

Universitatea Politehnica Timișoara

Rezumat

**Influența adaosului de hBN asupra proprietăților straturilor cermet pe bază de
 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$**

Teza de doctorat

2025

Doctorand: Julian Eßler

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Ing. Ion-Dragoș Uțu

Departamentul: Ingineria materialelor

Conținut

Lista de abrevieri	2
1 Introducere	3
2 Stadiul actual al științei și tehnologiei.....	4
3 Metodologie și aparatură.....	6
4 Rezultate și discuții	8
5 Concluzie generală, contribuții viitoare și personale	17
Bibliografie.....	19

Lista de abrevieri

BSE	Electroni retrodifuzați
CLSM	Microscopie confocală cu scanare laser
EDX	Spectroscopie cu dispersie de raze X
E-Modul	Modulul de elasticitate
hBN	Nitrură hexagonală de bor
HVOF	Pulverizare în flacăra de oxigen cu viteză ridicată
PFS	Pulverizare cu flacără
SEM	Microscopie electronică cu baleiaj

1 Introducere

În industrie, suprafețele componentelor sunt adesea modificate sau acoperite pentru a îmbunătăți rezistența la uzură și coroziune. Dintre numeroasele opțiuni, pulverizarea termică oferă mai multe avantaje. În cadrul acestei metode, un material de bază relativ ductil poate fi utilizat ca substrat, care este apoi acoperit cu un strat compozit de tip cermet, de exemplu, care poate atinge o duritate de peste 1000 HV [1, 2].

Un exemplu clasic de acoperire cu cermet (ceramic și metalic) este acoperirea $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. De obicei, acestea sunt aplicate prin pulverizare HVOF (High-Velocity-Oxygen-Fuel). Componenta Cr_3C_2 asigură rezistența la uzare, iar conținutul de NiCr reprezintă liantul metalic fiind componenta mai moale. Acest tip de acoperire și-a găsit originea în industrie ca înlocuitor al acoperirilor de crom dur, dăunătoare sănătății [3-5].

Acoperirile $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ sunt cunoscute în primul rând pentru rezistența lor excelentă la uzare și coroziune, iar acești factori sunt influențați de creșterea temperaturii datorată frecării în timpul funcționării și de uzura mecanică asociată. Prin urmare, este important să se îmbunătățească continuu proprietățile acestor acoperiri. O modalitate de îmbunătățire a proprietăților de rezistență la uzare poate fi realizată prin adăugarea de nitrură de bor hexagonală (hBN). Aceasta poate îmbunătăți comportamentul în funcționare pe uscat al acestor sisteme de acoperire, ceea ce, la rândul său, afectează pozitiv proprietățile de funcționare în condiții de urgență; lucru care se datorează structurii bidimensionale a hBN. În plus, hBN posedă, de asemenea, o rezistență excelentă la oxidare și conductivitate termică.

În cadrul acestei teze de doctorat, compoziția stratului de acoperire va fi modificată prin adăugarea de hBN la pulberea de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ utilizată în mod tradițional, iar efectul acesteia asupra proprietăților de uzare și a conductivității termice va fi analizat. Acoperirile standard pulverizate termic vor fi comparate cu acoperirile modificate cu hBN ca referință.

Pentru a pune în aplicare acest lucru, a trebuit să fie dezvoltat un amestec stabil de pulberi care să poată fi pulverizat termic. Aspectele importante au inclus omogenitatea amestecului, ajustarea conținutului de hBN, alimentabilitatea pulberii și un proces de amestecare simplu. Straturile au fost depuse prin procesele de pulverizare cu flacără și HVOF. Pulverizarea cu flacără oferă o rată ridicată de depunere și minimizează segregarea, în timp ce HVOF produce acoperiri deosebit de dense și înglobează bine particulele de hBN. Metodele pe bază de sârmă au fost excluse deoarece nu sunt compatibile cu hBN. Figura 1-1 de mai jos prezintă schema de implementare.

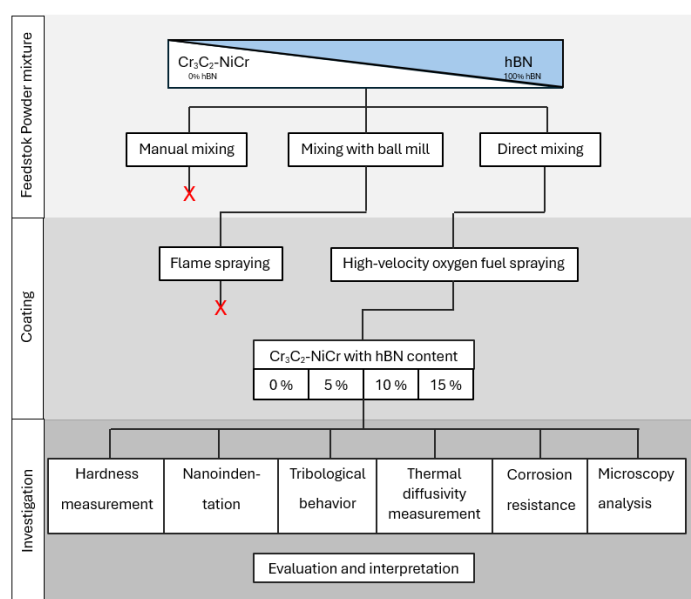


Figura 1-1 : Procedura de aplicare a unui strat de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/hBN}$

Nu toate abordările au condus la o punere în aplicare reușită și au fost urmărite doar până la etapa de punere în aplicare fezabilă (marcată cu un "X" roșu). După aplicarea cu succes a acoperirii prin procedeul HVOF, conținutul de hBN din acoperire a fost modificat. Limitele au fost determinate de conținutul maxim de hBN la care procesul a asigurat în continuare o depunere de strat suficientă, iar acoperirea a avut aderență bună la substrat.

2 Stadiul actual al științei și tehnologiei

Pulverizare termică:

Pulverizarea termică este un proces de depunere de straturi de acoperire care îmbunătățește proprietățile componentelor de bază din punct de vedere al rezistenței la uzură și coroziune, păstrând în același timp proprietățile caracteristice materialului de bază. De asemenea, este frecvent utilizată pentru repararea componentelor [3, 6].

În acest proces, un material alimentat continuu în pistolul de pulverizare, este încălzit și aplicat în stare topită pe suprafața materialului de bază. Substratul este doar ușor încălzit pentru a preveni topirea suprafeței și modificarea microstructurii. În funcție de proces și de proprietățile componentelor, grosimile stratului de acoperire pot varia de la 10 μm la câțiva milimetri [7, 8].

Înainte de procesul de acoperire, sunt necesare curățarea și pregătirea materialului de bază pentru a asigura o aderență optimă. Această procedură este specificată în DIN EN 13507:2018-10 [8]. Figura 2-1 ilustrează procesul de pregătire a suprafeței.

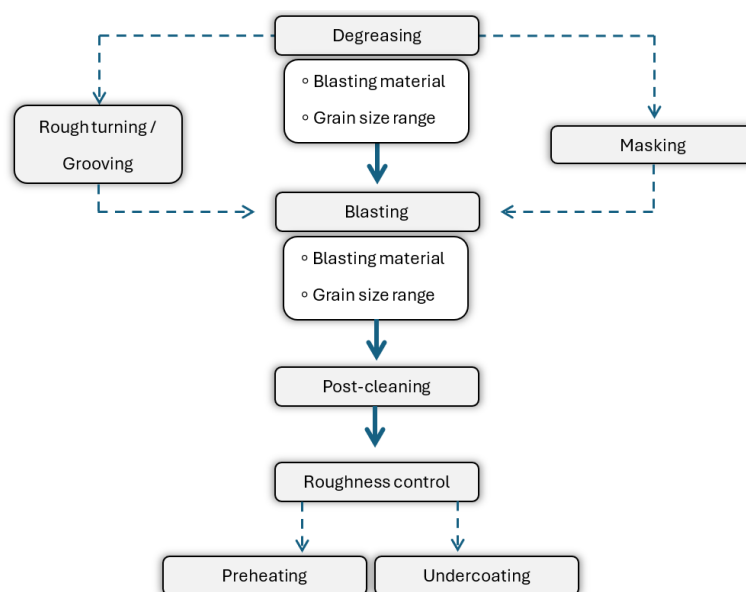


Figura 2-1 : Schema generală pentru pregătirea suprafeței substraturilor pentru pulverizare termică; Angelehnt an das Schema in DIN EN 13507 [8]

Pulverizarea termică este utilizată pentru acoperiri metalice, metal-ceramice, oxid-ceramice și polimerice. Materialele sunt prelucrate sub formă de sârme, tije, cordoane, pulberi și suspensii [7, 9]. Sunt adesea utilizate sisteme multistrat, în care un strat de legătură îmbunătățește aderența stratului superior. Un dezavantaj este porozitatea rămasă fără post-tratament. În plus, pot fi acoperite numai suprafețele liber accesibile. Figura 2-2 ilustrează clasificarea diferitelor procese de pulverizare termică în funcție de sursele lor de energie.

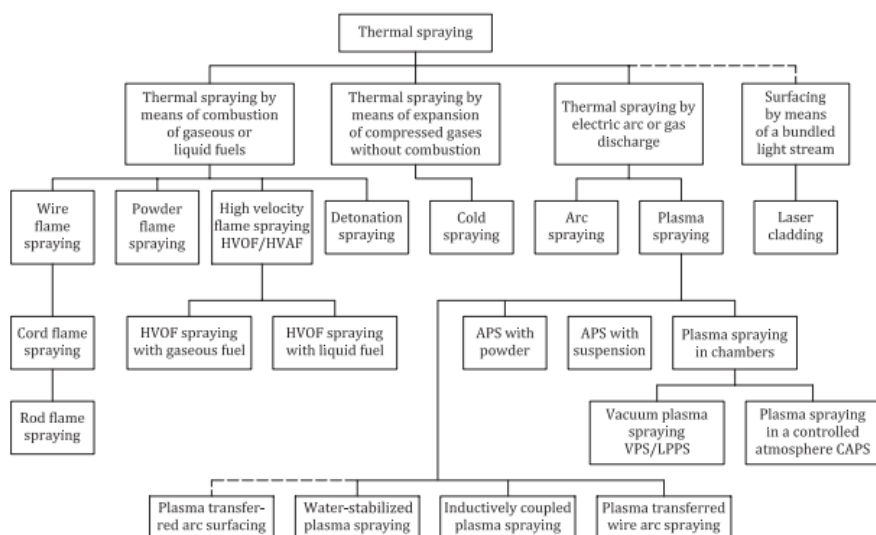


Figura 2-1 : Prezentare generală a diferitelor tehnologii de acoperire prin pulverizare termică [9]

La pulverizarea cu flacără, energia necesară este generată de o flacără de gaz combustibil-oxigen. Acetilenă, hidrogenul sau propanul sunt utilizate ca gaze combustibile, acetilenă fiind preferată datorită temperaturii ridicate a flăcării (până la 3160 °C). Materialul de depus este disponibil sub formă de sârmă, pulbere, tijă sau cordon, ceea ce conduce la diferite subcategorii de pulverizare cu flacără [10].

În cazul pulverizării cu flacără cu sârma, aceasta este introdusă continuu în flacără, topită și pulverizată pe substrat cu ajutorul aerului comprimat. Viteza particulelor poate ajunge până la 200 m/s. La pulverizarea cu flacără a pulberilor (PFS), materialul este aplicat la viteze mai mici de depunere (până la 50 m/s) [9-11].

La pulverizarea cu flacără de mare viteză (HVOF/HVAF), materialul de acoperire este aplicat la viteze de 500-700 m/s, rezultând acoperiri dense cu porozitate redusă (<1%) și aderență puternică. Sursa de energie este produsă prin arderea gazelor combustibile (de exemplu, propan, hidrogen) sau a kerosenului, ceea ce permite acoperiri și mai dense [9-11].

Acest proces este utilizat pe scară largă pentru acoperiri de protecție împotriva uzurii și coroziunii, în special cu WC-Co și $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Cercetările se concentrează pe optimizarea durabilității și a ratelor de depunere, care rămân de obicei sub 80% [12-17]. În timp ce rezistența la uzură și la coroziune sunt studiate pe larg datorită rolului lor critic în longevitatea componentelor, conductivitatea termică în straturile de cermet pulverizate termic a fost rareori investigată.

Acoperirile $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ prezintă duritate ridicată (aproximativ 900 HV0,3) și conductivitate termică adecvată, reducând cerințele de răcire. Aceste acoperiri sunt considerate etanșe la gaze (porozitate <1%) și oferă o rezistență la rupere mai bună decât acoperirile WC-Co, ceea ce duce la mai puține fisuri și la o rezistență semnificativ mai mare la temperatură 18-25].

La temperaturi ridicate, straturile $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ sunt avantajoase, deoarece rezistă la temperaturi de până la 900° C, în timp ce straturile pe bază de WC sunt limitate la aproximativ 450° C. În plus, acestea reprezintă o alternativă mai sigură la straturile WC-Co, deoarece cobaltul este periculos pentru sănătate. Acoperirile $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ oferă, de asemenea, o rezistență excelentă la coroziune și oxidare, chiar și în medii marine. Porozitatea acoperirilor influențează rezistența la coroziune - o porozitate mai mică duce la o durabilitate îmbunătățită [20, 26-29]. Un alt avantaj cheie este utilizarea lor frecventă ca înlocuitor pentru acoperiri WC-Co, în special în industriile cu reglementări stricte privind sănătatea și siguranța, cum ar fi industria alimentară [25, 30].

Aplicațiile acoperirilor $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ sunt diverse, incluzând discuri de frână, rotoare de pompe, aplicații hidraulice și zone care necesită o precizie dimensională ridicată și o uzare redusă a fitingurilor [19, 25, 31].

Aditivul selectat, nitrură hexagonală de bor (hBN), este utilizat ca lubrifiant solid pentru a îmbunătăți comportarea la uzare la temperatura camerei și la temperaturi ridicate ($400\text{-}800^\circ\text{C}$) [32-34]. Cu toate acestea, rolul său în îmbunătățirea conductivității termice este studiat mai puțin frecvent. Unele cercetări se concentrează pe rezistența hBN la substanțele chimice agresive [35-36].

Dimensiunea și concentrația particulelor de hBN influențează semnificativ comportamentul la uzare și formarea fisurilor în acoperiri. Un conținut mai mare de hBN reduce duritatea acoperirii, permițând particulelor lubrifiante să se integreze mai ușor în matrice. Cu toate acestea, dimensiunea sau conținutul excesiv de particule poate duce la fisurare și la neomogenitatea tensiunilor [37].

S-a observat că o cantitate mai mare de hBN cauzează probleme de aderență și o rată de depunere redusă. Un adaos maxim de 10 % procente masice de hBN este considerat optim, deoarece dincolo de acest prag, încorporarea hBN în strat devine dificilă [33, 37-39].

O provocare majoră în aplicarea acoperirilor pe bază de hBN este slaba sa umectare cu majoritatea materialelor de acoperire, ceea ce face dificilă depunerea ei prin pulverizare termică. Pulverizarea cu plasmă la viteză mare a fost considerată benefică pentru îmbunătățirea coeziunii acoperirii [40, 41].

Combinarea hBN cu acoperiri pe bază de Cr_3C_2 sau WC (aplicate prin HVOF) a arătat o reducere a coeficientului de frecare. Cu toate acestea, în timpul testelor de uzură, forțele de frecare determină adesea desprinderea particulelor de hBN [32]. Sunt urmărite două abordări pentru a spori aderența și a preveni separarea particulelor hBN: optimizarea preparării amestecului de pulbere sau ajustarea procesului de acoperire.

Măcinarea cu bile este utilizată pentru a îmbunătăți amestecarea hBN cu pulberea metalică, sporind coeziunea și ducând la proprietăți de acoperire mai bune [33]. Alternativ, poate fi utilizată o metodă de suspensie, deși aceasta crește semnificativ complexitatea controlului echipamentului [34].

Tehnicle comune de pulverizare termică pentru acoperiri cu hBN includ pulverizarea cu plasmă de mare viteză, pulverizarea în suspensie, pulverizarea la rece și pulverizarea cu aer și combustibil de mare viteză (HVOF) [32, 34, 37-42]. Deși HVOF este utilizat mai rar, acesta oferă o coeziune îmbunătățită datorită energiei cinetice ridicate a procesului [43].

3 Metodologie și aparatură

Deoarece testele anterioare au indicat că hBN s-ar putea separa de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ în timpul procesului de acoperire, au fost efectuate experimente preliminare pentru a aborda această problemă. Au fost selectate diverse metode de preparare a unui amestec de pulberi prelucrabile pe baza fezabilității și a succesului potențial pentru a permite viitoare aplicații la scară largă. În plus față de procesul HVOF, a fost luată în considerare și metoda PFS (pulverizare cu flacără a pulberilor), deoarece introduce pulberea direct deasupra pistolului de acoperire, ceea ce ar trebui să reducă separarea. Deși PFS nu este utilizată de obicei pentru acoperiri de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, a fost aleasă datorită acestui avantaj.

Tabelul 3-1 oferă o prezentare generală a metodelor de amestecare, subliniind avantajele și dezavantajele lor respective, împreună cu tehnica de acoperire aplicată ulterior.

Tabelul 3-1 : Prezentare generală a metodelor de amestecare a pulberilor

Metoda de amestecare a pulberilor	Teoretic (mecanism de lipire)	Metoda de aplicare	Avantaje și dezavantaje
Amestecare manuală	Forțele Van der Waal	HVOF / PFS	+ Proces simplu de amestecare + Volum de producție rapid - Forțe de legare reduse
Moară cu bile	Fixare mecanică	HVOF / PFS	- Proces complex de amestecare - Volum scăzut de producție + Proprietăți bune de legare
Amestecare manuală	aderenta	HVOF	+ Reglarea variabilă a compoziției o Efort ridicat, dar o singură dată, pentru conversia tehnologiei instalației - Cr ₃ C ₂ -NiCr servește drept liant pentru hBN, prin urmare proporția de hBN este mai strict limitată

Pentru a certifica pulberile amestecate, acestea au fost analizate vizual și ulterior depuse folosind metodele selectate. Ulterior, au fost efectuate analize de microscopie electronică cu baleiaj (SEM) pentru a evalua morfologia acoperirii, iar analiza de spectroscopie cu radiații X cu dispersie de energie (EDX) a fost utilizată pentru a identifica hBN în cadrul acoperirii. După o selecție inițială, cea mai promițătoare variantă de acoperire a fost optimizată în continuare.

Pentru acoperirile precalificate, au urmat investigații suplimentare, inclusiv teste de uzare prin frecare și evaluări ale rezistenței la coroziune. Tabelul 3-3 oferă o prezentare generală a echipamentelor utilizate și a aplicațiilor lor respective.

Tabelul 3-2 : Prezentare generală a echipamentelor și metodelor utilizate

Echipamente și metode	Utilizare
Camsizer X2 cu modulul X-Flow	Analiza dimensiunii particulelor pentru ajustarea parametrilor procesului
Sistemul PFS	Acoperirea materialului de bază
Sistem de acoperire de la GTV Verschleißschutz GmbH	Acoperirea materialului de bază
Struers GmbH Mașină de tăiat	Tăierea eșantioanelor
Presa de montaj a companiei Struers GmbH	Înglobarea probelor metalografice
Mașină de șlefuit și lustruit QPOL 250 A2-ECO a companiei ATM Qness GmbH	Șlefuirea și lustruirea probelor
Microscop confocal cu scanare laser VK-X260 al companiei Keyence Deutschland GmbH	Investigarea propagării fisurilor la interfață și măsurarea urmelor de uzare
Microscop electronic de scanare Sigma 300 VP compania Carl Zeiss Microscopy Deutschland GmbH	Examinarea microstructurii și a compoziției stratului
Analizor XRD X-Pert al companiei Philips GmbH	Analiza de fază
Dispozitiv universal de testare a durității de la KB Prüftechnik GmbH	Măsurarea durității HV1 și determinarea aderenței la interfață utilizând testul de duritate Brinell
Nanointentator / Nanodurimetru NHT3 von der Firma Anton Paar Germany GmbH	Determinarea modulului de elasticitate (E-modulus)
Dispozitiv Pin-on-Disc al companiei Anton Paar GmbH	Evaluarea uzurii prin alunecare
Dreielektroden-Zelle și Universalpotentiostaten PGZ 301	Măsurarea coroziunii (curbe de potențial cu densitate de curent)
Aparat laser flash - LFA 467 Hyperflash al companiei Netzsch-Gerätebau GmbH	Determinarea difuzivității termice

Ca material de bază, a fost selectat oțelul inoxidabil AISI 316L cu dimensiuni de 25 × 10 mm. Suprafața a fost degresată și sablată cu Al₂O₃. Pulberile utilizate sunt enumerate în tabelul 3-3.

Tabelul 3-3 : Date privind materiile prime sub formă de pulbere

Material	Producător	Distribuția predeterminată a dimensiunii particulelor [μm]	Densitate	Densitatea pulberii (densitatea aparentă)
Cr ₃ C ₂ -NiCr	GTV Verschleißschutz GmbH	+45/-15	-	2,7
nitrură de bor hexagonală	Henze Boron Nitride Products AG	+12/-8 (dimensiune medie)	2,25	0,4

Au fost depuse cu succes numai acoperiri din pulbere măcinată cu bile aplicată prin PFS sau prin procesul de amestecare directă (HVOF). Prin urmare, s-a atribuit următoarea denumire probelor enumerate în tabelele 3.4 și 3.5.

Tabelul 3-4 : Denumirea probelor acoperite cu HVOF

Numele eșantionului	ponderea relativă a hBN [-]	ponderea relativă a Cr₃C₂-NiCr [-]	Rata de alimentare hBN [g/min]	Rata de alimentare Cr₃C₂- NiCr [%/min]
0hBN-H	0	100	0	80
5hBN-H	5	95	4	76
10hBN-H	10	90	8	72
15hBN-H	15	85	12	68

Tabelul 3-5 : Denumirea probelor acoperite cu PFS

Numele eșantionului	Conținutul de hBN [g]	Conținutul de Cr₃C₂-NiCr [g]
0hBN-P	0,0	250,0
5hBN-P	12,5	237,5
10hBN-P	25,0	225,0
15hBN-P	37,5	212,5

4 Rezultate și discuții

Analiza particulelor a arătat că 80% din pulberea cermet cernută avea o dimensiune a particulelor cuprinsă între 20 și 43 μm, după cum indică valorile D10 și D90. Aceasta se aliniaza limitelor predefinite de +45/-15 μm. Numai Cr₃C₂-NiCr a fost analizat deoarece hBN a plutit în mediul de dispersie. Datorită fracției masice reduse (≤ 10%) de hBN în amestecul de pulberi, influența sa asupra parametrilor procesului a fost considerată neglijabilă.

Determinarea distribuției dimensionale a particulelor este esențială pentru optimizarea parametrilor procesului, precum și pentru asigurarea fluidității adecvate a pulberilor. Tubul de amestecare nu a reușit să producă un amestec de pulberi adecvat pentru metodele de acoperire, deoarece forțele Van der Waals au fost insuficiente pentru a lega împreună pulberile hBN și Cr₃C₂-NiCr. În procesul HVOF, cea mai mare parte a pulberii de hBN a rămas în furtunul de pulbere, ceea ce a condus la un flux de masă inconsistent care a făcut imposibilă

acoperirea. În PFS, separarea hBN și $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ a avut deja loc în timpul procesului de transfer.

Metoda de măcinare cu bile a dus la un amestec de pulberi semnificativ mai stabil. Sistemul PFS a aplicat cu succes amestecurile 0hBN-P, 5hBN-P și 10hBN-P. Cu toate acestea, la 15% hBN, fluiditatea pulberii a fost prea scăzută, împiedicând obținerea unei depuneri cu succes (rata de depunere $<10\text{ }\mu\text{m}$ după trei cicluri). Aplicarea HVOF nu a fost posibilă cu aceste amestecuri de pulberi, deoarece traseul lung de transport prin furtunul de alimentare de 2,5 m a cauzat segregare, similar cu problema observată la pulberea preparată în tubul de amestecare.

La procesul HVOF, s-a observat o alimentare întârziată cu pulbere de hBN (comparativ cu $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$) în primele 15 secunde ale procesului. După această perioadă, fluxul masiv de hBN s-a stabilizat, variind între 0-20% din alimentarea totală cu pulbere. Cu toate acestea, un raport de amestec de 20/80 hBN/ $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ nu a dus la o depunere măsurabilă ($<30\text{ }\mu\text{m}$ după trei cicluri) și, prin urmare, nu a mai fost luat în considerare. Acest lucru s-a datorat proprietăților slabe de aderență ale hBN și cantității relativ scăzute de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, care au împiedicat formarea unui strat suficient.

Întârzierea de 15 secunde în alimentarea cu hBN a fost atribuită slabei sale umectări și structurii sale de plachete. Alimentatorul de pulbere împinge pulberea prin furtun către duză, unde intră în jetul de gaz. Acest proces compactează în mod natural pulberea în interiorul furtunului (aducând particulele mai aproape unele de altele). Când procesul se oprește, o cantitate mică de hBN continuă să curgă din furtun în jetul de pulverizare activ, creând mai mult spațiu și reducând compactarea în interiorul furtunului. Acest efect apare în orice proces de acoperire, dar este semnificativ mai pronunțat în cazul pulberii hBN, ceea ce duce la întârzieri la pornire. A fost stabilit un timp de pornire prelungit de 30 de secunde pentru a asigura un debit masiv stabil de hBN.

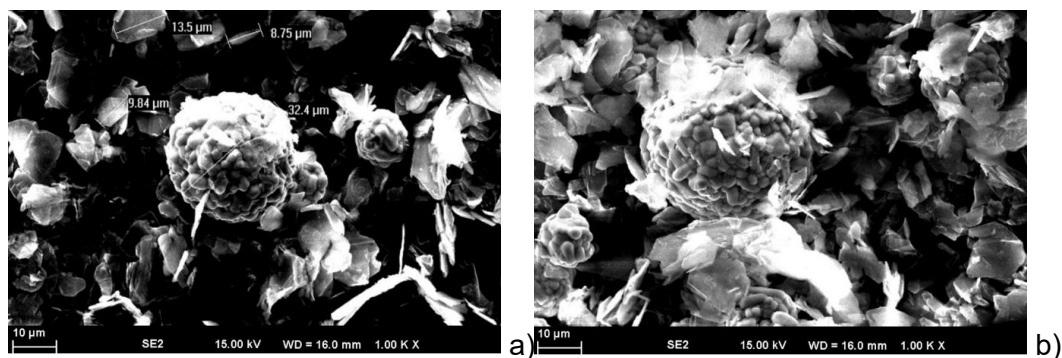


Figura 4-1 : Exemplu de secțiune transversală SEM în modul electroni retrodifuzati (BSE) (mărire 1000x) amestecuri de pulberi a) 10hBN-P și b) 10hBN-H

Figura 4-1 a) și b) arată că elementele componente ale cermetului din ambele pulberi (PFS și HVOF) sunt în mod clar acoperite cu hBN, particulele de hBN aderând parțial în mod satelit (particule mai mici se atașează de particule mai mari) la particulele de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Următoarea secțiune se va concentra pe imaginile probelor acoperite.

Proba 10hBN-P prezintă o porozitate mare, distribuită neuniform, care este atipică pentru straturile de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (a se vedea figura 4-2 a). Acest lucru rezultă parțial din procesul PFS, care produce straturi mai puțin dense decât HVOF. În plus, particulele de hBN ar putea apărea vizual ca pori sau ar fi putut fi rupte în timpul pregătirii. Numai în eșantionul prezentat (figura 4-2 a) s-a putut detecta hBN în strat. Structura lamelară a hBN este vizibilă (a se vedea figura 4-2 b), dar nu există aderență la particulele de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Particulele de hBN sunt înconjurate de componentele cermetului, ceea ce explică, de asemenea, rata de depunere mai scăzută pe măsură ce conținutul de hBN crește.

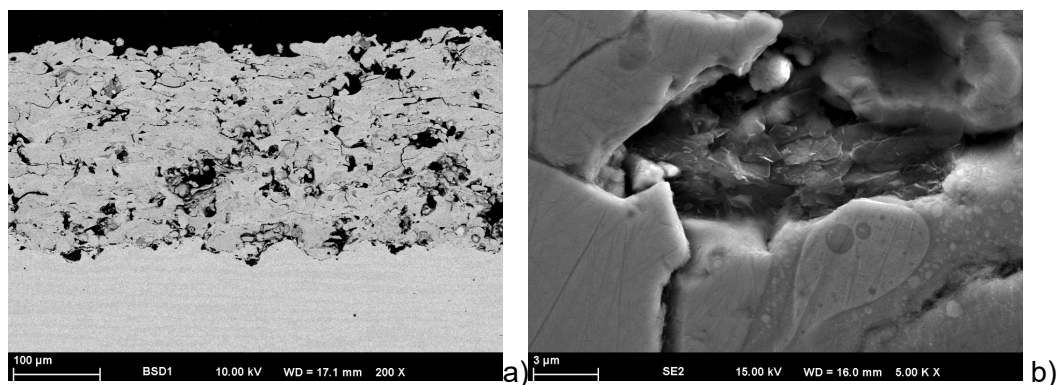


Figura 4-2 : Exemplu de secțiune transversală SEM în modul BSE a acoperirii cu 10hBN-P a) mărire 200x și b) mărire 5000x

Analiza EDX a detectat Cr, Ni, B, N și O. Deoarece temperatura în timpul PFS este relativ ridicată în comparație cu acoperirea HVOF, iar particulele rămân în flacără mai mult timp, această acoperire prezintă o proporție mai mare de oxizi, care este indicată de picul la O.

Acoperirile de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ pulverizate cu HVOF prezintă o distribuție uniformă a componentelor și o densitate mai mare în comparație cu acoperirile PFS (comparați figura 4-2a cu figurile 4-3a și b). Rata de depunere a probei 15hBN-H a scăzut semnificativ, în timp ce straturile HVOF cu 0-10% hBN prezintă grosimi de acoperire aproape constante (a se vedea tabelul 4-1).

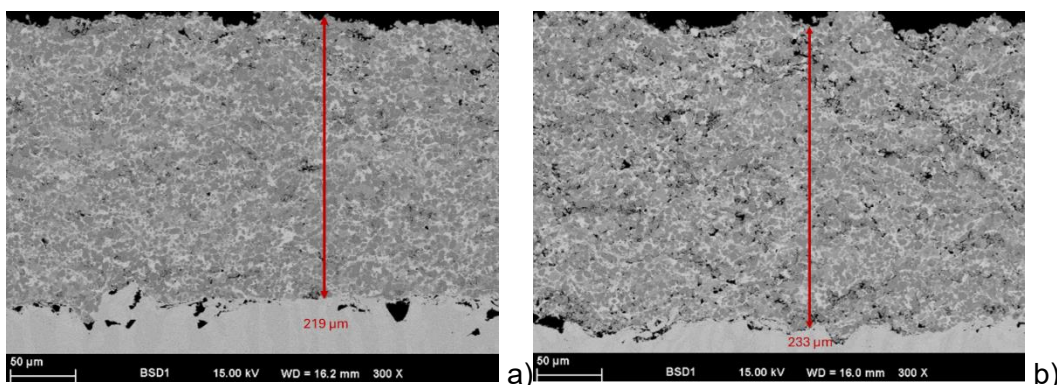


Figura 4-3 : Secțiuni transversale SEM exemplificative în modul BSE (mărire 300x) cu marcaje ale grosimii stratului de acoperire; a) 0hBN-H și b) 10hBN-H

Tabelul -41 : Grosimea stratului de acoperire a eșantioanelor hBN-H

Mostră	Grosimea stratului de acoperire [μm]
0hBN-H	224 ± 12
5hBN-H	235 ± 15
10hBN-H	226 ± 16
15hBN-H	163 ± 14

Pe măsură ce conținutul de hBN crește, crește și porozitatea (a se vedea figurile 4-3a și b), deși nu se poate face o distincție între porozitatea reală și cea aparentă (datorită conținutului de hBN). Eșantionul 15hBN-H prezintă cea mai mare porozitate, în timp ce eșantionul 0hBN-H prezintă cea mai mică porozitate, confirmând faptul că particulele de hBN sunt doar învelite și fixate de componenta cermet. În caz contrar, hBN ar fi mai clar identificabil.

Figura 4-4 de mai jos prezintă o zonă puternic mărită în care s-a desprins o particulă de hBN (marcaj roșu). Prin analiza punctelor EDX (la locul marcat cu galben), au fost detectate încă urme de B și N (a se vedea figura 4-5a). Spargerea particulelor în timpul pregătirii metalografice indică faptul că și coeziunea particulelor de hBN acoperite este limitată. Acest aspect va fi discutat mai în detaliu în timpul investigațiilor tribologice și mecanice.

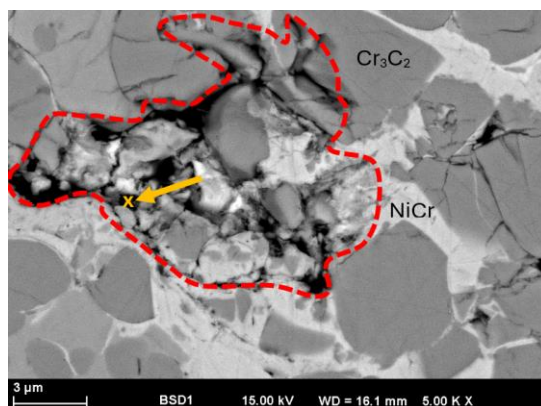


Figura 4-4 : Exemplu de secțiune transversală SEM în modul BSE (mărire 5000x) a unei găuri care a fost creată prin smulgerea unei particule de hBN

Spectrul XRD confirmă prezența hBN și se corelează cu rezultatele XRD. În plus, analiza XRD arată că carburile s-au descompus parțial în Cr_{23}C_6 datorită procesului HVOF.

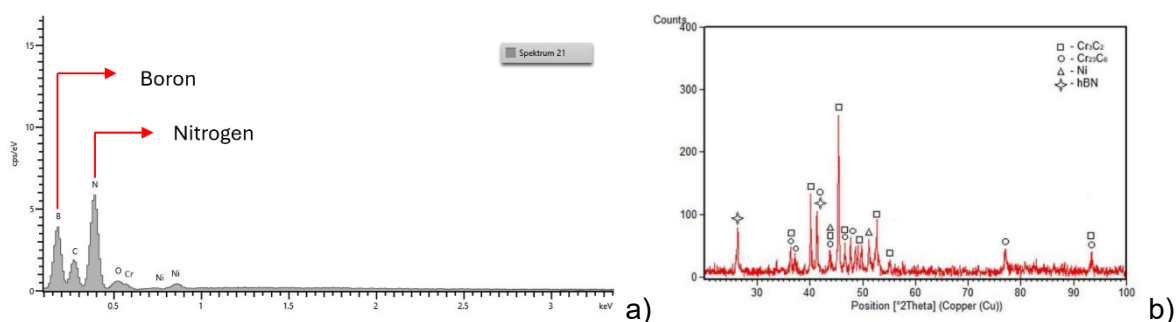


Figura -45 : a) spectrul EDX al probei 15hBN-H din zona marcată cu galben din figura 4-4 și b) spectrul XRD exemplar al acoperirii 15hBN-H

Procesul HVOF produce acoperiri mai dense și mai omogene decât procesul PFS, ceea ce permite încorporarea mai bună a hBN, având efecte pozitive asupra coroziunii, uzurii și conductivității termice. În plus, metoda amestecului direct elimină etapele din procesul de preparare a pulberilor, îmbunătățind rentabilitatea. Deoarece hBN a fost detectat doar în proba 10hBN-P, acoperirea PFS nu va fi investigată în continuare.

În cele ce urmează se compară rezultatele durității și modulului de elasticitate, corelându-le cu tendința de fisurare.

O comparație a durității medii a acoperirilor (a se vedea figura 4-6a) arată că, odată cu creșterea conținutului de lubrifiant solid, duritatea scade. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că, pe de o parte, particulele de hBN sunt mult mai moi decât carburile sau componentele matricei cermeturilor. Pe de altă parte, s-a sugerat deja că rezistența mai scăzută a aderenței stratului (în comparație cu referința) se datorează lipsei legăturii chimice dintre particulele de hBN și Cr_3C_2 -NiCr. Deoarece hBN este fixat doar de materialul cermet, această rezistență nu poate fi dezvoltată. În consecință, deplasarea (inclusiv deformarea plastică) poate avea loc mai ușor. Duritatea sistemelor de acoperire este determinată în principal de conținutul de

$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Deși pierderea de duritate este mică (~2,7%) la 5% hBN și moderată (~12,9%) la 10%, aceasta crește semnificativ la 15% hBN.

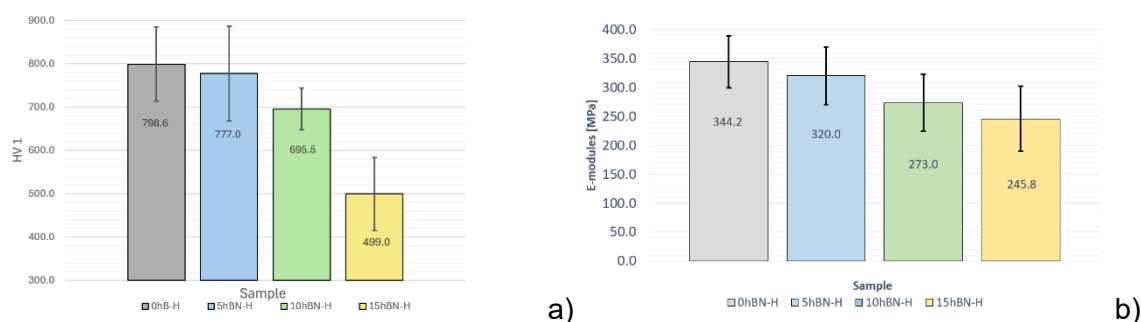


Figura 4-6: Histograme pentru a) măsurătorile HV1 ale probelor 0hBN-H până la 15 hBN-H; b) valorile medii E-Module ale probelor 0hBN-H până la 15 hBN-H

Pe măsură ce conținutul de hBN crește, modulul E scade de asemenea (a se vedea figura 4-6b), indicând o reducere a rigidității. Totuși, acest lucru nu îmbunătățește neapărat elasticitatea, deoarece nu există nici o legătură chimică între hBN și cermet (ceea ce înseamnă că forțele de tracțiune nu pot fi absorbite). Un impact semnificativ asupra tendinței de fisurare și a rezistenței la uzare este așteptat la un conținut de hBN mai mare de 10 %.

Probele 5hBN-H și 10hBN-H prezintă fisuri în interiorul urmei de indentare, precum și fisuri care se extind dincolo de ea. Totuși, acestea sunt mult mai puțin pronunțate decât în stratul de referință. În proba 0hBN-H, are loc o cedare a forțelor de coeziune și aderență. Propagarea fisurilor în probele 0hBN-H și 10hBN-H este prezentată pentru comparație în figura 4-7 a și b

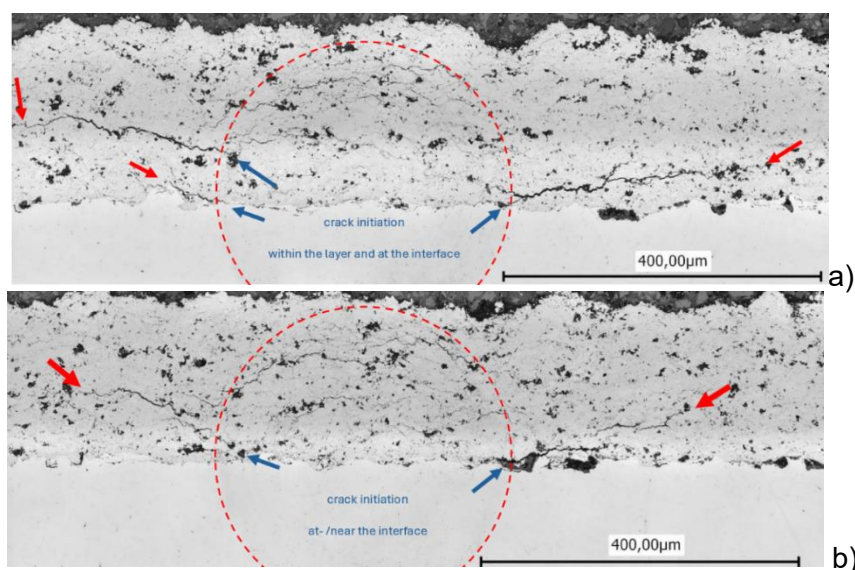


Figura 4-7 : Exemplu de microscopie confocală cu scanare laser (CLSM) - secțiune transversală (mărire 20x) a testului de aderență cu metoda Brinell Ø2,5 mm; sarcină:62,5 kp a) 0hBN-H și b) 10hBN-H (săgețile albastre marchează începutul fisurii, iar săgețile roșii marchează vârful fisurii.

Prin urmare, hBN păstrează elasticitatea stratului de acoperire până la un conținut de 10%, deoarece nu inițiază tensiuni suplimentare sub sarcină (sub tensiune de compresiune). Acest lucru poate fi explicat prin faptul că materialul cermetului - în special matricea - poate suferi o deformare elastică, care este amortizată local de particulele de hBN. Proba 10hBN-H a prezentat cea mai bună rezistență la propagarea fisurilor. Cu toate acestea, la 15hBN-H, au apărut probleme semnificative de aderență și coeziune, care au condus la rețele de fisuri și delaminare.

Propagarea fisurilor nu poate fi evaluată doar prin duritate sau elasticitate. Doar combinația celor două măsurători permite o evaluare precisă, care la rândul său permite o corelare cu tendința de fisurare.

Rezultatele testelor de frecare la uzură sunt prezentate și discutate în cele ce urmează.

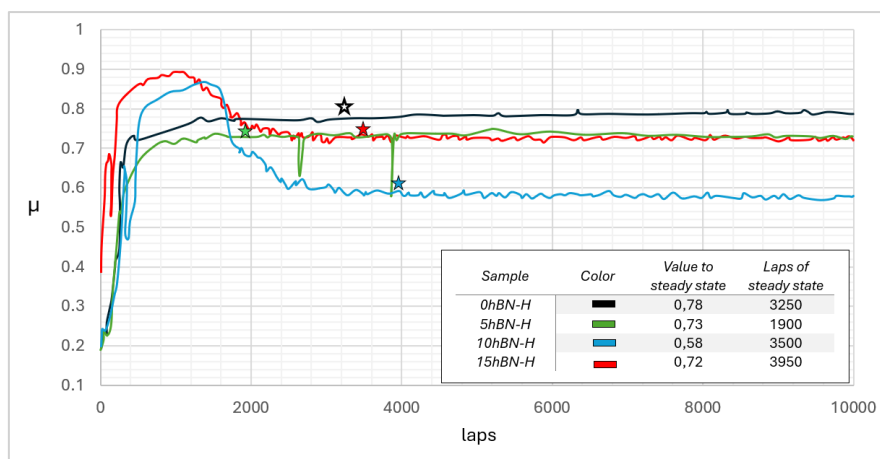


Figura 4-8 : Curbe exemplificative ale rezistenței la frecare de la 0% la 15% hBN; Parametrii de testare: 10000 ture; sarcină 10 N; viteză 15 cm/s; fără lubrifiere

Rezultatele evoluției coeficientului de frecare prezentate în figura 4-8 indică faptul că, până la un conținut de 10% hBN, rezistența la frecare scade. Începutul stării de echilibru a fost marcat cu o stea. La un conținut de hBN de 15%, frecarea în regim staționar crește din nou și se apropie de nivelul probei 5hBN-H. Eșantionul 5hBN-H prezintă cea mai scurtă distanță de rulare la 1900 de tururi. În special, probele 10hBN-H și 15hBN-H prezintă un comportament mai neregulat în regiunea de echilibru în comparație cu celelalte curbe.

Nu a putut fi determinat niciun volum de material uzat pentru niciuna dintre depuneri, deoarece nu a fost îndepărtat material în profunzime, ci doar la suprafață (a se vedea imaginea exemplară din figura 4-9a). Doar uzura de pe bila 100Cr6 a putut fi identificată (figura 4-9b).

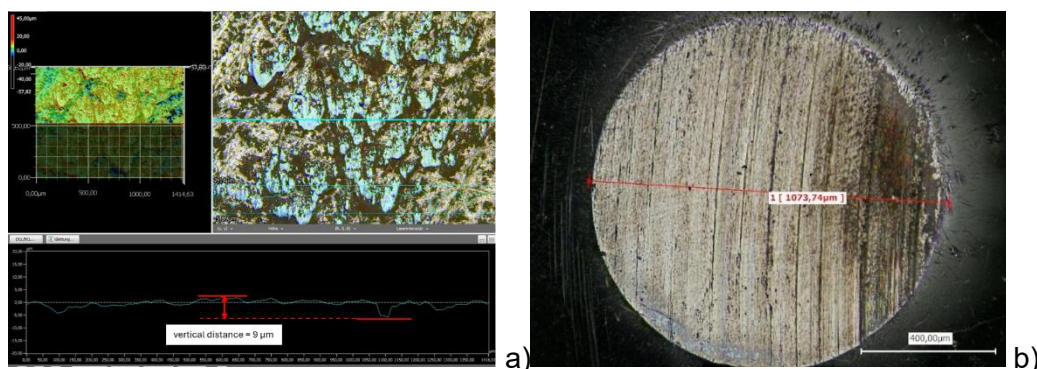


Figura 4-9 : a) Exemplu de adâncime a benzii de rulare - reprezentare CLSM x10 a urmei de uzură a probei 15hBN-H, b) Prezentare a suprafeței uzate a bilei 100Cr6

Inițial, bila îndepărtează în principal componentele moi ale matricei, particulele slab aderente sau hBN. Odată ce carburile sunt expuse, bila alunecă peste carburile Cr_3C_2 , hBN-ul eliberat susținând în continuare procesul de alunecare.

Acoperirile dopate cu hBN prezintă un comportament de alunecare îmbunătățit, cu rezistențe la frecare mai scăzute. Faza de rulare mai lungă și valorile de frecare ocazional mai mari pentru 10hBN-H și 15hBN-H se datorează probabil uzurii inițiale a particulelor de hBN încorporate incomplet și a componentelor $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ din jur. Acest lucru explică, de asemenea, comportamentul neregulat descris anterior (la 10hBN-H și 15hBN-H) în regiunea de echilibru, unde așchiile de material uzat mai mici ($< 15 \mu\text{m}$) provoacă fluctuații în curba de frecare.

Până la un conținut de hBN de 10%, particulele sunt stabile în stratul de cermet și pot fi eliberate treptat pentru a forma un film tribologic. Odată depășit acest prag, componentele

$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ nu mai pot ancora particulele de hBN, determinându-le să se desprindă și să afecteze negativ topografia suprafeței. Ca urmare, rezistența la frecare crește și se creează o zonă de uzare mai eterogenă.

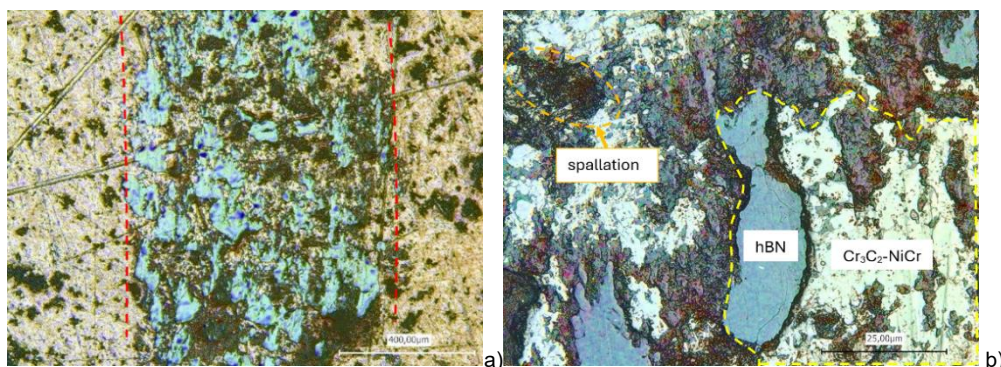


Figura -410 : Exemplu de înregistrare CLSM a probei 10hBN-H; morfologia filmului lubrifiant tribologic a) mărire 10x și b) mărire 150x

Figura 4-10a prezintă o imagine exemplară a urmei de uzare pentru proba 10hBN. Aici, lățimea urmei este delimitată de liniile roșii punctate. Zona marcată în galben în figura 4-10b indică zona în care s-a format o peliculă tribologică. Marcajul portocaliu indică o zonă în care particulele au fost îndepărtate din strat (spallation). De asemenea, este clar vizibil faptul că particulele de hBN fin distribuite sunt prezente pe suprafață. Acest lucru confirmă afirmațiile făcute anterior.

Lățimile urmelor de uzare și uzura bilelor sunt bine corelate între ele. De asemenea, se poate observa că uzura scade până la proba 10hBN-H și crește din nou la 15hBN-H. Se poate concluziona că adăugarea de hBN duce la o reducere a rezistenței la frecare cu mai mult de 25%.

Rezultatele arată că duritatea și rigiditatea sistemelor de acoperire interacționează și trebuie să atingă o valoare minimă pentru a asigura o stabilitate suficientă în tipul uzurii. Pentru acoperirea 10hBN-H, aceste criterii sunt îndeplinite. În același timp, conținutul de hBN, cu un strat de cermet suficient, contribuie pozitiv la proprietățile de alunecare. Aceste efecte combinate duc la o performanță optimă a acoperirii 10hBN-H în ceea ce privește proprietățile mecanice și tribologice.

Testele de coroziune au fost efectuate într-o soluție de NaCl 3,5% și într-o soluție de NaCl 3,5% cu HCl (pH 3,5). Rezultatele arată că adăugarea de hBN nu a provocat nicio modificare semnificativă a potențialului de coroziune sau a densității curentului de coroziune în cadrul unei serii de probe într-un mediu dat. Diferențele din curbe se încadrează în abaterea de măsurare pentru trei repetiții. Tabelele 4-2 și 4-3 ilustrează această explicație.

Tabelul 4-2 : Potențiale de coroziune și densitățile de curent de coroziune ale probelor testate într-o soluție de 3,5% NaCl

Mostră	$E_{\text{Corr}} [\text{mV}]$	$I_{\text{Corr}} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$
0hBN-H	-194	0.447
5hBN-H	-220	0.316
10hBN-H	-209	0.542
15hBN-H	-175	0.363

Tabelul 4-3 : Potențiale de coroziune și densitățile de curent de coroziune ale probelor testate într-o soluție de 3,5% NaCl +HCl (pH 3,5)

Mostră	$E_{\text{Corr}} [\text{mV}]$	$I_{\text{Corr}} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$
0hBN-H	-276	5.848
5hBN-H	-282	4.416
10hBN-H	-289	6.457
15hBN-H	-280	4.217

Pentru a prezenta mai clar tendința privind evoluția curbelor de polarizare, în figura următoare este prezentată doar una dintre probe (10hBN) în ambele medii. Stratul 10hBN este ales ca exemplu reprezentativ pentru toate tipurile de acoperire datorită abaterilor sale în general mici.

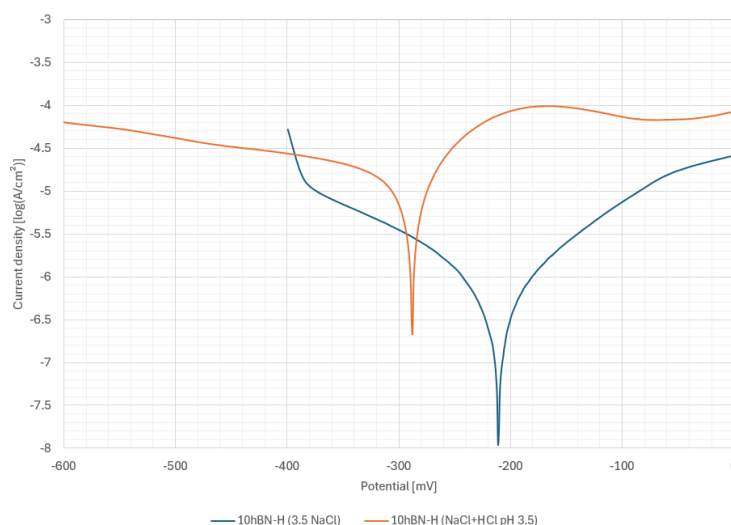


Figura 4-11 : Compararea curbelor semilogaritmice ale densității curentului în funcție de potențial pentru stratul 10hBN-H în soluție pură de NaCl 3,5 % și în soluție de NaCl 3,5 % cu HCl (pH 3,5)

Figura 4-11 arată că stratul 10hBN-H are un potențial de coroziune de -209 mV și o densitate a curentului de coroziune de $0,542 \mu A/cm^2$ într-o soluție de NaCl 3,5%. În mediul cu HCl, densitatea curentului de coroziune crește la $6,457 \mu A/cm^2$, iar potențialul scade cu 80 mV, indicând o coroziune accelerată și un caracter mai puțin nobil al materialului. Materialul de bază prezintă un potențial de coroziune de -199 mV și o densitate de curent de $0,224 \mu A/cm^2$ în soluție pură de NaCl. Odată cu scăderea valorii pH la 3,5, potențialul de coroziune scade la -338 mV, în timp ce densitatea curentului crește la $0,317 \mu A/cm^2$. Comparativ cu straturile investigate care conțin hBN, potențialele în diferitele medii și, prin urmare, debutul coroziunii nu prezintă abateri semnificative. Cu toate acestea, densitățile curentului de coroziune în ambele medii sunt semnificativ mai mari - chiar de câteva ori mai mari la pH 3,5. Acest lucru se datorează faptului că matricea, deși alcătuită din NiCr rezistent la coroziune, este prezentă în cantități mult mai mici în comparație cu o probă de material AISI 316L pur.

Adăugarea de hBN nu duce la o diferență semnificativă în ceea ce privește rezistența la coroziune, deoarece hBN nu formează o legătură chimică cu cermeturile și, prin urmare, nu formează o fază nouă. Diferențele mici (mai mici de ± 45 mV și mai mici de $1,12 \mu A/cm^2$) se datorează doar topologiei diferite a acoperirilor, unele particule de hBN fiind îndepărtate după pregătirea suprafeței. Cu toate acestea, aceste efecte nu influențează semnificativ comportamentul la coroziune. Prin urmare, toate tipurile de acoperire sunt adecvate pentru utilizarea în medii marine (3,5% NaCl) și procese de curățare industrială (pH 3,5) din perspectiva coroziunii.

Difuzivitatea termică a fost determinată și pentru seriile de probe 0hBN-H până la 15hBN-H. Figura 4-12 prezintă difuzivitatea termică pentru straturile de cermet.

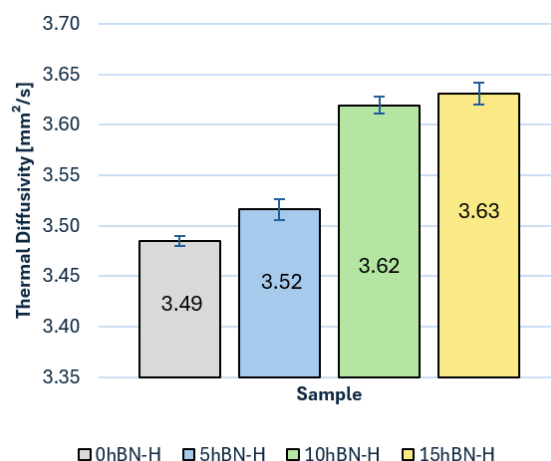


Figura 4-12 : Diagrama cu difuzivitatea termica medie

Diagrama arată că difuzivitatea termică este cea mai scăzută pentru acoperirea de referință. Prin adăugarea de hBN, aceasta crește. Proba 15hBN-H prezintă cea mai bună valoare la 3,63 mm²/s (W/m K ar fi, de asemenea, o unitate utilizată în mod obișnuit). Comparativ cu acoperirea de referință 0hBN-H, difuzivitatea termică se îmbunătățește cu până la 4,19%. Din nou, pot fi observate două efecte ale adăugării de hBN. Până la un conținut de 10%, poate fi identificată o creștere semnificativă a difuzivității termice. Aici, particulele înglobate de hBN formează un contact suficient cu componentele cermetului, ducând la o creștere a difuzivității termice. După cum s-a observat în studiile anterioare, o creștere suplimentară a conținutului de hBN nu îmbunătățește semnificativ proprietățile investigate. Creșterea difuzivității termice de la proba 10hBN-H la 15hBN-H este de numai 0,3% (a se vedea figura). Acest lucru se datorează aderenței slabe a hBN. În cazul în care există goluri în strat din cauza structurii sale sau a faptului că particulele de hBN au fost îndepărtate în timpul preparării, propagarea căldurii în material este împiedicată, chiar dacă teoretic ar trebui să crească cu un conținut mai mare de hBN. Aceste goluri acționează ca bariere deoarece aerul are o difuzivitate termică de aproximativ 0,025 mm²/s, care este relativ scăzută în comparație cu Cr₃C₂-NiCr sau hBN. Combinația acestor efecte are ca rezultat doar o creștere minoră a difuzivității termice.

În plus, este demn de remarcat faptul că abaterea standard a acoperirilor care conțin hBN este similară, dar semnificativ mai mare decât cea a acoperirii de referință. Acest lucru se datorează procesului de amestecare directă utilizat în fabricație. Fluctuațiile procesului pot duce, de asemenea, la variații ale concentrațiilor locale de hBN. În plus, difuzivitatea termică depinde de orientarea particulelor, care nu poate fi controlată folosind acest proces.

Eșantionul 15hBN-H obține cel mai bun rezultat în ceea ce privește difuzivitatea termică, în timp ce eșantionul 10hBN-H are rezultate doar puțin mai slabe. Difuzivitatea termică ridicată este importantă pentru prelungirea duratei de viață a componentelor, iar în cazul probei 10hBN-H, îmbunătățirea difuzivității termice contribuie la îmbunătățirea performanțelor de frecare și uzură.

5 Concluzii generale, contribuții viitoare și personale

Concluzii:

Prin metodele HVOF și PFS, s-au aplicat cu succes acoperiri de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ dopat cu hBN. În procedeul PFS, amestecul de pulberi a fost preparat cu ajutorul unei mori cu bile, în timp ce în procedeul HVOF, acesta a fost realizat prin amestecare directă. Ambele metode de acoperire au fost precalificate în ceea ce privește fezabilitatea și calitatea acoperirii, care au inclus analize ale pulberilor și comparații ale microstructurii straturilor depuse. Rezultatele au arătat că metoda HVOF, datorită unei distribuții mai bune a hBN și a unei acoperiri mai dense, a fost varianta cea mai potrivită pentru investigațiile ulterioare. Rezultatele pot fi rezumate după cum urmează:

- Dacă fracția masică de hBN depășește 10%, duritatea stratului de acoperire scade semnificativ. În plus, și rigiditatea scade la proporții mai mari de 5% hBN. Acest lucru se datorează faptului că particulele de hBN nu se leagă de componentele cermetului $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, ci sunt doar înglobate și fixate de acestea. Aceste două aspecte se corelează bine cu tendința de fisurare. Până la un conținut de 10%, introducerea de hBN este inofensivă în ceea ce privește tendința de fisurare. La un conținut de 10% hBN, s-a observat chiar o îmbunătățire minimă datorită durității suficiente și rigidității reduse. Cu toate acestea, la un conținut de hBN de 15%, are loc ruperea completă a stratului de acoperire (delaminare).
- Cele mai bune proprietăți de rezistență la uzare au fost observate la 10% hBN, deoarece hBN a susținut formarea filmului tribologic. Conținuturile mai mari au dus la un comportament mai slab la uzare (rezistență mai mare la frecare, lățimi mai mari ale urmelor de uzare).
- La 10% hBN, conductivitatea termică a crescut semnificativ (până la 4,2%), ceea ce a contribuit parțial la îmbunătățirea comportamentului la uzare.
- Testele de coroziune în soluție de 3,5% NaCl respectiv în soluție ușor acidă (NaCl + HCl) au arătat că hBN nu are niciun impact asupra rezistenței la coroziune, deoarece nu formează o legătură chimică cu $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$.
- Un conținut de 10% hBN oferă cel mai mare potențial pentru îmbunătățirea rezistenței la uzare și a conductivității termice, în timp ce rezistența la coroziune rămâne neschimbată.

Outlook:

Studiile ulterioare în domeniul acoperirilor de $\text{hBN-Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ pulverizate termic s-ar putea concentra pe următoarele subiecte:

- Valoarea optimă identificată de 10% datorită ajustării treptate a conținutului de hBN în pași de 5% este limitată în ceea ce privește precizia sa. Ar fi benefic să se examineze în pași mai mici, la intervale de 1 %, pentru a obține o optimizare mai detaliată.
- O metodă alternativă de aplicare a acoperirilor $\text{hBN-Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ ar putea fi pulverizarea termică la rece, datorită energiei cinetice relativ ridicate în timpul procesului de acoperire, care reprezintă o metodă alternativă promițătoare. Aceasta ar oferi posibilități interesante de îmbunătățire a încorporării particulelor de hBN în stratul de cermet.
- Variația conținutului de matrice a cermetului (creșterea conținutului de matrice) ar putea fi o altă abordare pentru a îngloba mai bine particulele hBN și a le fixa în stratul de acoperire.
- În plus, ar fi interesant de investigat dacă rezultatele acestui studiu pot fi transferate la alte materiale cermet, cum ar fi acoperiri WC-Co-Cr dopate cu hBN.

Contribuții personale :

Scopul acestei lucrări a fost investigarea influenței particulelor de hBN asupra acoperirilor pe bază de cermet $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Inițial, au fost aprofundate cunoștințele privind mecanismele de aderență, umectare, fluiditate, frecare și uzare. În plus, preclasificarea a permis o alegere mică, cea mai promițătoare, din multitudinea de abordări diferite de amestecare și aplicare. Metodele utilizate în această lucrare au fost considerate adecvate în ceea ce privește aspectele tehnice și economice. Pe lângă utilitatea tehnică, estimarea eficienței economice a fost importantă din cauza intenției de a transfera straturile în aplicații industriale după finalizarea programului de doctorat.

Din cauza fluidității slabe a hBN, sistemele de acoperire existente au trebuit să fie modificate. Aceste etape de iterație au condus la abordarea de amestecare directă descrisă, în care pulberea este amestecată cât mai târziu posibil chiar în fluxul de acoperire. Din cauza faptului că literatura de specialitate nu oferă informații cu privire la proporția potrivită de hBN pentru o optimizare corespunzătoare a proprietăților mecanice, a proprietăților de uzare și a proprietăților de coroziune, precum și a condiționalității reciproce a acestora.

În literatura de specialitate de până acum, conductivitatea termică a fost investigată la acoperirile HVOF, motiv pentru care acest aspect a fost de o importanță deosebită în această lucrare. Astfel, optimizarea a căpătat relevanță în special pentru utilizarea industrială a unei acoperiri $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ cu proprietăți de rulare uscată. Provocarea specială este efectul autolubrifiant, menținând în același timp conformitatea straturilor la contactul cu alimente și cu standardele și cerințele industriei de prelucrare a alimentelor.

Prin urmare, a fost necesară o proiectare specifică a acoperirii pentru a asigura o rezistență ridicată la uzare, cea mai mare conductivitate termică posibilă, precum și o rezistență chimică neschimbată. Aceste cerințe au putut fi îndeplinite de acoperirea compozită hBN- $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$.

Bibliografie

- [1] B. Song, J. W. Murray, R. G. Wellman, Z. Pala și T. Hussain, "Dry sliding wear behaviour of HVOF thermal sprayed WC-Co-Cr and WC-CrxCy-Ni coatings," *Wear*, vol. 442-443, p. 203114, feb. 2020, doi: 10.1016/j.wear.2019.203114.
- [2] E.-S. M. Sherif, M. M. El Rayes și H. S. Abdo, "WC-Co and WC-Co-Cr Coatings for the Protection of API Pipeline Steel from Corrosion in 4% NaCl Solution," *Coatings*, Mar. 2020, p. S. 275. doi: 10.3390/coatings10030275.
- [3] Akshay R. Govande, Aayush Chandak, B. Ratna Sunil, Ravikumar Dumpal, "Carbide based thermal spray coatings: A review on performance characteristics and post treatment," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021. doi: DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105772.
- [4] M. Jalali Azizpour și M. Tolouei-Rad, "The effect of spraying temperature on the corrosion and wear behavior of HVOF thermal sprayed WC-Co coatings", *Ceram. Int.*, vol. 45, nr. 11, pp. 13934-13941, aug. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.091.
- [5] J. A. Picas, M. Punset, E. Rupérez, S. Menargues, E. Martin și M. T. Baile, "Corrosion mechanism of HVOF thermal sprayed WC-CoCr coatings in acidic chloride media," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 371, pp. 378-388, aug. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.025.
- [6] Santosh Kumar, Rakesh Kumar, "Influence of processing conditions on the properties of thermal sprayed coating: a review," *Surface Engineering*, 2021. doi: doi:10.1080/02670844.2021.1967024.
- [7] DIN EN ISO 12679, Pulverizare termică - Recomandări pentru pulverizarea termică, Beuth Verlag, Berlin, dec. 2015.
- [8] DIN EN 13507, Pulverizare termică - Pretratarea suprafețelor pieselor și componentelor metalice pentru pulverizare termică, Beuth Verlag, Berlin, oct. 2018.
- [9] DIN EN ISO 14917, Pulverizare termică - Terminologie, clasificare, Beuth Verlag, Berlin, aug. 2017.
- []10 Prof. Dr. techn. E. Lugscheider (Hrsg.), *Handbuch der thermischen Spritztechnik*, DVS Verlag, 1. Auflage, 2002.
- []11 Kirsten Bobzin, *Oberflächentechnik für den Maschinenbau*, Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage 2013, S. 293-316.
- []12 B. Huang, C. Zhang, G. Zhang și H. Liao, Wear and corrosion resistant performance of thermal-sprayed Fe-based amorphous coatings: O revizuire, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 377, p. 124896, nov. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.124896.
- []13 S. Kumar, A. Handa, V. Chawla, N. K. Grover și R. Kumar, Performance of thermal-sprayed coatings to combat hot corrosion of coal-fired boiler tube and effect of process parameters and post-coating heat treatment on coating performance: a review, *Surf. Eng.*, vol. 37, nr. 7, pp. 833-860, Jul. 2021, doi: 10.1080/02670844.2021.1924506.
- []14 W. Tillmann, S. Kuhnt, I. T. Baumann, A. Kalka, E.-C. Becker-Emden și A. Brinkhoff, "Statistical Comparison of Processing Different Powder Feedstock in an HVOF Thermal Spray Process, *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 31, nr. 5, pp. 1476-1489, iun. 2022, doi: 10.1007/s11666-022-01392-2.
- []15 J. Oberste-Berghaus, M. Aghasibeig, A. Burgess, P. Khamsepour, C. Moreau și A. Dolatabadi, Exploring Miniaturized HVOF Systems for the Deposition of Ti-6Al-4V, *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 32, nr. 2-3, pp. 760-772, mar. 2023, doi: 10.1007/s11666-023-01531-3.

- []16 V. Testa *et al.*, Matrici metalice alternative pentru acoperiri HVOF pe bază de WC, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 402, p. 126308, nov. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126308.
- []17 G. Bolelli *și colab.*, Properties of HVOF-sprayed TiC-FeCrAl coatings, *Wear*, vol. 418-419, pp. 36-51, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.wear.2018.11.002.
- []18 B. He *et al.*, Comparative Study of HVOF Cr₃C₂-NiCr Coating with Different Bonding Layer on the Interactive Behavior of Fatigue and Corrosion, *Coatings*, vol. 12, no. 3, p. 307, feb. 2022, doi: 10.3390/coatings12030307.
- []19 Shaowu Liu, Hongjian Wu, Shiming Xie, Zexin Yu, Huan Luo, Mohammad Arab Pour Yazdi, Marie-Pierre Planche, Michel Moliere, Hanlin Liao, Effect of stoichiometry conditions on the erosion and sliding wear behaviors of Cr₃C₂-NiCr coatings deposited by a novel ethanol-fueled HVOF process, *Surface and Coatings Technology*, 2023
- []20 X. Ma *și* P. Ruggerio, "A Comparative Investigation of Feedstock Materials on Multiple Properties of HVOF-Formed Cr₃C₂-NiCr Coatings: Size Effects of Powders and Carbides on Sliding Abrasive Wear Behavior", prezentată la ITSC 2024, Milano, Italia, aprilie 2024, pp. 558-569. doi: 10.31399/asm.cp.itsc2024p0558.
- []21 Rahul Jude Alroy, M. Kamaraj, G. Sivakumar, HVOF vs oxygenated HVOF spraying: Fundamental understanding to optimize Cr₃C₂-NiCr coatings for elevated temperature erosion resistant applications, *Journal of Materials Processing Technology*, 2022
- []22 Dervis Ozkan, Structural characteristics and wear, oxidation, hot corrosion behaviors of HVOF sprayed Cr₃C₂-NiCr hardmetal coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129319>.
- []23 M. S. Priyan, A. Azad *și* S. Y. Araffath, "Influence of HVOF parameters on the wear resistance of Cr₃C₂-NiCr coating", vol. 4, 2016.
- []24 Q. Liu *et al.*, "Microstructural evolution of carbides and its effect on tribological properties of SAPS or HVOF sprayed NiCr-Cr₃C₂ coatings," *J. Alloys Compd.*, vol. 803, pp. 730-741, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.06.291.
- []25 Satyapal Mahade, Antonio Mulone, Stefan Björklund, Uta Klement, Shrikant Joshi, Investigating load-dependent wear behavior and degradation mechanisms in Cr₃C₂-NiCr coatings deposited by HVOF and HVOF, *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.088>
- []26 K. Wang, S. Hong, Z. Wei, N. Hu, J. Cheng *și* Y. Wu, Long-term corrosion behavior of HVOF sprayed Cr₃C₂-NiCr coatings in sulfide-containing 3.5 wt.% NaCl solution, *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 15, pp. 3122-3132, nov. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.09.131.
- []27 Z. Wei, D. Cui, Z. Wei *și* S. Hong, HVOF spray of Cr₃C₂-NiCr coating for enhancing the corrosion resistance of nickel aluminium bronze in 3.5% NaCl solution with different sulphide concentrations, *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 23, pp. 869-881, mar. 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.01.050.
- []28 L. Fan, X. Li, H. Chen, H. Du *și* L. Shi, Corrosion Behavior of Spherical Chromium Carbide Reinforced NiCrBSi Hardmetal Coatings in Sulphuric Acid Solution *Mater. Sci.*, vol. 28, nr. 3, pp. 301-308, aug. 2022, doi: 10.5755/j02.ms.29584.
- []29 P. T. Ha *et al.*, A STUDY ON EROSION AND CORROSION BEHAVIOR OF Cr₃C₂-NiCr CERMET COATINGS, *Vietnam J. Sci. Technol.*, vol. 56, no. 3B, p. 42, sept. 2018, doi: 10.15625/2525-2518/56/3B/12785.
- [30] P. Pereira, L.M. Vilhena, J. Sacramento, A.M.R. Senos, L.F. Malheiros, A. Ramalho, Abrasive wear resistance of WC-based composites, produced with Co or Ni-rich binders, *Wear*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203924>.,

- []31 A. Sharma, A. Vijay și F. Sadeghi, "Finite element modeling of fretting wear in anisotropic composite coatings: Application to HVOF Cr₃C₂-NiCr coating," *Tribol. Int.*, vol. 155, p. 106765, mar. 2021, doi: 10.1016/j.triboint.2020.106765.
- []32 K. Bobzin u. a., "Thermally sprayed coatings for the valve industry", *Mater. Werkst.*, Bd. 52, Nr. 9, S. 997-1011, sept. 2021, doi: 10.1002/mawe.202100032.
- []33 I. Smid, A. E. Segall, P. Walia, G. Aggarwal, T. J. Eden, und J. K. Potter, "Cold-Sprayed Ni-hBN Self-Lubricating Coatings", *Tribol. Trans.*, Bd. 55, Nr. 5, S. 599-605, Sep. 2012, doi: 10.1080/10402004.2012.686085.
- []34 A. Ganvir u. a., "Novel utilization of liquid feedstock in high velocity air fuel (HVOF) spraying to deposit solid lubricant reinforced wear resistant coatings", *J. Mater. Process. Technol.*, Bd. 295, S. 117203, sep. 2021, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2021.117203.
- []35 Venkata A.S. Kandadai, Jacob B. Petersen, Venkataramana Gadhamshetty, Bharat K. Jasthi, "Synthesis of hexagonal boron nitride nanocoatings for corrosion prevention of iron substrates", Elsevier, *Surface and Coatings Technology*, Sep. 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129736>.
- []36 Antony Joseph, V. Gautham, K.S. Akshay, V. Sajith, "2D MoS₂-hBN hybrid coatings for enhanced corrosion resistance of solid lubricant coatings", Elsevier, *Surface and Coatings Technology*, Aug. 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128612>.
- []37 Y. Zhao u. a., "Microstructural, mechanical and tribological properties of suspension plasma sprayed YSZ/h-BN composite coating", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Bd. 38, Nr. 13, S. 4512-4522, Okt. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.007.
- []38 R. Nikbakht und B. Jodoin, "Thick Cu-hBN Coatings Using Pulsed Gas Dynamic Spray Process: Analiza și caracterizarea formării acoperirii", *J. Therm. Spray Technol.*, Bd. 31, Nr. 3, S. 609-622, Feb. 2022, doi: 10.1007/s11666-022-01318-y.
- []39 Kerem Derelizade, "Thermal spraying of novel composite coating compositions for wear resistance applications", The University of Nottingham, 2022.
- [40] Mou Honglin, Zhao Haichao, Tian Honggang, Ma Guozheng, Liu Ming, Wang Haidou, Xie Fengkuan, Cai Zhihai, "Effects of hBN content and particle size on microstructure, mechanical and tribological properties of NiCr-Cr₃C₂-hBN coatings". Elsevier, *Surface and Coatings Technology*, 29. Februar 2024.
- []41 Mou Honglin, Cai Zhihai, Ma Guozheng, Zhou Li, Zhu Xianrong, Liu Ming, Wang Haidou, Xie Fengkuan, Wang Xinyang, "Effects of modification of hBN by nickel plating on coating structure and properties of supersonic plasma spraying NiCr-Cr₃C₂-hBN@Ni coatings". Elsevier, *Ceramics International*, 1. Oktober 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.135>
- []42 R. K. S. Gautam, U. S. Rao, S. Mishra, und R. Tyagi, "Tribological Behavior of Atmospheric Plasma-Spray-Deposited Ni-Based Composite Coatings at Different Speeds and Temperatures", *J. Therm. Spray Technol.*, Bd. 29, Nr. 4, S. 756-772, Apr. 2020, doi: 10.1007/s11666-020-01016-7.
- []43 M. Oechsner; T. Engler; H. Scheerer; Y. Joung; K. Bobzin; W. Wietheger; M. Knoch; M. Schulz, "Tribological and Corrosion Behavior of HVOF Sprayed Cr₃C₂-NiCr with Nickel Cladded Graphite and Hexagonal Boron Nitride", Juni 2021. doi: <https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2021p0732>.