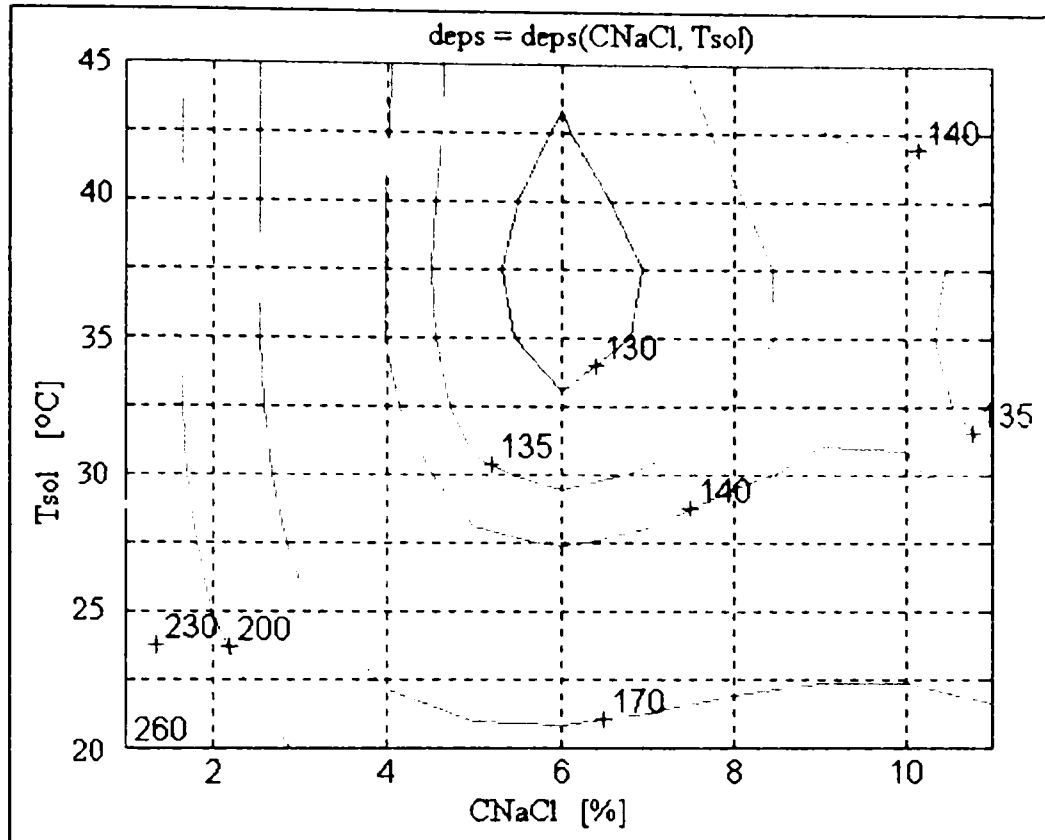


Fig.96. Liniile de nivel ale suprafeței de corelație de gradul 3.

Compararea datelor experimentale cu cele teoretice este prezentată în anexa 11.

În prima coloană, este trecut numărul determinării experimentale, în a doua coloană concentrația soluției de NaCl, în % iar în a treia coloană valoarea temperaturii soluției de NaCl în °C.

Coloana a patra redă abaterea valorilor experimentale față de cele teoretice date de ecuația suprafeței de corelație de gradul 1, diferență calculată conform relației :

$$u_i - C_{11} \cdot x_i - C_{12} \cdot y_i - C_{13}$$

Coloana a cincea prezintă abaterea valorilor experimentale față de cele date de ecuația suprafeței de corelație de gradul 2, diferență calculată astfel:

$$u_i - C_{21} \cdot x_i^2 - C_{22} \cdot x_i \cdot y_i - C_{23} \cdot y_i^2 - C_{24} \cdot x_i - C_{25} \cdot y_i - C_{26}$$

Coloana a șasea redă abaterea valorilor experimentale față de cele date de ecuația suprafeței de corelație de gradul 3, conform relației:

$$u_i - C_{31} \cdot x_i^3 - C_{32} \cdot x_i^2 \cdot y_i - C_{33} \cdot x_i \cdot y_i^2 - C_{34} \cdot y_i^3 - C_{35} \cdot x_i^2 - C_{36} \cdot x_i \cdot y_i - C_{37} \cdot y_i^2 - C_{38} \cdot x_i - C_{39} \cdot y_i - C_{3,10}$$

Din compararea datelor experimentale cu cele teoretice se poate observa că:

- cele mai mari diferențe se observă la suprafețele de corelație de gradul 1 și cele mai mici la suprafețele de corelație de gradul 3;
- cea mai mare diferență (57,33) se întâlnește la concentrația soluției de 1% și temperatura de 48°C, comparativ cu suprafața de corelație de gradul 1;
- cea mai mică diferență (0,03872) se întâlnește la concentrația soluției de 10% și temperatura de 36°C, comparativ cu suprafața de corelație de gradul 3.

## CONCLUZII

1. Principiul tehnologiei acoperirilor cu plasmă este următorul: un material sub formă de pulbere sau sârmă trece prin jetul de plasmă; datorită temperaturii înalte, materialul se topește, apoi este antrenat în jetul de gaz spre piesa ce urmează a fi acoperită; particulele ajunse la suprafața de acoperit în stare topită, aderă la suprafața acesteia. În cazul acoperirii cu materiale sub formă de pulbere, acestea se introduc în jetul de plasmă în direcție radială, prin intermediul unuia sau a mai multor orificii practicate în ajutoraj, ori în exteriorul acesteia.
2. Procesul de pulverizare impune propriile sale limite în ceea ce privește producerea materialelor de acoperire. Cea mai importantă limită impusă o constituie natura direcțională a procesului de pulverizare. Pentru a obține materiale de acoperire relativ dense, este necesar ca pulverizarea să se realizeze la un unghi față de suprafața substratului de cel puțin  $45^\circ$ . Pulverizarea la un unghi între  $90^\circ$  și  $45^\circ$  nu determină o modificare semnificativă a structurii învelișului.
3. Procesul de pulverizare nu produce o distribuție uniformă a particulelor în secțiunea transversală a jetului de pulverizare pe măsură ce lovește substratul, deoarece procesul de pulverizare în sine este un proces de separare granulometrică.
4. Pentru procesul de pulverizare este foarte importantă noțiunea de "randament de depunere" care reprezintă raportul, în greutate, între depunerea de material și materialul introdus în pistol, la acoperirea unei suprafețe mari și la o distanță de margini.
5. Obținerea unor straturi de acoperire de calitate ridicată impune condiția ca particulele pulberii să fie în marea majoritate topite la contact cu substratul. Calculul matematic al procesului de topire ce are loc la pulverizarea în jet de plasmă impune cunoașterea mai multor elemente cum ar fi: distribuția temperaturii în jetul de plasmă, timpul de staționare al particulelor în jetul de plasmă (care depinde de viteza jetului de plasmă, granulația, forma și dimensiunea pulberii, viteza de injecție a particulelor), temperatura gazului plasmagen și de mecanismul de transfer de căldură de la gaz la particulă.
6. Interacțiunea particulă-substrat este controlată de trei fenomene: modificările morfologice la impactul cu substratul, transferul de căldură și aderarea particulelor pe substrat.
7. Oricare ar fi modul de interacțiune particulă-substrat, se desfășoară simultan două fenomene: solidificarea particulei și curgerea sa radială. Viteza de "aplatizare" a particulei este cu câteva

ordine de mărime mai mare decât viteza de solidificare. deci picătura este complet aplatizată înainte ca ea să se fi solidificat într-o măsură semnificativă. Grosimea solzului unui material pulverizat în jet de plasmă depinde în principal de viteza picăturii și gradul ei de supraîncălzire, care controlează tensiunea superficială și vâscozitatea topiturii.

8. Problema evaluării condițiilor practice de răcire a solzilor este deosebit de dificilă datorită numeroaselor elemente care intervin în proces: rugozitatea suprafeței, temperatura și proprietățile fizico-chimice ale acestora, viteza particulei, gradul de supraîncălzire, prezența oxizilor sau a solzilor cu muchiile desprinse, etc. Transferul de căldură solz-substrat are loc doar în zona nucleului solzului, extremitățile răcindu-se prin conducție termică spre centru.
9. Adeziunea particulă - substrat determină eficacitatea îndeplinirii rolului funcțional al stratului, precum și condițiile de transfer termic și starea de tensiuni din suprafață. Aderența straturilor de acoperire este influențată de: factori de proces (legați direct de procesul de acoperire în plasmă: materialul substratului, tipul de material utilizat la pulverizare, temperatura particulelor în jet, mărimea particulelor, distanța și unghiul de pulverizare, etc.) și de factori în legătură cu procesul (legați de pregătirea procesului și de operații ulterioare procesului: pregătirea suprafeței substratului, preîncălzirea substratului, tratamente ulterioare procesului de acoperire).
10. Formarea tensiunilor reziduale la acoperirile în jet de plasmă reprezintă un proces foarte complex care este influențat de mai mulți factori: materialul din care este alcătuit substratul, grosimea acestuia, proprietățile fizice ale substratului și ale materialului de acoperire, viteza de acoperire, viteza relativă a jetului de plasmă etc.
11. Pentru a se obține o bună legătură cu stratul de acoperire, suprafața substratului trebuie să fie pregătită corespunzător: să fie curată (fără praf, uleiuri și alte substanțe solide), să fie proaspătă pentru a obține o legătură intimă între particule, iar forma macroscopică a suprafeței substratului să asigure localizarea tensiunilor din învelișul pulverizat. Există trei metode de bază pentru obținerea legăturii între materialul pulverizat și substrat: încălzirea substratului, degroșarea fină a substratului și pulverizarea unui material de acroșaj pe o suprafață netedă. Cele trei metode pot fi combinate în orice mod.
12. Depunerile de pulberi utilizate în teză s-au efectuat:
  - pe o instalație 7M [Metco 450 (Ni-Al 5%), Amdry 962 (NiCrAlY), Metco 52 (Al-Si
  -

- 12%), Amdry 6420 (oxid de crom), Metco 72( carbură de W - 12%Co), Metco 73 (carbură de W -17% Co), Metco 81 (carbură de Cr-Ni-Cr), Metco 101(oxid de aluminiu)];
- cu un generator de pulverizare de putere redusă GPPR-400 [Metco 101(oxid de aluminiu), Metco 102 (bioxid de titan) pentru rezistența la șoc termic].
13. Alimentarea cu energie a pistolului cu jet de plasmă este un factor important care afectează structura învelișului finit și eficiența depunerii. Pentru cele mai bune învelișuri , calitate bună a învelișului se poate obține cu minim de energie cuprins între 15 și 25 kW. Când se utilizează mai multă energie (până la 40 kW), capacitatea jetului permite o viteză mai mare de pulverizare și astfel crește cantitatea de material pulverizat.
14. Unul din factorii cei mai importanți care contribuie la obținerea calității și structurii stratului de pulverizare o reprezintă calitatea pulberilor utilizate la pulverizare. Pentru aceeași distribuție granulometrică și aceeași compoziție chimică, morfologia pulberilor depinde de modul lor de fabricație. Dacă distribuția granulometrică a pulberilor este largă și cantitatea de căldură transmisă particulelor pentru a asigura topirea completă este mare. Pentru materialele dificil de topit se utilizează dimensiuni ale particulelor mai mici de 50 μm, dar mai mari de 22 μm. La dimensiuni mai mici de 20 μm dispersia traiectoriei în jet crește și tratamentul pulberii este și mai neomogen.
15. Distanța de la care se face pulverizarea afectează temperatura probei și trebuie menținută constantă .
16. Cele mai multe substraturi trebuie preîncălzite înainte de a începe pulverizarea din mai multe motive: evitarea umidității, îmbunătățirea aderenței și controlul dilatării termice. În concluzie, cea mai bună metodă de producere a învelișurilor în jet de plasmă este preîncălzirea la 130-150°C și apoi pulverizarea pulberilor, menținând această temperatură pe cât posibil constantă.
17. Pentru caracterizarea pulberilor utilizate pentru pulverizare în jet de plasmă trebuie să se cunoască: compoziția chimică, distribuția granulometrică și structura cristalină. Forma și dimensiunile particulelor de pulbere au fost studiate cu ajutorul unui microscop optic LMA-10-Carl Zeiss Jena. Compoziția fazală a pulberilor a fost stabilită prin difracție RX, utilizând un difractometru RX (DRON 3).
18. Pentru caracterizarea straturilor de acoperire obținute pentru această teză, s-a urmărit:
- microstructura determinată cu ajutorul microscopului NEOPHOT-2;



- compoziția mineralogică studiată cu un difractometru RX (DRON 3);
- microduratea Vickers HV0,3, determinată conform STAS-ului 492/2-85;
- aderența depozitelor determinată prin metode statice;
- rezistența la șoc termic;
- rezistența la coroziune determinată prin metode potențiostatice;
- tensiunea din stratul de acoperire determinată prin metoda lui Takeuchi.

19. Utilizarea plasmă pentru realizarea acoperirilor este un proces complex, deoarece este influențată de foarte mulți factori: parametrii generatorului, caracteristicile pulberilor utilizate, debitul de pulbere, distanța de pulverizare, alegerea gazului plasmagen corespunzător, asigurarea pregătirii suprafeței substratului, caracteristicile substratului, alimentarea cu energie, etc.

20. Determinarea rugozităților substratului din oțel inoxidabil martensitic Z12CNDV12 din microfotografiile a șapte tipuri de acoperiri, realizate cu ajutorul microscopului Neophot-2, a condus la următoarele concluzii:

- rugozitatea maximă cea mai mare este necesară pentru substratul pregătit pentru acoperirea de carbură de Cr-Ni-Cr;
- cea mai mică rugozitate maximă este necesară pentru substratul pregătit pentru acoperirea de carburi de wolfram cu 12 sau 17 % Co. Pentru aceste acoperiri, rugozitatea nu trebuie să fie foarte mare, deoarece cobaltul topindu-se va forma o legătură directă cu substratul;
- substraturile pregătite pentru acoperirea cu pulbere Metco 450 și Amdry 962 au rugozitatea identică (70  $\mu\text{m}$ );
- cea mai mică rugozitate  $R_z$  o are substratul pentru acoperirea cu oxid de crom (24  $\mu\text{m}$ );
- substratul pentru acoperirile cu carbură de W (Metco 72 și Metco 73) au rugozitățile  $R_z$  identice.

21. În determinările experimentale s-au utilizat nouă pulberi, aparținând atât categoriei recunoscute ca acoperiri de acroșaj (Metco 450, Amdry 962) cât și din categoria acoperirilor tipice pentru mărirea rezistenței la uzură, la șoc termic și coroziune (Metco 72, Metco 73, Amdry 6420, Metco 101, Metco 102, etc).

22. Pentru cinci dintre pulberi (Metco 450, Amdry 962, Metco 52, Metco 73, Amdry 6420) s-a determinat distribuția granulometrică cu ajutorul microfotografiilor realizate cu un microscop optic LMA 10 Carl Zeiss Jena. În toate imaginile se poate observa forma sferică a particulelor de pulbere, lucru imperios necesar deoarece altfel ar exista pericolul înfundării duzei cu particule de pulbere.
23. Compoziția fazală a cinci dintre pulberi (Metco 450, Metco 73, Metco 101, Metco 102, Amdry 962) a fost determinată prin difracție de raze X iar din analizarea spectrelor RX se pot trage următoarele concluzii:
- pulberea Metco 450 are în compoziție în cantitate mare Ni cristalizat în sistemul cubic și puțin Al cristalizat tot în sistemul cubic;
  - pulberea Metco 73 are în compoziție multă WC cristalizată în sistem cubic și Co cristalizat tot în sistem cubic;
  - pulberea Amdry 962 conține  $AlNi_3$  cristalizat în sistem cubic și foarte puțin crom . Y se găsește în concentrație foarte mică (1 %) și nu se regăsește în spectrul RX;
  - pulberea Metco 102 are în compoziție rutil cristalizat în sistemul tetragonal;
  - pulberea Metco 101 conține oxid de aluminiu cristalizat în sistemul romboedric.
24. Din microfotografiile realizate cu microscopul Neophot-2 la șapte dintre straturile de acoperire, se pot trage următoarele concluzii:
- structura straturilor de acoperire este lamelară deoarece particulele de pulbere se găsesc în stare topită când ating substratul din oțel inoxidabil martensitic, și ele se deformează;
  - în microfotografii porii se recunosc sub formă de pete negre cu formă neregulată iar particulele netopite au culoare mai deschisă și de obicei păstrează forma rotunjită a granulelor inițiale;
  - în stratul de acoperire realizat cu oxid de crom nu apar particule netopite;
  - în straturile realizate cu carburi, proporția particulelor netopite este mică și aceste particule au dimensiuni mai mici decât în cazul celorlalte acoperiri (Metco 450, Amdry 962 și Metco 52);
  - la acoperirile realizate cu oxid de crom și cu cele trei carburi, porozitatea este mai mică decât la celelalte acoperiri analizate.

25. Din analizarea spectrelor RX obținute cu ajutorul difractometrului DRON-3, pentru patru dintre straturile de acoperire realizate prin pulverizare în jet de plasmă, rezultă următoarele:

- acoperirea realizată cu pulbere Metco 450 conține doar Ni cristalizat în sistemul cubic;
- acoperirea realizată cu pulbere Metco 73 conține doar carbură de wolfram;
- depozitul realizat cu pulbere Metco 102 conține rutil cristalizat în sistemul tetragonal;
- stratul de acoperire realizat cu pulbere Amdry 962 conține  $AlNi_3$  cristalizat în sistemul cubic și foarte puțin Ni și Cr; Y nu se regăsește nici în acest spectru.

26. Prin compararea spectrelor RX pentru pulberea și stratul de acoperire obținut din pulberea respectivă (compararea s-a făcut pentru patru acoperiri: Metco 450, Metco 73, Metco 102 și Amdry 962) rezultă:

- în spectrul RX al stratului de acoperire realizat prin pulverizare în jet de plasmă a pulberii Metco 450, nu mai apar picurile caracteristice aluminiului, ceea ce înseamnă că aluminiul liber s-a topit în jetul de plasmă și în bună măsură chiar s-a vaporizat;
- pozițiile picurilor caracteristice nichelului se găsesc la aceleași valori ale lui  $\theta$  atât în spectrul RX al pulberii Metco 450 cât și în spectrul RX al depozitului obținut, dar picurile diferă prin înălțimea și lățimea lor;
- în spectrul RX al depunerii realizate prin pulverizare în jet de plasmă a pulberii Metco 73 nu apar picurile caracteristice cobaltului;
- pozițiile picurilor caracteristice carburii de wolfram sunt la aceeași valoare a lui  $\theta$  în ambele spectre, picurile diferă doar prin lățimea și înălțimea lor;
- în spectrele obținute pe pulberea Metco 102 și pe depozitul obținut din ea, apar picurile caracteristice rutilului la aceleași valori ale lui  $\theta$ , ele diferind prin înălțimea și prin lățimea lor;
- diferențele între spectrul RX al pulberii Amdry 962 și al stratului de acoperire realizat cu ea, se referă tot la lățimea și înălțimea picurilor caracteristice.

27. Analizând rezultatele determinărilor microdureității Vickers pentru opt straturi de acoperire (Metco 450, Metco 72, Metco 73, Metco 52, Metco 81, Metco 101, Amdry 962, Amdry 6420) putem concluziona următoarele:

- cea mai mare duritate o are stratul de acoperire obținut prin pulverizare în jet de plasmă a oxidului de crom deci aceste acoperiri se pot utiliza cu succes acolo unde se cere o duritate mare;
- durități mari au și depunerile din carburi de wolfram și de oxid de aluminiu;
- cea mai mică duritate o are stratul de acoperire realizat cu pulbere Metco 52, deci acest strat de acoperire se va putea utiliza cu succes și în industria textilă, deoarece ele se pot prelucra foarte ușor, rezultând o suprafață foarte fină.;
- durități mici au și acoperirile obținute cu pulbere Metco 450 și Amdry 962, care se utilizează ca strat tampon (de acroșaj) și nu necesită valori mari ale durității.

28. Determinarea aderenței prin metode statice, la opt straturi de acoperire duce la următoarele concluzii:

- cea mai mare rezistență la tracțiune o au : oxidul de crom, carburile de wolfram și oxidul de aluminiu; pentru aceste straturi de acoperire nu este nevoie de strat de acroșaj , deoarece ele au aderență mare la substratul din oțel inoxidabil martensitic;
- rezistență la tracțiune medie au acoperirile realizate cu pulberi Metco 450, Amdry 962 și Metco 81; nici aceste acoperiri nu au nevoie de un strat de acroșaj pentru că ele aderă foarte bine la substratul metalic; mai mult, pulberile Metco 450 și Amdry 962 se utilizează foarte mult ca straturi de acroșaj pentru alte depuneri;
- cea mai mică aderență o are depozitul realizat cu pulbere Metco 52 deoarece substratul metalic nu este ales corespunzător, aceste acoperiri sunt recomandate pentru substraturi din aluminiu, magneziu sau aliaje ale acestora..

29. Concluziile care se desprind din analizarea rezultatelor determinării rezistenței la șoc termic a straturilor de  $TiO_2$  sunt următoarele:

- probele depuse cu  $TiO_2$  au o rezistență redusă la șoc termic la  $800^{\circ}C$  ( 25 cicluri);
- se formează deja o rețea de fisuri după primul set de 22 cicluri derulate la  $800^{\circ}C$ ;
- creșterea fisurilor este rapidă, relevându-se în acest sens fisurile extinse și exfolierile decelate pe proba numărul 54;
- suprafața de rupere este evidențiată de aspectul mai lucios al limitelor suprafeței de desprindere;

- fisurile observate au sensul de propagare perpendicular pe axa longitudinală a probei încercată la 800°C, evidențiind tensiuni maxime de întindere la derularea experimentului;
- orientarea fisurilor pe grosimea stratului de acoperire încercat la 800°C este dinspre substrat către suprafața depunerii; aceasta este determinată de tensiunile din substrat pe parcursul experimentului;
- regimul ales în prima etapă a experimentului este considerat excesiv de dur pentru capacitatea TiO<sub>2</sub> de a prelua șocuri termice;
- la o temperatură maximă a ciclului termic de 500°C și o răcire de 600°C/s, după derularea a 180 cicluri, probele nu au prezentat exfoliere;
- rețeaua de fisuri se formează de la un număr mai mare de cicluri și se extinde lent la creșterea numărului de cicluri;
- la temperatura maximă a ciclului termic de 500°C, numărul de fisuri nu se extins semnificativ la peste 135 cicluri;
- apariția primelor dislocări de strat de acoperire de pe limitele fisurilor se sesizează la limita a 180 cicluri cu temperatura maximă de 500°C.

30. Analizarea rezultatelor determinării rezistenței la șoc termic a depunerilor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au condus la următoarele concluzii:

- probele în stare depusă nu prezintă fisuri vizibile cu ochiul liber sau cu microscopul optic la mărimi uzuale;
- după 22 de cicluri la o temperatură maximă de 800°C, se constată apariția unei rețele fine de fisuri alcătuită atât din fisuri izolate cât și din fisuri ramificate;
- pe parcursul următoarelor seturi de 20 de cicluri la o temperatură maximă de 800°C, se dezvoltă rețeaua de fisuri ramificate, dar nu se constată exfolierea stratului de acoperire;
- la o temperatură maximă a ciclului termic de 500°C, după efectuarea a 205 cicluri nu s-a constatat apariția exfolierilor pe suprafața depunerilor;
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prezintă o rezistență la șoc termic mai bună decât TiO<sub>2</sub>, în aceleași condiții de încercare.

31. Calcularea tensiunilor care apar în straturile de acoperire cu ajutorul metodei lui Takeuchi, ne conduce la concluzia că în stratul de acoperire realizat cu pulbere de oxid de aluminiu (Metco 101) valoarea tensiunilor este mai mare decât la depozitul realizat cu  $TiO_2$  (Metco 102). Acest lucru este lesne de înțeles deoarece  $Al_2O_3$  are coeficientul de dilatare termică mai mare decât  $TiO_2$  și la același substrat din oțel inoxidabil martensitic, diferența dintre coeficienții de dilatare termică ai stratului și substratului este mai mare în cazul oxidului de aluminiu și deci tensiunile din stratul de acoperire vor fi mai mari.
32. Determinarea prin metode potențiostatice a rezistenței la coroziune a straturilor obținute prin pulverizare în jet de plasmă a pulberii Metco 73, este o noutate. Nu se găsesc lucrări publicate în acest domeniu.
33. Determinând variația rezistenței la coroziune a straturilor de acoperire realizate cu pulbere Metco 73 pe oțel inoxidabil martensitic, la diferite concentrații ale soluției de clorură de sodiu și la trei grosimi ale depozitului, concluziile care se desprind sunt următoarele:
- protecția substratului este explicată prin potențialul electrochimic mai mare al stratului de acoperire măsurat în raport cu un electrod de referință de calomel, față de cel al substratului;
  - cu cât grosimea stratului de acoperire este mai mare cu atât diferența de potențial electrochimic între strat și substrat este mai mare și deci substratul va fi mai protejat;
  - la concentrații foarte mici ale soluției de clorură de sodiu, diferența dintre potențialul electrochimic al stratului și substratului, este mult mai mare decât la concentrații mari ale soluției de NaCl, deci stratul de acoperire va proteja mai bine substratul;
  - cu creșterea concentrației soluției de NaCl, scade diferența dintre potențialul electrochimic al depozitului și substratului și deci și rezistența la coroziune în mediu de clorură de sodiu.
34. Prelucrarea matematică a rezultatelor experimentale obținute la cele trei grosimi diferite ale stratului de acoperire, conduce la următoarele concluzii:
- interpolarea cubică la toate grosimile stratului de acoperire prezintă cel mai mare coeficient de corelație și cea mai mică abatere medie pătratică;
  - la interpolarea cubică de la grosimea stratului de acoperire de 0,10 mm s-a obținut un coeficient de corelație de 0,9951, ceea ce a determinat alegerea acestei grosimi pentru determinările următoare;

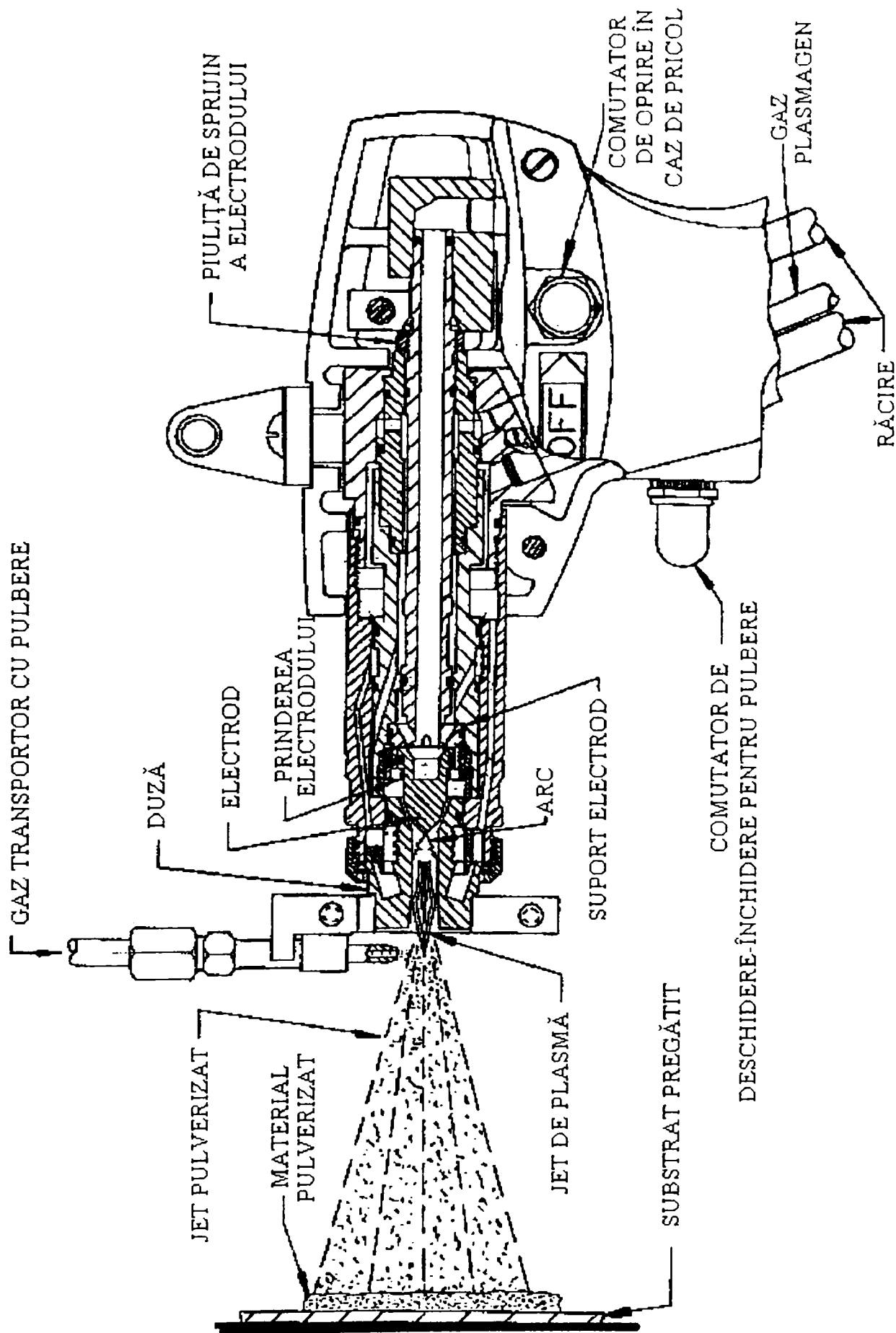
- la aceeași grosime de strat de acoperire, la interpolarea liniară avem cel mai mic coeficient de corelație și cea mai mare abatere medie pătratică iar la interpolarea cubică, cel mai mare coeficient de corelație și cea mai mică abatere medie pătratică.

39. Determinarea prin metode potențiostatice a rezistenței la coroziune a stratului de carbură de wolfram pe substrat din oțel inoxidabil martensitic Z12CNDV12, în funcție de concentrația soluției de NaCl și de temperatură, la o grosime a stratului de acoperire de 0,10 mm și prelucrarea matematică a rezultatelor experimentale, conduce la următoarele concluzii:

- la 20°C, la toate concentrațiile soluției de clorură de sodiu, se întâlnește cea mai mare diferență de potențial electrochimic între strat și substrat;
- cu creșterea temperaturii, la aceeași concentrație a soluției de NaCl, diferența de potențial electrochimic între strat și substrat, scade;
- cu creșterea temperaturii, protecția pe care o realizează stratul de acoperire, scade;
- prin interpolare cubică, la concentrație constantă a soluției de clorură de sodiu, s-au determinat relațiile de dependență: diferență de potențial electrochimic între strat și substrat și temperatura soluției de NaCl, obținându-se coeficienții de corelație și abaterile medii pătratice corespunzătoare;
- pentru obținerea unei corelații între variația diferenței de potențial electrochimic între stratul de acoperire și substrat, concentrația și temperatura soluției de NaCl, datele experimentale au fost prelucrate în Matlab, obținându-se suprafețe de corelație de gradul 1, 2 și 3. Valoarea coeficientului de corelație pentru suprafața de corelație de ordinul 3 este cea mai mare:
- anexa 11 prezintă compararea datelor experimentale cu cele teoretice, redând abaterile valorilor experimentale față de cele teoretice, date de ecuațiile suprafețelor de corelație de gradul 1, 2 și 3.

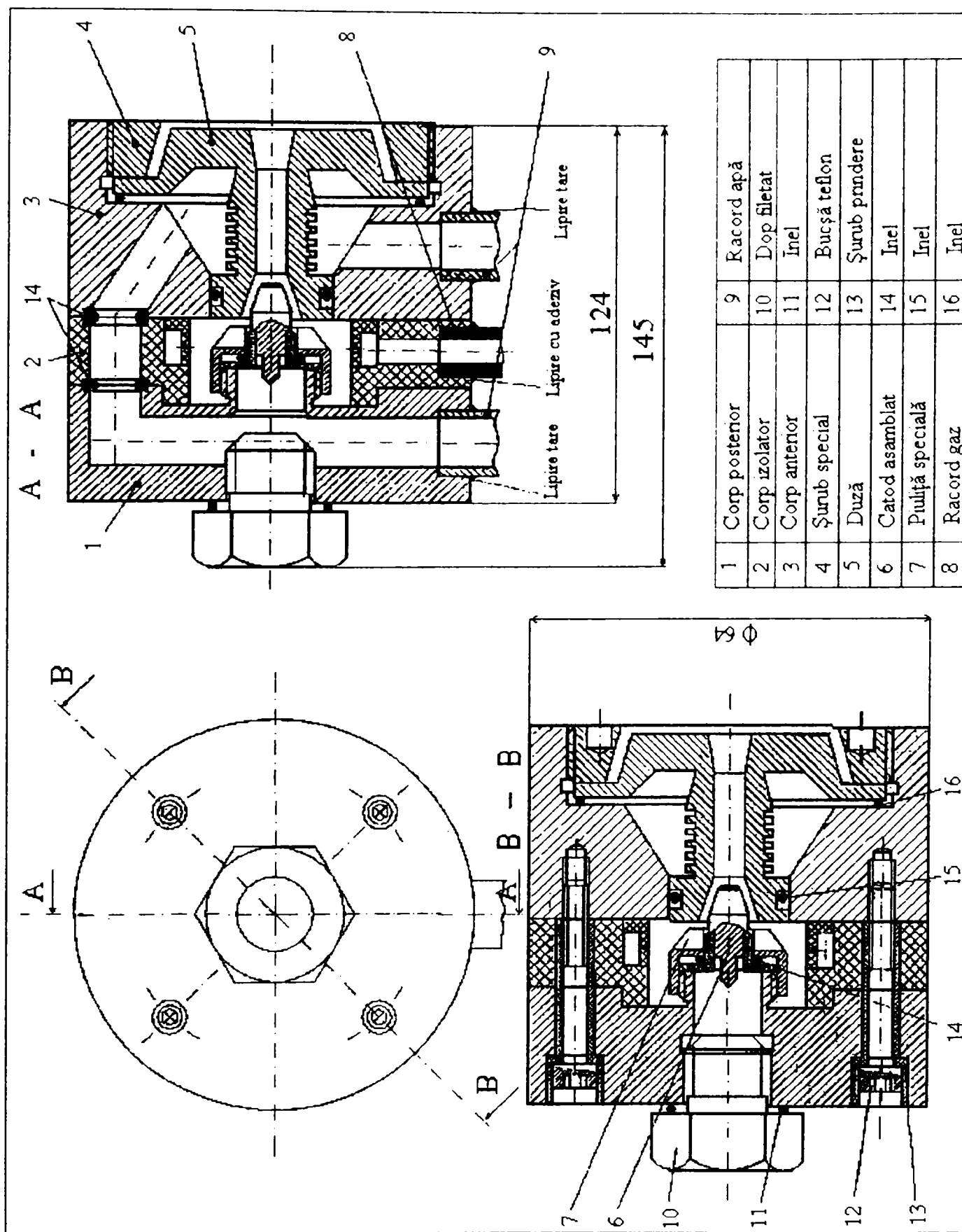
40. Determinarea prin metode potențiostatice a rezistenței la coroziune a stratului de acoperire realizat prin pulverizare în jet de plasmă a pulberii Metco 73, pe suport din oțel inoxidabil martensitic Z12CNDV12 și prelucrarea matematică a rezultatelor obținute reprezintă o altă contribuție originală a autoarei.

ANEXA 1. PISTOLET DE PULVERIZARE TIP 7MB



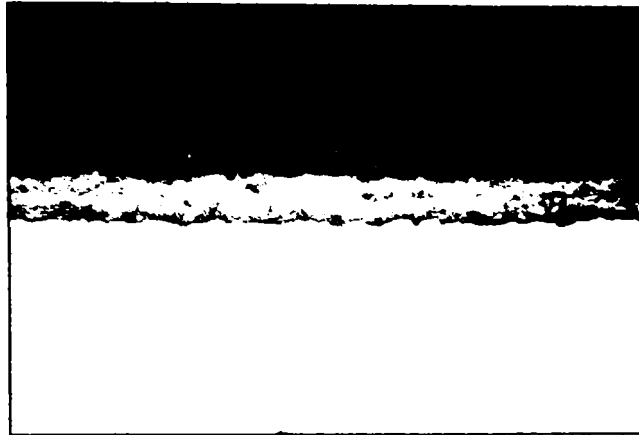


## ANEXA 2. GENERATOR DE PULVERIZARE DE PUTERE REDUSĂ GPPR-400

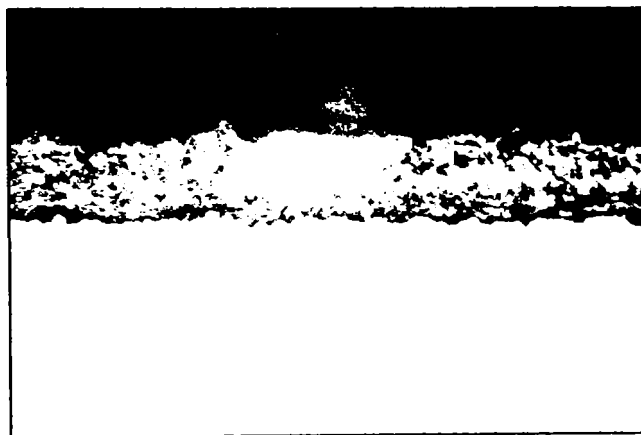


### ANEXA 3

Microfotografii strat de acoperire realizat cu pulbere Metco 71.



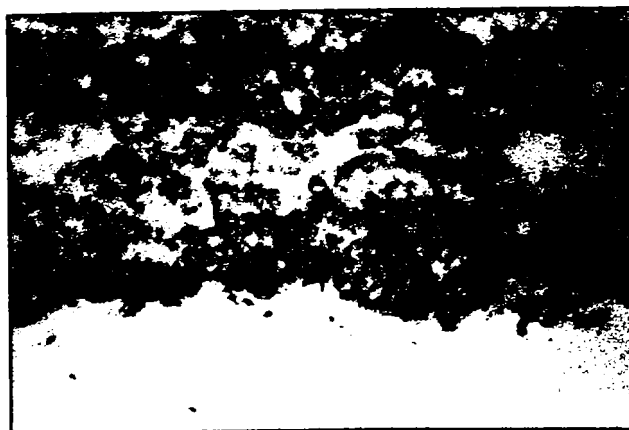
a) x 50



b) x 100



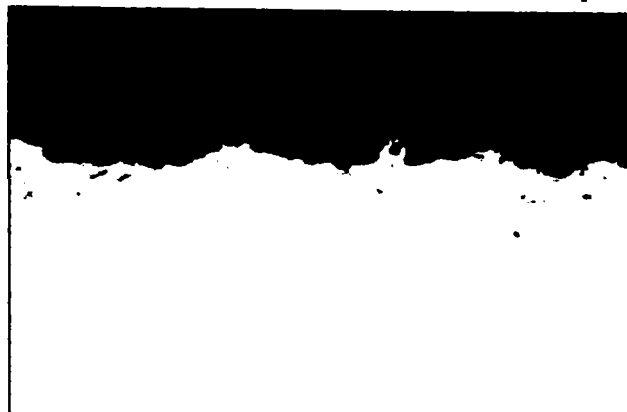
c) x 250



d) x 400

### ANEXA 4

#### Microfotografii strat de acoperire realizat cu pulbere Amdry 962



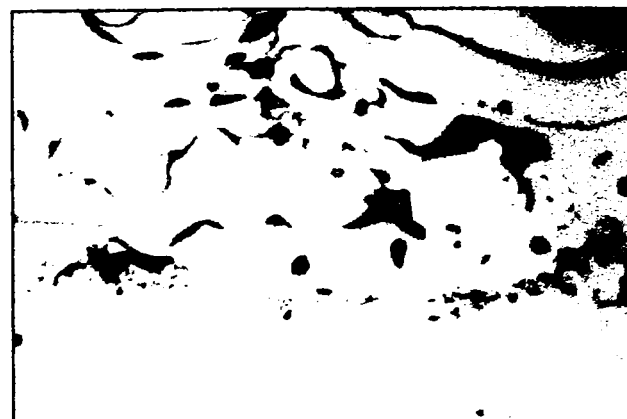
a) x 50



b) x 100



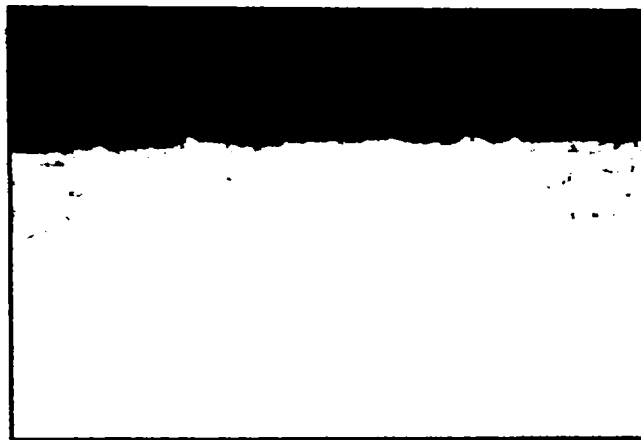
c) x 250



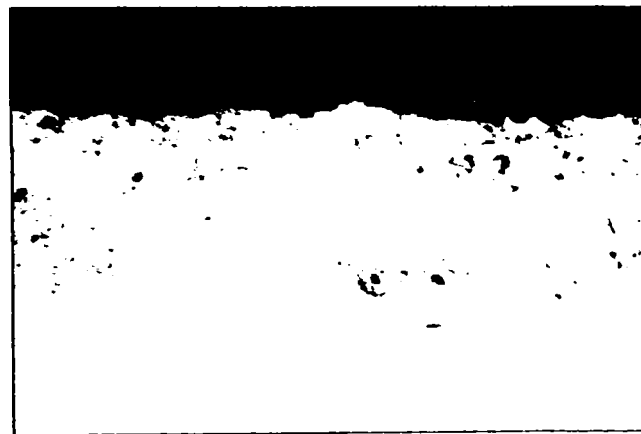
d) x 400

### ANEXA 5

#### Microfotografii strat de acoperire realizat cu carbură de crom- nichel- crom



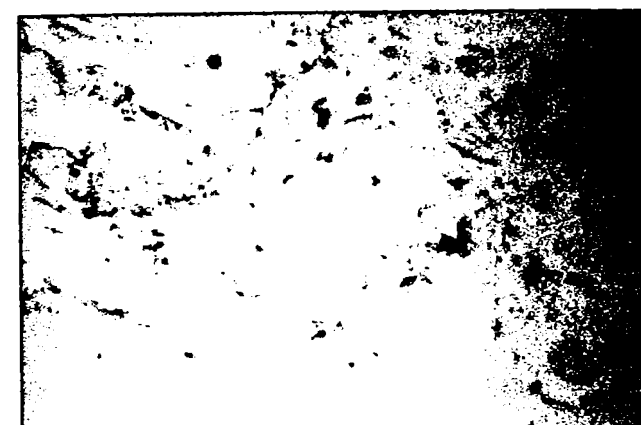
a) x 50



b) x 100



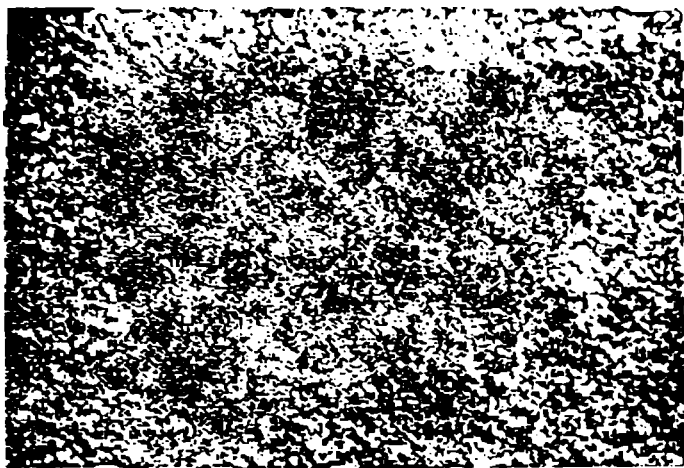
c) x 250



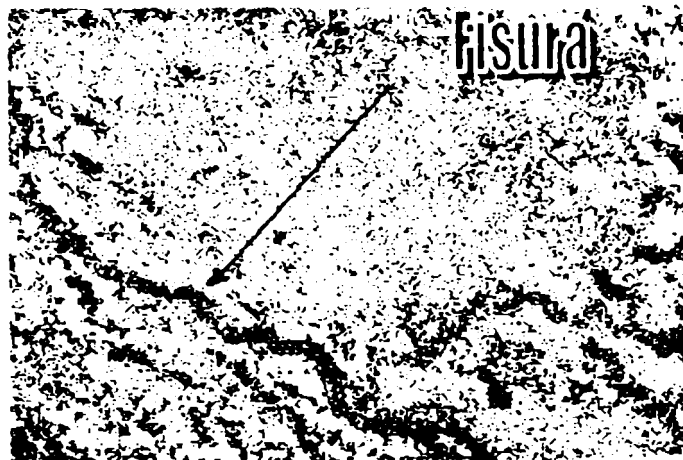
d) x 400

## ANEXA 6

### Depuneri realizate cu pulbere de $TiO_2$ (Metco 102) – rezistența la șoc termic

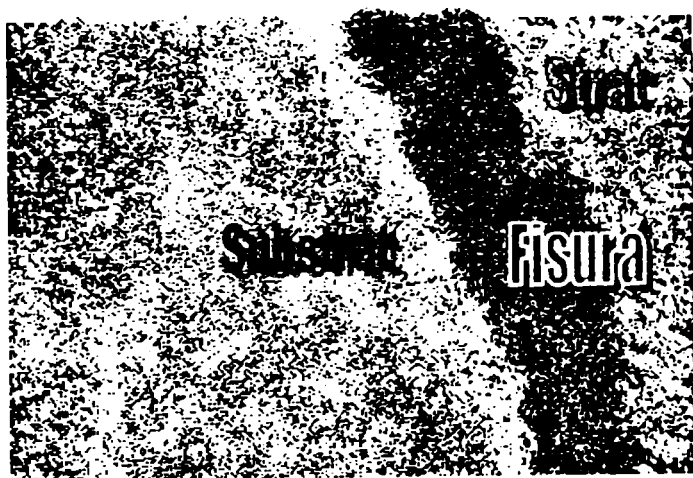


Stare inițială, proba 50, 40x



Proba 50, 800°C/apă/31 cicluri

Fisuri



Proba 50 (70x), 800°C/ apă / 19 cicluri

Desprindere strat



Proba 50 (70x), 800°C/ apă / 31 cicluri

Fisuri

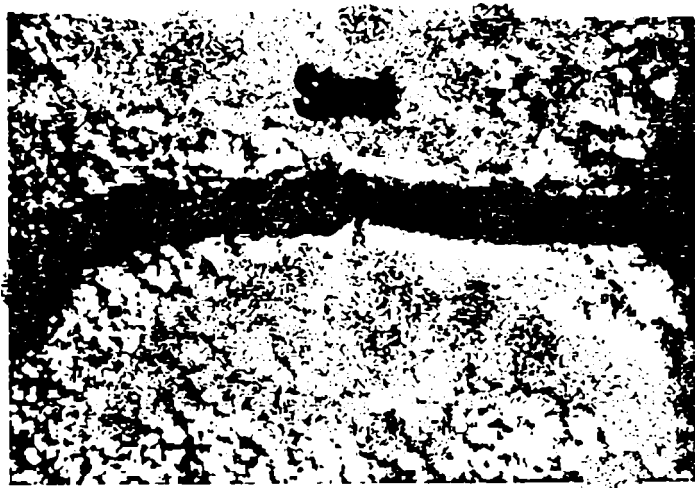
ANEXA 6

- continuare -



Proba 54 (70x), 800°C / apă / 25 cicluri

Fisură



Proba 54 (70x), 800°C / apă / 31 cicluri

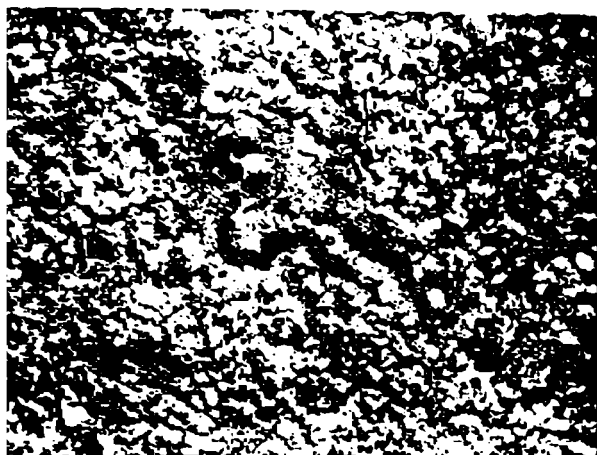
Desprindere strat



Proba 54 (70x), 800°C / apă / 31 cicluri  
Desprindere ( pe secțiune)

ANEXA 6

-continuare-



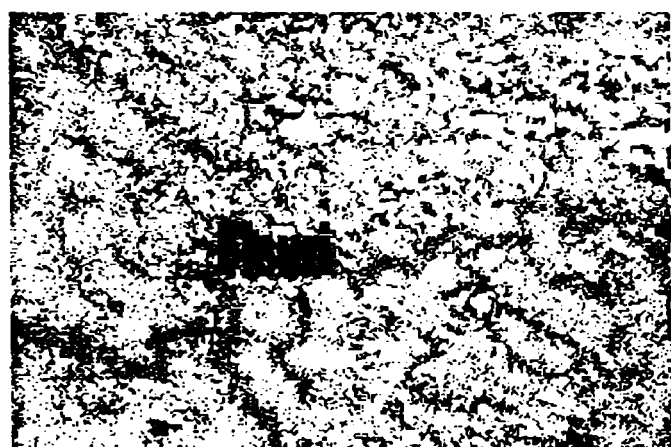
Proba 3 (70x), 500°C / apă/ 52 cicluri

Microfisuri ?



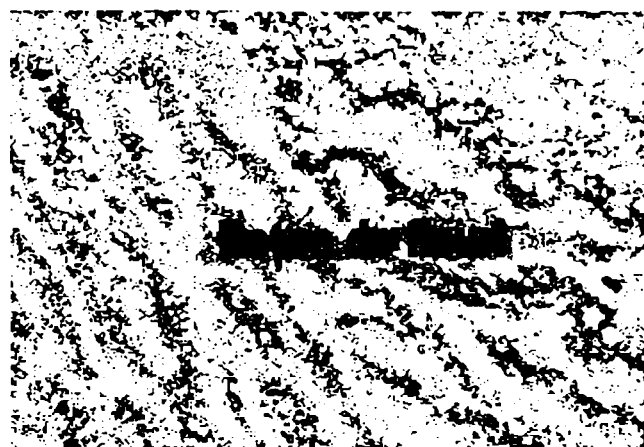
Proba 3 (70x), 500°C / apă/ 104 cicluri

Fisuri



Proba 3 (70x), 500°C / apă/ 130 cicluri

Fisuri



Proba 3 (70x), 500°C / apă/ 156 cicluri

Rețea de fisuri



Proba 3 (70x), 500°C / apă/ 180 cicluri

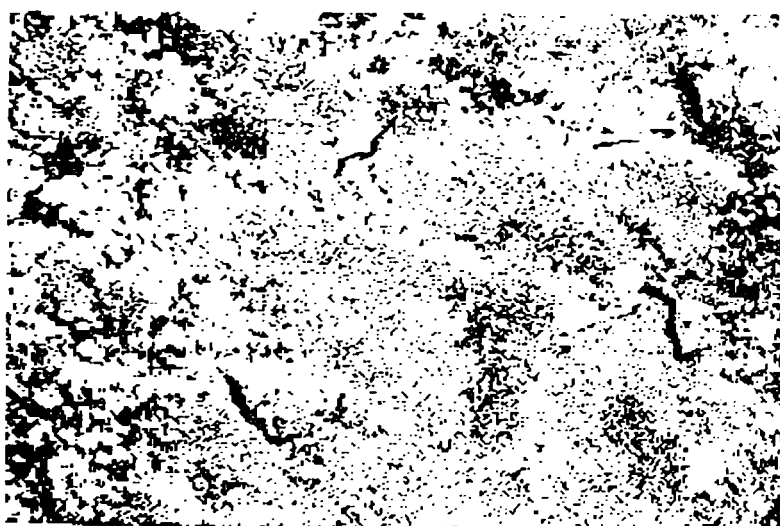
Fisuri și dislocări de strat

ANEXA 7

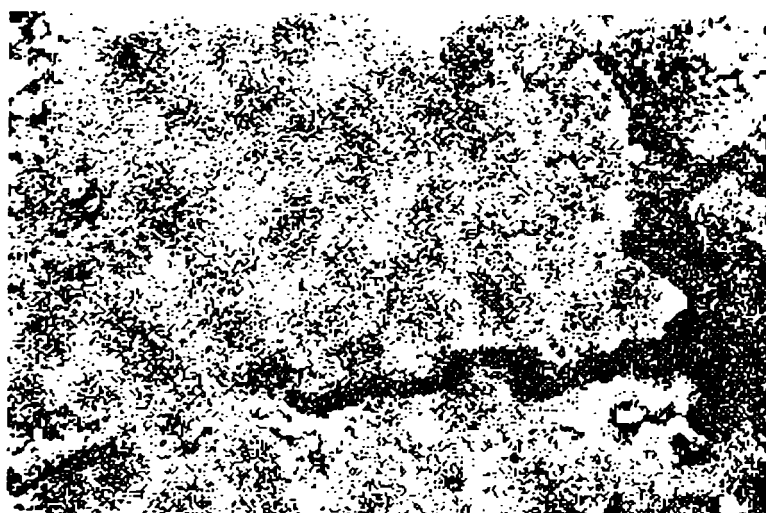
Depuneri realizate cu pulbere de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Metco 101) - rezistența la șoc termic



Proba 21, 70x, stare inițială



Proba 21, 70x, 800<sup>0</sup>C / apă / 22 cicluri.  
Fisuri suprafață



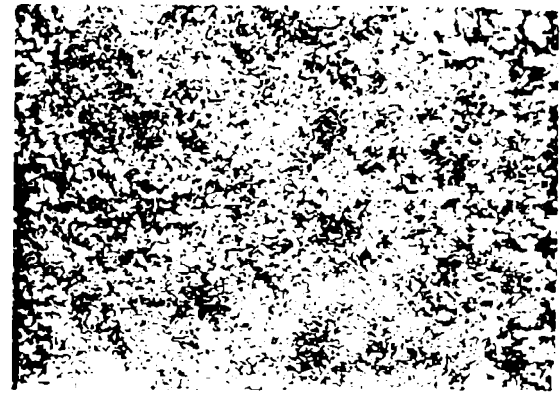
Proba 21, 70x, 800<sup>0</sup> C / apă / 44 cicluri  
Fisuri suprafață



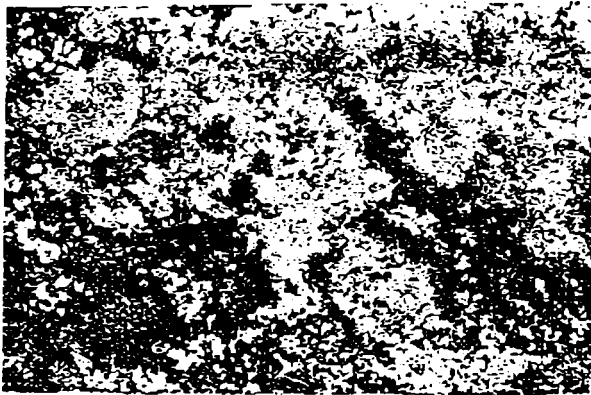
## ANEXA 7-continuare



Proba 21, 70x, 800<sup>0</sup>C / apă / 66 cicluri  
Fisuri



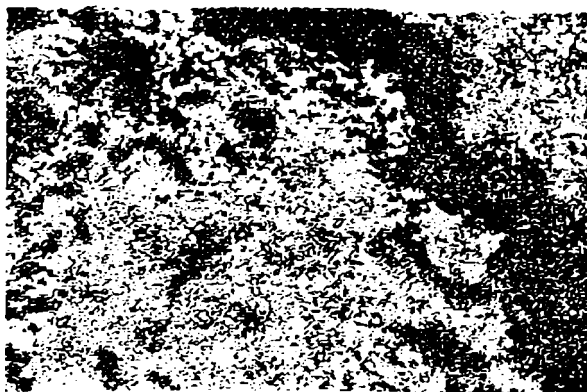
Proba 29, 70x, stare inițială  
Zonă centrală



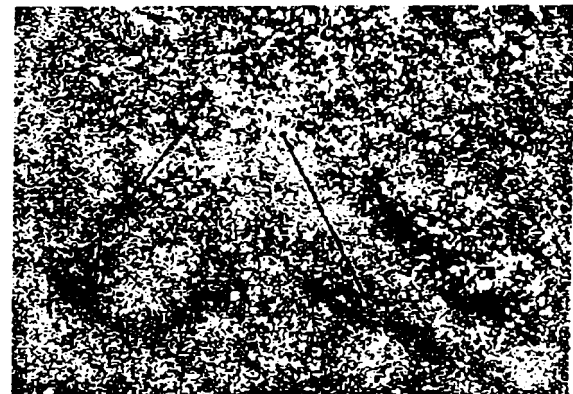
Proba 29, 70x, 800<sup>0</sup>C / apă / 22 cicluri  
Fisură



Proba 29, 70x, 800<sup>0</sup>C / apă / 44 cicluri  
Fisuri



Proba 29, 70x, 800<sup>0</sup>C / apă / 44 cicluri  
Fisuri, față 2



Proba 35, 70x, 500<sup>0</sup>C / apă / 104 cicluri  
Posibile fisuri

ANEXA 7 ( continuare)



Proba 29, 70x, 800°C/apă/44 cicluri

Fisuri, fața 2



Proba 35, 70x, 800°C/apă/182 cicluri

Rețea de fisuri

## ANEXA 8

**Rezultatele prelucrării în Matlab a datelor necesare calculării tensiunii din stratul de acoperire realizat cu oxid de aluminiu sau cu bioxid de titan , la temperaturi ridicate ale substratului metalic**

Fig 55

```
as = 1.2000000000000000e-005
ed = 1.0000000000000000e-004
Ts = 423
es = 0.0015000000000000
Es = 780000000
Tr = 293
x = 1.0e-004 *
Columns 1 through 4
    0 0.1000000000000000 0.2000000000000000 0.3000000000000000
Columns 5 through 8
    0.4000000000000000 0.5000000000000000 0.6000000000000000 0.7000000000000000
Columns 9 through 11
    0.8000000000000000 0.9000000000000000 1.0000000000000000
```

```
ac = 8.0000000000000000e-006
Tm = 2313
Ec = 100000000
ep = 0.0151200000000000
be = 1.00052081246745
ga =
    0.00854700854701
sc = 1.0e+006 *
```

```
Columns 1 through 4
    1.49893811103150 1.50024923785739 1.50155926241176 1.50286818656058
Columns 5 through 8
    1.50417601216519 1.50548274108206 1.50678837516303 1.50809291625520
Columns 9 through 11
    1.50939636620102 1.51069872683824 1.5120000000000000
```

h = 1

fig 56

```
ac = 7.0999999999999999e-006
Tm = 2033
Ec = 70000000
ep = 0.0114310000000000
be = 1.00063799527263
ga = 0.00598290598291
sc = 1.0e+005 *
```

Columns 1 through 4

7.95342525898162 7.95826556355464 7.96310300787901 7.96793759535279

Columns 5 through 8

7.97276932936732 7.97759821330899 7.98242425055717 7.98724744448551

Columns 9 through 11

7.99206779846204 7.99688531584828 8.00169999999998

h = 2

fig57

ep = 0.01512000000000

be = 1.00052081246745

ga = 0.00854700854701

sc = 1.0e+006 \*

Columns 1 through 4

1.49893811103150 1.50024923785739 1.50155926241176 1.50286818656058

Columns 5 through 8

1.50417601216519 1.50548274108206 1.50678837516303 1.50809291625520

Columns 9 through 11

1.50939636620102 1.51069872683824 1.51200000000000

h = 3

ep = 0.01143100000000

be = 1.00063799527263

ga = 0.00598290598291

sc = 1.0e+005 \*

Columns 1 through 4

7.95342525898162 7.95826556355464 7.96310300787901 7.96793759535279

Columns 5 through 8

7.97276932936732 7.97759821330899 7.98242425055717 7.98724744448551

Columns 9 through 11

7.99206779846204 7.99688531584828 8.00169999999998

## ANEXA 9

**Rezultatele prelucrării în Matlab a datelor necesare calculării tensiunii maxime din stratul de acoperire realizat cu oxid de aluminiu sau cu bioxid de titan , la răcirea până la temperatura ambientului**

» fig58

as = 1.2000000000000000e-005

ed = 1.0000000000000000e-004

Ts = 423

es = 0.0015000000000000

Es = 780000000

Tr = 293

x = 1.0e-004 \*

Columns 1 through 4

0 0.1000000000000000 0.2000000000000000 0.3000000000000000

Columns 5 through 8

0.4000000000000000 0.5000000000000000 0.6000000000000000 0.7000000000000000

Columns 9 through 11

0.8000000000000000 0.9000000000000000 1.0000000000000000

ac = 8.0000000000000000e-006

Tm = 2313

Ec = 100000000

ep = 0.0151200000000000

be = 1.00052081246745

ga = 0.00854700854701

scmax = 1.0e+006 \*

Columns 1 through 4

1.44655797077602 1.44786842097406 1.44917776946940 1.45048601812716

Columns 5 through 8

1.45179316880755 1.45309922336621 1.45440418365395 1.45570805151698

Columns 9 through 11

1.45701082879672 1.45831251733004 1.45961311894909

h = 1

fig59

ac = 7.0999999999999999e-006

Tm = 2033

Ec = 70000000

ep = 0.0114310000000000

be = 1.00063799527263

ga = 0.00598290598291

scmax = 1.0e+005 \*

Columns 1 through 4

7.50475569474764 7.50959293174978 7.51442731031606 7.51925883384190

Columns 5 through 8

7.52408750571740 7.52891332932599 7.53373630804519 7.53855644524661

Columns 9 through 11

7.54337374429597 7.54818820855274 7.55299984137068

h = 2

fig60

Tr = 293

ep = 0.01512000000000

be = 1.00052081246745

ga = 0.00854700854701

h = 3

ep = 0.01143100000000

be = 1.00063799527263

ga = 0.00598290598291

---

## ANEXA 10

**Valorile medii și dispersiile concentrației soluției de NaCl, temperaturii soluției de NaCl și a diferenței de potențial între strat și substrat, coeficienții de corelație și abaterea suprafețelor de corelație de gradul 1, 2 și 3 precum și coeficienții relațiilor de dependență  $d \text{ eps} = d \text{ eps} (C \text{ NaCl}, T_{\text{sol}})$**

min x            max x  
ans =  
1   15

min y            max y  
ans = 20   48

min u            max u  
ans = 130   253

---

val.medii	dispersii
xm	dx
ans = 8.000000000000000	4.32049379893857

ym	dy
ans = 34.000000000000000	8.64098759787715

um	du
ans = 1.0e+002 *	
1.575822222222222	0.29708863540020

---

coefcor1 =  
0.71807358331571  
abatere1 =  
20.67639426297082  
coefcor2 =  
0.94598313488608  
abatere2 =  
9.63208403830583  
coefcor3 =  
0.99095434124587  
abatere3 =  
3.98691327843500

co1 =  
1.0e+002 \*  
-0.04246190476190  
-0.01260000000000  
2.34391746031746

co2 =  
1.0e+002 \*  
0.01003016591252  
-0.00016160714286  
0.00114498491704  
-0.19744991650510  
-0.08916611721611  
3.99277152912449

co3 =  
1.0e+002 \*  
-0.00136852689794  
0.00005410818173  
0.00004158826992  
-0.00003695149712  
0.04103513328409  
-0.00385534040540  
0.00458133146421  
-0.34009264911064  
-0.18730026614602  
5.16911507166804



## ANEXA 11

### COMPARAREA DATELOR EXPERIMENTALE CU CELE TEORETICE

Nr. crt	CNaCl [%]	Tsol [°C]	Abaterrea valorilor experimentale față de cele teoretice pentru:		
			Supraf.de ord.1	Supraf.de ord.2	Supraf.de ord.3
1	1	20	48.05	5.321	-7.021
2	2	20	24.3	-5.62	-6.642
3	3	20	13.55	-5.567	-0.04434
4	4	20	2.793	-7.52	0.5935
5	5	20	2.039	-1.479	6.092
6	6	20	1.285	2.556	7.273
7	7	20	4.532	8.585	8.958
8	8	20	7.778	12.61	7.966
9	9	20	13.02	16.63	7.12
10	10	20	16.27	16.64	3.241
11	11	20	20.52	15.64	0.1492
12	12	20	24.76	12.64	-2.334
13	13	20	29.01	7.633	-3.387
14	14	20	33.25	0.6193	-2.188
15	15	20	34.5	-11.4	-0.9182
16	1	22	47.57	10.57	-0.849
17	2	22	16.82	-7.34	-7.081
18	3	22	6.067	-7.255	-0.1149
19	4	22	-10.69	-15.18	-5.131
20	5	22	-9.441	-7.102	2.692
21	6	22	-21.19	-14.03	-6.824
22	7	22	4.052	14.03	17.14
23	8	22	-7.702	3.082	1.409
24	9	22	-8.456	1.131	-5.199
25	10	22	-4.21	2.175	-7.862
26	11	22	17.04	18.21	6.24
27	12	22	14.28	8.243	-3.07
28	13	22	20.53	5.268	-1.971
29	14	22	22.77	-3.713	-2.644
30	15	22	25.02	-14.7	-0.2655
31	1	24	48.09	15.9	4.576
32	2	24	13.34	-5.976	-5.299
33	3	24	3.587	-4.858	3.001
34	4	24	-19.17	-18.75	-7.703
35	5	24	-21.92	-14.64	-3.589
36	6	24	-26.67	-14.54	-5.835
37	7	24	-9.428	5.553	10.38
38	8	24	-20.18	-4.36	-4.128
39	9	24	-10.94	3.722	-0.532
40	10	24	-1.69	9.797	1.988

41	11	24	10.56	16.87	7.252
42	12	24	5.803	4.93	-3.919
43	13	24	16.05	5.988	1.297
44	14	24	15.29	-5.961	-2.279
45	15	24	16.54	-17.92	-0.8259
46	1	26	47.61	19.32	7.432
47	2	26	11.86	-3.528	-3.121
48	3	26	1.107	-3.378	4.48
49	4	26	-14.65	-10.23	1.056
50	5	26	-30.4	-19.1	-7.572
51	6	26	-26.15	-9.964	-0.583
52	7	26	-20.91	-1.838	3.845
53	8	26	-24.66	-4.718	-3.468
54	9	26	-18.42	0.396	-2.701
55	10	26	-16.17	-0.4962	-7.032
56	11	26	2.076	12.61	4.36
57	12	26	4.323	7.701	0.2959
58	13	26	4.569	-1.209	-4.403
59	14	26	10.81	-6.125	-0.9163
60	15	26	12.06	-18.05	0.5779
61	1	28	45.13	19.82	6.894
62	2	28	7.381	-4.996	-5.369
63	3	28	-6.373	-7.814	-0.5003
64	4	28	-23.13	-15.64	-4.678
65	5	28	-35.88	-21.47	-10.08
66	6	28	-32.63	-13.3	-3.889
67	7	28	-29.39	-7.144	-1.281
68	8	28	-25.14	-1.992	-0.4341
69	9	28	-18.9	3.154	0.4714
70	10	28	-16.65	2.294	-3.743
71	11	28	-2.404	11.43	3.743
72	12	28	-8.157	-1.443	-8.248
73	13	28	1.089	-1.321	-3.896
74	14	28	10.33	-3.205	2.621
75	15	28	9.581	-17.1	2.123
76	1	30	52.65	29.4	15.14
77	2	30	10.9	0.6201	-0.8653
78	3	30	-8.853	-8.165	-1.762
79	4	30	-20.61	-10.96	-0.727
80	5	30	-31.36	-14.75	-3.939
81	6	30	-29.11	-7.557	1.423
82	7	30	-31.87	-7.367	-1.821
83	8	30	-25.62	-0.182	1.152
84	9	30	-20.38	3.997	1.162
85	10	30	-19.13	2.169	-3.969
86	11	30	-6.884	9.335	1.579
87	12	30	-8.637	0.4959	-6.373
88	13	30	0.6087	0.6503	-2.002
89	14	30	10.85	-0.2013	5.511
90	15	30	10.1	-14.06	4.988

91	1	32	47.17	25.07	9.352
92	2	32	9.421	0.3202	-2.433
93	3	32	-7.333	-5.433	-0.1281
94	4	32	-20.09	-9.192	0.08655
95	5	32	-29.84	-11.96	-1.968
96	6	32	-33.59	-10.73	-2.47
97	7	32	-30.35	-4.505	0.4018
98	8	32	-27.1	-0.288	0.4678
99	9	32	-18.86	6.923	3.549
100	10	32	-17.61	5.128	-1.532
101	11	32	-5.364	12.33	4.044
102	12	32	-8.117	2.519	-4.901
103	13	32	0.1287	1.706	-1.546
104	14	32	7.375	-2.113	2.93
105	15	32	9.621	-12.94	5.349
106	1	34	47.69	25.82	8.701
107	2	34	10.94	2.104	-1.894
108	3	34	1.187	3.384	7.579
109	4	34	-19.57	-8.343	-0.06021
110	5	34	-28.32	-10.08	-0.9897
111	6	34	-32.07	-8.814	-1.389
112	7	34	-29.83	-3.559	0.5643
113	8	34	-25.58	1.69	1.69
114	9	34	-13.34	12.93	8.81
115	10	34	-16.09	7.17	-0.2556
116	11	34	-4.844	13.4	4.315
117	12	34	-5.597	5.626	-2.656
118	13	34	1.649	3.846	-0.3497
119	14	34	6.895	-1.941	2.057
120	15	34	9.141	-12.73	4.383
121	1	36	48.21	25.65	7.367
122	2	36	11.46	1.972	-3.071
123	3	36	-4.293	-2.716	0.536
124	4	36	-20.05	-9.41	-1.99
125	5	36	-26.8	-9.111	-0.8279
126	6	36	-30.55	-7.817	-1.157
127	7	36	-27.31	-1.53	1.844
128	8	36	-23.06	3.752	2.996
129	9	36	-17.82	8.027	3.121
130	10	36	-14.57	8.297	0.03872
131	11	36	-5.324	12.56	2.571
132	12	36	-5.077	5.818	-3.461
133	13	36	6.169	8.069	2.764
134	14	36	6.415	-2.686	0.06734
135	15	36	10.66	-11.45	4.269
136	1	38	42.73	18.57	-0.4726
137	2	38	12.98	1.924	-3.788
138	3	38	-2.773	-2.732	-0.07896
139	4	38	-15.53	-6.394	0.4749
140	5	38	-24.28	-8.062	-0.305

141	6	38	-29.03	-7.736	-1.598
142	7	38	-25.79	-1.416	1.418
143	8	38	-21.54	3.898	2.564
144	9	38	-16.3	8.206	2.66
145	10	38	-13.05	8.508	-0.4721
146	11	38	-4.804	11.8	0.9887
147	12	38	-2.557	7.093	-3.136
148	13	38	2.689	3.377	-3.026
149	14	38	7.935	-2.346	-0.8601
150	15	38	12.18	-11.07	3.184
151	1	40	45.25	18.58	-0.6405
152	2	40	14.5	0.9605	-4.866
153	3	40	-1.253	-3.663	-1.089
154	4	40	-18.01	-11.29	-4.488
155	5	40	-22.76	-8.929	-1.243
156	6	40	-26.51	-7.57	-1.533
157	7	40	-24.27	-2.218	0.4647
158	8	40	-19.02	4.128	2.57
159	9	40	-13.78	8.468	2.605
160	10	40	-10.53	8.802	-0.6108
161	11	40	-5.284	9.13	-2.255
162	12	40	-2.037	5.452	-5.507
163	13	40	4.209	2.768	-4.545
164	14	40	10.45	-1.922	-1.548
165	15	40	14.7	-10.62	2.304
166	1	42	47.77	17.67	-0.9594
167	2	42	15.02	-1.919	-7.128
168	3	42	1.267	-4.511	-1.316
169	4	42	-12.49	-9.108	-1.703
170	5	42	-20.24	-9.712	-1.466
171	6	42	-22.99	-7.321	-0.7853
172	7	42	-20.75	-1.936	1.161
173	8	42	-15.5	4.442	3.193
174	9	42	-10.26	8.815	3.132
175	10	42	-7.01	9.181	-0.1998
176	11	42	-2.764	8.541	-2.982
177	12	42	1.483	5.896	-5.394
178	13	42	8.729	4.244	-3.614
179	14	42	14.97	-0.4137	-0.8204
180	15	42	19.22	-9.077	2.807
181	1	44	50.29	15.84	-1.252
182	2	44	19.54	-1.715	-5.397
183	3	44	5.787	-4.274	0.4161
184	4	44	-9.967	-10.84	-1.99
185	5	44	-16.72	-10.41	-0.7953
186	6	44	-20.47	-8.988	-1.178
187	7	44	-17.23	-2.571	1.683
188	8	44	-11.98	3.84	3.609
189	9	44	-5.736	9.245	4.42
190	10	44	-3.49	8.644	-0.06198

191	11	44	0.7563	8.036	-3.016
192	12	44	4.003	4.423	-6.621
193	13	44	14.25	5.804	-2.055
194	14	44	20.49	1.178	0.5016
195	15	44	23.74	-8.453	2.871
196	1	46	54.81	15.09	0.6593
197	2	46	30.06	3.573	2.504
198	3	46	8.307	-6.954	0.2857
199	4	46	-5.447	-11.49	-0.1739
200	5	46	-13.2	-12.03	-0.05385
201	6	46	-15.95	-9.57	0.467
202	7	46	-14.71	-5.121	1.21
203	8	46	-8.462	2.322	3.995
204	9	46	-2.216	7.759	4.645
205	10	46	1.03	8.19	0.9802
206	11	46	7.276	9.615	-0.1784
207	12	46	11.52	7.034	-3.01
208	13	46	17.77	4.447	-2.692
209	14	46	22.01	-2.146	-2.405
210	15	46	27.26	-9.745	1.673
211	1	48	57.33	11.43	0.9516
212	2	48	25.58	-7.055	-4.247
213	3	48	11.83	-9.549	1.47
214	4	48	-1.927	-14.05	0.9237
215	5	48	-10.68	-15.56	-0.06442
216	6	48	-11.43	-11.07	2.327
217	7	48	-11.19	-7.587	1.918
218	8	48	-5.942	-1.112	3.53
219	9	48	0.304	4.358	3.985
220	10	48	5.55	6.821	2.104
221	11	48	12.8	9.278	1.707
222	12	48	17.04	6.73	-1.384
223	13	48	21.29	2.175	-3.347
224	14	48	25.53	-4.386	-3.363
225	15	48	31.78	-10.95	1.39

## BIBLIOGRAFIE

1. D.Becherescu, Fr.Winter; Fr.Marx, "Proprietăți fizice ale unor materiale din sistemul Zr-Co-O obținute prin topire în jet de plasmă", Bul.Șt.și Tehnic al I.P.T., 10 (24), 389,1965.
2. D.Becherescu, E.Ivan. Fr.Marx:"Proprietăți ale soluțiilor solide în sistemul  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ ",Bul.Șt.și Tehnic al I.P.T. 10(24), 373,1965.
3. D.Becherescu, Fr.Winter. S. Flondor-Străin, Bul. Șt. și Tehn.al I.P.T., 11(25),59. 1966.
4. D.Becherescu, Fr. Winter, Lucia Cicoare: "Reacția  $\text{ZrO}_2$  cu fier metalic la temperaturi înalte", Bul.Șt.și Tehnic al I.P.T.12(26), 37. 1967.
5. D.Becherescu, A.Policec: "Générateur de plasma alimenté par un courant alternatif triphasé", Silicates industriels,4,1968.
6. D.Becherescu, I.Menessy, Fr.Winter, Ligia Marcu, Fr.Marx: "Studiul interacțiunii dintre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  și oxizii de aluminiu și zirconiu în plasma de argon", Bul.Șt. și Tehnic al I.P.T., 13(27), 47, 1968.
7. D.Becherescu, R.Cipău:"Studium der we wechselwirkung zwischen  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Argon Plasma", Keramische Zeitschrift, 11, 713, 1968.
8. D.Becherescu, Fr.Winter:"die wechselwirkung zwischen zirkonoxid und Eisenoxid bei hohen Temperaturen", Silicates Industriels,1, 17, 1969.
9. D.Becherescu, R.Cipău: "Determinarea raportului de combinare în sisteme reactive la temperaturi ridicate prin metoda difracției de raze X", Bul.Șt. și Tehnic al I.P.T., 14 (28). 89,1969.
10. D.Becherescu, Fr.Winter:"Interacțiunea  $\text{ZrO}_2$  cu  $\text{CoO}$  și  $\text{NiO}$  la temperaturi ridicate", Bul.Șt.și Tehnic al I.P.T., 14(28),89,1969.
11. D.Becherescu, R.Cipău, Fr.Winter:"Über der struktur der in Argon Plasma, erschmolzernen Massen der Systems  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CoO}$ ", Silicates industriels, 10, 277, 1969.
12. D.Becherescu, R.Cipău, Fr.Marx:"Die Untersuchung der wechwirkung zwischen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  bei hohen Temperaturen", Keramische Zeitschrift, 23(7), 387, 1975.
13. D.Becherescu, Fr.Winter, I.Menessy: "Contribuții la studiul sistemelor binare ale bioxidului de zirconiu", Materiale de Construcții,1,30, 1972.
14. D.Becherescu, I.Menessy, Fr.Winter: "Asupra interacțiunii la temperaturi ridicate a compușilor din sistemele  $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{BeO-ZrO}_2$ , Bul.Șt.și Tehnic al I.P.T., 15(29),213,1970.
15. I.Menessy, Fr.Winter, D.Becherescu:"Interacțiunea între componenții sistemului ternar

- $Fe_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$  la temperaturi ridicate", *Bul.Șt.și Tehnic al I.P.T.*, 17(31), 133, 1972.
16. Fr.Marx, I.Menessy, D.Becherescu: "Herstellung feuerfesten Boride in Plasmastrahl", *Keramische Zeitschrift*, 7, 382, 1974.
  17. Fr.Marx, I.Menessy, D.Becherescu: "Considerații asupra comportării termice a unor carburi și boruri refractare". *Materiale de Construcții*, VI,3,138, 1976.
  18. Fr.Marx, D.Becherescu: "Über die Entsehungliniger hochselmelze nader Karbide in Plasmastrahl", *Revue Roumaine de Chimie*, 23, 3, 417, 1978.
  19. D.Becherescu, A.Policec, (I.P.T.) Brevet RSR 51-343, 1966.
  20. Teoreanu, I., Ioancea, A., -Ceramica tehnică: prezent și viitor. Sesiunea de comunicări științifice, *Academia Română*, 1996.
  21. Almon, D., Properties of High Tc supraconductors, 1<sup>st</sup> Plasma Technik Symposium, Lucerna, Elveția, mai 1988, vol.3,pag. 125-132.
  22. Catalog materiale Sulzer Metco.
  23. Kvernes, I.E. Lugscheider, O. Norholm, Potential of thermal and Wear Resistant Coatings in Combustion Engines, 1<sup>st</sup> Plasma Technik Symposium, Lucerna, Elveția, mai 1988, vol.3,pag.41-55.
  24. Desplanches, G., A study of Plasma- Sprayed Coatings for use in Internal Combustion Alternative Engines, 1<sup>st</sup> Plasma Technik Symposium, Lucerna, Elveția, mai 1988, vol.1,pag. 193-205.
  25. Munduate, E., ș.a., Study of ceramic Coating Procedure on the Inner Surface of Hollow Cast Components, 1<sup>st</sup> Plasma Technik Symposium, Lucerna, Elveția, mai 1988, vol.1,pag. 215-225.
  26. Kasai, S.,A. Yanagisawa, A. Ichihara, Y. Shimoyana, K. Ochiai, H. Onishi, An Investigation of Oxide Cermet Coatings for Hearth Roll Application in a Continous Amelling Fournace, 1<sup>st</sup> Plasma Technik Symposium, Lucerna, Elveția, mai 1988, vol.1,pag. 205-215.
  27. Ioancea, A.,D. Radu, O. Dumitrescu, D. Ionescu, Tratamente laser ale acoperirilor ceramice și metalice realizate prin pulverizare în plasmă, p.I, *Materiale de construcții*, vol.XXVII, nr.3, 1997, p.187-194.
  28. Tsantrizos, P.G., Thermal Spray International Advances in Coating Technology, Conference Proceedings ITSC –1992, ASM International, p.195-199.
  29. Smith, R.W., Mutasim, Z.Z., *J. of Thermal Spray Tech.*, ASM International (1992), p.63.
  30. Fr.Winter, D.Becherescu, *Plasma în chimie*, Ed.Șt. și Enciclopedică, București, 1979.

31. I.Teoreanu, D.Becherescu. Instalații termotehnologice, Ed.Tehnică, București, 1979.
32. Manualul pentru pulverizare în jet de plasmă, Vol.III, Metco Inc., Westbury, Long Island, New York.
33. Esibian,E.M., Plazmennodugovaia apparatura, Izdatelstvo Technika, Kiev, 1971.
34. Vaș,A., N. Joni, T. Chevereșan, G. Zăvulan, V. Berinde. Aplicațiile industriale ale plasmei termice, Ed.Facla, Timișoara, 1979.
35. Scrivan, J., Jaskowski, W., Ind.Chem.Process, Design. Develop., 4, 371, 1965.
36. Marcu, V., Metalizarea prin pulverizare, Ed. Academiei, 1963.
37. Denis, P.R., et al., Plasma jet technology, Ed. Nasa. SP-5033, Washington, D.C., 1965.
38. E.Lugscheider-Beschichtungstechnik, Vorlesung für die Vertieferrichtung Werkstofftechnik, 1994, RWTH Aachen.
39. Smith, R.W. și Novak. R., -Advances and Applications in US. Thermal Spray Technology, P.M.I. vol.23, nr.3, 1991.
40. Apelian, D., ș.a. Melting and solidification in plasma spray deposition-phenomenological review, International metals Review, 1983, vol.28, nr.3.
41. Vardelle, A., ș.a.,- IEEE, Transactions of Plasma Sciences, 1980, PS 8, (4), pag.417.
42. Bourdin, E., ș.a., Proceedings of Fundamental Research in Heat transfer, Symposium V, 30<sup>th</sup> Canadian Chemical Conference, Edmonton, oct.1984.
43. Ranz,W.E., Marshall, W.R., Chem.Eng.Prog., 1952, 48, 141-146, 173-180.
44. Mash, D.R., Weare, N.E., Walker, D.L., Journal of Metallurgy, 1961, 13, (7), 473.
45. Jones, H., Rapid solidification processing principles and technologies, 28, 1978, Baton Rouge, Los Angeles, Claitors Publishing Division.
46. Williams, C.A., Jones, H., Mater.Sci. Ing., 1975, (19), 293.
47. Jones, H., Journ.Phys. D. (App.Phys.), 1971, 4, 1657.
48. Arata, Y., Influence of Processing on the Thermal Spraying Coating, Trans. Of J.W.R.I., vol. 15, nr.1, 1986, p-93-98.
49. Houck,D., Basics of Thermal Spraying, Long Beach, CA, USA, 20<sup>th</sup> May, 1992, cap.2.
50. Vardelle, M., ș.a, Dynamics of Splat Formation and Solidification in Thermal Spraying processes, Proceedings of the 7<sup>th</sup> NTSC, 20-24 June 1994, Boston, USA, p.555-562.
51. Wrigren, J., Grit-Blastings as Surface Preparation Before Plasma Spraying, Proceedings of NTSC, Orlando, USA, 14-17 spt.1987, p.99-104.
52. Eckold, G., Buckley-Golder, I.M., Scott, K.T., A Theoretical Analysisi of Residual Stresses in Flame Sprayed Brittle Materials, Harwell Report, HAR 5123, 1987.



53. Rickerby, D.S., Eckold, G., Scott, K.T., Buckley-Golder, I.M., The Interrelationship between Internal Stress, Processing Parameters and Microstructure of Physically Vapour Deposited and Thermally Sprayed Coatings. *Th.Sol. F.*, 154(1987), 125-141.
54. Takeuchi, S., ș.a., Modelling of Residual Stress in Plasma Sprayed Coatings: The Effect of Substrate Temperature. *Surf. Coat. Techn.*, 43/44, 1990,426-435.
55. Elsing, R., Knotek, O., Balting, U., Calculation of Residual Thermal Stress in Plasma Sprayed Coatings. *Surf. Coat. Techn.*, 43/44 (1990), 416-425.
56. Elsing, R., Knotek, O., Balting, U., The Influence of Physical Properties and Spraying Parameters of the Creation of Residual Thermal Stresses during the Spraying Process. *Surf. and Coat. Techn.*, 41(1990), 147-156.
57. Knotek, O., Elsing, R., Balting, U., On the Influence of Thermo Physical Data and Spraying Parameters on the Temperature Curves in *Surf. Coat. Techn.*, 36 (1988), 99-110.
58. Verbeek, A.T.J., Acoperiri prin bariere termice, producere, caracterizare, testări, Teză de doctorat, Eindhoven, 1992.
59. Noyan, J.C., Cohen, J.B., *Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation*, Springer Verlag, New York, 1987.
60. Mohamed Mellali, Influence de la rugozite et de la temperature de surface du substrat sur l'adherence et les contraintes residuelles au sein de depot d'alumine projetes par plasma. teză de doctorat, L'Universite de Limoges, 1994.
61. Castex, L., *Revue Francaise de Mechanique*, 2 (1987), p.103-110.
62. Zaouali, M., *Caracterisation par diffraction X de l'etat mecanique et microstructural des couches minces metalliques et ceramiques obtenues par PVD et plasma*, Paris, 1990.
63. Zhuang, C.G., 1<sup>st</sup> Plasma Tech.Symp.Lucerne, Elveția, 2, 1987, p.277-284.
64. Ayal de S. Jayatilaka, *Fracture of engineering brittle materials*, Applied Science Publishers LDT, London, 1979,p.29-35.
65. Knoll, R.W., Bradley, E.R., *Thin Solid films*, 117, 1984,p.201-210.
66. Hasiu, A., Kitahara, S., *Proceedings of the NRIM Tokyo*, 10<sup>th</sup> june, 1966, p.180-182.
67. Clyne, T.W.,Univ.of Cambridge , Private communication 1992.
68. Hseuh, C.H., Evans, A.G., *J.of Am. Ceram. Soc.*,68 (5), 1985, p.241-248.
69. Hseuh, C.H., *J.of Am.Ceram.Soc.*,74(7), 1991, p.1646-1649.
70. Hobbs, M.K., Reiter, H., "Residual Stresses in  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  plasma sprayed thermal barrier coatings", *Thermal Spray: Advance in Coatings Technology*, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> National Thermal Spray Conference, Ed., (Pub), USA; 1994, p.285-290.

71. Hseuh, C.H., Evans, A.G., "Residual stresses and cracking in metal/ceramic systems for microelectronics packaging", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, (3), 1995, p.120-127.
72. Gudge, M., Rickerby, D.S., Kingswell, R. și Scott, K.T., "Residual Stress in Plasma Metallic and Ceramic Coatings", *Thermal Spray Research and Applications, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> National Thermal Spray Conference*, Ed. F. Bernecki, (Pub), USA, 1990, p.331-385.
73. Clyne, T.W., Gill, S.C., "Residual stress in thermally sprayed coatings and their effect on interfacial adhesion- A review of recent work", *J. of Thermal Spray Technology*, 5, (4), 1996, p.401-418.
74. Leger, A.C., "Contribution a l'étude expérimentale de la formation de lamelles de zircone, de leur empilement, et des contraintes résiduelles de dépôt projetées par plasma", Teză de doctorat, Universitatea Limoges, 12 martie 1997.
75. Curs EWE, oct. 1995, Încărcare, ISIM Timișoara, p. 12-14.
76. Benea M. L., Aderența acoperirilor în jet de plasmă, *Analele Facultății de Inginerie Hunedoara*, Anul III, fascicula 5, ISSN 1454-6531, 2001, p.59-64.
77. Benea M.L., Procedee neconvenționale de obținere a materialelor anorganice rezistente la temperaturi înalte, Referat II Doctorat, 1998.
78. Benea M.L., Materiale refractare, Referat I, Doctorat, 1997.
79. Schweir, G., Plasma spray powder for TBC's, *Advances in Thermal spraying*, Pergamon Press, 1986, p.277-286.
80. Kuser, B.A., Rangaswamy, S., Rotoloco, A.J., Proc. 1<sup>st</sup> Plasma Technik Symposium, (ed), P. Huber and H. Eschnauer, Wohlen, Elveția, 2, 1988, p. 191.
81. Vardelle, M., Vardelle, A., Fauchais, P., *Journal of Thermal Spray Technology*, 2, (1), 1993, p. 79.
82. Vardelle, M., Vardelle, A., Denoirjean, A., Fauchais, P., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, (Pub), MRS Pittsburgh, USA, 190, 1991, p.175.
83. Denoirjean, A., Vardelle, A., Grimaud, A., Fauchais, P., Lugscheider, E., Heijnen, L., ș.a., *In Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, USA, 1992, p. 967.
84. Marx, F. "Tehnologii și procedee la temperaturi înalte", I.P.T., 1982.
85. Marchandise, H., *Plasmatechnologie, DVS- Berichte*, nr.8, 1970.
86. Dallaire, S., Cliché, G., *Journal of Thermal Spray Technology*, 2, (1), 1993, p.39.
87. Kolman, B., Forman, J., Dubsky, J., Chraska, P., *In Thermal Spray Coatings: Research, Design and Applications*, (Pub), USA, (1993), p.353.

88. Roumilhac, P., Contribution a l'etude des generateurs a plasma d'arc de type projection a la temperature atmospherique a l'air libre et en atmosphere controlee. Teză de doctorat, Universitatea Limoges, iunie 1990.
89. Monerie-Moulin, F., Gitzhofer, F., Fauchais, P., Boulous, M., In Thermal Plasma Applications and Metallurgical Processing, Ed.N.El Kaddah, 1992, p. 125.
90. Pawlowski, L., Optimisation des parametres de projection des ceramiques par plasma. Etude de proprietes physiques et thermiques de cauches projetes. Exemple d' application: substrats pour la microelectronique hybride. These d'etat, Universitatea Limoges, 20 iunie 1985.
91. Yong, S.C., Wu, C.S., Surf. and Coatings Tech., 31, 1987, p.289-295.
92. McPherson, R., J. Mat. Science, 15, 1980,p. 3141-3149.
93. McPherson, R., J. Mat. Science,8, 1973, p. 851-858.
94. Vardelle, M., Bensson, J.L., Ceram. Int., 7, 1981, p. 48.
95. Furukubo, K., Oki, S., Gohda, S., In Thermal Spray: Int. Advances in Coatings technology, (Pub), USA, 1992, p. 705-709.
96. Hermann, H., Scientific. Am., Sept.1988, p.78-83.
97. Fauchais, P., Grimaud, A., Vardelle, A., Anu.Phys. Fr.,14, 1989, p. 261.
98. Fukanuna, In Thermal Spray: Int.Advances in coatings technology (Pub), USA, 1992, p. 767-772.
99. Pawlowski, L., Surf. and Coat.Tech, 31, 1987, p.103-116.
100. McPherson, R., Thin Solid Films, 112, 1984, p. 91-100.
101. Ohmori, A., Li, C.J., Arata, Y., In Thermal Spray Coatings: Properties, Processes and Applicatons, (Pub), USA, 1991, p. 105-113.
102. Steffens, H.D., Badlak, Z., Brandl, W., In Thermal Spray Coatings: Properties, Processes and Applicatons, (Pub), USA, 1991, p. 289-294.
103. Mellali, M., Fauchais, P., Grimaud, A., High, J., Temp.Chem.Proc., 1, (3), 1992, p.186-193.
104. Mellali, M., Fauchais, P., Grimaud, A., Thermal Spraying Conference, Pub, DVS, Dusseldorf, 152,1993,p. 392.
105. Itoh, A., Hiraka, M., Ayagaki, Proc. Of. NTSC-93, Anaheim, C.A., 1993, (Pub), USA, 1993,p. 593-600.
106. Bergman, C.P., Proc.of the NTSC Anaheim, CA; (Pub), USA, 1993,p.537-541.
107. Durmann, G., Longo, F.N., Ceramic.Bulletin, 48, (2), 1969, p. 221.

108. Thermal Spraying. Determination of tensile adhesive strength. European Standard. CEN /TC 240 N 53. Jan. 1993 (Pub).
109. Han, W., Rybicki, E.F., Shadley, J.R., Proc.of the Intern. Therm. Spray Conf. & Expo., Orlando, Florida, USA; 1992, p.911-914.
110. Chapman, B.A., Deford, H.D., Wirtz, G.P., Brown, S.D., MD, 4, p. 77-87 , Moddeman, W.D., Merten, C.W., Kramer, D.P., American Society of Mechanical engineers, New York, 1987.
111. Brown, S.D., Shapman, B.A., Wirtz, G.P., Proc. Of NTSC-88, (Pub), USA; 1988, p.147-157.
112. Amada, S.,ș.a., 11<sup>th</sup> Int. Symp. Plasma Chemistry, 1, (Pub), 1993,p.150-155.
113. Kuroda, S., Fukushima, T., Kitahara, S., Proc. Of the Int.Ther. Spr.Conf.& Exposition Orlando, Florida, USA, (Pub), 1992, p.325-332.
114. Kuroda, S., Clyne, T.W., Thin Solid Films, 200, 1991, p. 49-66.
115. Kuroda, S., Clyne, T.W., 2<sup>nd</sup> Plasma Technik Symp., Lucerne, (Pub), Plasma-Technik, Wohlen, Ch, 3,1991, p. 273-283.
116. Kingsy, W.D., J.Am.Ceram.Soc., 38,(1), 1955, p.3-15.
117. STAS 492/2-85 – Încercarea de duritate Vickers.
118. SR EN 582. Încercarea la aderență. Metoda statică.
119. ASTM F 1147. Încercarea la aderență. Metoda statică
120. ASTM C 633. Încercarea la aderență. Metoda statică.
121. DIN 50160. Încercarea la aderență. Metoda statică.
122. DIN 50113. Încercarea la aderență. Metoda dinamică.
123. Schon, St.,Prielipp M. : Efect of microcristural scale in thermal shock resistance of aluminium, J.Am.,Ceram., Society, March, 1994,
124. Kovar, D., "Role of grain size in strenght variability of aluminium", Journ. Am. Ceram. Society, ian. 1994.
125. Gosthuber, M., "Keramische Spritzschichten", BMFT-Werbund projekt 03.k.1608, 1991, Dresda.
126. \*\*\* : Thermal cycle simulator, Prospect Smitnijmesen electrotechnische fabrieken n.v., 1994.
127. Benea, M.L., "Depuneri de carburi metalice realizate prin pulverizare în jet de plasmă", Analele Facultății de Inginerie Hunedoara, Tomul III, Fascicola 5,6,7, ISSN 1454-6531, 2001, p.55-58.

128. Benea, M.L., "Evaluarea tensiunilor medii din straturile realizate prin pulverizare în plasmă". Analele Facultății de Inginerie Hunedoara. Tomul IV. Fascicola 1. ISSN 1454-6531, 2002, p. 135-140.
129. Benea, M.L., Maksay Șt., "Interpolarea matematică-metodă de interpretare a rezultatelor determinărilor de rezistență chimică". Analele Facultății de Inginerie Hunedoara. Tomul IV. Fascicola 1, ISSN 1454-6531, 2002, p. 129-134.
130. Benea, M.L., "Tensiunile reziduale din straturile de acoperire realizate prin pulverizare în jet de plasmă. Metode de calcul", Simpozionul Internațional "Universitaria Ropet 2002", Petroșani, 2002, p.177-180.
131. Benea, M.L., "Determinarea prin metode statice a aderenței straturilor de acoperire ceramice realizate prin pulverizare în jet de plasmă". Simpozionul Internațional "Universitaria Ropet 2002", Petroșani, 2002, p.181-184.
132. Benea, M.L., Maksay, Șt., "Tensiunile reziduale din straturile de  $Al_2O_3$  și  $TiO_2$  obținute prin pulverizare în jet de plasmă și determinate prin metoda Takeuchi", Simpozionul Internațional "Universitaria Ropet 2002", Petroșani, 2002, p.185-190.
133. Benea, M.L., Maksay, Ș., "The Corrosive Resistance Determination through Potentiostatical Methods at the Tungsten Carbide Coating on Metallic Support Achieved Through the Plasma Jet Pulverisation", ISSIR 2002, 6<sup>th</sup> International Symposium Interdisciplinary Regional Research Hungary-Romania-Yugoslavia, Novi Sad, 3-4 oct.2002.
134. M.L.Benea, Ș. Maksay, R.I.Lazău, D. Becherescu, "Using the potentiostatic method in order to purchase the corrosion behavior of the WC coatings deposited by plasma spraying. I. The influence of the NaCl solution concentration, respectively of the temperature, upon the coating/substrate electrochemical potential difference", Material engineering, Italia, în curs de publicare.
135. M.L.Benea, Ș. Maksay, R.I.Lazău, D. Becherescu, "Using the potentiostatic method in order to purchase the corrosion behavior of the WC coatings deposited by plasma spraying. II. The combined influence of NaCl solution concentration and temperature upon the coating/ substrate electrochemical potential difference", Materials engineering, Italia, în curs de publicare.