

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



## **TEZĂ DOCTORAT**

# **CONTRIBUȚII PRIVIND ACOPERIREA CU PULBERI DIN ALIAJE DE CUPRU A PIESELOR PRINTATE 3D DIN MATERIALE BIODEGRADABILE**

### **Rezumat**

**Conducător de doctorat,  
Prof. univ. dr. ing. ec. Dumitru Nedelcu**

**Doctorand,  
ing. Mihaela Ilie (Ferar)**

**Iași, 2025**

## **CONTRIBUȚII PRIVIND ACOPERIREA CU PULBERI DIN ALIAJE DE CUPRU A PIESELOR PRINTATE 3D DIN MATERIALE BIODEGRADABILE**

**Mihaela Ilie (Feraru)**

*Domeniul: Inginerie Industrială*

|                                 |                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Președinte comisie de doctorat: | Prof. univ. dr. ing. Gabriela Lisa<br>Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași                                                                                                                                                                        |
| Conducător de doctorat:         | Prof. univ. dr. ing. ec. Dumitru Nedelcu<br>Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași                                                                                                                                                                  |
| Referenți oficiali:             | Prof. univ. dr. ing. Elena Scutelnicu<br>Universitatea Dunărea de Jos din Galați<br>Prof. univ. dr. ing. Carol Schnakovszky<br>Universitatea "Vasile Alecsandri" din Bacău<br>Conf.dr.ing. Bogdan Istrate<br>Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași |

|                                                                    |                                                                                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Comisia de îndrumare/Comisa de îndrumare și integritate academică: | Prof.univ.dr.ing.ec. Dumitru Nedelcu<br><br>Prof.univ.dr.ing. Eugen Axinte<br>Conf.dr.ing. Constantin Cărbăușu<br>Conf.dr.ing. Ciprian Dumitru Ciofu |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

## *Mulțumiri*

La sfârșitul studiilor doctorale, mulțumirile mele se îndreaptă, în semn de aleasă prețuire, către toți cei care m-au sprijinit și mi-au fost alături permanent de-a lungul celui de-al treilea ciclu de învățământ superior.

Complexitatea și interdependența problemelor cu care m-am confruntat, pe toată perioada de desfășurare a cercetărilor experimentale și redactării tezei de doctorat, au reprezentat pentru mine o adevărată provocare. Acum, la sfârșitul acestei perioade, doresc să adresez deosebite mulțumiri atât pentru înțelegere, sprijin, sfaturi și coordonare competentă cât și pentru atmosfera caldă și prietenoasă din echipă, domnului Prof. univ. dr. ing. ec. Dumitru Nedelcu, coordonatorul științific al tezei mele de doctorat.

Soluționarea multiplelor probleme de cercetare a însemnat și o colaborare cu mai mulți profesori și cercetători din Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași, motiv pentru care mulțumirile mele se întreprind și către domnii / doamnele profesori Gabriela Lisa, Simona-Nicoleta Mazurchevici, Constantin Cărașu, Monica Lohan și Marcelin Benchea. Mulțumiri deosebite adresez și doamnei profesor Denise Belario de la Universitatea Tor Vergata din Roma, Italia și domnului șef lucrări dr.ing. Cătălin Tâmpu de la Universitatea Vasile Alecsandri din Bacău.

Distinșii profesori, referenți oficiali, Prof. univ. dr. ing. Elena Scutelnicu, Prof. univ. dr. ing. Carol Schnakovszky și Conf.dr.ing. Bogdan Istrate, s-au aplecat asupra lucrării mele, iar recomandările domniilor lor au contribuit la îmbunătățirea tezei de doctorat. Vă mulțumesc domnilor profesori și pentru acceptul de a face parte din comisia de susținere publică a tezei de doctorat.

Nu în ultimul rând, vreau să mulțumesc familiei mele și persoanelor apropiate care m-au sprijinit și încurajat pe tot parcursul studiilor doctorale.

În demersul meu științific mi-a fost permanent alături soțul meu, iar un simplu mulțumesc nu este suficient pentru toată răbdarea și înțelegerea de care a dat dovadă în această perioadă, foarte aglomerată, dar extrem de interesantă, în urma căreia volumul meu de cunoștințe s-a dezvoltat semnificativ.

Iași, Septembrie 2025  
Drd. ing. Mihaela Feraru (Ilie)

## CUPRINS

### CAPITOLUL I

|                                                                                                                                           |   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| STADIUL ACTUAL PRIVIND ACOPERIREA CU PULBERI DIN ALIAJE DE CUPRU A PIESELOR DIN MATERIALE BIODEGRADABILE.....                             | 5 |
| 1.1.Introducere.....                                                                                                                      | 5 |
| 1.2.Studiul comparativ între pulverizarea termică și pulverizarea la rece.....                                                            | 5 |
| 1.3.Rezultate experimentale privind acoperirile compozitelor cu matrice polimerică (PMCs) prin utilizarea pulverizării termice (APS)..... | 5 |
| 1.4.Concluzii.....                                                                                                                        | 9 |

### CAPITOLUL II

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII.....                                                    | 11 |
| 2.1. Obiectivele tezei de doctorat.....                                                                         | 11 |
| 2.2. Analiza sistemică a procesului de acoperire cu pulberi din aliaje de cupru.....                            | 12 |
| 2.3. Planul experimental pentru acoperirea probelor din PLA și HD PLA Green cu pulberi din aliaje de cupru..... | 13 |
| 2.4. Concluzii.....                                                                                             | 13 |

### CAPITOLUL III

|                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| MATERIALE, METODE, ECHIPAMENTE ȘI MAȘINI UTILIZATE LA ACOPERIREA CU PULBERI DIN ALIAJE DE CUPRU A PIESELOR PRINTATE 3D..... | 14 |
| 3.1. Materiale, metode, echipamente și mașini utilizate la printarea 3D.....                                                | 14 |
| 3.2. Materiale, metode, echipamente și mașini utilizate la acoperirea pieselor cu pulberi din aliaje de cupru.....          | 15 |
| 3.3. Concluzii.....                                                                                                         | 20 |

### CAPITOLUL IV

|                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CONTRIBUȚII EXPERIMENTALE PRIVIND ACOPERIREA CU PULBERI DIN ALIAJE DE CUPRU A PIESELOR PRINTATE 3D DIN MATERIALE BIODEGRADABILE..... | 21 |
| 4.1. Realizarea probelor prin printare 3D pentru acoperiri cu pulberi din aliaje de cupru.....                                       | 21 |
| 4.2. Analiza proprietăților structurale și morfologice.....                                                                          | 21 |
| 4.3. Analiza proprietăților mecanice.....                                                                                            | 27 |
| 4.4. Analiza proprietăților termice.....                                                                                             | 33 |
| 4.5. Analiza proprietăților tribologice.....                                                                                         | 38 |
| 4.6. Concluzii.....                                                                                                                  | 39 |

### CAPITOLUL V

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE. DIRECȚII DE CERCETARE VIITOARE..... | 41 |
| 5.1. Concluzii generale.....                                                   | 41 |
| 5.2. Contribuții originale.....                                                | 42 |
| 5.3. Direcții viitoare de cercetare.....                                       | 42 |
| ANEXA 1. Analiza SEM.....                                                      | 43 |
| ANEXA 2. Analiza la zgâriere.....                                              | 44 |
| ANEXA 3. Analiza de microindentare.....                                        | 48 |
| LISTĂ DE LUCRĂRI.....                                                          | 49 |
| REFERINȚE.....                                                                 | 49 |

# **CAPITOLUL I**

## **STADIUL ACTUAL PRIVIND ACOPERIREA CU PULBERI DIN ALIAJE DE CUPRU A PIESELOR DIN MATERIALE BIODegradabile**

### **1.1. INTRODUCERE**

Metalizarea polimerilor este un proces tehnologic important care permite acoperirea suprafețelor plastice neconductive cu un strat metalic, îmbunătățindu-le proprietățile fizico-mecanice și conductivitatea electrică. Materialele plastice, cum ar fi polietilena, polipropilena, ABS-ul și altele, sunt larg utilizate în industrie datorită proprietăților lor intrinseci precum greutatea redusă, rezistența la uzură și flexibilitatea. Totuși, în anumite aplicații industriale, cum ar fi cele electronice, auto sau decorative, este necesară îmbunătățirea acestor caracteristici prin aplicarea unui strat metalic care să confere atât proprietăți estetice cât și funcționale, cum ar fi conductivitatea și rezistența la coroziune, [1, 2].

Cuprul este unul dintre metalele preferate pentru metalizarea polimerilor datorită conductivității sale electrice excelente și costurilor reduse. Placarea electroless cu cupru, care nu necesită o sursă externă de energie electrică, este una dintre metodele cele mai răspândite și eficiente. În această metodă, suprafața polimerului este mai întâi activată chimic, ceea ce permite depunerea uniformă a unui strat subțire de cupru prin reacții de oxido-reducere.

Acest strat conferă materialului plastic proprietăți de conductivitate electrică și rezistență mecanică, extinzându-i astfel aplicațiile în domenii cum ar fi auto, în fabricarea ornamentelor interioare și exterioare, sau în industrie, pentru ecranare electromagnetică și protecție împotriva interferențelor radio, [3, 4].

Metalizarea polimerilor cu cupru are aplicații semnificative în ecranarea electromagnetică pentru protejarea componentelor electronice împotriva interferențelor electromagnetice. În industria auto, metalizarea este esențială pentru realizarea ornamentelor placate cu crom, piese funcționale și estetice care îmbină avantajele materialelor plastice cu cele ale metalelor. De asemenea, protecția împotriva coroziunii și rezistența la abraziune sunt îmbunătățite considerabil, [5-7].

### **1.2. STUDIUL COMPARATIV ÎNTRE PULVERIZAREA TERMICĂ ȘI PULVERIZAREA LA RECE**

#### **Pulverizarea termică**

Termenul "pulverizare termică" (TS) cuprinde mai multe metode prin care un jet de particule metalice topite este direcționat pe o suprafață solidă. Metodele TS utilizează fie energia electrică, chimică, fie energia cinetică pentru a pulveriza stratul de acoperire. Unele metode TS convertesc diferite forme de energie pentru a încălzi și accelera pulberea metalică în diferite proporții înainte de depunere. Gama de temperaturi ale mediului purtător și vitezele de pulverizare a pulberii specifice fiecărei metode TS este prezentată în figura 1.1. Metodele de pulverizare cu plasmă și de pulverizare cu arc electric utilizează încălzirea electrică.

### **1.3. Rezultate experimentale privind acoperirile compozitelor cu matrice polimerică (PMCs) prin utilizarea pulverizării termice (APS)**

#### **1.3.1. Imagini SEM**

S. Nigam și alții, [100], au studiat acoperirile cu cupru prin pulverizare termică cu arc electric. Astfel, în figura 1.14(a) prezintă micrografia optică pentru vederea în secțiune

transversală a pieselor ABS acoperite, care arată trei straturi distincte. Figura 1.14(b) prezintă imagini SEM în secțiune transversală a piesei ABS pulverizată de la 170mm, în care grosimea stratului de acoperire de aproximativ  $(175 \pm 5) \mu\text{m}$ . Aceasta include, de asemenea, și analiza EDS, [71].

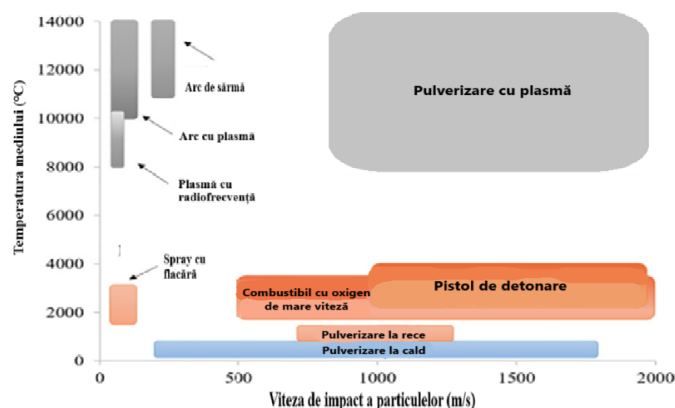


Fig. 1.1. Temperatura mediului purtător în funcție de viteza particulelor metalice în diferite metode de pulverizare termică. Culoarele indică tipul de aport energetic: gri - electric; portocaliu - chimic; albastru - energie cinetică, [22-25].

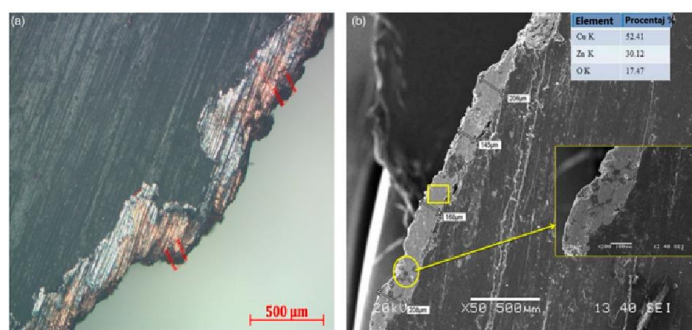


Fig. 1.14. Imagini SEM ale acoperirilor cu cupru prin pulverizare termică: a) micrografie optică cu trei straturi distincte de ABS, Zn și Cu; b) imagini SEM care prezintă în secțiune transversală a ABS-ului acoperit cu Cu, împreună cu analiza EDS, [71].

Figura 1.15 prezintă o imagine SEM a eșantionului pulverizat de la 130mm, însoțită de spectrele EDS. Conform EDS, stratul de acoperire este alcătuit din 2,4 % oxigen și 97,6% cupru. Rezultatele EDS sunt prezentate în tabelul 1.1 conform căruia procentul în greutate al oxigenului variază între 1,6 și 14,7, demonstrând o tendință de creștere pe măsură ce SOD crește de la 110 la 230 mm. Odată cu creșterea SoD, rezultă o creștere a timpului de interacțiune dintre picăturile topite de cupru și mediul înconjurător, [73].

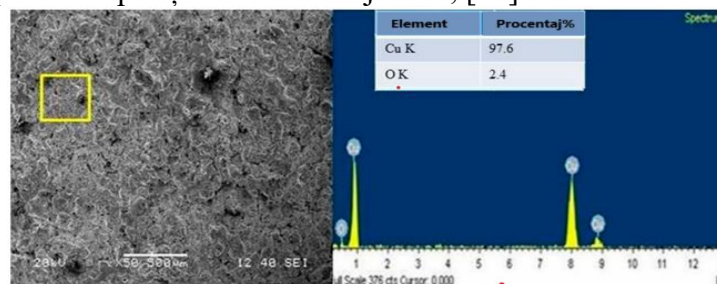


Fig. 1.15. Spectrele EDS ale suprafeței superioare a stratului de acoperire pulverizat la o distanță de 130mm, [73].

Tabelul 1.1. Compoziția pieselor ABS acoperite, [73].

| SoD, [mm] | Wt, [%] |      |
|-----------|---------|------|
|           | Cu K    | O K  |
| 110       | 98.3    | 1.6  |
| 130       | 97.6    | 2.4  |
| 150       | 97.4    | 3.6  |
| 170       | 95.6    | 4.4  |
| 190       | 90.2    | 9.8  |
| 210       | 89.8    | 10.2 |
| 230       | 85.6    | 14.4 |

### 1.3.3. Analiza EDS

Spectrele EDS ale probelor din ABS acoperite electrolic cu particule de Cu în diferite băi la temperatura camerei sunt examinate așa cum se arată în figurile 1.19, 1.20, 1.21, 1.22 și 1.23. Pentru băile HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> și HNO<sub>3</sub>, analizele EDS sunt realizate după 48 h de depunere, iar pentru baia de CH<sub>3</sub>COOH după 72 h. Rezultatele indică faptul că particulele de Cu sunt dominante la suprafață în toate băile electrolitice, dar depuneri considerabile sunt obținute pentru băile de HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> și HNO<sub>3</sub>. În cazul băilor de HF și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conținutul de Cu apare la un nivel de 81,11% și, respectiv, 83,58 % în greutate, în timp ce conținutul de cupru apare la un procent în greutate de 76,24% și, respectiv, 70,69% pentru băile H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> și HNO<sub>3</sub>. Chiar și după 72 de ore de depunere, procentul în greutate al depunerii de cupru pentru baia CH<sub>3</sub>COOH este de numai 57%. Cu excepția băii de CH<sub>3</sub>COOH, în celelalte s-au produs procente de cupru de peste 70% în greutate pe suprafața ABS.

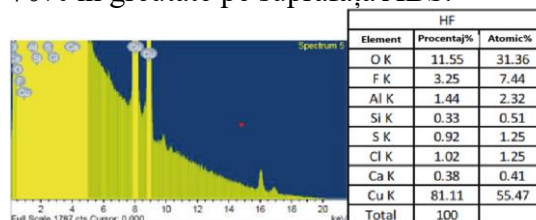


Fig. 1.19. Analiza EDX pentru diferite acoperiri cu cupru în baie de HF: a) spectre EDX; b) analiza elementară a probei de ABS, [76].

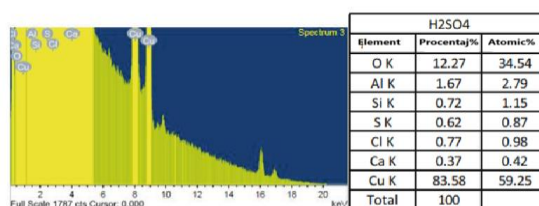


Fig. 1.20. Analiza EDX pentru diferite acoperiri cu cupru în baie de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: a) Spectre EDS; b) Analiza elementară a probei de ABS, [78].

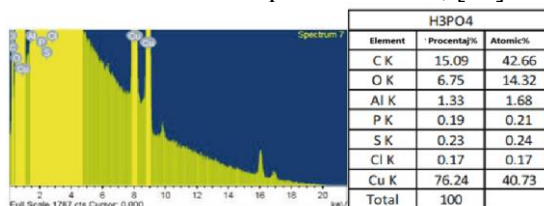


Fig. 1.21. Analiza EDX pentru diferite acoperiri cu cupru în baie de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: a) spectrele EDS; b) analiza elementară a probei de ABS, [78].

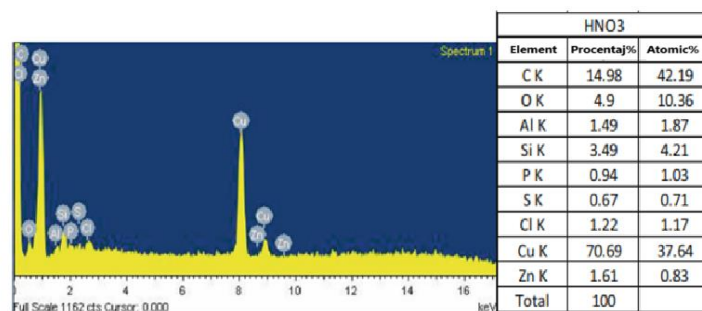


Fig. 1.22. Analiza EDX pentru diferite acoperiri cu cupru în baie de HNO<sub>3</sub>: a) spectrele EDS; b) analiza elementară a probei de ABS, [78].

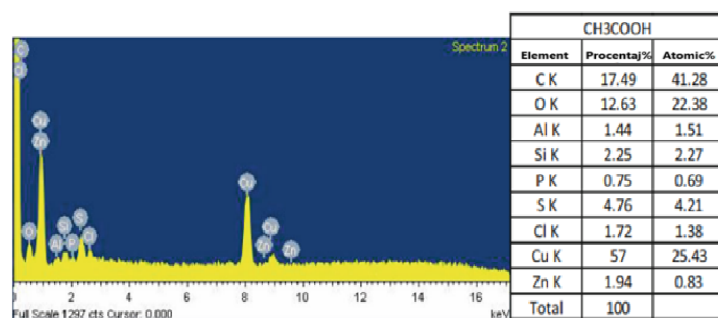


Fig. 1.23. Analiza EDX pentru diferite acoperiri cu cupru în baie de CH<sub>3</sub>COOH: a) spectre EDS; b) analiza elementară a probei de ABS, [78].

### 1.3.4. Analiza TG/DTG

Cuprul aplicat s-a prezentat sub formă de pulbere cu particule de forme sferice neregulate cu diametre cuprinse între aproximativ (3-20)  $\mu\text{m}$ . Inițial, au fost efectuate teste DSC pentru a determina posibilul efect al cuprului asupra structurii ABS. Datorită blocurilor de stiren (S), acrilonitril (AN) și B, pot exista trei tranziții de fază caracteristice. Tranziția vitroasă a fazei B (la aproximativ -53 °C [80] sau chiar la aproximativ -80 °C [81]) este dificil de detectat prin DSC, chiar și utilizând viteze mari de încălzire/răcire.

Analiza TG a arătat că valorile temperaturii de început a degradării ( $T_{\text{On}}$ ) și temperatura ( $T_{\text{Max}}$ ) la rata maximă de pierdere de masă au fost similare pentru toate probele studiate; cu toate acestea, odată cu creșterea conținutului de cupru, procesul s-a încheiat la temperaturi net inferioare ( $T_{\text{End}}$ ), ceea ce indică faptul că, chiar și într-o atmosferă fără oxigen, cuprul poate accelera procesul de degradare a ABS-ului. Valorile acestor temperaturi pentru toate probele testate sunt enumerate în tabelul 1.2, în timp ce curbele TG/DTG selectate sunt prezentate în figura 1.24.

Tabelul 1.2. Temperaturile de început ( $T_{\text{On}}$ ), sfârșit ( $T_{\text{End}}$ ) și viteza maximă ( $T_{\text{Max}}$ ) de pierdere de masă determinate pe baza curbelor DTG, [79].

| Probe | $T_{\text{On}}$ , [°C] | $T_{\text{Max}}$ , [°C] | $T_{\text{End}}$ , [°C] |
|-------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| A     | 389                    | 428                     | 475                     |
| B     | 382                    | 428                     | 466                     |
| C     | 385                    | 429                     | 467                     |
| D     | 386                    | 429                     | 466                     |
| E     | 383                    | 424                     | 465                     |

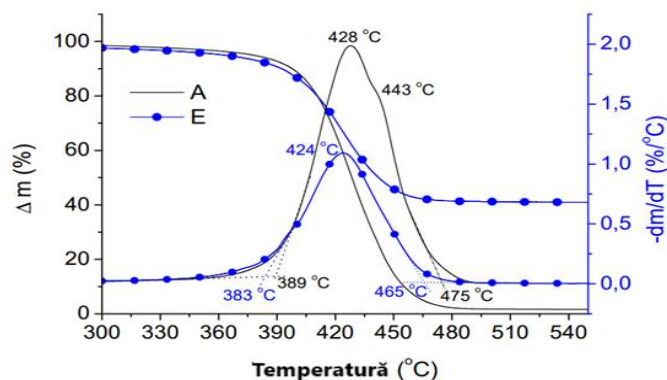


Fig. 1.24. Analiza TG/DTG pentru probele A și E, [79].

După cum se arată în tabelul 1.3, valorile energiei de rupere ( $E_B$ ) au crescut de la aproximativ 16 la aproximativ 33 kJ/m<sup>2</sup> după adăugarea a 0,6 % particule de Cu, în timp ce, odată cu creșterea ulterioară a Cu (4,8 % în volum), acestea au fost reduse la aproximativ 15 kJ/m<sup>2</sup> (proba E). Prezența cuprului s-a dovedit a fi nesemnificativă în detrimentul rezistenței ABS la rupere. ABS-ul a avut  $E_B$  de aproximativ 16 kJ/m<sup>2</sup>.

Tabelul 1.3. Modulul Young ( $E$ ), rezistența la tracțiune ( $\sigma_M$ ), deformația la  $\sigma_M$ , ( $\epsilon_M$ ), tracțiunea la rupere ( $\sigma_B$ ), deformația la  $\sigma_B$  ( $\epsilon_B$ ), energia de rupere ( $E_B$ ), viteza de curgere a topiturii (MFR), [84].

| Probe | $E$<br>(MPa) | $\sigma_M$<br>(MPa) | $\epsilon_M$<br>(%) | $\sigma_B$ (MPa) | $\epsilon_B$<br>(%) | $E_B$<br>(kJ/m <sup>2</sup> ) | MFR<br>(°C);5kg |
|-------|--------------|---------------------|---------------------|------------------|---------------------|-------------------------------|-----------------|
| A     | 1143±20      | 33.2±1.9            | 4.93±0.38           | 23.7±5.0         | 7.0±1.1             | 16.3±1.6                      | 26.5±0.9        |
| B     | 1082±38      | 39.3±1.7            | 6.80±0.21           | 38.8±1.6         | 7.0±1.3             | 33.0±2.5                      | 21.9±0.6        |
| C     | 1103±22      | 36.9±1.7            | 5.42±0.32           | 36.9±1.8         | 5.4±0.4             | 24.6±2.4                      | 16.5±0.5        |
| D     | 1276±17      | 36.3±1.6            | 4.80±0.31           | 33.8±3.9         | 5.2±0.3             | 21.7±1.5                      | 12.0±0.8        |
| E     | 1398±24      | 32.5±1.6            | 3.92±0.25           | 30.2±3.6         | 4.2±0.3             | 14.9±1.2                      | 10.0±0.5        |

#### 1.4. Concluzii

Utilizarea pe scară largă a materialelor plastice este justificată datorită unor proprietăți cum ar fi: greutatea ușoară, rezistența la coroziune, costurile reduse și tehnologia de fabricație de mare productivitate etc. În special, industriile de automobile, electronice și aerospațiale folosesc pe scară largă piese din plastice. Limitarea utilizării acestor materiale apare atunci când sunt solicitate produselor proprietăți apropiate metalelor, cum ar fi conductivitatea electrică, duritatea superficială și conductivitatea termică. Aceste cerințe pot fi obținute prin utilizarea acoperirilor metalice pe suprafețele din material plastic.

Dezvoltarea stratului conductiv pe un material neconductor este cunoscută sub numele de metalizare care combină proprietățile atât ale plasticului, cât și ale metalului.

Metalizarea este utilizată pentru a face produse decorative, plăci de circuite și componente utilizate în industriile de automobile, aviație și construcții navale.

Metalizarea polimerilor poate fi împărțită în trei categorii pe baza principiului fizic utilizat, astfel: depunerea cu plasmă; depunerea în electrolit și pulverizarea pulberii metalice la rece sau la cald.

Având în vedere avantajele și dezavantajele tehnologiilor enumerate, se pot dezvolta mai multe metode hibride. Indiferent de tehnologia utilizată se ridică problema asigurării nivelului necesar de aderență la interfața polimer-metal. S-a descoperit că legarea chimică poate menține un film metalic la scară nanometrică, dar este considerată insuficientă pentru utilizarea în straturi metalice groase la scară micro și macro.

Acoperirea polimerilor prin pulverizare termică se poate face cu flacără, pulverizare cu arc electric, pulverizare cu plasmă.

Pulverizarea la rece (CS) a polimerilor este un procedeu inovator. Această tehnică poate fi utilizată la metalizarea oricărui polimer (termorigid, termoplastic și compozit, inclusiv compozite ranforsate cu fibre). Au fost utilizate cu succes atât sistemele CS de joasă presiune, cât și cele de înaltă presiune. CS pe polimeri are o gamă limitată de parametri de proces. Efectele majorității parametrilor de proces asupra factorilor fizici ai procesului sunt cunoscute din punct de vedere calitativ. Ca un pas următor, ar trebui să se dezvolte modele fundamentale pentru cuantificarea factorilor fizici necesari la formarea stratului de acoperire. Odată ce valorile acestor factori fizici sunt cunoscute, parametrii pulberii și ai pulverizării pot fi ușor ajustați și optimizați.

Cele mai multe cercetări în domeniul CS s-au concentrat asupra rezistenței de aderență și CE a acoperirii. Rezistența legăturii majorității polimerilor și a metalelor pulberile utilizate în CS variază între (2-10) MPa, ceea ce este considerabil mai mare decât în cazul altor abordări privind acoperirile suprafețelor polimerilor.

Tehnologia de acoperire cu cupru pe bază de plasmă este o tehnologie eficientă, flexibilă și repetabilă, pentru a crea o acoperire directă cu cupru. Procesul este potrivit atât pentru prototipuri, cât și pentru producții la scară industrială.

Metodele de pulverizare termică sunt utilizate în mod predominant pentru depunerea în strat gros a metalelor moi.

În comparație cu alte tehnologii de acoperire, metodele de pulverizare termică oferă anumite avantaje, după cum urmează:

- rată mare de depunere a acoperirii (până la 100  $\mu\text{m/s}$ );
- eficiența costurilor: consumabile ieftine, întreținere simplă și instruire facilă personală;
- grosimea variabilă a stratului de acoperire (de la scară micro până la milimetru);
- rezistență superioară de aderență a stratului (până la 20 MPa);
- calități de acoperire personalizate : porozitate, duritate, conductivitate;
- stabilitate ridicată a procesului: rata de depunere liniară , fără vibrații și fără uzură;
- proces într-o singură etapă: elimină nevoia de curățare, îndepărtare a grăsimilor, rugozitate a suprafeței, pretratare termică etc.;
- ecologie: nu necesită materiale rare, nu produce deșeuri periculoase;
- hibridare: pulverizarea termică este ușor de combinat cu alte metode de prelucrare, de exemplu, pulverizarea la rece cu topire selectivă cu laser sau cu jet abraziv pentru fabricarea aditivă.

Metodele de pulverizare termică prezintă, de asemenea, dezavantaje care limitează utilizarea, după cum urmează:

- pentru acoperirile pulverizate direct se recomandă doar metale moi. Metalele dure trebuie pulverizate pe straturile intermediare moi;
- proprietățile structurale, mecanice și electrice ale acoperirii sunt inferioare celor ale materialului de bază, iar straturile acoperite sunt rugoase;
- acoperirile metalice prin pulverizare termică sunt încă insuficient cercetate;
- lipsa înțelegerii fundamentale a relației proces-material-proprietăți necesită experimente pilot și optimizarea procesului de pulverizare termică a polimerilor.

## **CAPITOLUL II**

### **OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII**

#### **2.1. Obiectivele tezei de doctorat**

Etapele experimentului sunt detaliate în continuare:

-stadiul actual al cercetării științifice privind acoperirile cu particule de cupru, pentru a construi o bază solidă pentru cercetarea propusă, a fost necesar să se efectueze o analiză detaliată a literaturii de specialitate care tratează acoperirile metalice, în special cele care încorporează particule de cupru. Această analiză a vizat identificarea celor mai recente și reprezentative studii și tendințe tehnologice în ceea ce privește acoperirile metalice pe substraturi polimerice. Prin examinarea tehnologiilor disponibile și a rezultatelor obținute în cercetările existente, a fost stabilită o bază tehnico-științifică solidă care să susțină demersul cercetării și să orienteze activitățile experimentale. De asemenea, s-au identificat lacunele în cunoaștere și oportunitățile de inovare în aplicarea particulelor de cupru pe materiale polimerice. Această etapă a fost critică pentru fundamentarea metodologiei de lucru și pentru validarea importanței temei în contextul științific actual.

-o altă etapă importantă a fost realizarea unei analize detaliate a acoperirilor polimerice, care implică înțelegerea interacțiunilor dintre substratul polimeric și particulele metalice de cupru, precum și comportamentul acestor acoperiri în diferite condiții de exploatare. Analiza a inclus evaluarea factorilor care influențează aderența stratului de cupru pe substratul polimeric, comportamentul mecanic al acoperirilor și rezistența acestora la uzură și coroziune. A fost, de asemenea, necesară analiza în literatură a performanțelor termice și tribologice ale materialelor polimerice acoperite, cu scopul de a determina eficiența acoperirii și capacitatea acestora de a îmbunătăți proprietățile substratului. Această analiză a contribuit la formularea ipotezelor de cercetare și a direcțiilor experimentale care au urmat.

- realizarea reperelor prin imprimare 3D utilizând materiale biodegradabile precum PLA (acid polilactic) și HD PLA Green;

- formularea metodologiei de cercetare și a cadrului experimental pentru aplicarea unui strat superior cu particule de cupru pe probe polimerice. Metodologia a inclus selectarea tehnologiei de acoperire, alegerea materialelor polimerice adecvate, precum PLA și HD PLA Green și stabilirea parametrilor de pulverizare, după cum urmează: grosimea stratului aplicat, numărul de treceri, distanța de pulverizare și condițiile de pretratare și post-tratare a probelor, pentru a asigura o aderență optimă și proprietăți mecanice îmbunătățite. S-a utilizat tehnologia de pulverizare termică cu plasmă datorită posibilității de a controla uniformitatea stratului depus și posibilității de aplicare pe materiale sensibile la temperaturi înalte. Parametrii experimentali au fost utilizați la testele de aderență, uzură și rezistență mecanică;

-probele au fost fabricate folosind două materiale biodegradabile: PLA (acid polilactic) și HD PLA Green, ambele produse de Fiberlogy. PLA este cunoscut pentru caracteristicile sale de imprimare excelentă și biodegradabilitate, fiind utilizat pe scară largă în aplicații industriale și de prototipare rapidă. HD PLA Green, este o variantă îmbunătățită de PLA, care oferă o rezistență mecanică superioară. Probele au fost realizate utilizând tehnologia de imprimare 3D după care au fost supuse procesului de acoperire cu particule de Cu;

-s-au realizat o serie de teste mecanice pentru a evalua rezistența la uzură, duritatea și modulul lui Young al probelor acoperite. Aceste teste au inclus și evaluarea comportamentului dinamic al

materialelor sub sarcină, prin teste de TGA (termogravimetrie) și DSC (calorimetrie diferențială). De asemenea, s-au realizat teste de zgâriere pentru a analiza uzura suprafețelor și coeficientul de frecare aparent;

-analiza structurală a straturilor depuse s-a realizat prin tehnici avansate, cum ar fi microscopia electronică cu scanare (SEM) pentru evaluarea detaliată a suprafețelor și a defectelor precum porozitatea și fisurile. De asemenea, s-au efectuat și microscopia cu forță atomică (AFM) pentru evaluarea rugozității stratului și EDX pentru analiza compoziției chimice a stratului depus. Difracția cu raze X (XRD) a fost utilizată pentru caracterizarea structurii cristaline a straturilor metalice aplicate.

-un obiectiv distinct al cercetării a fost evaluarea comparativă a performanțelor probelor realizate din cele două materiale biodegradabile – PLA și HD PLA Green acoperite cu particule de cupru. Această evaluare a avut ca scop determinarea influenței stratului metalic asupra proprietăților mecanice și tribologice ale fiecărui material și identificarea materialului care răspunde cel mai bine la tratamentele de acoperire.

## 2.2. Analiza sistemică a procesului de acoperire cu pulberi din aliaje de cupru

Tehnologia de pulverizare termică poate produce suprafețe cu calități structurale, electrice, tribologice și anticorozive superioare.

Literatura de specialitate subliniază că este esențială alegerea și controlul riguros al parametrilor de proces pentru a obține o acoperire uniformă, durabilă și funcțională care este adecvată pentru utilizarea în condiții extreme. În figura 2.1 sunt prezentați parametrii independenți și cei dependenți specifici procesului de acoperire cu particule de cupru, [85, 86].

Parametrii de intrare, cum ar fi alegerea materialului de pulverizare, distanța de pulverizare, intensitatea curentului, temperatura de pulverizare și rata de acoperire, au un efect semnificativ asupra caracteristicilor finale ale stratului depus.

Au fost analizați parametrii de intrare, aspectele dificile de reglat și parametrii de ieșire din proces pentru a stabili impactul acestora asupra executării eficiente a procesului de acoperire și, în primul rând, asupra calității componentelor produse, [86].

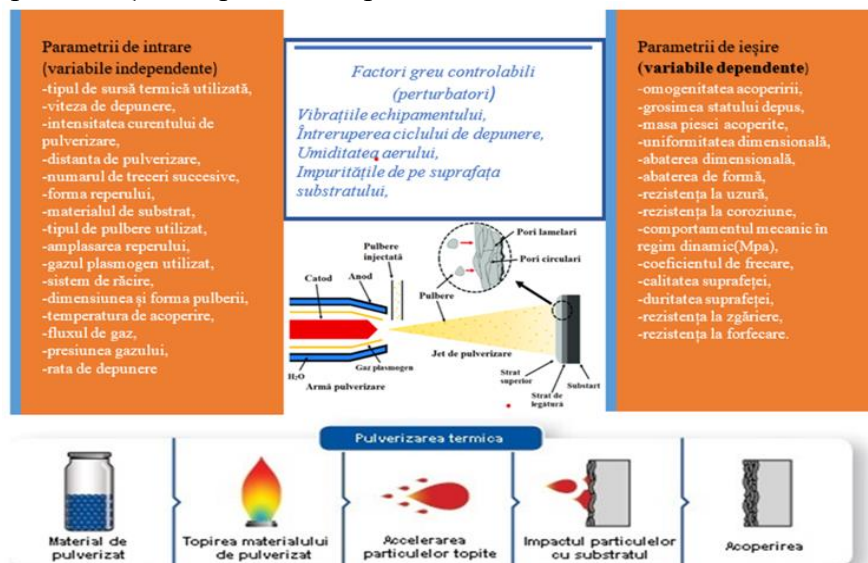


Fig. 2.1. Factorii determinanți care afectează procedura de acoperire cu particule de cupru, [86, 87].

### 2.3. Planul experimental pentru acoperirea probelor din PLA și HD PLA Green cu pulberi din aliaje de cupru

Filamentul PLA și HD PLA Green au fost utilizate pentru imprimarea probelor (care urmează să fie acoperite) cu ajutorul unei imprimante FDM - Raise3D Pro2Plus 3D. Parametrii de imprimare au fost: orientarea probei pe masa de imprimare - pe margine; grosimea stratului 0,1 mm și viteza de depunere 80 mm/min. În ceea ce privește dimensiunile probelor paralelipipedice, acestea au fost următoarele: lungime 70mm, lățime 48mm, grosime 10mm. Probele imprimate au fost acoperite utilizând tehnologia de pulverizare cu plasmă atmosferică (APS), în special un SPRAYWIZARD-9MCE echipat cu un pistol de pulverizare USA/9MB. Cu acest echipament au fost realizate depunerile. Rata de depunere a microparticulelor a rămas constantă. Grosimea stratului depus a fost de ordinul micrometrilor, iar pentru controlul termic al temperaturii de topire a probelor s-a utilizat, pe întreg parcursul procesului, un pirometru laser. Pentru acoperire au fost utilizate două pulberi Metco 51F-NS și Metco 445. Cele două miropulberi au fost depuse pe probele printate 3D din PLA și HD PLA Green. Pe fiecare probă s-a realizat un număr distinct de treceri, și anume, 3 sau 4 treceri, în vederea studierii îmbunătățirii caracteristicilor mecanice odată cu creșterea grosimii stratului de cupru depus.

Planul experimental utilizat pentru acoperirea probelor cu strat de cupru este prezentat în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Plan experimental utilizat pentru acoperirea probelor cu strat de cupru

| Nr.exp. | Pulbere de acoperire | Materialul substratului | Numărul de treceri | Distanța de pulverizare, (mm) |
|---------|----------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1       | Metco 51F-NS         | PLA<br>HD PLA Green     | 3                  | 130                           |
| 2       | Metco 51F-NS         | PLA<br>HD PLA Green     | 4                  | 130                           |
| 3       | Metco 51F-NS         | PLA<br>HD PLA Green     | 3                  | 130                           |
| 4       | Metco 445            | PLA<br>HD PLA Green     | 4                  | 130                           |
| 5       | Metco 445            | PLA<br>HD PLA Green     | 3                  | 130                           |
| 6       | Metco 445            | PLA<br>HD PLA Green     | 4                  | 130                           |

### 2.4. Concluzii

Au fost stabilite obiectivul principal și obiectivele secundare ale cercetărilor efectuate. Pentru atingerea acestor obiective au fost enunțate etapele necesare a fi parcurse.

Analiza sistemică a procesului de acoperire cu particule de cupru a reliefat parametrii independenți și influența acestora asupra parametrilor calitativi (parametrii de ieșire) ai procesului de acoperire cu particule de cupru. Pentru realizarea cercetării a fost stabilit un plan experimental cu patru factori (pe câte două niveluri), pulberea de acoperire, materialul substratului, numărul de treceri și distanța de pulverizare.

## CAPITOLUL III

### MATERIALE, METODE, ECHIPAMENTE ȘI MAȘINI UTILIZATE LA ACOPERIREA CU PULBERI DIN ALIAJE DE CUPRU A PIESELOR PRINTATE 3D

#### 3.1. Materiale, metode, echipamente și mașini utilizate la printarea 3D

##### 3.1.1. Materiale pentru imprimare 3D

Pentru printarea probelor s-au utilizat două tipuri de filamente: PLA și HD PLA Green. PLA (acid polilactic) este un polimer biodegradabil obținut din surse regenerabile, folosit pe scară largă în printarea 3D datorită proprietăților sale mecanice acceptabile și a ușurinței în printare. PLA-ul utilizat este produs de compania Raise3D din SUA, [101].

HD PLA Green, fabricat de Fiberlogy în Polonia, este o variantă îmbunătățită de PLA, cunoscut pentru densitatea sa mai mare și proprietățile mecanice superioare față de PLA standard. Acest material prezintă o rezistență mecanică ridicată și o durabilitate crescută, făcându-l ideal pentru aplicații în care se dorește obținerea de piese mai rigide și rezistente la uzură, [102].

Pentru printarea 3D a probelor s-a utilizat o imprimantă Raise3D Pro2 Plus, produsă de Sintratec, Elveția, folosind următorii parametri de imprimare: dimensiunile probelor paralelipipedice au fost de 70 mm lungime, 48 mm lățime și 10 mm grosime. Grosimea stratului depus a fost setată la 0,1 mm pentru a asigura un echilibru între calitatea suprafeței și viteza de imprimare. Probele au fost orientate pe muchie în timpul imprimării pentru a obține o rigiditate crescută a pieselor. Viteza de imprimare a fost stabilită la 80 mm/min pentru a permite o depunere precisă și uniformă a materialului.

##### 3.1.2. Tehnologia de printare 3D – Fused Deposition Modeling (FDM)

Tehnologia de printare FDM constă în trecerea unui filament din material plastic printr-un extrudor ce îl încălzește până la punctul de topire, aplicându-l apoi uniform (prin extrudare) strat peste strat, cu mare acuratețe pentru a se obține piesa 3D.

Capul de printare (4) este încălzit pentru a topi filamentul de plastic (3), deplasându-se atât pe orizontală cât și pe verticală sub acționarea unui mecanism cu comandă numerică controlat direct de aplicația CAM a imprimantei, (figura 3.1). Pentru a preveni deformarea pieselor cauzată de răcirea bruscă a plasticului, unele modele profesionale de imprimante 3D includ o cameră închisă de construcție, încălzită la o temperatură controlată. Pentru geometrii complexe sau modele în consolă, tehnologia FDM necesită printarea unui material suport care se îndepărta ulterior, [103].

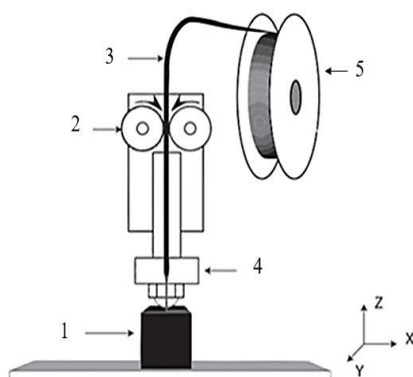


Fig. 3.1. Schema de lucru a procesului de printare FDM, [104, 105].

1-piesa printată; 2-rolle de acționare a filamentului; 3-filament; 4-capul de imprimare; 5-rolă cu fir

### 3.1.2.1. Etapele tehnologiei de printare FDM

Etapele procesului FDM sunt prezentate în figura 3.2. De asemenea, sunt prezentate detaliat etapele procesului și vulnerabilitățile (pentru fiecare etapă separat) care pot afecta piesa finală.

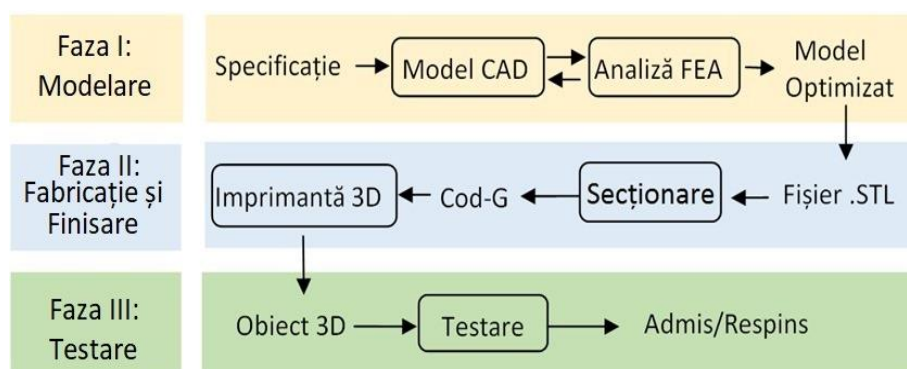


Fig. 3.2. Schița procesului de fabricație FDM, [106].

### 3.1.3. Echipamente pentru obținerea pieselor printate 3D din materiale biodegradabile

În cadrul cercetărilor experimentale s-a utilizat o imprimantă 3D din cadrul Laboratorului de Tehnologii de Mecanică Fină și Nanotehnologii al Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași, Facultatea de Construcții de Mașini și Management Industrial.

## 3.2. Materiale, metode, echipamente și mașini utilizate la acoperirea pieselor cu pulberi din aliaje de cupru

### 3.2.1. Materiale pentru acoperire

Pentru acoperirea substraturilor din PLA și HD PLA Green s-au utilizat două pulberi din aliaje de cupru achiziționate de la Oerlikon Metco din Bella Vista, New South Wales, Australia. Aceste pulberi au fost selectate datorită capacității lor de a conferi rezistență la uzură, duritate sporită și protecție anticorozivă stratului depus pe substratul din material plastic.

Prima pulbere utilizată a fost Metco 51F-NS, un aliaj de bronz care conține 9,5% aluminiu și 1,2% fier. Această pulbere este recunoscută pentru rezistența sa excelentă la coroziune, datorită aluminiului care facilitează formarea unui strat subțire și durabil de oxid protector pe suprafața materialului. Prin utilizarea acestei pulberi, se așteaptă îmbunătățirea semnificativă a rezistenței mecanice și chimice a substratului. Metco 51F-NS este produs prin atomizare cu gaz, iar particulele sale au o morfologie sferoidală și un interval de dimensiuni cuprins între -53 și +5  $\mu\text{m}$ . Acesta este aplicat în mod optim prin tehnologia de pulverizare cu plasmă atmosferică (APS), [111].

A doua pulbere, Metco 445, este un bronz aluminiu cu proprietăți de auto-aderență bune. Această pulbere, care conține 9,5% aluminiu și un liant organic de 2,5%, are capacitatea de a se lega automat de substrat în timpul pulverizării termice. Aceasta oferă un avantaj major în procesul de depunere, asigurând un strat uniform și compact, ideal pentru substraturi care necesită o rezistență ridicată la uzură și frecare. Metco 445 este de asemenea utilizat în aplicații industriale ce necesită o rezistență la coroziune și o aderență sporită a stratului. Pulberea are o granulație medie cuprinsă între -106 și +45  $\mu\text{m}$  și o morfologie sferoidală, [111].

Atât Metco 51F-NS cât și Metco 445 conferă substratului o protecție sporită împotriva uzurii și coroziunii, făcându-le potrivite pentru aplicații industriale solicitante. Granulația mică a pulberilor asigură o depunere uniformă și fină pe substratul din PLA și HD PLA Green, îmbunătățind semnificativ proprietățile mecanice ale probelor.

### **3.2.2. Pulverizarea termică**

Tehnologiile de acoperire prin pulverizare termică sunt utilizate în multiple aplicații industriale, inclusiv protecția împotriva uzurii și coroziunii, precum și aplicații decorative. Metoda de pulverizare cu plasmă permite, datorită temperaturilor ridicate din cadrul procesului, utilizarea diverselor tipuri de materiale, inclusiv metale, ceramică și materiale plastice. Pentru o dezvoltare mai eficientă a acoperirilor cu plasmă, este esențial a se înțelege procesele fizice fundamentale și corelațiile dintre parametrii procesului respectiv caracteristicile acoperirii, [112, 113].

Dezvoltările recente ale echipamentelor și proceselor au îmbunătățit calitatea și au extins gama potențială de aplicații pentru acoperiri prin pulverizare termică, [114, 115]. Pulverizarea termică este o tehnologie bine stabilită pentru aplicarea de acoperiri rezistente la uzură și coroziune în multe sectoare industriale cheie, inclusiv industria aerospațială, industria auto, producția de energie, petrochimie și offshore, [113, 116, 117].

De asemenea, se pot regăsi aplicate și în domeniul petrolului și al gazelor, în industria aerospațială, în centralele electrice, în industria textilă, prelucrarea mineralelor, industria chimică și a hârtiei. Avantajele majore ale acoperirilor prin pulverizare termică includ o mare varietate de materiale de acoperire și substrat care se pot utiliza, [113, 117]. Acoperirile pot fi îndepărtate și substraturile pot fi acoperite din nou fără ca componentele să sufere deteriorări sau modificări dimensionale. Natura line-off-straight este dezavantajul major al acestor procese. Substraturile mici, adânci și foarte complicate sunt dificil de acoperit, [113, 117, 118].

Se pot utiliza ca materiale pentru acoperire metale, materiale ceramice, aliaje, materiale compozite sau polimeri. În timpul procesului, pulberi, fire de sârmă sau tije sunt injectate în camera de ardere sau încălzite cu jeturi de gaze cu arc electric (în cazul în care acestea sunt încălzite), topite, accelerate și îndreptate spre suprafața substratului acoperindu-l, [119]. La impactul cu substratul particulele sau picăturile fierbinți se solidifică rapid, se răcesc, se contractă și treptat formează stratul.

Principalele avantaje ale pulverizării termice sunt: deoarece sunt versatile în ceea ce privește materialele utilizate, aceste metode pot fi utilizate pentru a aplica straturi de metal, aliaje, ceramică, polimeri, materiale compozite și chiar biomateriale fără a provoca deteriorări semnificative substratului acoperit; se pot obține straturi cu grosimi variabile și porozitate controlată, în funcție de solicitările tehnice; rezistență crescută la uzură și coroziune, care conduce la creșterea duratei de viață a pieselor; economie de timp și resurse datorită ratei mari de depunere.

Dezavantajele pulverizării termice sunt: aderență redusă pe anumite substraturi, iar straturile depuse pot avea aderențe diferite în funcție de metoda utilizată, (depunerea chimică sau fizică); este necesar să se pregătească suprafața înainte de acoperire, unele substraturi necesită chiar o pregătire specială, cum ar fi sablarea, pentru a crește aderența; costuri ridicate, deoarece metodele necesită consumabile și echipamente complexe, care sunt costisitoare pentru aplicații pe scară redusă; există situații în care porozitatea este ridicată, în funcție de proces, stratul poate conține micropori, care pot afecta performanțele finale ale pieselor; complexitatea controlului procesului care necesită urmărirea atentă a parametrilor (temperatură, viteză de pulverizare, distanță de aplicare).

Această analiză comparativă ajută la identificarea metodei potrivite în funcție de cerințele specifice ale aplicației. În funcție de sursa de căldură utilizată, procesele de acoperire prin pulverizare termică pot fi clasificate după cum se arată în figura 3.3.

#### **3.2.2.1. Pulverizarea termică cu jet de plasmă (APS)**

Pulverizarea termică cu jet de plasmă atmosferică (APS) permite depunerea de straturi protectoare sau funcționale pe o varietate de suprafețe. Aceasta implică utilizarea unui arc electric pentru a produce un jet de plasmă care topește și proiectează particulele de material

asupra substratului. Procesul APS este extrem de versatil și permite utilizarea unei game variate de materiale pentru acoperire, de la aliaje și metale până la compozite și ceramice, pe o gamă largă de substraturi, [133].

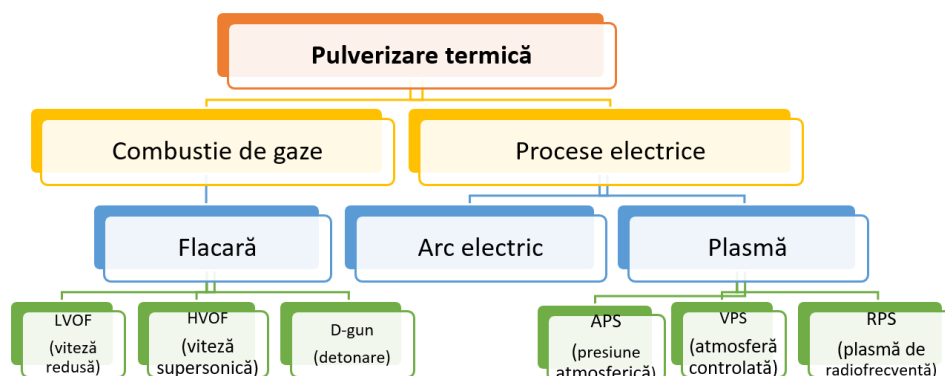


Fig.3.3. Procedee de pulverizare termică în funcție de energia utilizată, [120]

Procesul de pulverizare termică cu jet de plasmă începe prin generarea unui arc electric între un anod și un catod dintr-un pistol de pulverizare. Gazele de plasmă sunt constituite din gaze inerte, cum ar fi argonul, heliul sau o combinație de argon și hidrogen, [134]. Arcul electric ionizează aceste gaze, formând un jet de plasmă la temperaturi extrem de ridicate, care pot atinge 15.000 de grade Celsius. Pulberea de material de pulverizare este injectată în jetul de plasmă, unde se topește rapid fiind accelerată către substrat. Impactul particulelor topite asupra substratului le face să se răcească și să se solidifice, formând un strat aderent. Posibilitatea de a depune straturi foarte dense și aderente, cu o bună uniformitate a grosimii și compoziției stratului, este un avantaj semnificativ al APS. În plus, APS permite acoperirea rapidă a suprafețelor mari și complexe din punct de vedere geometric, [123, 135]. O reprezentare schematică detaliată a acestui proces este prezentată în figura 3.4, [133].

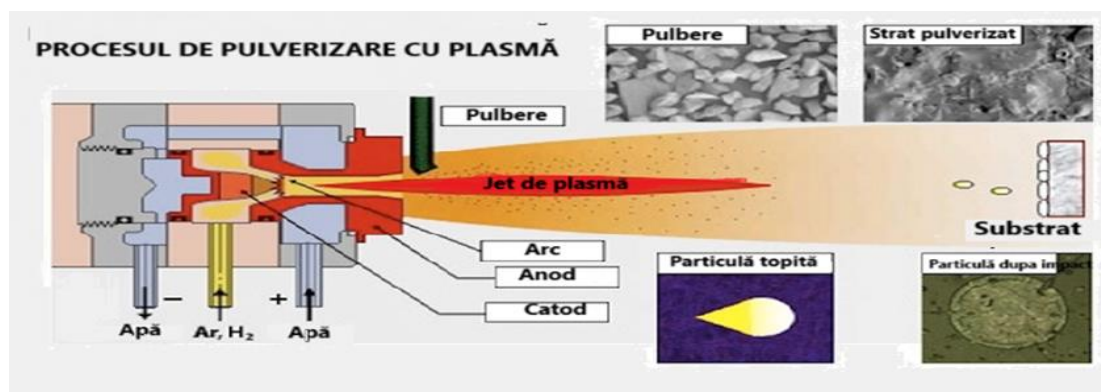


Fig. 3.4. Reprezentarea schematică a procesului de metalizare cu jet de plasma, [133].

În partea experimentală de realizare a acoperirilor s-a folosit echipamentul SPRAYWIZARD-9MCE produs de Sultzer-Metco, împreună cu un pistol de pulverizare de tip USA/9MB. Parametrii de pulverizare au fost setați în funcție de materialul utilizat, cu o presiune a azotului între 3,4 și 3,7 bar, un debit de gaz azot de 39-44 NLPM și un debit de hidrogen de 6,6 NLPM. Curentul electric aplicat a fost de 400A, iar distanța de pulverizare a fost menținută între 120 și 130 mm, în funcție de numărul de treceri efectuate (între 3 și 5 treceri). Acești parametri (tabelul 3.4) au fost ajustați pentru a preveni degradarea termică a substratului, asigurând în același timp o aderență puternică și uniformă a stratului depus, [129].

Tabelul 3.4. Parametrii de pulverizare în funcție de materialul utilizat, [129].

| Parametru               | Valoare       |
|-------------------------|---------------|
| Presiunea de azot       | 3.4 – 3.7 bar |
| Debit gaz azot          | 39-44 NLPM    |
| Debit gaz hidrogen      | 6.6 NLPM      |
| Curent DC               | 400A          |
| Distanța de pulverizare | 120-130 mm    |
| Număr de treceri        | 3-5           |

### 3.2.2.2. Echipamente utilizate pentru obținerea acoperirii cu cupru a pieselor printate 3D

În cadrul Laboratorului de Ingineria Materialelor și Suprafețelor al Facultății de Mecanică, se află instalația de depunere în jet de plasmă model SPRAYWIZARD 9MCE. Aceasta este coordonată de prof. univ. dr. ing. Corneliu Munteanu și include o serie de echipamente descrise în tabelul 3.5.

### 3.2.3. Echipamente utilizate la determinarea proprietăților mecanice și tribologice a probelor acoperite cu pulberi din aliaje de cupru

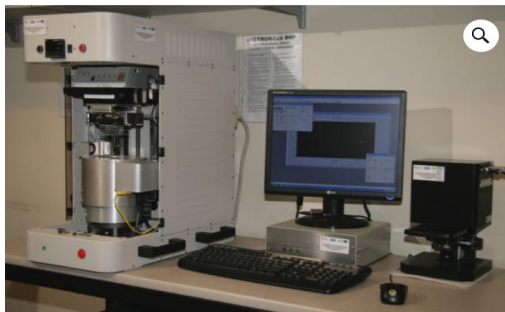
Determinarea proprietăților mecanice și tribologice a fost realizată cu ajutorul unor echipamente ale căror caracteristici tehnice și funcționale sunt prezentate în tabelul 3.6. În lucrare sunt precizate atât scopul utilizării acestor echipamente, cât și facultatea unde acestea sunt disponibile.

Tabelul 3.5. Echipamente utilizate pentru obținerea acoperirii cu cupru a pieselor printate 3D

| <i>Echipament de depunere în jet de plasmă - SPRAYWIZARD 9MCE</i>                    |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--|
|  |  |



Tabelul 3.6. Echipamente utilizate pentru determinarea caracteristicilor de suprafață a probelor acoperite cu straturi din aliaje de cupru

| <b><i>Tribometru CETR UMT-2</i></b>                                                 | <b><i>Echipament DMA 242 Artemis<br/>NETZSCH</i></b>                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |

### 3.2.4. Echipamente utilizate pentru analiză structurală și proprietăți termice

În această lucrare au fost utilizate diverse microscopie, alese în funcție de nivelul de mărire necesar. De asemenea, un aspect important în caracterizarea unui material îl reprezintă stabilitatea sa termică, deoarece aceasta poate furniza informații utile pentru formularea unor recomandări aplicabile în diferite domenii. Tabelul 3.7 prezintă detalii despre echipamentele folosite pentru aceste analize.

Tabelul 3.7. Echipamente utilizate pentru determinarea comportamentului termic și a structurii și morfologiei probelor din biopolimer acoperite cu pulberi din aliaje de cupru

|                                                                 |                                                  |                                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| <b><i>Microscopul electronic Quanta<br/>2000 3D SEM-FIB</i></b> | <b><i>Diffractometrul X'Pert<br/>PRO MRD</i></b> | <b><i>Analizor termic -<br/>DSC 200 F3 Maia<br/>(Netzsch-Gerätebau<br/>GmbH)</i></b> |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|



### 3.3. Concluzii

În cadrul cercetării experimentale, probele utilizate pentru acoperiri cu pulberi din aliaje de cupru au fost realizate prin tehnologia de printare 3D, folosind imprimanta Raise3D Pro2Plus. Această imprimantă, aflată în dotarea Laboratorului de Mecanică Fină și Nanotehnologii din cadrul Departamentului de Tehnologia Construcțiilor de Mașini al Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași, a permis obținerea unor repere cu geometrie precisă și dimensiuni de 70x50x10mm. Probele astfel realizate au fost pregătite pentru aplicarea stratului de cupru utilizând tehnologia de pulverizare termică cu plasma (APS).

Acoperirea suprafețelor pieselor printate 3D cu strat de cupru s-a realizat prin intermediul tehnologiei de pulverizare termică cu plasmă, utilizând instalația SPRAYWIZARD 9MCE, localizată în Laboratorul de Ingineria Materialelor și Suprafețelor al Facultății de Mecanică, sub coordonarea profesorului univ. dr. ing. Corneliu Munteanu. Această tehnologie a permis aplicarea unui strat uniform și aderent de aliaj de cupru, datorită controlului precis al parametrilor de proces, precum presiunea gazelor, distanța de pulverizare și numărul de treceri.

Pentru caracterizarea probelor acoperite cu cupru, au fost utilizate echipamente de înaltă performanță, disponibile în cadrul facultăților de Inginerie Mecanică, Construcții de Mașini și Management Industrial, Știința și Ingineria Materialelor, din cadrul Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași. Proprietățile mecanice și tribologice au fost evaluate utilizând tribometrul CETR UMT-2, care a permis determinarea coeficientului de frecare, a rezistenței la uzură și a comportamentului tribologic al probelor, și DMA 242 Artemis, echipament destinat măsurării comportamentului viscoelastic al materialelor acoperite.

Analiza structurală și termică a probelor s-a realizat prin utilizarea unor echipamente performante precum microscopul electronic Quanta 2000 3D SEM-FIB, care a oferit informații detaliate despre morfologia și aderența stratului de cupru, difractometrul cu raze X X’Pert PRO MRD, utilizat pentru determinarea structurii cristaline a straturilor depuse, și analizorul DSC 214 Polyma, care a permis evaluarea stabilității termice și a tranzițiilor de fază ale materialelor.

## CAPITOLUL IV

### CONTRIBUȚII EXPERIMENTALE PRIVIND ACOPERIREA CU PULBERI DIN ALIAJE DE CUPRU A PIESELOR PRINTATE 3D DIN MATERIALE BIODEGRADABILE

#### 4.1. Realizarea probelor prin printare 3D pentru acoperiri cu pulberi din aliaje de Cu

Probele pentru acoperiri cu pulberi din aliaje de Cu s-au executat prin printare 3D prin procedeul FDM (FFF). În acest scop s-a utilizat echipamentul Raise3D Pro2 Duo. Probele s-au executat din două materiale PLA și PLA HD Green, fabricate de firma Fiberlogy. Firele din aceste materiale au diametrul de 1,75mm și sunt înfășurate pe role de 1Kg. Probele sunt de formă paralelipiped cu dimensiunile 70x50x10 (figura 4.1).

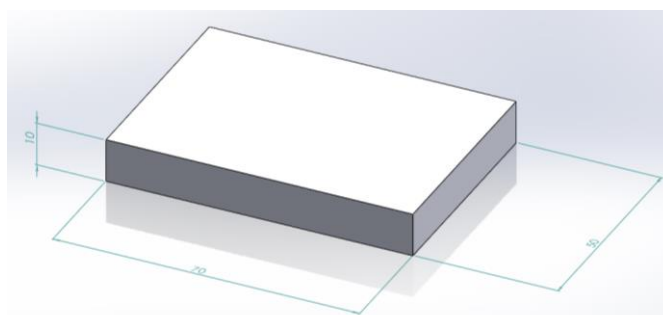


Fig. 4.1. Dimensiunile probelor pentru acoperiri cu pulberi din aliaje de Cu

Pentru realizarea programului G-Code s-a utilizat aplicația IdeaMaker v. 5.0.6. Probele au fost realizate cu două straturi de înveliș, forma modelului de umplere a fost Grid, cu un grad de umplere de 100%. Înălțimea stratului depus a fost 0,3mm. S-au utilizat duze cu diametrul la ieșire (extrudare) de 0,4mm. Pentru ambele materiale, temperatura mesei a fost 60°C, iar temperatura duzei de printare de 215 °C. Viteza de printare a învelișurilor a fost de 40 mm/s, iar pentru umplere a fost de 80 mm/s. Pentru fiecare probă printată s-au consumat 13,16 m de fir, iar printarea a durat 1 oră și 16 min.

#### 4.2. Analiza proprietăților structurale și morfologice

##### *Analiza SEM pentru experimentele 1 și 5*

Înainte de acoperirea propriu-zisă a probelor a fost necesară pregătirea probelor prin sablare și decapare cu acid concentrat în vederea îndepărtării impurităților de pe suprafață și a asigurării adeziunii particulelor metalice la substratul polimeric.

Este bine cunoscut faptul că, conductivitatea termică a materialelor polimerice este de o sută de ori mai redusă decât la metale, astfel încât, în timpul depunerii unui strat metalic pe un strat polimeric, căldura se acumulează la interfața metal-polimer. Un alt aspect important este interacțiunea plastică dintre particulele metalice și substrat deoarece, cea mai mare parte a energiei de impact pe substraturile polimerice este consumată în deformarea substratului, ceea ce duce la înglobarea particulelor metalice în substratul polimeric, formarea unui strat inițial peste care, în momentul trecerilor ulterioare, se vor depune straturi noi metalice. Impacturile ulterioare provoacă o deformare plastică severă a stratului încorporat în masa polimerică, dar

cel mai mult a matricei polimerice, conducând la apariția de eroziuni și la obținerea unei grosimi de strat neuniforme pe întreaga suprafață a probei acoperite. Cel mai probabil din acest motiv în figura 4.2. pot fi observate usoare variații ale grosimii stratului depus în cazul tuturor celor patru probe analizate în secțiune.

Probele cu substrat de PLA și HD PLA Green acoperite cu micropulbere Metco 51F-NS a evidențiat o depunere uniformă a pulberilor metalice, mare parte dintre acestea fiind încorporate în masa polimerică, Figura 4.1(a) și (c). Acoperirea este formată din microparticulele constitutive ale pulberii compozite pe baza de cupru având variații dimensionale cuprinse între (4-10) $\mu\text{m}$ . O parte dintre microparticule își păstrează forma sferică datorită răcirii foarte rapide la contact cu substratul biopolimeric. Ele nu se aplatizează sub formă de splaturi așa cum este în mod convențional în cazul acoperirilor pe substrat metalic, [147]. Faptul că matricea de bază conține particule variate ca formă și dimensiune în cantitatea mare și uniform distribuite conduce la îmbunătățirea proprietăților mecanice și tribologice.

Din imaginile în secțiune a celor două probe acoperite cu Metco 445, Figura 4.2(b) și (d), se observă faptul că particulele metalice din stratul inițial au fost bine încorporate și au aderat, iar la impactul acestora cu substratul au imersat în polimerul topit, care a rămas ca un film deasupra acestora. Acest film acționează ca un separator între particulele constitutive ale compozitului pe baza de cupru. Dimensiunea microparticulelor constitutive este mai mare decât în cazul celorlalte pulberi, (15-77) $\mu\text{m}$ .

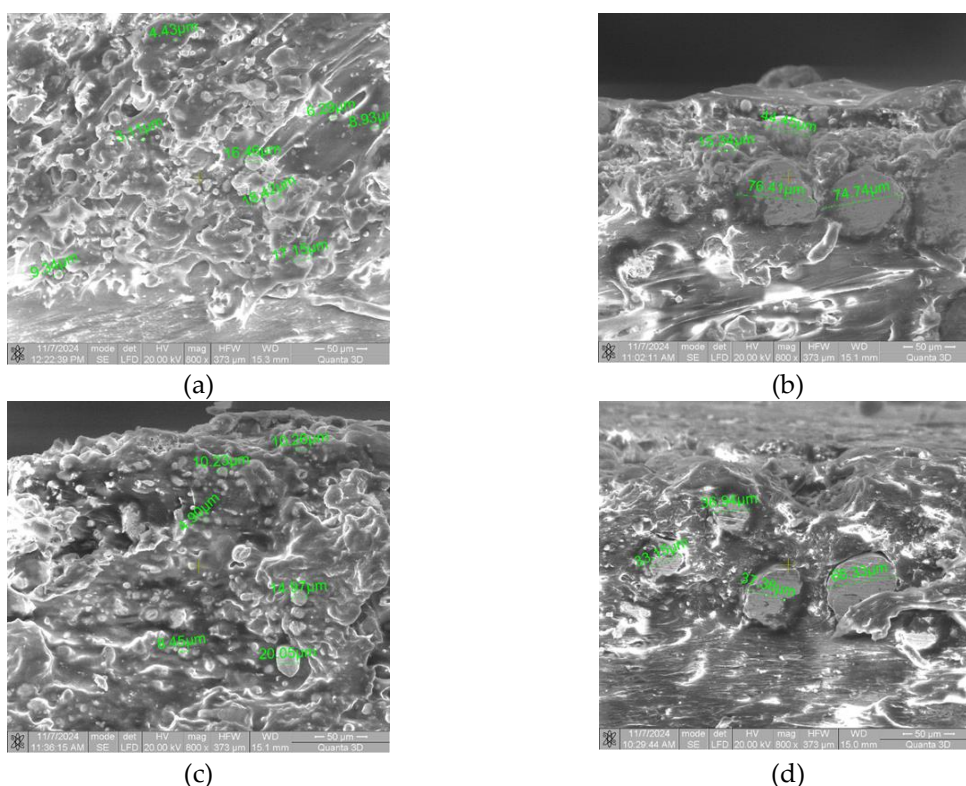


Fig. 4.2. Analiza SEM în secțiune transversală a probelor acoperite cu pulbere compozită din aliaje de cupru: (a) PLA + Metco 51F-NS, (b) PLA + Metco 445; (c) HD PLA Green + Metco 51F-NS, (d) HD PLA Green + Metco 445

Comparând cele două substraturi PLA și HD PLA Green, observăm faptul că substratul de HD PLA Green fiind mai rezistent la impact decât cel de PLA, [148] a permis o pătrundere mai mică a particulelor metalice. De asemenea, particulele de Metco 445 având dimensiuni mai mari decât ale Metco 51F-NS au pătruns mai greu în substratul polimeric. În figura 4.2(d) pot

fi observate particule mărginite de goluri, care pot fi puse pe seama dizlocărilor acestora în timpul debitării mecanice.

Tinând cont de faptul că metoda de obținere a probelor, FDM, este una caracterizată de goluri specific, putem afirma faptul că aceste goluri, în momentul topirii stratului superficial, au favorizat imersia microparticulelor.

#### *Analiza SEM pentru experimentele 2 și 4*

Analiza SEM a fost concentrată pe probele aferente experimentelor 2 și 4, acestea oferind o reprezentare clară a fenomenelor studiate. Pregătirea probelor a inclus sablarea și gravarea chimică cu acid concentrat, necesare pentru curățarea suprafeței și îmbunătățirea aderenței particulelor metalice la substratul polimeric. Probele analizate au fost secționate mecanic la dimensiuni de 20x20x10 mm pentru a permite o examinare detaliată a stratului depus.

Un aspect distinctiv al procesului este comportamentul interfeței metal-polimer, caracterizat de acumularea de căldură și deformările cauzate de energia impactului particulelor metalice. În cazul probelor 2 și 4, s-a observat o pondere echilibrată între înglobarea microparticulelor metalice în substratul polimeric și formarea stratului inițial, ceea ce le face reprezentative pentru analiza variațiilor grosimii și a defectelor structurale. Variațiile de grosime, precum și influențele deformării plastice, sunt vizibile în figura 4.3 (imagini din dreapta), reflectând distribuția stratului metalic și procesele mecanice asociate depunerii.

Proba cu substrat de acid polilactic și acoperită cu micropulbere Metco 51F-NS a evidențiat o depunere uniformă de particule metalice pe suprafața sa, figura 4.3(a). Acoperirea constă în microparticule constitutive ale pulberii compozite pe bază de cupru, având o variație a dimensiunii între (12-25) $\mu\text{m}$ . Unele dintre ele își păstrează forma sferică datorită răcirii foarte rapide la contactul cu substratul biopolimeric. Acestea nu se aplatizează sub formă de stropi, așa cum se întâmplă în mod convențional în cazul acoperirilor pe substraturi metalice [30]. În ceea ce privește grosimea stratului depus, cea mai mare grosime obținută a fost de  $533,52 \pm 22,17 \mu\text{m}$ , deoarece substratul PLA a fost unul moale care a permis o penetrare mai adâncă a particulelor metalice.

Un comportament asemănător s-a evidențiat și la substratul PLA acoperit cu Metco 445, figura 4.3(b), unde s-a obținut o grosime a stratului de  $420,72 \pm 22,11 \mu\text{m}$ . Imaginea suprafeței a acestei probe arată o depunere uniformă de microparticule, dintre care majoritatea sunt încorporate și în masa polimerică.

Substratul HD PLA Green, fiind mai rezistent la impact decât substratul PLA, a dus la o penetrare mai redusă a particulelor metalice. Astfel, eșantionul HD PLA Green + Metco 51F-NS, figura 4.3(c), prezintă o grosime a stratului depus de  $307,29 \pm 18,46 \mu\text{m}$ , cu 42,4% mai redus decât la substratul PLA, în timp ce eșantionul acoperit cu Metco 445, figura 4.3(d), are o grosime a stratului mult mai mică, de  $228,17 \pm 1,66 \mu\text{m}$ , cu 45,7% mai redus decât la depunerea pe PLA. Imaginile de suprafață ale ambelor probe reflectă o depunere uniformă de particule (ușor încorporate) cu dimensiuni cuprinse între (6-25) $\mu\text{m}$ .

Din imaginile în secțiune transversală ale celor două probe cu substrat HD PLA Green HD, se poate observa că particulele metalice din stratul inițial au fost bine încorporate și au aderat, dar impactul lor a deformat polimerul topit din jur, care a rămas ca o peliculă deasupra lor, acționând ca un separator între particulele constitutive ale compozitului pe bază de cupru. Acest lucru împiedică lipirea lor metalică și formarea unui strat compact. În partea superioară, în schimb, se poate observa că acest film de polimer acționează ca un liant al particulelor.

În figura 4.3(d), pe suprafața probei (marcaj verde), dar și în interiorul substratului, pot fi observate particule ușor aplatizate ca urmare a impactului cu particulele metalice depuse anterior, care au condus la deformări plastice. Zonele marcate cu culoarea portocalie indică particule mărginite de goluri care pot fi atribuite dizlocării acestora în timpul tăierii mecanice. De asemenea, trebuie luate în considerare golurile specifice imprimării 3D, metoda FDM, care,

cel mai probabil, nu au dispărut complet din cauza topirii parțiale a stratului superficial al probei. Particula marcată cu galben și-a păstrat forma sferică inițială datorită contactului cu stratul polimeric rece.

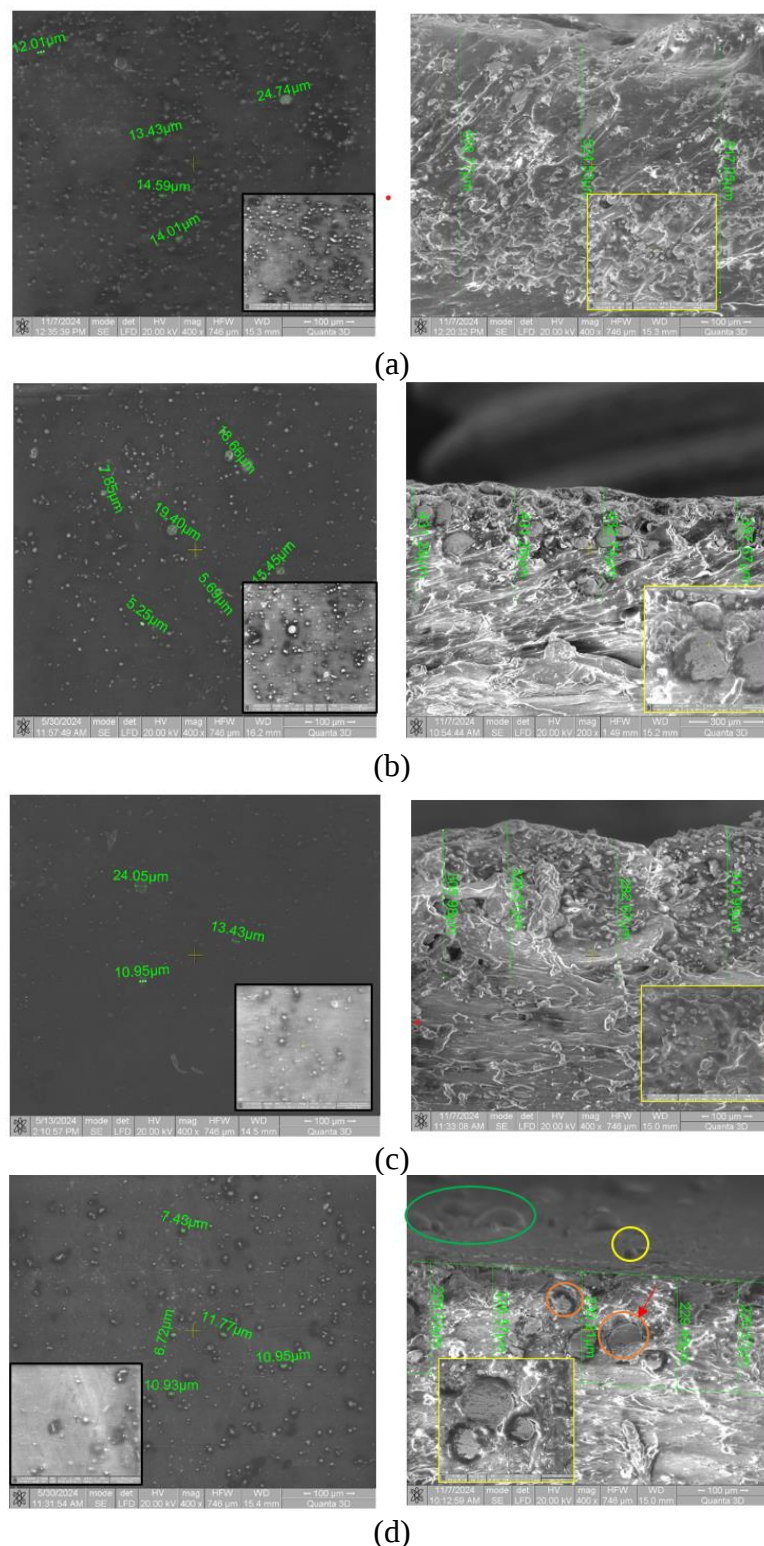


Fig. 4.3. Analiza SEM a secțiunii transversale a probelor acoperite cu pulbere compozită pe bază de cupru: (a) PLA + Metco 51F-NS, (b) PLA + Metco 445; (c) HD PLA Green + Metco 51F-NS, (d) HD PLA Green + Metco 445

### Analiza microscopică pentru experimentul 2

Imaginile microscopice, figura 4.4, realizate în secțiune transversală a probelor acoperite, reflectă modul de depunere al acestuia, dar în primul rând grosimea lui. Pentru determinarea grosimii stratului au fost efectuate câte 5 măsurători. Pe substratul de PLA, Figura 4.4(a), grosimea medie a acoperirii a fost de  $(368.52 \pm 50.07) \mu\text{m}$ , în timp ce pentru proba din HD PLA Green grosimea medie a substratului a fost de  $(228.24 \pm 24.68) \mu\text{m}$ . Diferența de grosime între aceste două straturi este considerabilă evidențiind o mai bună aderență a particulelor micropulberii pe baza de cupru la substratul de acid polilactic. Acest lucru se datorează cel mai probabil rezistenței mai mari la impact a substratului de HD PLA Green, [149], substratul de PLA fiind mai moale a permis patrunderea microparticulelor mai în profunzime, realizând astfel un prim strat subțire la care, în timpul trecerilor/pulverizărilor următoare a permis realizarea unei mai bune adeziuni, legăturile fiind de tip metal-metal în această situație. În cazul HD PLA Green, Figura 4.4(b), stratul metalic subțire primar s-a realizat într-un timp mai îndelungat, ceea ce a făcut ca după 4 treceri succesive, să rezulte un strat mai subțire față de probele cu substrat din PLA.

Pentru a putea realiza analiza EDS probele acoperite cu micro-pulbere de cupru au fost placate cu un strat fin de platină, în vederea creșterii conductivității electrice, făcând astfel posibilă identificarea structurii stratului depus. Analiza a fost realizată pe suprafața probei acoperite.

Figura 4.5(a) prezintă diagrama spectrului de elemente chimice reliefate de către substratul de PLA acoperit cu micropulbere Metco 51F-NS. Procentul masic (Wt%) al elementelor chimice detectate este: oxigen  $42.9 \pm 3.8\%$  (mare parte fiind datorat structurii biodegradabile a substratului biopolimeric pe baza de acidpolilactic) și cupru  $43,1 \pm 3,7\%$  (element majoritar al pulberii cu care proba a fost acoperită). De asemenea, s-a identificat și  $14 \pm 2,4\%$  aluminiu, element al pulberii de acoperire. Particule de fier nu au fost detectate prin această analiză, cu toate că producătorul specifică un procent masic de  $0,5-2\%$ , [4], cel mai probabil datorită cantității sale foarte reduse, dar și al performanțelor medii a echipamentului utilizat. Privind imaginea SEM se poate observa faptul că particulele depuse sunt distribuite relativ uniform pe suprafața substratului polimeric.

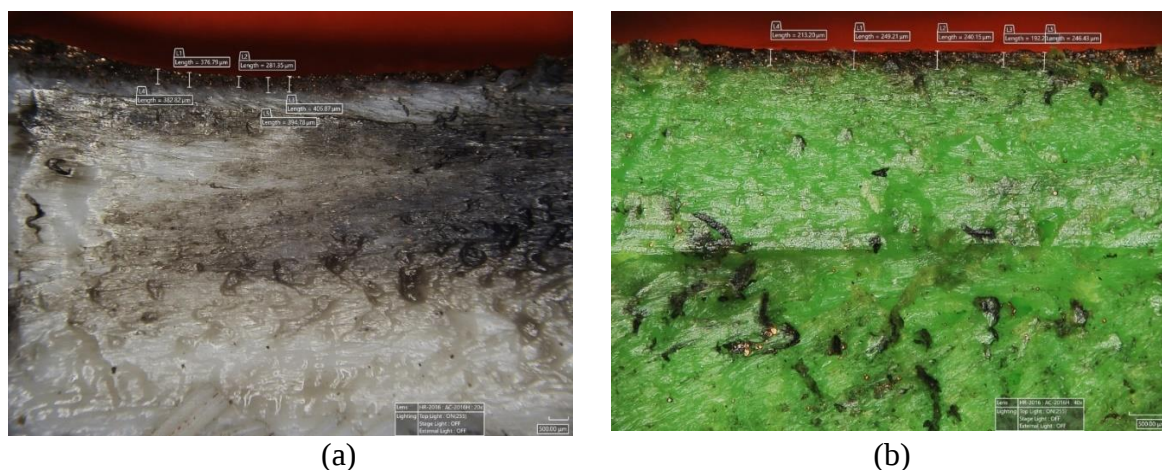


Fig. 4.4. Analiza microscopică a grosimii stratului de cupru depus: (a) substrat PLA; (b) substrat HD PLA Green

Proba de HD PLA Green acoperită cu Metco 445, Figura 4.5(b), evidențiază prezența oxigenului ( $40,1 \pm 4,8\%$ ), cupru ( $43,1 \pm 4,7\%$ ) și aluminiu ( $16,5 \pm 3,4\%$ ). Imaginea microscopică prezintă o adeziune mai slabă a particulelor la substratul polimeric. La fel ca în cazul probei anterioare, fierul nu a putut fi detectat. Acesta va fi detectat cel mai probabil prin intermediul

unei analize XRD (X-Ray diffraction analysis) sau FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) într-un studiu ulterior.

#### Analiza EDS pentru experimentul 2

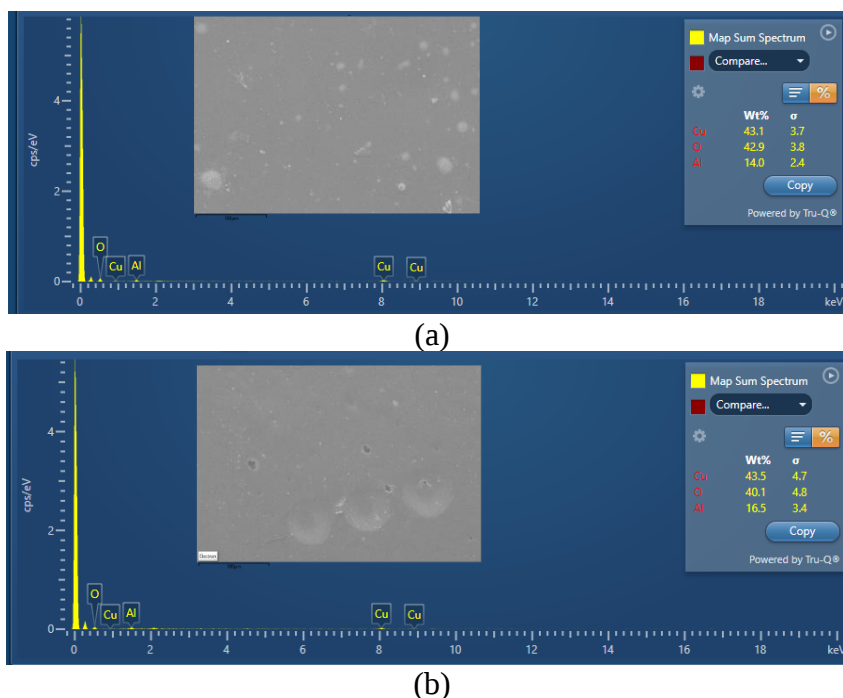


Fig. 4.5. Analiza EDS a probelor acoperite pentru: (a) substrat PLA; (b) substrat HD PLA Green

#### Analiza XRD pentru experimentele 2 și 4

Investigațiile XRD au vizat în principal determinarea structurii probelor de PLA și HD PLA Green acoperite cu pulberi din aliaj de cupru, Metco 51F-NS (Cu 9,5Al 1,2Fe) și Metco 445 (Cu 9,5Al), și identificarea posibilelor faze cristaline prezente.

Figura 4.6 prezintă difractogramele de fază pentru cele două substraturi (PLA și HD PLA Green) comparativ pentru depuneri de acoperire cu Metco 51F-NS: PLA -Metco 51F-NS, figura 4.6(a) și HD PLA Green -Metco 51F-NS, figura 4.6(b). Spectrele XRD pentru cele două substraturi, PLA și HD PLA Green reflectă structura lor semiamorfă datorită formei largi a vârfurilor. Cu toate acestea, ele prezintă, de asemenea, maxime înguste, ceea ce atestă că au loc cristalizări ale anumitor substanțe, cum ar fi acidul polilactic ( $C_3H_4O_2$ ), astfel cum s-a raportat în alte studii, [154, 159]. De asemenea, în cazul HD PLA Green, se obține un vârf simbolizat cu un pătrat (figura 4.6(b)) la un unghi de  $35,836^\circ$  care, conform literaturii științifice, corespunde compusului O16H96C48, [160]. Compusul O16H96C48 (trans-1,2-ciclohexanediolracemic) este probabil utilizat ca bloc de construcție (structuri complexe mici) sau auxiliari chirali (moleculă naturală atașată la reacție pentru controlul orientării) pentru a obține cu ușurință un rezultat dorit.

Difractogramele probelor acoperite cu pulbere din aliajul de cupru Metco 51F-NS reflectă o structură cristalină, evidențiată prin vârfuri specifice, înalte și subțiri. Proba PLA + Metco 51F-NS [difractograma albastră, figura 4.6(a)] prezintă o serie de vârfuri principale de intensități diferite, după cum urmează: Fe<sub>8</sub>Al<sub>44</sub> la unghiuri de  $42,358^\circ$ ,  $44,400^\circ$ ,  $46,816^\circ$  și  $72,882^\circ$ , [161]; Fe<sub>16</sub>O<sub>34</sub> la unghiuri  $2\theta$  de  $40,251^\circ$ ;  $42,312^\circ$ ;  $44,364^\circ$ ;  $46,878^\circ$ , [162]; Al<sub>16</sub>O<sub>24</sub> la unghiuri de  $40,251^\circ$ ;  $42,396^\circ$ ;  $42,396^\circ$ ;  $44,399^\circ$ ;  $47,485^\circ$ , de intensitate mai mică, [163]; Cu<sub>4</sub>:  $50,419^\circ$ ;  $74,078^\circ$ ;  $89,874^\circ$ , de intensitate mai mică, [164].

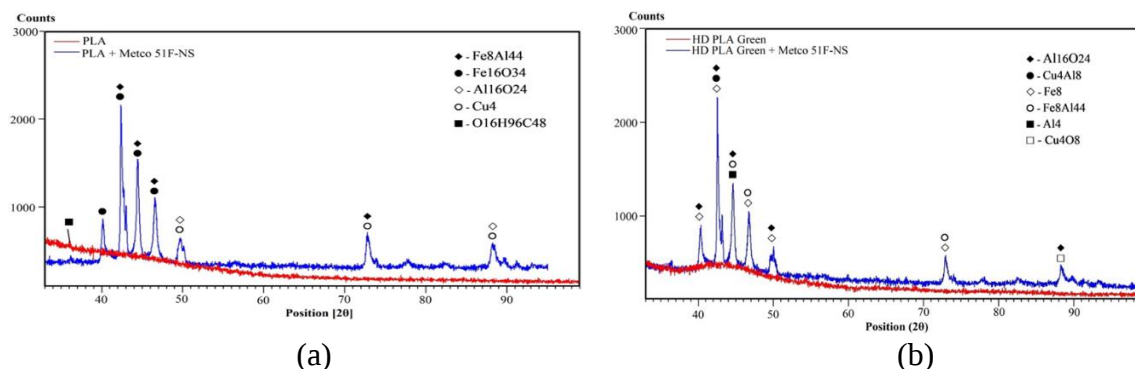


Fig. 4.6. Analiza XRD a probelor imprimate acoperite cu pulberi compozite de bronz:  
(a) PLA + Metco 51F-NS; (b) HD PLA Green + Metco 51F-NS

În cazul HD PLA Green PLA acoperit cu pulbere din aliaj de cupru Metco 51F-NS, figura 4.6(b), apar, după cum era de așteptat, și vârfuri de cristalizare specifice compușilor Al16O24 și Fe8Al44 prezenți pe substratul PLA. De asemenea, apar și alte vârfuri cu compuși similari probei anterioare, după cum urmează: Cu4Al8 la un unghi de  $42,613^\circ$ , [165]; Fe8 pentru unghiurile de difracție  $40,301^\circ$ ;  $42,590^\circ$ ;  $46,766^\circ$ ;  $50,809^\circ$  și  $73,078^\circ$ , [166]; Al4 la unghiul  $2\theta$   $44,693^\circ$ , [167]; Cu4O8 pentru unghiul de intensitate scăzută de  $88,555^\circ$ , [168].

În cazul analizei XRD pentru probele PLA și HD PLA Green acoperite cu pulbere din aliaj de cupru (Metco 445), figura 4.7, s-a observat prezența aceluiași compuși, dar cu intensități diferite, după cum urmează: proba de substrat PLA, figura 4.7(a), a prezentat un vârf intens la  $2\theta$  pentru unghiul de  $45,199^\circ$  (Fe4) și  $44,740^\circ$  (Al4), [20]. Alte două vârfuri de intensitate mai mică au fost asociate cu prezența Cu4 la  $74,926^\circ$ , [22], și Fe4 -  $51,575^\circ$ , [166]. Vârfurile de intensitate mai mică ale tuturor acestor elemente identificate fac parte din compoziția pulberii pe bază de cupru depusă pe substrat. Substratul polimeric ca și în cazul probelor anterioare a evidențiat prezența compusului O16H96C48, [167], care a fost raportat anterior. Substratul HD PLA Green HD, figura 4.7(b), a evidențiat două vârfuri majore care corespund cristalizării Fe4 la  $51,575^\circ$ ,  $75,209^\circ$ , [166], și Cu4 la același unghi  $2\theta$  ca eșantionul substratului PLA,  $74,926^\circ$ , [168]. Vârfurile de la  $45,199^\circ$  și  $44,740^\circ$ , corespund Al4 și Fe4 prezente, [166]. Compusul O16H96C48, [160], se găsește, de asemenea, în acest substrat analizat.

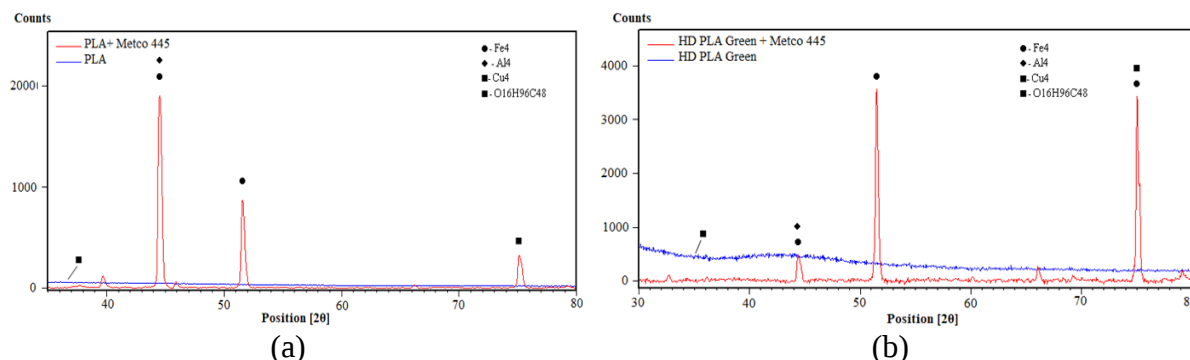


Fig. 4.7. Analiza XRD a probelor imprimate acoperite cu pulberi compozite de bronz:  
(a) PLA + Metco 445; (b) HD PLA Green + Metco 445

### 4.3. Analiza proprietăților mecanice

#### *Analiza de microindentare pentru experimentele 1 și 5*

Pentru fiecare tip de pulbere metalică depusă pe substraturile selectate (PLA și respectiv HD PLA Green) au fost efectuate câte trei teste pentru a realiza microindentarea. Testarea repetată a avut scopul de a confirma stabilitatea analizei. În figura 4.8 sunt prezentate modificările forței

de apăsare în funcție de adâncimea de penetrare pentru fiecare dintre probele analizate. Utilizarea pachetului de software UMT Test Viewer (versiunea 2.16) a permis citirea atât a valorilor microdurității, cât și a modulului lui Young. Tabelul 4.1. conține valorile acestor parametri.

Probele acoperite cu Metco 51F-NS, prezintă valori ale adâncimii de penetrare mai ridicate față de pulberea de Metco 445, indiferent de tipul de substrat, acest fapt fiind datorat probabil dimensiunilor mai reduse ale microparticulelor ( $53\pm5\mu\text{m}$ ). Dimensiunea redusă a particulelor a făcut ca acestea să treacă cu o și mai mare ușurință, în timpul pulverizării sub presiune, de stratul superior al polimerului printat caracterizat de goluri și să ajungă în interiorul substratului, fapt observat în analiza SEM, în secțiune a probei.

Depunerea pulberii Metco 445, a condus la obținerea unui strat superficial dur, comparativ cu proba HD PLA Green + Metco 51F-NS. Acest fapt poate fi pus pe seama dimensiunii mai mari ale microparticulelor de pulbere ( $45\text{--}106\mu\text{m}$ ) care s-au dispus uniform în spațiile/golurile specifice printării 3D, astfel, suprafața substratului căpătând o calitate de suprafață și o duritate cu mult mai bună decât cea inițială (proba printată neacoperită). Cea mai ridicată valoare a microdurității de suprafață a fost înregistrată pentru proba de PLA acoperită cu pulberea Metco 51F-NS, ( $0,1839\pm0,13$ )GPa. Acest fapt se justifică prin compoziția chimică și duritatea micropulberii compozite, [151].

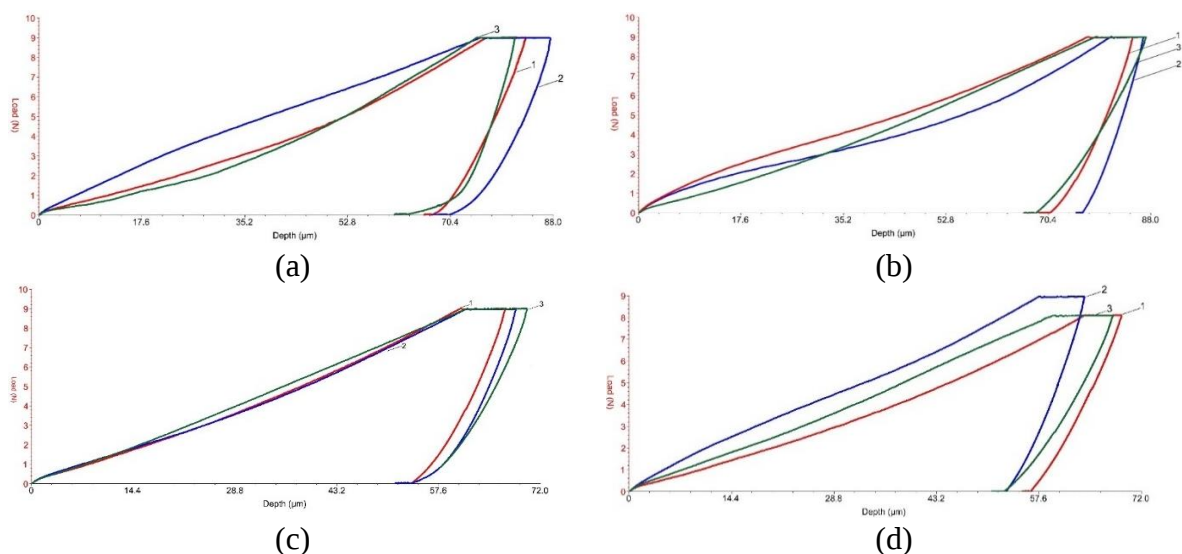


Fig. 4.8. Rezultatele testelor de microindentare pentru probele acoperite cu micropulbere metalică pe bază de cupru, curba roșie - proba 1; curba albastră - proba 2; curba verde - proba 3. (a) PLA + Metco 51F-NS; (b) HD PLA Green + Metco 51F-NS; (c) PLA + Metco 445; (d) HD PLA Green + Metco 445

Tabelul 4.1. Rezultatele obținute în urma testului de microindentare pentru probele imprimare acoperite cu micropulbere metalică pe bază de cupru

| Material                    | Numărul probei | Forța maximă, [N] | Adâncimea maximă, [ $\mu\text{m}$ ] | Modulul lui Young, [GPa] | Microduritatea, [GPa] |
|-----------------------------|----------------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| PLA + Metco 51F-NS          | 1              | 8,989             | 60,616                              | 3,368                    | 0,1308                |
|                             | 2              | 8,946             | 79,569                              | 2,386                    | 0,0888                |
|                             | 3              | 8,975             | 81,437                              | 0,563                    | 0,3321                |
|                             | Media          | $8,97\pm0,022$    | $73,874\pm11,52$                    | $2,105\pm1,423$          | $0,1839\pm0,13$       |
| HD PLA Green + Metco 51F-NS | 1              | 8,956             | 72,352                              | 2,986                    | 0,1005                |
|                             | 2              | 8,947             | 86,739                              | 2,864                    | 0,0758                |
|                             | 3              | 8,968             | 54,508                              | 3,445                    | 0,1527                |
|                             | Media          | $8,957\pm0,011$   | $71,199\pm16,146$                   | $3,098\pm0,306$          | $0,1096\pm0,039$      |

|                                   |       |                   |                    |                   |                   |
|-----------------------------------|-------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| PLA +<br>Metco<br>445             | 1     | 8,979             | 65,143             | 2,934             | 0,1194            |
|                                   | 2     | 8,964             | 68,492             | 3,321             | 0,1082            |
|                                   | 3     | 8,982             | 58,415             | 3,425             | 0,1379            |
|                                   |       | $8,975 \pm 0,009$ | $64,016 \pm 5,132$ | $3,226 \pm 0,258$ | $0,121 \pm 0,015$ |
| HD PLA<br>Green +<br>Metco<br>445 | 1     | 9,007             | 57,694             | 3,468             | 0,1407            |
|                                   | 2     | 8,930             | 64,012             | 3,275             | 0,1199            |
|                                   | 3     | 8,966             | 56,640             | 3,047             | 0,1473            |
|                                   | Media | $8,967 \pm 0,038$ | $59,448 \pm 3,986$ | $3,263 \pm 0,211$ | $0,135 \pm 0,014$ |

Cea mai mică dispersie a rezultatelor a fost obținută în cazul probelor acoperite cu Metco 445, Figura 4.6, cel mai probabil datorită faptului că stratul depus a fost uniform.

#### Analiza de microindentare pentru experimentele 2 și 4

Pentru a analiza comportamentul mecanic al straturilor depuse, fiecare tip de pulbere metalică utilizată în acoperirea substraturilor selectate (PLA și HD PLA Green) a fost evaluată prin teste de microindentare.

Figura 4.9. prezintă modificările forței de presare în funcție de adâncimea de penetrare pentru fiecare dintre probele analizate. Atât valorile modului Young (aproximativ 5,6 GPa), cât și valorile microdurității (0,25 GPa) sunt mai mari pentru straturile Metco 445 (pentru ambele sub-straturi polimerice), ceea ce denotă că aceste suprafețe sunt mai dure decât cele acoperite cu Metco 51F-NS. Acest comportament este justificat și de compoziția chimică a microacoperirilor compozite.

Cea mai mică dispersie a rezultatelor a fost obținută pentru probele acoperite cu Metco 445, figura 4.9, cel mai probabil datorită faptului că stratul depus a fost uniform. De asemenea, celelalte probe testate nu au prezentat diferențe semnificative, figura 4.9 și tabelul 4.2.

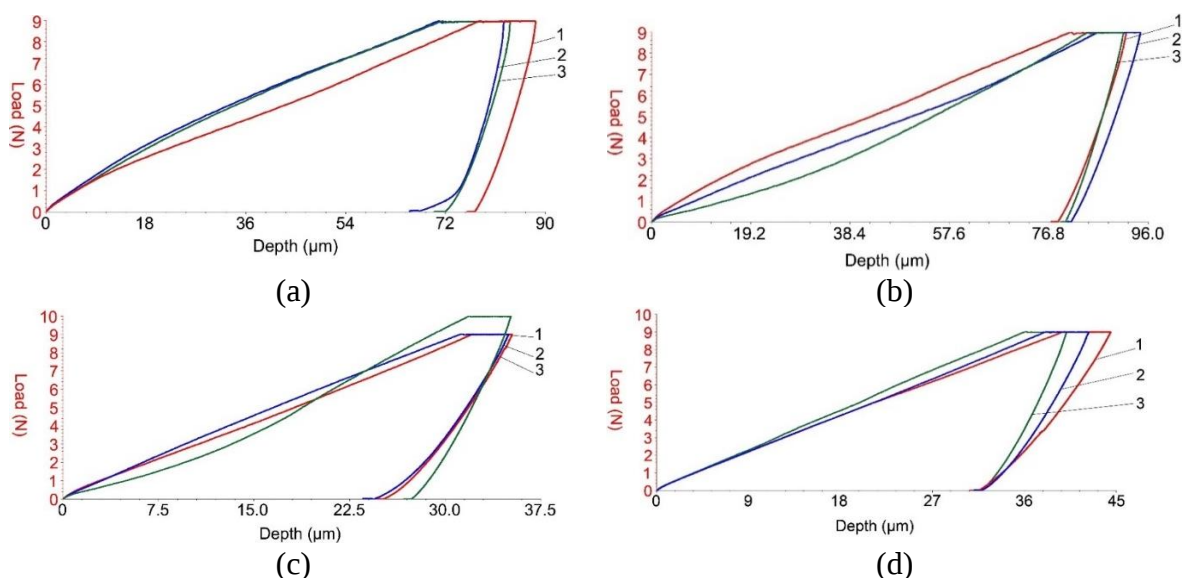


Fig. 4.9. Rezultatele testelor de microindentare pentru probe acoperite cu pulberi din aliaje de cupru, curba roșie - proba 1; curba albastră - proba 2; curba verde - proba 3: (a) PLA + Metco 51F-NS; (b) HD PLA Green + Metco 51F-NS; (c) PLA + Metco 445; (d) HD PLA Green + Metco 445

Tabelul 4.2. Rezultatele obținute în urma testului de microindentare a probelor printate și acoperite cu pulberi din aliaje de cupru

| Material | Numărul mostrei | Sarcina maximă (N) | Adâncime maximă (μm) | Modulul lui Young (GPa) | Microduritate (GPa) |
|----------|-----------------|--------------------|----------------------|-------------------------|---------------------|
|----------|-----------------|--------------------|----------------------|-------------------------|---------------------|

|                                       |       |             |              |             |              |
|---------------------------------------|-------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| PLA +<br>Metco 51F-<br>NS             | 1     | 8,937       | 78,460       | 2,992       | 0,0881       |
|                                       | 2     | 8,891       | 82,514       | 3,663       | 0,0793       |
|                                       | 3     | 8,917       | 74,391       | 3,209       | 0,0949       |
|                                       | Medie | 8,915±0,023 | 78,455±4,061 | 3,288±0,342 | 0,0874±0,007 |
| HD PLA<br>Green +<br>Metco 51F-<br>NS | 1     | 8,940       | 91,746       | 1,948       | 0,0719       |
|                                       | 2     | 8,963       | 86,654       | 2,157       | 0,0783       |
|                                       | 3     | 8,936       | 98,816       | 1,955       | 0,0632       |
|                                       | Medie | 8,946±0,014 | 92,405±6,108 | 2,02±0,118  | 0,0711±0,007 |
| PLA +<br>Metco 445                    | 1     | 8,959       | 35,261       | 5,429       | 0,2568       |
|                                       | 2     | 8,997       | 33,572       | 6,371       | 0,2666       |
|                                       | 3     | 8,979       | 41,261       | 5,133       | 0,2119       |
|                                       | Medie | 8,978±0,019 | 36,698±4,041 | 5,644±0,646 | 0,2451±0,029 |
| HD PLA<br>Green +<br>Metco 445        | 1     | 8,997       | 31,603       | 5,749       | 0,2926       |
|                                       | 2     | 8,976       | 35,230       | 6,171       | 0,2518       |
|                                       | 3     | 8,979       | 41,261       | 5,133       | 0,2119       |
|                                       | Medie | 8,984±0,011 | 36,031±4,878 | 5,684±0,522 | 0,252±0,04   |

#### Analiza la zgâriere pentru experimentele 1 și 5

Testul de zgâriere a fost efectuat pentru a determina capacitatea de aderență a acoperirilor cu pulberi din aliaje de cupru pe suprafața probelor printate din materialele biodegradabile PLA și HD PLA Green.

Analiza la zâriere a probelor care au substrat din PLA și sunt acoperite cu Metco 51F-NS (curba roșie) și Metco 445 (curba verde) evidențiază o valoare medie mai ridicată a coeficientului aparent de frecare (A-COF) pentru acoperirea cu pulbere compozită pe bază de cupru Metco 445. Acest lucru cel mai probabil este cauzat de granulația mai mare a pulberii (comparativ cu Metco 51F-NS) care potrivit producătorului este cuprinsă între (45-106)μm.

Pentru probele cu substrat HD PLA Green, figura 4.10(b), se obține o valoare medie a coeficientului aparent de frecare (A-COF) de  $1,17 \pm 0,61$ , dublă aproape față de proba cu substrat de PLA, figura 4.10(b), care au o valoare media a A-COF de  $0,77 \pm 0,63$ . Acest lucru se datorează cel mai probabil caracteristicilor mecanice superioare ale HD PLA Green (precum rezistența la impact  $17,71 \pm 0,32$  kJ/m<sup>2</sup>) comparativ cu PLA ( $15,87 \pm 0,43$  kJ/m<sup>2</sup>), [167]. Astfel, substratul de PLA fiind mai moale a permis pătrunderea microparticulelor mai în profunzime decât probele cu substrat de HD PLA Green influențând semnificativ adeziunea acestora la substratul polimeric.

Curbele prezentate în Figura 4.10(c - d), referitoare la fiecare tip de pulbere în parte depus pe cele doua substraturi arată o tranziție bruscă și progresivă a A-COF, ceea ce indică faptul că rezistența aderenței și a legăturilor chimice create între microstratul depus și substratul polimeric este bună. Buna aderență a stratului este dată de patrunderea particulelor în substratul polimeric printat, formarea unui strat metalic compozit subțire (în timpul primelor treceri)

conducând mai apoi la o adeziune a particulelor metalice, depuse în următoarele treceri, și mai bună.

În tabelul 4.3. se regăsesc rezultatele testării tribologice ale celor patru probe acoperite cu micropulberi compozite pe bază de cupru.

Curbele din figura 4.10(a - d) și tabelul 4.3 arată comportamentul la zgâriere a probelor în timpul celor 60s de testare: se observă faptul că valoarea A-COF crește progresiv în timpul testării în cazul majorității probelor. Această creștere reflectă faptul că, pinul de testare a desprins microparticule metalice de pe suprafața probei astfel aceasta devenind treptat din ce în ce mai rugoasă. De asemenea, se observă un număr mare de vârfuri care apar în variația A-COF indicând buna aderență dintre stratul depozitat și materialul polimeric.

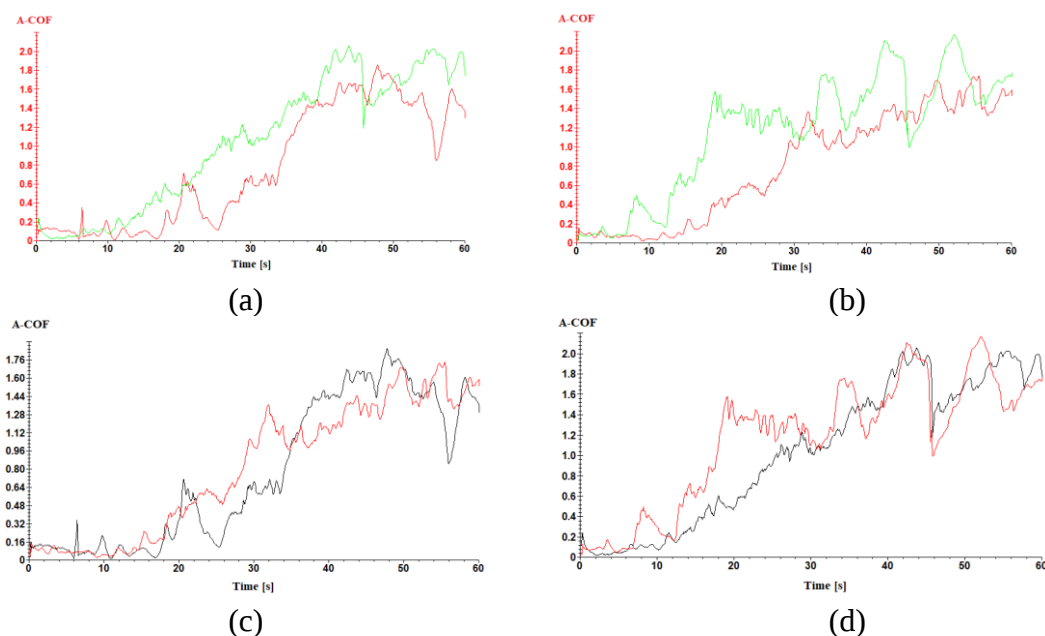


Fig. 4.10. Variația coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: (a) Substrat PLA, acoperit cu: Metco 51F-NS - curbă roșie; Metco 445 - curbă verde; (b) Substrat HD PLA Green, acoperit cu: Metco 51F-NS - curbă roșie; Metco 445 - curbă verde; (c) substrat PLA, acoperire Metco 51F-NS - curbă neagră; substrat HD PLA Green - curbă roșie; (d) substrat PLA, acoperire Metco 445 - curbă neagră; substrat HD PLA Green - curbă roșie.

Tabelul 4.3. Rezultatele testelor tribologice pentru cele patru probe acoperite cu pulbere din aliaje de cupru

| Acoperire<br>(pulbere) | Substrat     | <i>A-COF</i><br><i>Mediu</i> | <i>A-COF</i><br><i>Maxim</i> | <i>Timpul</i><br><i>Maxim A-</i><br><i>COF [s]</i> | <i>Forța de</i><br><i>frecare</i><br><i>(A-COF max)</i><br><i>[N]</i> |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Metco 51F-NS           | PLA          | 0,77±0,62                    | 1,86                         | 47,71                                              | 14,98                                                                 |
|                        | HD PLA Green | 0,81±0,57                    | 1,74                         | 55,42                                              | 16,67                                                                 |
| Metco 445              | PLA          | 1,04±0,68                    | 2,06                         | 43,70                                              | 15,76                                                                 |
|                        | HD PLA Green | 1,17±0,60                    | 2,17                         | 51,95                                              | 19,22                                                                 |

Valoarea medie cea mai mare a coeficientului aparent de frecare a fost înregistrată de către proba de HD PLA Green acoperită cu pulbere compozită Metco 445,  $1,17 \pm 0,60$ . Valorile medii ale A-COF sunt mai scăzute în cazul pulberii Metco 51F-NS (tabelul 4.3), pentru ambele substraturi, ceea ce indică o mai bună adeziune a pulberii Metco 445 la cele două substraturi biodegradabile.

#### *Analiza la zgâriere pentru experimentele 2 și 4 ale substratului*

Pentru a evalua aderența acoperirilor cu micropulberi pe bază de cupru aplicate pe suprafețele probelor din PLA biodegradabil și HD PLA Green, s-a efectuat un test de zgâriere. Analiza probelor cu substrat din PLA, acoperite cu Metco 51F-NS (curba roșie) și Metco 445 (curba verde), a evidențiat un coeficient aparent de frecare (A-COF) mai ridicat pentru acoperirea cu pulbere compozită Metco 445. Acest fenomen se explică, cel mai probabil, prin dimensiunea mai mare a particulelor de pulbere Metco 445, care, conform producătorului, variază între 45 și 106  $\mu\text{m}$ , în comparație cu Metco 51F-NS, ale cărei particule au dimensiuni cuprinse între 5 și 53  $\mu\text{m}$ .

Pentru proba cu substrat PLA, figura 4.11(a), se obține o valoare medie A-COF de  $1,20 \pm 0,95$ , aproape dublă față de proba cu substrat HD PLA Green care are A-COF de  $0,61 \pm 0,79$  (figura 4.11b). Acest lucru se datorează cel mai probabil caracteristicilor mecanice ale HD PLA Green HD PLA (cum ar fi rezistența la impact  $17,71 \pm 0,32 \text{ kJ/m}^2$ ) în comparație cu PLA ( $15,87 \pm 0,43 \text{ kJ/m}^2$ ), [3]. Astfel, substratul PLA, fiind mai moale, a permis microparticulelor să pătrundă mai adânc decât probele cu substrat HD PLA Green, influențând semnificativ aderența acestora la substratul polimeric. De asemenea, se poate observa că proba HD PLA Green acoperită cu Metco 445 (curba verde), figura 4.11(b), prezintă în primele 12 secunde ale testului un A-COF maxim de 3,43; explicația ar fi legată de dimensiunea granulelor de depunere. Este posibil ca pinul de testare să fi agățat o porțiune din materialul depus cu o granuație mai mare. Curbele din figura 4.11(c - d) arată o creștere treptată a A-COF, indicând că rezistența aderenței și a legăturilor chimice create între microstrat depus și substratul polimeric este bună. Aderența stratului este dată de pătrunderea particulelor în substratul polimeric, formarea unui strat metallic subțire (în timpul primelor treceri) care conduce ulterior la o aderență și mai bună a particulelor metalice, depuse în următoarele treceri.

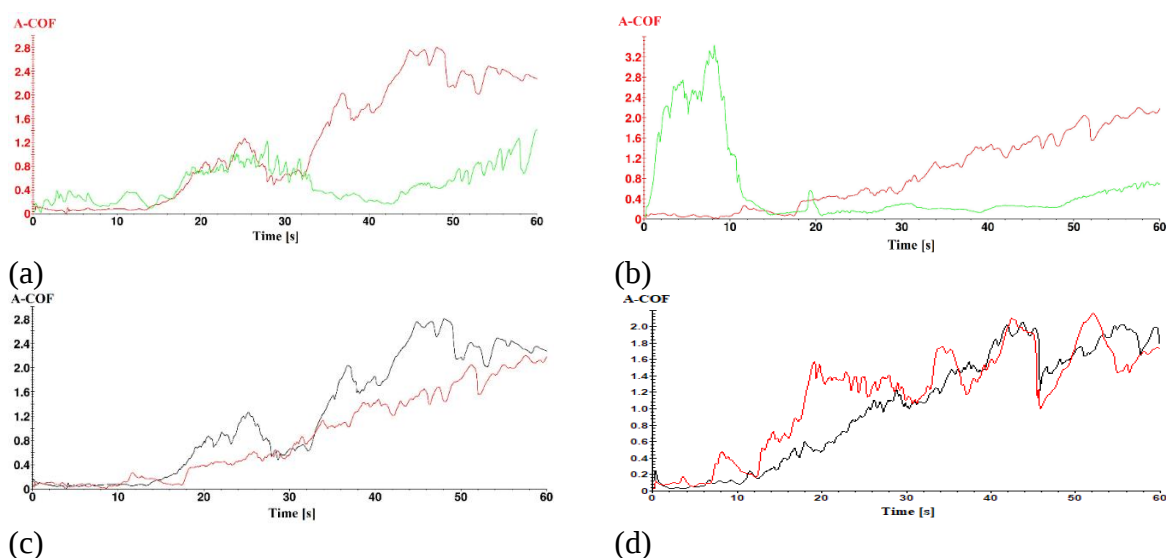


Fig. 4.11. Variația A-COF aparentă cu timpul de testare pentru probele acoperite cu micropulbere metalică pe bază de cupru: (a) substrat PLA, acoperit cu: Metco 51F-NS - curbă roșie; Metco 445 - curbă verde; (b) substrat HD PLA Green, acoperit cu: Metco 51F-NS - curbă roșie; Metco 445 - curbă verde; (c) acoperire Metco 51F-NS: substrat PLA - curbă neagră; substrat HD PLA Green - curbă roșie; (d) acoperire Metco 445: substrat PLA - curbă neagră; substrat HD PLA Green - curbă roșie.

Pe baza curbelor din figura 4.11(c - d) și a tabelului 4.4 , a putut fi stabilit comportamentul la zgâriere al probelor în timpul celor 50 de secunde de testare. Această creștere reflectă faptul că pinul de testare a desprins microparticule metalice de pe suprafața probei, astfel încât proba devine treptat din ce în ce mai rugoasă. De asemenea, se observă un număr mare de vârfuri care apar în variația A-COF, indicând o bună aderență între stratul depus și materialul polimeric.

Tabelul 4.4. Rezultatele testelor tribologice ale probelor acoperite cu micropulbere compozită pe bază de cupru

| Acoperire (pulbere) | Substrat     | A-COF Mediu | A-COF Maximum | Timp de A-COF Maxim [s] | Ff (A-COF max) [N] |
|---------------------|--------------|-------------|---------------|-------------------------|--------------------|
| Metco 51F-NS        | PLA          | 1,20±0,95   | 2,8           | 47,93                   | 22,05              |
|                     | HD PLA verde | 0,87±0,70   | 2,19          | 57,55                   | 21                 |
| Metco 445           | PLA          | 0,51±0,29   | 1,41          | 59,94                   | 14,02              |
|                     | HD PLA verde | 0,61±0,79   | 3,43          | 8,12                    | 8,63               |

Cea mai mare valoare medie a coeficientului aparent de frecare a fost înregistrată de eșantionul PLA acoperit cu pulberea compozită Metco 51F-NS, 1,20±0,95. Valorile medii ale A-COF sunt mai mari pentru pulberea Metco 51F-NS pentru ambele substanțe, indicând o mai bună aderență la cele două substraturi biodegradabile.

#### Analiza DMA pentru experimentul 2

În urma analizei mecanice în regim dinamic (DMA), s-au obținut informații privind variația modulului de stocare( $E'$ ) și frecarea internă din timpul încălzirii și încovoierii probelor acoperite. Cu toate că matricea celor două substraturi este asemănătoare, comportamentul lor vâscos este foarte diferit, astfel:

- proba cu substrat de PLA, figura 4.12(a), prezintă tranziție în stare solidă, în timpul încălzirii, deoarece amortizarea,  $\tan\delta$ , prezintă un vârf maxim (de frecare internă), 0,583, la temperatura de 62° C și un modul de stocare maxim de 1324 MPa la temperatura de încălzire de 48,8° C. Potrivit literaturii, vârfurile maxime înregistrate corespund zonei de tranziție vitroasă a PLA, potrivit analizelor termice, [152]. Forma lată a curbei de frecare internă ( $\tan\delta$ ), indică faptul că trecerea dintr-o fază structurală în alta s-a realizat lent. Panta modulului de stocare indică același comportament.

- analizând forma curbelor modulului de stocare și al amortizării pentru proba cu substrat HD PLA Green se observă faptul că vârful amortizării interne se regăsește la temperatura de 90,1°C având o valoare  $\tan\delta=5,112$ . Odată cu acoperirea substratului de HD PLA Green, tranziția vitroasă a acestuia a rămas aproximativ aceeași ca înainte de acoperire, [152], la temperatura de 69,4°C. Valoarea maximă a modulului de stocare a fost de 1024MPa.

Ținând cont de valorile obținute ale amortizării putem recomanda utilizarea acestora în locul unor polimeri nonbiodegradabili precum ABS și TPU, [153].

#### 4.4. Analiza proprietăților termice

##### Analiza DSC pentru experimentele 2 și 4

Figura 4.13. prezintă curbele DSC pentru cele 4 probe analizate pentru substraturile din PLA și HD PLA Green, curbele fiind suprapuse pentru ambele tipuri de pulberi de acoperire pentru a surprinde mai bine variațiile care apar .

Prima transformare a PLA + Metco 51F-NS (curba neagră), în partea inițială a curbei, a fost evidențiată ca o pantă endotermică, asociată unei tranziții vitroase ( $T_g$ ) la temperatura de 60,4°C, pentru o căldură specifică (necesară pentru transformare,  $\Delta C_p$ ) de 0,320 J/(g·K).

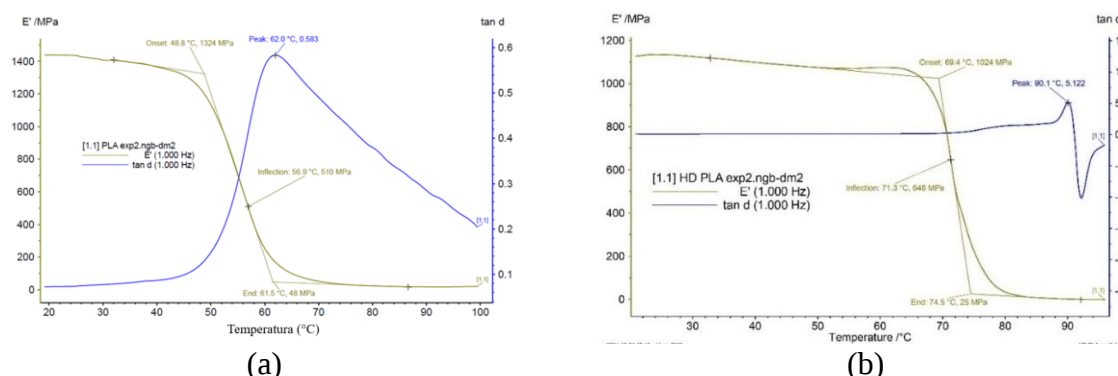


Fig. 4.12. Variația modului de stocare ( $E'$ ) și a frecării interne ( $\tan\delta$ ) cu temperatură pentru: (a) substrat PLA; (b) substrat HD PLA Green

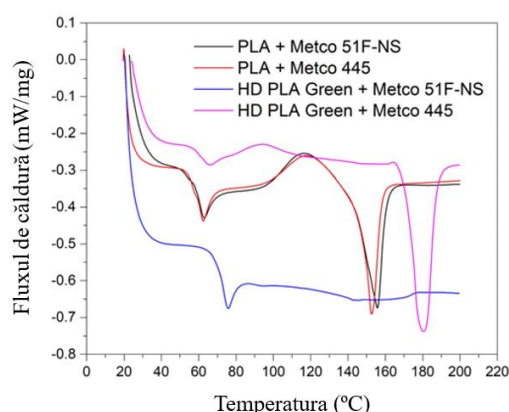


Fig. 4.13. Comportamentul termic al substraturilor PLA și HD PLA Green acoperite cu micropulberi pe bază de cupru Metco 51F-NS și Metco 445

Proba de PLA + Metco 445 (curba roșie) are  $T_g$  la 57,1°C pentru o căldură specifică de 0,524 J/(g·K), tabelul 4.5. Această transformare a fost urmată de un vârf de relaxare, precum și de un vârf de topire la 155,8°C cu o căldură absorbită de 19,34 J/g. În cazul probei acoperite cu pulbere Metco 445, punctul de topire (vârful endotermic) este la 152,6°C, cu o căldură absorbită de 17,48 J/g. Diferențele legate de această transformare pot fi atribuite mesei probelor analizate, dar și stratului de pulbere care acoperă substratul de acid polilactic.

Comparativ cu probele neacoperite, [154], probele din studiul de față nu au prezentat un vârf exotermic corespunzător cristalizării la rece a materialului PLA imprimat. Astfel, se poate menționa că răcirea lentă a materialului după testare nu a evidențiat solidificarea cristalină a structurii polimerului.

Tabelul 4.5. Transformările de fază ale probelor acoperite cu pulberi din aliaje de cupru (analiza DSC)

| Mostră                    | Tranziția vitroasă [°C] |            |               |                             | Punct de topire [°C] |                       |
|---------------------------|-------------------------|------------|---------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------|
|                           | $T_{start}$             | $T_{vârf}$ | $T_{sfârșit}$ | $\Delta C_p^*$<br>[J/(g·K)] | $T_{vârf}$           | $\Delta H/m$<br>[J/g] |
| PLA +<br>Metco 51F-<br>NS | 58,5                    | 60,4       | 61,4          | 0,320                       | 155,8                | 19,34                 |
| PLA +<br>Metco 445        | 57,0                    | 57,1       | 60,1          | 0,524                       | 152,6                | 17,48                 |

|                             |      |      |      |       |       |       |
|-----------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|
| HD PLA verde + Metco 51F-NS | 70,2 | 71,5 | 73,2 | 0,497 | -     | -     |
| HD PLA verde + Metco 445    | 57,1 | 62,2 | 64,7 | 0,244 | 180,5 | 31,71 |

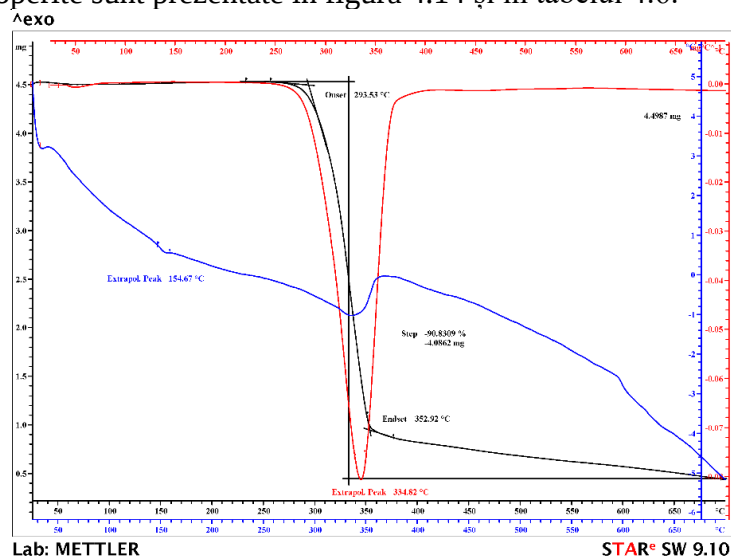
Temperaturi critice de transformare,  $T_{start}$ : temperatura inițială;  $T_{peak}$ : temperatura medie;  $T_{end}$ : temperatura finală a transformării (determinată prin metoda tangentei),  $\Delta H/m$ : cantitatea de căldură disipată/absorbită (utilizând o bază rectilinie)

Analizând comportamentul celuiilalt substat, HD PLA Green, se observă că proba acoperită cu Metco 51F-NS (curba albastră) prezintă tranziție vitroasă la 71,5°C cu  $\Delta C_p = 0,497 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ , urmată de un vârf de relaxare, dar nu prezintă un vârf de topire. Trebuie menționat faptul că testul pentru această probă a fost repetat până la o temperatură de 280°C, dar topirea probei nu a fost înregistrată. La deschiderea creuzetului, proba a fost topită. Conform literaturii științifice, [155], atunci când firele subțiri sunt realizate din polimeri, apar orientări moleculare care influențează tranziția vitroasă. Analog cu comportamentul polimerilor semicristalini, temperatura de tranziție vitroasă este deplasată la o temperatură ceva mai ridicată.

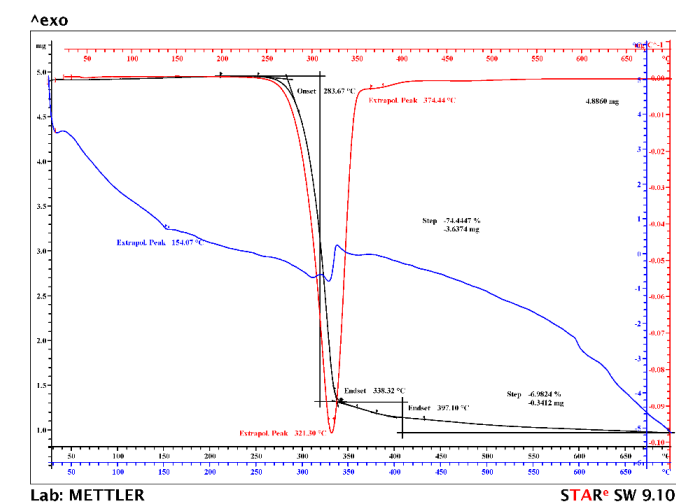
În cazul probei HD PLA Green + Metco 445 (curba roz), tranziția vitroasă a fost evidențiată la o temperatură de 62,2°C pentru o căldură specifică de 0,244 J/(g·K), precum și un minim endotermic la o temperatură de 180,5°C asociat cu punctul de topire al materialului, cantitatea de căldură absorbită fiind de 31,71 J/g.

### *Analiza termogravimetrică pentru experimentele 2 și 4*

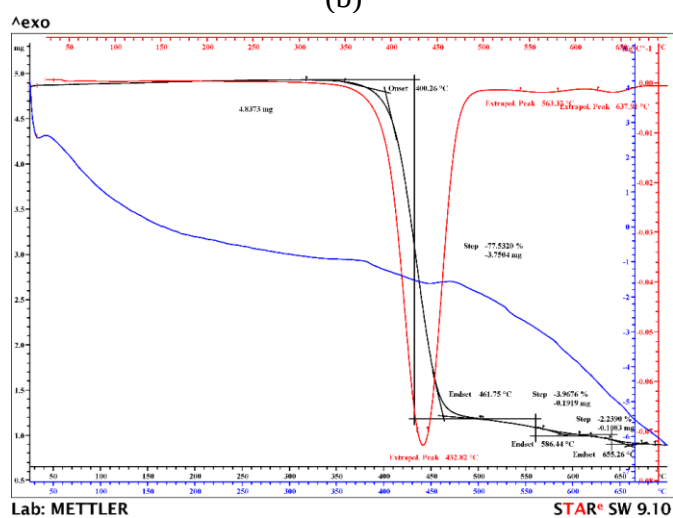
Înțelegerea comportamentului termogravimetric al probelor acoperite cu pulberi din aliaje de cupru este esențială pentru utilizarea acestora în aplicații care presupun condiții severe de lucru. Se urmărește ca probele acoperite să asigure îmbunătățirea caracteristicilor mecanice și tribologice, dar și menținerea stabilității termice. Curbele termogravimetrice (TG - în negru), termogravimetrice derivate (DTG - în roșu) și termice diferențiale (DTA - în albastru) pentru cele patru probe acoperite sunt prezentate în figura 4.14 și în tabelul 4.6.



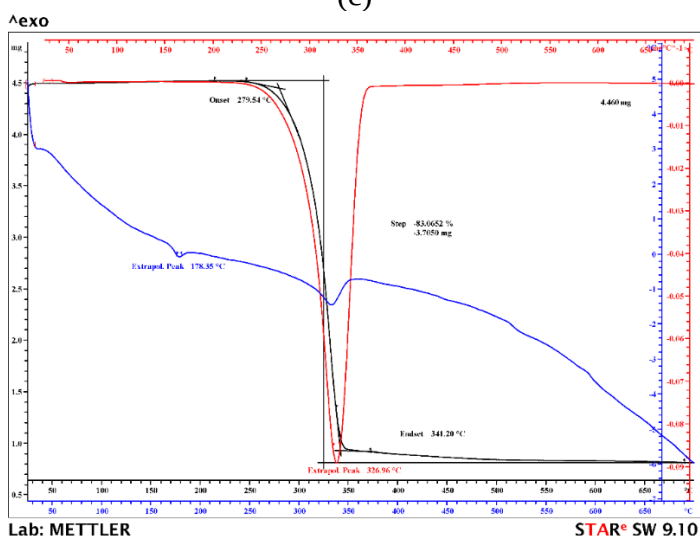
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4.14. Analiza TG a probelor acoperite cu pulberi compozite pe bază de cupru: (a) PLA + Metco 51F-NS, (b) PLA + Metco 445, (c) HD PLA Green + 51F-NS, (d) HD PLA Green + Metco 445

Trei dintre probele acoperite cu straturi subțiri de particule metalice din aliaje de cupru, cu excepția probei HD PLA Green + Metco 51F-NS, prezintă o etapă majoră de descompunere,

tabelul 4.6, înregistrată în intervalul de temperatură de (321-335)°C, cu o pierdere de masă semnificativă în intervalul (74-90)%; pentru probele cu substrat din PLA, acest fapt este atribuit degradării structurale a constituentului de bază al materialului, PLA. Această etapă constă în formarea de hidrocarburi aromatice, hidroxifenoli și alți compuși, [156, 157]. Biopolimerul se descompune în proporții considerabile în acest interval de temperatură și apoi complet, până la temperatura de 500°C.

Eșantionul PLA + Metco 445 prezintă, de asemenea, o etapă de degradare la o temperatură de aproximativ 321°C, care are loc cu o pierdere de masă într-un procent mult mai mic de 74%, pierdere atribuită oxidării termice a reziduului carbonic care a apărut în urma pirolizei PLA.

Tabelul 4.6. Caracteristici termogravimetrice ale probelor acoperite cu micropulberi metalice pe bază de cupru

| Mostră                                | T <sub>start</sub><br>[°C] | T <sub>vârf</sub><br>[°C] | T <sub>sfârșit</sub><br>[°C] | Ma<br>[%] | Caracteristica<br>DTA | Reziduu<br>[mg] |
|---------------------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------|-----------------------|-----------------|
| PLA +<br>Metco 51F-<br>NS             | 293,82                     | 334,60                    | 352,83                       | 90,80     | exo                   | 4,08            |
| PLA +<br>Metco 445                    | 283,60                     | 321,39                    | 338,25                       | 74,40     | exo                   | 3,64            |
| HD PLA<br>green +<br>Metco 51F-<br>NS | 400,27                     | 432,87                    | 461,70                       | 77,35     | exo                   | 3,74            |
| HD PLA<br>green +<br>Metco 445        | 279,40                     | 326,99                    | 341,34                       | 83        | exo                   | 3,70            |

T<sub>start</sub>, temperatura la care începe degradarea termică în fiecare etapă; T<sub>end</sub>, temperatura la care se termină degradarea termică în fiecare etapă; T<sub>peak</sub>, temperatura la care rata de degradare în fiecare etapă este maximă; Ma [%], procentul de pierdere de masă în fiecare etapă; reziduu, cantitatea de probă degradată rămasă la o temperatură de peste 700 °C.

În cazul probei HD PLA Green + 51F-NS, etapa majoră de degradare are loc nu până la temperatura de 432,87°C, cu o pierdere de masă de 77,35%. Această schimbare în intervalul de degradare termică, așa cum se explică în analiza DSC, poate fi atribuită acoperirii care a dus la reorientarea fibrelor/catenelor moleculare din structura biopolimerului HD PLA Green. De asemenea, pe curba DTA (albastru) nu a putut fi detectată nici o transformare exotermică (vizibilă în cazul celorlalte probe) asociată cu punctul de topire al substratului. Pe curba DTG (roșu), apar încă două etape de degradare la 563,12°C și 637,87°C, cu pierderi de masă de aproximativ 6,2% care pot fi asociate, ca și în cazul celorlalte probe, oxidării termice a reziduului carbonic al PLA, dar și a altor constituenți anorganici ai polimerului introduși de producător ca lianți [158].

La o temperatură de 700°C, se găsește o anumită cantitate de masă reziduală, în funcție de tipul de acoperire/substrat. Trebuie menționat faptul că, pulberile metalice compozite la sfârșitul temperaturii de analiză nu au atins încă punctul de topire al metalelor componente, cupru (1083°C), aluminiu (660°C) și fier (1538°C), masa acestora regăsindu-se în reziduu final obținut.

Figura 4.14 reflectă curbele termice diferențiale (albastru-albastru) în care poate fi observată temperatura de topire a substraturilor, foarte apropiată de valorile obținute prin analiza calorimetrică.

Pe baza analizei termice, se poate trage următoarea concluzie: analiza calorimetrică și termogravimetrică indică faptul că, odată cu depunerea microstratului metalic pe baza aliaje de cupru, stabilitatea termică a materialului nu este afectată. Pentru a obține o creștere a acestor caracteristici, ar putea fi efectuate mai multe treceri, dar la o creștere a dimensiunii stratului

metalic, este posibil ca substratul să nu reziste și să înceapă să se carbonizeze mult mai devreme.

#### 4.5. Analiza proprietăților tribologice

##### *Determinarea coeficientului de frecare*

Determinarea coeficientului (COF) a fost realizată prin mișcări de translație între un știft de oțel cu diametrul de 6,35 mm și probele cu substrat PLA și substrat HD PLA Green. Testele au fost efectuate cu o forță de încărcare de 10 N, o viteză a mișcării de translație liniară de 10 mm/s, pe o distanță de 10 mm, timp de testare de 600s.

În figura 4.15 curbele de variație obținute sunt: curba 1 (negru) - PLA acoperit cu Metco 51F-NS; curba 2 (verde) - PLA acoperit cu Metco 445; curba 3 (roșu) - HD PLA Green acoperit frecare cu Metco 51F-NS; curba 4 (galben) - HD PLA Green acoperit cu Metco 445. Pentru toate probele studiate, în timpul determinărilor, s-a observat o creștere progresivă în prima parte a testului, aproximativ 20s (fiind atinsă valoarea maximă a COF, tabelul 4.7.), după care valoarea coeficientului se stabilizează și rămâne aceeași până la sfârșitul testelor în cazul probelor acoperite cu substrat PLA și HD PLA Green + Metco 51F-NS. Proba HD PLA Green + Metco 445 a avut un comportament diferit, valoarea coeficientului de frecare crescând ușor până la sfârșitul testului, când a atins valoarea maximă de 0,665. Detașarea microparticulelor poate fi atribuită unei aderențe mai slabe a pulberii Metco 445 pe substratul HD PLA Green. Cea mai mare valoare medie a coeficientului de 0,515±0,06, a fost înregistrată de proba HD PLA Green + Metco 51F-NS, urmată de proba HD PLA Green + Metco 445 (0,464±0,08). Conform literaturii de specialitate, [154], comparativ cu probele neacoperite, valoarea COF a crescut în cazul acoperirilor cu pulbere din aliaj de cupru de la 0,11 la aproximativ 0,430 în cazul acoperirii PLA, o creștere de aproximativ 290%. În cazul HD PLA Green, creșterea este și mai mare, de la 0,04 la aproximativ 0,490.

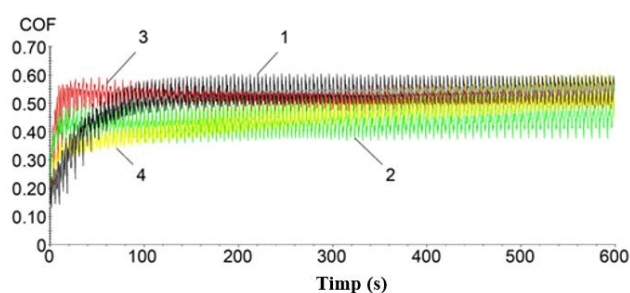


Fig. 4.15. Variația coeficientului de frecare cu timpul de testare pentru PLA acoperit și HD PLA green: 1 - PLA + Metco 51F-NS; 2 - PLA + Metco 445; 3 - HD PLA Green + Metco 51F-NS; 4 - HD PLA Green + Metco 445

Tabelul 4.7. Valori medii ale coeficientului de frecare pentru probele testate

| <i>Mostră</i>               | <i>Valoarea medie COF</i> | <i>Max COF</i> |
|-----------------------------|---------------------------|----------------|
| PLA + Metco 51F-NS          | 0,416±0,07                | 0,556          |
| PLA + Metco 445             | 0,449±0,07                | 0,656          |
| HD PLA verde + Metco 51F-NS | 0,515±0,06                | 0,652          |
| HD PLA verde + Metco 445    | 0,464±0,08                | 0,665          |

Astfel, depunerea microparticulelor compozite pe bază de cupru pe substrat de PLA și HD PLA Green a creat o textură aspră de mărime micrometrică. Aceasta crește suprafața de contact efectivă și, prin urmare, coeficientul de frecare. Spre deosebire de suprafețele polimerice pure,

care pot deveni alunecoase sub sarcină sau la temperaturi ridicate, acoperirea cu particule de cupru stabilizează frecarea în timp, prevenind uzura rapidă sau degradarea frecării.

#### *Analiza rugozității suprafeței*

Cea mai mare valoare medie a parametrului rugozității suprafeței  $R_a$  a fost înregistrată de eșantionul PLA acoperit cu Metco 51F-NS,  $3,15 \pm 1,09 \mu\text{m}$ . O valoare bună a rugozității este înregistrată tot de substratul PLA acoperit cu Metco 445,  $1,93 \pm 2,01 \mu\text{m}$ . În ceea ce privește abaterea standard a valorilor obținute, probele cu substrat HD PLA Green au prezentat valori ale dispersiei mult mai mici, indicând faptul că rugozitatea nu variază atât de mult ca în cazul substratului PLA.

Tabelul 4.8. Rezultatele analizei rugozității suprafeței

|                                    | <i>Strat</i> | <i>Ra (μm)</i>  |                                                | <i>Strat</i> | <i>Ra (μm)</i>    |
|------------------------------------|--------------|-----------------|------------------------------------------------|--------------|-------------------|
| <i>Probă</i><br>PLA + Metco 51F-NS | 1            | 4,36            | <i>Probă</i><br>HD PLA verde + Metco<br>51F-NS | 1            | 0,76              |
|                                    | 2            | 2,24            |                                                | 2            | 0,58              |
|                                    | 3            | 2,86            |                                                | 3            | 0,51              |
| <i>Medie</i><br>PLA + Metco 51F-NS | -            | $3,15 \pm 1,09$ | <i>Medie</i><br>HD PLA verde + Metco<br>51F-NS | -            | $0,62 \pm 0,13$   |
| <i>Probă</i><br>PLA + Metco 445    | 1            | 4,25            | HD PLA verde + Metco 445                       | 1            | 0,271             |
|                                    | 2            | 0,72            |                                                | 2            | 1,321             |
|                                    | 3            | 0,86            |                                                | 3            | 0,420             |
| <i>Medie</i>                       | -            | $1,93 \pm 2,01$ | <i>Medie</i>                                   |              | $0,671 \pm 0,568$ |

unde:  $R_a$  este media aritmetică a valorilor absolute ale abaterilor înălțimii profilului de la linia mediană.

Rugozitatea crescută a suprafețelor polimerice acoperite cu pulberi compozite pe bază de cupru duce la creșterea suprafeței de contact efective, utilă în aplicații care necesită rezistență mecanică ridicată și favorizează, de asemenea, reținerea lubrifianților în cavități microscopice, reducând frecarea și uzura.

#### 4.6. Concluzii

Studiul experimental privind acoperirea pieselor printate 3D cu microparticule din aliaj cupru a permis obținerea unor informații valoroase despre influența tipului de substrat și a caracteristicilor pulberilor metalice asupra proprietăților mecanice, tribologice și termice ale pieselor acoperite. Experimentele realizate au utilizat substraturi biodegradabile de tip PLA și HD PLA Green, care au fost acoperite cu micropulberi compozite pe bază de cupru, respectiv Metco 51F-NS și Metco 445.

Analizele SEM au demonstrat diferențele structurale dintre straturile depuse pe substraturi diferite, evidențiind faptul că micropulberile Metco 51F-NS, având dimensiuni mai mici ale particulelor, au penetrat mai ușor substraturile, în special PLA, creând un strat inițial bine definit și grosimi mai uniforme. În schimb, particulele mai mari ale pulberii Metco 445 au pătruns mai puțin adânc, în special în substratul mai rigid HD PLA Green, rezultând straturi cu grosimi mai reduse, dar o duritate mai mare. Probele acoperite cu Metco 445 au prezentat zone marcate de goluri și particule ușor dislocate, ceea ce a fost atribuit impactului particulelor și deformărilor plastice locale.

Analizele mecanice, prin microindentare și teste de zgâriere, au evidențiat îmbunătățiri semnificative ale proprietăților mecanice ale substraturilor după acoperire. Substratul PLA acoperit cu Metco 51F-NS a înregistrat cea mai mare microduritate de suprafață, datorită particulelor de dimensiuni reduse care au pătruns profund și uniform în matricea polimerică. Pe de altă parte, substratul HD PLA Green, fiind mai rigid, a favorizat depunerea particulelor mai mari ale pulberii Metco 445, rezultând un strat mai dur și o aderență mai bună în straturile superficiale. Testele tribologice au confirmat o creștere progresivă a coeficientului aparent de frecare (A-COF) în cazul tuturor probelor, substratul HD PLA Green acoperit cu Metco 445 obținând cele mai bune rezultate în ceea ce privește rezistența la zgâriere, datorită caracteristicilor sale mecanice superioare și a granulației mari a pulberii.

Din punct de vedere termic, analiza DSC a evidențiat faptul că depunerea straturilor metalice nu a afectat tranziția vitroasă a substraturilor, iar stabilitatea termică a fost menținută, conform analizelor TGA. Degradarea substraturilor a avut loc la temperaturi ridicate, în jurul valorii de 330°C pentru PLA și 430°C pentru HD PLA Green, stratul metalic având un rol de protecție împotriva oxidării rapide. Analiza XRD a confirmat prezența compușilor cristalini specifici pulberilor compozite, iar structura semiamorfă a substraturilor a fost păstrată, în timp ce microparticulele metalice au contribuit la îmbunătățirea proprietăților mecanice și tribologice prin formarea de faze cristaline de cupru, aluminiu și fier.

În concluzie, acoperirea substraturilor biodegradabile printate 3D cu micropulberi pe bază de cupru a demonstrat un potențial semnificativ pentru creșterea performanțelor acestora. Probele acoperite au prezentat o duritate mai mare, o rezistență îmbunătățită la zgâriere și o stabilitate termică adecvată pentru diverse aplicații. Diferențele dintre substraturile PLA și HD PLA Green și caracteristicile pulberilor utilizate au evidențiat versatilitatea acestei metode, care poate fi ajustată în funcție de cerințele aplicațiilor finale. Acest studiu deschide noi perspective pentru utilizarea materialelor biodegradabile acoperite în industrii care necesită proprietăți mecanice și termice ridicate, oferind o alternativă sustenabilă materialelor tradiționale.

## CAPITOLUL V

### CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE. DIRECȚII DE CERCETARE VIITOARE

#### 5.1. Concluzii generale

Cercetarea realizată demonstrează impactul pozitiv al tehnologiei de pulverizare cu plasmă atmosferică (APS) asupra îmbunătățirii proprietăților mecanice, tribologice și termice ale materialelor polimerice biodegradabile. Prin aplicarea pulberilor din aliaje de cupru, materialele obținute au prezentat caracteristici superioare, capabile să răspundă cerințelor unor aplicații industriale specifice. Teza de doctorat a avut ca scop principal acoperirea materialelor biodegradabile PLA și HD PLA Green, cu pulberi din aliaje de cupru, Metco 51F-NS și Metco 445. Aceste pulberi au avut un rol determinant în crearea unor structuri uniforme și aderente, capabile să îmbunătățească semnificativ proprietățile de suprafață ale substraturilor. Analiza structurală a probelor acoperite a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și analiză microscopică. Comportamentul mecanic a fost studiat prin teste de microindentare și zgâriere, precum și analize termice detaliate.

Din punct de vedere mecanic, acoperirile realizate au generat o creștere semnificativă a durității și rezistenței la uzură a substraturilor polimerice. Testele de microindentare au arătat valori îmbunătățite ale modulului lui Young, indicând o rezistență crescută la deformare sub sarcină. În plus, analiza zgârierii a evidențiat o reducere semnificativă a adâncimii de penetrare și o distribuție uniformă a pulberilor din aliaje de cupru în structura substratului, contribuind astfel la o performanță tribologică superioară. Rezultate mai bune au fost obținute în cazul utilizării pulberii Metco 445, care, datorită dimensiunilor mai mari ale pulberii, a generat un strat de suprafață mai durabil și mai rezistent la solicitări.

Caracteristicile structurale au fost de asemenea analizate, relevând o aderență excelentă între stratul metalic și substratul polimeric. Aderența pulberii din aliaje de cupru a fost favorizată de particularitățile tehnologice ale procesului APS, care permite o depunere controlată a pulberilor sub formă de straturi succesive, cu o interacțiune semnificativă la interfața metal-polimer. În mod particular, substratul PLA a permis o înglobare mai accentuată a pulberilor din aliaje de cupru datorită rigidității sale mai scăzute, în timp ce substratul din HD PLA Green a permis obținerea de straturi mai uniforme, fiind mai rezistent la impact.

Din punct de vedere termic, analiza comportamentului probelor a demonstrat că acoperirea cu straturi din pulberi din aliaje de cupru nu influențează stabilitatea termică a materialelor. Temperaturile de tranziție vitroasă și degradare termică ale probelor acoperite au fost deplasate către valori mai ridicate, ceea ce sugerează o îmbunătățire semnificativă a rezistenței termice. Substratul HD PLA Green a prezentat o stabilitate termică superioară, stratul aplicat protejând materialul împotriva degradării la temperaturi ridicate.

Din punct de vedere al rugozității suprafeței, s-a obținut cea mai mare valoare a componentei Ra în cazul substratului de PLA acoperit cu Metco 51F-NS, cu valoarea de  $(3,15 \pm 1,09) \mu\text{m}$ , iar cea mai scăzută valoare în cazul substratului de HD PLA verde acoperit cu Metco 51F-NS.

În concluzie, cercetarea efectuată a demonstrat că materialele biodegradabile PLA și HD PLA Green pot fi utilizate ca substrat la acoperirile cu pulberi din aliaje de cupru prin utilizarea

tehnologiei APS, piesele obținute având o aplicabilitate în diverse domenii industriale. Combinarea substraturilor biodegradabile cu straturi metalice deschide perspective importante pentru reducerea impactului ecologic al materialelor plastice și pentru integrarea acestora în aplicații tehnologice avansate.

## **5.2. Contribuții originale**

Cercetările experimentale din cadrul tezei de doctorat, au avut ca obiectiv principal studiul proprietăților de structură, mecanice, termice și tribologice pentru piesele obținute prin printare 3D din PLA și HD PLA verde și acoperite cu pulberi din aliaje de cupru Metco 51F-NS și Metco 445 cu utilizarea tehnologiei de pulverizare cu plasmă atmosferică (APS). Rezultatele obținute evidențiază impactul pozitiv al interacțiunii dintre substraturile polimerice și acoperirile metalice, atât din punct de vedere teoretic, cât și aplicativ.

Astfel, contribuțiile originale din cadrul tezei de doctorat pot fi grupate după cum urmează:

- realizarea unei fundamentări tehnico-științifice a temei de cercetare din cadrul stadiului actual în domeniul acoperirii materialelor biodegradabile cu pulberi din aliaje de cupru;
- caracterizarea microstructurii prin SEM pentru acoperirea substraturilor de PLA și HD PLA Verde cu pulberi din aliaje de cupru, Metco 51F-NS și Metco 445;
- măsurarea grosimii de strat depus din pulberi din aliaje de cupru prin analiză microscopică;
- identificarea compoziției straturilor de acoperire prin analiza EDS și XRD;
- elaborarea diagramelor de microindentare pentru probele din PLA și HD PLA Verde cu pulberi din aliaje de cupru, Metco 51F-NS și Metco 445;
- elaborarea diagramelor coeficienților de frecare aparentă (A-COF) și a coeficientului de frecare (COF) funcție de timp pentru probele mai sus menționate;
- stabilirea diagramelor mecanice în regim dinamic (DMA) cu informații referitoare la variația modulului de stocare și frecare internă pentru substraturile din PLA și HD PLA Verde acoperite cu pulberi din aliaje de cupru, Metco 51F-NS și Metco 445;
- elaborarea diagramelor de comportament termic (DSC) pentru probele anterior menționate cu determinarea temperaturii de tranziție vitroasă;
- trasarea curbilor termogravimetrice (TG), termogravimetrice derivate (DTG) și termogravimetrice diferențiale (DTA);
- determinarea valorilor componentei Ra de rugozitate a suprafețelor acoperite.

Prin aceste contribuții experimentale, s-a creat o extindere a caracterizării materialelor biodegradabile acoperite cu pulberi din aliaje de cupru.

## **5.3. Direcții viitoare de cercetare**

Rezultatele obținute recomandă utilizarea și a altor materiale biodegradabile a fi utilizate pentru acoperiri cu diferite pulberi metalice, deschizându-se noi oportunități de cercetare în acest sens.

În urma cercetărilor realizate în cadrul tezei „Contribuții experimentale privind acoperirea cu pulberi din aliaje de cupru a pieselor printate 3D din materiale biodegradabile”, cercetările viitoare ar trebui să se concentreze pe optimizarea proceselor de acoperire prin tehnica APS, pentru a îmbunătăți aderența și uniformitatea grosimii stratului depus pe substraturile din alte materiale biodegradabile, cum ar fi: biofila Linen, biofila Silk, extrudr BDP Pearl, extrudr green TEC anthracite și altele. De asemenea, încercările experimentale vor lua în considerare și alte tipuri de pulberi cum ar fi: Metco 55, Metco604NS, Metco610NS și Metco 51NS.

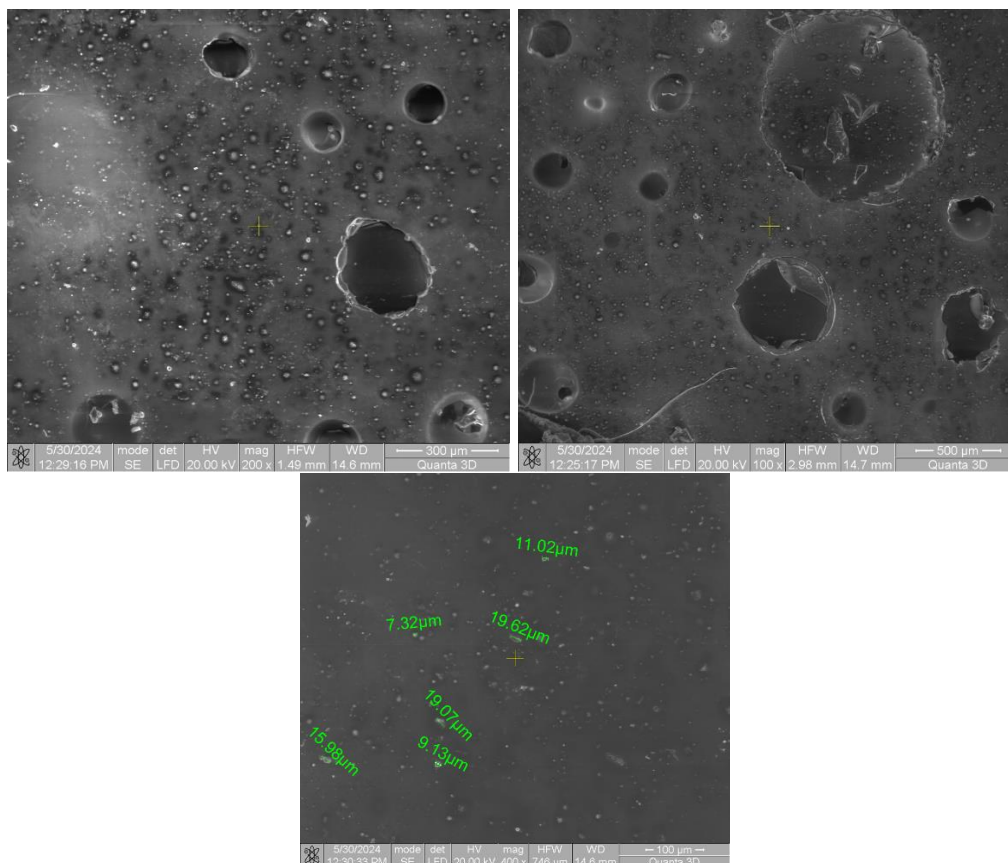
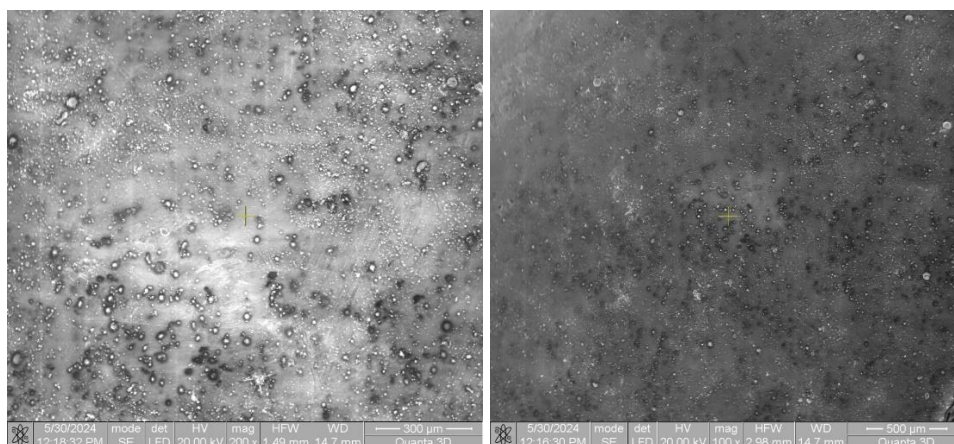


Fig.1. Analiza SEM a secțiunii transversale a probelor acoperite cu pulbere din aliaje de cupru PLA Experiment 6 (PLA+Metco 445)



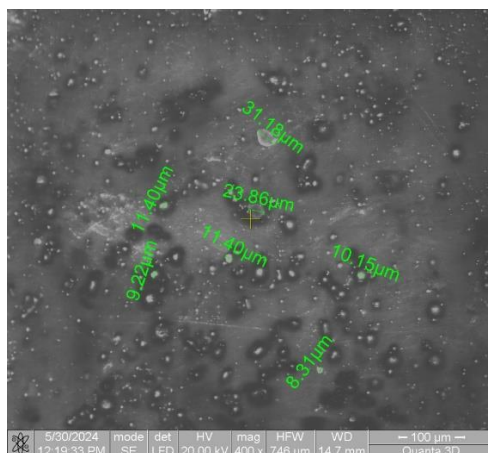


Fig.2. Analiza SEM a secțiunii transversale a probelor acoperite cu pulbere din aliaje de cupru HD PLA Green Experiment 6 (HD PLA Green+Metco 445)

Anexa 2  
Analiza la zgâriere

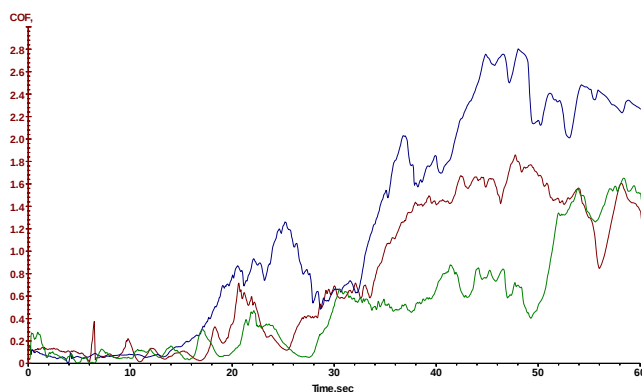


Fig.3. Variația coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: experiment 1 (curbă vișinie) substrat PLA acoperit cu Metco 51F-NS, experiment 2 (curbă bluamarin) substrat PLA acoperit cu Metco 51F-NS, experiment 3 (curbă verde) substrat PLA acoperit cu Metco 51F-NS

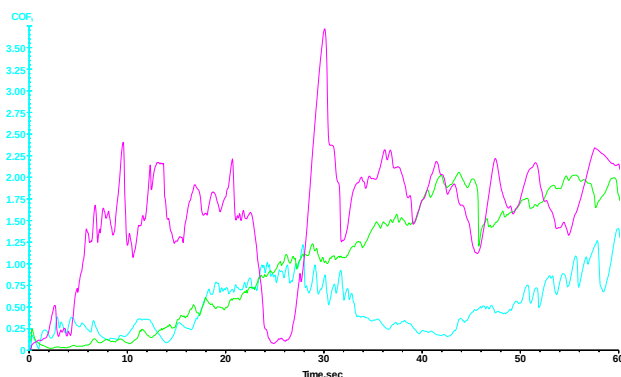


Fig.4. Variația coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: experiment 4 (curbă blue) substrat PLA acoperit cu Metco 445, experiment 5 (curbă verde deschis) substrat PLA acoperit cu Metco 445, experiment 6 (curbă roz) substrat PLA acoperit cu Metco 445.

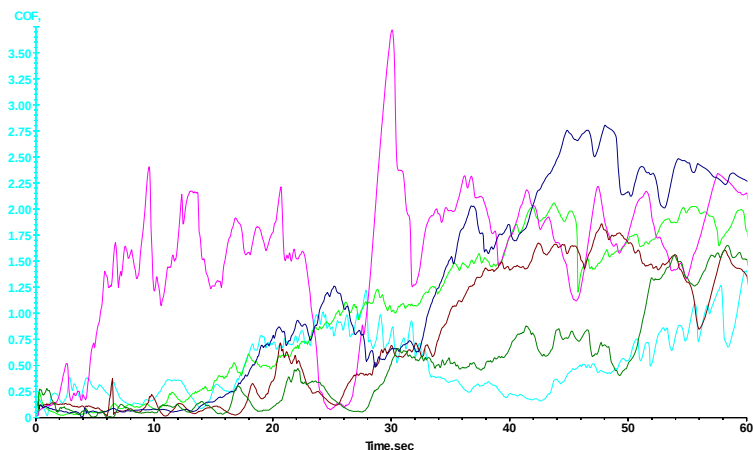


Fig.5. Diagrama generală a variației coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele din PLA acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: experimentele 1-6

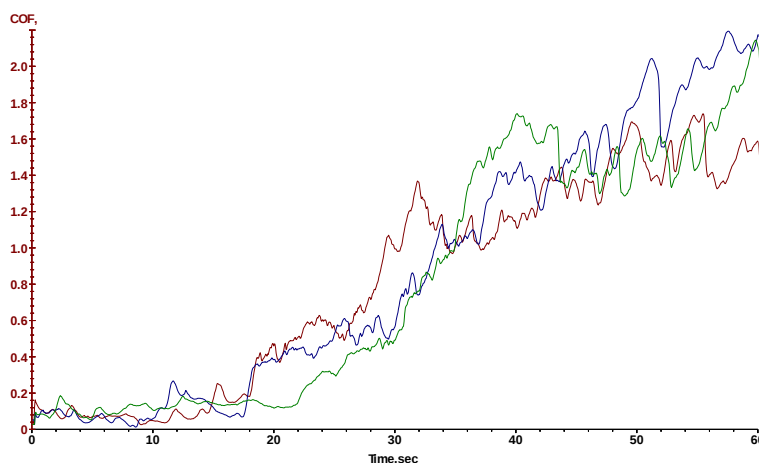


Fig.6. Variația coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: experiment 1 (curbă vișinie) substrat HD PLA Green acoperit cu Metco 51F-NS, experiment 2 (curbă bluemarin) substrat HD PLA Green acoperit cu Metco 51F-NS, experiment 3 (curbă verde) substrat HD PLA Green acoperit cu Metco 51F-NS

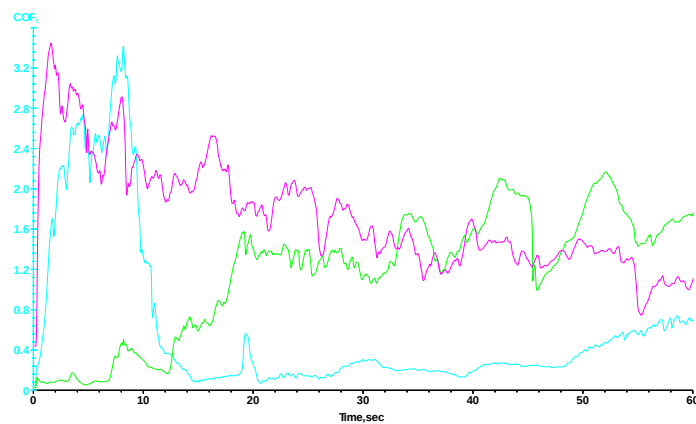


Fig.7. Variația coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: experiment 4 (curbă blue) substrat HD PLA Green acoperit cu Metco 445, experiment 5 (curbă verde deschis) substrat HD PLA Green acoperit cu Metco 445, experiment 6 (curbă roz) substrat HD PLA Green acoperit cu Metco 445.

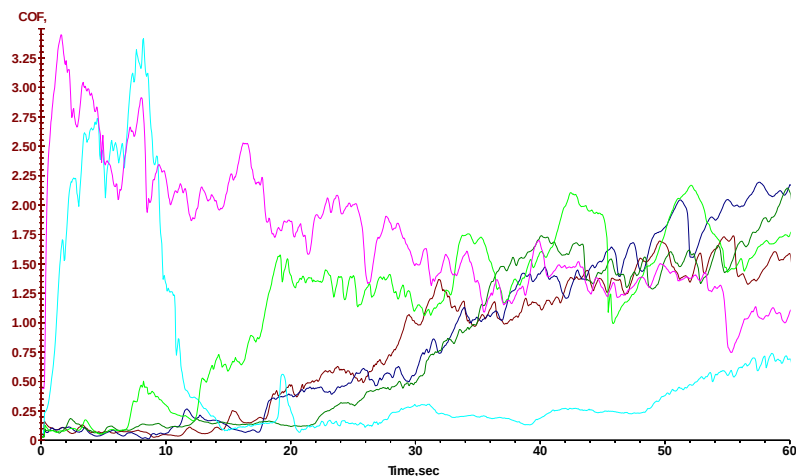


Fig.8. Diagrama generală a variației coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele din HD PLA Green acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: experimentele 1-6

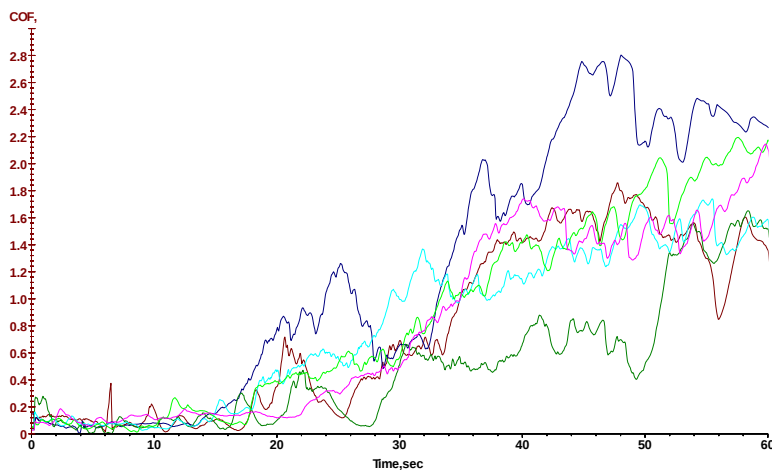


Fig.9. Variația coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: PLA Experimentele 1-3 și HD PLA Green Experimentele 1-3

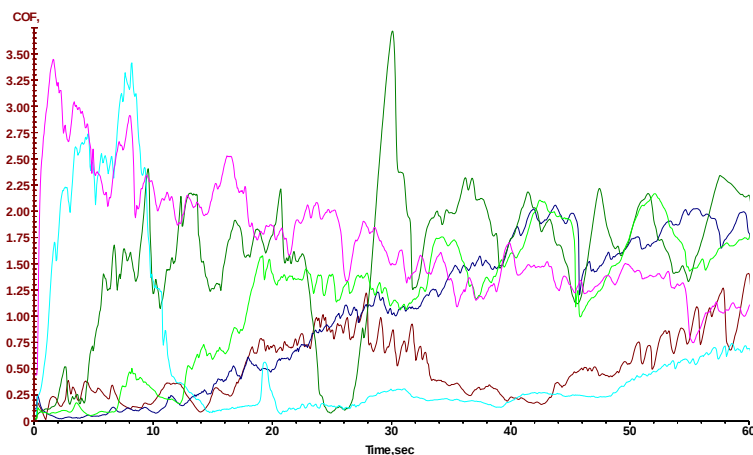


Fig.10. Variația coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: PLA Experimentele 4-6 și HD PLA Green Experimentele 4-6

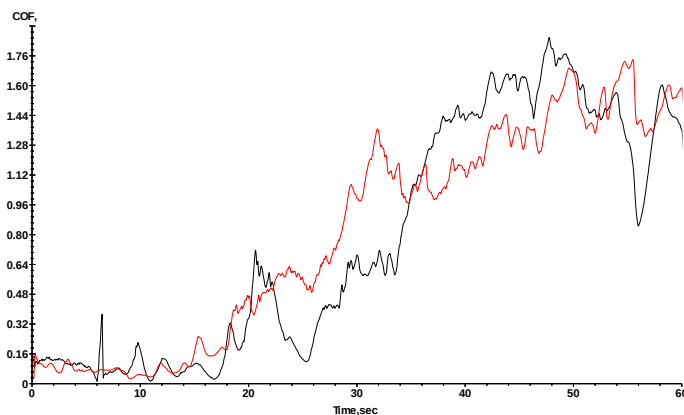


Fig.11. Variația coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: experiment 1, substrat PLA (curbă neagră) și substrat HD PLA Green (curbă roșie)

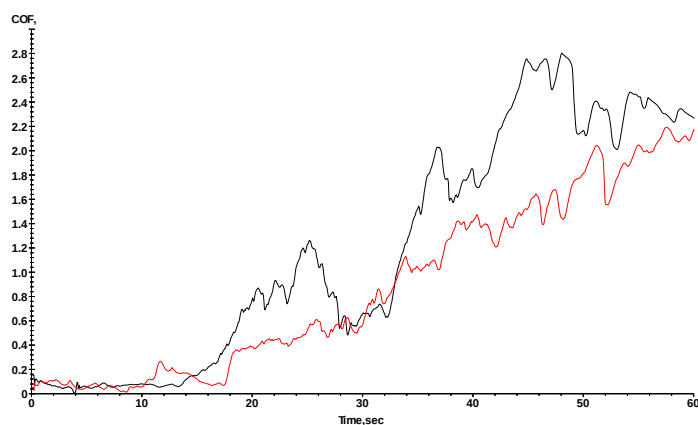


Fig.12. Variația coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: experiment 2, substrat PLA (curbă neagră) și substrat HD PLA Green (curbă roșie)

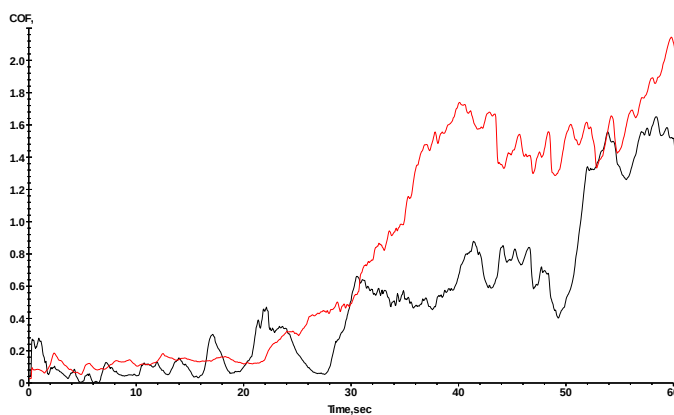


Fig.13. Variația coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: experiment 3, substrat PLA (curbă neagră) și substrat HD PLA Green (curbă roșie)

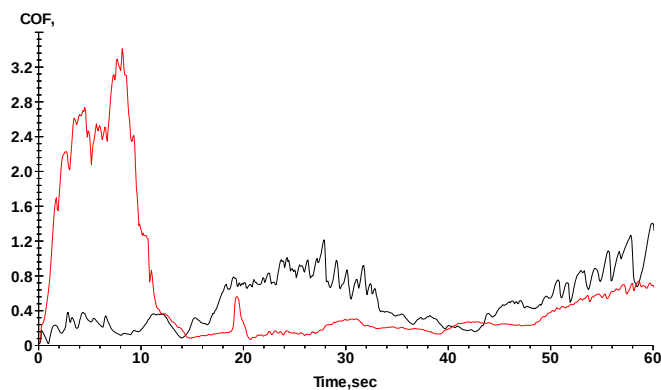


Fig.14. Variația coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: experiment 4, substrat PLA (curbă neagră) și substrat HD PLA Green (curbă roșie)

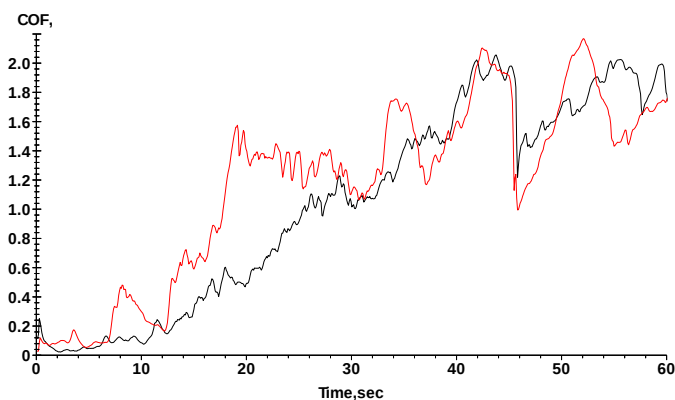


Fig.15. Variația coeficientului aparent de frecare (A-COF) în funcție de timpul de testare pentru probele acoperite cu pulbere din aliaje de cupru: experiment 5, substrat PLA (curbă neagră) și substrat HD PLA Green (curbă roșie)

### Anexa 3 Analiza de microindentare

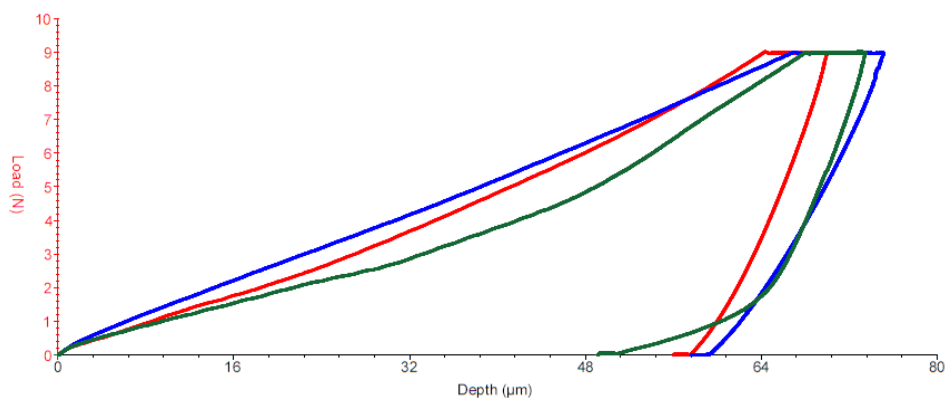


Fig.16. Rezultatele testelor de microindentare pentru probe acoperite cu pulberi din aliaje de cupru: substrat de PLA experiment 3

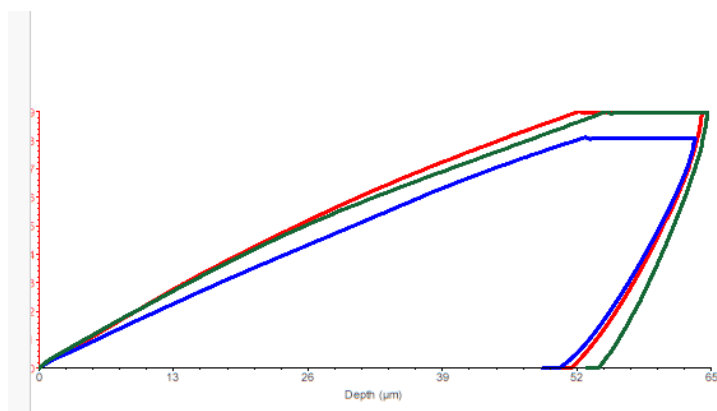


Fig.17. Rezultatele testelor de microindentare pentru probe acoperite cu pulberi din aliaje de cupru: substrat de PLA experiment 6

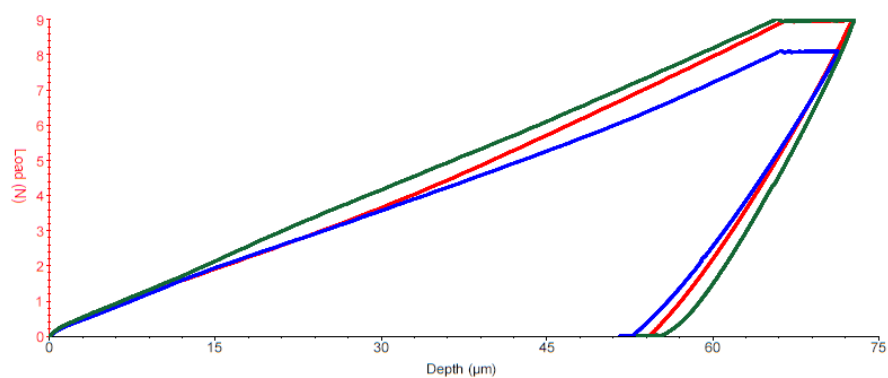


Fig.18. Rezultatele testelor de microindentare pentru probe acoperite cu pulberi din aliaje de cupru: substrat de HD PLA Green experiment 3

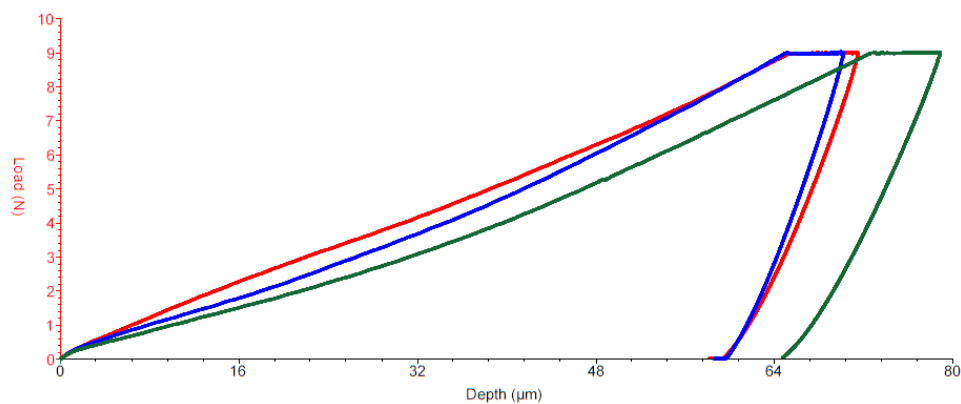


Fig.19. Rezultatele testelor de microindentare pentru probe acoperite cu pulberi din aliaje de cupru: substrat de HD PLA Green experiment 6

### LISTĂ LUCRĂRI

- 1). **Mihaela Feraru (Ilie)**, Simona-Nicoleta Mazurchevici, Nicoleta-Monica Lohan, Marcelin Benchea, Fabian-Cezar Lupu, Dumitru Nedelcu (2025), *Tribological and structural properties of copper coated 3D printed parts from biodegradable polymers*, Micromachines, 16(1), 100; <https://doi.org/10.3390/mi16010100>
- 2). **Mihaela Feraru (Ilie)**, Simona-Nicoleta Mazurchevici, Bogdan Pricop, Denise Bellisario, Ciprian Dumitru Ciofu, Dumitru Nedelcu, (2025), *Surface quality of Cu-coated printed samples*, Macromolecular Symposia, manuscript accepted.
- 3). **Mihaela Feraru (Ilie)**, Simona-Nicoleta Mazurchevici, Marcelin Benchea, Daniela-Lucia Chicet, Teodor - Daniel Mindru, Dumitru Nedelcu (2024), *Enhanced surface characteristics of copper coated 3D printed parts*, XVI(2), 106-112, <https://doi.org/10.54684/ijmmt.2024.16.2.106>
- 4). **Feraru (Ilie) Mihaela**, (2023), *The influence of 3D printing parameters on the mechanical properties of reinforced PLA – A Review*, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iași. Machine constructions Section, 69(1), 81-94, DOI:10.2478/bipcm-2023-0006
- 5). **Feraru Mihaela (Ilie)**, Simona - Nicoleta Mazurchevici, Teodor - Daniel Mîndru, Constantin Carausu, Dumitru Nedelcu (2025), *Copper coatings of polymer matrix composites. A review*, lucrare trimisă la Journal of engineering sciences and innovation (JESI).
- 6). **Mihaela Feraru Ilie**, *Plasma Jet Copper Coating of 3D Printed Biodegradable Materials-A Review*, Conferința Scolii doctorale TUIASI, 15-17 mai, 2024, Iași, Romania
- 7). **Mihaela Feraru (Ilie)**, Simona-Nicoleta Mazurchevici, Ciprian Dumitru Ciofu, Dumitru Nedelcu, (2024), *Coating of polymers with copper particles: A review*, lucrare prezentată la Conferința Internațională ModTech2024, 24-27 iunie 2024, Putrajaya, Kuala Lumpur, Malaysia, Conferință BDI-Scopus, lucrare premiată pentru cel mai bun poster.
- 8). **Mihaela Feraru (Ilie)**, Simona-Nicoleta Mazurchevici, Bogdan Pricop, Denise Bellisario, Ciprian Dumitru Ciofu, Dumitru Nedelcu, (2025), *Surface quality of Cu-coated printed samples*, lucrare prezentată la Conferința Internațională POLCOM2024, 20-23 noiembrie 2024, București, Romania, Conferință WoS.

### BIBLIOGRAFIE

- [1] Davis, J.R.E., Handbook of Thermal Spray Technology. Materials Park, OH: ASM International, 2004, ISBN 978-0-87170-795-6.
- [2] E. Lugscheider, C.B., P. Eckert, U. Eritt, Modeling of the APS plasma spray process. Materials Science Institute, Aachen University of Technology, Jülicher StraJe, D-52070 Aachen, Germany: p. 342 - 352. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(96\)00068-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(96)00068-7)
- [3] B. Fotovvati, N.N., A. Dehghanghadikolaei, On coating techniques for surface protection: a review. J. Manuf. Mater. Process 3, 2019. 22. <https://doi.org/10.3390/jmmp3010028>
- [4] R. Gonzalez, H.A., A. Lopera, P. Mertiny, A. McDonald, A review of thermal spray metallization of polymer-based structures. J. Therm. Spray. Technol., 2016. 25: p. 897–919. DOI: 10.1007/s11666-016-0415-7
- [5] Y. Shacham-Diamand, T.O., Y. Okinaka, A. Sugiyama, V. Dubin, 30 Years of electroless plating for semiconductor and polymer micro-systems. Microelectron. Eng., 2015. 132: p. 35–45, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.09.003>
- [6] Ghosh, S., Electroless copper deposition: a critical review. Thin Solid Films, 2019. 669: p. 641–658. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.016>
- [7] E. Petrovicova, L.S.S., Thermal spraying of polymers. Int. Mater. Rev., 2002 47: p. 169–190, <https://doi.org/10.1179/09506600222500656>
- [8] Polymers Market - Forecast (2020 - 2025), R.M., 2020. <https://www.researchandmarkets.com/reports/5021563/>.
- [9] R. Hsissou, R.S., Z. Benzekri, M. Hilali, M. Rafik, A. Elharfi, Polymer composite materials: a comprehensive review. Compos. Struct., 2021. 262, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>
- [10] J. Prucz, S.S., G. William, M. Shoukry, Lightweight Composite Materials for Heavy Duty Vehicles. West Virginia University, 2013, <https://doi.org/10.2172/1116021>
- [11] H.F. Brinson, L.C.B., Polymerization and classification, in: Polymer Engineering Science and Viscoelasticity. Springer, Boston, MA, 2008: p. 99–157, [https://doi.org/10.1007/978-0-387-73861-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-73861-1_3)
- [12] M.O. Mavukkandy, S.A.M., D.M. Warsinger, N. Dizge, S.W. Hasan, H. A. Arafat, Thin film deposition techniques for polymeric membranes – a review. J. Memb. Sci., 2020. 610, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118258>

- [13] A.A. Ferreira, F.J.G.S., A.G. Pinto, V.F.C. Sousa, , Characterization of thin chromium coatings produced by PVD sputtering for optical applications. *Coatings* 2021. 11: p. 1–20, <http://dx.doi.org/10.3390/coatings11020215>
- [14] Davis, J.R.E., *Handbook of Thermal Spray Technology*. Materials Park, OH: ASM International, 2004
- [15] Pawlowski, L., *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. Chichester: John Wiley & Sons, 2008.
- [16] Koivuluoto, H., *A Review of Thermally Sprayed Polymer Coatings*. J Therm Spray Tech, Springer publisher, 2022, <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01404-1>
- [17] N. Yu, R.J., M. Castelli, A. Bennett, J. Guo, C. Ma, F. Fang, Investigation of a plasma delivery system for optical figuring process, *Chinese Journal of Aeronautics*, 34(4), 518-525. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2020.08.028>
- [18] H. Zhou, A.B., M. Castelli, R. Jourdain, J. Guo, N. Yu, Design of a motorised plasma delivery system for ultra-precision large optical fabrication. *Int. J. Extrem. Manuf.*, 2020. 2: p. 045301, DOI:10.1088/2631-7990/abab49
- [19] S. Devaraj, B.A., M. Gibbons, A. McDonald, S. Chandra, Thermal spray deposition of aluminum and zinc coatings on thermoplastics. *Surf. Coat. Technol.*, 2020. 399: p. 126114, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126114>
- [20] A. Rezzoug, S.A., A. Kaci, M. Yandouzi, Thermal spray metallisation of carbon fibre reinforced polymer composites: effect of top surface modification on coating adhesion and mechanical properties. *Surf. Coat. Technol.*, 2018. 333: p. 13–23, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.10.06>
- [21] J. Voyer, P.S., M. Schreiber, Conducting flame-sprayed Al coatings on textile fabrics. *J. Therm. Spray. Technol.*, 2008. 17: p. 583–588, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-008-9213-1>
- [22] H. Singh, T.S.S., S.B.S. Kalsi, Cold spray technology: future of coating deposition processes. *Frat. Ed. Integrita Strutt.*, 2012. 22: p. 69–84, <http://dx.doi.org/10.3221/IGF-ESIS.22.08>
- [23] S. Kuroda, J.K., M. Watanabe, H. Katanoda, Warm spraying - a novel coating process based on high-velocity impact of solid particles. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2008. 9: p. 033002, <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/033002>
- [24] D. Zhang, P.H.S., D.G. McCartney, Cold gas dynamic spraying of aluminum: the role of substrate characteristics in deposit formation. *J. Therm. Spray. Technol.*, 2005. 14 p. 109–116, <http://dx.doi.org/10.1361/10599630522666>
- [25] J. Affi, H.O., M. Yamada, M. Fukumoto, Fabrication of aluminum coating onto CFRP substrate by cold spray. *Mater. Trans.*, 2011. 52: p. 1759–1763, <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.T-M201180>
- [26] H. Bin Lee, T.J.L., C.Y. Lee, Corrosion of high-velocity-oxygen-fuel (HVOF) sprayed non-crystalline alloy coating in marine environment. *Surf. Coat. Technol.*, 2021. 409: p. 126896, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126896>
- [27] L. Qiao, Y.W., S. Hong, J. Cheng, Z. Wei, Influence of the high-velocity oxygen-fuel spray parameters on the porosity and corrosion resistance of iron-based amorphous coatings, 2019. 366: p. 296–302, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.046>
- [28] N. Yu, Y.Y., R. Jourdain, M. Gourma, A. Bennett, F. Fang, Design and optimization of plasma jet nozzles based on computational fluid dynamics. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2020. 108: p. 2559–2568, <https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-020-05568-4>
- [29] N. Yu, R.J., M. Gourma, P. Shore, Analysis of De-Laval nozzle designs employed for plasma figuring of surfaces. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2016. 87: p. 735–745, <https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-016-8502-y>
- [30] T. Schmidt, F.G.a., H. Assadi, H. Kreye, Development of a generalized parameter window for cold spray deposition. *Acta Mater.*, 2006. 54: p. 729–742, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2005.10.005>
- [31] Ruslan Melentiev, A.Y., Ran Tao, Todor Vuchkov, Gilles Lubineau, Metallization of polymers and composites: State-of-the-art approaches, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110958>
- [32] Sampath, S., Thermal spray applications in electronics and sensors: Past, present, and future. *J Therm Spray Technol*, 2010. 19: p. 921–949, DOI: 10.1007/s11666-010-9475-2
- [33] Ruslan Melentiev, N.Y., Gilles Lubineau, Polymer metallization via cold spray additive manufacturing: A review of process control, coating qualities, and prospective applications, November 2021 *Additive Manufacturing* 48:102459 <http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2021.102459>
- [34] H. Che, P.V., S. Yue, , Investigation of cold spray on polymers by single particle impact experiments. *J. Therm. Spray. Technol.*, 2018. 28: p. 135–143, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-018-0801-4>
- [35] R. Ghelichi, M.G., Coating by the Cold Spray Process: a state of the art. *Frat. Ed. Integrita ` Strutt.* , 2009. 8: p. 30–44, <http://dx.doi.org/10.3221/IGF-ESIS.08.03>
- [36] H. Che, X.C., P. Vo, S. Yue, Metallization of various polymers by cold spray. *J. Therm. Spray. Technol.*, 2018. 27: p. 169–178, <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0663-1>

- [37] A. Ganesan, M.Y., M. Fukumoto, The effect of CFRP surface treatment on the splat morphology and coating adhesion strength. *J Therm Spray Technol* 2014. 23: p. 236–244, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-013-0003-z>
- [38] H. Che, M.G.e., P.S.M. Rajesh, J.E. Klemberg-Sapieha, F. Sirois, D. Therriault, S. Yue, Metallization of carbon fiber reinforced polymers for lightning strike protection. *J. Mater. Eng. Perform.*, 2018. 27: p. 5205–5211, DOI: 10.1007/s11665-018-3609-y
- [39] M. Gardon, A.L., M. Torrell, S. Dosta, J. Fern'andez, J.M. Guilemany, Cold Gas Spray Titanium coatings onto a biocompatible polymer *Mater. Lett.*, 2013. 106: p. 97–99, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.04.115>
- [40] R. Lupoi, W.O.N., Deposition of metallic coatings on polymer surfaces using cold spray. *Surf. Coat. Technol.*, 2010. 205: p. 2167–2173, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.128>
- [41] Villafuerte, J., Modern cold spray: materials, process, and applications. *Mod. Cold Spray. Mater. Process. Appl.*, 2015: p. 1–429, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-16772-5>
- [42] Hanqing Che, X.C., Phuong Vo, Stephen Yue, Metallization of Various Polymers by Cold Spray, *J Therm Spray Tech* (2018) 27:169–178, <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0663-1>
- [43] R.N. Raoelison, C.V., H. Liao, Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: deposit possibilities, technological solutions and viable applications. *Mater. Des.*, 2017. 133: p. 266–287, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.067>
- [44] A.S. Perna, A.V., A. Astarita, L. Boccarusso, L. Carrino, M. Durante, R. Sansone, Manufacturing of a Metal Matrix Composite Coating on a Polymer Matrix Composite Through Cold Gas Dynamic Spray Technique, February 2019 *Journal of Materials Engineering and Performance* 28(5), DOI:10.1007/s11665-019-03914-6
- [45] X. Chu, H.C., S. Yue, Understanding the cold spray deposition characteristics of mixed metal powders. *MRS Adv.*, 2019. 4: p. 2989–2995, <http://dx.doi.org/10.1557/adv.2019.418>
- [46] H. Che, X.C., P. Vo, S. Yue, Cold spray of mixed metal powders on carbon fibre reinforced polymers. *Surf. Coat. Technol.*, 2017. 329: p. 232–243, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.052>
- [47] V. Bortolussi, F.B., A. Chesnaud, M. Jeandin, M. Faessel, B. Figliuzzi, F. Willot, K. Roche, G. Surdon, Cold spray of metal-polymer composite coatings onto Carbon Fiber-Reinforced Polymer (CFRP). *Proc. Int. Therm. Spray Conf.*, 2016. 1: p. 437–443.
- [48] T. Stoltenhoff, H.K., H.J. Richter, An analysis of the Cold Spray Process and its Coatings. *J. Therm. Spray Tech*, 2002. 11: p. 542–550, <http://dx.doi.org/10.1361/105996302770348682>
- [49] H. Koivuluoto, P.V., Effect of powder type and composition on structure and mechanical properties of Cu+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings prepared by using low-pressure cold spray process. *J. Therm. Spray. Technol.*, 2010. 19: p. 1081–1092, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-010-9491-2>
- [50] M.R. Rokni, P.F., C.A. Widener, S.R. Nutt, Depositing al-based metallic coatings onto polymer substrates by cold spray. *J. Therm. Spray. Technol.*, 2019. 28: p. 1699–1708, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-019-00911-y>
- [51] H. Che, P.V.s.S.Y., Metallization of Carbon Fibre Reinforced Polymers by Cold Spray. *Surf. Coat. Technol.*, 2017. 313: p. 236–247, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.083>
- [52] R.C. Dykhuizen and M.F. Smith, Gas Dynamic Principles of Cold Spray. *J. Therm. Spray Tech.*, 1998. 7: p. 205–212, <http://dx.doi.org/10.1361/105996398770350945>
- [53] X.L. Zhou, A.F.C., J.C. Liu, X.K. Wu, and J.S. Zhang, Preparation of Metallic Coatings on Polymer Matrix Composites by Cold Spray. *Surf. Coat. Technol.*, 2011. 206: p. 132–136, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.005>
- [54] A. Ganesan, M.Y.s.M.F., Cold Spray Coating Deposition Mechanism on the Thermoplastic and Thermosetting Polymer Substrates. *J. Therm. Spray Tech*, 2013. 22: p. 1275–1282, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-013-9984-x>
- [55] Chen, C., Xie, Y., Yan, X., Huang, C., Deng, S., Ren, Z., & Liao, H. (2018). Metallization of polyether ether ketone (PEEK) by copper coating via cold spray. *Journal of Materials Processing Technology*, 252, 421–428. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.10.031>
- [56] Alexandre Garcia, T.B., Pascal Viel, Alice Mesnage, Pascale Jegou, Fabien Nekelson, Sebastien Roussel, Serge Palacin, ABS Polymer Electroless Plating through a One-Step Poly(acrylic acid) Covalent Grafting, *ACS Appl Mater Interfaces*. 2010 Apr;2(4):1177–83. doi: 10.1021/am1000163.
- [57] G.R. Johnson, W.H.C., A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures. *Proceedings of the 7th International Symposium on Ballistics*, The Hague, The Netherlands, 1983: p. 541–547.
- [58] H. Assadi, H.K., F. Gärtner, T. Klassen, Cold spraying — a materials perspective. *Acta Mater.*, 2016. 116: p. 382–407, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.034>
- [59] P.C. King, A.J.P., S. Horne, R. de Nys, S. Gulizia, M.Z. Jahedi, Embedment of copper particles into polymers by cold spray. *Surf. Coat. Technol.*, 2013. 216: p. 60–67, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.023>
- [60] K. Kong, R.J.D., R.J. Young, S.J. Eichhorn, Molecular and crystal deformation in poly (aryl ether ether ketone) fibers. *Macromolecules*, 2008. 41: p. 7519–7524, <http://dx.doi.org/10.1021/ma801402w>

- [61] Rija Nirina Raoelison, L.L.K., Sophie Costil, Cold spray coating of PEEK surface by copper deposition: Interfacial adhesion at high deposition efficiency and bonding strength, May 2019, DOI:10.31399/asm.cp.itsc2019p0557, Conference: ITSC2019
- [62] M. Fukumoto, M.M., M. Yamada, E. Yamaguchi, Deposition behavior of copper fine particles onto flat substrate surface in cold spraying. *J. Therm. Spray Technol.*, 2010. 19: p. 89–94, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-009-9426-y>
- [63] F. Meng, D.H., Y. Gao, S. Yue, J. Song, Cold-spray bonding mechanisms and deposition efficiency prediction for particle/substrate with distinct deformability. *Mater. Des.*, 2016. 109: p. 503–510, DOI: 10.1016/j.matdes.2016.07.103
- [64] G. Bae, Y.X., S. Kumar, K. Kang, C. Lee, General aspects of interface bonding in kinetic sprayed coatings. *Acta Mater.*, 2008. 56(17): p. 4858–4868, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2008.06.003>
- [65] Aleksandra Małachowska, M.W., Łukasz Konat, Tomasz Piwowarczyk, Lech Pawłowski, Andrzej Ambroziak, Mateusz Stachowicz, Possibility of spraying of copper coatings on polyamide 6 with low pressure cold spray method, February 2024 *Journal of Thermal Spray Technology* 33(1), <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-024-01719-1>
- [66] H. Assadi, F.G., T. Stoltenhoff, H. Kreye, Bonding mechanism in cold gas spraying. *Acta Mater.*, 2003. 51: p. 4379–4394, [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00274-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00274-X)
- [67] M. Grujicic, C.Z., W. DeRosset, D. Helfrich, Flow analysis and nozzle-shape optimization for the cold-gas dynamic-spray process. *Mater. Des.*, 2004. 25: p. 681–688, <http://dx.doi.org/10.1243/095440503771909980>
- [68] T. Hussain, D.G.M., P.H. Shipway, D. Zhang, Bonding Mechanisms in Cold Spraying: The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components. *J. Therm. Spray Technol.*, 2009. 18: p. 364–379, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-009-9298-1>
- [69] A. Ganesan, J.A., M. Yamada, M. Fukumoto, Bonding behavior studies of cold sprayed copper coating on the PVC polymer substrate. *Surf. Coat. Technol.*, 2012. 207: p. 262–269, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.086>
- [70] P. Sudharshan Phani, D.S.R., S.V. Joshi, G. Sundararajan, Effect of Process Parameters and Heat Treatments on Properties of Cold Sprayed Copper Coatings. *J. Therm. Spray Technol.*, 2007. 16: p. 425–434, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-007-9048-1>
- [71] O., S., Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying process. *Surf Coat Technol.*, 2005. 190: p. 388–393, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.007>
- [72] Wang Y, L.C., Ohmori A., Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxyfuel sprayed coatings. *Thin Solid Films*, 2005. 485: p. 141–147, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.03.024>
- [73] Gonzalez R, M.A., Mertiny P., Effect of flame-sprayed Al–12Si coatings on the failure behaviour of pressurized fibre-reinforced composite tubes. *Polym Test*, 2013. 32: p. 1522–1528, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.10.002>
- [74] Liu A, G.M., Zhao M, et al., Arc sprayed erosion-resistant coating for carbon fiber reinforced polymer matrix composite substrates, *Surf Coat Technol.*, 2006. 200: p. 3073–3077, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.042>
- [75] Nourouzi S, A.M., Salimijazi HR., Parametric study of residual stresses in HVOF thermally spray, January 2014 *Materials and Manufacturing Processes* 29:1117, <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.921696>
- [76] Li D, Y.C., Acidic electroless copper deposition on aluminum-seeded ABS plastics. *Surf Coat Technol.*, 2009. 203(23): p. 3559–3568, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.05.026>
- [77] Domenech SC, L.E., Drago V, De Lima JC, Borges NG, Avila AOV, Soldi V., Electroless plating of nickel–phosphorous on surface-modified poly (ethylene terephthalate) films. *Appl Surf Sci.*, 2003. 220(1): p. 238–250, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00815-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00815-8)
- [78] Sushanta Kumar Sahoo, A.K.S., Siba Sankar Mahapatra, Environmental friendly electroless copper metallization on FDM build ABS parts, October 2017 *International Journal of Plastics Technology* 21(2):1-16, <http://dx.doi.org/10.1007/s12588-017-9185-4>
- [79] Piotr Rytlewski, B.J., Tomasz Karasiewicz, Piotr Augustyn, Daniel Kaczor, Rafał Malinowski, Krzysztof Szablinski, Marcin Mazurkiewicz, Krzysztof Moraczewski, Copper Filled Poly(Acrylonitrile-co-Butadiene-co-Styrene) Composites for Laser-Assisted Selective Metallization, *MDPI Journals Materials* Volume 13 Issue 10 10.3390/ma13102224, <https://doi.org/10.3390/ma13102224>
- [80] Blom, H., Yeh, R., Wojnarowski, R., Ling, M., Detection of degradation of ABS materials via DSC. *Acta Mater.*, 2006. 442: p. 64–66, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2006.01.015>
- [81] Bair, H.E.B., D.J.; Kelleher, P.G., The Effects of Light and Heat on the Rubber Content and Impact Strength of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene. *Polym. Eng. Sci.*, 1980. 20: p. 995–1001 DOI: 10.1295/polymj.26.33.
- [82] Suzuki, M., Wilkie, C., The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR. *Polym. Degrad. Stab.*, 1995. 47: p. 217–221, [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)00122-O](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)00122-O)

- [83] Ghaemy, M., Scott, G., Photo and thermal oxidation of ABS: Correlation of loss of impact strength with degradation of the rubber component. *Polym. Degrad. Stab.*, 1981. 3: p. 233–242, *Materials* 2020, 13, 2224; doi:10.3390/ma13102224
- [84] Wolkowicz, M.D., Gagga, S.K., Effect of thermal aging on impact strength acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) terpolymer, 01 Jun 1981 - *Polymer Engineering and Science* - Vol. 1, <https://doi.org/10.1002/PEN.760210910>
- [85] Pawlowski, L., *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. Chichester: John Wiley & Sons, 14 March 2008, Print ISBN:9780471490494 |Online ISBN:9780470754085, DOI:10.1002/9780470754085
- [86] Kim, K.K., W., Effect of Heat Treatment on Microstructure and Thermal Conductivity of Thermal Barrier Coating, School of Mechanical Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Korea *Materials*, 2021. 14, <https://doi.org/10.3390/ma14247801>
- [87] <https://www.avweld.com.au/thermal-spray/> accesat la data de 18.02.2024
- [88] G. Sun, X.H., J. Jiang, S. Yue, Parametric study of Al and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic coatings deposited by air plasma spray onto polymer substrate. *Appl. Surf. Sci.*, 2011. 257: p. 7864 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.057>
- [89] A. Ganesan, J.A., M. Yamada, M. Fukumoto, Bonding behavior studies of cold sprayed copper coating on the PVC polymer substrate. *Surf. Coat. Technol.*, 2012. 207: p. 262–269, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.086>
- [90] Grill, A., *Polymeric Materials for Electronic and Photonic Applications*. New York: Materials Science and Technology March Academic Press., 1986. 207(2), <https://doi.org/10.1201/9781351075909>
- [91] O'Neill, R.L.s.W., Deposition of Metallic Coatings on Polymer Surfaces Using Cold Spray. *Surf. Coat. Technol.*, 2010. 205(7): p. 2167–2173, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.128>
- [92] Wenzhi Huang, X.G., Ling Zhuh, Fabrication and property of novel double-layer coating deposited on polyimide matrix composites by atmospheric plasma spraying. *Ceramics International* 2018. 44: p. 5473–5485, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.181>
- [93] King, R.B., Elastic analysis of some punch problems for a layered medium. *Int. J. Solids Struct.*, 1987. 23: p. 1657–1664, [https://doi.org/10.1016/0020-7683\(87\)90116-8](https://doi.org/10.1016/0020-7683(87)90116-8)
- [94] R. Saha, W.D.N., Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Mater.*, 2002. 50: p. 23–38, [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00328-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00328-7)
- [95] S. Chen, J.X., J. Huang, X. Zhao, Microstructures and properties of doubleceramic-layer thermal barrier coatings of La<sub>2</sub>(Zr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/8YSZ made by atmospheric plasma spraying. *Appl. Surf. Sci.*, 2015. 340: p. 173–181, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.173>
- [96] P.C. King, A.J.P., S. Horne, R. de Nys, S. Gulizia, M.Z. Jahedi, Embedment of copper particles into polymers by cold spray. *Surf. Coat. Technol.*, 2013. 216: p. 60–67, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.023>
- [97] W. Huang, Y.Z., X. Fan, X. Meng, Y. Wang, X. Cai, X. Cao, Z. Wang, Effect of bond coats on thermal shock resistance of thermal barrier coatings deposited onto polymer matrix composites via air plasma spray process. *J. Therm. Spray. Technol.*, 2013. 22: p. 918.
- [98] W. Huang, H.C., Y. Zhou., Oxidation behavior of plasma-sprayed stabilized zirconia/Al coated polymer matrix composites. *RSC Adv.*, 2015. 5: p. 72331, <https://doi.org/10.1039/C5RA11270B>
- [99] Koivuluoto, H., A Review of Thermally Sprayed Polymer Coatings, *J Therm Spray Tech*, Springer publisher, 2022, <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01404-1>
- [100] Daniel Dragomir-Stanciu, C.O., Gelu Ianuș, Ionuț Vasile Crișmaru, Study of the Influence of Ceramic Thermal Coating on the Mechanical Resistance of the Blades of Aircraft Engines. *Procedia Technology*, 2014. 12: p. 329–333, <http://dx.doi.org/10.1016/j.protcy.2013.12.494>
- [101] <https://www.raise3d.com/filaments/>, Accesat la data de 16.09.2024.
- [102] <https://fiberlogy.com/en/fiberlogy-filaments>, Accesat la data de 16.09.2024.
- [103] Berce, P., Tehnologii de fabricație prin adăugare de material și aplicațiile lor. Editura Academiei Române, București, România, 2014, *International Journal of Materials Mechanics and Manufacturing* 6(3):187–190, DOI:10.18178/ijmmm.2018.6.3.373
- [104] O.S.Carneiro, A.F.S., R.Gomes., Fused deposition modeling with polypropylene. *www.elsevier.com/locate/mat*, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.053>
- [105] <https://3dprintingindustry.com/3D-Printing-Industry-The-Authority-on-3D-Printing-&-Additive-Manufacturing> –accesat la data de 16.02.2023.
- [106] Steven Eric Zeltmann, N.G., Nektarios Georgios Tsoutsos, MichailManiatakos, JeyavijayanRajendran, Ramesh Karri, *Manufacturing and Security Challenges in 3D Printing*. The Minerals, Metals & Materials Society, 2016. 68(7), <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-016-1937-7>
- [107] L. Novakova-Marcincinova and J. Novak-Marcincin, Testing of Materials for Rapid Prototyping Fused Deposition Modelling Technology World Academy of Science. *Engineering and Technology International Journal of Industrial and Manufacturing Engineering*, 2012. 6(10), ISNI:0000000091950263.

- [108] [https://www.3dprima.com/3d-printers-more/manufacturerr/raise3d/raise3d-pro2-plus\\_-accesat la data de 09.02.2023](https://www.3dprima.com/3d-printers-more/manufacturerr/raise3d/raise3d-pro2-plus_-accesat la data de 09.02.2023).
- [109] <https://shop.raise3d.com/products/pro2-plus-3d-printer>, A.l.d.d.
- [110] <https://shop.raise3d.com/products/pro2-plus-3d-printer>, Accesat la data de 09.02.2023.
- [111] Oerlikon Metco–Materials and Surface Solutions. Available online: <https://www.oerlikon.com/metco/en/> accesat la data de 25.09.2024.
- [112] B. Fotovvati, N.N., A. Dehghanghadikolaie, On coating techniques for surface protection: a review. J. Manuf. Mater. Process, 2019. 3(22), <https://doi.org/10.3390/jmmp3010028>
- [113] E. Lugscheider', C.B., P. Eckert, U. Eritt, Modeling of the APS plasma spray process. Materials Science Institute, Aachen University of Technology, Jillicher StraJe, D-52070 Aachen, Germany: p. 342 - 3.52, [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(96\)00068-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(96)00068-7)
- [114] Y. Shacham-Diamand, T.O., Y. Okinaka, A. Sugiyama, V. Dubin, 30 Years of electroless plating for semiconductor and polymer micro-systems. Microelectron. Eng., 2015. 132: p. 35–45, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.09.003>
- [115] Ghosh, S., Electroless copper deposition: a critical review. Thin Solid Films, 2019. 669: p. 641–658, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.016>
- [116] Davis, J.R.E., Handbook of Thermal Spray Technology. Materials Park, OH: ASM International, 2004
- [117] Sagar Amin, H.P., A Review on Thermal Spray Coating Processes. International Journal of Current Trends in Engineering & Research (IJCTER), 2016. 2(4): p. 556 - 563.
- [118] Pawlowski, L., The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. Chichester: John Wiley & Sons, 2008, ISBN: 0-471-95253-2
- [119] Jackson, M., et al., ASM Metals Reference Book: A Handbook of Data About Metals and Metalworking. ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1981.
- [120] Schnick, T., Tondou, S., Peyre, P., Pawlowski, L., Steinhäuser, S., Wielage, B., Hofmann, U., & Bartnicki, E., Laser Shock Processing of Al–SiC Composite Coatings. Journal of Thermal Spray Technology, 1999. 8(2): p. 296–300.
- [121] <https://www.thermic.co.th/thermal-spray-processes/powder-flame-spray/>, accesat la 15.06.2024.
- [122] <http://youtu.be/p1nRZIHmZOA>.
- [123] Pawlowski, L. (1995). The science and engineering of thermal spray coatings. John Wiley & Sons Ltd. ISBN: 978-0-471-95253-4
- [124] I. A. Alnaser, M.Y., R. Alfattani și T. Alamro, High-Temperature Corrosion of APS- and HVOF-Coated Nickel-Based Super Alloy under Air Oxidation and Melted Salt Domains. Materials, 2021, <https://doi.org/10.3390/ma14185119>
- [125] G. Sundararajan, D.S.R., G. Sivakumar, and S. V. Joshi, Detonation Spray Coatings. in Encyclopedia of Tribology, eds. Q. J. Wan, [http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5\\_704](http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5_704)
- [126] <https://aptcoating.com/coating-services/d-gun/> accesat la data de 17.01.2024
- [127] <https://www.oerlikon.com/en/> accesat la data de 17.01.2024
- [128] P. L. Fauchais, J.V.R.H.ș.M.I.B., Wire Arc Spraying. in Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part, eds. Springer, US, Boston., 2014: p. 577, <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-68991-3>
- [129] <https://www.oerlikon.com/metco/en/solutions-technologies/technology/thermal-spraying-processes/atmospheric-plasma-spray/>.
- [130] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1b/Dlr-vakuumplasmaspritzanlage.JPG>.
- [131] <https://www.wisdommetals.com/service/plasma-spray-thermal-spray/>.
- [132] Ram Krishna, S.M., M. Barosh, M. Lyutyk, Radio Frequency Plasma Spheroidization of Alumina as a Feedstock Material for Ceramic 3D Printing. Journal of Materials Engineering and Performance, <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-024-09238-4>
- [133] <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/245-plasma-spray-coating-accesat la data de 14.10.2023>.
- [134] N. Huonnic, M.A., P. Mertiny, și A. McDonald, Deposition and Characterization of Flame-Sprayed Aluminum on Cured Glass and Basalt Fiber-Reinforced Epoxy Tubes. Surf. Coat. Technol., 2010. 205(3): p. 867-873, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.029>
- [135] Fauchais, P., Heberlein, J. V. R., & Boulos, M. I., Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part. New York: Springer, 2014, <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-68991-3>
- [136] Zhang, H., & Chen, Z., Thermal Spray Coatings: Theory. Design, and Applications. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2019.
- [137] J. Voyer, P.S., și Schreiber, Electrically Conductive Flame Sprayed Aluminum Coatings on Textile Substrates. International Thermal Spray Conference 2008, (Maastricht, Limburg), 2008: p. 818-823, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-008-9228-7>
- [138] Badea Constantina, C.S., Andrei Cristian, Depunerile prin pulverizare termica si aplicatiile acestora (2015). Lucrare prezentată la Sesiunea de Comunicări Științifice a Facultății de Ingineria și Managementul Sistemelor Tehnologice, Universitatea Politehnica din București.

- [139] Lungu Sergiu, M.S., Antonescu Ion, Paraschiv Dragos, Rotariu Constantin, Bădănac Ana, Popa Sorin, și Munteanu Camelia Elena, Cercetări privind organele active ale mașinilor agricole pentru durabilitatea creșterii-Mecanică aplicată și materiale, 2015. 809-810: p. 634-639.
- [140] Mărguță, A., Contribuții privind acoperirea cu particule ceramice a pieselor obținute din biopolimeri-teză doctorat. Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași-Facultatea de Construcții de Mașini și Management Industrial Departamentul de Tehnologia Construcțiilor de Mașini)-Conducător de doctorat-Prof. univ. dr. ing. ec. Dumitru NEDELCU, 2022.
- [141] <https://labsarena.com/product/cetr-umt-2mt/-accesat la data de 10.02.2023>.
- [142] <https://analyzing-testing.netzsch.com-accesat la data de 10.02.2023>.
- [143] <https://www.utoledo.edu/engineering/cmsc/instruments/quanta200.html-accesat la data de 10.02.2023>.
- [144] Deleanu L, G.C., Bratcu O, Andrei G, X-Ray Diffractometry on polymeric Tribolayers. Advanced Composites Materials Engineering, 2008.
- [145] <http://made.uniroma2.it/facilities-services/x-ray-diffractometry-accesat 10.02.2023>.
- [146] <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/blog/2022/60-years-of-netzsch-geratebau-the-development-of-differential-scanning-calorimetry-accesat la 10.02.2023>.
- [147] Mazurchevici, S.-N.M., A.; Istrate, B.; Benchea, M.; Boca, M.; Nedelcu, D, *Improvements of Arboblend V2 Nature Characteristics through Depositing Thin Ceramic Layers*. Polymers, 2021. **13**: p. 3765.
- [148] Andrei-Danut Mazurchevici, D.N., *Contributii la studiul procesului de printare 3D a materialelor biodegradabile (Contributions to the study of the 3D printing process of biodegradable materials)*. PIM Publishing House, 2020: p. 155-158.
- [149] A.-D. Mazurchevici, R.I.P., C. Carausu, S.-N. Mazurchevici, D. Nedelcu, , *Advances in Manufacturing Processes. Lecture Notes in Mechanical Engineering*, H.K. Dave, D. Nedelcu (eds). Springer, Singapore, 2021.
- [150] Oerlikon Metco-Materials and Surface Solutions. Disponibil online: [https://www.oerlikon.com/metco/en/\(25/10/2024\)](https://www.oerlikon.com/metco/en/(25/10/2024)).
- [151] Oerlikon Metco-Materials and Surface Solutions. Available online: [https://www.oerlikon.com/metco/en/\(25/09/2024\)](https://www.oerlikon.com/metco/en/(25/09/2024)).
- [152] S.-N. Mazurchevici, B.P., B. Istrate, A.-D. Mazurchevici, V. Carlescu, C. Carausu, D. Nedelcu, *Materiale Plastice*. 2020. **57**(2): p. 215-227.
- [153] S.-N. Mazurchevici, A.-D.M., D. Nedelcu, 2020. *Materials*, 1819. **13**(8).
- [154] Mazurchevici, S.-N.P., B.; Istrate, B.; Mazurchevici, A.-D.; Carlescu, V.; Carausu, C.; Nedelcu, D, *Technological parameters effects on mechanical properties of biodegradable materials using FDM*. *Materiale Plastice*, 2020. **57**(2): p. 215-227.
- [155] Matthias Wagner, C.H.V.G.C.K., *Analiza termică în practică, aspecte fundamentale*. Tehnologie și inginerie, 2017.
- [156] X. Chu, H.C., S. Yue, , *Understanding the cold spray deposition characteristics of mixed metal powders*. *MRS Adv.* , 2019. **4**: p. 2989–2995.
- [157] J. Prucz, S.S., G. William, M. Shoukry, *Lightweight Composite Materials for Heavy Duty Vehicles*. West Virginia University, 2013.
- [158] Sameni, J.K., S.; Rosa, D.d.S.; Leao, A.; Sain, M., *Thermal Characteristics of Lignin Residue from Industrial Processes*. *BioResources*, 2014. **9**: p. 725-737.
- [159] Benwood, C.A., A.; Andrzejewski, J.; Misra, M.; Mohanty, A.K. , *Îmbunătățirea rezistenței la impact și a rezistenței la căldură a modelelor imprimate 3D: Corelații între structură, proprietate și procesare în timpul modelării prin depunere fuzionată (FDM) a poli(acidului lactic)*. *ACS Omega* 2018. **3**: p. 4400-4411.
- [160] Lloyd, M.A.P., G.E.; Simpson, G.H.; Duncan, L.L.; King, DP.; Fu Yigang, P.; Brian, O.; Brock, P. S.; Pratt, C, *Acta Crystallographica Section B*. 2007. **63**: p. 433 - 447.
- [161] Romming, C.H., V.; Gjonnes, J., *Acta Crystallographica Section B*. 1994. **50**: p. 307 - 312.
- [162] Fernandez-Martinez, A.T., V.; Roman-Ross, G.; Cuello, G. J.; Daniels, J. E.; Ayora, C, *American Mineralogist*. 2010. **95**: p. 1312 - 1322.
- [163] Ollivier, B.R., R.; Lacorre, P.; Massiot, D.; Ferey, G., *Journal of Materials Chemistry*. 1997. **7**: p. 1049 - 1056.
- [164] Clarke, S.R., O.J.; Williams, G.R., *Chemical Communications* 2006.
- [165] Meetsma, A.d.B., J. L.; van Smaalen, S. , *Journal of Solid State Chemistry*. 1989. **83**: p. 370 - 372.
- [166] Woodward, P.M.S., E.; Karen, P., *Journal of the American Chemical Society*. 2003. **125**: p. 8889 - 8899.
- [167] Woodward, P. M., Karen, P., & Sleight, A. W. (2003). *Inorganic Chemistry*, 42(4), 1121-1129. <https://doi.org/10.1021/ic0204997>
- [168] Wyckoff, R. W. G. (1963). *Crystal Structures*, 1(2), 290-295. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-08349-4>