

# **CONTRIBUȚII PRIVIND OBȚINEREA DE STRATURI DE TIP CERMET PRIN PULVERIZARE TERMICĂ**

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

**Ing. Carmen Opreș**

Conducător științific: Prof.dr.ing. Ioan Gh. Cartiș  
Referenți științifici: Prof.dr.ing. Mihai Mangra  
CP I.dr.ing. Doru Romulus Pascu  
Prof.dr.ing. Livius Udrescu

Ziua susținerii tezei: 19.11.2010

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1. Automatică          | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie              | 8. Inginerie Industrială                    |
| 3. Energetică          | 9. Inginerie Mecanică                       |
| 4. Ingineria Chimică   | 10. Știința Calculatoarelor                 |
| 5. Inginerie Civilă    | 11. Știința și Ingineria Materialelor       |
| 6. Inginerie Electrică | 12. Ingineria Sistemelor                    |

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2010

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

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

## Cuvânt înainte

Lucrarea de față se dorește a fi o abordare de actualitate în domeniul de cercetare al depunerii straturilor de tip cermet prin pulverizare termică. Prin intermediul acestui procedeu se asigură o modificare treptată a proprietăților reperelor pulverizate, pornind de la suprafața de lucru spre miezul acestora, răspunzând totodată cerințelor contradictorii impuse materialului și acoperind diferite condiții de exploatare din industrie.

Teza concretizează cercetările documentare și experimentale efectuate în laboratoarele din cadrul Catedrei de Știința Materialelor și Sudării a Facultății de Mecanică de la Universitatea Politehnica din Timișoara, din cadrul Facultății de Fizică de la Universitatea de Vest din Timișoara, și în Germania, la Universitatea de Științe Aplicate din Gelsenkirchen.

Mulțumesc conducătorului de doctorat, Prof.dr.ing. Ioan Gheorghe Carțiș, membru titular al Academiei de Științe Tehnice pentru îndrumare, precum și tuturor colegilor care m-au sprijinit în activitatea de cercetare depusă.

Pe această cale adresez mulțumiri domnului Profesor doctor inginer Viorel-Aurel Șerban, cu ajutorul căruia activitatea de cercetare și elaborare a acestei teze a fost de un înalt nivel profesional și științific.

Timișoara, noiembrie 2010

Carmen Opriș

*Familiei mele.*

Opriș, Carmen

**Contribuții privind obținerea de straturi de tip cermet prin pulverizare termică**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 20, Editura Politehnica, 2010, 122 pagini, 107 figuri, 26 tabele.

ISSN: 1842-7855

ISBN: 978-606-554-214-3

Cuvinte cheie:

cermet, pulverizare termică, carbură de wolfram, coroziune, uzură

Rezumat,

În cadrul tezei sunt prezentate cercetările experimentale efectuate în vederea elaborării tehnologiilor de depunere prin pulverizare termică a straturilor de tip cermet WC-Co cu diferite proporții și granulații ale fazei de carbură de wolfram. Straturile obținute s-au investigat din punct de vedere al proprietăților mecanice (duritate, rezistență la uzare), al proprietăților chimice (rezistență la coroziune) și al proprietăților magnetice ale acestora (magnetizare de saturație, câmp coercitiv, pierderi magnetice, susceptibilitate magnetică).

Lucrarea prezintă, de asemenea, o privire de ansamblu asupra principalelor tipuri de materiale compozite de tip cermet, a proprietăților acestora, precum și a domeniilor lor de utilizare.

Sunt analizate totodată performanțele principalelor metode de pulverizare termică recomandate la realizarea straturilor cermet, cu accent pe metoda HVOF, care s-a utilizat în cadrul cercetărilor experimentale.

## CUPRINS

Introducere	7
Capitolul 1 Materiale ceramo-metalice avansate (cermet)	8
1.1 Generalități	8
1.2 Materiale ceramo-metalice avansate (cermet)	10
1.3 Carbura de wolfram	15
1.3.1 Diagrama de echilibru fazic a sistemului binar wolfram - carbon (W-C)	15
1.3.2 Carbura de wolfram cementată cu cobalt	16
1.4 Proprietățile materialelor cermet de tipul WC-Me (unde Me =Fe, Ni sau Co)	18
Capitolul 2 Metode de obținere a straturilor de tip cermet prin pulverizare termică	21
2.1 Pulverizarea cu flacără	22
2.2 Pulverizarea în jet de plasmă	24
2.3 Pulverizarea cu metoda HVOF (High Velocity Oxygen Fuel Spraying)	26
2.3.1 Principiul metodei	26
2.3.2 Sistemul de pulverizare ID CoolFlow al firmei Thermico GmbH and Co	33
2.4 Noxe la pulverizarea termică	36
2.5 Concluzii	39
Capitolul 3 Cercetări experimentale privind obținerea straturilor de tip cermet prin pulverizare termică	40
3.1 Introducere	40
3.2 Alegerea compoziției chimice a straturilor de tip cermet	40
3.3 Alegerea materialului substratului	46
3.4 Tehnologia depunerii straturilor de tip cermet prin pulverizare termică	49
3.5 Caracterizarea straturilor cermet depuse prin pulverizare termică	52
3.6 Concluzii	58
Capitolul 4 Cercetări experimentale privind proprietățile magnetice ale straturilor cermet WC-Co	59
4.1 Considerații teoretice	59
4.2 Proprietăți magnetice cvasistatice	65
4.2.1 Introducere	65
4.2.2. Pregătirea probelor în vederea investigării proprietăților magnetice	65
4.2.3 Instalația experimentală	67
4.2.4 Rezultate experimentale. Măsuratori cvasistatice	71
4.3 Proprietăți magnetice în regim dinamic	74
4.3.1. Permeabilitatea magnetică complexă. Pierderi magnetice	74
4.3.2. Rezultate experimentale. Proprietăți magnetice în regim dinamic	78

4.4 Concluzii	80
Capitolul 5 Cercetări experimentale privind comportarea la uzare a straturilor de tip cermet	81
5.1 Considerații teoretice	81
5.2 Cercetări experimentale privind rezistența la uzare a straturilor de tip cermet	85
5.2.1 Principiul de funcționare al tribometrului	86
5.2.2 Rezultate experimentale	86
Capitolul 6 Cercetări experimentale privind comportarea la coroziune a straturilor de tip cermet	96
6.1 Considerații teoretice	96
6.2 Cercetări experimentale	101
6.3 Rezultate experimentale	102
Capitolul 7 Concluzii. Contribuții originale. Direcții viitoare de cercetare	106
Bibliografie	109
Anexe	115

## INTRODUCERE

Lucrarea de doctorat cu tema „Contribuții privind obținerea de straturi de tip cermet prin pulverizare termică”, coordonator prof.dr.ing. Ioan Gh. Cartiș, membru titular al Academiei de Științe Tehnice, a fost elaborată în baza programului individual de pregătire ce a conținut susținerea de trei examene și trei referate, urmate de elaborarea lucrării propriu-zise.

Documentarea, ca punct de plecare în abordarea domeniului, s-a făcut în biblioteci specializate de la Universitatea Politehnica din Timișoara, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale ISIM Timișoara, Asociația Română de Sudură (ASR), Universitatea de Științe Aplicate din Gelsenkirchen, Germania, Internet, cu axare pe informațiile publicate în ultimul deceniu.

Experimentările s-au efectuat în laboratoarele acreditate din cadrul Catedrei de Știința Materialelor și Sudării a Facultății de Mecanică din cadrul Universității Politehnica din Timișoara, din cadrul Facultății de Fizică de la Universitatea de Vest din Timișoara, și în Germania, la Universitatea de Științe Aplicate din Gelsenkirchen. Au fost astfel efectuate încercări după cum urmează:

- pulverizarea termică cu metoda HVOF de pulberi de tip cermet WC-Co cu diferite granulații și proporții ale ranforsantului, în raport cu matricea;
- definitivarea tehnologiilor de pulverizare termică;
- investigarea microstructurii pulberii de tip cermet prin microscopie electronică cu baleiaj, respectiv EDX;
- determinări sclerometrice pe straturile obținute prin pulverizare termică (grosimi de strat, rugozități, duriități)
- investigarea microstructurii straturilor pulverizate termic cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj;
- investigarea microstructurii straturilor pulverizate termic cu ajutorul difracției de raze X;
- determinarea proprietăților magnetice în regim dinamic ale pulberii în stare nativă cât și în stare sinterizată;
- determinarea proprietăților magnetice cvasistatice ale pulberii în stare nativă cât și în stare sinterizată;
- investigații privind rezistența la uzare a straturilor de tip cermet obținute prin pulverizare termică;
- comportarea la coroziune a straturilor de tip cermet obținute prin pulverizare termică.

Rezultatele astfel obținute s-au demonstrat comparabile cu cele furnizate de literatura tehnică de specialitate de ultimă oră, fiind posibilă încadrarea lor în condițiile de certificare impuse de sistemele de asigurare a calității.

# Capitolul 1

## MATERIALE CERAMO-METALICE AVANSATE (CERMET)

### 1.1 Generalități

În ultimul deceniu, pe plan mondial s-au creat și dezvoltat noi clase de materiale, oferind soluții optime pentru diferite condiții de exploatare în industrie: uzură, coroziune, funcționare la temperaturi ridicate, în medii corosive etc. Acestea trebuie să aibă prețuri competitive economic și să asigure proprietăți de exploatare similare sau apropiate componentelor realizate din materiale masive. Dintre acestea, se disting depunerile metalice, care asigură o modificare treptată a proprietăților, pornind de la suprafața de lucru spre miezul pieselor, rezolvând astfel cerințele contradictorii impuse materialului.

Avarierea în exploatare a unei piese este cauzată în cele mai multe cazuri de acțiunea unuia, respectiv cumularea a două sau toate dintre fenomenele următoare: uzura, coroziunea respectiv oboseala. Acestea au loc în stratul de suprafață al piesei, unde solicitările sunt mai intense și mai complexe decât în miez. În ultimii ani, asistăm la o adevărată revoluție în domeniul tehnicilor de acoperire a suprafețelor în construcția de mașini și aparate, al industriei optice și electronice, al industriei de autovehicule etc.

Pentru a realiza un studiu eficient al sistemelor cu straturi de acoperire, este necesară abordarea sistemică a problemei, datorită numărului mare de parametri care trebuie luați în considerare într-o analiză clară și ordonată a procedurilor, materialelor, fenomenelor de natură metalurgică și a interdependențelor ce există între acestea.

Se profilează astfel, „ingineria suprafețelor” ca o știință tehnică, ce promovează o strategie nouă în proiectarea de produse. Potrivit acestei abordări, piesele sunt concepute ca sisteme compuse din două elemente – (micro)stratul de suprafață și substratul (miezul) – astfel proiectate încât să devină solidare, asigurând caracteristici structurale și funcționale superioare celor specifice materialelor originale, figura 1.1.

Pentru punerea în practică a acestui concept se operează cu o paletă largă de tehnologii de modificare a proprietăților suprafeței și a straturilor de suprafață, organizate, în principiu, în două categorii – depuneri prin topire și depuneri fără topire. Printre aceste tehnologii se numără și cele de depunere a straturilor prin pulverizare termică, care cunosc în ultimul timp o dezvoltare spectaculoasă, atât pe plan internațional, cât și pe plan național.



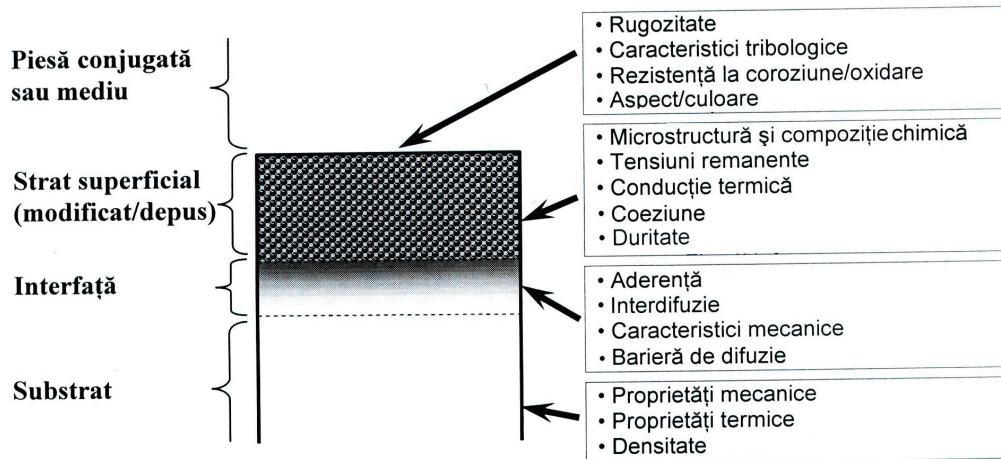


Fig. 1.1 Sistemul „strat - substrat” [1]

Obținerea de noi tipuri de materiale avansate și de variate mărci de substraturi, precum și procedeele moderne de depunere, respectiv caracterizarea acestora, modelarea și optimizarea parametrilor de proces, completate cu diseminarea rezultatelor în mediul tehnic, științific și economic au un aport deosebit în dezvoltarea cunoașterii științifice și tehnice din domeniul ingineriei suprafețelor. De aceea, toate acestea se constituie ca obiect de cercetare de mare actualitate, pentru programele europene și naționale lansate în acest scop.

Printre factorii care influențează posibilitățile de realizare a microstraturilor se numără [2]:

- elaborarea unor soluții de depuneri pe substraturi din aliaje metalice, ca alternativă la procesul de nitrurare ionică;
- utilizarea unor tipuri diverse de compuși (carburi, boruri, nitruri, oxizi, ceramici, cermeturi) a căror proporție poate fi modificată în anumite intervale, urmărindu-se principalele transformări structurale care apar, și corelându-se influența acestora cu procedeul de depunere, pentru a putea modela fenomenologia procesului;
- utilizarea de materiale amorfe, obținute prin solidificare rapidă și ultrarapidă, pentru realizarea depunerilor și studierea modificărilor structurale microscopice care se produc;
- morfologia structurii microstraturilor depuse prin procedee specifice moderne, în vederea urmăririi efectului particulelor din stratul de acoperire asupra caracteristicilor structurale ale substratului;
- modelarea fenomenologică a reacțiilor de interfață microstrat - substrat, pe baza transformărilor structurale preconizate a fi induse.

Printre performanțele care se așteaptă să fie îmbunătățite pentru straturile depuse se numără [2]:

- creșterea durității microstratului de acoperire, a rezistenței la uzare și o bună rezistență la eroziune cavitațională;
- reducerea sensibilității la fenomene de îmbătrânire, corelată cu o bună stabilitate la reîncălziri simple sau multiple;
- rezistență mecanică înaltă, la încercarea de smulgere a microstraturilor de acoperire;

- tensiunile interne remanente mici cu deformații plastice minime ale componentelor acoperite;
- prevenirea fenomenului de fragilizare prin hidrogen și reducerea riscului de rupere fragilă a sistemului microstrat – substrat;
- proprietățile de dilatație și de conducție adecvate, corelate cu o stabilitate termodinamică și dimensională convenabilă;
- scăderea porozității generale a stratului de acoperire și evitarea, pe cât posibil, a formării rețelelor microscopice de pori;
- competitivitatea economică acceptabilă.

Dintre principalele probleme care pot apărea la realizarea de microstraturi pulverizate și a materialelor noi, cu caracteristici îmbunătățite, menționăm:

- segregarea pulberilor metalice și nemetalice netopite de compuși dispersați în matricea de bază;
- obținerea unei interfețe necorespunzătoare privind aderența microstrat - substrat, prezența microfisurilor, defecte de continuitate;
- tensiuni interne remanente mari ce pot depăși limita de curgere a substratului sistemului;
- aderență necorespunzătoare a microstratului de substrat.

O parte din problemele de mai sus se pot elimina prin abordarea unor probleme legate de:

- corelarea directă dintre calitatea materialelor substratului, materialele depuse și procedeele de depunere;
- modificarea tehnologiilor în funcție de procedeele de obținere a microstraturilor;
- modelarea și optimizarea parametrilor de proces.

## 1.2 Materiale ceramo-metalice avansate (cermet)

Un **cermet** este un material compozit format dintr-un material ceramic (cer) și unul metalic (met). Printr-o proiectare adecvată, cermeturile combină proprietățile materialelor ceramice (cum ar fi rezistența la temperaturi înalte și duritatea, rezistivitatea electrică și permitivitatea dielectrică ridicate, precum și rezistența la coroziune) cu cele ale metalelor (cum ar fi capacitatea de a se deforma, conductibilitatea electrică și termică ridicate). Metalul este în general utilizat ca liant pentru materiale ceramice de tip oxizi, boruri, carburi sau alte materiale ceramice, iar în cermeturile uzuale reprezintă cel mult 20% din volumul materialului. Cele mai des utilizate metale în cermeturi sunt nichelul, molibdenul și cobaltul, dar pot fi utilizate și alte metale, ca de exemplu wolframul sau cromul.

Cermeturile au fost folosite în industria metalurgică încă din 1920. Dacă la început erau folosite doar pentru operații de finisare, acum cermeturile măresc duritatea și rezistența la șoc, ceea ce le face comparabile cu carburile. Primele serii de cermeturi obținute au fost pe bază de carbură de titan sau carbură de molibden, cu liant nichel și se caracterizau printr-o bună rezistență la încovoiere și o fragilitate puternică. În anul 1960 s-au făcut îmbunătățiri prin adăugarea molibdenului în liant, ceea ce a dus la creșterea durității cermetului. Câțiva ani mai târziu, prin adăugarea de carbonitruuri, s-a îmbunătățit rezistența la uzare, rezistența la șoc termic și s-a redus deformarea plastică. În 2003, la realizarea depunerilor s-au folosit cermeturi cu granulație în domeniul micrometrilor, aceștia asigurând stabilitate termică mai bună și abilitatea de a rezista la viteze mari de așchiere. Structura cu granulație

micronică a contribuit la dublarea rezistenței la încovoiere, în timp ce duritatea a rămas comparabilă cu a celorlalte cermeturi.

Termenii de „metal dur” și „cementită” sunt folosiți uzual pentru a descrie produsele din această clasă de materiale. Termenul de „metal dur” a fost folosit, încă de la început, pentru carburi, nitruri, boruri, siliciuri ale metalelor de la grupa a patra, până la grupa a șasea din tabelul lui Mendeelev. Amestecul reprezentativ pentru această categorie este carbura de wolfram, ce are un caracter conductor electric și termic relativ mare, dar are proprietăți mecanice, cum ar fi duritatea ridicată, specifică materialelor ceramice. Termenul semnifică materialul produs din combinarea particulelor ceramice cu liant de metal, care este de obicei un aliaj de Co, Ni sau Fe. Uneori metalele dure, reprezentate de carbura de wolfram, WC (cunoscute ca WC-Co), sunt denumite carburi metalice, pe când cele reprezentate de carbura de titan, TiC (cunoscute ca  $TiC_xN_{1-x}/Mo - Ni$ ) sunt numite cermeturi, pentru a arăta caracterul lor mai mult ceramic (conductivitate termică scăzută). Conductibilitatea electrică a ceramicelor este neglijabilă în comparație cu cea a metalelor și de aceea, această proprietate va fi cel mai important factor în determinarea rezistivității electrice aparente.

Cermeturile se clasifică în patru grupe mari [2]:

- *Cermeturi care au la bază carburi*, fiind cele mai utilizate în industrie. Din categoria acestora fac parte carburile metalice, carbura de wolfram (WC) folosită pentru realizarea dispozitivelor de tăiere, precum și pentru rezistența la uzare, carbura de titan (TiC), care este rezistentă la temperaturi foarte ridicate, fiind utilizată la componentele sistemelor de propulsie și carbura de crom,  $Cr_3C_2$ , rezistentă la coroziune. Liantul metalic poate fi nichelul, molibdenul, cobaltul sau aluminiul. Cea mai importantă combinație de carburi este WC – Co. S-a estimat că 65% din producția mondială de wolfram este dedicată fabricației cermeturilor cu aplicabilitate la dispozitivele de tăiere și prelucrare (figura 1.2).



Fig. 1.2 Dispozitive de tăiere [2]

- *Cermeturi care au la bază oxizi* și cuprind materiale care au particule de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fixate în matricea de Cr sau Cr-Mo, fiind frecvent utilizate la contactul cu metalele lichide și particule de  $\text{SiO}_2$  în matricea de alamă, bronz, sau plumb, pentru componentele supuse unei forțe de frecare foarte mari. Sunt de asemenea multe sisteme specializate, ca dioxidul de uraniu ( $\text{UO}_2$ ) sau dioxidul de toriu ( $\text{ThO}_2$ ) aflate în combinație cu aluminiul, cu oțelul inoxidabil ori cu wolframul, care sunt utilizate ca și componente din reactoarele nucleare (figura 1.3).



Fig. 1.3 Componentă din reactoare nucleare [2]

- *Cermeturi care au la bază boruri*. Borurile reprezintă materialul ceramic din metalele de tranziție. Tipul acesta de cermeturi prezintă stabilitate la atacul metalelor reactive din topitură și starea de vapori. Combinația  $\text{ZrB}_2$  cu SiC într-o matrice de bor este rezistentă la eroziunea gazelor propulsoare de la rachete. În figura 1.4 se prezintă aspectul cermeturilor depuse pe suprafața unei componente specifice.

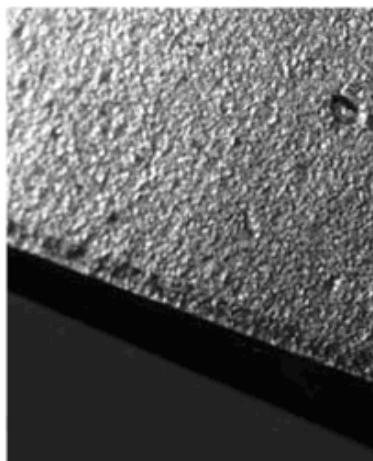


Fig. 1.4 Depunere de cermet pe bază de bor [2]

- *Cermeturi care conțin carbon.* Aceste materiale de acoperire care conțin grafit în stare liberă, sunt folosite pentru a realiza un contact electric cât mai bun, ori pentru a obține o umectare mai mare a suprafeței. Liantul metalic este de obicei plumb ori zinc. Pe de altă parte, această clasă de cermeturi prezintă în matricea metalică particule de diamant, această caracteristică ducând la utilizarea acestor cermeturi la dispozitive speciale cu fibre ceramice armate (figura 1.5).



Fig. 1.5 Dispozitiv cu fibre ceramice armate [2]

La execuția depunerilor combinate ceramice – metalice (cermeturi) prin pulverizare termică, aceste amestecuri performante trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să se topească instantaneu și să nu se disocieze în produse gazoase la temperaturi înalte;
- să formeze prin topire picături fine.

Amestecurile ceramice – metalice sunt pulberi din diferiți oxizi ceramici sau metalici, în proporții bine determinate, pentru a obține microstructuri cu anumite caracteristici fizico – mecanice.

*Oxidul de crom ( $Cr_2O_3$ )* prezintă o rezistență la coroziune și stabilitate termică mai reduse decât amestecurile pe bază de oxid de aluminiu. În schimb, rezistența la uzare este deosebit de mare, având și o capacitate mărită de preluare a șocurilor termice. Temperatura maximă de exploatare a amestecurilor  $TiO_3+Cr_2O_3$  este de aproximativ  $550^\circ C$ , peste această temperatură apărând fenomene accentuate de oxidare [2]. Din aceste materiale se pot obține microstraturi omogene cu o comportare corespunzătoare în medii puternic abrazive sau microstraturi protectoare împotriva fenomenelor de cavitație la turbinele rotative.

Depunerile realizate cu amestecurile  $Cr_2O_3$  cu alți oxizi ceramici, nu sunt solubile în acizi și baze, iar duritatea lor este ridicată peste 60 HRC. Datorită acestei durități ridicate, oxizii de crom se utilizează la realizarea microstraturilor antiuzură din industria tipografică, textilă și chimică.

*Oxidul de aluminiu ( $Al_2O_3$ )* în adaos cu alți oxizi ceramici își mărește ductilitatea și capacitatea de preluare a șocurilor termice la temperaturi ridicate. Temperaturile maxime de exploatare ale acestor amestecuri de pulberi ceramice oxidice variază în funcție de tipul și proporția de elemente de adaos, între  $500^\circ C$  pentru amestecurile  $Al_2O_3+TiO_2$  și maxim  $1200^\circ C$  pentru amestecurile  $Al_2O_3+ZrO_2$ . [2].

Duritatea acestor amestecuri topite este foarte ridicată (55-72 HRC/15N), iar conținutul de  $TiO_2$ , cu toate că reduce ușor duritatea straturilor depuse, mărește tenacitatea și ductilitatea depunerilor prin formarea unui eutectic mai ductil, ce are temperatura de topire mai redusă. Oxidul de aluminiu  $Al_2O_3$  în amestec cu oxizii de

titan ( $TiO_2$ ) cunoaște o utilizare largă de la protecția hard diskurilor destinate tehnicii de calcul, până la microstraturi dielectrice (în amestec cu 3-13%  $TiO_2$ ).

Oxidul de zirconiu ( $ZrO_2$ ) în amestec cu alți oxizi neceramici, devine inert în majoritatea mediilor agresive, dar prezintă o conductivitate termică mai redusă decât a oxizilor de crom. De asemenea, oxidul de zirconiu are o duritate ridicată, putând fi utilizat pentru protecția împotriva uzurii abrazive. Temperatura maximă de exploatare a microstraturilor de  $ZrO_2$  depuse prin pulverizare termică este foarte ridicată, 2400–2500°C, iar oxidul de zirconiu stabilizat prezintă o rezistență la agenți corozivi bazici, fiind un bun izolator electric.

Dioxidul de titan ( $TiO_2$ ) și amestecurile sale cu oxizii de crom au durități mai reduse decât amestecurile ce au la bază oxidul de aluminiu. Astfel, amestecurile  $TiO_2+Cr_2O_3$ , se utilizează la realizarea microstraturilor depuse prin pulverizare în jet de plasmă, ce au o rezistență mai redusă la uzare și la coroziune în diverși agenți corozivi (solubile în  $H_2SO_4$  și în baze), dar cu o rezistență la oboseală mai ridicată [2].

Microstraturile ceramice folosite curent la acoperirile termice pe grosimi de 100 - 800  $\mu m$  se depun cu scopul de a realiza o serie de proprietăți, dintre care se amintesc: rezistența la abraziune, izolarea termică, rezistența la coroziune, rezistența și rezistivitatea electrică.

Aceste proprietăți de excepție și-au găsit aplicații în diferite domenii: aeronautică (turbine și motoare), motoare de autovehicule, instalații și aparatură în industria chimică, în industria petrochimică.

Valoarea economică deosebită și importanța piesei în ceea ce privește condițiile de funcționare, au permis dezvoltarea și folosirea unor materiale ceramice – metalice din ce în ce mai performante, din punct de vedere al proprietăților fizico – chimice, structurale și mecanice. Aceste materiale avansate cu proprietăți superioare au început să fie folosite și în alte domenii, ca de exemplu: încărcarea cu un strat subțire (microstrat) a membranelor de etanșare a unor camere de gaze (oxigen, hidrogen), piese cu efecte optico – magnetice, încărcarea unor suprafețe cu proprietăți caracteristice.

Perfecționarea tehnologiei de fabricație a permis elaborarea de noi materiale combinate ceramico-metalice (cermeturi):  $Y_2O_3+ZrO_2$ ;  $Al_2O_3+ZrO_2$ ;  $Al_2O_3+Y_2O+ZrO_2$ ;  $Fe_2O_3+Al_2O_3+ZrO_2$ ;  $CeO_2+ZrO_2$ ;  $TiO_2+ZrO_2$ ;  $Gd_2O_3+Fe_2O_3$ ;  $Y_2O_3+Fe_2O_3$ ;  $CeO_2+Y_2O_3$ , ce au o granulație fină de 1-100  $\mu m$ , iar forma sferică a particulelor acestora le asigură curgerea liberă, chiar și la granulații sub 10  $\mu m$ .

Caracteristicile principalelor tipuri de pulberi cermet pentru pulverizare termică sunt prezentate în tabelul 1.1 [2].

Tabelul 1.1 Caracteristicile principalelor pulberi de tip cermet [2]

Cermet	Temperatură de topire °C	Caracteristici și domenii de folosire
$Al_2O_3+TiO_2$	2030°C	microstraturi dense, dure, folosite în industria textilă, instalații de pompare
$Zr_2O_3+10Ca$	2600°C	foarte dur, microstraturi rezistente la uzare, protecție anticorozivă
Ni 70% + Al 30%	1600°C	straturi tampon
95Ni+5Al	1440°C	straturi tampon

### 1.3 Carbura de wolfram

Comparativ cu alte carburi refractare, carbura de wolfram, WC, prezintă o stabilitate termodinamică modestă la temperatura mediului. La temperaturi înalte însă, cele mai multe carburi cristalizate în sistemul cubic își pierd rapid duritatea, în timp ce carbura de wolfram are o stabilitate bună. Legat de acest fapt, caracteristicile specifice privind deformabilitatea carbunii de wolfram reprezintă explicația pentru alegerea acestui compus în măsură predominantă ca și component de bază al materialelor dure. O altă caracteristică notabilă a carbunii de wolfram este valoarea mare, a doua după diamant, a modulului de elasticitate. În același timp este de remarcat și buna conductibilitate termică a acestui compus [3].

#### 1.3.1. Diagrama de echilibru fazic a sistemului binar wolfram - carbon (W-C)

În diagrama de fază a sistemului binar W-C, în zona bogată în wolfram (figura 1.6) s-au evidențiat trei compuși stoechiometrici între wolfram și carbon [4]:

- un compus hexagonal,  $W_2C$ , cu trei modificări polimorfe în sistemele cristalografice ale  $PbO_2$ ,  $Fe_2N$ , și  $CdI_2$ , notate cu  $\beta$ ,  $\beta'$ , respectiv  $\beta''$ ;
- un compus cubic, sărac în carbon, cu formula generică  $WC_{1-x}$ , care cristalizează în rețeaua de tip NaCl, notat cu  $\gamma$ ;
- un compus cristalin hexagonal de tip WC notat  $\delta$ .

Compusul de tip  $W_2C$  prezintă omogenitate extinsă în domeniul de concentrații 25,5 - 34 procente atomice de carbon, la temperatura de 2715°C [4].

Această fază provine din reacția eutectoidă între wolframul elementar și  $\delta$ -WC la 1250°C și se topește congruent cu soluția solidă a wolframului la 1715°C și cu  $\gamma$ - $WC_{1-x}$  la aproximativ 2758°C. Faza stoechiometrică  $W_2C$  rezultă ca produs intermediar în procesul de obținere a WC. Faza  $\gamma$  este produsul reacției eutectoide între fazele  $\beta$  și  $\delta$  la 2535°C și se topește la aproximativ 2785°C [3].

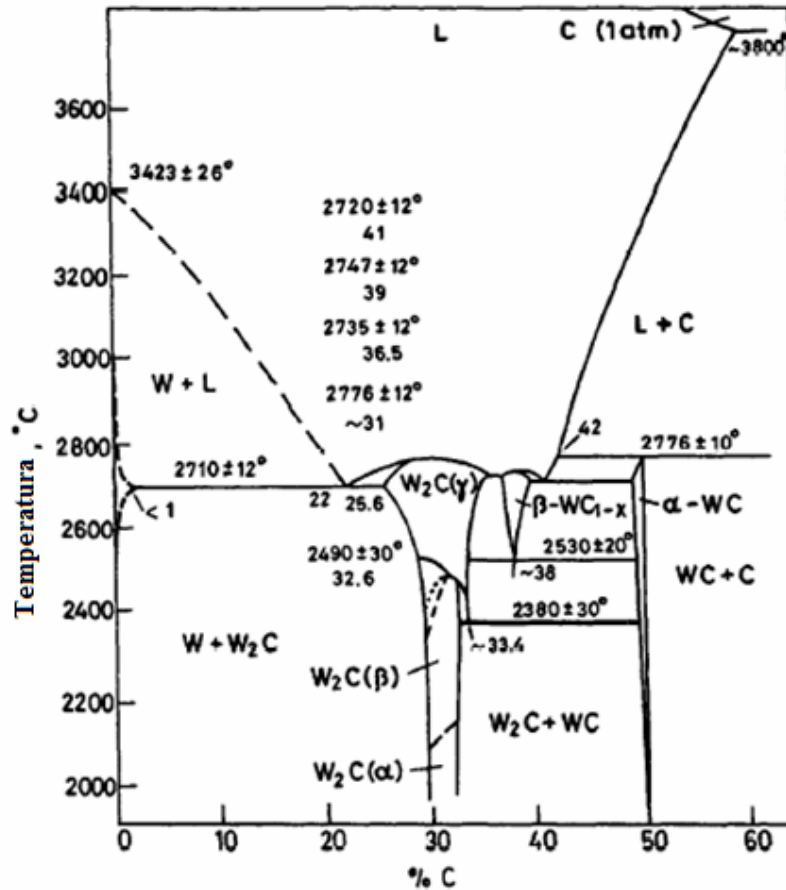


Fig. 1.6 Diagrama de fază W-C [4]

Compusul WC are o rețea hexagonală simplă, iar parametrul de rețea, raportul  $c/a$ , este 0,976 [3, 4].

Produsul WC pur turnat nu se poate utiliza, întrucât compusul corespunzător acestei stoechiometriei, având 6,13% C, nu se topește congruent; după răcire acesta se descompune într-un amestec fragil, format din  $W_2C$ , WC și grafit. La compoziții mai sărace în carbon, prin răcire, se formează amestecuri între WC și  $W_2C$  care se topesc la temperaturi în jur de  $2750^\circ\text{C}$ , formându-se un produs cu duritate ridicată, destul de fragil, care poate fi folosit, însă, la realizarea unor aplicații, cum ar fi matrițele [3, 4, 5].

### 1.3.2 Carbura de wolfram cementată cu cobalt

Termenul de metal dur descrie de obicei aliajele obținute prin metalurgia pulberilor, prin amestecarea a două materiale metalice, dintre care unul este dur (de obicei carburi de tipul  $TiC$ ,  $TaC$ ,  $NbC$ , în principal WC) și celălalt este rezistent (de obicei din grupa fierului, în principal Co) [3].



Rolul cobaltului în carburile cementate este de a se constitui într-o matrice ductilă pentru particulele de carbură de wolfram. Cobaltul este considerat potrivit în acest scop, întrucât are capacitatea de a umecta foarte bine particulele dure. Datorită capacității de umectare, în timpul sinterizării acționează în faza lichidă prin forța capilară, făcând posibilă obținerea unor materiale cu densități considerabile. Sunt cunoscute încercările de a substitui cobaltul, pe post de liant, cu alte metale mai ieftine, cum sunt celelalte două din subgrupa sa (VIIIb), fierul și nichelul. Nu s-au atins, însă, rezistențe la uzare comparabile cu cele obținute în cazul cobaltului [3].

Proprietățile cermeturilor WC-Co sunt în strânsă dependență cu compoziția și structura lor. Orice mică deviație față de compoziția chimică optimă produce separări de faze (grafit sau compuși ternari) [6], faze indezirabile, întrucât duc la degradarea drastică a proprietăților mecanice.

Prin urmare, la sinteza carburilor cementate, carbonul este elementul a cărui proporție trebuie controlată, iar intervalul în care variază concentrația de carbon trebuie să fie foarte îngust, pentru obținerea de proprietăți optime. Acest deziderat poate fi îndeplinit studiind diagrama de echilibru fazic a sistemului WC-Co, figura 1.7.

În acest sistem pot fi obținute 2 tipuri ale fazei  $\eta$  și anume [7, 8]:

1.  $M_{12}C(Co_6W_6C)$  cu compoziție constantă;
2.  $M_6C$  în care compoziția poate varia în limitele stabilite prin formulele chimice:  $Co_{3,2}W_{2,8}C$  la  $Co_2W_4C$  [7, 8].

Tipul  $M_6C$  al fazei  $\eta$  este în echilibru cu faza lichidă, iar în timpul procesului de sinterizare această fază nuclează și crește. Acest fenomen nu numai că face compoziția mai fragilă, dar produce o diminuare a contribuției fazei WC la proprietățile de durificare a compozitului. Tipul  $M_{12}C$  se formează în fază solidă (în timpul răcirii), este reprezentat de grăunți mici distribuiți în toată matricea compozitului, astfel, formarea acestui tip de compus dispersat nu contribuie într-o măsură prea mare la fragilizarea efectivă a compozitului [7,8].

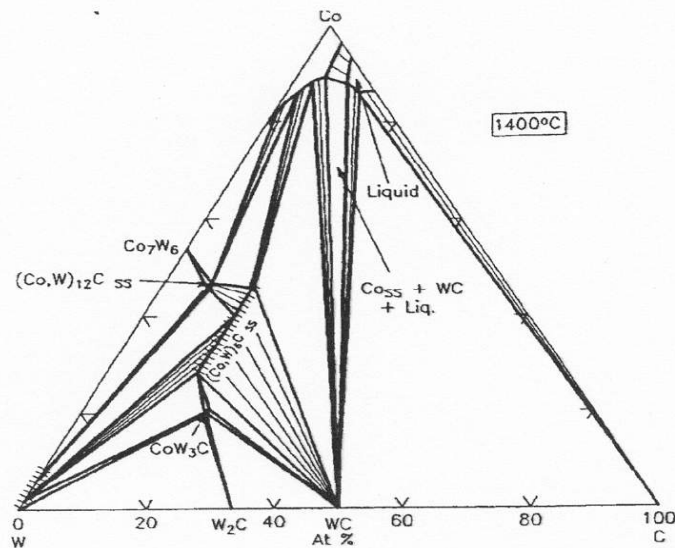


Fig. 1.7 Secțiune izotermă (la 1425 °C) prin diagrama de echilibru fazic a sistemului ternar WC-Co [7]

Pentru inhibarea creșterii grăunților de carbură de wolfram în carburile cementate, în special cu cobalt, se utilizează frecvent alți compuși refractari.

### 1.4 Proprietățile materialelor cermet de tipul WC-Me (unde Me =Fe, Ni sau Co)

Proprietățile sunt influențate de compoziție și microstructură, după cum urmează [6, 9]:

- duritatea crește cu scăderea conținutului de cobalt;
- duritatea crește pe măsură ce scade dimensiunea medie a particulelor de carbură de wolfram.

Diminuarea concentrației cobaltului în compozit și a dimensiunii particulelor de carbură de wolfram sub anumite limite poate afecta rezistența la rupere. În general, materialele astfel pregătite reprezintă o clasă de carburi cementate cu o microstructură distinctivă și proprietăți fizice superioare. În termeni de microstructură, în funcție de proprietăți și performanțe, câteva exemple de cermeturi sunt prezentate în tabelul 1.2 și tabelul 1.3 [9].

Tabelul 1.2 Tipuri de cermeturi [9]

Material	Conținut de cobalt [%]	Dimensiune medie a grăunților [ $\mu\text{m}$ ]
WC-Co	4-25	0,2-10
WC-(Ni,Cr)	4-20	0,5-2
WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co	4-15	0,5-2

Tabelul 1.3 Proprietățile unor cermeturi cu concentrații diferite de material de cementare [8, 9]

Cermet	Duritatea HV	Modulul de elasticitate, GPa	Rezistența la rupere transversală, MPa	Coefficientul de expansiune termică, $10^{-6}/\text{K}$	Conductivitatea termică, W/m·K	Densitatea, g/cm <sup>3</sup>
WC-20%Co	1050	490	2850	6,4	100	13,55
WC-10%Co	1625	580	2280	5,5	110	14,50
WC-3%Co	1900	673	1600	5,0	110	15,25
WC-10%Co-22%(Ti, Ta, Nb)C	1500	510	2000	6,1	40	11,40

Comparativ, materialele dure alternative (TiC, TaC, NbC) utilizate au următoarele însușiri, față de carbura de wolfram [9]:

- Co, (Ni), (Fe): prezintă tenacitate și rezistență la coroziune;
- WC: prezintă duritate, o bună capacitate de umectare față de cobalt;

- TiC, Ti(C,N): prezintă duritate mai mare decât carbura de wolfram, conductivitate termică mai mică, solubilitate mai mică în aliaje de fier, este un component principal în materialele de tip cermet;
- (Ta, Nb)C: are proprietăți la temperatură ridicată îmbunătățite, față de carbura de wolfram, și de asemenea mai bună rezistență la șoc;
- VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> : este un inhibitor de creștere a grăunților materialelor dure de tip WC-Co
- Mo<sub>2</sub>C: are capacitate de umectare sporită față de Ti(C, N) în materialele tip cermet.

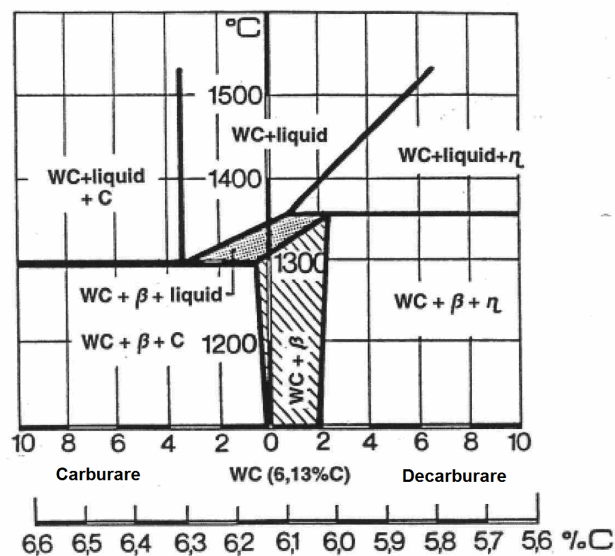


Fig. 1.8 Secțiune verticală (corespunzătoare concentrației 16 % Co) prin diagrama de fază a sistemului ternar W-C-Co [9]

Din figura 1.8, unde C reprezintă conținutul de carbon în compusul carbură de wolfram, se observă variația conținutului de carbon, respectiv supracarburare și subcarburare, evaluare raportată la conținutul de carbon, corespunzător compoziției stoichiometrice a carburii de wolfram (6,13 % C).

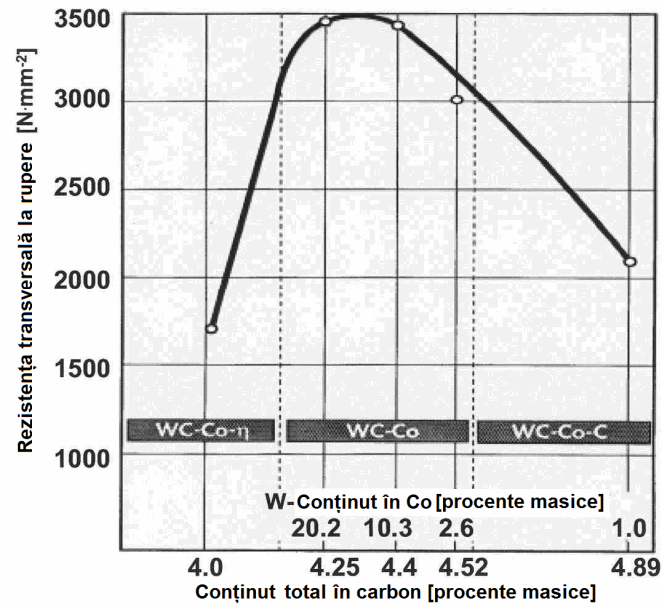


Fig. 1.9 Rezistența transversală la rupere a compozitului WC-25Co - în funcție de conținutul de W din liant și în funcție de conținutul total de carbon [9]

La raportul atomic W : C,  $a \gg 1$ , precipită faza  $\eta$ , care împreună cu carbonul liber produce deteriorarea performanțelor cermetului, în special rezistența transversală la rupere, figura 1.9 [9].

## **Capitolul 2**

# **METODE DE OBȚINERE A STRATURILOR DE TIP CERMET PRIN PULVERIZARE TERMICĂ**

Pulverizarea termică a materialelor a fost inițiată în jurul anului 1909, atunci când Max U. Schoop, producător de armament, a încercat să protejeze de distrugere zidul pe care realiza testele de tragere, cu ajutorul unei table metalice. Primul brevet de invenție legat de pulverizarea termică a fost depus de către Schoop pe 30 martie 1915, iar pistolul Schoop este foarte asemănător cu cele moderne [11, 14]. De atunci, procedeul s-a îmbunătățit și au fost dezvoltate noi variante, de la cele care utilizează flacăra oxi-acetilenică, la arcul electric, jetul de plasmă, la pulverizarea cu flacără de mare viteză. Procedeul conex sudării, pulverizarea nu a cunoscut totuși o dezvoltare puternică decât în ultimii treizeci de ani, deși necesită tehnologii și echipamente relativ simple și are aplicații multiple în diverse domenii.

Astfel, prin pulverizare se pot obține microstraturi rezistente la uzare, la șocuri termice, la coroziune, izolante din punct de vedere termic sau electric, microstraturi și straturi artificiale, supraconductoare, biocompatibile etc. Față de alte procedee, aplicate în scopuri similare (imersare în metal topit, difuzie, placare, acoperiri galvanice), obținerea straturilor prin pulverizare termică are următoarele avantaje:

- încălzirea metalului suport este moderată, astfel încât probabilitatea de apariție a tensiunilor interne sau a fisurilor este scăzută;
- se poate executa în afara atelierului și pe suprafețe oricât de mari;
- se pot executa acoperiri pe suport combustibil ca lemn, textile etc.

Ca dezavantaje principale se pot menționa neomogenitatea și porozitatea microstraturilor, figura 2.1 [2, 10].

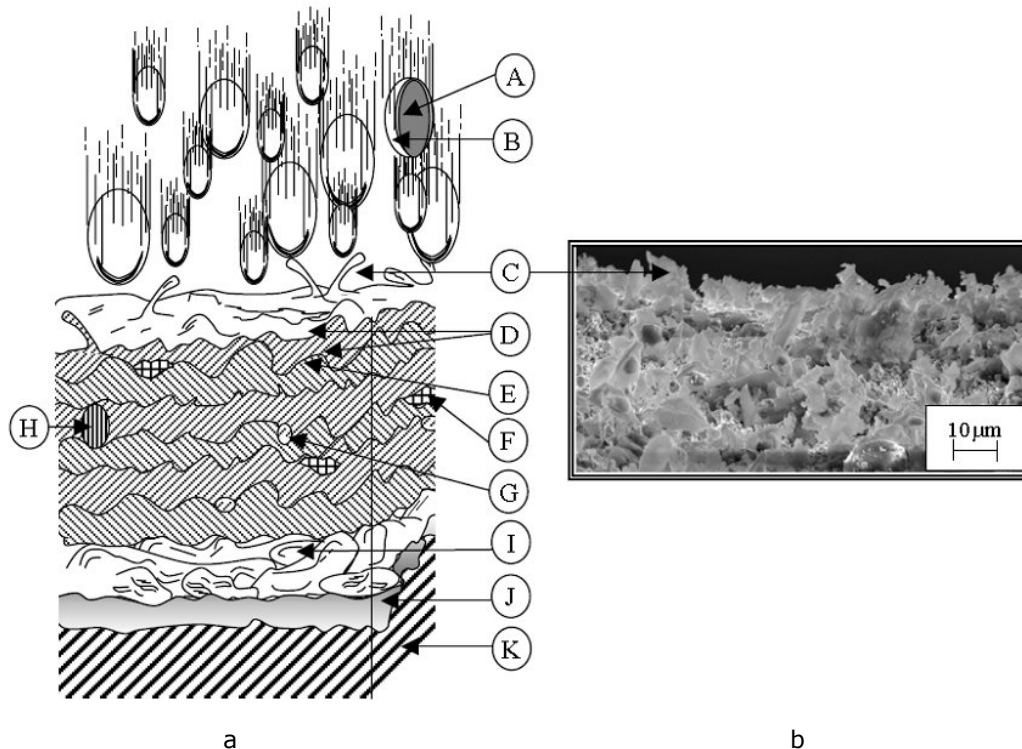


Fig. 2.1 a. Schema secțiunii transversale printr-un strat pulverizat termic, b. Microstructură ce prezintă efectul de împrăștiere a particulelor pe suprafața straturilor WC-Co [2, 10]

- A: Particula secționată, centrul acesteia este în stare lichidă;
- B: Stratul de oxid format pe particulă în timpul depunerii;
- C: "Împroșcarea" particulelor depuse;
- D: Formarea oxizilor pe suprafața stratului;
- E: Aderența interlaminară a două straturi formate prin treceri individuale ale materialului de depus;
- F: Alierea a două particule;
- G: Porii sau oxizii formați din cauza bulelor de aer;
- H: Particulele netopite;
- I: Lamelle individuale care formează straturi individuale;
- J: Strat de revenire;
- K: Material substrat.

Cele mai utilizate procedee de pulverizare termică folosite la depunerea straturilor cermet sunt: pulverizarea cu flacără, pulverizarea cu plasmă în atmosferă (APS) și pulverizarea cu flacără de mare viteză (HVOF).

## 2.1 Pulverizarea cu flacără

Această metodă de pulverizare permite realizarea de straturi din materiale foarte greu fuzibile. Procesul constă din arderea unui amestec oxigen/gaz combustibil (acetilenă, propan, hidrogen, etc.), ce produce o flacără, în care

materialul de depus este injectat, topit și accelerat de către gazele aflate la presiune înaltă, către suprafața materialului pe care se dorește pulverizarea. Există două tehnici de depunere prin pulverizare cu flacără, în funcție de forma sub care se prezintă materialul de depunere (pulbere sau sârmă). În figura 2.2 este prezentat principiul metodei de pulverizare cu flacără oxigaz și material de adaos în stare pulverulentă.

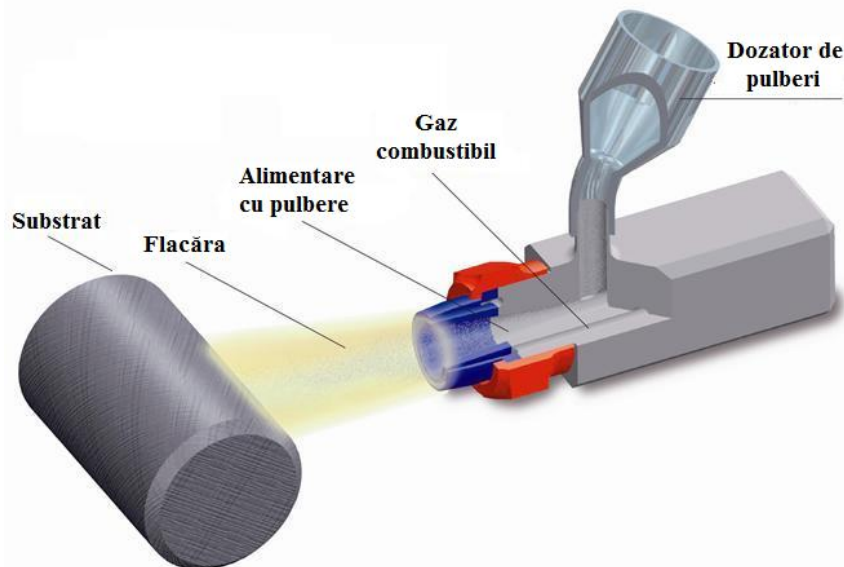


Fig. 2.2 Principiul metodei de pulverizare cu flacără și material de adaos sub formă de pulbere [12]

În cazul pulverizării cu flacără oxigaz, materialul de adaos sub formă de sârmă sau bară este alimentat prin orificiul central al arzătorului și topit cu flacăra. Jetul de aer comprimat pulverizează materialul topit în mici fragmente, care se depun pe suprafața de prelucrare. Alimentarea cu sârmă sau bară se produce cu viteză constantă, generată de mișcarea de rotație a unor role puse în mișcare de o turbină ce funcționează cu aer comprimat (utilizat și pentru pulverizare) sau cu ajutorul unui motor electric. Diametrul sârmei nu depășește, de obicei, 3 mm.

În cazul în care materialul de adaos utilizat este sub formă de pulbere, acesta este alimentat în arzător prin partea superioară dintr-un dozator și antrenat către materialul țintă, de către un flux de gaz transportor (amestec oxigen / gaz combustibil); la ieșirea din ajutoraj pulberea intră în flacăra și are loc încălzirea sa. În instalațiile ce folosesc ca material de adaos pulberi, ca și cele ce folosesc sârme, alimentarea materialului de pulverizare în flacăra și accelerarea particulelor topite formate poate fi realizată cu un jet de aer comprimat.

Prin deplasarea particulelor de material în flacăra are loc încălzirea continuă a acestora. Datorită prezenței aerului comprimat în flacăra, o parte din aceasta prezintă un caracter puternic oxidant. Temperatura flăcării nu depășește 2850°C și, de aceea, această metodă nu poate fi utilizată pentru a obține straturi din metale cu temperaturi de topire mai ridicate.

În ambele tehnici de pulverizare (cu sârmă sau pulbere) picăturile de metal în stare topită lovesc suprafața substratului, sunt împrăștiate datorită energiei lor cinetice, se solidifică, formarea stratului de acoperire având loc prin suprapunerea

unui număr mare de astfel de picături. Performanțele procedurii de pulverizare cu flacără sunt prezentate în tabelul 2.1.

Tab. 2.1 Performanțele procedurii de pulverizare cu flacără [11]

Variantă procedeu	Material de adaos sub formă de pulbere	Material de adaos sub formă de sârmă
Proprietate		
Temperatura sursei termice	2600 – 3100°C	2600 – 3100°C
Viteza particulelor	≤ 75 m/s	≤ 180 m/s
Valoarea porozității uzuale	5%	5%
Cantitatea de oxizi (acoperiri metalice)	15%	15%
Rezistența îmbinării	≤ 17 MPa	≤ 20 MPa

## 2.2 Pulverizarea în jet de plasmă

Procedul de pulverizare termică cu jet de plasmă completează procedeele clasice și se aplică și gamei de materiale performante cu puncte de topire ridicate.

În principiu, procedeul constă în trecerea materialului de adaos sub formă de pulbere (mai rar sârmă), prin jetul de plasmă, obținut prin amorsarea unui arc electric, între electrodul de wolfram (-) și ajutorul de cupru al generatorului de plasmă (+). Datorită temperaturii înalte, materialul se topește și este antrenat de jetul de gaz spre piesa de prelucrat. Particulele ajunse pe suprafața piesei, în stare plastică, aderă pe aceasta, având loc o ancorare mecanică, motiv pentru care rugozitatea substratului este un parametru important în comportarea stratului.

Straturile obținute prin metoda de pulverizare în plasmă sunt caracterizate prin densități ridicate și aderență bună la materialul de bază, formându-se materiale noi, performante [10-13, 94].

Ca principale dezavantaje ale metodei pot fi citate: productivitatea redusă, asociată cu nivel ridicat de zgomot și concentrația ridicată a radiațiilor ultraviolete. La toate acestea se asociază valoarea ridicată a costului instalațiilor și întreținerii acestora.

Schema de principiu a procedurii de pulverizare în jet de plasmă este prezentată în figura 2.3.



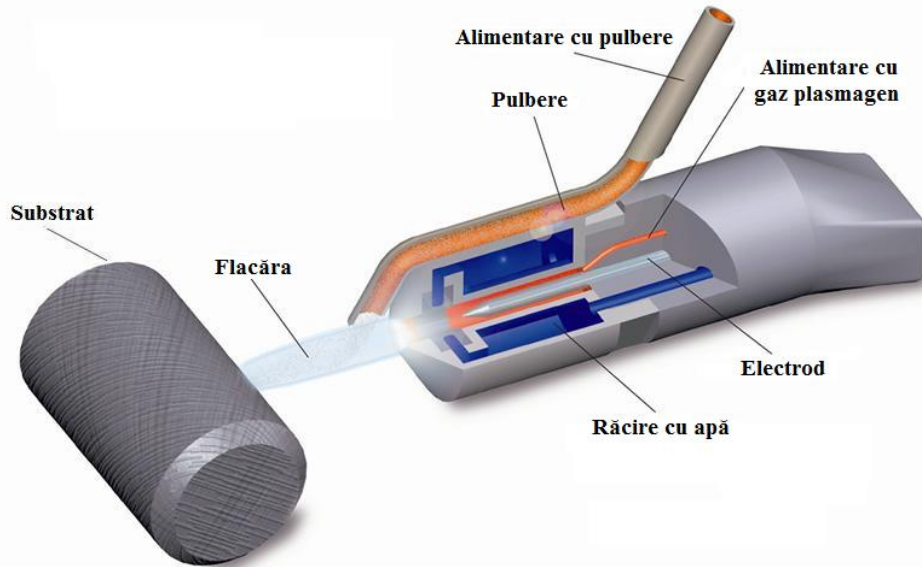


Fig. 2.3 Schema de principiu a procedurii de pulverizare în jet de plasmă [12]

Datorită efectului puternic de comprimare a jetului de plasmă în interiorul ajutorului prin efecte termodinamice de răcire și de strangulare magnetică, se obțin temperaturi ridicate și viteze mari ale jetului de gaz ionizat.

Temperatura și viteza jetului de plasmă depind de natura și debitul de gaz plasmagen, precum și de geometria și parametrii tehnici ai generatorului de plasmă.

Gazele plasmagene utilizate la pulverizare în jet de plasmă sunt: argonul, azotul, amestecurile de gaze  $Ar+H_2$ ,  $Ar+He$ ,  $N_2+H_2$ ,  $N_2+He$  etc. Alegerea gazului plasmagen se face în funcție de natura pulberii utilizate (temperatura de topire) și de comportarea acesteia, din punct de vedere chimic, la temperatura jetului de plasmă, în prezența gazului ales.

În general, se preferă utilizarea gazelor biatomice, care transferă pulberii o cantitate de căldură mai mare decât cele monoatomice, dacă nu se impun anumite proprietăți gazului plasmagen, în privința comportării lui din punct de vedere chimic, față de pulberea folosită.

În mod obișnuit, pulberea se introduce în jetul de plasmă, prin intermediul unui gaz transportor, în direcție radială. Prin suprapunerea vitezei radiale a pulberii cu viteza axială a jetului de plasmă și datorită gradientilor mari de viteză, particulele de pulbere au traiectorii diferite, care depind și de granulația (densitatea și configurația geometrică) pulberii.

Printre performanțele procedurii de pulverizare în jet de plasmă se numără cele prezentate în tabelul 2.2.

Tab. 2.2 Performanțele procedurii de pulverizare în jet de plasmă [11]

Proprietate	Valoare
Temperatura sursei termice	$\leq 15\ 000^\circ\text{C}$
Viteza particulelor	$\leq 300\ \text{m/s}$
Valoarea porozității uzuale	0,5% - 5%
Cantitatea de oxizi (acoperiri metalice)	0,5% - 3,0%
Rezistența îmbinării	$\leq 35\ \text{MPa} - 70\ \text{MPa}$

## 2.3 Pulverizarea cu metoda HVOF (High Velocity Oxygen Fuel Spraying)

### 2.3.1 Principiul metodei

Metoda a fost dezvoltată în anii '80 de către Browning și Witfield, care au depus pulberi metalice prin această metodă, folosind tehnologii specifice motoarelor de rachete.

Pentru realizarea straturilor prin metoda HVOF se folosește un amestec oxigen-gaz combustibil. Pentru sistemele de pulverizare care utilizează combustibil gazos, se pot utiliza propilena, propanul, hidrogenul sau gaze naturale, în timp ce în cazul instalațiilor care utilizează combustibil lichid se utilizează kerosenul. Materialul care se depune, aflat sub formă pulverulentă, este alimentat axial în pistolul de pulverizare cu ajutorul unui gaz purtător, care, de regulă, este azotul. Combustibilul este apoi amestecat cu oxigenul în interiorul pistolului, și apoi ejectat printr-o duză, amestecul fiind apoi aprins în exteriorul pistolului (figura 2.4). Flacăra produsă, cu temperaturi de până la 2750°C [3], înconjoară și încălzește uniform pulberea. Jetul de gaz purtător proiectează particulele de pulbere cu viteză foarte mare (aproximativ 1-2 Mach, 1 Mach = 340 m/s) pe suprafața substratului. Datorită energiei cinetice ridicate, transferată particulelor în timpul procesului, nu este necesar ca pulberea să fie complet topită. Particulele de pulbere sunt aduse într-o stare topită sau semi-topită și aplatizate la impactul cu substratul, unde se răcesc și se solidifică, pentru a forma stratul depus. Straturile obținute sunt omogene și au o structură fină, prezentând tensiuni reziduale interne reduse și porozitate scăzută [13].

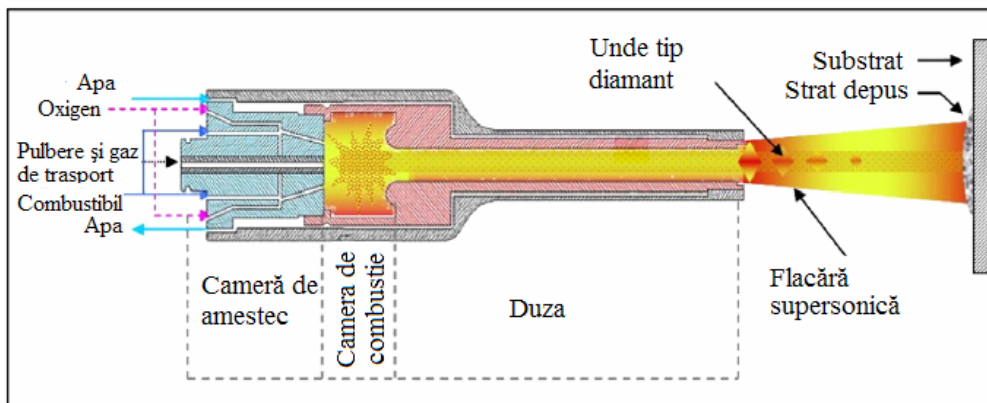


Fig. 2.4 Schema de principiu a procedurii de pulverizare prin metoda HVOF [17]

Metoda HVOF de pulverizare termică este complexă și cuprinde fenomene legate de combustie, turbulențe, fluxuri compresibile, interacțiuni multifazice, tranziții subsonice-supersonice, deformare și solidificarea particulelor. În timpul pulverizării termice cu procedeul HVOF apar patru fenomene fizico-chimice importante în fluxul termic, reprezentate în figura 2.5.

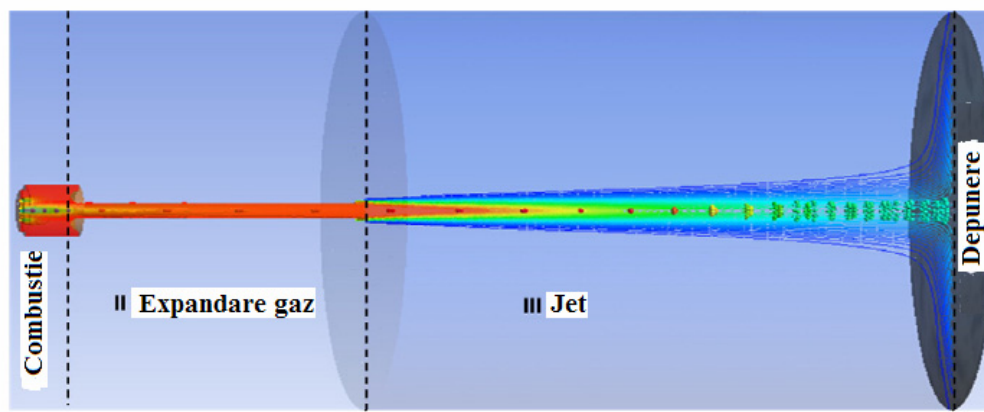


Fig. 2.5 Procesele fizico-chimice ce apar în timpul procedurii de pulverizare termică HVOF [17]

În etapa întâi, are loc transformarea energiei chimice în energie termică prin oxidarea combustibilului în camera de combustie.

În etapa a doua se realizează conversia energiei termice în energie cinetică, prin expandarea prin duză și transferul energiei de la gaze la particule, iar în etapa a treia se obține, în duză, presiunea jetului necesară procesului de pulverizare termică. Forma lamelară a particulelor este datorată fenomenului de conversie a energiei cinetice și termice (etapa a patra), prin care particulele cu forma inițială sferică se deformează la contact cu suprafața substratului.

Proprietățile stratului depus prin metoda HVOF depind de microstructura stratului depus, care, la rândul ei este influențată de starea fizică și chimică a particulelor lamelare, în momentul impactului cu substratul. Calitatea stratului depus prin metoda HVOF depinde totodată în mare măsură de parametrii procesului de pulverizare termică (puritatea gazelor folosite, dimensiunea pulberilor, presiunea din camera de combustie datorată raportului combustibil/oxigen, distanța de pulverizare, temperatura și viteza particulelor etc.).

Există mai multe tipuri de arzătoare. Diferențele constructive dintre arzătoarele HVOF depind de: locul în care injectează pulberea, tipul de combustibil folosit și starea lui (gazoasă sau lichidă), modul de răcire (apă sau aer comprimat), tipul camerei de combustie, tipul arzătorului, tipul geometriei duzei de ieșire. Toți acești factori influențează temperatura și viteza particulelor cu care se efectuează pulverizarea termică. Datorită presiunii foarte ridicate a gazelor utilizate la producerea flăcării HVOF, de ordinul 3-9 bar, viteza flăcării, care antrenează particulele în jetul de pulverizare este foarte mare, fiind superioară vitezei de lucru de alte procedee de pulverizare termică (pulverizarea cu flacără clasică, pulverizarea cu arc electric, pulverizarea în jet de plasmă). În pistolul de pulverizare se pot folosi gaze combustibile, care separă aceste presiuni ridicate. Combustibilii folosiți în stare lichidă sau gazoasă la pulverizarea HVOF sunt: acetilena ( $C_2H_2$ ); metanul ( $CH_4$ ); etilena ( $C_2H_4$ ); propanul ( $C_3H_8$ ); propilena ( $C_3H_6$ ); hidrogenul ( $H_2$ ); kerosenul [10, 15, 16].

Cele mai bune performanțe sunt obținute la utilizarea unei duze convergente-divergente [17]. Datorită expandării gazelor prin duza convergentă-divergentă, energia termică este transformată în energie cinetică, conducând la creșterea vitezei gazului de-a lungul direcției fluxului. Gazul este accelerat cu viteze

supersonice, atingând viteze de 2 Mach la ieșirea din duză. Datorită faptului că presiunea la ieșire din duză este mai mică decât presiunea ambiantă, jetul este expandat și ajustat la temperatura ambiantă prin „șocuri diamant” (figura 2.6).

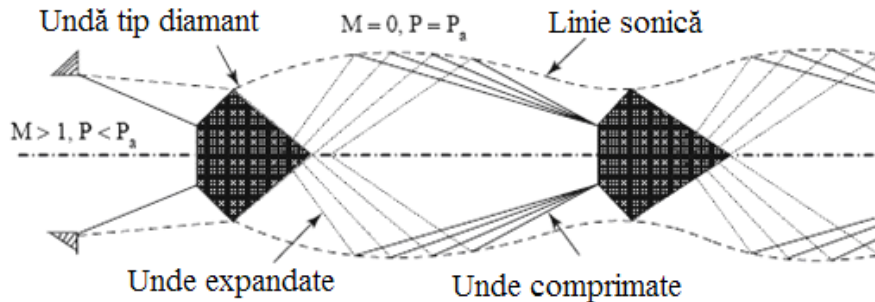


Fig. 2.6 Structura schematică a undelor în jetul de gaz supraexpandat [17]

În această zonă, temperatura gazului variază pe direcția longitudinală, dar și radială. Distribuția neuniformă a temperaturii gazului în jetul de gaz determină atragerea particulelor de pulverizat, ce intră în jetul de gaz creat în camera de combustie, care pot să aibă diferite traiectorii și diferite temperaturi. În figura 2.7 este prezentată evoluția vitezelor radiale ale gazului în diferite locații ale jetului de gaz. Se observă că, în apropierea substratului, viteza axială tinde să scadă, în timp ce viteza radială are valori mari.

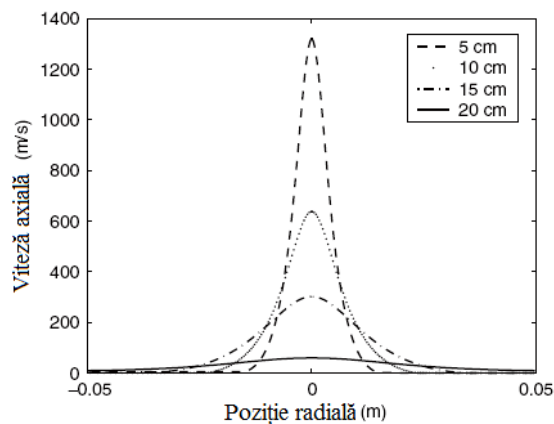


Fig. 2.7 Viteza gazului pe direcție radială în funcție de viteza axială [17]

Microstructura straturilor depuse prin pulverizare termică cu metoda HVOF depinde foarte mult de viteza particulelor și de temperatura acestora la impactul cu substratul. Cu cât viteza particulelor este mai mare, straturile obținute sunt mai dense. De asemenea, este importantă menținerea temperaturii particulelor la valori ridicate în zona de impact cu substratul și în același timp evitarea supraîncălzirii particulelor, în special la realizarea de depuneri nanostructurate. Viteza și temperatura particulelor la impactul cu substratul pot fi influențate de următorii parametri: presiunea camerei de combustie, raportul oxigen/combustibil, dimensiunea particulelor, viteza de injectare a particulelor, distanța de pulverizare.

S-a studiat [18] influența dimensiunii particulelor de pulverizat asupra modului de desfășurare a procesului de pulverizare. S-a constatat (figura 2.8) că particulele de dimensiuni mici ( $1\ \mu\text{m}$ ) ating cele mai mari viteze în timpul procesului de pulverizare, în timp ce particulele de dimensiuni mai mari ( $50\ \mu\text{m}$ ) au viteze mai mici ( $380\ \text{m/s}$ ).

Din punct de vedere al temperaturii atinse de particule în timpul pulverizării termice s-a constatat [18] că particulele de dimensiuni mici ( $1\ \mu\text{m}$ ) au cele mai mari temperaturi ( $2000\ \text{K}$ ), în timp ce particulele de dimensiuni mai mari ( $50\ \mu\text{m}$ ) au temperaturi mai mici ( $\approx 1000\ \text{K}$ ). Temperatura particulei la impact depinde de locația injectării, dacă particulele au dimensiunea mai mare de  $10\ \mu\text{m}$ . De exemplu, temperatura particulelor poate să difere în funcție de poziția de injectare. Efectul unghiului de injectare devine neglijabil asupra temperaturii particulelor, dacă dimensiunea acestora este mai mare.

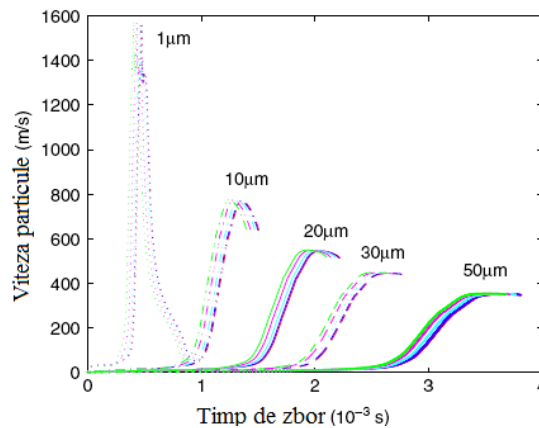


Fig. 2.8 Evoluția vitezei axiale a particulelor pulverizate [18]

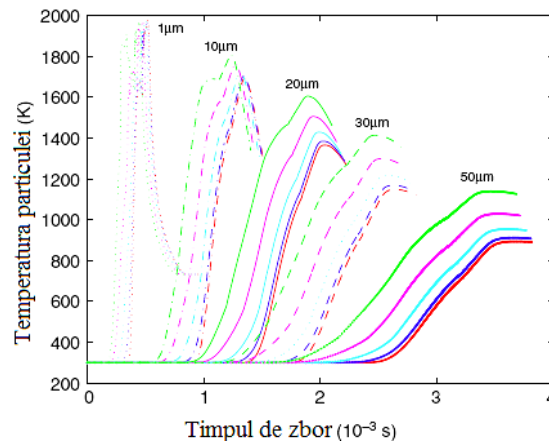


Fig. 2.9 Evoluția temperaturii particulelor în funcție de timpul de zbor [18]

În figura 2.10 este prezentat profilul traiectoriei particulelor în fluxul de gaz.

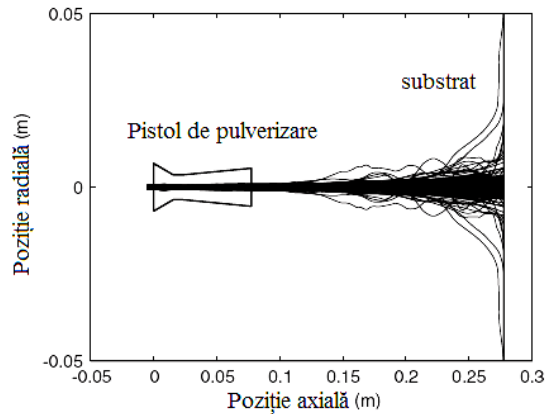


Fig. 2.10 Traiectoriile particulelor de diferite dimensiuni injectate în jetul de gaz în diverse poziții radiale [18]

Se observă că majoritatea particulelor sunt concentrate de-a lungul axei de simetrie a duzei de pulverizare, particulele sunt direcționate spre substrat, unde vor avea viteze radiale. Particulele de dimensiuni mici ( $1 \mu\text{m}$ ) sunt puternic influențate de fluxul de gaz și de fluctuațiile acestuia, aceste particule având traiectorii aleatorii. Există posibilitatea ca o parte din aceste particule să părăsească fluxul de gaz și să nu fie depuse pe substrat.

În figura 2.11 sunt prezentate vitezele pe care particulele le ating în timpul pulverizării cu metoda HVOF, în funcție de dimensiunea acestora [18].

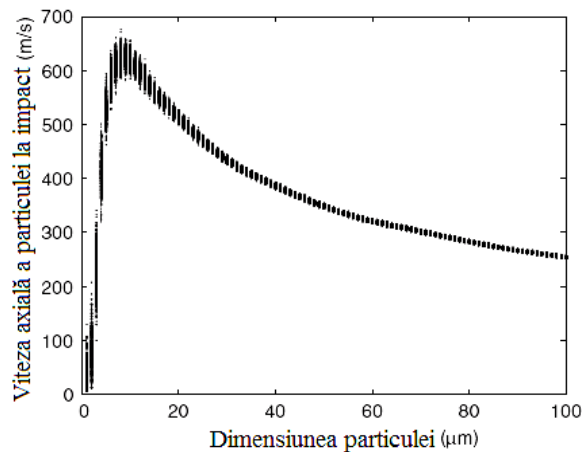


Figura 2.11 Vitezele axiale ale particulelor funcție de dimensiunea acestora [18]

Se observă că particulele cu dimensiuni mici, sub  $20 \mu\text{m}$ , prezintă un maximum de viteză axială de impact de  $650 \text{ m/s}$ , după care pe măsura creșterii dimensiunii particulelor, vitezele axiale ale acestora scad, ajungând ca la o dimensiune de  $100 \mu\text{m}$  să se atingă viteze sub  $300 \text{ m/s}$ .

În figura 2.12 este prezentat impactul particulelor cu substratul sub diferite unghiuri.

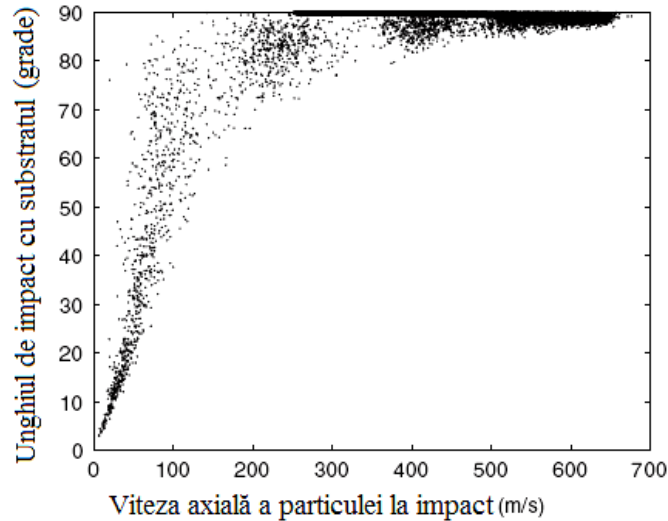


Fig. 2.12 Influența unghiului de impact asupra vitezei axiale a particulelor [17]

Odată cu creșterea unghiului de impact crește și viteza axială a particulelor la impact, la unghiul de  $90^\circ$  obținându-se o viteză maximă de 600 m/s [17].

S-a observat că nu toate particulele sunt depuse pe substrat, chiar dacă poziția pistolului de pulverizare este perpendiculară pe substrat. Acest lucru se datorează faptului că o parte din particule vor avea, la impactul cu suprafața, viteze radiale mari, rezultate din distribuția radială a particulelor.

În figura 2.13 este prezentată influența temperaturii particulelor la impactul cu substratul, funcție de dimensiunea acestora.

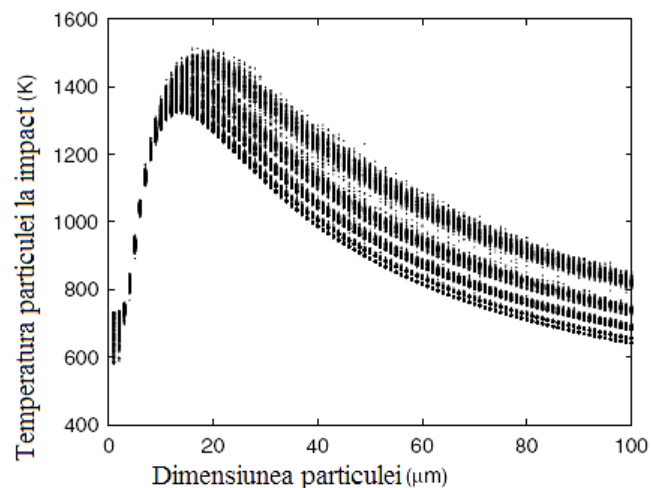


Fig. 2.13 Variația temperaturii particulelor la impact funcție de dimensiunea lor [19]

Maximul valorii vitezei și temperaturii particulelor este atins, de regulă, în particulele de dimensiune medie. Când particule de aceeași dimensiune au traiectorii diferite (datorită fluctuațiilor aleatoare în gaz sau locurilor diferite de injectare în fluxul de gaz) ele pot atinge viteze și temperaturi diferite la impact [19].

Un sistem complex de pulverizare cu metoda HVOF este alcătuit, de regulă, din trei componente (figura 2.14):

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

Sistemul principal este alcătuit din:

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

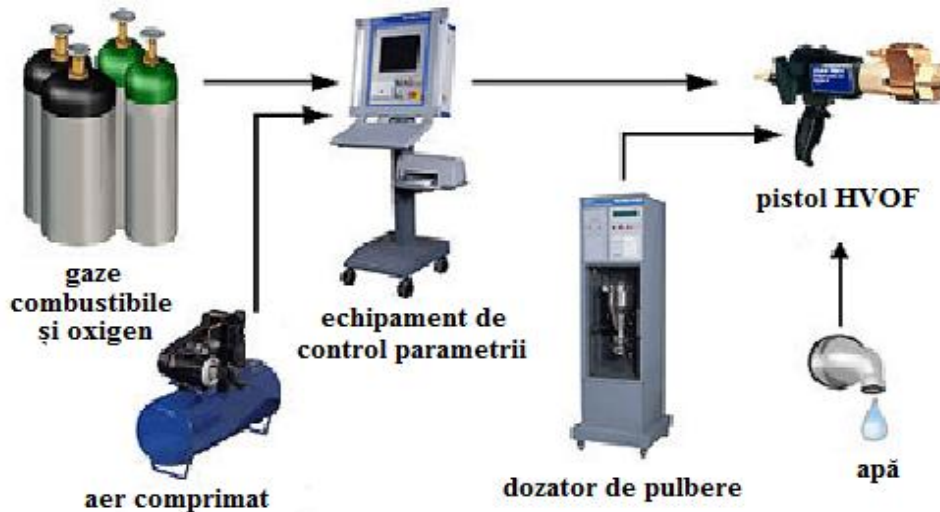


Fig. 2.14 Schema de principiu a unui sistem de pulverizare HVOF [13]

În componența sistemului de manipulare intră, de regulă, toate componentele necesare pentru controlul mișcării și poziționării pistolului HVOF, față de piesa pe care se va realiza depunerea.

Sistemul periferic include sistemul de circulație a apei de răcire pentru pistol, fiind necesar, de obicei, și un sistem de răcire cu aer a piesei de prelucrat. În plus este necesară o cabină izolată fonic [20].

O parte dintre performanțele procedurii HVOF sunt enumerate în tabelul 2.3.

Tab. 2.3 Performanțele procedurii de pulverizare HVOF [11]

Proprietate	Valoare
Temperatura sursei termice	$\leq 2\ 700^{\circ}\text{C}$
Viteza particulelor	$\leq 750\ \text{m/s}$
Valoarea porozității uzuale	0,2% - 2%
Cantitatea de oxizi (acoperiri metalice)	0,5% - 5,0%
Rezistența îmbinării	$\geq 70\ \text{MPa}$



Printre avantajele metodei HVOF pot fi enumerate [13, 15, 16]:

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

Principalele aplicații tipice pentru pulverizarea termică a pulberilor unice și cermeturilor, de obținere a microstraturilor și straturilor cu procedeul HVOF sunt în:

- Industria ambalajelor, la valțuri canelate;
- Industria tipografică, la valțuri profilate;
- Industria chimică și petrochimică, la valve cu bilă de dimensiuni mari, la armături, la reactoare;
- Industria aerospațială pentru motoare și scuturi termice;
- Industria medicală, la realizarea implanturilor [99];
- Industria metalurgică, la cilindri de laminare, șuruburi de antrenare, role speciale, discuri și sisteme de trefilare etc.

O tendință actuală este aceea de a se extinde pulverizarea termică prin metoda HVOF la obținerea microstraturilor pentru suprafețe mici interioare cât mai reduse în diametru, prin construcția unor arzătoare cu gabarit cât mai scăzut posibil (microarzătoare).

### **2.3.2 Sistemul de pulverizare ID CoolFlow al firmei Thermico GmbH and Co**

Cel mai nou sistem de pulverizare dezvoltat de firma Thermico GmbH and Co Germania are drept componentă principală un pistol de pulverizare de tip ID CoolFlow HP (figura 2.15). Spre deosebire de sistemele de pulverizare anterioare, dezvoltate de această firmă (Carbide-Jet, Top Gun K, Osu Carbide Jet), cu ajutorul arzătorului de tip ID CoolFlow se pot pulveriza suprafețe interne și piese cu geometrie complexă, cu implicații ergonomice [21, 22], în timpul procesului având loc o încălzire joasă sau moderată a piesei de pulverizat. El a fost construit astfel încât flacăra să atingă viteze supersonice deja în interiorul pistolului. Acest fenomen conduce la mărirea vitezei de proiectare a particulelor (aproximativ 600 până la 650 m/s) și suplimentar are loc o încălzire eficientă a acestora, care raportată la cantitatea de gaz folosită, va permite o rată de depunere mult mai ridicată.



Fig. 2.15 Arzătorul de tip ID CoolFlow [15]

Caracteristicile tehnice ale sistemului ID CoolFlow sunt următoarele:

- debitul de oxigen: 200-500 l/min;
- debitul de hidrogen: 40-150 l/min;
- debitul de kerosen: 1-5 l/h;
- presiunea în camera de ardere: 7-18 bar;
- gazul purtător: azot  $N_2$  – 4-10 l/min;
- mediul de răcire: apa;
- presiunea mediului de răcire: 8 bar;
- puterea instalației de răcire: 17-40 kW;
- greutatea: 2,3 kg;
- cel mai mic diametru intern posibil de pulverizat: 150 mm.

În camera de ardere se ajunge la presiuni de 18 bari, flacăra fiind obținută prin arderea amestecului kerosen – oxigen. Pentru obținerea și stabilizarea flăcării se folosește hidrogenul. Pulberea este alimentată și dozată radial prin intermediul gazului purtător (azotul în cazul acestei instalații), cu ajutorul dispozitivului de dozare (figura 2.16) către flacăra, unde este topită și apoi ejectată pe suprafața substratului.

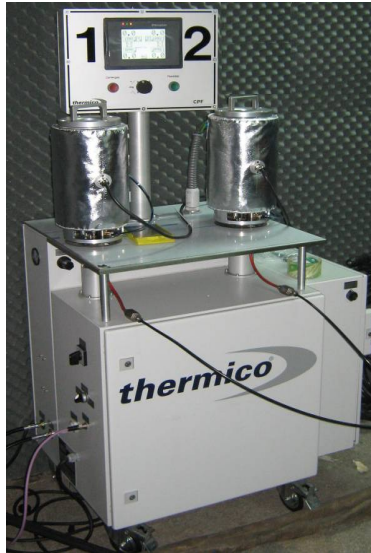


Fig. 2.16 Dozatorul de pulbere



Fig. 2.17 Modulul de comandă

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

Modulul de comandă (figura 2.17) asigură stabilitatea și reproductibilitatea procesului de pulverizare, are o construcție compactă tip bloc, cu dimensiuni reduse și conține: unitatea de control a oxigenului, unitatea de control a hidrogenului și azotului, precum și unitatea de control a kerosenului și a apei de răcire. Computerizarea procesului permite selecția următorilor parametri: tipul pistolului, parametrii procesului de pulverizare, presiunea gazului de intrare, debitul apei de răcire, debitul de kerosen, oxigen, hidrogen, presiunea în camera de ardere etc.

Având în vedere că în timpul pulverizării prin metoda HVOF se produc niveluri de sunet ce ating circa  $125\text{ dB}$ , procesul trebuie să se desfășoare într-o cabină izolată fonic. Pereții acesteia conțin un material izolator fonic, reducându-se, astfel, la exterior sunetul la o valoare acceptabilă pentru urechea umană, de circa  $75\text{ dB}$ .



Fig. 2.18 Cabina izolatoare fonic a echipamentului de pulverizare termică

Pentru a realiza sistemul izolator al echipamentului de pulverizare termică produs de firma Thermico GmbH and Co s-au folosit panouri stratificate, rezultând o incintă izolatoare fonic cu dimensiunile 7 x 3 x 2,10 m (figura 2.18). Incinta cuprinde de asemenea un sistem de exhaustare a gazelor rezultate în urma pulverizării termice. Toate comenzile pentru procesul de pulverizare HVOF sunt acționate din exteriorul incintei, iar vizualizarea operațiilor de pulverizare se face prin cele două ferestre.

## 2.4 Noxe la pulverizarea termică

Noxele rezultate pe parcursul lucrărilor de pulverizare termică a materialelor metalice sau ceramice sunt rezultatul procesului fizic, în care materialul de depus este topit (uneori și vaporizat) și mai apoi atomizat în stare topită, de către un jet de aer comprimat sau gaz și proiectat către substrat (material de bază).

Rol determinant în cantitatea de noxe formate îl au: procedeul de pulverizare, materialul de adaos și procedura de lucru (parametri de proces). De aceea, în sistemul funcțional al pulverizării termice se disting trei surse de noxe:

- sursa termică concentrată;
- contactul cu mediul de lucru prin atomizarea în jet de gaze neutre sau active;
- materialul funcțional (pulverizat).

Mediul de lucru se consideră a fi activ atunci când reacționează cu materialul pulverizat. Caracteristic surselor termice concentrate utilizate la pulverizare sunt:

- temperatura ridicată;
- activitatea față de materialul pulverizat aflat în stare topită;
- distanța și viteza de atomizare.

Deoarece fenomenele au un caracter termic și dinamic pronunțat, ele sunt însoțite de emisii cu caracter radiativ, dintre care se remarcă radiațiile (IR, UV), zgomotul – figura 2.19.

Datorită elementelor menționate anterior, valorile maxime ale tipurilor de noxe sunt caracteristice fiecărui procedeu în parte, iar unele elemente sunt, în particular, caracteristice fiecărei familii de materiale pulverizate.

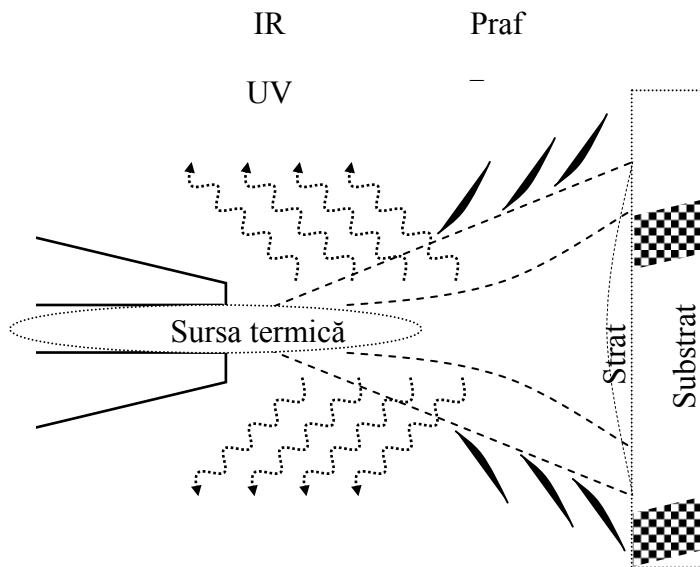


Fig. 2.19 Tipuri de noxe la pulverizarea termică

Tabelul 2.4 prezintă valorile limită pentru diferiți parametri poluanți ai pulverizării termice.

Tab. 2.4 Valori limită ale principalilor factori poluanți la pulverizarea termică [20, 88]

	LVOF <sup>1</sup>	HVOF	Arc	Plasmă	Plasmă indusă
Temperatura, °C	max. 2760	max. 3350	2220-8300	2220-8300	max.16500
Viteza, cm/s	60-215	765-1220	235-335	235-550	235-550
Distanța de pulverizare, cm	10-25	15-45	5-15	5-15	7-20
Nivel de sunet, dB	110	150	115	132	132

<sup>1</sup>Low Velocity Oxy-Fuel –Pulverizare cu flacără de viteză redusă (procedeu clasic)

Atomizarea în jet de gaze are capacitatea generării de noxe solide pe trei căi:

- vaporizarea elementelor/componentelor materialului pulverizat;
- formarea de compuși de reacție (reacția dintre materialul pulverizat și atmosfera de lucru);
- împrăștierea materialului pulverizat de către agentul de antrenare.

Materialele aparent inerte la temperatura camerei devin reactive la temperatura de pulverizare. Cauzele sunt atât schimbarea de fază solid - lichid care activează energetic atomii de pe suprafața materialului funcțional, cât și atomizarea care mărește suprafața de contact a materialului pulverizat cu mediul de lucru.

Se disting două mecanisme:

- reacția atmosferă de lucru – material pulverizat;
- evaporarea materialului pulverizat și reacția cu atmosfera de lucru.

Reacția atmosferă de lucru-material funcțional are ca efect formarea de oxizi cu diferite grade de oxidare și nitruri, precum și eliberarea de produse nereacționate (în cantități mici).

Mecanismele de „poluare” au la bază următoarele fenomene:

- oxidarea și nitrurarea materialelor funcționale (metale, carburi, pulverizare atmosferică);

- carburare, nitrurare (pulverizare reactivă).

Natura compușilor solizi sub formă de fum (particule solide – aerosoli – cu diametrul peste  $1\mu\text{m}$ ) este dependentă, atât de sursa termică, de mediul de antrenare al particulelor dar și de natura materialului atomizat.

Noxele de natură solidă provin în exclusivitate din materialul pulverizat, iar substratul nu are nici un efect asupra cantității de noxe solide generate.

În funcție de procedeul de pulverizare, se pot evidenția principalele categorii de noxe solide – tabelul 2.5 – bazate pe natura materialelor uzuale tipice fiecărui procedeu.

Tabelul 2.5 Emisii de noxe. Materiale și procedee [89]

Procedeu	Material pulverizat	Componente critice	Aplicație
LVPF - sârmă	Materiale metalice	Total fum, $\text{NO}_2$	Recondiționări, reconstrucții
	Zn, Al	$\text{ZnO}_2$ , total fum, $\text{NO}_2$	Acoperiri anticoroziune Zn, Al, ZnAl
	Mo	Total fum, $\text{NO}_2$	Acoperiri antifricțiune Mo
	Aliaje FeCr	Total fum, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{NO}_2$	Acoperiri antiuzare, anticavitație
	NiAl	Oxid Ni, $\text{NO}_2$	Straturi de aderență NiAl
	CuO, $\text{Cu}_2\text{O}$ , SnO, ZnO, $\text{Al}_2\text{O}_3$	Oxizi Cu, ZnO, total fum, $\text{NO}_2$	Recondiționare lagăre de alunecare bronzuri, alame
LVOF pulberi	Aliaje FeCr	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{NO}_2$	Acoperiri antiuzare aliaje ale Fe
	NiCrBSi	Total fum, oxizi Ni, $\text{NO}_2$	Acoperiri antiuzare aliaje NiCrBSi
	CoCrW	Total fum, $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Acoperiri antiuzare și anticoroziune (STELLITE®)
HVOF	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , total fum	Acoperiri antiuzare aliaje ale Fe
	NiO, WO, $\text{SiO}_2$	NiO, total fum, $\text{NO}_2$	Acoperiri antiuzare aliaje NiCrBSi
	CoCrW	Total fum, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{NO}_2$	Acoperiri antiuzare și anticoroziune CoCrW (STELLITE)

	Ceramice oxidice (TiO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Total fum, NO <sub>2</sub>	Straturi antiuzare, bariere termice
APS	NiAl	Oxizi Ni, UV, O <sub>3</sub> , zgomot	Straturi de aderență NiAl
	Ceramice oxidice (TiO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Total fum, UV, O <sub>3</sub> , zgomot	Straturi antiuzare, bariere termice
Arc	CuSn, CuZn	Oxizi Cu și Zn Total fum, UV, O <sub>3</sub> , zgomot	Recondiționare lagăre de alunecare Bronzuri, alame
	Zn, ZnAl	ZnO, total fum, UV, O <sub>3</sub> , zgomot	Acoperiri anticorozive
	FeCr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , total fum, UV, O <sub>3</sub>	Acoperiri antiuzare

Cele mai ridicate valori ale emisiei de particule se înregistrează la procedeele cu plasmă, mai ridicate decât la procedeele cu arc sau cu flacăra.

## 2.5 Concluzii

S-au prezentat succint principalele metode de pulverizare termică ce pot fi utilizate pentru obținerea straturilor de tip cermet, împreună cu performanțele acestora. S-a detaliat varianta de pulverizare High Velocity Oxygen Fuel (HVOF), întrucât aceasta va fi metoda ce se va utiliza în cadrul programului experimental al tezei. A fost prezentată punctual și instalația de pulverizare HVOF, ce va fi folosită în cadrul programului experimental, împreună cu modul de funcționare și performanțele acesteia, cu insistare și pe latura de protecție ambientală a procedurii, obligatorie, potrivit regulilor impuse de Comunitatea Europeană (protecție fonică și la noxe).

## **Capitolul 3**

# **CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA STRATURILOR DE TIP CERMET PRIN PULVERIZARE TERMICĂ**

### **3.1 Introducere**

Programul experimental dezvoltat în cercetarea desfășurată a vizat obținerea de straturi de tip cermet prin pulverizare termică, utilizând metoda HVOF și instalația prezentată în capitolul 2 și apoi investigarea acestora din punct de vedere al proprietăților mecanice (duritate, rezistență la uzare), a proprietăților chimice (rezistență la coroziune), precum și al proprietăților magnetice ale acestora (magnetizare de saturație, pierderi magnetice, câmp coercitiv, susceptibilitate magnetică).

Există numeroase studii și cercetări cu rezultate publicate [46-49, 50-57] care analizează cazurile în care pentru obținerea straturilor s-au utilizat pulberi cu granulația în domeniul micrometrilor, în timp ce pentru depuneri cu granulații în domeniul nanometrilor, numărul acestora este mai scăzut [95]. Aliajele WC-Co nanostructurate înlocuiesc cu succes materialele folosite la realizarea matrițelor sau a componentelor supuse uzării, datorită durității mari și a bunei tenacități. Utilizând particule de dimensiuni mici (nanometrice) la realizarea acestor aliaje se îmbunătățește semnificativ tenacitatea.

Proprietățile magnetice ale materialelor de tip cermet au fost mai puțin investigate, existând date destul de restrânse cu privire la caracteristicile magnetice ale acestora, în ciuda faptului că acestea se caracterizează printr-o bună conductivitate electrică, ce le recomandă pentru aplicații precum regulatoare de tensiune, relee, contactoare, întrerupătoare etc [32, 33].

### **3.2 Alegerea compoziției chimice a straturilor de tip cermet**

Pulberea folosită la realizarea microstraturilor, în cadrul programului experimental, este un cermet alcătuit dintr-un amestec de carbură de wolfram cu cobalt (WC-Co) cu diferite granulații ale particulelor de carbură de wolfram (în domeniul micrometrilor și nanometrilor) aflate în diferite raporturi cu matricea de cobalt (88:12 și 83:17) (tabelul 3.1). S-au ales două firme producătoare de aliaje de tip cermet cu matrice de cobalt, după cum urmează: pulberea WC-Co cu granulație în domeniul micrometrilor a fost furnizată de firma Thermico GmbH and Co (Germania), care de asemenea a furnizat și echipamentul de pulverizare termică, iar pulberea WC-Co cu granulație în domeniul nanometrilor a fost furnizată de firma Inframat (SUA). S-au ales diferite raporturi al ranforsantului cu matricea de cobalt, pentru a se putea investiga influența proporției de fază ceramică asupra proprietăților straturilor obținute prin pulverizare termică.



Tab. 3.1 Compoziția chimică a pulberilor cermet folosite la realizarea microstraturilor

Simbol pulbere	Firma producătoare	Compoziția nominală, % masice WC -Co	Dimensiunea medie a particulei [ $\mu\text{m}$ ]	
			Pulbere	WC
P01	Thermico (Germania)	88-12	15-45	1-5
P02	Thermico (Germania)	83-17	15-45	1-5
P03	Inframat (SUA)	88-12	15-45	0,1-0,5
P04	Inframat (SUA)	83-17	15-45	0,1-0,5

Forma particulelor pulberilor utilizate în cadrul experimentărilor a fost examinată utilizând microscopul electronic cu baleiaj MEB (figurile 3.1 - 3.4).

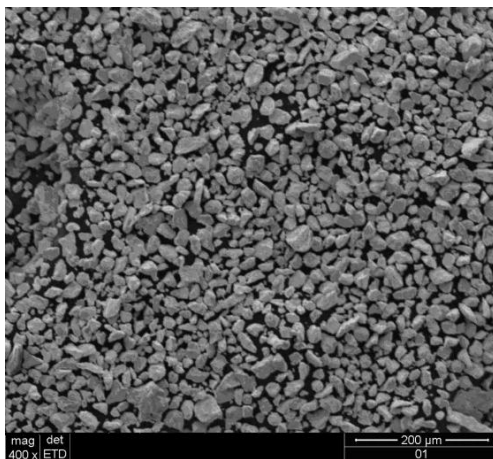


Fig. 3.1 Aspectul microscopic (MEB) al pulberii P01

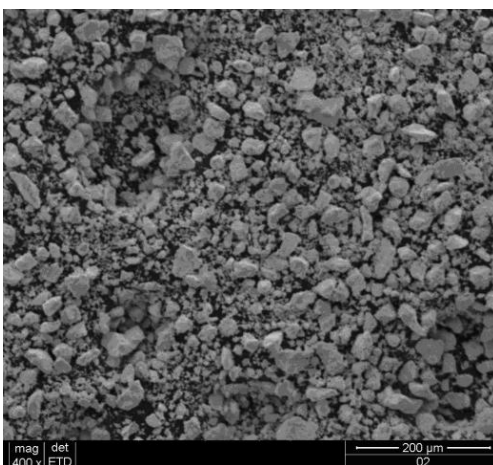


Fig. 3.2 Aspectul microscopic (MEB) al pulberii P02

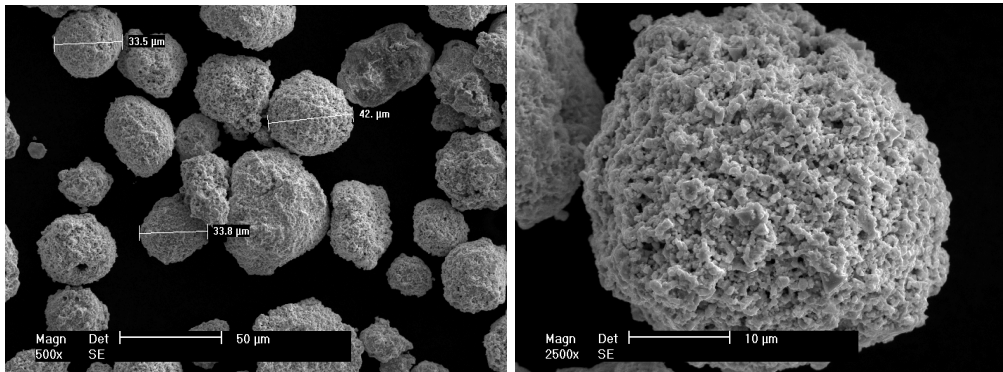


Fig. 3.3 Aspectul microscopic (MEB) al pulberii P03

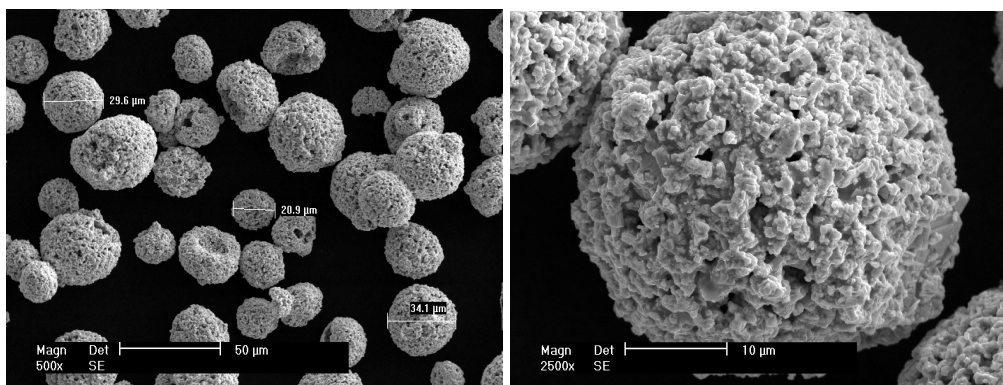


Fig. 3.4 Aspectul microscopic (MEB) al pulberii P04

După cum se observă din imaginile microscopice ale pulberii cu dimensiunile în domeniul nanometrilor la diferite mărimi, morfologia acesteia este aproape sferică. Forma particulelor dă indicații importante cu privire la metoda de prelucrare a materialului, dat fiind faptul că texturile suprafeței pulberii au caracteristici diferite, depinzând de metodele de obținere ale acesteia. Aceste caracteristici morfologice permit de asemenea ca și capacitatea de curgere a materialului să fie calitativ asigurată; în cazul ideal pentru o curgere perfectă a materialului, pulberea are aceleași dimensiuni și suprafața netedă.

Rolul cobaltului din aliajele WC-Co este de a oferi ductilitate matricii în care sunt înglobate particulele de cobalt. Cobaltul este folosit la aceste aliaje, datorită bunei sale umectabilități și capilarității în timpul sinterizării din fază lichidă, permițând obținerea de aliaje cu densități mari.

Pentru pulberile utilizate s-au ridicat și spectrele EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj, acestea fiind prezentate pentru fiecare tip de pulbere în figurile 3.5 – 3.9 [23, 24].

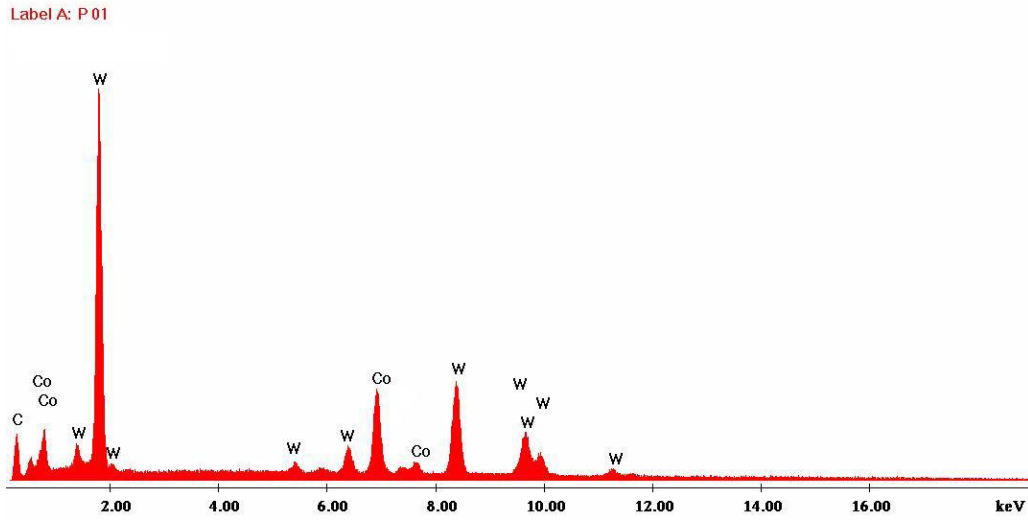


Fig. 3.5 Spectrul EDX pentru pulberea P01

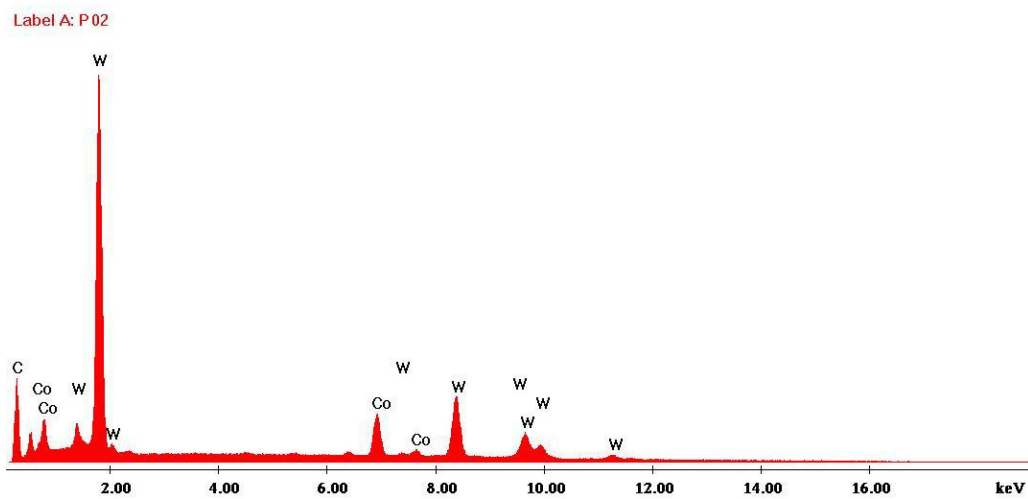


Fig. 3.6 Spectrul EDX pentru pulberea P02

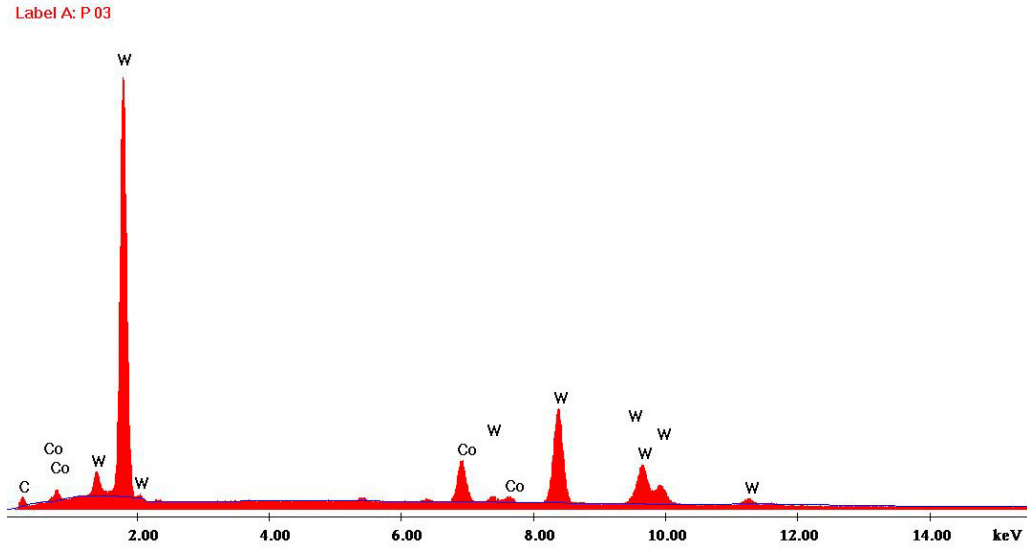


Fig. 3.7 Spectrul EDX pentru pulberia P03

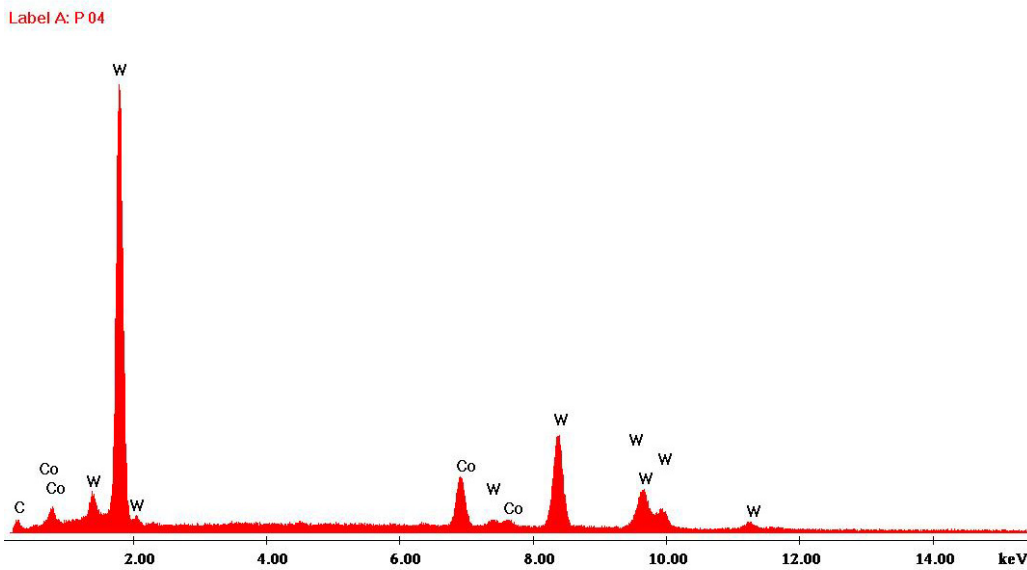


Fig. 3.8 Spectrul EDX pentru pulberia P04

În urma analizei elementare EDX s-a confirmat că pulberile au compozițiile chimice certificate de producător, rezultatele fiind prezentate în tabelul 3.2.

Tab. 3.2 Rezultatele analizei cantitative EDX a pulberilor WC-Co

Proba \ Element identificat [% masice]	C	Co	W
P01	22,46	12,15	65,39
P02	22,92	17,29	59,79
P03	10,19	11,57	78,24
P04	11,57	16,94	71,49

Prin prelucrarea imaginilor microscopice MEB (figurile 3.1, 3.2, 3.3 și 3.4 ) s-a evaluat și repartitia granulometrică a pulberilor de cermet WC-Co, rezultatele fiind prezentate în figurile 3.9 – 3.12.

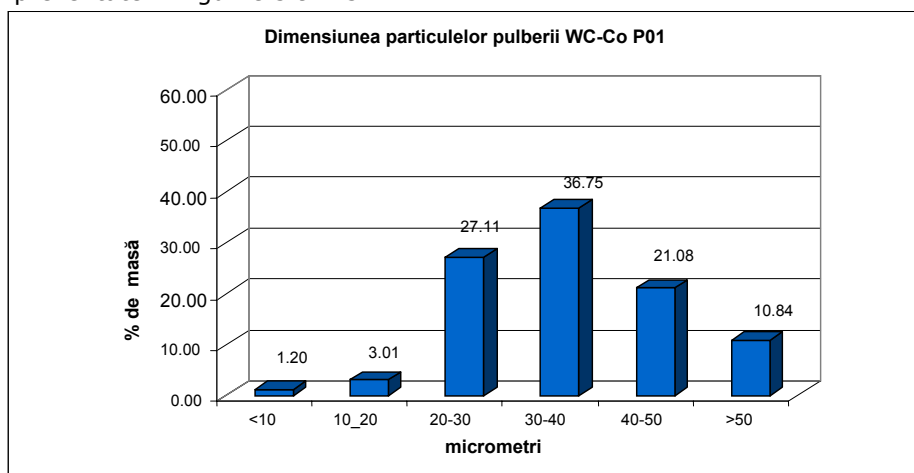


Fig. 3.9 Repartitia granulometrică a probei P01

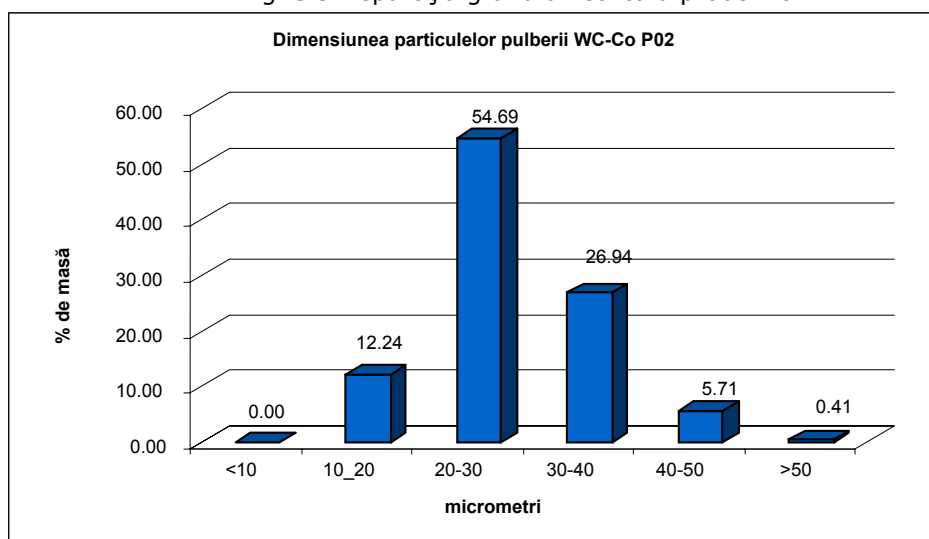


Fig. 3.10 Repartitia granulometrică a probei P02

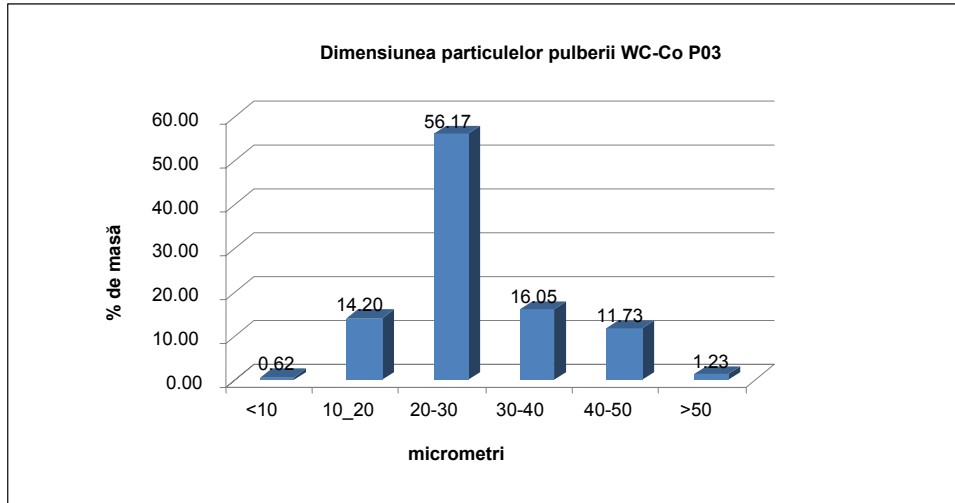


Fig. 3.11 Repartiția granulometrică a probei P03

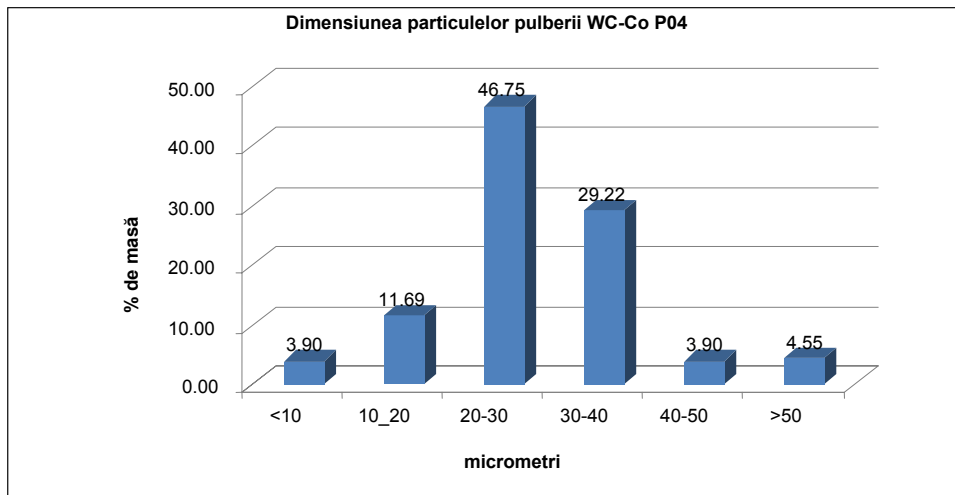


Fig. 3.12 Repartiția granulometrică a probei P04

### 3.3 Alegerea materialului substratului

Materialul utilizat pentru substrat în cadrul cercetărilor experimentale este un oțel de îmbunătățire C45 (OLC 45), conform SR EN 10083 – 1, 2. Oțelurile de îmbunătățire se folosesc atunci când natura solicitărilor este una sau o combinație dintre următoarele: tracțiunea pură, forfecarea, încovoierea, torsiunea, șocul și uzura abrazivă.

Tab. 3.3 Compoziția chimică, formele de livrare și domeniile de utilizare ale oțelului C45 (OLC 45)

Calitatea	Compoziția chimică, %				
	C	Mn	Si	P	S
-	0,42-0,50	0,50-0,80	0,17-0,37	max. 0,040	max. 0,045
s					0,02-0,045
x				max. 0,035	max. 0,035
xs					0,02-0,04

Forme de livrare: produse plate, profile laminate la cald, semifabricate pentru forjare, oțel calibrat, sârme laminate și trase, produse tubulare. Domenii de utilizare: piese tratate termic cu rezistență ridicată și tenacitate medie, ca de exemplu: discuri de turbină, arbori cotiți, biele, coroane dințate, roți cu clichet, pene de ghidaj, melci, pene, organe de asamblare

C45 (OLC 45) este un oțel de rezistență ridicată și tenacitate medie și este folosit la piese supuse la uzare (ex: axe, șuruburi, piulițe, arbori, discuri) și la piese fără rezistență mare în miez. Acest oțel se mai numește și oțel carbon de calitate, pentru că are un grad ridicat de puritate și o compoziție chimică fixată în limite strânse, asigurând o constanță a caracteristicilor de calitate obținute prin tratamente termice (de îmbunătățire – călire și revenire).

Tab. 3.4 Temperaturile critice și tratamentele termice recomandate pentru oțelul C45 (OLC 45)

Temperaturi critice			Tratamentele termice recomandate							
A <sub>cl</sub>	A <sub>C3</sub>	M <sub>s</sub>	Recoacerea de înmuiere		Normalizare		Călire martensitică volumică		Revenire înaltă	
°C	°C	°C	T, °C	Răcire	T, °C	Răcire	T, °C	Răcire	T, °C	Răcire
725	780	345	680 - 700	cuptor	830 - 850	aer	840-860	apă, ulei	550-660	aer

Tab. 3.5 Unele caracteristici fizice ale oțelului C45 (OLC 45)

Masa specifică $\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	Conductivitatea termică X, W/m°C, la temperatura T, °C					
	20	200	400	600	800	1000
	50,66	48,13 1	41,85	33,95	24,65	24,65
7845	Căldura specifică Cp, J/kg°C la temperatura T, °C					
	20	200	400	600	800	1000
452	535,8	632	757,6	933,4	1000,4	

Banda de călibritate și variația unor caracteristici mecanice cu temperatura de revenire se pot observa în figurile 3.13 respectiv 3.14.

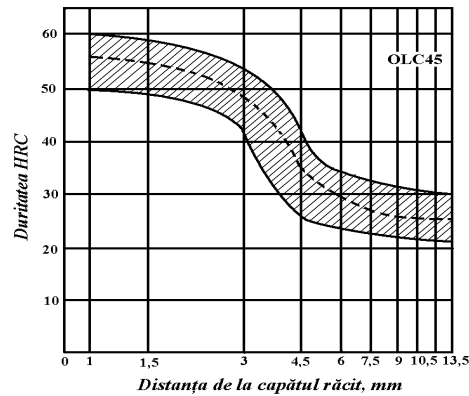


Fig. 3.13 Banda de călibritate a oțelului C45 (OLC 45) [1]

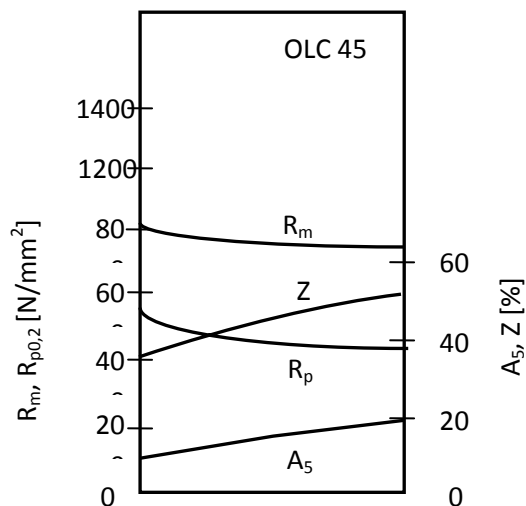


Fig. 3.14 Variația unor caracteristici mecanice cu temperatura de revenire



Tab. 3.6 Caracteristicile mecanice ale oțelului C45 (OLC 45) tratat termic

Tratament termic	Grosimea sau diametrul piesei, mm	Rm în N/mm <sup>2</sup>	R <sub>po.2</sub> în N/mm <sup>2</sup> (min.)	A <sub>5</sub> în % (min.)	KCU <sub>300/2</sub> în J/cm <sup>2</sup> (min.)
Normalizare	max. 16	630-710	360	19	50
	16-40	600-700	315	19	50
	40-100	580-680	295	19	40
	100-160	550-650	285	19	40
	160-250	530-630	275	17	40
Călire martensitică volumică + revenire înaltă	max. 16	700-840	480	14	60
	16-40	660-800	410	16	60
	40-100	620-760	370	17	60
	100-160	570-720	345	18	40
	160-250	540-690	325	19	40

Tab. 3.7 Caracteristicile mecanice ale oțelului C45 (OLC 45) livrat în stare trasă

Oțel tras (T), cojit tras (CT) și tras șlefuit (TS)			Oțel tras recopt (TR), tras recopt șlefuit (TRS) și cojit șlefuit (CS)	
Dimensiunea sau grosimea, mm	Rm, în N/mm <sup>2</sup> (val. min.)	A <sub>5</sub> în % (val. min.)	Rm, în N/mm <sup>2</sup>	A <sub>5</sub> în % (val. min.)
max. 6	780	5	490-690	16
6-10	740	6		
11-25	690	7		
26-40	640	7		
41-80	590	8		

### 3.4 Tehnologia depunerii straturilor de tip cermet prin pulverizare termică

Tehnologia de depunere prin pulverizare termică cuprinde următoarele etape:

- pregătirea suprafețelor de prelucrat;
- pulverizarea propriu-zisă.

Aderența dintre substrat și materialul de aport (de acoperire), realizarea uniformă a straturilor de acoperire, respectiv omogenitatea structurii obținute pot fi garantate numai printr-o pregătire adecvată a substratului.

Pregătirea suprafeței substratului presupune efectuarea următoarelor operații:

*Etapa 1.* Curățarea și degresarea, adică îndepărtarea urmelor de grăsimi, uleiuri, murdării și oxizi pe cale mecanică (periere sau sablare) și chimică (în solvenți), cu o uscare ulterioară.

*Etapa 2.* Realizarea unei suprafețe rugoase, prin sablare (cu nisip, electrocorindon, carborund sau alicie de fontă), strunjire (filetare, randalinare) sau asperizare electrică (creare de asperități sub forma unor microcratere datorită arcurilor electrice multiple produse între un electrod de Ni și suprafață, legate la o sursă de curent pulsator), metodă folosită pentru sablarea pieselor cu duritate mare.

Metodele de pregătire a suprafețelor, în vederea acoperirii, se stabilesc în funcție de specificul piesei, grosimea materialului depus și starea inițială a suprafețelor.

Sablarea, însoțită uneori de filetare, este cea mai des utilizată metodă, rugozitatea rezultată depinzând de natura, forma și mărimea particulelor abrazive, de tipul instalației de sablare și presiunea aerului, precum și de duritatea substratului. Operația de sablare conduce și la creșterea rezistenței la oboseală a substratului, datorită tensiunilor de compresiune generate de ecruisarea suprafeței.

Înainte de depunere, suprafețele substratului au fost sabbate cu electrocorindon, după schema prezentată în figura 3.15, cu instalația redată în figura 3.16, aflată în dotarea Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale, ISIM Timișoara. După sablare, suprafețele sunt insuflăte cu jet de aer uscat și curat pentru îndepărtarea particulelor de praf și a urmelor materialului cu care s-a făcut curățarea suprafețelor, și apoi degresate, conform tabelului 3.8 [25].

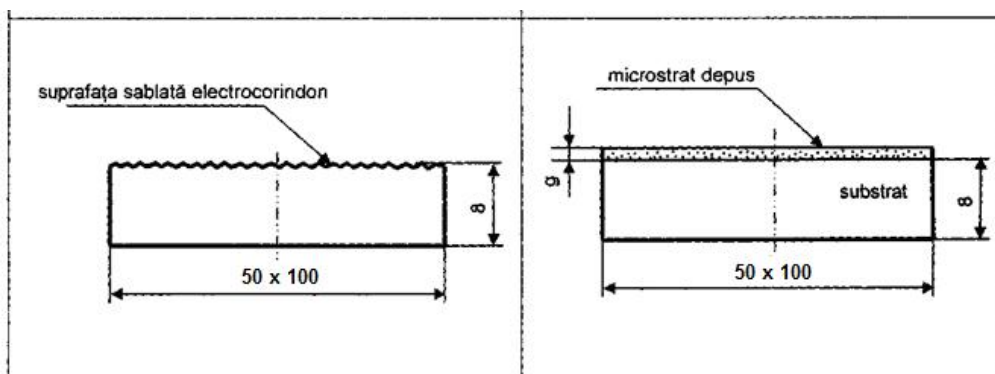


Fig. 3.15 Modul de pregătire și sablare a probelor în vederea pulverizării termice



Fig. 3.16 Instalația de sablare

Tab. 3.8 Modul de pregătire a substratului înainte de pulverizare

Temperatura substratului (°C): max. 100	Pregătirea suprafeței: sablare
	Material sablare: electrocorindon
	Granulația (mm): 0,4 - 1,7
Temperatura mediului ambiant (°C): 23	Presiunea aerului la sablare: 7 bar
	Diametrul duzei pistolului de sablare (mm): 8
	Degresare: acetonă

Acoperirea prin pulverizare termică trebuie efectuată la un interval de maximum 4 ore, după pregătirea suprafeței [26], iar în cazul unei atmosfere umede sau saline, după maximum 2 ore.

Straturile de tip cermet WC-Co au fost depuse pe un substrat din oțel C45 de 8 mm grosime prin metoda HVOF, cu ajutorul instalației de pulverizare termică prezentată anterior în capitolul 2 al prezentei teze. Probele au fost fixate pe bancul de lucru cu ajutorul unor șuruburi, și au avut formă de plăcuțe cu dimensiunile 50x100x8 mm (figura 3.17).



Fig. 3.17 Forma probelor folosite în cadrul programului experimental

În urma încercărilor preliminare de pulverizare, folosind pulberile menționate și variind debitele gazelor și distanța de pulverizare, s-au obținut parametrii optimi de pulverizare, rezultând straturi uniforme, lipsite de defecte, fisuri, cu porozitate tinzând către 1%.

Parametrii utilizați pentru obținerea straturilor WC-Co prin pulverizare termică cu metoda HVOF sunt prezentați în tabelul 3.9.

Pentru ardere s-a folosit kerosenul, la un debit de 2l/oră, iar gazul purtător al pulberii a fost azotul, cu un debit de 6,3 l/min. Distanța de pulverizare a fost menținută constant la o valoare de 150 mm.



Fig. 3.18 Aspect din timpul operației de pulverizare termică cu metoda HVOF

Tab. 3.9 Parametrii procesului de pulverizare prin metoda HVOF

Tipul arzătorului	ID CoolFlow			
Numărul probei	01	02	03	04
Forma probei	Placă (mm) 50x100x8			
Materialul depus	WC-Co			
Dimensiunea medie a particulei de pulbere WC-Co [ $\mu\text{m}$ ]	15-45	15-45	15-45	15-45
Dimensiunea medie a particulei de pulbere WC [ $\mu\text{m}$ ]	1-5	1-5	0,1-0,5	0,1-0,5
Oxigen [l/min]	200	200	200	200
Kerosen [l/h]	2	2	2	2
Hidrogen [l/min]	50	50	50	50
Gaz suport transportor (azot) [l/min]	6,3	6,3	6,3	6,3
Debit de dozare a pulberii [g/min]	40	40	40	40
Distanța de pulverizare [mm]	150	100	150	100
Unghiul de pulverizare [ $^{\circ}$ ]	15	15	15	15
Viteza de rotație [ $\text{min}^{-1}$ ]	180	180	180	180
Viteza robotului [m/sec]	0,008	0,008	0,008	0,008
Răcire cu aer	DA	DA	DA	DA

### 3.5 Caracterizarea straturilor cermet depuse prin pulverizare termică

Probele obținute au fost notate în funcție de tipul pulberii utilizate (vezi tabelul 3.1) caracteristicile nominale ale probelor ce urmează să fie analizate fiind prezentate în tabelul 3.10.

Tab. 3.10 Probe cermet WC-Co depuse prin pulverizare termică cu metoda HVOF

Simbol probă	Compoziția nominală, % masice	Dimensiunea medie a particulei [ $\mu\text{m}$ ]	
		Pulbere	WC
	WC -Co		
01	88-12	15-45	1-5
02	83-17	15-45	1-5
03	88-12	15-45	0,1-0,5
04	83-17	15-45	0,1-0,5

Într-o primă fază s-au efectuat măsurători de grosime a microstraturilor obținute (figura 3.19), utilizând aparatul Easy-Check de la firma NAMICON, Japonia, din dotarea catedrei SMS din cadrul Universității Politehnica din Timișoara, rezultând valorile inserate în tabelul 3.11.

Tab. 3.11 Grosimea microstraturilor obținute prin pulverizare

Marcajul probei	Grosimi de microstraturi, g [ $\mu\text{m}$ ]	
	Valori individuale	Valoarea medie, $\bar{g}$
01	335, 347, 320, 350, 325, 321, 324, 334, 326, 322	330
02	424, 444, 435, 450, 431, 435, 425, 460, 426, 470	440
03	253, 294, 272, 215, 236, 250, 246, 260, 230, 247	253
04	418, 423, 410, 390, 401, 387, 425, 378, 406, 412	405



Fig. 3.19 Măsurarea grosimii straturilor cu aparatul Easy-Check

Analizând valorile din tabelul 3.10 se observă o neuniformitate a grosimii microstraturilor realizate din amestecurile de WC-Co, grosimi care variază după cum urmează:

- la proba 01 între 320  $\mu\text{m}$  și 350  $\mu\text{m}$ ;
- la proba 02 între 424  $\mu\text{m}$  și 470  $\mu\text{m}$ ;
- la proba 03 între 215  $\mu\text{m}$  și 294  $\mu\text{m}$ ;
- la proba 04 între 378  $\mu\text{m}$  și 423  $\mu\text{m}$ .

S-a trecut apoi la măsurarea rugozității straturilor de cermet WC-Co, utilizând un aparat de tip Mitutoyo SJ – 201, Japonia (figura 3.20) din dotarea catedrei SMS, a Universității Politehnica din Timișoara, rezultând valorile inserate în tabelul 3.12. Măsurătorile s-au realizat în cinci zone diferite, calculându-se rugozitatea medie ( $R_a$  mediu), ca medie aritmetică a valorilor măsurate.

Tab. 3.12 Rugozitatea medie a microstraturilor obținute prin pulverizare termică

Marcajul probei	Rugozitate medie, $R_a$ mediu [ $\mu\text{m}$ ]
01	6,2
02	5,4
03	4,8
04	5



Fig. 3.20 Măsurarea rugozității straturilor depuse cu aparatul Mitutoyo

Din probele pulverizate termic s-au prelevat eșantioane în vederea investigării structurii cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj (MEB). Examinările efectuate pe secțiunile transversale ale probelor nu au evidențiat defecte aparente de pulverizare termică (figurile 3.21 – 3.24).

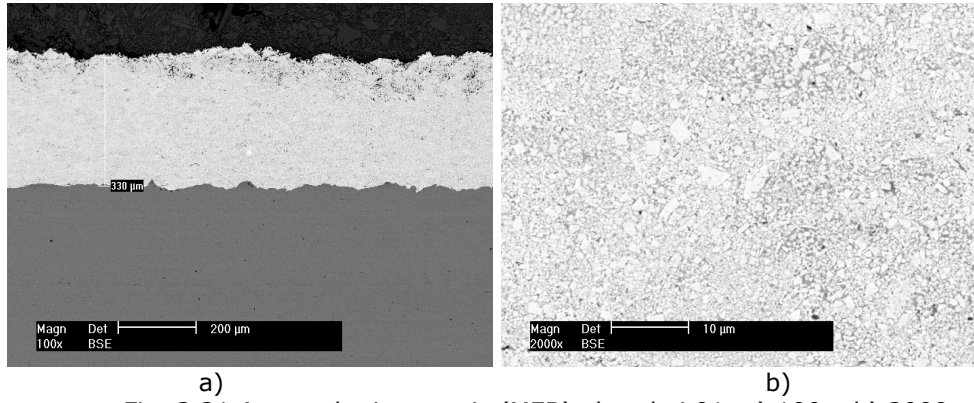


Fig. 3.21 Aspectul microscopic (MEB) al probei 01, a) 100x, b) 2000x

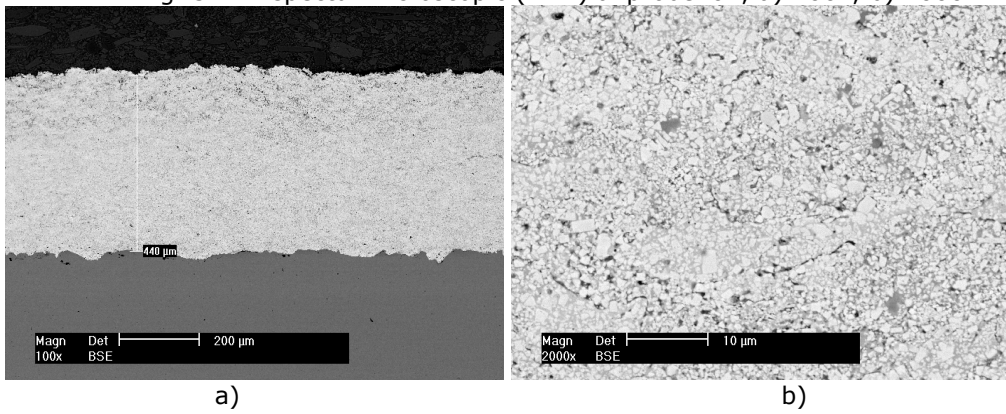


Fig. 3.22 Aspectul microscopic (MEB) al probei 02, a) 100x, b) 2000x

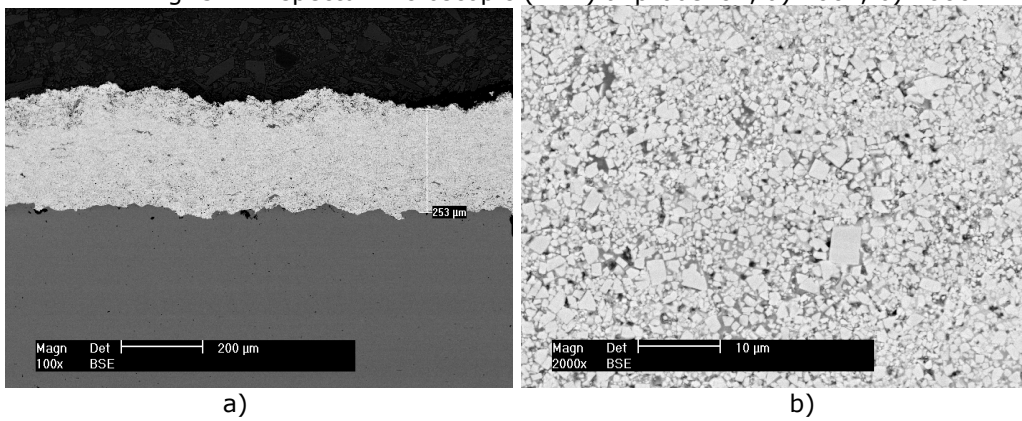


Fig. 3.23 Aspectul microscopic (MEB) al probei 03, a) 100x, b) 2000x

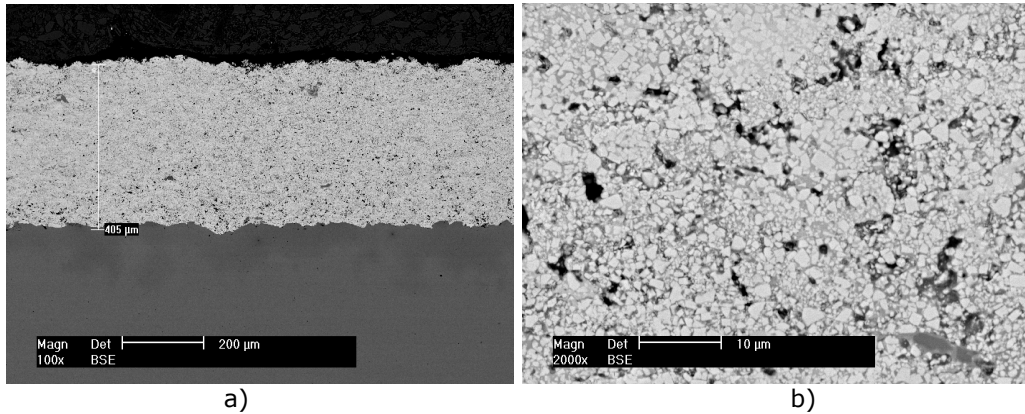


Fig. 3.24 Aspectul microscopic (MEB) al probei 04, a) 100x, b) 2000x

După cum se observă din imaginile microscopice prezentate anterior, imagini ale secțiunilor straturilor notate cu 01-04, obținute la două mărimi diferite (x100, x2000), în toate probele apar carburi de wolfram de formă poliedrică, de diferite dimensiuni, dispersate într-o matrice bogată în cobalt.

Se remarcă în structură prezența porilor și oxizilor; formarea acestora nu poate fi evitată în timpul depunerii, deoarece pulverizarea s-a efectuat în condiții atmosferice. În cazul probei 04 (fig. 3.24 b – 2000x) se remarcă o oxidare mai puternică decât în cazul celorlalte probe.

De asemenea se constată că la interfața strat-substrat nu apar defecte de tipul fisurilor sau microfisurilor, ceea ce denotă faptul că aderența stratului la substrat este corespunzătoare.

Pentru o identificare precisă a constituenților structurali, s-a efectuat analiza prin difracție de raze X a probelor pulverizate. Spectrele de difracție pentru probele examinate au fost ridicate cu radiația cuprului cu lungimea de undă  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , pe o instalație de tip Philips Analytical din dotarea laboratorului acreditat din cadrul Universității de Științe Aplicate din Gelsenkirchen, Germania. Acestea sunt prezentate în figurile 3. 25 – 3. 28.

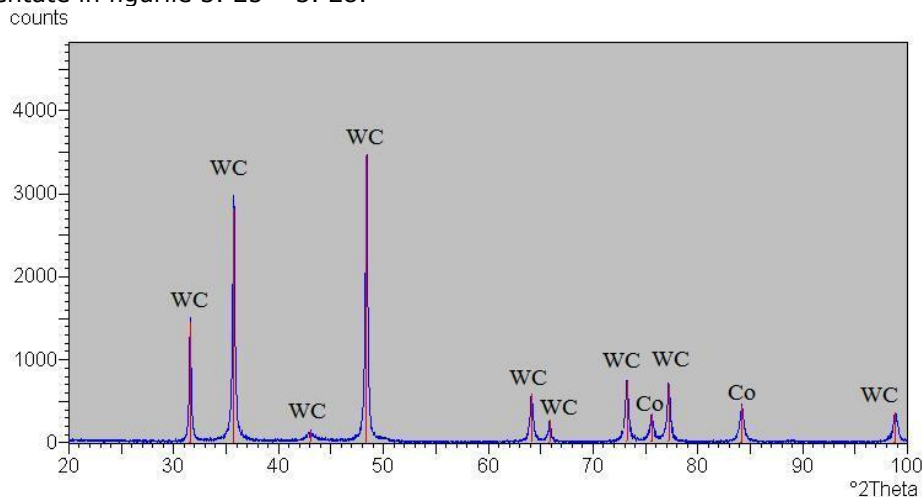


Fig. 3.25 Spectrul de difracție al stratului depus WC-Co, proba 01



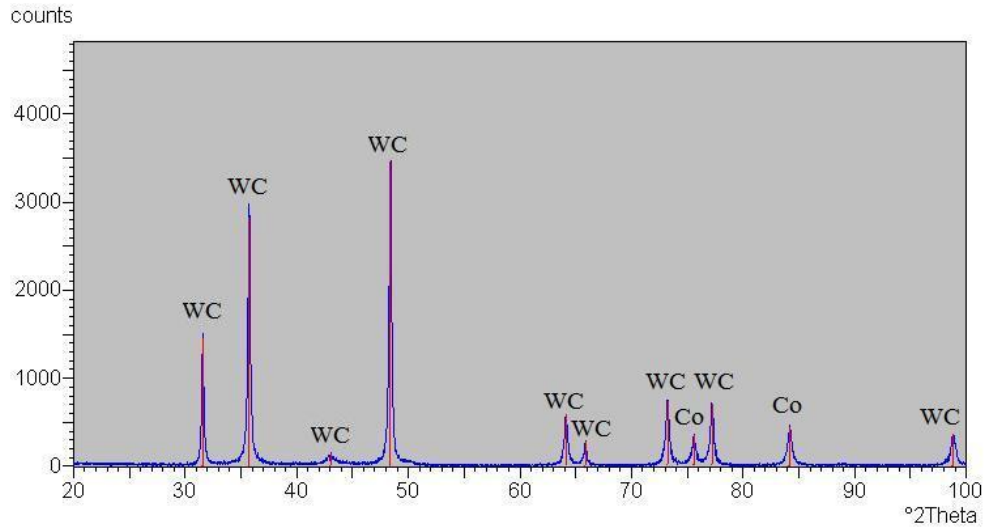


Fig. 3.26 Spectrul de difracție al stratului depus WC-Co, proba 02

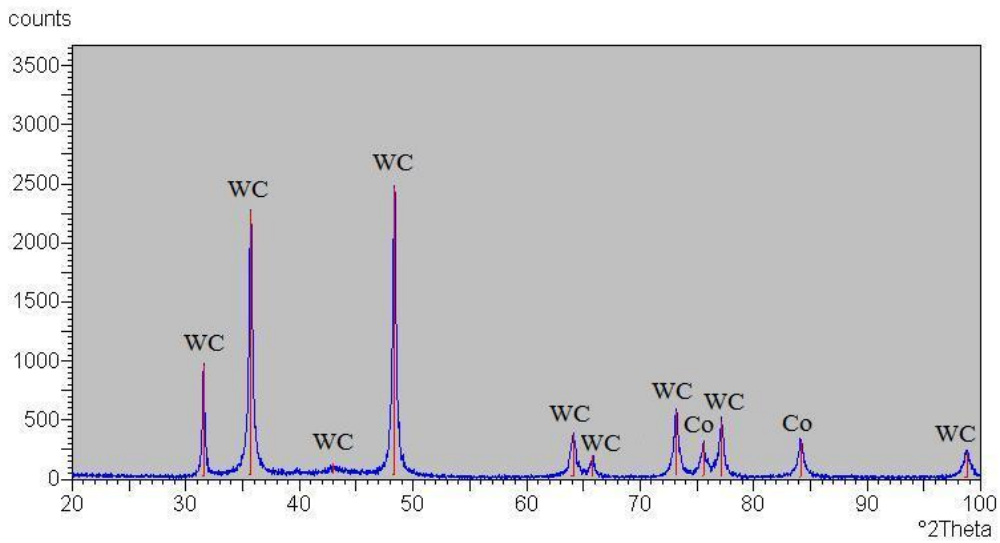


Fig. 3.27 Spectrul de difracție al stratului depus WC-Co, proba 03

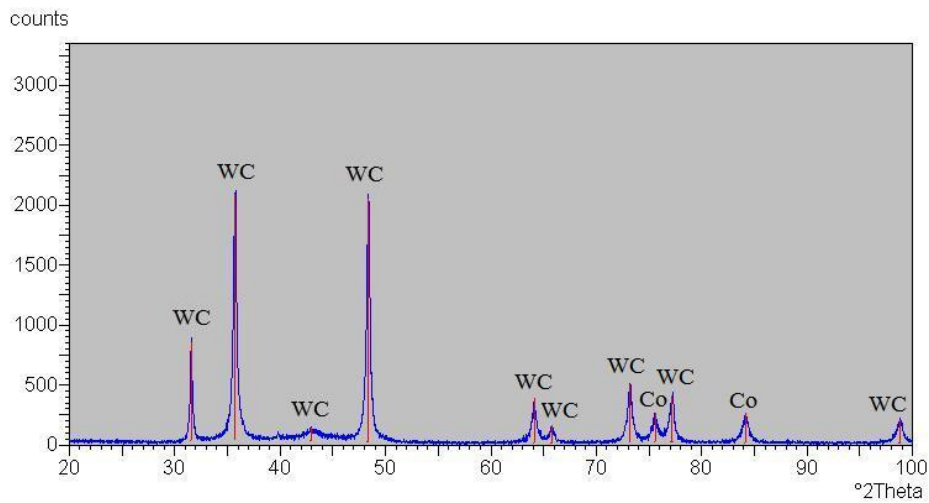


Fig. 3.28 Spectrul de difracție al stratului depus WC-Co, proba 04

Punctual se poate observa prezența în structura stratului depus a carburii de wolfram și a cobaltului. În urma analizei spectrelor de difracție, pentru probele pulverizate, s-a constatat că fazele identificate au fost aceleași pentru toate probele, indiferent de pulberea utilizată, neexistând modificări în ceea ce privește fazele.

Încercările de duritate efectuate conform EN ISO 6507-1/2006 în stratul depus, au evidențiat valori ale durității prezentate în tabelul 3.13.

Tab. 3.13 Valorile durității HV 0,1 pentru probele pulverizate cu metoda HVOF

Marcajul probei	Duritatea HV 0,1	
	Valoare min	Valoare max
01	842	961
02	897	989
03	901	971
04	865	958

### 3.6 Concluzii

Urmare încercărilor preliminare s-au obținut straturile de tip cermet cu ajutorul metodei de pulverizare termică de mare viteză HVOF, folosind pulberile WC-Co cu diverse granulații și proporții ale carburii de wolfram (88:12 și 83:17, cu granulația pulberii de WC în domeniul micrometrilor respectiv nanometrilor).

Straturile obținute s-au caracterizat din punct de vedere morfologic și structural prin intermediul microscopiei electronice cu baleiaj și difracției de raze X. Prin compararea spectrelor de difracție obținute nu s-au evidențiat modificări de faze și constituenți, în toate cazurile obținându-se carbura de wolfram și cobaltul.

Încercările sclerometrice au furnizat informații privind grosimea straturilor obținute, rugozitatea și duritatea acestora. Straturile obținute din pulberile cu granulația nanometrică au avut rugozitatea mai mică decât cele cu granulația micrometrică. Valorile medii ale durității HV 0,1 s-au încadrat în domeniul 900-935, neexistând diferențe majore între probele pulverizate.

## Capitolul 4

# CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE STRATURILOR CERMET WC-Co

### 4.1 Considerații teoretice

În timp ce proprietățile mecanice, termice și chimice ale cermeturilor au fost intens investigate, proprietățile lor magnetice sunt într-o foarte mică măsură studiate. În general, s-a presupus că proprietățile magnetice ale cermeturilor sunt similare cu cele ale mixturii înainte de pulverizare, cu toate că este cunoscut faptul că încălzirea modifică compoziția chimică a constituenților inițiali și astfel poate influența proprietățile fizice ale cermeturilor.

Unul dintre primele studii privind proprietățile magnetice ale cermeturilor a fost realizat pe un cermet pe bază  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - oțel inoxidabil austenitic [27]. Cermetul studiat a fost obținut prin presare la temperatura camerei și sinterizare în vid la 1940K (1660°C) a pulberii de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cu dimensiuni ale particulelor între 0,5 și 2  $\mu\text{m}$ ), în proporție de 81%, cu pulbere de oțel cu compoziția  $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{10}\text{Ti}_1$ , în proporție de 19%. Dimensiunea grăunților de oțel după sinterizare a fost între 1,1 și 1,6  $\mu\text{m}$ , cu o valoare medie de 1,4  $\mu\text{m}$ . Dependențele de temperatură ale magnetizării cermetului măsurată în câmp de 100Oe (FC - răcit în câmp magnetic și ZFC - răcit în absența câmpului magnetic) sunt prezentate în figura 4.1. Așa cum se poate observa, magnetizarea cermetului este mică, iar în domeniul de temperaturi cuprins între 50 K și 250 K, magnetizarea este aproximativ independentă de temperatură. Această comportare este datorată contribuției fazei feromagnetice de  $\alpha$ -Fe din cermet, care se formează prin sinterizare, fapt demonstrat de analiza prin difracție de raze X [27]. Creșterea magnetizării la temperaturi sub 5K se datorează contribuției paramagnetice.

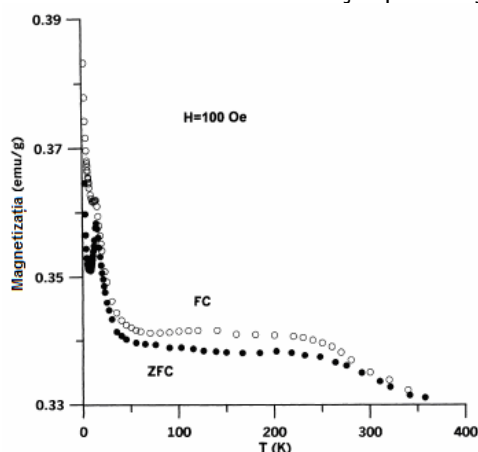


Fig. 4.1 Dependența de temperatură a magnetizării cermetului, măsurată la 100Oe; răcit în prezența câmpului (FC) și răcit în absența câmpului (ZFC) [27]

Ambele dependențe de temperatură ale magnetizării prezintă un maxim în jurul temperaturii de 14K, comportare similară materialelor de tip *spin glass* [28-30]. Comportarea de tip *spin glass* a mai fost evidențiată și în cazul altor oțeluri cu compoziție similară [31].

Dependența magnetizării cermetului de raportul H/T este prezentată în figura 4.2. Se poate observa că dependențele corespunzătoare temperaturilor de 10K, 14K și 20K se suprapun, fapt ce demonstrează comportarea de tip paramagnetic a cermetului în acest interval de temperaturi. Dependențele corespunzătoare temperaturilor de 2K și 3.5K sunt considerabil diferite de cele menționate anterior. Această deviere este în acord cu existența stării de tip *spin glass* la temperaturi joase.

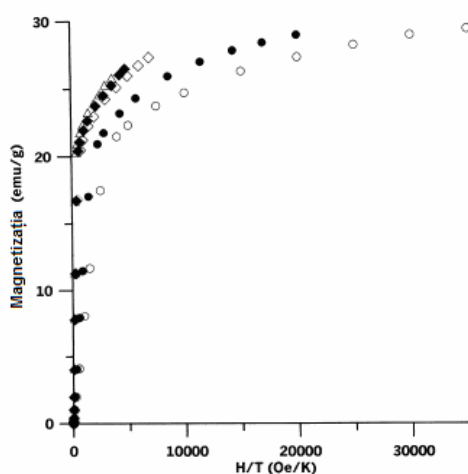


Fig. 4.2 Dependența de H/T a magnetizării cermetului :  
2K (cercuri), 3.5K (puncte), 10K (romb), 13K (romb negru) și 20K (triunghi) [27]

Cermeturile sunt utilizate mai ales ca straturi protectoare antiuzare și anticorozive, situație în care sunt studiate proprietățile lor mecanice. În afară de utilizarea ca straturi protectoare, unele cermeturi se folosesc și ca materiale de contact electric utilizate la realizarea de comutatoare electrice, contactoare, întrerupătoare, regulatoare de tensiune sau relee [32, 33], deoarece pe lângă proprietățile lor de rezistență la uzare, eroziune și topire, sunt caracterizate și de conductivitate electrică ridicată. S-au analizat [34] proprietățile electrice și mecanice ale unor cermeturi de tip Ag-WC, pentru potențiale aplicații ca materiale de contact electric. Rezultatele experimentale arată că adăugarea de WC la Ag crește duritatea materialului obținut, dar conduce la scăderea conductivității electrice a lui, comparativ cu aliajul de tip W-Ag. De asemenea adăugarea de carbon (3%) la cermetul Ag (60%)- WC(37%) conduce la scăderea atât a durității, cât și a conductivității electrice, comparativ cu cermetul Ag (60%)- WC(40%).

S-au analizat [35] cermeturi de tip WC - Ni(17%) și WC - Co(17%), corelând rezistența la coroziune cu impedanța lor electrochimică. Spectroscopia de impedanță electrochimică a dus la concluzia că la frecvențe foarte joase, impedanța corespunde rezistenței de polarizare la suprafața cermetului și este invers proporțională cu rata de coroziune (figura 4.3 a, b).

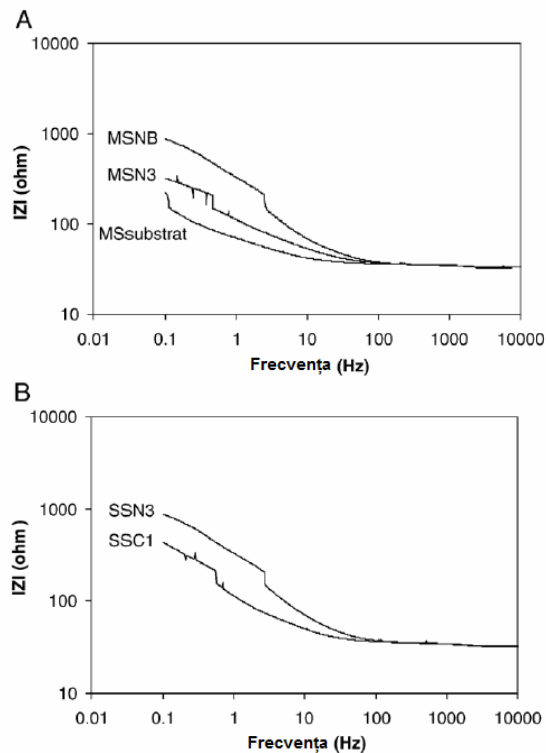


Fig. 4.3 Dependența de frecvență a modului impedanței [35]  
 (a) depunere de WC-17Ni pe substrat de oțel moale cu porozitatea medie de 0,32% (MSNB); depunere de WC-17Ni pe substrat de oțel moale cu porozitatea medie 2,12% (MSN3); substratul de oțel moale (MS substrate);  
 (b) depunere de WC-17Co pe substrat de oțel inoxidabil cu porozitatea medie de 2,12% (SSN3) și depunere de WC-17Co pe substrat de oțel inoxidabil cu porozitatea medie de 2,21% (SSC1)

Unele dintre cermeturi pot fi utilizate în realizarea de dispozitive electrochimice, cum ar fi pile de combustie sau senzori de oxigen [36-38]. În [39] autorii analizează efectul fracției volumice a metalului asupra proprietăților electrice ale cermeturilor de tip Ni/YSZ (figura 4.4). Modificarea pantei dependenței este corelată cu temperatura Curie a nichelului (la 350°C).

Pentru o mai bună caracterizare a proprietăților electrice ale cermetului de tip Ni-YSZ, autorii [39] au efectuat și măsurători de spectroscopie de impedanță. Rezultatele sunt prezentate în figura 4.5.

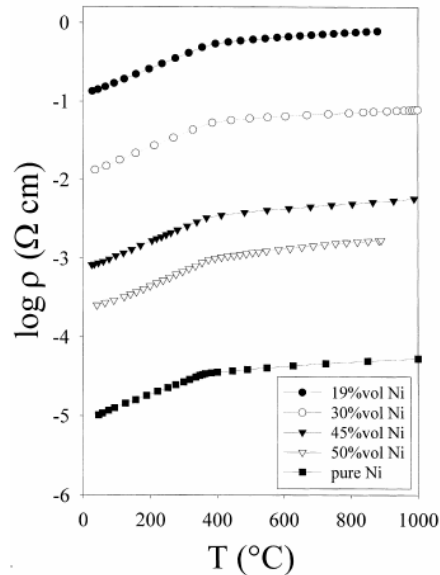


Fig. 4.4 Dependența de temperatură a rezistivității unui cermet de tip Ni-YSZ în funcție de conținutul de Ni [39]

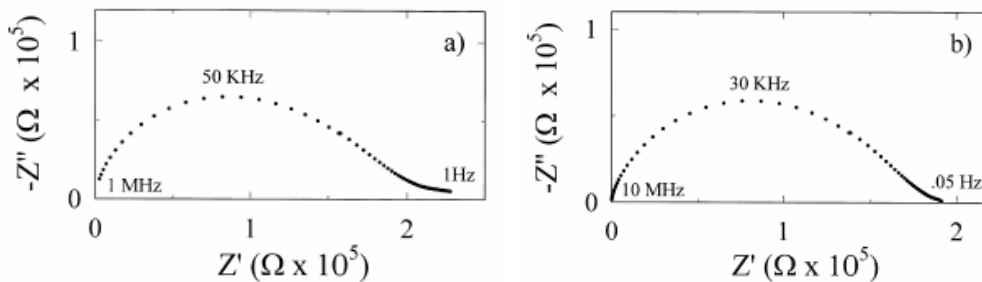


Fig. 4.5 Dependente de tip Cole-Cole pentru două cermeturi: a) conținut de 9%  $YO_{1.5}$ , b) conținut de 18%  $YO_{1.5}$  [39]

S-au analizat [40] proprietățile electrice ale unor cermeturi de tip Ni-YSZ, corelându-le cu microstructura, porozitatea, dimensiunea grăunților și distribuția fiecărei faze. Rezultatele studiului arată că particulele mari se izolează de cele mici și percolația particulelor mici, ca urmare a sinterizării, conduce la îmbunătățirea proprietăților electrice și a performanțelor mecanice ale cermetului.

Ca straturi protectoare, cermeturile sunt expuse deseori la temperaturi ridicate, fapt demonstrat de numeroasele tratate publicate în literatura tehnică de specialitate, referitoare la proprietățile termo-conductoare ale cermeturilor [41, 42, 93].

De exemplu, în [42] se prezintă un studiu referitor la conducția termică pentru un cermet de tipul  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_3\text{C}_2$ , cu conținut diferit de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (între 0 și 40%). Analiza relevă faptul că difuzivitatea termică a cermetului descrește odată cu creșterea conținutului de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (figura 4.6). O comportare similară se constată și în cazul conductibilității termice (figura 4.7).

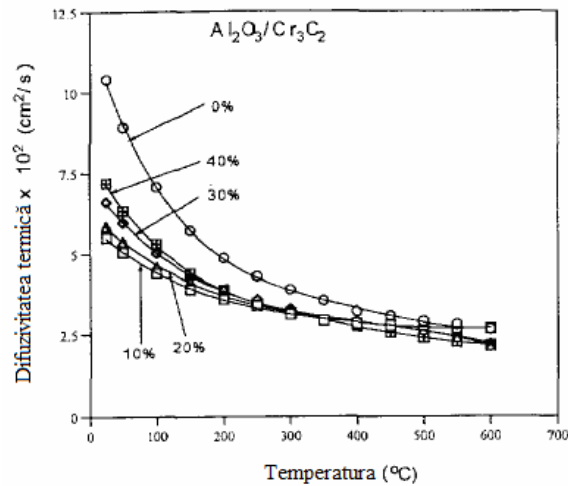


Fig. 4.6 Dependența de temperatură a difuzivității termice a cermetului  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_3\text{C}_2$  cu conținut diferit de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  [42]

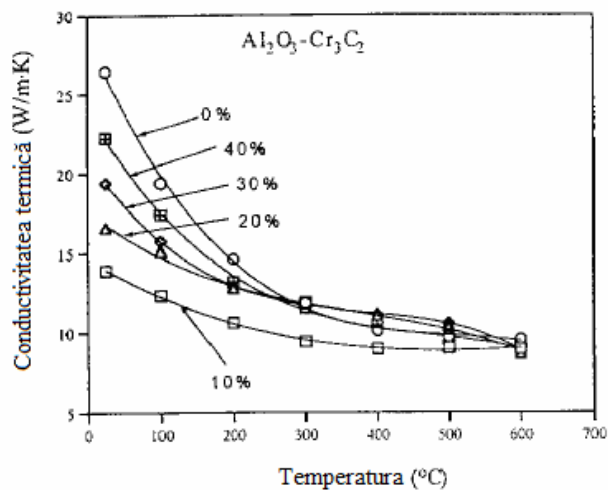


Fig. 4.7 Dependența de temperatură a conductibilității termice a cermetului  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_3\text{C}_2$  cu conținut diferit de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  [42]

Această comportare este atribuită formării de "grăunți compoziți", în care particule mici de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  sunt prinse în grăunți de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [42] și este explicată cu ajutorul modelului teoretic Chiew Glandt [43].

Analiza morfologiei straturilor subțiri de cermet prin metalografie optică are performanțe nesatisfăcătoare atunci când dimensiunile granulelor de carburi scad sub  $10\ \mu\text{m}$ . Pe lângă microscopia electronică, care implică proceduri relativ dificile, a fost pusă la punct [44] o metodă de analiză topografică bazată pe răspunsul local la excitații în domeniul elastic (metoda SLAM- Scanning Local Acceleration Microscopy [44]). Modul de excitație (frecvență, amplitudine etc.) depinde de natura suprafeței examinate; rezultate notabile au fost obținute [45] prin tehnica F-SLAM (Variable Frequency Scanning Local Acceleration Microscopy) la EPF Lausanne Elveția. Se ilustrează în figurile 4.8 și 4.9 rezultatele obținute prin această metodă în cazul unui cermet de tip WC-Co. Imaginile topografice SLAM au rezultat din analiza răspunsului local în amplitudine și fază la vibrații cu frecvența de 1.525MHz (figura 4.8).

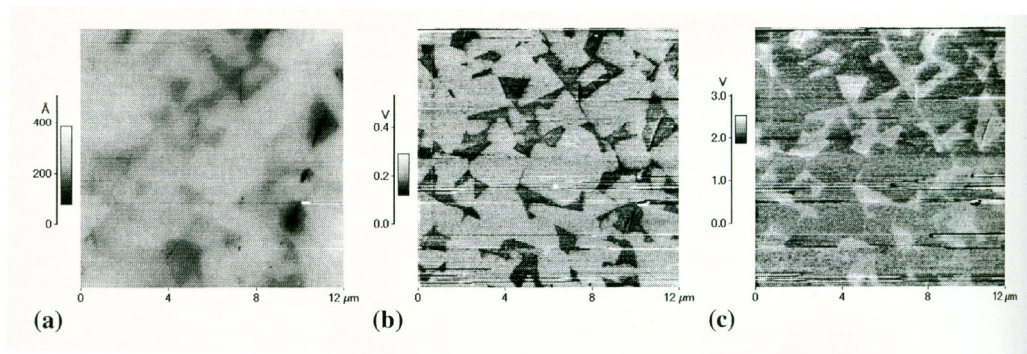


Fig. 4.8 Imaginea de metalografie optică a unui cermet de tip WC-Co (a); imagini SLAM în amplitudine (b) și în fază (c) [45]

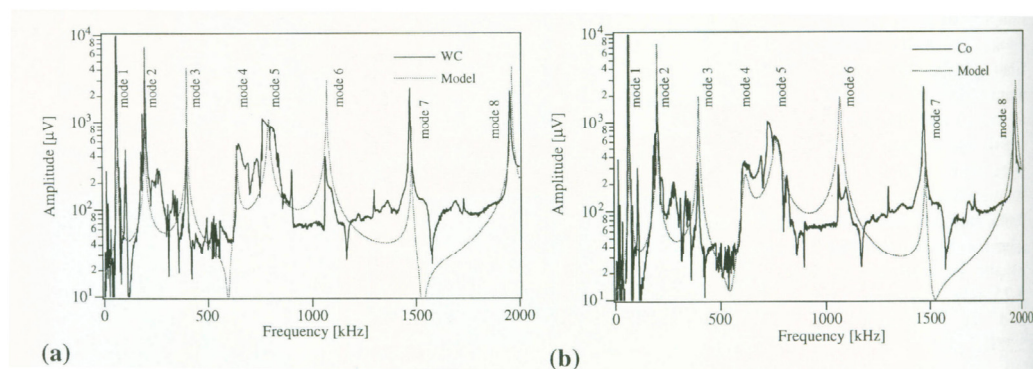


Fig. 4.9 Spectre de frecvență măsurate pentru WC (a) și Co (b) [45]



## 4.2 Proprietăți magnetice cvasistatice

### 4.2.1 Introducere

Modificarea stării de magnetizare sub acțiunea câmpului aplicat a constituit obiectul a numeroase studii, într-o paletă largă de abordări, de la cele utilizând modele fenomenologice sau geometrice elementare, până la cele bazate pe modele statistice laborioase [90], complexitatea proceselor ce au loc în feromagnetismul real făcând anevoioasă, dacă nu imposibilă, descrierea lor de o manieră unitară.

Totuși, este acceptată astăzi ideea că la originea comportării magnetice la scară macroscopică se află în principal două mecanisme elementare: *deplasările de pereți și rotațiile vectorilor de magnetizare spontană*, ambele putând fi atât *reversibile*, cât și *ireversibile*.

Dacă în cazul unor sisteme simple, cum ar fi straturile subțiri, probele monocristaline având dimensiuni mici și formă geometrică simplă sau pulberile magnetice [90], procesele de magnetizare au putut fi observate și identificate la scară locală prin procedee precum tehnica Bitter, microscopia electronică, efectele magnetooptice, rezonanța electronică de spin, rezonanța feromagnetică, în cazul eșantioanelor masive cele două mecanisme sunt implicate mai mult sau mai puțin simultan, de regulă cu ponderi diferite, dependente de stadiul și viteza procesului de magnetizare.

S-a constatat, în general, că ele se succed de-a lungul curbei de magnetizare într-o anumită ordine: astfel, dacă în câmpuri slabe predomină *deplasările reversibile de pereți*, urmate la valori moderate ale câmpului de cele *ireversibile*, acestea fiind responsabile de variațiile cele mai importante ale magnetizării, în câmpuri intense deplasările de pereți lasă treptat locul rotațiilor (în mare măsură *reversibile*), care încheie așa-numitul *proces de magnetizare tehnică*.

### 4.2.2. Pregătirea probelor în vederea investigării proprietăților magnetice

Pentru determinarea proprietăților magnetice ale straturilor cermet depuse, a fost necesară pregătirea unor probe speciale pentru a elimina influența substratului asupra mărimilor magnetice determinate.

Având în vedere faptul că în timpul procesului de depunere a straturilor de tip cermet are loc o topire parțială sau totală a granulelor sau pulberii, urmată de o proiectare cu viteză mare pe substrat, s-a considerat că se poate asimila formarea acestor straturi cu obținerea unor baghete prin procesul de compactare și sinterizare de pulberi. Prin urmare, pentru obținerea probelor sub formă de baghete, în vederea determinării caracteristicilor magnetice, s-au parcurs următoarele etape:

- cântărirea necesarului de pulberi, cu o balanță electronică;
- compactarea pulberii cu ajutorul unei prese hidraulice (figura 4. 10);
- sinterizarea produsului crud, folosind încălzirea prin inducție, ținând

cont de temperaturile ridicate pentru sinterizare. În acest scop s-a folosit instalația din figura 4.11, aflată în dotarea catedrei SMS a Universității Politehnica din Timișoara.

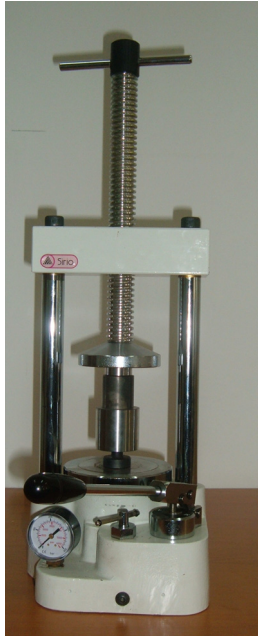


Fig. 4.10 Presa hidraulică utilizată pentru compactarea pulberii WC-Co



Fig. 4.11 Instalația utilizată pentru sinterizarea pulberilor WC-Co

În principiu, produsul crud a fost introdus într-o teacă de alumină, pentru a fi protejat atât împotriva oxidării, cât și împotriva contaminării cu carbon provenit din creuzetul de grafit. Teaca de alumină împreună cu produsul crud a fost introdusă într-un creuzet de grafit, care la rândul său e fixat în inductorul instalației. Prezența creuzetului de grafit este absolut necesară, pentru a putea realiza încălzirea prin inducție la temperatura optimă de sinterizare.

Pentru a realiza temperatura optimă de sinterizare (aproximativ 1600°C) și o durată cât mai redusă a procesului (circa 30 de minute), au fost optimizați următorii parametri tehnologici, afișați pe display-ul aparatului: tensiunea (300-400 V), intensitatea (5-7 A) și frecvența (71-72KHz) (vezi figura 4.12).



Fig. 4.12 Parametrii procesului de sinterizare



Fig. 4.13 Aspecte din timpul procesului de sinterizare

În acest mod s-au obținut baghete de secțiune circulară cu dimensiunile:  $\Phi 2 \times 30$  mm, care au fost apoi investigate din punct de vedere a proprietăților magnetice.

### 4.2.3 Instalația experimentală

Pentru studiul proprietăților magnetice ale probelor a fost utilizat un stand de măsură în curent alternativ [91], la frecvențe de operare de 10 Hz și 400 Hz, aflat în dotarea Facultății de Fizică a Universității de Vest din Timișoara. Instalația permite trasarea curbei fundamentale de magnetizare  $M=M(H)$  și a dependenței de câmp a susceptibilității magnetice  $\chi(H)$ , precum și înregistrarea în format ASCII a ciclului de histerezis magnetic și determinarea pierderilor în fier (energia disipată pe ciclu, puterea disipată de unitatea de volum).

Schema bloc a instalației experimentale este prezentată în figura 4.14, iar funcționarea ei este rezumată în cele ce urmează.

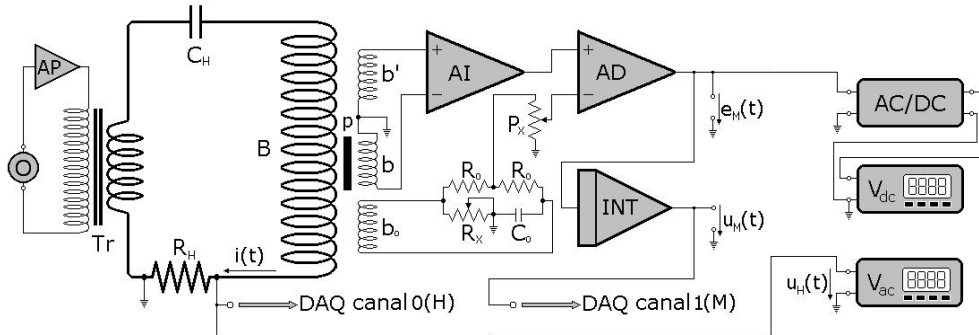


Fig. 4.14 Schema bloc a standului utilizat în studiul proprietăților magnetice în circuit deschis [90, 91]

- O-oscilator de audiofrecvență
- AP-amplificator de putere
- B-bobină de câmp de tip solenoid
- RH-rezistor de precizie
- b,b'-dispozitiv de sondaj compensat
- b0,R0C0RxPx-circuit de compensare fină (cu rețea defazoare)
- AI-amplificator linear (de instrumentație)
- AD- amplificator diferențial INT-integrator analogic
- AC/DC-convertor ca/cc de precizie
- Vac, Vdc- voltmetre digitale de precizie (clasa 0,01%)
- DAQ canal 0,1-intrări analogice ale unui sistem de achiziție a datelor (NuDAQ-8125 HG) cu conversie analog/digitală (12 bit)

- un oscilator de audiofrecvență (O) generează un semnal cu formă de undă sinusoidală de frecvență și amplitudine reglabile, care este aplicat pe intrarea unui amplificator de putere (AP), a cărei sarcină conține circuitul primar de magnetizare, compus din bobina de câmp de tip solenoid B, condensatorul de acord CH și rezistorul de precizie noninductiv RH.

- curentul electric de intensitate

$$i(t) = I_{max} \sin(\omega t) \quad (4.1) [90, 91]$$

va genera în interiorul bobinei B, în direcția axială, un câmp magnetic

$$H(t) = H_{max} \sin(\omega t) \quad (4.2) [90, 91]$$

în fază cu intensitatea curentului și proporțională cu aceasta

$$H(t) = k_H i(t) \quad (4.3) [90, 91]$$

unde  $k_H = 6,72 \times 10^4 \text{ Am}^{-1}/\text{A}$  este constanta de câmp a bobinei.

Corespunzător, la bornele rezistorului calibrat  $R_H = 1,00 \Omega$  se obține o tensiune:

$$u_H = \frac{R_H}{k_H} H(t) \quad (4.4) [90, 91]$$

care constituie o măsură directă a valorii instantanee a câmpului magnetizant. Având în vedere forma de undă simetrică (sinus) a semnalului  $u_H(t)$  acesta este transmis, pe de o parte, la intrarea unui voltmetru digital de precizie  $V_{ac}$  (de exemplu, V541- Meratronic - clasa 0,01%), iar pe de altă parte, canalului 0 al sistemului de achiziție a datelor. Indicația voltmetrului:

$$U_H = \alpha H_{max} \quad \text{cu: } \alpha = \frac{2 R_H}{\pi k_H} \quad (4.5) [90, 91]$$

este o măsură directă a amplitudinii intensității câmpului.

- în centrul bobinei de câmp se introduce o pereche de bobine identice  $b$  și  $b'$  ( $n = 7500$  spire, Cu Em  $\phi = 0,08$  mm, 20 mm lungime,  $\phi_{ext} = 8$  mm,  $\phi_{int} = 4$  mm) înseriate în opoziție și orientate cu axele paralele cu cea a bobinei de câmp. Ele constituie dispozitivul de sondaj compensat pentru fluxul în aer. Compensarea de precizie (fină) este asigurată de rețeaua auxiliară  $b_0, R_0 C_0 R_x P_x$ , care furnizează un semnal de corecție aplicat pe intrarea neinvertor a amplificatorului diferențial AD. Plasând în interiorul bobinei sondă  $b$  proba feromagnetică, la ieșirea AD apare o diferență de potențial

$$e_M(t) = -n g S_p \mu_0 (1 - N_D) \frac{dM}{dt} \quad (4.6) [90, 91]$$

unde:  $g$  este câștigul total (de ordinul zecilor de dB, reglabil în funcție de caracteristicile probei) în cc al lanțului AI,AD,  $S_p$  este aria secțiunii transversale a probei,  $\mu_0 = 4 \pi 10^{-7}$  H/m este permeabilitatea magnetică a vidului,  $N_D$  este factorul de demagnetizare a probei, iar  $M$  este magnetizația

- semnalul  $e_M(t)$  este transmis, pe de o parte, unui convertor AC/DC iar pe de altă parte, integratorului analogic INT și, de aici, canalului 1 al sistemului de achiziție a datelor. Convertorul, având drept principiu de funcționare *redresarea de precizie dublă alternantă*, urmată de *filtrare activă trece-jos*, furnizează la ieșire o tensiune continuă

$$U_M = \beta M_{max} \quad (4.7) [90, 91]$$

unde  $M_{max}$  reprezintă valoarea maximă a magnetizării pe parcursul ciclului de histerezis, iar

$$\beta = \frac{4}{T} g g' n S_p \mu_0 (1 - N_d) M_{max} \quad (4.8) [90, 91]$$

în care  $T$  este perioada ciclului, iar  $g'$  câștigul în cc al convertorului (în funcție de caracteristicile probei, acesta poate fi modificat corespunzător). Tensiunea  $U_M$  este măsurată cu ajutorul voltmetrului digital de precizie de același tip.

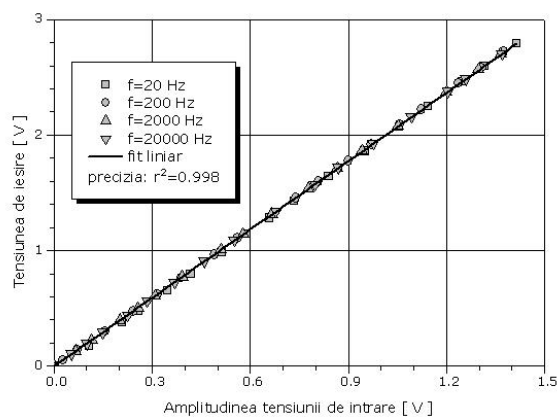


Fig. 4.15 Caracteristica de transfer a convertorului AC/DC [90, 91]

În figura 4.15 este reprezentată caracteristica de transfer a convertorului, ridicat în regim sinusoidal, într-un interval de frecvență extins pe trei decade (20 Hz – 20KHz); se constată o foarte bună liniaritate și independența de frecvență a tensiunii de ieșire.

- la ieșirea integratorului se obține un semnal

$$u_M(t) = -\frac{1}{RC} \int e_M(t) dt \quad (4.9) [90, 91]$$

unde  $R$  (de ordinul  $10^4 \Omega$ ) este rezistența de intrare, iar  $C$ , de ordinul  $10 \mu F$ , este capacitatea condensatorului din bucla de reacție negativă. Acest semnal urmărește legea de variație în timp a magnetizației:

$$u_M(t) = \gamma M(t), \text{ unde } \gamma = \frac{gnS_p}{RC} \mu_0 (1 - N_D) \quad (4.10) [90, 91]$$

Formele de undă ale celor două semnale periodice  $u_H(t)$  și  $u_M(t)$  sunt prezentate în figura 4.16 pentru cazul unei probe etalon de Fe ARMCO, iar în figura 4.17 este reprezentat ciclul de histerezis magnetic al aceleiași probe.

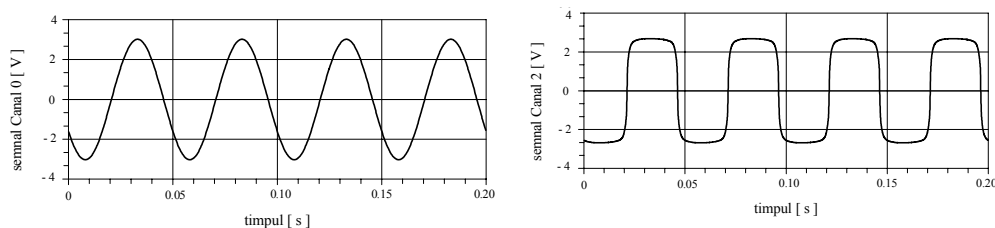


Fig. 4.16 Semnale electrice la intrările analogice ale sistemului de achiziție a datelor; proba este un fir cilindric din Fe (ARMCO), cu lungimea de 140 mm și diametrul secțiunii transversale de 0,08 mm [90, 91]

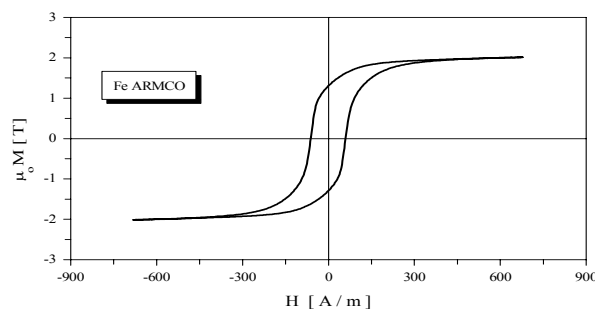


Fig. 4.17 Ciclul de histerezis magnetic; proba este un fir cilindric din Fe (ARMCO), (140 mm lungime, 0,08 mm diametrul secțiunii transversale) [90, 91]

Mulțimea perechilor de valori ( $H_{max}$ ,  $M_{max}$ ) corespunzătoare extremelor familiei ciclurilor de histerezis reprezintă curba fundamentală de magnetizare; aceasta se obține mărind succesiv – pornind din starea demagnetizată și până la saturația tehnică – amplitudinea  $I_{max}$  a curentului injectat în bobina de câmp și înregistrând perechile de valori ( $U_H$ ,  $U_M$ ) divizate cu constantele  $\alpha$  și  $\beta$ . Valorile acestora se determină în regim sinusoidal utilizând o sondă calibrată și un etalon de

flux, respectiv măsurând cu precizie aria secțiunii transversale a probei. Deoarece, în general, curba fundamentală nu diferă în mod semnificativ de curba de primă magnetizare (dacă este ridicată la frecvențe suficient de joase, nedepășind ordinul a câtorva zeci de Hz), ea poate fi utilizată pentru obținerea dependenței de câmp a susceptibilității magnetice.

Figura 4.18 ilustrează cazul probei de Fe pe care s-a făcut exemplificarea metodei de măsurare.

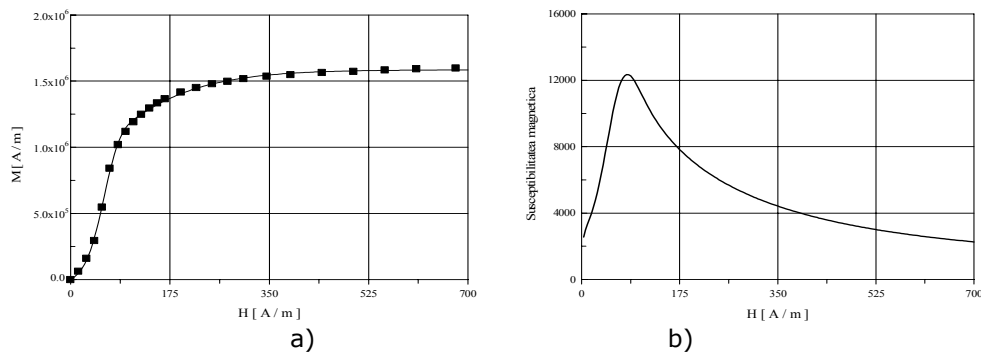


Fig. 4.18 (a) Curba fundamentală de magnetizare și (b) dependența de câmp a susceptibilității magnetice; proba este un fir de Fe ARMCO (140 mm lungime, 0,08 mm diametrul secțiunii transversale) [90, 91]

#### 4.2.4 Rezultate experimentale. Măsurători cvasistatice

Comportarea magnetică a sistemului WC-Co a fost examinată în regim de excitație de joasă frecvență (50Hz) și înaltă frecvență (1kHz-2MHz) a unor eșantioane provenind din setul de compoziții 01, 02, 03 și 04. S-a urmărit modificarea proprietăților magnetice ale acestora în raport cu starea nativă (pulbere), în urma tratării termice a probelor la temperatura de 1600°C (sinterizare), procedeu prin care s-a realizat o stare fizică apropiată celei a peliculelor depuse prin pulverizare termică pe suprafețe metalice [87].

Pulberile sunt formate din granule având cele trei dimensiuni comparabile, de ordinul zecilor de micrometri. Fiecare granulă este un agregat de particule de carbură înglobate într-o matrice de Co metalic. Această structură influențează comportarea magnetică prin cel puțin două mecanisme:

- 1) efecte magnetostatice (anizotropie de formă, cuplaj magnetic) și
- 2) factor variabil de umplere.

Corespunzător, mărimi precum magnetizația remanentă ( $M_R$ ), magnetizația de saturație ( $M_S$ ), susceptibilitatea magnetică ( $\chi$ ) determinate din curba de magnetizare au caracter efectiv (aparent). În consecință, pentru o imagine mai completă asupra proprietăților magnetice, s-a determinat și valoarea de saturație a magnetizației specifice ( $\sigma$  [emu/g]).

Măsurătorile au arătat că:

- forma ciclurilor de histerezis magnetic (figura 4.19) indică o comportare tipică pentru un ansamblu de microparticule cuplate magnetic.

- remanența magnetică este relativ redusă ( $M_R$  reprezintă mai puțin de 23% din valoarea  $M_S$ )

72 Cercetări experimentale privind proprietățile magnetice ale straturilor cermet WC-Co - 4

- valorile campului coercitiv ( $H_C$ ) sunt de ordinul de mărime al celor întâlnite la Co policristalin.
- saturația magnetică se atinge la valori ale câmpului aplicat mai mari decât cele accesibile experimental (cu bobine de câmp fără miez, de tip solenoid). În aceste condiții, determinarea magnetizației de saturație s-a făcut cu ajutorul curbei anhisteretice de magnetizare (locul geometric al stărilor de minim energetic), considerată ca rezultând dintr-un cumul de contribuții descrise de funcții de tip Langevin.
- susceptibilitatea magnetică inițială ( $\chi_i$ ) are valori subunitare, corespunzând unor fracțiuni de împachetare de ordinul zecilor de procente.

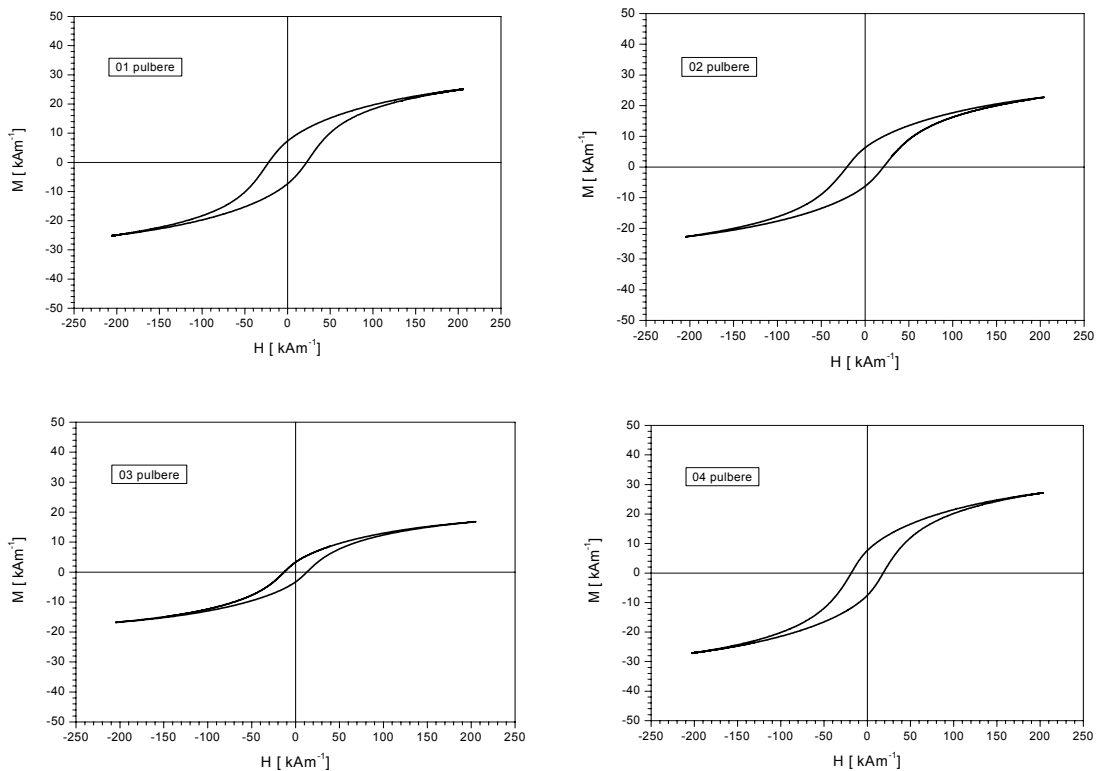


Fig. 4.19 Cicluri de histerezis magnetic în regim cuasistatic (50 Hz) ale probelor în stare de pulbere [87]

Rezultatele determinărilor efectuate sunt sintetizate în tabelul 4.1.

Tab. 4.1 Rezultate ale măsurătorilor magnetice asupra probelor în stare de pulbere

Proba	Densitate [kg/m <sup>3</sup> ]	H <sub>C</sub> [kA/m]	M <sub>R</sub> [kA/m]	M <sub>S</sub> [kA/m]	σ <sub>S</sub> [emu/g]	χ <sub>i</sub>	Pierderi magnetice P [W/kg]
01	5,85×10 <sup>3</sup>	22,2	7,21	32,9	5,62	0,251	15,60
02	6,37×10 <sup>3</sup>	20,5	6,28	37,8	5,93	0,274	12,57
03	4,01×10 <sup>3</sup>	13,1	3,31	22,3	5,56	0,223	8,87
04	5,95×10 <sup>3</sup>	18,8	7,60	34,0	5,71	0,374	14,23



Rezultatele măsurătorilor magnetice efectuate pe pulbera sinterizată, care simulează stratul depus prin pulverizare termică, și realizate în aceleași condiții ca și în cazul pulberii în stare nativă, sunt sintetizate în tabelul 4.2.

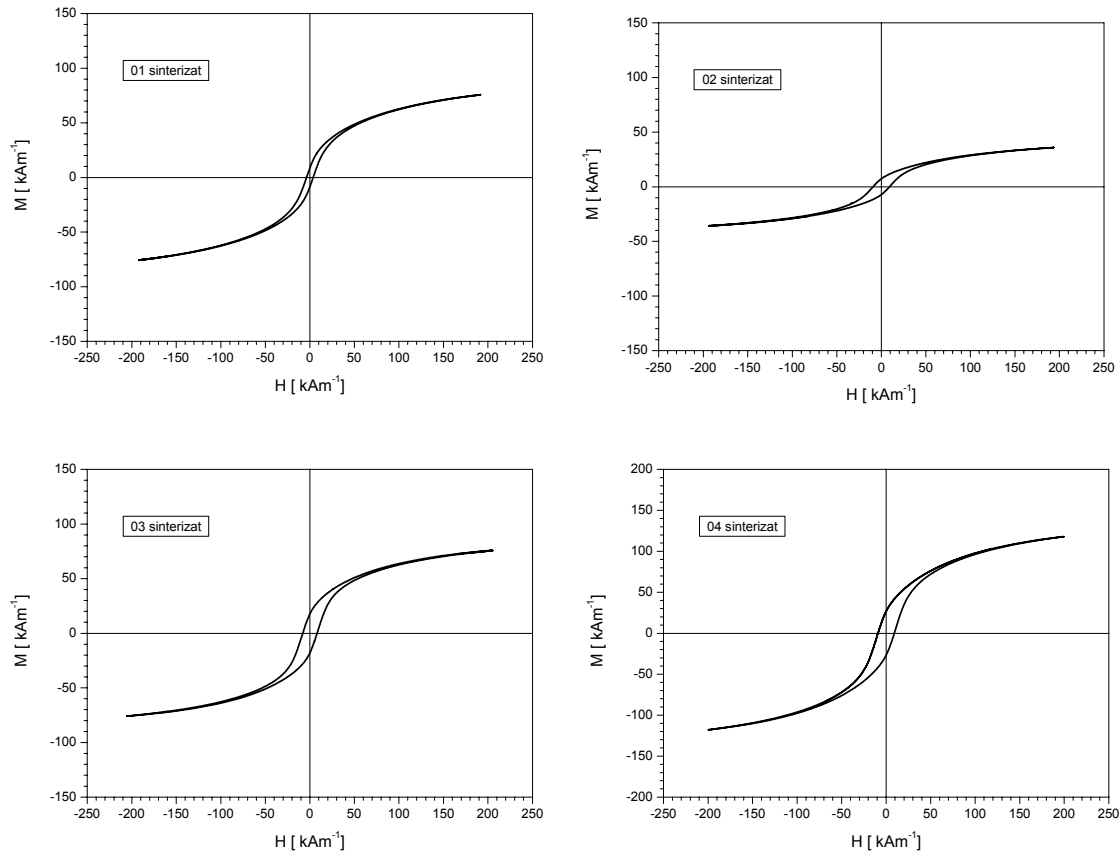


Fig. 4.20 Cicluri de histerezis magnetic în regim cuasistatic (50 Hz) ale probelor în stare sinterizată [87]

Tab. 4.2 Rezultate ale măsurătorilor magnetice asupra probelor sinterizate

Proba	Densitate [ $\text{kg/m}^3$ ]	$H_c$ [kA/m]	$M_R$ [kA/m]	$M_S$ [kA/m]	$\sigma_s$ [emu/g]	$\chi_i$	Pierderi magnetice P [W/kg]
01	$7,83 \times 10^3$	3,92	8,71	96,16	12,28	2,22	6,03
02	$6,93 \times 10^3$	9,51	7,35	46,2	6,65	0,69	7,02
03	$9,81 \times 10^3$	8,01	17,91	90,9	9,27	1,93	9,50
04	$10,9 \times 10^3$	9,12	26,5	149,3	13,70	2,55	13,96

Așa cum se poate observa și din ciclurile de histerezis prezentate în figura 4.20, în cazul pulberii sinterizate s-a constatat o îmbunătățire a caracteristicilor magnetice moi, fapt datorat creșterii densității. Se remarcă o creștere semnificativă

a magnetizației de saturație și a susceptibilității magnetice, și o scădere la fel de importantă a câmpului coercitiv și a pierderilor magnetice.

Rezultate spectaculoase în ceea ce privește îmbunătățirea caracteristicilor magnetice s-au înregistrat în cazul probei 01, cu granulație micrometrică, și cu un conținut mai redus de cobalt. Se poate, deci, afirma că în urma pulverizării termice straturile obținute prezintă bune proprietăți magnetice, superioare pulberii în stare nativă.

### 4.3 Proprietăți magnetice în regim dinamic

#### 4.3.1. Permeabilitatea magnetică complexă. Pierderi magnetice

În cazul unei substanțe magnetice supusă acțiunii unui câmp magnetic constant de intensitate  $H_0$ , datorită proceselor de relaxare magnetică, magnetizarea  $M$  a substanței nu atinge instantaneu valoarea staționară  $M_{st}$  ci crește treptat de la o valoare inițială,  $M_i$  la valoarea  $M_{st}$  (fig. 4.21) [90].

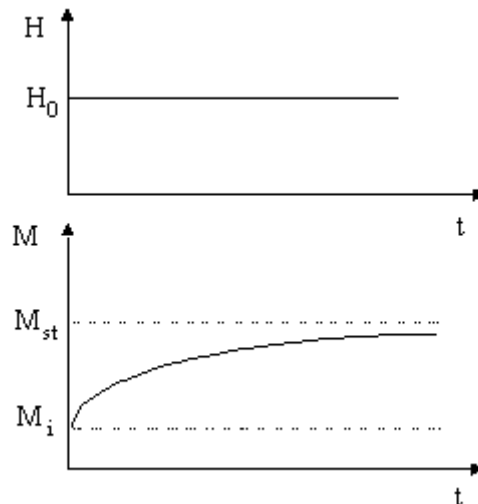


Fig.4.21 Dependența de timp a magnetizării unei substanțe la aplicarea unui câmp magnetic constant [90]

Datorită aceluiași procese de relaxare magnetică, sub acțiunea unui câmp magnetic alternativ de forma

$$\underline{H} = H_0 \cdot e^{j\omega t} \quad (4.11) [90]$$

atât magnetizarea substanței cât și inducția magnetică,  $\underline{B}$  vor fi defazate în urma lui  $\underline{H}$ , cu un unghi  $\delta_m$  [13].

$$\underline{B} = B_0 \cdot e^{j(\omega t - \delta_m)} \quad (4.12) [90]$$

Exprimând permeabilitatea magnetică din relația  $B = \mu H = \mu_0 \mu_r H$ ,

$$\underline{\mu}_r = \frac{\underline{B}}{\mu_0 \underline{H}} = \frac{B_0 \cdot e^{j(\omega t - \delta_m)}}{\mu_0 H_0 \cdot e^{j\omega t}} = \frac{B_0}{\mu_0 H_0} \cos \delta_m - j \frac{B_0}{\mu_0 H_0} \sin \delta_m \quad (4.13) [90]$$

rezultă că permeabilitatea magnetică relativă  $\mu_r$  este o mărime complexă, ce poate fi scrisă sub forma:

$$\underline{\mu}_r = \mu' - j\mu'' \quad (4.14) [90]$$

Prin compararea relațiilor (4.13) și (4.14) rezultă următoarele expresii pentru componentele permeabilității magnetice complexe:

$$\mu' = \frac{B_0}{\mu_0 H_0} \cos \delta_m \quad (a) \quad (4.15) [90]$$

$$\mu'' = \frac{B_0}{\mu_0 H_0} \sin \delta_m \quad (b)$$

Componenta reală  $\mu'$  corespunde componentei inducției în fază cu intensitatea câmpului magnetic, iar componenta imaginară  $\mu''$  a permeabilității magnetice complexe corespunde componentei inducției în cuadratură cu câmpul  $H$ . Raportul acestor componente este egal cu tangenta unghiului de defazaj dintre intensitatea câmpului magnetic și inducția magnetică:

$$\frac{\mu''}{\mu'} = \operatorname{tg} \delta_m \quad (4.16) [90]$$

Aplicând o tensiune alternativă  $\underline{u}$  la bornele unei bobine cu  $w$  spire și lungimea  $l$ , curentul electric prin bobină poate fi exprimat prin relația:

$$\underline{i} = I_0 \cdot e^{j\alpha} \quad (4.17) [90]$$

Din legea circuitului magnetic scrisă pentru această bobină [90, 92], rezultă fazorul intensitate a câmpului magnetic:

$$\underline{H} = \frac{w}{l} \cdot \underline{i} = \frac{w}{l} \cdot I_0 e^{j\alpha} = \underline{H}_0 e^{j\alpha} \quad (4.18) [90, 92]$$

Impedanța  $\underline{Z}$  la bornele bobinei este dată de relația:

$$\underline{Z} = R + j\omega \underline{L} \quad (4.19) [90, 92]$$

În relația (4.19),  $R$  reprezintă rezistența ohmică a bobinei. Din definiția inductanței unei bobine

$$\underline{L} = \frac{\Phi}{\underline{i}} = \frac{wS \cdot \mu_0 \mu_r \underline{H}}{\underline{i}} \quad (4.20) [90, 92]$$

și ținând cont de relațiile (4.18) și (4.19), rezultă :

$$\underline{Z} = R + \mu'' \omega L_0 + j\omega \mu' L_0 \quad (4.21) [90, 92]$$

unde  $L_0 = \frac{\mu_0 w^2 S}{l}$  reprezintă inductanța bobinei fără miez.

Componenta reală a impedanței reprezintă rezistența totală,  $R_t$  a bobinei iar componenta imaginară,  $X$  reprezintă reactanța bobinei. Din relația (4.21) rezultă :

$$R_t = R + \mu'' \omega L_0 \quad (a)$$

$$(4.22) [90, 92]$$

$$X = \mu' \omega L_0 \quad (b)$$

Cel de al doilea termen al relației 4.22 (a) reprezintă rezistența de pierderi asociată pierderilor magnetice din bobină,  $R_m = \mu'' \omega L_0$ .

Diagrama fazorială corespunzătoare circuitului echivalent serie al bobinei este redată în figura 4.22, unde defazajul  $\delta = \frac{\pi}{2} - \varphi$  ține cont atât de pierderile ohmice (care sunt descrise de  $\delta_R$  și datorate rezistenței ohmice  $R$ ), cât și de pierderile magnetice (care sunt descrise de  $\delta_m$  și datorate rezistenței  $R_m$ ).

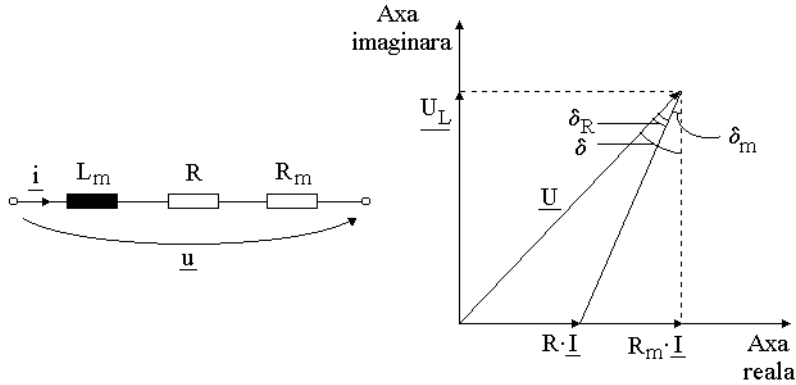


Fig. 4.22 Diagrama fazorială a circuitului echivalent serie al bobinei  
Din diagrama fazorială rezultă:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{R + \mu'' \omega L_0}{\mu' \omega L_0} = \frac{R}{\mu' \omega L_0} + \frac{\mu''}{\mu'} \quad (4.23) \quad [90]$$

Ținând seama de faptul că  $\delta = \delta_m + \delta_R$  și că de regulă  $\delta_m$  și  $\delta$  au valori mici, rezultă că produsul  $\operatorname{tg} \delta_R \cdot \operatorname{tg} \delta_m$  se poate neglija față de 1 și relația (4.23) se poate scrie:

$$\operatorname{tg} \delta \cong \operatorname{tg} \delta_R + \operatorname{tg} \delta_m = \frac{R}{\mu' \omega L_0} + \frac{\mu''}{\mu'} \quad (4.24) \quad [90, 92]$$

Ținând seama de relația (4.16), din (4.24) rezultă:

$$\operatorname{tg} \delta_m = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (a)$$

$$\operatorname{tg} \delta_R = \frac{R}{\mu' \omega L_0} \quad (b)$$

(4.23) [90, 92]

Prin exprimarea puterii active și a puterii reactive a circuitului echivalent serie al bobinei (figura 4.22), se poate găsi semnificația unghiului de defazaj  $\delta_m$  și a tangentei unghiului de defazaj,  $\operatorname{tg} \delta_m$ .

$$P_a = UI \cos \varphi = UI \sin \delta = UI (\sin \delta_R \cos \delta_m + \sin \delta_m \cos \delta_R)$$

$$P_r = UI \sin \varphi = UI \cos \delta = UI (\cos \delta_R \cos \delta_m - \sin \delta_m \sin \delta_R) \quad (4.24) \quad [90, 92]$$

Din relația (4.23) (b)) rezultă că în absența pierderilor ohmice  $\operatorname{tg} \delta_R = 0$ , adică  $\delta_R = 0$ , iar expresiile pentru puteri devin:

$$P_a = UI \sin \delta_m = I^2 \cdot R_m = \omega \mu'' L_0 I^2 \quad (a)$$

$$P_r = UI \cos \delta_m = I^2 \omega L_m = \omega \mu' L_0 I^2 \quad (b) \quad (4.25) [90, 92]$$

Pe baza relației (4.25) se poate afirma că partea reală a permeabilității relative complexe,  $\mu'$ , caracterizează starea de magnetizare, iar cea imaginară,  $\mu''$ , caracterizează pierderile de putere activă în material. De asemenea, din relația (4.25) se poate observa că puterea activă este cu atât mai mare, cu cât unghiul de defazaj  $\delta_m$  este mai mare. Datorită acestui fapt, unghiul de defazaj  $\delta_m$  poartă numele de unghi de pierderi, fiind asociat pierderilor de putere activă în material.

Semnificația tangentei unghiului de pierderi se poate găsi tot din relația (4.25). Raportul dintre puterea activă și cea reactivă este chiar tangenta unghiului de pierderi, care se mai numește și factor de disipație magnetic și reprezintă o caracteristică de material:

$$\operatorname{tg} \delta_m = \frac{P_a}{P_r} = \frac{R_m}{\omega L_m} = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (4.26) [90, 92]$$

Inversul lui  $\operatorname{tg} \delta_m$  se numește factor de calitate al materialului magnetic:

$$Q_m = \frac{1}{\operatorname{tg} \delta_m} = \frac{\omega L_m}{R_m} = \frac{\mu'}{\mu''} \quad (4.27) [90, 92]$$

Pentru caracterizarea comportării substanțelor în câmpuri magnetice variabile este necesară cunoașterea dependenței de frecvență a componentelor reală  $\mu'$  și imaginară  $\mu''$  a permeabilității magnetice complexe. În cazul unei substanțe magnetice cu un singur timp de relaxare, această dependență este descrisă de relații de tip Debye [20], relații care au fost stabilite pentru a explica comportarea dielectrică a lichidelor polare:

$$\mu' = \mu_\infty + \frac{\mu(0) - \mu_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.28) [90, 92]$$

$$\mu'' = [\mu(0) - \mu_\infty] \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.29) [90, 92]$$

În relațiile (4.28) și (4.29),  $\mu(0)$  reprezintă valoarea componentei reale a permeabilității magnetice complexe măsurată la frecvențe joase,  $\mu_\infty$  este valoarea componentei reale a permeabilității magnetice complexe măsurată la frecvențe înalte, iar  $\omega = 2\pi f$  este pulsația câmpului magnetic. Dependența teoretică a componentelor  $\mu'$  și  $\mu''$  de frecvența  $f$  a câmpului magnetic este arătată în figura 4.23.

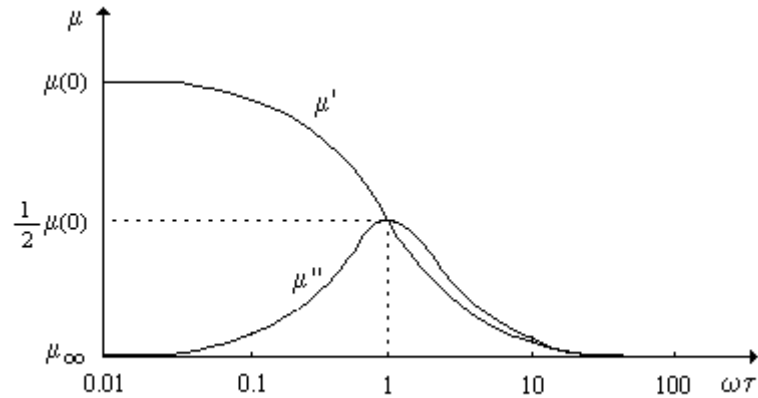


Fig. 4.23 Dependența teoretică a componentelor  $\mu'$  și  $\mu''$  ale permeabilității magnetice complexe a unei substanțe magnetice de pulsația câmpului magnetizant [90]

#### 4.3.2. Rezultate experimentale. Proprietăți magnetice în regim dinamic

Sistemul WC-Co a fost examinat, din punct de vedere al comportării magnetice, în regim dinamic, atât pe eșantioane în stare de pulbere, cât și pe eșantioane rezultate în urma topirii unei cantități din probele menționate. Pentru măsurători s-a utilizat un RLC-metru de precizie, tip Agilent E4980A (figura 4.24), care permite măsurarea automată a datelor experimentale în domeniul 20Hz – 2MHz, aparat aflat în dotarea Facultății de Fizică a Universității de Vest din Timișoara.



Fig. 4.24 RLC-metru Agilent E4980A, utilizat la măsurători

Măsurătorile s-au făcut în două etape:

- i) cu bobina de măsură fără material magnetic și
- ii) cu bobina de măsură în care a fost introdusă proba.

În fiecare etapă s-au măsurat inductanța și rezistența bobinei de măsură ( $L_0$  și  $R_0$  pentru bobina goală și  $L$  și  $R$  pentru bobina în care a fost introdusă proba). Intensitatea curentului prin bobina de măsură a fost de 10 mA.

Din diagrama fazorială (fig. 4.22) rezultă următoarele relații de calcul pentru valorile efective ale componentelor permeabilității magnetice complexe:

$$\mu'_{efectiv} = \frac{L}{L_0} \quad (4.30) [90]$$

$$\mu''_{efectiv} = \frac{R - R_0}{2\pi f L_0} \quad (4.31) [90]$$

unde  $f$  este frecvența câmpului magnetic de măsură.

În cazul probelor în stare de pulbere, măsurătorile asupra susceptibilității magnetice (fig. 4.25) indică valori aproximativ constante, comparabile cu cele observate în regim cvasistatic, a componentei reale ( $\chi'$ ), precum și un maxim relativ pronunțat al componentei imaginare ( $\chi''$ ), în jurul frecvenței de 30kHz.

În urma sinterizării, măsurătorile (fig. 4.26) confirmă creșterea componentei reale ( $\chi'$ ) a susceptibilității magnetice observată în regim cvasistatic.

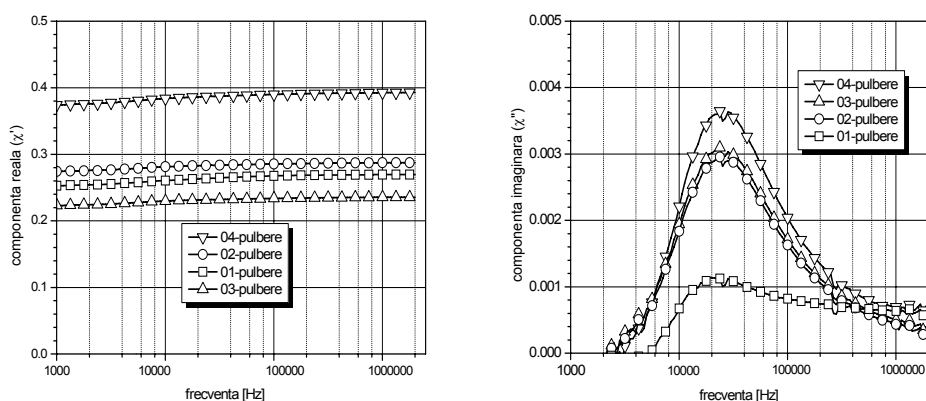


Fig. 4.25 Dependența de frecvență a componentelor reală (stânga) și imaginare (dreapta) a susceptibilității magnetice a probelor în stare de pulbere

În ceea ce privește componenta imaginară ( $\chi''$ ), apar modificări importante, atribuite de asemenea creșterii mobilității pereților Bloch (atât valorile, cât și poziția  $f_0$  a maximelor se deplasează în următorul ordin de mărime).

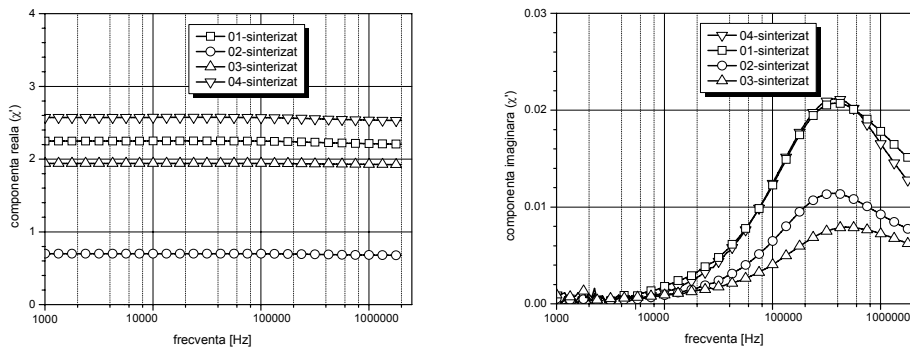


Fig. 4.26 Dependența de frecvență a componentelor reală (stânga) și imagină (dreapta) a susceptibilității magnetice a probelor sinterizate

#### 4.4 Concluzii

Probele examinate prezintă o comportare de tip feromagnetic, atât în stare nativă (pulbere), cât și în urma sinterizării, când s-au observat îmbunătățiri considerabile ale proprietăților magnetice. Proba 01 este reprezentativă; o comparație în acest sens este conținută în tabelul 4.3.

Tab. 4.3 Efectul sinterizării asupra caracteristicilor magnetice ale probei 01

stare	densitate [kg/m <sup>3</sup> ]	H <sub>C</sub> [kA/m]	M <sub>S</sub> [kA/m]	σ <sub>S</sub> [emu/g]	χ <sub>i</sub>	χ'' <sub>max</sub>	f <sub>0</sub> [kHz]	pierderi magnetice P [W/kg]
pulbere	5,85×10 <sup>3</sup>	22,2	32,9	5,62	0,251	0,0012	2,5	15,60
sinterizat	7,83×10 <sup>3</sup>	3,92	96,16	12,28	2,22	0,021	40	6,03



## Capitolul 5

### CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND COMPORTAREA LA UZARE A STRATURILOR DE TIP CERMET

#### 5.1 Considerații teoretice

În ultimii ani, comportamentul la uzare al straturilor de acoperire de tip cermet și în special a celor obținute prin pulverizare termică a început să fie mai intens studiat. S-a cercetat comportamentul la uzare a diferitor tipuri de cermeturi, începând cu WC-Co și continuând cu WC-Co-Cr,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr, (Ti,Mo)(C,N)-29%Ni, (Ti,Mo)(C,N)-29% Co etc [46-58, 96], cu diferite proporții ale ranforsantului și matricei, precum și cu diferite granulații ale părții ceramice.

S-a investigat [47] comportamentul la uzare al cermeturilor de tip WC-CoCr în comparație cu  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -20(NiCr), pe straturi depuse prin pulverizare termică cu metoda HVOF și prin pulverizare cu detonație. S-a determinat rezistența la uzare, utilizând metoda „pin-on-disk”, folosindu-se un ac, cu care s-a zgâriat suprafața probei. Rezultatele încercărilor au arătat că probele acoperite cu WC-CoCr au pierdut mai puțin volum, datorită uzării, decât cele acoperite cu  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -20(NiCr) (figura 5.1).

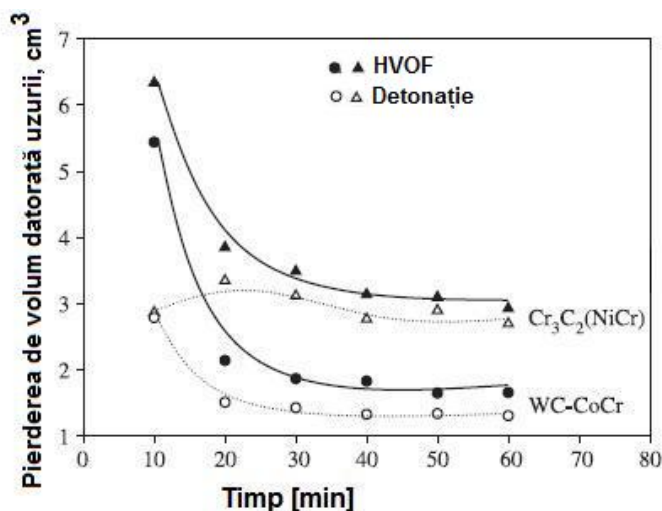


Fig. 5.1 Pierdere de volum a probelor cu timpul [47]

Performanțele pulverizării au fost comparate apoi cu cele ale cromării dure (figura 5.2), evidențiindu-se faptul că prin acoperire cu cermeturi, pierderea de material datorită uzării este semnificativ mai redusă. Probele pulverizate cu WC-CoCr au avut rezistența la uzare prin abraziune mai bună decât a straturilor obținute din  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -20(NiCr), explicația fiind că duritatea particulelor de WC este mai bună,

iar proprietățile matricii de CoCr sunt superioare celei de NiCr. De asemenea, performanțele pulverizării sunt net superioare cromării [47].

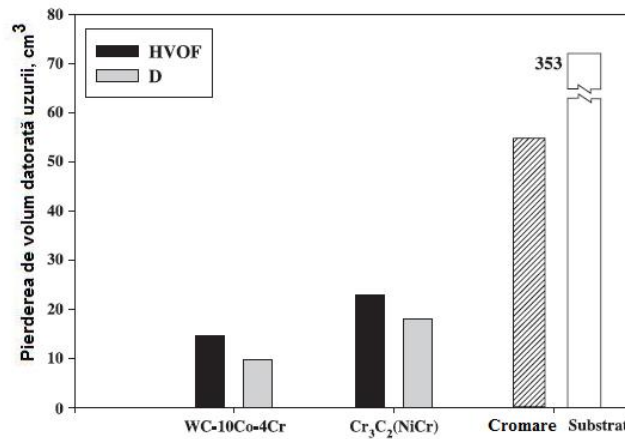


Fig. 5.2 Pierdere de volum datorată uzării la probe pulverizate și cromate [47]

Performanțele tribologice (abraziune, uzură prin alunecare, eroziune) ale straturilor pulverizate termic sunt dependente de numeroși factori, printre care se numără: compoziția chimică, natura fazelor din structură și distribuția lor, microstructura, porozitatea și tensiunile reziduale. Toate aceste proprietăți cumulate determină valoarea durității acoperirii, care este utilizată ca parametru primar, cu care se corelează rezistența la uzare [51].

Berger [52] a studiat comportamentul la uzare a mai multor tipuri de cermeturi, fără a găsi însă o dependență evidentă între tipul matricii și conținutul de crom din aceste materiale (figura 5.3), pe întreaga durată a încercărilor, coeficientul de frecare având valori cuprinse între 0,2 și 0,5. Analizând în continuare comportamentul la uzare al acestor materiale, nu s-a găsit o dependență directă între ratele de uzare de alte mărimi caracteristice ale straturilor, cum ar fi porozitatea, duritatea sau modulul lui Young.

Alte studii [49] realizate pe straturi obținute din pulberi cu granulație atât în domeniul micrometrilor, cât și nanometrilor au evidențiat faptul că straturile obținute prin pulverizare cu pulberi nanometrice au structura mai densă și duritatea ușor mai mare decât a celor obținute cu pulbere convențională, ceea ce conduce la obținerea unor proprietăți de rezistență mai bună la uzare (figura 5.4).

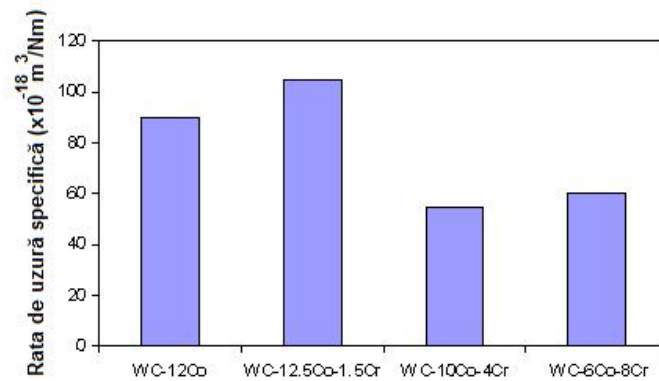


Fig. 5.3 Rata de uzură totală prin alunecare (pin și ball) pentru diferite compoziții pulverizate cu metoda HVOF [49]

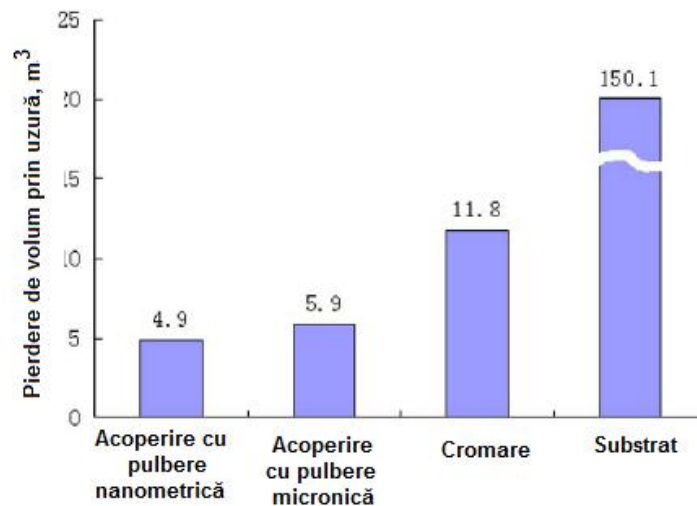


Fig. 5.4 Rata de uzură pentru probe pulverizate cu granulații diferite ale pulberii de tip cermet WC-12Co [49]

S-a studiat [53, 97] de asemenea efectul tratamentului termic asupra proprietăților straturilor de tip WC-Co obținute prin pulverizare termică cu metoda HVOF. S-a constatat că vitezele mari de răcire care apar în timpul pulverizării cu metoda HVOF și reacțiile chimice care au loc pot duce la transformarea carbunii de wolfram în faze secundare. Se produce practic o decarburare a carbunii de wolfram, formându-se faze de tipul  $\text{W}_2\text{C}$  sau  $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$  (eta- $\eta$ ), cele mai importante faze de tipul  $\eta$  fiind  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  și  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ , cu structură amorfă, înrăutățind proprietățile mecanice ale stratului obținut. Unii autori au constatat că tratamentul termic aplicat stratului pulverizat îmbunătățește rezistența la uzare, reducând semnificativ tensiunile reziduale din strat. Creșterea tensiunilor reziduale în straturile pulverizate este periculoasă, pentru că poate duce la avarierea acestora prin exfoliere.

Khameneh [53] a constatat că la aplicarea unor tratamente termice la temperaturi de 800 respectiv 950°C nu s-au produs modificări semnificative de fază în straturile de tip WC-17Co depuse cu metoda HVOF. În schimb, temperaturile ridicate de 1100°C transformă complet fazele amorfe în faze „eta” cu structură cristalină. De asemenea, s-a îmbunătățit și microduritatea medie de la 1080 la 1300 unități Vickers, fenomen explicat de asemenea de formarea fazelor „eta” cu duritate ridicată.

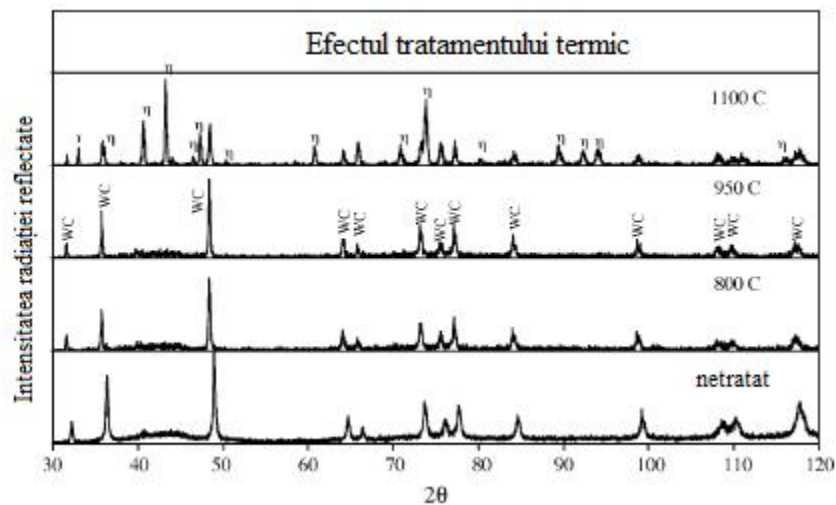


Fig. 5.5 Difractogramele straturilor WC-17Co depuse cu metoda HVOF înainte și după tratamentul termic [53]

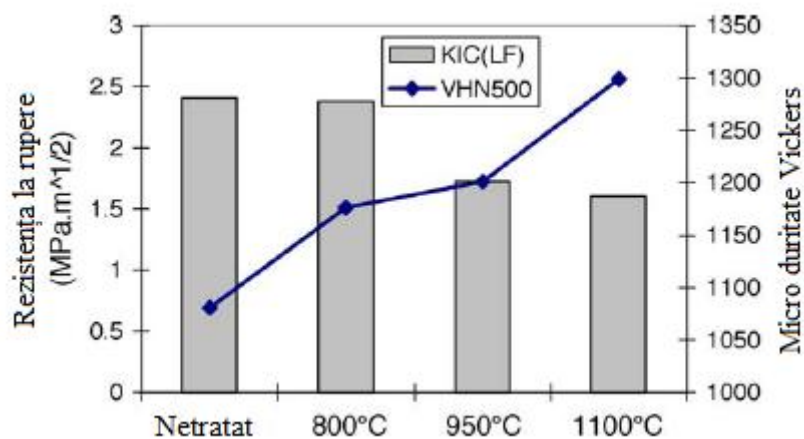


Fig. 5.6 Influența temperaturii de tratament termic asupra microdurității și rezistenței la rupere a straturilor WC-17Co depuse cu metoda HVOF [53]

## 5.2 Cercetări experimentale privind rezistența la uzare a straturilor de tip cermet

Pentru determinarea rezistenței la uzare prin alunecare a fost folosită metoda „pin-on-disk” pe un tribometru de tip CSM Instruments, aflat în dotarea Universității de Științe Aplicate din Gelsenkirchen, Germania. În figura 5.7 este prezentat un astfel de instrument, cu părțile sale componente.

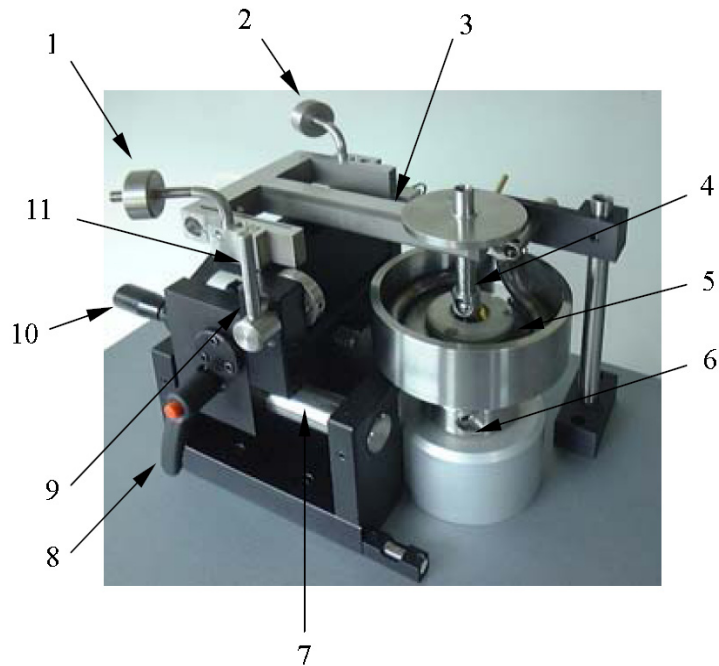


Fig. 5.7 Aspectul unui tribometru CSM

*Elementele constructive ale tribometrului CSM sunt:*

- 1, 2 – contragreutăți;
- 3 – brațul de susținere a bilei;
- 4 – bila;
- 5 – dorn;
- 6 – șurub de blocare al axului;
- 7 – scară milimetrică;
- 8 – pârghie de blocare;
- 9 – excentric;
- 10 – mâner de reglare a razei de frecare.

*Caracteristicile unui tribometru CSM sunt [54]:*

- Asigurarea de măsurători de uzură și frecare foarte precise ;
- Rezoluție înaltă a unui detector unic fără frecare;
- Reproducibilitate bună;
- Posibilitatea ca proba să poată fi deplasată liniar și rotativ;
- Asigurarea unui domeniu macro, micro și nano;
- Prezentarea opțiunii de încălzire a probei (până la 1000° C);

- Capacitatea de oprire automată la atingerea unui număr total de cicluri sau a unui coeficient de frecare prestabilit ;
- Posibilitatea efectuării încercărilor în lichide, asigurarea umidității controlate sau furnizarea de gaze inerte fără închidere cu Plexiglas;
- Efectuarea de încercări compatibile cu standardele ASTM G99 și DIN 56324.

### 5.2.1 Principiul de funcționare a tribometrului

Un ac, un cap plat, sau o bilă acționează asupra probei de investigat cu o forță prestabilită. Acul este montat pe un braț rigid, care are rol de traductor de forță, fără frecare. Coeficientul de frecare este determinat în timpul testului, măsurând abaterea brațului elastic (figura 5.8) [54].

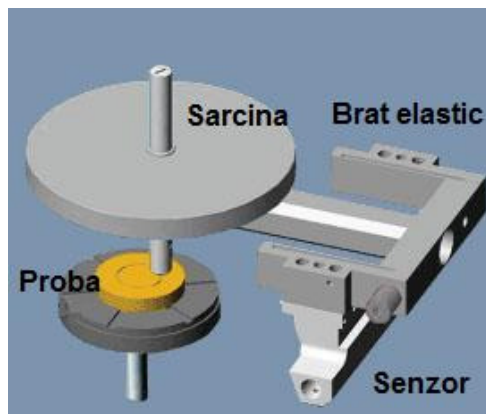


Fig. 5.8 Principiul de funcționare a tribometrului [54]

Coeficientul de uzare a acului și a discului sunt calculate prin pierderea de material din timpul experimentului. Această metodă simplă facilitează studiul comportării la frecare și uzare pentru orice tip de material solid, cu sau fără lubrifiant. Mai mult, controlul parametrilor din timpul experimentului, cum ar fi viteza, frecvența, presiunea de contact, timpul și parametrii ambientali (temperatură, umiditate și lubrifianti) permit simularea situațiilor reale de uzare [54].

Tribometrul CSM este un instrument unic datorită preciziei foarte ridicate de a măsura forța și poate fi folosit și liniar și rotativ. O caracteristică importantă a acestui aparat este că întrerupe automat măsurătorile, atunci când coeficientul de frecare atinge o valoare predefinită, sau atunci când este atins un anumit număr de cicluri. De asemenea, tribometrul este echipat cu un sistem de închidere ce permite utilizarea atmosferei controlate cu diverse umidități [54].

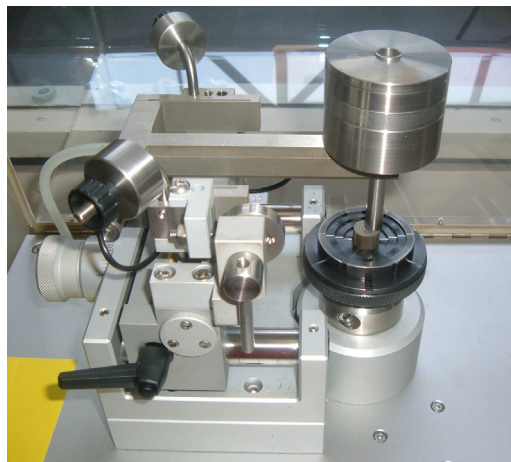
### 5.2.2 Rezultate experimentale

Înainte de a începe încercarea de rezistență la uzare prin alunecare, suprafețele probelor au fost șlefuite până la o rugozitate de  $1,2 \mu\text{m}$  și curățate cu acetonă, cu scopul de a avea condiții identice pentru încercare. Probele de examinat au fost cele prezentate în tabelul 5.1.

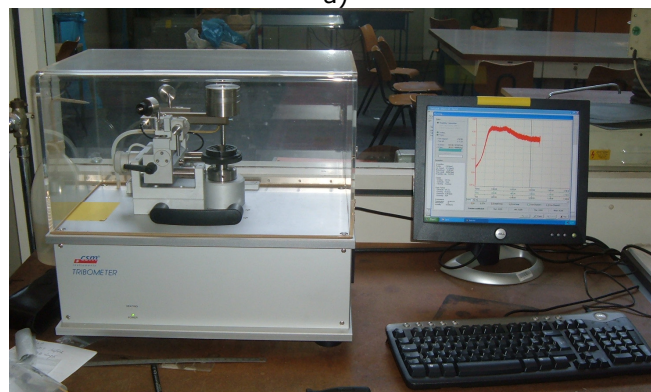
Tab. 5.1 Probe cermet WC-Co de investigat din punct de vedere al comportamentului la uzare

Simbol probă	Compoziția nominală a pulberii utilizate, % masice	Dimensiunea medie a particulei [ $\mu\text{m}$ ]	
		Pulbere	WC
01	88-12	15-45	1-5
02	83-17	15-45	1-5
03	88-12	15-45	0,1-0,5
04	83-17	15-45	0,1-0,5

Rezistența la uzare prin alunecare a fost determinată folosind metoda „pin-on-disk” calculând variația adâncimii canalului de uzare cu forța aplicată. Forța normal aplicată pe bilă a fost de 10N, în timpul experimentărilor fiind utilizată o bilă sinterizată din WC-Co cu diametrul de 6 mm (figura 5.9). Viteza relativă dintre bilă și suprafață a fost de 0,14 cm/s și distanța de încercare de 880 m (raza căii de alunecare a fost de 3,5 mm). Umiditatea relativă a fost de 50%, iar frecvența de înregistrare de 5 Hz.



a)



b)

Fig. 5.9 Încercarea la uzare a) modul de prindere a probei, b) modul de achiziție a datelor

Curbele obținute în urma încercărilor la uzare sunt prezentate în figurile 5.10 - 5.13, împreună cu condițiile de încercare.

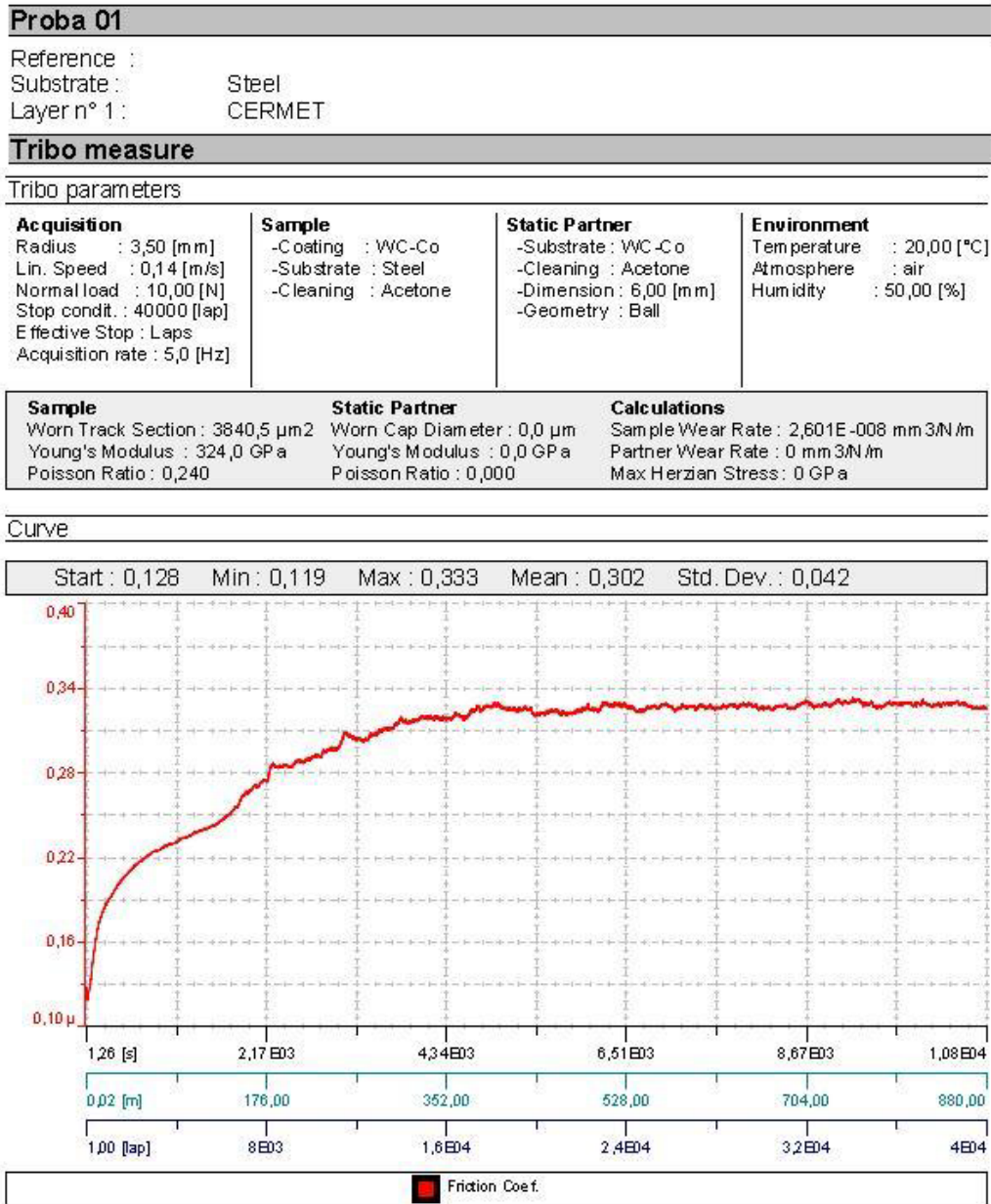


Fig.5.10: Coeficientul de frecare al probei 01: WC-Co 88 12 (WC cu granulație micrometrică)



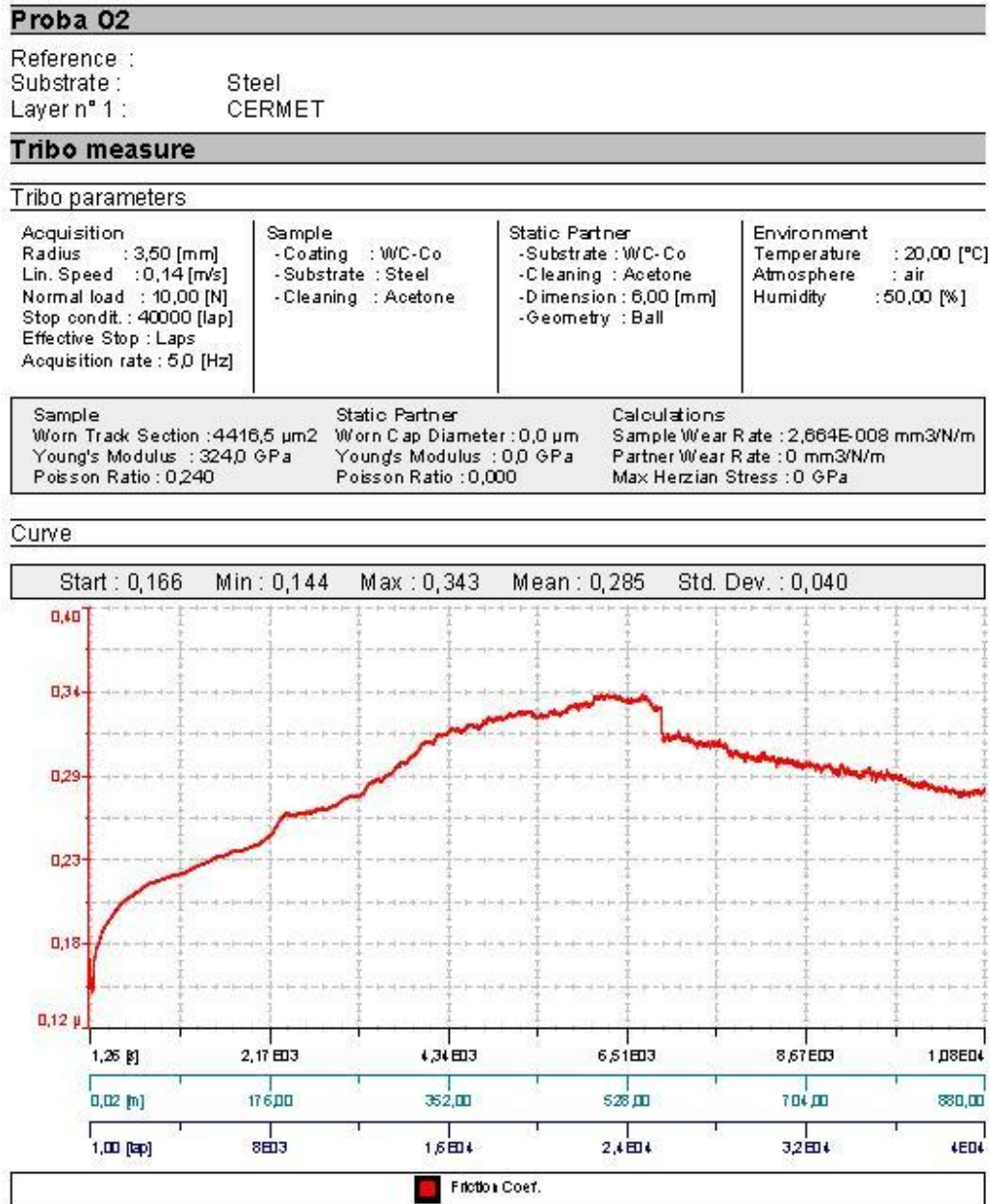


Fig.5.11: Coeficientul de frecare al probei 02: WC-Co 83 17 (WC cu granulație micrometrică)

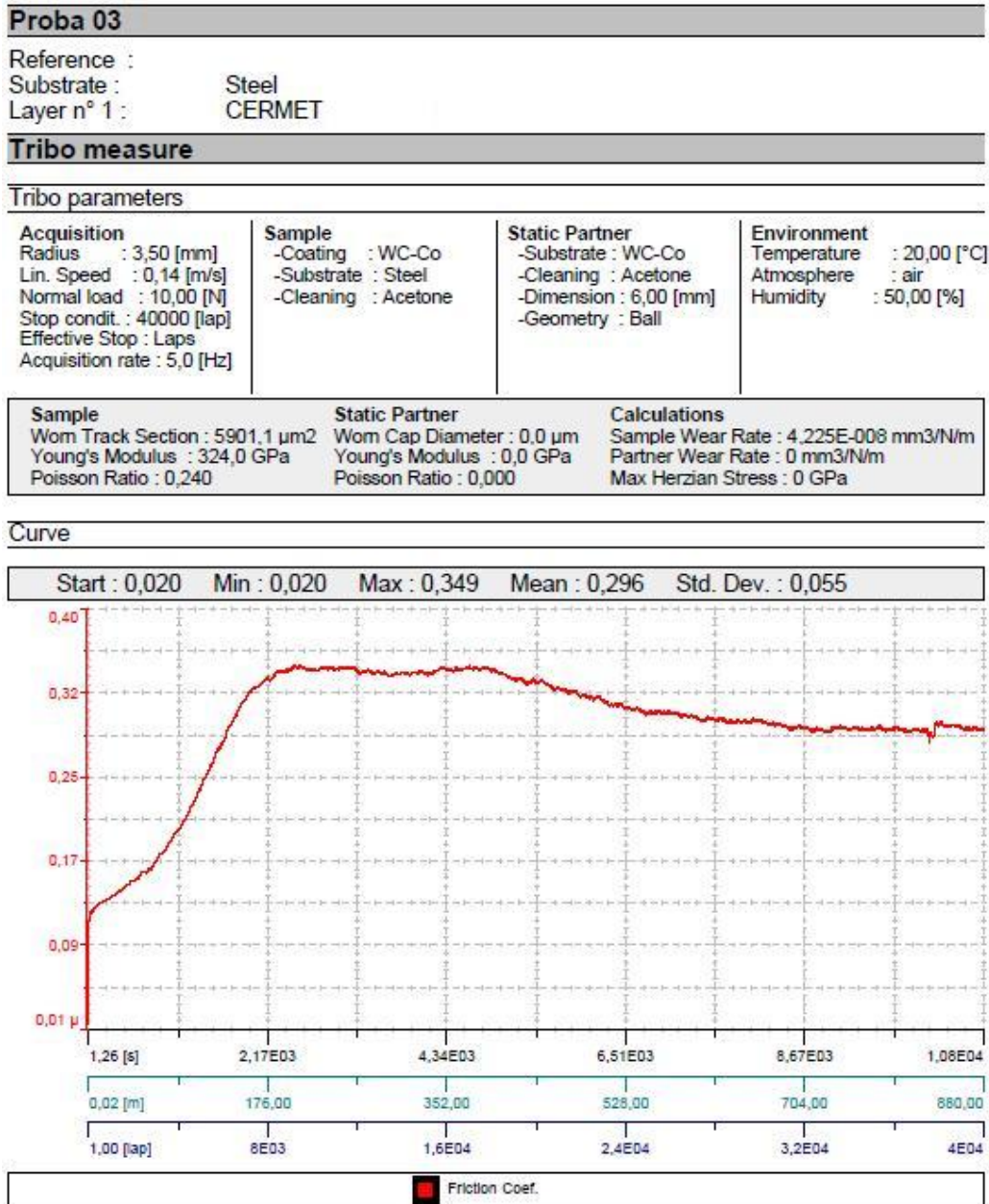


Fig.5.12: Coeficientul de frecare al probei 03: WC-Co 88 12 (WC cu granulație nanometrică)

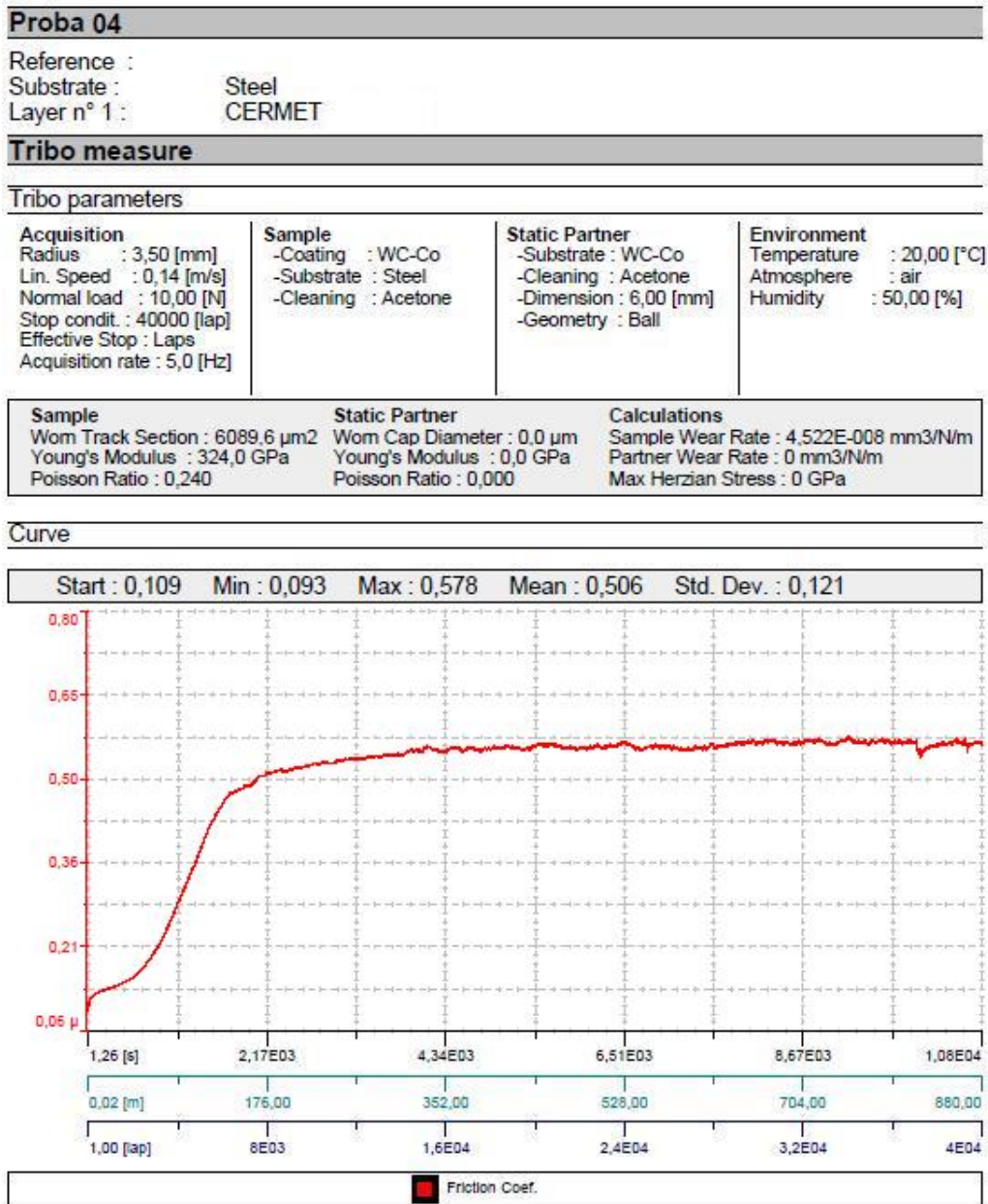


Fig. 5.13: Coeficientul de frecare al probei 04: WC-Co 83 17 (WC cu granulație nanometrică)

În tabelul 5.1 sunt prezentate valorile obținute pentru ratele de uzare a probelor analizate, iar reprezentarea grafică a acestora este redată în figura 5.14.

Tab. 5.1: Ratele de uzare ale probelor investigate

Proba	Uzura probei [ $\text{mm}^3/\text{N}/\text{m}$ ]* $10^{-8}$
01: 88-12 Co (WC cu granulație micrometrică)	2,601
02: 83-17 Co (WC cu granulație micrometrică)	2,664
03: 88-12 Co (WC cu granulație nanometrică)	4,224
04: 83-17 Co (WC cu granulație nanometrică)	4,522

### Rata de uzare a probelor investigate ( $\text{mm}^3/\text{N}/\text{m} \cdot 10^{-8}$ )

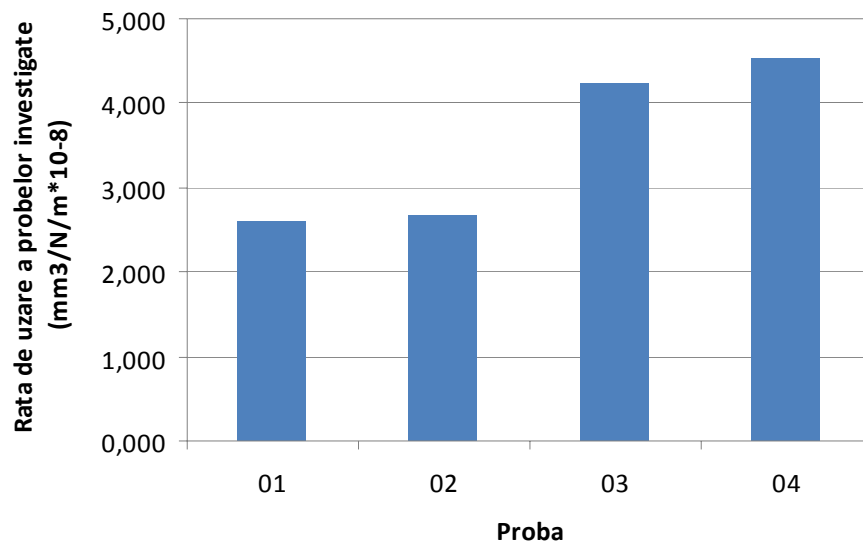


Fig. 5.14 Ratele de uzare ale probelor investigate

Profilele urmelor obținute pe probe în urma încercărilor la uzare efectuate sunt prezentate în figurile 5.15 – 5.18.

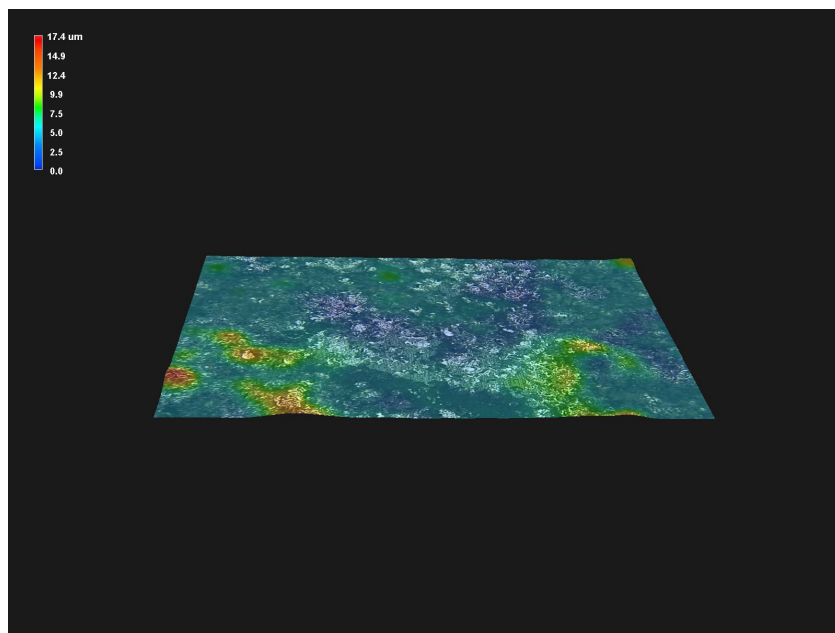


Fig. 5.15 Profilul 3D al urmei obținute în urma încercării la uzare a probei WC-Co 88 12 (WC cu granulație micrometrică)

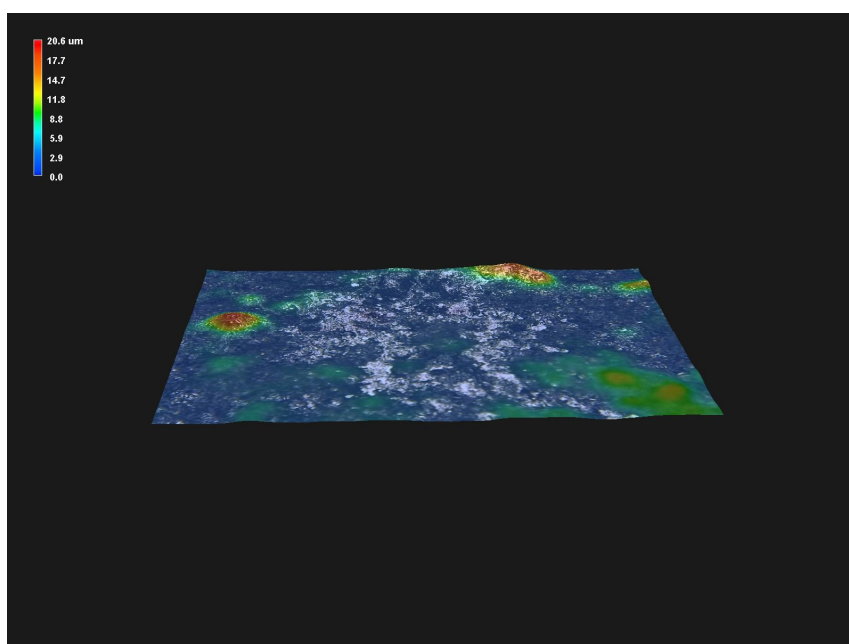


Fig. 5.16 Profilul 3D al urmei obținute în urma încercării la uzare a probei WC-Co 83 17 (WC cu granulație micrometrică)

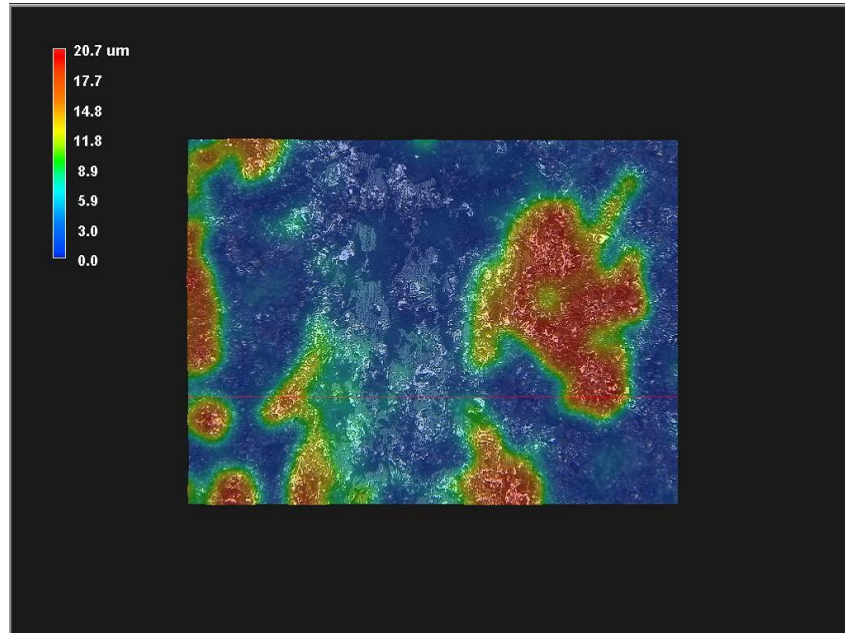


Fig. 5.17 Profilul 3D al urmei obținute în urma încercării la uzare a probei WC-Co 88 12 (WC cu granulație nanometrică)

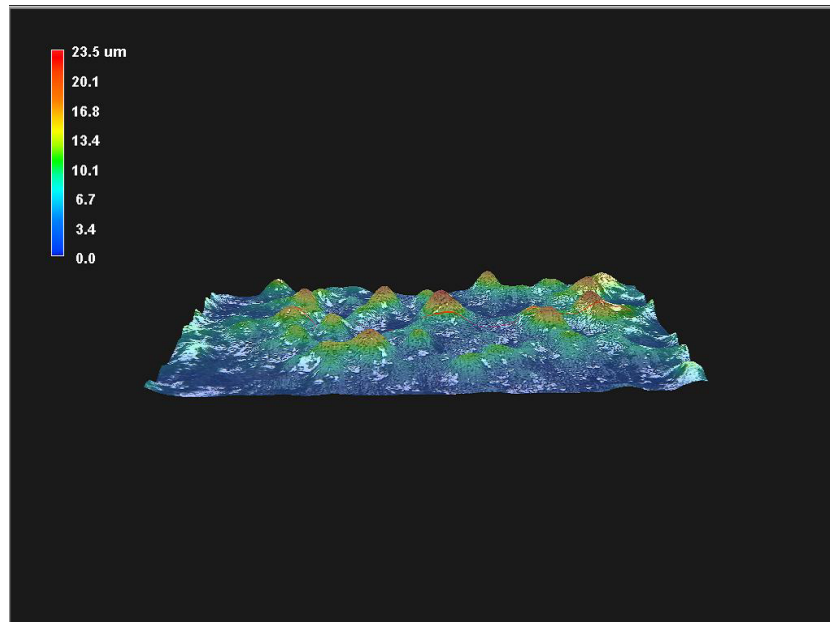


Fig. 5.18 Profilul 3D al urmei obținute în urma încercării la uzare a probei WC-Co 83 17 (WC cu granulație nanometrică)

După cum s-a putut observa din spectrele de difracție de raze X (capitolul 3), nu au existat modificări de fază și diferențe în ceea ce privește cele patru straturi obținute atât din pulberile nanometrice cât și din cele micrometrice. Duritatea a fost în medie apropiată în toate cazurile, totuși, după cum se observă din histogramele ce evidențiază ratele de uzare ale probelor analizate, au existat diferențe în ceea ce privește valorile acestora. Per ansamblu, ambele probe cu granulație a carburii de wolfram micrometrică (2,601 respectiv 2,664  $[\text{mm}^3/\text{N/m}]\cdot 10^{-8}$ ) au avut un comportament mai bun la uzare decât cele cu granulație nanometrică (4,224 respectiv 4,522  $[\text{mm}^3/\text{N/m}]\cdot 10^{-8}$ ). De asemenea, raportul între faza ceramică și faza metalică a cermetului la aceeași granulație nu a avut aproape nici o influență asupra comportamentului la uzare.

Totuși, comportamentul mai bun la uzare al probelor cu granulație a carburii de wolfram micrometrică poate fi explicat prin faptul că particulele de carbură de wolfram sunt fixate mai bine în matricea de liant, în comparație cu cele cu granulație nanometrică, la care, în timpul încercării de uzare prin abraziune a existat tendința de smulgere din matricea de cobalt.

## **Capitolul 6**

# **CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND COMPORTAREA LA COROZIUNE A STRATURILOR DE TIP CERMET**

### **6.1 Considerații teoretice**

O serie de studii experimentale au fost publicate, în ultimii ani, având ca subiect comportamentul la coroziune a materialelor de tip cermet, cu rezultate deseori contradictorii. Trăsătura comună a studiilor având acest obiect, rezistența la coroziune a cermeturilor în general, și a cermeturilor din sistemul WC-Co în special, este imposibilitatea de a răspunde coerent și continuu șirului de probleme care apar în astfel de studii teoretice și experimentale.

Hochstrasser (Kurz) și colaboratorii au investigat, sub aspectul rezistenței la coroziune, fiecare din componentele cermet-ului WC-Co, adică fazele carbură de wolfram și cobaltul pure, prin spectroscopie de impedanță electrochimică, polarizare potențiodinamică și spectroscopie de masă, cuplată cu plasma inductivă (ICP-MS) [59]. În condițiile studiate s-a urmărit decelarea factorilor care influențează procesul de coroziune. S-a constatat că pH-ul electrolitului exercită o influență dominantă asupra procesului de solubilizare a ionilor. În soluții neutre și acide, procesul de coroziune constă în principal în dizolvarea cobaltului. Dizolvarea carburii de wolfram devine semnificativă la pH alcalin. Degradarea unui material de tip cermet, WC-Co, este în principal rezultatul dizolvării selective a cobaltului sau a carburii de wolfram, nu însă a coroziunii localizate, deoarece cobaltul prezintă o slabă abilitate de a se pasiviza (cu excepția soluțiilor alcaline) [59].

Efectul sinergetic datorat cuplării galvanice între liantul cobalt și carbura de wolfram, accelerează dizolvarea cobaltului și frânează dizolvarea carburii de wolfram în cermet, comparativ cu compușii puri. În cermet, pe lângă cobalt apar și wolfram și carbon, ceea ce îl face mai rezistent la coroziune decât în stare pură. O influență locală a reacțiilor anodice și catodice se manifestă prin faptul că reducerea catodică a WC induce creșterea pH-ului local, ceea ce provoacă dizolvarea WC, detectată prin ICP-MS [59].

Opiniile legate de influența distribuției granulometrice a WC-Co asupra comportării la coroziune sunt împărțite. Unii autori consideră că mărimea particulelor ar avea un rol în protecția anticorozivă, alți autori [60, 61] sunt de părere că acest parametru nu influențează cu nimic susceptibilitatea cermetului WC-Co la coroziune.

În ceea ce privește influența cobaltului (faza metalică a cermetului) asupra rezistenței la coroziune, există la fel de multe păreri. Unele surse susțin că o concentrație crescută a cobaltului ar produce o ușoară creștere a densității de curent [60]. În alt studiu [59] observațiile arată o comportare la coroziune, care nu este influențată deloc de concentrația cobaltului. Din nou, este invocat unul din motivele acestor concluzii contradictorii faptul că procesul de coroziune este unul foarte



complex, cu numeroase implicații și cu o slabă reprezentare a rezultatelor în literatura tehnică de specialitate [59].

Cele mai multe experimente s-au realizat în soluții acide, care s-ar putea să nu fie cele mai relevante condiții de studiu, pentru că nu simulează condițiile mediului real, unde funcționează aceste cermeturi. Tomlison și colaboratorii au realizat experimente în soluții acide, neutre și bazice și au arătat că viteza de coroziune scade cu creșterea pH -ului soluției [59].

Prezența unor anioni agresivi în electrolit, cum ar fi clorura,  $\text{Cl}^-$ , promovează coroziunea, fapt care nu a fost sesizat de unii specialiști în domeniu. Aceștia au pus efectul de creștere a vitezei de corodare numai pe seama pH-ului. În timp ce în soluții alcaline (pH 10) prezența  $\text{Cl}^-$  conduce la creșteri însemnate ale vitezei de coroziune în soluții neutre sau acide clorura are o influență mult mai mică [59, 60].

Cercetările efectuate în soluții apoase conținând cloruri au arătat că nu întreaga suprafață a WC-Co se comportă la fel de activ, ci predominant, coroziunea se manifestă în zonele de unde au fost dislocați grăunții de carbură de wolfram, după o coroziune inițiată la interfața WC-Co [62].

Reacțiile care au loc la suprafața cermetului sunt puternic dependente de potențialul sistemului. În condițiile unui circuit deschis, ori ale unui potențial foarte mic aplicat, faza liant, cobaltul, suferă o dizolvare selectivă, în timp ce în domeniul de potențial înalt, are loc dizolvarea fazei carbură de wolfram [63, 59].

La valori intermediare ale potențialului (sub cel corespunzător dizolvării WC) observațiile cercetătorilor sunt divergente. Unii afirmă că cermetul are comportament de pasivizare [59], alții comportament "pseudopasiv", când prezența produșilor neaderenți dar inhibitori ai coroziunii difuzive conduce la limitarea densității de curent [60, 64].

Pe de altă parte, unii cercetători au raportat că WC-Co nu prezintă pasivizare, ci doar o dizolvare activă pe tot domeniul de potențial studiat [65].

În timpul polarizării anodice (PA), poate fi observată la suprafața cermetului formarea unor filme de oxizi:

- wolframul dezvoltă un strat de  $\text{WO}_3$  la suprafață, în timp ce
- cobaltul este oxidat la  $\text{CoO}$ , care formează un strat intern, și la  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ca strat extern [66].

Între fazele WC și Co, pot apărea și efecte sinergetice, datorită efectului de cuplare galvanică. Este de așteptat ca procesul de coroziune să fie determinat de coroziunea de contact intern, unde grăunții WC sunt activi catodic [62].

Pentru a cerceta comportamentul constituenților cermetului, prezintă interes compararea comportamentului carburii de wolfram pure cu al cobaltului pur [59]. Pentru a realiza acest studiu Hochstrasser (-Kurz) și colaboratorii au pornit de la o serie de rezultate experimentale ale altor cercetători. S-au raportat numeroase rezultate cu privire la pasivizarea cobaltului; s-a observat că suprafața acestuia este acoperită de un strat de oxid de cobalt, care se dizolvă continuu în soluții acide, dar se stabilizează în soluții neutre sau bazice [67].

Polarizarea anodică a cobaltului în soluții alcaline este descrisă ca producând la suprafața metalului un oxid complex, care se formează în diferite regiuni ale potențialului [68, 69, 71]. Investigațiile cu spectroscopie Raman cu laser au pus în evidență filme anodice formate la suprafața fazei de cobalt la 0,45V (electrozi Hg/HgO) în soluție 0,05M de NaOH, care par a fi constituite din  $\text{CoO}$  și  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [59].

Studiile realizate prin voltametrie ciclică pe cobalt în soluție 1N NaOH, au pus în evidență un film prepasivizat, constând din  $\text{Co}(\text{OH})_2$  și film pasivizat  $\text{CoO}$  [70].

Investigațiile potențiodinamice ale cobaltului în soluții tamponate cu borati au dus la observația că există două sau mai multe regiuni pasivizate, unde s-au format straturi conținând diferiți oxizi sau hidroxizi [68, 71].

Există însă foarte puține studii privitoare la coroziunea carburii de wolfram în stare pură. S-a raportat că WC pur că interacționează cu  $O_2$ , dezvoltând diferiți compuși de suprafață:  $WO_3$ ,  $WO_2$ , W, oxizi și carboxizi de wolfram, depinzând de condițiile de pregătire a probei de WC [72]. Prin pasivizare anodică se formează un strat pasivizat, constituit în principal din  $WO_3$ , care poate fi redus din nou la catod. S-a mai observat că reacțiile WC sunt foarte puțin influențate de prezenta unor ioni adsorbiți.

În ceea ce privește comportamentul la dizolvare în soluții apoase, precum și influența pH-ului în cazul carburii de wolfram, în literatură nu apar studii sistematice. Unul din rolurile importante ale carburii de wolfram este cel de catalizator la ionizarea  $H_2$  în soluții acide [73] determinant pentru adsorbția  $H_2$  pe WC este disocierea moleculară a  $H_2$  și recombinația atomilor H în moleculă prin reacția inversă.

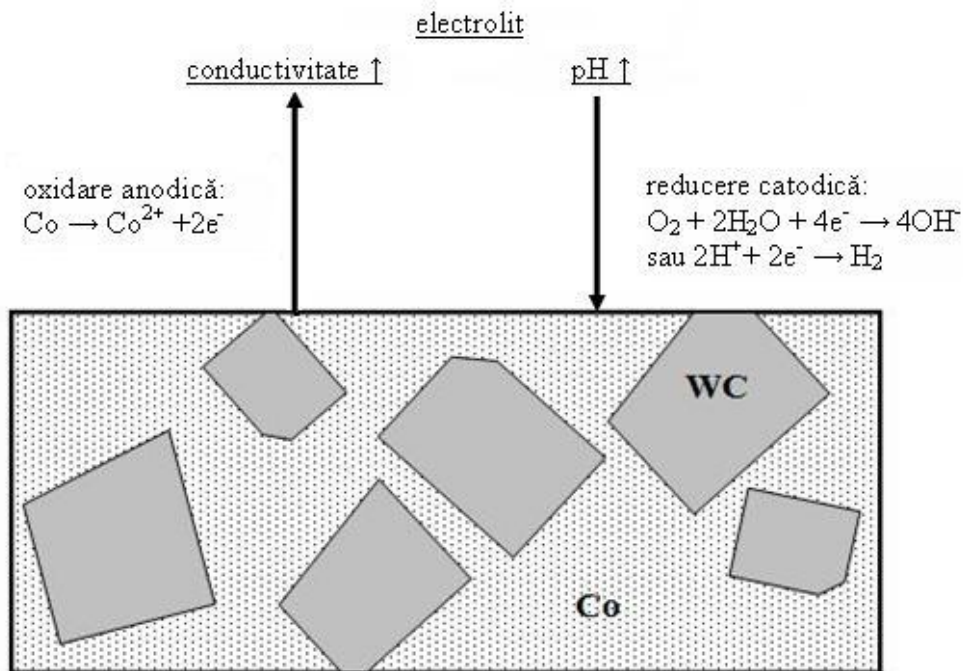


Fig. 6.1 Reprezentarea schematică a reacțiilor chimice care au loc la suprafața WC-Co în timpul coroziunii [59]

O altă problemă critică în legătură cu mecanismul de coroziune este legată de concentrația liantului, cobaltul. În cermeturi, are loc formarea unei soluții solide a cobaltului cu integrarea wolframului și carbonului. Diagramele binare de fază Co-W și Co-C [74] arată că la temperatura camerei, nici W și nici C nu sunt solubile în Co, dar precipitarea componenților este strict influențată de temperatura atinsă în timpul procesării cermetului WC-Co.

Human și Exner [64] au calculat prin măsurători magnetice că în faza liantă se găsesc 4%W și 0,02%C. Aceștia au făcut de asemenea și studii comparative ale Co și

Co(W,C) aliate, simulând proporția reală a liantului în compozitul WC-Co. Astfel s-au evidențiat, pentru materialul aliat (Co(W,C)) densități scăzute de curent și un potențial ridicat de coroziune în timpul polarizării anodice. Susceptibilitatea la coroziune mai scăzută a fazei reale de liant în WC-Co, comparativ cu Co pur, este considerată a fi o consecință a stabilizării fazei cristaline, datorită dizolvării W și C în Co [64].

Comportarea la coroziune a modelului Co(W,C) nu se corelează cu cea a cermeturilor industriale, luând în considerare concentrațiile W și C în faza Co și depind puternic de condițiile de sinterizare [64].

Datorită structurii eterogene și compoziției liantului, mecanismul coroziunii WC-Co este foarte complex. După cum s-a amintit, multe studii raportează un singur aspect privind pasivizarea și dizolvarea, măsurate într-un anumit domeniu de pH. Nu este prezentată, însă, imaginea completă a dependenței de timp a coroziunii într-un mediu inițial de electrolit neutru.

Kellner și colaboratorii [75] au investigat comportamentul unor cermeturi în funcție de granulație (dimensiunea medie a particulelor), în medii acide, prin metode electrochimice. S-a concluzionat că granulațiile reduse dimensional favorizează creșterea rezistenței la coroziune. În principal, păreri generale privind modul de comportare a cermeturilor în diferite condiții, legat de rezistența la coroziune sunt confirmate în studii. Prin spectroscopie AUGER, Kellner a observat cantități semnificative de W și C difuzate în liantul Co.

În soluții alcaline cobaltul prezintă o pasivitate stabilă, în timp ce wolframul se dizolvă relativ repede. În soluții acide situația este inversă. Prin urmare, indiferent de mediul chimic în care se află, un asemenea cermet cedează, prin coroziunea fazei mai puțin rezistente [75, 76].

Mai mult decât atât, o a doua componentă, care slăbește acest cuplu la acțiunea agenților chimici, este apariția interacțiunilor galvanice între fazele cu nobile în măsuri diferite, în acest caz WC fiind mai nobil decât Co [76].

Al treilea factor definit a contribui la slăbirea rezistenței la coroziune a cermetului [59] este fenomenul de difuzie a W în liantul Co în timpul procesului de sinterizare [77], deoarece comportarea fazelor în stare pură, respectiv WC sau Co este diferită față de a aceleiași faze, impurificată cu mici cantități ale celeilalte faze [64].

Prin dispersia avansată a materialelor, cu cât granulația scade, suprafața intergranulară crește. Astfel s-ar putea avansa ideea că este promovat efectul galvanic la suprafață, ceea ce ar micșora semnificativ rezistența la coroziune.

Rezultatele raportate în literatura tehnică de specialitate pe acest subiect nu oferă încă o clarificare. Human și Exner [61] au raportat că mărimea particulelor nu influențează decât în foarte mică măsură comportamentul la coroziune în mediu acid, în timp ce Tomlinson afirmă că densitățile de curent pasiv cresc odată cu creșterea dimensiunilor grăunților în soluții acide.

Totuși, aceste concluzii, deși aparent contradictorii, pot fi considerate corecte, fiecare în parte, având în vedere dependența efectului coroziv de condițiile în care are loc atacul. Atunci când nu se compară situații la parametri similari, concluziile pot fi aparent contradictorii. De menționat, că în majoritatea studiilor, condițiile de mediu utilizate au fost fie acide, fie neutre [78].

Viteza mare de dizolvare a unor componente în medii acide sau neutre ar putea acoperi sau lăsa neobservate unele efecte ale parametrilor microstructurali asupra fenomenului în ansamblu. Cu alte cuvinte efectele slabe sunt acoperite de vitezele mari ale efectelor principale.

În [75] Kellner a studiat efectele unui mediu alcalin asupra rezistenței la coroziune a unor cermeturi pe bază de WC-Co cu granulații diferite, unde se crede că Co pur ar putea fi pasivat. Comportamentul la coroziune în soluții de NaOH a fost

studiat prin spectroscopie de impedanță la potențial, în circuit deschis. Prin măsurări potențostatice și potențiodinamice s-a pus în evidență efectul benefic al micșorării dimensiunii particulelor asupra rezistenței la polarizare, RP, respectiv asupra rezistenței la coroziune, prin faptul că:

- Co pur suferă o tranziție activitate/pasivitate, pe când
- WC suferă o dizolvare activă, care începe la un potențial mai nobil față de cel al Co pur sau de cel al cermetului de tip WC-Co [75].

Aceste concluzii par a fi contrare comportamentului la coroziune raportat în soluții de  $H_2SO_4$  studiate de alți autori [77, 78, 79] comparativ cu soluții bazice unde cermetul prezintă tendințe clare de pasivizare.

Rezultatele sunt discutate în funcție de efectul considerat a fi responsabil de promovarea dizolvării cermetului și anume impurificarea prin difuzia C și W în faza liant Co [75]. Cu cât granulația este mai fină, cu atât concentrația carbonului și wolframului în cobalt crește semnificativ. Carbonul prezintă solubilitate mai mare decât wolframul în cobalt, pe măsură ce granulația crește în timpul sinterizării cu participarea fazei lichide. Pe anumite porțiuni de suprafață s-a observat o sărăcire în cobalt la limitele cu particulele de carbură de wolfram. De asemenea măsurătorile magnetice au pus în evidență impurificarea Co cu WC, prin corelarea cu magnetizarea de saturație. Acumularea WC în Co se face concentrat, la periferia volumului ocupat de Co, mai degrabă decât să se răspândească omogen, în toată masa de cobalt.

Kellner [75] consideră că în general, cele două faze principale ale unui material tip cermet, respectiv WC și Co controlează comportamentul la coroziune în soluții alcaline. Fiecare dintre aceste faze are rol dominant în diferite regiuni ale potențialului: în domeniul 0,1-0,4 V domină cobaltul iar pasivitatea WC domină dizolvarea WC la potențiale cu 200 mV mai pozitive decât potențialul de pasivizare, concluzii asemănătoare cu cele ale lui Mori și Hochstrasser [77].

Efectul chimic observabil al corodării cobaltului în soluții de NaOH constă în apariția precipitării  $Co(OH)_2$  la suprafață, confirmat prin difracție de raze X.

Efectul de îmbogățire a cobaltului în zone periferice cu carbura de wolfram conduce la favorizarea apariției amestecului de faze cristaline ale Co (cubică cu fețe centrate + hexagonală compactă), în timp ce în centrul regiunii ocupate de faza Co se observă doar prezența fazei cu rețea hexagonală compactă, mai puțin rezistentă la coroziune [75].

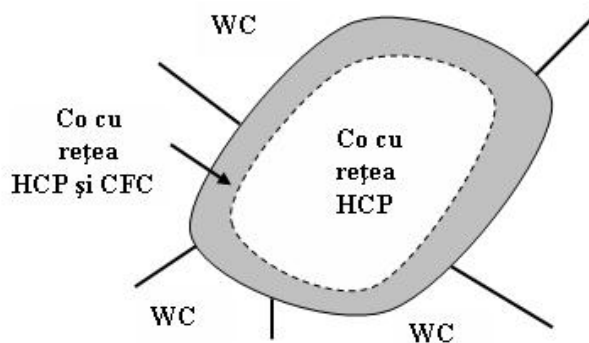


Fig. 6.2 Reprezentare schematică a aranjamentului diferitelor tipuri de rețea cristalină în matricea de cobalt a cermetului WC-Co [75]

Monticelli [80] a studiat rezistența la coroziune a unui oțel carbon protejat de un strat de cermet WC-Co (12 și 17%Co) depus prin metoda HVOF. A constatat că în concentrație mai mare (17%), cobaltul protejează mai bine, explicația fiind dată de efectul porozității stratului, a cărui morfologie este modificată de conținutul de cobalt. Cu creșterea conținutului de cobalt morfologia se schimbă de la pori interconectați la pori izolați, maximizând efectul protectiv al stratului.

Coroziunea unui substrat metalic acoperit cu cermet este un proces deosebit de complex. În cazul cermeturilor pe bază de WC, s-au raportat date obținute experimental în ceea ce privește ambele procese, atât cel al protecției anticoroziive a substratului (care este anodic raportat la carbura de wolfram) precum și cel al procesului de coroziune a constituenților acoperirii [80-83].

Studiind rezistența la coroziune a unui cermet 86WC-10Co-4Cr, în soluție salină, atacul are loc după următorul mecanism:

- dizolvarea matricii din jurul particulelor dure, datorită unui efect microgalvanic [82],
- în cazul 50WC-50Ni-Cr-B-Si progresarea coroziunii are loc prin formarea de crevase și adâncituri [80, 81];
- dizolvarea substratului metalic depinde strict de prezența porozității interconectate a acoperirii [64], care e greu de adus la valori reduse sau la zero porozitate.
- dezvoltarea de efecte microgalvanice între substrat și acoperire poate deveni importantă în procesul coroziunii [59].

## 6.2 Cercetări experimentale

Comportamentul la coroziune a straturilor de tip cermet WC-Co obținute prin pulverizare termică a fost încercat prin voltametrie ciclică.

În principiu, pentru voltametria ciclică se utilizează instalații ce conțin trei electrozi: unul de lucru, unul de referință și unul auxiliar. La bornele circuitului se aplică o tensiune ce variază între două potențiale, unul maxim pozitiv și altul maxim negativ, cu un gradient de variație constantă, speciile radioactive reacționând la suprafața electrodului de lucru, electrodul auxiliar furnizând curentul pentru electroliză [84].

Schema de principiu a unei instalații de voltametrie ciclică este prezentată în figura 6.3.

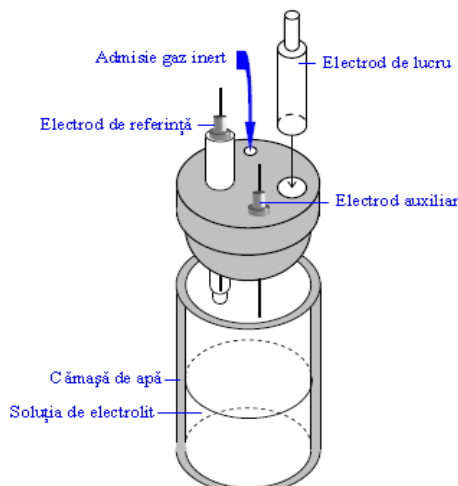


Fig. 6.3 Schema unei instalații de voltametrie ciclică [84]

Un potențostat aplică o tensiune între electrodul de referință și cel de lucru. Electrocul auxiliar și cel de referință se conectează la potențostat, iar cel de lucru la convertorul de tensiune. Convertorul de tensiune convertește curentul măsurat, ce trece prin electrocul de lucru transformându-l în tensiune, ce poate fi înregistrată [84]. Schema unui astfel de circuit exterior celulei de voltametrie ciclică este reprezentat în figura 6.4.

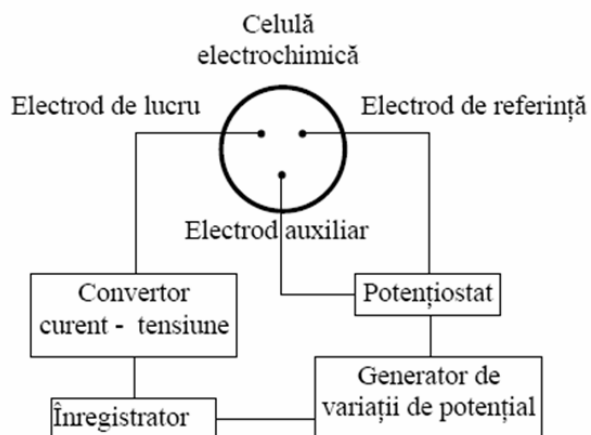


Figura 6.4 Schema circuitului exterior în voltametrie ciclică [84]

### 6.3 Rezultate experimentale

Comportamentul la coroziune a straturilor WC-Co obținute prin pulverizare termică s-a testat electrochimic în mediu de clorură de sodiu (1M NaCl) la temperatura camerei. Probele de investigat au fost notate după cum urmează (tabelul 6.1):

Tab. 6.1 Probe cermet WC-Co de investigat din punct de vedere al comportamentului la coroziune

Simbol probă	Compoziția nominală, % masice	Dimensiunea medie a particulei [μm]	
		Pulbere	WC
01	88-12	15-45	1-5
02	83-17	15-45	1-5
03	88-12	15-45	0,1-0,5
04	83-17	15-45	0,1-0,5

În cadrul încercărilor experimentale s-a utilizat o celulă electrochimică cu trei electrozi și un potențostat galvanostat PGP201 de la firma Radiometer din dotarea Universității de Științe Aplicate din Gelsenkirchen, Germania. Măsurătorile potențiodinamice s-au efectuat în domeniul [-1500; +1500] mV, utilizându-se o rată de 10 mV/min. Instalația folosită pentru determinarea comportamentului la coroziune a materialelor testate este prezentată în figura 6.5. Electrocul de referință utilizat este de tip Calomel, iar cel auxiliar din platină.

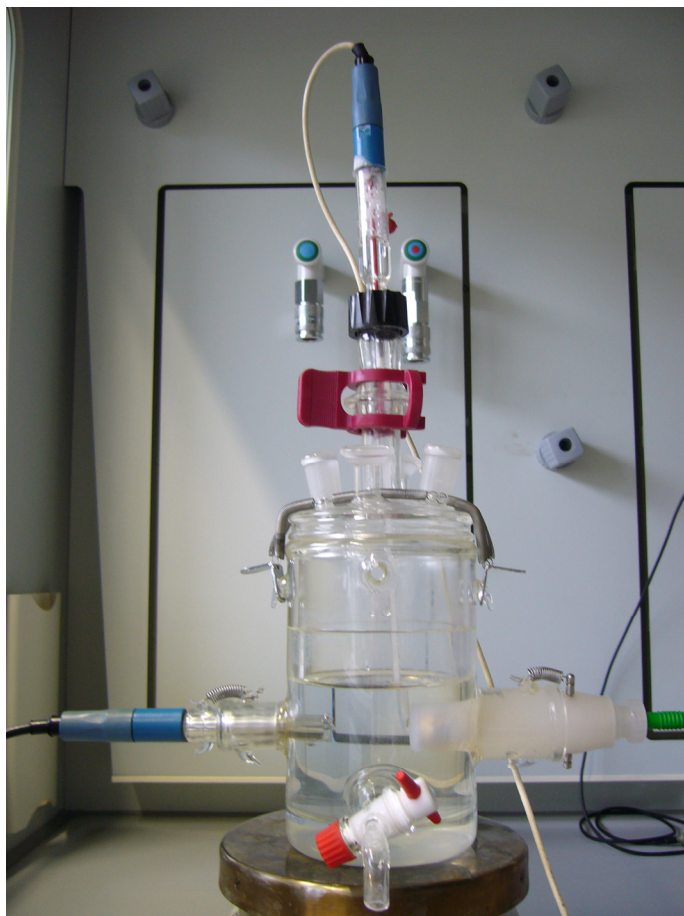


Fig. 6.5 Celula de coroziune utilizată în cadrul încercărilor experimentale

În urma efectuării testelor de coroziune, s-au trasat curbele de polarizare (modificarea densității de curent în funcție de potențialul aplicat în timp) ale materialelor expuse (figura 6.6). Prin reprezentarea pe scară logaritmică și trasarea tangențelor la ramura anodică, respectiv catodică (figura 6.7) s-au determinat valorile curentului de coroziune ( $i_{\text{corr}}$ ) și respective al potențialului de coroziune ( $U_{\text{corr}}$ ) pentru probele analizate. Valorile măsurate pentru parametrii coroziunii sunt prezentați în tabelul 6.2.

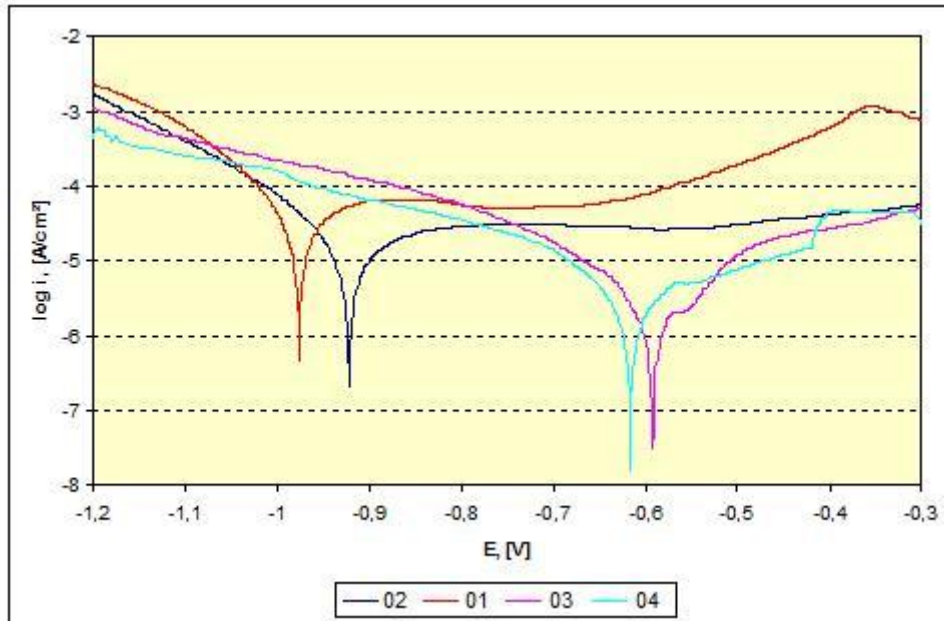


Fig. 6.6 Curbele de polarizare ale probelor testate

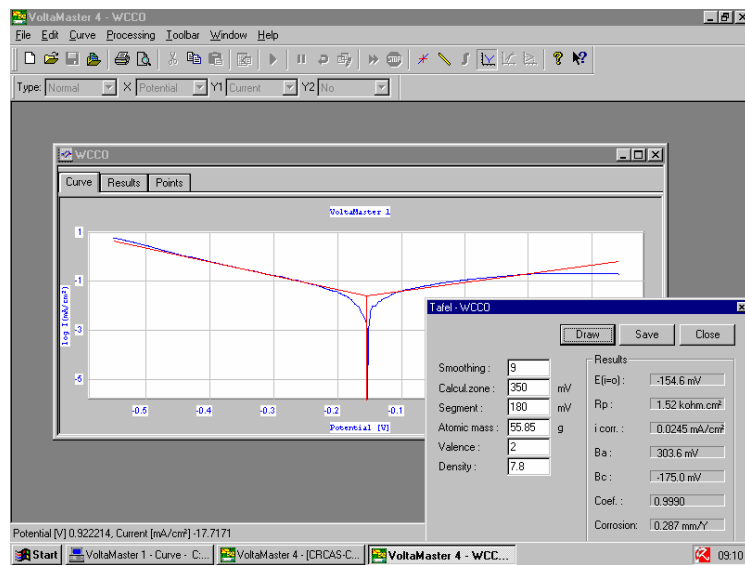


Fig. 6.7 Modul de calcul a curentului de coroziune și a potențialului de coroziune



Tab. 6.2 Valorile măsurate pentru parametrii coroziunii

Proba	Date electrochimice	
	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{\text{corr}}$ (mV)
01	20,61	-973
02	13,4533	-918
03	2,3494	-588
04	2,2896	-612

Se poate observa că probele obținute prin pulverizare termică cu pulbere WC-Co 83-17 au avut un comportament mai bun la coroziune, în comparație cu probele obținute cu pulberea WC-Co 88-12, la aceeași dimensiune de granulație a particulelor de carbură de wolfram. Acest comportament era de așteptat, ținând cont că rezistența la coroziune a straturilor de tip cermet este dată de prezența fazei metalice din compoziția pulberii utilizată la realizarea acoperirii.

De asemenea se poate observa că straturile obținute din pulberile cu granulația carburii de wolfram în domeniul nanometrilor au avut un comportament mult mai bun decât cele realizate cu pulberea de dimensiuni în domeniul micrometrilor. Acest lucru se evidențiază prin deplasarea curenților de coroziune de la 2,2896 mA/cm<sup>2</sup> la 13,4533, respectiv 20,61 mA/cm<sup>2</sup> în cazul pulberilor WC-Co 88-12.

Cu cât dimensiunea particulei de carbură de wolfram este mai mică, cu atât tendința de decarburare în timpul pulverizării este mai mare. Deși din spectrele de difracție nu s-a evidențiat în nici una dintre cele patru categorii de straturi, această tendință de decarburare există totuși. Luând în considerare rezultatele curbelor de polarizare ale materialelor testate, se poate aprecia că în cazul straturilor obținute din carbură de wolfram cu granulație nanometrică, această decarburare a dus la microalierea matricii de cobalt, îmbunătățind astfel comportamentului la coroziune al acestora.

## **Capitolul 7**

# **CONCLUZII. CONTRIBUȚII ORIGINALE. DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE**

### **7.1 Concluzii**

Cercetările efectuate în cadrul prezentei lucrări s-au dezvoltat printr-o documentare foarte elaborată cu pondere mare pe ultimii zece ani, în bibliotecile specializate ale Universității Politehnica din Timișoara, Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale ISIM Timișoara, Asociației Române de Sudură (ASR), Universității de Științe Aplicate din Gelsenkirchen, Germania, în contextul abordării interdisciplinare a domeniului (metalurgia pulberilor, coroziune, pulverizarea termică, tehnică conexasă sudării).

Cercetările și studiile efectuate au fost canalizate pe:

- sistematizarea și sintetizarea informațiilor legate de domeniul pulverizării termice, precum și al materialelor de tip cermet;
- delimitarea domeniului de interes privind posibilitatea aplicării metodelor de pulverizare termică la obținerea de straturi de acoperire de tip cermet;
- analizarea particularităților procedurii de pulverizare termică, varianta HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) care recomandă utilizarea acestuia la obținerea straturilor de acoperire cu materiale de tip cermet pe parte tehnologică și dezvoltare fundamentală în direcția proprietăților magnetice ale straturilor de acoperire obținute, evidențiindu-se influența proporției de fază metalică respectiv ceramică asupra proprietăților;
- încercările experimentale tehnologice au fost desfășurate la Universitatea Politehnica din Timișoara și la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale ISIM Timișoara, iar pentru partea de încercări distructive în laboratoarele acreditate de la Universitatea de Științe Aplicate din Gelsenkirchen, Germania, având ca finalitate certificarea calității depunerilor astfel obținute;
- determinarea proprietăților de rezistență la coroziune ale straturilor de tip cermet obținute prin pulverizare termică și a influenței proporției și granulației de fază ceramică asupra acestora;
- determinarea proprietăților de rezistență la uzură ale straturilor de tip cermet obținute prin pulverizare termică și a influenței proporției și granulației de fază ceramică asupra acestora;
- abordarea științifică a aspectelor de protecție ambientală (noxe la pulverizarea termică) în contextul tendințelor și preocupărilor de protecție a mediului susținute de Comunitatea Europeană;
- abordarea domeniului tezei s-a făcut și în cadrul unor contracte de cercetare din cadrul programelor naționale de tip Parteneriate, finanțate de Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică din România (ANCS), reieșind și un număr de 10 lucrări științifice publicate în țară și străinătate, cu prezentarea de rezultate parțiale, obținute la momentele respective.

## 7.2 Contribuții originale

Cercetările teoretice și experimentale, care s-au desfășurat în cadrul prezentei lucrări, au avut ca scop obținerea de straturi de tip cermet prin pulverizare termică. Acest obiectiv s-a atins utilizând materiale cermet de tipul WC-Co, cu diferite proporții ale fazei ceramice, și granulații atât în domeniul micrometrilor, cât și în domeniul nanometrilor, care s-au depus pe substrat din oțel C45 prin pulverizare termică cu metoda HVOF. Straturile astfel obținute au fost investigate din punct de vedere al structurii, al proprietăților mecanice, al rezistenței la uzură și coroziune, respectiv al comportării magnetice.

Obiectivele tezei s-au atins realizându-se următoarele:

- Sistematizarea și sintetizarea datelor legate de domeniul pulverizării termice, al materialelor de tip cermet și al posibilității de aplicare a metodei HVOF la obținerea straturilor de tip cermet prin pulverizare termică;
- Analizarea performanțelor metodelor de pulverizare termică, selectarea metodei optime pentru obținerea straturilor de tip cermet, recomandări tehnologice la pulverizarea cu metoda HVOF;
- Evidențierea morfologiei și structurii straturilor obținute, utilizând difracția de raze X, microscopia electronică cu baleiaj. Prin compararea spectrelor de difracție obținute nu s-au evidențiat modificări de faze și constituenți, în toate cazurile obținându-se carbura de wolfram și cobaltul, cu influențe benefice asupra proprietăților mecanice ale straturilor obținute. Încercările sclerometrice au furnizat informații privind grosimea straturilor obținute, rugozitatea și duritatea acestora. Straturile obținute din pulberile cu granulația nanometrică au avut rugozitatea mai mică decât cele cu granulația micrometrică. Valorile medii ale durezzații HV 0,1 s-au încadrat în domeniul 900-935, neexistând diferențe majore între probele pulverizate;
- Investigarea proprietăților magnetice, în regim static și în regim dinamic, atât pentru pulberea în stare nativă, cât și pentru pulberea în stare sinterizată. În cazul pulberii sinterizate s-a constatat o îmbunătățire a caracteristicilor magnetice moi, fapt datorat creșterii densității. S-a obținut o creștere semnificativă a magnetizației de saturație și a susceptibilității magnetice, și o scădere la fel de importantă a câmpului coercitiv și a pierderilor magnetice. Rezultate spectaculoase în ceea ce privește îmbunătățirea caracteristicilor magnetice s-au înregistrat în cazul probei cu granulație micrometrică, și cu un conținut mai redus de cobalt. Se poate deci afirma că în urma pulverizării termice straturile obținute prezintă bune proprietăți magnetice, superioare pulberii în stare nativă.
- Analizarea comportării la uzare a probelor pulverizate termic. Per ansamblu, ambele probe cu granulație a carburii de wolfram micrometrică (2,601 respectiv 2,664 [mm<sup>3</sup>/N/m]\*10<sup>-8</sup>) au avut un comportament mai bun la uzare decât cele cu granulație nanometrică (4,224 respectiv 4,522 [mm<sup>3</sup>/N/m]\*10<sup>-8</sup>). De asemenea, raportul între faza ceramică și faza metalică a cermetului la aceeași granulație nu a avut aproape nici o influență asupra comportamentului la uzare.
- Investigarea comportamentului la coroziune al straturilor obținute prin pulverizare termică. S-a determinat că probele obținute prin pulverizare termică cu pulbere WC-Co 83-17 au avut un comportament mai bun la coroziune, în comparație cu probele obținute cu pulberea WC-Co 88-12, la aceeași dimensiune de granulație a particulelor de carbură de wolfram. Acest comportament era de așteptat, ținând cont că rezistența la coroziune

a straturilor de tip cermet este dată de prezența fazei metalice din compoziția pulberii utilizată la realizarea acoperirii. De asemenea s-a determinat că straturile obținute din pulberile cu granulația carburii de wolfram în domeniul nanometrilor au avut un comportament mult mai bun decât cele realizate cu pulberea de dimensiuni în domeniul micronilor, acest lucru se evidențiază prin deplasarea curenților de coroziune de la 2,2896 mA/cm<sup>2</sup> la 13,4533, respectiv 20,61 mA/cm<sup>2</sup> în cazul pulberilor WC-Co 88-12.

### **7.3 Direcții viitoare de cercetare**

Având în vedere rezultatele obținute până în prezent, în viitor cercetările se vor canaliza în următoarele direcții:

- Extinderea aplicării procedurii de pulverizare termică și a metodei HVOF și pe alte tipuri de pulberi și de materiale substrat;
- Studii de optimizare parametrii și modelare proces;
- Identificarea altor aplicații decât cele prezentate în lucrarea de față, pentru alte repere din ansambluri-subansambluri de referință;
- Analizarea posibilităților de robotizare ale procedurii de pulverizare termică.

## Bibliografie

- [1]. V.-A. Șerban, A. Răduță – *Știința și ingineria materialelor*, Ed. Politehnica, Timișoara, 2010, ISBN 978-973-625-322-5
- [2]. V.-A. Șerban, ..., **C. Opreș**, ș.a. - Contract nr. 71-050/2007, PN II, Parteneriate în domeniile prioritare, Universitatea Politehnica din Timișoara, Raport științific etapa I/2007, Finanțator: Ministerul Educației și Cercetării
- [3]. G. Sakharow, J. Zabicky - *Nanometric Tungsten Carbide and Other Steel Hardening Materials*, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering Science, Ben-Gurion University of the Negev, 2003
- [4]. R. Edwards - *Cutting Tools*, The Institute of Materials, London, 1993
- [5]. J. Gurland, J. D. Knox - *From Sintered Tungsten to Cemented Tungsten Carbide - A Historical Review of Two Related Technologies*, Tungsten Refract. Met. 3-1995, Proceedings 3rd International Conference, pp. 219-228. Edited by Bose, Animesh; Dowding, R. J. Metal Powder Industries Federation: Princeton, 1996
- [6]. V. K. Sarin - *Cemented Carbide Cutting Tools*, Advances in Powder Technology, Ed. D. Y. Chin, ASM, pp. 253-287, 1981
- [7]. P. Schwarzkopf - *Deutsche Edelstahlwerke, AG German Patent 720,502* (patented 1929, issued 1942)
- [8]. xxx - *Tungsten*, MacGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, 7th Edition, 1992
- [9]. H. Kolaska - *The Dawn of the Hardmetall Age*, Powder Metallurgical International, no. 5, pp. 311-314, 1992
- [10]. V.-A. Șerban, ..., **C. Opreș**, ș.a. - Contract nr. 71-050/2007, PN II, Parteneriate în domeniile prioritare, Universitatea Politehnica din Timișoara, Raport științific etapa II/2008, Finanțator: Ministerul Educației și Cercetării
- [11]. <http://mbe-international.com/mbecombustionwire.html>
- [12]. <http://www.stellite.de/ProcessesOutline/CoatingServices/ThermalSpraying>
- [13]. <http://www.sulzermetco.com/en/desktopdefault.aspx>
- [14]. [www.thermalspray.org](http://www.thermalspray.org)
- [15]. [www.thermico.biz](http://www.thermico.biz)
- [16]. I.D. Uțu – *Contribuții la îmbunătățirea comportamentului la oxidare a straturilor MCrAlY prin retopirea superficială cu fascicul de electroni*, Teză de doctorat, Universitatea Politehnica din Timișoara, 2005
- [17]. E. Dongmo, M. Wenzelburger, R. Gadow - *Analysis and optimization of the HVOF process by combined experimental and numerical approaches*, Surface & Coatings Technology 202, pp. 4470–4478, 2008, ISSN 0257-8972
- [18]. L. Mingheng, D. C. Panagiotis - *Computational study of particle in-flight behavior in the HVOF thermal spray process*, Chemical Engineering Science 61, pp. 6540 – 6552, 2006, ISBN 00092509
- [19]. L. Mingheng, D. C. Panagiotis - *Modeling and Control of High-Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) Thermal Spray: A Tutorial Review*, Journal of Thermal Spray Technology, Volume 18 (5-6), pp. 753-768, 2009, ISSN 1059-9630
- [20]. **C. Opreș**, I. Bran, M. Popescu - *Environment and personnel protection at thermal spraying*, Annals of the Oradea University, Fascicle of

- Management and Technological Engineering, Volume IX (XIX), no. 3, pp. 4.65-4.70, 2010, ISSN 1583-0714
- [21]. M. Popescu, I.M. Danciu, **C. Opreș** - *Principii de ergonomie în tehnica sudării*, Buletinul Agir, nr. 2-3, pp. 69-72, 2010, ISSN 1224-7928
- [22]. M. Popescu, G.E. Mocuța, **C. Opreș** - *Welding Ergonomics: Principles and applicability*, Proceedings of the 6th International Symposium KOD 2010, Serbia, pp. 277-282, 2010, ISBN 978-86-7892-105-2
- [23]. C. Savii, C. Enache, M. Miloș, P. Sfârloagă, D. Dascălu, C. Danielescu, I. D. Uțu, **C. Firu Opreș**, V.-A. Șerban - *WC-Co cermet ceramics as powders and coatings. I. Chemical composition analysis by using AAS and EDS techniques*, Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 28 September, Szeged, pp. 85-88, 2009, ISBN 978-963-482-975-1
- [24]. C. Savii, C. Enache, C. Ianași, Z. Dudaș, P. Sâarloagă, I.D. Uțu, **C. Firu Opreș**, V.-A. Șerban - *WC-Co cermet ceramics as powders and coatings. II. Microstructure and texture properties*, Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 28 September, Szeged, pp. 89-92, 2009, ISBN 978-963-482-975-1
- [25]. **C. Opreș**, I. D. Uțu, V.-A. Șerban, M. Popescu - *Wear resistant cermet layers used for reworking components from farm equipments*, Agrobuletin AGIR, No. 4, 2010, ISSN 2066-6179
- [26]. V.-A. Șerban, ..., **C. Opreș**, ș.a. - Contract nr. 71-050/2007, PN II, Parteneriate în domeniile prioritare, Universitatea Politehnică din Timișoara, Raport științific etapa III/2008, Finanțator: Ministerul Educației și Cercetării
- [27]. C. Tien, E.V. Charnaya, V.M. Gropyanov, I.S. Mikhailova, C.S. Wur, A.A. Abramovich - *Magnetic properties of a cermet on the base of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 220, pp. 147-151, 2000, ISSN 0304-8853
- [28]. K. Binder, A.P. Young - *Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions*, Rev. Mod. Phys. 58, pp. 801-976, 1986
- [29]. K.H. Fischer, J.A. Hertz - *Spin Glasses*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1991
- [30]. M.J.P. Gingras, C.V. Stager, N.P. Raju, B.D. Gaulin, J.E. Greedan - *Static critical behavior of the spin-freezing transition in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet Y<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*, Physical Review Letters 78, No 2/1997, pp. 947-950, 1997, ISSN 0031-9007
- [31]. T.K. Nath, N. Sudhakar, E.J. McNi, A.K. Majumdar - *Magnetization study of  $\gamma$ -Fe<sub>80-x</sub>Ni<sub>x</sub>Cr<sub>20</sub> (14 ≤ x ≤ 30) alloys to 20 T*, Physics Review B, Vol. 55, 12389, 1997, ISSN 0959-8472
- [32]. ASM Handbook - *Powder metal technologies and applications*, vol. 7. Materials Park OH 44073-0002 USA; 1997, ISBN 978-0-87170-387-3
- [33]. F. V. Lenel - *Powder metallurgy principles and applications*. New Jersey: MPIF Princeton, 1980, ISBN 951754751X
- [34]. F. Findik, H. Uzun - *Microstructure, hardness and electrical properties of silver-based refractory contact materials*, Materials and Design 24, pp. 489-492, 2003, ISSN 0261-3069
- [35]. P. K. Aw, A. L. Kuan Tan, T. Phong Tan, J. Qiu - *Corrosion resistance of tungsten carbide based cermet coatings deposited by High Velocity Oxy-Fuel spray process*, Thin Solid Films, Volume 516, Issue 16, pp. 5710-5715, 2007, ISSN 0040-6090

- [36]. M. Mogensen, S. Skaarup - *Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes*, Solid State Ionics 86-88, pp. 1151-1160, 1996, ISSN 0167-2738
- [37]. N.Q. Minh - *Ceramic fuel cells*, Journal of American Ceramic Society, No. 76, pp. 563-588, 1993, ISSN 0002-7820
- [38]. E. Ivers-Tiffée, W. Wersing, M. Schiessl, H. Greiner, B. Bunsenges - *Ceramic and metallic components for a planar SOFC*, Physikalische Chemie vol. 94, no. 9, pp. 978-981, 1990, ISBN 3-11-010979-4
- [39]. U. Anselmi-Tamburini, G. Chiodelli, M. Arimondi, F. Maglia, G. Spinolo, Z.A. Munir - *Electrical properties of Ni/YSZ cermets obtained through combustion synthesis*, Solid State Ionics 110, pp. 35-43, 1998, ISSN 0167-2738
- [40]. J. H. Yu, G. W. Park, S. Lee, S. K. Woo - *Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni-YSZ cermet for SOFC anode*, Journal of Power Sources 163, pp. 926-932, 2007, ISSN 0378-7753
- [41]. M.V. Krishnaiah, G. Seenivasan, P. Srirama Murthi, C.K. Mathews - *Thermal conductivity of selected cermet materials*, Journal of Alloys and Compounds 353, pp. 315-321, 2003, ISBN 0925-8388
- [42]. D.-M. Liu, C.-T. Fu - *Heat conduction of composites and its dependence on the microstructure of  $Al_2O_3$ - $Cr_3C_2$  composite*, Acta metal. mater. Vol. 43, No. 3, pp. 1001-1006, 1995, ISBN 1359-6454
- [43]. Y. C. Chiew, E. D. Glandt - *Effective conductivity of dispersions: the effect of resistance at the particle surfaces*, Chemical Engineering Science, vol. 42, no. 11, pp. 2677-2685, 1987, ISBN 0009-2509
- [44]. R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud - *Mechanical Spectroscopy  $Q^{-1}$  2001 with Applications to Materials Science*, Trans Tech Publications Ltd. Switzerland, 2001, ISSN 1022-6680
- [45]. E. Dupas, PhD thesis no. 2278, EPFL, Lausanne, Switzerland, 2000.
- [46]. L.-M. Berger, M. Woydt, S. Saaroa - *Comparison of self-mated hardmetal coatings under dry sliding conditions up to 600°C*, Wear 266, pp. 406-416, 2009, ISBN/ISSN 0043-1648
- [47]. J.K.N. Murthy, B. Venkataraman - *Abrasive wear behaviour of WC-CoCr and  $Cr_3C_2$ -20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes*, Surface & Coatings Technology 200, pp. 2642-2652, 2006, ISSN 0257-8972
- [48]. K. Venkateswarlu, V. Rajinikantha, T. Naveena, D. Prasad, S. Atiqzamanb, A. K. Raya - *Abrasive wear behavior of thermally sprayed diamond reinforced composite coating deposited with both oxy-acetylene and HVOF techniques*, Wear 266, pp. 995-1002, 2009, ISBN/ISSN 0043-1648
- [49]. Q. Wang, Z.H. Chen, Z.X. Ding - *Performance of abrasive wear of WC-12Co coatings sprayed by HVOF*, Tribology International 42, pp. 1046-1051, 2009, ISBN 9781862180857
- [50]. P.H. Shipway, D.G. McCartney, T. Sudaprasert - *Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings*, Wear 259, pp. 820-827, 2005, ISBN/ISSN 0043-1648
- [51]. R. J.K. Wood - *Tribology of thermal sprayed WC-Co coatings*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 28, pp. 82-94, 2010, ISSN 0263-4368
- [52]. L.-M. Berger, S. Saaro, T. Naumann, M. Wiener, V. Weihnacht, S. Thiele - *Microstructure and properties of HVOF-sprayed chromium alloyed*

- WC-Co and WC-Ni coatings*, Surface Coating Technology 202, pp. 4417–4421, 2008, ISSN 0257-8972
- [53]. Sh. Khameneh Asl, M. Heydarzadeh Sohi, K. Hokamoto, M. Uemura - *Effect of heat treatment on wear behavior of HVOF thermally sprayed WC-Co coatings*, Wear 260, pp. 1203–1208, 2006, ISBN/ISSN 0043-1648
- [54]. [www.csm-instruments.com](http://www.csm-instruments.com)
- [55]. P.H. Shipway, L. Howell - *Microscale abrasion-corrosion behaviour of WC-Co hardmetals and HVOF sprayed coatings*, Wear 258, pp. 303–312, 2005, ISBN/ISSN 0043-1648
- [56]. M.R. Thakare, J.A. Wharton, R.J.K.Wood, C. Menger - *Investigation of micro-scale abrasion-corrosion of WC-based sintered hardmetal and sprayed coating using in situ electrochemical current-noise measurements*, Wear 267, pp. 1967–1977, 2009, ISBN/ISSN 0043-1648
- [57]. L. Fedrizzi, S. Rossi, R. Cristel, P.L. Bonora - *Corrosion and wear behaviour of HVOF cermet coatings used to replace hard chromium*, Electrochimica Acta 49, pp. 2803–2814, 2004, ISSN/ISBN 0013-4686
- [58]. J.M. Guilemany, S. Dosta, J.R. Miguel - *The enhancement of the properties of WC-Co HVOF coatings through the use of nanostructured and microstructured feedstock powders*, Surface & Coatings Technology 201, pp. 1180–1190, 2006, ISSN 0257-8972
- [59]. S. Hochstrasser (-Kurz), Y. Mueller, C. Latkoczy - *Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC-Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy*, Corrosion Science 49, pp. 2002–2020, 2007, ISSN 0010-938X
- [60]. A.M. Human, H.E. Exner - *Electrochemical behavior of tungsten-carbide hardmetals*, Materials Science and Engineering 209, pp. 180–191, 1996, ISSN 1453 - 083X
- [61]. A.M. Human, H.E. Exner - *The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of WC based cemented carbides*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials vol. 15, no. 1-3, pp. 65-71, 1997, ISSN 0263-4368
- [62]. D. zur Megede, E. Heitz - *Corrosion behaviour of metal matrix composites in chloride containing solutions*, Werkstoffe und Korrosion 37, pp. 207–214, 1996, ISSN 1521-4176
- [63]. J.-C. Lin, J.-Y. Lin, Hydrometallurgy 43 47, 1996, ISSN 1879-1158
- [64]. A.M. Human, H.E. Exner - *Electrochemical polarization and corrosion behavior of tungsten-carbide hardmetals*, Materials Science and Engineering, Volume 209, Number 1 (12), pp. 180-191, 1996, ISSN 1453 - 083X
- [65]. B. Bozzini, G.P. De Gaudenzi, M. Serra, A. Fanigliulo, F. Bogani - *Behaviour of WC-Co based hardmetal in neutral chloride and acid sulphate media*, Materials Corrosion 53, pp. 328, 2002, ISSN 1022-6680
- [66]. H. Scholl, B. Hofman, A. Rauscher - *Anodic polarization of cemented carbides of the type [(WC,M); M = Fe, Ni or Co] in sulphuric acid solution*, Electrochimica Acta vol. 37, no. 3, pp. 447-452, 1992, ISSN 0013-4686
- [67]. W.A. Badawy, F.M. Al-Kharafi, J.R. Al-Ajimi - *Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC-Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy*, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 30, pp. 693-696, 2000, ISSN 1572-8838
- [68]. H. Nakano, K. Nakahara, S. Kawano, S. Oue, T. Akiyama, H. Fukushima - *Effect of electrolysis factors on crystal orientation and*

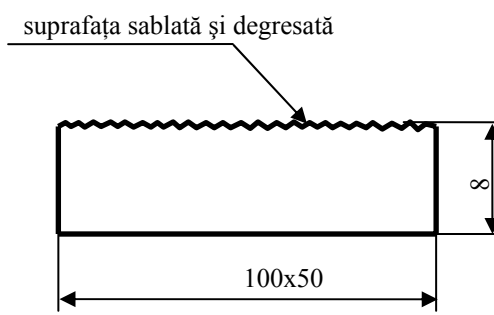
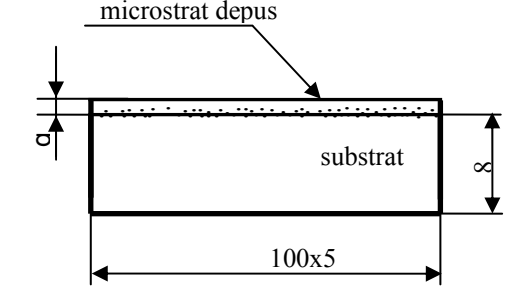


- morphology of electrodeposited cobalt*, Journal of Applied Electrochemistry, No. 32, pp. 43-48, 2002, ISSN 1572-8838
- [69]. A. Foelske, H.-H. Strehblow - *Passivity of cobalt in borate buffer at pH 9.3 studied by x-ray photoelectron spectroscopy*, Surface and Interface Analysis, no. 29, pp. 548-555, 2000, ISSN 01422421
- [70]. B. Jayaraj, S. Vishweswaraiah, V.H. Desai, Y.H. Sohn - *Electrochemical impedance spectroscopy of thermal barrier coatings as a function of isothermal and cyclic thermal exposure*, Surface and Coatings Technology vol. 177-178, pp. 140-151, 2004, ISSN 0257-8972
- [71]. A. Foelske, H.-H. Strehblow - *The passivity of Co in alkaline electrolytes studied by X-ray photoelectron spectroscopy*, ISE proceedings Vol. 2001, Corrosion and Corrosion Protection ISE 09/2001, pp. 9-17, ISSN 1619-0181
- [72]. J. Brillo, H. Kuhlenbeck, H. J. Freund - *Interaction of O<sub>2</sub> with WC*, Applied Surface Science 409, pp. 199-206, 1998, ISSN 0169-4332
- [73]. G. A. Tsirlina, O. A. Petrii - *Hydrogen evolution on smooth stoichiometric tungsten and chromium carbide*, Electrochim Acta, vol 32, pp. 649-657, 1998, ISSN 0013-4686
- [74]. xxx - *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, The Materials Information Society, ASM International, 1995
- [75]. F.J.J. Kellner, H. Hildebrand, S. Virtanen - *Effect of WC grain size on the corrosion behavior of WC-Co based hardmetals in alkaline solutions*, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27, pp. 806-812, 2009, ISSN 0263-4368
- [76]. S. Hochstrasser-Kurz, D. Reiss, T. Suter, C. Latkoczy, D. Günther, S. Virtanen, et al. - *ICP-MS, SKPFM, XPS, and microcapillary investigation of the local corrosion mechanisms of WC-Co hardmetal*, Journal of Electrochemistry Society, pp. 415-426, 2008, ISSN 0013-4651
- [77]. G. Mori, H. Zitter, A. Lackner, M. Schretter - *Influencing the corrosion resistance of cemented carbides by addition of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TiC and TaC*. In: Kneringer G, Rödhammer P, Wildner H, editors. 15th International Plansee Seminar, vol. 2. Reutte: Plansee Holding AG, pp. 222-236, 2001, ISSN 3540443762
- [78]. E.J. Wentzel, C. Allen - *The erosion-corrosion resistance of tungsten-carbide hard metals*, International journal of refractory metals & hard materials, vol. 15, No. 1-3, pp. 81-87, 1997, ISSN 0263-4368
- [79]. A. Lekatou, E. Regoutas, A.E. Karantzalis - *Corrosion behaviour of cermet-based coatings with a bond coat in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, Corrosion Science, volume 50, issue 12, pp. 3389-3400, 2008, ISSN 0010-938X
- [80]. C. Monticelli, A Frignani, F, Zucchi - *Investigation on the corrosion process of carbon steel coated by HVOF WC/Co cermets in neutral solution*, Corrosion Science, vol. 46, pp. 1225-1237, 2004, ISSN 0010-938X
- [81]. J.M. Perry, A. Neville, V.A. Wilson, T. Hodgkiess - *Assessment of the corrosion rates and mechanisms of a WC-Co-Cr HVOF coating in static and liquid-solid impingement saline environments*, Surface and Coating Technology 137, pp. 43-51, 2001, ISBN 0257-8972
- [82]. J. M. Perry, A. Neville, T. Hodgkiess - *A Comparison of the Corrosion Behavior of WC-Co-Cr and WC-Co HVOF Thermally Sprayed Coatings by In Situ Atomic Force Microscopy (AFM)*, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 11, No. 4, pp. 536-541, 2002, ISSN 1059-9630

- [83]. A. Poh Koon, A. L. Kuan Tan, T. Phong Tan, J. Qiu - *Corrosion resistance of tungsten carbide based cermet coatings deposited by High Velocity Oxy-Fuel spray process*, Thin Solid Films 516, pp. 5710-5715, 2008, ISSN 0040-6090
- [84]. L. Jantschi - *Chimie fizică. Analize chimice și instrumentale*, Ed. AcademicDirect, 2004, ISBN 973-86211-7-8
- [85]. M. Popescu - *Îmbinarea materialelor avansate - Materiale compozite*, Ed Eurostampa, 2002, pp. 142-143, ISBN 973-8244-76-5
- [86]. M. Popescu - *Îmbinarea materialelor avansate - Materiale ceramice*, Ed Eurostampa, 2002, ISBN 973-8244-77-3
- [87]. V.-A. Șerban, I. Mălăescu, A. Ercuța, N. Marin, **C. Opreș**, C. Codrean, I.D. Uțu - *Magnetic properties of the WC-Co systems*, Physics Conference TIM 09, vol. 54, Analele Universității de Vest din Timișoara, Seria Fizică, 2009, ISSN 1224-6069
- [88]. [www.aws.org/safety/index.html](http://www.aws.org/safety/index.html)
- [89]. **C. Opreș** - *Procedee și echipamente de pulverizare termică*, Referat nr. 2, Program individual de pregătire doctorală, 2008
- [90]. V.-A. Șerban, ..., **C. Opreș**, ș.a. - Contract nr. 71-050/2007, PN II, Parteneriate în domeniile prioritare, Universitatea Politehnică din Timișoara, Raport științific etapa IV/2009, Finanțator: Ministerul Educației și Cercetării
- [91]. A. Ercuța - *Efecte Magnetoelastice*, Ed. Politehnica, ISBN 978-973-625-578-6, 2007
- [92]. I. Hrianca - *Curs de electricitate și magnetism, partea a II-a*, Tipografia Universității din Timișoara, 1987
- [93]. A. Moosavi, P. Sarkomaa - *Critical resistance for multi-phase composite materials*, Physics Letters A 313, pp. 218-222, 2003, ISSN 0375-9601
- [94]. K. Ohchul, S. Kumar, P. Soodong, C. Lee - *Particle states in plasma and their effects on properties of Ni/YSZ spray coatings for SOFC anode applications*, Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 10, No. 2, pp. 139-143, 2009, ISSN 1229-9162
- [95]. T.Y. Cho, J.H. Yoon, K.S. Kim - *A study on HVOF coatings of micron and nano WC-Co powders*, Surface & Coatings Technology 202, pp. 5556-5559, 2008, ISSN 0257-8972
- [96]. L. Fedrizzi, L. Valentinelli, S. Rossi, S. Segna - *Tribocorrosion behaviour of HVOF cermet coatings*, Corrosion Science 49, pp. 2781-2799, 2007, ISSN 0010-938X
- [97]. S.H. Zhang, T. Y. Cho, J. H. Yoon, M. X. Li, P.W. Shum, S. C. Sik-Chol Kwon - *Investigation on microstructure, surface properties and anti-wear performance of HVOF sprayed WC-CrC-Ni coatings modified by laser heat treatment*, Materials Science and Engineering B 162, pp. 127-134, 2009, ISBN 0921-5093
- [98]. I.D. Uțu - *Straturi de acoperire rezistente la cald*, Editura Politehnica, Timișoara, 2008, ISBN 978-973-625-591-5
- [99]. I. Bran, R. Roșu, M. Popescu, **C. Opreș**, M. Liță - *Experimental researches to obtain hydroxyapatite biocompatible microlayers by HVOF thermal spraying method*, 10th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" RaDMI 2010, Donji Milanovac, Serbia, pp. 205-208, 2010, ISBN 978-86-6075-018-3

# Anexa 1

## PROCEDURA DE PULVERIZARE TERMICĂ PPT nr. 01

Unitatea: <b>Universitatea Politehnica Timișoara</b>	Organism de examinare: <b>Universitatea Politehnica Timișoara</b>
PROCEDEUL DE PULVERIZARE: <b>Pulverizare cu metoda HVOF</b>	Număr de referință: <b>01</b>
UNGHIIUL DE PULVERIZARE: <b>15°</b>	
Marcaj probe: <b>01</b>	Data pulverizării: <b>15.10.2008</b>
<b>MATERIALE DE BAZĂ</b>	<b>MATERIALE DE PULVERIZAT</b>
Denumire: <b>S235JRG2</b>	Denumire: <b>pulberi</b>
	Marca: Thermico <b>WC-Co 88-12</b>
Norma: <b>EN 10025 + A1</b>	Tipul: <b>amestec WC + Co</b>
Grosime (mm): <b>100 x 50 x 8</b>	Granulație (μm): <b>15 – 45, WC: 1-5</b>
<b>SCHIȚA DE PREGĂTIRE A PROBEI</b>	<b>SUCESIUNEA OPERAȚIILOR DE PULVERIZARE</b>
 <p>suprafața sablată și degresată</p> <p>100x50</p> <p>8</p>	 <p>microstrat depus</p> <p>σ</p> <p>substrat</p> <p>100x50</p> <p>8</p>

**DETALII DE PULVERIZARE CU METODA HVOF**

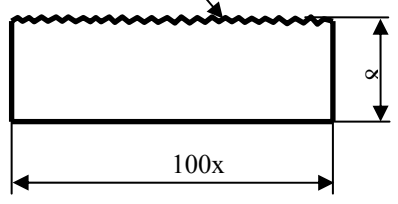
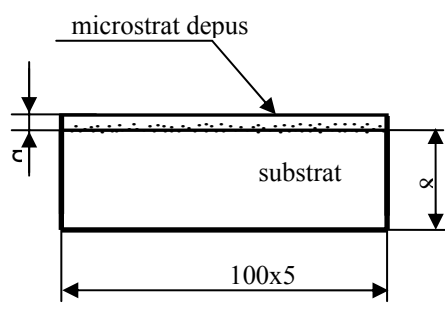
Gaze utilizate	<b>Oxigen</b>	<b>Kerosen</b>	<b>Hidrogen</b>
Debit gaze	<b>200 [l/min.]</b>	<b>2 [l/h]</b>	<b>50 [l/min.]</b>

Gaz transport pulbere	Debit gaz transport pulbere [l/min.]	Debit dozare pulbere [g/min.]	Răcire	Distanța de pulverizare [mm]
<b>Azot</b>	<b>6,3</b>	<b>40</b>	<b>aer</b>	<b>150</b>

Temperatura substratului (material de bază) (°C): <b>max. 100</b>	Pregătirea suprafeței: <b>sablare</b>
	Material sablare: <b>electrocorindon</b>
Temperatura mediului ambiant (°C): <b>23</b>	Granulația (mm): <b>0,4 - 1,7</b>
	Presiunea aerului la sablare: <b>7 bar</b>
	Diametrul duzei pistolului de sablare (mm): <b>8</b>
	Degresare: <b>acetonă</b>

## Anexa 2

### PROCEDURA DE PULVERIZARE TERMICĂ PPT nr. 02

Unitatea: <b>Universitatea Politehnica Timișoara</b>	Organism de examinare: <b>Universitatea Politehnica Timișoara</b>
PROCEDEUL DE PULVERIZARE: <b>Pulverizare cu metoda HVOF</b>	Număr de referință: <b>02</b>
UNGHIUL DE PULVERIZARE: <b>15°</b>	
Marcaj probe: <b>02</b>	Data pulverizării: <b>15.10.2008</b>
<b>MATERIALE DE BAZĂ</b>	<b>MATERIALE DE PULVERIZAT</b>
Denumire: <b>S235JRG2</b>	Denumire: <b>pulberi</b>
	Marca: Thermico <b>WC-Co 83-17</b>
Norma: <b>EN 10025 + A1</b>	Tipul: <b>amestec WC + Co</b>
Grosime (mm): <b>100 x 50 x 8</b>	Granulație (μm): <b>15 – 45, WC: 1-5</b>
<b>SCHIȚA DE PREGĂTIRE A PROBEI</b>	<b>SUCESIUNEA OPERAȚIILOR DE PULVERIZARE</b>
<p>suprafața sablată și degresată</p> 	<p>microstrat depus</p> 

**DETALII DE PULVERIZARE CU METODA HVOF**

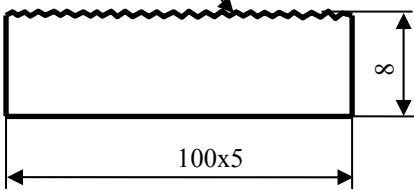
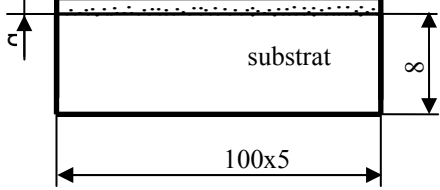
Gaze utilizate	<b>Oxigen</b>	<b>Kerosen</b>	<b>Hidrogen</b>
Debit gaze	<b>200 [l/min.]</b>	<b>2 [l/h]</b>	<b>50 [l/min.]</b>

Gaz transport pulbere	Debit gaz transport pulbere [l/min.]	Debit dozare pulbere [g/min.]	Răcire	Distanța de pulverizare [mm]
<b>Azot</b>	<b>6,3</b>	<b>40</b>	<b>aer</b>	<b>100</b>

Temperatura substratului (material de bază) (°C): <b>max. 100</b>	Pregătirea suprafeței: <b>sablare</b>
	Material sablare: <b>electrocorindon</b>
	Granulația (mm): <b>0,4 - 1,7</b>
Temperatura mediului ambiant (°C): <b>23</b>	Presiunea aerului la sablare: <b>7 bar</b>
	Diametrul duzei pistolului de sablare (mm): <b>8</b>
	Degresare: <b>acetona</b>

## Anexa 3

### PROCEDURA DE PULVERIZARE TERMICĂ PPT nr. 03

Unitatea: <b>Universitatea Politehnica Timișoara</b>	Organism de examinare: <b>Universitatea Politehnica Timișoara</b>
PROCEDEUL DE PULVERIZARE: <b>Pulverizare cu metoda HVOF</b>	Număr de referință: <b>03</b>
UNGHIUL DE PULVERIZARE: <b>15°</b>	
Marcaj probe: <b>03</b>	Data pulverizării: <b>15.10.2008</b>
<b>MATERIALE DE BAZĂ</b>	<b>MATERIALE DE PULVERIZAT</b>
Denumire: <b>S235JRG2</b>	Denumire: <b>pulberi</b>
Norma: <b>EN 10025 + A1</b>	Marca: Thermico <b>WC-Co 88-12</b>
Tipul: <b>amestec WC + Co</b>	Granulație (μm): <b>15 – 45, WC: 0,1-0,5</b>
Grosime (mm): <b>100 x 50 x 8</b>	Grosime (mm): <b>100 x 50 x 8</b>
<b>SCHIȚA DE PREGĂTIRE A PROBEI</b>	<b>SUCCESIUNEA OPERAȚIILOR DE PULVERIZARE</b>
<p style="text-align: center;">suprafața sablată și degresată</p> 	<p style="text-align: center;">microstrat depus</p> 

**DETALII DE PULVERIZARE CU METODA HVOF**

Gaze utilizate	<b>Oxigen</b>	<b>Kerosen</b>	<b>Hidrogen</b>
Debit gaze	<b>200 [l/min.]</b>	<b>2 [l/h]</b>	<b>50 [l/min.]</b>

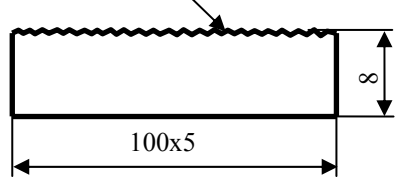
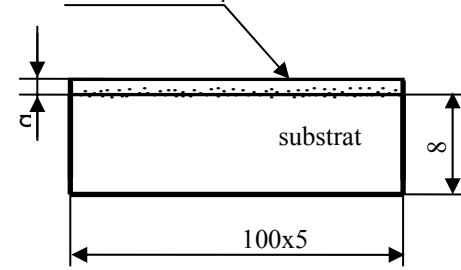
Gaz transport pulbere	Debit gaz transport pulbere [l/min.]	Debit dozare pulbere [g/min.]	Răcire	Distanța de pulverizare [mm]
<b>Azot</b>	<b>6,3</b>	<b>40</b>	<b>aer</b>	<b>150</b>

Temperatura substratului (material de bază) (°C): <b>max. 100</b>	Pregătirea subrafeței: <b>sablare</b>
	Material sablare: <b>electrocorindon</b>
Temperatura mediului ambiant (°C): <b>23</b>	Granulația (mm): <b>0,4 - 1,7</b>
	Presiunea aerului la sablare: <b>7 bar</b>
	Diametrul duzei pistolului de sablare (mm): <b>8</b>
	Degresare: <b>acetonă</b>



## Anexa 4

### PROCEDURA DE PULVERIZARE TERMICĂ PPT nr. 04

Unitatea: <b>Universitatea Politehnica Timișoara</b>	Organism de examinare: <b>Universitatea Politehnica Timișoara</b>
PROCEDEUL DE PULVERIZARE: <b>Pulverizare cu metoda HVOF</b>	Număr de referință: <b>04</b>
UNGHIIUL DE PULVERIZARE: <b>15°</b>	
Marcaj probe: <b>04</b>	Data pulverizării: <b>15.10.2008</b>
<b>MATERIALE DE BAZĂ</b>	<b>MATERIALE DE PULVERIZAT</b>
Denumire: <b>S235JRG2</b>	Denumire: <b>pulberi</b>
	Marca: Thermico <b>WC-Co 83-17</b>
Norma: <b>EN 10025 + A1</b>	Tipul: <b>amestec WC + Co</b>
Grosime (mm): <b>100 x 50 x 8</b>	Granulație (μm): <b>15 – 45, WC: 0,1-0,5</b>
<b>SCHIȚA DE PREGĂTIRE A PROBEI</b>	<b>SUCCESIUNEA OPERAȚIILOR DE PULVERIZARE</b>
<p>suprafața sablată și degresată</p> 	<p>microstrat depus</p> 

**DETALII DE PULVERIZARE CU METODA HVOF**

Gaze utilizate	<b>Oxigen</b>	<b>Kerosen</b>	<b>Hidrogen</b>
Debit gaze	<b>200 [l/min.]</b>	<b>2 [l/h]</b>	<b>50 [l/min.]</b>

Gaz transport pulbere	Debit gaz transport pulbere [l/min.]	Debit dozare pulbere [g/min.]	Răcire	Distanța de pulverizare [mm]
<b>Azot</b>	<b>6,3</b>	<b>40</b>	<b>aer</b>	<b>150</b>

Temperatura substratului (material de bază) (°C): <b>max. 100</b>	Pregătirea suprafeței: <b>sablare</b>
	Material sablare: <b>electrocorindon</b>
Temperatura mediului ambiant (°C): <b>23</b>	Granulația (mm): <b>0,4 - 1,7</b>
	Presiunea aerului la sablare: <b>7 bar</b>
	Diametrul duzei pistolului de sablare (mm): <b>8</b>
	Degresare: <b>acetonă</b>