



**Universitatea
Politehnica din Timisoara**



**Westfälische
Hochschule**

Gelsenkirchen Bocholt Recklinghausen

**Studiul morfologiei și comportamentului la
uzare și coroziune a straturilor de tip cermet
depose prin metoda HVOF pe suprafețe
cilindrice interioare**

REZUMAT

Această teză de doctorat a fost elaborată în baza colaborării dintre Universitatea „Politehnica” din Timișoara și Universitatea de Științe Aplicate din Gelsenkirchen, Germania, susținută îndeaproape la partea experimentală de către firma Thermico GmbH&Co cu sediul în Dortmund, Germania, având ca și domeniu de activitate tematica lucrării.

În baza punctelor importante ce trebuiesc atinse pe tot parcursul acestei cercetării științifice, teza a fost structurată pe 5 capitole și anume: **capitolul I** reprezintă partea de introducere care are în conținut motivația și scopul lucrării; **capitolul II** prezintă aspecte teoretice despre proprietățile materialelor de tip cermet, tendințe actuale în domeniul proceselor de pulverizare termică, în special a celor utilizate pentru suprafețe interioare, precum și o privire de ansamblu asupra comportamentului tribologic și la coroziune a acestor tipuri de straturi; **capitolul III** afișează programul experimental referitor la materialele straturilor și substraturilor, a procedeelelor de depunere și a metodelor de investigație; **capitolul IV** este dedicat atât caracterizării straturilor în stare depusă precum și a rezultatelor respectiv discuțiilor obținute în urma experimentelor propuse; iar **capitolul V** punctează concluziile generale și contribuțiile originale ale acestei lucrări.

Capitolul I - Introducere

Pulverizarea termică și în special procedeul de pulverizare cu flacără de mare viteză HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) este o metodă consacrată folosită la depunerea de straturi de acoperire în vederea creșterii duratei de viață a produselor (pieselor) supuse la condiții de lucru severe precum și la recondiționarea componentelor uzate.

În timpul procesului de depunere, particule aflate în stare topită sau/și semitopită lovesc suprafața componentelor ce urmează a fi acoperite (substratul) formând astfel un strat protector de formă lamelară. Deoarece aplicațiile ingineresti devin tot mai solicitante, cerințele pentru straturi compozite, care să protejeze substratul atât împotriva coroziunii cât și a uzării, sunt în ultimii ani într-o continuă creștere. Pe lângă marea varietate de tehnici din domeniul ingineriei suprafețelor, procedeul HVOF a fost utilizat cu mare succes în depunerea straturilor compozite (de tip cermet) cu densitate ridicată, aderență superioară și un grad relativ redus de decarburare, datorită temperaturii relativ „scăzute” al procesului în comparație cu alte tehnici de pulverizare. Denumirea de **cermet** este specifică pentru materiale ce conțin o fază **ceramică** (WC, Cr₃C₂, SiC, TiN etc) distribuită într-o altă fază **metalică** (Co, Ni, Cr etc) ce constituie liantul metalic.

În prezent aceste straturi sunt implementate îndeosebi pentru a acoperi pistoanele trenurilor de aterizare și fusurile axelor, tijele hidraulice, fusurile arborilor din industria aeronautică și în numeroase alte aplicații pentru suprafețe exterioare ale componentelor supuse la uzare sau/și coroziune din alte domenii de activitate. Straturile cermet pe bază de carburi sunt de asemenea des folosite în domeniul extragerii și procesării gazelor și a petrolului, rezistența lor la uzare prezentând un grad mai ridicat decât cea a placărilor electrolitice cu crom.

Performanțele tribologice precum și cele de coroziune ale acestor tipuri de straturi depind în general de numeroase caracteristici, cum ar fi: compoziția chimică, natura și distribuția fazelor, porozitatea, duritatea și tensiunile remanente induse în timpul procesului de depunere. În plus, există dovezi solide că straturile depuse cu materie primă constituită din pulbere cu carburi nanostructurale prezintă rezistență la uzare superioară celor realizate cu pulberi convenționale.

Motivație. Referitor la principala provocare a acestei lucrări științifice și anume, pulverizarea HVOF pe suprafețe cilindrice interioare în vederea protejării acestora împotriva uzării și coroziunii, în prezent nu există informații disponibile în literatura de specialitate legate de acest domeniu. Adicional, procedeul HVOF a fost o metodă de pulverizare care nu putea fi utilizată pentru realizarea depunerilor de straturi pe suprafețe interioare (IDs), din cauza dimensiunilor (geometrilor) pistoalelor, care inițial (anul 2006) erau destul de mari, precum și necesitau o distanță de la duză la suprafața de pulverizat de câteva sute de milimetri (~300mm). Prin urmare, a apărut nevoia unei noi tehnologii de acoperire care să permită și în același timp să prezinte eficiență în depunerea de straturi pe suprafețe interioare în vederea recondiționării pieselor uzate sau/și protejarea componentelor noi fabricate, având o astfel de formă geometrică. Din aceste motive interesul pentru acoperirile ID-HVOF a crescut substanțial în ultimii ani. În prezent sunt disponibile pe piața mondială pistoale de tip „ID-HVOF” nou dezvoltate care permit acoperirea de diametre interioare de până la 80mm. Acest lucru a putut fi realizabil îndeosebi datorită apariției pulberilor cu granulație la scară nanometrică care au avut și au o influență directă asupra distanței de pulverizare (cu cât pulberea este mai fină, cu atât distanța de pulverizare poate fi mai mică), permițând astfel depunerea de straturi pe diametre interioare cât mai mici. Legat de acest domeniu de cercetare au fost găsite câteva rapoarte, dar acestea tratează doar depunerea straturilor utilizând pistoale miniaturale de pulverizare cu plasmă pentru a înlocui placarea dură cu crom. La acea vreme, s-a specificat că procedeul HVOF devine acceptat ca fiind cea mai bună alternativă de înlocuire a cromării dure pentru diametre exterioare (ODs), dar nu poate fi utilizat pentru

diametre interioare (IDs) mai mici de 280 mm. După cum a fost menționat anterior, noi pistoale HVOF și pulberi foarte fine sunt în prezent disponibile, ceea ce îi conferă procedeului „ID-HVOF” viabilitate ridicată din punct de vedere comercial și bineînțeles posibilitatea de acoperire a suprafețelor interioare de diametre mai mici decât cele precizate mai sus. Cu toate acestea, este cunoscut faptul că utilizarea nanopulberilor în cazul pulverizării cu plasmă (temperaturi de proces foarte ridicate $\sim 12000^{\circ}\text{C}$) cresc în mod dramatic fenomenul de degradare, diminuând simțitor calitatea straturilor depuse. Comparativ, procedeul de depunere HVOF necesită energie termică mult mai redusă, iar „timpul” petrecut de pulbere în flacără este mult mai scurt. În aceste condiții, se presupune că degradarea carburii de wolfram este foarte scăzută și prin urmare, nu se va produce o scădere semnificativă a proprietărilor straturilor depuse. Din aceste motive, performanțele straturilor depuse pe suprafețe interioare se așteaptă a fi superioare celor obținute prin pulverizare cu plasmă.

Trebuie menționat faptul că din punct de vedere tehnic, pulverizarea HVOF pe diametre interioare nu este la fel de „matură” ca și cea convențională (suprafețe exterioare), cea din urmă fiind aplicată și studiată de o perioadă de timp mai îndelungată (1980). De asemenea, parametri de pulverizare a celor două procese sunt foarte diferiți. Suplimentar, acoperirea în atmosferă „închisă” a diametrelor interioare îngreunează procesul de pulverizare și în special îndepărtarea pulberii care nu aderă la substrat (evacuarea reziduurilor). Această pulbere nedorită poate fi reținută ușor în zona de pulverizare și se poate așeza pe suprafață, fiind încorporată în strat în timpul procesului. În cazul depunerilor pe diametre exterioare, pulberea reziduală poate fi cu ușurință îndepărtată atât de jeturile de aer folosite pentru răcirea substratului cât și de sistemul de exhaustare. Toți acești factori influențează puternic calitățile straturilor, precum caracteristicile tribologice și de rezistență la coroziune. Din aceste motive depunerea și ulterior testarea acestor tipuri de straturi, în condiții similare celor de exploatare sunt recomandate în vederea determinării ratelor de uzare, coeficienților de frecare, a mecanismelor de coroziune, precum și a altor caracteristici particulare straturilor specifice anumitor aplicații.

Scopul lucrării. În baza tuturor discuțiilor de mai sus, lucrarea de față a fost elaborată pentru a explora atât producția cât și investigarea comportamentului la uzare și coroziune a straturilor de tip cermet depuse prin procedeul HVOF pe suprafețe cilindrice interioare. În vederea realizării straturilor de acoperire s-au folosit două compoziții chimice de tip WC-Co-Cr 86-10-4 respectiv WC-Cr₃C₂-Ni 70-23-7, utilizând trei fracțiuni granulometrice de pulbere

(fină, medie, grobă), depunerea acestora executându-se prin încercări preliminare ce au condus la optimizarea parametrilor de depunere. Pentru procesul de pulverizare a fost necesar construirea unui suport de probe care să permită o simulare îndeaproape a condițiilor de depunere în atmosferă „închisă”. Mai mult decât atât, în cadrul acestei teze s-a propus conceperea și construirea unui dispozitiv care să permită testarea la uzare a suprafețelor cilindrice interioare. Toate aceste investigații vor facilita selectarea tipului de material (compoziție chimică, fracțiune granulometrică) care oferă compromisul optim în ceea ce privește eficiența de depunere, rezistența la uzare și coroziune, precum și alte caracteristici ale straturilor obținute în astfel de condiții.

Capitolul II – Studiul documentar

Acest capitol abordează în prima parte, considerațiile generale privitoare la specificitatea materialelor de tip cermet (ceramo-metalice), tendințe actuale în domeniul proceselor de pulverizare termică cu o descriere mai elaborată a evoluției tehnicii HVOF din ultimii ani (sumar al pistoalelor de interior existente) și posibile aplicații ale acestora. În a doua parte sunt descrise considerații teoretice ale mecanismelor de uzare și coroziune, precum și o recenzie a literaturii de specialitate concentrată în special pe lucrări de cercetare în domeniu. În urma studiului documentar nu au fost găsite referințe care să trateze exact subiectul tezei, doar câteva rapoarte întocmite de către Hard Chrome Alternatives Team (HCAT) în ultimele decenii. Acestea dezvoltau în principal metodele de pulverizare cu plasmă pentru depunerile de straturi pe diametre interioare ale unor cilindri hidraulici utilizați în industria aeronautică. Prin analogie au fost prezentate pe scurt câteva lucrări importante referitoare la rezistența la uzare și coroziune a diferitelor straturi de tip cermet obținute cu ajutorul metodelor convenționale de pulverizare termică. În general, proprietățile tribologice ale materialelor investigate au fost evaluate folosind metoda „pin on disc”, cu sau fără lubrifiere, în conformitate cu standardul pentru testare la uzare ASTM G-99 sau pentru testare la abraziune ASTM G-65. În urma analizei, carbura de wolfram având ca și liant metalic cobalt sau cobalt crom, pare a fi cea mai frecvent utilizată și testată combinație de material cermet. Pe de altă parte, comportamentul la coroziune a straturilor de acoperire a fost în general investigat cu ajutorul metodei de polarizare electrochimică. S-a constatat că porozitatea și compoziția chimică a liantului metalic (ex. NiCr, CoCr, Co) sunt cei mai importanți factori ce influențează comportamentul la coroziune a straturilor de tip cermet depuse în special prin metoda HVOF. Multe dintre investigații au arătat că acoperirile WC-Co-Cr au o rezistență la coroziune și uzare satisfăcătoare. Pe lângă aceste discuții, trebuie menționat faptul că pe tot

parcursul studiului documentar s-au observat foarte multe discrepanțe între rezultatele obținute de anumiți cercetători științifici, în principal atât datorită parametrilor de pulverizare diferiți utilizați la depunerea straturilor cât și a condițiilor de testare. Acest fapt a condus la o abordare dificilă a unui rezultat comun privind caracteristicile specifice ale acestor tipuri de straturi (materiale) întâlnite în literatura de specialitate. O analiză (comparare) obiectivă în acest domeniu al pulverizării termice, poate fi realizabilă doar atunci când straturile sunt obținute prin utilizarea unor parametri identici de pulverizare precum și de testare, dat fiind faptul că aceștia au cea mai mare influență asupra caracteristicilor straturilor.

Capitolul III – Programul experimental și metodică

În partea de început a acestui capitol s-au prezentat metodele de investigație ce au fost necesare a fi utilizate în concordanță cu scopul acestei teze de doctorat, după cum urmează mai jos.

Analiza morfologică și structurală atât a pulberilor utilizate cât și a straturilor obținute a fost realizată cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj (MEB) și a tehnicii de difracție cu raze X. Coeficientul de frecare al straturilor a fost determinat prin intermediul metodei „pin-on-disc” în conformitate cu standardul de testare la uzare prin alunecare ASTM-G99, iar rezistența la uzare a fost investigată cu ajutorul unui nou dispozitiv de testare la uzare prin alunecare (cylinder on ring), special conceput și construit în cadrul acestei teze de doctorat. Comportamentul la coroziune a fost analizat prin intermediul metodei de polarizare potențiodinamică (voltametrie ciclică) înregistrând curbele de polarizare rezultate după expunerea straturilor într-o soluție de 1 M NaCl.

Pentru a putea îndeplini principalul obiectiv al acestei lucrări, a fost absolut necesară construirea dispozitivului „cylinder on ring” de testare a rezistenței la uzare a straturilor, dat fiind faptul că până în prezent nici un alt echipament nu permitea determinarea caracteristicilor tribologice pe suprafețe cilindrice interioare. Ambele metode de testare a rezistenței la uzare menționate în capitolul II sunt destinate investigării suprafețelor exterioare ale probelor de tip placă sau inel. Având în vedere faptul că parametri procesului HVOF de pulverizare pentru diametre exterioare sunt total diferiți de cei pentru diametre interioare (pistoale diferite, atmosferă „închisă”) este importantă cunoașterea cât mai îndeaproape a comportamentului la uzare a straturilor depuse în asemenea condiții.

Principiul de funcționare a acestui dispozitiv (Fig. 3.6) constă într-un corp alunecător static de formă concavă (ex. cilindru) care interacționează cu suprafața interioară a unui inel aflat în mișcare de rotație sub acțiunea unei sarcini date $F[N]$ (convex-static; concav-dinamic).

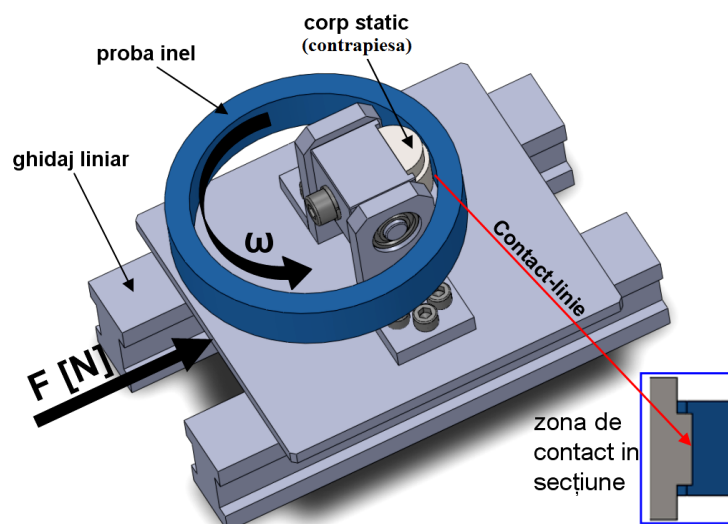


Figura 3.6 Principiul dispozitivului de testare la uzare “cylinder on ring”

Un avantaj extrem de important îl constituie faptul că prin construcția acestui dispozitiv, tribo-corpurile pereche pot fi depuse cu tipurile de straturi dorite a fi testate la uzare prin alunecare una față de cealaltă (flexibilitate foarte ridicată). Această oportunitate de a testa o gamă variată de materiale obținute în aceleași condiții (de ex. depuneri HVOF) permit în viitor alegerea de componente tribologice pereche optime. De asemenea s-a dorit înlocuirea contactului clasic sub formă de punct (a se vedea cazul testului pin on disc) cu scopul de a evita uzarea prematură a corpului static în timpul experimentului, având în vedere că specimenul ce se dorește a fi analizat mai îndeaproape este stratul interior al inelului și nu corpul static (ex. materialul bilei). Prin urmare, noul aranjament de testare permite obținerea unei suprafețe de contact sub formă de linie între componentele ce urmează a fi testate (Fig. 3.6), conducând astfel la diminuarea uzării premature a corpului static și bineînțeles la o simulare mai apropiată a condițiilor de exploatare. Pe lângă această cerință, noul tribometru (dispozitiv) este de asemenea foarte flexibil (ex. diverse forte de apăsare, viteze de rotații, diametre ale inelului respectiv medii de testare), fapt necesar, având în vedere că pentru această lucrare testele de uzare s-au desfășurat în două condiții diferite și anume, uscat (în aer) și respectiv umed (în apă).

În a doua parte a acestui capitol au fost prezentate atât geometria probelor cât și tipul de material al substraturilor utilizate pentru întreaga gamă de investigații propuse. Astfel, substratul probelor în formă de inel este un oțel laminat de calitate S52 (1.0580) cu o duritate de 47 HRC conform DIN EN 10297 din 2003, iar pentru corpul staționar (bară cilindrică) s-a ales un oțel carbon C45W (1.1730) cu duritate de aproximativ 42 HRC în concordanță cu DIN EN ISO 4957 din 2001. La pregătirea probelor în vederea realizării depunerilor s-au

urmărit aceiași pași tehnologici de prelucrare ca și în cazul condițiilor cerute în industrie, obținându-se astfel rugozități ale suprafețelor rectificate variind între 0,4μm și 0,9μm în funcție de tipul pulberii depuse. Pulberile folosite (WC-Co-Cr 86-10-4, respectiv WC-Cr₃C₂-Ni) au fost analizate din punct de vedere al morfologiei prin microscopie electronică cu baleiaj MEB, iar identificarea fazelor corespunzătoare acestora s-a realizat prin difracție de raze X (Fig. 3.19 și 3.20).

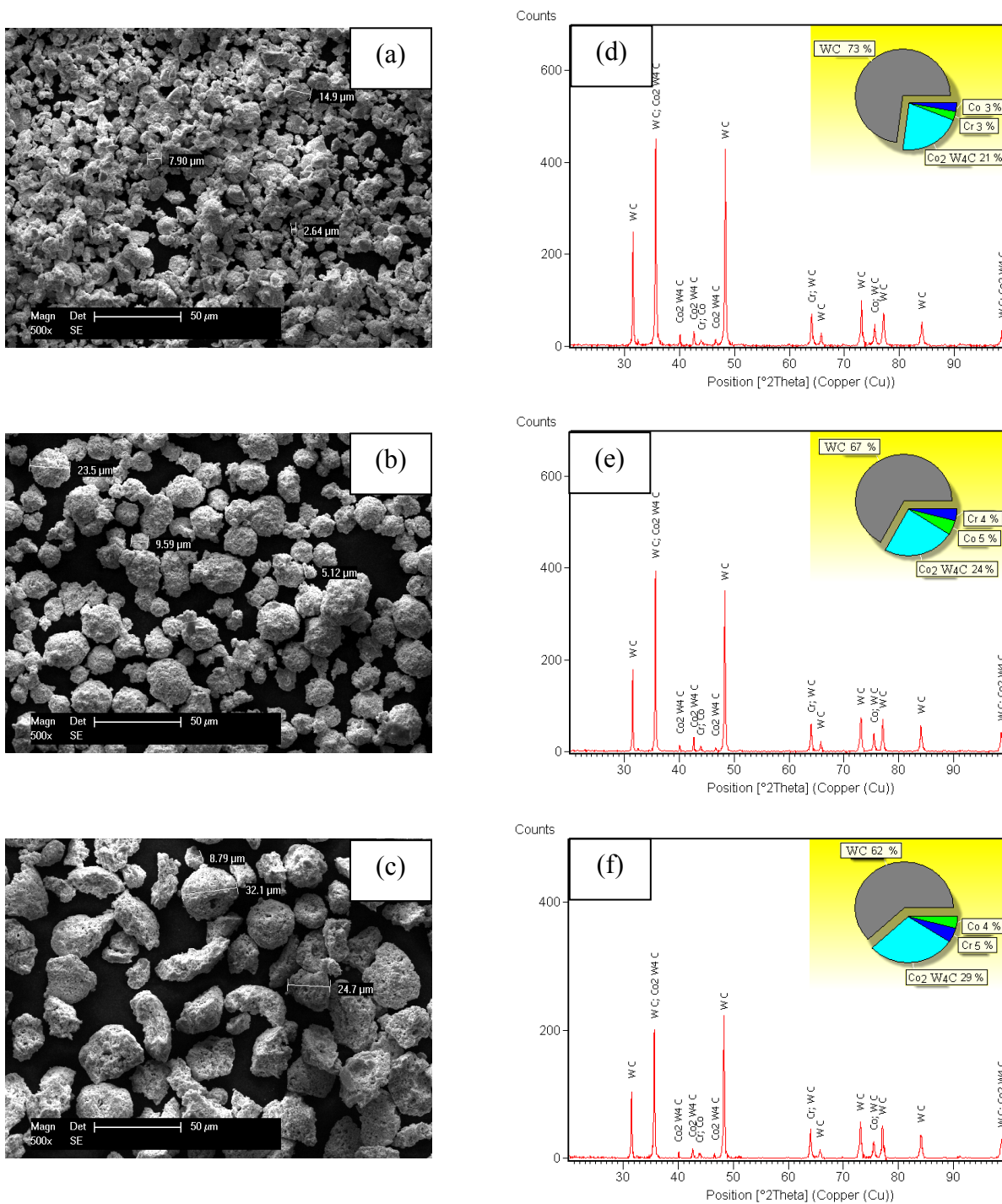


Figura 3.19 Imagini MEB a pulberilor de WC-Co-Cr 86-10-4: (a) fină, (b) medie, (c) grobă (partea stângă) și spectrele de difracție cu raze X corespunzătoare acestora (partea dreaptă)

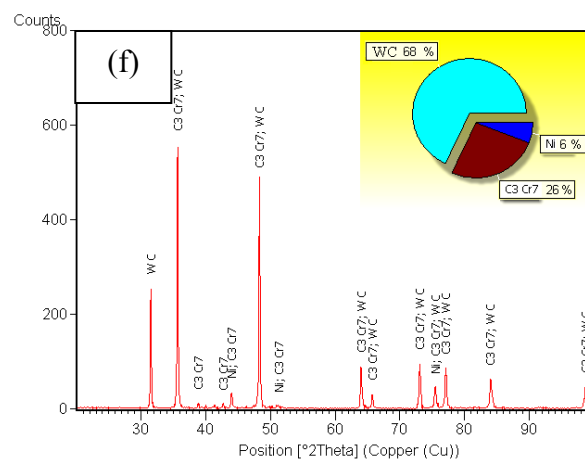
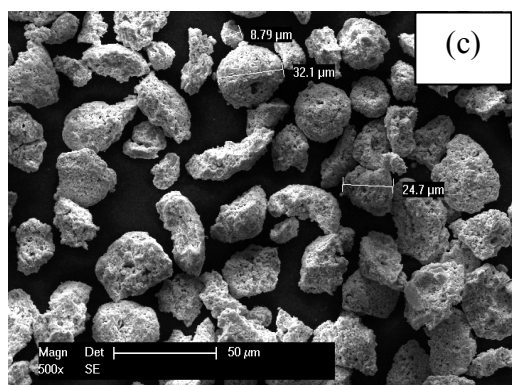
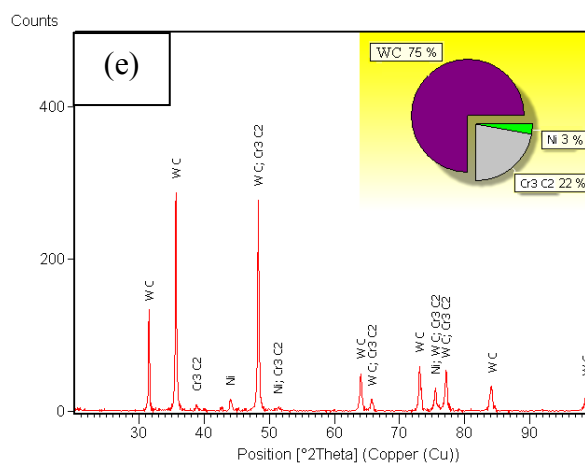
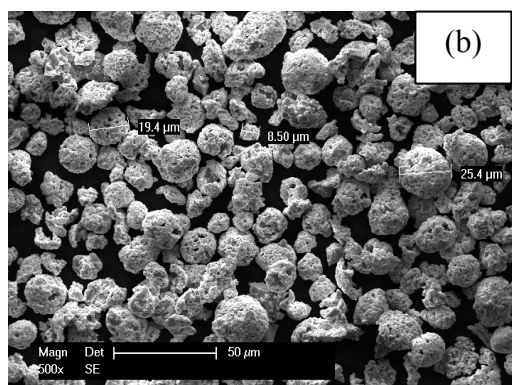
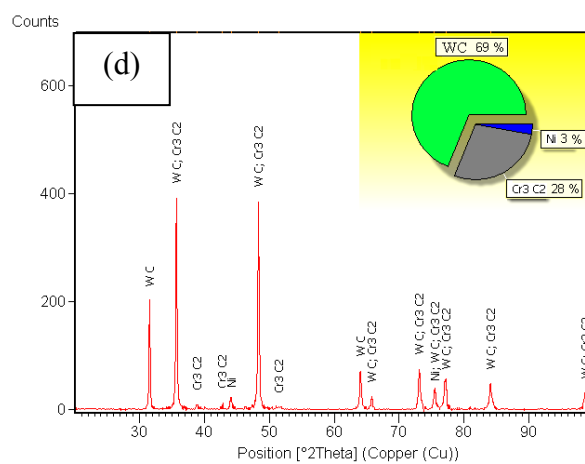
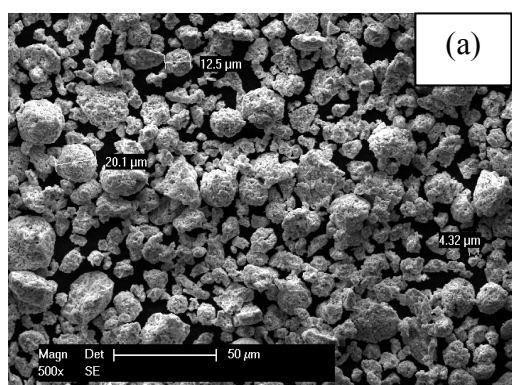


Figura 3.20 Imagini MEB a pulberilor de WC-Cr₃C₂-Ni 70-23-7: (a) fină, (b) medie, (c) grobă (partea stângă) și spectrele de difracție cu raze X corespunzătoare acestora (partea dreaptă)

În vederea simulării cât mai îndeaproape a condițiilor de pulverizare a suprafețelor cilindrice interioare, pentru procesul de depunere s-a proiectat și construit un suport special (Fig. 3.16 și 3.21) care să permită la o singură pornire a sistemului HVOF de pulverizare, depunerea tuturor probelor necesare pentru fiecare tip de investigație în parte (ex. inele pentru testare la uzare, probe rotunde (discuri \varnothing 14mm) pentru coroziune și XRD, benzi metalice pentru metalografie și teste la fricțiune). În acest mod s-a putut garanta faptul că straturile au fost depuse în aceleași condiții indiferent de forma geometrică a substratului.

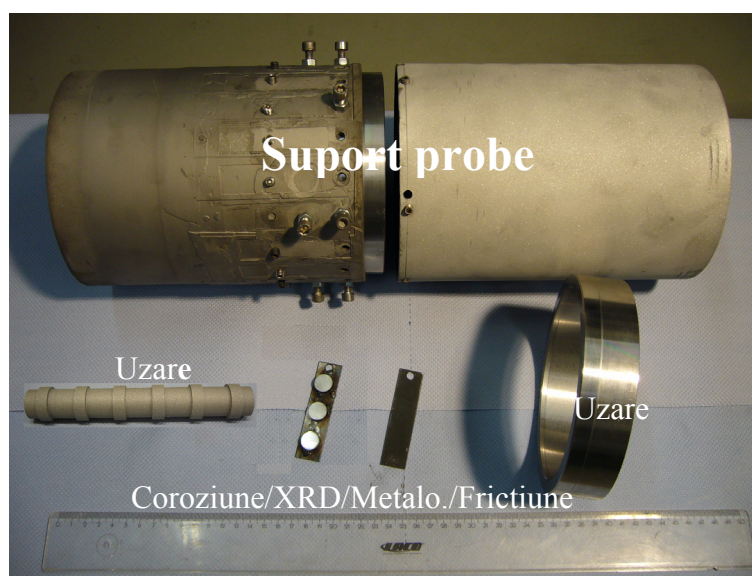


Figura 3.16 Geometria suportului de probe pentru simularea condițiilor de pulverizare a suprafețelor interioare și a probelor utilizate pentru investigații

În funcție de dimensiunea granulometrică a pulberii și de aplicația ce se dorește a fi simulată, două sisteme (pistoale) de pulverizare diferite au fost utilizate și anume: un pistol nou dezvoltat (ID CoolFlow mono, figura 3.21) pentru pulberea fină și cea medie, iar pentru pulberea groasă a fost utilizat pistolul clasic CJS (Carbide Jet System). Cel din urmă a reprezentat un compromis, deoarece pulberea groasă nu a fost recomandată pentru pistolul ID (inner diameter), astfel încât aceste straturi au fost depuse din exterior prin înclinarea pistolului CJS la un unghi de aproximativ 60° față de normal (Fig. 3.22 a). Cu scopul de a menține aceeași linie de simulare industrială, bara metalică din care s-a obținut corpul static alunecător s-a depus tot cu ajutorul pistolului pentru exterior CJS (Fig 3.22 b), permițând ulterior o simulare la uzare prin alunecare a unui strat depus convențional (ex. suprafața exterioară a unui arbore) interacționând cu un strat obținut în condiții de „interior” (ex. suprafața interioară a unui alezaj), un mecanism de tip arbore-alezaj a căror suprafețe prezintă straturi de acoperire de tip cermet.

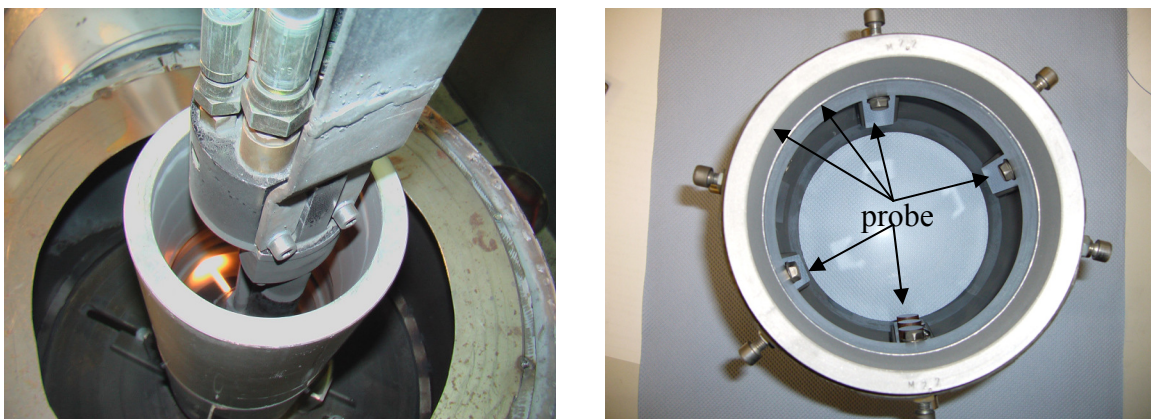


Figura 3.21 Procesul de depunere a straturilor pe interior utilizând pistolul ID CoolFlow mono; fixarea probelor în suport-vedere de sus

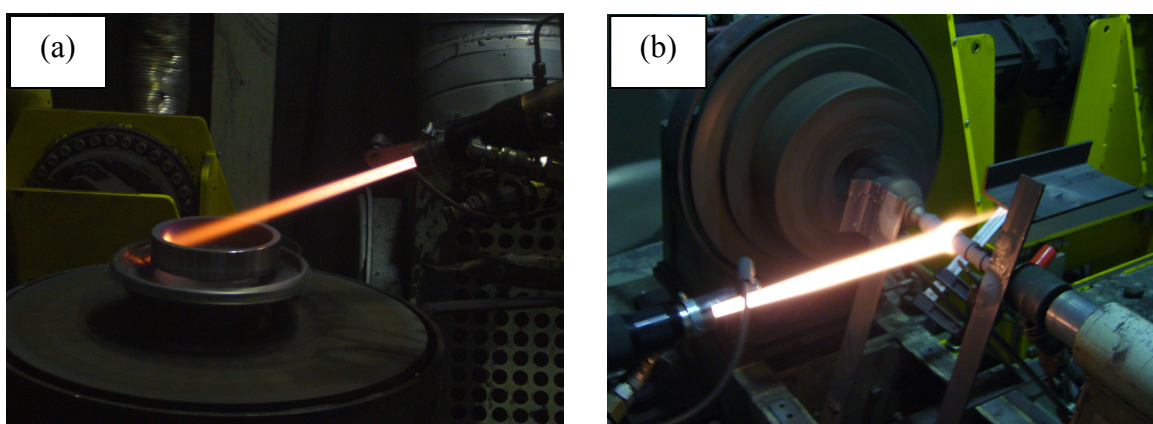


Figura 3.22 Pulverizare din exterior cu ajutorul pistolului CJS: la un unghi de 60° pentru probele de tip inel (a) și pe direcție normală în cazul corpului static alunecător (b)

Procedeu HVOF utilizat a folosit un amestec de combustibil lichid (kerosen), hidrogen, azot și oxigen, alimentate continuu într-o cameră de combustie. Materialul de acoperire sub formă de pulbere a fost injectat în flacără (după un anumit debit) unde a avut loc topirea parțială sau/și totală a acestuia și proiectarea cu viteze foarte ridicate pe suprafața substratului de acoperit.

Având în vedere faptul că acesta este un nou procedeu HVOF, diferit total de cel convențional (suprafețe exterioare), optimizarea parametrilor de pulverizare a fost obligatorie pentru a obține în primul rând straturi cu un grad scăzut de porozitate. Ultima parte a acestui capitol prezintă o astfel de procedură de stabilire a parametrilor optimi de depunere în aceste condiții.

Morfologia straturilor obținute în urma varierii parametrilor (distanța de pulverizare, debite de gaze, utilizarea sau nu a sistemului de răcire și evacuare a reziduurilor), a fost investigată prin analiza transformărilor de fază, a microstructurii și cu ajutorul măsurătorilor de

microduritate. S-a observat în mod clar în timpul încercărilor preliminare că densitatea straturilor, precum și gradul de aplatizare respectiv adeziunea interlamelară, sunt importante în vederea producerii de straturi cu performanțe ridicate și că acestea trebuie să fie prioritare în procesul de optimizare a parametrilor de pulverizare. În plus, s-a demonstrat faptul că pentru fiecare tip de pulbere trebuie aleși alți parametri de proces din cauza diferitelor temperaturi de topire precum și a comportamentului diferit de dozare în cazul unei pulberi fine față de una cu granulație grobă.

Capitolul IV – Rezultate și discuții

Acest capitol este dedicat rezultatelor și discuțiilor referitoare la programul experimental propus, abordând în prima fază microstructurile și duritatea straturilor rezultate, urmate de analiza coeficientului de frecare, rezistența la uzare, finalizându-se cu investigarea comportamentului la coroziune a acestora.

Straturile obținute au fost caracterizate microstructural și corelate cu sistemul de pulverizare, dimensiunea pulberii și cu parametri procesului de pulverizare. Pulberea WC-Co-Cr cu granulația cea mai fină ($-10+2\mu\text{m}$) pare să ofere straturile cu cea mai mare densitate și uniformitate prezentând de asemenea și o eficiență de depunere ridicată în condițiile diametrelor interioare. În schimb, pulberea cu granulație medie ($-25+5\mu\text{m}$) a arătat cel mai mare grad de porozitate în urma procesului de pulverizare, demonstrând faptul că această fracțiune granulometrică nu este recomandată pentru astfel de aplicații și/sau pentru pistoalele ID HVOF. Acest rezultat a putut fi asociat cu distanța de pulverizare prea mică ($\sim 60\text{mm}$) pentru acest tip de pulbere (cu cât pulberea este mai grobă cu atât distanța de pulverizare trebuie să fie mai mare pentru a obține un grad de aplatizare a particulelor cât mai optim), care în astfel de cazuri este dictată de dimensiunea pistolului și de mărimea diametrului ce se dorește a fi acoperit. Toate pulberile de tip WC-Cr₃C₂-Ni au oferit straturi cu microstructuri similare, doar că eficiența de depunere a acestora este mai redusă în comparație cu cea a pulberilor WC-Co-Cr. O rată de depunere la fel de scăzută s-a observat și în cazul pulverizării inelelor din exterior, prin înclinarea pistolului CJS la un unghi de 60° față de direcția normală. Micrografiile MEB precum și analiza structurală (XRD) a tuturor straturilor obținute sunt prezentate în următoarele figuri.

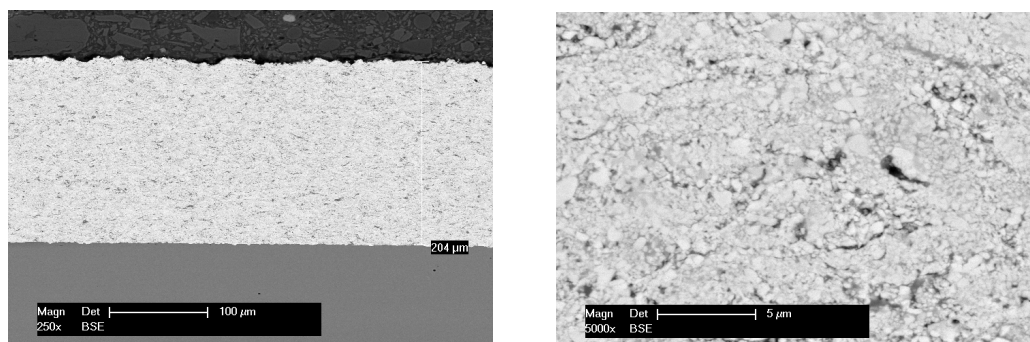


Figura 4.1 Microstructura stratului WC-Co-Cr (pulbere -10+2µm)

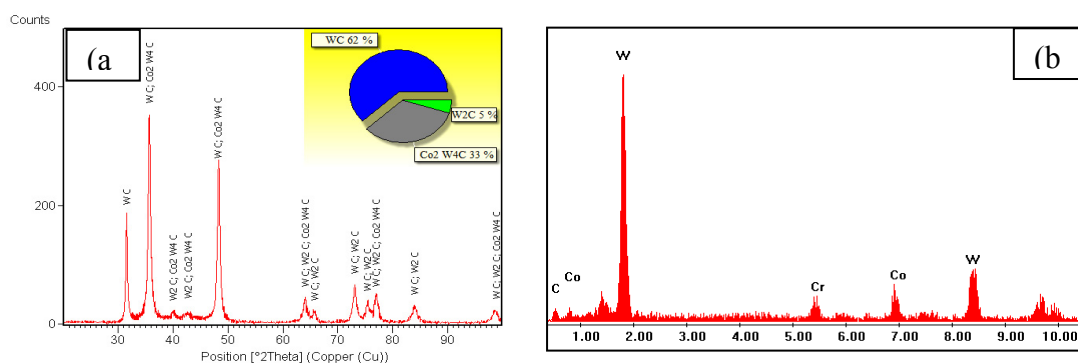


Figura 4.2 Spectrul de difracție cu raze X (a) și analiza de spectroscopie cu energie dispersivă (b) a stratului WC-Co-Cr (pulbere -10+2µm)

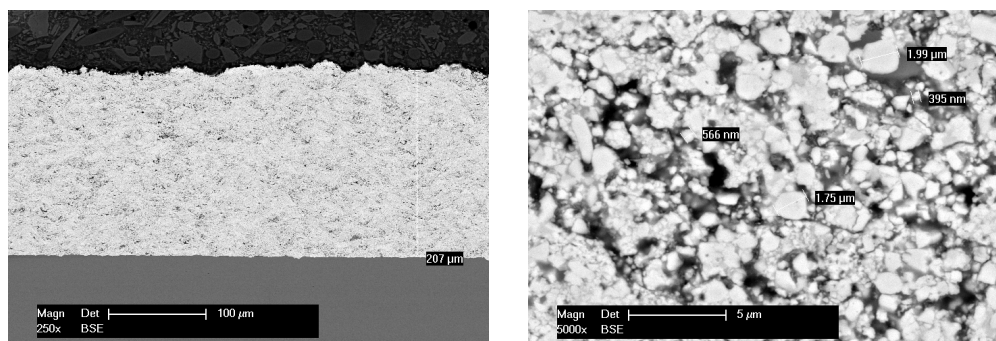


Figura 4.3 Microstructura stratului WC-Co-Cr (pulbere -25+5µm)

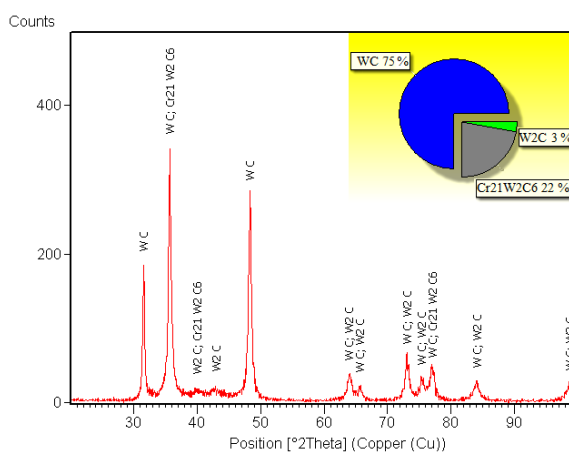


Figura 4.4 Spectrul de difracție cu raze X a stratului WC-Co-Cr (pulbere -25+5µm)

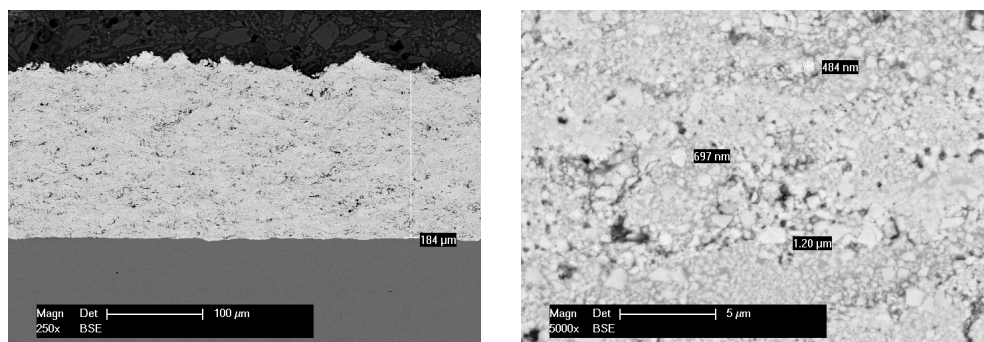


Figura 4.5 Microstructura stratului WC-Co-Cr (pulbere -45+20µm)

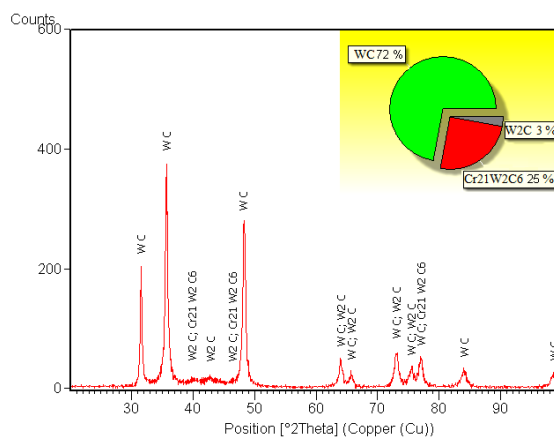


Figura 4.6 Spectrul de difracție cu raze X a stratului WC-Co-Cr (pulbere -45+20µm)

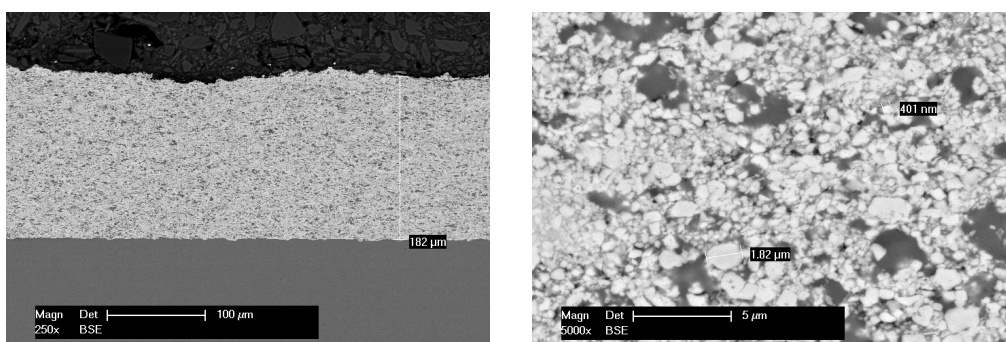


Figura 4.7 Microstructura stratului WC-Cr₃C₂-Ni (pulbere -10+2µm)

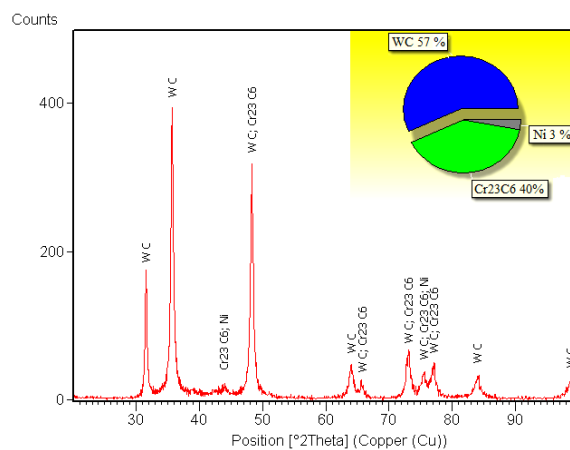


Figura 4.8 Spectrul de difracție cu raze X a stratului WC-Cr₃C₂-Ni (pulbere -10+2µm)

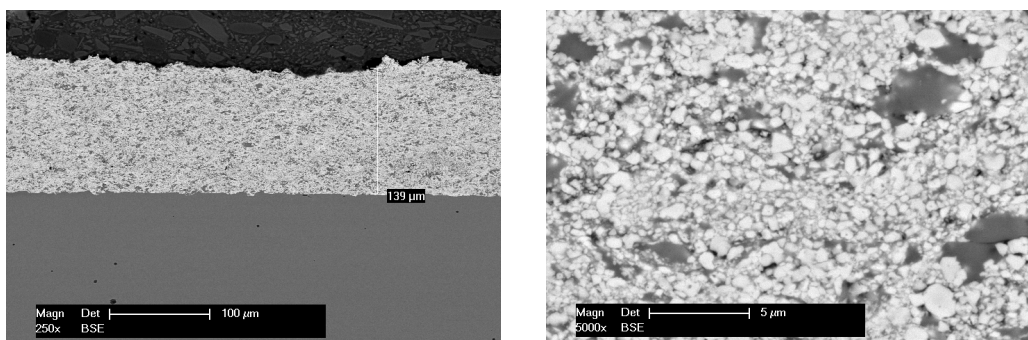


Figure 4.9 Microstructura stratului WC-Cr₃C₂-Ni (pulbere -22+5µm)

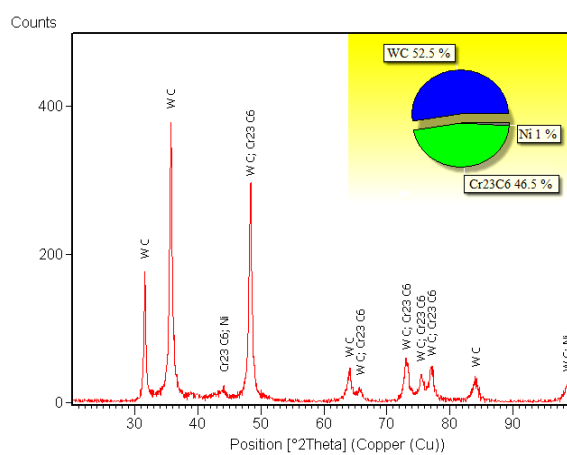


Figura 4.10 Spectrul de difracție cu raze X a stratului WC-Cr₃C₂-Ni (pulbere -22+5µm)

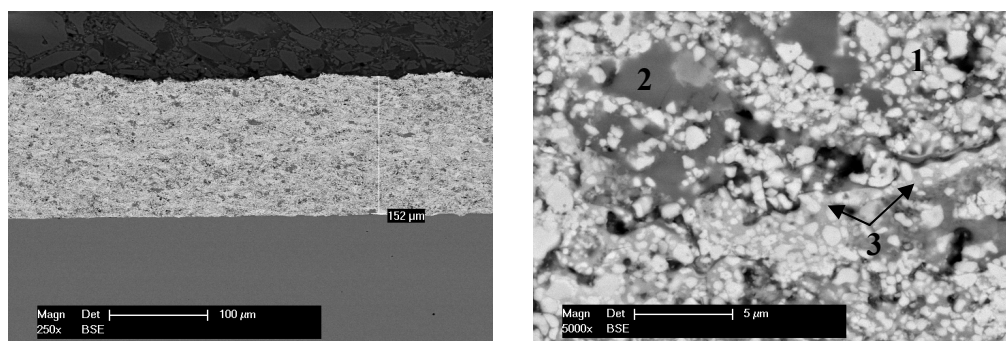


Figura 4.11 Microstructura stratului WC-Cr₃C₂-Ni (-30+5µm)

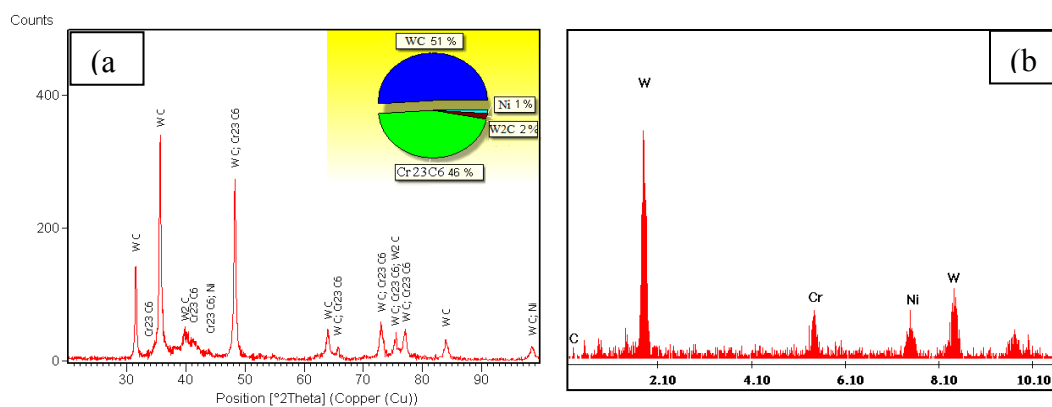


Figura 4.12 Spectrul de difracție cu raze X (a) și analiza de spectroscopie cu energie dispersivă (b) a stratului WC-Cr₃C₂-Ni (pulbere -30+5µm)

În general, toate straturile investigate au prezentat un grad de descompunere a fazei de WC în W_2C foarte scăzut (între 2% și 5%), un rezultat pozitiv, având în vedere că în cazul acestor tipuri de straturi obținute prin metoda HVOF fenomenul de decarburare poate fi foarte pronunțat. Pe baza analizei de spectrometrie cu energie dispersivă s-a confirmat existența fazelor ceramice WC și respectiv $WC-Cr_3C_2$ dispersate într-o matrice de Co-Cr respectiv de Ni (Fig. 4.2 b și 4.12 b). Mai mult decât atât aderența stratului la substrat s-a observat a fi foarte bună, prezentând o interfață lipsită de incluziuni și/sau neregularități.

Microduratea Vickers a straturilor a fost cuprinsă între 980 și 1124 HV_{0,3}. După cum se poate observa, nu s-au înregistrat diferențe semnificative, având în vedere diferitele tipuri de pulberi utilizate pentru procesul de depunere.

În urma testelor „pin on disc”, coeficienții de frecare ai suprafețelor straturilor de WC-Co-Cr au fost înregistrați în jurul valori de $\mu_{mediu}=0,40$, pe când cei ai straturilor de $WC-Cr_3C_2-Ni$ ating valoarea de $\mu_{mediu}=0,7$. Mai mult decât atât, în cazul primelor tipuri de straturi, coeficienții de frecare prezintă în general o evoluție stabilă (Fig. 4.15) în comparație cu straturile $WC-Cr_3C_2-Ni$ a căror coeficienți de frecare sunt foarte instabili, prezentând fluctuații foarte mari (Fig. 4.16). Aceste rezultate au fost corelate cu cantitatea de faze cu structură hexagonală a fiecărui tip de strat, demonstrându-se astfel faptul că straturile cu un conținut mare în carbură de wolfram (fază hexagonală) permit obținerea unor coeficienți de frecare mai scăzuți. Această ipoteză a putut fi corelată și cu alte referințe de specialitate care afirmă că fazele de tip hexagonal conduc la un comportament bun la uzare prin alunecare. Adicional, trebuie menționat faptul că pentru atingerea nivelului de stabilite a coeficientului de frecare, aceste tipuri de straturi necesită atât o distanță de testare mare cât și o intensitate a testului (rotații pe minut) foarte ridicată.

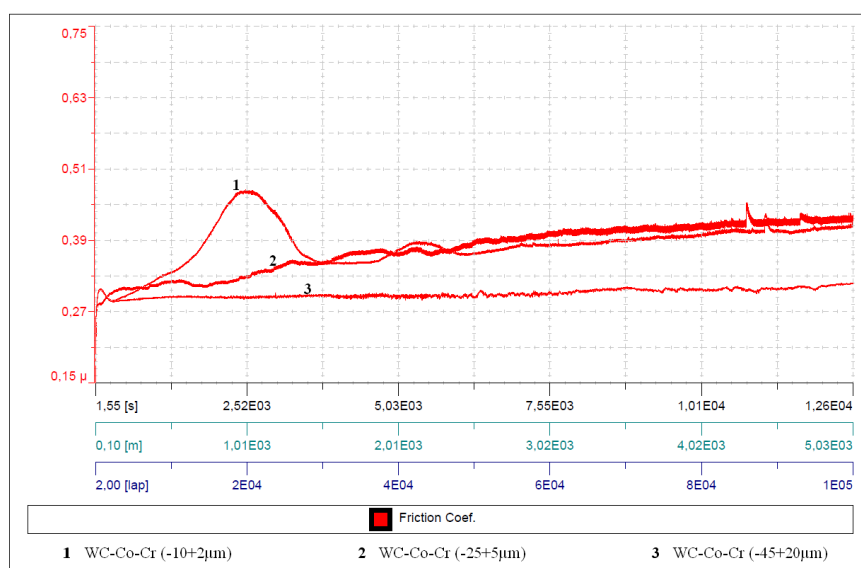
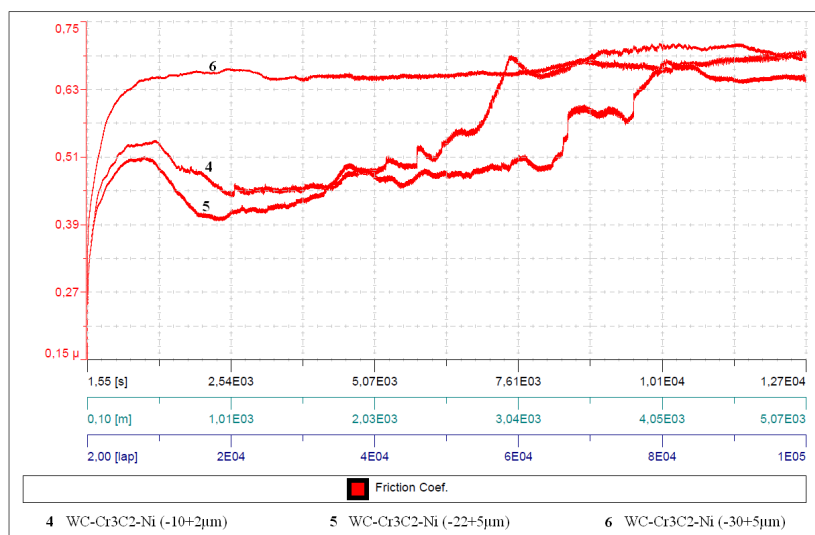


Figura 4.15 Coeficienții de frecare ai straturilor de tip WC-Co-Cr


 Figure 4.16 Coeficienții de frecare ai straturilor de tip WC-Cr₃C₂-Ni

După cum a fost deja menționat în capitolul precedent, rezistența la uzare prin alunecare a straturilor investigate s-a efectuat cu ajutorul noului dispozitiv numit “cylinder on ring”. Testele la uzare au fost conduse aplicând parametri de testare care în prealabil au fost optimizați în scopul evitării uzării premature a corpului static alunecător. Așadar, parametri de lucru optimizați și de asemenea utilizați pe parcursul testelor la uzare, sunt prezentați în tabelul de mai jos. Aceștia au rămas identici atât în cazul testelor în apă cât și a celor în atmosferă (în aer). Cu scopul de a testa comportamentul la uzare a straturilor atunci când se află în contact una față de cealaltă, s-a ales ca pe suprafața corpului static alunecător (counterbody) să fie depus un strat de WC-Co-Cr obținut din pulbere de granulație diferită (fină și grobă), obținându-se astfel două tipuri de corpuri statice.

Table 4.6 Parametri de testare “cylinder on ring”

Corp static alunecător	Sarcina aplicată [N]	Viteza liniară [cm/s]	Viteza de rotație [min ⁻¹]	Frecvența motorului [Hz]	Nr. de rotații complete [lap]	Distanța parcursă [m]	Timpul de testare [s]
strat de tip WC-Co-Cr (10+2µm) (-45+20µm)	80	300	475	15.9	25000	10000	3330

Pentru a putea fi efectuate cele 4 tipuri de combinații stabilite au fost necesare două probe de tip inel acoperite cu același tip de material (pulbere). Pe fiecare inel, s-au obținut câte două urme de uzură (Fig. 4.21) în apă respectiv în aer, utilizând același tip de corp static alunecător (acoperit cu pulbere WC-Co-Cr fină sau grobă, a se vedea în tabelul de mai sus).

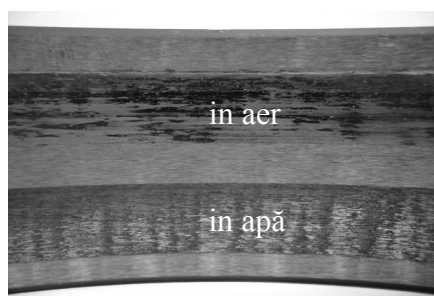


Figure 4.21 Urmele de uzură rezultate în urma testului “cylinder on ring”

Rata de uzare (k) a straturilor testate a fost determinată gravimetric utilizând următoarea formulă de calcul:

$$k = \frac{\Delta m}{F_N \cdot s \cdot \rho} \quad \left[\frac{cm^3}{N \cdot m} \right] \quad (\text{Eq. 1.10})$$

unde:

Δm – diferența de greutate	[g]
F_N – forța normală	[N]
s – distanța parcursă	[m]
ρ – densitatea stratului	[g/cm ³]

Ratele de uzare obținute în urma testului „cylinder on ring” au fost semnificativ mai scăzute în cazul acoperirilor WC-Co-Cr comparativ cu cele WC-Cr₃C₂-Ni în ambele condiții de testare. Acest rezultat a putut fi corelat foarte bine și cu valorile coeficienților de frecare, unde straturile de tip WC-Co-Cr au prezentat un coeficient scăzut de frecare care pare să conducă și la o rezistență ridicată la uzare prin alunecare.

În cazul testelor efectuate în atmosferă, ratele specifice de uzare ale straturilor WC-Co-Cr au fost preponderent negative (Fig. 4.23 și 4.24, histogramele de culoare neagră), acest lucru fiind asociat în principal cu mecanismul de transfer de material de la corpul static pe suprafața interioară a inelului. În contrast, straturile WC-Cr₃C₂-Ni au prezentat rate de uzare mai ridicate, fără existența unor asemenea fenomene de transfer de material. Rezultate similare s-au observat și în condițiile de testare în apă (Fig. 4.28; 4.29).

Toate aceste rezultate au fost atribuite formării și cel mai important aderării sau nu a tribofilmului de grafit pe suprafețele probelor. Aderența tribofilmului s-a dovedit a fi puternic influențată de structura cristalină a straturilor (cu cât rețeaua hexagonal compactă (hcp) este mai predominantă, cu atât aderența este mai bună). Contrar, cantitatea mare de fază cfc, identificată pe suprafața urmelor de uzare în cazul acoperirilor WC-Cr₃C₂-Ni (~70%) duce la generarea unor forțe mari (în special a celor de forfecare), care pot transforma rețeaua hexagonală a grafitului într-una romboedrică. În consecință, tribofilmul aderă slab la suprafața straturilor pe tot parcursul testului, conducând astfel la rate ridicate de uzare.

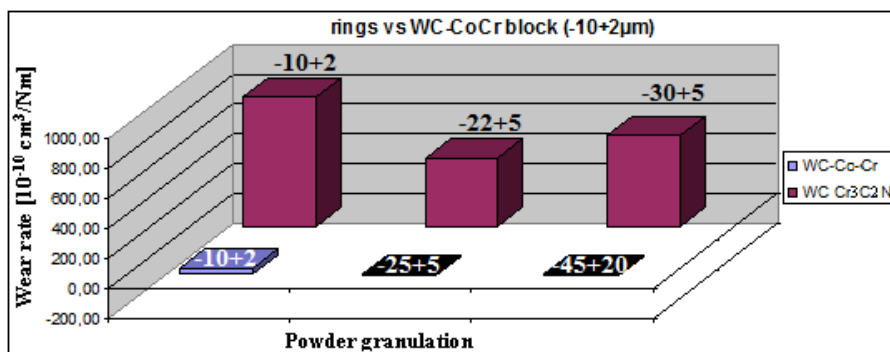


Figura 4.23 Ratele de uzare ale probelor de tip inel vs corp static alunecător WC-Co-Cr (-10+2µm) rezultate în urma testelor în aer

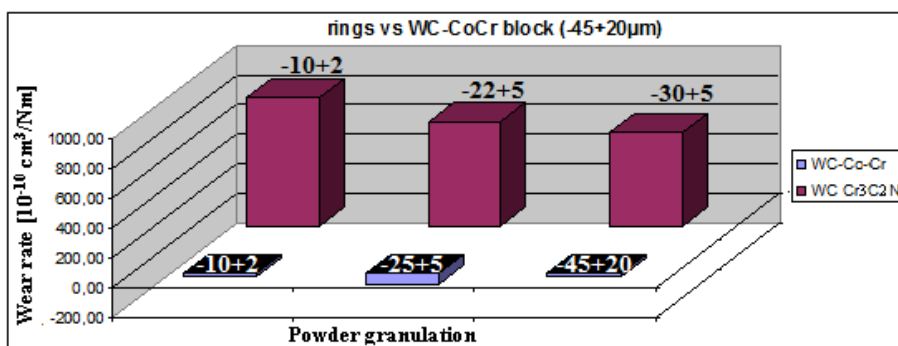


Figura 4.24 Ratele de uzare ale probelor de tip inel vs corp static alunecător WC-Co-Cr (-45+20µm) rezultate în urma testelor în aer

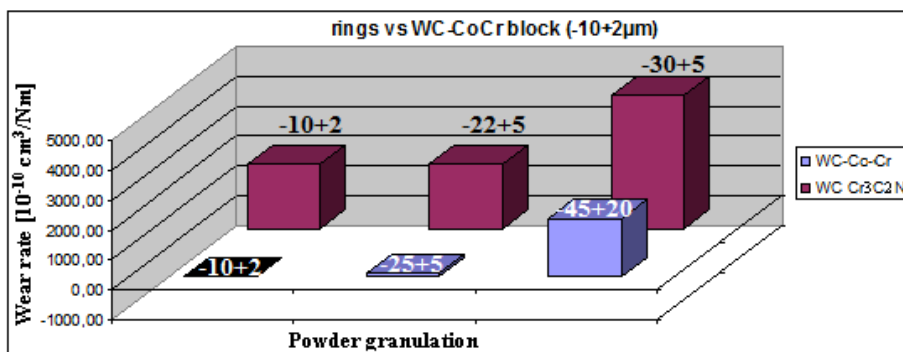


Figura 4.28 Ratele de uzare ale probelor de tip inel vs corp static alunecător WC-Co-Cr (-10+2µm) rezultate în urma testelor în apă

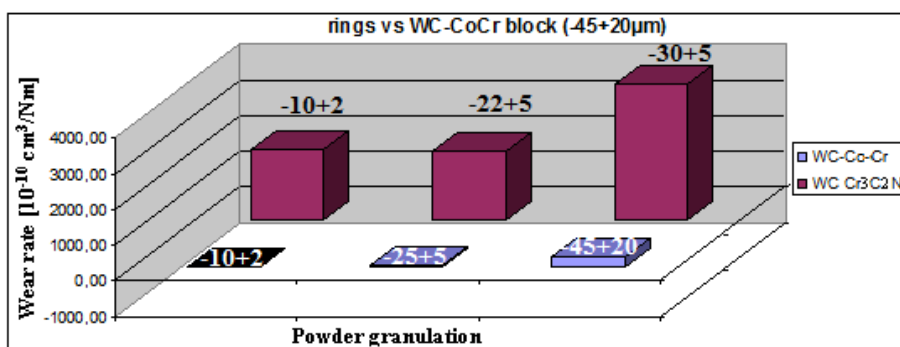


Figura 4.29 Ratele de uzare ale probelor de tip inel vs corp static alunecător WC-Co-Cr (-45+20µm) rezultate în urma testelor în apă

Formarea stratului subțire de grafit (tribofilmului) s-a presupus a avea loc din două motive. Pe de-o parte, datorită existenței carbonului liber separat de particulele de carbură de wolfram în timpul procesului de pulverizare (descompunerea WC în W_2C fără oxidarea totală cu CO_2) și care poate difuza rapid spre suprafața straturilor în timpul testului la uzare datorită diferențelor de temperatură respectiv de concentrație în acest element. Pe de altă parte, în baza teoriei lui Holmbergs și Matthews, unele reacții tribochimice pot avea loc la suprafața în timpul contactului de alunecare putând fi puternic influențate de presiunea locală și de temperatura foarte mare, care în astfel de condiții se poate situa de obicei între 1000 și 2000°C, în special în microzonele de coliziune a asperităților dure ale straturilor. Prin urmare, o posibilă decarburare a fazei WC în timpul testelor de uzare prin alunecare ar putea fi luată în considerare. Doar acest fenomen poate explica cantitatea ridicată de grafit detectată prin difracția de raze X în urma investigării pulberii colectate după finalizarea testelor (Fig. 4.33). Din păcate în timpul desfășurării acestei teze de doctorat, nu a fost disponibil nici un instrument sau metodă de măsurare a temperaturii din zona de contact dintre cele două tribo-corpuri și prin urmare nu s-a putut afirma clar dacă procesul de descompunere a WC în W_2C a avut loc în timpul testelor de uzare. Această perspectivă rămâne ca și o provocare pentru lucrări ulterioare.

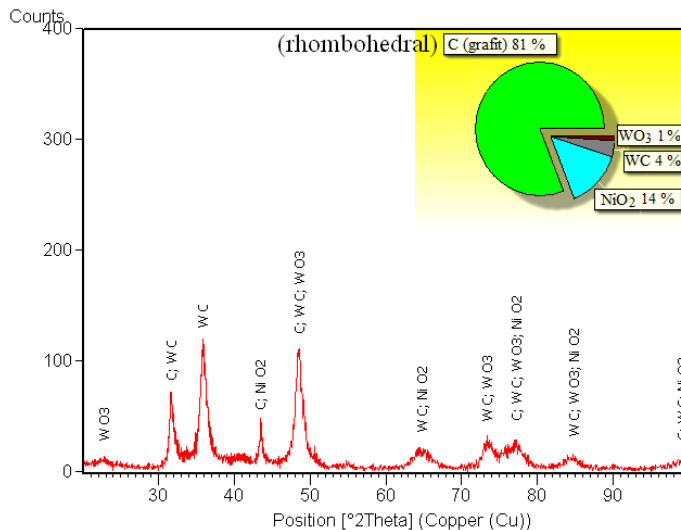


Figura 4.33 Spectrul de difracție cu raze X a pulberii colectate în urma testului la uzare a straturilor de tip WC-Cr₃C₂-Ni

Pentru o mai bună înțelegere a mecanismului de uzare ce are loc în asemenea condiții de testare, figura 4.43 prezintă o imagine schematizată a comportamentului la uzare a straturilor WC-Co-Cr. Acesta este direct influențat de formarea precum și de stabilitatea tribofilmului de la suprafața stratului, ce are în componență atât oxid de wolfram cât și carbon în formă de grafit. În cazul straturilor de WC-Cr₃C₂-Ni, al treilea domeniu prezentat în graficul de mai jos nu există, datorită aderenței foarte slabe a filmului subțire de grafit la suprafață. Acest

domeniu s-a dovedit a fi foarte hotărâtor în comportamentul la uzare a straturilor investigate, asociat fiind cu fenomenul de tranziție de la un grad de uzură sever la unul foarte scăzut odată cu formarea tribofilmului de grafit.

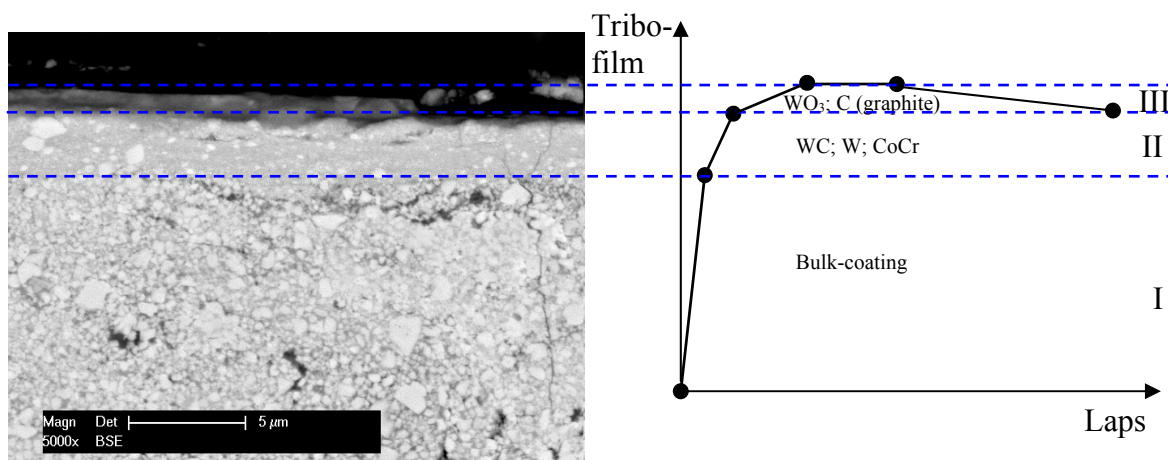


Figura 4.43 Stabilitatea și formarea tribofilmului de grafit pe parcursul testului de uzare

Suplimentar acestor investigații s-a studiat și influența aerului comprimat asupra comportamentului la uzare a straturilor WC-Co-Cr cu ajutorul aceluiași tip de dispozitiv, doar că în loc de corpul alunecător static sub formă de cilindru s-a utilizat o bilă sinterizată de WC-Co în diametru de 6 mm. A fost demonstrat faptul că, în funcție de condițiile de lucru, se pot produce suprafețe autolubrifiante, ce pot conduce la rate de uzare minimale, a se vedea lățimea urmelor rezultate în urma utilizării (Fig. 4.44 b) sau absenței (Fig.4.44 a) aerului comprimat.

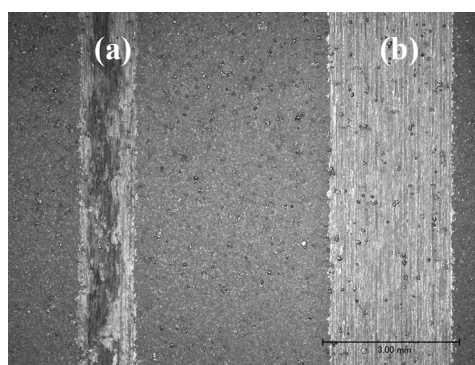


Figura 4.44 Imaginea urmelor de uzură: fără aer comprimat (a) și cu aer comprimat (b)

În ultima parte a acestui capitol s-a abordat comportamentul la coroziune a straturilor, testate potențiodinamic într-o soluție de 1M NaCl. 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. Toate probele au fost polarizate într-un interval de potențial cuprins între -1500+1500 mV aplicat între electrodul de lucru și cel de calomel cu o rată de scanare a potențialului de 10 mV/s.

Rezultatele obținute, după cum se poate observa din figura 4.60, par să aibă o legătură directă cu tipul sistemului (pistolului) HVOF utilizat la depunerea straturilor. Așa cum a fost precizat la începutul acestei sinteze, pulverizarea HVOF pe diametre interioare nu este la fel de „matură” ca și cea convențională (suprafețe exterioare), fapt dovedit și de rezistența mai ridicată la coroziune a straturilor obținute prin intermediul acestei ultime metode (CJS-HVOF gun). O problemă comună în ceea ce privește rezistența la coroziune întâlnită la toate tipurile de compoziții chimice și fracțiuni granulometrice investigate o reprezintă necesitatea obținerii/producerii straturilor de calitate superioară (grad scăzut de porozitate) pentru a elimina orice interacțiune între mediul coroziv și substrat, având ca și consecință creșterea duratei de viață a componentelor ce se doresc a fi protejate. Comportamentul la coroziune al probelor analizate s-a dovedit a depinde în mare măsură de parametri de pulverizare, ce au o influență directă asupra gradului de porozitate al straturilor. Având în vedere cea mai bună rată de coroziune înregistrată, respectiv $60\mu\text{m}/\text{an}$, se poate afirma că totalitatea straturilor investigate oferă o rezistență la coroziune relativ scăzută în cazul expunerii la condiții de testare severe cum ar fi mediul de 1M NaCl. Prin urmare, această tehnică HVOF de protecție a componentelor împotriva coroziunii rămâne totuși o provocare datorită riscului mare de formare în strat a porilor interconectați, ceea ce conduce de asemenea la o estimare foarte dificilă a ratei de coroziune pentru un anumit tip de strat. Din acest motiv, efectul coroziv al mediilor agresive asupra componentelor aflate în exploatare va fi greu de anticipat. Aceste acoperiri pot fi recomandate pentru protecție împotriva coroziunii doar pentru componente care nu prezintă riscul de afectare a altor piese în cazul desprinderii unei părți sau a stratului în totalitate și totodată permite posibilitatea revizuirii și recondiționării acestora fără mari complicații.

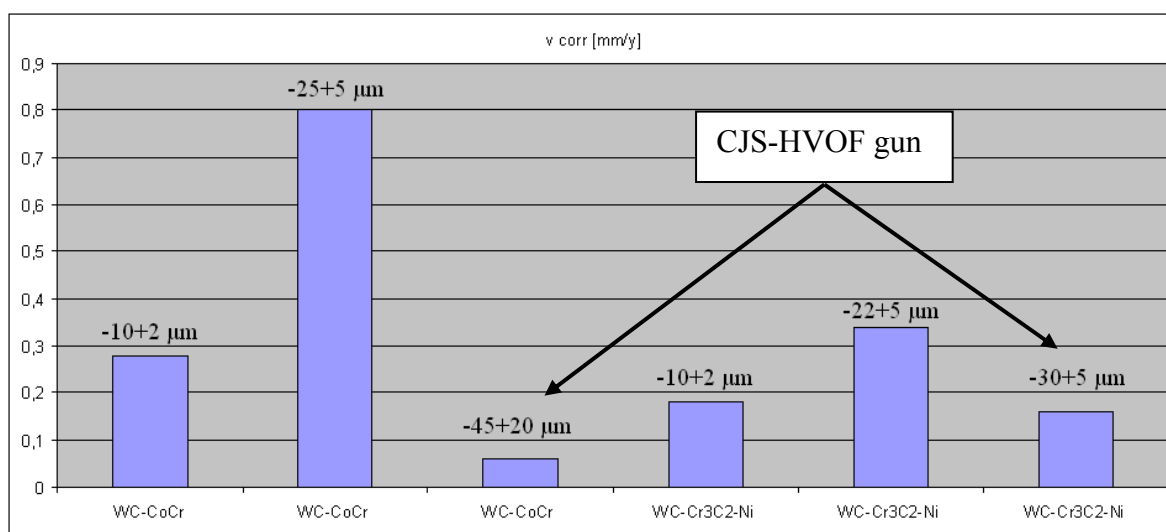


Figura 4.60 Viteza de coroziune (mm/an) a straturilor investigate

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

În cadrul ultimului capitol al tezei de doctorat sunt prezentate concluziile generale, contribuțiile originale și punctate direcțiile viitoare de cercetare pe tematica ce face obiectul acestei lucrări științifice.

Pe baza rezultatelor obținute, s-au putut identifica în prima fază, unele limitări ale procesului de pulverizare pentru suprafețe cilindrice interioare (ID HVOF) și anume: se recomandă îndeosebi utilizarea de pulberi fine; în general nu este o metodă optimă de depunere pe diametre interioare mai mici de 100mm din cauza distanței reduse dintre duza pistolului și suprafața substratului (distanța de pulverizare rămasă este de aprox. 30mm); adâncimea de pătrundere (pulverizare), precum și evacuarea pulberii reziduale pot fi problematice. Adâncimea este limitată în primul rând de lungimea extensiei care susține pistolul, iar în al doilea rând de sistemul de exhaustare. Lungimile standard sunt în general 20-150mm; aceste extensii speciale pot fi fabricate și furnizate de către producătorii de sisteme HVOF în funcție de cerințe. Trebuie menționat faptul că în cazul în care extensia pistolului este prea lungă procesul va avea de suferit din cauza lipsei de rigiditate. Diametrul minim care poate fi acoperit este stabilit de gabaritul pistolului și de granulația pulberii, care are o influență directă asupra distanței de pulverizare.

Cu toate acestea, datorită folosirii pulberilor de granulație fină și a noului pistol ID CoolFlow Mono produs de firma Thermico, care supune componentele doar la solicitări moderate, evitând supraîncălzirea lor, procedeul HVOF pentru diametre interioare a devenit o tehnologie realistă. Mai mult decât atât, acest tip de pistol permite depunerea de straturi cu duritate ridicată și porozitate redusă și foarte important cu un grad scăzut de decarburare a fazei de carbură de wolfram.

Una dintre cele mai importante provocări din cadrul acestei teze de doctorat a fost conceperea și construirea unui stand de testare la uzare prin alunecare (cylinder on ring) care să permită investigarea suprafețelor cilindrice interioare. Acest tribometru s-a dovedit a fi unul foarte util și flexibil în domeniul testărilor tribologice, în special a straturilor pulverizate termic pe diametre interioare. Astfel de teste de uzare sunt foarte valoroase în dezvoltarea eficienței la uzare a acestor tipuri de straturi.

Examinările tribologice au fost efectuate prin analizarea mai întâi a coeficientului de frecare și ulterior a rezistenței la uzare în condiții uscate (în aer) și umede (în apă). Din cauza

incapacității dispozitivului „cylinder on ring” de a măsura coeficientul de frecare, acesta a fost determinat prin folosirea metodei de testare „pin on disc”, conform ASTM G99 și DIN 50324. Adițional, s-a demonstrat că parametrii de testare trebuie aleși cu mare atenție în vederea obținerii unor rezultate reprezentative.

În urma acestor examinări, se poate spune că straturile WC-Co-Cr sunt intrinsec capabile să ofere atât coeficienți de frecare scăzuți cât și rezistență la uzare ridicată. Acest rezultat conferă straturilor o caracteristică deosebită (importantă), pe care doar un număr limitat de materiale o dețin cum ar fi: carbonul, grafitul și anumiți polimeri. Proprietățile tribologice ale acestor straturi sunt semnificativ îmbunătățite de formarea și gradul de aderență a tribofilmului subțire de grafit la suprafața de contact dintre cele două tribo-corpuri. Acest film dens și fin protejează suprafața împotriva deteriorării (avarii) ulterioare, favorizând apariția fenomenului de tranziție de la o rată inițială de uzare ridicată la una de echilibru și relativ mai scăzută. Această afirmație este susținută și de graficele de temperatură a probelor și a mediului de testare rezultate în urma experimentelor.

Potrivit rezultatelor testelor de uzare, se pot selecta care dintre elementele aflate în mișcare se dorește a fi piesa interschimbabilă a unui ansamblu în lucru. De exemplu, atunci când inelul (lagărul) este acoperit cu pulbere fină, iar cilindrul (fusul axului) cu pulbere grobă, cel din urmă este conceput a fi componenta de sacrificiu și va necesita o înlocuire periodică. În plus, componentele acoperite cu straturi obținute din pulberi cu aceeași compoziție chimică și fracțiune granulometrică (în special cu granulație fină) aflate în contact de alunecare vor prezenta de obicei rate de uzare ridicate.

Pe baza tuturor investigațiilor desfășurate în cadrul acestei teze, se poate concluziona faptul că straturile WC-Co-Cr obținute din pulbere fină ($-10+2\mu\text{m}$) constituie cel mai bun compromis între comportamentul la uzare și cel la coroziune atunci când sunt supuse la condiții severe de testare. Mai mult decât atât, aceste tipuri de acoperiri prezintă și o eficiență de depunere optimă în timpul procesului HVOF, minimizând astfel costurile de pulverizare. În baza acestor investigații se evidențiază faptul că această lucrare științifică s-a confruntat cu întrebări esențiale legate de performanțele straturilor depuse termic prin procedeul HVOF pe suprafațate cilindrice interioare. Toate aceste informații și rezultate trebuie documentate astfel încât să poată fi folosite ca o bază de cunoștințe pentru aplicații și cercetări viitoare.

Contribuții originale. Cercetările teoretice și încercările experimentale întreprinse în cadrul lucrării au avut ca rezultat obținerea de straturi cermet depuse prin procedeul HVOF pe suprafețe cilindrice interioare cu proprietăți anticorozive și antiuzare. Pentru îndeplinirea obiectivelor tezei de doctorat a fost conceput și realizat un suport special pentru a asigura probelor condiții de pulverizare cât mai apropiate de cele întâlnite în timpul acoperirii suprafețelor cilindrice interioare. S-a eficientizat procesul de depunere minimizându-se în acest fel atât riscul de descompunere a carburii de wolfram cât și gradul de porozitate a straturilor obținute.

Determinarea comportamentului la uzare a straturilor depuse pe suprafețe interioare a fost posibil datorită dispozitivului de testare „cylinder on ring”, conceput și construit special pentru a depăși această provocare. Prin încercări preliminare în cadrul testelor de uzare prin alunecare, au fost stabiliți și implementați parametri de testare optimi în așa fel încât să permită obținerea unor rezultate semnificative. Astfel s-a atins nivelul de stabilitate a coeficienților de frecare, precum și posibilitatea de a observa ce tip de mecanism de uzare apare în condițiile de exploatare severe, folosind aceleași sau diferite tipuri de straturi de acoperire pe suprafața partenerilor tribosistemului testat. Pe baza acestor rezultate s-au stabilit fenomenele ce au loc în structura straturilor în timpul uzării având ca și consecință formarea în anumite cazuri a unui tribofilm de grafit. Suplimentar au fost stabilite structura și proprietățile produșilor de uzare (wear debris) rezultați și totodată s-au determinat condițiile în care tribofilmul de grafit va adera sau nu la suprafața straturilor. A fost conturată o imagine de ansamblu în ceea ce privește influența atmosferei și/sau a mediului de testare asupra comportamentului la uzare a acestor tipuri de straturi. Prin prescrierea corectă a parametrilor de depunere s-au obținut straturi cermet capabile să asigure cel mai bun compromis între comportamentul la uzare și coroziune în condițiile de testare impuse.

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

- depuneri de straturi pe suprafețe interioare folosind noi tipuri de pulberi (sferoidizate-tratate în plasmă) în vederea posibilității de acoperire a diametrelor mai mici de 100mm, precum și atingerea unor adâncimi/lungimi de pătrundere mai mari de 500mm;
- evaluarea eficienței de depunere a diverselor pulberi în cazul depunerilor pe diametre interioare cu scopul aprecierii costurilor de proces.
- investigarea produșilor desprinși în timpul testării la uzare prin metoda „pin on disc”;

- determinarea coeficienților de frecare a straturilor prezentate în lucrare, sub acțiunea unor forțe normale mai mari de 10N;
- echiparea dispozitivului de testare (cylinder on ring) cu un senzor pentru determinarea coeficienților de frecare, un mijloc de măsurare a temperaturii și un sistem computerizat de înregistrare și analiza a datelor;
- dezvoltarea unui program de analiză computerizată pentru simularea fenomenului și mecanismului de uzare prin alunecare a acestor tipuri de acoperiri;
- determinarea și a altor proprietăți mecanice ale straturilor (ex. adeziune, rezistența la încovoiere, rezistența la tracțiune etc.)
- încercări la uzare prin intermediul metodei „cylinder on ring” folosind alte medii de testare și alte combinații de materiale pentru a urmări în special apariția sau nu a tribofilmului de grafit;
- cercetări suplimentare cu privire la structura instabilă a grafitului în timpul testelor de uzare;
- determinarea rezistenței la coroziune a straturilor cu ajutorul metodei potențiostatice, precum și o analiză mai aprofundată a reziduurilor și a electrolitului.