1. Introducere

Materialele metalice stau la baza tuturor componentelor masinilor si utilajelor din industrie [1]. In plus, produse precum autovehicule, avioane, sculele, elemente pentru structura de rezistenta a constructiilor, implanturi ortopedice, contin obligatoriu materiale metalice in componenta lor [2]. Pe masura ce domeniul ingineriei a atins un nivel ridicat de cunoastere, au aparut noi idei de aplicatii, care devin posibile doar daca vor creste performantele materialelor [3]. Se cauta materiale usoare, dar cu rezistenta mecanica ridicata sau rezistenta mare la coroziune. Pana in prezent, proprietatile metalelor se imbunatatesc prin aliere [4]. Scopul unui aliaj este de avea proprietati superioare metalelor care intra in compozitia sa. Alierea metalelor va ramane in continuare principalul mod de imbunatatire a proprietatilor metalelor, insa aplicatiile viitorului necesita noi proprietati, pe care materialele metalice sau plastice nu vor putea sa le satisfaca [5].

Un posibil mod de imbunatatire a proprietatilor metalelor si aliajelor este combinarea lor cu alte materiale sub forma de particule sau fibre. Pot rezulta astfel materiale compozite, in care metalul formeaza cea mai mare parte (matricea), iar noua faza se gaseste dispersata in masa acestuia. Metalul pastreaza proprietatile sale de interes (ex. greutate redusa, modul de elasticitate ridicat, rezistenta la coroziune, biocompatibilitate), dar dobandeste alte proprietati precum duritate, rezistenta la oboseala sau rezistenta la uzura, care fac posibila utilizarea sa in noi aplicatii [6].

In general, materialele metalice si aliajele lor se obtin prin turnare [7]. Materialele compozite necesita noi modalitati de sinteza, deoarece prin turnare este dificila asigurarea unei omogenitati a fazelor componente. Orice segregare a fazei dispersate poate crea defecte, care devin centri de concentrare a tensiunilor in material, iar in timp ruperea structurii metalice in acea zona va fi iminenta [8, 9].

Materialele compozite se obtin preponderent prin metalurgia pulberilor. Se amesteca matricea si faza dispersata pana la obtinerea unui amestec omogen, iar apoi, prin presare la cald in matrite, se obtine materialul compozit cu forma dorita [10].

In acest proiect, vom utiliza o metoda inovativa de obtinere a materialelor compozite: fabricatia aditiva prin Depunere Laser prin Topire (LMD) [11-13].

Se va porni de la materiale sub forma de pulbere amestecate omogen, care vor fi suflate intr-un spot laser de mare intensitate, care le va topi. La solidificare se va obtine materialul compozit dorit. In a doua etapa a proiectului, se va incerca obtinerea de materiale compozite in situ. In acest caz, pulberile de matrice si faza dispersata vor fi suflate separat in spotul laser, cu debite diferite, materialul compozit fiind sintetizat in zona de interactie.

Proiectul va include si partea de proiectare inovativa de piese: astfel, geometria piesei se va realiza prin design generativ [14], adica forma va fi conceputa de un program CAD (engl. Computer Aided Design), pe baza informatiilor despre solicitarile la care va trebui sa reziste pentru aplicatia dorita. Va rezulta astfel o forma perfect adaptata pentru tensiunile pe care piesa va trebui sa le suporte, cu consum minim de material.

O posibila intrebare a cititorului ar putea fi "De ce fabricatia aditiva de materiale compozite?"

Raspunsul include avantajele clare ale metodei de fabricatie aditiva: se elimina nevoia de prese uriase si de matrite scumpe, se reduce consumul de material sub forma de pulbere, se pot obtine forme complexe, care nu ar fi posibile prin turnare [15].

Am ales pentru acest proiect un material compozit cu matrice de Ti, iar faza dispersata va fi un material cu duritate ridicata, TiC, sub forma de microparticule. Considerentele acestei alegeri sunt ca Ti este compatibil cu radiatia laser emisa de sursele industriale (in general lungimea de unda este in IR apropiat, $\lambda \approx 1000$ nm), depunerea sa fiind deja optimizata in cadrul laboratorului nostru, fara defecte de tip fisuri sau pori. In al doilea rand, fiind o tehnica emergenta, fabricatia aditiva necesita costuri ridicate: echipamentele sunt scumpe, pulberile au pret ridicat, fabricatia este un proces lent, sursa laser este ineficienta energetic, gazele care formeaza atmosfera protectoare au cost ridicat, iar personalul care se ocupa de partea CAD-CAM este inalt calificat. Reiese imediat faptul ca o piesa obtinuta prin imprimare 3D va avea un pret mai ridicat decat o piesa obtinuta prin turnare. Implicit, aplicatiile trebuie sa fie selectate dintr-un domeniu in care piesele sa aiba o valoare ridicata: implanturi si proteze, ceasuri mecanice, componente pentru autovehicule de lux, aeronave.

2. Prepararea pulberilor de material compozit

Pentru experimentele din aceasta etapa a proiectului, s-au utilizat pulberi comerciale de Ti si TiC. S-au pregatit amestecuri de pulberi Ti + TiC, cu continut de TiC de 1%, 2% si respectiv 3%, care au fost omogenizate prin agitare timp de 4 ore intr-o moara cu bile (Retsch S100, Germania). Dupa omogenizare, s-au prelevat esantioane care au fost studiate la microscopul electronic. In figura 1 sunt prezentate imagini de microscopie electronica (EVO 50XVP, Germania) ale unei pulberi de Ti (fig.1a), pulbere de TiC (fig.1b) si pulbere amestecata din Ti/TiC (fig.1c).



Fig. 1 Imagini de microscopie electronica pentru a) pulbere de Ti, b) pulbere de TiC si c) pulbere de amestec Ti si TiC (3%)

Se observa ca pulberea de Ti este formata majoritar din particule sferice cu diametru mediu de 80 μ m, cu suprafete netede. Pulberea de TiC este formata din particule poliedrice, cubice si piramidale, cu dimensiuni de ~10 μ m. Dupa omogenizare la moara cu bile, pulberea de TiC s-a fixat aleatoriu pe particulele de Ti.

Amestecul omogen Ti/TiC a fost introdus intr-un distribuitor de particule cu platane (GTV, Verschleißschutz GmbH, Germania), care livreaza prin intermediul unor furtunuri (Φ =6 mm) pulbere la un brat robotic (KR30HA, Kuka, Germania). Cantitatea de pulbere livrata este calibrata, o rotatie a platanului, reprezentand 1 gram de pulbere trimis prin furtunuri. Pulberea este transportata prin intermediul unui gaz purtator, He, optimizat pentru un debit de 3 l/min. Impreuna cu He si amestecul de pulbere, se livreaza prin aceleasi furtunuri un gaz protector, Ar, la un debit de 7 l/min.

3. Experimente de depunerea laser prin topire

Pulberea a fost utilizata pentru experimente de imprimare 3D prin metoda de Depunere Laser prin Topire (engl. Laser Melting Deposition - LMD). Aceasta metoda presupune iradierea unui substrat, in cazul de fata Ti, cu un fascicul laser in care este suflat amestecul de pulbere prin intermediul unei duze cu 3 canale. Radiatia laser topeste materialul, care se solidifica apoi rapid la incetarea actiunii laser, producand o depunere densa de material. Printr-o translatie concomitenta a fasciculului laser si a jetului de pulbere, se poate trasa un contur de material depus. Trecerea repetata peste acest contur si schimbarea controlata a focalizarii fasciculului laser, va produce strat cu strat un obiect 3D. In acest proiect se utilizeaza o sursa laser Yb:YAG (λ =1030 nm) cu emisie in modul continuu. Diametrul spotului laser focalizat este de 800 µm. Distributia energetica in spotul laser este de tip ,top hat". Focalizarea se efectueaza cu ajutorul unui ansamblu optic format din colimator, oglinzi de transport si lentila de focalizare, care este fixat pe bratul robotic. Optica laser si duza de livrare a pulberii sunt montate coaxial, astfel incat pulberea sa fie suflata in spotul laser focalizat. Procesul de imprimare prin metoda LMD este monitorizat cu o camera termica, pentru a identifica temperatura locala si modul de disipare al caldurii in obiectul imprimat, pe parcursul procesului. O imagine cu bratul robotic echipat cu optica de focalizare si duza pentru livrarea pulberii este prezentata in figura 2.



Fig. 2 Brat robotic echipat cu optica de focalizare pentru fascicul laser si duza de livrare a pulberii metalice, utilizat pentru experimente LMD

A. Depuneri de Ti

Imprimarea 3D de Ti prin metoda LMD a fost optimizata de grupul nostru in alte proiecte de cercetare. Vom folosi depunerile de Ti ca si control pentru a compara calitatea si performantele depunerilor de materiale compozite. In figura 3 este prezentata o singura linie de material depus din pulbere de Ti, in conditii experimentale optimizate. Imaginea a fost obtinuta utilizand cu un microscop optic tip DinoLite AM4515ZT (AnMo Electronics, Hsinchu, Taiwan).



Fig. 3 Linie trasata plecand de la pulbere de Ti

O singura linie de material trasata ne poate oferi informatii relevante privind gradul de optimizare al parametrilor. Principalii parametri de interes sunt puterea laser, debitul de pulbere, viteza de scanare, focalizarea spotului si debitul de gaz protector. Conditiile optime pentru depunerea de Ti sunt prezentate in Tabelul I.

Material	Ti	
Putere (W)	700	
Viteza de deplasare brat robotic (m/s)	0.01	
Viteza platane distribuitor pulbere (rpm)	3	

Tabelul I Conditii optimizate pentru depunerea de Ti prin metoda LMD in laboratorul nostru

Debit He (l/min)	3
Debit Ar (l/min)	10
Distanta dintre linii (mm)	1
Distanta dintre plane (mm)	0.5

O linie trasata in conditii optimizate trebuie sa fie continua, cu distributie similara de material pe lungimea sa, sa aiba marginile paralele, sa nu fie oxidata grosier sau sa aiba material lichid expulzat sub forma de picaturi (engl. Spatter) in jurul sau. Dupa ce sunt indeplinite aceste conditii, pasul urmator este sa trasam o traiectorie de tip meandra, care sa acopere o suprafata mai extinsa, pentru a efectua studii de compozitie si microstructura.

Dupa depunere, suprafata Ti este atacata cu reactiv Kroll. Microstructura este studiata la microscopul optic DM4000 B LED (Leica, Wetzlar, Germania) si comparata cu referintele din literatura de specialitate. In figura 4 este prezentata o imagine tipica de microstructura de Ti obtinuta prin imprimare LMD.

Structura este de tip $\alpha+\beta$, cu graunti aciculari interpatrunsi de faza α hexagonala, crescuti in graunti mari poliedrici de faza β (cubic cu volum centrat). Grauntii α se intrepatrund, formand o structura Widmansttaten de tip "cos de nuiele" (engl. basketweave), care confera o rezistenta mecanica ridicata metalului. Aceasta structura dezvaluie faptul ca la solidificarea metalului, s-au format intr-o prima instanta graunti de faza β , din care a rezultat apoi faza α . Iradierea repetata a aceleiasi zone prin iradiere laser, produce incalzirea peste temperatura de 750° C, care este pragul de transformare $\alpha \rightarrow \beta$ si de aceea se identifica grauntii intunecati de faza β intre grauntii deschisi la culoare de α . Proportia de faza β este in general de aproximativ 20%.

In figura 5 este prezentata o analiza EDX (engl. Energy Dispersive Xray Spectroscopy) a unei depuneri LMD de Ti, care a fost obtinuta utilizand un echipament XFlash 4010 (Bruker AXS, Karlsruhe, Germania). Asa cum era de asteptat, elementele identificate in depunere sunt Ti si oxigenul. Oxigenul apare in componenta TiO₂, un strat micronic de oxid nativ care se formeaza la suprafata Ti. Continutul de TiO₂ este relativ omogen pe suprafata metalului. Dupa analize in diferite zone ale suprafetei depuse prin LMD, am identificat continuturi de oxigen cuprinse intre 1-5%. Distributia oxigenului este relativ omogena. Se poate observa din figura 5b ca exista mici particule puternic oxidate, care au rezultat din improscare cu material lichid a zonei iradiate, insa numarul lor este nesemnificativ si nu afecteaza estetica depunerii.



Fig. 4 Imagine de microscopie optica cu microstructura Ti depus prin LMD



Fig. 5 Cartografiere EDX a suprafetei de Ti depus prin LMD: a) distributia elementelor componente; b) distributia oxigenului si c) distributia Ti

B. Depunere de material compozit Ti cu 1% TiC

In cazul materialului compozit cu matrice metalica (MMC) cu continut de 1% TiC, echipa a obtinut o calitate a depunerilor similara cu cele rezultate din depunerea din pulbere de Ti neamestecata cu TiC. S-au obtinut linii cu grosime de aproximativ 2 mm, cu margini paralele si cu distributie omogena de material. Nu au existat defecte de depunere grosiere precum spatter vizibil sau oxidare cu culoare inestetica. Prezentam mai jos conditiile optime pentru depunerea MMC cu 1% TiC dispersat in matrice de Ti (Fig. 6).



Fig. 6 Linie trasata plecand de la pulbere de Ti amestecata cu pulbere de TiC (1%)

Pentru a testa conditiile optime de depunere pentru materialul compozit, s-a creat o forma bulk din Ti cu o inaltime data. Am considerat optime conditiile experimentale pentru materialele compozite atunci cand am obtinut forme solide, cu aspect estetic si aceeasi inaltime ca si in cazul Ti. Pentru compozitul cu 1% TiC, cresterea materialului a fost mai lenta decat in cazul Ti pur. Pentru a creste eficienta depunerii, am redus distanta dintre linii de la 1 la 0.5 mm. Aceste conditii experimentale au fost valabile si in cazul materialelor compozite cu 2 si respectiv 3%.

Tabelul II	Conditii	optimizate	pentru	depunerea	de	ММС	си	1%	TiC	prin	metoda	LMD	in
laboratorul	nostru												

Material	Ti + 1% TiC
Putere (W)	700
Viteza de deplasare brat robotic (m/s)	0.01
Viteza platane distribuitor pulbere (rpm)	3
Debit He (l/min)	3
Debit Ar (l/min)	10

Distanta dintre linii (mm)	0.5
Distanta dintre plane (mm)	0.5

Ulterior, s-au preparat probe pentru analiza metalografica. Dupa preparare, la inspectia microscopica s-a observat ca structura este de tip $\alpha+\beta$. In comparatie cu Ti, in cazul MMC grauntii de faza α se unesc formand insule de material. Exista de asemenea o proportie mai mare de faza β , de culoare intunecata, iar limitele grauntilor β sunt clar vizibile. Exista zone in care grauntii α nucleaza peste alte colonii de graunti si formeaza o structura Widmanstatten, dar aria este semnificativ mai mica decat in cazul depunerilor de Ti pur.



Fig. 7 Imagine de microscopie optica cu microstructura MMC de Ti cu 1%TiC depus prin LMD

Pasul urmator a fost o cartografiere elementala a suprafetei probelor prin EDX. In Fig. 8 sunt prezentate hartile cu distributia Ti, O_2 si C.



Fig. 8. Harti compozitionale obtinute prin EDX pentru a) titan, b) oxigen, c) carbon si d) TiC

Exista o distributie uniforma pentru Ti si C, fara segregari ale fazei de TiC in matricea de Ti. Pentru oxigen, exista zone cu continut mai ridicat, care corespund cel mai probabil unor particule care au fost expulzate in timpul depunerii si care s-au oxidat intr-o proportie mai mare decat restul materialului depus.

C. Depunere de material compozit Ti cu 2% TiC

Cresterea continutului de TiC in materialul pulbere determina obtinerea unor structuri mai slabe calitativ din punct de vedere al aspectului. La concentratia de 2% TiC in pulberea de Ti, depunerea prezinta un aspect mai rugos decat in cazul depunerilor de Ti sau Ti cu 1% TiC. Marginile liniei trasate raman paralele, dar isi pierd finetea din cauza materialului lichid care este expulzat sub forma de picaturi in timpul depunerii. Astfel de picaturi se pot observa atat pe suprafata depunerii, cat si in vecinatatea liniei.



Fig. 9 Linie trasata plecand de la pulbere de Ti amestecata cu pulbere de TiC (2%)



Fig. 10 Imagine de microscopie optica cu microstructura MMC de Ti cu 2% TiC depus prin LMD

Structura este de tip $\alpha+\beta$, cu structura Widmanstatten de tip cos de nuiele organizata in insule intre graunti α de mari dimensiuni si graunti β . In hartile EDX se observa o distributie relativ omogena a oxigenului, care formeaza stratul nativ de oxid pe suprafata Ti depus. Exista particule

puternic oxidate pe suprafata depunerii, care au provenit din spatter. Interesant este faptul ca aceste particule contin si mai mult carbon. Astfel de imagini precum harta compozitionala din figura 11c atrag atentia asupra faptului ca avem o concentratie de TiC la limita in masa MMC, iar o crestere a acestui procent ar putea conduce la un material compozit neomogen.

Fig. 11. Harti compozitionale obtinute prin EDX pentru a) titan, b) carbon, c) oxigen, si d) TiC

D. Depunere de material compozit Ti cu 3% TiC

Ca si in cazul compozitului obtinut din pulbere de Ti cu 3% TiC, liniile trasate au marginile mai rugoase si se detecteaza prezenta de spatter in vecinatatea zonei iradiate. Nu este insa o cantitate semnificativa pentru a strica aspectul depunerii. In conditii optimizate, nu exista oxidare masiva, aspectul depunerii fiind argintiu stralucitor metalic (Fig. 12).

Fig. 12 Linie trasata plecand de la pulbere de Ti amestecata cu pulbere de TiC (3%)

Fig. 13 Imagine de microscopie optica cu microstructura MMC de Ti cu 3% TiC depus prin LMD

Structura este de tip Widmanstatten, cu graunti $\alpha+\beta$. Grauntii α cresc pe directii multiple si se intrepatrund formand impletitura asemanatoare cu un cos de nuiele. Structura nu este uniforma, existand zone in care grauntii α au crescut in latime si lungime formand zone de faza α

pura. Exista, de asemenea, zone in care se disting fragmente din grauntii de faza β initiali (Fig. 13).

Fig. 14. Harti compozitionale obtinute prin EDX pentru a) titan, b) carbon, c) oxigen si d) TiC

In figura 14 sunt prezentate hartile compozitionale pentru Ti, oxigen si carbon. In figura 14c se observa mici zone in care oxidarea este mai pronuntata. Este din nou vorba despre particule cu dimensiuni de maxim 10 μ m, care au fost expulzate din topitura, s-au oxidat in afara atmosferei protejate si au ajuns ulterior pe suprafata depunerii. Analizand figura 14b, corespunzatoare carbonului, am observat mici segragari de TiC pe arii micronice. In general, carbonul este raspandit uniform in masa materialului depus. Micile segregari sunt observabile, dar izolate si intr-un numar redus.

Cresterea continutului de TiC in pulberea de Ti a facut imposibila depunerea prin LMD. Un continut de peste 4% TiC in matricea de Ti a determinat blocarea rapida a distribuitorului de livrare a pulberii. Pulberea de TiC se aglomereaza la intrarea dintre platane si furtunurile de livrare si face imposibil transportul materialului la duza robotului. De aceea, am considerat ca un continut de 3% TiC in pulberea de Ti este concentratia maxima pe care o putem utiliza pentru a obtine un material compozit cu matrice de Ti si faza dispersata de TiC prin imprimare 3D utilizand metoda LMD.

4. Teste mecanice

Cu conditiile experimentale optimizate pentru fiecare tip de material, s-au imprimat 3D epruvete pentru teste de rupere, conform specificatiilor standardului ISO 6892-1:2019. Testele au fost efectuate utilizand o masina Instron 8872 (Norwood, USA). Epruveta a fost prinsa intre falcile masinii, iar falca superioara a fost actionata cu o forta longitudinala crescatoare pana la ruperea esantionului (Fig. 15).

Fig. 15. Masina de testare a rezistentei la rupere in cazul unor epruvete fabricate din Ti si compozite de Ti cu 1, 2 si respectiv 3% TiC dispersat in matrice

Rezultatele testelor impreuna cu legenda culorilor corespunzatoare pentru fiecare tip de proba sunt prezentate in figura 16. Datele sunt colectate in Tabelul III.

Specimen 1 to 9

Fig. 16. Forta de intindere vs alungirea in cazul unor epruvete de Ti si compozit de Ti cu 1, 2 si respectiv 3% TiC dispersat in matrice

Tabelul III Valori ale unor proprietati mecanice pentru epruvete de Ti si compozite Ti/TiC testate la rupere

	Specimen	Modulul de elasticitate [MPa]	Tensiunea de deformare [MPa]	Tensiunea de rupere [MPa]	Alungirea [%]
1	Ti_01	133632.53	411.72	520.24	6.95
2	Ti_02	124241.97	450.64	567.12	10.60
3	Ti_03	109419.40	452.78	571.03	10.77
4	Ti 1%_01	118774.47	443.67	547.21	10.90
5	Ti 1%_02	119395.21	465.72	572.97	11.92

6	Ti 2%_01	117063.92	472.52	576.98	13.32
7	Ti 2%_02	125339.19	493.43	602.41	14.77
8	Ti 2%_03	128340.02	470.37	591.42	14.48
9	Ti 3%_01	120348.06	417.34	616.15	16.37

- Modulul de elasticitate este o proprietate mecanica a solidelor care masoara rigiditatea unui material solid atunci cand ii este aplicata o forta de alungire. Pentru Ti, valoarea medie a fost de 122±11 GPa, pentru materialul compozit de Ti/TiC 1% 118.5±2 GPa, pentru Ti/TiC 2% 126±3 GPa, iar pentru Ti/TiC 3% 120 GPa. Per ansamblu, se pare ca modulul de elasticitate nu variaza semnificativ dupa adaugarea unor procente intre 1-3% de TiC in matricea metalica.

- Tensiunea de deformare (marcata cu puncte negre in Fig. 16), reprezinta cea mai mica forta care provoaca o deformare plastica a materialului testat. In cazul Ti, aceasta forta a fost de aproximativ 450 MPa. Pentru compozitul de Ti cu 1% TiC, tensiunea de deformare a fost de 454±11 MPa, pentru cel cu 2% TiC in compozitie valoarea a fost de 478±15 MPa, iar pentru 3% TiC in compozitie, s-a obtinut o valoare de 417 MPa. Se observa ca tensiunea de deformare a crescut pentru compozitul cu 2% TiC faza dispersata in matricea de Ti de la 450 MPa la 478±15 MPa. Cresterea continutului de TiC in materialul compozit de la 2 la 3%, a determinat o reducere a tensiunii de deformare la 417 MPa.

- Tensiunea de rupere, este forta cea mai mare pe care o poate suporta un material inainte de rupere. Pentru Ti, aceasta a avut valoarea de 569 ± 2 MPa. Pentru materialul compozit cu 1% TiC, valoarea a fost de 559 ± 12 MPa, a crescut pentru compozitul cu 2% TiC la 590 ± 10 MPa, iar valoarea cea mai mare, de 616 MPa a fost inregistrata pentru compozitul cu 3% TiC faza dispersata in matrice.

- Alungirea reprezinta deformarea unui corp solid din cauza aplicarii unei forte de intindere. Aceasta a fost de 9.4±2% in cazul Ti, 11.41±0.5 in cazul compozitului cu 1%TiC, 14.6±0.15% in cazul compozitului cu 2% TiC si 16.3% in cazul celui cu 3% TiC. Este clar ca adaugarea de TiC in matricea de Ti determina o ductilitate mai mare a materialelor. Ti este cel mai rigid si se deformeaza cel mai putin inaintea ruperii. Cu cat creste continutul de TiC, cu atat creste plasticitatea materialului.

In figura 17 sunt prezentate epruvetele fracturate in urma testului de rezistenta la rupere.

Fig. 17. *Epruvete fracturate in teste de tractiune: a) Ti, b) compozit de Ti cu 1% TiC, c) compozit de Ti cu 2% TiC si d) compozit de Ti cu 3% TiC*

In toate cazurile, a fost vorba despre o rupere fragila intercristalina. Acest tip de rupere era previzibil, tinand cont de forma aciculara a grauntilor α majoritari, care formeaza o retea interconectata. Pentru a fractura epruveta, trebuie utilizata o forta care sa poata rupe grauntii. In figura 18 este prezentata o imagine de microscopie optica, specifica ruperii acestor materiale. Toate probele au fost asemanatoare la inspectia la microscopul optic. Se poate observa suprafata neteda, fina, specifica pentru o rupere fara deformare plastica observabila.

Fig. 18 Imagine tipica de microscopie optica a unei fracturi a unor epruvete din Ti sau compozite Ti/TiC

5. Teste tribologice

Testele tribologice s-au realizat cu un aparat MFT (A&D, Japan). Conditiile de testare sunt prezentate in Tabelul IV.

Tabelul IV Conditii de testare

Parametru	Valoare			
Forta	60 N			
Test de rotatie	10 mm diametru			
Viteza	150 rpm			
Rotatie	750 revolutii			
Durata	5 min			
Bila	6 mm otel 440C			

Rezultatele legate de variatia coeficientului de frecare pentru probele de Ti, Ti/TiC 1%, Ti/TiC 2%, Ti/TiC 3% sunt prezentate in figura 19.

Fig. 19 Variatia coeficientilor de frecare in timpul testelor de uzura pentru probele de a) Ti, b)Ti/TiC 1%, c) Ti/TiC 2%, d) Ti/TiC 3%

Nu exista diferente majore intre coeficientii de frecare dintre cuplurile otel 440C si Ti, Ti/TiC 1%, Ti/TiC 2%, Ti/TiC 3%. Coeficientul mediu de frecare este 0.45±1.

Pentru determinarea duritatii materialelor s-a apelat la un test de zgariere cu un indentor Rockwell. Duritatea este calculata prin impartirea valorii fortei normale aplicate pe indentor la valoarea ariei proiectate a adanciturii produse, presupunand ca indentorul cu varf emisferic produce o adancitura cu curbura r, egala cu raza varfului indentorului (Fig. 21).

Astfel, $HS_p=8P/\pi w^2$ Unde $HS_p =$ valoarea duritatii (Pa) P=forta normala (N)

W=latimea zgarieturii (m)

Fig. 21 Schita cu modul de determinare a duritatii matrialelor si identificarea a parametrilor de interes pentru calculul duritatii

Avantajele acestei metode de testare fata de determinarea duritatii prin indentare punctuala sunt: scanarea rapida a unor suprafete mari, testarea usoara de suprafete curbate, determinarea rapida a variatiilor proprietatilor de suprafata, obtinerea unor imagini 3D prin microscopie confocala.

Masuratorile s-au realizat conform standardului ASTM G171-03 (2017). Forta de apasare a fost de 25, 50 si respectiv 75 N, iar diametrul indentorului Rockwell, w= 200 μ m. Lungimea liniei trasate a fost de 3 mm, viteza de deplasare a indentorului a fost de 0.15 mm/s. Mediul a fost de 22.7° C, umiditate de 40% in aer.

Fig. 22 Imagine tipica de zgariere a probei pentru determinarea duritatii

In tabelul V sunt prezentate valorile duritatii pentru Ti, Ti/TiC 1%, Ti/TiC 2%, Ti/TiC 3% la diferite forte de apasare a indentorului.

Tabelul V Valori ale duritatii la diferite forte de apasare pentru a) Ti, b)Ti/TiC 1%, c) Ti/TiC 2%, d) Ti/TiC 3%

Esantion	25 N	50 N	75 N
Ti	2.450 GPa	3.512 GPa	3.536 GPa
Ti/TiC 1%	3.488 GPa	3.376 GPa	3.889 GPa
Ti/TiC 2%	3.524 GPa	3.486 GPa	3.642 GPa
Ti/TiC 3%	3.488 GPa	3.602 GPa	4.026 GPa

Pentru forta de apasare de 25 N, cea mai mica valoare a duritatii a fost inregistrata pentru probele Ti=2.450 GPa, in timp ce pentru compozitele de Ti duritatea a fost de aproximativ 3.5 GPa.

La o indentare cu o forta de 50 N, proba de Ti a avut duritatea cea mai mica de 3.5 GPa, compozitele cu 1 si 2% TiC au avut valori de 3.376 si respectiv 3.486 GPa, in timp ce compozitul cu 3% TiC o valoare mai mare, de 3.6 GPa.

Pentru o forta de apasare de 75 GPa, Ti pur a obtinut din nou cea mai mica valoare a duritatii, de 3.53 GPa, valorile pentru compozitele cu 1 si respectiv 2% TiC au fost de 3.889 GPa si respectiv 3.642 GPa, iar compozitul cu 3% TiC a avut duritatea cea mai mare, de 4 GPa.

La o analiza atenta a datelor, se observa ca ele variaza pentru acelasi material, in functie de adancimea de penetrare. Cel mai probabil, in cazul indentarilor cu forta mica se inregistreaza duritatea stratului nativ de TiO_2 de pe suprafata materialului, pentru ca la forte normale mai mari indentorul sa ajunga la materialul metalic. In toate cazurile, materialele compozite au avut o duritate mai mare decat Ti pur. Cea mai mare diferenta a fost inregistrata pentru compozitul cu 3% TiC in compozitie, unde diferenta a fost de 13%.

6. Concluzii

In aceasta prima etapa a proiectului PCE 57, am identificat conditiile experimentale pentru a depune Ti si materiale compozite cu matrice metalica bazate pe Ti si faza dispersata de TiC sub forma de microparticule in concentratie de 1%, 2% si 3%. Particulele de Ti sunt sferice si cu diametre de ordinul a 80 µm, in timp ce particulele de TiC sunt poliedrice, cu dimensiuni de ordinul micronilor. Dupa amestecare la moara cu bile, particulele de TiC s-au fixat pe particulele de Ti si au fost astfel livrate in zona de procesare laser.

- Am stabilit ca se pot obtine prin imprimare 3D prin metoda LMD compozite cu maxim 3% TiC faza dispersata. In cazul introducerii unei concentratii mai mari, TiC produce blocarea circuitului de livrare a pulberii, iar procesul devine incontrolabil.
- La analiza prin spectroscopie cu radiatie X de energie dispersata am observat ca elementele sunt distribuite omogen pe suprafata materialului. Daca se creste concentratia de TiC in materialul compozit la 2 sau 3 %, pot aparea mici zone cu segregare de TiC sub forma unor insule micronice. De asemenea, pe suprafata depunerilor de material, pot aparea particule micronice izolate puternic oxidate, care provin din topitura metalica iesita in timpul zborului din zona cu gaz inert protector si care aterizeaza apoi in zona de procesare.
- Testele metalografice au evidentiat pentru Ti si compozite de Ti si 1%, 2% si 3% TiC o structura $\alpha+\beta$ Widmanstatten, care aminteste de un cos de nuiele, in care graunti aciculari α cresc din grauntii β pe multiple directii si se intrepatrund. Cu introducerea de TiC in material, se pare ca aceasta structura este defavorizata. Pentru Ti ea este dominanta, in timp ce pentru 2 si 3% TiC in matricea de Ti, ea se reduce la nivelul unor insule separate de graunti de mari dimensiuni de faza β .
- Toate materialele imprimate 3D au suferit o rupere fragila la testele de tractiune. Cea mai mare ductilitate a prezentat-o materialul compozit cu 3% TiC in structura, care s-a deformat cu 16% inainte de rupere. Tensiunea de deformare a crescut cu 6% in cazul materialului compozit cu continut de 1 si 2% TiC fata de Ti pur. Compozitul cu 3% TiC in compozitie a necesitat o forta de deformare mai mica decat a compozitelor cu 1 si 2%, din cauza ductilitatii sale mai ridicate, dar superioara Ti pur. De asemenea, forta de rupere a fost cu 18% mai mare pentru materialul compozit cu 3% TiC decat in cazul Ti.
- Duritatea tuturor materialelor compozite testate a fost mai mare decat a Ti pur. Duritatea a crescut cu continutul de TiC, cea mai mare valoare inregistrandu-se pentru compozitul cu continut de 3% TiC in matrice, 4 GPa vs 3.53 GPa in cazul Ti pur.

Per ansamblu, materialul cu continut de 3% TiC in matricea de Ti a avut cele mai bune proprietati mecanice: cea mai mare duritate, ductilitate si rezistenta la rupere.

In etapa urmatoare a proiectului vom continua experimentele de fabricare a materialelor compozite prin imprimare 3D, prin metoda LMD, insa vom schimba modul de livrare a materialului sub forma de pulbere. In loc de pulbere de Ti amestecata cu pulbere de TiC, vom livra simultan pulberea pe canale separate. Dupa testarea proprietatilor acestor materiale, vom putea determina modul optim de livrare a pulberii in fasciculul laser pentru a obtine compozitele cu matrice metalica de Ti cu cele mai adecvate structuri metalice si implicit proprietati mecanice.

7. Rezultate

Descoperirile stiintifice realizate in primul an al proiectului PCE 57/2021 au fost valorificate sub forma de articole stiintifice si prezentari invitate la conferinte internationale.

Aricole stiintifice:

- 1. Muhammad Arif Mahmood, Andrei C. Popescu, Mihai Oane, Asma Channa, Sabin Mihai, Carmen Ristoscu, Ion N. Mihailescu "Bridging the analytical and artificial neural network models for keyhole formation with experimental verification in laser melting deposition: A novel approach" Results in Physics, 26, **2021**
- 2. Muhammad Arif Mahmood, Andrei C. Popescu, "3D Printing at Micro-Level: Laser-Induced Forward Transfer and Two-Photon Polymerization", Polymers 13(13), 2021
- 3. Mihai Oane, Muhammad A. Mahmood, and Andrei C. Popescu "A State-of-the-Art Review on Integral Transform Technique in Laser–Material Interaction: Fourier and Non-Fourier Heat Equations" Materials 14(16), **2021.**
- 4. Sabin Mihai, Diana Chioibasu, Muhammad A. Mahmood, Liviu Duta, Marc Leparoux, and Andrei C. Popescu "*Real-Time Defects Analyses Using High-Speed Imaging during Aluminum Magnesium Alloy Laser Welding*" Metals 11(11) **2021**.
- Asif Ur Rehman, Muhammad A. Mahmood, Fatih Pitir, Metin U. Salamci, Andrei C. Popescu and Ion N. Mihailescu "Mesoscopic Computational Fluid Dynamics Modelling for the Laser-Melting Deposition of AISI 304 Stainless Steel Single Tracks with Experimental Correlation: A Novel Study" Metals 11(10) 2021.
- 6. Asif Ur Rehman *, Muhammad Arif Mahmood *, Fatih Pitir, Metin Uymaz Salamci, Andrei C. Popescu, Ion N. Mihailescu "Keyhole Formation by Laser Drilling in Laser Powder Bed Fusion of Ti6Al4V Biomedical Alloy: Mesoscopic Computational Fluid Dynamics Simulation Versus Mathematical Modelling Using Empirical Validation" Nanomaterials Acceptat spre publicare
- 7. Muhammad Arif Mahmood, Diana Chioibasu, Asif Ur Rehman, Sabin Mihai, Andrei C. Popescu, "Post-Processing Techniques to Enhance the Metallic Parts Quality Produced by Laser Additive Manufacturing" in evaluare
- 8. Muhammad Arif Mahmood, Diana Chioibasu, Sabin Mihai, Mihai Iovea, Ion N Mihailescu, Andrei C. Popescu, "Non-destructive X-ray Characterization of Novel Joining Method based on Laser Melting Deposition Process for AISI 304 Stainless Steel" in evaluare

Prezentari invitate:

 Andrei C. Popescu Sabin Mihai, Diana Chioibasu, Muhammad A. Mahmood, Mihai Iovea, Ion N Mihailescu, Marc Leparoux, *EMERGING TECHNIQUES FOR IN SITU MONITORING OF LASER WELDING PROCESS*, 4th International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering – EmergeMAT, 4-6 November 2021, Bucharest, Romania. Ion Mihailescu, Muhammad Arif Mahmood, Mihai Oane, Carmen Ristoscu, Andrei Popescu, Alexandra Bănică, Diana Chioibasu. *Laser Melting Deposition: Modelling vs. Experiment*. Conference: Frontiers in Lasers and Applications (FLA-2) At: Web-Event Affiliation: University of Nebraska at Lincoln 10.13140/RG.2.2.29017.24164. (2021).

8. Referinte

- 1. S. Kumar (Ed.), Material Science and Metallurgy, LAP LAMBERT Academic Publishing (2019), ISBN-13: 978-6200116604
- 2. P. Coleman (Ed.), Metallurgy: Techniques and Applications, Murphy & Moore Publishing (2018), ISBN-13: 978-1639873630
- 3. S. Gialanella (Author), A. Malandruccolo (Author), Aerospace Alloys, Springer; 1st ed. (2019)
- 4. F. Habashi (Ed.), Alloys: Preparation, Properties, Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH (1998), ISBN:9783527295913
- S.Rana (Ed.), R. Fangueiro (Ed.), Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering: Processing, Properties and Applications, Woodhead Publishing; 1st edition (2016), ISBN : 0081009399
- 6. A. Tiwary, R. Kumar, J. S. Chohan, A review on characteristics of composite and advanced materials used for aerospace applications, Materials Today: Proceedings, 2021
- 7. J. Campbell, Complete Casting Handbook Metal Casting Processes, Metallurgy, Techniques and Design, Second Edition, Butterworth-Heinemann (2015), ISBN 978-0-444-63509-9
- R. Elhajjar (Author), P. N. Grant (Author), C. Ashforth (Author), Composite Structures: Effects of Defects 1st Edition, Wiley 1st edition (November 12, 2018), ISBN-13: 978-1118997703
- 9. W. Johnson, S. K. Ghosh, Some physical defects arising in composite material fabrication, Journal of Materials Science, 16, 285–301 (1981)
- M. A. Mahmood, A.C. Popescu, I. N. Mihailescu. Metal Matrix Composites Synthesized by Laser-Melting Deposition: A Review. Materials. 2020; 13(11):2593. <u>https://doi.org/10.3390/ma13112593</u>
- W. Xu, Direct Additive Manufacturing Techniques for Metal Parts: SLM, EBM, Laser Metal Deposition, Encyclopedia of Materials: Metals and Allloys, Elsevier, 2022, <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819726-4.00095-8</u>.
- S.F. Yang, C.W. Li, A.Y. Chen, B. Gan, J.F. Gu, Microstructure and corrosion resistance of stainless steel manufactured by laser melting deposition, Journal of Manufacturing Processes 65 (2021), 418-427, <u>https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.03.051</u>.
- C. Selcuk, Chapter 13 Joining processes for powder metallurgy parts in I. Chang (Ed.), Y. Zhao (Ed.), In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Advances in Powder Metallurgy, Woodhead Publishing (2013) 380-398, ISBN 9780857094209
- J.M. Jafferson, M.C. Sabareesh, B.S. Sidharth, 3D printed fabrics using generative and material Driven design, Materials Today: Proceedings, 46 (2) 2021, <u>https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.405</u>.

15. F. Brückner, C. Leyens, Chapter 3 - Hybrid laser manufacturing in M. Brandt (Ed.), In Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Laser Additive Manufacturing, Woodhead Publishing (2017) 79-97, ISBN 9780081004333