

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI"  
DIN IAȘI**



**ÎMBUNĂȚIREA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ȘI  
TRIBOLOGICE ALE UNOR COMPONENTE DIN CADRUL  
POMPELOR VERTICALE PENTRU IRIGAȚII PRIN ACOPERIRI  
TERMICE**

**- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -**

**Ing. Cornelia CÎRLAN (căsăt. PALEU)**

**Conducător de doctorat: Acad. prof. em. dr. ing. Corneliu MUNTEANU**

IAȘI, 2025

**ÎMBUNĂTĂȚIREA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ȘI  
TRIBOLOGICE ALE UNOR COMPONENTE DIN CADRUL  
POMPELOR VERTICALE PENTRU IRIGAȚII PRIN ACOPERIRI  
TERMICE**

**- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -**

Ing. Cornelia CÎRLAN (căsăt. PALEU)  
domeniul Ingineria Materialelor

Președinte comisie doctorat:

Conf. dr. ing. Gelu IANUȘ

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Conducător de doctorat:

Acad. prof. em. dr. ing. Corneliu MUNTEANU

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Referenți oficiali:

Prof. dr. ing. Daniel MUNTEANU

Universitatea TRANSILVANIA din Brașov

Prof. habil. dr. ing. Florin MICULESCU

Universitatea Națională de Știință și Tehnologie

POLITEHNICA BUCUREȘTI

Prof. habil. dr. ing. Nicanor CIMPOEȘU

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Comisia de îndrumare  
și integritate academică:

Prof. habil. dr. ing. Viorel GOANȚĂ

Conf. dr. ing. Bogdan ISTRATE

Conf. dr. ing. Marcelin BENCHEA



## CUPRINS

<b>MEMORIU JUSTIFICATIV .....</b>	<b>7</b>
<b>CAPITOLUL 1 .....</b>	<b>9</b>
<b>POMPE CENTRIFUGALE. CARACTERISTICI ȘI MODURI DE DETERIORARE A COMPONENTELOR MECANICE..</b>	<b>9</b>
1.1.    Pompe centrifugale – caracteristici. ....	9
1.2.    Pompe verticale etajate (multi-etaj) .....	10
1.3.    Materiale pentru pompe.....	11
1.4.    Defecte legate de uzura componentelor pompei .....	12
1.5.    Concluzii parțiale.....	13
<b>CAPITOLUL 2 .....</b>	<b>15</b>
<b>TEHNOLOGII DE REALIZARE A ACOPERIRILOR CU STRATURI SUBȚIRI PRIN PULVERIZARE TERMICĂ (THERMAL SPRAY).....</b>	<b>15</b>
2.1.    Clasificare generală a metodelor de depunere a straturilor subțiri din materiale metalice, ceramice și metalo-ceramice.....	15
2.2.    Analiza tehnologiilor de realizare a acoperirilor cu straturi subțiri prin pulverizare termică (thermal spray) .....	17
2.3.    Tehnologii de realizare a acoperirilor cu straturi subțiri prin pulverizare termică (thermal spray) – cu sursă de energie electrică .....	19
2.3.1.    APS – Atmospheric Plasma Spray - Pulverizare cu plasmă la presiune atmosferică.....	19
2.4.    Analiză comparativă critică a diverselor procedee de depunere prin pulverizare termică.....	20
2.5.    Concluzii parțiale.....	21
<b>CAPITOLUL 3 .....</b>	<b>23</b>
<b>MATERIALE ȘI ECHIPAMENTE .....</b>	<b>23</b>
3.1.    Materiale.....	23
3.1.1.    Materialul manșonului de pompă verticală de irigații .....	23
3.1.2.    Epruvete de testat.....	24
3.1.3.    Pulberi pentru acoperiri ale componentelor pompelor.....	24
3.2.    Echipamente utilizate.....	26
3.2.1.    Instalația de depunere SPRAYAWIZARD 9MCE pentru realizarea acoperirilor prin pulverizare cu plasmă la presiune atmosferică (APS) .....	26
3.2.2.    Realizare practică de depuneri APS folosind instalația de depunere SPRAYAWIZARD 9MCE	27
3.2.3.    Echipamente utilizate pentru pregătirea probelor .....	28
3.2.4.    Echipamente utilizate analiza morfologică a suprafețelor.....	29
3.2.5.    Echipamente utilizate analiza elementală chimică a probelor.....	30
3.2.6.    Echipamente utilizate pentru analiza topografiei suprafețelor. Profilometrul Form Talysurf I50.	31

3.2.7.	Echipamente pentru testări de electrocoroziune .....	32
3.3.	Concluzii parțiale. Trasarea planului de cercetări experimentale. ....	32
3.4.	OBIECTIVELE CERCETĂRII .....	35
<b>CAPITOLUL 4</b> .....		<b>37</b>
<b>CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI ELEMENTALĂ A STRATURILOR ANTIUZURĂ DEPUSE PRIN METODA APS</b> .....		<b>37</b>
4.1.	Analiza morfologică a materialului de bază prin microscopie optică .....	37
4.2.	Analiza morfologică prin metoda SEM.....	40
4.2.1.	Analiza SEM de suprafață .....	40
4.2.2.	Analiza SEM în secțiune.....	44
4.3.	Rezultate ale analizei EDS.....	50
4.3.1.	Analiza EDS pe suprafața probelor .....	50
4.3.2.	Analiza EDS în secțiunea probelor .....	51
4.3.3.	Analiza EDS în linie a suprafeței straturilor de acoperire.....	54
4.4.	Rezultate ale analizei prin difracție cu raze X (XRD).....	55
4.4.1.	Analiza prin difracție cu raze X a materialului de bază.....	55
4.4.2.	Analiza prin difracție cu raze X a acoperirii cu METCO 136F .....	56
4.4.3.	Analiza prin difracție cu raze X a acoperirii AMDRY 1371 .....	57
4.4.5.	Analiza prin difracție cu raze X a acoperirii multistrat cu strat de acroș AMDRY 1371 și acoperire METCO 136F .....	58
4.5.	Concluzii parțiale.....	58
<b>CAPITOLUL 5</b> .....		<b>61</b>
<b>COMPORAMENTUL LA ELECTRO-COROZIUNE A STRATURILOR CERAMICE DEPUSE</b> .....		<b>61</b>
5.1.	Considerente generale.....	61
5.2.	Monitorizarea coroziunii.....	61
5.3.	Rezultate experimentale privind rezistența la coroziune a probelor - măsurare cu Laboratorul Electrochimic Economic VoltaLab 21.....	61
5.4.	Concluzii parțiale.....	65
<b>CAPITOLUL 6</b> .....		<b>67</b>
<b>Determinarea proprietăților mecanice, a aderenței și a rezistenței la uzură a depunerilor APS</b> .....		<b>67</b>
6.1.	Determinarea microdurității și a modulului de elasticitate a probelor prin microindentare.....	67
6.2.	Determinarea aderenței straturilor de acoperire și a rezistenței la zgâriere prin metoda "scratch"- standard ASTM D7187.....	68
6.3.	Determinarea momentului și coeficientului de frecare prin testări pe mașina AMSLER. ....	69
6.3.1.	Valori medii ale momentului de frecare și a coeficientului de frecare .....	69
6.3.2.	Evoluția coeficientului de frecare (CoF) în timp pentru toate probele.....	72

6.3.3.	Evoluția coeficientului de frecare (CoF) în timp pentru probele multistrat P10 și P11 .....	73
6.3.4.	Evoluția coeficientului de frecare (CoF) în timp pentru probele cu un singur strat de acoperire realizat din 7 treceri succesive și depunerile similare multistrat.....	74
6.4.	Profilometrie (topografia suprafețelor și volumul uzat).....	75
6.4.1.	Topografia suprafețelor de acoperire neuzate (rugozitatea).....	75
6.4.2.	Aprecierea volumului de uzură și calculul intensității de uzare a probelor testate pe mașina AMSLER	76
6.4.3.	Concluzii parțiale .....	77
<b>CAPITOLUL 7</b> .....		<b>79</b>
<b>Optimizarea grosimii straturilor depuse din punct de vedere a poziției tensiunii echivalente Von Mises maxime în raport cu interfața material de bază – strat de depunere.</b> .....		<b>79</b>
7.1.	Metodă de optimizare a straturilor de uzură.....	79
7.2.	Metodologie de calculul al tensiunilor echivalente Von Mises în corpuri multistrat .....	80
7.3.	Rezultate privind influența grosimii stratului de acoperire asupra poziției tensiunii maxime Von Mises – exemplu pentru acoperirea AMDRY6250 .....	81
7.4.	Concluzii parțiale.....	82
<b>Capitolul 8</b> .....		<b>83</b>
<b>Concluzii generale și direcții viitoare de cercetare.</b> .....		<b>83</b>
8.1.	Concluzii generale .....	83
8.2.	Contribuții personale .....	87
8.3.	Direcții viitoare de cercetare.....	89
<b>BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ</b> .....		<b>91</b>

## Cuvânt înainte

Înainte de toate, doresc să exprim profunda mea recunoștință tuturor celor care mi-au fost alături în anii petrecuți ca doctorand – profesori și colegi care m-au îndrumat și încurajat pe parcursul elaborării acestei teze de doctorat.

Cu deosebită considerație, adresez cele mai sincere mulțumiri conducătorului științific, domnului acad. prof. em. dr. ing. **Corneliu MUNTEANU**, pentru încrederea acordată, pentru exigența științifică, înalta competență și devotamentul cu care m-a ghidat pe tot parcursul cercetărilor incluse în această lucrare.

Îmi exprim întreaga grațitudine și profundă recunoștință față de comisia de îndrumare și integritate academică, domnului prof. ab. dr. ing. **Viorel GOANȚĂ**, domnului prof. ab. dr. ing. **Marcelin BENCHEA** și, în mod special, domnului conf. dr. ing. **Bogdan ISTRATE**, Prorector al Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași, care mi-a fost un coleg de excepție și un sprijin de nădejde în activitatea de cercetare.

Doresc să adresez mulțumiri domnului Decan **Gelu IANUȘ**, președintele comisiei de doctorat, precum și domnilor referenți oficiali, domnului prof. dr. ing. **Daniel MUNTEANU**, de la Universitatea Transilvania din Brașov, și domnului prof. ab. dr. ing. **Florin MICULESCU**, de la Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București, pentru că au acceptat să facă parte din comisia de analiză și susținere a tezei de doctorat.

În mod aparte, îmi îndrept gândurile de recunoștință către domnul referent oficial prof. ab. dr. ing. **Nicanor CIMPOEȘU** și către doamna conf. dr. ing. **Ramona CIMPOEȘU** pentru sprijinul necondiționat oferit pe parcursul cercetărilor.

De asemenea, doresc să îi mulțumesc domnului conf. dr. ing. **Sergiu SPÎNU**, de la Universitatea „Ștefan cel Mare” din Suceava, pentru sprijinul acordat, precum și colegilor mei doctoranzi și întregului colectiv al Facultății de Mecanică din Iași, pentru climatul academic favorabil, propice studiului și cercetării, dar și pentru susținerea și încurajările oferite de-a lungul acestui parcurs.

Nu în ultimul rând, recunoștința mea profundă se îndreaptă către familia mea, care mi-a fost alături și m-a sprijinit necondiționat în această etapă dificilă, dar atât de importantă a vieții mele. Le mulțumesc copiilor mei, **Maria Teodora Ecaterina**, **Tudor Andrei** și **Ilinca**, precum și soțului meu, **Viorel**, care mi-a fost un bun sfătuitor și în activitatea de cercetare.

## Cuvânt înainte

Înainte de toate, doresc să exprim profunda mea recunoștință tuturor celor care mi-au fost alături în anii petrecuți ca doctorand – profesori și colegi care m-au îndrumat și încurajat pe parcursul elaborării acestei teze de doctorat.

Cu deosebită considerație, adresez cele mai sincere mulțumiri conducătorului științific, domnului acad. prof. em. dr. ing. **Corneliu MUNTEANU**, pentru încrederea acordată, pentru exigența științifică, înalta competență și devotamentul cu care m-a ghidat pe tot parcursul cercetărilor incluse în această lucrare.

Îmi exprim întreaga gratitudine și profundă recunoștință față de comisia de îndrumare și integritate academică, domnului prof. ab. dr. ing. **Viorel GOANȚĂ**, domnului prof. ab. dr. ing. **Marcelin BENCHEA** și, în mod special, domnului conf. dr. ing. **Bogdan ISTRATE**, Prorector al Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași, care mi-a fost un coleg de excepție și un sprijin de nădejde în activitatea de cercetare.

Doresc să adresez mulțumiri domnului Decan **Gelu IANUȘ**, președintele comisiei de doctorat, precum și domnilor referenți oficiali, domnului prof. dr. ing. **Daniel MUNTEANU**, de la Universitatea Transilvania din Brașov, și domnului prof. ab. dr. ing. **Florin MICULESCU**, de la Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București, pentru că au acceptat să facă parte din comisia de analiză și susținere a tezei de doctorat.

În mod aparte, îmi îndrept gândurile de recunoștință către domnul referent oficial prof. ab. dr. ing. **Nicanor CIMPOEȘU** și către doamna conf. dr. ing. **Ramona CIMPOEȘU** pentru sprijinul necondiționat oferit pe parcursul cercetărilor.

De asemenea, doresc să îi mulțumesc domnului conf. dr. ing. **Sergiu SPÎNU**, de la Universitatea „Ștefan cel Mare” din Suceava, pentru sprijinul acordat, precum și colegilor mei doctoranzi și întregului colectiv al Facultății de Mecanică din Iași, pentru climatul academic favorabil, propice studiului și cercetării, dar și pentru susținerea și încurajările oferite de-a lungul acestui parcurs.

Nu în ultimul rând, recunoștința mea profundă se îndreaptă către familia mea, care mi-a fost alături și m-a sprijinit necondiționat în această etapă dificilă, dar atât de importantă a vieții mele. Le mulțumesc copiilor mei, **Maria Teodora Ecaterina**, **Tudor Andrei** și **Ilinca**, precum și soțului meu, **Viorel**, care mi-a fost un bun sfătuitor și în activitatea de cercetare.





## MEMORIU JUSTIFICATIV

Alimentarea cu apă, tratarea apelor uzate și reutilizarea acestora sunt aspecte foarte importante ale vieții moderne. Fiabilitatea stațiilor de tratare a apelor este influențată de probabilitatea de deteriorare a componentelor acestora și de repercursiunile posibilelor defecte asupra calității efluentului. Componentele mecanice ale stațiilor de alimentare, tratare și recirculare a apelor sunt greu de reparat și de înlocuit, deoarece defectele acestora sunt de cele mai multe ori ascunse (piese uzate, fisurate, corodate etc.).

Evaluarea fiabilității mecanice a unui sistem de tratare a apelor constă în identificarea precisă a pieselor cheie, a caror defectare poate afecta funcționarea normală a stației (în parametrii specificați în etapa de proiectare). Analiza constă în alcătuirea unei liste de piese mecanice, care constituie punctele slabe ale stației. [Eisenberg, 2001]. Stațiile de pompare se regăsesc în toate sistemele de alimentare, tratare și recirculare a apelor uzate, buna lor funcționare fiind esențială pentru întreg sistemul. Uzura excesivă a componentelor mecanice ale acestora conduce la scoaterea din uz a stațiilor de pompare. Principalele probleme ale componentelor mecanice ale pompelor sunt legate de distrugerea etanșărilor, rulmenților, arborelui și a paletelor rotorului, dar și de calitatea lubrificației [Bloch și Budris, 2014]. Primele două neajunsuri depind de abilitățile inginerului proiectant de a alege soluțiile optime, în funcție de aplicația concretă, [Budris, 2013]. Alte probleme sunt legate de coroziunea conductelor [Babor, 2008] și a pompelor de circulare a apelor uzate [Perju, 2018] și de abraziunea lagărelor hidrodinamice tip manșon din pompele cu turbină verticală, (Eng., "sleeve") [Budris, 2014].

O soluție viabilă, care poate extinde durata de bună funcționare a componentelor menționate anterior, o reprezintă realizarea de depuneri în straturi subțiri de materiale rezistente la uzură. Totuși, experții în domeniu avertizează că grosimea stratului depus trebuie să conducă la dimensiuni optime din punct de vedere funcțional [Budris, 2012]. Depunerile de straturi anti-uzură se fac de obicei pentru recondiționarea unor piese uzate. În cazul rotorului pompei intersițiul de intrare nu trebuie să se modifice, deoarece poate conduce la o intensificare a fenomenului de cavitație.

În momentul abordării acestui subiect, mi s-a furnizat de către ANIF Iași o bucă ce îmbracă rotorul unei pompe verticale etajate de irigații, de tip HV. Această bucă prezenta atât urme de uzură corozivă, cât și de abraziune. Bucă poate fi recondiționată prin depunere adecvată de straturi antiuzură. Din punct de vedere mecanic, inginerul proiectant poate asigura o fiabilitate extinsă a componentelor pompelor prin proiectare adecvată a pieselor, ceea ce cuprinde și alegerea corespunzătoare a pulberilor și realizarea unor acoperiri cu straturi subțiri de material anti-uzură.

Teza de doctorat se axează pe rezolvarea problemelor generate de uzura pieselor pompelor de irigații, evidențiind posibilitatea de recondiționare a acestora prin realizarea de depuneri de straturi subțiri antiuzură, dar și posibilitatea de introducere în fluxul de fabricație al acestor pompe, a tehnologiei de depunere superficială pentru componentele supuse uzurii. S-a efectuat un studiu privind metodele de realizare a depunerilor de straturi subțiri din materiale antiuzură, cu axarea pe depunerea prin metoda Atmospheric Plasma Spray (APS). Teza prezintă rezultate experimentale privind morfologia, compoziția și comportarea tribologică a acoperirilor realizate pe epruvetele obținute din buca (manșonul) unei pompe verticale de irigații. Totodată, s-au trecut în revistă și echipamentele utilizate în cadrul cercetărilor experimentale. În finalul tezei s-au prezentat concluzii și s-au trasat direcții viitoare de cercetare, s-au evidențiat lucrările științifice publicate pentru diseminarea rezultatelor cercetării și bibliografia utilizată.



## CAPITOLUL 1

# POMPE CENTRIFUGALE. CARACTERISTICI ȘI MODURI DE DETERIORARE A COMPONENTELOR MECANICE.

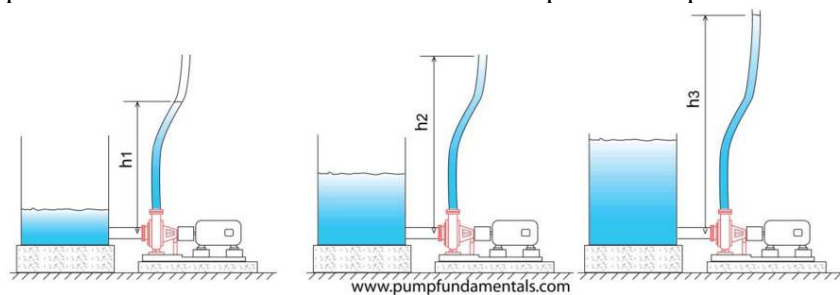
### 1.1. Pompe centrifugale – caracteristici.

Firmele care comercializează pompe trec sub tăcere problemele care pot apărea în timpul funcționării îndelungate a acestora, axându-se în special pe indicații privind punerea în funcțiune (PIF) și problemele imediate legate de acest aspect. [\*\*\*\*, **Cataloage online DP Pumps**].

Rolul unei pompe este de a crește presiunea unui lichid în scopul transportării acestuia între două secțiuni ale unui sistem de conducte sau pentru utilizare în mediul natural [Menon, 2010]. Presiune din lichid trebuie să învingă pierderile prin frecare din conducte și să poată deplasa pe vertical lichidul între punctele A și B. În plus, la ieșirea din conductă lichidul trebuie să îndeplinească o anumită funcție, deci trebuie să aibă un surplus de presiune. Cele mai utilizate pompe sunt cele centrifugale, în comparație cu cele alternante și rotative. Pompele centrifugale sunt capabile să producă un debit variabil pe o anumită plajă de presiuni, așadar presiunea generată de pompă depinde în mod direct de debitul acesteia. Pompele alternante sau rotative se mai numesc PD (positive displacement) și produc un debit constant de fluid, care depinde de geometria lor, presiunea nefiind dependentă de debit. Aceste pompe sunt scumpe în comparație cu pompele centrifugale și sunt folosite pentru fluide vâscoase și presiuni mari la debite fixe (ce depind de geometrie și turație). Pompele centrifugale sunt ieftine, atât în exploatare cât și în întreținere. Acestea pot fi radiale, axiale și mixte (radial-axiale), după direcția de deplasare a fluidului.

Parametrii principali de performanță ai pompelor, conform [Scherer, 1993] și [pumpfundamentals.com], sunt:

1. Înălțimea de ridicare,  $H$  [m] – reprezintă presiunea la ieșire, sau mai bine zis înălțimea la care pompa poate ridica o coloană de lichid la o anumită presiune impusă.



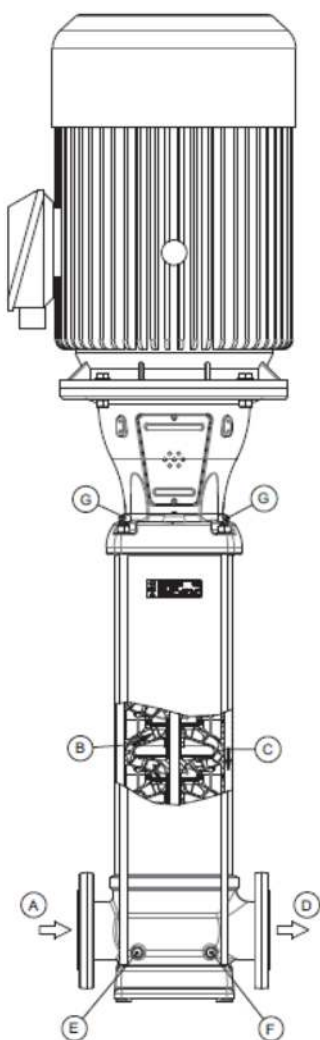
**Figura 1.1.** Presiunea pompei (Head), în funcție de capacitatea rezervorului

2. Randament % (En., “efficiency”),  $E_f = P_w / P_s$ , unde  $P_w$  = puterea furnizată de lichid la ieșire,  $P_s$  = puterea la arborele motor (la intrare).
3. BHP (“Pump Brake Horsepower”) – reprezintă puterea livrată arborelui pompei, exprimată în cai putere, calculată cu formule specifice de calcul.
4. Capacitate sau debit (“capacity”, “flow rate”) reprezintă cantitatea de lichid ce poate fi vehiculată în unitatea de timp, în litri /oră sau  $m^3$ /oră.

5. NPSH – (“net positive suction head” - cap de aspirație net pozitiv) – se referă la cât de probabil este ca pompa să funcționeze în regim de cavitație, cavitația fiind un fenomen nedorit, în care bulele de vapori suferă implozii în apropierea suprafețelor paletei rotorului (“impeller”), producând ciupituri pe suprafețele paletei. În termeni tehnici, NPSH reprezintă diferența dintre presiunea pompei și presiunea vaporilor de lichid, cavitația producându-se în zone cu diferențe mari de presiune.

## 1.2. Pompe verticale etajate (multi-etaj)

Pompele verticale au o gamă largă de utilizare, fiind folosite în special la irigații, desecări și controlul nivelului barajelor (deversare de supraplin), dar și pentru alimentări cu apă ale clădirilor. În funcție de înălțimea la care ridică agentul de lucru, acestea pot fi simple sau etajate (multi-etaj).



Mișcarea paletelor rotorului produce o scădere a presiunii la intrarea rotorului, în clopotul de aspirație. Această diferență de presiune crează curgerea lichidului prin secțiunea conectorului A. Fiecare etaj B are un rotor și un difuzor.

Capacitatea pompei este dată de mărimea diametrului de trecere a etajului.

Presiunea pe etaj este dată de mărimea rotorului (paletelor).

Deoarece pompa este în construcție modulară, este posibilă alegerea numărului de etaje în vederea obținerii performanțelor dorite.

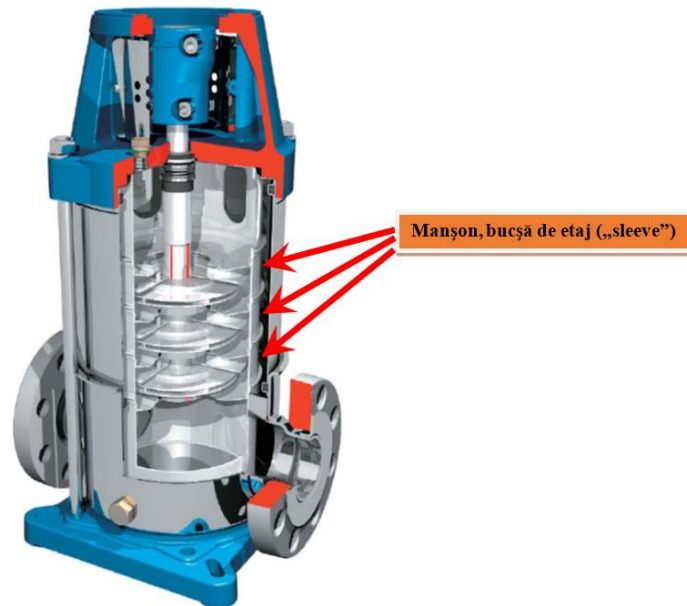
După ieșirea din ultimul rotor, agentul de lucru (apa) curge printre etajele pompei și manșonul (bucșă) C și iese din pompă prin conectorul de descărcare D.

*În concluzie, bucșa uzată, furnizată de către A.N.I.F. Iași și utilizată în această teză ca material de bază pentru depuneri de straturi subțiri, este supusă la uzură abrazivă și coroziune.*

**Figura 1.2.** Pompă DPVF40

### 1.3. Materiale pentru pompe

**Figura 1.3** prezintă o imagine a unei pompe verticale multietajate, cu evidențierea manșoanelor de etaj, conform producătorului DP [\*\*\*\*, DrakosPolemis S.A.].



**Figura 1.3.** Pompă verticală

**Tabelul 1.1** prezintă cele mai utilizate materiale pentru fabricarea componentelor pompelor centrifugale multietajate. Se observă că manșonul este confecționat din oțel AISI 304 (1.4301) sau AISI 316L (1.4404).

**Tabelul 1.1.** Materiale pentru componentele pompelor verticale

Seria pompei	DPVE	DPV	DPVS	DPLHS
	Specificații material			
Arborele pompei și bușele	AISI 303 (1.4305)		AISI 316 (1.4401)	
Rotorul, difuzorul, corpul de absorbție și descărcare, <b>manșonul (sleeve)</b>	<b>AISI 304 (1.4301)</b>		<b>AISI 316L (1.4404)</b>	
Platoul de bază	GG20 (GJL-200)	GG25 (GJL-250)		-
Colierul superior	GG25 (GJL-250)			AISI 316 (1.4408)
Gulerul (flanșă)	-	GGG40 (GJS-400)		AISI 316 (1.4408)
Elastomeri	EPDM		Viton	
Lagăre lubrifiate cu lichid	-	Ceramică / carbură de tungsten		
Dop de desecare și uscare	alamă		AISI 316 (1.4401)	
Temperaturi admisibile				
Plaja de temperatură [°C]	-15 până la 60		-15 până la 120	
Temperatură maximă ambientală [°C]	50			

#### 1.4. Defecte legate de uzura componentelor pompei

În urma studiului literaturii existente și a cataloagelor diferitelor firme care comercializează pompe verticale centrifugale, s-au evidențiat principalele cauze de defectare ale pompelor, modurile de manifestare a defectărilor, precum și soluțiile de remediere ale acestora.

**Tabelul 1.2.** Defecte legate de uzură

	MANIFESTARE	CAUZĂ	REMEDIERE
1.	Vibrații	Componentele interne ale pompei sunt uzate	Înlocuire component uzate
		Lubrificație necorespunzătoare a lagărelor	Schimbați uleiul, creșteți sau micșorați cantitatea de ulei
		Rotor dezechilibrat	Echilibrați rotorul
		Lagăre necorespunzătoare (uzate)	Montați lagăre noi
		Etc.	-
2.	Temperatura lagărelor foarte mare	Lubrificație necorespunzătoare	Schimbați uleiul, creșteți sau scădeți cantitatea
		Creșterea forței axiale	Curățați găurile de echilibrare ale discului rotorului
3.	Scurgeri în lungul arborelui	Etanșări uzate sau distruse	Verificați sau înlocuiți etanșările
		Arbore uzat	Înlocuiți arborele și etanșările
		Pompa a funcționat fără apă	Înlocuiți etanșările

După cum se observă, producătorii de pompe recomandă schimbarea componentelor uzate, nefiind interesați în a găsi soluții economice precum cele propuse de experții în domeniu [Budris, 2012]. **Experții recomandă recondiționarea pieselor uzate prin depuneri de straturi subțiri anti-uzură**, atrăgând totodată atenția asupra importanței respectării dimensiunilor și jocurilor impuse de buna funcționare a pompelor.

În exploatarea pompelor există o competiție în manifestarea diverselor moduri de uzare (coroziune, eroziune, abraziune, pitting, cavitație etc.), piesele componente ale acestora cedând în final datorită acțiunii combinate a cel puțin două moduri de uzare ce acționează concomitent.

Chiar în cazul funcționării la parametri optimi a pompelor de irigații sau a pompelor pentru ape uzate și nămol, cu evitarea fenomenului de cavitație, **se declanșează concomitent uzura corozivă și uzura abrazivă.**

În funcție de parametrii de mediu (aciditate și temperatură), dar și în funcție de prezența agentului abraziv, pompele de nămol și de irigații sunt supuse în special la uzură abrazivă și la uzură corozivă, pe când pompele pentru pomparea apelor uzate cu aciditate și temperaturi mari au ca principale moduri de uzare coroziunea și eroziunea.

### 1.5. Concluzii parțiale

Firmele care furnizează pompe verticale multi-etajate identifică problemele ce pot apărea datorită uzurii excesive, dar recomandă soluția cea mai scumpă: înlocuirea componentelor uzate cu unele noi.

Analiza problematicii funcționării și mentenanței pompelor verticale multi-etajate, utilizate în domeniul irigațiilor și a stațiilor de pompare, indică faptul că multe dintre componentele supuse diferitelor forme de uzură (abrazivă, corozivă, erozivă și cavitație) pot fi recondiționate prin aplicarea unor depuneri de straturi subțiri de protecție împotriva uzurii. Această soluție este propusă de către experții în domeniu (**Budris [2012] [2013]**).

S-a identificat o piesă cromată dintr-o pompă verticală din exploatarea ANIF Iași, ce prezintă uzură abrazivă, corozivă și exfoliere a stratului de crom, anume o bucsă (manșon) de etaj al arborelui pompei. Din această bucsă se vor confecționa epruvete de testare pe care se vor realiza depuneri termice de straturi antiuzură subțiri din pulberi recomandate de producător, pentru rezistență la uzură abrazivă și corozivă.





## CAPITOLUL 2

### TEHNOLOGII DE REALIZARE A ACOPERIRILOR CU STRATURI SUBȚIRI PRIN PULVERIZARE TERMICĂ (THERMAL SPRAY)

#### 2.1. Clasificare generală a metodelor de depunere a straturilor subțiri din materiale metalice, ceramice și metalo-ceramice

Uzura poate fi prevenită sau întârziată prin realizarea de depuneri de straturi metalice, ceramice sau metalo-ceramice protective pe suprafețele pieselor componente ale pompelor. Calitatea depunerilor depinde în principal de:

- materialul pentru depunere ales (pulberea aleasă în cazul depunerilor prin metoda APS);
- **tehnologia aleasă pentru depunerea stratului antiuzură** de îmbunătățire a proprietăților fizico-mecanice-tribologice.

Totodată, depunerile de straturi antiuzură pot servi ca procedeu de recondiționare a pieselor uzate, acest procedeu de restabilire a dimensiunilor pieselor uzate la valorile nominale fiind întâlnit în literatura de specialitate sub denumirea de "additive manufacturing".

**Pentru depuneri cu viteză mare se folosesc pulberile [Szymański ș.a., 2015].** În cazul alegerii materialului (pulberii) din care se face depunerea prin metoda termică, există recomandări ale firmelor de specialitate. Metodele de depunere care folosesc sârmă (arc, TAFA) au productivitate scăzută.

Fiind dată o aplicație, pentru alegerea materialului optim de depunere este necesară efectuarea de testări tribologice de rezistență la uzură abrazivă, adevzivă, erozivă și pitting a straturilor depuse, de încercări mecanice necesare pentru a stabili aderența și duritatea stratului (zgâriere – "scratch" și micro-indentare), dar și pentru determinarea rezistenței la coroziune.

Firmele producătoare de materiale de depunere pentru straturi subțiri fac recomandări ținând cont de corelația dintre compoziția acestora și metoda de depunere folosită, pentru a asigura aderență maximă a depunerii la substrat, având în vedere și transformările care au loc în materiale în timpul formării straturilor de depunere [Szymański ș.a., 2015].

Considerând aspectele menționate anterior, se impune o trecere în revistă a principalelor metode de depunere a straturilor subțiri din materiale ceramice și metalo – ceramice, cu evidențierea particularităților metodelor de depunere termice și prezentarea detaliată a celei de depunere prin metoda Atmospheric Plasma Spray (APS).

O clasificare privind tehnologia de depunere a acoperirii suprafețelor cu straturi subțiri protectoare este prezentată în **Tabelul 2.1. [Kern și Schuegraf, 2002].**

Tehnologiile de depuneri a straturilor subțiri sunt bazate pe:

- metode fizice (spre exemplu metodele evaporative);
- metode chimice (procesele chimice în fază gazoasă sau lichidă);
- metode fizico-chimice (spre exemplu, "glow discharges" – descărcare incandescentă și "reactive sputtering" – pulverizare reactivă).

Metodele cele mai utilizate de depunere a acoperirilor în straturi subțiri de materiale sunt evidențiate într-un studiu de sinteză recent [Mbam ș.a., 2019]. În continuare, vom sublinia principalele avantaje și dezavantaje ale celor mai folosite metode.

Acoperirile în straturi subțiri se referă de obicei la dimensiuni ale stratului depus de ordinul nanometrilor și micrometrilor, mai rar fiind întâlnite cazuri de depunere de acoperiri de ordinul milimetrilor (până la maximum 10 mm). Acestea pot fi realizate în două variante:

- Acoperiri pe substrat, formate din materialul de bază și stratul subțire depus.
- Acoperiri multistrat, depuse peste un strat de acoperire existent. Acestea sunt formate din material de bază și două sau mai multe straturi subțiri de acoperire (**Figura 2.1**) Un strat de acroș este aplicat între materialul de bază și stratul de acoperire pentru a îmbunătăți aderența și pentru a distribui mai uniform tensiunile generate în timpul utilizării. De asemenea, stratul de acroș poate avea proprietăți specifice, cum ar fi creșterea durtății sau reducerea frecării, care contribuie la performanța globală a acoperirii.

**Tabelul 2.1.** Metode de depunere a straturilor subțiri

**METODE EVAPORATIVE**

• *Evaporare în vacuum (Vacuum evaporation)*

Evaporare convențională în vacuum (Conventional vacuum evaporation)	Epitaxie cu fascicul molecular (Molecular-beam epitaxy - MBE)
Evaporare cu fascicul de electroni (Electron-beam evaporation)	Evaporare reactive (Reactive evaporation)

**PROCESE CU DESCARCARE INCANDESCENTĂ (GLOW-DISCHARGE PROCESSES)**

<p>• <i>Pulverizare (Sputtering)</i></p> <p>Pulverizare diodică (Diode sputtering)</p> <p>Pulverizare reactive (Reactive sputtering)</p> <p>Placare ionică (Bias sputtering, or ion plating)</p> <p>Pulverizare magnetronică (Magnetron sputtering)</p> <p>Depunere prin fascicul de ioni (Ion beam deposition)</p> <p>Depunere prin pulverizare cu fascicul de ioni (Ion beam sputter deposition)</p> <p>Placare reactive ionică (Reactive ion plating)</p> <p>Depunere prin mănunchi de fascicule (Cluster beam deposition (CBD))</p>	<p>• <i>Procese pe bază de plasma (Plasma Processes)</i></p> <p>Depunere chimică în stare de vapori intensificată cu plasma (Plasma-enhanced CVD)</p> <p>Oxidare plasmică (Plasma oxidation)</p> <p>Anodizare plasmică (Plasma anodization)</p> <p>Polimerizare plasmică (Plasma polymerization)</p> <p>Nitrurare plasmică (Plasma nitridation)</p> <p>Reducție plasmică (Plasma reduction)</p> <p>Microunde ECR și plasma CVD (Microwave ECR plasma CVD)</p> <p>Depunere prin arc catodic (Cathodic arc deposition)</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**PROCESE CHIMICE ÎN FAZĂ GAZOASĂ**

<p>• <i>Depunere chimică în stare de vapori - Chemical Vapor Deposition (CVD)</i></p> <p>Epitaxie CVD (CVD epitaxy)</p> <p>CVD la presiune atmosferică (Atmospheric-pressure CVD: APCVD)</p> <p>CVD la presiune scăzută (Low-pressure CVD: LPCVD)</p> <p>CVD metalorganic (Metalorganic CVD: MOCVD)</p> <p>CVD cu intensificare foto (Photo-enhanced CVD: PHCVD)</p> <p>CVD cu inducție laser (Laser-induced CVD: PCVD)</p> <p>CVD cu intensificare prin electroni (Electron-enhanced CVD)</p>	<p>• <i>Procese de formare termică (Thermal Forming Processes)</i></p> <p>Oxidare termică (Thermal oxidation)</p> <p>Nitrurare termică (Thermal nitridation)</p> <p>Polimerizare termică (Thermal polymerization)</p> <p>Implantare ionică (Ion implantation)</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**TEHNICI CHIMICE ÎN FAZĂ LICHIDĂ**

<p>• <i>Procese pe bază de energie electrică (Electro Processes)</i></p> <p>Galvanizare (Electroplating)</p> <p>Placare fără electrolit (Electroless plating)</p> <p>Anodizare electrolitică (Electrolytic anodization)</p> <p>Placare prin reducție chimică (Chemical reduction plating)</p> <p>Placare prin dislocare chimică (Chemical displacement plating)</p> <p>Depunere prin electroforeză (Electrophoretic deposition)</p>	<p>• <i>Tehnici mecanice (Mechanical Techniques)</i></p> <p>Pulverizare prin piroliză (Spray pyrolysis)</p> <p>Tehnici de pulverizare activă (Spray-on techniques)</p> <p>Tehnici prin rotire (Spin-on techniques)</p> <p>Epitaxie în fază lichidă (Liquid phase epitaxy)</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

O clasificare a procedeelor de realizare a acoperirilor cu straturi subțiri în funcție de starea de agregare în care se afla materialul depus este prezentată în **Tabelul 2.2.**, [Makhlouf și Tiginyanu (Eds.), 2011].

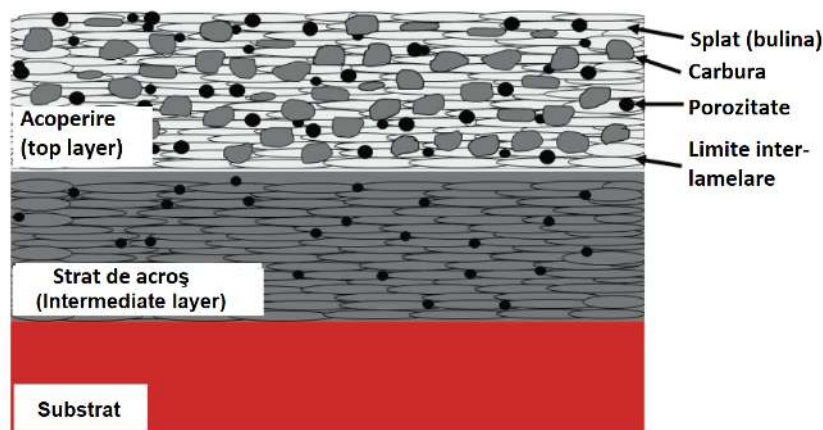


Figura 2.1 Structura unei acoperiri multistrat

Tabelul 2.2. Clasificare generală a metodelor de depunere a straturilor subțiri

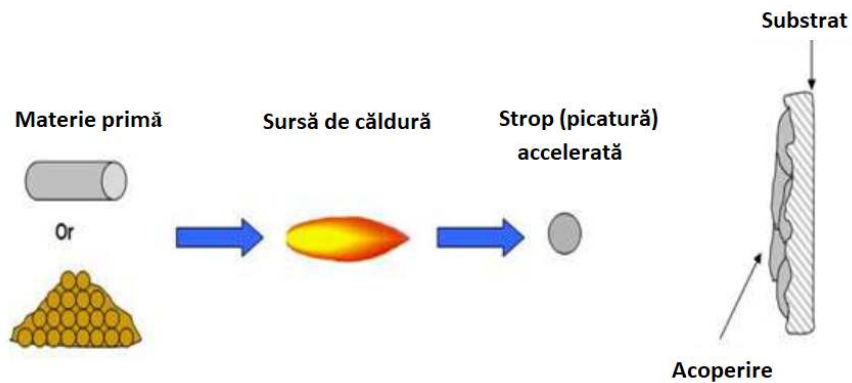
Procedee pentru fază gazoasă (depunere în stare de vapori)	Procese pentru fază lichidă (depuneri electro-chimice)	Procedee pentru fază solidă (acoperiri prin pulverizare termică)
PVD – Depunere fizică în stare de vapori	Depunere electrochimică	APS – pulverizare cu plasmă la presiune atmosferică (En., Atmospheric Plasma Spray);
CVD - Depunere chimică în stare de vapori	Depunere prin electroforeză	HVOF – Depunere la viteză înaltă pe bază de combustibil în oxigen (En., High Velocity Oxygen Fuel);
		CS - Cold Spray (pulverizare la rece)

## 2.2. Analiza tehnologiilor de realizare a acoperirilor cu straturi subțiri prin pulverizare termică (thermal spray)

Acoperirile realizate prin pulverizare termică asigură suprafețelor acoperite protecție la temperaturi înalte, rezistență la uzură (abrazivă, corozivă, oboseală de contact, erozivă și de cavitație), condiții mai propice de lubrificație, biocompatibilitate [Istrate, 2016], protecție contra bacteriilor etc. Anumite procedee de pulverizare termică pot fi folosite ca tehnică de fabricație aditivă pentru a fabrica componente întregi, sau **la repararea unor componente deteriorate**. [Yin ș.a., 2019] [Espalagras (Ed.), 2015]. Pulverizarea termică a fost aplicată cu succes într-o multitudine de domenii: aerospațial, turbine cu gaz industriale, autovehicule, industria extractoare de petrol și gaze, industria chimică, aplicații biomedicale, industria constructoare de mașini, aplicații hidrotehnice și marine, automatică, energie, textile etc. Domeniul de aplicație al acoperirilor termice este în continuă dezvoltare, fiind impulsionat de apariția unor noi metode de depunere și noi materiale, mai performante.

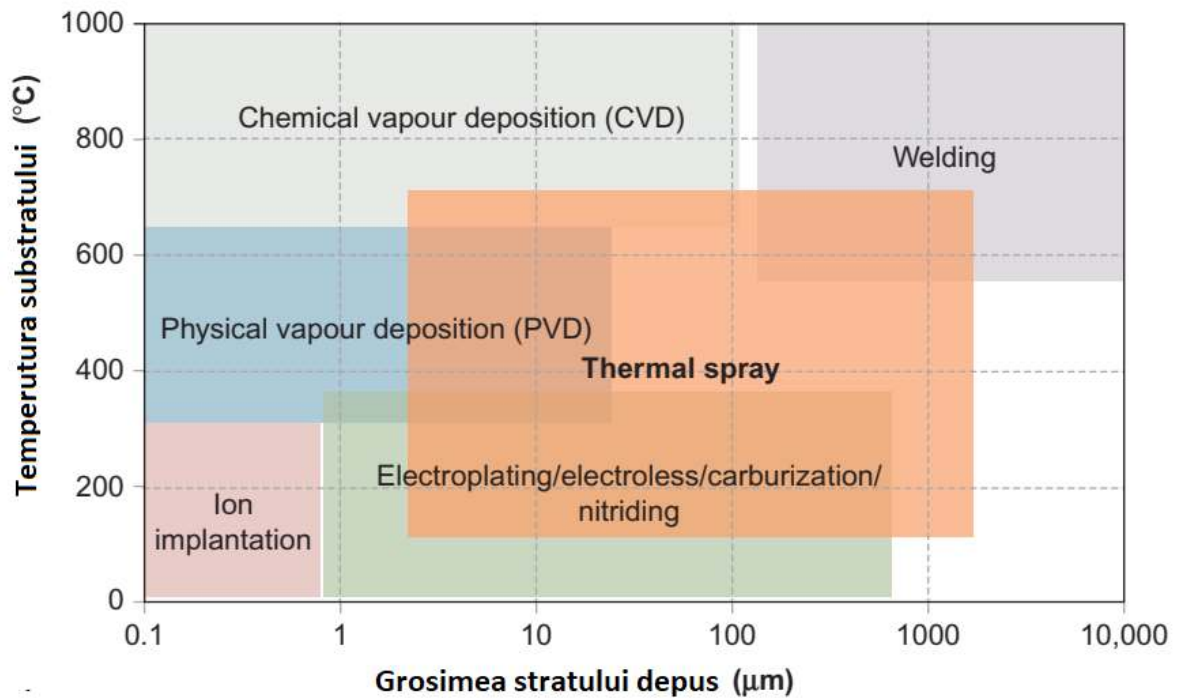
**Pincipalele provocări** la care trebuie să furnizeze soluții viabile tehnicile de pulverizare termică sunt [Achanta ș.a., 2011]:

- menținerea nanostructurii pulberilor;
- prevenirea descoperirii constituenților ce alcătuiesc depunerile;
- minimizarea porozității depunerilor.



**Figura 2.2** Principiul general de realizare a unei acoperiri termice

Versatilitatea metodei de depunere prin acoperire termică este ilustrată în **Figura 2.3** [Espalagras, 2015].



**Figura 2.3** Versatilitatea metodei de acoperire prin pulverizare termică (thermal spray) [Espalagras, 2015]

În **Figura 2.3**, se observă faptul că metodele de realizare a acoperirilor cu straturi subțiri prin pulverizare termică permit și temperaturi ale substratului în jur de 100-200 °C, ceea ce este foarte important în cazul depunerii de materiale ceramice, pentru a evita apariția fisurilor în procesul de răcire a substratului.

### 2.3. Tehnologii de realizare a acoperirilor cu straturi subțiri prin pulverizare termică (thermal spray) – cu sursă de energie electrică

Pulverizarea cu plasmă constă în pulverizarea unei materii prime (pulberi) cu ajutorul unui gaz ionizat sau a unui amestec de gaze. Un câmp electric ionizează gazele și produce plasmă termică sau arc de plasmă, care va fi utilizat pentru a proiecta materia primă către suprafața substratului ce urmează a fi acoperit.

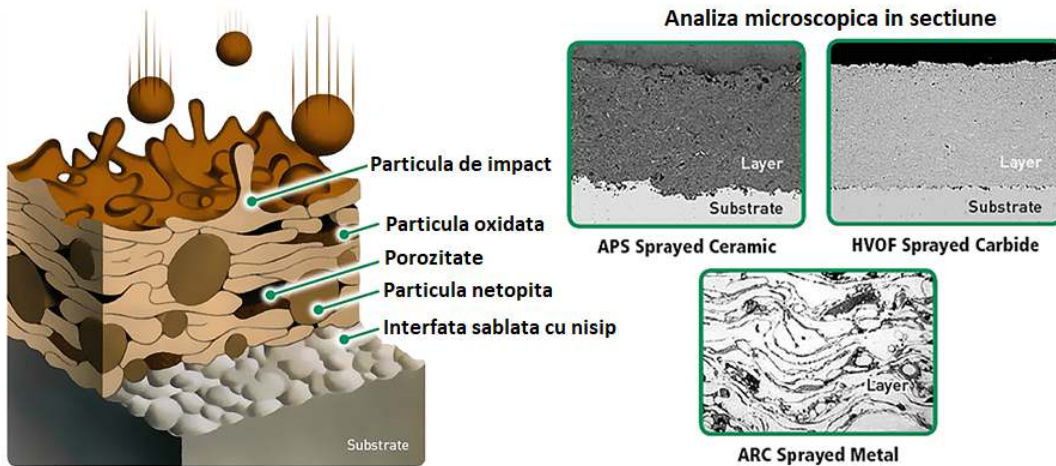


Figura 2.4. Defecte și structuri specifice depunerilor prin diverse metode de pulverizare termică

#### 2.3.1. APS – Atmospheric Plasma Spray - Pulverizare cu plasmă la presiune atmosferică

##### Principiul metodei

Pistolul cu plasmă are o incintă în care se află unul sau mai mulți catodi (electrozi) și un anod (duză). Se aplică curent continuu (D.C.) la polul încărcat negativ (catod), care va face un arc electric puternic ce se închide la polul încărcat pozitiv (anod) prin gazele de proces care curg prin cameră. Arcul puternic ionizează gazul de proces transformându-l în plasmă, iar ionii plasmatici instabili încearcă să se recombine pentru a forma starea gazoasă de echilibru, degajând o energie termică foarte mare (mii de grade Celsius). Pulberea ce constituie materialul de depus este injectată în jetul de plasmă, particulele din pulbere topindu-se și fiind proiectate de jetul puternic de plasmă pe suprafața piesei ce constituie substratul de depunere.

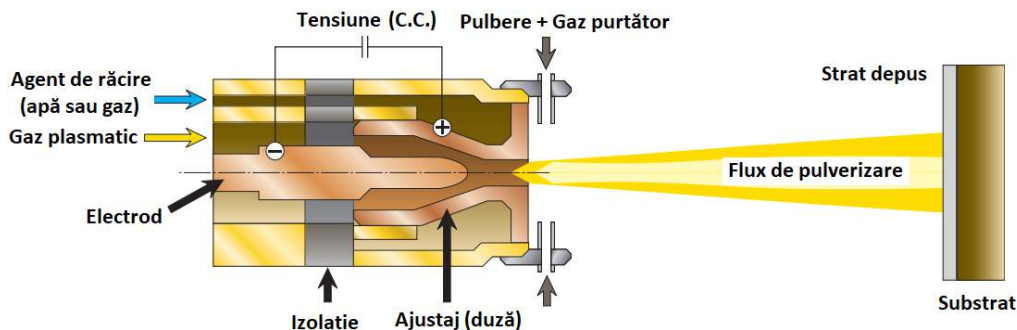


Figura 2.5. Principiul constructiv al pistolului pentru depunere APS (Oerlicon.com, adaptat)

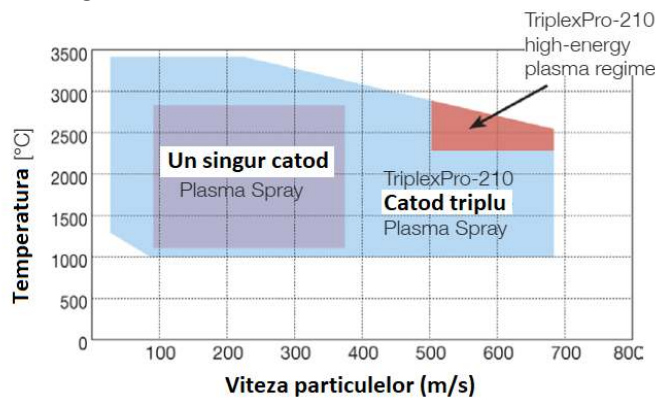


Sursa de căldură este arcul de plasmă, care poate topi orice tip de material. Principalul avantaj al metodei APS este faptul că permite efectuarea de depuneri de straturi de acoperire pe substraturi de natură diversă:

- metal
- plastic
- ceramică
- sticlă
- materiale composite etc.

Parametrii de proces:

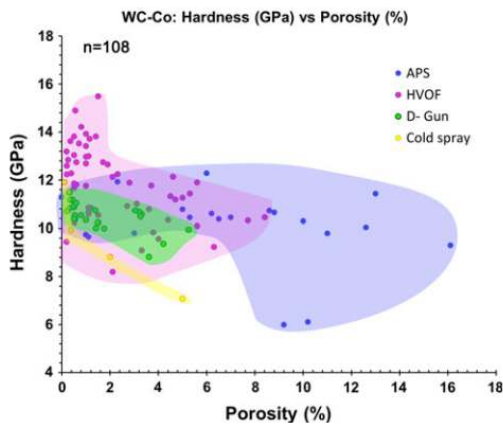
- temperatura arcului de plasmă: cca. 16 000 °C ;
- viteza maximă a particulelor proiectate : 450 m/s ;
- productivitate: 4 – 8 kg/h



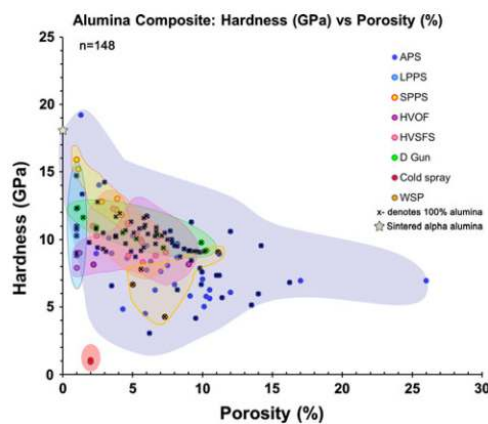
**Figura 2.6.** Temperatura și viteza de depunere prin procedeul APS cu catod simplu și cu catod triplu (Broșură APS Oerlikon, adaptată)

#### 2.4. Analiză comparativă critică a diverselor procedee de depunere prin pulverizare termică

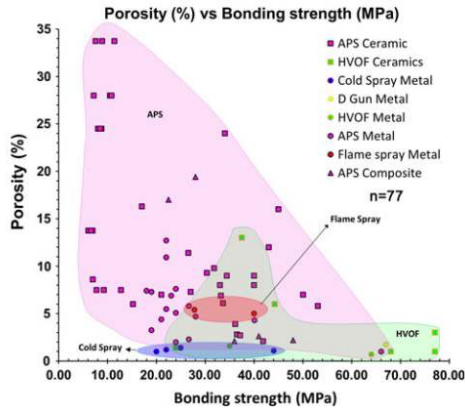
Analizând parametrii de performanță, care caracterizează metodele de depunere a straturilor subțiri anti-uzură [Ang ș.a., 2013], se observă versatilitatea tehnologiei APS, aceasta asigurând depuneri de calitate cu orice tip de pulbere (metalică, ceramică, compozită), relativ ieftine, dar cu duritate și aderență ridicate.



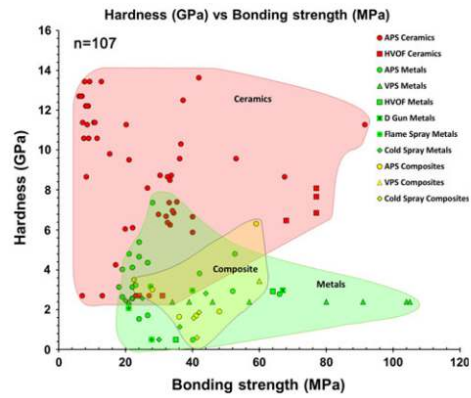
(a) Duritate versus porozitate: WC-Co



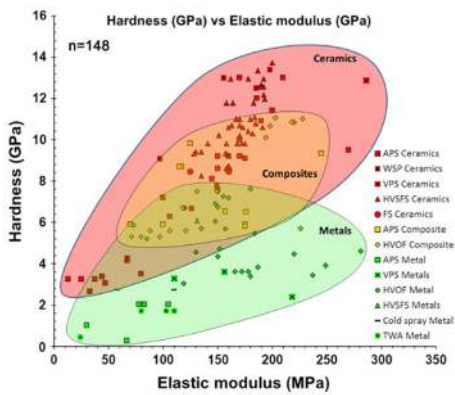
(b) Duritate - porozitate: composite Al



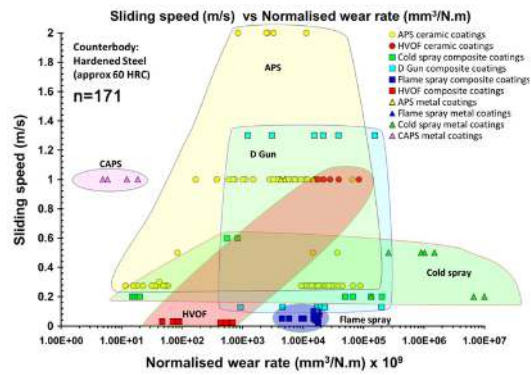
(c) Porozitate – rezistență de adeziune



(d) Duritate – rezistență de adeziune



(e) Duritate – modul de elasticitate



(f) Viteză de alunecare – intensitate uzare

**Figura 2.7.** Analiză comparativă a performanțelor tehnologiilor de depunere termică a acoperirilor [Ang ș.a., 2013]

## 2.5. Concluzii parțiale

S-a prezentat stadiul actual al tehnologiilor de îmbunătățire a proprietăților fizice, mecanice și tribologice prin acoperiri termice, cu axare pe depunerea prin metoda Atmospheric Plasma Spray (APS).

În urma studiului metodelor de depunere de straturi subțiri antiuzură, s-a evidențiat versatilitatea metodei APS, aceasta având avantajul că este o metodă relativ ieftină și se poate aplica pentru absolut oricare dintre pulberile existente (metalice, ceramice, metalo-ceramice, compozite), putându-se totodată adapta pentru obținerea unor plaje foarte largi de valori ale durității, densității (porozității), aderenței la substrat și a rezistenței la uzură, în funcție de necesitate, fiind și metoda ce va fi utilizată pentru realizarea depunerilor de acoperiri antiuzură în cadrul prezentei teze de doctorat.

Pentru a rezolva problema rezistenței la uzură a manșoanelor pompelor verticale de irigații, se propune găsirea unei soluții optime de realizare a unor acoperiri în straturi simple și multistrat a epruvetelor de testat.





## CAPITOLUL 3

### MATERIALE ȘI ECHIPAMENTE

#### 3.1. Materiale

Pentru cercetările din cadrul tezei de doctorat, s-a identificat o piesă cromată dintr-o pompă verticală, ce prezintă uzură abrazivă, corozivă și exfoliere sporită, respectiv o bucsă (manșon) de etaj al arborelui pompei (**Figura 3.1** și **Figura 3.2**).

În urma studiului de sinteză efectuat și conform recomandărilor firmei Oerlikon Metco, pentru depuneri prin metoda APS, realizate pe componente de pompă în general și pe manșoane și bucsă în special, am ales pentru recondiționarea mașonului (bucsei) de la pompa verticală de irigații următoarele 3 pulberi de depunere prin procedeul APS:

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40TiO<sub>2</sub> (AMDRY 6250);
- Mo-NiCrFeBSiC (AMDRY 1371);
- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4SiO<sub>2</sub> 3TiO<sub>2</sub> (METCO 136F).

##### 3.1.1. Materialul manșonului de pompă verticală de irigații

Pompele moderne au arborii și bucsile din oțel AISI 303 (EN 1.4305) și AISI 316 (EN 1.4401), iar rotorul, carcasa și manșoanele din oțel AISI 304 (EN 1.4301) și AISI 316 L (EN 1.4404). O soluție mai ieftină o reprezintă folosirea unui oțel de uz general (de obicei un oțel laminat, OL, sau un oțel laminat de caliatate, OLC), pe care se realizează depunerea electrochimică a unui strat subțire de crom (Cr), rezistent la uzură abrazivă și la coroziune.

Materialul de bază din care s-au confecționat epruvete pentru acoperiri cu straturi subțiri anti-uzură îl reprezintă o bucsă (manșon coloană) de la o pompă verticală multi-etajată de irigații, furnizată de către ANIF – Iași. Materialul bucsii este un oțel AISI 304 (EN 1.4301). Atât prin interiorul acestei bucsă, cât și prin exteriorul ei, circulă agentul de lucru (apa), la presiunea de lucru.

O imagine a bucsii (manșonului) din oțel utilizat pentru confecționarea epruvetelor este prezentată în **Figura 3.2**. O analiză SEM a permis stabilirea grosimii stratului de crom depus inițial pe manșonul pompei, grosimea acestui strat fiind de 100 μm. O examinare atentă a manșonului pompei după ani de exploatare dovedește faptul că a suferit uzură abrazivă și corozivă, dar și exfolieri ale stratului de crom.

Din manșonul uzat s-au confecționat epruvete pe care s-au realizat depuneri prin metoda APS cu pulberile menționate anterior, atât în varianta strat de acoperire simplu cât și multistrat (acros + acoperire).

Compoziția chimică elementală procentuală a oțelului AISI 304 (EN 1.4301), conform standardului românesc ASRO, cu echivalent european SR EN 10088-1 (2014) "Stainless steels - Part 1: list of stainless steels", este indicată în baza de date online Totalmateria.com (**Tabelul 3.1**).

**Tabelul 3.1.** Compoziția chimică a oțelului AISI 304 (EN 1.4301)

AISI 304 (EN 1.4301)	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	N%
	≤0.07	≤1.0	≤2.0	≤0.045	≤0.015	17.5-19.5	8.0-10.5	≤0.11



**Figura 3.1.** Manșon – suprafața exterioară



**Figura 3.2.** Manșon – suprafața interioară

### 3.1.2. Epruvete de testat

Epruvetele de testat s-au obținut prin următoarele operațiuni:

- Debitarea unor paralelipipede de dimensiune 100 x 10 x 5 mm din materialul manșonului arborelui;
- Îndepărtarea stratului remanent de crom prin frezare a suprafeței exterioare a epruvetelor paralelipipedice, în vederea obținerii unor suprafețe plane;
- Finisarea epruvetelor s-a realizat prin sablare cu nisip și lustruire cu hartie abrazivă cu granulație fină.



**Figura 3.3.** Epruvetă cu gaură de prindere

### 3.1.3. Pulberi pentru acoperiri ale componentelor pompelor

În urma studiului bibliografic prealabil și luând în considerare disponibilitatea echipamentelor de realizat acoperiri (instalația pentru depuneri APS) și destinația finală a produsului (recondiționări ale elementelor pompelor), s-au ales din catalogul Oerlikon următoarele pulberi pentru realizarea de acoperiri ale epruvetelor de testat:

#### Pulberea AMDRY 6250 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 40TiO<sub>2</sub>)

AMDRY6250 produce depuneri omogene, datorită faptului că pulberea are granulația fină.

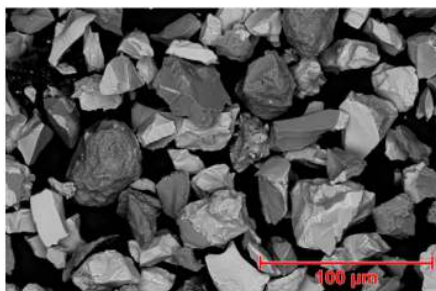


Figura 3.4. Fotografie SEM – pulbere AMDRY 6257

Mărimea medie a particulelor cu forma de micro-blocuri ascuțite este de cca. 30  $\mu\text{m}$ , pulberea fiind obținută prin topire și măcinare (strivire).

Tabelul 3.2. Compoziția chimică a pulberii AMDRY 6250

Product	Chemical Composition (nominal wt. %)							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> (max)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (max)	MgO (max)	CaO (max)	Organic Solids (max)	Other (max)
Amdry 6250	Balance	59.5 - 41.5	0.5	0.2	0.2	0.1	-	-

**Destinație:** pentru acoperiri ale componentelor pompelor, **manșoane de arbore**, etanșari mecanice. Acoperirile conferă rezistență la uzură abrazivă, fretting, eroziune și coroziune. Are rezistență bună la mediu acid slab. Se folosește și în industria textilă și acoperiri pentru scule așchietoare. Asigură suprafețe cu duritate medie, dar cu bună rezistență la uzură, fiind utilizate și pentru acoperiri ale lagărelor. Temperatura maximă de utilizare este de 540 °C. Procedee de depunere: Atmospheric Plasma Spray (APS) sau Combustion Powder Thermospray.

#### Pulberea AMDRY 1371 (Mo-NiCrFeBSiC)

Datorită conținutului ridicat de molibden (Mo), acoperirile realizate cu AMDRY 1371 asigură rezistență la uzură și gripare și un coeficient de frecare foarte scăzut.

Tabelul 3.3. Compoziția chimică a pulberii AMDRY 1371

Product	Nominal Chemical Composition (wt. %)							
	Mo	Ni	Cr	Fe	B	Si	C	Others
Amdry 1371	Balance	17.5	4.0	1.0	0.85	1.0	0.25	< 0.3

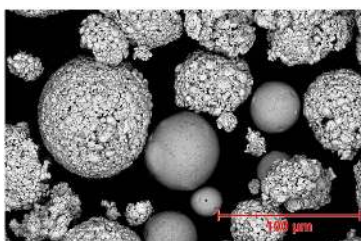


Figura 3.5. Fotografie SEM – pulbere AMDRY 1371

Mărimea medie a particulelor de formă sferoidală este de cca. 90 μm, pulberea fiind obținută prin amestecare.

**Destinație:** În domeniul pompelor, se utilizează pentru realizarea de acoperiri cu straturi subțiri anti-uzură, prin metoda Atmospheric Plasma Spray (APS), dar și prin metoda HVOF. Deasemenea, este recomandată pentru pistoane auto și inele de sincronizare etc.

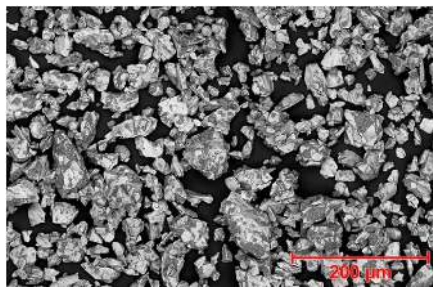
#### Pulberea METCO 136F ( $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-xSiO}_2\text{-yTiO}_2$ )

Această pulbere este folosită pentru obținerea de acoperiri realizate prin pulverizare termică, fiind extrem de rezistentă la uzură, cu duritate și densitate mare. Forma particulelor pulberii este neregulată, sau blocuri unghiulare. Temperatura maximă de utilizare este de 540 °C, acoperirile fiind rezistente la uzură și coroziune.

**Tabelul 3.4.** Compoziția chimică a pulberii METCO 136F

Product	Chemical Composition (nominal wt. %)					
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Others (max)	Organics (max)
Metco 136F	Bal.	3.0 – 4.5	< 4.0	< 0.5	2.0	2.5

**Destinația:** Pentru acoperiri ale rotorului pompelor (palette), bare de compresor cu mișcare alternativă, inele de uzare, plunjere, etanșări, mașini textile.



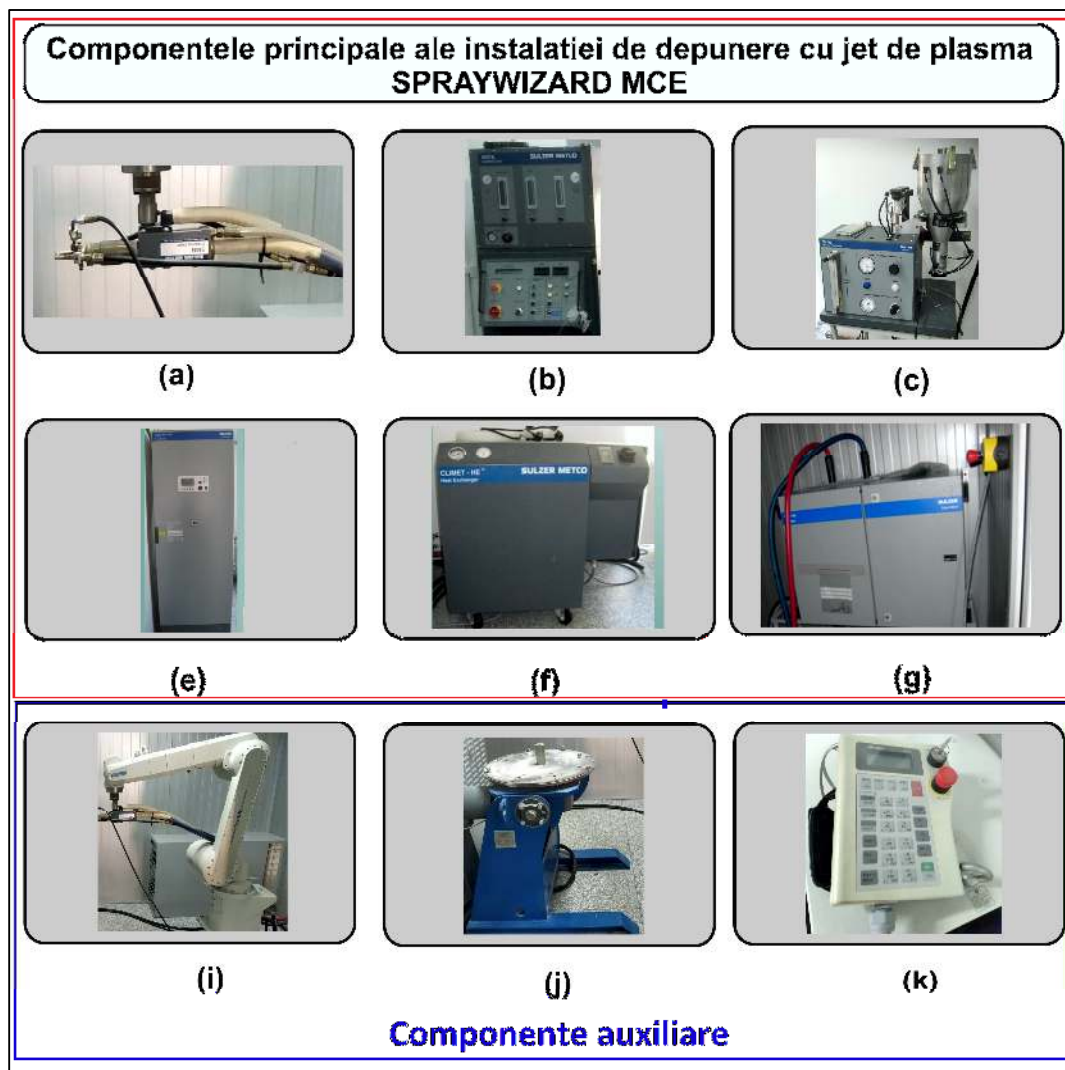
**Figura 3.6.** Fotografie SEM – pulbere METCO 136CP

### 3.2. Echipamente utilizate

În acest subcapitol se prezintă metodele și instalațiile utilizate pentru realizarea depunerilor de acoperiri ceramice, metalice și metalo-ceramice, precum și metode de investigare și echipamente utilizate în analiza morfologică (structură și compoziție elementală), mecanică și tribologică a acoperirilor depuse.

#### 3.2.1. Instalația de depunere SPRAYWIZARD 9MCE pentru realizarea acoperirilor prin pulverizare cu plasmă la presiune atmosferică (APS)

Pentru realizarea de acoperiri pe epruvetele obținute din bucușă uzată de pompă de irigații s-a folosit instalația de depunere SPRAYWIZARD 9MCE, care se află în dotarea Facultății de Mecanică din Iași, din cadrul Laboratorului de Ingineria Suprafețelor (**Figura 3.7**). Instalația are la bază procesul de depunere în jet de plasmă în mediu atmosferic (APS).



**Figura 3.7.** Componentele instalației SPRAYWIZARD 9MCE

### 3.2.2. Realizare practică de depuneri APS folosind instalația de depunere SPRAYWIZARD 9MCE

În vederea îmbunătățirii rezistenței la uzură abrazivă și corozivă a bușei pompelor de irigații, se vor realiza următoarele acoperiri cu straturi subțiri prin metoda APS pe epruvetele de testare:

- **Acoperiri pe substrat**, formate din materialul de bază și stratul subțire depus.
  1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  40 $\text{TiO}_2$  (**AMDRY 6250**)
  2. Mo-NiCrFeBSiC (**AMDRY 1371**)
  3.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  4 $\text{SiO}_2$  3 $\text{TiO}_2$  (**METCO 136F**)
- **Acoperiri multistrat**, depuse peste un strat de acoperire existent. Acestea sunt formate din material de bază și două sau mai multe straturi subțiri de acoperire.
  4. Substrat de oțel **AISI 304** - Strat de acroș **AMDRY 1371** + acoperire **AMDRY 6250**
  5. Substrat de oțel **AISI 304** - Strat de acroș **AMDRY 1371** + acoperire **METCO 136F**



Parametrii de reglaj a instalației de depunere APS sunt prezentați în tabelul următor:

**Tabelul 3.5.** Parametrii tehnologici utilizați în procesul de obținere a depunerilor APS pe instalația SPRAYWIZARD 9MCE

Pulbere	Pistol utilizat	Ar		H <sub>2</sub>		Curent electric		Alimentator cu pulbere 9MP			Distanța de pulverizare (inch)
		Presiune (psig)	Debit gaz (SCFH)	Presiune (psig)	Debit gaz (SCFH)	DC (A)	DC (V)	Debit gaz purtător (SCFH)	Presiunea aerului (psig)	Debit (lb/h)	
Toate	9MB	75	110	50	10	500	60-70	13.5	20	5.6	<b>4.5</b> (114,3 mm)

### 3.2.3. Echipamente utilizate pentru pregătirea probelor

Pentru aceste analize, probele au fost pregătite în mod corespunzător, respectând ”Normele care reglementează metodele și procedurile folosite în pregătirea probelor metalografice”, norme care sunt stipulate în STAS 4230-74, principalele operațiuni de pregătire fiind: prelevarea, planarea, șlefuirea, lustruirea și atacul cu reactivi chimici specifici.

#### *Prelevarea probelor metalografice*



**Figura 3.8.** Mașina de debitat Metacut 302 (stânga) și mașina de înglobat Ecompress 52(dreapta)

Dimensiunile și forma epruvetelor sunt dictate în special de tipul microscopului din dotare, de forma dorită a probelor, precum și de gabaritul acestora. De obicei, probele tăiate sunt de formă cilindrică sau prismatică cu înălțime 15-20mm și aria suprafeței analizate de 2-3 cm<sup>2</sup>. Pentru debitat s-a folosit mașina Metacut 302, iar pentru înglobat mașina Ecompress 52 (**Figura 3.8**).

#### *Planarea probelor metalografice*

Planarea probelor se realizează prin operațiuni de frezare, pilire și polizare, cu răcire continuă, având grijă ca probele să nu se deformeze și să nu se încălzească, pentru a evita modificări structurale ale acestora. Probele de dimensiuni mici se vor îngloba în rășină epoxidică.

#### *Șlefuirea probelor metalografice*

Procedul de șlefuire are ca scop obținerea unor suprafețe perfect plane, lucioase și fără zgârieturi. Pentru șlefuire se folosesc hârtii metalografice, conform SR ISO 8486:2001.

Pentru șlefuirea probelor s-a folosit mașina de șlefuit Forcipol 202. Prelucrarea s-a efectuat în jet continuu de apă, folosind hârtii metalografice hidrofile. După șlefuire, proba se spală cu un jet de apă și se usucă cu aer cald sau tamponare cu hartie de filtru.

#### *Lustruirea probelor metalografice*

Procedul de lustruire are ca scop obținerea luciului de oglindă pe suprafața ce va fi analizată, prin nivelarea asperităților obținute prin abraziune în timpul șlefuirii, operațiunea fiind executată mecanic sau electrolytic. Se folosesc mașini prevăzute cu disc rotativ, pe care se fixează pâslă, postav, fetru sau catifea, în funcție de materialul probei. La lustruirea cu pâslă se folosesc suspensii apoase de oxid de aluminiu sau oxid de crom, cel mai utilizată fiind suspensia apoasă de alumină fină, acidulată slab cu câteva picături de acid azotic la litrul de apă.

#### *Atacul metalografic*

Atacul metalografic s-a realizat prin metoda chimică, fiind tratată suprafața lustruită a probelor cu reactiv care atacă selectiv diferitele elemente structurale, colorând sau dizolvând selectiv constituenții structurali, în vederea evidențierii clare a acestora la microscop.

### 3.2.4. Echipamente utilizate analiza morfologică a suprafețelor

#### 3.2.4.1. *Microscopia optică*

Pentru analiza metalografică optică a probelor s-a folosit microscopul optic Leica DMI5000 M (produs de Leica Microsystems) aflat în dotarea Laboratorului de “Materiale avansate și Studiul Metalelor” din cadrul Facultății de Mecanică a Universității Tehnice “Gheorghe Asachi” din Iași. Microscopul optic Leica DMI5000 M cu masă superioară, are următoarele caracteristici:-sistem optic format din oculare (10X) și set obiective (4X, 10X, 20X, 50X și 100X) cu o putere de marire de până la 1000 X, camera 5MP achiziție imagini cu transfer către PC prin soft procesare imagine dedicat cât și panoul de comandă automat pentru deplasarea probei pe masa suport.

#### 3.2.4.2. *Metoda de analiză SEM*

Microscopia cu scanare electronică (Scanning Electron Microscopy – SEM) este utilizată în foarte multe domenii de cercetare: fizică, chimie, biologie, medicina, inginerie, etc. Metoda SEM produce imagini la rezoluții mult mai mari și cu claritate sporită față de microscopia optică, dar imaginile obținute sunt convertite în nuanțe de gri.

Pentru analiza morfologică a probelor prin microscopie cu scanare electronică s-a utilizat microscopul Quanta 200 3D Dual Beam produs de firma FEI (**Figura 3.9**), aflat în dotarea Laboratorului “Ingineria materialelor și suprafețelor” din cadrul Facultății de Mecanică a Universității Tehnice “Gheorghe Asachi” din Iași.





**Figura 3.9.** Microscop electronic cu scanare Quanta 200 3D Dual Beam

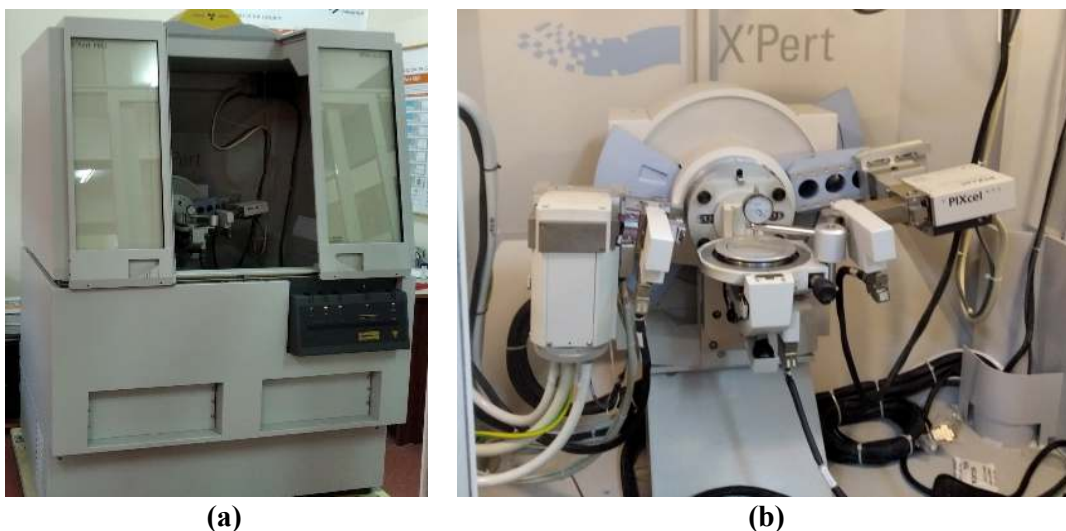
### 3.2.5. Echipamente utilizate analiza elementală chimică a probelor

#### 3.2.5.1. Analiză chimică elementală- EDS

Analiza EDS s-a efectuat pe microscopul cu baleiaj SEM Quanta 200 3D, cu ajutorului EDS conectat la acesta. Detectorul EDS este de tip Apollo SDD (Silicon Drift Detector), de producție EDAX-AMETEK Olanda.

#### 3.2.5.2. Analiza prin difracția cu raze x. Difractometrul cu raze X.

Analiza XRD a probelor s-a efectuat pe difractometrul de raze X'Pert PRO MRD din dotarea laboratorului "Ingineria materialelor și suprafețelor" din cadrul Facultății de Mecanică a Universității "Gheorghe Asachi", Iași. O imagine a echipamentului de analiză XRD utilizat este redată în **Figura 3.10**



**Figura 3.10.** Difractometrul de raze X Panalytical X'Pert Pro (a) vedere generală incintă; (b) detaliu ansamblu principal

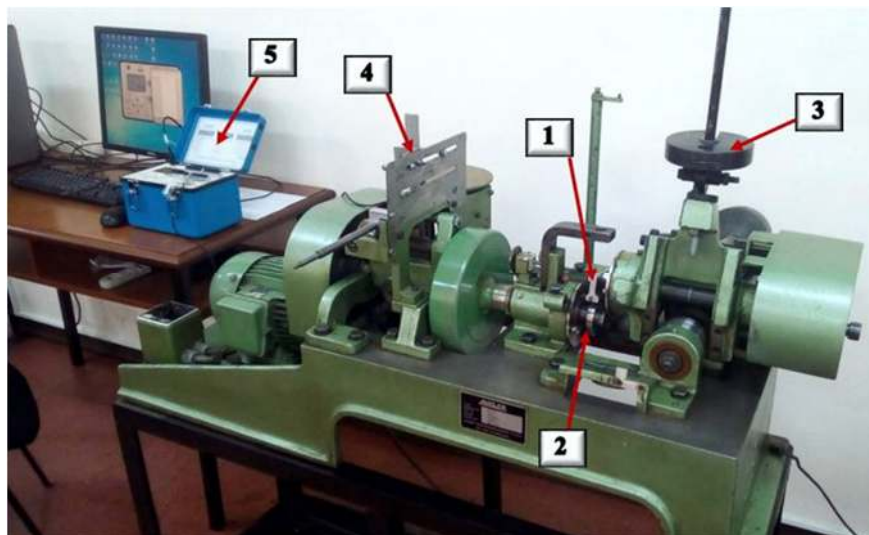
### 3.2.6. Echipamente utilizate pentru analiza topografiei suprafețelor. Profilometrul Form Talysurf I50.

Rugozitatea probelor testate și, de asemenea, profilul urmelor de uzură de pe probe au fost măsurate cu ajutorul unui profilometru cu palpator (fabricat de Taylor Hobson, Leicester, Marea Britanie), model Form Talysurf I50 și a software-ului de interpretare ultra Intra Form Talysurf (Ultra Version 5.5.4.20). Pentru brațul stiloului standard utilizat, cod 112/2009, domeniul de acțiune/rezoluția a fost de 1,0 mm/16 nm (0,04 in/0,64 μin). Profilometrul se află în dotarea Laboratorului de Tribologie din cadrul Facultății de Mecanică din Iași. Metode și echipamente pentru testări tribologice

#### 3.2.6.1. Mașina AMSLER

Mașina AMSLER, cunoscută și sub denumirea de mașină cu două discuri, a fost fabricată pentru prima dată de Alfred J. AMSLER & Co., Schaffhausen, Elveția, și a fost utilizată pentru teste de uzură a metalelor într-o mare varietate de condiții de testare [Doxey, 1956]. Mașina AMSLER (tip A 135, fabricată de Wolpert Werkstoffprüfmaschinen G.mb.H. în Schaffhausen, Elveția) a fost utilizată pentru testarea cuplelor tribologice compuse dintr-o probă acoperită superioară (fixă) și un disc rotativ inferior fabricat din oțel pentru rulmenți AISI 52100 cu duritatea 60-64 HRC, cu o rază egală de 29,5 mm în ambele direcții (radială și axială), și o grosime a discului de 10 mm. Pentru a menține fixă proba acoperită superioară, lanțul de transmisie al angrenajului superior a fost întrerupt [Paulin ș.a., 2017]. Aranjamentul probelor testate este reprezentat în **Figura 3.11**. Se poate observa epruveta staționară amplasată în partea superioară, cu startul de acoperire cu pulberi metalo-ceramice expus către discul inferior.

Lanțul de achiziție de date s-a bazat pe măsurători tensometrice efectuate cu puntea tensometrică Vishay P3 (de fabricație Vishay, Braunschweig, Germania), furnizând valorile măsurate ale cuplului de frecare dintre proba staționară și discul rotativ. Datele achiziționate au fost postprocesate cu un instrument virtual LabVIEW (versiunea: 7.1). Formulele de calcul pentru momentul mediu de frecare, coeficientul mediu de frecare (CoF) și procedura de calibrare a lanțului de achiziție a datelor sunt prezentate în **Paleu ș.a. [2016]**.



**Figure 3.11.** Vedere generală a tribometrului AMSLER și a sistemului de achiziție de date.

În **Figura 3.11** au fost adoptate următoarele notații: 1-proba de testat staționară, acoperită cu strat antiuzură; 2-disc rotativ din oțel de rulmenți AISI 52100; 3-sistem de încărcare cu greutate etalon; 4-senzor cu mărci tensometrice montate în semipunte Wheatstone; 5 - sistemul de achiziție a datelor (punte tensometrică Vishay P3 cu patru canale).

### 3.2.6.2. Echipamentul de microindentare și zgâriere (scratch)

**Testele de microindentare** au constat în măsurători a microduranței Rockwell a acoperirilor, fiind efectuate pe modulul de indentare al micro-tribometrului CETR UMT-2 (Luleå, Suedia). Valorile medii ale microduranței au fost obținute ca medie aritmetică a cinci testări identice. Eșantioanele plate acoperite au fost indentate cu ajutorul unui indentator cu vârf de diamant Rockwell (CETR, Luleå, Suedia), cu un unghi de deschidere de  $-120^\circ \pm 0,35^\circ$ , raza  $-200 \pm 10 \mu\text{m}$ , abaterea de la profil  $\pm 2 \mu\text{m}$ . S-a obținut, de asemenea, modulul Young, E. Metoda de indentare a constat într-o creștere progresivă a forței de indentare de la 0 la 5 N și apoi revenirea la valoarea inițială. Senzorul capacitiv împreună cu senzorul de forță au permis obținerea diagramei tipice de indentare (forță-deformare). Software-ul utilizat în testele de microindentare și de microscratch este CETR-UMT Test Viewer.

Testele de micro zgâriere a acoperirilor au fost realizate cu ajutorul Microtribometrului UMTR 2M-CTR. Software-ul care echează tribometrul este CETR-UMT Test Viewer. Indentorul este de tip DFH-20 Dual Friction/Load Sensor, pe care este montată o microlamă al cărei vârf are raza de 0,4 mm.

Testările de zgâriere s-au efectuat în două moduri:

- (1) la o forță constantă de 5 N și la o viteză constantă de 10 mm/min.
- (2) la o încărcare progresivă (PLST – Progressive Load Scratch Test), realizată prin aplicarea treptată a unei forțe (de la 0 la 19 N) asupra indentorului pe o durată definită – 1 min, viteza de înaintare a indentorului fiind de 10 mm/ min.

### 3.2.7. Echipamente pentru testări de electrocoroziune

Efectele măsurabile ale acțiunii corozive ale mediului sunt: modificarea greutății pieselor, alterarea calității de suprafață și a proprietăților mecanice. Principalele metodele de evaluare a gradului de coroziune sunt voltametria ciclică și spectroscopia de impedanță electrochimică.

Ca și echipamente de testare a rezistenței la electrocoroziune s-a folosit **potențistatul PARSTAT 4000** (produs de Princeton Applied Research) și **potențistatul/galvanostat PGP201 (VoltaLab 21)** (produs Radelkis Copenhaga).

## 3.3. Concluzii parțiale. Trasarea planului de cercetări experimentale.

În vederea creșterii rezistenței la uzură a componentelor mecanice ale pompelor de irigații, se pot realiza depuneri în straturi fine de acoperiri pe bază de pulbere ceramică și metalo-ceramică. Metoda de depunere Atmospheric Plasma Spray (APS) și-a dovedit versatilitatea, datorită faptului că este relativ ieftină și se poate aplica pentru absolut oricare dintre pulberile existente (metalice, ceramice, metalo-ceramice, compozite), putându-se totodată adapta pentru obținerea unor plaje foarte largi de

valori ale durității, densității (porozității), aderenței la substrat și a rezistenței la uzură, în funcție de necesitate.

Depunerile de acoperiri ceramice din pulberi Oerlikon, de tip AMDRY 6250, AMDRY 1371 și METCO 136F, pe substrat din oțel AISI 304 (prelevat din bucașa deteriorată a unei pompe de irigații) s-au realizat cu echipamentul SPRAYWIZARD 9MCE, aflat în cadrul Laboratorului de Ingineria Suprafețelor din cadrul Facultății de Mecanică din Iași.

Din manșonul uzat, s-au confecționat epruvete pe care s-au realizat depuneri prin metoda APS cu pulberile menționate anterior, atât în varianta strat de acoperire simplu cât și multistrat (acroș + acoperire).

S-au prezentat echipamentele pentru analiza morfologică și tribologică a depunerilor realizate, disponibile în cadrul Facultății de Mecanică din Iași și în Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi” din Iași (echipamentul pentru electrocoroziune), cercetările experimentale fiind deja în desfășurare. Acestea cuprind analiza microstructurală optică și SEM, analiza EDS și XRD, testări tribologice pe mașina AMSLER, testări privind rezistența la zgâriere a acoperirilor (scratch), duritate (microindentare) și rezistența la coroziune.

Planul de lucru, trasat pentru finalizarea cercetărilor experimentale, este prezentat în **Figura 3.12**.



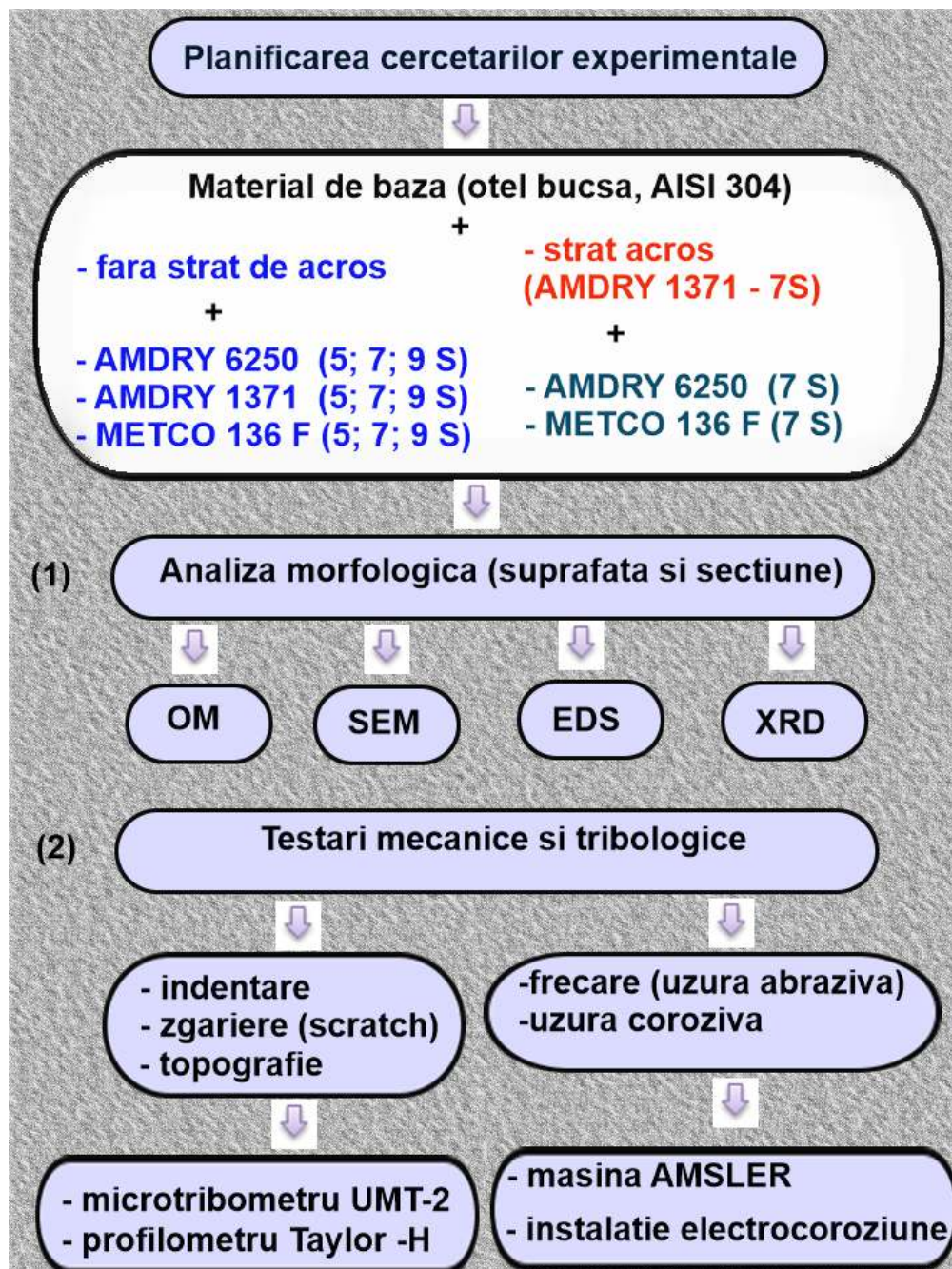


Figura 3.12. Planul de lucru trasat pentru finalizarea cercetărilor experimentale

### 3.4. OBIECTIVELE CERCETĂRII

1. După cum se poate observa din planul de lucru propus în Figura 3.12, obiectivul principal al cercetării constă în creșterea rezistenței la uzură abrazivă și corozivă a bușei pompei de irigații multietaj, prin realizarea unor straturi de acoperire rezistente la uzură. Aceste straturi vor fi obținute din pulberi depuse prin metoda APS pe epruvete fabricate din materialul bușei de pompă.
2. În vederea realizării unor depuneri optime din punct de vedere al rezistenței la uzură, vor fi selectate trei tipuri distincte de pulberi, care vor fi depuse prin metoda APS în straturi de grosimi variabile. Acestea vor fi realizate prin aplicarea a 5, 7 și 9 treceri succesive ale pistolului de pulverizare. De asemenea, vor fi efectuate și depuneri multistrat, care ar putea asigura o rezistență sporită la uzură.
3. Se va efectua o analiză morfologică și elementală a straturilor de acoperire, atât la suprafață, cât și în secțiune, utilizând microscopia optică, precum și analize SEM, EDS și XRD. Scopul acestor investigații este evidențierea calității acoperirilor obținute prin metoda APS.
4. Se vor realiza testări mecanice (indentare, zgâriere) și tribologice (uzură abrazivă și corozivă) pentru a determina care dintre acoperiri prezintă cele mai bune caracteristici din punct de vedere al rezistenței la uzură.
5. Rezultatele experimentale obținute vor fi analizate și corelate în scopul evaluării modului în care straturile de acoperire protejează substratul de oțel. Totodată, se vor identifica acoperirile cu performanțe superioare.
6. Se va utiliza un model de calcul a tensiunilor echivalente din straturile de acoperire și materialul de bază, pentru a evidenția posibilitatea optimizării grosimii straturilor depuse din punct de vedere a poziției tensiunii echivalente Von Mises maxime în raport cu interfața material de bază – strat de depunere.



## CAPITOLUL 4

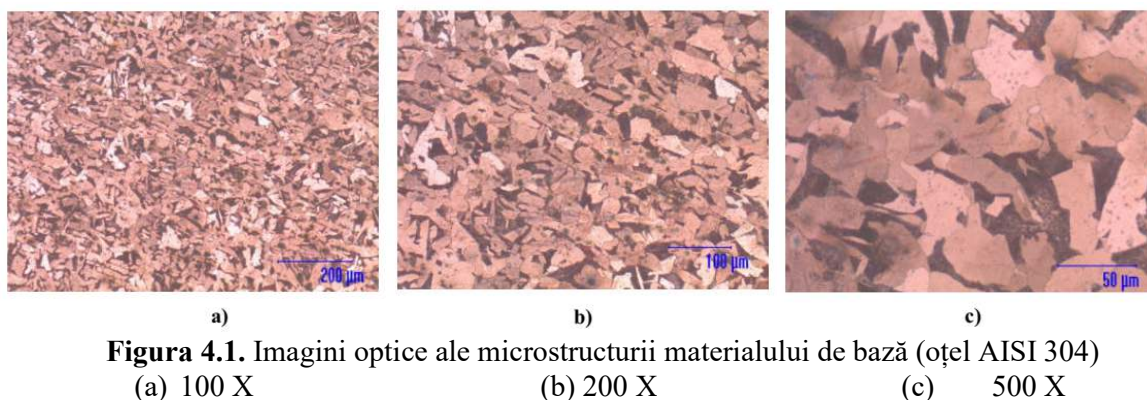
### CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI ELEMENTALĂ A STRATURILOR ANTIUZURĂ DEPUSE PRIN METODA APS

#### 4.1. Analiza morfologică a materialului de bază prin microscopie optică

După cum am menționat anterior, analiză morfologică și elementală pe suprafața și în secțiunea depunerilor constă în:

- o Analiza prin microscopie optică.
- o Analiza SEM a depunerilor realizate, atât pe suprafață cât și în secțiune transversală.
- o Analiza chimică elementală prin metoda EDS.
- o Analiza prin difracția cu raze X (XRD).

După cum s-a specificat anterior, manșonul uzat al pompei este din oțel AISI 304 (EN 1.4301). Imaginile obținute prin microscopie optică sunt redată în **Figura 4.1**, evidențiind microstructura materialului de bază, oțelul AISI 304, la diferite puteri de mărire.



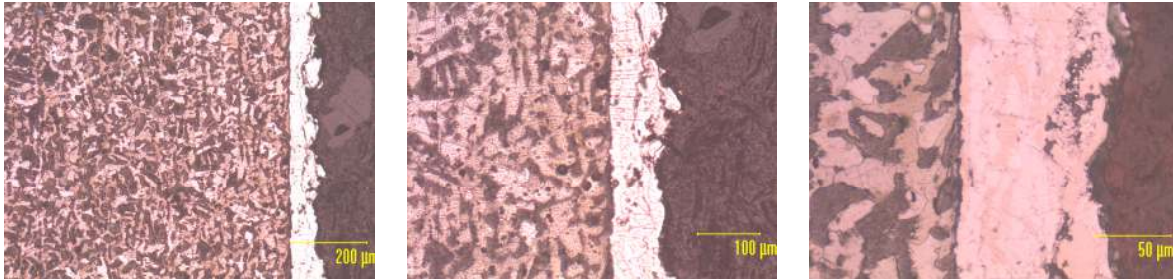
**Figura 4.1.** Imagini optice ale microstructurii materialului de bază (oțel AISI 304)  
(a) 100 X (b) 200 X (c) 500 X

Se observă o structură bifazică recristalizată, formată din ferită  $\alpha$  și graunți de perlită. Distribuția graunților este relativ uniformă, cu o ușoară orientare paralelă a graunților de ferită  $\alpha$ .

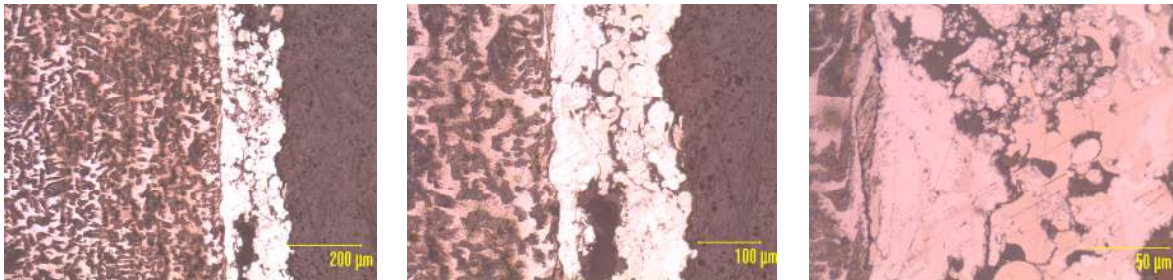
**Fuller ș.a. [2008]** au prezentat o structură a oțelului AISI304 asemănătoare cu cea obținută în **Figura 4.1**. S-a constatat că oțelul conține două faze, prima fază fiind o matrice austenitică care poate fi menținută la temperatura camerei prin adăugarea de elemente stabilizatoare, precum carbonul, azotul, nichelul și manganul, și care sunt prezente în compoziția chimică a acestui material. Cea de-a doua fază este distribuită neuniform de-a lungul întregii matrice austenitice, așa cum se arată și în **Figura 4.1**. Această fază formează șiruri de ferită  $\delta$ , îmbunătățind rezistența materialului de a forma microfisuri sau fisuri intergranulare adiacente la sudură, deoarece blochează propagarea fisurilor [**Fuller ș.a., 2008**].



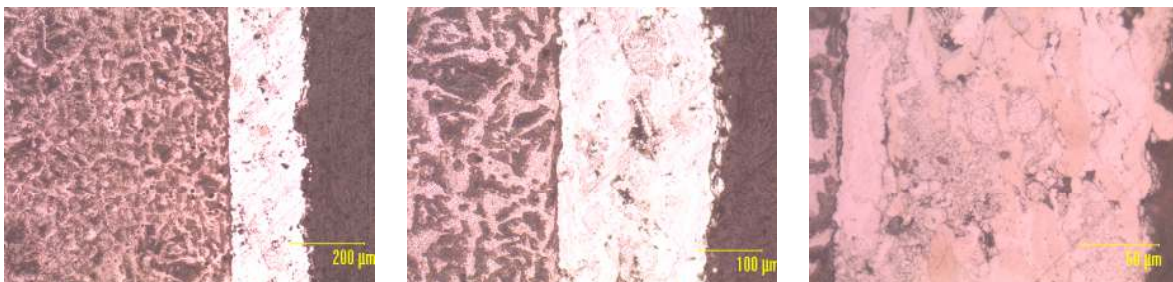
Pentru acoperirile AMDRY 1371 și METCO 136F, cu 5 treceri succesive (5L), 7 treceri (7L) și 9 treceri (9L), imaginile obținute în secțiune prin microscopie optică sunt prezentate în **Figurile 4.2.–4.7.**



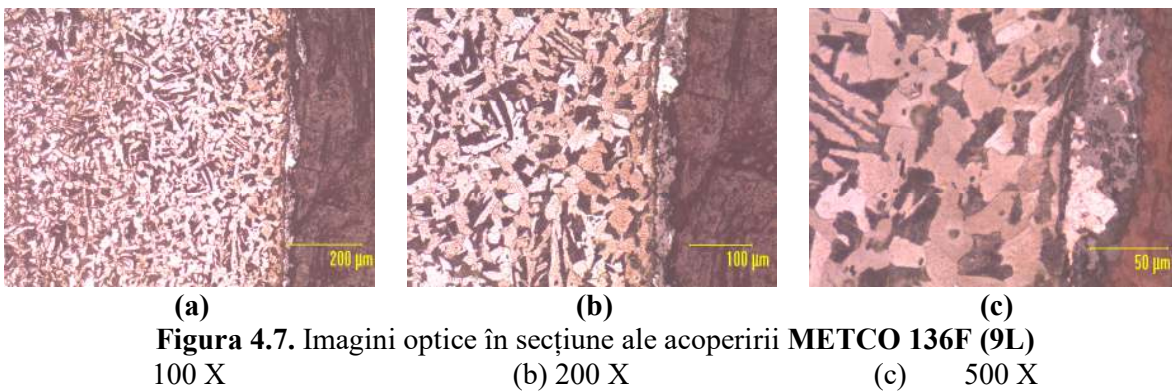
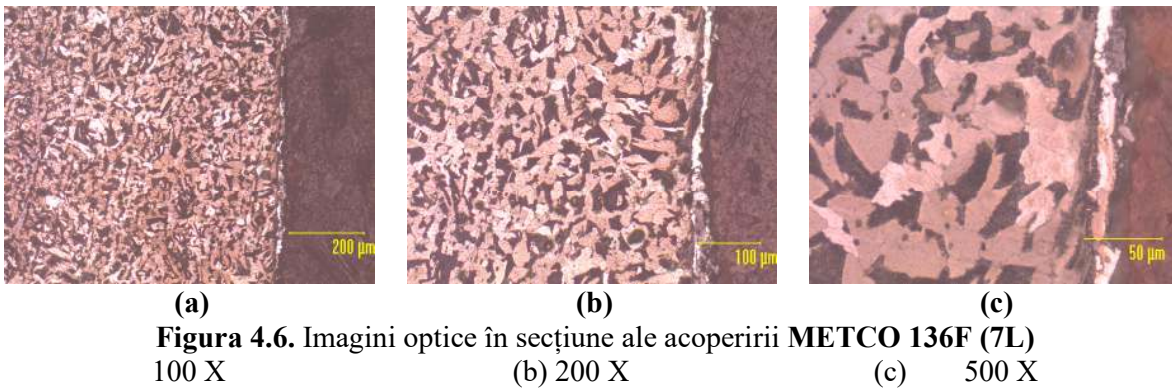
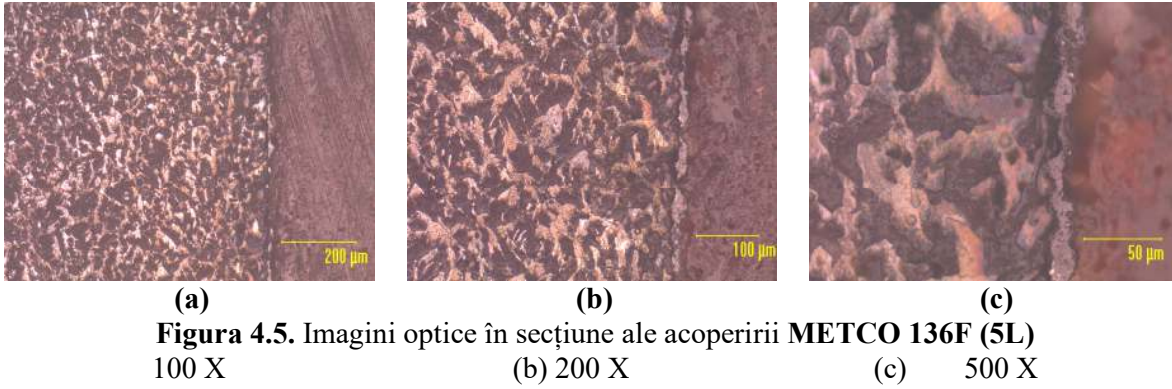
(a) (b) (c)  
**Figura 4.2.** Imagini optice în secțiune ale acoperirii **AMDRY 1371 (5L)**  
100 X (b) 200 X (c) 500 X



(a) (b) (c)  
**Figura 4.3.** Imagini optice în secțiune ale acoperirii **AMDRY 1371 (7L)**  
100 X (b) 200 X (c) 500 X



(a) (b) (c)  
**Figura 4.4.** Imagini optice în secțiune ale acoperirii **AMDRY 1371 (9L)**  
100 X (b) 200 X (c) 500 X



Din imaginile obținute prin microscopie optică a depunerii AMDRY și METCO cu 5, 7 și 9 treceri succesive, se observă că grosimea stratului de acoperire crește odată cu numărul de treceri succesive. Grosimea depunerilor obținute cu pulbere AMDRY este mai mare decât a celor corespunzătoare pulberii METCO. Se evidențiază o serie de goluri, pori și particule incomplet topite în ambele pulberi, acestea fiind vizibile în mod clar în cazul pulberii AMDRY. Depunerea corespunzătoare pulberii METCO pare mai compactă, detalii suplimentare fiind obținute prin imaginile SEM, prezentate ulterior.



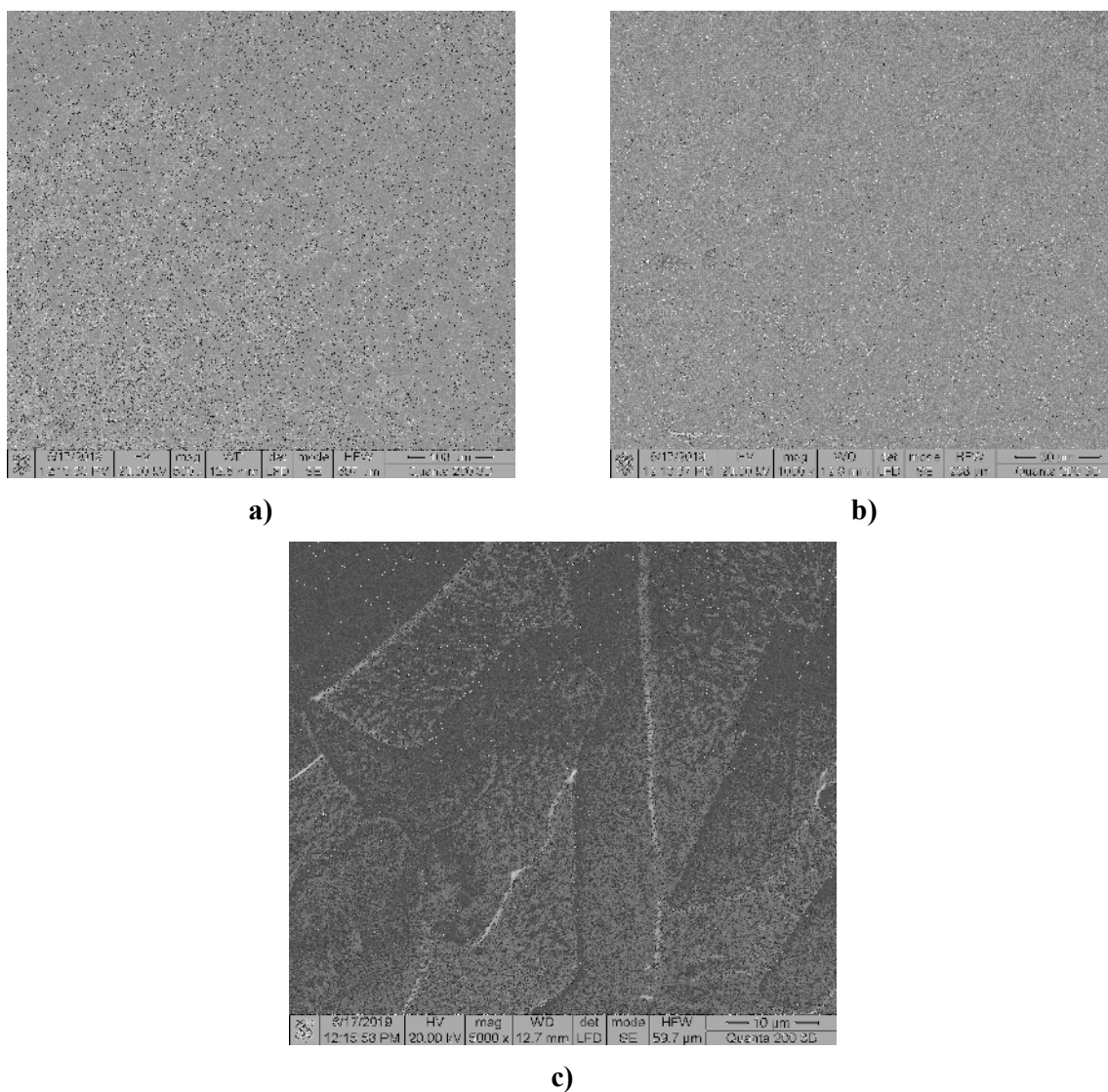
## 4.2. Analiza morfologică prin metoda SEM

Analiza SEM (Scanning Electron Microscopy) permite obținerea unor imagini de înaltă rezoluție. O serie de rezultate experimentale obținute sunt prezentate în cele ce urmează.

### 4.2.1. Analiza SEM de suprafață

*Analiza SEM de suprafață a materialului de bază (oțel AISI 304)*

O imagine a suprafeței materialului de bază (oțel AISI 304), obținută prin metoda SEM, este prezentată în **Figura 4.8**.



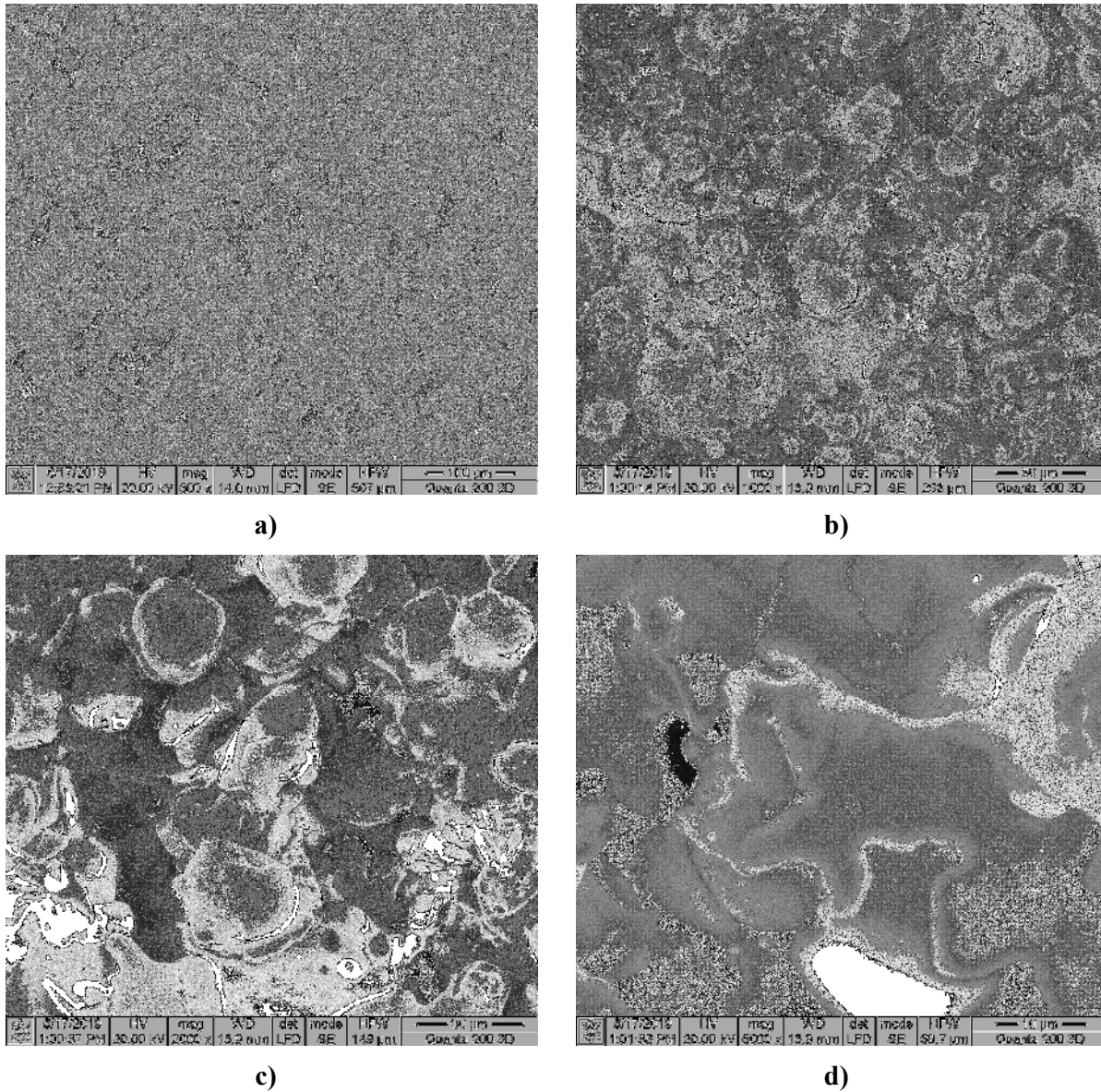
**Figura 4.8.** Imagini SEM a suprafeței materialului de bază: a) 500X; b) 1000 X; c) 5000 X.

Pentru materialul de bază, imaginea este similară cu imaginile obținute prin microscopie optică, cu observația că imaginile obținute prin microscopia optică (**Figura 4.1**) sunt mai edificatoare datorită evidențierii coloritului diferit al componentelor metalografice.



*Analiza SEM de suprafață a depunerii APS din pulbere AMDRY 6250 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40TiO<sub>2</sub>)*

Imagini SEM de suprafață pentru depunerile APS realizate cu pulbere AMDRY 6250 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40TiO<sub>2</sub>) la diverse puteri de mărire sunt prezentate în **Figura 4.9**.



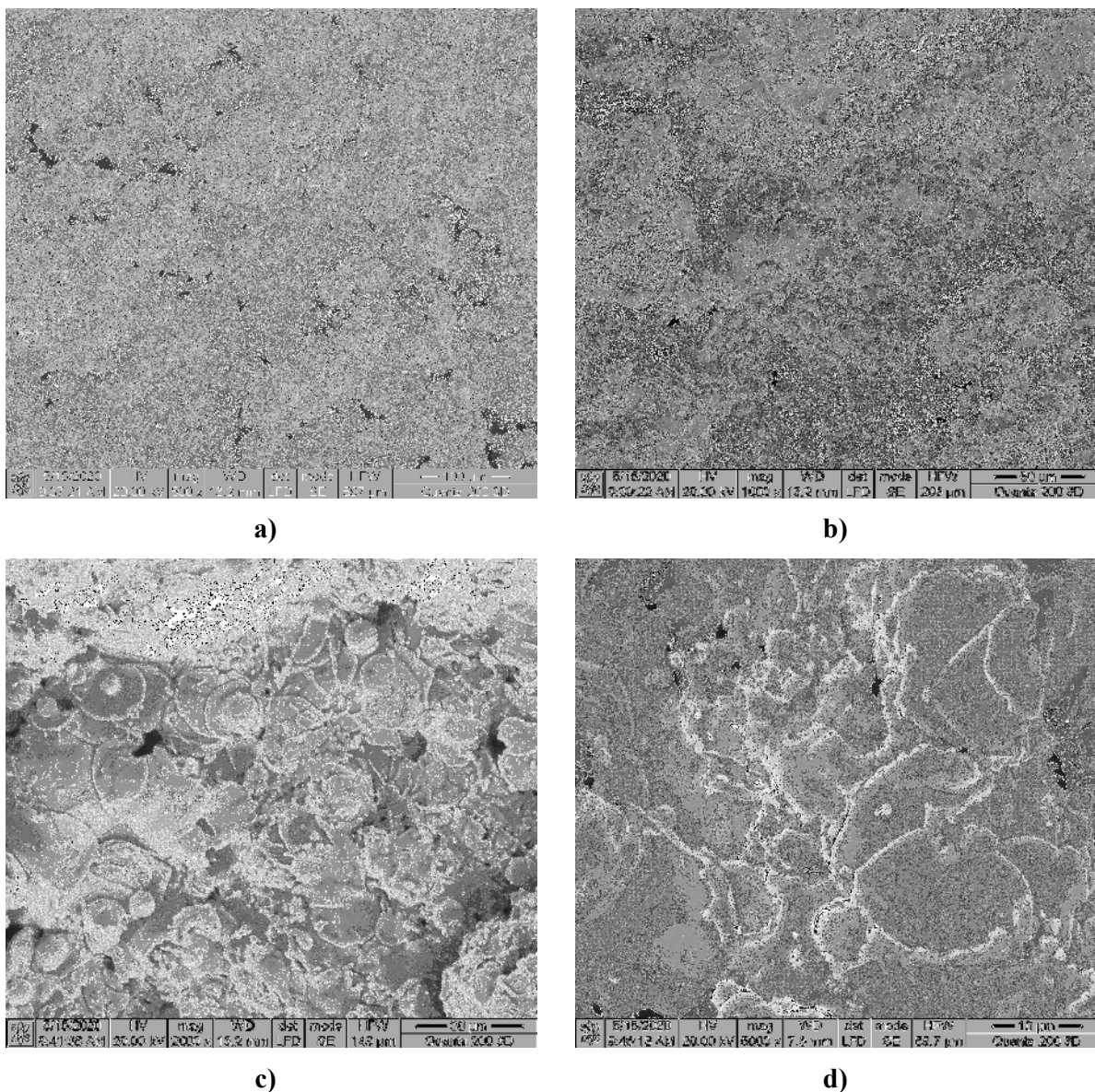
**Figura 4.9.** Imagini SEM a suprafețelor probelor AMDRY 6250 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40TiO<sub>2</sub>): a) 500X; b) 1000 X; c) 2000 X; d) 5000 X.

În **Figura 4.9** se observă că stratul de acoperire AMDRY6250 are o structură caracteristică depunerilor APS, cu stropi (splat-uri) și fulgi (flakes) formați din particulele topite parțial și proiectate pe suprafața de acoperit în straturi succesive. Conform lucrării [Richter ș.a., 2019], se poate face o distincție clară între particulele strălucitoare de TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub> și particulele de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> întunecate. Fulgii sunt în majoritate de culoare albicioasă, ceea ce înseamnă că provin din particule de TiO<sub>2</sub>. Se observă o serie de goluri (void) și pori între particulele incomplet topite.



*Analiza SEM de suprafață a depunerii APS din pulbere AMDRY 1371 (Mo-NiCrFeBSiC)*

Pentru pulberea din Mo-NiCrFeBSiC (AMDRY 1371), analiza SEM de suprafață arată că depunerea are deasemenea o structură specifică depunerilor termice, cu pori, stropi și zone parțiale de pulbere netopită, **Figura 4.10**.



**Figura 4.10.** Imagini SEM a suprafețelor probelor AMDRY 1371 (Mo-NiCrFeBSiC): a) 500X; b) 1000 X; c) 2000 X; d) 5000 X.

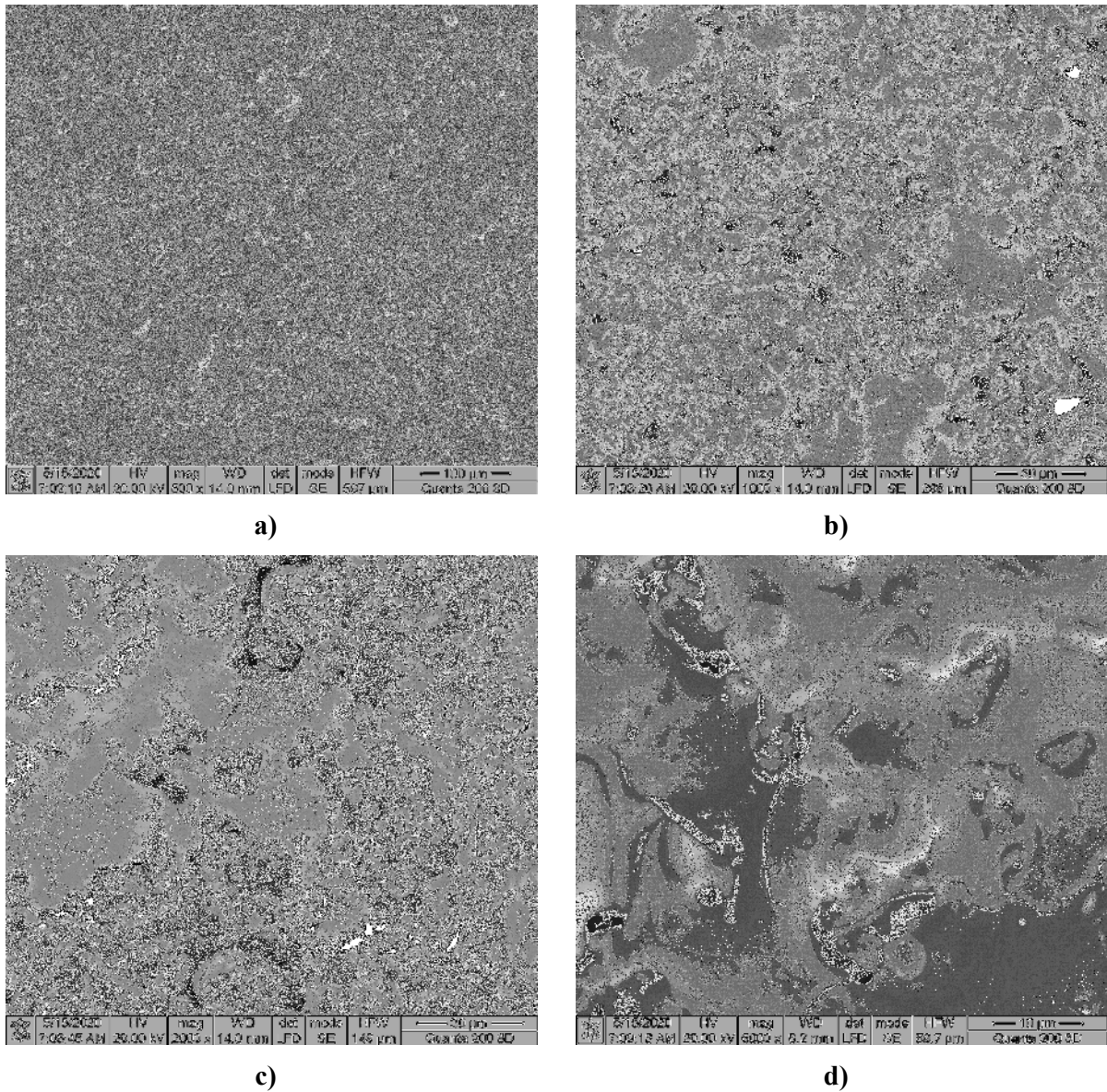
În cazul depunerii AMDRY 1371, se observă a structură omogenă formată din stropi puternic aplatizați și bine legați în straturi, fără fisuri. Trebuie remarcat faptul că particulele sferice deschise la culoare (semi-topite) sunt din Mo, așa cum au dovedit rezultatele EDS și au fost confirmate de [Niranatlumpong, 2010]. La o mărire mare de 5000X (**Figura 4.10 - d**), conținutul crescut de molibden (peste 75%) a format o microstructură asemănătoare cu cea a fulgilor. Conținutul ridicat de



molibden va proteja suprafața acoperită în timpul perioadei de rodaj în condiții de frecare uscată. Pot fi observate o serie de goluri și pori între stropii și fulgii care alcătuiesc structura depunerii. Nu au fost sesizate zone izolate de culoare închisă, culoarea acoperirii fiind uniformă și albicioasă, ceea ce dovedește lipsa particulelor de Ni și Cr topite parțial pe suprafața depunerii AMDRY1371.

*Analiza SEM de suprafață a depunerii APS din pulbere METCO 136F (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4SiO<sub>2</sub> 3TiO<sub>2</sub>)*

Imagini SEM de suprafață pentru depunerile APS realizate cu pulbere METCO 136F (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4SiO<sub>2</sub> 3TiO<sub>2</sub>) la diverse puteri de mărire sunt prezentate în **Figura 4.11**.



**Figura 4.11.** Imagini SEM a suprafețelor probelor METCO 136F (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4SiO<sub>2</sub> 3TiO<sub>2</sub>): a) 500X; b) 1000 X; c) 2000 X; d) 5000 X.



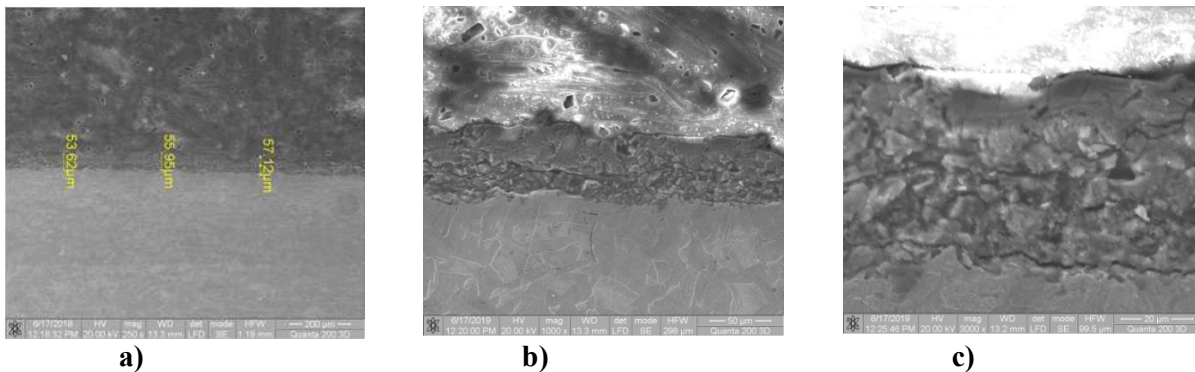
La o primă observație vizuală a **Figurii 4.11 (a-d)**, se poate constata faptul că depunerea METCO 136F conține pe suprafață stropi fini, cu mai puțini pori și mai puține goluri, dar și zone destul de însemnate de material topit cu aspect sticlos. Zonele cu aspect sticlos pot indica prezența oxidului de tungsten ( $WO_3$ ), care are punct de topire la cca. 1180 °C, format prin oxidarea carburii de tungsten (WC), cu punct de topire 2800°C [Wang ș.a., 1989]. Fisurile de pe suprafața sticloasă indică prezența unui gradient puternic de solidificare, cu diferențe mari de temperatură între cele două faze ale tungstenului:  $WO_3$  și WC (**Figurii 4.11 -d**). Conform Wang ș.a. [1989], prezența oxidului de tungsten și a carburii de tungsten pe suprafață poate conduce la o rezistență sporită la uzură a acoperirii METCO 136F, chiar și la temperaturi de peste 400 °C.

#### 4.2.2. Analiza SEM în secțiune

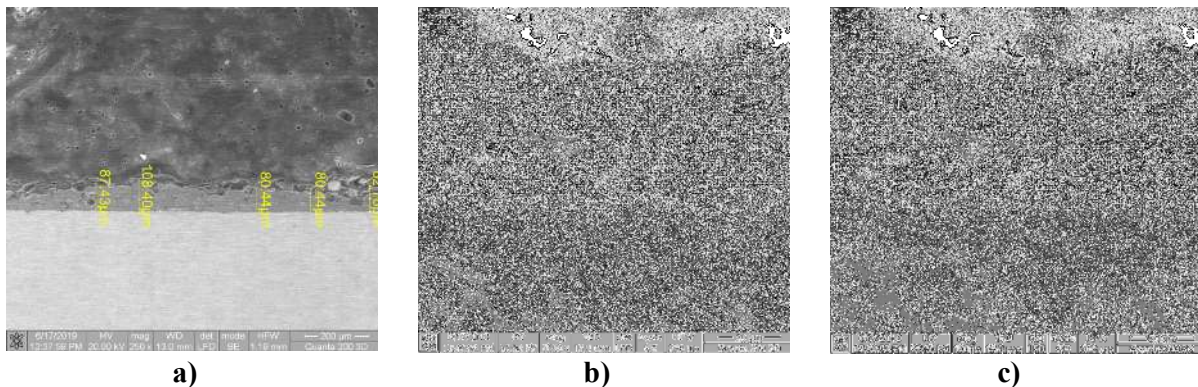
Analiza SEM în secțiune are ca scop stabilirea grosimii stratului depus, dar și observarea aderenței stratului depus la stratul de bază și a unor posibile defecte (fisuri, pori, incluziuni, desprinderi, particule topite incomplet, etc.).

##### *Analiza SEM în secțiune a depunerii APS din pulbere AMDRY 6250 ( $Al_2O_3$ 40TiO<sub>2</sub>)*

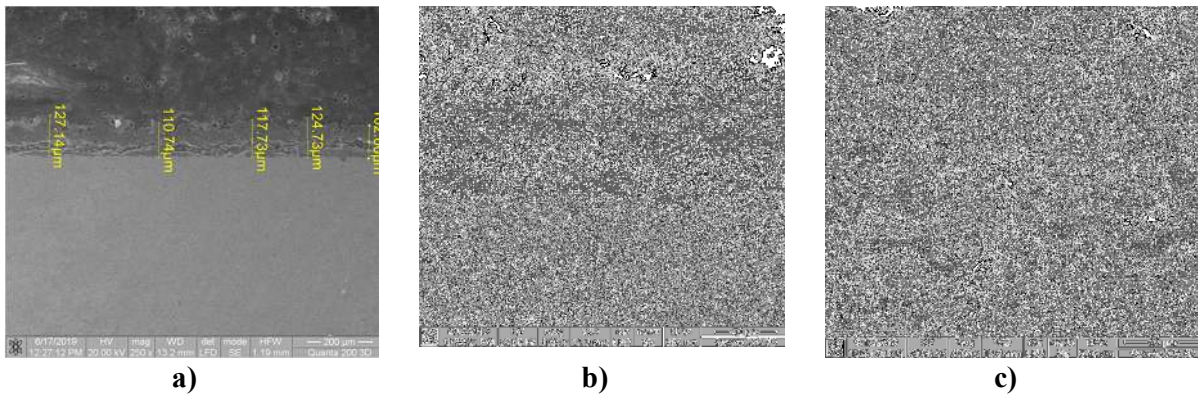
Pentru depunerea de AMDRY 6250, imagini în secțiune pentru probele cu 5, 7 și 9 treceri succesive sunt reprezentate în **Figurile 4.12-4.14**, pentru diverse puteri de mărire (250x, 1000x și 3000x).



**Figura 4.12.** Imagini SEM în secțiune transversală pentru depunerea realizată cu pulbere AMDRY 6250, 5 treceri succesive (5L): a) 250X; b) 1000X; c) 3000X.



**Figura 4.13.** Imagini SEM în secțiune transversală pentru depunerea realizată cu pulbere AMDRY 6250, 7 treceri succesive (7L): a) 250X; b) 1000X; c) 3000X.

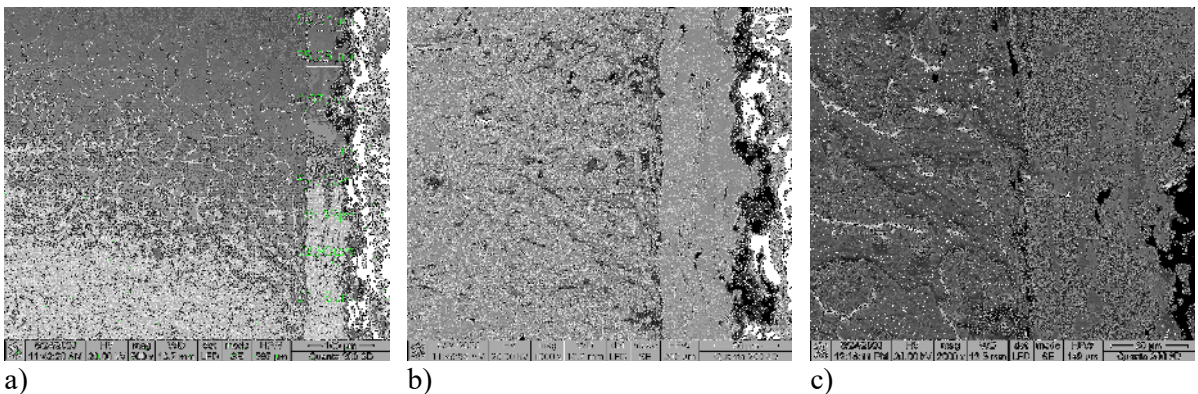


**Figura 4.14.** Imagini SEM în secțiune transversală pentru depunerea realizată cu pulbere AMDRY 6250, 9 treceri succesive (9L): a) 250X; b) 1000X; c) 3000X.

O analiză a morfologiei depunerilor, indică faptul că în urma topirii particulele fine de pulbere (cca. 30  $\mu\text{m}$ ) au format o structură omogenă. Există un număr mic de pori și goluri, datorate formei colțuroase a particulelor topite incomplet. Se observă o serie de fisuri longitudinale în vecinătatea materialului de bază pentru acoperirea 9L, dar și o serie de pori și microfisuri pe direcție normală la direcția de depunere, acestea putând influența rezistența la solicitări mecanice și la uzură. Putem concluziona că un număr prea mare de treceri succesive în timpul depunerii poate crea un gradient puternic de temperatură, care poate conduce la fisurări ale stratului de acoperire. Calitatea stratului depus este indicată și de grosimea relativ uniformă a acoperirilor realizate, în toate trei cazuri: 5L, 7L și 9L.

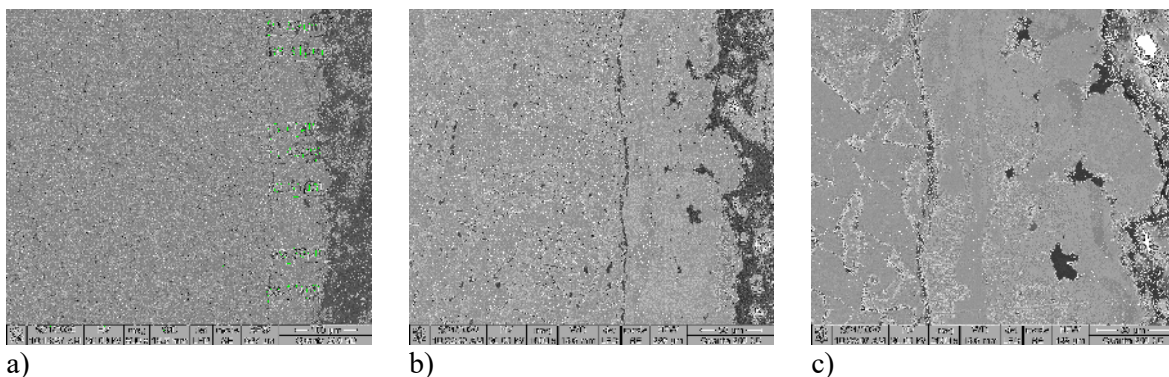
*Analiza SEM în secțiune a depunerii APS din pulbere AMDRY 1371 (Mo-NiCrFeBSiC)*

**Figurile 4.15-4.117** prezintă imagini în secțiunea transversală pentru acoperirea cu pulbere AMDRY 1371, (a) 5L, (b) 7L, (c) 9L, pentru diverse puteri de mărire: 500X, 1000X, 2000X.

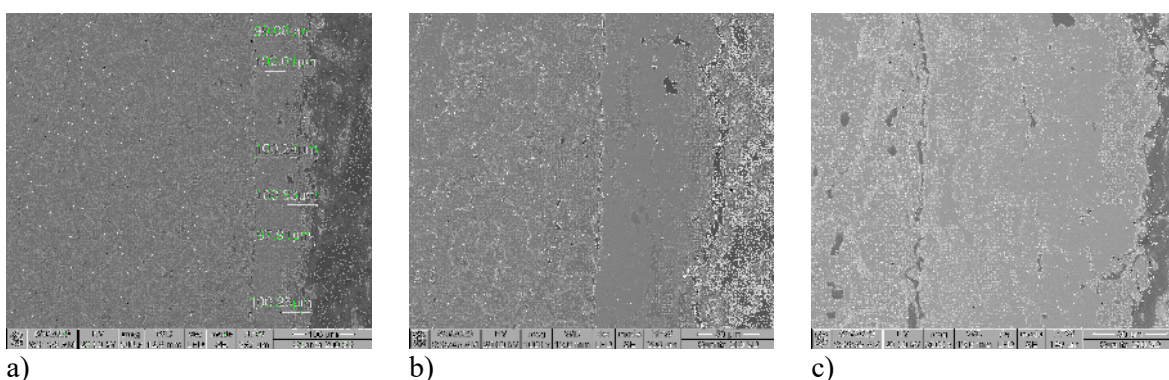


**Figura 4.15.** Imagini SEM în secțiune transversală pentru depunerea realizată cu pulbere AMDRY 1371, 5 treceri succesive (5L): a) 500X; b) 1000X; c) 2000X.





**Figura 4.16.** Imagini SEM în secțiune transversală pentru depunerea realizată cu pulbere AMDRY 1371, 7 treceri succesive (7L): a) 500X; b) 1000X; c) 2000X.



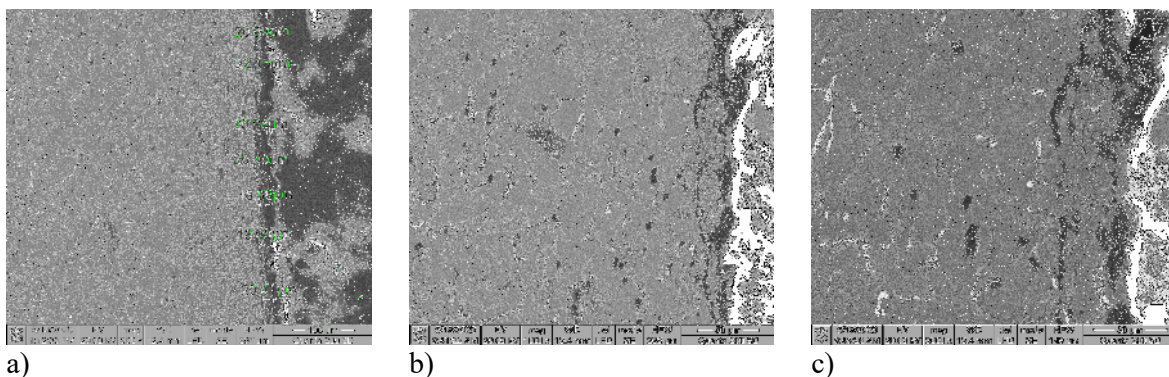
**Figura 4.17.** Imagini SEM în secțiune transversală pentru depunerea realizată cu pulbere AMDRY 1371, 9 treceri succesive (9L): a) 500X; b) 1000X; c) 2000X.

Din analiza morfologică în secțiune a acoperirilor AMDRY 1371 se observă o grosime relativ egală cu a depunerilor AMDRY 6250 la același număr de treceri succesive. Totuși, depunerea pare mai omogenă, cu mai puțini pori și goluri, forma sferică a particulelor putând contribui decisiv la calitatea stratului de acoperire din AMDRY 1371. Diametrul relativ mare a particulelor (cca. 90  $\mu\text{m}$ ), a condus la apariția sporadică a unor goluri produse de prezența unor posibile particule topite incomplet în structura depunerii. Se remarcă aderența bună a depunerilor la materialul de bază, microfisurile nemaifiind prezente la limita dintre cele două materiale.

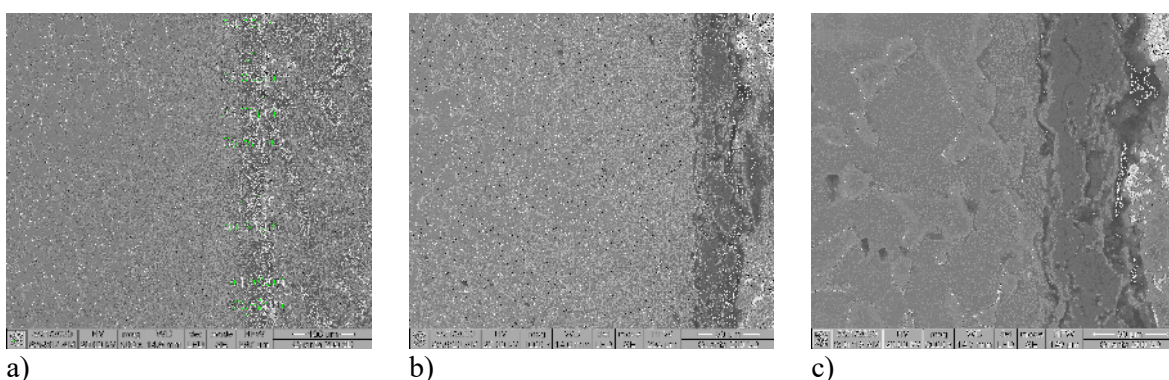
#### *Analiza SEM în secțiune a depunerii APS din pulbere METCO 136F ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 4SiO<sub>2</sub> 3TiO<sub>2</sub>)*

**Figurile 4.18-4.20** prezintă imagini în secțiunea transversală pentru acoperirea cu pulbere METCO 136F, (a) 5L, (b) 7L, (c) 9L, pentru diverse puteri de mărire: 500X, 1000X, 2000X.

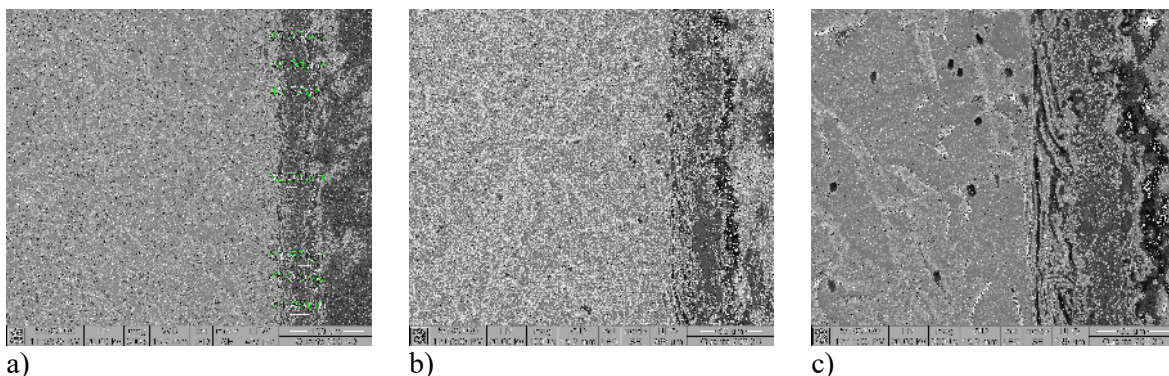
Trebuie evidențiat faptul că toate acoperirile s-au realizat cu aceiași parametri de depunere (AMDRY și METCO). Conform informațiilor furnizate de producător, pulberile METCO 136F au fost elaborate în vederea obținerii de acoperiri prin pulverizare termică caracterizate prin duritate, densitate și rezistență extremă la uzură. Aceste acoperiri au demonstrat în practică o rezistență la impact care depășește normele asociate de obicei cu acoperirile ceramice realizate prin pulverizare. Conținutul de dioxid de siliciu acționează ca un mediu de amortizare, absorbând energia impactului și prevenind deteriorarea acoperirii, ceea ce conduce la sporirea rezistenței la uzură a acesteia.



**Figura 4.18.** Imagini SEM în secțiune transversală pentru depunerea realizată cu pulbere METCO 136F, 5 treceri succesive (5L): a) 500X; b) 1000X; c) 2000X.



**Figura 4.19.** Imagini SEM în secțiune transversală pentru depunerea realizată cu pulbere METCO 136F, 7 treceri succesive (7L): a) 500X; b) 1000X; c) 2000X.



**Figura 4.20.** Imagini SEM în secțiune transversală pentru depunerea realizată cu pulbere METCO 136F, 9 treceri succesive (9L): a) 500X; b) 1000X; c) 2000X.

Grosimea stratului depus este cca. 40-50% din cea a straturilor realizate cu pulberile AMDRY, ceea ce se explică prin folosirea pulberii fine (cca. 63  $\mu\text{m}$ ), de formă neregulată, dar și probabil datorită unei afinități mai scăzute a acestei pulberi pentru materialul de bază.

Trebuie menționat faptul că depunerea de pulbere METCO 136F s-a efectuat în altă zi față de pulberile AMDRY, umiditatea atmosferică putând influența eficiența depunerii.



Se observă că porozitatea depunerilor este mică și grosimea stratului depus este relativ uniformă. Aderența la materialul de bază este fermă, remarcându-se totuși o zonă de delimitare mai pronunțată decât în cazul depunerii AMDRY 1371.

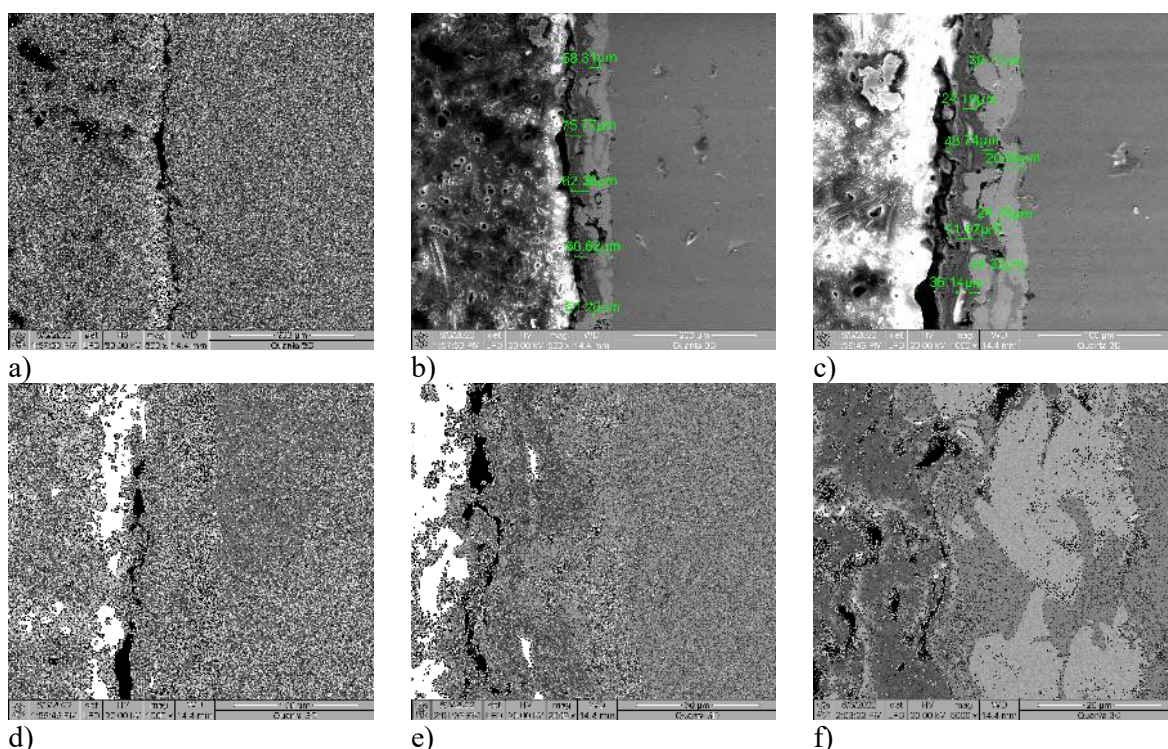
**Tabelul 4.1.** Grosimea medie a stratului depus pentru diverse acoperiri în strat unic

Acoperirea	5 treceri	7 treceri	9 treceri
	Grosimea medie ( $\mu\text{m}$ )		
AMDRY6250 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 40 $\text{TiO}_2$ )	55.56	87.89	116.58
AMDRY 1371 (Mo-NiCrFeBSiC)	58.80	82.50	100.00
METCO 136F ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 4 $\text{SiO}_2$ 3 $\text{TiO}_2$ )	20.16	36.73	49.96

O comparație din punct de vedere morfologic a celor trei tipuri de depuneri realizate (**Tabelul 4.1**), scoate în evidență diferența importantă obținută între grosimea straturilor de METCO și AMDRY. După cum se va observa în cazul depunerilor multistrat, un strat de acroș din pulbere AMDRY 1371 asigură realizarea unui strat de suprafață din METCO 136F foarte consistent.

*Analiza SEM în secțiune a depunerilor APS multistrat*

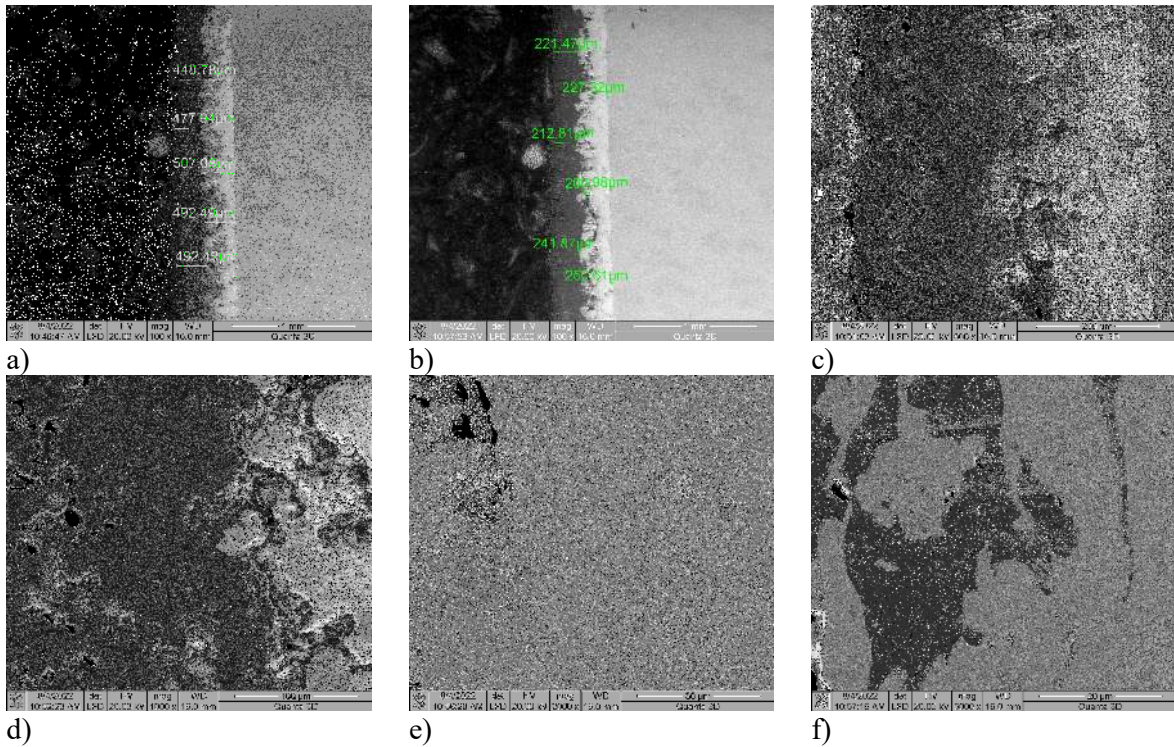
**Figura 4.21** prezintă imagini în secțiunea transversală pentru **acoperirea multistrat** cu pulbere AMDRY 1371 strat de acroș și pulbere AMDRY 6250 strat de acoperire, pentru diverse puteri de mărire: 500X, 1000X, 2000X și 5000X.



**Figura 4.21.** Imagini SEM în secțiune transversală pentru depunerea multistrat realizată cu strat de acroș din pulbere AMDRY 1371 și strat de acoperire din pulbere AMDRY 6250, 7 treceri succesive

pentru ambele straturi, pentru diverse puteri de mărire: (a-b) 500X; (c-d) 1000X; (e) 2000X și (f) 5000X.

**Figura 4.22** prezintă imagini în secțiunea transversală pentru **acoperirea multistrat** cu pulbere **AMDRY 1371** strat de acroș și pulbere **METCO 136F** strat de acoperire, 7 treceri succesive pentru ambele straturi, pentru diverse puteri de mărire: 500X, 1000X, 2000X și 5000X.



**Figura 4.22.** Imagini SEM în secțiune transversală pentru depunerea multistrat realizată cu strat de acroș din pulbere **AMDRY 1371** și strat de acoperire din pulbere **METCO 136F**, 7 treceri succesive pentru ambele straturi, pentru diverse puteri de mărire: (a-b) 100X; (c) 500X; (c) 1000X; (e) 2000X și (f) 5000X.

**Tabelul 4.2.** Grosimea medie a stratului depus pentru acoperiri multistrat

Acoperirea multistrat	Strat de acroș	Grosime medie strat de acroș, µm	Acoperirea de suprafață	Grosime medie strat de suprafață, µm	Grosime medie acoperire, µm
AMDRY 1371 + AMDRY 6250	AMDRY 1371	20 - 44	AMDRY 6250	24 - 44	63 - 68
AMDRY 1371 + METCO 136F		206 - 251	METCO 136F	212 - 242	453 - 484

La ambele acoperiri multistrat s-au obținut structuri cu o bună aderență la materialul de bază și cu întrepătrunderi între straturile de acroș și cele de acoperire. Rezultatele prezentate în **Tabelul 4.2** arată

că grosimea medie a acoperirii multistrat AMDRY 1371 + AMDRY 6250 este de aproximativ 63-68  $\mu\text{m}$ , cu mult mică decât cea obținută pentru acoperirea AMDRY 1371 + METCO 136F. Se constată o aderență mai bună a stratului de METCO 136F pe stratul de acroș AMDRY 1371, în raport cu aderența față de materialul de bază.

Referitor la calitatea straturilor depuse, AMDRY 1371 a prezentat o aderență bună la materialul de bază în ambele cazuri. Stratul de AMDRY 6250 prezintă o porozitate mai mare decât cel de acroș, dar se întrepătrunde foarte bine cu acesta. Stratul de METCO 136F este dens și aderă bine la stratul de acroș, dar prezintă porozitate mai ridicată spre suprafața acoperirii.

### 4.3. Rezultate ale analizei EDS

Analiza EDS a fost efectuată pe microscopul cu baleiaj SEM Quanta 200 3D, cu ajutorului modulului de analiza care funcționează conectat la acesta. Detectorul cu ajutorul caruia se face analiza este de tip Apollo SDD (Silicon Drift Detector) produs de EDS-AMETEK Olanda.

#### 4.3.1. Analiza EDS pe suprafața probelor

Analiza EDS pe suprafața probelor este utilă pentru verificarea calității acoperiilor realizate, o acoperire de calitate trebuind să nu conțină elementele specifice doar materialului de bază. Totodată, analiza EDS oferă informații referitoare la uniformitatea stratului de suprafață depus, repartitia elementelor trebuind să fie în mod normal apropiată de valorile procentuale ale acestora în pulberea cu care s-a realizat depunerea. După testele de uzură ale probelor, analiza EDS va reflecta calitatea stratului depus, apariția elementelor materialului de bază în concentrație mare indicând distrugerea stratului de acoperire.

**Tabelul 4.3** prezintă rezultatele analizei EDS pe suprafața probelor acoperite cu AMDRY 6250, AMDRY 1371 și METCO 136F. Se observă faptul că elemental fier (Fe) nu apare în analiza de suprafață decât la materialul de bază (oțel AISI 304) sau apare în cantități de sub 15 %, fiind o dovadă a calității acoperirii suprafeței analizate. Analiza de suprafață s-a efectuat în 4 puncte diferite, valorile procentuale indicate ale elementelor fiind obținute ca medie aritmetică a celor 4 măsurători. Trebuie specificat faptul că metoda EDS nu poate determina cu precizie conținutul de carbon (%C).

**Tabelul 4.3.** Compoziția chimică a probelor acoperite cu AMDRY 6250 și AMDRY 1371 – **analiză de suprafață**

Elemente chimice (%wt.)	%O	%Al	%Ti	%Fe	%Cr	%Mo	%Ni	%Si
<b>5L</b> - AMDRY6250 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40TiO <sub>2</sub> )	35.06	44.40	11.99	8.55	-	-	-	-
<b>7L</b> - AMDRY6250 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40TiO <sub>2</sub> )	35.11	44.97	13.24	6.33	-	-	-	-
<b>9L</b> - AMDRY6250 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40TiO <sub>2</sub> )	36.08	45.33	12.10	6.49	-	-	-	-
<b>5L</b> - AMDRY 1371 (Mo-NiCrFeBSiC)	3.68	-	-	4.82	5.23	61.83	23.24	1.21
<b>7L</b> - AMDRY 1371 (Mo-NiCrFeBSiC)	13.83	-	-	10.92	3.46	54.07	16.79	0.93
<b>9L</b> - AMDRY 1371 (Mo-NiCrFeBSiC)	13.99	-	-	12.44	1.77	65.25	6.12	0.43



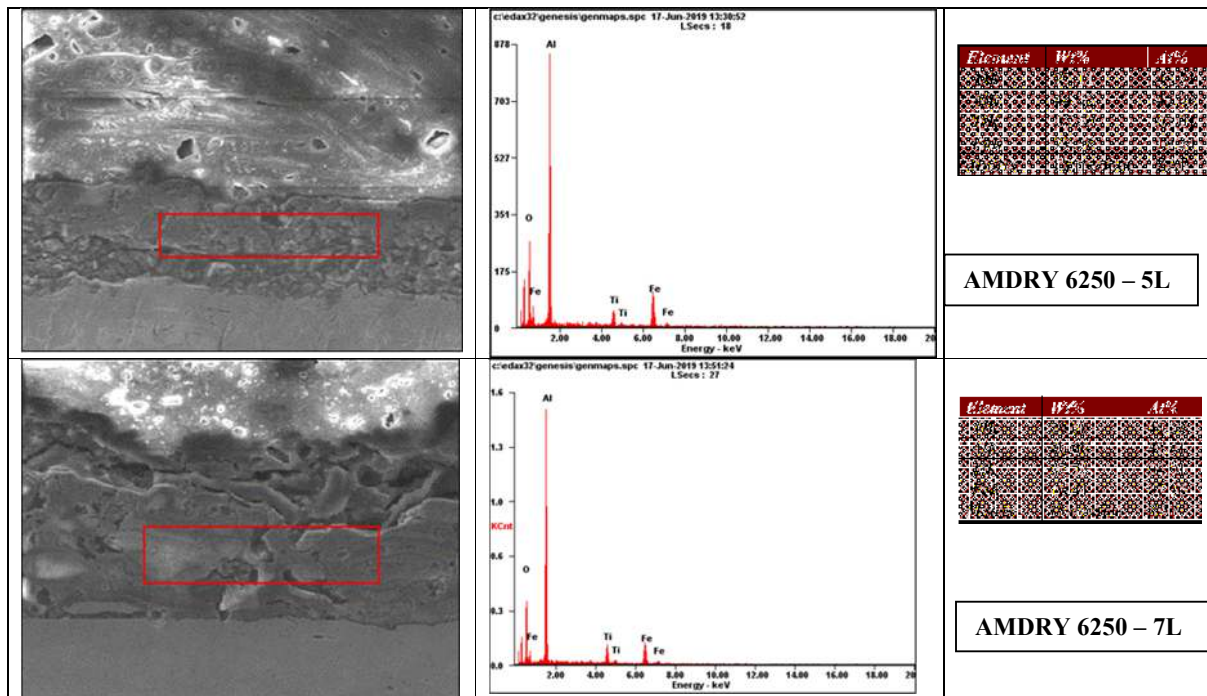
Analizând compoziția chimică a acoperirilor de tip AMDRY, se constată că în cazul pulberii AMDRY6250, care nu conține fier (Fe), elementele componente sunt foarte omogene, prezența fierului sub 10% indicând o acoperire de calitate. Pulberea AMDRY1371 conține elementul Fe și odată cu creșterea numărului de treceri succesive se obține o creștere a conținutului de Fe și O, fiind posibilă apariția oxidilor de fier ( $Fe_2O_3$ ).

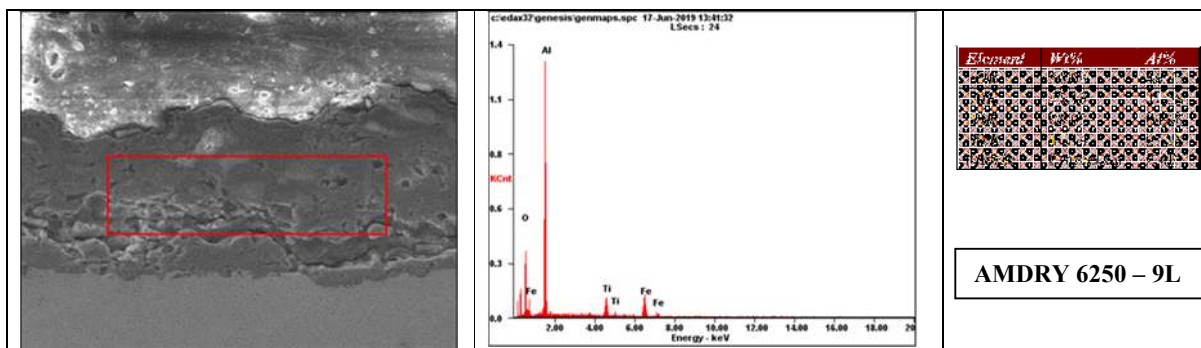
Analiza EDS de suprafață a acoperirii METCO 136F în mai multe puncte indică faptul că particulele sferice de dimensiuni mai mici conțin siliciu (Si) în cantitate mai mare, iar zonele sticloase ce prezintă microfisuri sunt zone bogate în crom (Cr). În medie, analizată pe suprafețe mai mari, acoperirea conține 71.9% Cr, 3.4% Si, 2.1% Ni și cca. 22%O. În zona sticloasă, cu conținut mare de Cr, procentul de oxigen (O) este mai redus, indicând un gradient puternic de solidificare a particulelor de Cr.

#### 4.3.2. Analiza EDS în secțiunea probelor

##### ❖ Analiza EDS în secțiunea probelor acoperite cu AMDRY 6250

Analiza EDS în secțiune a acoperirilor de diverse grosimi permite observarea uniformității distribuției elementale pe toată grosimea acesteia, evidențiind posibile aglomerări ale anumitor particule din pulbere. Aceste aglomerări pot afecta rezistența mecanică și comportamentul tribologic al acoperirilor antiuzură (coeficientul de frecare și rezistența la uzare). **Figura 4.23** prezintă analiza EDS în secțiune pe o zonă mai extinsă a acoperirilor AMDRY 6250 cu 5 straturi succesive (AMDRY 6250 – 5L), 7 straturi succesive (AMDRY 6250 – 7L) și 9 straturi succesive (AMDRY 6250 – 9L).



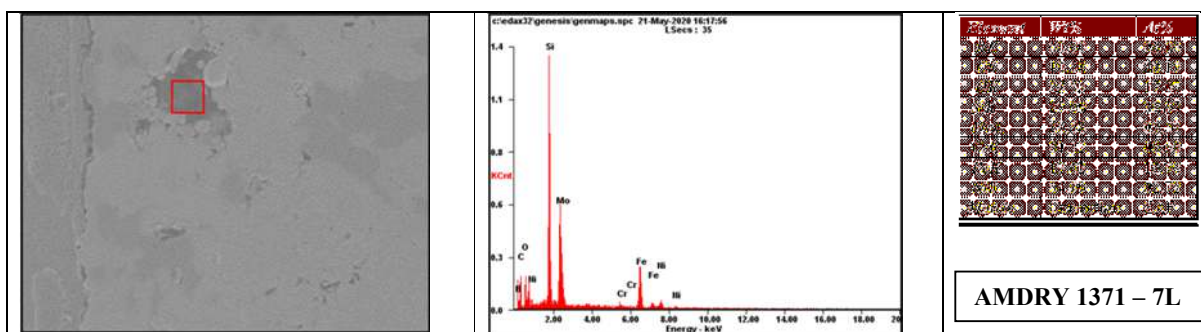


**Figura 4.23.** Analiza EDS în secțiune a acoperirii **AMDRY 6250** 5 straturi succesive (AMDRY 6250 – 5L), 7 straturi succesive (AMDRY 6250 – 7L) și 9 straturi succesive (AMDRY 6250 – 9L)

În secțiunea acoperii AMDRY 6250, conținutul procentual de titan (Ti wt. %) crește odată cu numărul de treceri succesive, de la 5.6 % pentru 5 treceri succesive la 8.63 % pentru 9 straturi. Se constată o scădere a procentului de Fe, datorită creșterii grosimii acoperirii, dar și un maxim al conținutului de aluminiu, Al wt. %, pentru acoperirea cu 7 straturi succesive. Ușoara creștere a conținutului de oxigen la un număr mai mare de straturi de acoperire sugerează că expunerea suprafețelor intermediare de acoperire la temperaturi înalte pe o perioadă mai mare favorizează formarea oxidilor de aluminiu ( $Al_2O_3$ ), fier ( $Fe_2O_3$ ) și titan (TiO), având ca efect o scădere probabilă a rezistenței la uzură.

#### ❖ Analiza EDS în secțiunea probelor acoperite cu AMDRY 1371

În secțiunea acoperii AMDRY 1371, pot fi identificate cu precizie zonele cu conținut ridicat de siliciu, acestea apărând sub formă întunecată de gri, conform analizei SEM-EDS prezentate în **Figura 4.24**. Siliciul este solid cristalin dur, fragil, cu un luciu metalic de culoare albastru-cenușiu și este un nemetal și element semiconductor. Siliciul, încorporat în pulberile de acoperire, poate conferi mai multe proprietăți benefice pulberilor și acoperirilor rezultate. Un efect notabil este creșterea durabilității. Siliciul este cunoscut pentru robustețea și rezistența sa la diverși factori de mediu, cum ar fi coroziunea și oxidarea. Siliciul poate juca un rol crucial în îmbunătățirea aderenței. Compatibilitatea sa cu diverse substraturi și capacitatea de a forma legături puternice contribuie la proprietățile generale de aderență ale acoperirii. Acest lucru este deosebit de important pentru a asigura stabilitatea și performanța pe termen lung a suprafețelor acoperite. Încorporarea siliciului în pulberile de acoperire poate avea efecte pozitive, de la durabilitate și aderență îmbunătățite până la proprietăți termice și electrice sporite.



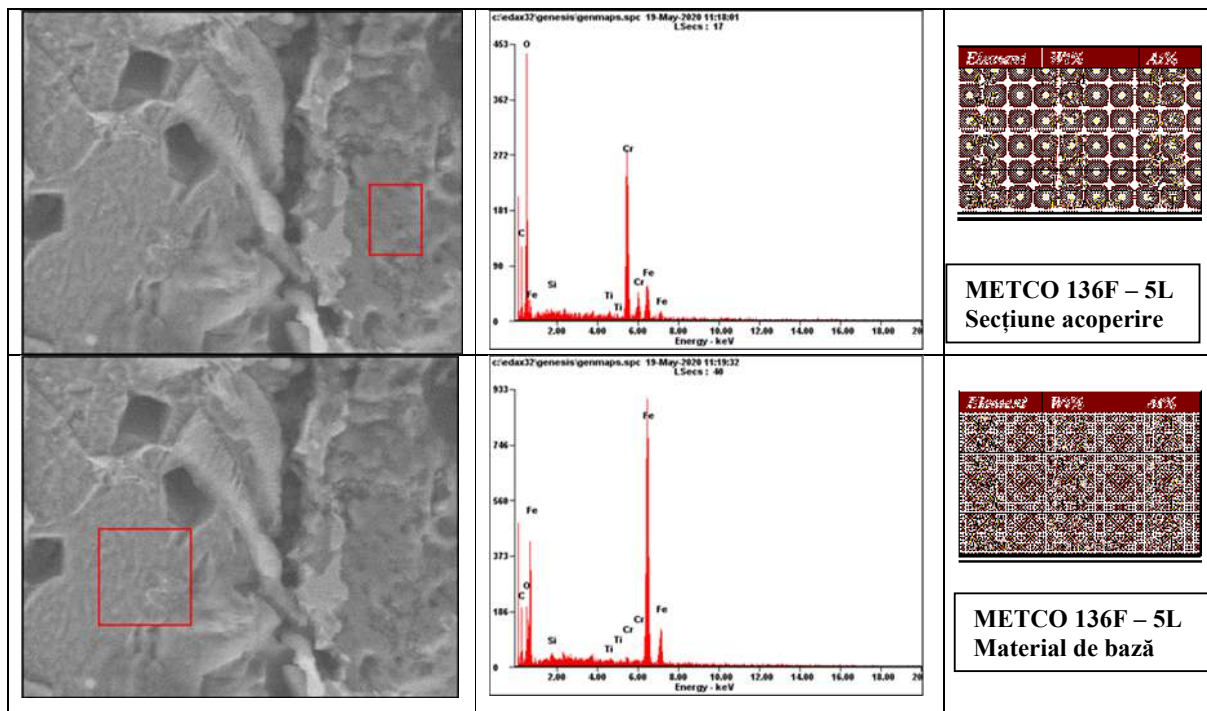
**Figura 4.24.** Analiza EDS în secțiune a acoperirii **AMDRY 1371** 7 straturi succesive (AMDRY 1371 – 7L), zona bogată în siliciu (Si).

Maparea elementelor chimice în secțiunea depunerilor AMDRY 1371 evidențiază faptul că acoperirile 7L și 9L au elementele uniforme distribuite. Se observă zone cu concentrații mari de nichel pentru proba 5L. Tot la această probă, se evidențiază substratul bogat în fier. Elementul bor (B) este greu detectabil și a fost eliminat din analiza probei 9L. Includerea elementelor oxygen (O) și carbon (C) nu modifică repartiția pe suprafață a celorlalte elemente, dar trebuie reținut faptul că analiza EDS nu poate reda cu precizie conținutul în carbon.

❖ **Analiza EDS în secțiunea probelor acoperite cu METCO 136F**

În **Figura 4.25** este prezentată analiza EDS în secțiune a acoperirilor METCO 136F cu 5 straturi succesive (METCO 136F – 5L), evidențindu-se atât compoziția generală a acoperirii, precum și a materialului de bază. Se observă că materialul de bază are în compoziție fier, Fe 87 Wt. %, pe când zona analizată din cadrul stratului de acoperire are majoritar elemental crom, Cr 48 Wt. %.

Cromul este cunoscut pentru rezistența sa la coroziune, ceea ce poate îmbunătăți durabilitatea acoperirii în medii agresive. În special, cromul poate forma un strat pasiv de oxid de crom care protejează suprafața metalică. Proprietățile de aderență ale cromului la suprafața de bază sunt esențiale pentru o acoperire eficientă. O bună aderență va asigura o legătură puternică între acoperire și substrat, prevenind astfel delaminarea sau exfolierea acoperirii.



**Figura 4.25.** Analiza EDS în secțiune a acoperirii **METCO 136F** cu 5 straturi succesive (METCO 136F – 5L) și a materialului de bază în vecinătatea stratului de acroș

Compoziția generală a acoperirilor realizate cu pulberea METCO 136F în diverse grosimi (5L, 7L și 9L) este pusă în evidență prin maparea elementelor componente. Rezultatele grafice, obținute prin maparea elementelor în acoperirea cu pulbere METCO 136F indică o depunere bogată în crom (Cr) și lipsa fierului (Fe) în stratul de acoperire, fiind o dovadă a calității depunerilor realizate. Elementele titan (Ti) și siliciu (Si) se regăsesc în cantitate mică și sunt uniforme distribuite pe grosimea straturilor de acoperire.



### 4.3.3. Analiza EDS în linie a suprafeței straturilor de acoperire

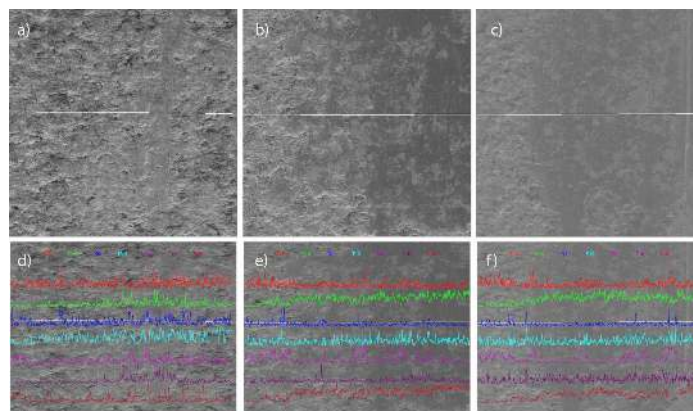
Realizarea analizei EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) în linie a straturilor de acoperire poate oferi informații despre uniformitatea distribuției elementelor chimice prezente în straturile de acoperire. În cazul identificării neconformităților sau a problemelor, se vor implementa măsuri corective pentru a remedia situația și a preveni recurența acestora.

În cele ce urmează se vor prezenta câteva rezultate considerate elocvente pentru analiza EDS în linie a suprafețelor acoperirilor, denumite și rezultate ale analizei "Genesis map – linescan" (**Tabelul 4.4**). Din exemplul prezentat, se observă o repartiție relativ uniformă a elementelor pe suprafețele depunerilor analizate pe direcția de măsurare EDS, cu mici salturi locale. Aceste salturi locale pot indica particule din pulberea de acoperire parțial topite.

**Tabelul 4.4. Exemple de analiză EDS în linie pe suprafața acoperirilor**

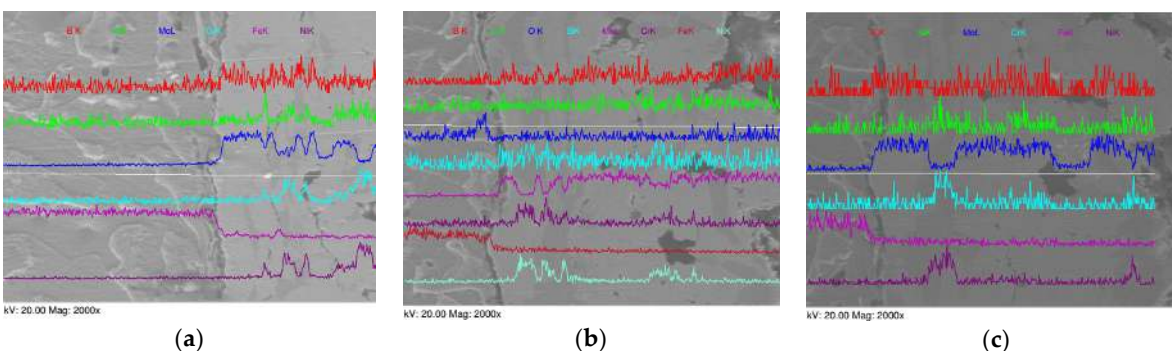
Acoperirea de suprafață	Graficul variației liniare a elementelor constituente	Variața liniară a elementelor constituente pe suprafața reală
<b>AMDRY 1371</b>	<p>[Distance in Microns]</p>	<p>Genesis Maps-Linescan (Support-a99\data\Paleu_Cornelia\15_05_2020\Amery_1371M1_1.csv ROI Integral Intensities Vertical Full Scale (Cps): Auto KV: 20.00 Mag: 1000x</p>
<b>METCO 136F</b>	<p>[Distance in Microns]</p>	<p>Genesis Maps-Linescan (Support-a99\data\Paleu_Cornelia\15_05_2020\136FIA1_1.csv 5/15/2 ROI Integral Intensities Vertical Full Scale (Cps): Auto KV: 20.00 Mag: 1000x</p>

**Figura 4.26** prezintă rezultate ale analizei EDS cu scanare liniară peste **suprafața probelor de AMDRY 1371 testate pe mașina AMSLER la frecare și rezistență uzură**. Linia de scanare începe pentru fiecare caz dinspre suprafața neuzată (stânga imaginii) spre suprafața uzată, traversând limita dintre cele două suprafețe menționate (uzată și neuzată). În acest fel se pune în evidență fluctuația procentuală a fiecărui element (wt.%) de-a lungul liniei de scanare.



**Figura 4.26.** Depunere AMDRY 1371, și imagini SEM (50X) cu direcția liniei de scanare: (a) 5L; (b) 7L; (c) 9L, and EDS line analysis for (d) 5L; (e) 7L; (f) 9L

Analiza EDS în linie este foarte utilă, în special în cazul secțiunii probelor, permițând detectarea compoziției chimice și a distribuției elementelor chimice atât în materialul de bază, cât și în stratul de acoperire. Un exemplu este redat în **Figura 4.27**, [Cîrlan Paleu ș.a., 2020 – d, Coatings M.D.P.I.].



**Figura 4.27.** Analiza EDS în linie pentru acoperiri cu AMDRY 1371, realizate în secțiunea probelor: (a) 5L; (b) 7L; (c) 9L

Se observă că, creșterea conținutului de molibden (Mo) pe întreaga grosime a stratului depus este însoțită de scăderea puternică a conținutului de fier (Fe). În secțiunea acoperirilor METCO 136F, cromul (Cr) este mai abundent și mai uniform distribuit pe secțiunea acoperirii cu 7 straturi succesive, în comparație cu cele cu 5 și 9 straturi. Cromul conferă rezistență la coroziune și uzură abrazivă. Oxigenul și carbonul sunt și ele prezente în compoziția acoperirilor METCO 136F sub formă de oxizi de crom, titan și siliciu și carburi dure (după cum va dezvălui analiza XRD), prezența acestora fiind benefică în ceea ce privește rezistența la uzură a acoperirilor.

#### 4.4. Rezultate ale analizei prin difracție cu raze X (XRD)

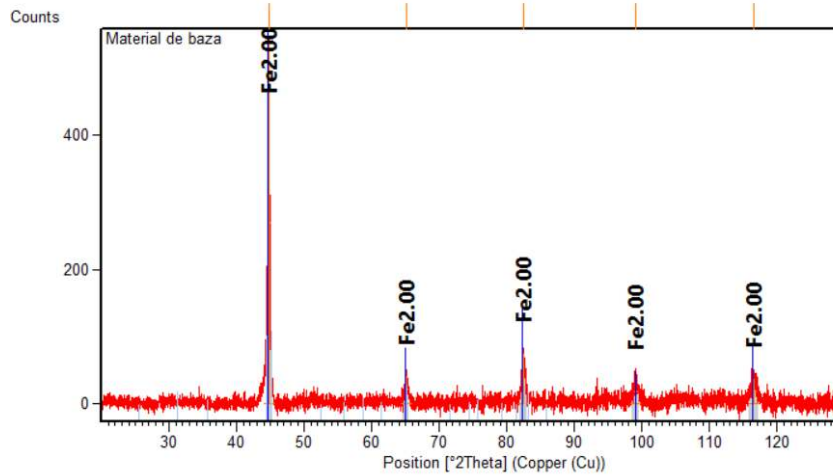
##### 4.4.1. Analiza prin difracție cu raze X a materialului de bază

Probele din material de bază (bucșa din oțel AISI 304 sau EN 1.4301) au fost frezate și s-a îndepărtat stratul superficial înainte de realizarea depunerilor APS. Analiza XRD a fost efectuată pe echipamentul Expert PRO MPD de la Panalytical (Almelo, Olanda), cu un tub pe bază de raze X de Cu ( $K\alpha$ -1.54051°). Analiza relevă faptul că materialul conține în mare parte ferită  $\alpha$  și ferită  $\gamma$ , fiind în concordanță cu **Karimi et al. [2008]** și **Naghizadeh și Mirzadeh [2019]**. Conform **Zandrahimi**

et al. [2007], se pare că în procesul de uzare acest oțel formează martensită (o formă foarte dură a structurii cristaline a oțelului). La 1000 °C AISI 304 oxidează, formând  $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O$ ,  $FeCr_2O_4$  și  $Cr_2O_3$ . **Naghizadeh și Mirzadeh [2019]** prezintă modul de calcul al conținutului de martensită din oțelul AISI 304, folosind formula semi-empirică:

$$f_{\alpha'} = \frac{I_{(211)\alpha'}}{\{I_{(211)\alpha'} + 0.65(I_{(311)\gamma} + I_{(220)\gamma})\}} \quad (4.1)$$

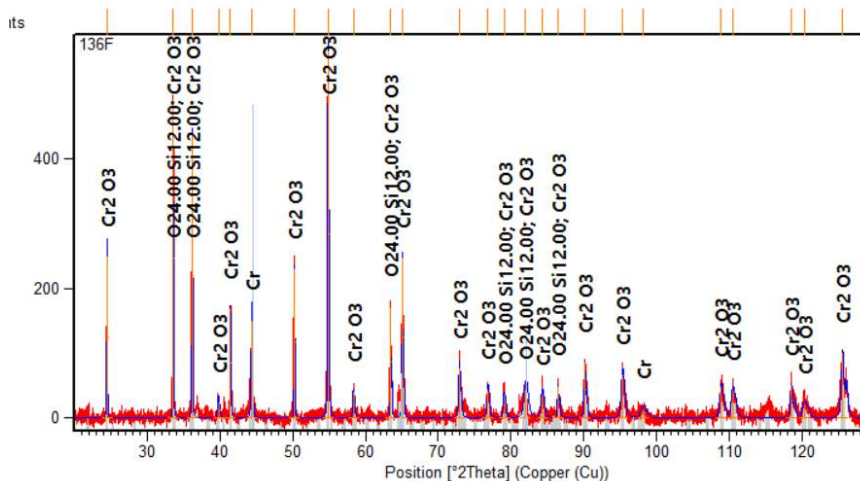
Toate vârfurile identificate de către analiza XRD a materialului de bază arată Fe<sub>2</sub>, fără a fi posibilă analiza raportului ferită  $\alpha$  și ferită  $\gamma$  (**Figura 4.28**).



**Figura 4.28.** Analiza XRD a materialului de bază

#### 4.4.2. Analiza prin difracție cu raze X a acoperirii cu METCO 136F

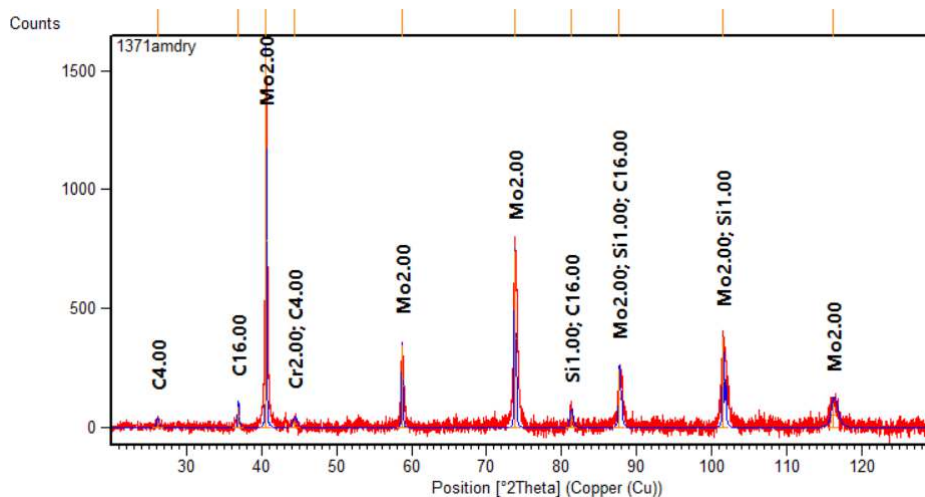
Acoperirea METCO 136F este formată în majoritate din oxid de crom ( $Cr_2O_3$ ) cu vârful cel mai important la  $2\theta=55$ , conținând  $SiO_2$  (formula  $O_{24}Si_{12}$ ) la  $2\theta=33$  și crom (Cr) la  $2\theta=44$  (**Figura 4.29**). Aceleași vârfuri s-au obținut și în lucrarea **Mahu ș.a. [2018]**.



**Figura 4.29.** Analiza XRD a acoperirii cu pulbere METCO 136F

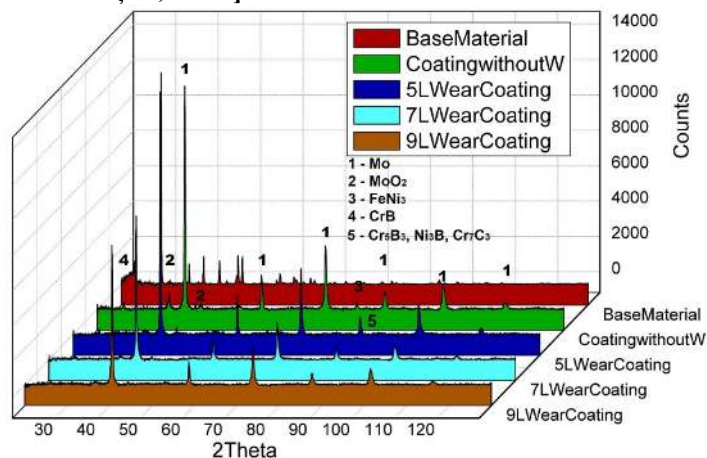
#### 4.4.3. Analiza prin difracție cu raze X a acoperirii AMDRY 1371

În **Figura 4.30** sunt prezentate rezultatele analizei XRD pentru acoperirea cu pulbere AMDRY 1371. Se observă vârfuri corespunzătoare molibdenului (Mo 2.00), care este majoritar în compoziția acoperirii, dar și cromului (Cr 2.00), siliciului (Si 1.0) și carbonului (C 4.00 și C 16.00).



**Figura 4.30.** Analiza XRD a acoperirii cu pulbere AMDRY 1371

Pentru acoperirile AMDRY 1371 s-au efectuat analize XRD detaliate, aceste rezultate fiind prezentate în revista *Coatings* [Paleu C. ș.a., 2000].



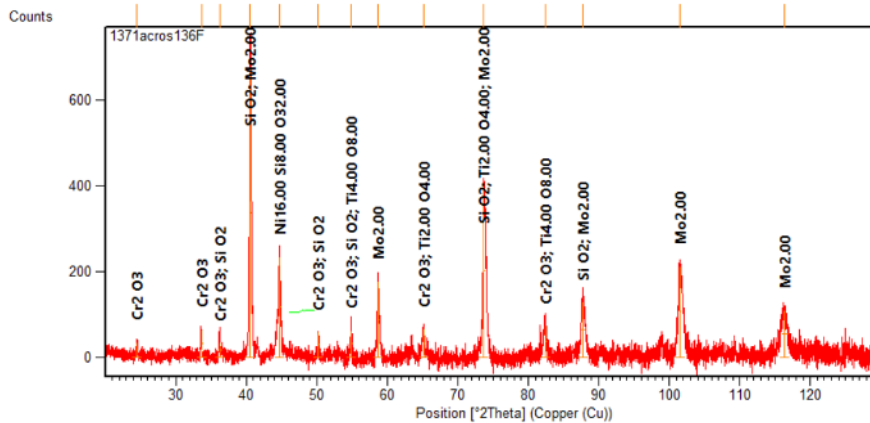
**Figura 4.31.** Analiza XRD a materialului de bază și a acoperirilor AMDRY 1371 depuse, pentru probele 5L, 7L și 9L [Paleu Cîrlan ș.a., 2020, *Coatings*].

În **Figura 4.31** este prezentată o hartă 3D a distribuției elementale pe materialul de bază, cu acoperiri fără uzură și eșantioane 5L, 7L și 9L uzate. Cele mai înalte vârfuri corespund molibdenului (Mo). Pentru probele uzate, în vecinătatea apropiată din dreapta și din stânga acestora există vârfuri asociate



cu MoO<sub>2</sub>. Distribuția obținută a elementelor este similară cu cea din **Niranatlumpong și Koiprasert [2010]**, o referință care a studiat, de asemenea, Mo-NiCrFeBSi (75% Mo).

#### 4.4.5. Analiza prin difracție cu raze X a acoperirii multistrat cu strat de acroș AMDRY 1371 și acoperire METCO 136F



**Figura 4.32.** Analiză globală a acoperirii multistrat cu strat de acroș AMDRY 1371 și strat de acoperire METCO 136F

Se constată existența unor vârfuri corespunzătoare molibdenului (Mo) și Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (formula Ni<sub>16</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>32</sub>). Acești compuși sinergetici conferă depunerii în multistrat rezistență la coroziune (Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) și uzură abrazivă (Mo).

#### 4.5. Concluzii parțiale

S-a efectuat o analiză detaliată a morfologiei și compoziției elementare pentru fiecare probă, atât la suprafață, cât și în secțiune, folosind microscopie optică, precum și tehnici avansate precum microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie de dispersie a energiei razelor X (EDS) și difracție de raze X (XRD).

Din imaginile obținute prin microscopie optică a depunerii AMDRY și METCO cu 5, 7 și 9 treceri succesive, se observă că grosimea stratului de acoperire crește odată cu numărul de treceri succesive. Grosimea depunerilor obținute cu pulbere AMDRY este mai mare decât a celor corespunzătoare pulberii METCO. Se evidențiază o serie de goluri, pori și particule incomplet topite în ambele pulberi, acestea fiind vizibile în mod clar în cazul pulberii AMDRY. Depunerea corespunzătoare pulberii METCO pare mai compactă.

Stratul de acoperire AMDRY6250 are o structură caracteristică depunerilor APS, cu stropi (splat-uri) și fulgi (flakes) formați din particulele topite parțial și proiectate pe suprafața de acoperit în straturi succesive. Se observă că, odată cu creșterea numărului de straturi de depunere, crește și grosimea acoperii AMDRY 6250, cu aproximativ 11 micrometri pe fiecare trecere. Din analiza morfologică în secțiune a acoperirilor AMDRY 1371 se observă o grosime relativ egală cu a depunerilor AMDRY 6250 la același număr de treceri succesive. Totuși, depunerea pare mai omogenă, cu mai puțini pori și goluri, forma sferică a particulelor putând contribui decisiv la calitatea stratului de acoperire din AMDRY 1371. Diametrul relativ mare a particulelor (cca. 90 nm), a condus la apariția sporadică a

unor goluri produse de prezența unor posibile particule topite incomplet în structura depunerii. Se remarcă aderența bună a depunerilor la materialul de bază, microfisurile nemaifiind prezente la limita dintre cele două materiale.

Compoziția generală a acoperirilor realizate cu pulberea METCO 136F în diverse grosimi (5L, 7L și 9L) indică o depunere bogată în crom (Cr) și lipsa fierului (Fe) în stratul de acoperire, fiind o dovadă a calității depunerilor realizate. Elementele titan (Ti) și siliciu (Si) se regăsesc în cantitate mică și sunt uniform distribuite pe grosimea straturilor de acoperire. În secțiunea acoperirilor METCO 136F, cromul (Cr) este mai abundent și mai uniform distribuit pe secțiunea acoperirii cu 7 straturi succesive, în comparație cu cele cu 5 și 9 straturi. Se poate observa grosimea mai uniformă a depunerii METCO 136F realizată din 7 treceri succesive (7L). Totodată, există o delimitare clară între materialul de bază și stratul de depunere, elementele Fe și Cr fiind clar separate, unul fiind preponderent în stratul de bază și celălalt în stratul de acoperire.

La ambele acoperiri multistrat s-au obținut structuri cu o bună aderență la materialul de bază și cu întrepătrunderi între straturile de acroș și cele de acoperire. Rezultatele prezentate arată că grosimea medie a acoperirii multistrat AMDRY 1371 + AMDRY 6250 este de aproximativ 63-68  $\mu\text{m}$ , cu mult mică decât cea obținută pentru acoperirea AMDRY 1371 + METCO 136F. Se constată o aderență mai bună a stratului de METCO 136F pe stratul de acroș AMDRY 1371, în raport cu aderența față de materialul de bază.

Conform analizei XRD, depunerea multistrat are o natură sinergetică. Considerând doar compușii formați din elementele chimice ale stratului de acoperire, au rămas vârfuri neidentificate. Există și alți produși chimici rezultați din reacțiile cu elementele substratului de acroș AMDRY 1371



## CAPITOLUL 5

### COMPORTAMENTUL LA ELECTRO-COROZIUNE A STRATURILOR CERAMICE DEPUSE

#### 5.1. Considerente generale

În analiza comportamentului la electro-eroziune a probelor obținute prin depuneri APS, trebuie avut în vedere faptul că materialele analizate sunt materiale complexe, alcătuite dintr-un substrat metalic și acoperiri ceramice realizate prin pulverizare termică (APS). Proba martor este din oțel AISI 304 (EN 1.4301), iar depunerile realizate din pulberi sub forma de straturi depuse succesiv au fost din sistemele: AMDRY 6250, AMDRY 1371 și METCO 136F.

#### 5.2. Monitorizarea coroziunii

**Metoda rezistenței de polarizare liniară** servește pentru determinarea curentului de coroziune la potențialul de coroziune al metalului sau aliajului, din curba de polarizare liniară obținută pentru supratensiuni relativ mici. Curentul de coroziune determinat în această manieră reprezintă, de fapt, fluxul electric produs în zona de interacțiune dintre metal și mediul coroziv atunci când metalul este scufundat într-o soluție, fiind imposibil de măsurat direct prin intermediul tehnicilor electrochimice. Acesta este în fapt un curent de coroziune instantaneu.

Metoda se bazează pe evaluarea rezistenței de polarizare,  $R_p$ , care este definită ca panta tangentei la curba potențial-densitate de curent [ $E = f(j)$ ] în punctul de echilibru ( $E = E_0$  sau  $\eta = 0$ ), adică la potențialul de coroziune liber:

$$R_p = \left[ \frac{\Delta E}{\Delta j} \right]_{E=E_0} \quad (5.5)$$

Din punct de vedere teoretic, la baza metodei stă ecuația Butler-Volmer, care, în cazul în care la electrod are loc coroziunea metalului printr-o singură reacție de electrod, fiind controlată numai de transferul de sarcină, se poate scrie în forma [Abd El-Aziz, Kh., 2020] [Bejinariu ș.a., 2022]:

$$j = j_{\text{cor}} \left[ \exp\left(\frac{2,303(E - E_{\text{cor}})}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{2,303(E - E_{\text{cor}})}{b_c}\right) \right] \quad (5.6)$$

în care:  $b_a$  și  $b_c$  sunt pantele Tafel:

$$b_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{respectiv} \quad b_c = \frac{RT}{(1 - \alpha)nF} \quad (5.7)$$

#### 5.3. Rezultate experimentale privind rezistența la coroziune a probelor - măsurare cu Laboratorul Electrochimic Economic VoltaLab 21

Au fost efectuate teste pentru evaluarea vitezei instantanee de coroziune și pentru potențialul de coroziune. Pentru fiecare determinare s-a schimbat soluția cu una nouă, iar probele au prezentat aceeași stare a suprafeței de fiecare dată. A fost înregistrat OCP (Open-Circuit Potential - potențialul la circuit



deschis) timp de 600 s, potențiometrie liniară cu viteza de scanare de 2mV/s și potențiometrie ciclică cu viteza de scanare de 10mV/s. Mediul electrolitic utilizat a fost o soluție de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și HNO<sub>3</sub>, pH=3, soluție de tip ploaie acidă [Liu et al., 2022].

Cu excepția probei P6, toate celelalte acoperiri au prezentat un potențial mai redus de coroziune în comparație cu proba martor – proba din oțelul utilizat ca substrat. Îmbunătățirea valorilor electro pozitive reprezintă un comportament mai bun la coroziune a probelor acoperite ținând cont de valorile înregistrate pentru potențialul de circuit (E0).

O valoare mai redusă a densității curentului de coroziune, j<sub>cor</sub>, indică o rezistență bună la coroziune. Cea mai ridicată valoare a densității curentului de coroziune este prezentată de proba P6 a cărei rezistență la polarizare este cea mai mică. Aceasta se explică prin porozitatea excesivă a probei, rezultată din menținerea la temperaturi ridicate a probei pentru depunerea a 9 straturi succesive de pulbere AMDRY 1371.

**Tabelul 5.1.** Notațiile probelor utilizate la testul de electro-coroziune

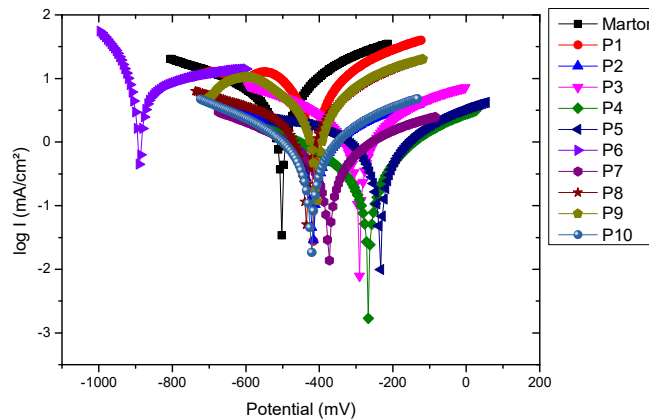
Notația simplificată a probelor	Compoziția chimică inițială a suprafeței %wt
P0 - Martor (AISI304)	Cr:17.5-19; Ni:8-10.5; Mn:0.1-2; Si:0-1; C:0.01-0.07 și Fe-restul
P1	AISI304+AMDRY 6250 – 5L (AMDRY6250: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> )
P2	AISI304+AMDRY 6250 – 7L (AMDRY6250: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> )
P3	AISI304+AMDRY 6250 – 9L (AMDRY6250: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> )
P4	AISI304+AMDRY 1371– 5L (AMDRY1371:Mo:75.5; Ni:17.5; Cr:4; Fe:1; B:1; Si:1)
P5	AISI304+AMDRY 1371– 7L (AMDRY1371:Mo:75.5; Ni:17.5; Cr:4; Fe:1; B:1; Si:1)
P6	AISI304+AMDRY 1371– 9L (AMDRY1371:Mo:75.5; Ni:17.5; Cr:4; Fe:1; B:1; Si:1)
P7	AISI304+Metco 136F– 5L (136F: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :90 ; SiO <sub>2</sub> :3-4.5; TiO <sub>2</sub> :max 4; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :max. 0.5; Others: max 2)
P8	AISI304+Metco 136F– 7L (136F: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :90 ; SiO <sub>2</sub> :3-4.5; TiO <sub>2</sub> :max 4; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :max. 0.5; Others: max 2)
P9	AISI304+Metco 136F– 9L (136F: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :90 ; SiO <sub>2</sub> :3-4.5; TiO <sub>2</sub> :max 4; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :max. 0.5; Others: max 2)
P10	AISI304+(AMDRY1371+Metco 136F)
P12	AISI304+(AMDRY1371+6250)

**Tabelul 5.2.** Parametrii principali înregistrați în timpul testului de electro-coroziune

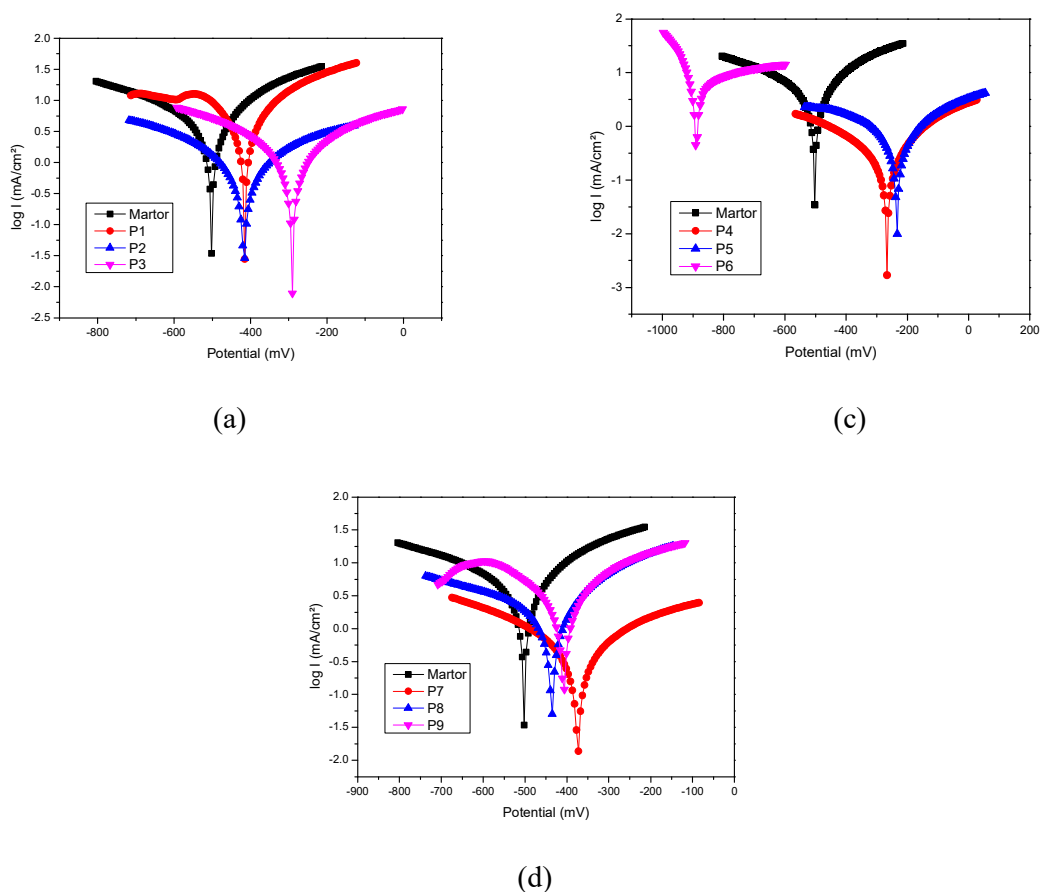
Proba	-OCP mV	$E_0$ mV	$b_a$ mV	$b_c$ mV	$j_{cor}$ $\text{mA}/\text{cm}^2_c$	$R_p$ $\text{ohm}.\text{cm}^2_c$	$V_{cor}$ $\mu\text{m}/\text{an}$
P0 - Martor	438	-502.3	330.7	-555.9	5.76	12.06	66.36
P1	437	-415.5	317.0	-868.4	6.28	9.17	72.29
P2	478	-417.5	643.3	-549.6	1.41	64.79	16.19
P3	240	-291.2	569.4	-567.3	2.27	41.81	26.16
P4	180	-266.8	232.9	-348.8	0.29	182.49	3.298
P5	240	-234.0	314.1	-421.0	0.67	81.63	7.771
P6	230	-886.1	1034.5	-110.0	7.82	6.92	90.08
P7	220	-373.8	513.8	-479.7	0.70	113.75	8.110
P8	380	-436.2	251.0	-596.7	1.95	29.52	22.51
P9	385	-407.9	568.6	-785.7	6.30	16.20	72.55
P10	533	-421.7	374.5	-422.2	0.91	10.47	74.94

Cea mai mare problemă legată de creșterea rezistenței la coroziune a straturilor depuse prin pulverizare termică este dată de existența porilor în straturile depuse, pori care comunică între ei și care ajung, în cele mai multe cazuri, la substrat facilitând legătura dintre electrolit și substratul metalic.

Natura straturilor depuse influențează corespunzător rezistența la coroziune deoarece formarea unor zone metalice în stratul depus va conduce la formarea unor micro sau macro pile galvanice într-un electrolit cu substratul metalic, fapt ce va accelera coroziunea materialului și va crește viteza de corodare a acestora.



(a)



**Figura 5.1.** Potențiometrie liniară Tafel a probelor experimentale: **a)** toate probele, **b)** martorul în comparație cu probele P1-P3 (cu acoperiri AMRDY 6250), **c)** martorul în comparație cu probele P4-P6 (cu acoperiri AMRDY 1371) and **d)** martorul în comparație cu probele P7-P9 (cu acoperiri METCO 136F)

Majoritatea probelor acoperite cu straturi prezintă o suprafață foarte puțin afectată de testul de electrocoroziune realizat în soluția de electrolit de ploaie acidă. Pe proba martor, se observă o suprafață corodată generalizat cât și formarea unor compuși de tipul carbonaților și a oxizilor caracteristici suprafeței oxidate a oțelurilor.

Între probele cu aceleași tipuri de depuneri, de exemplu pentru probele P1, P2 și P3, la care au fost depuse straturi din pulberi AMDRY6250:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ , dar la care s-au depus un număr de straturi diferite de material ceramic respectiv 5, 7 și 9, rezultatele compoziției chimice de pe suprafață confirmă rezultatele de potențiometrie liniară identificând cantități diferite de fier pe suprafață, element ce reprezintă substratul. Pentru proba P1 a fost identificată o cantitate mai ridicată de fier pe suprafață față de P2 și P3, iar din rezultatele de potențiometrie, respectiv **Tablelul 5.2**, s-a observat că proba P1 are o rezistență la coroziune de trei ori mai mică față de proba P2.

#### 5.4. Concluzii parțiale

Deoarece straturile obținute prin pulverizare cu plasmă sunt poroase, apar diverse căi directe de comunicare între mediul coroziv de electrolit și materialul substratului. Datele de potențiometrie au evidențiat diferențe semnificative între sistemele analizate care ar putea fi legate de variațiile în ceea ce privește timpul de expunere la electrolit, porozitatea și grosimea stratului de acoperire. Optimizarea depunerilor cu plasmă prin prisma proporției de acoperire a suprafeței substratului, orientarea și debitul de pulbere, distanța de pulverizare și grosimea stratului va avea ca rezultat viteze mai mici de corodare a substraturilor metalice.

Cele mai mici viteze de coroziune le-au prezentat probele P4, P5 și P7 (cu viteze de corodare de 6-8 ori mai mici decât a materialului de bază – proba martor P0) în timp ce proba cu depuneri P6 a prezentat o corodare mai accentuată confirmată de curbele Tafel și de starea suprafeței probelor investigate. Curbele de potențiometrie ciclică au arătat o corodare generală a tuturor probelor examinate cu neuniformități a probei P1 și P8.

Rezultatele analizei EDS indică faptul că proba P6 (AMDRY1371 – 9L) are un conținut mare de fier (Fe = 12,44%), acesta crescând odată cu numărul de straturi depuse, de la 4,82% Fe pentru proba P4 (AMDRY1371 – 5L), la 10,92% Fe pentru proba P5 (AMDRY1371 – 7L). Acest conținut ridicat de fier se datorează și compoziției pulberii AMDRY 1371, care conține 1% Fe. Este posibilă totodată și difuzia fierului din substrat, favorizată de reacțiile chimice produse la temperaturi înalte. În schimb, cantitatea de molibden din pulberea AMDRY 1371 este foarte mare (peste 60%), acesta conferind un aspect buretos acoperirii. Porii se interconectează și comunică cu stratul de bază, care, împreună cu fierul din pulbere, provoacă o coroziune accentuată în cazul unui număr mare de straturi de acoperire. Gradientul termic se accentuează odată cu menținerea la temperaturi ridicate a stratului de depunere mai gros, care începe să se delimiteze clar de substratul din oțel. În concluzie, pulberea AMDRY 1371 trebuie depusă în straturi subțiri pentru a evita apariția unor gradienti puternici de temperatură. Se observă că probele P4 și P5 sunt cele mai rezistente la coroziune, acestea fiind AMDRY 1371 – 5L și AMDRY 1371 – 7L. Pulberea AMDRY 1371 este cea mai eficientă împotriva coroziunii, deoarece conține crom și nichel, două elemente care conferă rezistență la coroziune.

O rezistență la coroziune bună are și proba P7 (METCO136F-5L), considerentele performanțelor obținute fiind cele menționate anterior, proba conținând crom și titan, elemente ce dau rezistență la coroziune și la uzură.

Proba cu rezistență maximă la coroziune este proba P12, cu depunere multistrat realizată din strat de acroș AMDRY1371–7L și strat de acoperire AMDRY6250-7L, măsurătorile de potențiometrie ciclică indicând densități de curent apropiate de zero.

Rezultatele obținute în urma analizei chimice a suprafeței arată o strânsă legătură între rezistența la coroziune a probelor cu straturi ceramice depuse prin pulverizare cu jet de plasmă și porozitatea interconectată a acestora prin identificarea fierului pe suprafața ceramică.



## CAPITOLUL 6

# Determinarea proprietăților mecanice, a aderenței și a rezistenței la uzură a depunerilor APS.

### 6.1. Determinarea microdurității și a modului de elasticitate a probelor prin microindentare.

Pentru stabilirea valorii microdurității și a modului de elasticitate, au fost efectuate teste pe proba martor din oțel AISI 304 și pe toate probele cu diverse straturi de acoperire APS, conform standardului **Rockwell ASTM E18**. Datele privind duritatea și modulul de elasticitate sunt centralizate în următorul **Tabelul 6.1**.

**Tabelul 6.1.** Valorile microdurității și a modului de elasticitate

Proba	Notația	Duritate Rockwell, HR <sub>0.5</sub> [GPa]					Modulul de elasticitate Young, E [GPa]			
		Măsurători efective			Val. medii	Măsurători efective			Val. medii	
AISI304	P0	1.359	1.400	1.349	1.37	199.25	194.66	204.77	199.56	
AMDR Y 6250	5L P1	0.653	0.862	0.601	0.71	61.931	50.078	52.380	54.80	
	7L P2	0.473	0.417	0.605	0.50	38.102	40.631	28.478	35.74	
	9L P3	0.924	0.658	0.585	0.72	37.561	29.954	27.780	31.77	
AMDR Y 1371	5L P4	0.899	0.559	0.655	0.70	26.651	39.704	29.907	32.09	
	7L P5	0.707	0.870	0.529	0.70	53.720	150.975	74.690	93.13	
	9L P6	0.468	0.524	0.410	0.47	97.160	103.422	63.156	87.91	
METC O 136F	5L P7	1.171	1.028	1.029	1.08	75.754	86.368	87.552	83.22	
	7L P8	0.937	0.718	0.804	0.82	30.445	24.201	24.748	26.46	
	9L P9	0.935	0.842	0.765	0.85	74.601	77.783	58.787	70.39	
1371+6250	P10	0.978	0.860	0.963	0.93	72.593	68.723	53.482	64.93	
1371+136F	P11	0.496	0.429	0.315	0.41	25.257	23.745	17.911	22.30	

Se observă o împrăștiere semnificativă a rezultatelor, deoarece măsurătorile sunt făcute la scală micro. Factorii care influențează precizia măsurătorilor sunt:

- Neomogenitatea stratului depus și variația rugozității suprafețelor indentate. Depunerile APS au o structură neomogenă, particulele de dimensiuni și densitate diferită de pulbere fiind topite și proiectate pe suprafață la viteze foarte mari, ceea ce poate duce la variații în densitatea și compoziția stratului depus.
- Porozitatea și disperesia aleatoare a porilor în depunerile APS. Straturile APS sunt adesea poroase, iar distribuția și mărimea porilor pot varia în diferite zone ale stratului. Porozitatea afectează direct măsurătorile de microduritate, deoarece zonele cu mai mulți pori vor avea o duritate aparentă mai mică.
- Anizotropia elementală a depunerilor APS, care constă în repartiția neuniformă a compușilor chimici și a fazelor acestora, rezultată din neomogenitatea pulberilor depuse, particule parțial

topite, etc. Microstructura stratului depus, inclusiv distribuția și orientarea fazelor, poate varia local, afectând astfel măsurătorile de microduritate. Diverse faze și orientări cristalografice au durități diferite.

- Oxidarea și contaminarea - în timpul procesului APS, materialul poate suferi oxidare sau poate fi contaminat cu diverse impurități, ceea ce influențează duritatea. Gradul de oxidare și contaminare poate varia în funcție de condițiile locale de depunere.
- Tensiunile reziduale - depunerea prin metoda APS induce tensiuni reziduale în stratul depus, care pot varia de la un punct la altul și influențează măsurătorile de duritate.
- Interacțiunea substratului cu stratul depus - proprietățile substratului pot influența rezultatele măsurătorilor de duritate ale stratului depus. Diferențele în proprietățile termice și mecanice între substrat și stratul depus pot crea variații în microduritate.

Ajustarea parametrilor procesului APS, precum și utilizarea tehnicilor de caracterizare avansate, pot ajuta la reducerea variabilității și la obținerea unor rezultate mai consistente.

Datorită rigidității sporite, acoperirea multistrat s-a efectuat cu pulberea AMDRY1371 ca strat de acroș, pentru straturile de suprafață fiind utilizate pulberile AMDRY6250 și METCO136F. Duritatea rezultantă a acoperirii multistrat AMDRY1371 + AMDRY6250 este foarte bună (0.963 GPa), testările de coroziune indicând și rezistență sporită la coroziune a acestei acoperiri multiple.

## 6.2. Determinarea aderenței straturilor de acoperire și a rezistenței la zgâriere prin metoda "scratch"- standard ASTM D7187.

Metoda de testare prin scratch este o metodă comparativă în care forțele critice de încărcare (cele la care în straturile depuse se produc defecte) sunt utilizate pentru a evalua proprietățile relative de coeziune sau adeziune ale unui strat sau material. Pe durata testului sunt efectuate zgârieturi pe probă cu ajutorul unui vârful ce înaintază cu viteză constantă pe suprafața probei, cu încărcare constantă sau progresivă.

S-au utilizat două metode pentru evaluarea probelor analizate în cadrul prezentului studiu:

- Metoda încărcării constante (CLST – Constant Load Scratch Test) și este realizată prin aplicarea unei forțe (de 5N) asupra indenterului pe o durată definită de 1 minut și o viteză de înaintare a indenterului de 10 mm/min, cu ajutorul Microtribometrului UMTR 2M-CTR.
- Metoda încărcării progresive (PLST – Progressive Load Scratch Test) și este realizată prin aplicarea treptată a unei forțe (de la 0 – 5N) asupra indenterului, în aceleași condiții ca și CLST.

Indenterul este de tip DFH-20 Dual Friction/Load Sensor, pe care este montată o microlamă al cărei vârf are raza de 0,4 mm. Au fost efectuate teste scratch pe 5 tipuri de probe, câte două teste pe fiecare probă: cu forță constantă de 5 N și cu forță crescătoare liniar 1-5 N. Datele privind coeficientul de frecare aparent, COF, sunt centralizate în **Tabelul 6.2**.

**Tabelul 6.2.** Valorile coeficientului de frecare aparent COF – testul de scratch

Proba		Notăția	Coeficient de frecare aparent, COF	
			Forță constantă	Forță crescătoare
6250	5 L	P1	0.335	0.365

	<b>7</b> <b>L</b>	P2	0.448	0.406
	<b>9</b> <b>L</b>	P3	0.415	0.399
<b>1371</b>	<b>5</b> <b>L</b>	P4	0.852	0.656
	<b>7</b> <b>L</b>	P5	0.427	0.442
	<b>9</b> <b>L</b>	P6	0.534	0.507
<b>136F</b>	<b>5</b> <b>L</b>	P7	0.469	0.371
	<b>7</b> <b>L</b>	P8	0.578	0.468
	<b>9</b> <b>L</b>	P9	0.597	0.537
<b>1371+6250</b>		P10	0.564	0.550
<b>1371+136F</b>		P11	0.548	0.476

### 6.3. Determinarea momentului și coeficientului de frecare prin testări pe mașina AMSLER.

Toate aceste rezultate privind frecarea trebuie corelate cu rezultatele corespunzătoare intensității de uzură a probelor, deoarece un coeficient de frecare mai mic nu înseamnă întotdeauna o rată de uzură mai mică, rata de uzură depinzând și de duritatea probelor, o duritate mai mare fiind benefică pentru rezistența la uzură. În plus, formarea de diverși oxizi și compuși chimici pe suprafețele de contact uzate poate reduce rata de uzură, iar rezultatele trebuie corelate și cu imaginile SEM și analiza EDS a suprafețelor de contact.

Au fost testate de câte trei ori toate probele P0 – P11, în următoarele condiții:

- Turație constantă a discului inferior, N= 100 rot/min.
- Două sarcini de încărcare: 2 Kg și 4 Kg, adică aproximativ 20 N și respectiv 40 N;
- Condiții de frecare uscată (fără lubrifiant).

**Tabelul 6.3.** Parametrii de testare pe mașina AMSLER

Q, sarcina	20; 40	N
N, turația discului	100	rpm
D, diametrul discului	0.059	m
T, durata de testare	60	min
D, distanța de frecare	1112.124	m

#### 6.3.1. Valori medii ale momentului de frecare și a coeficientului de frecare

Analiza statistică a valorilor momentului de frecare măsurat indică faptul că achiziția de date este de calitate, raportul semnal-zgomot (SNR, Signal-to-Noise Ratio) fiind mai mare decât 7 pentru toate testele. Rezultatele sunt prezentate în **Tabelul 6.4**, tabel realizat în mod automat de programul



MATLAB, pe baza datelor experimentale prelucrate. STD reprezintă valoarea deviației standard a datelor, adică fluctuația datelor în jurul valorii medii.

**Tabelul 6.4.** Rezultate ale testărilor pe mașina AMSLER – valori medii și parametri statistici

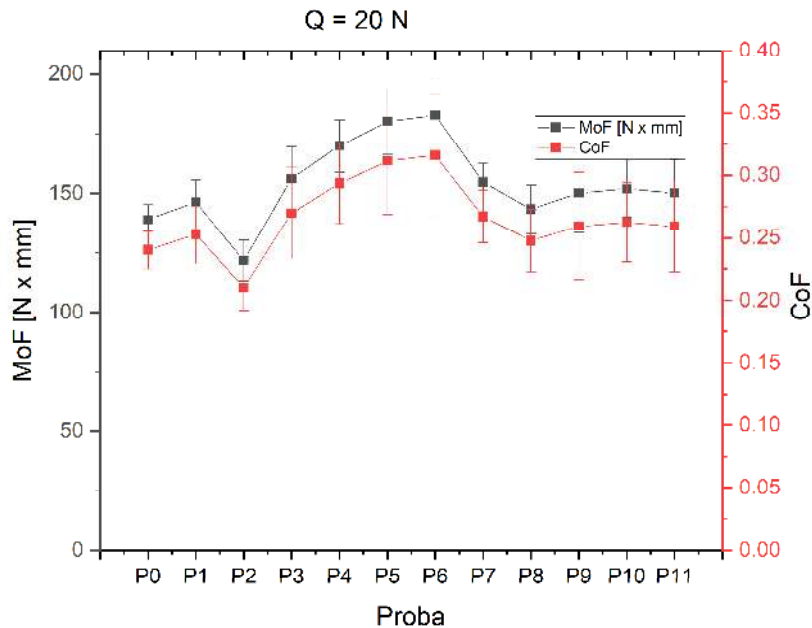
Proba	Turația [rot/min]	Sarcina [N]	MoF [N x mm]	STD MoF	CoF	STD CoF	SNR
P00	100	20	139.007	6.232	0.240	0.015	22.304
P1	100	20	146.339	9.312	0.253	0.024	15.714
P2	100	20	121.678	8.606	0.210	0.018	14.139
P3	100	20	156.210	13.499	0.270	0.036	11.572
P4	100	20	169.943	10.977	0.294	0.032	15.482
P5	100	20	180.273	13.744	0.311	0.043	13.117
P6	100	20	182.877	15.433	0.316	0.049	11.850
P7	100	20	154.633	7.817	0.267	0.021	19.783
P8	100	20	143.366	10.251	0.248	0.025	13.986
P9	100	20	150.120	16.583	0.259	0.043	9.053
P10	100	20	151.926	12.005	0.262	0.032	12.655
P11	100	20	150.084	14.121	0.259	0.037	10.629
P1	100	40	249.353	34.331	0.215	0.074	7.263
P2	100	40	280.932	9.551	0.243	0.023	29.415
P3	100	40	265.401	29.456	0.229	0.068	9.010
P4	100	40	349.446	31.505	0.302	0.095	11.092
P5	100	40	330.489	40.068	0.286	0.114	8.248
P6	100	40	305.048	33.864	0.264	0.089	9.008
P7	100	40	326.847	16.777	0.282	0.047	19.482
P8	100	40	303.012	15.642	0.262	0.041	19.372
P9	100	40	301.080	13.948	0.260	0.036	21.586
P10	100	40	285.468	18.240	0.247	0.045	15.651
P11	100	40	311.889	16.166	0.269	0.044	19.293

Fiind vorba de frecare uscată, variația coeficientului de frecare mediu, CoF, pentru diverse probe urmărește fidel variația momentului de frecare mediu, conform relației lui Coulomb:

$$MoF = F_f \cdot R_{disc} \quad (6.1)$$

$$CoF = \frac{F_f}{Q} \quad (6.2)$$

Unde  $F_f$  reprezintă forța de frecare și  $R_{disc}$  este raza discului.



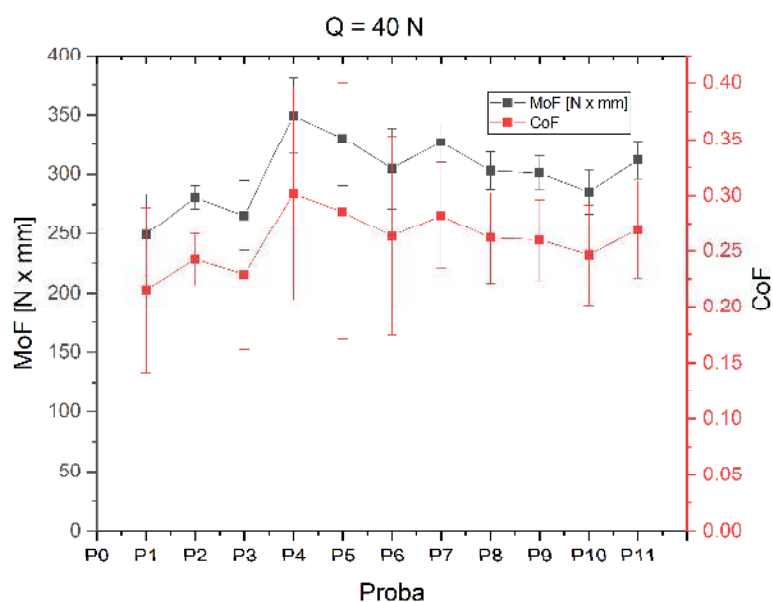
**Figura 6.1.** Valorile medii ale momentului de frecare (MoF) și coeficientului de frecare (CoF) pentru încărcare de 20 N

La sarcina aplicată de 20N (**Figura 6.1**), cele mai mici valori medii ale momentului și coeficientului de frecare au fost obținute pentru proba P2 (AMDRY6250-7L), cele mai mari valori fiind obținute pentru proba AMDRY1371-9L (proba P6).

La sarcină mai mare, de 40N (**Figura 6.2**), deviația standard a valorilor medii este mai mare pentru unele probe, datorită intensificării fenomenelor de frecare și uzare, ca urmare a creșterii sarcinii de contact. Se observă comportarea bună a probei P2, cu deviație standard mică a valorilor. Graficul de variație a momentului de frecare, redat în **Anexa 4**, indică faptul că variația momentului de frecare în timp pentru proba P1 este foarte abruptă, deși valoarea coeficientului de frecare este cea mai mică.

La sarcina de 40N, probele AMDRY1371 și METCO136F au valori apropiate ale momentului și coeficientului de frecare, probele de METCO136F (P7-P9) având o comportare mai bună, valoarea deviației standard fiind redusă.

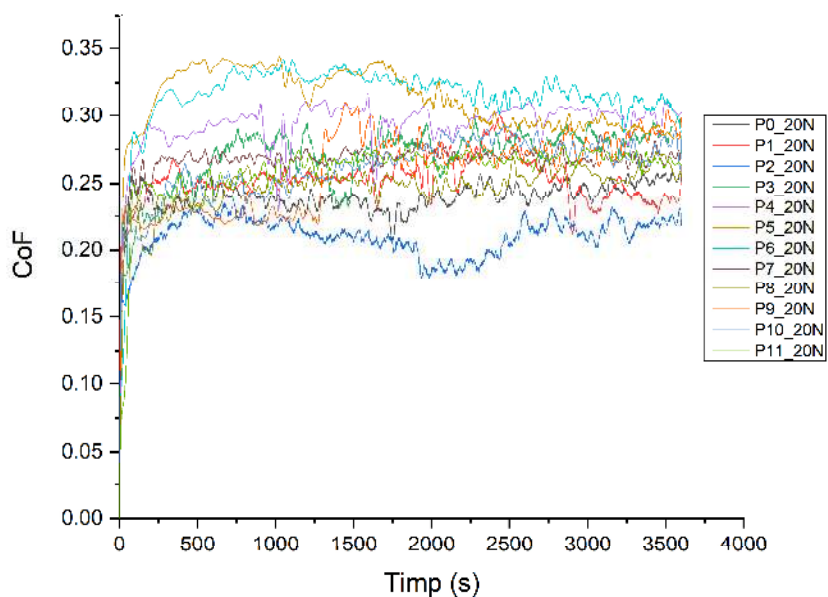
Probele multistrat, P10 și P11, au un comportament bun, atât la sarcini mici cât și la sarcini mari, curbele de variație ale momentului și coeficientului de frecare fiind fără inflexiuni importante.



**Figura 6.2.** Valorile medii ale momentului de frecare (MoF) și coeficientului de frecare (CoF) pentru încărcare de 40 N

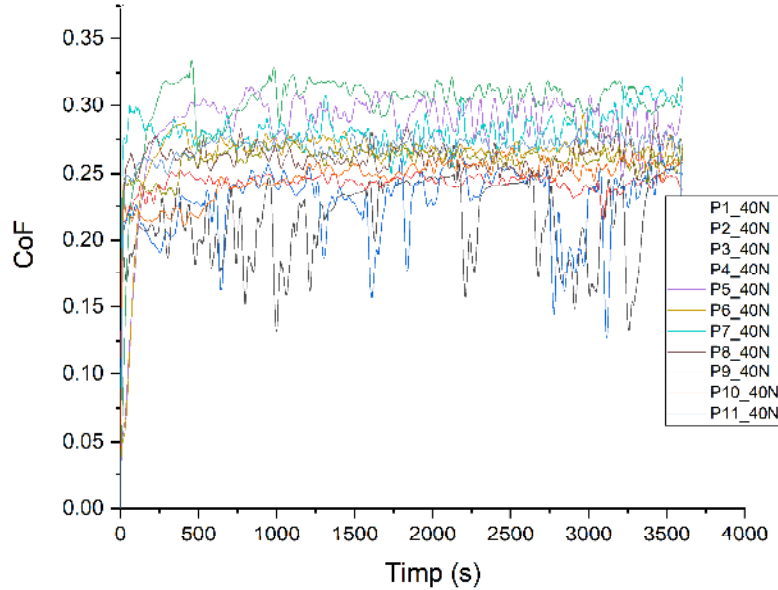
### 6.3.2. Evoluția coeficientului de frecare (CoF) în timp pentru toate probele

O analiză globală a variației CoF în timp la sarcina de 20N, pentru toate probele, este redată în **Figura 6.3.**



**Figura 6.3.** Variația coeficientului de frecare (CoF) în timp, pentru încărcare de 20 N

Graficul va fi reprezentat defalcat în cele ce urmează, în forma complexă evidențiind doar superioritatea probei P2 la sarcini mici. Pentru sarcina de 40N, graficele de variație a CoF, pentru toate probele, sunt prezentate în **Figura 6.4**.

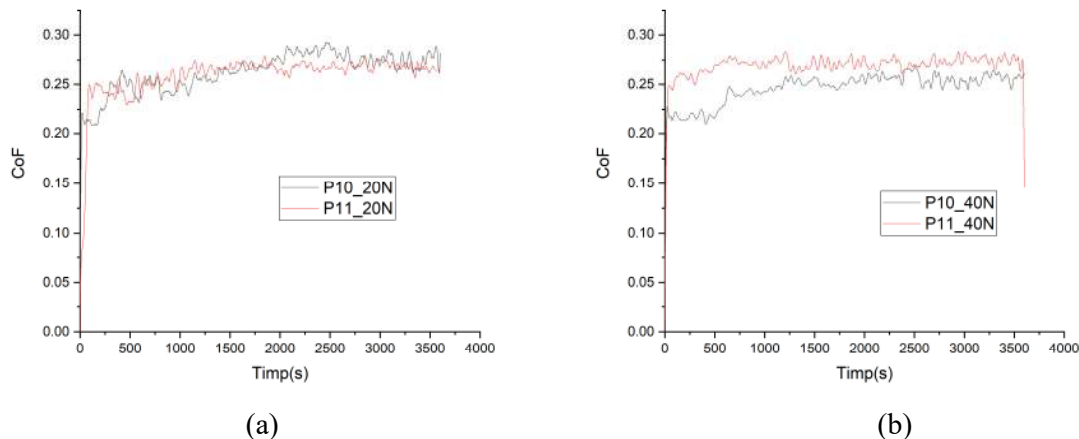


**Figura 6.4.** Variația coeficientului de frecare (CoF) în timp, pentru încărcare de 40 N

Graficul din **Figura 6.4** indică variații puternice ale coeficientului de frecare pentru probele P1 și P3 și evoluția stabilă a acestuia pentru proba P2, dar și pentru proba multistrat P10.

### 6.3.3. Evoluția coeficientului de frecare (CoF) în timp pentru probele multistrat P10 și P11

Probele multistrat P10 și P11 au ca strat de acroș o depunere succesivă cu 7 treceri de pulbere AMDRY1371, proba P10 având ca strat de acoperire o depunere cu 7 treceri succesive de pulbere AMDRY6250, pe când proba P11 este acoperită cu pulbere METCO136F, depusă în același număr de treceri succesive.

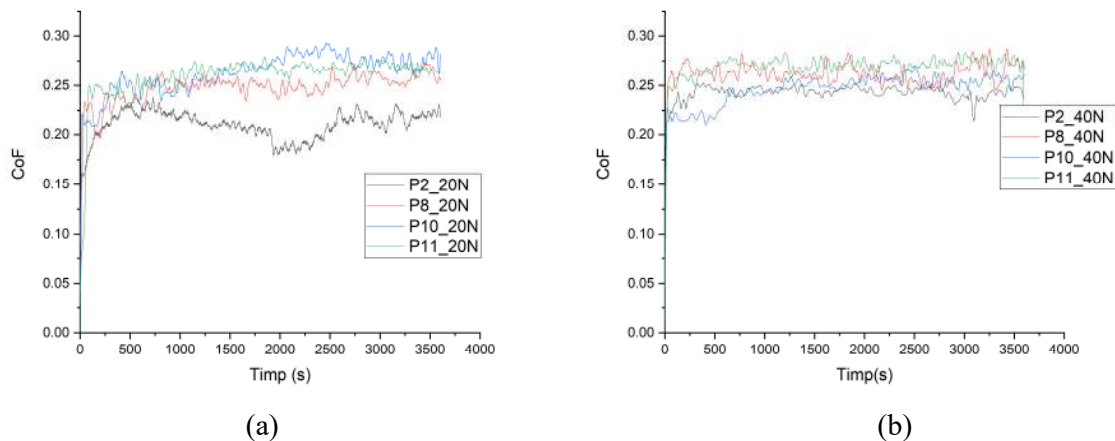


**Figura 6.5.** Variația coeficientului de frecare (CoF) în timp pentru probele P10 și P11

La sarcina de 20N, frecarea pe asperități este primordială, între probele cu depuneri multistrat nefiind deosebiri importante (**Figura 6.5 – a**). La sarcină de 40N, proba P10, cu strat de acoperire realizat prin depunerea a 7 straturi succesive de pulbere AMDRY6250, asigură un coeficient de frecare scăzut și cu o evoluție stabilă (**Figura 6.5 – b**). Tot pentru această probă s-a obținut rezistență foarte mare la coroziune. Rezultatele măsurătorilor de microduritate sunt favorabile tot probei P10 (material de bază + AMDRY1371 + AMDRY6250).

#### 6.3.4. Evoluția coeficientului de frecare (CoF) în timp pentru probele cu un singur strat de acoperire realizat din 7 treceri succesive și depunerile similare multistrat

Evoluția coeficientului de frecare pentru probele cu un singur strat de acoperire, realizat din 7 treceri succesive, P2 (AMDRY6250-7L) și P8 (METCO136F-7L) și probele multistrat P10 (AMDRY1371-7L + AMDRY6250-7L) și P11 (AMDRY1371-7L + METCO136F-7L) este prezentată în **Figura 6.6**.



**Figura 6.6.** Variația coeficientului de frecare (CoF) în timp pentru cu un singur strat de acoperire (P2 și P8) și cele multistrat, cu strat de acoperire identic (P10 și P11)



Revenind la comparația între acoperirile în strat unic și cele multistrat, trebuie observat faptul că rezultatele testelor de zgâriere (scratch) sunt în favoarea acoperirilor multistrat. Deasemenea, rezultatele testelor de coroziune indică o rezistență foarte mare la coroziune a probei P10 (AMDRY1371-7L + AMDRY6250-7L), curenții de coroziune măsurați fiind aproape nuli. Doar proba P4 (AMDRY1371-5L) devansează ca și coeziune și aderență probele multistrat, probele cu acoperiri METCO având rezultate similare celor multistrat. Alegerea uneia sau alteia dintre pulberi se va face și pe considerente economice.

#### 6.4. Profilometrie (topografia suprafețelor și volumul uzat)

##### 6.4.1. Topografia suprafețelor de acoperire neuzate (rugozitatea)

După fiecare test de frecare, discul rotativ din oțel AISI 52100 utilizat la testele de frecare și uzură efectuate pe mașina AMSLER a fost lustruit, rugozitatea medie obținută fiind indicată și în **Tabelul 6.5**. Înainte de testele tribologice, a fost măsurată rugozitatea medie aritmetică, Ra, a fiecărei suprafețe de probă testate. Rezultatele profilometriei sunt prezentate în **Tabelul 6.5**.

**Tabelele 6.5 – 6.7** indică valorile de rugozitate ale probelor testate, rugozitate măsurată pe direcție transversală (axială) și longitudinală (direcția de rostogolire).

**Tabelul 6.5.** Rugozitatea probelor martor (P00 și P01) și a discului din oțel AISI 52100

Parametrii	Proba		
	P00	P01	Disc AISI 52100
Rugozitate longitudinală, Ra [ $\mu\text{m}$ ]	0.085±0.04	1.231±0.15	1.0±0.1
Rugozitate transversală, Ra [ $\mu\text{m}$ ]	0.065±0.02	0.334±0.07	1.2±0.1

**Tabelul 6.6.** Rugozitatea probelor cu strat unic de acoperire

Proba	Parametrii	5L	7L	9L
AMDRY 6250	Rugozitate longitudinală, Ra [ $\mu\text{m}$ ]	5.401±0.27	6.722±0.56	7.464±0.67
	Rugozitate transversală, Ra [ $\mu\text{m}$ ]	3.382±0.34	7.729±0.40	7.285±0.53
AMDRY 1371	Rugozitate longitudinală, Ra [ $\mu\text{m}$ ]	8.228±0.43	4.819±0.24	6.741±0.34
	Rugozitate transversală, Ra [ $\mu\text{m}$ ]	9.236±0.48	5.670±0.29	6.030±0.27
METCO 136F	Rugozitate longitudinală, Ra [ $\mu\text{m}$ ]	2.605±0.12	3.195±0.15	4.077±0.18
	Rugozitate transversală, Ra [ $\mu\text{m}$ ]	2.960±0.14	3.231±0.14	3.916±0.19

**Tabelul 6.7.** Rugozitatea probelor cu strat multiplu de acoperire

Proba	Parametrii	Valoare rugozitate
P10: AMDRY 1371 + AMDRY6250	Rugozitate longitudinală, Ra [ $\mu\text{m}$ ]	5.598±0.56
	Rugozitate transversală, Ra [ $\mu\text{m}$ ]	5.657±0.25
P11: AMDRY 1371 + METCO136F	Rugozitate longitudinală, Ra [ $\mu\text{m}$ ]	4.199±0.42
	Rugozitate transversală, Ra [ $\mu\text{m}$ ]	4.375±0.64

#### 6.4.2. Aprecierea volumului de uzură și calculul intensității de uzură a probelor testate pe mașina AMSLER

Pentru a obține exact volumul de uzură al fiecărei probe acoperite, măsurătorile zonei uzate din imaginile SEM au fost combinate cu informațiile din profilurile uzate (**Figura 6.7** – acoperire cu AMDRY 1371).

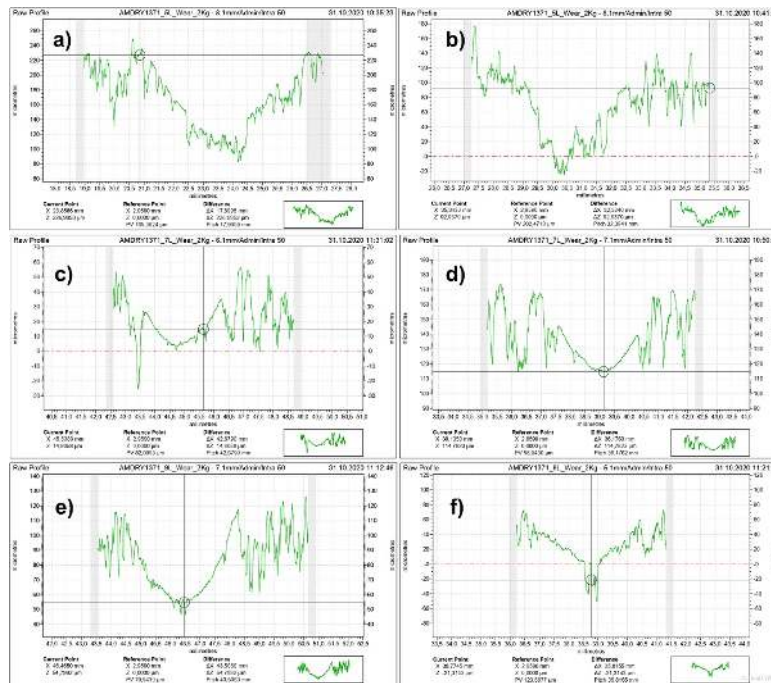
Intensitatea de uzură calculată,  $W$ , în  $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ , data de ecuația de mai jos, este reprezentată în **Figura 6.8**.

$$W = V / Q \cdot L$$

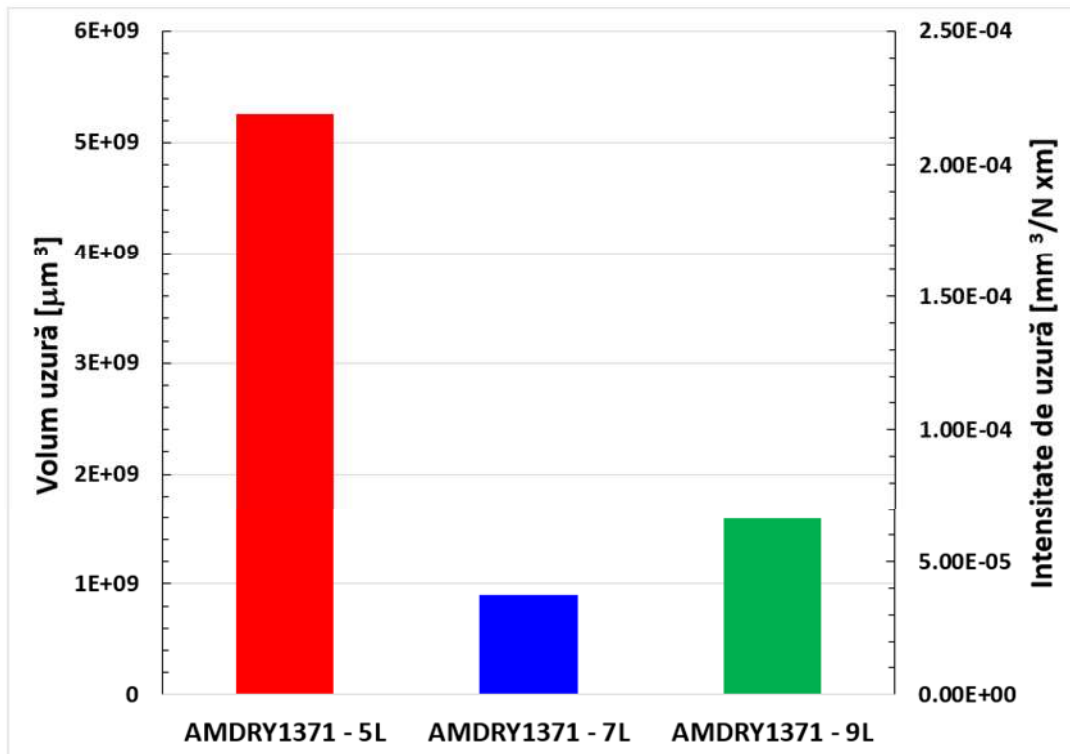
$$V = 2 \cdot \pi \cdot a \cdot b \cdot c / 3$$

$$L = \pi \cdot D \cdot N \cdot T / 1000$$

Unde  $V$  este volumul de uzură al probei acoperite, calculat ca volum al semi-eliipsoidului cu semiaxele  $a$ ,  $b$  și  $c$  apreciate cu ajutorul profilurilor de uzură măsurate anterior,  $Q$  este sarcina normală aplicată la contact (20 N sau 40 N),  $L$  este distanța totală de alunecare, în cazul nostru 1112,124 m. Diametrul rolei AISI 52100 este de 59 mm, viteza  $N = 100$  rpm și timpul  $T = 60$  min.



**Figura 6.7.** Profilele de uzură ale acoperirilor AMDRY 1371 pe direcție longitudinală (a) 5L, (c) 7L și (e) 9L, și pe direcție transversală (b) 5L, (d) 7L și (f) 9L – încărcare de 20N



**Figura 6.8.** Volumul de uzură (axa stângă) și intensitatea de uzare (axa dreaptă) ale probelor acoperite cu AMDRY 1371 testate pe mașina AMSLER – încărcare de **20 N**

Cel mai mare volum de uzură și rata de uzură au fost obținute pentru eșantionul de 5L, în timp ce cel mai mic a corespuns probei de 7L. O explicație pentru volumul crescut de uzură de 5L este oferită de rugozitatea mai mare, cât și de existența într-o proporție mai mare de compuși duri pe baza Cr, B și C, aceasta fiind notată ca vârful 5 din analiza XRD corespunzătoare.

#### 6.4.3. Concluzii parțiale

Se observă o împrăștiere semnificativă a rezultatelor privind valorile durtății probelor, deoarece măsurătorile sunt făcute la scală micro. Ajustarea parametrilor procesului APS, precum și utilizarea tehnicilor de caracterizare avansate, pot ajuta la reducerea variabilității și la obținerea unor rezultate mai consistente.

Rezultatele testelor de zgâriere indică coeziune și aderență bună pentru toate probele, valorile coeficientului de frecare fiind peste 0.3, atât în testele efectuate cu forță constantă, cât și în cele efectuate cu forță variabilă.

La sarcina de 40N, probele AMDRY1371 și METCO136F au valori apropiate ale momentului și coeficientului de frecare, probele de METCO136F (P7-P9) având o comportare mai bună, valoarea deviației standard fiind redusă.

Probele multistrat, P10 și P11, au un comportament bun, atât la sarcini mici cât și la sarcini mari, curbele de variație ale momentului și coeficientului de frecare fiind fără inflexiuni importante.

Rezultatele măsurătorilor de rugozitate subliniază necesitatea lustruirii probelor acoperite cu straturi antiuzură, deoarece rugozitatea poate fi îmbunătățită, în special în cazul probei P4, care prezintă cele mai mari valori.

S-a evaluat volumul uzat și intensitatea uzurii, iar proba P5 (AMDRY1371 – 7L) a depășit proba P4 (AMDRY1371 – 5L), probabil datorită rugozității inițiale mai mari, precum și formării într-o proporție mai mare a unor compuși duri pe bază de Cr, B și C, așa cum au arătat rezultatele analizei XRD.

În funcție de aplicația vizată și de tipurile de uzură la care este supusă o anumită piesă, se pot alege depuneri AMDRY sau METCO simple sau în combinație. Pentru un coeficient de frecare redus, se poate utiliza o depunere în 7 straturi succesive din pulbere AMDRY6250 (proba P2). Pentru rezistență la coroziune, se recomandă depuneri de pulbere AMDRY1371 în 5 treceri succesive (proba P4), aceasta având și coeziune și aderență sporită la substratul din oțel. Pentru rezistență la coroziune și un coeficient scăzut de frecare, este indicată acoperirea multistrat AMDRY1371-7L + AMDRY6250-7L (proba P10).

## CAPITOLUL 7

# Optimizarea grosimii straturilor depuse din punct de vedere a poziției tensiunii echivalente Von Mises maxime în raport cu interfața material de bază – strat de depunere.

### 7.1. Metodă de optimizare a straturilor de uzură

Rezistența la uzură abrazivă, adezivă, corozivă, eroziune, cavitație și oboseală de contact (pitting) a pieselor mecanice din componența pompelor de irigații poate fi îmbunătățită prin depunerea de acoperiri de suprafață corespunzătoare. Pentru a asigura performanțe corespunzătoare, aceste acoperiri trebuie optimizate atât din punct de vedere al proprietăților morfologice/tribologice, cât și al stării de tensiune indusă în timpul funcționării.

Pentru calcularea câmpului de tensiuni în acoperiri s-a utilizat un model teoretic, folosind următoarele date obținute experimental:

- grosimea medie măsurată a acoperirilor;
- microduritatea acoperirilor obținută prin microindentare;
- valorile medii ale coeficientului de frecare obținute din rezultatele experimentale ale testelor efectuate pe mașina AMSLER.

Testele de frecare și uzură ale probelor acoperite prin pulverizare atmosferică cu plasmă (APS) cu diferite grosimi au fost efectuate pe tribometrul AMSLER în condiții uscate, la sarcină constantă (20 N) și la viteză constantă (100 rot/min), pe parcursul unei ore de testare. Microscopia electronică cu baleiaj (SEM) a fost utilizată pentru a studia microstructura straturilor de acoperire înainte și după testarea la uzură. Spectroscopia cu raze X cu dispersie de energie (EDS) a fost utilizată pentru a determina compoziția acoperirilor.

Metoda propusă pentru optimizarea grosimii straturilor depuse din punct de vedere a poziției tensiunii echivalente Von Mises maxime în raport cu interfața material de bază – strat de depunere, se bazează pe analiza complexă a stării de tensiuni pentru cazurile concrete de testare pe mașina AMSLER, folosind acoperiri subțiri de pulbere de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40\text{TiO}_2$  (AMDRY 6250) depuse prin pulverizare atmosferică cu plasmă (APS) pe probe de oțel obținute prin tăierea unui manșon de pompă de irigații.

Depunerea acoperirilor prin pulverizare atmosferică cu plasmă (APS) este un proces termic versatil, deoarece permite depunerea de diverse pulberi într-o gamă largă de grosimi și valori ale porozității. Rezistența acoperirilor la solicitări mecanice și termice și în mediu coroziv depinde de calitatea substratului și a materialului de acoperire, de metoda și parametrii de depunere, dar poate fi influențată de poziția tensiunii Von Mises maxime. Scopul acestui capitol este de a corela rezultatele testelor de frecare uscată, efectuate pe mașina AMSLER, cu poziția tensiunii maxime Von Mises. Deoarece modelul propus presupune cunoașterea cu exactitate a modulului de elasticitate și a coeficientului Poisson, s-a realizat și un calcul parametrizat în funcție de valoarea modulului de elasticitate, fiind analizată astfel și influența rigidității stratului de depunere asupra poziției tensiunii Von Mises maxime în raport cu interfața acoperirii. O corelare a rezultatelor teoretice și experimentale obținute privind starea de tensiune și proprietățile morfologice și tribologice ale

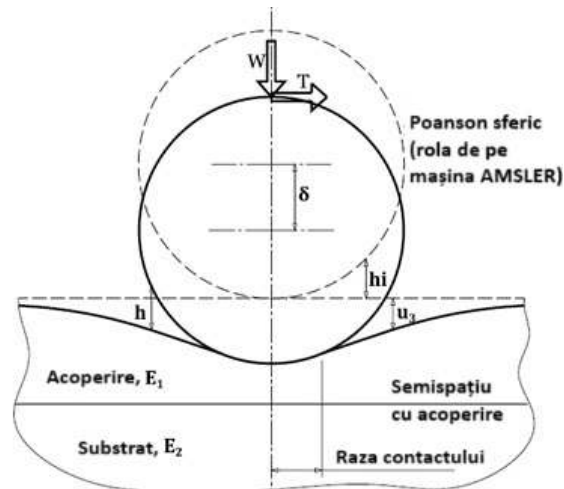


acoperirilor arată că poziția tensiunii maxime Von Mises poate fi controlată prin alegerea adecvată a naturii (modulului Young) și a grosimii acoperirilor. Magnitudinea tensiunii maxime von Mises poate indica o tendință de cedare plastică dacă este depășită tensiunea de cedare a materialului elastic, în timp ce localizarea în apropierea interfeței dintre strat și substrat poate favoriza nuclearea fisurilor. În plus, rezultatele arată că, chiar dacă testele de frecare prevăd condiții favorabile pentru o acoperire cu o anumită grosime, poziția tensiunii maxime Von Mises poate influența rezistența acoperirii la uzură.

Rezultatele acestui capitol au fost prezentate la Conferința Tribologia 2000 [Paleu, Spînu, Munteanu, ș.a.].

## 7.2. Metodologie de calcul al tensiunilor echivalente Von Mises în corpuri multistrat

A fost utilizat un model teoretic pentru calcularea tensiunilor în acoperiri O'Sullivan și King [1998], [Spînu și Cerlinca, 2018], [Spînu, 2019], [Yu, et al., 2014], datele de intrare fiind preluate din rezultatele experimentale anterioare pe acoperiri AMDRY 6250 de trei grosimi diferite. Pentru a demonstra că alegerea corectă a grosimii stratului de acoperire joacă un rol important în poziția tensiunii echivalente maxime în raport cu interfața dintre stratul depus și substrat s-au corelat rezultatele teoretice, privind poziția tensiunii echivalente maxime în raport cu interfața depunerii APS, cu cele experimentale, referitoare la modurile de distrugere ale acoperirilor APS cu diverse grosimi de depunere.

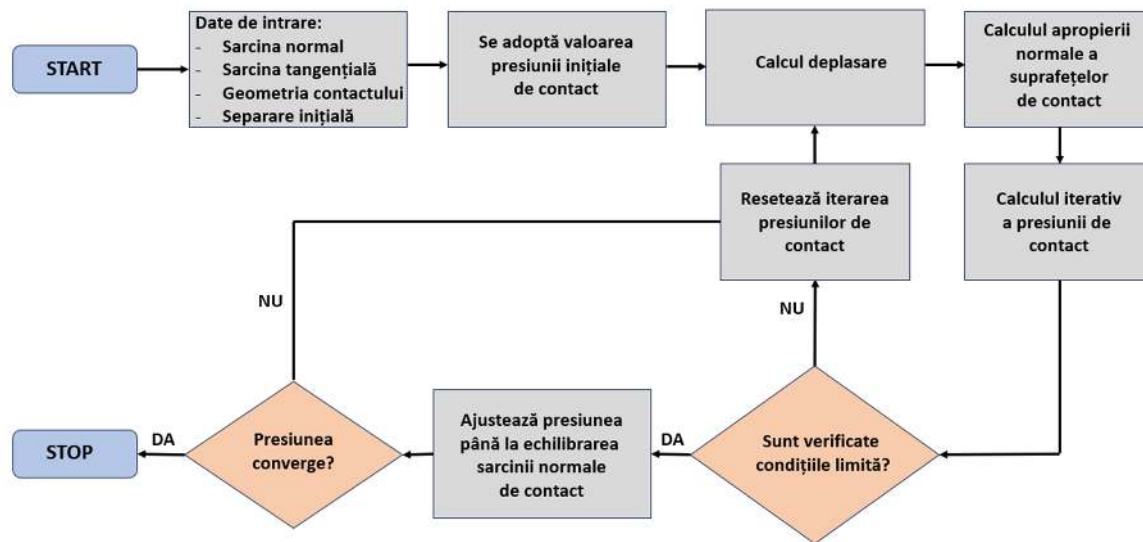


**Figura 7.1.** Contactul dintre un poanson sferic rigid și un semispațiu elastic cu acoperire de o anumită grosime (Spînu [2019], O'Sullivan și King [1998])

Algoritmul propus în Spînu [2019], prezentat în Figura 7.2, a fost aplicat la calcularea tensiunilor în corpul acoperit, cu scopul de a găsi magnitudinea și poziția tensiunii maxime echivalente von Mises în contactul de alunecare dintre un poanson sferic omogen (discul de pe standul AMSLER) cu raza exact cât a rolei din oțel, cu profil sferic și un semispațiu acoperit (proba de testat), simulând contactul cu proba plană cu acoperire.

Pentru a oferi recomandări de proiectare, în setul de simulări au fost luate în considerare trei grosimi ale stratului de acoperire și trei valori ale modulelor elastice ale stratului de acoperire.

Magnitudinea tensiunii maxime von Mises poate indica o tendință de cedare plastică dacă este depășită tensiunea de cedare a materialului elastic, în timp ce localizarea în apropierea interfeței dintre strat și substrat poate favoriza declașarea fisurilor.



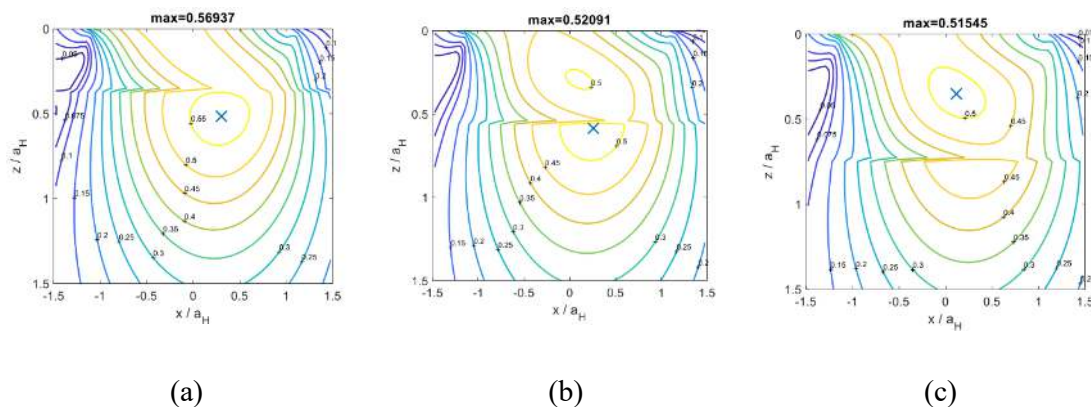
**Figura 7.2.** Schema logică a algoritmului pentru rezolvarea contactului normal cu frecare, dintre un corp elastic stratificat și un corp elastic omogen

Parametrii Hertz (și anume, raza de contact și presiunea centrală) în contactul dintre poansonul considerat și un semispațiu omogen care are aceiași parametri elastici ca și substratul, sunt utilizați în fiecare caz ca normalizatori. Concluziile studiului numeric se potrivesc bine cu investigațiile și observațiile experimentale.

### 7.3. Rezultate privind influența grosimii stratului de acoperire asupra poziției tensiunii maxime Von Mises – exemplu pentru acoperirea AMDRY6250

Pentru a oferi recomandări de proiectare, în setul de simulări au fost luate în considerare trei grosimi ale stratului de acoperire. Magnitudinea tensiunii maxime von Mises poate indica o tendință de cedare plastică dacă este depășită limita de curgere a materialului, în timp ce localizarea în apropierea interfeței dintre strat și substrat poate favoriza nuclearea fisurilor. Parametrii Hertz (și anume, raza de contact și presiunea centrală) în contactul dintre indentorul considerat și un semispațiu omogen care are aceiași parametri elastici ca și substratul, sunt utilizați în fiecare caz ca normalizatori. Concluziile studiului numeric se potrivesc bine cu investigațiile și observațiile experimentale.

Rezultatele arată că, chiar dacă testele de frecare prevăd rezultate favorabile pentru o acoperire de o anumită grosime (coeficient de frecare redus), poziția tensiunii Von Mises maxime poate influența rezistența acoperirii la uzură (**Figura 7.3**).



**Figura 7.3.** Tensiunea maximă Von Mises pentru acoperirea AMDRY 6250 pe substrat de oțel pentru diferite grosimi ale acoperirii, (a) 55.56  $\mu\text{m}$ , (b) 87.89  $\mu\text{m}$ , și (c) 116.58  $\mu\text{m}$ , pentru încărcare de 20N.

#### 7.4. Concluzii parțiale

S-a efectuat o analiză parametrizată a poziției tensiunii echivalente maxime Von Mises în raport cu interfața dintre materialul de bază și stratul de acoperire, folosind un model de analiză a stărilor de tensiuni în corpuri multistrat, în care s-au introdus ca date inițiale valorile măsurate ale modului de elasticitate a cuplei tribologice disc / probă cu acoperire și valoarea măsurată a coeficienților de frecare. S-a constatat că, chiar și atunci când analizele morfologice și elementale și testările tribologice dau ca optimă o anumită probă, poziția tensiunii Von Mises poate fi chiar pe interfața dintre acoperire și materialul de bază, ceea ce va conduce la inițierea de fisuri și delaminarea stratului de acoperire.

Corelarea datelor privind analiza morfologică și elementală cu cele referitoare la comportarea tribologică și la poziția tensiunii echivalente maxime Von Mises este utilă pentru stabilirea grosimii optime a stratului de acoperire, dar și pentru alegerea pulberii potrivite, luând în considerare rezultatele simulărilor stării de tensiune obținute pentru diverse valori ale modului de elasticitate și durității componentelor cuplei tribologice.

Magnitudinea tensiunii maxime von Mises poate indica o tendință de cedare plastică dacă este depășită limita de curgere, în timp ce localizarea în apropierea interfeței dintre strat și substrat poate favoriza nuclearea fisurilor. Pentru validarea completă a rezultatelor obținute, sunt planificate teste tribologice suplimentare de lungă durată, ceea ce constituie una dintre direcțiile de cercetare rezultate ca urmare a studiilor efectuate în cadrul prezentei teze de doctorat.

## Capitolul 8

### Concluzii generale și direcții viitoare de cercetare.

#### 8.1. Concluzii generale

Firmele care furnizează pompe verticale multi-etajate identifică problemele ce pot apărea datorită uzurii excesive, dar recomandă soluția cea mai scumpă: înlocuirea componentelor uzate cu unele noi.

Analiza problematicii funcționării și mentenanței pompelor verticale multi-etajate, utilizate în domeniul irigațiilor și a stațiilor de pompare, indică faptul că multe dintre componentele supuse diferitelor forme de uzură (abrazivă, corozivă, erozivă și cavitație) pot fi recondiționate prin aplicarea unor depuneri de straturi subțiri de protecție împotriva uzurii. Această soluție este propusă de către experții în domeniu (Budris [2012] [2013]).

S-a identificat o piesă cromată dintr-o pompă verticală din exploatarea ANIF Iași, ce prezintă uzură abrazivă, corozivă și exfoliere a stratului de crom, anume o bucsă (manșon) de etaj al arborelui pompei. Din această bucsă se vor confecționa epruvete de testare pe care se vor realiza depuneri termice de straturi antiuzură subțiri din pulberi recomandate de producător, pentru rezistență la uzură abrazivă și corozivă.

În urma studiului metodelor de depunere de straturi subțiri antiuzură, s-a evidențiat versatilitatea metodei APS, aceasta fiind și metoda ce va fi utilizată pentru realizarea depunerilor de acoperiri antiuzură în cadrul prezentei teze de doctorat.

Pentru a rezolva problema rezistenței la uzură a manșoanelor pompelor verticale de irigații, se propune găsirea unei soluții optime de realizare a unor acoperiri în straturi simple și multistrat a epruvetelor de testat.

Cercetările experimentale vizate cuprinzând analiza microstructurală optică și SEM, analiza EDS și XRD, testări tribologice pe mașina AMSLER, testări privind rezistența la zgâriere a acoperirilor (scratch), duritate (microindentare) și rezistența la corозиune.

În vederea creșterii rezistenței la uzură a componentelor mecanice ale pompelor de irigații, se pot realiza depuneri în straturi fine de acoperiri pe bază de pulbere ceramică și metalo-ceramică. Metoda de depunere Atmospheric Plasma Spray (APS) și-a dovedit versatilitatea, datorită faptului că este relativ ieftină și se poate aplica pentru absolut oricare dintre pulberile existente (metalice, ceramice, metalo-ceramice, compozite), putându-se totodată adapta pentru obținerea unor plaje foarte largi de valori ale durității, densității (porozității), aderenței la substrat și a rezistenței la uzură, în funcție de necesitate.

Depunerile de acoperiri ceramice din pulberi Oerlikon, de tip AMDRY 6250, AMDRY 1371 și METCO 136F, pe substrat din oțel AISI 304 (prelevat din bucsa deteriorată a unei pompei de irigații) s-au realizat cu echipamentul SPRAYWIZARD 9MCE, aflat în cadrul Laboratorului de Ingineria Suprafețelor din cadrul Facultății de Mecanică din Iași.

Din manșonul uzat, s-au confecționat epruvete pe care s-au realizat depuneri prin metoda APS cu pulberile menționate anterior, atât în varianta strat de acoperire simplu cât și multistrat (acroș + acoperire).

Planul de lucru, trasat pentru finalizarea cercetărilor experimentale, constă în analiza morfologică și tribologică a depunerilor realizate, prin testări efectuate pe echipamente disponibile în cadrul Facultății de Mecanică din Iași și în Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi” din Iași: analiză microstructurală optică și SEM, analiza EDS și XRD, testări tribologice pe mașina AMSLER, testări privind rezistența la zgâriere a acoperirilor (scratch), duritate (microindentare) și rezistența la coroziune.

S-a efectuat o analiză detaliată a morfologiei și compoziției elementare pentru fiecare probă, atât la suprafață, cât și în secțiune, folosind microscopie optică, precum și tehnici avansate precum microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie de dispersie a energiei razelor X (EDS) și difracție de raze X (XRD).

Din imaginile obținute prin microscopie optică a depunerii AMDRY și METCO cu 5, 7 și 9 treceri succesive, se observă că grosimea stratului de acoperire crește odată cu numărul de treceri succesive. Grosimea depunerilor obținute cu pulbere AMDRY este mai mare decât a celor corespunzătoare pulberii METCO. Se evidențiază o serie de goluri, pori și particule incomplet topite în ambele pulberi, acestea fiind vizibile în mod clar în cazul pulberii AMDRY. Depunerea corespunzătoare pulberii METCO pare mai compactă.

Stratul de acoperire AMDRY6250 are o structură caracteristică depunerilor APS, cu stropi (splat-uri) și fulgi (flakes) formați din particulele topite parțial și proiectate pe suprafața de acoperit în straturi succesive. Se observă că, odată cu creșterea numărului de straturi de depunere, crește și grosimea acoperii AMDRY 6250, cu aproximativ 11 micrometri pe fiecare trecere.

Din analiza morfologică în secțiune a acoperirilor AMDRY 1371 se observă o grosime relativ egală cu a depunerilor AMDRY 6250 la același număr de treceri succesive. Totuși, depunerea pare mai omogenă, cu mai puțini pori și goluri, forma sferică a particulelor putând contribui decisiv la calitatea stratului de acoperire din AMDRY 1371. Diametrul relativ mare a particulelor (cca. 90 nm), a condus la apariția sporadică a unor goluri produse de prezența unor posibile particule topite incomplet în structura depunerii. Se remarcă aderența bună a depunerilor la materialul de bază, microfisurile nemaifiind prezente la limita dintre cele două materiale.

În cazul depunerii AMDRY 1371, se observă a structură omogenă formată din stropi puternic aplatizați și bine legați în straturi, fără fisuri. Trebuie remarcat faptul că particulele sferice deschise la culoare (semi-topite) sunt din Mo, așa cum au dovedit rezultatele EDS și au fost confirmate de [Niranatlumpong, 2010]. Conținutul crescut de molibden (peste 75%) a format o microstructură asemănătoare cu cea a fulgilor. Conținutul ridicat de molibden va proteja suprafața acoperită în timpul perioadei de rodaj în condiții de frecare uscată. Pot fi observate o serie de goluri și pori între stropii și fulgii care alcătuiesc structura depunerii. Nu au fost sesizate zone izolate de culoare închisă, culoarea acoperirii fiind uniformă și albicioasă, ceea ce dovedește lipsa particulelor de Ni și Cr topite parțial pe suprafața depunerii AMDRY1371.

La ambele acoperiri multistrat s-au obținut structuri cu o bună aderență la materialul de bază și cu întrepătrunderi între straturile de acroș și cele de acoperire. Rezultatele prezentate arată că grosimea



medie a acoperirii multistrat AMDRY 1371 + AMDRY 6250 este de aproximativ 63-68  $\mu\text{m}$ , cu mult mică decât cea obținută pentru acoperirea AMDRY 1371 + METCO 136F. Se constată o aderență mai bună a stratului de METCO 136F pe stratul de acroș AMDRY 1371, în raport cu aderența față de materialul de bază.

Referitor la calitatea straturilor depuse, stratul de acroș AMDRY 1371 a prezentat o aderență bună la materialul de bază în ambele cazuri. Stratul de AMDRY 6250 prezintă o porozitate mai mare decât cel de acroș, dar se întrepătrunde foarte bine cu acesta. Stratul de METCO 136F este dens și aderă bine la stratul de acroș, dar prezintă porozitate mai ridicată spre suprafața acoperirii.

Conform analizei XRD, depunerea multistrat are o natură sinergetică. Considerând doar compușii formați din elementele chimice ale stratului de acoperire, au rămas vârfuri neidentificate. Există și alți produși chimici rezultați din reacțiile cu elementele substratului de acroș AMDRY 1371

Analiza XRD a acoperirii multistrat formată din strat de acroș AMDRY1371 și strat de acoperire METCO 136F arată că toți compușii chimici specifici pulberii METCO 136F ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  și  $\text{TiO}_2$ ) sunt depistați pe suprafață. Oxidul de titan este regăsit în două forme, anatase și rutile, adică forma metastabilă (particule parțial topite) și cea stabilă (rutile). În plus, au fost depistați și compuși sinergetici, constând în existența unor vârfuri corespunzătoare moliibdenului (Mo) și  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  (formula  $\text{Ni}_{16}\text{Si}_8\text{O}_{32}$ ). Acești compuși sinergetici conferă depunerii în multistrat rezistență la coroziune ( $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ ) și uzură abrazivă (Mo).

Deoarece straturile obținute prin pulverizare cu plasmă sunt poroase, apar diverse căi directe de comunicare între mediul coroziv de electrolit și materialul substratului. Datele de potențiometrie au evidențiat diferențe semnificative între sistemele analizate care ar putea fi legate de variațiile în ceea ce privește timpul de expunere la electrolit, porozitatea și grosimea stratului de acoperire. Optimizarea depunerilor cu plasmă prin prisma proporției de acoperire a suprafeței substratului, orientarea și debitul de pulbere, distanța de pulverizare și grosimea stratului va avea ca rezultat viteze mai mici de corodare a substraturilor metalice.

Cele mai mici viteze de coroziune le-au prezentat probele P4, P5 și P7 (cu viteze de corodare de 6-8 ori mai mici decât a materialului de bază – proba martor P0) în timp ce proba cu depuneri P6 a prezentat o corodare mai accentuată confirmată de curbele Tafel și de starea suprafeței probelor investigate. Curbele de potențiometrie ciclică au arătat o corodare generală a tuturor probelor examinate cu neuniformități a probei P1 și P8.

Rezultatele analizei EDS, indică faptul că proba P6 (AMDRY1371 – 9L) are un conținut mare de fier ( $\text{Fe} = 12,44\%$ ), acesta crescând odată cu numărul de straturi depuse, de la 4,82% Fe pentru proba P4 (AMDRY1371 – 5L), la 10,92% Fe pentru proba P5 (AMDRY1371 – 7L). Acest conținut ridicat de fier se datorează și compoziției pulberii AMDRY 1371, care conține 1% Fe. Este posibilă totodată și difuzia fierului din substrat, favorizată de reacțiile chimice produse la temperaturi înalte. În schimb, cantitatea de moliibden din pulberea AMDRY 1371 este foarte mare (peste 60%), acesta conferind un aspect buretos acoperirii. Porii se interconectează și comunică cu stratul de bază, care, împreună cu fierul din pulbere, provoacă o coroziune accentuată în cazul unui număr mare de straturi de acoperire. Gradientul termic se accentuează odată cu menținerea la temperaturi ridicate a stratului de depunere mai gros, care începe să se delimiteze clar de substratul din oțel.

În concluzie, pulberea AMDRY 1371 trebuie depusă în straturi subțiri pentru a evita apariția unor gradienti puternici de temperatură. Se observă că probele P4 și P5 sunt cele mai rezistente la

coroziune, acestea fiind AMDRY 1371 – 5L și AMDRY 1371 – 7L. Pulberea AMDRY 1371 este cea mai eficientă împotriva coroziunii, deoarece conține crom și nichel, două elemente care conferă rezistență la coroziune.

Proba cu rezistență maximă la coroziune este proba P12, cu depunere multistrat realizată din strat de acroș AMDRY1371–7L și strat de acoperire AMDRY6250-7L, măsurătorile de potențiometrie ciclică indicând densități de curent apropiate de zero.

Rezultatele obținute în urma analizei chimice a suprafeței arată o strânsă legătură între rezistența la coroziune a probelor cu straturi ceramice depuse prin pulverizare cu jet de plasmă și porozitatea interconectată a acestora prin identificarea fierului pe suprafața ceramică.

Au fost evaluate toate probele din punct de vedere a caracteristicilor mecanice și tribologice, prin testări de indentare, zgâriere (scratch) și frecare în regim uscat, la încărcări reduse (20 N) și încărcări mai severe (40 N). Se observă o împrăștiere semnificativă a rezultatelor privind valorile durității probelor, deoarece măsurătorile sunt făcute la scală micro. Ajustarea parametrilor procesului APS, precum și utilizarea tehnicilor de caracterizare avansate, pot ajuta la reducerea variabilității și la obținerea unor rezultate mai consistente.

Rezultatele testelor de zgâriere indică coeziune și aderență bună pentru toate probele, valorile coeficientului de frecare fiind peste 0.3, atât în testele efectuate cu forță constantă, cât și în cele efectuate cu forță variabilă.

La sarcina aplicată de 20N, cele mai mici valori medii ale momentului și coeficientului de frecare au fost obținute pentru proba P2 (AMDRY6250-7L), cele mai mari valori fiind obținute pentru proba AMDRY1371-9L (proba P6), probă ce are și cea mai mică rezistență la coroziune.

La sarcină mai mare, de 40N, deviația standard a valorilor medii este mai mare pentru unele probe, datorită intensificării fenomenelor de frecare și uzare, ca urmare a creșterii sarcinii de contact. Se observă comportarea bună a probei P2, cu deviație standard mică a valorilor. La sarcina de 40N, probele AMDRY1371 și METCO136F au valori apropiate ale momentului și coeficientului de frecare, probele de METCO136F (P7-P9) având o comportare mai bună, valoarea deviației standard fiind redusă.

Probele multistrat, P10 și P11, au un comportament bun, atât la sarcini mici cât și la sarcini mari, curbele de variație ale momentului și coeficientului de frecare fiind fără inflexiuni importante.

Revenind la comparația între acoperirile în strat unic și cele multistrat, trebuie observat faptul că rezultatele testelor de zgâriere (scratch) sunt în favoarea acoperirilor multistrat. Deasemenea, rezultatele testelor de coroziune indică o rezistență foarte mare la coroziune a probei P10 (AMDRY1371-7L + AMDRY6250-7L), curenții de coroziune măsurați fiind aproape nuli. Doar proba P4 (AMDRY1371-5L) devansează ca și coeziune și aderență probele multistrat, probele cu acoperiri METCO având rezultate similare celor multistrat. Alegerea uneia sau alteia dintre pulberi se va face și pe considerente economice.

Pulberea AMDRY1371, cu o coeziune și aderență foarte bună la proba P4 (AMDRY1371 – 5L), a fost utilizată la acoperirile multistrat doar ca strat de acroș. Pe viitor, această pulbere ar putea fi folosită ca strat de suprafață în acoperirile multistrat, utilizând pulberea METCO136F, care are cea mai mare duritate, ca strat de acroș.

Rezultatele măsurătorilor de rugozitate subliniază necesitatea lustruirii probelor acoperite cu straturi antiuzură, deoarece rugozitatea poate fi îmbunătățită, în special în cazul probei P4, care prezintă cele mai mari valori.

S-a evaluat volumul uzat și intensitatea uzurii, iar proba P5 (AMDRY1371 – 7L) a depășit proba P4 (AMDRY1371 – 5L), probabil datorită rugozității inițiale mai mari, precum și formării într-o proporție mai mare a unor compuși duri pe bază de Cr, B și C, așa cum au arătat rezultatele analizei XRD.

În funcție de aplicația vizată și de tipurile de uzură la care este supusă o anumită piesă, se pot alege depuneri AMDRY sau METCO simple sau în combinație. Pentru un coeficient de frecare redus, se poate utiliza o depunere în 7 straturi succesive din pulbere AMDRY6250 (proba P2). Pentru rezistență la coroziune, se recomandă depuneri de pulbere AMDRY1371 în 5 treceri succesive (proba P4), aceasta având și coeziune și aderență sporită la substratul din oțel. Pentru rezistență la coroziune și un coeficient scăzut de frecare, este indicată acoperirea multistrat AMDRY1371-7L + AMDRY6250-7L (proba P10).

## 8.2. Contribuții personale

Analiza problematicii funcționării și mentenanței pompelor verticale multi-etajate, utilizate în domeniul irigațiilor și a stațiilor de pompare, indică faptul că multe dintre componentele supuse diferitelor forme de uzură (abrazivă, corozivă, erozivă și cavitație) pot fi recondiționate prin aplicarea unor depuneri de straturi subțiri de protecție împotriva uzurii. S-a identificat o componentă deteriorată, o bucsă (manșon) ce prezenta diverse forme de uzură, din construcția pompelor verticale de irigații și s-a propus o soluție de creștere a rezistenței la uzură abrazivă și corozivă, prin depunerea unor straturi de acoperire.

S-au analizat metodele de depunere a straturilor de acoperire și s-au evidențiat avantajele și dezavantajele fiecăreia dintre ele. S-a subliniat versalitatea metodei de depunere APS și s-a adoptat această metodă pentru depunerea de acoperiri antiuzură pe epruvete confecționate din manșonul deteriorat. S-a propus găsirea unei soluții optime de realizare a unor acoperiri în straturi simple și multistrat a epruvetelor de testat.

S-au analizat pulberile recomandate pentru depuneri APS și s-au ales trei pulberi potrivite pentru depuneri pe componentele pompelor (AMDRY 6250, AMDRY 1371 și METCO 136F), în vederea asigurării rezistenței la uzură și a creșterii fiabilității acestora.

Prin metoda APS, s-au depus acoperiri în straturi simple, realizate prin 5, 7 și 9 treceri succesive a pistolului cu plasmă peste suprafața epruvetelor, dar și două acoperiri multistrat, realizate cu acoperiri din pulberi Oerlikon, de tip AMDRY 6250, AMDRY 1371 și METCO 136F, pe substrat din oțel AISI 304 (prelevat din bucsa deteriorată a unei pompe de irigații), utilizând echipamentul SPRAYWIZARD 9MCE, aflat în cadrul Laboratorului de Ingineria Suprafețelor din cadrul Facultății de Mecanică din Iași.

S-a realizat o analiză comparativă morfologică și elementală complexă a depunerilor, cuprinzând analize prin microscopie optică, SEM, EDS și XRD. Rezultatele obținute au fost interpretate pe baza literaturii existente, fiind evidențiate avantajele și dezavantajele fiecărei acoperiri, în funcție de

materialul stratului de acoperire și de grosimea acestuia. Analiza influenței grosimii stratului depus asupra performanțelor morfologice, mecanice și tribologice ale acestora reprezintă o premieră în literatură, cel puțin pentru acest tip de pulberi.

În cazul acoperirilor multistrat, analiza XRD a evidențiat existența compușilor sinergetici, proveniți prin legături chimice și metalurgice.

S-au efectuat testări pentru determinarea rezistenței la coroziune a epruvetelor acoperite și s-a subliniat strânsa legătură ce există între rezistența la coroziune a probelor cu straturi ceramice depuse prin pulverizare cu jet de plasmă și porozitatea interconectată a acestora.

S-au determinat modulul de elasticitate și durezza straturilor de acoperire prin testări de microdurate pe tribometrul UMT 2.

S-au desfășurat testări pe mașina AMSLER, la două sarcini diferite, pentru monitorizarea variației momentului de frecare și a aprecierii valorilor coeficientului de frecare mediu pentru fiecare acoperire și pentru fiecare încărcare aplicată.

S-a măsurat rugozitatea medie a suprafețelor și dimensiunile petelor de uzură de pe probe testate pe mașina AMSLER și s-a calculat intensitatea de uzare pentru fiecare caz în parte.

S-a efectuat o analiză parametrizată a poziției tensiunii echivalente maxime Von Mises în raport cu interfața dintre materialul de bază și stratul de acoperire, folosind un program existent de analiză a stărilor de tensiuni în corpuri multistrat, în care s-au introdus ca date inițiale valorile măsurate ale modulului de elasticitate a cuplei tribologice disc / probă cu acoperire și valoarea măsurată a coeficienților de frecare. S-a constatat că, chiar și atunci când analizele morfologice și elementale și testările tribologice dau ca optimă o anumită probă, poziția tensiunii Von Mises poate fi chiar pe interfața dintre acoperire și materialul de bază, ceea ce va conduce la inițierea de fisuri și delaminarea stratului de acoperire.

Corelarea datelor privind analiza morfologică și elementală cu cele referitoare la comportarea tribologică și la poziția tensiunii echivalente maxime Von Mises este utilă pentru stabilirea grosimii optime a stratului de acoperire, dar și pentru alegerea pulberii potrivite, luând în considerare rezultatele simulărilor stării de tensiune obținute pentru diverse valori ale modulului de elasticitate și duriții componentelor cuplei tribologice.

S-au propus soluții optimizate de acoperiri rezistente la coroziune și abraziune.

### 8.3. Direcții viitoare de cercetare

Direcții viitoare de cercetare sunt:

- I. Creșterea calității suprafeței probelor pentru a diminua rugozitatea acestora, prin polizare cu disc diamantat și șlefuire.
- II. Optimizarea acoperirilor antiuzură printr-o abordare complexă, care să includă studii parametrizate și semi-empirice. Această abordare are scopul de a evalua influența diverselor variabile asupra caracteristicilor morfologice, mecanice, tribologice și asupra stării de tensiune a acoperirilor. Optimizarea poate lua în considerare factori precum compoziția chimică a stratului de acoperire, grosimea fiecărui strat, metodele de aplicare și tratamentele post-aplicare.
- III. Pentru probele care s-au dovedit performante din punct de vedere mecanic și tribologic, este necesară optimizarea parametrilor de depunere prin metoda APS și compararea acestora cu probe realizate prin alte metode (Cold Spray, HVOF, TAFE etc.).
- IV. Continuarea studiilor de optimizare a acoperirilor multistrat, în special a celor care includ un strat de aderență și un strat final de acoperire, este esențială pentru îmbunătățirea rezistenței materialelor la uzură și coroziune. Aceste acoperiri optimizate pot prelungi durata de viață a pieselor supuse unor solicitări intense în medii agresive.





## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Abd El-Aziz, Kh. Experimental Study On Corrosion Behavior Of Different ceramic Plasma Coatings In Sulfuric Acidic Solution, *International Journal Of Scientific & Technology Research*, Vol. 9, Issue 03, (2020), ISSN 2277-8616.
2. Achanta S., Drees D. and Celis J.-P., Nanocoatings for tribological applications, in the handbook: *Nanocoatings and Ultra-Thin Films - Technologies and Applications*, Editors: Makhlof A.S.H., Tiginyanu I., Publisher: Woodhead Publishing, (2011), ISBN 978-1-84569-812-6, pp. 355-396.
3. Alcover Junior, P. R. C., Pukasiewicz, A. G. M. Evaluation of microstructure, mechanical and tribological properties of a Babbitt alloy deposited by arc and flame spray processes. *Tribology International*, (2018). doi:10.1016/j.triboint.2018.10.027
4. Ang, A. S. M., Sanpo, N., Sesso, M. L., Kim, S. Y., & Berndt, C. C. Thermal Spray Maps: Material Genomics of Processing Technologies. *Journal of Thermal Spray Technology*, 22(7), (2013) p. 1170–1183. doi:10.1007/s11666-013-9970-3
5. Barba-Pingarrón, A; Valdez-Navarro, R; Sánchez-De Jesus, F.; Bolarín-Miró, A.M.; González-Parra, R.; Covelo-Villar, A.; Hernández-Gallegos, M.A.; Domínguez-Ríos, C. Enhancement of corrosion resistance of NiCrFeBSi coatings obtained by flame thermal spray process adding an electroless nickel coating Ni–P. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 2017, 7, 86–97, doi:10.4236/jsemat.2017.74008.
6. Bejinariu C, Munteanu C, Florea C D, Istrate B, Cimpoesu N, Alexandru A and Sandu A V 2018 *Revista de Chimie*, 69 (12) 3586-3589
7. Bejinariu, C; Paleu, V; Stamate, CV ; Cimpoesu, R; Coteata, M; Badarau, G ; Axinte, M; Istrate, B; Vasilescu, GD; Cimpoesu, N., Microstructural, Corrosion Resistance, and Tribological Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings Prepared by Atmospheric Plasma Spraying, *Materials*, Vol. 15, Issue24, Article Number 9013, (2022), DOI: 10.3390/ma15249013.
8. Bhosale, D.G.; Rathod, W.S. Investigation on wear behaviour of SS 316L, atmospheric plasma and high velocity oxy-fuel sprayed WC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Ni coatings for fracturing tools. *Surf. Coat. Technol.* 2020, 390, 125679, doi:10.1016/j.surfCoating2020.125679.
9. Bolelli, G., Cannillo, V., Giovanardi, R., & Lusvardi, L. (2008). Electrochemical comparison between corrosion resistance of some thermally sprayed coatings. *International Journal of Surface Science and Engineering*, 2(3-4), 222-239.
10. Bolelli, G.; Bonferroni, B.; Laurila, J.; Lusvardi, L.; Milanti, A.; Niemi, K.; Vuoristo, P. Micromechanical properties and sliding wear behaviour of HVOF-sprayed Fe-based alloy coatings. *Wear* 2012, 276–277, 29–47, doi:10.1016/j.wear.2011.12.001.
11. Bolelli, G.; Börner, T.; Milanti, A.; Lusvardi, L.; Laurila, J.; Koivuluoto, H.; Vuoristo, P. Tribological behavior of HVOF- and HVOF-sprayed composite coatings based on Fe-Alloy+WC–12%Co. *Surf. Coat. Technol.* 2014, 248, 104–112, doi:10.1016/j.surfCoating2014.03.037.
12. Budris A. R., Abrasive Impact on Vertical Turbine Pump Sleeve Bearing Materials, *WaterWorld*. (2014) <https://www.waterworld.com/technologies/pumps/article/16192958/abrasive-impact-on-vertical-turbine-pump-sleeve-bearing-materials> (accesat în 01.05.2019).
13. Budris A. R., Back to Basics: How to Improve Vertical Turbine Pump Reliability through Optimum Bearing Selection. *WaterWorld*, 29(6) (2013) p. 16.
14. Budris A. R., Coatings Can Improve Pump Impeller Cavitation Damage Resistance *WaterWorld*. 28(4) (2012) p. 18. <https://www.waterworld.com/home/article/16193142/coatings-can-improve-pump-impeller-cavitation-damage-resistance> (accesat în 01.05.2019).
15. Bull S.J, Can scratch testing be used as a model for the abrasive wear of hard coatings?, *Wear*, Volumes 233–235, (1999), p. 412-423, ISSN 0043-1648, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00207-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00207-0).
16. Castro, R.G., Thoma, D.J., Vaidya, R.U., Field, R.D. Characterization of Plasma Sprayed Aluminum-Beryllium for Aerospace and Space Application, in “Thermal Spray Surface Engineering via Applied Research: Proceedings of the 1st International Thermal Spray Conference”, (2000), Christopher C. Berndt, editor, p 583-587, DOI: 10.1361/cp2000itsc0583
17. Coddet, C. On the use of auxiliary systems during thermal spraying. *Surface and Coatings Technology*, 201(5), 2006, p. 1969–1974. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.04.037
18. Deshpande, P.; Minfray, C.; Dassenoy, F.; Thiebaut, B.; Le Mogne, T.; Vacher, B.; Jarnias, F. Tribological behaviour of TiO<sub>2</sub> atmospheric plasma spray (APS) coating under mixed and boundary lubrication conditions in presence of oil containing MoDTC. *Tribol. Int.* 2018, 118, 273–286, doi:10.1016/j.triboint.2017.10.003.
19. Dilawary, S.A.A.; Motallebzadeh, A.; Atar, E.; Cimenoglu, H. Influence of Mo on the high temperature wear performance of NiCrBSi hardfacings. *Tribol. Int.* 2018, 127, 288–295, doi:10.1016/j.triboint.2018.06.022.

20. Espallargas N. Introduction to thermal spray coatings, in handbook: "Future Development of Thermal Spray Coatings. Types, Designs, Manufacture and Applications". Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering: Number 65; Espallargas N. (Editor), Elsevier Ltd. - Cambridge, UK, 2015, ISBN: 978-0-85709-774-3 (online), pp. 1-13.
21. Francombe M.H., Rossnagel S.M., Ulman A.-Frontiers of Thin Film Technology. (Volume 28) (2001)
22. Francombe Maurice H. and Vossen John L. (Eds.)-Plasma Sources for Thin Film Deposition and Etching (1994), (Physics of Thin Films 18)
23. Freund, L. B., Suresh, S. Thin film materials stress, defect formation and surface evolution - Cambridge University Press (2004)
24. Fuller, R. W., Ehrigott, J. Q., Heard, W. F., Robert, S. D., Stinson, R. D., Solanki, K., & Horstemeyer, M. F. (2008). Failure analysis of AISI 304 stainless steel shaft. *Engineering Failure Analysis*, 15(7), 835–846. doi:10.1016/j.engfailanal.2007.11
25. Gernot Friedbacher, Henning Bubert-Surface and Thin Film Analysis A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications-Wiley-VCH (2011)
26. Gouma, P.I. and Mills, M.J., 2001. Anatase-to-rutile transformation in titania powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(3), pp.619-622.
27. Haider, W., Shah, U.H., Shabib, I. and Deen, K.M., 2019. Formation of nanotubes on commercially pure titanium at high potentials (= 10 V) and their electrochemical response. *Materials Research Express*, 6(6), p.065050.
28. Hashemi, S.M.; Parvin, N.; Valefi, Z.; Alishahi, M. Comparative study on tribological and corrosion protection properties of plasma sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ-SiC ceramic coatings. *Ceram. Int.* 2019, 45, 21108–21119, doi:10.1016/j.ceramint.2019.07.087.
29. Istrate, B.; Rau, J.V.; Munteanu, C.; Antoniac, I.V.; Saceleanu, V. Properties and in vitro assessment of ZrO<sub>2</sub>-based coatings obtained by atmospheric plasma jet spraying on biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zr alloys. *Ceram. Int.* 2020, 46, 15897–15906, doi:10.1016/j.ceramint.2020.03.138.
30. Karimi, N., Riffard, F., Rabaste, F., Perrier, S., Cueff, R., Issartel, C. and Buscail, H., 2008. Characterization of the oxides formed at 1000 C on the AISI 304 stainless steel by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. *Applied Surface Science*, 254(8), pp.2292-2299.
31. Kern W. and Schuegraf K. K. Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview, in Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications - 2nd Edition, Edited by Seshan K., Noyes Publications / William Andrew Publishing, NY (2002).
32. Kuiry S. Advanced scratch testing for evaluation of coatings. *Bruker Nano Surfaces Division Tribology and Mechanical Testing*. 2012;1717.
33. Kumar R., Kumar S., Thermal Spray Coating: A Study, *International Journal Of Engineering Sciences & Research Technology (IJESRT)*, 7 (3), 2018, pp. 610-617.
34. Kumar, D., Murtaza, Q., Walia, R.S. and Singh, P., 2022. Comparative investigation on thermally sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%(TiO<sub>2</sub>) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40%(TiO<sub>2</sub>) composite coatings from room to 400° C temperature. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 10(1), p.015043.
35. Li, X., Zhang, D., Liu, Zh., Li, Zh., Du, C., Dong, Ch. Materials science: Share corrosion data. *Nature* 527, 441–442 (2015). <https://doi.org/10.1038/527441a>
36. Liu, L.; Xu, H.; Xiao, J.; Wei, X.; Zhang, G.; Zhang, C. Effect of heat treatment on structure and property evolutions of atmospheric plasma sprayed NiCrBSi coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2017, 325, 548–554, doi:10.1016/j.surfCoating2017.07.011.
37. Liu, X.; Ma, S.; Jia, Z.; Ramzan, M.; Meng, M.; Wang, J.; Li, C.; Zhang, Y.; Zhang, J. Complex Effects of Different Types of Acid Rain on Root Growth of *Quercus Acutissima* and *Cunninghamia Lanceolata* Saplings. *Ecol Process* 2022, 11, 8, doi:10.1186/s13717-021-00351-z.
38. Lopez, E., F. Beltzung, and G. Zambelli. "Measurement of cohesion and adhesion strengths in alumina coatings produced by plasma spraying." *Journal of materials science letters* 8.3 (1989): 346-348.
39. Makhoulouf A.S.H., Tiginyanu I. (Editors), *Nanocoatings and Ultra-Thin Films - Technologies and Applications*, Publisher: Woodhead Publishing (2011), ISBN 978-1-84569-812-6 (print); ISBN 978-0-85709-490-2 (online).
40. Marquer, M.; Philippon, S.; Faure, L.; Chassaing, G.; Tardelli, J.; Demmou, K. Influence of two APS coatings on the high-speed tribological behavior of a contact between titanium alloys. *Tribol. Int.* 2019, 136, 13–22, doi:10.1016/j.triboint.2019.03.030.
41. Mbam, S. O., Nwonu, S. E., Orelaja, O. A., Nwigwe, U. S., & Gou, X.-F. Thin-film coating; historical evolution, conventional deposition technologies, stress-state micro/nano-level measurement/models and prospects projection: a critical review. *Materials Research Express*, 6(12), (2019) 122001. doi:10.1088/2053-1591/ab52cd
42. McPherson, R. (1980). On the formation of thermally sprayed alumina coatings. *Journal of Materials Science*, 15(12), 3141–3149. doi:10.1007/bf00550387

43. McPherson, R. (1981). The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma-sprayed coatings. *Thin Solid Films*, 83(3), 297–310. doi:10.1016/0040-6090(81)90633-7
44. Miguel, J.M.; Guilemany, J.M.; Vizcaino, S. Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes. *Tribol. Int.* 2003, 36, 181–187, doi:10.1016/s0301-679x(02)00144-5.
45. Mischler S, Roy M. Tribocorrosion of Thermal Sprayed Coatings. In *Thermal Sprayed Coatings and their Tribological Performances* (2015), IGI Global, pp. 25-60.
46. Mrdak, M.; Vencl, A.; Ćosić, M. Microstructure and mechanical properties of the Mo–NiCrBSi coating deposited by atmospheric plasma spraying. *FME Trans.* 2009, 37, 27–32.
47. Naghizadeh, M. and Mirzadeh, H., 2019. Effects of grain size on mechanical properties and work-hardening behavior of AISI 304 austenitic stainless steel. *Steel research international*, 90(10), p.1900153.
48. Niranatlumpong, P.; Koiprasert, H. The effect of Mo content in plasma-sprayed Mo–NiCrBSi coating on the tribological behavior. *Surf. Coat. Technol.* 2010, 205, 483–489, doi:10.1016/j.surfCoating2010.07.017.
49. Oechsner H. (auth.), Oechsner Hans (ed.)-Thin Film and Depth Profile Analysis-Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1984) (Topics in Current Physics 37)
50. O’Sullivan, T.C. and King, R.B., Sliding contact stress field due to a spherical indenter on a layered elastic half-space, *ASME Journal of Tribology* 110 (1988) 235–240.
51. Planche, M.P.; Liao, H.; Normand, B.; Coddet, C. Relationships between NiCrBSi particle characteristics and corresponding coating properties using different thermal spraying processes. *Surf. Coat. Technol.* 2005, 200, 2465–2473, doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.224.
52. Richter, A., Berger, L.-M., Conze, S., Sohn, Y. J., & Vaßen, R. (2019). Emergence and impact of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> APS coatings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 480, 012007. doi:10.1088/1757-899x/480/1/012007
53. Rico, A.; Rodriguez, J.; Otero, E.; Zeng, P.; Rainforth, W.M. Wear behaviour of nanostructured alumina–titania coatings deposited by atmospheric plasma spray. *Wear* 2009, 267, 1191–1197, doi:10.1016/j.wear.2009.01.022.
54. Sampath, S.; Vanderpool, J.E. Advanced Mo-based composite powders for thermal spray applications. Patent No: 6,376,103, US, 04 April 2002.
55. Sang, P.; Chen, L.-Y.; Zhao, C.; Wang, Z.-X.; Wang, H.; Lu, S.; Zhang, L.-C. Particle size-dependent microstructure, hardness and electrochemical corrosion behavior of atmospheric plasma sprayed NiCrBSi coatings. *Metals* 2019, 9, 1342, doi:10.3390/met9121342.
56. Scherer, Thomas F. Irrigation water pumps. (1993) Online at: <https://library.ndsu.edu/ir/bitstream/handle/10365/9142/AE-1057-1993.pdf?sequence=2> accesat in 09.03.2021
57. Seshan K. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications* - William Andrew, (2002).
58. Spînu, S. and Cerlinca, D., 2018, Numerical Simulation of Elastic Bilayered Contact. Part II–Stress State Analysis. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 400, No. 4, p. 042055). IOP Publishing.
59. Spînu, S., 2019. Maximum von Mises Stress in the Sliding Contact of Coated Bodies. *Tribology in Industry*, 41(2), p.242.
60. Srinivasa Rao. D., Sivakumar G., Sen D. and Joshi S.V. "Detonation Sprayed Coatings and their Tribological Performances." In *Thermal Sprayed Coatings and their Tribological Performances*, ed. Manish Roy and J. Paulo Davim, 294-327 (2015), accessed May 05, 2020. doi:10.4018/978-1-4666-7489-9.ch010
61. Stern, M. and Geary, A.L., 1957. Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the electrochemical society*, 104(1), p.56.
62. Szala, M., Łukasik, D., Cavitation wear of pump impellers, *Journal of Technology and Exploitation in Mechanical Engineering*, Vol. 2, no. 1, pp. 40–44, (2016)
63. Szymański, K., Hernas, A., Moskal, G., & Myalska, H. Thermally sprayed coatings resistant to erosion and corrosion for power plant boilers - A review. *Surface and Coatings Technology*. 268, (2015) 153–164. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.10.04
64. Tomaszeka R, Pawlowski L, Zdanowski J, Grimblot J and Laureyns J *Surface & Coatings Technol.* 185 137–149
65. Wang, Y., Jin, Y., & Wen, S. (1989). The friction and wear performance of plasma-sprayed ceramic coatings at high temperature. *Wear*, 129(2), 223–234. doi:10.1016/0043-1648(89)90260-3
66. Xiao, J.-K.; Wu, Y.-Q.; Chen, J.; Zhang, C. Microstructure and tribological properties of plasma sprayed FeCoNiCrSiAl<sub>x</sub> high entropy alloy coatings. *Wear* 2020, 448–449, 203209, doi:10.1016/j.wear.2020.203209.
67. Xu, J.; Zhang, C.; Sun, G.; Xiao, J.; Zhang, L.; Zhang, G. Role of SiC nanoparticles on tribological properties of atmospheric plasma sprayed 5 wt.% SiC–Ni60 coatings. *Tribol. Int.* 2020, 146, 106220, doi:10.1016/j.triboint.2020.106220.

68. Yan, J.; He, Z.; Wang, Y.; Qiu, J.; Wang, Y. Microstructure and wear resistance of plasma-sprayed molybdenum coating reinforced by MoSi<sub>2</sub> particles. *J. Therm. Spray Technol.* 2016, 25, 1322–1329, doi:10.1007/s11666-016-0440-6.
69. Yang, X.; Zeng, J.; Zhang, H.; Wang, J.; Sun, J.; Dong, S.; Jiang, J.; Deng, L.; Zhou, X.; Cao, X. Correlation between microstructure, chemical components and tribological properties of plasma-sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based coatings. *Ceram. Int.* 2018, 44, 10154–10168, doi:10.1016/j.ceramint.2018.03.004.
70. Yegunov, A.I.; Artemenko, Y.A.; Konoreva, N.A.; Usikova, N.Y. Technology of coaxial laser gas-powder surfacing of alloys of the Mo+NiCrBSi system. *Weld. Int.* 2014, 29, 481–483, doi:10.1080/09507116.2014.941676.
71. Yin Sh., Cizek J., Suo X., Li W. and Liao H. Thermal Spray Technology, Hindawi Advances in Materials Science and Engineering, Volume 2019, (2019) Article ID 8654764, 2 pages, <https://doi.org/10.1155/2019/8654764>
72. Yu, C., Wang, Z., & Wang, Q. J. (2014). Analytical frequency response functions for contact of multilayered materials. *Mechanics of Materials*, 76, 102–120. doi:10.1016/j.mechmat.2014.06.006
73. Zandrahimi, M., Poladi, A. and Szpunar, J.A., 2007. The formation of martensite during wear of AISI 304 stainless steel. *Wear*, 263(1-6), pp.674-678.
74. Zavareh, M. A., Sarhan, A. A. D. M., Zavareh, P. A., Abd Razak, B. B., Basirun, W. J., & Ismail, M. B. C. (2016). Development and protection evaluation of two new, advanced ceramic composite thermal spray coatings, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40TiO<sub>2</sub> and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20NiCr on carbon steel petroleum oil piping. *Ceramics International*, 42(4), 5203-5210.
75. Zhang, C.; Huang, B.; Xu, J.; Cao, W.; Sun, G.; Xiao, J.; Yin, S. Effect of Mo on tribological behaviors of atmospheric plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub>/Mo coatings under boundary lubrication condition. *Ceram. Int.* 2020, 46, 15066–15075, doi:10.1016/j.ceramint.2020.03.041.
76. Zhang, C.; Liu, L.; Xu, H.; Xiao, J.; Zhang, G.; Liao, H. Role of Mo on tribological properties of atmospheric plasma-sprayed Mo–NiCrBSi composite coatings under dry and oil-lubricated conditions. *J. Alloy. Compd.* 2017, 727, 841–850, doi:10.1016/j.jallcom.2017.08.195.
77. Znamirowski Z, Pawlowski L, Cichya T and Czarczynski W. 2004 *Surface & Coatings Technol.* 187 37–46

## LISTA DE LUCRĂRI

**Ing. Cornelia Cîrlan (căsăt. Paleu)** a publicat până la data susținerii tezei de doctorat un număr de **13 lucrări științifice**, dintre care:

- **7 lucrări** sunt indexate în baza de date **Web of Science (WoS)** Clarivate, dintre acestea **3 lucrări WoS** fiind publicate în **reviste cu cifră de impact**.
- **11 lucrări** în baza de date **Scopus**.
- **12 lucrări** în baza de date **Google Scholar**.
- **o lucrare** prezentată la **conferința Internațională TRIBOINDIA2020** și publicată în volumul cu rezumate de 2 pagini ale conferinței, se află pe platforma Researchgate.

Cele 13 lucrări pot fi clasificate astfel:

1. **Lucrări publicate în reviste cotate ISI** (Web of Science cu factor de impact), în reviste indexate ISI (web of Science) sau în volume ale conferințelor (ISI web of Knowledge):

### 1.1. 3 lucrări publicate în reviste cotate ISI (Web of Science cu factor de impact):

1. **Paleu, C. C.**, Munteanu, C., Istrate, B., Bhaumik, S., Vizureanu, P., Bălțatu, M. S., & Paleu, V. (2020). Microstructural analysis and tribological behavior of AMDRY 1371 (Mo–NiCrFeBSiC) atmospheric plasma spray deposited thin coatings. *Coatings*, 10(12), 1186. (impact factor = 2.9), cu 24 de citări WoS.
2. Munteanu, C., Paleu, V., Istrate, B., Dascălu, A., **Cîrlan Paleu, C.**, Bhaumik, S., & Ancaș, A. D. (2021). Tribological behavior and microstructural analysis of atmospheric plasma spray deposited thin coatings on cardan cross spindles. *Materials*, 14(23), 7322. (impact factor = 3.1), cu 7 de citări WoS.
3. Cristisor, D., Chicet, D. L., **Cîrlan Paleu, C.**, Stescu, C., & Munteanu, C. (2023). Substrate Texture Influence on the Dry Sliding Wear Behaviour of Co-Based Plasma Spray Coating. *Archives of Metallurgy and Materials*, 68. (impact factor = 0.7)

### 1.2. 4 lucrări publicate în volume ale conferințelor (ISI web of Knowledge) ;

4. **Paleu, C. C.**, Istrate, B., Paleu, V., & Munteanu, C. (2020). Technological and structural analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40TiO<sub>2</sub> coating deposited on a shaft sleeve of hydraulic pump. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 724, No. 1, p. 012063). IOP Publishing, cu 3 citări WoS.



5. **Paleu, C. C.**, Paleu, V., Istrate, B., Cimpoesu, N., & Munteanu, C. (2019, August). Thin coatings for pumping station mechanical components. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 591, No. 1, p. 012007). IOP Publishing, cu 3 citări WoS.
6. Paleu, V., **Paleu, C. C.**, Istrate, B., Bhaumik, S., & Munteanu, C. (2020). Friction and wear resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40TiO<sub>2</sub> (AMDRY 6250) coating of a pump shaft sleeve bearing. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 724, No. 1, p. 012064). IOP Publishing, cu 5 citări WoS.
7. Bhaumik, S., V. Paleu, D. Chowdhury, **C. Cîrlan Paleu**, and S. Datta. Effect of microstructure on wear behaviour of aluminium 2014 (Al2014). In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 724, no. 1, p. 012061. IOP Publishing, 2020.

## 2. **Lucrări publicate în reviste indexate BDI**

8. **Cîrlan, C. P.**, Munteanu, C., Dascălu, A., Paleu, V. (2021) Failure Modes of Pumps' Mechanical Parts and Coating Solutions for Wear Problems, BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI, Publicat de Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Volumul 67 (71), Numărul 1-2, 2021, Secția ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR (prezentată la 4<sup>th</sup> International Conference of the Doctoral School at the “Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi - 2021), Baza de date Sciendo și Google Scholar
9. Mahu, G., Munteanu, C., Istrate, B., Blanari, I., **Paleu, C.**, & Cotrut, C. M. (2020) Evaluation of the Corrosion Resistance of Some Coating Obtained by Thermal Spray in Plasma Jet, on the Surface of Some Crankshafts Made of C45 Steel, *Revista de Chimie*, 71(10), pp. 211-223. (baza de date Scopus și Google Scholar)
10. Zamă, A., V. Paleu, L. G. Bujoreanu, **C. C. Paleu**, and D. Olaru. Advances in angular contact ball bearings testing machine design. *Int. J. Mod. Man. Tech.* 11, no. 3 (2019): 137-142. (baza de date Scopus și Google Scholar)

## 3. **Comunicări la conferințe internaționale**

11. Dascălu, A., Istrate, B., Munteanu, C., **Cîrlan, C. P.**, & Paleu, V. (2020, December). Morphological and tribological studies of thermal plasma jet deposited coatings used in cardan joints. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 997, No. 1, p. 012022). IOP Publishing, prezentată la THE 9<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED CONCEPTS IN MECHANICAL ENGINEERING ACME2020 JUNE 4 – 5, 2020 IAȘI, ROMANIA.
12. Bhaumik, S., V. Paleu, D. Chowdhury, M. M. Pranav, and **C. Paleu Cîrlan**. Investigating the friction reduction capability of dimpled surface using CNSL as lubricant. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 997, no. 1, p. 012003. IOP Publishing, 2020. prezentată la THE 9<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED CONCEPTS IN MECHANICAL ENGINEERING ACME2020 JUNE 4 – 5, 2020 IAȘI, ROMANIA.
13. Paleu V., Spînu S., Munteanu C., Bhaumik S., Istrate B., Ianuș G. & **Cîrlan Paleu C \***, Correlating the Stress State with Morphological and Tribological Properties of Thin Coatings, International Conference TRIBOINDIA 2020, Book of Abstracts, pp. 143-144.