

UNIVERSITATEA POLITEHNICA TIMIȘOARA
DEPARTAMENTUL INGINERIA MATERIALELOR ȘI
FABRICAȚIEI
Ingineria Materialelor

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Cercetări privind ranforsarea straturilor compozite pe bază de cobalt cu particule de carbură de wolfram

Doctorand
Ing. Iasmina-Mădălina Anghel (Petculescu)

Conducător științific
Prof. univ. dr. ing. Ion-Dragoș Uțu

Timișoara 2026

Cuprins

1. Introducere	3
2. Stadiul actual privind straturile de acoperire funcționale	4
3. Materiale, metodologie, aparatură	5
4. Rezultate și discuții	8
4.1. Brazarea în vid	8
4.2. Placarea cu laser	10
5. Concluzii generale, perspective viitoare de cercetare și contribuții personale ..	17
5.1. Concluzii generale	17
5.2. Perspective viitoare de cercetare	19
5.3. Contribuții personale	19
6. Bibliografie	21

1. Introducere

Materialele compozite metalice ranforsate cu particule ceramice dure reprezintă o direcție de cercetare esențială în dezvoltarea de soluții avansate pentru protecția suprafețelor care lucrează în condiții extreme de exploatare. De-a lungul timpului au fost studiate diverse sisteme compozite metalice ranforsate cu particule ceramice dure, incluzând matrice pe bază de nichel, fier sau aluminiu, consolidate cu carburi, boruri sau oxizi, în vederea îmbunătățirii rezistenței la uzură și coroziune. În acest context larg de cercetare, sistemele compozite pe bază de cobalt (Co), ranforsate cu diferite particule ceramice cum ar fi carbură de wolfram (WC), carbură de titan (TiC), de crom (Cr_3C_2), de tantal (TaC), au suscitât un interes considerabil în literatura de specialitate datorită performanțelor superioare demonstrate în ceea ce privește rezistența la uzură, duritatea ridicată și comportarea favorabilă în medii corozive agresive [1, 2]. Datorită acestor proprietăți, astfel de materiale sunt utilizate pe scară largă în industria aerospațială, energetică, minieră și în construcția de echipamente grele, acolo unde componentele sunt supuse solicitărilor tribologice și chimice severe.

Cobaltul, în calitate de matrice metalică, oferă o combinație bună între tenacitate și stabilitate termică, în timp ce carbura de wolfram, cu o duritate extrem de ridicată, contribuie semnificativ la creșterea rezistenței la uzură. Proporția și distribuția acestor particule în matrice influențează decisiv microstructura și proprietățile funcționale ale stratului [3, 4]. Prin urmare, controlul compoziției și al parametrilor de procesare este esențial pentru obținerea unui material performant.

În acest context, în cadrul acestei teze de doctorat s-au dezvoltat straturi compozite pe bază de Co ranforsate cu carbura de wolfram (WC) utilizând două metode moderne de depunere: brazarea în cuptor cu vid și placarea cu laser (laser cladding). Aceste tehnici permit o aderență bună la substrat și un control precis al microstructurii stratului depus, diluție minimă și deformare termică. Sunt investigate straturi depuse cu proporții variabile de WC, în scopul optimizării compoziției pentru performanțe tribologice și de coroziune cât mai ridicate.

Evaluarea performanței straturilor s-a realizat prin caracterizarea proprietăților de suprafață, cu accent pe rezistența la uzare prin alunecare și rezistența la coroziune electrochimică în medii agresive. S-a urmărit stabilirea relației dintre conținutul de WC, microstructura stratului și comportamentul său funcțional, oferind astfel o înțelegere aprofundată asupra rolului particulelor ceramice în îmbunătățirea durabilității straturilor compozite [5, 6].

S-au identificat straturi de acoperire cu proprietăți optime din punct de vedere tehnologic și funcțional, care să poată fi aplicate în condiții industriale reale, contribuind la extinderea duratei de viață a componentelor expuse la medii solicitante.

2. Stadiul actual privind straturile de acoperire funcționale

Straturile de acoperire funcționale reprezintă o categorie de materiale avansate utilizate pentru îmbunătățirea proprietăților de suprafață ale diverselor componente industriale. Scopul acestora este, în general, de a asigura o protecție eficientă împotriva uzurii, coroziunii, oxidării la temperaturi înalte, oboselii de contact sau altor forme de degradare în condiții severe de funcționare. Alegerea tehnologiei de depunere și a compoziției chimice este esențială pentru obținerea unei performanțe ridicate și durabile [7, 8].

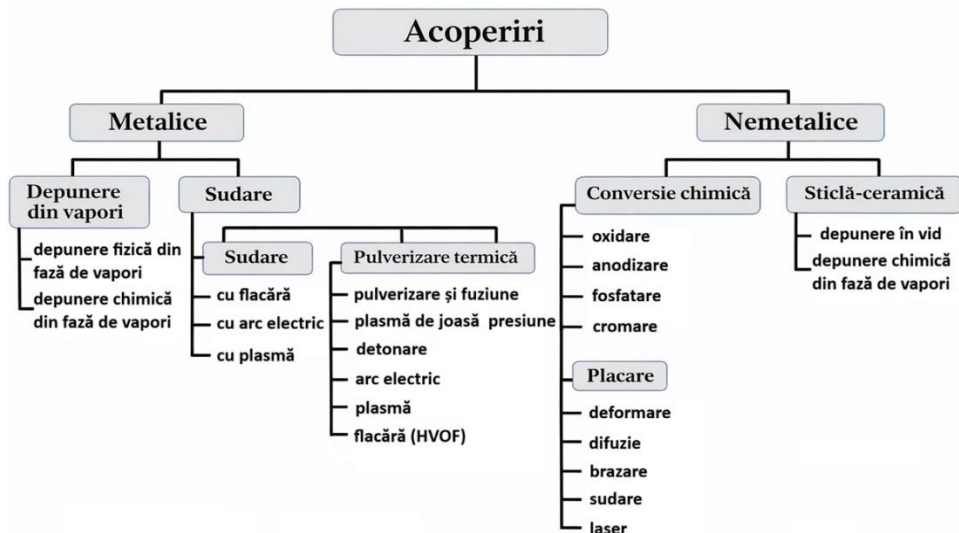


Fig. 1 Clasificarea tehnologiilor de acoperire [9]

În prezent, o varietate de metode sunt utilizate pentru obținerea straturilor funcționale (Fig.1), printre care se numără: pulverizarea termică (HVOF, cu plasma), depunerea fizică sau chimică din fază de vapori (PVD/CVD), brazarea, placarea cu laser (laser cladding), sinterizarea și tehnologiile aditive. Dintre acestea, placarea cu laser s-a impus în ultimul deceniu ca una dintre cele mai promițătoare metode datorită controlului excelent asupra zonei afectate termic, microstructurii și aderenței stratului [10, 11].

În cazul aplicațiilor care necesită rezistență ridicată la uzare și coroziune, straturile de tip cermet sunt frecvent utilizate. Matricea metalică (adesea cobalt, nichel sau fier) oferă tenacitate și ductilitate, în timp ce particulele ceramice (WC, TiC, Al₂O₃ etc.) oferă duritate ridicată și rezistență

la uzare prin abraziune. Compozitele pe bază de Co ranforsate cu diferite particule cermice (WC, TiC, TiN) sunt printre cele mai studiate și utilizate în acest scop, având aplicații în realizarea sculelor de prelucrare, matrițelor, pompelor, turbinelor și a altor echipamente industriale intens solicitate [12, 13].

Studiile recente au evidențiat faptul că proporția, dimensiunea și distribuția particulelor de ranforsare au un impact direct asupra performanței stratului. De asemenea, interfața dintre matricea metalică și faza ceramică influențează rezistența la delaminare și comportamentul în medii corozive. Straturile depuse prin placare cu laser prezintă de regulă o microstructură fină, cu diluție redusă și porozitate scăzută, ceea ce le conferă o durabilitate superioară față de alte metode de depunere [14].

Pe lângă uzură, coroziunea este un mecanism de degradare principal pentru componentele industriale, în special în domenii precum cel chimic, naval sau energetic. Compozitele pe bază de Co cu particule de WC oferă o barieră eficientă împotriva agenților corozivi, în special dacă structura stratului este densă și omogenă. S-a demonstrat că WC poate îmbunătăți pasivarea suprafeței și reduce viteza de corodare în medii acide sau saline [15].

Cercetările actuale în domeniul straturilor de acoperire funcționale se concentrează pe optimizarea compoziției, metodei de depunere și parametrilor tehnologici pentru a obține materiale capabile să reziste în medii solicitante.

3. Materiale, metodologie și aparatură

În cadrul programului experimental al tezei de doctorat, materialul de bază utilizat a fost oțelul inoxidabil austenitic AISI 904L, selectat datorită utilizării sale extinse în aplicații industriale supuse unor condiții severe de exploatare. AISI 904L se caracterizează printr-un conținut ridicat de nichel și molibden, care îi conferă o rezistență superioară la coroziune generală, coroziune localizată (pitting) și coroziune sub tensiune, precum și o bună stabilitate structurală la temperaturi înalte [90].

Deși AISI 904L prezintă proprietăți excelente din punct de vedere al rezistenței la coroziune și stabilității termice, asemenea altor oțeluri inoxidabile austenitice, acesta are limitări în ceea ce privește proprietățile tribologice ale suprafeței, în special duritatea relativ scăzută și rezistența

modestă la uzură [92]. Aceste limitări justifică aplicarea unor straturi de acoperire dure, menite să îmbunătățească comportarea la uzare și să extindă durata de viață a componentelor în exploatare.

Suprafața substratului a fost prelucrată prin șlefuire cu hârtie abrazivă cu granulația P150, în vederea obținerii unei suprafețe curate și controlat rugoase. În urma acestui proces s-a obținut o rugozitate medie a suprafeței de $R_a = 4,8 \mu\text{m}$. Anterior depunerii stratului de acoperire, suprafața probelor a fost degresată cu acetonă, pentru îndepărtarea eventualelor impurități și contaminanți.

Pentru experimente a fost utilizată o pulbere de aliaj de brazare pe bază de cobalt, cu denumirea comercială Amdry MM509B-C, produsă de compania Oerlikon Metco, având o granulație cuprinsă între -125 și $+45 \mu\text{m}$, și compoziția chimică prezentată în tabelul 1. Acest aliaj este caracterizat printr-o capacitate bună de umectare și difuzie, fiind special conceput pentru aplicații de brazare în medii solicitante. Prezența borului în compoziția chimică are rolul de a coborî temperatura de topire, facilitând astfel procesul de brazare și asigurând obținerea unor îmbinări metalurgice de calitate [93].

Tab. 1 Compoziția chimică a aliajului de brazare pe bază de Co

Amdry MM509B-C	Elemente chimice, % masice								
	Co	Cr	Ni	W	Ta	B	Ti	Zr	C
Rest	22.5 – 24.25	9.0- 11.0	6.5- 7.5	3.0- 4.0	2.0- 3.0	0.15- 0.30	0.30- 0.60	0.55 – 0.65	

Această pulbere a fost amestecată mecanic, în stare uscată, timp de 2 ore, cu diferite proporții de pulbere WC–CoCr–Ni 85–9–5–1, având fracția granulometrică ($-106 +45 \mu\text{m}$), produsă de Thermico GmbH, Dortmund, Germania.

În urma procesului de amestecare au fost obținute trei compoziții de pulberi compozite pe bază de cobalt, conținând 10 %, 20 % și 30 % masice de WC–CoCr–Ni (notată în continuare cu WC).

După etapa de omogenizare, pulberile obținute au fost utilizate pentru realizarea straturilor depuse prin două metode moderne, și anume brazarea în cuptor cu vid și placarea cu laser, în scopul evaluării comportării materialului în condiții de solicitare severă.

Pentru brazarea în cuptor cu vid s-a utilizat un cuptor de tip HITERM 80-200, tehnologia de depunere prin această metodă fiind schematizată în figura 2.

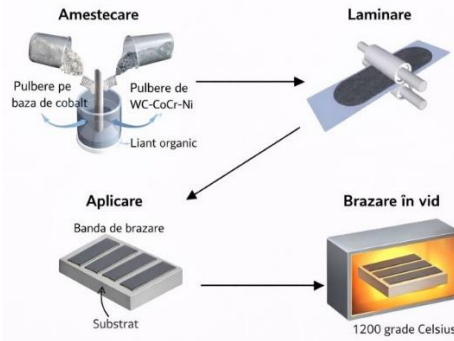


Fig. 2 Schema fluxului tehnologic de depunere a straturilor brazate

Pentru placarea cu laser (Figura 3) s-a utilizat un laser cu diodă Coherent 100F, echipat cu un cap de depunere Precitec YC 50, răcit cu apă, sistemul fiind operat de un robot industrial cu 7 axe, produs de compania CLOOS.

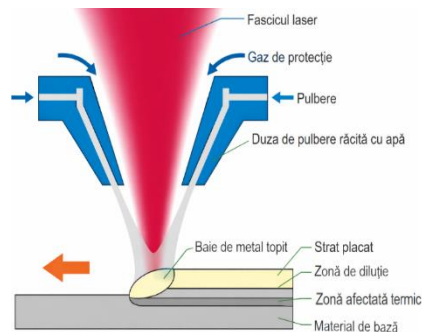


Fig. 3 Schema de principiu a procesului de placare cu laser

Pentru analiza microscopică s-a utilizat microscopul electronic cu baleiaj Quanta FEG 250, FEI, Hillsboro, OR, SUA, echipat cu sistem EDX și detector Apollo SSD, EDAX Inc., Mahwah, NJ, SUA. Difracțiile de raze X au fost realizate utilizând un sistem de difracție Philips/Panalytical X'Pert, cu radiație Cu-K α .

Măsurătorile de duritate (HV0.3) au fost efectuate utilizând un microdurimetru Vickers ZHV μ , produs de compania Zwick/Roell.

Pentru evaluarea comportamentului la uzură prin alunecare al acoperirilor, folosind metoda pinpe-disc s-a utilizat un tribometru produs de CSM Instruments, Elveția. După finalizarea testelor de uzură, profilul urmei de uzare pentru fiecare probă testate a fost măsurat cu ajutorul unui microscop cu scanare laser (Keyence VK-X260K, Osaka, Japonia), în vederea determinării volumului de material pierdut.

Măsurătorile potențiodinamice au fost efectuate utilizând un galvanostat SP-150 (Biologic, Seyssinet-Pariset, Franța), în scopul evaluării comportamentului electrochimic al acoperirilor. Pentru realizarea testelor a fost utilizată o celulă electrochimică cu trei electrozi, alcătuită dintr-un electrod auxiliar din platină, un electrod de referință cu calomel saturat și electrodul de lucru, reprezentat de proba analizată.

4. Rezultate și discuții

4.1 Brazarea în vid

Depunerea straturilor prin brazare în vid a fost realizată la o temperatură maximă de 1200 °C încălzirea fiind efectuată în etape, cu trepte de menținere. Toate straturile obținute prezintă o microstructură densă și omogenă, fără prezența unor defecte structurale evidente, precum porozități sau microfisuri, ceea ce indică o bună calitate a procesului de depunere. De asemenea, se constată o bună aderență a straturilor la substrat, fără discontinuități la interfață. La nivelul interfeței dintre substrat și stratul depus se poate identifica în mod clar o zonă de difuzie (figura 4), rezultată în urma interacțiunilor termo-chimice din timpul procesului de brazare, ceea ce sugerează realizarea unei legături metalurgice eficiente între cele două componente. Această zonă de difuzie contribuie semnificativ la integritatea structurală și la stabilitatea mecanică a sistemului strat–substrat.

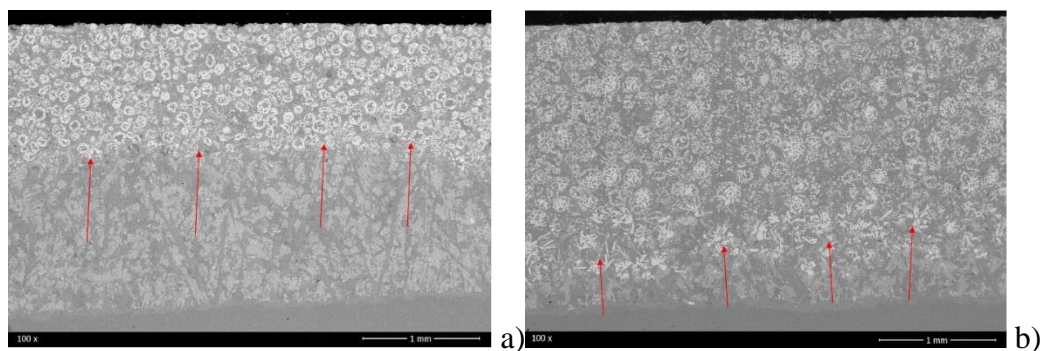


Fig. 4 Imagini SEM ale straturilor depuse prin brazare: (a) Co + 20 % WC; (b) Co + 30 % WC

Introducerea particulelor de carbură de wolfram a avut un efect pozitiv semnificativ asupra durității materialului. Astfel, pentru stratul Co + 30 % WC, duritatea a atins valori de aproximativ 880 HV0.3. S-a constatat o creștere progresivă a durității direct corelată cu conținutul de WC din stratul depus, ce poate fi atribuită îmbogățirii matricei metalice pe bază de cobalt în carbon și wolfram, ca urmare a proceselor de difuzie care au avut loc în timpul brazării. Dizolvarea parțială a

particulelor de WC și redistribuirea elementelor de aliere favorizează formarea unor faze dure și durificarea soluției solide, conducând astfel la îmbunătățirea proprietăților mecanice ale stratului.

Diferențele de duritate au influențat în mod direct comportamentul la uzură prin alunecare, atât în cazul acoperirilor analizate, cât și al materialului de bază. Figura 5 ilustrează evoluția coeficientului de frecare (COF) pentru fiecare material testat, în timp ce Figura 6 se prezintă rata de uzare determinată pe baza volumului de material pierdut. Acoperirea compozită pe bază de cobalt, care conține carbură de tungsten (WC), a atins un regim stabil după aproximativ 35–40% din numărul total de cicluri, în timp ce acoperirea pe bază de cobalt fără adaos de WC s-a stabilizat abia după 70–80% din cicluri.

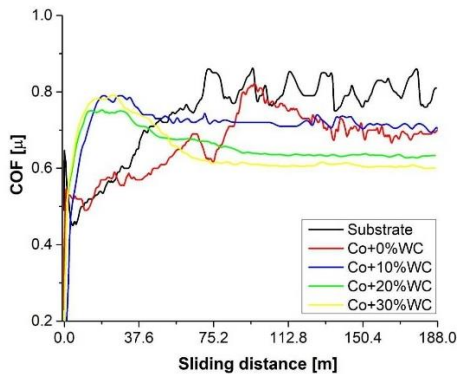


Fig. 5 Variația coeficientului de frecare (COF) pentru probe acoperite prin brazare

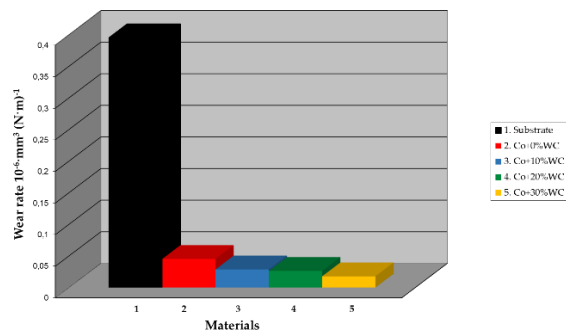


Fig. 6 Evoluția ratei de uzură pentru probe acoperite prin brazare

În ansamblu, rezultatele evidențiază faptul că adăugarea particulelor de pulbere pe bază de WC conduce la reducerea coeficientului de frecare comparativ atât cu materialul suport, cât și cu acoperirea pe bază de cobalt fără adaos de carbură. Mai mult, prezența particulelor de carbură de wolfram favorizează stabilizarea valorilor coeficientului de frecare pe parcursul testului de uzură prin alunecare, indicând o îmbunătățire semnificativă a comportamentului tribologic a stratului depus. Dintre probele analizate, stratul de acoperire care conține cea mai mare fracție de particule de carbură de wolfram (30 % masice) a înregistrat cea mai redusă pierdere de material și, implicit, cea mai bună rezistență la uzare prin alunecare (Figura 7).

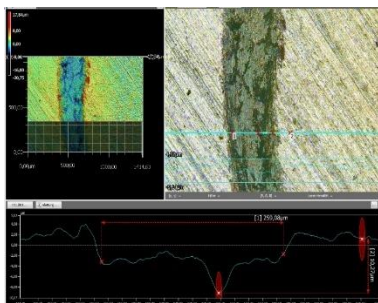


Fig. 7 Profilul urmei de uzare al probelor brazate Co + 30 % masic WC

Cu toate acestea, depunerea acoperirilor realizate din materiale compozite pe bază de cobalt a condus la o îmbunătățire semnificativă a rezistenței la uzură a substratului din oțel, indiferent de conținutul de particule pe bază de WC adăugate. Comparativ cu materialul bază din oțel inoxidabil, pierderea de material a fost redusă de până la 16 ori în cazul acoperirii care conține 30 % WC, ceea ce evidențiază eficiența acestui tip de acoperire în condiții de frecare prin alunecare.

În urma măsurătorilor de coroziune electrochimică s-a constatat că introducerea carburilor de wolfram în matricea de cobalt nu a condus la o îmbunătățire semnificativă a rezistenței la coroziune. Dimpotrivă, cea mai ridicată valoare a densității curentului de coroziune, de $0,232 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a fost înregistrată pentru acoperirea care conține 30 % masic WC, sugerând o ușoară creștere a activității electrochimice. În cazul acoperirilor care conțin particule de WC, valorile potențialului de coroziune au fost ușor deplasate către valori mai negative, ceea ce poate fi atribuit heterogenității microstructurale induse de prezența particulelor ceramice și a interfețelor matrice–particulă.

În ansamblu, rezultatele indică faptul că, deși adaosul de WC îmbunătățește semnificativ comportamentul tribologic al acoperirilor obținute prin brazare, influența sa asupra rezistenței la coroziune este limitată, fără a compromite însă performanța anticorozivă generală a sistemului acoperire–substrat.

4.2 Placarea cu laser

Pentru placarea cu laser s-au utilizat parametrii optimizați prezentați în tabelul 2.

Tab. 2 Parametrii placării cu laser

Putere laser (W)	Viteza de placare (cm/min)	Rată de depunere (g/min)	Argon, (l/min)
720	22	6	14

Depunerea straturilor a fost efectuată într-un singur strat, suprafața rezultată fiind formată prin suprapunerea succesivă și controlată a cordoanelor depuse, asigurând astfel continuitatea și uniformitatea stratului.

Analiza macroscopică evidențiază prezența unor cordoane de depunere suprapuse, cu formă parabolică, caracteristice procesului de placare cu laser și rezultate din suprapunerea controlată a traiectoriilor de depunere. Nu au fost identificate defecte structurale precum porozități, fisuri, lipsă de fuziune sau delaminări, iar interfața dintre strat și substratul din oțel prezintă o bună continuitate, indicând realizarea unei legături metalurgice eficiente. Grosimea totală a straturilor obținute este de aproximativ 900 μm , valoare specifică proceselor de placare cu laser realizate într-un singur strat.

Se distinge prezența mai multor faze (figura 8) în microstructura straturilor depuse: regiunile de culoare gri deschis sunt atribuite unei soluții solide pe bază de Co/Ni/Fe, care constituie matricea metalică a stratului, în timp ce zonele de culoare gri închis corespund fazelor bogate în crom (Cr-rich). Regiunile foarte luminoase sunt asociate fazelor îmbogățite în wolfram și siliciu, rezultate din segregarea elementelor de aliere în timpul solidificării.

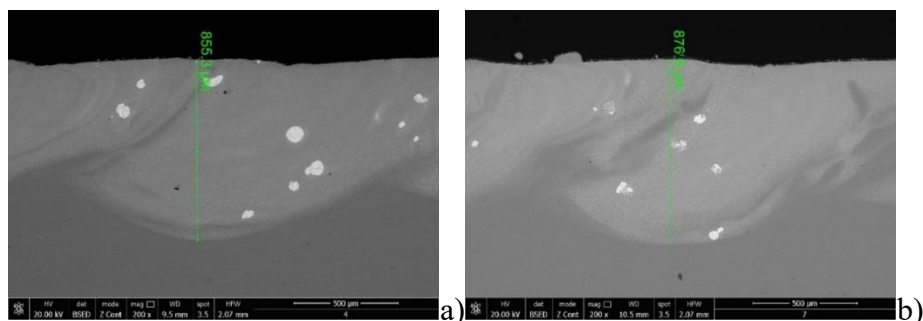


Fig. 8 Micrografii SEM în secțiune transversală ale straturilor depuse prin placare cu laser:

(a) Co + 20 % WC; (b) Co + 30 % WC

La mărimi mari (Figura 9) se observă o anumită grosiere a fazelor bogate în crom, precum și apariția parțială a unei microstructuri de tip eutectic, în special pentru straturile care conțin 10 % WC (Figura 9b), respectiv 20 % WC (Figura 9c). Aceste modificări microstructurale sunt atribuite influenței adaosului de WC asupra mecanismelor de solidificare și redistribuirii elementelor chimice în baia de topire.

Ca urmare a topirii parțiale a particulelor inițiale de WC, pot fi observate, de asemenea, structuri aciculare (needle-like), în special în cazul straturilor cu un conținut mai ridicat de WC (Figura 9c și 9d). Dizolvarea parțială a carburilor în matricea metalică conduce la o îmbogățire locală a acesteia în wolfram și carbon, fenomen care favorizează formarea unor faze dure și contribuie la modificarea proprietăților mecanice ale stratului.

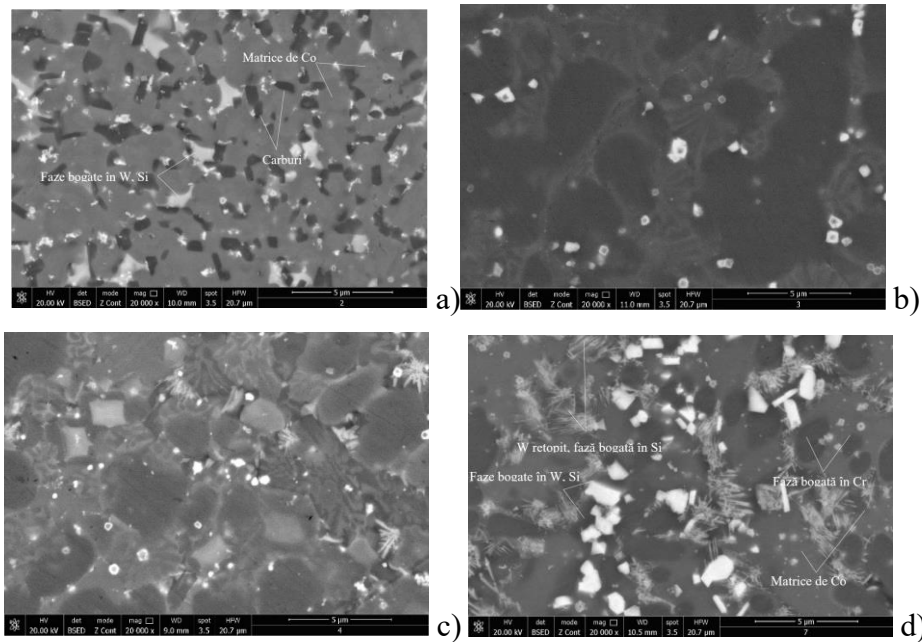


Fig. 9 Microstructura straturilor compozite pe bază de cobalt placate cu laser:
 (a) Co + 0 % WC; (b) Co + 10 % WC; (c) Co + 20 % WC; (d) Co + 30 % WC.

Duritatea măsurată de-a lungul secțiunii transversale a straturilor depuse indică faptul că aceasta nu este influențată în mod semnificativ de conținutul de particule WC adăugate (Figura 10), sugerând că în cazul straturilor obținute prin placare cu laser mecanismele de durificare sunt controlate preponderent de microstructura matricei metalice și de gradul de diluție cu materialul substratului, mai degrabă decât de proporția masică a carburilor WC.

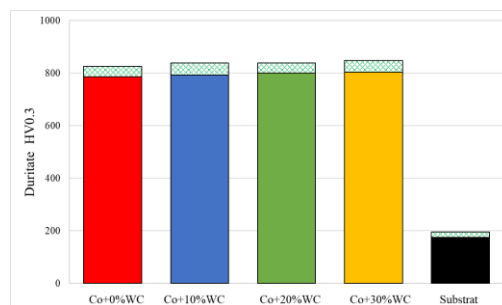


Fig. 10 Valorile durităților probelor placate cu laser

Valorile cele mai ridicate ale durtății au fost înregistrate în zonele apropiate de suprafața stratului, unde efectul de diluție al materialului de bază este redus. În aceste regiuni, compoziția chimică a stratului este mai apropiată de cea a pulberii de adaos, favorizând formarea unor faze dure și o microstructură mai rafinată. Pe măsură ce se înaintează către interfața cu substratul, creșterea gradului de diluție conduce la o scădere a durtății, ca urmare a îmbogățirii matricei metalice în fier și a diminuării concentrației elementelor de aliere responsabile de durificare.

Această variație a durtății pe direcția grosimii stratului reflectă influența directă a procesului de placare cu laser asupra distribuției elementelor chimice și a proprietăților mecanice locale ale straturilor depuse.

În urma măsurării rezistenței la uzare s-a constatat că în general adaosul de particule pe bază de WC a condus la o ușoară reducere a valorilor coeficientului de frecare, comparativ atât cu materialul substrat, cât și cu stratul pe bază de cobalt fără adaos de carburi (Figura 11). De asemenea, prezența WC a favorizat stabilizarea coeficientului de frecare pe parcursul testului, ceea ce sugerează un mecanism de uzură mai uniform și o interacțiune mai favorabilă între suprafețele aflate în contact.

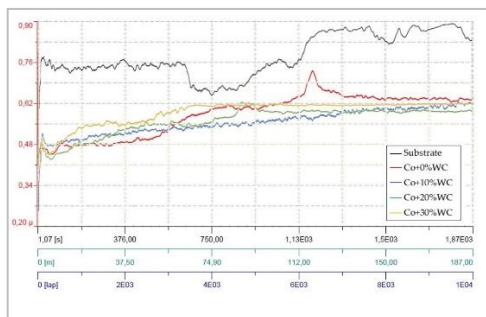


Fig. 11 Variația coeficientului de frecare (COF) pentru probele placate cu laser

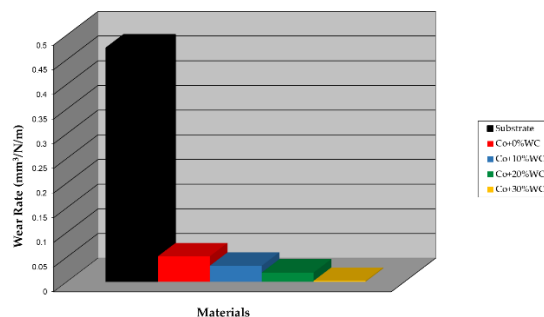


Fig. 12 Evoluția ratei de uzare pentru materialele testate

Valorile calculate ale ratei de uzare sunt ilustrate grafic în Figura 12. Stratul care conține cea mai mare fracție masică de particule WC (30 % masic) a prezentat cea mai redusă pierdere de material, demonstrând astfel cel mai bun comportament tribologic dintre probele analizate.

Totodată, se remarcă faptul că depunerea straturilor compozite pe bază de cobalt a condus la o îmbunătățire semnificativă a rezistenței la uzură a substratului din oțel inoxidabil, indiferent de

conținutul de particule WC adăugate. Acest rezultat confirmă eficiența tehnologiei de placare cu laser pentru creșterea durabilității suprafețelor supuse solicitărilor tribologice.

Analiza geometrică a urmelor de uzură evidențiază o reducere semnificativă atât a lățimii, cât și a adâncimii acestora odată cu aplicarea straturilor compozite pe bază de cobalt și cu creșterea conținutului de WC (Figura 13).

Astfel, pentru substratul din oțel inoxidabil, lățimea și adâncimea urmei de uzură au atins valori de aproximativ 1185,03 μm , respectiv 59,86 μm , în timp ce pentru stratul compozit de tip Co + 30 % masic WC aceste valori au scăzut până la aproximativ 198,87 μm pentru lățime și 1,37 μm pentru adâncime. Această reducere a dimensiunilor urmei de uzură indică o rezistență superioară la degradarea prin frecare a stratului compozit, demonstrând rolul esențial al particulelor de WC în limitarea pierderii de material și în îmbunătățirea performanțelor tribologice.

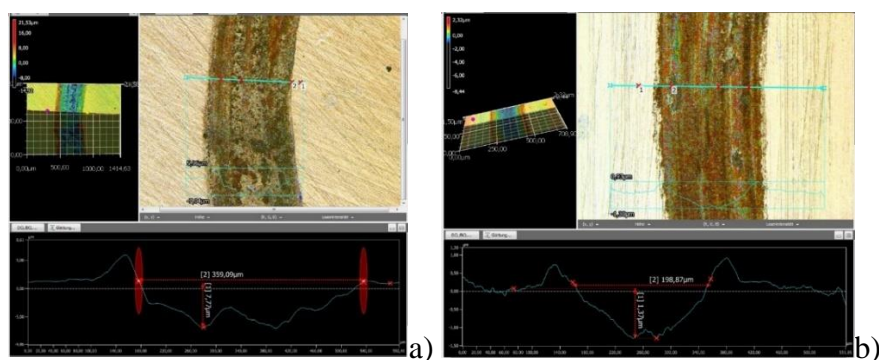


Fig. 13 Profilurile urmelor de uzură ale probelor investigate (selecție):

(a) Co + 20 % WC; (b) Co + 30 % WC

Testele de coroziune evidențiază faptul că depunerea straturilor compozite pe bază de cobalt nu afectează negativ proprietățile de rezistență la coroziune ale oțelului AISI 904L (figura 14). Mai mult, straturile compozite pe bază de Co prezintă o stabilitate chimică superioară, manifestată prin valori mai reduse ale densității curentului de coroziune, comparativ cu cele ale substratului neacoperit.

Adaosul de particule pe bază de WC a condus la o deplasare a valorilor densității curentului de coroziune de la 0,066 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pentru stratul Co + 0 % WC, până la 0,116 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pentru stratul Co + 30 % WC. Cu toate acestea, această creștere nu a determinat o diminuare semnificativă a rezistenței la coroziune, chiar dacă potențialele de coroziune măsurate au prezentat o ușoară deplasare spre valori mai negative. Aceste rezultate indică faptul că introducerea particulelor

ceramice WC în matricea pe bază de cobalt nu compromise comportamentul electrochimic al straturilor, menținând o bună rezistență la coroziune în mediu clorurat.

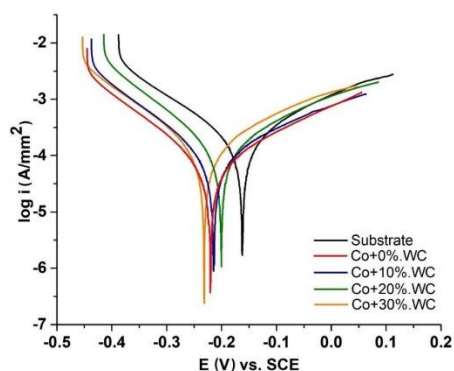


Fig. 14 Curbele de polarizare ale probelor placate cu laser

Rezultatele testelor efectuate pe probele placate cu laser au indicat faptul că stratul de tip Co + 30 % masic WC a prezentat cea mai echilibrată combinație între rezistența la uzare și stabilitate chimică, în pofida unui grad relativ ridicat de diluție a fierului provenit din substrat, asociat depunerii într-un singur strat. Pornind de la aceste rezultate, s-a utilizat compoziția optimizată Co + 30 % masice de WC pentru realizarea de straturi depuse în unul, două și trei straturi succesive folosind aceeași parametrii de depunere ai fascicului laser (Figura 15). Scopul principal al acestei abordări a fost investigarea influenței numărului de straturi depuse asupra gradului de diluție a fierului în matricea pe bază de cobalt și, implicit, asupra proprietăților mecanice, comportamentului la uzură și rezistenței la coroziune ale straturilor obținute.

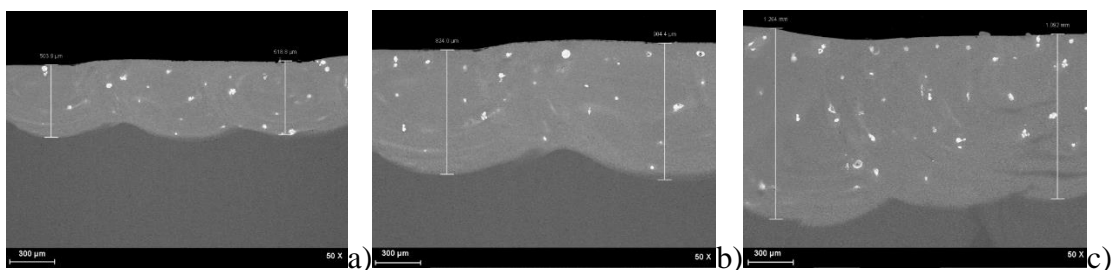


Fig. 15 Imagini SEM în secțiune transversală ale probelor cu arhitectură diferită:

(a) Proba 1 (1 strat depus); (b) Proba 2 (2 straturi depuse); (c) Proba 3 (3 straturi depuse)

Se evidențiază prezența unor aglomerări de carburi WC, vizibile sub formă de particule albe distribuite aleatoriu în volumul straturilor. Aceste aglomerări sunt caracteristice straturilor compozite și rezultă din distribuția particulelor ceramice în matricea metalică pe bază de cobalt.

De asemenea, în structura straturilor nu au fost identificați macropori, ceea ce indică o densificare corespunzătoare a materialului depus.

Măsurătorile de duritate au fost efectuate exclusiv în zona superioară a straturilor, întrucât obiectivul a fost evaluarea variației durității pe secțiuni transversală, la o adâncime de aproximativ 2 mm față de suprafață. Rezultatele evidențiază faptul că o creștere a grosimii stratului depus este corelată cu valori mai ridicate ale durității. Această îmbunătățire a durității poate fi atribuită reducerii conținutului de fier (Fe) în matricea metalică, fenomen care favorizează rafinarea granulației microstructurii.

În urma încercărilor de rezistență la uzare s-a constatat că acoperirea depusă într-un singur strat a prezentat cea mai ridicată valoare medie a coeficientului de frecare ($\mu_{med} = 0,621$). În schimb, straturile depuse în două straturi ($\mu_{med} = 0,323$) și trei straturi ($\mu_{med} = 0,318$) au evidențiat valori semnificativ mai reduse ale COF, indicând un comportament tribologic superior. Performanța îmbunătățită din punct de vedere tribologic în cazul straturilor multistrat poate fi corelată cu integritatea structurală sporită a acestora și cu reducerea gradului de descompunere a carburilor WC, fenomen care favorizează formarea unei fracții mai mari de carbură W_2C .

Prezența fazei W_2C contribuie la creșterea durității și a rezistenței la uzare a straturilor, ceea ce conduce la un răspuns tribologic mai stabil pe parcursul testării (Figura 16). Astfel, controlul arhitecturii multistrat și al transformărilor fazice asociate procesului de placare cu laser joacă un rol esențial în optimizarea comportamentului la frecare și uzare al straturilor compozite pe bază de cobalt.

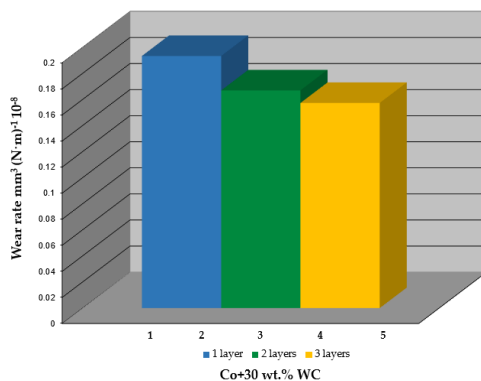


Fig. 16 Valorile ratei de uzură ale straturilor depuse prin placare cu laser

Analiza curbelor de polarizare obținute în urma testelor de coroziune indică faptul că stratul cu structură triplustrat (Proba 3) a prezentat cea mai bună rezistență la coroziune dintre probele investigate. Acest comportament este evidențiat prin valorile cele mai reduse ale densității curentului de coroziune, de aproximativ $0,091 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, comparativ cu cele înregistrate pentru stratul monostrat ($0,105 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) și stratul dublu ($0,117 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), ceea ce demonstrează o performanță protectoare superioară. Aceste rezultate confirmă faptul că arhitectura multistrat nu doar că limitează diluția fierului provenit din substrat, ci contribuie și la optimizarea comportamentului la coroziune al straturilor compozite pe bază de cobalt obținute prin placare cu laser.

5. Concluzii generale, perspective viitoare de cercetare și contribuții personale

Concluzii generale

În cazul straturilor obținute prin brazare în vid, s-a demonstrat că tehnologia permite realizarea unor straturi Co–WC dense, omogene și cu aderență bună la substratul din oțel inoxidabil AISI 904L, indiferent de conținutul de WC investigat (0–30 % masic). Absența defectelor structurale majore, precum porozitățile sau microfisurile, precum și existența unei zone de difuzie bine definite la interfața strat–substrat confirmă eficiența procesului de brazare pentru obținerea unor legături metalurgice stabile.

Analiza microstructurală a evidențiat formarea unei microstructuri dendritice caracteristice straturilor pe bază de cobalt, cu o matrice de soluție solidă Co/Ni în care sunt dispersate faze secundare bogate în Cr și W. Adăosul progresiv de WC a determinat modificări semnificative ale morfologiei și distribuției fazelor, conducând la apariția unei zone superioare îmbogățite în carburi, urmată de o zonă de tranziție și de o regiune de difuzie la interfața cu substratul. Aceste observații confirmă rolul determinant al conținutului de WC asupra mecanismelor de solidificare și segregare elementară.

Investigațiile EDX și XRD au permis identificarea și corelarea fazelor prezente, evidențiind formarea unei soluții solide pe bază de Co, a compușilor intermetalici de tip Laves (Cr_3Ni , Co_2W_4) și a carburilor dure Cr_7C_3 și W_2C . Apariția fazelor bogate în wolfram, în special pentru conținuturi ridicate de WC, subliniază influența proceselor de difuzie și reacție în stare topită asupra evoluției structurii fazice.

Din punct de vedere mecanic, straturile brazate au prezentat o creștere semnificativă a durității odată cu creșterea conținutului de WC, duritatea atingând valori de până la aproximativ 880 HV0.3 pentru stratul Co + 30 % WC. Această evoluție este rezultatul combinat al durificării prin dispersia carburilor și al îmbogățirii matricei metalice în wolfram și carbon. Performanțele tribologice au urmat aceeași tendință, stratul cu conținut maxim de WC prezentând cea mai mică rată de uzare și cea mai redusă pierdere de material, de până la 16 ori mai mică față de substrat.

Testele electrochimice au demonstrat că straturile Co–WC depuse prin brazare în vid nu afectează rezistența la coroziune a oțelului AISI 904L. Deși adaosul de WC conduce la o ușoară creștere a densității curentului de coroziune pentru conținuturi ridicate, comportamentul anticoroziv general rămâne stabil, ceea ce indică faptul că heterogenitatea microstructurală indusă de particulele ceramice nu afectează semnificativ performanța sistemului strat–substrat.

În cazul straturilor obținute prin placare cu laser, rezultatele au evidențiat avantajele majore ale acestei tehnologii în ceea ce privește controlul microstructurii și al proprietăților funcționale. Creșterea conținutului de WC până la 30 % masice a condus la formarea unor faze de carburi dure (W_2C , Cr_7C_3), cu impact direct asupra durității și comportamentului la uzare. În plus, utilizarea unei arhitecturi multistrat pentru compoziția optimizată Co + 30 % WC a permis reducerea semnificativă a diluției fierului provenit din substrat, fenomen care a contribuit la rafinarea microstructurii și la îmbunătățirea proprietăților mecanice și tribologice.

Comparativ cu depunerea monostrat, straturile depuse în două și trei straturi au prezentat valori mai ridicate ale durității, coeficienți de frecare mai reduși și rate de uzare mai mici, confirmând rolul esențial al arhitecturii multistrat în optimizarea performanțelor funcționale. De asemenea, straturile multistrat au evidențiat cea mai bună stabilitate electrochimică în soluția de 3,5 %NaCl, datorită conținutului redus de Fe și formării unui film pasiv mai dens și mai stabil.

În ansamblu, rezultatele obținute demonstrează că atât brazarea în vid, cât și placarea cu laser reprezintă tehnologii viabile pentru realizarea straturilor compozite Co–WC, fiecare oferind avantaje specifice. În timp ce brazarea asigură straturi omogene cu proprietăți tribologice și de coroziune echilibrate, placarea cu laser, în special în regim multistrat, permite un control superior al diluției și al performanțelor mecanice, recomandând această soluție pentru aplicații industriale solicitante.

Perspectivă viitoare de cercetare

Rezultatele obținute deschid noi direcții de cercetare care pot contribui la aprofundarea și extinderea aplicabilității straturilor compozite Co–WC, dintre care se pot menționa:

- investigarea comportamentului la uzare și coroziune în condiții mai severe, precum temperaturi ridicate, medii corozive complexe sau solicitări ciclice;
- optimizarea distribuției și dimensiunii particulelor WC prin utilizarea unor pulberi cu morfologie controlată sau a unor grade diferite de carburi;
- studierea influenței tratamentelor termice post-depunere asupra microstructurii, tensiunilor reziduale și proprietăților funcționale;
- extinderea conceptului de arhitectură multistrat prin realizarea de straturi gradate funcțional, cu variația controlată a conținutului de WC;
- evaluarea performanțelor în condiții apropiate de aplicațiile industriale reale, pe componente cu geometrie complexă.

Contribuții personale

O primă contribuție importantă constă în **dezvoltarea și caracterizarea sistematică a straturilor compozite pe bază de cobalt cu conținuturi variabile de carburi de wolfram (0–30 % masice WC) obținute prin brazare în vid**, tehnologie mai puțin explorată în literatura de specialitate pentru acest tip de sisteme compozite. Printr-o abordare experimentală riguroasă, au fost stabilite corelații clare între compoziția stratului, microstructura rezultată, structura fazică și proprietățile mecanice, tribologice și electrochimice, oferind o bază solidă pentru utilizarea acestor straturi în aplicații solicitante.

O contribuție originală semnificativă este reprezentată de **evidențierea rolului adaosului de WC asupra evoluției microstructurii și a mecanismelor de durificare în straturile brazate**, demonstrând că îmbogățirea matricei metalice în wolfram și carbon, alături de dispersia carburilor, conduce la o creștere substanțială a durității și la îmbunătățirea comportamentului la uzură, fără a compromite semnificativ rezistența la coroziune.

De asemenea, teza aduce o contribuție importantă prin **analiza comparativă între straturile Co–WC obținute prin brazare în vid și cele realizate prin placare cu laser**, evidențiind avantajele

și limitările fiecărei tehnologii din punct de vedere microstructural și funcțional. Această comparație oferă o perspectivă integrată asupra modului în care tehnologia de depunere influențează performanțele finale ale stratului, aspect rar abordat în mod unitar în literatura de specialitate.

Un aport original major îl constituie **optimizarea compoziției Co + 30 % masic WC pentru straturile depuse prin placare cu laser**, identificată ca soluție optimă din punct de vedere al echilibrului dintre duritate, rezistență la uzură și stabilitate la coroziune. În cadrul tezei a fost demonstrat că această compoziție oferă performanțe superioare față de straturile cu conținuturi mai reduse de WC, constituind o bază solidă pentru dezvoltări ulterioare.

O contribuție deosebit de relevantă este **investigarea influenței arhitecturii multistrat (monostrat, dublu strat și triplu strat) asupra diluției fierului, microstructurii și proprietăților funcționale ale straturilor Co + 30 % WC depuse prin placare cu laser**. Rezultatele obținute demonstrează clar că depunerea multistrat reduce semnificativ diluția Fe provenit din substrat, favorizează rafinarea microstructurii și conduce la creșterea durității, la reducerea coeficientului de frecare și a ratei de uzură, precum și la îmbunătățirea comportamentului electrochimic.

Teza contribuie, de asemenea, la **clarificarea mecanismelor de uzare și coroziune pentru straturile Co–WC**, prin corelarea rezultatelor tribologice cu observațiile microstructurale (distribuția carburilor, prezența fazelor dure W_2C și Cr_7C_3) și cu analiza diluției Fe. Această abordare integrată permite o înțelegere mai profundă a modului în care structura stratului influențează răspunsul la solicitări mecanice și chimice.

Nu în ultimul rând, o contribuție importantă constă în **formularea unor recomandări tehnologice concrete pentru optimizarea straturilor Co–WC**, incluzând alegerea compoziției, a tehnologiei de depunere și a arhitecturii stratului, în funcție de cerințele aplicației. Aceste recomandări au un potențial ridicat de transfer către mediul industrial, în special pentru aplicații de tip recondiționare, protecție la uzură și creșterea duratei de viață a componentelor supuse solicitărilor severe.

Bibliografie

- [1]. Davis, J. R. (Ed.). *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. ASM International, 2001.
- [2]. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46(1–2), 2001, pp. 1–184.
- [3]. Fallah, V. et al. Solidification behaviour and phase formation during pre-placed laser cladding of Ti45Nb on mild steel. *Surface and Coatings Technology*, 204(15), 2010.
- [4]. Yuping, P. et al. Microstructure and tribological properties of in situ synthesized TiC, TiN, and SiC reinforced Ti3Al intermetallic matrix composite coatings on pure Ti by laser cladding. *Applied Surface Science*, 255(5), 2008.
- [5]. Mudassar Rauf, M., et al. Laser Cladding to Improve Oxidation Behavior of Air Plasma-Sprayed Ni-20Cr Coating on Stainless Steel Substrate. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(9), 2015.
- [6]. Mo, J., L. et al. Tribological investigation of WC/C coating under dry sliding conditions. *Wear*, 271(9–10), 2011.
- [7]. Davis, J. R. (Ed.). *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. ASM International, 2001.
- [8]. Pawlowski, L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. Wiley, 2008.
- [9]. D.G. Pradeep, C. V. Venkatesh, H. S. Nithin, Review on Tribological and Mechanical Behavior in HVOF Thermal-sprayed Composite Coatings, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* (2022) 8:30
- [10]. Toyserkani, E., et al. *Laser Cladding*. CRC Press, 2005.
- [11]. Brandt, M. *Laser Additive Manufacturing*. Woodhead Publishing, ISBN 978-0-08-100433-3 2017.
- [12]. Paul, C.P., et al. *Cladding of WC–12 Co on low carbon steel using a pulsed Nd:YAG laser*. *Materials Science and Engineering*, 464(1-2), 2007.
- [13]. Yuping, P., et al. *Microstructure and tribological properties of in situ synthesized TiC, TiN, and SiC reinforced Ti3Al intermetallic matrix composite coatings on pure Ti by laser cladding*. *Applied Surface Science*, 255(5), 2008.
- [14]. Bandyopadhyay, A., & Bose, S. (Eds.). *Additive Manufacturing*. CRC Press, 2019.

- [15]. Da Silva, F. S., et al. *Corrosion behavior of WC-Co coatings deposited by cold gas spray onto AA 7075-T6*. Corrosion Science, 136, 2018.
- [16]. Hutchings, I. & Shipway, P. (2017). *Tribology: Friction and wear of engineering materials: Second Edition*.
- [17]. <https://www.metcojoiningcladding.com/en/materials-e-guide/amdry-mm509b-c/>
- [18]. Uțu, I.-D.; Hulka, I.; Kazamer, N.; Constantin, A.T.; Mărginean, G. Hot-Corrosion and Particle Erosion Resistance of Co-Based Brazed Alloy Coatings. *Crystals* 2022, 12, 762.
- [19]. Uțu, I.-D.; Anghel, I.-M.; Hulka, I.; Marginean, G. Design, Manufacturing, Microstructure, and Surface Properties of Brazed Co-Based Composite Coatings Reinforced with Tungsten Carbide Particles. *Crystals* 2024, 14, 576.
- [20]. I. Hulka, I.D. Utu, D. Avram, M.L. Dan, A. Pascu, E.M. Stanciu, I.C. Roata Influence of the Laser Cladding Parameters on the Morphology, Wear and Corrosion Resistance of WC-Co/NiCrBSi Composite Coatings, *Materials*, vol. 14, 5583, 2021;
- [21]. [28] A. Pascu, J.M Rosca, E.M. Stanciu, Laser cladding: From experimental research to industrial applications. *Mater. Today Proc.* vol. 19, part 3, pp. 1059-1065, 2019;
- [22]. Hulka, I.; Utu, D.; Serban, V.A.; Negrea, P.; Lukáč, F.; Chráska, T. Effect of Ti Addition on Microstructure and Corrosion Properties of Laser Cladded WC-Co/NiCrBSi(Ti) Coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2020, 504, 144349.
- [23]. Xiao, D.; Jiang, F.; Song, T.; Wei, C.; Zhang, Y.; Liang, P.; Yang, F. Impact of Dilution on the Microstructural Evolution and Corrosion Behavior in High-Entropy Alloy Coatings Applied via Laser Cladding on Marine Engineering Equipment. *Eng. Fail. Anal.* 2025, 171, 109337, doi:10.1016/j.engfailanal.2025.109337;
- [24]. Bolelli, G.; Hulka, I.; Koivuluoto, H.; Lusvarghi, L.; Milanti, A.; Niemi, K.; Vuoristo, P. Properties of WC-FeCrAl Coatings Manufactured by Different High Velocity Thermal Spray Processes. *Surf. Coatings Technol.* 2014, 247, 74–89;
- [25]. Xie, Z., Zhang, C., Wang, R., Li, D., Zhang, Y., Li, G., Lu, X., Microstructure evolution and high-temperature wear behavior of WC reinforced Co-based coatings, *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 15, 2021, pp. 821–833.
- [26]. Zhang, S. Y., Wang, H., & Zhou, X. (2022). Microstructure and properties of laser cladded WC-based composite coatings. *Surface & Coatings Technology*, 435, 128200.

- [27]. Haobo Xu, Tianli Fu, Peng Wang, Yongxin Zhou, Weiling Guo, Fenghua Su, Guolu Li, Zhiguo Xing, Guozheng Ma, Microstructure and properties of plasma sprayed copper-matrix composite coatings with Ti₃SiC₂ addition, *Surface and Coatings Technology*, Volume 460, 2023, 129434.
- [28]. Guo-Dong Chen, Xiu-Bo Liu, Fei-Zhi Zhang, Qing-Shuai Liu, Hou-Zheng Ou, Shi-Hong Zhang, Fabrication and tribological properties of laser cladding WC-Cu/Co-based composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 472, 2023, 129930
- [29]. ZHANG, Xiao-feng & ZHANG, Xiang-lin & Wang, A.H. & HUANG, Zao-wen. (2009). Microstructure and properties of HVOF sprayed Ni-based submicron WS₂/CaF₂ self-lubricating composite coating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China - TRANS NONFERROUS METAL SOC CH.* 19. 85-92. 10.1016/S1003-6326(08)60233-2.
- [30]. Yan Liu, Tao Ding, Hang Lv, Dengwen Hu, Yunhua Zhang, Hui Chen, Yong Chen, Jian She, Microstructure and properties of Ta-reinforced cobalt based composite coatings processed by direct laser deposition, *Surface and Coatings Technology*, Volume 447, 2022, 128874
- [31]. Zixin Xie, Chao Zhang, Ruidong Wang, Dan Li, Yuwen Zhang, Guangshi Li, Xionggang Lu, Microstructure and wear resistance of WC/Co-based coating on copper by plasma cladding, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 15, 2021, Pages 821-833