



Universitatea „Politehnică“
Timisoara

Fachhochschule
Gelsenkirchen



***Îmbunătățirea rezistenței la uzare a titanului prin
aliere superficială utilizând iradierea cu fascicul de
electroni***

**Teză de doctorat
(REZUMAT)**

elaborată de

Dipl. Ing. Călin – Marius POGAN

în vederea acordării titlului de

DOCTOR INGINER

Coordonatori Științifici:

Prof. Dr. - Ing. Ion Mitelea

Prof. Dr. - Ing. Waltraut Brandl

CUPRINS	
Listă de figuri	3
Lista de tabele	4
Introducere	5
Motivație	5
Capitolul 1 - Aspecte teoretice privind proprietățile și neajunsurile titanului și aliajelor cu bază de titan	7
Capitolul 2 – Programul lucrărilor experimentale	8
Capitolul 3 – Procesul de depunerea a pulberilor	11
Capitolul 4 – Procesul de retopire cu fascicul de electroni a straturilor depuse	12
4.1 Retopirea stratului de Al8Si20BN	12
4.2 Retopirea stratului de WC-CoCr 86104	16
4.3 Proprietățile suprafețelor aliate	20
4.3.1 <i>Microduritatea Vickers</i>	20
4.3.1.1 <i>Microduritatea suprafețelor de titan aliate cu pulbere de nitrură de bor (TiBN)</i>	20
4.3.1.2 <i>Microduritatea suprafețelor de titan aliate cu pulbere de carbură de wolfram (TiWC)</i>	21
4.3.2 <i>Coeficienții de frecare ai suprafețelor aliate</i>	22
4.3.2.1 <i>Coeficienții de frecare ai probelor TiBN</i>	23
4.3.2.2 <i>Coeficienții de frecare ai probelor TiWC</i>	24
4.3.3 <i>Rata de uzare a suprafețelor aliate</i>	25
4.3.3.1 <i>Ratele de uzare ale probelor TiBN</i>	26
4.3.3.2 <i>Ratele de uzare ale probelor TiWC</i>	27
4.3.4 <i>Comportamentul la coroziune al suprafețelor aliate</i>	29
4.3.4.1 <i>Ratele de coroziune ale probelor TiBN</i>	29
4.3.4.2 <i>Ratele de coroziune ale probelor TiWC</i>	30
4.3.5 <i>Tensiuni reziduale ale suprafețelor aliate</i>	31
4.3.5.1 <i>Tensiuni reziduale ale probelor TiBN</i>	31
4.3.5.2 <i>Tensiuni reziduale ale probelor TiWC</i>	32
Capitolul 5 – Concluzii, contribuții originale și direcții viitoare de cercetare	33
Bibliografie	35
ANEXE	42

Listă de figuri

Fig.	Descriere	Pag.
1	Imagine MEB a pulberii Al ₈ Si ₂ 0BN	8
2	Spectrul de difracție cu raze X al pulberii Al ₈ Si ₂ 0BN	8
3	Imagine MEB a pulberii de WC-CoCr 86104	9
4	Spectrul de difracție cu raze X al pulberii WC-CoCr 84106	9
5	Principiul pulverizării termice în plasma	10
6	Principiul pulverizării termice în flacără cu viteză supersonică	10
7	Calitatea straturilor depuse a) stratul de Al ₈ Si ₂ 0BN; b) stratul de WC-CoCr 86104	11
8	Etapele procesului de retopire cu fascicul de electroni	12
9	Adâncimile de retopire ale probelor TiBN	13
10	Microstructura zonelor aliate TiBN	14
11	Analiza de spectroscopie cu energie dispersivă a fazelor probelor TiBN	14
12	Spectrele de difracție cu raze X ale suprafețelor aliate TiBN	15
13	Adâncimile de retopire ale probelor TiWC	17
14	Microstructura zonelor aliate TiWC	18
15	Analiza de spectroscopie cu energie dispersivă a fazelor probelor TiWC	18
16	Spectrele de difracție cu raze X ale suprafețelor aliate TiWC	19
17	Gradienții de duritate ai probelor TiBN	20
18	Duritatea probelor TiBN	21
19	Gradienții de duritate ai probelor TiWC	21
20	Duritatea probelor TiWC	22
21	Coeficientul de frecare al materialului de bază	22
22	Coeficienții de frecare ai probelor TiBN	23
23	Coeficienții de frecare ai probelor TiWC	24

24	Măsurarea urmei de uzare și a calotei uzate a bilei pentru proba TiBN1.4	26
25	Ratele de uzare ale probelor TiBN	27
26	Măsurarea urmei de uzare și a calotei uzate a bilei pentru proba TiWC2.4	27
27	Ratele de uzare ale probelor TiWC	28
28	Curbele de polarizare ale probelor TiBN	29
29	Curbele de polarizare ale probelor TiWC	30
30	Tensiunile reziduale ale probelor TiBN	31
31	Tensiunile reziduale ale probelor TiWC	32

Listă de tabele

Tab.	Descriere	Pag.
1	Compoziția chimică a materialului de bază TIKRUTAN RT 12	8
2	Parametrii de retopire ai stratului de Al ₈ Si ₂₀ BN	12
3	Compoziția fazică a probelor TiBN	15
4	Parametrii de retopire ai stratului de WC-CoCr 86104	16
5	Compoziția fazică a probelor TiWC	19
6	Coeficienții de frecare ai probelor TiBN	24
7	Coeficienții de frecare ai probelor TiWC	25
8	Măsurători pentru determinarea ratelor de uzare ale probelor TiBN	26
9	Măsurători pentru determinarea ratelor de uzare ale probelor TiWC	27
10	Date electrochimice ale probelor TiBN	30
11	Date electrochimice ale probelor TiWC	30

Introducere

Cererea din ce în ce mai mare pentru performanțe mai ridicate ale produselor, de reducere a greutateii (echivalentă cu o economie de combustibil) și de condiții mai provocante de lucru au fost principalele stimulente în a substitui componentele din fontă și oțel cu componente din „aliaje ușoare”, cum ar fi cele de aluminiu și de titan. Aceste aliaje sunt însă caracterizate de durități reduse și comportament slab la uzare abrazivă, acest lucru reprezentând un obstacol sever pentru folosirea lor în aplicații tribologice. Aceste neajunsuri pot fi depășite prin mijloace de inginerie a suprafeței.

Scopul tehnicilor de inginerie a suprafețelor este de a obține proprietățile dorite la suprafața unei componente. În foarte multe cazuri poate fi strategică combinarea proprietăților materialului de bază (ex. densitate scăzută, rezistență mecanică) cu cele de duritate ridicată, rezistență la uzare și coroziune ale stratului de acoperire.

O varietate mare de tehnici de inginerie a suprafețelor au fost aplicate în scopul îmbunătățirii proprietăților tribologice ale titanului. Astfel de tehnici includ implantare de ioni, acoperiri PVD și CVD precum și operații de brazare cu laser. Țelul comun al acestor procedee este de a depune un strat exterior cu proprietăți tribologice ridicate, cum ar fi nitruri de titan (TiN), nitruri de crom (CrN), diamant, boruri (TiB) și carburi (TiC) de titan, nitruri de zirconiu (ZrN) etc.

Acoperirile pulverizate termic sunt din ce în ce mai folosite datorită ratelor mari de depunere și posibilității depunerii unei game foarte variate de materiale. Ca urmare, printre alte metode de suprafațare, pulverizarea termică este considerată ca fiind una dintre cele mai eficiente.

Motivație

În ciuda numeroaselor metode de inginerie a suprafețelor, acestea prezintă unele dezavantaje cum ar fi: porozitate, grosime insuficientă de strat, delaminare, tensiuni reziduale ridicate și timpi mari de prelucrare. De asemenea, structura lamelară a

straturilor depuse prin pulverizare termică și adeziunea redusă dintre lamele pot avea consecințe negative asupra adeziunii stratului în timpul exploatării

Mai mult, în cazul titanului și aliajelor acestuia, procesul de acoperire poate avea efect negativ asupra comportamentului la coroziune. De aceea, combinarea proprietăților anticorozive ale titanului cu cele de duritate și rezistență la uzare a straturilor de acoperire este de dorit.

Cea mai eficientă și fiabilă metodă care poate furniza interfața metalurgică dorită și proprietățile mixte ale materialului de bază și stratului de acoperire este alierea superficială cu fascicul de electroni, datorată avantajelor pe care aceasta le are asupra tehnologiilor cu laser în ceea ce privește baleierea fasciculului, adâncimea de pătrundere și condițiile de lucru.

Lucrarea abordată contribuie la efortul de a realiza și înțelege straturile de acoperire cu coeficienți reduși de frecare și rezistență mare la uzare. Accentul este pus pe caracterizarea microstructurii și proprietăților suprafețelor de titan aliate cu pulbere de nitrură de bor, respectiv cu pulbere de carbură de wolfram, prin iradiere cu fascicul de electroni.

Lucrarea a fost împărțită în 5 capitole. Capitolul întâi expune aspecte teoretice privind proprietățile și neajunsurile titanului și aliajelor acestuia, precum și principalele metode de inginerie a suprafeței acestor aliate; capitolul doi prezintă programul lucrărilor experimentale cu referire la materialele pentru strat și substrat, tehnicile de depunere ale straturilor și metodele de investigație folosite; capitolul 3 este concentrat pe procesul de depunere al pulberilor și caracterizarea straturilor depuse; capitolul 4 este dedicat procesului de ingineria suprafețelor cu fascicul de electroni precum și caracterizării structurii și proprietăților zonelor aliate, iar capitolul 5 subliniază concluziile generale, contribuțiile originale și direcțiile viitoare de cercetare.

Capitolul 1 – Aspecte teoretice privind proprietățile și neajunsurile titanului și aliajelor cu bază de titan

Titanul este un metal de tranziție existent în natură în principal sub formă de rutil și ilmenit. Acesta prezintă două stări polimorfe: o fază alpha (α) cu structură hexagonală și o fază beta (β) cu structură cubică cu volum centrat. Aliajele pe bază de titan se pot împărți în 3 mari grupe și anume: aliaje alpha, aliaje alpha-beta și aliaje beta. Alegerea elementelor de aliere este determinată de capacitatea acestora de a stabiliza fie faza alpha fie faza beta, având astfel elemente alpha stabilizatoare, elemente neutre și elemente beta stabilizatoare. Titanul și aliajele acestuia sunt caracterizate de densități foarte scăzute (aprox. 60% din densitatea oțelului), raport rezistență la rupere per masă specifică foarte ridicat, o excelentă rezistență la coroziune și bune proprietăți criogenice.

Aceste proprietăți au dus la creșterea utilizării titanului în industria aero-spațială în aplicații cum ar fi turboreactoare, trenuri de aterizare, rezervoare, capuri rotative și în industria constructoare de mașini ca valve, arcuri, pistoane și alte numeroase aplicații.

Aliajele de titan prezintă totuși mari dezavantaje cum ar fi rezistență scăzută la oboseală și la uzare abrazivă, iar pentru a profita pe deplin de proprietățile acestor aliaje în aplicații tribologice este necesară creșterea durității suprafeței, reducând astfel coeficienții de frecare și tendința de transfer de material. Cele mai întâlnite procedee de inginerie a suprafeței aliajelor de titan cuprind: implantare de ioni, tratamente termochimice, placare, tratamente cu laser și straturi depuse prin pulverizare termică, acestea prezentând unele neajunsuri cum ar fi grosimi mici de strat, porozitate ridicată și tensiuni reziduale ridicate.

Scopul lucrării de doctorat a fost combinarea proprietăților anticorozive ale titanului cu cele de antiuzare ale straturilor de acoperire, reducerea coeficienților de frecare, finisarea structurii straturilor prin eliminarea incluziunilor de oxizi și a porozității și îmbunătățirea adeziunii stratului la substrat prin alierea suprafeței titanului cu pulbere pe bază de nitrură de bor, respectiv cu pulbere pe bază de carbură de wolfram, folosind iradierea cu fascicul de electroni.

Capitolul 2 – Programul lucrărilor experimentale

TIKRUTAN RT 12 de la ThyssenKrupp Titanium a fost folosit ca material de bază în cadrul programului experimental. Compoziția chimică este prezentată în tabelul 1.

Tabel 1 Compoziția chimică a materialului de bază TIKRUTAN RT 12

Element	C	H	Fe	N	O	Ti
%	< 0,06	< 0,013	< 0,15	<< 0,05	< 0,12	> 99,607

Pulberea pe bază de nitrură de bor folosită a fost Al_8Si_2OBN (fig. 1) de la SulzerMetco. Nitrura hexagonală de bor prezintă temperaturi de topire foarte ridicate, proprietăți excelente de lubricare și o bună rezistivitate chimică.

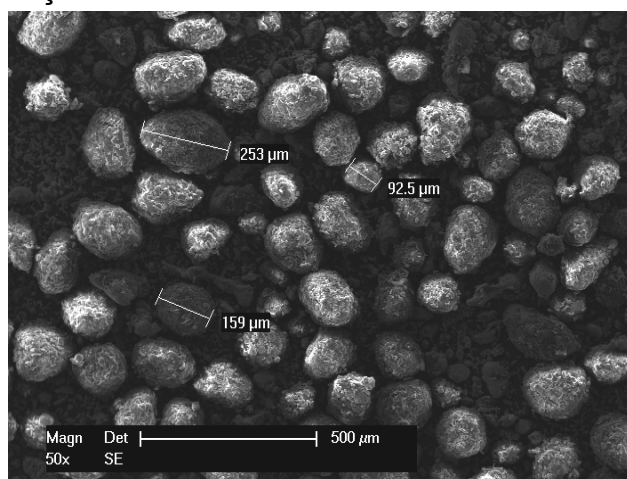


Figura 1 Imagine MEB a pulberii Al_8Si_2OBN

Difractia cu raze X a pulberii arată că aceasta este formată din nitrura de bor, aluminiu-siliciu și siliciu.

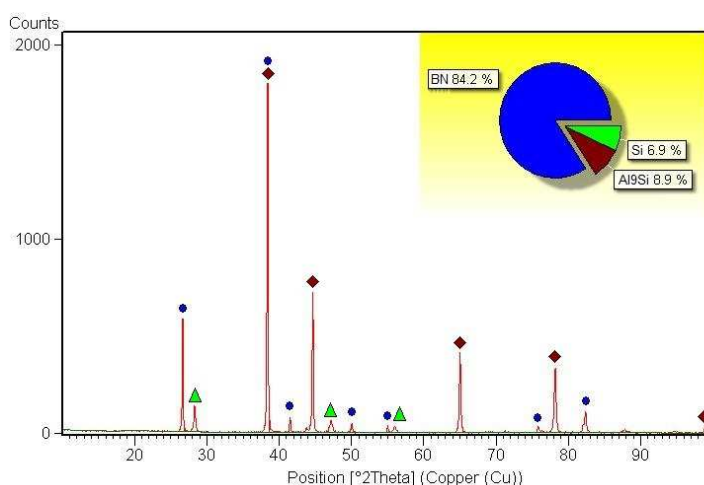


Figura 2 Spectrul de difracție cu raze X al pulberii Al_8Si_2OBN

Pulberea de carbură de wolfram folosită a fost WC-CoCr 86104 de la Thermico GmbH & Ko. Aceasta este caracterizată de temperaturi de topire foarte ridicate, duritate mare și stabilitate la temperaturi înalte.

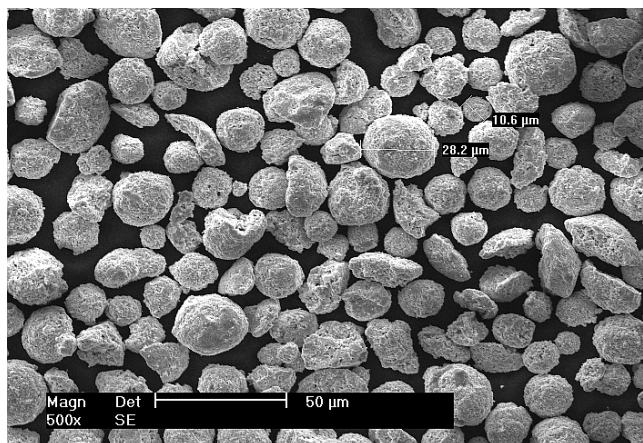


Figura 3 Imagine MEB a pulberii de WC-CoCr 86104

După efectuarea analizei de difracție cu raze X au fost identificate carbură de wolfram, carbură de crom-wolfram și cobalt.

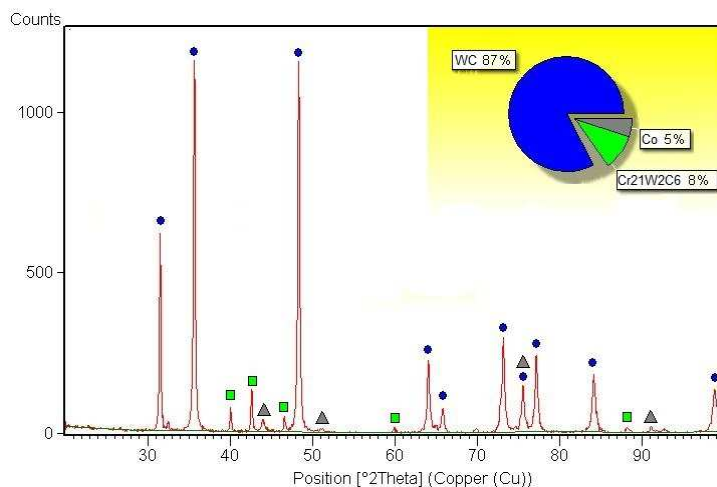


Figura 4 Spectrul de difracție cu raze X al pulberii WC-CoCr 84106

Pulberea de nitrură de bor în matrice de aluminiu-siliciu a fost depusă prin procedeul de pulverizare termică în plasmă (APS). Principiul metodei de depunere este prezentat în figura 5.

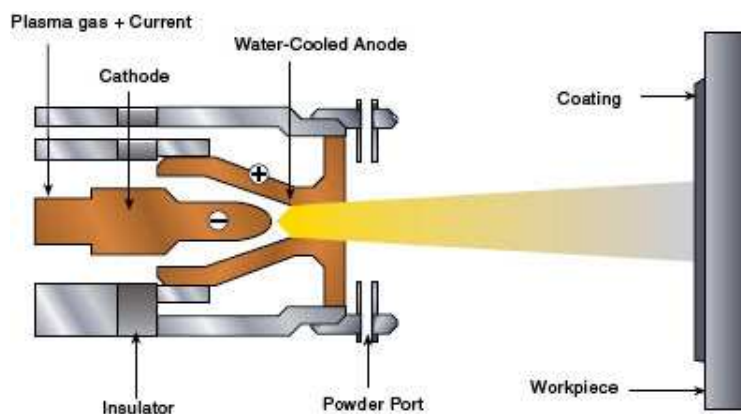


Figura 5 Principiul pulverizării termice în plasma

În acest procedeu are loc ionizarea unui gaz plasmagen într-un arc electric. Gazul purtător transportă pulberea în jetul de plasma unde are loc topirea totală sau parțială a particulelor. Particulele aflate în aceasta stare sunt apoi proiectate pe suprafața materialului ce urmează a fi acoperit. Răcirea la suprafața materialului are loc cu viteze foarte mari, astfel încat particulele topite se solidifică rapid formând stratul de acoperire.

Pulberea de carbură de wolfram în matrice de cobalt – crom a fost depusă prin pulverizare termică în flacără cu viteză supersonică (HVOF).

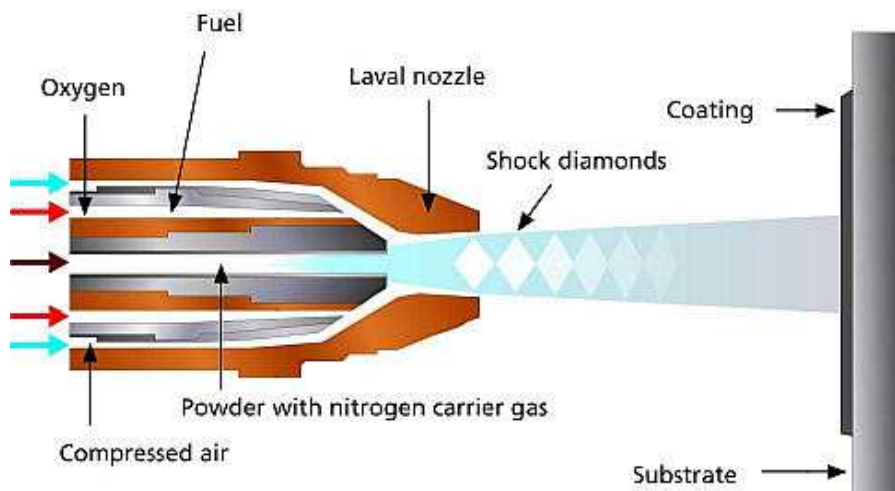


Figura 6 Principiul pulverizării termice în flacără cu viteză supersonică

Procedeu folosește un amestec de combustibil gazos sau lichid, alimentate continuu într-o cameră de combustie. Materialul de acoperire sub formă de pulbere este injectat în fluxul de gaz unde are loc topirea parțială a acestuia și proiectarea cu viteze foarte ridicate pe suprafața materialului ce urmează a fi acoperit.

Capitolul 3 – Procesul de depunerea a pulberilor

Pentru depunerea pulberii pe bază de nitrură de bor a fost folosit un amestec de hidrogen, argon și azot ca gaz plasmagen, cu un debit total de 280 l/min. Transportul pulberii în zona jetului de plasma a fost realizat cu un debit de gaz de 28 l/min azot. Straturile au fost obținute în 10 treceri la o distanță de lucru de 170 mm.

Pentru depunere pulberii pe bază de carbură de wolfram a fost folosit un debit de kerosen de 21l/h și 20 l/min azot. Procesul a fost realizat în 13 treceri la o distanță de lucru de 350 mm.

Micrografiile de microscopie electronică cu baleaj din figura 7 prezintă calitatea straturilor depuse.

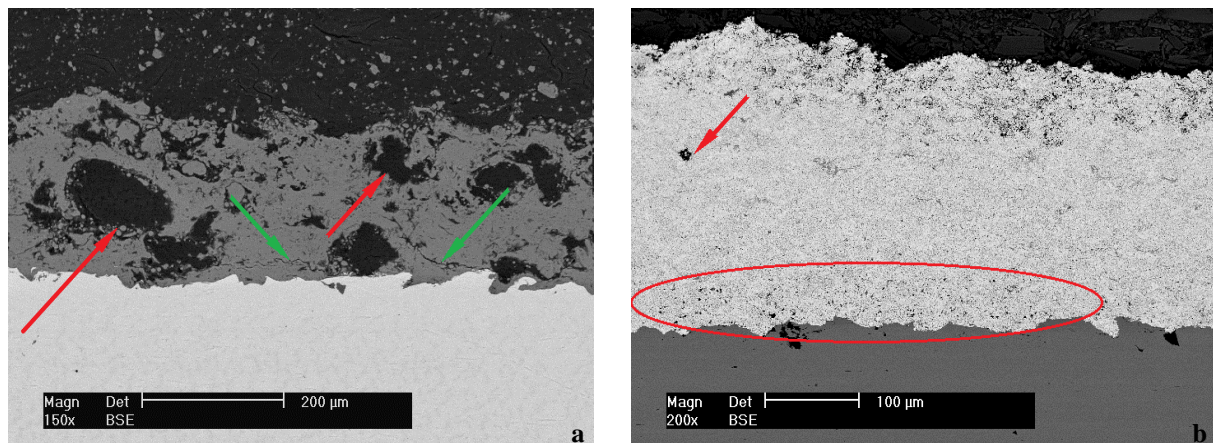


Figura 7 Calitatea straturilor depuse a) stratul de $Al_8Si_{20}BN$; b) stratul de $WC-CoCr 86104$

Stratul de nitrură de bor prezintă aglomerări ale particulelor dure, care împreună cu diferențele de densitate au dus la formarea de fisuri în stratul depus. În cazul stratului de carbură de wolfram se poate vedea că stratul prezintă incluziuni de oxizi și un grad ridicat de porozitate.

Capitolul 4 – Procesul de retopire cu fascicul de electroni a straturilor depuse

Dezavantajele anterior menționate ale straturilor depuse pot fi eliminate prin procesul de retopire cu fascicul de electroni.

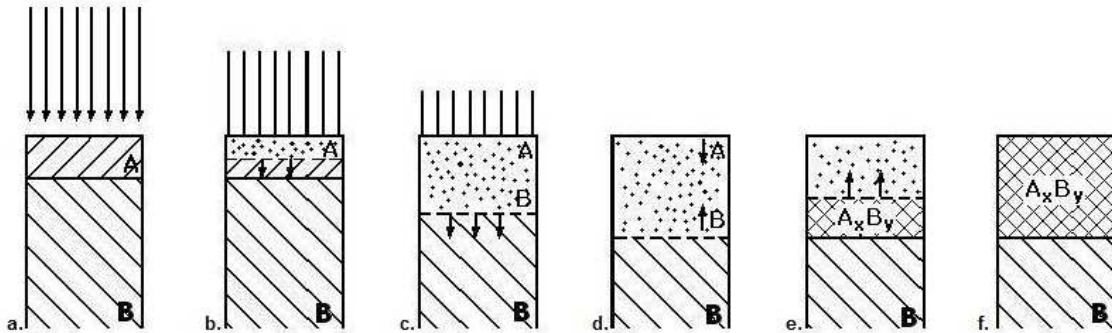


Figura 8 Etapele procesului de retopire cu fascicul de electroni

Procesul de retopire constă în iradierea stratului depus cu un fascicul de electroni. Suprafața atinge foarte repede temperatura de topire și o interfață lichid-solid începe să avanseze în strat către substrat. Interfața lichid-solid avansează până când are loc fenomenul de interdifuzie între strat și substrat. Procesul de resolidificare are loc cu viteze foarte ridicate și avansează către suprafață, având ca rezultat o zonă aliată între materialul de bază și stratul depus.

4.1 Retopirea stratului de Al8Si20BN

În tabel sunt prezentați parametrii de proces folosiți la retopirea stratului depus de Al8Si20BN.

Tabel 2 Parametrii de retopire ai stratului de Al8Si20BN

U [kV]	I [mA]	v [mm/s]	Sample
60	10	2,5	TiBN1.1
	10	5	TiBN1.2
	15	2,5	TiBN1.3
	15	5	TiBN1.4
	20	2,5	TiBN1.5
	20	5	TiBN1.6
	25	5	TiBN1.7
50	20	2,5	TiBN2.1
	20	5	TiBN2.2
	25	2,5	TiBN2.3
	25	5	TiBN2.4

Pentru retopire au fost folosite doua seturi de parametrii. Primul la o tensiune de 60 kV, iar al doilea la o tensiune de 50 kV. In ambele cazuri intensitatea de curent a fost variata intre 10 – 25 mA si viteza de retopire intre 2,5 – 5 mm/s. Energia de proces a fost distribuita sub forma de linie. Parametrii care au furnizat suprafete aliate calitative sunt marcate in tabel.

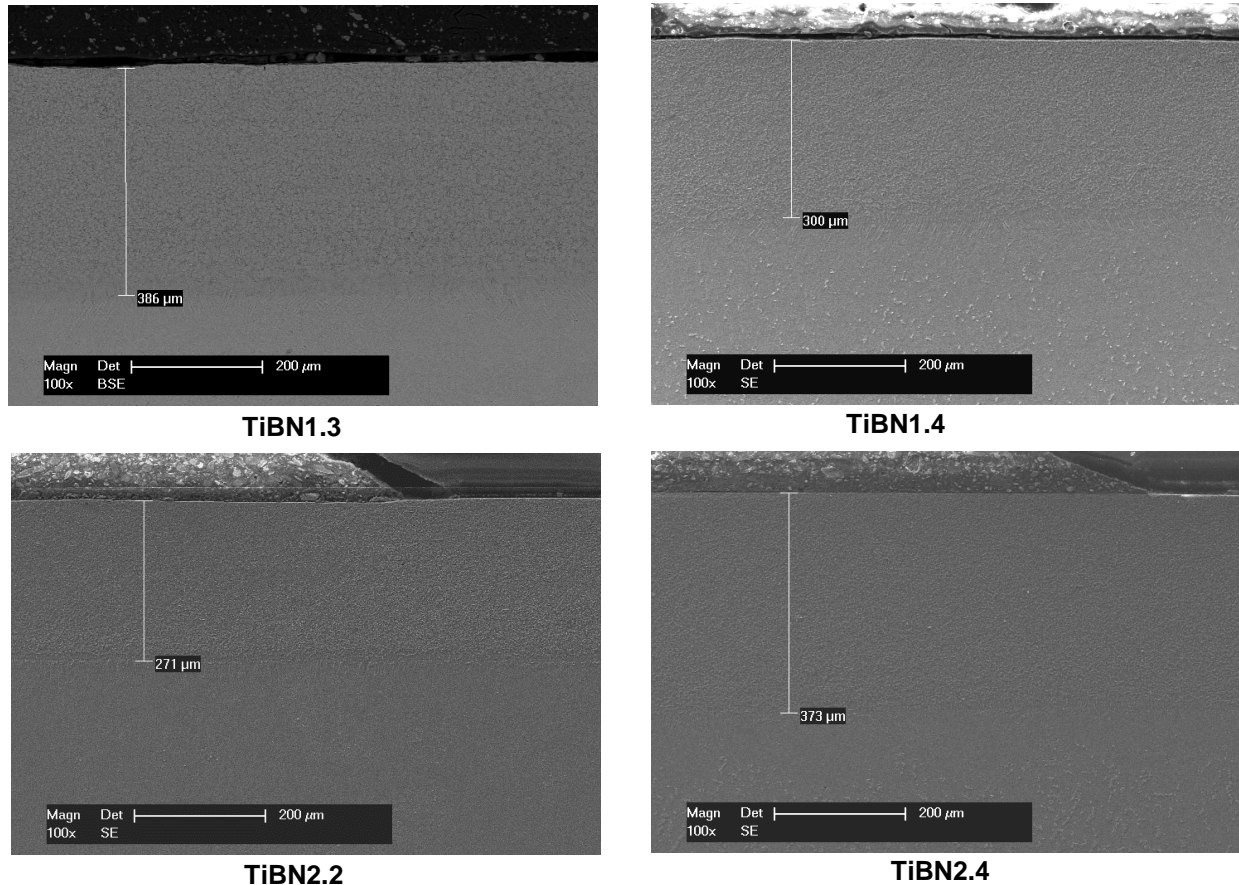


Figura 9 Adâncimile de retopire ale probelor TiBN

Micrografiile de microscopie electronică cu baleaj arată secțiunile probelor TiBN, unde se pot vedea adâncimi de pătrundere cuprinse între 270 și 385 μm. Analizând parametrii de retopire se poate observa că folosind o viteză mai mică de retopire la valori constante ale tensiunii și intensității curentului adâncimea de retopire crește; iar la aceeași tensiune și viteză de proces, adâncimea stratului retopit crește odata cu creșterea intensității curentului. Zonele aliate prezintă o calitate ridicată cu structuri dense și fără impurități sau aglomerări de particule.

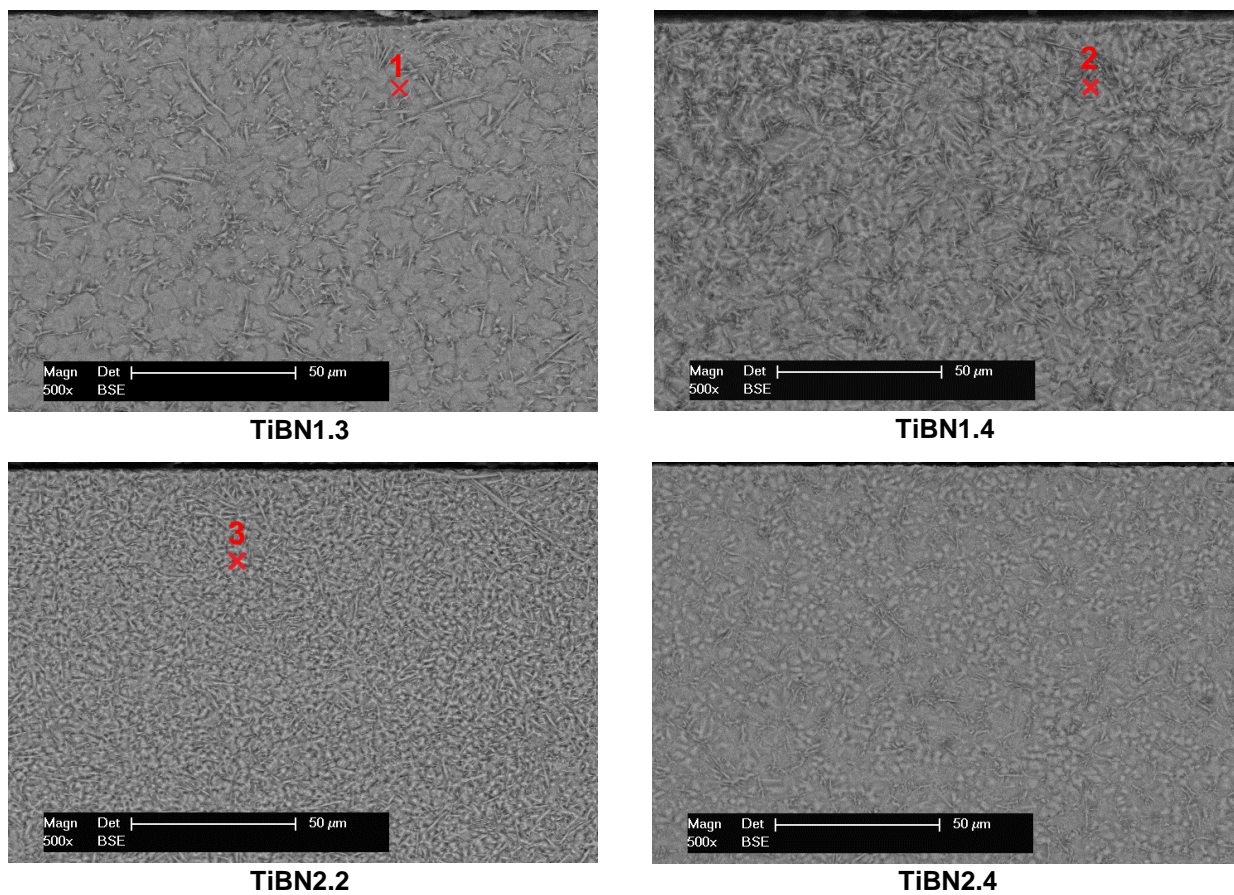


Figura 10 Microstructura zonelor aliate TiBN

Imaginile MEB din figura 10 arată faze sferice și aciculare uniform distribuite în zona retopită. De asemenea, se observă că folosind al doilea set de parametri s-a obținut o structură mai fină a stratului.

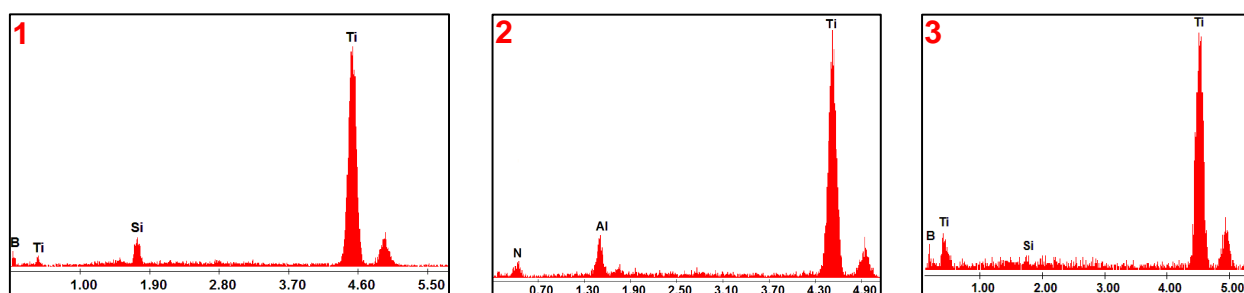


Figura 11 Analiza de spectroscopie cu energie dispersivă a fazelor probelor TiBN

Analiza de spectroscopie cu energie dispersivă (EDX) arată că faza de culoare gri este formată din titan, siliciu și bor, faza deschisă conține titan, aluminiu și azot iar faza aciculară este constituită predominant din titan și bor.

Corelând analizele EDX cu spectrele de difracție cu raze X (fig. 12) rezultă că structura zonei aliate este formată din boruri de titan-siliciu, nitruri de titan aluminiu, boruri de titan și titan. De asemenea, la ultimele 3 probe se observa formarea unei faze cubice de borură de titan.

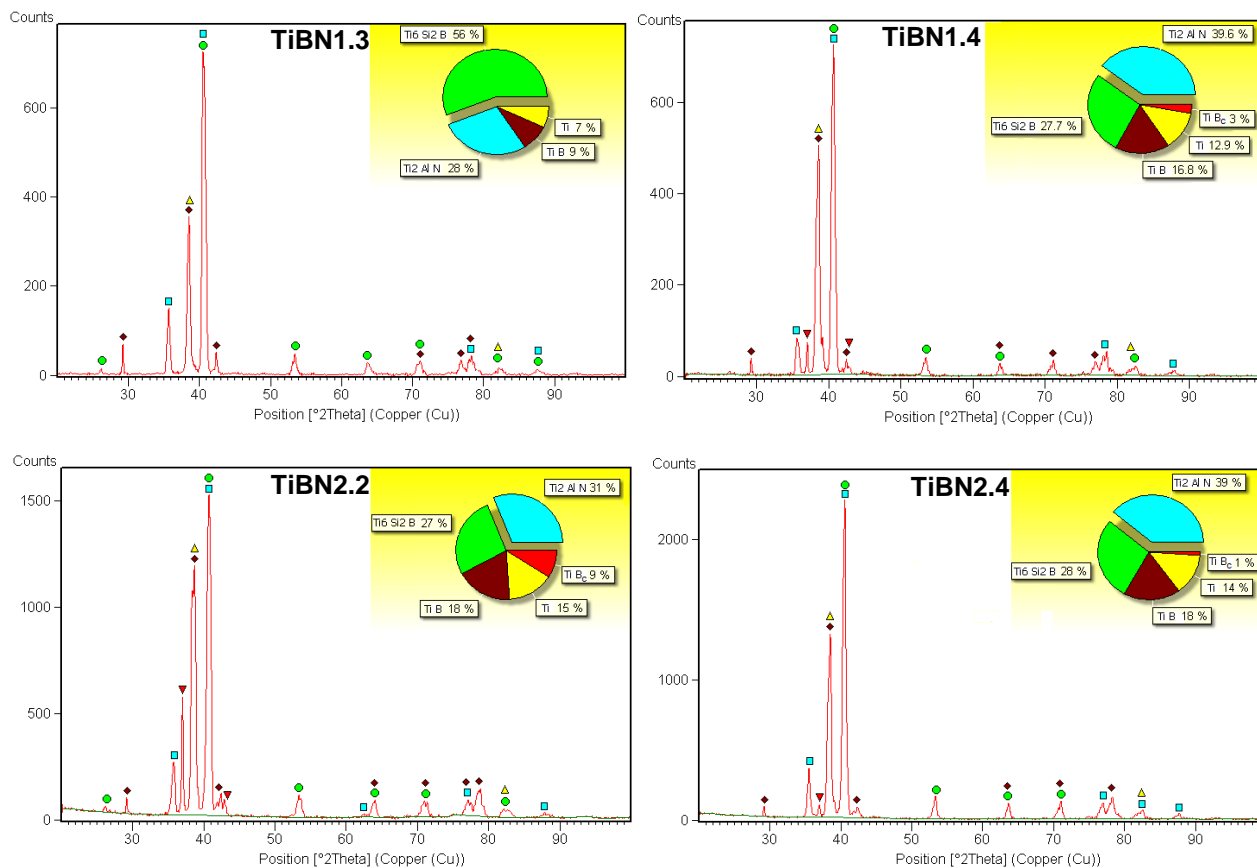


Figura 12 Spectrele de difracție cu raze X ale suprafețelor aliate TiBN

Corelând parametrii de retopire cu spectrele de difracție se poate observa că o energie mare de proces favorizează formarea unei cantități mai mari de boruri de titan-siliciu în zona aliată, împreună cu o structură mai grosolană. Probele TiBN1.4, TiBN2.2 și TiBN2.4 prezintă un conținut mai scăzut de boruri de titan-siliciu, cu o creștere a procentajului de nitruri de titan-aluminiu și implicit o structură mai fină.

Tabel 3 Compoziția fazică a probelor TiBN

	Ti ₆ Si ₂ B	Ti ₂ AlN	TiB	TiB _c	Ti
TiBN1.3	56,00%	28,00%	9,00%	-	7,00%
TiBN1.4	27,70%	39,60%	16,80%	3,00%	12,90%
TiBN2.2	27,00%	31,00%	18,00%	9,00%	15,00%
TiBN2.4	28,00%	39,00%	18,00%	1,00%	14,00%
	<i>hexagonal</i>	<i>hexagonal</i>	<i>orthorombic</i>	<i>cubic</i>	<i>hexagonal</i>

4.2 Retopirea stratului de WC-CoCr 86104

Parametrii de proces folosiți la retopirea stratului de carburi de wolfram sunt prezentați în tabelul 4.

Tabel 4 Parametrii de retopire ai stratului de WC-CoCr 86104

U [kV]	Scan modus	I [mA]	v [mm/s]	Sample
60	line	20	5	TiWC1.1
		20	2,5	TiWC1.2
		25	5	TiWC1.3
		30	5	TiWC1.4
		30	10	TiWC1.5
		30	15	TiWC1.6
		35	15	TiWC1.7
		40	15	TiWC1.8
		40	20	TiWC1.9
		50	20	TiWC1.10
		40	10	TiWC1.11
		35	10	TiWC1.12
		35	8	TiWC1.13
		45	10	TiWC2.1
		40	10	TiWC2.2
		50	10	TiWC2.3
		55	10	TiWC2.4
	field	50	10	TiWC2.5
		55	10	TiWC2.6

Procesul a fost desfășurat la un voltaj constant de 60 kV, variind intensitatea curentului între 20 și 55 mA și viteza de retopire între 2,5 – 20 mm/s. De asemenea, au fost folosite două moduri de distribuție a energiei de proces, și anume sub formă de linie și sub formă de câmp.

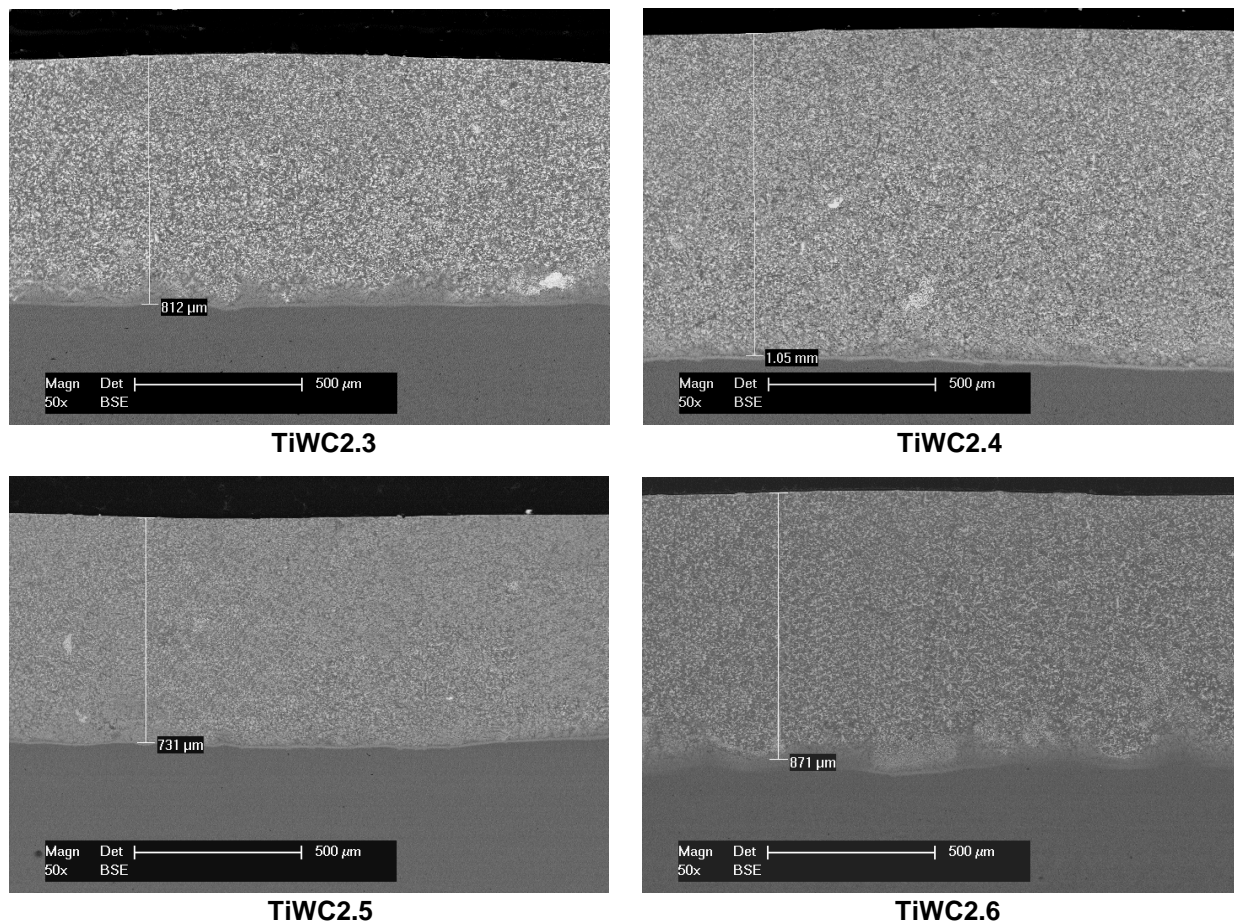


Figura 13 Adâncimile de retopire ale probelor TiWC

Micrografiile MEB din figura 13 ilustrează adâncimile de retopire ale suprafețelor de titan aliate cu pulbere de carbură de wolfram. Acestea au valori de aproximativ 800 respectiv 1000 μm la folosirea unei distribuții liniare a energiei de proces. Prin folosirea unei distribuții sub formă de câmp a energiei de proces se poate observa o reducere moderată a adâncimii de patrundere la valori de 730 μm respectiv 870 μm .

Imaginile microscopice din figura 14 arată o structură dendritică și arborescenta a zonelor aliate.

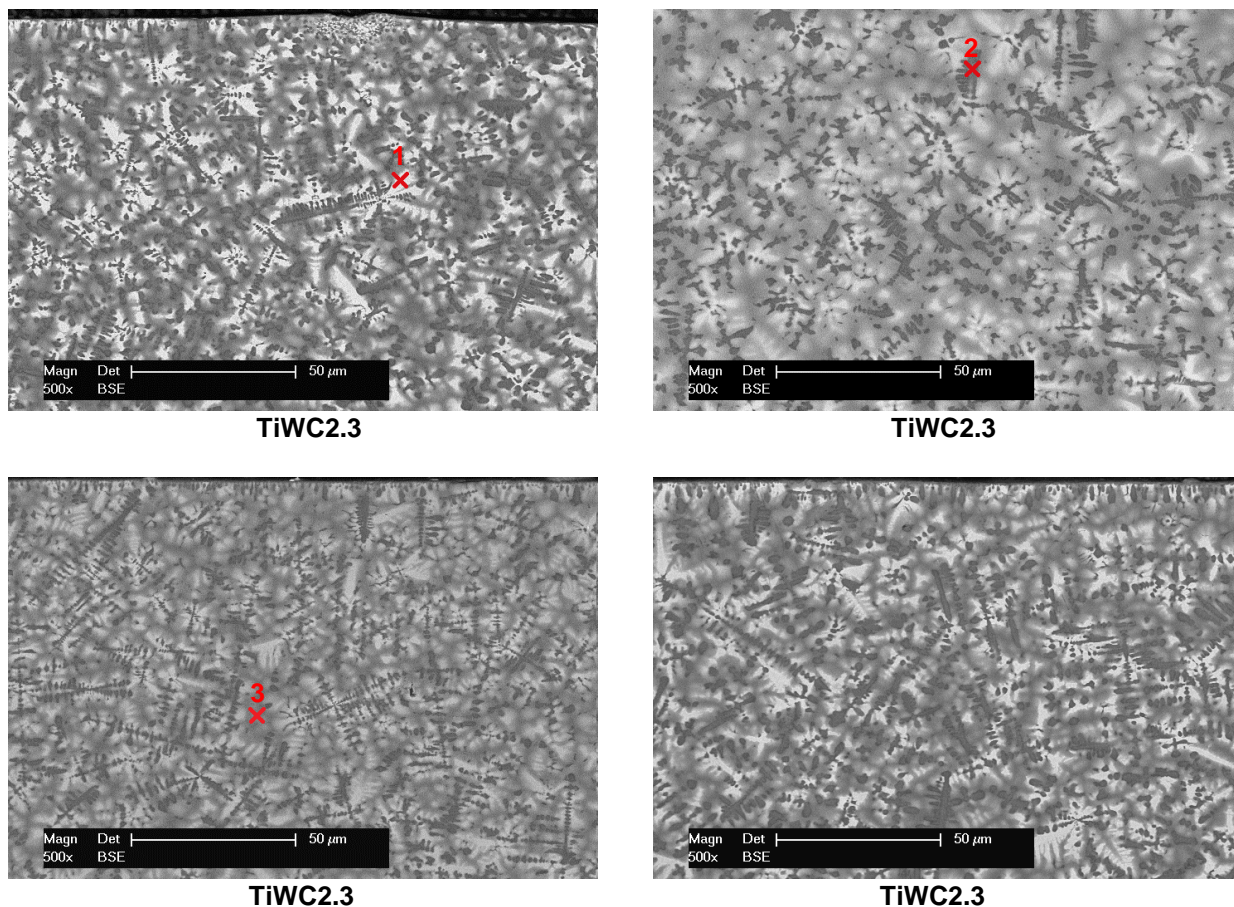


Figura 14 Microstructura zonelor aliate TiWC

Analiza EDX (fig. 15) arată că faza cea mai deschisă este formată din titan și wolfram, faza dendritică este constituită din titan și carbon, iar analiza fazei gri arată că aceasta conține titan, cobalt și crom.

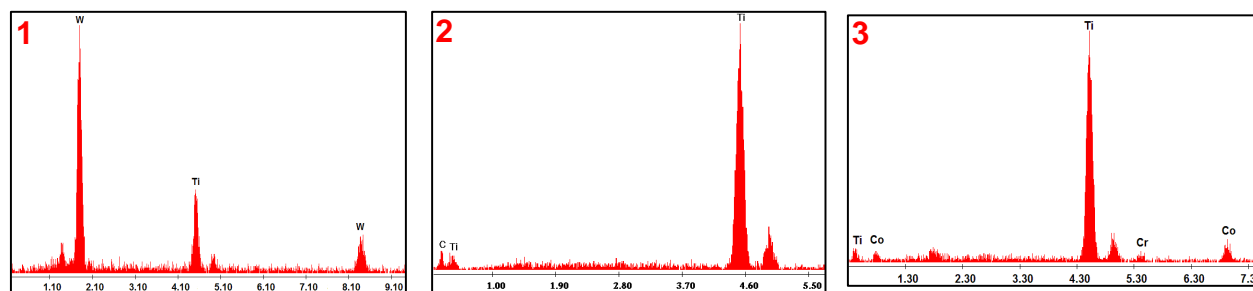


Figura 15 Analiza de spectroscopie cu energie dispersivă a fazelor probelor TiWC

Corelând analizele EDX cu spectrele de difracție cu raze X se poate afirma că structura zonei aliate este formată din carburi sferice și dendritice de titan, crom-titan, crom-wolfram și cobalt-titan.

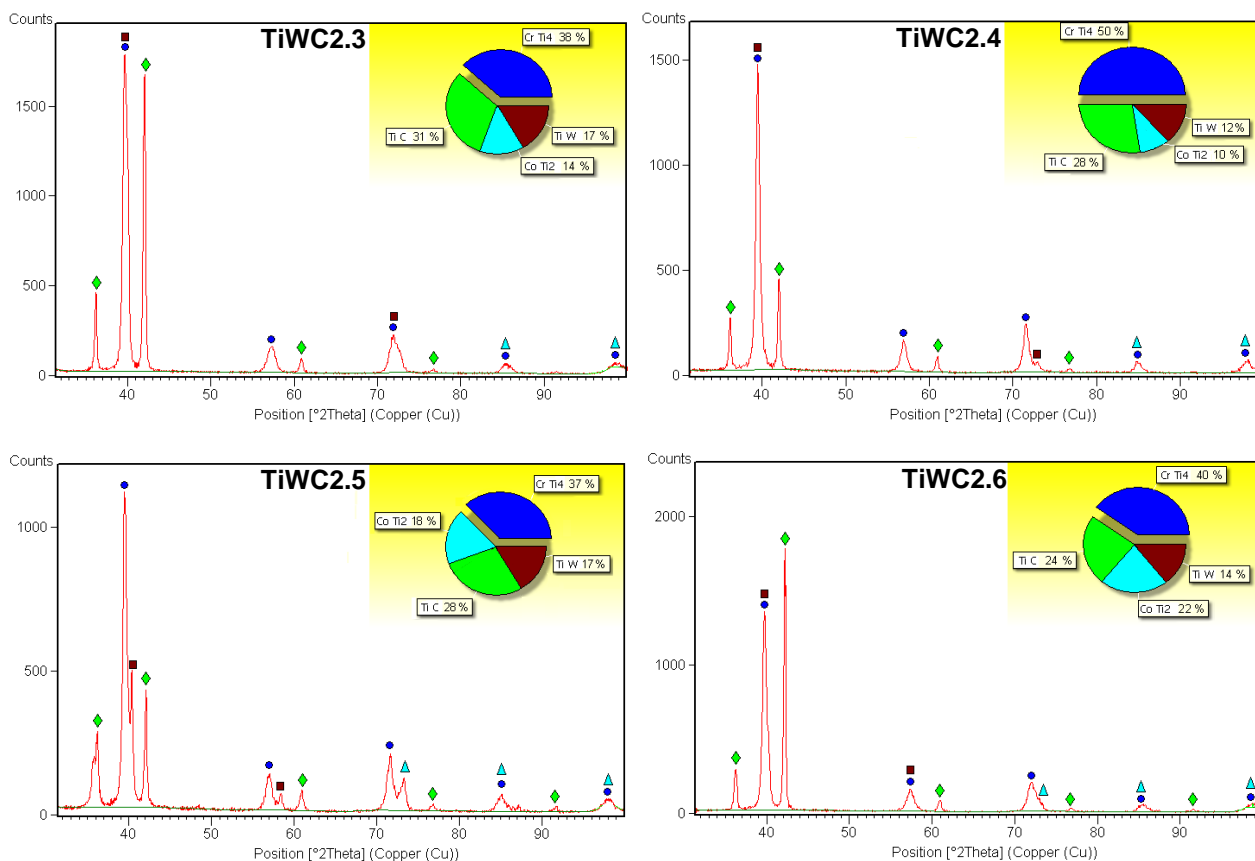


Figura 16 Spectrele de difracție cu raze X ale suprafețelor aliate TiWC

Din tabelul 5 se poate observa că raportul dintre fazele noi formate este puternic influențat de parametrii de proces. Energii ridicate, ce implică o contribuție mai pronunțată a substratului, încurajează formarea unei cantități mai mari de crom-titan. De asemenea, folosirea unei distribuții sub formă de câmp a energiei de proces duce la formarea unor procente mai mari de cobalt-titan în zona aliată.

Tabel 5 Compoziția fazică a probelor TiWC

	CrTi ₄	TiC	TiW	CoTi ₂
TiWC2.3	38,00%	31,00%	17,00%	14,00%
TiWC2.4	50,00%	28,00%	12,00%	10,00%
TiWC2.5	37,00%	28,00%	17,00%	18,00%
TiWC2.6	40,00%	24,00%	14,00%	22,00%
	<i>cubic</i>	<i>cubic</i>	<i>cubic</i>	<i>cubic</i>

4.3 Proprietățile suprafețelor aliate

4.3.1 Microduratea Vickers

4.3.1.1 Microduratea suprafețelor de titan aliate cu pulbere de nitrură de bor (TiBN)

În figura 17 sunt prezentați gradientii de duritate ai probelor TiBN, iar histograma valorilor de duritate este ilustrată în figura 18.

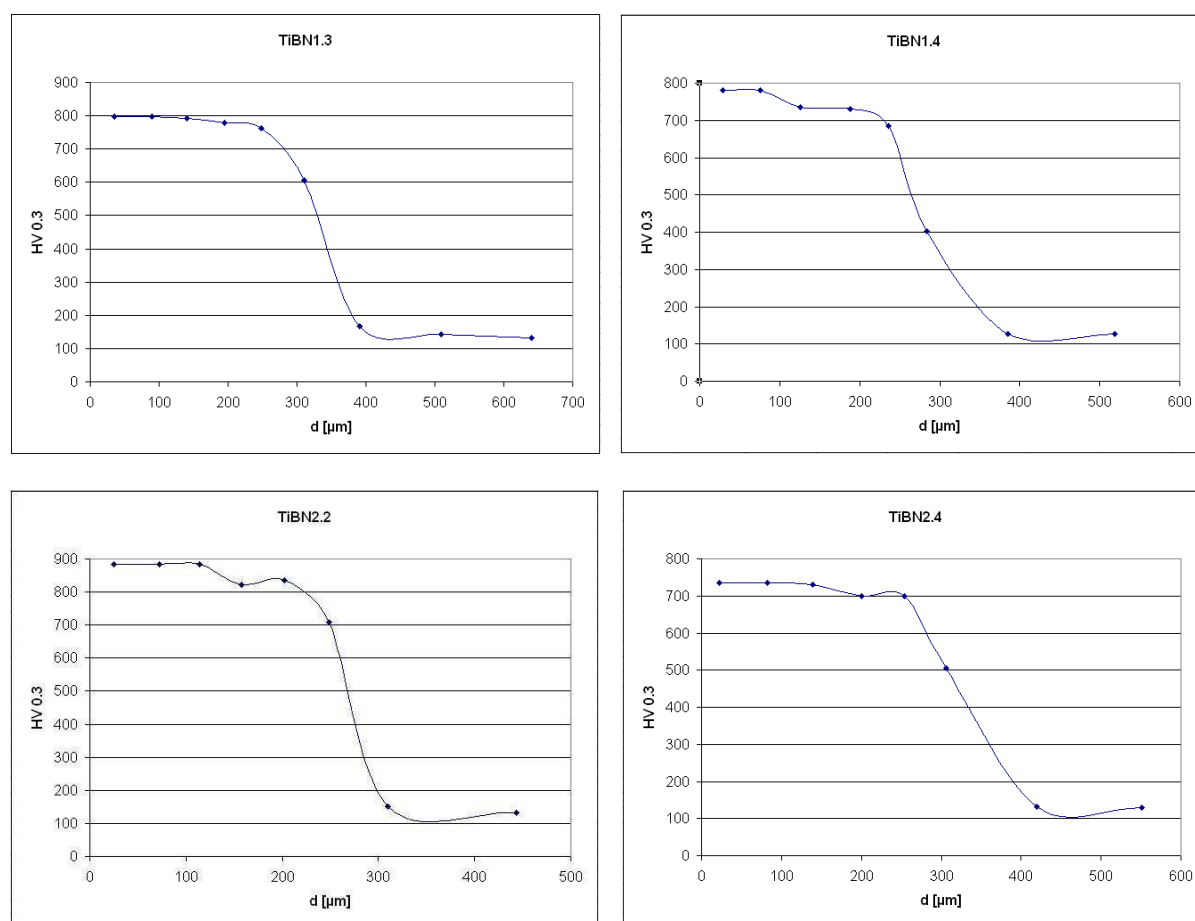


Figura 17 Gradientii de duritate ai probelor TiBN

Suprafețele prezintă durități cu valori cuprinse între 736 și 883 HV 0.3. Valorile durităților scad spre interfață la valori de aproximativ 400 HV 0,3. Valorile ridicate de duritate sunt atribuite prezenței nitrurilor și borurilor în zona aliată. Proba 2.2 care are cel mai mare conținut de borură cubică de titan posedă cele mai mari valori de duritate.

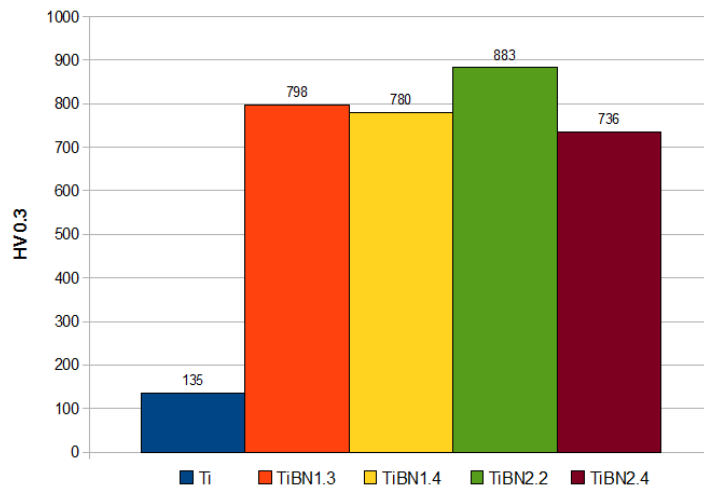


Figura 18 Duritatea probelor TiBN

4.3.1.2 Microduritatea suprafețelor de titan aliate cu pulbere de carbură de wolfram (TiWC)

Gradienții de duritate ai suprafețelor de titan aliate cu pulbere pe bază de carbură de wolfram sunt prezentați în figura 19.

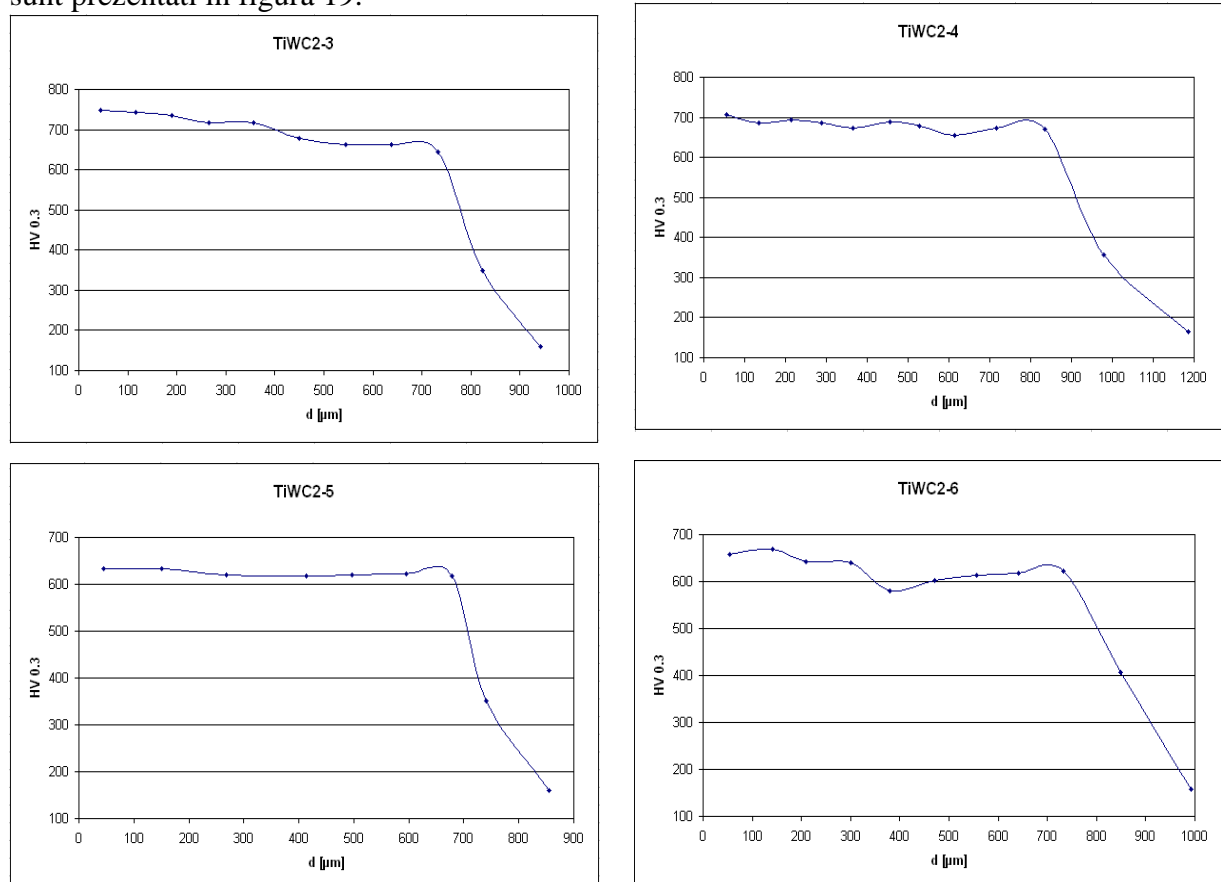


Figura 19 Gradienții de duritate ai probelor TiWC

Suprafețele de titan aliate cu carburi de wolfram au valori ale durității cuprinse între 634 și 748 HV 0.3 la suprafața, care scad până la aproximativ 350 HV 0.3 spre interfață. Valorile ridicate ale durității (fig.20) sunt atribuite prezenței fazei dure de carbură de titan în zona aliată.

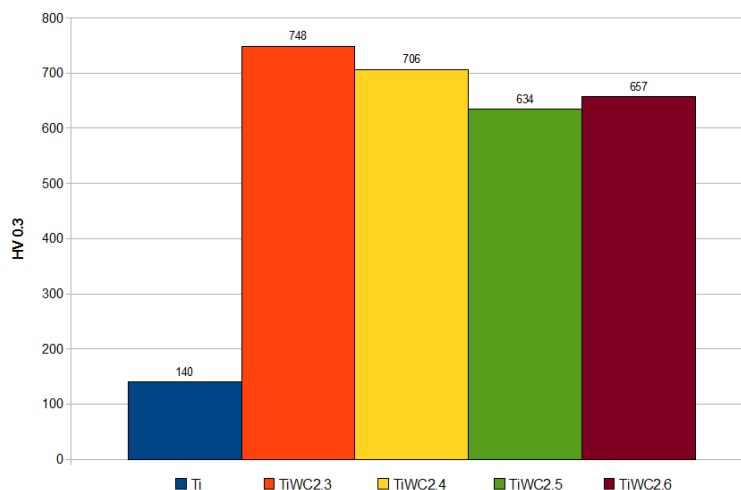


Figura 20 Duritatea probelor TiWC

4.3.2 Coeficienții de frecare ai suprafețelor aliate

Coeficienții de frecare ai suprafețelor aliate au fost determinați cu ajutorul aparatului pin-on-disc, prin măsurarea deflecției brațului elastic. În figura 21 este ilustrat coeficientul de frecare al materialului de bază.

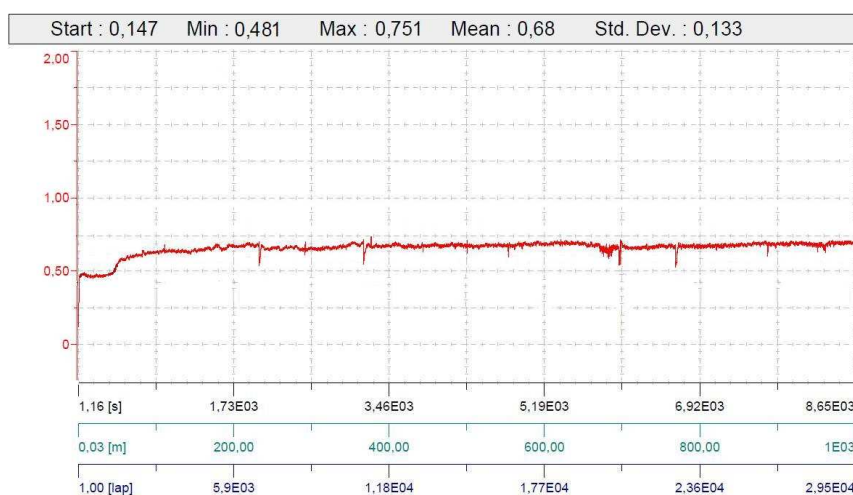


Figura 21 Coeficientul de frecare al materialului de bază

4.3.2.1 Coeficienții de frecare ai probelor TiBN

Coeficienții de frecare ai suprafețelor aliate cu pulbere de nitrura de bor sunt prezentați în figura 22.

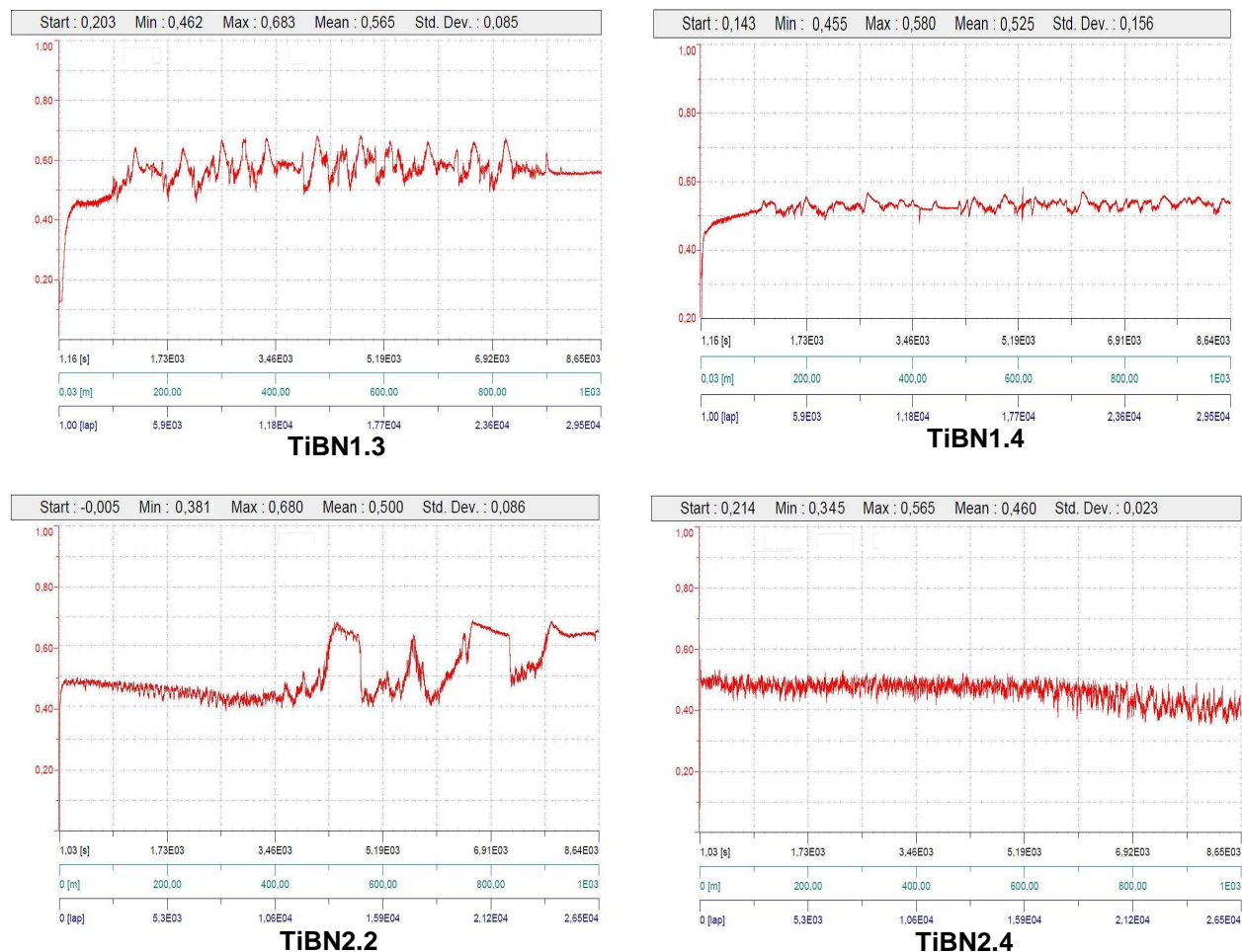


Figura 22 Coeficienții de frecare ai probelor TiBN

Măsurătorile arată că suprafețele de titan aliate cu pulbere de nitrură de bor prezintă coeficienți de frecare mai resuși dar mai neregulați decât al materialului de bază, înregistrând valori cuprinse între 0,46 și 0,56. Coeficienții mai mici de frecare ai probelor TiBN2.2 și TiBN2.4 pot fi atribuiți microstructurii mai fine a acestora, ceea ce duce la forțe mai reduse de fricțiune în contactul dintre suprafețe. O privire de ansamblu asupra coeficienților de frecare ai probelor TiBN se poate vedea în tabelul 6.

Tabel 6 Coeficienții de frecare ai probelor TiBN

	μ_{min}	μ_{max}	μ_{med}
Ti	0,48	0,751	0,680
TiBN1.3	0,462	0,683	0,565
TiBN1.4	0,455	0,580	0,525
TiBN2.2	0,381	0,680	0,500
TiBN2.4	0,345	0,565	0,460

4.3.2.2 Coeficienții de frecare ai probelor TiWC

Coeficienții de frecare ai suprafețelor de titan aliate cu pulbere de carbură de wolfram sunt prezentați în figura 23.

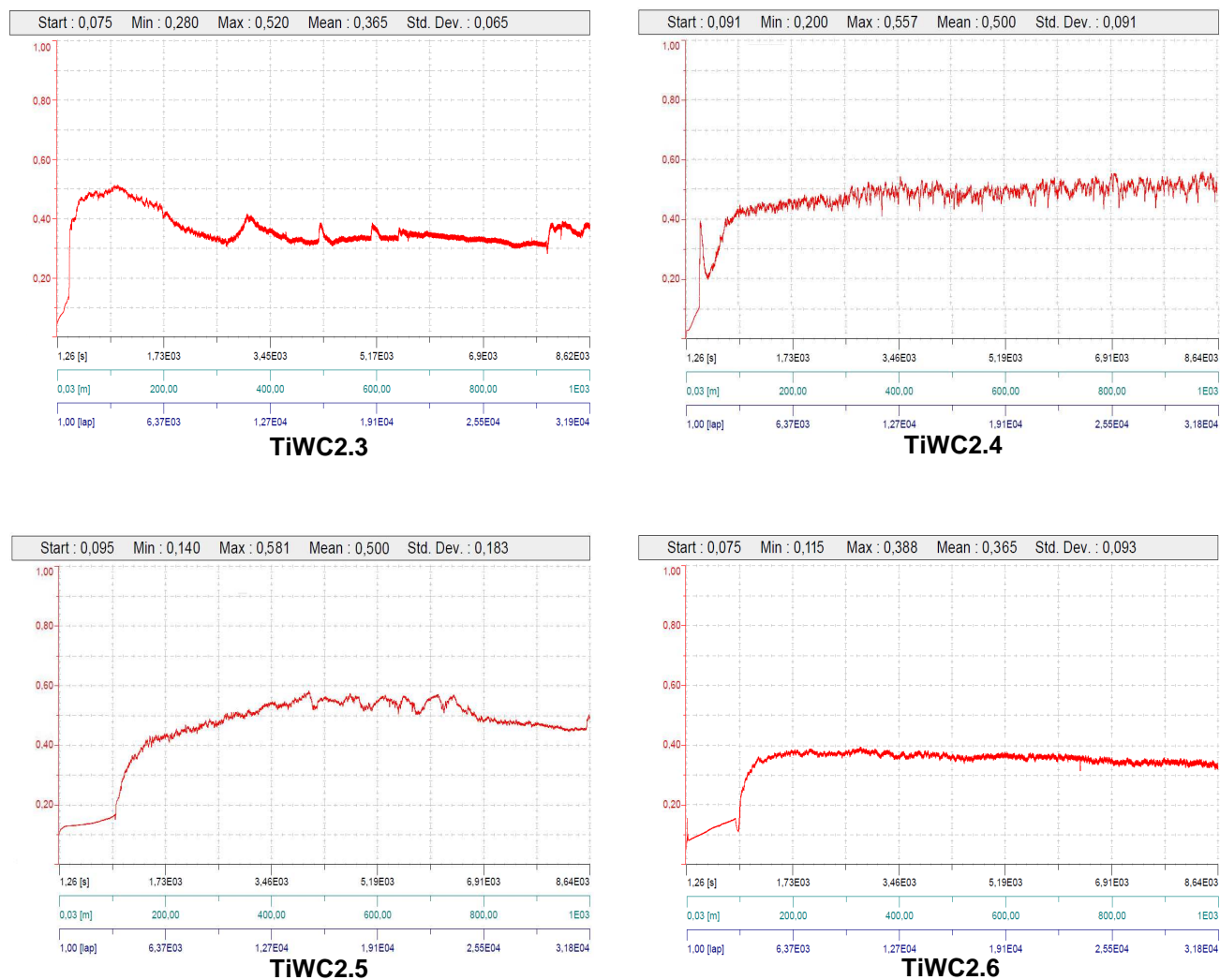


Figura 23 Coeficienții de frecare ai probelor TiWC

Măsurătorile ilustrate în figura 23 arată ca suprafețele de titan aliate cu pulbere pe bază de carbură de wolfram manifestă coeficienți de frecare mult mai reduși decât al materialului de bază, probele TiWC2.3 și TiWC2.6 având valori ale coeficienților de frecare cu aproximativ 50% mai mici. Valorile minime, medii și maxime ale coeficienților de frecare sunt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 7 Coeficienții de frecare ai probelor TiWC

	μ_{\min}	μ_{\max}	μ_{med}
Ti	0,482	0,751	0,680
TiWC2.3	0,280	0,520	0,365
TiWC2.4	0,200	0,557	0,500
TiWC2.5	0,140	0,581	0,500
TiWC2.6	0,115	0,388	0,365

4.3.3 Rata de uzare a suprafețelor aliate

Ratele de uzare ale probelor au fost determinate cu ajutorul aparatului pin-on-disc testând probele pe o distanță de 1000 m, cu o viteză de 20 cm/min sub o sarcină de 5 N împotriva unei bile de WC-Co. Pentru calcularea ratelor de uzare au fost necesare dimensiunile urmelor de uzare și a calotei uzate a bilei.

$$K = \frac{V}{L \cdot d} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$V = 2\pi r \cdot A \quad (\text{Ec. 2})$$

$$A = \frac{h}{6 \cdot s} (3h^2 + 4s^2) \quad (\text{Ec. 3})$$

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

unde, K – rata de uzare

V – volumul de material uzat

L – sarcina aplicată

d – distanța de testare

A – aria urmei uzare

h,s – înălțimea și lățimea urmei uzate

4.3.3.1 Ratele de uzare ale probelor TiBN

În figura 24 este exemplificată determinarea dimensiunilor urmei de uzare pentru proba TiBN1.4, precum și măsurarea calotei de uzare a bilei.

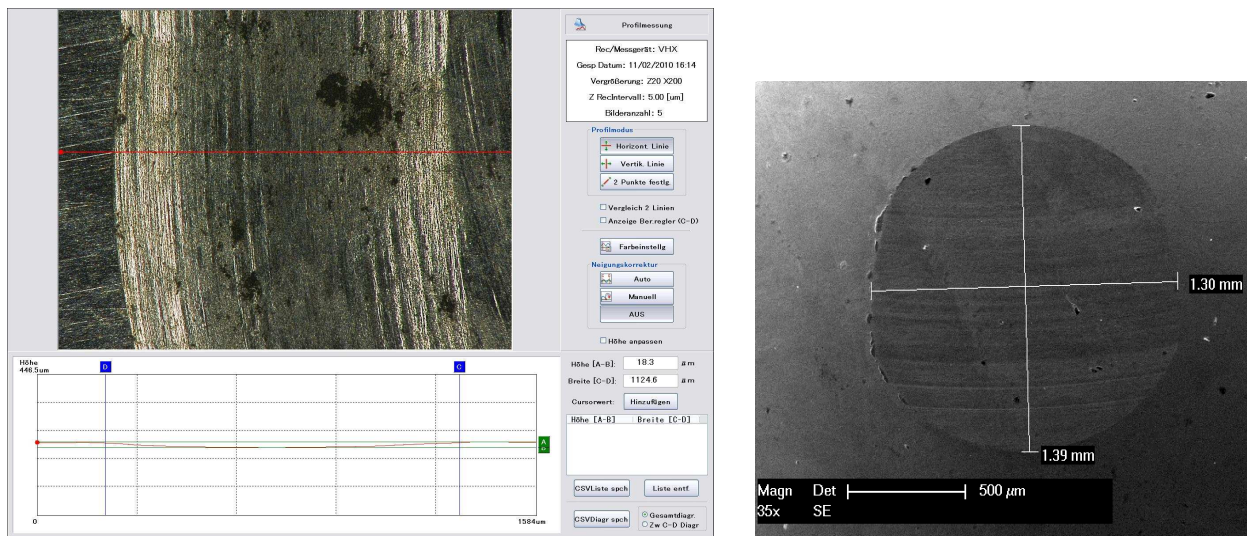


Figura 24 Măsurarea urmei de uzare și a calotei uzate a bilei pentru proba TiBN1.4

Din figura 24 se poate observa o uzare uniformă atât a suprafeței aliate cât și a bilei de testare folosite. Un breviar al determinărilor dimensiunilor urmelor de uzare, calotei de uzare a bilei și ratelor de uzare calculate este prezentat în tabelul 8.

Tabel 8 Măsurători pentru determinarea ratelor de uzare ale probelor TiBN

Sample	h [µm]	s [µm]	A [µm ²]	Ball wear diagonals [µm]	Wear rate [10 ⁻⁵ mm ³ /Nm]
Ti	148,8	1879,5	187141	-	126,8
TiBN1.3	18,3	1210	14764	1340 x 1370	9,29
TiBN1.4	18,3	1124,6	13722	1300 x 1390	8,64
TiBN2.2	21,9	1261,2	18417	1860 x 1560	13,89
TiBN2.4	24,1	1214	19580	1310 x 1290	14,77

Histograma ratelor de uzare ilustrată în figura 25 arată o îmbunătățire semnificativă a rezistenței la uzare, lucru atribuit nitrurilor și borurilor formate în zona aliată. Rata de uzare a probei TiBN1.4 poate fi explicată prin conținutul mai ridicat de nitrură de titan-aluminiu, cuplat cu un conținut mediu de carbură cubică de bor. În ciuda durității mai mari a probei TiBN2.2, comportamentul la uzare este puternic influențat de conținutul mai ridicat de titan în zona aliată.

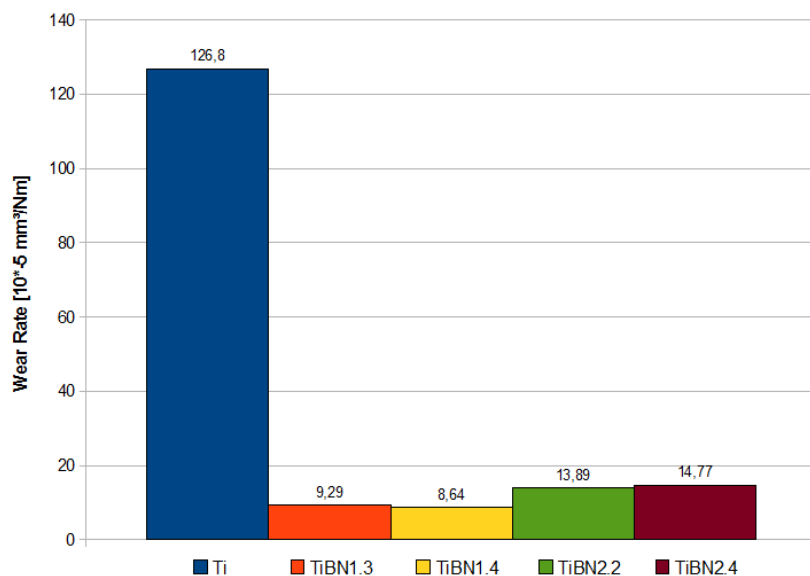


Figura 25 Ratele de uzare ale probelor TiBN

4.3.3.2 Ratele de uzare ale probelor TiWC

Un exemplu al determinării dimensiunilor urmei de uzare al suprafețelor de titan aliate cu pulbere de carbură de wolfram, precum și măsurarea calotei de uzare a bilei este ilustrat în figura 26 pentru proba TiWC2.3.

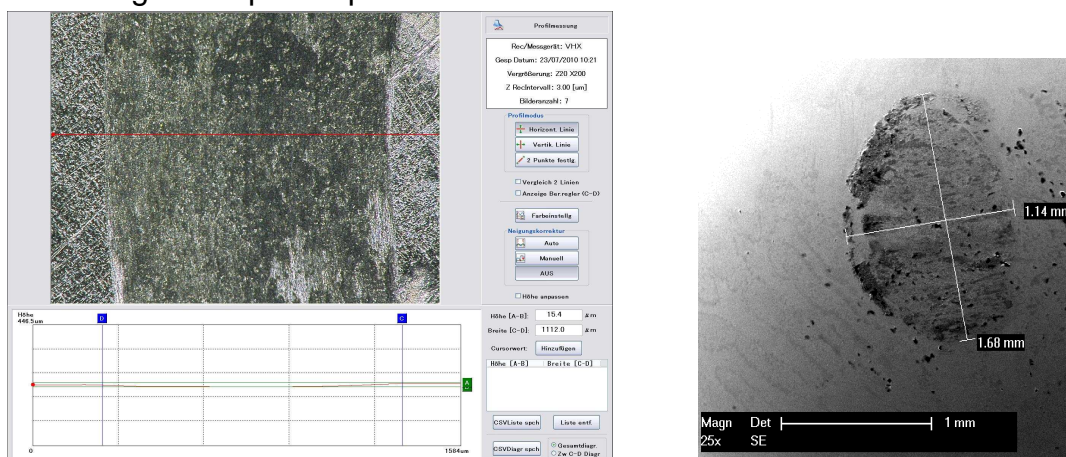


Figura 26 Măsurarea urmei de uzare și a calotei uzate a bilei pentru proba TiWC2.3

Rezultatele măsurătorilor determinării ratelor de uzare expuse în tabelul 9 arată ca coeficienții de frecare mai reduși ai probelor TiWC au condus la o uzare mai mică în adâncimea zonei aliate, în cazul probei TiWC2.4 înregistrându-se adâncimi de uzare mici de până la 9 μm . Această lucră, însă, a provocat pierderi de material pe suprafața probei, lucru confirmat și de suprafața lată de contact dintre probă și bila de testare.

Tabel 9 Măsurători pentru determinarea ratelor de uzare ale probelor TiWC

Sample	h [μm]	s [μm]	A [μm^2]	Ball wear diagonals [μm]	Wear rate [$10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$]
Ti	148,8	1879,5	187141	-	126,8
TiWC2.3	15,4	1112	14764	1140 x 1680	6,7
TiWC2.4	9,38	1705	13722	1230 x 1960	6,84
TiWC2.5	12,6	1262,2	18417	1830 x 933	9,32
TiWC2.6	16,8	1262,8	19580	1680 x 837	9,9

Comportamentul îmbunătățit la uzare al probelor aliate cu carbura de wolfram observat în histograma din figura 27 este conferit de formarea fazelor cubice de crom-titan, cobalt-titan, titan-wolfram și în special carburi de titan în zona aliată. Proba TiWC2.3, care posedă cele mai ridicate valori de duritate și cel mai mare conținut de carburi de wolfram afișează un comportament ușor mai bun în testele de uzare, în timp ce probele TiWC2.5 și TiWC2.6, caracterizate de un conținut ridicat de cobalt-titan posedă rate de uzare mai ridicate.

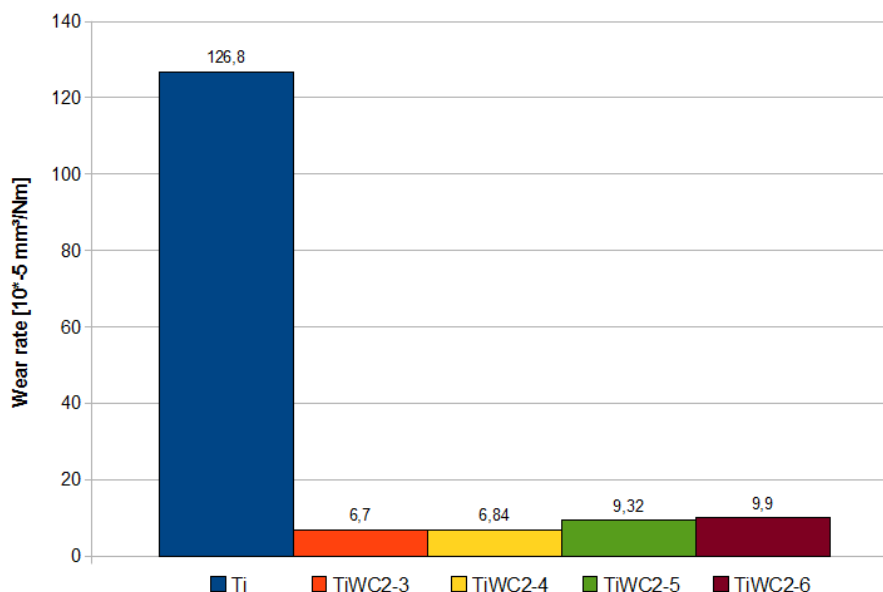


Figura 27 Ratele de uzare ale probelor TiWC

4.3.4 Comportamentul la coroziune al suprafețelor aliate

Comportamentul la coroziune al suprafețelor aliate a fost investigat prin testare la electrocoroziune în soluție 1M H₂SO₄. Un electrod de calomel a fost folosit ca electrod de referință, un electrod de platină ca electrod auxiliar, iar proba a reprezentat electrodul de lucru. Probele au fost polarizate într-un interval de curenți cuprins între -1500 + 1500 mV aplicați între electrodul de lucru și calomel și s-a măsurat rata de coroziune i , exprimată prin densitatea de curenți.

4.3.4.1 Ratele de coroziune ale probelor TiBN

Rezultatele prezentate în tabelul 10 și curbele de polarizare din figura 28 arată rate mai mari de coroziune a probelor aliate, densitatea de curenți crescând de la 0,0061 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ până la valori de 1,927 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

De asemenea, se observă că ratele de coroziune sunt influențate de conținutul de titan al zonelor aliate, probele cu un conținut mai mare de titan înregistrând rate de coroziune ușor mai mici.

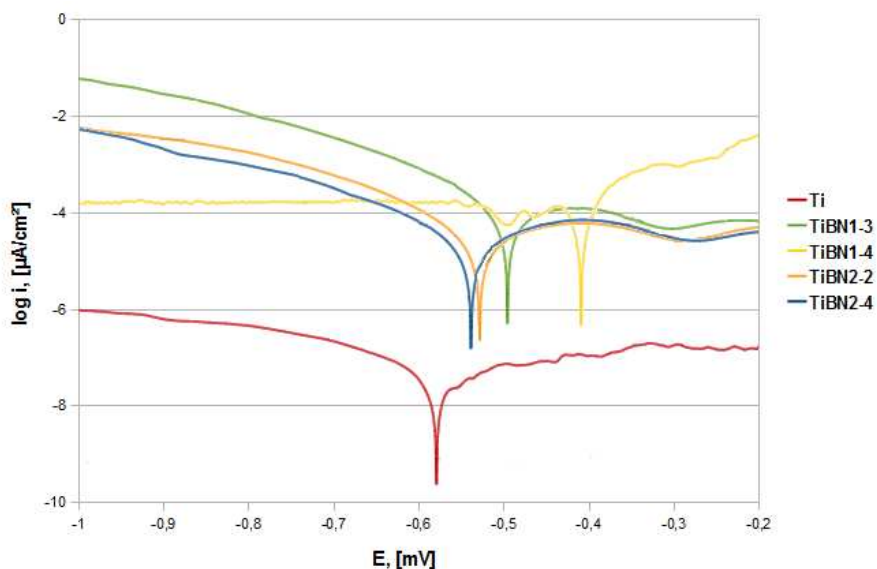


Figura 28 Curbele de polarizare ale probelor TiBN

Tabel 10 Date electrochimice ale probelor TiBN

	Ti	TiBN1.3	TiBN1.4	TiBN2.2	TiBN2.4
E_{corr} [mV]	-576,3	-493,1	-409,4	-525,7	-536,1
i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	0,0061	1,927	1,799	1,596	1,382

4.3.4.2 Ratele de coroziune ale probelor TiWC

Rezultatele testului de electrocoroziune al suprafețelor de titan aliate cu pulbere de carbură de wolfram arată o deplasare a potentialului de coroziune de la -576 la -120 mV, și o creștere a densității de curent până la valori de 0,99 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

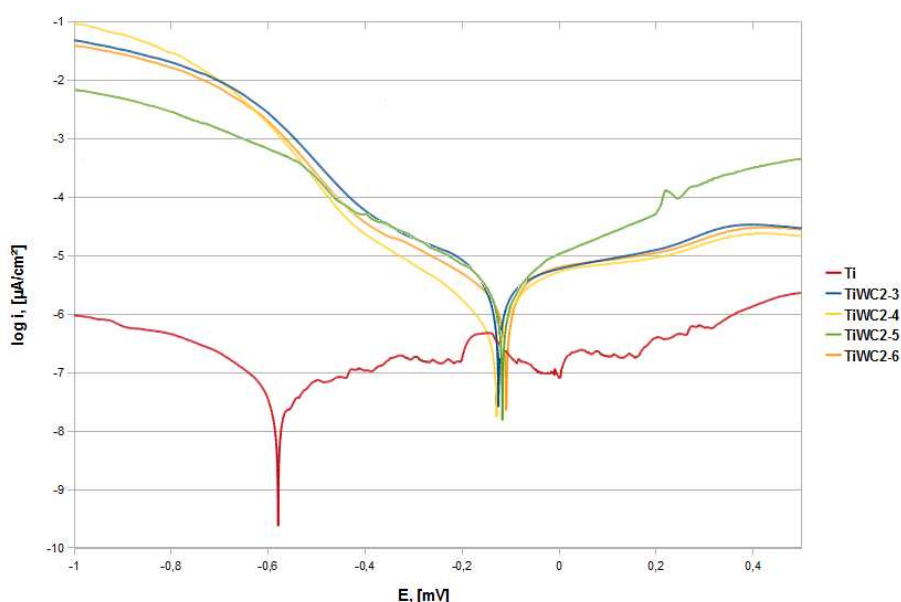


Figura 29 Curbele de polarizare ale probelor TiWC

Tabel 11 Date electrochimice ale probelor TiWC

	Ti	TiWC2.3	TiWC2.4	TiWC2.5	TiWC2.6
E_{corr} [mV]	-576,3	-122,1	-125,7	-116,4	-106,0
i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	0,0061	0,9929	0,9763	0,5286	0,4875

Deși probele nu prezintă diferențe majore în ceea ce privește comportamentul la coroziune, ratele mai mici de coroziune ale probelor TiWC2.5 și TiWC2.6 pot fi atribuite conținutului mai mare de cobalt-titan în zona aliată.

4.3.5 Tensiuni reziduale ale suprafețelor aliate

Tensiunile reziduale ale suprafețelor aliate au fost determinate cu ajutorul timbrelor tensometrice. Investigațiile au fost desfășurate pe adâncimi cuprinse între 0,5 – 1,0 mm, în funcție de adâncimea zonelor aliate, iar tensiunile au fost calculate prin metoda integrală.

4.3.5.1 Tensiuni reziduale ale probelor TiBN

Distribuția tensiunilor reziduale în suprafețele de titan aliate cu pulbere de nitrură de bor este prezentată în figura 30.

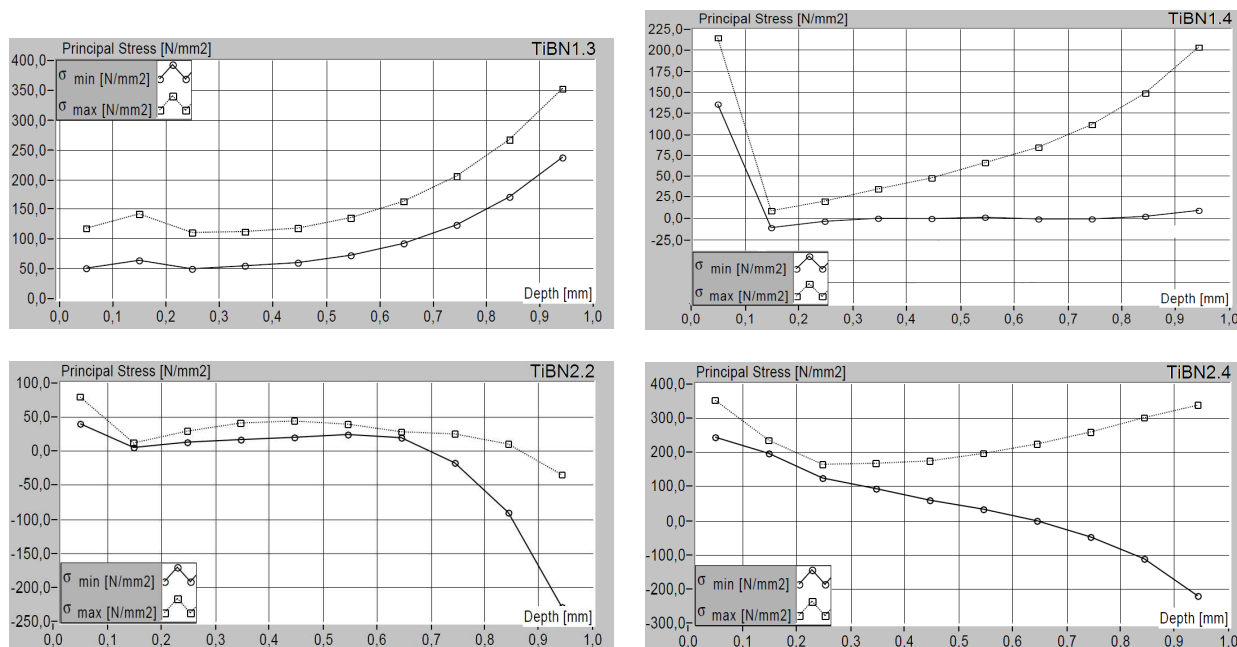


Figura 30 Tensiunile reziduale ale probelor TiBN

Măsurătorile pentru determinarea tensiunilor reziduale au arătat că proba TiBN1.3 posedă tensiuni reziduale de întindere de maxim 150 N/mm², care cresc spre materialul de bază. Proba TiBN1.4 posedă tensiuni reziduale de întindere de 240 N/mm², proba TiBN2.2 tensiuni de întindere de 50 N/mm² pe întreaga adâncime iar proba TiBN2.4 afișează tensiuni reziduale de 350 N/mm² care scad odata cu creșterea adâncimii găurii.

4.3.5.2 Tensiuni reziduale ale probelor TiWC

Tensiunile reziduale ale probelor TiWC sunt ilustrate in figura 31.

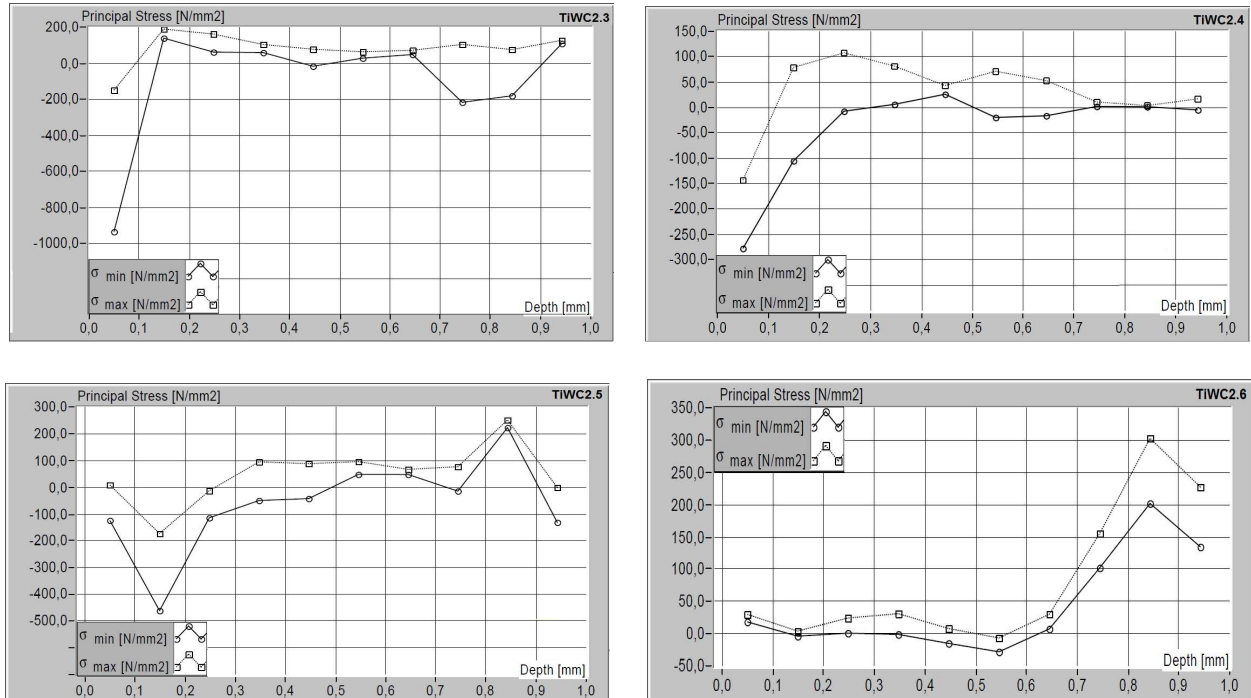


Figura 31 Tensiunile reziduale ale probelor TiWC

În cazul probelor aliate cu carbură de wolfram, proba TiWC2.3 prezintă tensiuni de compresiune de -950 N/mm^2 în primii 0,2 mm unde tensiunile își schimbă semnul. Magnitudinea tensiunilor reziduale de compresiune în probele TiWC2.4 și TiWC2.5 ating valori de 300 respectiv 500 N/mm^2 până la o adâncime de 0,3 mm, iar proba TiWC2.6 posedă tensiuni reziduale de valori joase, care cresc spre interfață.

Capitolul 5 – Concluzii, contribuții originale și direcții viitoare de cercetare

Procesul de aliere a suprafeței titanului cu pulbere de nitrură de bor în matrice de aluminiu – siliciu, respectiv cu pulbere de carbură de wolfram în matrice de cobalt – crom prin iradiere cu fascicul de electroni a condus la următoarele **concluzii**:

- alierea superficială a titanului cu pulbere de nitrură de bor a putut fi realizată într-un interval de energie între (180 – 360) Ws/mm;
- structura microscopică este constituită din boruri de titan – siliciu (Ti₆Si₂B), nitruri de titan – aluminiu (Ti₂AlN) și boruri ortorombice și cubice de titan (TiB), uniform distribuite în zona aliată ;
- formarea borurilor și a nitrurilor în zona aliată a dus la creșterea durității până la valori de 883 HV 0.3, la o reducere a coeficientului de frecare de la 0,68 la 0,46 precum și o îmbunătățire considerabilă a comportamentului la uzare ;
- alierea superficială a titanului cu pulbere de carburi de wolfram a fost posibilă într-un domeniu restrâns al energiei de proces, de la 300 la 330 Ws/mm ;
- structura microscopică a zonei aliate este formată din carburi de titan (TiC) distribuite în fazele de crom – titan (CrTi₄), titan – wolfram (TiW) și cobalt – titan (CoTi₂) ;
- suprafața aliată prezintă o duritate marită cu valori până la 748 HV 0.3 și o rezistență superioară la uzare, atribuite fazei dure de carbură de titan (TiC). De asemenea, s-a observat că formarea fazei de cobalt – titan (CoTi₂) a dus la scăderea coeficientului de frecare până la valori de 0,365 ;
- procesul de aliere a dus la o creștere a ratei de coroziune atât pentru probele TiBN cât și pentru TiWC; densitățile de curent înregistrate la testarea probelor TiBN au atins valori de până la 1,92 μm/cm², iar în cazul probelor TiWC de până la 0,99 μm/cm²;
- măsurătorile pentru determinarea tensiunilor reziduale au arătat că suprafețele de titan aliate cu pulbere de nitrură de bor (TiBN) prezintă tensiuni reziduale de întindere pe o adâncime de 0,2 – 0,3 μm, echilibrate de tensiuni reziduale de compresie în adâncimea zonei aliate; suprafețele aliate cu pulbere de carburi de wolfram (TiWC) posedă tensiuni reziduale de compresie, care pot duce la creșterea rezistenței la oboseală a materialului;

➤ suprafețele de titan aliate cu pulbere de carburi de wolfram în matrice de cobalt-crom, folosind o geometrie sub formă de linie a fascicului de electroni prezintă cel mai bun comportament în testele pin-on-disc, dovedindu-se a fi cea mai bună soluție în aplicații de uzură.

Teza de doctorat se remarcă prin următoarele **contribuții originale**:

- alierea suprafeței titanului cu pulbere de nitru de bor hexagonală în matrice de aluminiu siliciu și cu pulbere de carburi de wolfram în matrice de cobalt-crom prin iradiere cu fascicul de electroni;
- investigarea prin metalografie și difracție cu raze X a caracteristicilor structurale ale straturilor pre-depuse prin pulverizare termică și retopite cu fascicul de electroni;
- definirea prin experiment a parametrilor optimi ai procesului de retopire a stratului folosind tehnica iradierii cu fascicul de electroni;
- stabilirea condițiilor de proces care asigură obținerea unor adâncimi ale suprafețelor aliate de până la 1000 μm;
- reglarea nivelului de aliere a stratului pentru atingerea unor valori optime de duritate, respectiv de circa 880 HV 0.3;
- o interacțiune strat-substrat care să conducă la reducerea cu circa 50 % a coeficientului de frecare;
- fundamentarea științifică a creșterii semnificative a rezistenței la uzare abrazivă a suprafețelor aliate;
- caracterizarea stabilității la coroziune electrochimică a straturilor obținute prin aliere cu pulberi ceramice cu bază de nitru de bor hexagonală și carbură de wolfram;

În cadrul lucrării s-au putut trasa câteva **direcții viitoare de cercetare** și anume:

- încercări de a dezvolta modele matematice pentru aproximarea microstructurii straturilor aliate;
- tratamente termice a suprafețelor și determinarea tensiunilor reziduale;
- alierea superficială cu alte pulberi atractive din punct de vedere financiar, cum ar fi grafitul.

References

- [1] H.J. Spies, *“Randschichtbehandlung von Aluminium- und Titanlegierungen – ein Überblick”*, HTM – Journal of heat treatment and materials, 2010
- [2] A.P. Sanders, *“Surface hardening of titanium articles with titanium boron layers and its effects on substrate shape and surface texture”*, Journal of manufacturing science and engineering, 2009
- [3] T. Rostlund, B. Albrektsson, T. Albrektsson, H. McKellop, *“Wear of Ion- Implanted pure Titanium against UHMWPE”*, Biomaterials, 1989
- [4] A.M. Maurer, S.A. Brown, J.H. Payer, K. Merritt, J.S. Kawalee, *“Reduction of fretting corrosion of Ti-6Al-4V by various Surface treatments”*, Journal of Orthopedic Research, 1993
- [5] C. Met, L. Vandenbulcke, M.C. Sainte Catherine, *“Friction and wear characteristics of various prosthetic materials sliding against Diamond – coated Titanium alloy”*, Wear, 2003
- [6] B.J. Kooi, Y.T. Pei, J.T.M de Hosson, *“The evolution of microstructure in a Laser clad TiB-Ti composite coating”*, Acta Materialia, 2003
- [7] M.Pappas, G. Makris, F. Baechel, *“Titanium nitride ceramic films against Polyethylene: A 48 Million cycle wear test”*, Clin Orthop Relat Res, 1995
- [8] W. Herr, E. Broszeit, *“Effect of an annealing process on the tribological properties of sputtered hard coatings”*, Surface and coatings Technology, 1997
- [9] S. Bahadur, Chien-Nan Yang, *“Friction and wear behavior of tungsten and titanium carbide coatings”*, Wear, 1996
- [10] G. Hunter, V. Pawar, A. Saleht, M. Long, *“Abrasive wear of modified CoCr and Ti-6Al-4V surfaces against bone cement”*, Materials and Processes for Medical devices, 2003
- [11] H. Hamatani, Y. Miyazaki, *“Optimization of an electron beam remelting of HVOF sprayed alloys and carbides”*, Surface and Coatings Technology, 2002
- [12] J.K. Wessel, *“Handbook of Advanced Materials”*, Wiley Interscience, 2004
- [13] G.S. Brady, H.R. Clauser, J.A. Vaccari, *“Materials Handbook, Fifteenth Edition”*, McGraw-Hill Handbooks, 2002
- [14] F.H. Froes, *“Light Metal age”*, 58, 2000
- [15] I.J. Polmear, *“Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals”*, 3rd Ed. Edward Arnold, 1996
- [16] E.K. Molchanova, *“Phase Diagrams of Titanium Alloys”*, Israel Program for Scientific Translations, 1995
- [17] F.H. Froes, D. Eylon, H.B. Bomberger, *“Titanium Technology: Present Status and Future Trends”*, International Titanium Association, 1985

-
- [18] M. Peters, J. Kumpfert, C.H. Ward, C. Leyens, *“Titanium Alloys for Aerospace Applications”*, Advanced Engineering Materials, Wiley-VCH, 2003
- [19] M. Peters, J. Hemptenmacher, J. Kumpfert, C. Leyens, *„Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys”*, Wiley-VCH, 2003
- [20] C. Leyens, *“Oxidation and Protection of Titanium and Titanium Aluminides”*, Wiley-VCH, 2003
- [21] J.S. Grauman, B. Willey, *“Shedding New Light on Titanium in CPI Construction”*, Chemical Engineering, 1998
- [22] P.H. Morton, *“Designing with Titanium”*, Inst. Metals, 1986
- [23] H. Fujii, Y. Yamashita, K. Takahashi, *“Application of Titanium and its Alloys for Automobile parts”*, Nippon Steel Technical Report, 2003
- [24] S. Eisenberg, *“Titanwerkstoffe im Automobil”*, EUROFORUM, 1998
- [25] K. Faller, *“The use of titanium in family automobiles: Current trends”*, Journal of Material Science, 2001
- [26] O. Schauerte, S. Eisenberg, M. Kramer, K. Faller, *“Einsatzpotentiale für Titan im Serienfahrzeug”*, VDI/VW Gemeinschaftstagung Technologien um das 31-Auto, 1999
- [27] K. Miyoshi, D.H. Buckley, *“Correlation of Tensile and Shear Strengths of Metals with Their Friction Properties”*, ASLE Trans., Vol 27, 1982
- [28] K.E. Budinski, *“Tribological Properties of Titanium Alloys”*, Wear, Vol 151, 1991
- [29] D.H. Buckley, *“Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrication”*, Elsevier Scientific, 1981
- [30] K. Holmberg, A. Matthews, *“Coatings Tribology. Properties, Techniques and Application in Surface Engineering”*, Elsevier, 1994
- [31] P.J. Blau, *“Friction and wear transitions of materials – Break-in, Run-in, Wear-in”*, Noyes Publications, 1989
- [32] F.P. Bowden and D. Tabor, *“Friction. An Introduction to Tribology”*, Robert Krieger Publishing, 1982
- [33] N.P. Suh, H.C. Sin, *“The genesis of friction”*, Wear, 1981
- [34] D.H. Buckley, *“Importance and Definition of Materials in Tribology: Status of Understanding”*, Tribology in the 80's, Vol 1, NASA Conf. Publ. 2300, National Aeronautics and Space Administration, 1983
- [35] D.H. Buckley, *“Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication”*, Elsevier, 1981
- [36] S.E. Franklin, *“The friction and wear characteristics of several wear-resistant surface coatings”*, Phillips CFT Technology, 1991

-
- [37] P.J. Alison, H. Wilman, "The Different Behavior of Hexagonal and Cubic Materials in their Friction", *Wear and Work Hardening During Abrasion, Brit. J. Appl. Phys.*, Vol 15, 1964
- [38] R.P. Steijn, "Friction and Wear of Single Crystals", *Wear*, Vol 7, 1964
- [39] T.E. Fischer, M.P. Anderson, S. Jahanmir, "Influence of Fracture Toughness on the Wear Resistance of Yttria-doped Zirconium Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 72, 1989
- [40] H. Czichos, K. Habig, "Tribology Handbook – Friction and Wear", Vieweg, 1992
- [41] W.A. Glaeser, "Characterization of Tribological Materials. Materials Characterization Series." Butterworth-Heinemann, 1993
- [42] G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, "Engineering Tribology", Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005
- [43] J.A. Williams, "Wear and wear particles - Some fundamentals." *Tribology International* 38(10), 2005
- [44] M.H Jones, D. Scott, "Industrial Tribology: the practical aspects of friction, lubrication, and wear", Elsevier Scientific Publishing Company, 1983
- [45] U. Lotz, J. Postlethwaite, „Erosion-Corrosion in Disturbed Two Phase Liquid/ Particle Flow“, *Corros. Sci.*, Vol 30 (No. 1), 1990
- [46] T.F.J. Quinn, "Review of oxidational wear. Part I: The origins of oxidational wear", *Tribology Int.*, 1983
- [47] T.F.J. Quinn, W.O. Winer, "The thermal aspects of oxidational wear", *Wear*, 1985
- [48] F.M. Kustas and M.S. Misra, "Friction and Wear of Titanium Alloys", Martin Marietta Astronautics Group, 1992
- [49] P. Sioshansi, "Improving the Properties of Titanium Alloys by Ion Implantation", *J. Metals*, 1990
- [50] W.C. Oliver, R. Hutchings, J.B. Pethica, E.L. Paradis, and A.J. Shuskus, "Ion Implanted Ti-6Al-4V", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1984
- [51] A. Bloyce, "Surface engineering of titanium for wear protection", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers/ Jurnal of engineering tribology*, 1998
- [52] F. Preissner, P. Minarski, "Results on nitriding titanium and Ti-6Al-4V with a new thermochemical treatment under high gas pressure", *Science and Technology*, 1993
- [53] Wolfson Institute for Surface Engineering, University of Birmingham, "Surface Engineering of Titanium Components", Final Report, BRITE/EURAM Contract RI. 1B.0151C(H), 1991
- [54] R.M. Streicher, H. Weber, R. Schon, and M. Semlitsch, „New Surface Modification for Ti-6Al-7Nb Alloy: Oxygen Diffusion Hardening (ODH)“, *Biomaterials*, 1991
- [55] M. Thoma, "Plating on Titanium", *Plating and Surface Finishing*, 1983

-
- [56] C.G. John, *“Electroplated Coating of Titanium for Engineering Applications”*, Proceedings International Conference Designing with Titanium, Institute of Metals, 1986
- [57] W.A. Baeslack III, S. Krishnamurthy, F.H. Froes, *„Solidification Characteristics of Laser Surface Melts in Advanced Titanium Alloys“*, Rapid Solidification Technology, 1986
- [58] P.H. Morton, T. Bell, A. Weisheit, B.L. Mordike, K. Sagoo, *„Laser Gas Nitriding of Titanium and Titanium Alloys“*, Surface Modification Technologies V, Proceedings of the 5th International Conference, 1992
- [59] M. Vilnat, *„Traitment de Surface: Le Laser S' Affirme“*, Technologies, 1993,
- [60] Marcel Schneider, *“LASER CLADDING WITH POWDER, effect of some machining parameters on clad properties“*, PhD Thesis, 1998
- [61] K.E. Schneider, *“Thermal spraying for power generation components”*, WILEY-VCH, 2006
- [62] B. Wielage, *„Protection of titanium alloys surfaces by thermal spraying“*, Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 2005
- [63] J. Wilden, *“Thermal spraying, simulation of coating structure”*, Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 2005
- [64] R.B Heimann, *“Plasma Spraying Coatings”*, Wiley-VCH, 1996
- [65] D.S. Arensburger, S.Y. Zymakov, P.A. Kulu, *“Coatings deposited by the High Velocity Flame Spraying Method”*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics
- [66] E. Lifshin, *“X-ray characterisation of metals”*, Wiley-VCH, 1999
- [67] B.D. Cullity, S.R. Stock, *“Elements of X-ray diffraction”*, Prentice Hall, 2001
- [68] N. Stribeck, *“X-ray scattering of soft matter”*, Springer, 2007
- [69] J.I. Goldstein, *“Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis”*, Kluwer Academic/ Plenum Publ., 2003
- [70] S.L. Flegler, J.W. Heckman, K.L. Klomparens, *“Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen”*, Spektrum/ Akademische Verlag, 1995
- [71] L. Reimer, *“Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis”*, Springer, 1998
- [72] H. Günzler, H.U. Gremlich, *“IR spectroscopy”*, Wiley-VCH, 2002
- [73] M. Sauer, *“Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging from ensemble to single molecules”*, Wiley-VCH, 2009
- [74] ASTM G99-05(2010) Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus
- [75] ASTM E 837-01. Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method.
- [76] E. Protopopoff, P. Marcus, *„Potential Measurements with Reference Electrodes“*, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM Handbook, 2003

-
- [77] F. Mansfeld, *“The Polarization Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents”*, ASM Handbook vol.13, 2003
- [78] N.G. Thompson and J.H. Payer, *“Corrosion Testing Made Easy-dc Electrochemical Methods”*, ASM Handbook vol. 13, 2003
- [79] S. Schiller; S. Panzer, *“Thermal surface modification by HF-deflected electron beams“*, Proceedings of the Conference on the Laser VS the Electron Beam in Welding, Cutting and Surface Treatment: State of the Art, 1985
- [80] R. Zenker, *„Electron beam surface treatment: industrial application and prospects“*, Surface Engineering, 1996
- [81] R. Zenker, E Wagner, B. Furchheim, *„Electron beam – a modern energy source for surface treatment“*, 6th International Seminar of IFHT: Advanced Heat Treatment Techniques Towards the 21st Century, 1997
- [82] R. Zenker, *„Electron beam surface treatment and multipool welding – state of the art“*, International Conference on High-Power Electron Beam Technology“, 2002
- [83] R. Zenker, N. Frenkler, T. Ptaszek, *„Electron beam surface treatment of Al, Mg, and Ti alloys“*, Proceedings of the 7th International Seminar of IFHT: Heat treatment and surface engineering of light alloys, 1999
- [84] R. Zenker, P. Krug, A. Buchwalder, T. Dickmann, N. Frenkler, S. Thiemer, *„Elektronenstrahlschweißen und –profilieren von sprühkompaktierten Zylinderlaufbuchsen aus Al-Si-Werkstoffen“*, Zylinderlaufbahn, Kolben, Pleuel – Innovative Systeme im Vergleich, Tagung Böblingen, VDI-Berichte 2006
- [85] A. Buchwalder, *„Beitrag zur Flüssigphasen-Randschichtbehandlung von Bauteilen aus Aluminiumwerkstoffen mittels Elektronenstrahl“*, Dissertation TU Bergakademie Freiberg, 2007
- [86] R. Zenker, G. Sacher, A. Buchwalder, J. Liebich, A. Reiter, R. Häßler, *„Hybrid Technology Hard Coating – Electron Beam Surface Hardening“*, Surface and Coatings Technology, 2007
- [87] S. Schiller; S. Panzer, *„Härten von Oberflächenbahnen mit Elektronenstrahlen“*, HTM 2(1987)
- [88] R. Zenker, A. Buchwalder, H.J. Spies, *„New electron beam technologies for surface treatment“*, Proceedings of the 7th International Conference on Electron Beam Technologies, 2003
- [89] G. Mattausch, H. Morgner, J. Daenhardt, et al., *„Survey of electron beam technologies at FEP“*, Proceedings / EBEAM 2002: International Conference on High-Power Electron Beam Technology“, 2002
- [90] R. Zenker, *„Elektronenstrahl-Randschichtbehandlung, Innovative Technologie für höchste industrielle Ansprüche“*, Monographie, pro-beam AG & Co, 2003

-
- [91] R. Zenker, A. Buchwalder, N. Frenkler, S. Thiemer, „*Moderne Elektronenstrahltechnologien zum Fügen und zur Randschichtbehandlung*“, Vakuum in der Praxis, 2005
- [92] R. Zenker, H.J. Spies, „*15 Jahre industrielle Anwendung der Elektronenstrahl Randschichtbehandlung*“, Härtereikolloquium Wiesbaden, 2001
- [93] T. Loewer, „*Analysis, visualisation and accurate description of an electron beam for high repeatability of industrial production processes*“, „Proceedings of the 7th International Conference on Electron Beam Technologies“, 2003
- [94] R. Zenker, „*Elektronenstrahlbearbeitung für Powertrainkomponenten*“, Kooperationsforum Metalle im Automobilbau, Innovationsforum in Be- und Verarbeitung, 2005
- [95] H.J. Spies, R. Zenker, K. Bernhard, „*Duplex- Randschichtbehandlung von metallischen Werkstoffen mit Elektronenstrahltechnologien*“, Härtereitechnik, 1998
- [96] O. Kessler, „*Combination of coating and heat treatment processes*“, *Surface and Coatings Technology*, 2006
- [97] H.J. Spies, S. Friedrich, A. Buchwalder, „*Elektronenstrahlbehandlung von PVD-Hartstoffschichten*“, Mat.wiss und Werkstofftechnik, 2003
- [98] R. Zenker, A. Buchwalder, N. Frenkler, S. Thiemer, „*Electron beam surface shaping/profiling*“, 8th Int. Conf. on EB Technologies, 2006
- [99] R. ZENKER, „*Structure and properties of electron beam surface treatment*“, *Advanced Engineering Materials*, 2004
- [100] R. Zenker, „*Modern thermal electron beam processes – research results and industrial application*“, European Conference „Innovation in heat treatment for industrial competitiveness“, 2008
- [101] F. Vollertsen, K. Partes, J. Meijer, „*State of the art of Laser Hardening and Cladding*“, Proceedings of the Third International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing, 2005
- [102] D. Uțu, G. Marginean, **C. Pogan**; W. Brandl, V.A. Serban „*Improvement of the wear resistance of titanium alloyed with boron nitride by electron beam irradiation*“, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6387-6391; ISSN: 0257-8972
- [103] **C. Pogan**, G. Marginean, V.A. Serban, W. Brandl „*Surface alloying of titanium by electron beam irradiation*“ Xth Edition Academic Days International Symposium Engineering Materials New Horizons and Processing Techniques, Tom 52(66), Fasc.2, 2007
- [104] **C. Pogan**, I. Secosan, I. Mitelea, W. Brandl, „*The influence of electron beam scanning modus on the properties of titanium surfaces alloyed with tungsten carbide powder*“, to be presented at ModTech 2011, Moldova

-
- [105] M.K Khraisheh, B.M. Darras, P. Kalu, M. Adams-Hughes, N. Chandra, „*Correlation Between the Microstructure and Forces Generated During Friction Stir Processing of AA5052*”, Materials Science Forum Vols. 475-479, 2005
- [106] I. Mitelea, D. Uțu, **C. Pogan** “*Geometrical aspects of titanium base composites deposited by plasma transferred arc welding*”, Scientific Bulletin of the “Politehnica” University of Timișoara, Tom 52 (66), Fasc.1, 2007; ISSN 1224-6077
- [107] I. Mitelea, D. Uțu, **C. Pogan**, “*Dilution phenomenon during coating of titanium alloys by Plasma Transferred Arc (P.T.A) process*”, 1st EUCOMAS Conference Berlin, May 2008, ISSN 0083-5560, ISBN 978-3-18-092028-3
- [108] I. Mitelea, D. Uțu, **C. Pogan**, “*Characteristics of Plasma Transferred Arc (P.T.A.) deposition on titanium alloys*”, Scientific Bulletin of the “Politehnica” University of Timișoara, Tom 53 (66), Fasc. 3, 2008, ISSN 1224-6077
- [109] I. Mitelea, D. Uțu, **C. Pogan**, “*The effect of process parameters on the hardness of WC coatings deposited by Plasma Transferred Arc (P.T.A) welding*”, Scientific Bulletin of the “Politehnica” University of Timișoara, Tom 53 (67), Fasc. 4, 2008, ISSN 1224-6077
- [110] **C. Pogan**, I. Secosan, I. Mitelea, W. Brandl, „*Surface alloying of titanium with tungsten carbide powder using electron beam irradiation*”, forwarded for publishing

Internet references

- [111] [<http://people.bath.ac.uk>]
- [112] [<http://forums.pelicanparts.com>]
- [113] [<http://www.psi-pci.com>]
- [114] [<http://www.dynamettechnology.com>]
- [115] [www.kermetico.com]
- [116] [www.surfacetchno.com]
- [117] [<http://serc.carleton.edu>]
- [118] [www.quality-analysis.de]
- [119] [<http://www.csm-instruments.com>]
- [120] [<http://www.werner-stehr-tribologie.com>]
- [121] [<http://sites.google.com/site/temfemguy>]

ANEXE

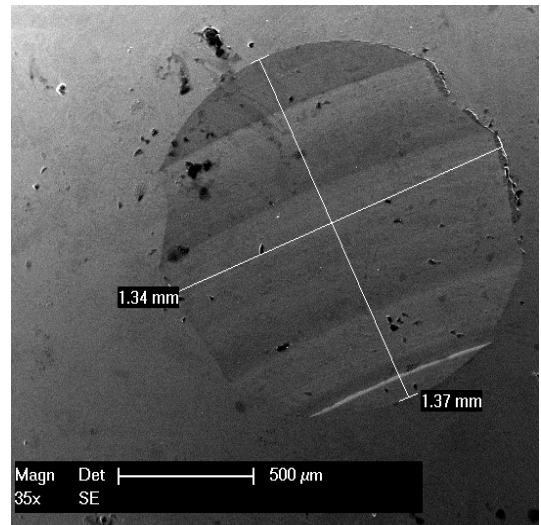
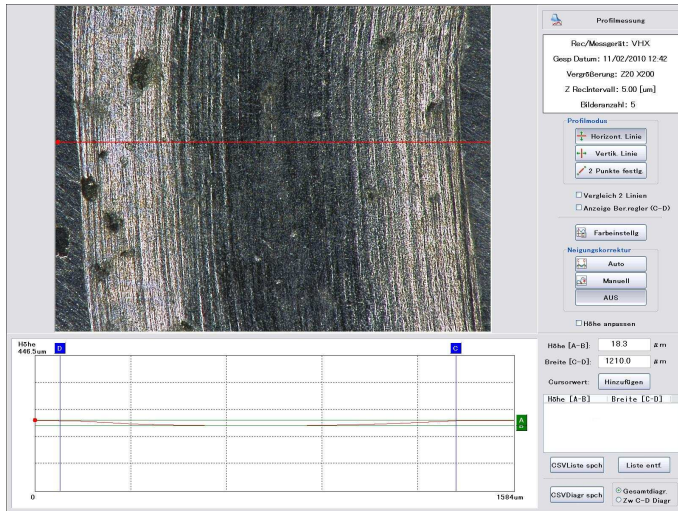


Figura A1 Măsurarea urmei de uzare și a calotei uzate a bilei pentru proba TiBN1.3

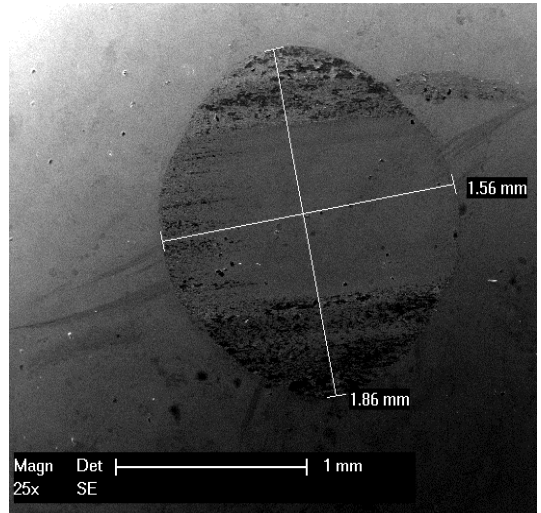
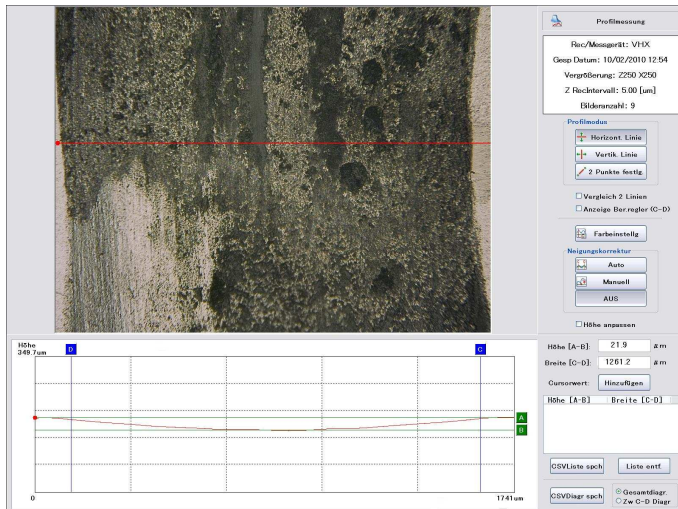


Figura A2 Măsurarea urmei de uzare și a calotei uzate a bilei pentru proba TiBN2.2

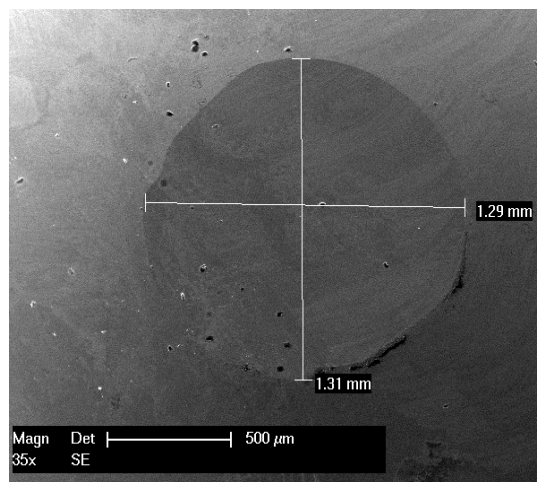
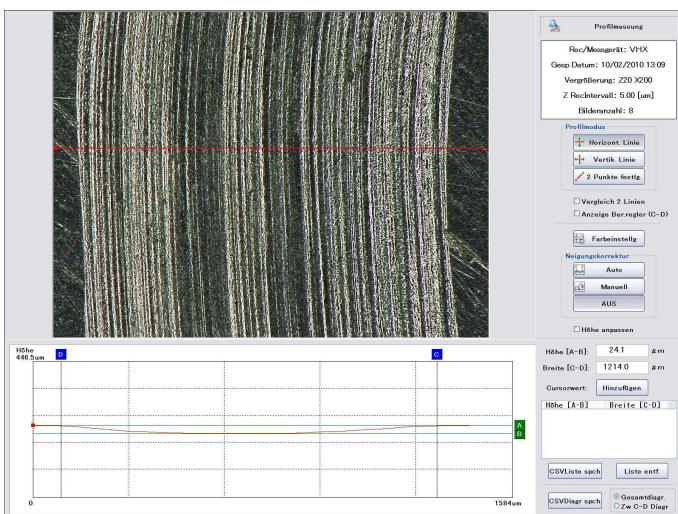


Figura A3 Măsurarea urmei de uzare și a calotei uzate a bilei pentru proba TiBN2.4

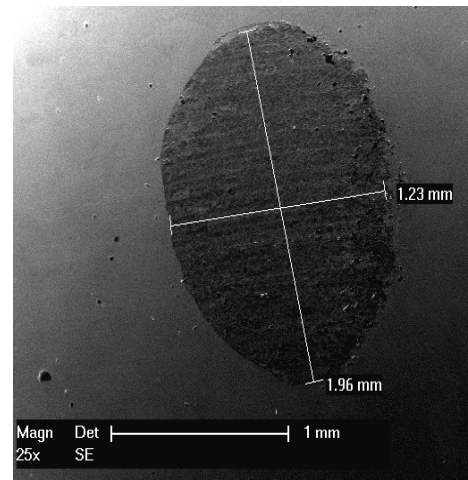
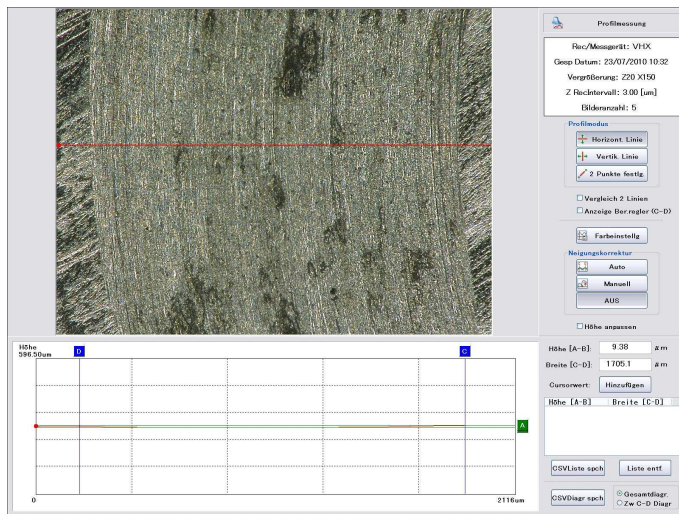


Figura A4 Măsurarea urmei de uzare și a calotei uzate a bilei pentru proba TiWC2.4

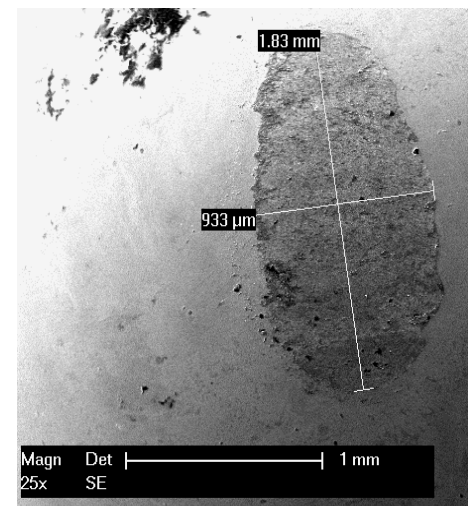
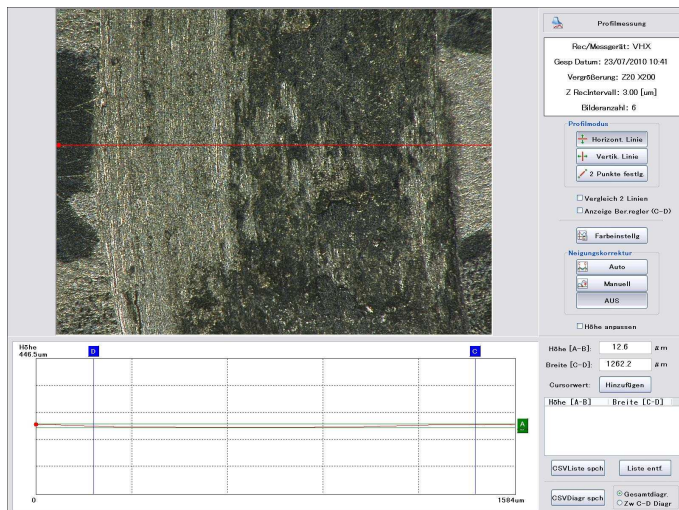


Figura A5 Măsurarea urmei de uzare și a calotei uzate a bilei pentru proba TiWC2.5

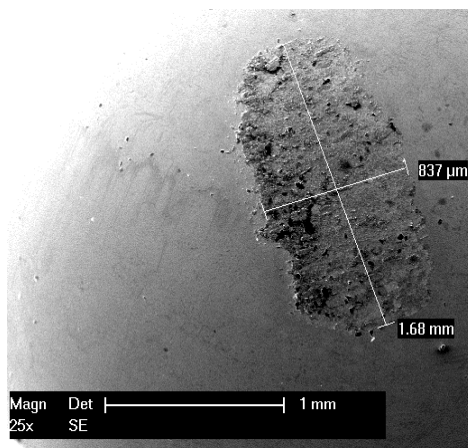
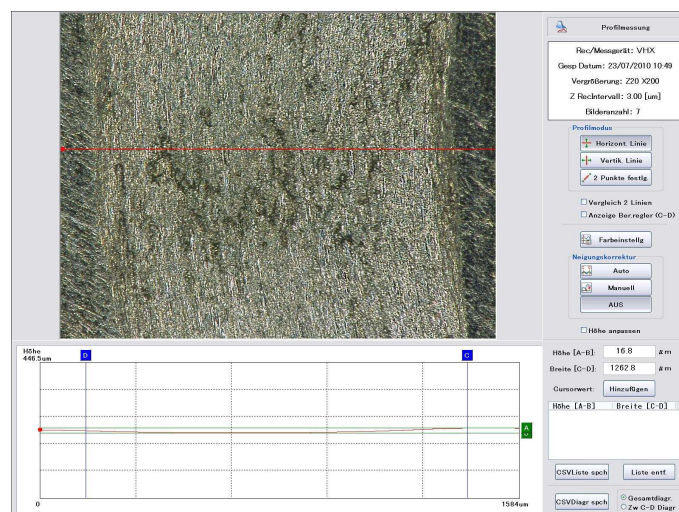


Figura A6 Măsurarea urmei de uzare și a calotei uzate a bilei pentru proba TiWC2.6

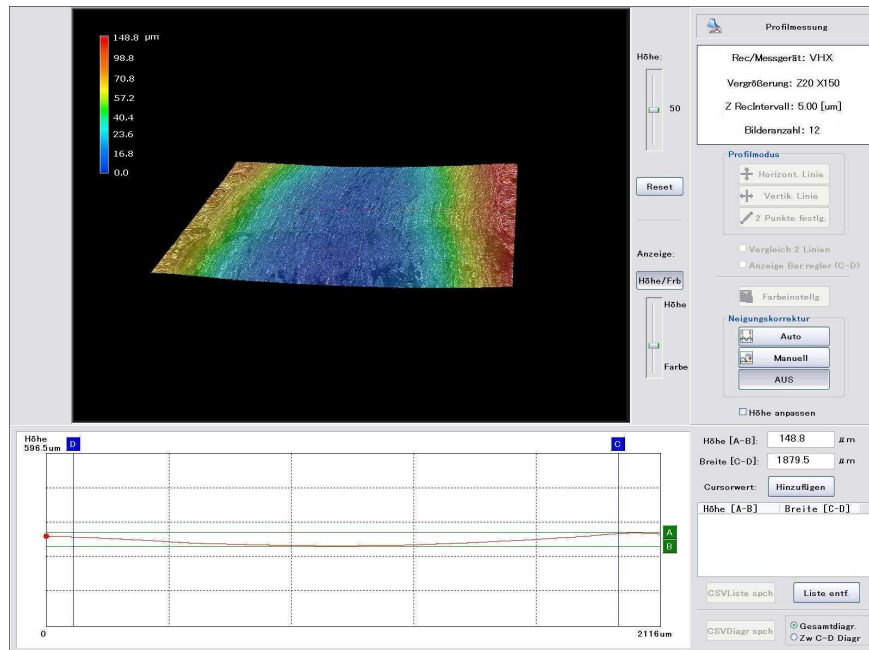


Figure A7 Profilul urmei de uzare a materialului de bază

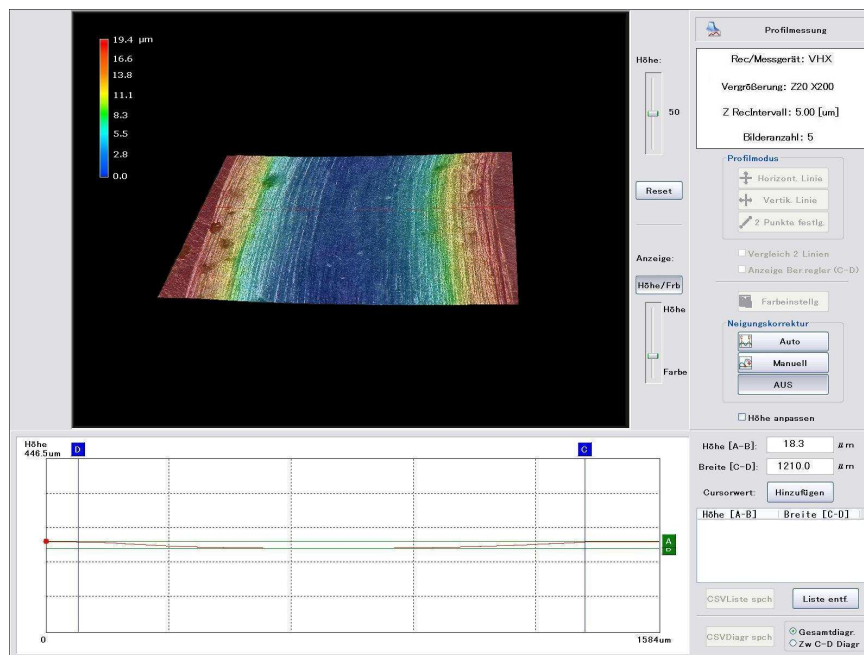


Figure A8 Profilul urmei de uzare a probei TiBN1.3

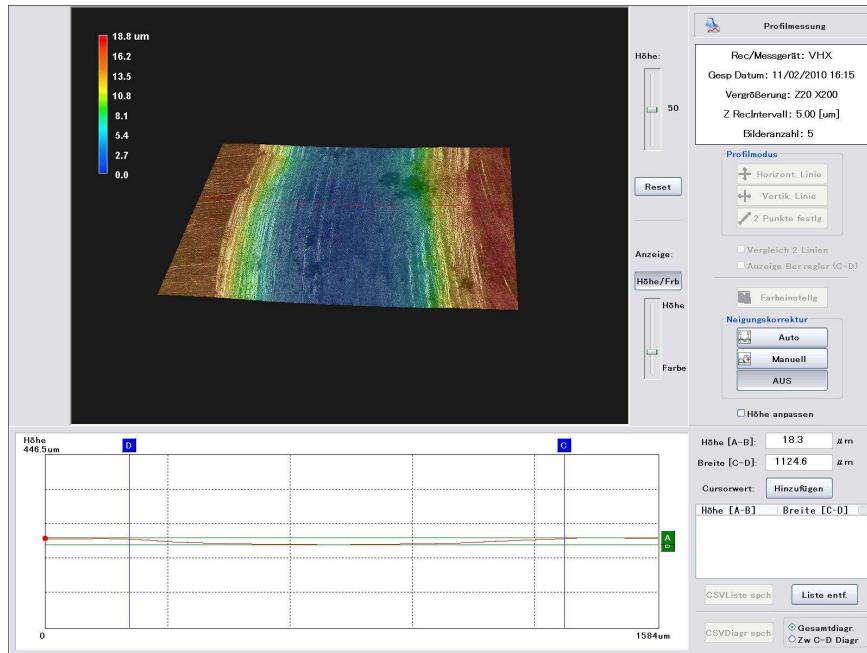


Figure A9 Profilul urmei de uzare a probei TiBN1.4

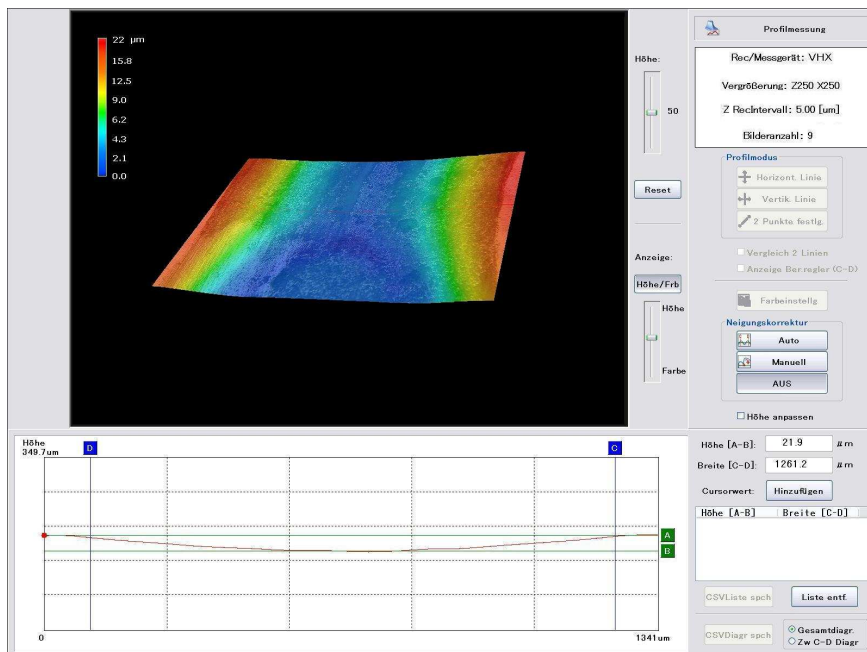


Figure A10 Profilul urmei de uzare a probei TiBN2.2

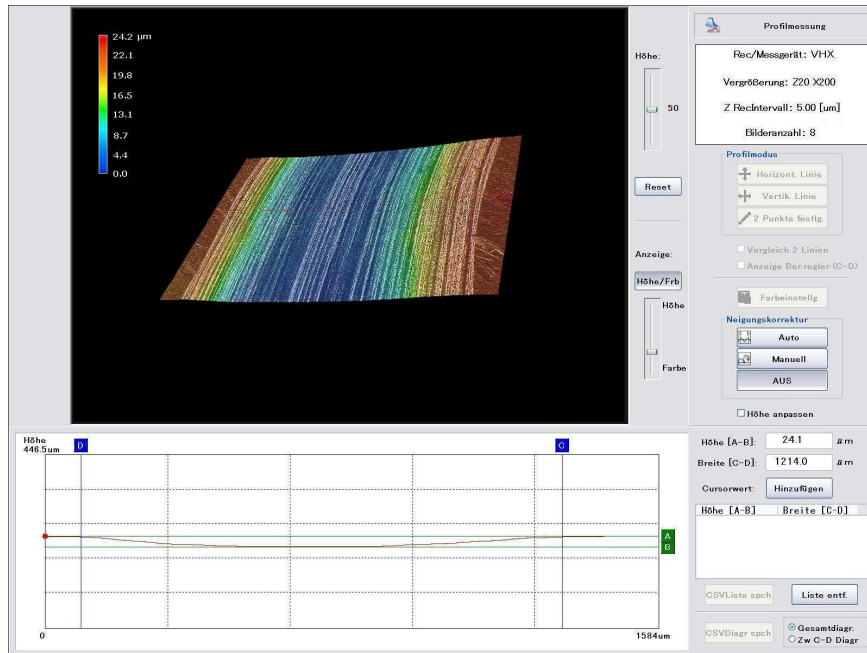


Figure A11 Profilul urmei de uzare a probei TiBN2.4

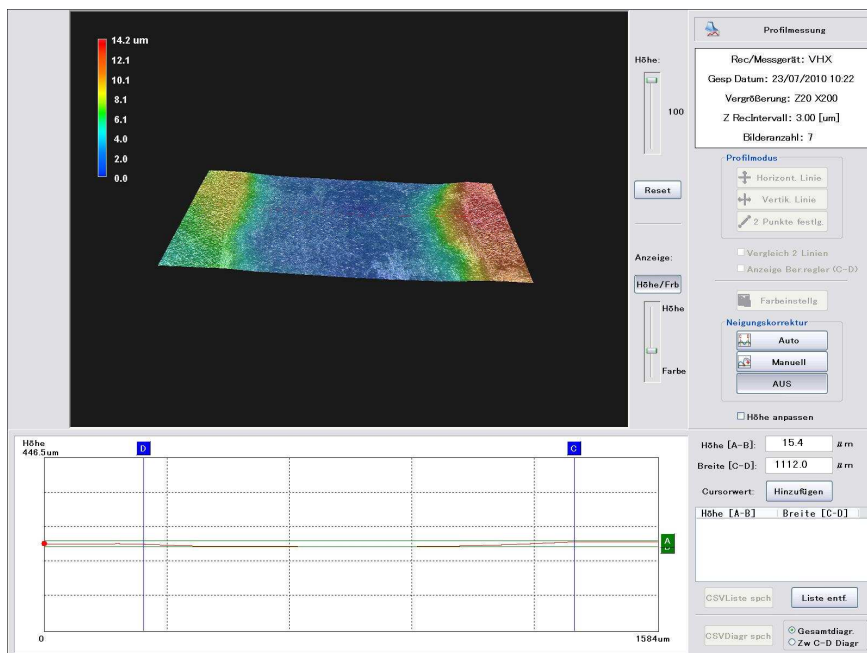


Figure A12 Profilul urmei de uzare a probei TiWC2.3

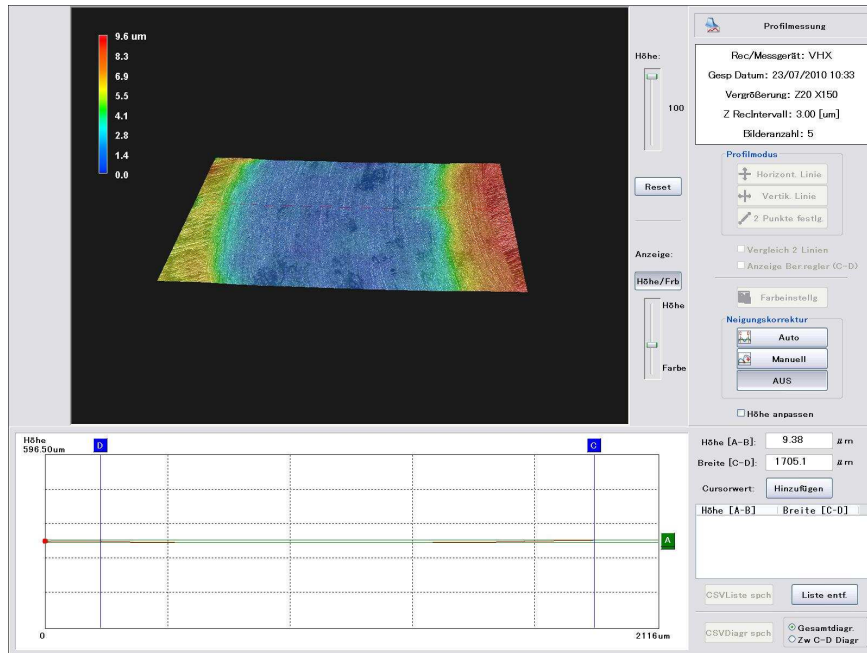


Figure A13 Profilul urmei de uzare a probei TiWC2.4

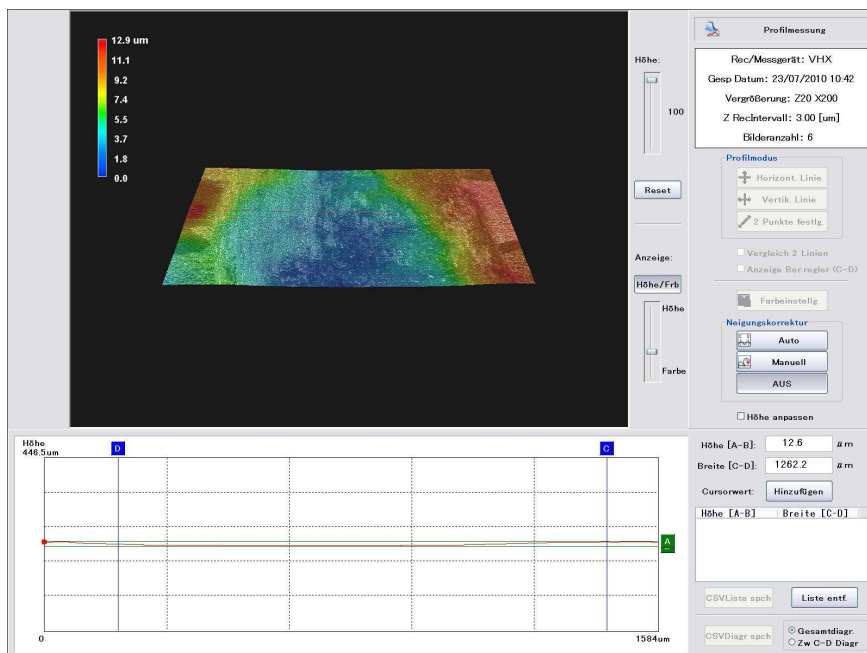


Figure A14 Profilul urmei de uzare a probei TiWC2.5

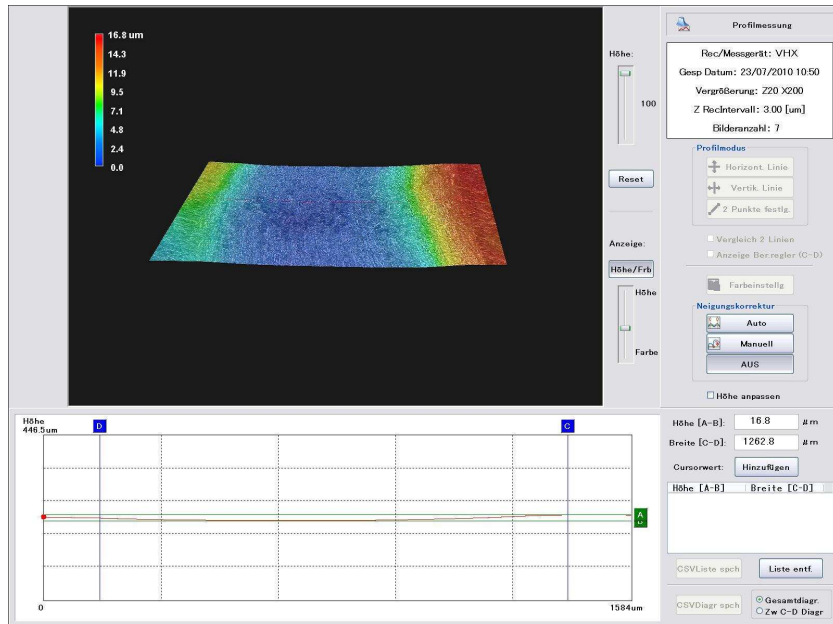


Figure A15 Profilul urmei de uzare a probei TiWC2.6

Tabel A.1 Valorile interpolate ale tensiunilor măsurate și calculate pentru proba TiBN1.3

Depth [mm]	ϵ_a [1e-6]	ϵ_b [1e-6]	ϵ_c [1e-6]	Alfa Angle φ	σ_{min} [N/mm ²]	σ_{max} [N/mm ²]
0,05	-8,53	-4,58	-2,50	7,03	50,94	118,07
0,15	-20,92	-10,64	-7,02	-11,58	64,28	142,38
0,25	-33,31	-16,71	-11,55	-13,46	49,97	110,92
0,35	-45,70	-22,77	-16,07	-14,16	55,08	112,58
0,45	-58,09	-28,83	-20,60	-14,52	60,22	118,39
0,55	-70,48	-34,89	-25,12	-14,74	72,67	135,85
0,64	-82,87	-40,96	-29,65	-14,89	92,69	163,53
0,74	-95,26	-47,02	-34,17	-15,00	123,88	205,92
0,84	-107,65	-53,08	-38,70	-15,08	170,92	267,41
0,94	-120,04	-59,14	-43,22	-15,15	237,20	352,74

Tabel A.2 Valorile interpolate ale tensiunilor măsurate și calculate pentru proba TiBN1.4

Depth [mm]	ϵ_a [1e-6]	ϵ_b [1e-6]	ϵ_c [1e-6]	Alfa Angle φ	σ_{min} [N/mm ²]	σ_{max} [N/mm ²]
0,05	-12,29	-7,98	-11,22	-45,33	135,97	215,06
0,15	-16,60	-10,20	-13,25	-37,57	-11,28	8,80
0,25	-20,91	-11,67	-15,27	-33,85	-3,73	20,30
0,35	-25,23	-12,41	-17,29	-32,89	-0,23	34,94
0,45	-29,54	-12,41	-19,32	-33,15	-0,49	47,89
0,55	-33,85	-11,68	-21,34	-33,86	1,06	66,17
0,64	-38,17	-10,21	-23,37	-34,69	-0,97	84,56
0,74	-42,48	-8,01	-25,39	-35,50	-0,88	111,56
0,84	-46,79	-5,07	-27,41	-36,24	2,13	149,09
0,94	-51,11	-1,40	-29,44	-36,91	9,26	203,82

Tabel A.3 Valorile interpolate ale tensiunilor măsurate și calculate pentru proba TiBN2.2

Depth [mm]	ε_a [1e-6]	ε_b [1e-6]	ε_c [1e-6]	Alfa Angle φ	σ_{min} [N/mm ²]	σ_{max} [N/mm ²]
0,05	-2,46	-3,42	-6,07	-65,24	40,48	79,77
0,15	-3,58	-5,26	-8,61	-64,91	5,63	12,29
0,25	-6,37	-7,09	-11,14	-64,71	13,36	29,62
0,35	-10,09	-8,93	-13,68	-64,57	17,19	41,49
0,45	-13,98	-10,77	-16,22	-64,47	20,46	44,44
0,55	-17,32	-12,61	-18,75	-64,39	24,70	39,83
0,64	-19,34	-14,45	-21,29	-64,33	20,04	28,63
0,74	-19,30	-16,29	-23,83	-64,28	-16,93	25,48
0,84	-16,47	-18,12	-26,37	-64,24	-89,98	10,59
0,94	-10,08	-19,96	-28,90	-64,21	-228,58	-34,42

Tabel A.4 Valorile interpolate ale tensiunilor măsurate și calculate pentru proba TiBN2.4

Depth [mm]	ε_a [1e-6]	ε_b [1e-6]	ε_c [1e-6]	Alfa Angle φ	σ_{min} [N/mm ²]	σ_{max} [N/mm ²]
0,05	-23,12	-16,43	-20,86	-38,60	244,98	353,08
0,15	-45,04	-35,55	-43,71	-40,76	197,58	235,68
0,25	-63,04	-54,67	-66,12	-45,65	125,24	165,46
0,35	-77,14	-73,79	-88,09	-54,42	94,26	168,49
0,45	-87,32	-92,92	-109,62	-68,67	60,72	175,58
0,55	-93,60	-112,04	-130,71	-84,01	34,04	197,46
0,64	-95,95	-131,16	-151,36	85,75	0,15	225,13
0,74	-94,40	-150,28	-171,58	79,89	-47,05	259,96
0,84	-88,94	-169,40	-191,35	76,38	-111,14	301,96
0,94	-79,56	-188,52	-210,69	74,10	-219,92	338,48

Tabel A.5 Valorile interpolate ale tensiunilor măsurate și calculate pentru proba TiWC2.3

Depth [mm]	ε_a [1e-6]	ε_b [1e-6]	ε_c [1e-6]	Alfa Angle φ	σ_{min} [N/mm ²]	σ_{max} [N/mm ²]
0,05	444,91	707,73	259,30	-59,37	-936,12	-149,86
0,15	450,54	751,25	230,11	-52,04	139,15	189,21
0,25	414,19	744,81	217,20	-51,94	61,84	161,40
0,35	374,51	767,83	204,05	-50,82	58,45	103,72
0,45	363,04	750,93	200,47	-50,08	-17,23	77,40
0,55	332,72	760,31	192,50	-49,36	27,46	62,83
0,64	305,82	763,30	175,22	-48,56	47,91	71,59
0,74	336,21	683,20	174,00	-49,32	-217,47	104,13
0,84	353,51	614,41	190,74	-51,36	-181,68	75,51
0,94	337,01	582,24	180,44	-51,31	108,15	127,09

Tabel A.6 Valorile interpolate ale tensiunilor măsurate și calculate pentru proba TiWC2.4

Depth [mm]	ε_a [1e-6]	ε_b [1e-6]	ε_c [1e-6]	Alfa Angle φ	σ_{min} [N/mm ²]	σ_{max} [N/mm ²]
0,05	108,37	-12,21	159,86	-18,64	-284,55	-148,22
0,15	366,49	170,96	353,73	44,64	-108,04	77,04
0,25	270,10	336,90	363,28	40,08	-8,10	104,62
0,35	172,07	398,68	356,26	-24,84	5,55	82,11
0,45	191,14	378,04	346,47	-26,99	31,35	48,33
0,55	188,95	342,52	310,84	-28,68	-22,40	74,84
0,64	155,05	338,84	276,92	-29,62	-17,81	52,14
0,74	141,54	354,74	265,43	-33,12	3,56	11,08
0,84	105,61	341,70	244,33	-33,91	3,56	5,91
0,94	100,65	330,72	226,60	-34,76	-5,10	19,26

Tabel A.7 Valorile interpolate ale tensiunilor măsurate și calculate pentru proba TiWC2.5

Depth [mm]	ε_a [1e-6]	ε_b [1e-6]	ε_c [1e-6]	Alfa Angle φ	σ_{min} [N/mm ²]	σ_{max} [N/mm ²]
0,05	-1,19	-16,97	67,01	-16,36	-123,61	8,82
0,15	171,88	307,38	285,89	2,75	-460,68	-172,66
0,25	216,64	455,29	433,71	-28,74	-114,06	-12,91
0,35	245,42	438,47	470,18	-21,17	-49,33	94,91
0,45	312,90	440,11	442,25	-17,79	-42,29	88,03
0,55	328,12	424,35	409,86	-25,13	48,03	95,62
0,64	318,29	408,50	398,65	-26,38	47,93	66,89
0,74	318,19	433,25	388,70	-30,06	-14,35	76,84
0,84	265,78	394,84	347,92	-32,56	222,99	251,34
0,94	292,52	381,10	318,94	-36,97	-130,94	-0,79

Tabel A.8 Valorile interpolate ale tensiunilor măsurate și calculate pentru proba TiWC2.6

Depth [mm]	ε_a [1e-6]	ε_b [1e-6]	ε_c [1e-6]	Alfa Angle φ	σ_{min} [N/mm ²]	σ_{max} [N/mm ²]
0,05	-18,15	-16,09	-9,01	-2,28	18,23	29,79
0,15	-19,35	-19,21	-15,28	12,54	-3,97	3,82
0,25	-32,80	-18,46	-22,13	-12,97	0,70	24,16
0,35	-58,71	-19,95	-20,00	-32,08	-1,17	30,97
0,45	-74,82	-23,03	-9,76	-19,73	-15,23	7,75
0,55	-71,97	-25,93	-4,12	-10,16	-28,29	-6,66
0,64	-71,94	-32,02	-17,17	-6,76	7,32	30,11
0,74	-109,31	-50,04	-51,65	-21,30	101,89	155,10
0,84	-187,43	-82,90	-93,86	-23,27	201,79	302,76
0,94	-246,55	-101,68	-126,08	-26,67	134,33	227,24