



**SUPERSONIC**

Proiect finanțat de *Uniunea Europeană*  
prin *Programul Cadru 7*

Participarea partenerului roman cofinanțată de *Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI)* prin programul *Capacități - Modul III*

Titlul proiectului

## **DEPUNEREA SUPERSONICA A SUPRAFETELOR NANOSTRUCTURATE**

Acronim	SUPERSONIC
Grant agreement	CP-IP 228814-2
Bugetul total al partenerului român	360.080 €
Cofinanțare UEFISCDI	82.720 €
Contract	28 EU/2009
Durata proiectului (luni):	48
Data de începere a proiectului	noiembrie 2009
Data de finalizare a proiectului	octombrie 2013
Date de identificare apel	FP7-NMP-2008-LARGE-2
Link către site-ul proiectului	<a href="http://www.supersonic-project.eu">http://www.supersonic-project.eu</a>

Parteneri

- 1 **UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY KRAKOW AGH**, Polonia, Coordonator
- 2 **MBN NANOMATERIALIA S.p.A.**, Italia, Partener
- 3 **KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN**, Belgia, Partener
- 4 **COLD GAS TECHNOLOGY GmbH**, Germania, Partener
- 5 **THERMAL SPRAY CENTRE OF THE UNIV.OF BARCELONA**, Spania, Partener
- 6 **MATRES scrI**, Italia, Partener
- 7 **SKF AEROSPACE FRANCE**, Franța, Partener
- 8 **ALHENIA AG**, Elveția, Partener
- 9 **INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE și RARE**, România, Partener  
Responsabil: Dr. Radu R. PITICESCU, tel: 0213522046, fax: 0213522049, email: rpiticescu@imnr.ro
- 10 **GRANTA Ltd**, Marea Britanie, Partener

## Rezumatul proiectului

Proiectul are ca obiectiv principal proiectarea și dezvoltarea unor materiale nanostructurate cu proprietăți fizice și mecanice superioare care să satisfacă cerințele pieței și comercializarea. Pulberile și acoperirile nanostructurate sunt produse printr-un lanț de producție care implică tehnologii inovative cum sunt **măcinarea în mori de energie ridicată** și **sprayerea cu gaz la rece (CGS)**. Datorită unei importante străpungeri inovative ce va fi dezvoltată în proiect va fi posibilă realizarea interpenetrării reciproce de faze dure, ceramice și moi, metalice. Aceste realizări vor permite legătura strânsă între substrat și depunerea supersonică realizată pe baza utilizării **pulberilor reactive nanostructurate**.

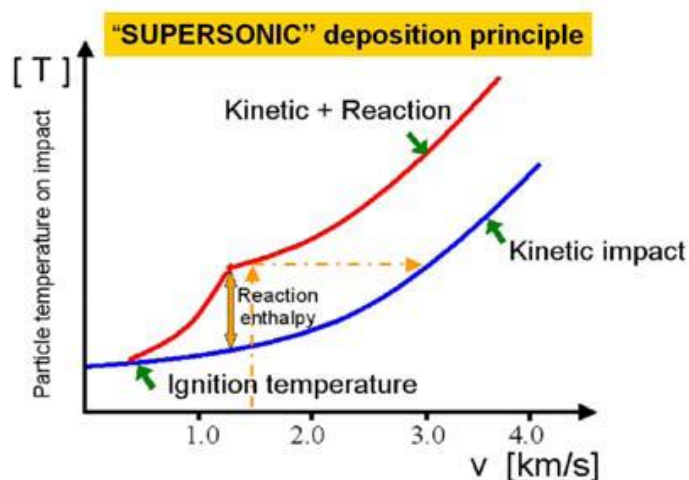
Validarea tehnologiilor aplicate și lanțului de obținere se va face în 3 aplicații diferite:

- Aeronautică: acoperiri cu rezistență la frecare îmbunătățită și coeficienți de frecare mici operând în condiții extreme;
- Biomedical: acoperiri groase nanostructurate pe bază de Ti cu performanțe crescute din punct de vedere al osteo-integrării și rezistenței la uzură;
- Mecanic: acoperiri rezistente la abraziune și frecare cu timp crescut de viață și rezistență largă la șoc termic.

## ETAPA 1/2009 PROIECTAREA MATERIALELOR ȘI MODELAREA TERMODINAMICĂ

**Activitatea: Stabilirea metodelor de caracterizare a proprietăților mecanice, termice și chimice ale materialelor**

Scopul etapei este alegerea sistemelor de pulberi reactive pentru depunerea cu viteze supersonice (HVOF) care să permită utilizarea energiei chimice a sistemului pentru a genera suprafețe nanostructurate.



În prima etapă fost selectate următoarele sisteme reactive:

Sistemul reactiv	Domeniul de utilizare
Fe-Cr, Ni-Al, Ni-Sn, Ti-Al, Co-Cr-Al	Acoperiri performante pentru aviație
Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti-O, Ti-C	Acoperiri pentru implanturi medicale

Calcululele predictive preliminare au evidențiat stabilitatea ridicată a sistemelor Ni-Al și Ni-Sn pentru obținerea acoperirilor intermetalice și reactivitatea ridicată a pulberilor din sistemul Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pentru obținerea de acoperiri compozite metal-oxid.

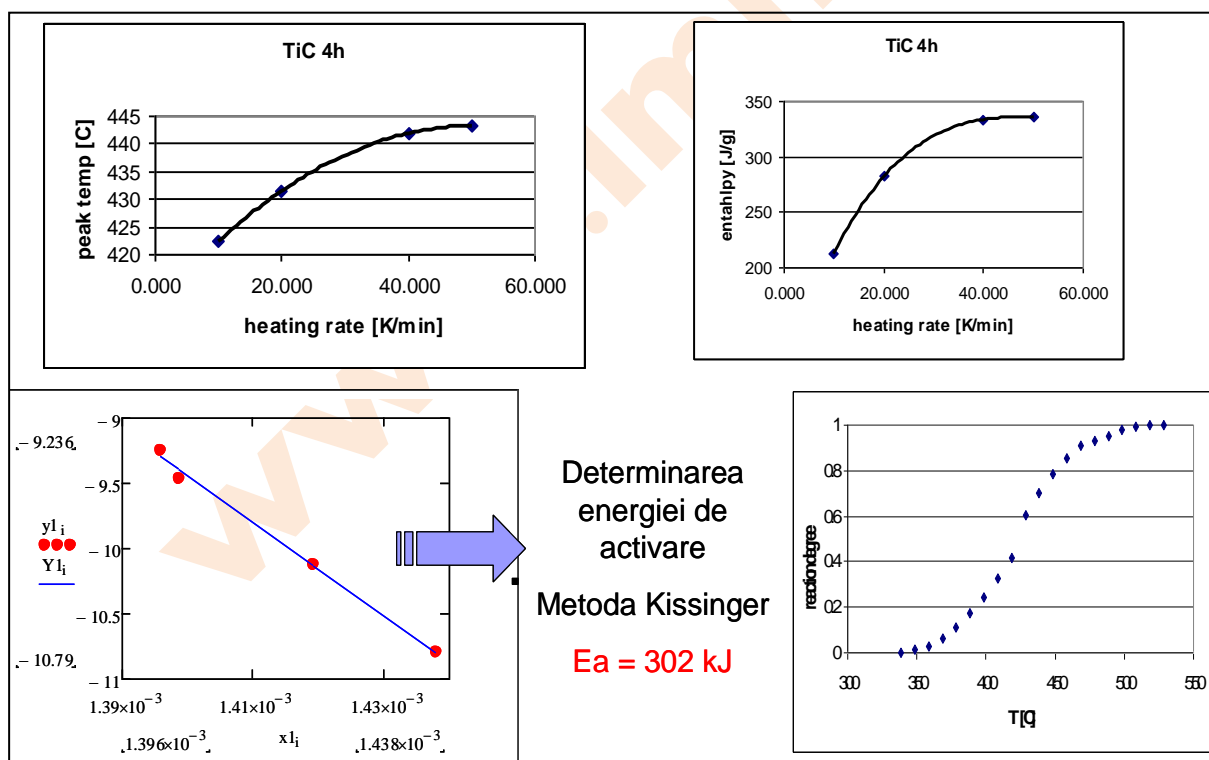
### ETAPA 2/2010: PROIECTAREA MATERIALELOR SI MODELAREA TERMODINAMICA

Activitatea: Criterii pentru testarea materialelor biocompatibile.

Perioada: 02.01.2010 - 30.06.2010

Au fost stabilite criteriile de selecție a materialelor biocompatibile sub formă de acoperiri ce vor fi utilizate pentru protecția unor implanturi metalice în vederea creșterii rezistenței mecanice și a reducerii pierderilor de material cu efect negativ asupra sănătății. Materialele selectate au la bază sistemele reactive de pulveri Ti-C. Pentru aceste sisteme au fost realizate studii termodinamice predictive pentru stabilirea reactivității optime procesului de depunere cu viteza supersonică astfel încât să se obțină o adeziune maximă la substrat.

Au fost caracterizate pulberile sintetizate prin procese mecano-chimice (măcinare la energii înalte) din punct de vedere termochimic prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC). Prin metoda Kissinger a fost calculată energia de activare a formării TiC prin măcinare în mori cu energie înaltă.



### ETAPA 3/2010 PROIECTAREA MATERIALELOR SI MODELAREA TERMODINAMICA

Activitatea: Planificarea unei matrici a sistemelor reactive de pulberi

Perioada: 02.01.2010 - 30.06.2010

Au fost studiate mai multe sisteme compoziționale diferite de pulberi reactive obținute de MBN Nanomaterialia prin metoda DSC pentru a evalua comportamentul lor termic în timpul procesării.

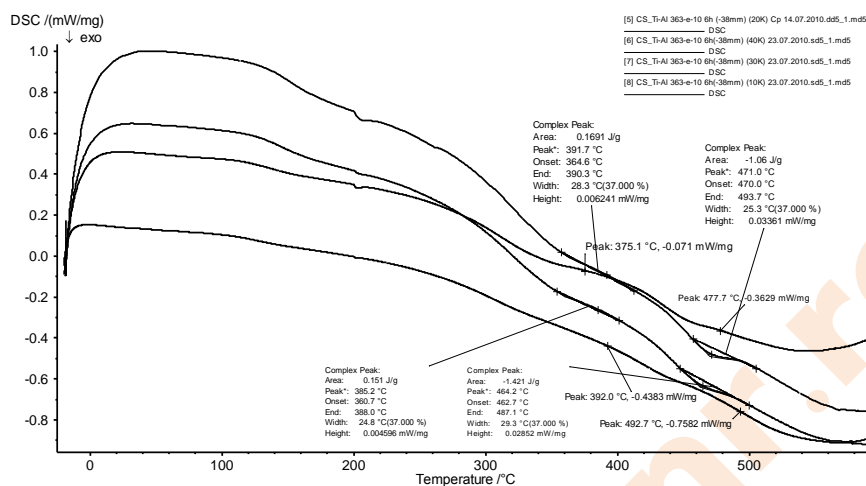


Diagrama DSC pentru sistemul Ti-Al

Comparând cele trei sisteme studiate, entalpia (energia) eliberată crește în ordinea:

$$H_{Ti-C} = 215 \text{ J/g} > H_{FAC-Al} = 38 \text{ J/g} > H_{Ti-Al} = 20,5 \text{ J/g};$$

în timp ce energia de activare scade în ordinea:

$$E_{a(Ti-Al)} = 153 \text{ kJ/mol} < E_{a(Ti-C)} = 302 \text{ kJ/mol} < E_{a(FAC-Al)} = 355 \text{ kJ/mol}.$$

### ETAPA 4/2011: INTEGRAREA PULVERIZĂRII LA RECE SI A SINTEZEI NANOPULBERILOR REACTIVE

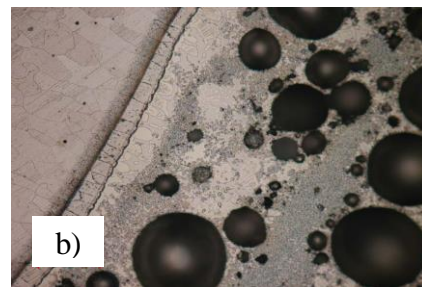
Activitatea 2.1: Pulverizare la rece: Dezvoltarea procesului. Studiul proprietatilor materialelor de acoperire si dezvoltarea microstructurii functie de caracteristicile pulberii initiale si parametrii de depunere. Modelarea procesului.

Perioada: 02.12.2010 – 30.06.2011

Acoperirile din sistemul FAC-Al sunt aderente si compacte, grăunții depuși au mărimea în jurul micronilor pana la zeci de microni si sunt deformați paralel pe suprafata substratului. Grăunții de Cu si Fe sunt strâns amestecați, în timp ce grăunții  $Al_2O_3$  rotunjiți inițiali pot fi observați. Nici un proces de difuzie nu este vizibil la interfața acoperire/substrat. După tratamentul termic, microstructura specifica a straturilor inițiale este menținuta, totuși după 800°C toate probele prezintă o zonă de difuzie la interfața cu substratul, migrația metalică a Cu la granițele grăunților si formarea unor grăunți duri (posibile carburi) este observată.



Pentru sistemul Ti/TiC după tratamentul termic în Ar, straturile sunt aderente și prezintă goluri sferice cu mărimea de la câțiva microni la zeci de microni. În regiunea interfeței decarburate se poate observa că speciile inițiale au participat prin difuzie la formarea de compuși fini duri. În partea stratului în regiunea interfeței procese similare de decarburare prin difuzie și formare de compuși fini duri pot fi de asemenea observate.



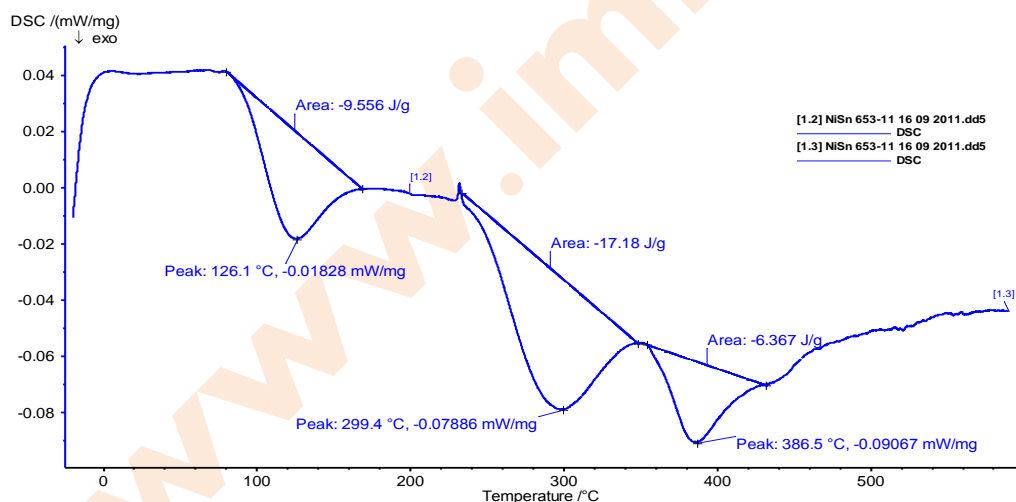
## ETAPA 5/2011: TESTE TRIBOLOGICE SI CARACTERIZAREA MATERIALELOR DE ACOPERIRE

### Activitatea 3.1: Evaluarea termica a sistemelor

#### Caracterizarea proprietarilor termice si chimice ale sistemelor

Perioada acoperită: 01.07.2011 – 30.11.2011

Analiza termică a pulberii reactive Ni-Sn, obținută prin măcinarea bilelor la energie mare, arată că pulberea inițială constă într-un amestec de faze nanocristaline, în funcție de raportul de greutate a componentilor : Ni nereacționat, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> și Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>.



Evoluția sistemului:



Mecanismul reacțiilor este în conformitate cu diagrama de fază Ni-Sn.

Temperatura maximă eliberată (temperatura adiabatică) crește în ordinea:

$$T_{\text{ad}}(\text{Ni}_3\text{Sn}_4) = 1218^\circ\text{C} > T_{\text{ad}}(\text{Ni}_3\text{Sn}_2) = 1047^\circ\text{C} > T_{\text{ad}}(\text{Ni}_3\text{Sn}) = 591.4^\circ\text{C}$$

Rezultatele arată că metoda DSC poate fi utilizată în continuare pentru constatarea rapidă a prezenței Ni în stare liberă: dacă un al doilea pic exoterm apare, corespunzător unui compus intermetalic, acesta poate fi atribuit și corelat cu prezența Ni liber și este o măsură a reactivității pulberilor.

## ETAPA 6/2012: TESTE TRIBOLOGICE SI CARACTERIZAREA MATERIALELOR DE ACOPERIRE

### Activitatea 4.1: Certificarea chimica si termica a sistemelor

Perioada acoperită: 02.012.2011 – 30.10.2012

In perioada 18-19 aprilie 2013 a avut loc la sediul IMNR Pantelimon întâlnirea de evaluare a progresului proiectului cu participarea membrilor consorțiului SUPERSONIC.



### DISEMINARE

O parte din rezultatele originale ale proiectului au fost diseminate, cu respectarea prevederilor din grant agreement semnat de toti partenerii.

1. Radu R. Piticescu, Madalina Popescu, Alberto Coella, Dragos Taloi, „**Thermal Characterization of reactive Powders obtained by High Energy Ball Milling**”, *The 20<sup>th</sup> Annual Romanian Academy Seminar on Thermal Analysis*, Bucharest, 11 February 2011.
2. Radu R. Piticescu, Madalina Popescu, Alberto Coella, Dragos Taloi, „**Thermal Characterization of reactive Powder systems obtained by High Energy Ball Milling**”, *The 20<sup>th</sup> Annual Romanian Academy Seminar on Thermal Analysis, Bucharest, 11 February 2011*, The 1<sup>st</sup> Central and East European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 07-10 Septembrie 2011, Craiova, Romania
3. R. R. Piticescu, A.I.Tudor, M. Ghita, F. Stoiciu, P. Matteazzi, A. Berton, J. Fernandez, J. Kusinski, „**Thermal characterization of Ni-Sn coatings obtained by supersonic cold gas deposition of nanostructured ball-milled powders**”, *NANOSMAT Conference*, 18-21 September 2012, Prague
4. E.P. Georgiou, S. Achanta, S. Dosta, J. Fernández, P. Matteazzi, J. Kusinski, R.R. Piticescu, J.-P. Celis, „**Structural and tribological properties of supersonic sprayed Fe-Cu-Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructured cermets**”, *Applied Surface Science* 275 (2013), pp. 142-147