

Caracterizarea microstraturilor ceramice depuse prin pulverizare termică și retopite cu fascicule de energie concentrată

Characterization of ceramic microlayers deposited by plasma spraying and remelted by concentrated energy beams

D.R. Pascu, M. Pascu, V. Birdeanu, S. Drăgoi
ISIM Timișoara, România

Cuvinte cheie

Microstrat ceramic, pulverizare termică cu plasmă, fascicule de energie concentrată, microstructură, eroziune cavitațională

1. Generalități

Dezvoltarea științei și tehnologiei în domeniul ingineresc a impus crearea de materiale ceramice avansate care să poată fi utilizate în condiții deosebite, de exemplu, la solicitări complexe la temperaturi și presiuni ridicate, la uzură, în medii corozive etc. Astfel, s-au dezvoltat familii de materiale avansate eterogene având prețuri de cost competitive din punct de vedere economic, mase inerțiale reduse și caracteristici de exploatare similare pieselor realizate din materiale metalice omogene [1].

Ieșirea din exploatare a unor componente industriale este cauzată în primul rând, de acțiunea combinată a trei fenomene: uzura, coroziunea și oboseala. Aceste fenomene se manifestă în general în stratul de suprafață al componentei, unde solicitările sunt mai complexe decât în miez.

Domeniul „Ingineriei suprafețelor”, ca știință tehnică menită să promoveze o nouă strategie în proiectarea de produse utile (scule, piese, componente, etc.) se dezvoltă într-un ritm rapid. Potrivit acestei abordări, piesele sunt concepute ca sisteme compuse din două elemente și anume:

- microstratul de acoperire a suprafeței componentei,
- substratul componentei (miezul componentei).

Aceste două elemente trebuie să fie astfel proiectate încât să devină solidare asigurând caracteristici structurale, mecanice și funcționale superioare celor specifice materialelor metalice originale.

Abordarea dezvoltării de noi materiale și microstraturi plurifuncționalizate cu caracteristici îmbunătățite în ceea ce privește solicitările tribologice (uzare) și de eroziune cavitațională are la bază depunerea de microstraturi de acoperire pe substraturi de titan și aliaje de titan a unor tipuri de materiale performante (ceramice) în proporții variate (amestecuri) folosind pulverizare termică în jet de plasmă, urmată de retopiri, cu fascicule de energie concentrată (fascicul de electroni, fascicul laser).

Caracterizarea structurală și mecanică a acestora, completate cu modelarea și optimizarea parametrilor de proces, contribuie la dezvoltarea cunoașterii științifice și tehnice în acest domeniu.

Keywords

Ceramic microlayer, plasma thermal spraying, concentrated energy beams, microstructure, cavitation erosion

1. Generalities

The science and technology development in the engineering field imposed the creation of new, advanced ceramics, which can be used in special conditions, for example, to complex stresses at high pressure and temperature, to wear, also in the corrosion environments. So, the new families of advanced materials were developed. These materials have good prices, lower weight and similar characteristics with the same components made of homogeneous metallic materials [1].

The industrial components out of service are due to the complex action of three phenomena: wear, corrosion and fatigue. Generally, these phenomena appear in the surface layer of the components, where the stress is stronger than in the core.

“Surface engineering” field, as technical science, has the aim to promote a new strategy in the designing of useful products (tools, pieces, components, etc.), having a fast development. In this vision, the pieces are the systems made of two main elements:

- covering microlayer of the component surface,
- component sublayer (component core).

These two elements must be designed to be one piece, and to have better structural, mechanical and functional characteristics than the same characteristics of the original metallic materials.

The development of new materials and multifunctional microlayers, having improved characteristics of wear and cavitation erosion resistance, is based on the microlayers deposition on the titanium and titanium alloys sublayers of advanced materials such as ceramics. These ceramic materials are deposited by plasma thermal spraying, followed by remelting with concentrated energy beams (electron beam, laser beam).

The structural and mechanical characterization of these microlayers, and the process modelling and optimization bring an important contribution to the development of scientific knowledge in this field.

2. Caracterizarea microstraturilor de acoperire performante

Microstraturile de acoperire realizate din materiale ceramice au structură complexă, rezistentă la acțiunea de eroziune cavitațională specifică mediului de lucru, respectiv la uzare prin frecare uscată [2].

Factorii principali ce influențează posibilitățile de realizare a microstraturilor de acoperire din materiale ceramice și amestecuri de ceramice sunt:

- evaluarea unor procedee de pulverizare termică cu laser a materialelor ceramice pe substraturi metalice, ca alternativă la tratamentele termice superficiale (nitrurare ionică, cementare, etc.);
 - morfologia structurii microstraturilor de acoperire depuse prin procedee moderne, în vederea studierii efectelor particulelor de fază secundare și terțiare asupra caracteristicilor structurale ale substratului de bază;
 - modelarea fenomenologică a reacțiilor de interfață microstrat-substrat dezvoltate în procesele de pulverizare termică cu plasmă și la retopirea cu fascicule de energie concentrată pe baza transformărilor structurale polimorfe.
- Parametrii de performanță ai microstraturilor de acoperire din materiale ceramice urmăresc:
- creșterea durității acestora corelată cu rezistența ridicată la uzare, eroziune cavitațională și la coroziune în medii specifice;
 - creșterea rezistenței mecanice la încercarea de smulgere a microstraturilor de acoperire;
 - creșterea stabilității termodinamice și dimensionale corelată cu proprietățile de dilatare și conducție adecvate;
 - evitarea formării rețelelor de pori și implicit scăderea porozității generale;
 - creșterea competitivității economice la scară industrială.

Principalele riscuri privind realizarea microstraturilor de acoperire folosind ceramicele ca materiale performante se referă la:

- realizarea de interfețe necorespunzătoare privind aderența microstrat-substrat, defecte de continuitate, prezența microfisurilor și a microporozității accentuate;
- segregarea după densitate a pulberilor ceramice netopite și a compușilor intermetalici dispersați neuniform în zona de aderență;
- prezența tensiunilor interne remanente ale căror valori pot depăși uneori limita de curgere a substratului metalic, ceea ce conduce la degradarea sistemului substrat-microstrat;
- obținerea unei aderențe necorespunzătoare între elementele sistemului substrat-microstrat.

3. Procedeele de pulverizare termică cu plasmă folosit și retopirea microstraturilor obținute cu fascicule de energie concentrată

În vederea realizării microstraturilor de acoperire din materiale ceramice s-au ales combinații de materiale ceramice oxidice pe bază de ZrO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 dopate cu oxizi de Y_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , CaO și MgO , [3]. Pulverizarea termică în jet de plasmă a materialelor ceramice alese, în variantele A...E, prezentate în tabelul 1, s-a realizat prin procedeul PLASMA JET ARC (PJA), al cărui principiu este prezentat în figura 1.

Procedeul PJA realizează pulverizarea termică cu jet de

2. Advanced microlayers characterization

The covering microlayers performed from ceramics have a complex structure, and a good behaviour to wear and cavitation erosion by dry friction [2].

The main factors, which influence the covering microlayers performed from the ceramics or ceramics mixtures are:

- evaluation of plasma spraying processes of the ceramics on the metallic sub-layers, as alternative to the surface thermal treatments (ion nitriding, carburizing, etc.);
- morphology of the microlayers structures deposited by modern processes, in order to study the effect of secondary and tertiary phases particles on the structural characteristics of the base sublayer;
- modelling of the interface reactions, microlayer-sublayer, developed during the plasma spraying processes and during the remelting with concentrated energy beams, based on the polymorphous structural transformations.

The quality parameters of the covering microlayers have the aim:

- to increase the hardness in correlation with the high resistance to wear, to cavitation erosion and to corrosion in specific environments;
- to increase the mechanical resistance in the pulling test of the covering microlayers;
- to increase the thermodynamic and dimensional stability in correlation with the expansion and conducting properties;
- to avoid the forming of pores lattices, in order to decrease general porosity;
- to improve the economical competitiveness in industry.

The main risks to obtain the covering microlayers, using ceramics as advanced materials, are:

- performing bad interfaces concerning the adherence microlayer-sublayer, continuity defects, appearance of microcracks and micropores;
- segregation of the unmelted ceramic powders and of the intermetallic compounds, dispersed non-uniformly in the adherence zone;
- presence of residual internal stresses, having values higher than the yield point of the metallic sublayer, which leads to the damaging of the sublayer-microlayer system;
- obtaining a bad adherence between the elements of the sublayer-microlayer system.

3. Plasma thermal spraying and remelting of the obtained microlayers with concentrated energy beams

In order to perform the covering microlayers from ceramics, the combinations of oxide ceramics based on ZrO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 doped with Y_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , CaO and MgO were chosen [3]. The plasma thermal spraying of the chosen ceramics using the versions A...E, presented in Table 1, was performed by the procedure named PLASMA JET ARC (PJA). The principle of this procedure is shown in Figure 1.

The procedure PJA performs the thermal spraying with plasma jet, 1, produced by the electric arc, 2, ignited between the cathode, 3, and the anode 4. The system has also the supply source, 5. Plasma jet is projected with high speed by plasma gas, 6, ($Ar + 6\% H_2$), on the metallic sublayer, based on titanium.

plasmă 1, produs de arc electric 2, amorsat între electrodul catod 3 și duza anod 4, alimentat de la sursa de current 5 și proiectat cu viteză ridicată de gazul plasmagen, (Ar + 6% H₂) 6, pe direcția substratului metalic pe bază de titan.

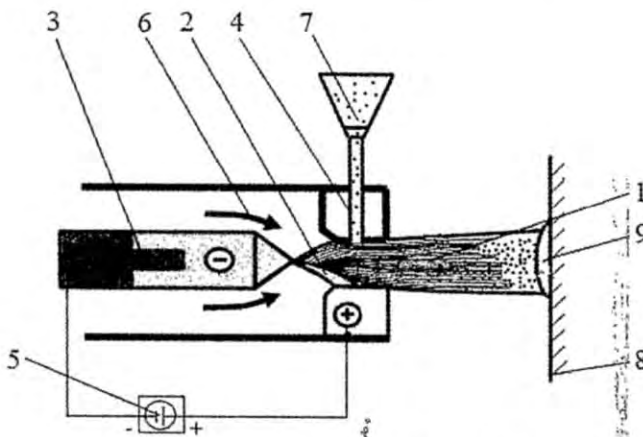


Figura 1. Principiul procedurii PLASMA JET ARC /
Figure 1. Principle of PLASMA JET ARC, [4]

În jetul de plasmă sunt introduse prin tubul pâlniei de alimentare 7, pulberile ceramice oxidice în amestecuri fixe, ce sunt topite și dirijate spre substratul de titan 8. Astfel, prin solidificare rapidă se obține microstratul depus 9.

Microstraturile de acoperire obținute pe suport de titan nealiat (Ti₂) și titan aliat (Ti-6Al-4V), cu grosimea de 12 mm au fost retopite cu fascicule de energie concentrată (fascicul de electroni – FE, fascicul laser – FL).

Parametrii principali ai procesului de pulverizare termică și de retopire cu FE și FL sunt prezentați în tabelul 1.

Tabelul 1 / Table 1

Variante de pulverizare termică / Thermal spraying versions		A	B	C	D	E
Pulverizare termică cu plasmă / Plasma thermal spraying	Curent / Current, I _s [Ma]	500	500	500	500	500
	Tensiune / Voltage, U _a [V]	67...70	68...70	58...60	68...70	68...70
	Distanța de pulverizare / Spraying distance [mm]	64	65	90	90	50
	Tip ceramică oxidică / Oxide ceramic type*	92 ZrO ₂ + 8 Y ₂ O ₃	92 Cr ₂ O ₃ + 5 SiO ₂ + 3 TiO ₂	95 ZrO ₂ + 5 CaO	76 ZrO ₂ + 24MgO	Al ₂ O ₃
Retopire cu FE / Remelting with FE	Tensiune / Voltage, U _{acc} [kV]	60	60	60	60	60
	Curent / Current, I _{fasc} [mA]	30	25	25	20	20
	Distanță de tir / Work distance, D _t [mm]	150	150	150	150	150
Retopire cu FL / Remelting with FL	Durată puls / Pulse time, dp, [ms]	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
	Frecvență / Frequency, f, [Hz]	34	34	34	34	34
	Putere puls / Pulse power, P, [W]	4600	4400	4200	4000	3800

* Granulația pulberilor folosite la variantele A, B, C și D este de - 65 + 15 μm, iar la varianta E, pulberea are granulația de - 45 + 15 μm. / The powders granulation used in the versions A, B, C and D is - 65 + 15 μm, and for the version E, the powder granulation is - 45 + 15 μm.

Parametrii cuprinși în tabelul 1 au fost considerați optimi, fiind stabiliți în urma efectuării unor depuneri preliminare; când s-au verificat atât aderența microstraturilor, cât și starea suprafețelor în urma retopirii. Nu s-au observat defecte de tip fisuri, pori, etc.

Determinarea grosimii microstraturilor depuse realizate prin diferite procedee de pulverizare termică, înaintea topirii cu fascicule concentrate, s-a efectuat prin măsurători directe folosind aparatul Packet-Leptoskop.

În histogramele din figura 2 se prezintă variația grosimii medii a microstraturilor \bar{g} , realizate în variantele A, B, C, D, E și a abaterilor pătratic medii, σ_2 , determinate în tabelul 2.

The ceramic powders are introduced in the plasma jet using the feeder hopper, 7. These powders, introduced in fixed mixtures, are melted and deposited on the sublayer, 8. So, the deposited layer, 9, is obtained, by fast cooling.

The covering microlayers, of 12 mm in thickness, deposited on the unalloyed titanium (Ti₂) and alloyed titanium (Ti-6Al-4V), have been remelted with concentrated energy beam (electron beam – FE, laser beam – FL).

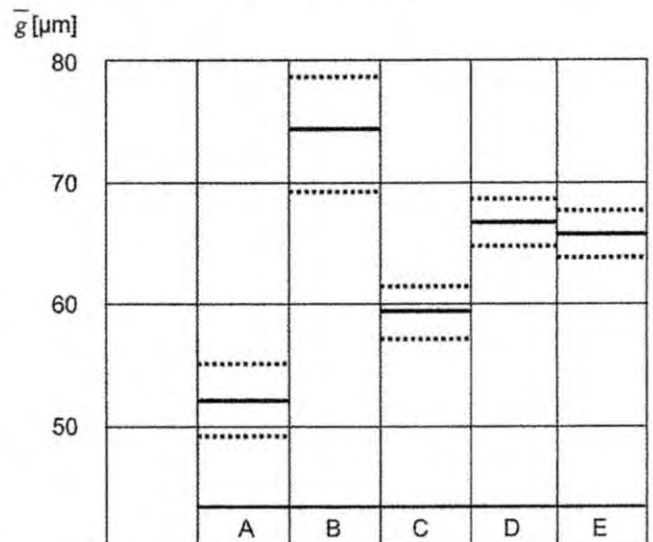


Figura 2. Variația $\bar{g} = f(A, B, C, D, E)$ /

Figure 2. Variation $g = f(A, B, C, D, E)$

The main parameters of the plasma spraying process and of the remelting with FE and FL are presented in Table 1.

The parameters presented in Table 1, considered as optimum, have been established after the previous depositions. There were verified the microlayers adherence and the surface state, after remelting. No defects, such as cracks or pores, have been observed.

The thickness of the deposited microlayers was determined by direct measures, using the Packet-Leptoskop apparatus.

In the histograms, shown in Figure 2, there are presented the mean thickness variation, \bar{g} , of the microlayers performed in the versions A, B, C, D, E and the mean square deviation, σ_2 , presented in Table 2.

If the spraying time is 15 sec., in version B (thermal spraying

În condițiile respectării timpului de pulverizare (15 sec.), cu varianta B (pulverizare termică cu amestecuri de trei pulberi ceramice oxidice, $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$) se realizează grosimi medii ridicate de microstraturi ($\bar{g} = 73,5 \mu\text{m}$), în varianta A (amestec pulberi $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$) și în varianta C (amestec pulberi $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$) se obțin valori mici ale grosimii medii ale microstraturilor depuse ($\bar{g} = 52,3 \mu\text{m}$, respectiv $58,58 \mu\text{m}$). În variantele D (amestec pulberi $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}_2$) și E (pulbere de Al_2O_3), grosimile medii ale microstraturilor realizate sunt cuprinse între $65,16$ și $66,30 \mu\text{m}$.

4. Caracterizarea structurală și mecanică a microstraturilor realizate

Microstructurile realizate prin pulverizare termică cu plasmă și retopite cu fascicule de energie concentrată (FE, FL) în variantele A...E au fost supuse unor examinări și încercări specifice, în vederea evaluării caracteristicilor structurale și mecanice ale acestor materiale noi, performante.

4.1. Examinări macroscopice

Aspectele macroscopice ale microstraturilor de acoperire realizate în variantele A...E sunt prezentate în figurile 3+7.



Figura 3. Macrostructuri, varianta A+FE, substrat Ti-6Al-4V/
Figure 3. Macrostructures, version A+FE, sublayer Ti-6Al-4V

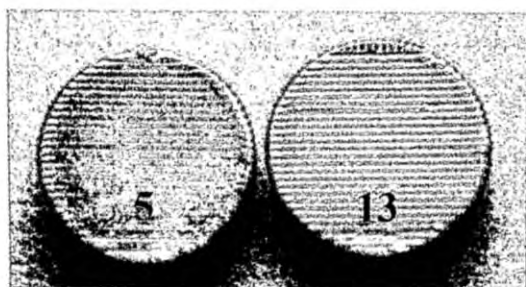


Figura 4. Macrostructuri, varianta B+FL, substrat Ti-6Al-4V/
Figure 4. Macrostructures, version B+FL, sublayer Ti-6Al-4V

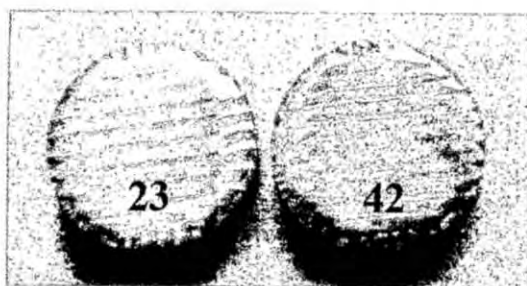


Figura 6. Macrostructuri, varianta D+FE, substrat Ti_2 /
Figure 6. Macrostructures, version D+FE, sublayer Ti_2

using the ceramic powders mixture, $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$), the mean thickness values of the microlayers are higher ($\bar{g} = 73.5 \mu\text{m}$), but in version A (ceramic powders mixture made of $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$) and in version C (ceramic powders mixture, $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$), the values of the mean thickness are lower

Tabelul 2/ Table 2

Varianta de pulverizare / Plasma thermal spraying version	A	B	C	D	E	
Grosimea medie a microstraturilor / Mean thickness of the microlayers,	\bar{g} [μm]	52,30	73,50	58,58	66,90	65,16
Abaterea pătratică medie / Mean square deviation,	σ^2	3,89	4,39	3,25	2,80	2,66

($\bar{g} = 52.3 \mu\text{m}$, and $58.58 \mu\text{m}$, respectively). In versions D (ceramic powders mixture, $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}_2$) and E (Al_2O_3 powder), the mean thickness values of the performed microlayers are between $65.16 \mu\text{m}$ and $66.30 \mu\text{m}$.

4. Structural and mechanical characterization of the performed microlayers

The microlayers performed by plasma thermal spraying and remelted with concentrated energy beams (FE, FL), in versions A...E, have been subjected to structural examination and mechanical testing, in order to evaluate the specific structural and mechanical characteristics of these new advanced materials.

4.1. Macroscopical examinations

The macroscopical aspects of the covering microlayers, performed in the versions A ... E are presented in Figures 3+7.

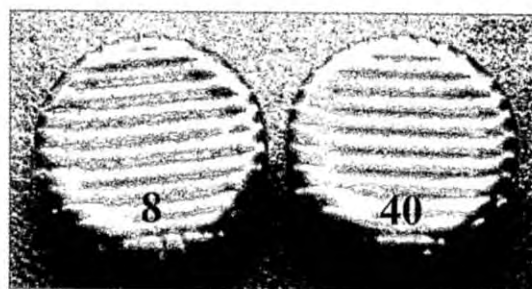


Figura 5. Macrostructuri, varianta C+FE, substrat Ti_2 /
Figure 5. Macrostructures, version C+FE, sublayer Ti_2

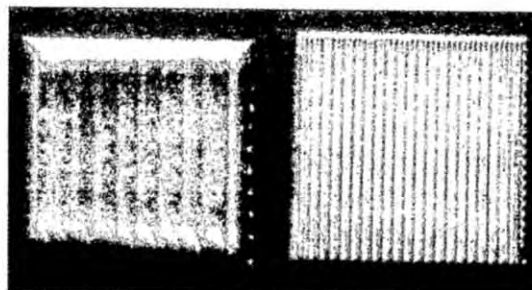


Figura 7. Macrostructuri, varianta E+FL, substrat Ti-6Al-4V/
Figure 7. Macrostructures, version E+FL, sublayer Ti-6Al-4V

Macrostructurile arătate anterior nu au prezentat defecte de pulverizare termică, iar retopirea cu fascicul de electroni sau cu fascicul laser a permis formarea de microstrataturi fine, paralele între ele.

4.2. Examinări microscopice și încercări de duritate HV1

Examinările microscopice efectuate conform EN 1321:2003 pe secțiunile transversale ale microstraturilor au evidențiat următoarele microstructuri:

- la varianta A – structuri formate din soluție solidă (Zr, Y) și particule fine de oxizi ai Zr și Y nedizolvate și particule de titan de diferite forme (figura 8), având durități cuprinse între 306 și 495 HV1;

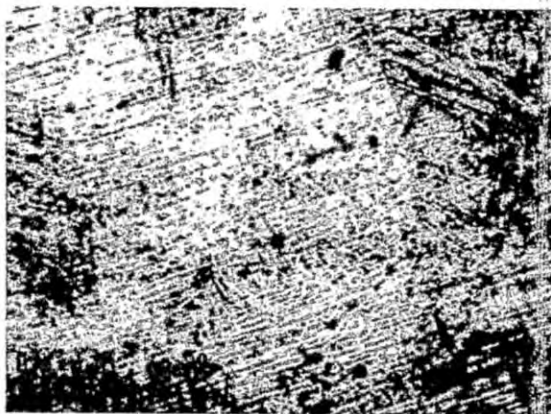


Figura 8. Microstructură, varianta A+FE, [Atac HCl, 100x]/
Figure 8. Microstructure, version A+FE, [Etched HCl, 100x]

- la varianta B – structuri mixte formate din soluții solide ternare (Cr, Si, Ti) cu particule fine de oxizi de Cr, Si, Ti nedizolvate și cu particule neregulate de titan (Figura 9), la care duritățile variază între 362 și 742 HV1;

- la varianta C – structuri compuse din soluții solide binare pe bază de oxizi de Zr și Ca și particule fine de titan nedizolvate (figura 10), ale căror durități sunt cuprinse între 353 și 686 HV1;

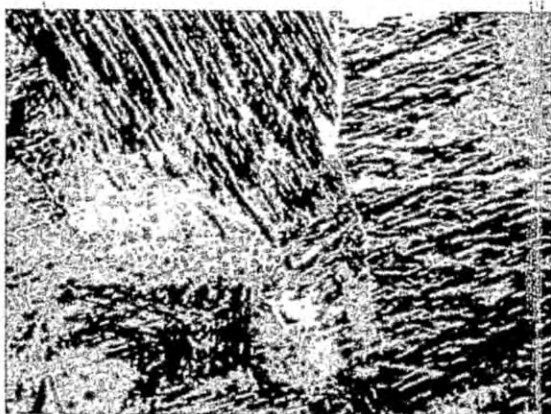


Figura 10. Microstructură, varianta C+FE, [Atac HCl, 100x]/
Figure 10. Microstructure, version C+FE, [Etched HCl, 100x]

- la varianta D – structuri formate din soluții solide binare de oxizi de Zr și Mg cu zone de compuși MgO_2 și ZrO_2 și particule fine, neregulate de titan (figura 11), la care duritățile variază între 418 și 677 HV1;

- la varianta E – structuri formate din alumina (Al_2O_3) solidificată și particule fine de oxizi inferiori ai aluminiului,

The presented macrostructures have not the thermal spraying defects, and the remelting with electron beam or laser beam allowed the appearance of fine, parallel microlayers.

4.2. Microscopical examinations and hardness test, HV1

The microscopical examinations, made in accordance with EN 1321:2003, in the cross sections of the microlayers, evinced the next microstructures:

- in the version A – structures made of solid solution (Zr, Y) and fine particles of unsolved oxides of Zr and Y, and titanium particles of different shapes (Figure 8), having the hardness values between 306 and 495 HV1;

- in the version B – hybrid structures made of ternary solid solutions (Cr, Si, Ti) and fine particles of unsolved oxides of Cr, Si, Ti and non-uniform titanium particles (Figure 9), having the hardness values between 362 and 742 HV1;

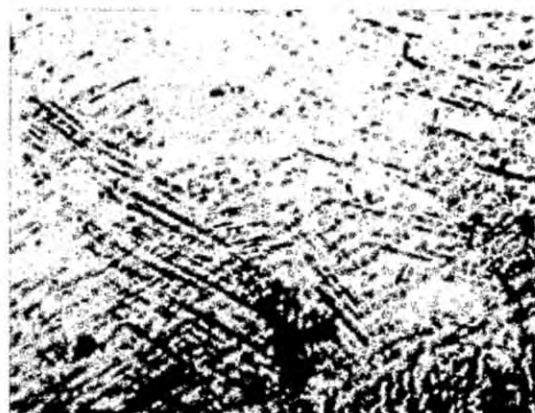


Figura 9. Microstructură, varianta B+FE, [Atac HCl, 100x]/
Figure 9. Microstructure, version B+FE, [Etched HCl, 100x]

- in the version C – structures made of binary solid solutions, based on Zr and Ca, and unsolved, fine particles of titanium ((Figure 10). The hardness values are between 353 and 686 HV1;

- in the version D – structures made of binary solid solutions of Zr and Mg oxides with zones of compounds MgO_2 and ZrO_2 , and fine particles, non-uniform of titanium (Figure 11), having the hardness values between 418 and 677 HV1;

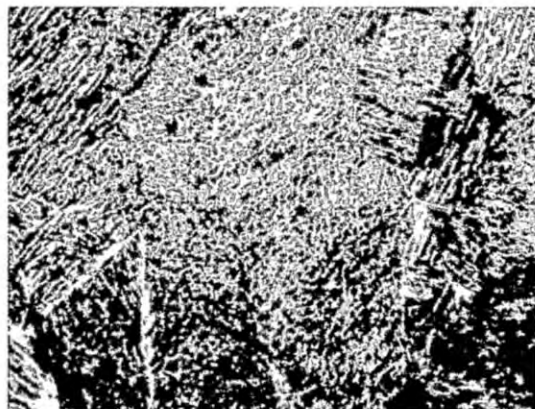


Figura 11. Microstructură, varianta D+FE, [Atac HCl, 100x]/
Figure 11. Microstructure, version D+FE, [Etched HCl, 100x]

respectiv particule fine de titan (figura 12), a căror duritate este cuprinsă între 400 și 772 HV1;



Figura 12. Microstructură, varianta E+FL, [Atac HCl, 100x]
Figure 12. Microstructure, version E+FL, [Etched HCl, 100x]

Toate structurile examinate nu au prezentat microfisuri, iar duritățile minime s-au obținut la microstraturile de acoperire depuse pe titanul tehnic, marca Ti2, iar valorile maxime s-au înregistrat la microstraturile depuse pe titanul aliat, marca Ti-6Al-4V (Figurile 13 și 14).

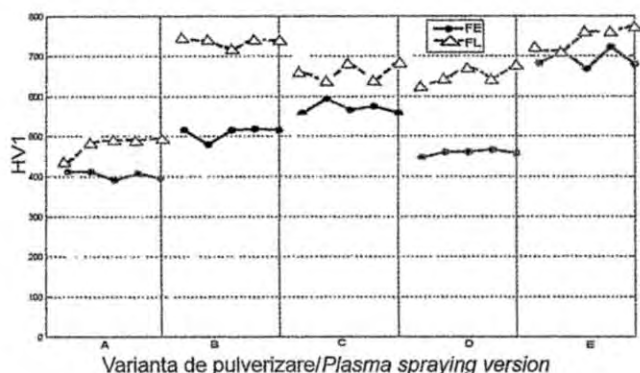


Figura 14. Variația HV1=f(A, B, C, D, E) pe microstraturile depuse pe titan aliat și retopite cu FE și FL/
Figure 14. Variation HV1=f(A, B, C, D, E) in the microlayers deposited on the alloyed titanium and remelted with FE and FL

Duritatea a fost determinată conform EN ISO 6507-1:2006. În general, microstraturile retopite cu fascicul laser (FL) au durități mai ridicate decât microstraturile retopite cu fascicul de electroni (FE), fapt datorat răcirii ultrarapide a microstraturilor retopite cu fascicul de electroni și obținerii structurilor preponderant, aciculare.

Estimatorul de durificare locală, ΔHV1 se calculează cu relația (1):

$$\Delta HV1 = \frac{HV1_{max} - HV1_{min}}{HV1_{max}} \cdot 100, [\%] \quad (1)$$

în care :

- HV1_{max} este duritatea HV1 maximă a unei zone cercetate;
- HV1_{min} este duritatea HV1 minimă a altei zone cercetate.

Dacă valoarea ΔHV1 ≥ 50%, atunci se consideră că pe zonele cercetate apar durificări structurale locale accentuate.

În tabelul 3, se prezintă valorile estimatorului ΔHV1, determinat cu relația (1), pentru materialele de bază (MB) și pentru microstraturile de acoperire (MT).

în versiunea E – structuri realizate din alumina solidificată (Al₂O₃), și particule fine de oxiduri de aluminiu, și particule fine de titan, respectiv (Figura 12). Valorile durității sunt între 400 și 772 HV1.

Nu s-au observat microfisuri în toate structurile examinate. Valorile minime de duritate au fost obținute în microstraturile de acoperire depuse pe titanul tehnic, marca Ti2, iar valorile maxime au fost înregistrate în microstraturile de acoperire depuse pe titanul aliat, marca Ti-6Al-4V (Figura 13 și Figura 14).

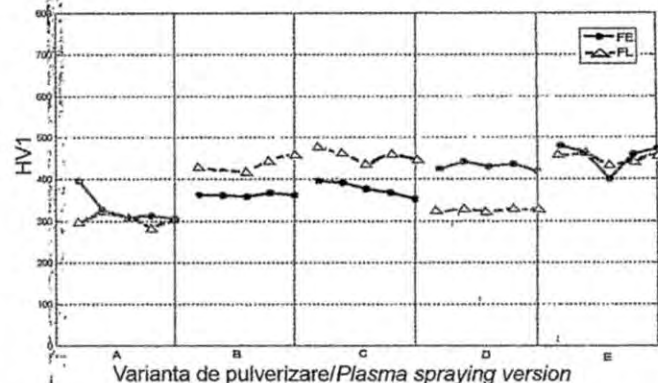


Figura 13. Variația HV1=f(A, B, C, D, E) pe microstraturile depuse pe titan nealiat și retopite cu FE și FL/
Figure 13. Variation HV1=f(A, B, C, D, E) in the microlayers deposited on the unalloyed titanium and remelted with FE and FL

Duritatea a fost determinată în conformanță cu EN ISO 6507-1:2006.

În general, microstraturile retopite cu fascicul laser (FL) au durități mai ridicate decât microstraturile retopite cu fascicul de electroni (FE), datorită răcirii ultrarapide a acestor microstraturi. În acest caz, majoritatea structurilor sunt aciculare.

Estimatorul de durificare locală, ΔHV1, poate fi calculat folosind ecuația (1):

$$\Delta HV1 = \frac{HV1_{max} - HV1_{min}}{HV1_{max}} \cdot 100, [\%] \quad (1)$$

unde:

- HV1_{max} este duritatea HV1 maximă în zona cercetată;
- HV1_{min} este duritatea HV1 minimă în altă zonă cercetată.

În cazul în care ΔHV1 ≥ 50%, se poate considera că în aceste zone cercetate există întăriri structurale locale puternice.

În Tabelul 3, sunt prezentate valorile estimatorului ΔHV1, determinate cu relația (1), pentru materialele de bază (MB) și pentru microstraturile de acoperire (MT).

În general, microstraturile de acoperire realizate în versiunile A, B, C, D, E și retopite cu fascicul laser sau fascicul de electroni, precum și substraturile din titan nealiat (Ti₂) și din titan aliat (Ti-6Al-4V) au un estimator ΔHV1 mai mic de 50%, ceea ce înseamnă că nu există întăriri structurale locale puternice, chiar dacă valorile de duritate ale microstraturilor sunt mai mari decât cele ale versiunilor analizate.

4.3. Testul de eroziune cavitațională

Selecția materialelor pentru construcții mecanice supuse eruziei este realizată ținând cont de caracteristicile mecanice (statice și

Pe ansamblu, microstraturile de acoperire realizate în variantele A, B, C, D, E și retopite cu fascicul de electroni sau cu fascicul laser, precum și substraturile din titan nealiat (Ti2)

dynamic). Also, it must take into account the corrosion behaviour, that can be evaluated by usual electrochemical methods, [5].

Tabelul 3/ Table 3

Varianta de pulverizare termică / Plasma thermal spraying version	$\Delta HV1$ (%)							
	Retopire cu fascicul de electroni / Remelting with electron beam (RE)				Retopire cu fascicul laser / Remelting with laser beam (FL)			
	MB		MT		MB		MT	
	Substrat /Sublayer		Substrat /Sublayer		Substrat /Sublayer		Substrat /Sublayer	
	Ti2	Ti-6Al-4V	Ti2	Ti-6Al-4V	Ti2	Ti-6Al-4V	Ti2	Ti-6Al-4V
A	8,41	4,62	22,72	3,88	2,95	3,27	5,60	12,32
B	2,42	2,60	2,45	7,33	7,77	3,62	9,13	17,11
C	12,22	2,68	10,85	5,90	3,42	5,74	8,60	7,28
D	1,41	1,48	5,21	8,09	3,39	2,49	2,43	4,07
E	5,18	3,98	3,08	7,83	1,89	6,63	4,69	7,77

și titan aliat (Ti-6Al-4V) prezintă un estimator al durificării locale sub 50%, ceea ce atestă lipsa unei durificări locale accentuate, chiar dacă durițiile microstraturilor realizate prezintă valori ridicate, specifice variantelor analizate.

4.3. Încercări la eroziune cavitațională

La selecția materialelor pentru construcții mecanice care sunt expuse și unor solicitări de cavitație, se pornește în general de la valorile caracteristicilor mecanice (statice și dinamice). De asemenea, se are în vedere și comportarea la coroziune apreciată prin metode electrochimice convenționale.

Este de înțeles dorința de a se obține unele indicații cuprinzătoare asupra comportării la cavitație pornind de la aceste date cunoscute ale materialelor și fără a mai efectua încercări suplimentare ce pot fi costisitoare.

Asemenea corelații vor fi îngreunate fundamental de complexitatea solicitărilor la cavitație și de interdependențele dintre acestea:

- solicitarea corozivă într-o curgere foarte turbulentă;
- solicitarea mecanică locală de înaltă frecvență și cu caracter pulsator;
- o mare rezistență la inițierea și propagarea fisurilor;
- reacțiile de schimb care se repercutează atât asupra comportării mecanice cât și asupra comportării electrochimice.

În numeroase lucrări s-a încercat o corelare a comportării la cavitație cu caracteristicile mecanice ale materialului (duritate, energie de rupere, etc.). Rezultatele obținute nu au fost în totalitate mulțumitoare deși condițiile experimentale (oscilații de înaltă intensitate) ofereau cele mai bune premize pentru o corelație de succes.

Principala dificultate, de exemplu la o componentă mecanică preponderentă a atacului, constă în particularitatea solicitării la cavitație care se desfășoară atât în spațiu cât și în timp pe foarte mici dimensiuni.

Caracteristicile mecanice sunt determinate ca valori integrale, la care elementele structurale de finețe (limitele grăunților, limitele dintre faze, caracteristicile diferite ale fazelor) vor putea fi luate în considerare numai ca efect însumat.

În general, comportarea materialelor acoperite cu microstraturi, la solicitări prin implozia bulelor cavitaționale, este reprezentată prin curbele de pierdere masică în funcție de durata de încercare. Această descriere integrală a reacției materialului depus constituie, în prezent, metoda cea mai des folosită. Comparativ cu alte metode, aceasta are marele avantaj

It is necessary to obtain more information about the cavitation behaviour, based on the known characteristics of the materials, without any additional testing, which can be expensive.

These correlations can be difficult, taking into consideration the complexity of the loadings to cavitation and the relations between them:

- corrosive stress in a very strong flowing;
- local mechanical loading of high frequency, having a pulse character;
- high resistance to cracking initiation and propagation;
- exchange reactions, which influence the mechanical and electrochemical behaviour.

In many papers, it was made a correlation between the cavitation behaviour and the mechanical characteristics of the materials (hardness, impact energy, etc.) The obtained results were not satisfactory, although the experimental conditions gave the best conditions (oscillations of high intensity) for a successful correlation.

The mechanical characteristics are determined as integral values, which the fine structural elements (grain boundaries, phases limits, different characteristics of phases) will be taken into consideration, only as total effect.

Generally, the behaviour of covered materials with microlayers, to cavitation bubbles implosion is represented by the curves of weight loss depending on testing time. This description is now the most used method, which can be applied in laboratory, with good quantitative results. The forming and behaviour of the cavitation bubbles is influenced by changing of the geometric and hydrodynamic parameter. Also, in laboratory, it is possible to obtain the reproducible results.

The special samples have been made from the probes covered with microlayers, performed in the versions A...E. The shape and the dimensions of these samples are presented in Figure 15.

The cavitation erosion test was made in the magnetostrictive station, having the next characteristics:

- distance of the sample immersion: 3-5 mm;
- oscillation frequency: 7000 Hz;
- oscillation amplitude: 47 μm ;
- work environment: good water at +20 °C.

The testing was made at the atmospheric pressure.

The total time for testing was 165 minutes, in stages of 5, 10, 15 minutes. After every testing stage, the samples have

ea poate fi aplicată în lucrări de laborator cu bune rezultate cantitative.

Formarea și comportarea bulelor cavitaționale este foarte ușor influențată de schimbarea parametrului geometric și hidrodinamic. Totuși, este posibil ca în laborator prin abordarea corectă a cercetărilor să se obțină rezultate reproductibile.

Din probele acoperite cu microstraturile realizate în variantele A...E, s-au executat epruvete speciale, având forma și dimensiunile din figura 15.

Acestea au fost încercate la eroziune cavitațională într-o stație magnetostrictivă cu următoarele caracteristici :

- distanța de imersare a epruvetei: 3-5 mm;
- frecvența de oscilație: 7000 Hz;
- amplitudinea oscilațiilor: 47 μm ;
- mediul de lucru: apă potabilă la +20 °C.

Încercarea a avut loc la presiunea atmosferică.

Durata totală a încercării a fost de 165 minute, fracționată în etape de 5, 10, 15 minute. După fiecare etapă de încercare probele au fost spălate în apă distilată, alcool și acetona, iar ulterior au fost uscate în curent de aer și cântărite cu o balanță care permite citirea a șase cifre semnificative.

În urma încercărilor cavitaționale probele au fost secționare perpendicular pe suprafața de impact și pregătite metalografic în vederea evidențierii pe de o parte a sensibilității materialului la ecrusare mecanică, iar pe de altă parte, a modului de propagare a fisurilor de oboseală. Totodată, suprafețele erodate au fost examinate la microscopul electronic cu baleiaj, utilizând tehnica electronilor secundari.

Examinarea la microscopul electronic cu baleiaj (MEB) a secțiunilor prin probele erodate, reliefează prezența stratului de suprafață ecrusat mecanic și a smulgerilor de compuși și de alte faze secundare fragile incoerente cu rețeaua masei de bază (figura 16).

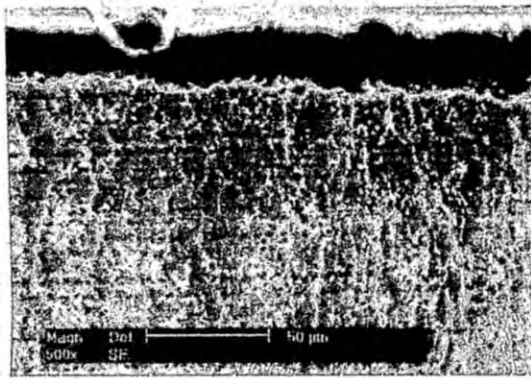


Figura 16. Microstrat de suprafață degradat cavitațional, varianta A+FE, substrat Ti-6Al-4V, [500x]/

Figure 16. Surface microlayer damaged by cavitation, version A+FE, sublayer Ti-6Al-4V, [500x]

De asemenea, pe suprafața microstratului de acoperire degradat sub acțiunea imploziilor bulelor cavitaționale, se observă formarea unei multitudini de microcratere cu diametre cuprinse între 3 și 6 μm , (Figura 17).

Amorsarea smulgerilor de material are loc îndeosebi pe particulele de compuși fragili existenți în matricea de bază. Deoarece microstratul ceramic prezintă caracteristici de rezistență mecanică ridicată (durități de maximum 677 HV1),

been washed in distilled water, alcohol, and acetone, dried in air and weighed with an accuracy of six decimals.

After the cavitațional test, the samples have been cross cut on the impact surface and metallographically prepared. The metallographic examination had the aim to evince the sensitivity of the material to mechanical cold hardening, and the cracking propagation to fatigue. Also, the eroded surfaces were been examined by scanning electron microscopy with secondary electrons.

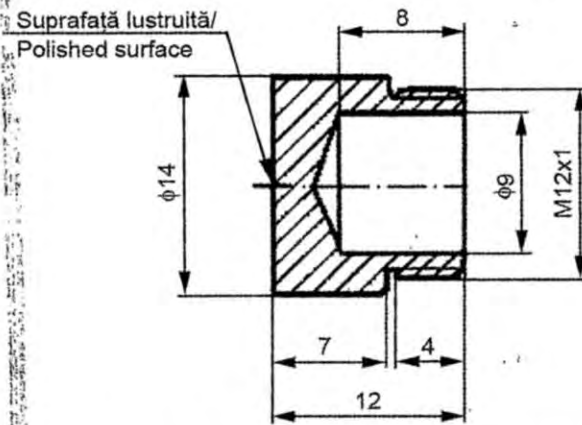


Figura 15. Epruvetă de încercare la coroziune cavitațională/ Figure 15. Sample for cavitation erosion test

Examination by scanning electron microscopy (SEM) of the sections evince the presence of the mechanical cold hardened layer, different compounds, and other secondary brittle phases, cohesionless with the base matrix (Figure 6).

Also, on the covering microlayer surface, damaged by the cavitation bubbles implosion, it is observed the forming of many microholes, having diameters between 3 and 6 μm (Figure 17).

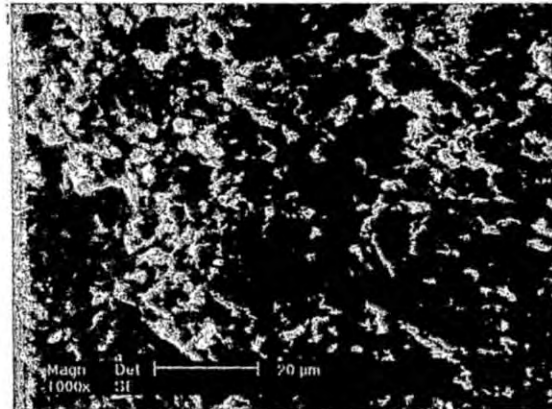


Figura 17. Microstrat de suprafață degradat cavitațional, varianta A+FE, substrat Ti-6Al-4V, [1000x]/

Figure 17. Surface microlayer damaged by cavitation, version A+FE, sublayer Ti-6Al-4V, [1000x]

The initiation of the material pulling-out is made on the particles of the brittle compounds existing in the base matrix. Because the ceramic microlayer has high mechanical resistance (hardness of maximum 677 HV1), there are not strong flowing processes, only a significant increasing of the dislocations density, producing the formation of microcracks and propagation of fracture by fatigue.

vârfurile de presiune nu conduc la procese intense de curgere, ci doar la creșterea semnificativă a densității de dislocății cu formarea ulterioară a microfisurilor și propagarea ruperii prin oboseală.

Viteza de eroziune cavitațională, v_{erc} , se calculează cu relația (2):

$$v_{erc} = \Delta m / t \quad (2)$$

în care:

- Δm este diferența de masă față de valoarea determinată anterior, mg;
- t este durata unei testări sau timpul de atac, în min.

Tabelul 4/ Table 4

Timp de atac/ Testing time, T [min.]	Viteza de eroziune cavitațională/ Cavitational erosion rate, v_{erc} [mg/min.]									
	Varianta/ Version A		Varianta/ Version B		Varianta/ Version C		Varianta/ Version D		Varianta/ Version E	
	Min. val.	Max. val.	Min. val.	Max. val.	Min. val.	Max. val.	Min. val.	Max. val.	Min. val.	Max. val.
5	0,016	0,048	0,030	0,048	0,040	0,092	0,026	0,900	0,185	0,204
15	0,012	0,037	0,027	0,037	0,031	0,085	0,031	0,875	0,100	0,120
30	0,021	0,049	0,023	0,060	0,027	0,077	0,023	0,325	0,085	0,095
45	0,037	0,070	0,027	0,063	0,046	0,082	0,023	0,219	0,110	0,145
60	0,043	0,073	0,063	0,064	0,072	0,081	0,057	0,141	0,112	0,145
75	0,044	0,073	0,062	0,070	0,075	0,084	0,055	0,132	0,114	0,144
90	0,041	0,071	0,064	0,065	0,074	0,083	0,059	0,134	0,098	0,145
105	0,045	0,072	0,064	0,067	0,074	0,085	0,058	0,131	0,115	0,147
120	0,044	0,073	0,063	0,065	0,075	0,083	0,061	0,132	0,120	0,145

În tabelul 4 sunt prezentate valorile vitezei de eroziune, v_{erc} , calculate cu relația (2) pentru epruvetele realizate în variantele A...E și testate în stația magnetostrictivă.

Analizând valorile experimentale obținute, se pot face următoarele aprecieri:

- la variantele A, B, C, apare o tendință de creștere a vitezei de eroziune cavitațională spre sfârșitul duratei de testare, respectiv o egalizare a vitezei de eroziune cavitațională, după două perioade, la varianta E și o creștere a vitezei de eroziune cavitațională în primele perioade de încercare, la varianta D;
- la variantele A...E, valorile minime ale vitezei de eroziune cavitațională s-au obținut la epruvetele retopite cu fascicul laser;
- se observă o bună comportare la cavitație a microstraturilor de acoperire din zirconia (ZrO_2) dopată cu oxizi ceramici (Cr_2O_3 , SiO_2 , CaO și MgO).

Degradarea lentă, în timp, a microstraturilor ceramice cu viteze de eroziune diferite atestă o slabă sensibilitate a acestora la fenomenele de ecruisare mecanică.

4.4. Încercări la uzare prin frecare uscată

Solicitările de suprafață, care apar în decursul funcționării sistemelor tehnice sunt datorate contactului și mișcării relative dintre elemente și conduc la apariția unor tensiuni de suprafață. Acestea determină pierderi de energie și de material din cauza frecării, dar și modificări ale elementelor ca rezultat al uzării. Din punct de vedere tribologic legăturile sub care pot interacționa două elemente ale unui sistem industrial au fost categorisite în patru clase de cuple de frecare, în funcție de modul în care se produce interacțiunea dintre ele.

Uzarea prin frecare aplicată asupra probelor acoperite cu microstraturi ceramice în variantele A...E și retopite cu fascicule de energie concentrată (FE, FL) poate fi descrisă ca un proces

The cavitation erosion rate, v_{erc} , can be calculated using the relation (2):

$$v_{erc} = \Delta G / t \quad (2)$$

where:

- ΔG is the weight loss in comparison with the previous value, in mg;
- t is the testing time, in min.

In Table 4, there are presented the values of cavitation erosion rate, v_{erc} , calculated by relation (2), for the samples performed in versions A...E and tested in the magnetostrictive station.

Analyzing the obtained experimental values, one can say that:

- at the versions A,B,C, it is observed a tendency to increase the cavitation erosion rate, at the end of the test, and an equalization of the cavitation erosion rate after two periods, at the version E, and an increasing of the cavitation erosion rate, in the first periods of testing, at the version D;
- at the versions A...E, the minimum values of the cavitation erosion rate have been obtained for the samples remelted by laser beam;
- it can be observed a good behaviour to cavitation of the covering microlayers from zirconia (ZrO_2) doped with ceramic oxides (Cr_2O_3 , SiO_2 , CaO and MgO).

The slow degradation, in time, of the ceramic microlayers with different cavitation erosion rates, shows their lower sensitivity to mechanical cold hardening phenomena.

4.4. Wear test by dry friction

The surface loadings, which can appear during the technical systems exploitation, are due to the contact and the relative moving between the elements and lead to the appearance of surface stresses. Because of this, there are many energy and material losses, as a result of friction, even modifications of elements owing to the wear. From the tribologic point of view, the interconnections between two elements of the industrial system can be classified in four classes of friction couples, depending on the way they are produced.

The wear by friction applied to the samples, covered with ceramic microlayers in versions A...E and remelted with concentrated energy beams (FE, FL), can be described as a destroying process of the surface microlayer of a solid body at the mechanical interaction under the action of another

de distrugere a microstratului superficial al unui corp solid la interacțiunea mecanică cu un alt corp solid sub acțiunea unei sarcini exterioare, datorită mișcării relative a celor două corpuri [6].

Etapele procesului de încercare și evaluare sunt:

- Pregătirea și identificarea cuplului de materiale,
- Analiza și înregistrarea stării inițiale,
- Aplicarea setului de solicitări,
- Analiza și măsurarea parametrilor după procesul de încercare la uzare,
- Prelucrarea și compararea rezultatelor obținute.

Forma epruvetelor pe care s-au aplicat microstraturile de materiale ceramice conform variantelor A...D este cilindrică, teșită, cu dimensiunile A 30x10 mm (Figura 18).

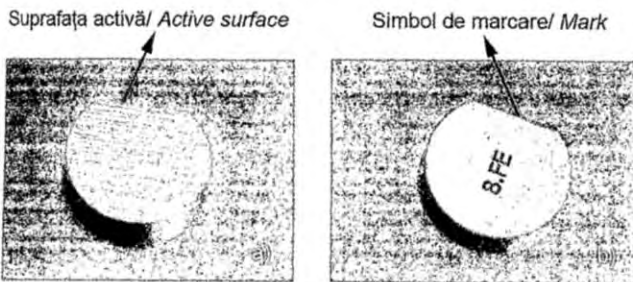


Figura 18. Forma epruvetelor de încercare la uzare
a) suprafața activă; b) simbol de marcă/
Figure 18. Shape of the wear test samples
a) active surface; b) mark

Conform procedurii de încercare, evaluarea comportării epruvetelor la uzare trebuie să se facă prin compararea maselor epruvetelor înainte de derularea procesului și după finalizarea lui.

Fiecare epruvetă a fost supusă unui proces de uzare prin frecare uscată, pe o mașină MTU (Figura 19), ai cărei parametri sunt:

- forța de apăsare: 15 daN;
- turația axului: 400 rpm;
- durata unui ciclu de uzare: 30 ore.

În vederea evaluării comportării la uzare a microstraturilor realizate, s-a analizat pierderea de masă, ΔG , pentru fiecare epruvetă. Rezultatele obținute sunt inserate în tabelul 5, menționându-se și durata totală a procesului de uzare prin frecare uscată.

Tabelul 5/ Table 5

Varianta analizată (epruveta)/ Analyzed version (sample)	Perdere de masă/ Weight loss, ΔG [g]	Durata uzării/ Wear testing time, T [h]
A (A43 LAS)	0,215	140
A (24.FE)	0,446	140
B (5.b LAS)	0,341	140
B (3a.FE)	0,224	140
C (18.c LAS)	0,372	140
C (8.FE)	0,195	140
D (3.LAS)	0,452	140
D (6.FE)	0,166	140

Analiza vizuală a suprafețelor epruvetelor supuse la uzare prin frecare uscată a evidențiat faptul că microstraturile depuse pe titan nealiat și aliat prezintă o bună aderență la materialul de bază. Nu au fost situații de desprindere sau smulgere a microstraturilor de pe substratul metallic.

external loading, owing to the relative moving of the two bodies [6].

The stages of the testing and evaluation process are:

- preparing and identification of the material couple,
- analysis and recording of the initial state,
- applying the loading set,
- analysis and measuring the parameters after the wear testing,
- computer processing and comparison of the results obtained.

The shape of the samples, with deposited ceramic microlayers, in versions A...D is cylindrical, bevelled, having the dimensions A 30x10 mm (Figure 18).

In accordance with the test procedure, the evaluation of the samples behaviour to wear must be made by comparing the samples weight before and after the testing process.

Every sample was subject to a wear process by dry friction, using an equipment, MTU. This equipment, presented in Figure 19, has the next parameters:

- pressure: 15 daN;
- axle speed: 400 rpm;
- time of wear cycle: 30 hours.



Figura 19. Instalația MTU/
Figure 19. MTU equipment

In order to evaluate the wear behaviour of the performed microlayers, the weight loss, ΔG , has been analyzed, for every sample. The obtained results are presented in Table 5, mentioning the total wear time by dry friction.

Visual examination of the samples surfaces, subject to a wear process by dry friction, evinced a good adherence of the microlayers deposited on the unalloyed and alloyed titanium, on the base material. There were no situations of detachment or pulling-out of the microlayers from the metallic substrate.

The variation of the weight loss, ΔG , in comparison with wear time by dry friction, T, is presented in Figure 20.

Analyzing the variation $\Delta G=f(T)$, it is observed that, in the versions A, B, C, D, the loss weight was between 0.166 g and 0.452 g, values recorded in the version D, and the wear time was 140 hours, for all the versions.

Variația pierderii de masă, ΔG în funcție de durata procesului de uzare prin frecare T este prezentată în figura 20.

Analizând variația $\Delta G=f(T)$ la încercarea la uzare a microstraturilor obținute prin aplicarea variantelor de

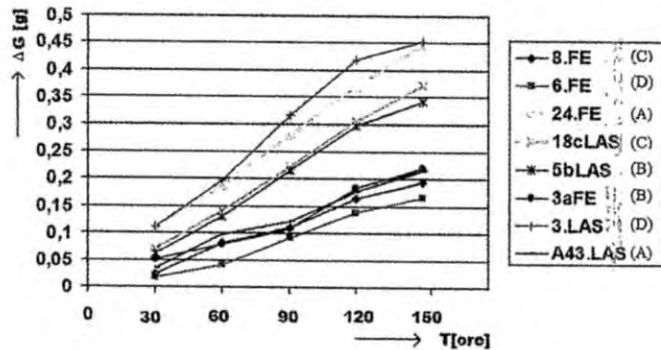


Figura 20. Variația $\Delta G=f(T)$ / Figure 20. Variation $\Delta G=f(T)$

pulverizare A, B, C, D combinate cu retopiri cu fascicule concentrate de energie (fascicul de electroni și fascicul laser), se observă că la variantele analizate pierderile de masă variază în domeniul 0,166 g și 0,452 g, valori înregistrate la variația D, timpul de uzare fiind la toate de 140 ore.

5. Concluzii finale

5.1. Abordarea dezvoltării de noi materiale performanțe și microstraturi plurifuncționalizate cu caracteristici îmbunătățite în ceea ce privește rezistența la eroziune și la uzare prin frecare uscată are la bază depunerea pe substraturi de titan și aliaje de titan a unor materiale ceramice prin pulverizare termică cu plasmă, urmată de retopiri cu fascicule de energie concentrată.

5.2. Examinările macro și microscopice efectuate asupra microstraturilor depuse pe substraturi de titan și aliaje de titan evidențiază atât elementele geometrice (formă, dimensiuni straturi, grosimi de strat etc.) cât și microduritățile specifice amestecului de ceramice oxidice (soluții solide binare, ternare, cu particule fine de oxizi liberi) folosite, a căror duritate sunt foarte ridicate (maximum 772 HV1).

5.3. Încercările de eroziune cavitațională a microstraturilor atestă că degradarea suprafețelor microstraturilor se datorează efectului combinat al sensibilității materialelor ceramice la ecruisare mecanică, a modului de propagare a microfisurilor de oboseală și a smulgerilor de compuși sau faze secundare fragile incoerente cu masa de bază.

5.4. Încercările la uzare uscată efectuate pe instalația MTU realizată în cadrul proiectului confirmă o rezistență ridicată la uzare a microstraturilor încercate la cinci cicluri, ele prezentând o aderență bună la substratul de titan și aliaje de titan.

5.5. Rezistențele ridicate la uzare uscată și la eroziune cavitațională a microstraturilor depuse din materiale metalice și nemetalice prin procedee moderne, își găsesc aplicații industriale în acoperirea suprafețelor active ale componentelor cu rol de închidere – deschidere a circuitelor sistemelor ce lucrează la presiuni ridicate (distribuitoare, supape, diafragme, etc.).

Această lucrare a fost prezentată la Primul Congres Internațional de Sudură și Tehnologii de Îmbinare, 7-9 octombrie 2008, Madrid, Spania.

5. Final conclusions

5.1. The development of new advanced materials and multifunctional microlayers with improved characteristics concerning the erosion and wear resistance is based on the deposition of the ceramic materials by plasma spraying, and followed by remelting with concentrated energy beams.

5.2. The macro and microscopical examinations of the microlayers deposited on the sublayers of titanium and titanium alloys evince the layers geometry (shape, dimensions and thickness), and the very high specific microhardness of the oxide ceramics mixture (binary, ternary solid solutions with fine particles of free oxides), of maximum 772 HV1.

5.3. The cavitation erosion test made on the microlayers shows that the degradation of the microlayers surfaces is due to the combined effect of the ceramic materials sensitivity to mechanical cold hardening, and the way to propagate the fatigue microcracks and the compounds pulling-out or secondary brittle phases cohesionless with the base matrix.

5.4. The wear tests by dry friction, using the equipment MTU, confirm a high resistance to wear of the microlayers, tested at five cycles. They have a good adherence to titanium and titanium alloys sublayers.

5.5. The high wear and cavitation resistance of the metallic and non-metallic microlayers deposited by modern procedures can be applied in industry, to cover the active surfaces of components, having the aim to close-open the circuits within the systems working at high pressure and temperature (feeders, valves, diaphragms etc.).

Bibliografie/ References

- [1]. Pascu, D.R. ș.a.: Microstructuri plurifuncționalizate pentru acoperirea aliajelor de titan prin tehnologii avansate, Proiect CEEX 266/2006-2008, Timișoara, România
- [2]. Pascu, D.R. ș.a.: Cercetarea procesului de depunere a materialelor ceramice și ceramo-metalice avansate, Proiect Nucleu 303/2008, Timișoara, România
- [3]. Mitelea, I.: Selecția materialelor în ingineria mecanică, Editura Politehnică, 2008, Timișoara, România
- [4]. Pascu, D.R., Drăgoi, S.: Procedeu și pistol de pulverizare termică în jet de plasmă și arc electric, Propunere de invenție, 2008, OSIM București, România
- [5]. Dehelean, D. ș.a.: Tratat de tehnologii neconvenționale, Vol. VI, Prelucrarea prin eroziune cu fascicul de electroni, Editura ARTPRESS, 2005, Timișoara, România
- [6]. Dankin, A.A. ș.a.: Abrasive wear resistance and character of rupture of the surface layers of titanium and zirconium borides, Powder Metallurgy and Ceramics, 2005, London, England

This paper was presented in the 1st International Congress on Welding and Joining Technologies, 7-9 Oct. 2008, Madrid, Spain.

Vizitați

www.isim.ro

www.bid-isim.ro