



TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



Universitatea
Politehnica din Timișoara

Caracteristicile microstructurale, comportamentul la uzare și coroziune a straturilor cermet depuse prin procedee de pulverizare HVOF și HVAF

REZUMAT

Această teză de doctorat a fost elaborată în baza colaborării dintre Universitatea "Politehnica", din Timișoara și Tampere University of Technology din Tampere, Finlanda. Teza a fost susținută la partea experimentală de către firma Fincoat Oy cu sediul în Riihimäki, Finlanda, având ca și domeniul de activitate tematică lucrării și anume depunerea de straturi prin pulverizare HVAF.

În baza punctelor importante ce trebuiesc atinse pe parcursul prezentei cercetări științifice, teza a fost structurată pe 6 capitole și anume: **capitolul 1** reprezintă partea de introducere teoretică care are în conținut tendințe actuale în tehnicile de pulverizare termică, practic "state of the art"-ul tehnicilor de pulverizare utilizate în prezent în industrie cât și cele mai noi echipamente în domeniul de activitate. De asemenea acest capitol tratează importanța pregătirii suprafețelor înainte de procesul de pulverizare termică precum și câteva metode de protecție a straturilor cât și efectele negative ale uzurii și coroziunii asupra componentelor industriale; **capitolul 2** prezintă în detaliu procesele de pulverizare termică utilizate în partea experimentală a acestui studiu, o comparație a acestora, posibilitatea planificării operațiilor de pulverizare termică funcție de obiectivele impuse precum și materialele comerciale utilizate pentru a combate uzura și coroziunea; **capitolul 3** prezintă motivația și scopul lucrării; **capitolul 4** afișează programul experimental referitor la substrat, materialele straturilor, procedeele de depunere incluzând echipamentele de pulverizare cât și parametrii de lucru, metode de investigare și testare; **capitolul 5** este dedicat atât caracterizării straturilor depuse cât și a materialelor de bază sub formă de pulberi precum și a rezultatelor, respectiv discuțiilor obținute în urma experimentelor propuse; **capitolul 6** punctează concluziile generale, contribuțiile originale precum și direcții de cercetare viitoare.

Capitolul 1 Studiu documentar

Pulverizarea termică a prezentat un interes permanent, de la descoperirea procedurii de către M. U. Schoop, până în zilele noastre, atât pentru institutelor de cercetare cât și pentru companiile industriale. Pulverizarea termică este o tehnică de metalizare în care particulele solide sunt topite sau încălzite și proiectate cu viteză ridicată pe o suprafață. Picăturile topite, lovesc noua suprafață se deformează, iar prin suprapunere formează un strat nou protector. Materialele de bază pot fi sub formă de pulbere, sârmă sau tijă. Temperatura ridicată care permite încălzirea materialului de bază și energia cinetică necesare sunt obținute prin arderea unui amestec de gaze în camera de ardere a unui pistol de pulverizare. Pentru ardere se pot utiliza diferite gaze precum etan, propan, acetilenă, hydrogen, etc. sau kerosen, în combinație cu oxigen. De asemenea se pot folosi surse electrice. Grosimea straturilor depuse variază în funcție de aplicație și procesul de metalizare ales. Aderența stratului depus depinde în mare parte de tipul materialului de bază cât și rugozitatea substratului. Procesul de pulverizare termică oferă posibilitatea de a depune aproape orice tip de material incluzând materiale ceramice, materiale plastice, cermeți, metale, etc. Aceste materiale se pot depune pe suprafețe cu temperatură redusă fără a degrada materialul de bază. Datorită utilizării roboților industriali, pistoalele de pulverizare pot fi manipulate cu precizie ceea ce permite depunerea de straturi chiar și pe suprafețe cu o geometrie complexă. Se poate afirma ca avantajele procedurii sunt varietatea mare de materiale care pot fi depuse, depunerea de straturi care se realizează fără o încălzire semnificativă a substratului, ca urmare acesta nu își modifică proprietățile și posibilitatea de a depune straturi noi pe suprafețele componentelor avariate datorită uzurii.

Acest capitol mai abordează considerații generale cu privire la clasificarea proceselor de pulverizare termică, a echipamentelor necesare pentru desfășurarea procesului, tendințe actuale în domeniul de pulverizare termică cu o descriere a celor mai noi tehnici de pulverizare precum pulverizarea în plasmă, cu o mai bună stabilitate a arcului de plasmă; pulverizare în arc electric cu viteză ridicată; pulverizare cu suspensie (sistem dispers solid fluid); depunere sau pulverizare cu laser și pulverizare cu flacără de mare viteză cu aer (High Velocity Air Fuel).

În ultima parte capitolul abordează tehnici de curățare și sablare a straturilor supuse proceselor de pulverizare precum și protejarea suprafețelor sau orificiilor care nu sunt supuse

procesului de pulverizare. De asemenea câteva dintre cele mai importante măsuri de protecție și siguranță sunt prezentate pe scurt cât și considerațiile teoretice ale mecanismelor de uzare și coroziune.

Capitolul 2. Pulverizarea termică HVOF și HVAF

Acest capitol abordează considerații generale cu privire la metodele de pulverizare cu flacără de mare viteză cu oxygen (HVOF) și pulverizare cu flacără de mare viteză și aer (HVAF). Metodele menționate sunt comparate din punct de vedere operațional și se observă că procesul HVAF are un cost operațional redus comparativ cu metoda HVOF datorită utilizării unor gaze precum propan, gaz metan, etc. care sunt combinate cu aer comprimat. Gazele utilizate oferă procedului posibilitatea de a genera o flacără cu o temperatură mult redusă față de procedeul HVOF, care îl situează teoretic între "familia" de procese de pulverizare termică și pulverizare la rece, și poate fi descris ca și "pulverizare cinetică la cald" (warm kinetic spraying). De asemenea este prezentat un plan al unui proces de pulverizare pentru a optimiza metoda de lucru funcție de sistemul de pulverizare, condiții de operare, comportamentul particulelor de material, starea și caracteristicile substratului, caracteristicile lamelelor "splat-urilor" în momentul impactului cât și proprietățile stratului depus. În finalul capitolului sunt menționate câteva tipuri de materiale aparținând unor clase diferite, întrebuințate pentru combaterea uzurii și a coroziunii cât și în aplicații industriale ale acestor materiale.

În urma studiului documentar nu au fost găsite referințe care să trateze subiectul tezei, din punct de vedere al proceselor de pulverizare utilizate, materialelor utilizate cât și testele și investigațiile efectuate. Sunt doar câteva articole prezentate în care sunt studiate materiale de tip WC-10Co-4Cr și Cr_3C_2 -NiCr depuse prin metodele HVOF și HVAF dar nu se studiază în detaliu comparativ microstructura și comportamentul acestora la uzură și coroziune.

Capitolul 3. Scopul lucrării

Scopul lucrării de față s-a concentrat pe obținerea de straturi cu o bună calitate, rezistente la uzură și coroziune cu o descompunere a fazelor redusă în timpul procesului de pulverizare, compatibile cu straturile depuse prin metoda HVOF, dar obținute cu un cost redus.

Obiectivul studiului a fost realizarea unor straturi de acoperire cu compoziții chimice de tip WC-10Co-4Cr, Cr_3C_2 -25NiCr, Cr_3C_2 -37WC-18M respectiv WC-FeCrAl cu o bună rezistență la uzură și coroziune depuse prin metoda HVAF și comparate cu aceleași straturi depuse prin metoda HVOF: A fost de așteptat ca straturile depuse să aibă o microstructură similară sau chiar mai bună comparativ cu straturile HVOF, care pot fi obținute cu un cost de producție redus.

S-au efectuat activități precum analiza microstructurală, determinarea cantitativă a porozității, măsurători de rugozitate și duritate, teste de uzură la alunecare și abraziune. Teste de coroziune efectuate au fost măsurători de potențial în circuit deschis și testul în ceață salină. În final, rezultatele obținute pentru cele două metode de depunere, HVOF respectiv HVAF au fost comparate.

Capitolul 4. Metodica

În prima parte a acestui capitol s-a prezentat metoda de sablare cu abraziv, metodele de pulverizare cât și metodele de investigație ce au fost utilizate în concordanță cu scopul acestei teze de doctorat, după cum sunt prezentate mai jos.

Sablarea cu abraziv este o tehnică indispensabilă procedelor de pulverizare termică. Acest procedeu are ca rol curățarea suprafeței substratului cât și creșterea rugozității asigurând o ancorare mecanică eficientă și o bună aderență a stratului depus. În teză de față alumina "brown fused lumina" a fost folosită ca și mediu abraziv. Morfologia abrazivului este caracterizată de către

particule dure cu forme neregulate cu marginile ascuțite care înlătură cu ușurință particulele din suprafața materialului de bază, oferind o matuire eficientă.

Pulverizarea HVOF a fost realizată utilizând un pistol Diamond Jet Hybrid 2700. Pistolul face parte din generația a III-a de pistoale de pulverizare și poate proiecta particule de pulbere cu o viteză de până la 650 m/s. Pistolul utilizează un amestec de propan și aer în combinație cu oxygen. Pulberea este introdusă axial. Pistolul este răcit cu apă sau aer. Datorită unui consum redus de gaze pistolul este considerat ca fiind unul dintre cele mai eficiente în pulverizarea HVOF.

Pulverizarea HVAF a fost realizată cu ajutorul unui pistol de tip M3 care operează la viteze de până la 700 m/s. Pistolul este răcit cu aer. Este prevăzut cu o cameră de ardere special proiectată pentru combustia de gaze precum propan, propilenă, etc. în combinație cu aer care reduce semnificativ cosurile de producție.

Analiza morfologică și structurală atât a pulberilor utilizate cât și a straturilor obținute a fost realizată cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj (MEB), microscopiei optice (MO), microscopie electronică cu baleiaj cu electroni de câmp (FE-SEM) și a tehnicii de difracție cu raze X. Distribuția particulelor de pulbere s-a determinat cu ajutorul unui difractometru cu laser în mediu umed. Porozitatea a fost cuantificată pe baza mai multor imagini MEB cu magnificații de 1000x. S-au efectuat măsurători de duritate în secțiune, respectiv rugozitate pe suprafața straturilor depuse.

Testul de abraziune a fost determinat prin intermediul metodei "rubber wheel abrasion test". S-au determinat pierderea de material, iar suprafața uzată a fost studiată cu ajutorul unui profilometru. Coeficientul de frecare al straturilor a fost determinat prin intermediul metodei "pin-on-disk". Morfologia urmei a fost studiată cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj, iar pierderea de material a fost detectată cu ajutorul unui profilometru.

Comportamentul la coroziune a fost analizat prin măsurători de potențial în circuit deschis "open cell potential measurements" cât și prin intermediul metodei în ceață salină "salt spray test".

Capitolul 5 Rezultate și discuții

În partea de început al acestui capitol sunt prezentate familiile de pulberi folosite (WC-10Co-4Cr, Cr₃C₂-NiCr, CrC-37WC-18M respectiv WC-15FeCrAl) care 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. Distribuția particulelor de pulbere s-a determinat cu ajutorul unui difractometru cu laser în mediu umed pentru a determina intervalul în care se încadrează particulele de pulberi folosite. În tabelul 5.1 sunt prezentate pulberile folosite cât și denumirea acestora, compoziția chimică, dimensiunea particulelor de pulbere și producătorul.

Straturile obținute au fost caracterizate microstructural și corelate cu sistemele de pulverizare, și dimensiunea particulelor de pulbere. Straturile obținute din familia de pulberi WC-10Co-4Cr depuse prin metodele HVOF respectiv HVAF dovedesc o bună aderență la substrat și prezintă forme neregulate de WC înglobate în strat. Diferențe se pot observa în matricea metalică. Straturile depuse prin metoda HVAF prezintă o retenție mai mare a zonelor bogate în Cr, cu compoziție similară pulberii folosită ca material de bază. Folosind pulberi fine pentru obținerea de straturi HVAF pe bază de WC-10Co-4Cr se pot observa diferențe favorabile în comparație cu aceleași straturi depuse prin metoda HVOF în ceea ce privește duritatea, suprafața mai netedă a stratului depus și o reducere a nivelului de porozitate.

Folosind pulberea pe bază de Cr₃C₂-37WC-18M se pot obține straturi dense cu o bună aderență la substrat care prezintă forme neregulate ale WC ceea ce înseamnă ca carbura nu a prezentat un grad de descompunere foarte ridicat. Straturile depuse prezintă trei tipuri de zone, o zonă luminoasă caracteristică carburii de wolfram, o zonă gri închis caracteristică carburii de crom iar a treia zonă cu o nuanță de gri deschis este caracteristică matricei metalice. Acest fapt este atestat și de către analiza de spectrometrie cu energie dispersivă. Diferențe în nuanțe se datorează decarburării care a avut loc în timpul procesului de pulverizare. Folosind pulbere mai fină, stratul HVAF prezintă o suprafață mai netedă și un strat cu porozitate scăzută față de stratul HVOF.

Toate straturile HVOF investigate au prezentat un grad de descompunere a carburilor și au dus la formarea de noi faze. Pe baza analizei de spectrometrie cu energie dispersivă s-a confirmat existența fazei ceramice W_2C în straturle pe bază de WC, indicând descompunerea carburii. Acest lucru însă nu se observă în straturile depuse prin metoda HVAF, fapt confirmat și de către analiza de spectrometrie cu energie dispersivă, indicând transformări de faze nesemnificative, iar spectrele de difracție fiind comparabile cu cele ale pulberilor. Acest lucru se datorează unei temperaturi reduse în timpul procesului de pulverizare HVAF.

În urma testului de uzură prin abraziune s-a observat că majoritatea straturilor depuse prin metoda HVAF au un comportament mai bun la uzură abrazivă. De unde se poate deduce faptul că rezistența la uzură prin abraziune crește cu reducerea descompunerii carburii în timpul procesului de pulverizare. Straturile HVAF au suferit în urma testului pierderi de material reduse comparativ cu straturile HVOF. Pierderile de material au fost cauzate în urma microașchierii, produsă de către particulele dure de abraziv cât și material îndepărtat precum și smulgerea particulelor dure de carbură. Profilul suprafețelor erodate indică un comportament al stratului HVAF mai bun față de stratul HVOF, cu asperități reduse.

În urma testelor „pin-on-disk”, coeficienții de frecare ai suprafețelor straturilor HVAF depuse cu pulberi mai fine au valori similar straturilor HVOF și prezintă o evoluție stabile. Dintre straturile depuse cele pe bază de WC au avut un coeficient de frecare mai scăzut datorită durităților ridicate. În general straturile depuse prin metoda HVAF au prezentat rate de uzare mai ridicate. Acest lucru se poate datora durității reduse în comparație cu straturile HVOF, care sunt mai dure datorită procesului de pulverizare la o temperatură mai ridicată în urma căruia are loc formarea de faze dure, dar fragile. Pe suprafețele probelor, s-a format un tribofilm care a ajutat la scăderea ratelor de uzare. Pe suprafața straturilor HVOF tribofilmul este mai evident, datorită apariției grafitului și oxizilor din timpul testului în urma contactului dintre bilă și strat. Acest lucru conduce la creșterea temperaturii la interfața bilă-substrat care contribuie de asemenea la oxidarea particulelor de material dislocate în urma testului. Aceste particule dislocate, practic, aderă la suprafața substratului și a bilei, ceea ce transformă tipul de uzură existent la începutul testului, într-o uzură abrazivă. Particulele dislocate contribuie la lărgirea porilor existenți în strat, în care sunt depuse o parte din materialul îndepărtat.

Îndepărtarea de material, formarea de microfisuri și a canelurilor în fazele cu o duritate relative scăzută se pot observa din morfologia urmei uzate la magnificație ridicată. De asemenea a avut loc dislocarea fazei dure, a carburii de WC.

În ultima parte a acestui capitol s-a abordat comportamentul la coroziune a straturilor fiind efectuate măsurători de potențial în circuit deschis. Cu această metodă se testează densitatea și comportamentul la coroziune a straturilor depuse. Celula electrochimică utilizată a constatat dintr-un tub cu diametrul de 20 mm lipit pe suprafața stratului care ulterior a fost umplut cu un electrolit cu o concentrație de 3.5% NaCl. S-au efectuat măsurători la 7/14/21/28 de zile utilizând un multimetru și un electrod de referință Ag/AgCl.

Rezultatele obținute par să aibă o legătură cu metodele de pulverizare utilizate cât și tipul pulberilor folosite. O problemă des întâlnită în ceea ce privește rezistența la coroziune la multe compoziții chimice și fracțiuni granulometrice reprezintă gradul de porozitate cât și grosimea stratului depus. Din studiu, se poate observa faptul că rezistența la coroziune a straturilor pe bază de WC-10Co-4Cr depuse prin metoda HVAF crește odată cu utilizarea pulberilor fine și scăderea gradului de porozitate.

Al doilea test de coroziune efectuat a fost cel în ceață salină. Testul s-a efectuat conform stasului ASTM B117 folosind o cameră specială. Probele au fost vopsite pentru a permite doar contactul dintre mediul coroziv și stratul depus prin pulverizare termică, astfel s-a protejat substratul. Pentru test a fost utilizată o soluție de 5% NaCl și o expunere de 96h la o temperatură de 35 °C.

Rezultatele testelor de coroziune în ceață salină indică faptul că straturile HVAF au un comportament mai bun la coroziune față de straturile HVOF. Acest fapt se poate datora unei reacții a ceței saline cu o concentrație mare de NaCl, la o temperatură ridicată față de temperatura camerei, cu

straturile HVOF care datorită unei temperaturi mai mari de pulverizare contribuie la formarea de noi faze care se pare ca oxidează într-un timp mai scurt.

Capitolul 6. Concluzii, contribuții generale și direcții viitoare de cercetare

În cadrul ultimului capitol sunt prezentate concluziile generale, contribuțiile originale și sunt menționate câteva direcții viitoare de cercetare pe tema studiată care face obiectul acestei lucrări științifice.

Lucrarea de față prezintă cercetări întreprinse asupra straturilor cermet din familia WC-10Co-4Cr, Cr₃C₂-25NiCr, Cr₃C₂-37WC-18M respectiv WC-FeCrAl, în vederea obținerii unor straturi depuse prin metoda de pulverizare HVAF comparabile din punct de vedere microstructural cât și din punct de vedere al rezistenței la uzură și coroziune cu straturile HVOF depuse din aceleași materiale, da la un cost de producție scăzut.

Procedeele de pulverizare amintite au fost analizate, comparate, iar morfologia, caracteristicile mecanice, comportamentul la uzură și coroziune a straturilor cermet au fost comparate cu scopul de a cerceta dacă pulverizarea prin metoda HVAF poate fi o alternativă mai ieftină metodei HVOF.

Scopul lucrării a fost găsirea unei metode de pulverizare mai ieftine care permite depunerea de straturi de tip cermet pe bază de WC și CrC cu proprietăți similare straturilor depuse prin metoda HVOF: În acest scop, opt straturi au fost depuse prin cele două procedee și comparate, iar rezultatele sunt prezentate mai jos.

- Pulverizare cu flacără de mare viteză oferă posibilitate obținerii unor straturi dense cu grad scăzut de porozitate;
- Din punct de vedere microstructural straturile HVAF și HVOF prezintă morfologie similară;
- Folosind pulberi fine se pot depune straturi HVAF cu grad de porozitate, duritate ridicată, suprafață mai netedă comparativ cu straturile HVOF depuse din același material de bază;
- Una dintre caracteristicile de bază ale procedurii HVAF este o descompunere nesemnificativă a carburii în timpul procesului de pulverizare, ca urmare nu are loc o degradare a fazelor ceea ce este confirmat și de către spectrele de difracție cu raze X;
- În straturile HVAF pe bază de WC se poate constata absența W₂C;
- Rezistența la uzare prin abraziune crește odată cu reducerea descompunerii carburii în timpul pulverizării motiv pentru care straturile HVAF au un comportament mai bun la acest tip de uzare. Decarburarea nu are loc datorita unei temperaturi relativ reduse în timpul procesului de pulverizare HVAF;
- Datorită vitezei de testare și aplicarea unei forțe fără lubrifiant uzarea de alunecare în timpul testului "pin-on-disk" devine uzare de abraziune. Particulele de materialul îndepărtat aderă la urmele de uzură și contribuie la formarea canelurilor. O parte din particulele dislocate sunt cuprinse la interfața dintre bilă și strat acționând ca un material abraziv care provoacă daune. Materialul îndepărtat în mare parte constituit din matricea metalică a stratului testat care oxidează precum și carburi dislocate;
- În câteva cazuri straturile HVAF au prezentat comportament la uzură similar straturilor HVOF cu coeficient de fricțiune constant;
- Straturile HVAF depuse din pulberi fine pasivează fiind mai nobile față de substrat și au o rezistență la coroziune mai bună față de straturile HVOF
- Măsurătorile de potențial în circuit deschis indică faptul că straturile HVAF au comportament similar la coroziune față de straturile HVOF; Aceste măsurători fiind influențate de gradul de porozitate, materialul stratului, rugozitatea stratului și de către o forță de adeziune mai mare între grăunți.
- Testele de coroziune în ceață salină indică faptul ca straturile HVAF au un comportament mai bun la acest tip de coroziune în care nu doar rugozitatea stratului contează și gradul de porozitate ci și reacția într-un mediu salin cu o concentrație mai mare de NaCl la o

temperatură ridicată cu noile faze formate din timpul procesului de pulverizare HVOF, datorate decarburării respectiv procesului de oxidare.

- Straturile WC-FeCrAl au un comportament scăzut la coroziune în ceață salină;
- Din acest studiu se poate concluziona că folosind metoda de pulverizare HVAF se pot depune straturi cermet pe bază de WC și CrC cu caracteristici și proprietăți similare sau comparabile cu straturile depuse prin metoda HVOF, dar în același timp pot fi obținute la un cost de producție redus datorită utilizării oxigenului ca și combustibil.

Contribuții originale

Luând în considerare obiectivele propuse precum și rezultatele obținute, dintre contribuțiile personale se pot menționa:

- Studiu documentar cu privire la direcțiile actuale ale proceselor de pulverizare termică incluzând noi procese cât și echipamente tehnologice de ultimă oră;
- Studiul straturilor de tip cermet depuse prin metoda HVAF și compararea rezultatelor cu straturi HVOF obținute din pulberi similare;
- Selecția de pulberi, planificarea și organizarea tuturor experimentelor, efectuarea în cea mai mare parte a testelor în cadrul Tampere University of Technology, Tampere, Finlanda sub îndrumarea lui Petri Vuoristo și Kari Niemi;
- Redactarea lucrării de față;
- Utilizarea de pulberi precum WC-10Co-4Cr și Cr_3C_2 -25NiCr precum și pulberi noi Cr_3C_2 -37WC-18M respectiv WC-FeCrAl;
- Distribuția de particule de pulbere utilizând un difractometru cu laser de tip Sympatec Helos;
- Prepararea probelor metalografice cât și probe pentru XRD, măsurători de rugozitate și duritate;
- Analiza morfologică și structurală atât a pulberilor utilizate cât și a straturilor obținute, realizată cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj (MEB), microscopiei optice (MO);
- Tehnici de difracție cu raze X;
- Testul de abraziune prin intermediul metodei "rubber wheel abrasion test" după care s-a determinat pierderea de material, iar suprafața uzată a fost studiată cu ajutorul unui profilometru;
- Determinarea comportamentului la uzare prin alunecare al straturilor prin intermediul metodei "pin-on-disk". Morfologia urmei a fost studiată cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj, iar pierderea de material a fost detectată cu ajutorul unui profilometru;
- Determinarea comportamentului la coroziune prin măsurători de potențial în circuit deschis "open cell potential measurements".

În cadrul acestei lucrări s-au putut trasa câteva direcții viitoare de cercetare cum ar fi:

- Folosirea de pulberi fine de tip cermet, pulberi nanostructurate ca material de bază pentru straturile HVAF;
- Utilizarea unor substraturi din materiale diferite;
- Optimizarea parametrilor de lucru HVAF pentru a reduce gradul de porozitate din straturi și îmbunătățirea comportamentului la coroziune;
- Cercetări asupra comportamentului la coroziune a materialelor de tip cermet și testarea în medii agresive;
- Utilizarea pulberilor pe bază de WC lipsite de Co cu impact benefic asupra mediului înconjurător;