



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREŞTI

Facultatea de Știință și Ingineria Materialelor
Departamentul de Ingineria și Managementul Obținerii Materialelor Metalice

TEZĂ DE DOCTORAT

STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND OBȚINEREA ȘI
CARACTERIZAREA MATERIALELOR CU GRADIENT
FUNCȚIONAL DE TIP AA6060/TiB₂ ȘI AA6063/ZrB₂

Autor

Ing. Constantin-Domenic STĂNCEL

Conducător de doctorat
Prof. dr. ing. Mihai BUZATU

București, 2020

CUPRINS

Introducere	4
CAPITOLUL 1. Compozite cu matrice metalică	5
1.1. Clasificarea materialelor compozite în funcție de matrici	5
1.2. Clasificarea materialelor compozite în funcție de fază de ranforsare.....	6
1.3. Proprietățile compozitelor cu matrice metalică în comparație cu structura altor materiale.....	8
CAPITOLUL 2. MATERIALE CU GRADIENT FUNCȚIONAL.....	10
2.1. Tipuri de materiale cu gradient funcțional.....	10
2.2. Domenii de aplicare a materialelor cu gradient funcțional.....	11
CAPITOLUL 3. Studii și cercetări proprii privind obținerea compozitelor cu matrice metalică cu gradient funcțional.....	12
3.1. Generalități	12
3.2. Studiul unor sisteme de aliaje ternare și cuaternare	13
3.2.1. Sistemul Al-Mg-Si	13
3.2.3. Sistemul Al-Fe-Mg.....	14
3.2.4. Sistemul Al-Fe-Mg-Si.....	14
3.3. Influența elementelor de aliere asupra unor caracteristici și parametri tehnologici.	15
3.4. Studii pentru relația vâscozitate – compoziție în sistemele de aliaje cercetate.....	15
3.5. Studii termodinamice proprii privind obținerea compozitelor 6060/TiB ₂	15
3.6. Studii termodinamice proprii privind obținerea compozitelor 6063/ZrB ₂	15
CAPITOLUL 4. Cercetări experimentale privind elaborarea compozitelor AA6060/TiB₂ și AA6063/ZrB₂ pentru obținerea materialelor cu gradient funcțional	16
4.1. Elaborarea compozitelor AA6060/TiB ₂	16
4.1.1. Materii prime și materiale	16
4.1.2. Metodica de cercetare și experimentări preliminare	17
4.2. Elaborarea compozitelor AA6063/ZrB ₂	26
4.2.1. Materii prime și materiale	26
4.2.2. Metodica de cercetare și experimentări preliminare	27
4.2.3. Rezultate experimentale și discuții	28
CAPITOLUL 5. Sinteza principalelor contribuții științifice și tehnice ale autorului	36
CAPITOLUL 6. Concluzii și direcții de cercetare ulterioare.....	38
CAPITOLUL 7. Bibliografie	40

Introducere

Pentru dezvoltarea compozitelor cu matrice metalică, sunt folosite diferite metale precum titan, magneziu, cupru și aluminiu. Dintre acestea, cel mai utilizat metal de bază este aluminiul datorită densității scăzute, rezistenței mecanice ridicate, proprietăților termice și electrice excelente.

Aliajele de aluminiu sunt utilizate pe scară largă pentru aplicații comerciale în industria de transport, construcții și alte industrii similare. În prezent, accentul principal se acordă aluminiului ca material pentru matricea de bază, datorită combinației sale unice de rezistență bună la coroziune, rezistență electrică scăzută și datorită proprietăților mecanice excelente.

Compozitele pe bază de aluminiu, ranforsate cu particule ceramice dure, au devenit din ce în ce mai atractive pentru studiu în domeniul compozitelor structurale. Adăugarea de particule ceramice, cum ar fi TiB₂, SiC, Al₂O₃, B₄C, la o matrice pe bază de aluminiu nu modifică considerabil densitatea materialului, dar în schimb conduce la o creștere semnificativă a rezistenței și modulului specific al compozitului.

Există diferite metode de obținere a materialelor compozite cu matrice metalică. Datorită adaosului de material de armare la matrice, există două tehnici de prelucrare diferite pentru fabricarea CMM-urilor, acestea fiind *ex-situ* și *in-situ*.

Fabricarea materialelor compozite in-situ implică sinteza fazelor de armare direct în matrice. Aceasta abordare e diferită față de materialele compozite ex-situ, unde elementele de ranforsare sunt obținute separat și introduse în matrice în timpul unui proces secundar precum topirea, infiltrarea sau procesarea pulberilor [1].

Din literatura de specialitate se constată că CMM-urile de aluminiu in-situ armate cu TiB₂, ZrB₂ și TiC au proprietăți mecanice bune, iar distribuția fazelor de ranforsare este uniformă.

Obiectivele de dezvoltare pentru materialele compozite ușoare sunt:

- Creșterea rezistenței la curgere și a rezistenței la tracțiune la temperatura camerei sau la temperaturi ridicate, menținând în același timp ductilitatea minimă;
- Creșterea rezistenței la fluaj la temperaturi mai ridicate comparativ cu cele ale aliajelor convenționale;
- Creșterea rezistenței la oboseală, în special la temperaturi mai ridicate;
- Îmbunătățirea rezistenței la șocuri termice;
- Îmbunătățirea rezistenței la coroziune;
- Creșterea modulului lui Young.

CAPITOLUL 1. Compozite cu matrice metalică

Alegerea fazelor de ranforsare devine mai complicată cu creșterea temperaturii de topire a materialelor matriceale.

Punctele de topire ridicate, rezistența la coroziune bună, stabilitatea la temperaturi ridicate și rezistența la compresiune fac ca matricile cu bază ceramică să fie predilecție pentru aplicațiile care necesită un material care nu cedează la temperaturi de peste 1500°C.

1.1. Clasificarea materialelor compozite în funcție de matrice

Materialele compozite sunt clasificate în funcție de baza matricei utilizate, acestea clasificându-se în următoarele categorii: compozite cu matrice polimerică, compozite cu matrice ceramică și compozite cu matrice metalică.

Compozite cu matrice polimerică

Compozitele cu matrice polimerică sunt utilizate mai des decât alte compozite deoarece au densitate scăzută și prelucrarea lor este ușoară. Majoritatea termoplasticelor și cauciucurilor sunt utilizate ca material - matrice în compozite cu matrice polimerică. Compozitele cu matrice polimerică prezintă probleme la rezistența la temperatură ridicată și au o sensibilitate crescută la radiații și umiditate.

Compozite cu matrice ceramică

Compozitele cu matrice ceramică utilizează ca faze de ranforsare materiale precum sticla, carbonul, SiC (carbura de siliciu), alumină și zirconia. Compozitele cu matrice ceramică au caracteristici perfecționate de duritate, rezistență la temperaturi ridicate, inerție chimică, rezistență la uzură și densitate scăzută. Compozitele cu matrice ceramică au dezavantaje cum ar fi ductilitatea slabă și plasticitatea scăzută, nu pot rezista încărcării la tracțiune și impact.

Compozite cu matrice metalică

În compozitele cu matrice metalică, aliajele pe bază de aluminiu, magneziu, titan și nichel sunt folosite în general ca materiale matriceale. Compozitele cu matrice metalică dețin proprietățile de rezistență ridicată, durabilitate la temperaturi ridicate, ductilitate ridicată și conductivitate electrică îmbunătățită. Compozitele cu matrice metalică au dezavantaje cum ar fi densitatea ridicată, proprietăți mecanice mai scăzute în comparație cu componențul cu matrice polimerică, fabricarea dificilă și costisitoare a compozitelor cu matrice metalică. Compozitele cu matrice metalică sunt utilizate în cea mai mare parte datorită proprietăților lor, cum ar fi rezistență îmbunătățită, utilizarea la temperaturi ridicate și rezistență la uzură. În CMM-uri, majoritatea aliajelor de aluminiu au fost folosite în fază continuă și ranforsate cu particule ceramice, deoarece prelucrarea acestor compozite se efectuează cu costuri reduse.

1.2. Clasificarea materialelor compozite în funcție de fază de ranforsare

O schemă simplă pentru clasificarea materialelor compozite este prezentată în Figura 1.1, care constă din două diviziuni principale: compozite ranforsate cu particule și cu fibre [2].

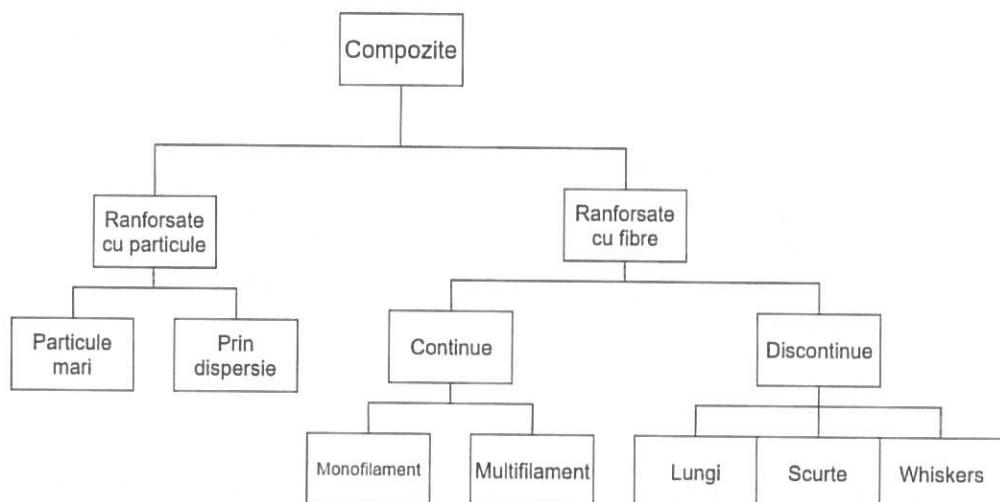


Figura 1.1. Schema de clasificare pentru diferitele tipuri de materiale compozite [2]

După cum se observă în Figura 1.1, compozitele cu particule mari și prin dispersie sunt cele două subclasificări ale compozitelor armate cu particule. Distincția dintre acestea se bazează pe mecanismul de armare sau ranforsare.

Compozitele ranforsate cu fibre și particule constau, de obicei, dintr-o fază care este mai mult sau mai puțin continuă. Această fază continuă este de asemenea cunoscută ca matrice, iar materialul distribuit prin matrice este cunoscut ca fază dispersată. Faza dispersată este uneori numită fază de armare, dacă este o fază adăugată pentru a crește rezistența.

Matricea (fază continuă) îndeplinește mai multe funcții critice, inclusiv menținerea fibrelor în orientarea corectă, spațiile corespunzătoare, le protejează de abraziune și de mediul înconjurător.

Faza de ranforsare asigură rezistență și rigiditatea compozitelor prin adaosuri de materiale metalice sau ceramice de înaltă performanță. În majoritatea cazurilor, armarea este mai dificilă de elaborat, mai rezistentă și mai rigidă decât matricea. Armarea se face de obicei cu *fibre* sau *particule*.

Tipurile de ranforsare sunt prezentate în următoarele subsecțiuni:

Ranforsarea cu particule

Pentru **particule mari** (Figura 1.2), termenul "mare" este utilizat pentru a indica faptul că interacțiunile dintre particula și matrice nu pot fi tratate la nivel atomic sau molecular. Pentru majoritatea acestor compozite, fază de particule este mai dură și mai rigidă decât matricea. Aceste particule de ranforsare tend să restrângă mișcarea fazei matricei în vecinătatea fiecărei particule.

Pentru compozitele ranforsate cu particule disperse, particulele au în mod normal dimensiuni reduse, cu diametre cuprinse între 0,01 și 0,1 μm (10 și 100 nm). Interacțiunile particulă-matrice care apar în fază de ranforsare au loc la nivel atomic sau molecular.

Metalele și aliajele metalice pot fi ranforsate prin dispersia uniformă a mai multor procente volumice de particule fine dintr-un material foarte dur și inert.

Faza dispersată poate fi metalică sau nemetalică; sunt adesea folosiți oxiziile metalelor. Faza de ranforsare este menținută la temperaturi ridicate și pentru perioade lungi de timp, deoarece particulele dispersate sunt alese să nu reacționeze cu faza de matrice.



Figura 1.2. Prezentarea schematică a particulelor mari [3]

Ranforsarea cu fibre

Caracteristicile mecanice ale unui compozit armat cu fibre depind nu numai de proprietățile fibrei, ci și de gradul în care o sarcină aplicată este transmisă fibrelor prin faza de matrice.

O fibră are o lungime mult mai mare decât diametrul acesteia. Raportul lungime-diametru (l / d) este cunoscut ca raportul de mărime și poate varia foarte mult [4].

Fibrele continue au rapoarte lungi de mărime, în timp ce fibrele discontinue au rapoarte de mărime scurte.

Ranforsarea discontinuă

Cele mai utilizate materiale de armare pentru CMM-urile ranforsate discontinuu sunt SiC și Al₂O₃, deși în unele aplicații specializate au fost utilizate și nitrura de siliciu (Si₃N₄), TiB₂, grafit și altele.

Există trei tipuri de CMM-uri cu faza de ranforsare formată din fibre discontinue, acestea sunt clasificate ca fiind: fibre scurte, lungi și whiskers-uri.

Cele mai utilizate fibre în faza de ranforsare sunt de aluminiu, carbură de bor, carbură de siliciu, carbură de titan și carbură de wolfram [5].

Whiskers-urile (Figura 1.3) trebuie să confere proprietăți superioare datorită raportului lor de mărime mai mare (lungime împărțită la diametru). Cu toate acestea, whiskers-urile sunt fragile și tind să se destrame, în lungimi mai scurte, în timpul procesării. Acest lucru reduce randamentul lor de armare și nu justifică costul ridicat al acestora [5].

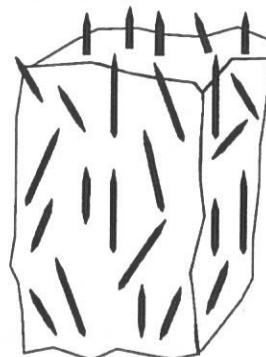


Figura 1.3. Prezentarea schematică a whiskers-urilor [3]

Ranforsarea continuă

În ranforsarea fibrelor, cea mai folosită metodă este ranforsarea continuă, la care se utilizează multe tipuri de fibre; cele mai multe dintre acestea sunt fibrele de carbon sau ceramice.

Monofilamentele (Figura 1.4) sunt fibre cu diametru mare (100 până la 150 µm), produse de obicei prin depunerea chimică din stare de vapori (CVD) formate fie din SiC, fie din B într-un miez din fibră de carbon sau din sârmă de W. Flexibilitatea la îndoire a monofilamentelor este scăzută în comparație cu multifilamentele.

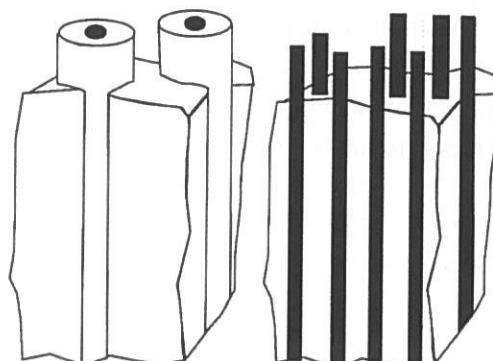


Figura 1.4. Prezentarea schematică a monofilamentelor și multifilamentelor [3]

Fibrele multifilament, cum ar fi carbonul și fibrele ceramice Nextel (pe bază de aluminiu) și Nicalon (carbură de siliciu), au fost utilizate în matricele de aluminiu și magneziu; cu toate acestea, fibrele multifilament mai mici și mai numeroase sunt greu de impregnat folosind tehnici de prelucrare în stare solidă, cum ar fi lipirea prin difuzie, din cauza dimensiunilor mici. [4]

1.3. Proprietățile compositelor cu matrice metalică în comparație cu structura altor materiale

Rezistența și deformabilitatea

Proprietățile de deformabilitate și rezistență a compositelor cu matrice metalică de aluminiu ranforsate cu particule sunt semnificativ mai bune decât cele ale matricei de aluminiu. De exemplu, la o fracție de volum cu 40% armare cu particule de carbură de siliciu, rezistența este

cu aproximativ 65% mai mare decât cea a matricei de aluminiu, iar modulul de elasticitate este dublat [6].

Rezistența la uzură

Rezistența la uzură a compozitelor cu matrice metalică este excelentă în comparație cu cea a metalelor neranforsate și PMC, datorită prezenței armăturilor ceramice dure. De exemplu, într-un test, uzura abrazivă a aluminiului 2024 sub o încărcătură de 1 kilogram a fost dovedită a fi de 6 ori mai mare decât uzura acelaiași aliaj care conține fracția de volum de 20 procente din whiskers-uri de carbură de siliciu [7].

Rezistența la rupere și duritate

Există o variație largă a rezistenței la rupere a CMM-urilor, deși este în general mai mică decât cea a metalului neranforsat. Rezistența la rupere poate varia între 65 și 100% din rezistența la rupere a aliajului de metal neranforsat [8].

Formarea interfeței are o influență crucială asupra comportamentului materialelor compozite metalice. Influența constantelor elastice și a proprietăților mecanice asupra defectului de structură este substanțială. De exemplu, schimbarea comportamentului de creștere a fisurilor în materialele compozite ranforsate cu fibre.

În cazul aderenței slabe fisura se deplasează de-a lungul fibrei, interfața se delaminează iar stresul conduce succesiv la ruperea fibrelor. Cu o aderență slabă, fibrele sau particulele funcționează asemenea porilor astfel ducând la proprietăți structurale mai slabe decât cele a matricilor neranforsate. [9]

În cazul aderenței foarte bune a matricei pe fibră nu are loc delaminarea.

Proprietăți termice

Introducerea particulelor de carbură de siliciu în aluminiu formează materiale cu coeficienți de dilatare termică mai mici, o proprietate dorită pentru anumite tipuri de aplicații. Prin alegerea unei compozиii adecvate, coeficientul de dilatare termică poate fi aproape de zero în unele CMM-uri. CMM-urile tend să fie conductori buni de căldură. Utilizând fibre de grafit cu conductivitate termică ridicată, CMM-urile cu matrice de aluminiu sau cu matrice de cupru pot avea o conductivitate termică foarte ridicată, în comparație cu alte tipuri de compozite [10].

Flexibilitatea proprietăților

În unele aplicații, compozitele cu matrice metalică oferă combinații unice de proprietăți care nu pot fi întâlnite la alte materiale. De exemplu, capsularea aeronavelor necesită o combinare a mai multor proprietăți dificil de realizat, pentru aceasta fiind necesar un coeficient scăzut de dilatare termică, o conductivitate termică ridicată și o densitate scăzută. Anumite CMM-uri pot îndeplini aceste cerințe, înlocuind beriliul, care este rar și prezintă probleme de toxicitate. De exemplu un coeficient de transfer de căldură mare este de dorit pentru radiatoare, această proprietate este oferită de cupru, aluminiu și titan armat cu fibră de grafit (deși această din urmă combinație fibră / matrice are, din păcate, unele probleme de reacție la interfață) [11].

CAPITOLUL 2. MATERIALE CU GRADIENT FUNCȚIONAL

Progresia tehnologiilor de sinteză a materialelor au stimulat dezvoltarea unei noi clase de materiale, denumite materiale cu gradient funcțional (FGM), cu aplicații promițătoare în domeniul aerospațial, transport, energie, electronică și inginerie bio-medicală.

Există o diferență substanțială între FGM și materialul compozit tradițional (CMM). CMM-urile sunt o clasă de materiale avansate, alcătuite dintr-unul sau mai multe materiale combinate în stări solide cu proprietăți fizice și chimice distincte [12].

Gradarea proprietăților într-un FGM reduce tensiunile termice, tensiunile reziduale și concentrațiile de tensiune găsite în componetele tradiționale.

Spre deosebire de componetele tradiționale care sunt amestecuri omogene și implică un compromis între proprietățile dorite ale materialelor componente; proporțiile semnificative ale FGM-urilor conțin forma pură a fiecărei componente, prin urmare nevoie de compromis este eliminată [13].

Materialele cu gradient funcțional pot fi caracterizate prin variația compoziției și structurii lor treptat, ceea ce duce la modificări corespunzătoare ale proprietăților lor. Materialele pot fi proiectate pentru funcții și aplicații specifice.

FGM-ul este un material multifazic cu fracții de volum ale elementelor componente care variază treptat într-un profil prestabilit și proiectat, astfel obținând o microstructură neuniformă într-un material cu proprietăți în gradient continuu. Acestea elimină interfețele discontinue existente în materialul compozit, unde se declanșează defectele de structură [14]. Aceasta înlocuiește interfața discontinuă cu o interfață de gradient care produce o tranziție lină de la un material la altul [15].

2.1. Tipuri de materiale cu gradient funcțional

Diferitele tipuri de materiale cu gradient funcțional care se produc acum sunt cele formate prin gradient de compoziție chimică, gradient de porozitate și gradient microstructural. Fiecare dintre aceste tipuri de FGM este discutat în detaliu în următoarele secțiuni.

Procesul de fabricație al unui FGM poate fi de obicei împărțit în construirea structurii neomogene spațiale ("gradăție") și transformarea acestei structuri într-un material brut ("ranforsare"). Procesele de dispunere radială a particulelor pot fi clasificate în procese constitutive, de omogenizare și segregare [16]. Procesele constitutive se bazează pe o construcție treptată a structurii gradate din pulberi [17].

Tehnica depunerii chimice din stare de vaporii

Există diferite tipuri de tehnici de depunere din stare de vaporii, care includ: depunerea de sputter, depunerea de vaporii chimici (CVD) și depunerea fizică de vaporii (PVD). Aceste metode de depunere de vaporii se utilizează pentru a depune straturi de suprafață cu gradient funcțional și oferă o microstructură excelentă, dar pot fi utilizate numai pentru depunerea stratului subțire de acoperire [18]. Acestea sunt intensive din punct de vedere energetic și produc gaze otrăvitoare ca subproduse ale acestora [19].

Metalurgia pulberilor

Metalurgia pulberilor este folosită pentru a produce material cu gradient funcțional [20] [21], prin trei etape de bază, și anume: cântărirea și amestecarea pulberii în conformitate cu distribuția spațială pre-proiectată, dictată de cerința funcțională și stivuirea pulberilor pre-amestecate și în cele din urmă sinterizarea [22]. Tehnica metalurgiei pulberilor dă naștere unei structuri discontinue (Figura 2.1 b).

Dacă se dorește structura continuă (Figura 2.1 a), se folosește metoda centrifugată [23].

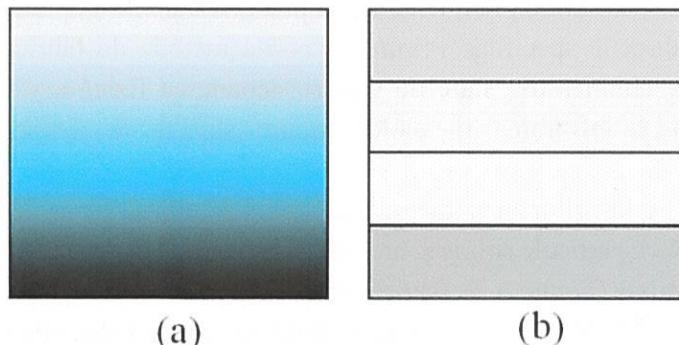


Figura 2.1. Tipurile de structură FGM: (a) continuă și (b) discontinuă [24]

Metoda centrifugată

Metoda centrifugată este similară cu turnarea centrifugală, unde se folosește forța centrifugă prin rotirea mătriței pentru a forma materialul cu gradient funcțional brut [25]. Materialul cu gradient funcțional este produs în acest fel din cauza diferenței dintre densitățile materialelor și rotirea mătriței [26].

Într-un material turnat centrifugat duritatea nu va fi uniformă din cauza segregării fazelor.

Prezența particulelor de ranforsare în materiale cu gradient funcțional duce la variații ale proprietăților fizice, mecanice și tribologice. Proprietățile mecanice variază în funcție de gradul de propagare a fazei de ranforsare în microstructură. În cazul FGM-urilor diferența proprietăților din matrice va fi mult mai mare datorită distribuției tranzitorii a fazelor și particulelor.

2.2. Domenii de aplicare a materialelor cu gradient funcțional

Materialele cu gradient funcțional sunt în prezent aplicate într-o serie de industrii, cu un potențial enorm de utilizat în alte aplicații în viitor. Domeniile actuale de aplicații includ următoarele industrii: aerospatială, auto, biomedicală, de apărare, electrică/electronică, energetică, maritimă, optoelectrică și termoelectrică.

Domeniile viitoare de aplicare a materialelor cu gradient funcțional se vor extinde, de asemenea, atunci când costurile de producție ale acestor materiale avansate importante se vor reduce.

CAPITOLUL 3. Studii și cercetări proprii privind obținerea compozitelor cu matrice metalică cu gradient funcțional

3.1. Generalități

Functionally graded materials sau materialele cu gradient funcțional (FGM) sunt în mare parte componete care au o variație continuă în compoziție de-a lungul unei anumite direcții. Compozitele cu matrice metalică cu gradient funcțional (CMMGF) sunt materiale care cuprind două sau mai multe faze componente, una din faze fiind matricea metalică de bază și cealaltă fiind faza de ranforsare dispusă radial, în gradient. Ele prezintă tranziții treptate în microstructură și/sau compoziție într-o direcție specifică. Printre diversele metode de fabricație pentru FGM-uri se enumeră depunerea chimică din stare de vapor, depunerea fizică a vaporilor, tehnica sol-gel, pulverizarea plasmei, infiltrarea metalelor topite, sinteza la temperaturi ridicate, turnare centrifugată etc. [27].

Fabricarea FGM-urilor prin metoda centrifugată poate fi clasificată în două categorii: metoda centrifugată cu particule solide și metoda centrifugată in situ. În cazul metodei centrifugate cu particule solide mixte (Figura 3.1), faza dispersată rămâne solidă într-o matrice lichidă în timpul turnării centrifugate [28]. Pe de altă parte, dacă forța centrifugă este aplicată în timpul solidificării atât în faza dispersată, cât și în matrice, avem metoda centrifugată in-situ [28].

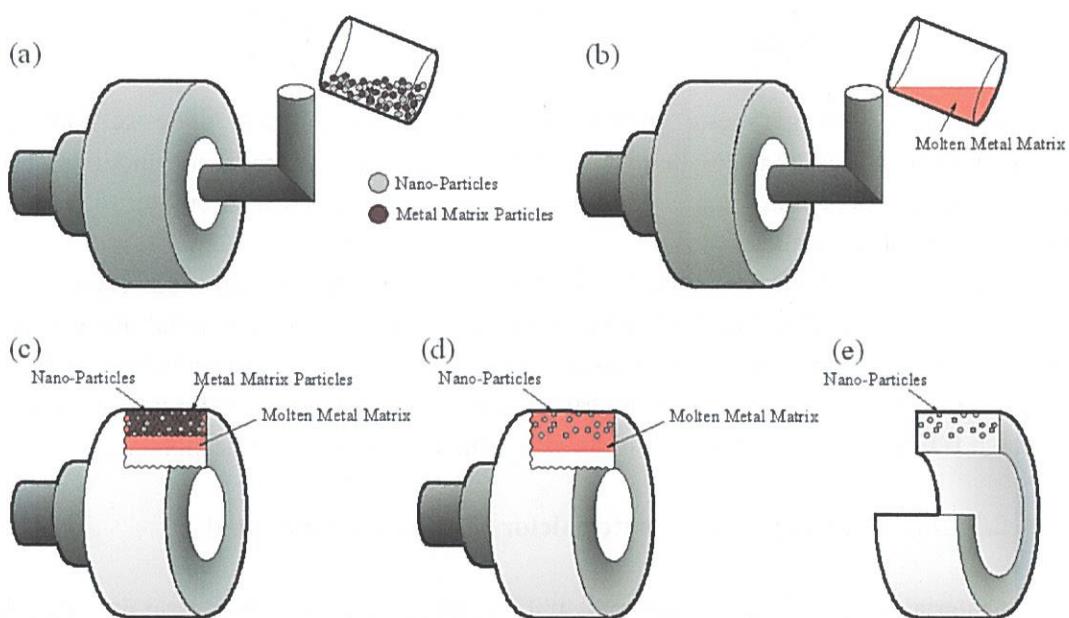


Figura 3.1. Ilustrația schematică care arată proceful metodei centrifugate cu pulbere mixtă [28]

Prezența particulelor de ranforsare în materiale cu gradient funcțional duce la variații ale proprietăților fizice, mecanice și tribologice. Proprietățile mecanice variază în funcție de gradul de propagare a fazei de ranforsare în microstructură. În cazul FGM-urilor diferența proprietăților din matrice va fi mult mai mare datorită distribuției tranzitorii a fazelor și particulelor.

3.2. Studiul unor sisteme de aliaje ternare și cuaternare

3.2.1. Sistemul Al-Mg-Si

Aliajele Al-Mg-Si au început să fie folosite din ce în ce mai mult în industria automobilelor și cea aerospațială, în special pentru structuri critice, datorită faptului că se pot turna ușor, sunt rezistente la coroziune. În aceste aliaje, Mg este introdus intenționat pentru a putea induce îmbătrânierea artificială prin precipitarea fazei metastabile Mg₂Si sau a formării zonelor Guinier-Preston [29].

Zonele Guinier-Preston, sunt fenomene metalurgice la o scară redusă, care implică precipitări în stadii incipiente a fazei metastabile Mg₂Si. Zonele GP sunt asociate cu fenomenul de îmbătrâniere, unde reacțiile la temperatura camerei continuă să apară într-un material în timp, ducând la schimbarea proprietăților fizice. Acest lucru se întâmplă în special, în seriile de aliaje de aluminiu 6xxx și 7xxx. Din punct de vedere fizic, zonele GP sunt extrem de fine (dimensiuni de 3-10 nm), zone cu concentrații ridicate de Mg₂Si, care oferă obstacole fizice în mișcarea dislocațiilor.

Diagrama ternară de fază Al-Mg-Si este foarte importantă pentru înțelegerea structurii și proprietăților unor aliaje, este, de asemenea, necesară pentru analiza unor diagrame mai complexe cu conținut de Mg și Si (de ex. Al-Fe-Mg-Si).

La diagrama de fază Al-Mg-Si, prezentată în Figura 3.2, în colțul cu concentrație ridicată de aluminiu se observă că Al se poate afla în echilibru cu Mg₂Si, Al₈Mg₅ sau (Si). Secțiunea transversală cvasi-binară între (Al) și Mg₂Si corespunde raportului de concentrație Mg:Si = 1,73. Această secțiune transversală împarte diagrama de fază în două diagrame eutectice simple: Al-Mg-Mg₂Si și Al-Si-Mg₂Si.

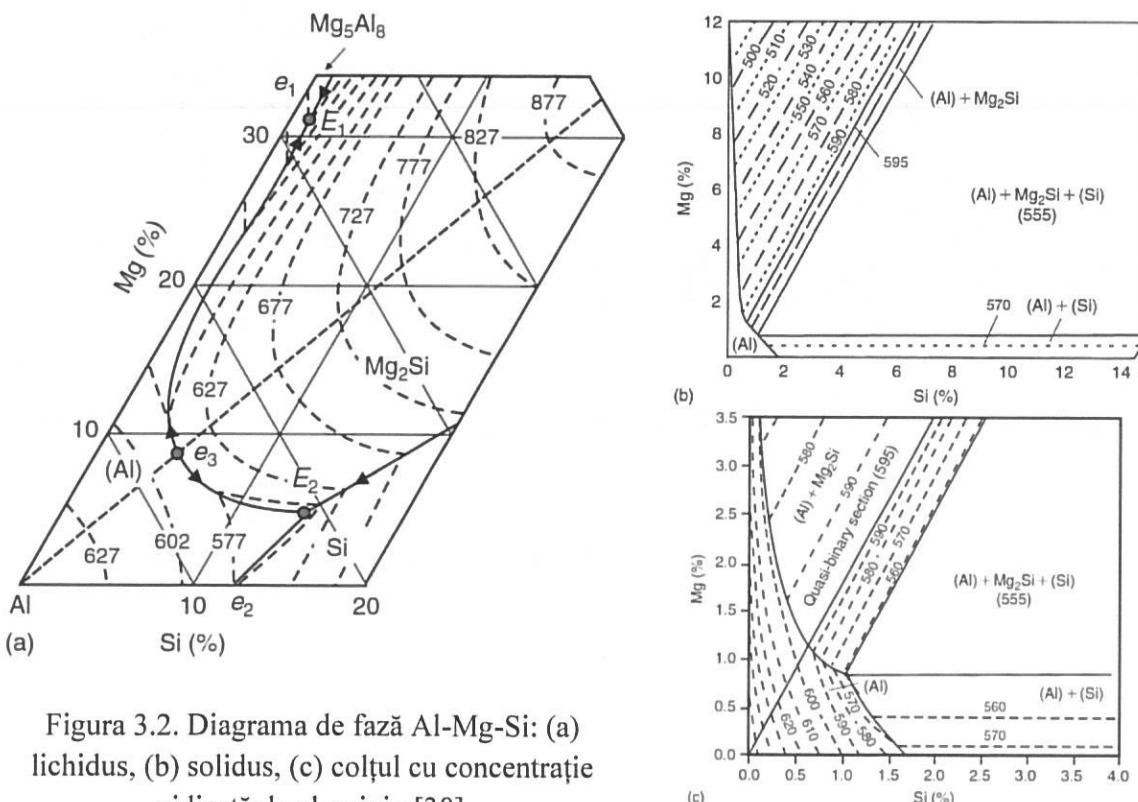


Figura 3.2. Diagrama de fază Al-Mg-Si: (a) lichidus, (b) solidus, (c) colțul cu concentrație ridicată de aluminiu [30]

3.2.2. Sistemul Al-Fe-Si

Sistemul Al-Fe-Si este folosit pentru analiza aliajelor 1xxx, a aluminiului comercial pur cu impurități minore de Fe și Si și a aliajelor binare de turnătorie Al-Si (care, de regulă, conțin anumite cantități de impurități de Fe). Solubilitatea fierului în siliciu este foarte mică, chiar neglijabilă.

Diagrama de fază Al-Fe-Si este foarte complexă. Există încă dezbatere cu privire la existența unor faze ternare, temperaturi sau compoziții la transformările invariabile de fază.

3.2.3. Sistemul Al-Fe-Mg

Analiza acestei diagrame de fază oferă posibilitatea de a urmări rolul și influența adiților și impurităților de fier asupra compoziției de fază a aliajelor de turnătorie Al-Mg care conțin cantități mici de siliciu, mangan și alte posibile elemente.

3.2.4. Sistemul Al-Fe-Mg-Si

Acet sistem este important pentru multe aliaje industriale de turnătorie, în special Al-Si și Al-Mg. Aceasta este, în primul rând, legată de existența compusului cuaternar, care face imposibilă analiza diagramelor de fază ternară pentru a determina compoziția fazei aliajului. Compusul cuaternar, deseori desemnat ca faza π , are un domeniu de omogenitate îngust în jurul compoziției corespunzătoare formulei chimice $Al_8FeMg_3Si_6$. Figura 3.3 arată proiecția suprafeței lichidus (a) și distribuția domeniilor de fază în stare solidă (b) pentru aliajele sistemului Al-Fe-Mg-Si.

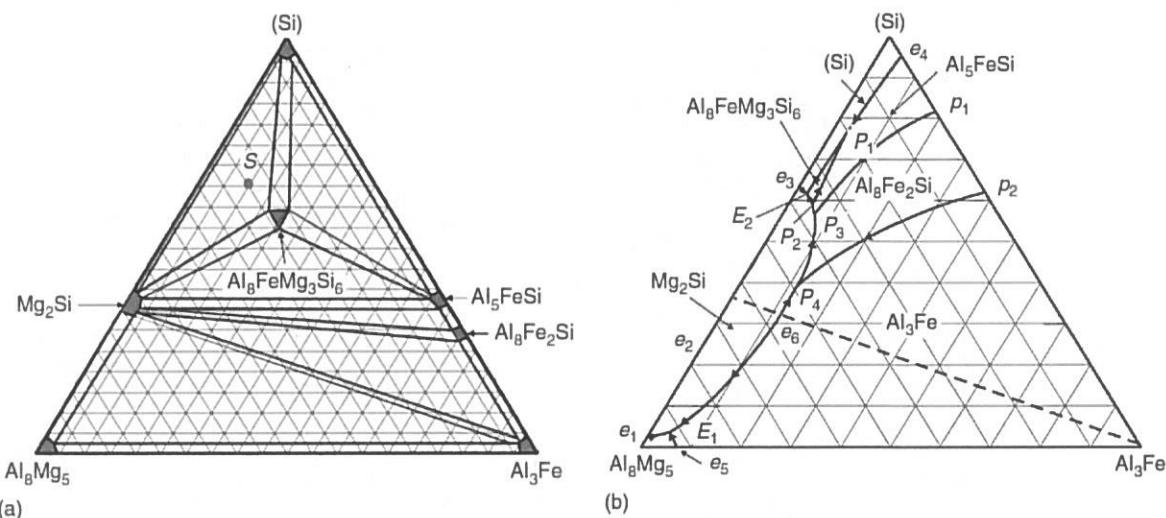


Figura 3.3. Diagrama cuaternară de fază Al-Fe-Mg-Si: (a) diagrama politermică și (b) distribuția câmpurilor de fază în stare solidă în colțul cu concentrație ridicată de aluminiu [30]

3.3. Influența elementelor de aliere asupra unor caracteristici și parametri tehnologici

Pentru obținerea materialelor cu gradient funcțional (FGM), având ca elemente de ranforsare TiB₂, ZrB₂, trebuie să avem în vedere influența următorilor parametri: vâscozitatea, temperatura, temperatura topitului în momentul turnării în forma centrifugată, temperatura mărișei, turația formei de turnare, viteza de solidificare, dimensiunea și concentrația particulelor.

Studiul efectuat de A.T. Dinsdale și colab [31] arată că o creștere a concentrației de Ti, Ni, Cr, Mn, Mg tinde să mărească vâscozitatea, în timp ce vâscozitatea scade odată cu creșterea concentrațiilor de Zn și Si. De asemenea, reducerea incluziunilor nemetalice din aliaj scade vâscozitatea.

3.4. Studii pentru relația vâscozitate – compoziție în sistemele de aliaje cercetate

Cooksey și colab. [32] au observat că raportul fluiditate/compoziție este aproximativ inversul relației vâscozitate/compoziție în sistemul Al-Si.

Cu toate acestea, în cazul suspensiilor compozite, se observă rareori o reciprocitate strictă între scăderea fluidității măsurată și creșterea vâscozității măsurată sau calculată ca urmare a adăugării particulelor. Atunci când metalul lichid conține o dispersie de particule, vâscozitatea efectivă sau aparentă se ridică semnificativ peste vâscozitatea topiturilor pure.

În suspensiile concentrate este necesar să se țină seama de interacțiunile hidrodinamice, rotația particulelor, coliziunea dintre particule și formarea de aglomerate. La fracțiile volumice mari, relația dintre vâscozitate și concentrații devine neliniară. Ca urmare, predicția comportamentului reologic devine mai dificilă.

3.5. Studii termodinamice proprii privind obținerea compozitelor 6060/TiB₂

Studiul s-a făcut cu ajutorul programului HSC Chemistry, astfel am calculat datele termodinamice în intervalul de temperatură 973,15 – 1173,15 K acestea indicând posibilitatea formării compușilor Al₃Ti, TiB₂, AlB₂ pentru reacțiile 1 – 6 în

3.6. Studii termodinamice proprii privind obținerea compozitelor 6063/ZrB₂

În studiu efectuat de Degang Zhao și alții [33] autori au utilizat valorile energiei libere Gibbs date în Tabelul 3.1 și calculate conform [34].

Tabelul 3.1. Reacțiile și valorile standard ale energiei libere Gibbs la 1000K

Nr. crt.	Reacții	ΔG°, kJ/mol, 1000K
(3.9)	2KBF ₄ + 3Al = AlB ₂ + 2AlF ₃ + 2KF	-404,31
(3.10)	K ₂ ZrF ₆ + 13/3Al = ZrAl ₃ + 4/3AlF ₃ + 2KF	-276,24
(3.11)	ZrAl ₃ + AlB ₂ = ZrB ₂ + 4Al	-77,98

Autorii subliniază că AlF₃ și K₃AlF₆ sunt gaze și se degajă din topitură, care apoi se degazează cu hexacloretan.

CAPITOLUL 4. Cercetări experimentale privind elaborarea compozitelor AA6060/TiB₂ și AA6063/ZrB₂ pentru obținerea materialelor cu gradient funcțional

4.1. Elaborarea compozitelor AA6060/TiB₂

4.1.1. Materii prime și materiale

În prima parte experimentală, particulele de TiB₂ au fost obținute într-un cupitor electric cu rezistență de KANTHAL și creuzet de grafit, prin procesul aluminotermic dintre topitura de aluminiu sau pulberea metalică de aluminiu și amestecul de săruri KBF₄ + K₂TiF₆ + Na₃AlF₆, la 750 – 950°C [35]. Pentru obținerea in-situ a particulelor de TiB₂ s-au folosit hexafluorotitanat de potasiu (K₂TiF₆ cu temperatura de topire 780°C și masa moleculară 240,09 g/mol) și tetrafluoroborat de potasiu (KBF₄ cu temperatura de topire 530°C și masa moleculară 125,91g/mol), iar pentru protecția băii metalice și dizolvarea oxizilor criolită (Na₃AlF₆). Figura 4.1 prezintă designul general al instalației utilizate pentru obținerea compozitelor ranforsate cu TiB₂ obținute prin solidificare centrifugată, precum și matrița.

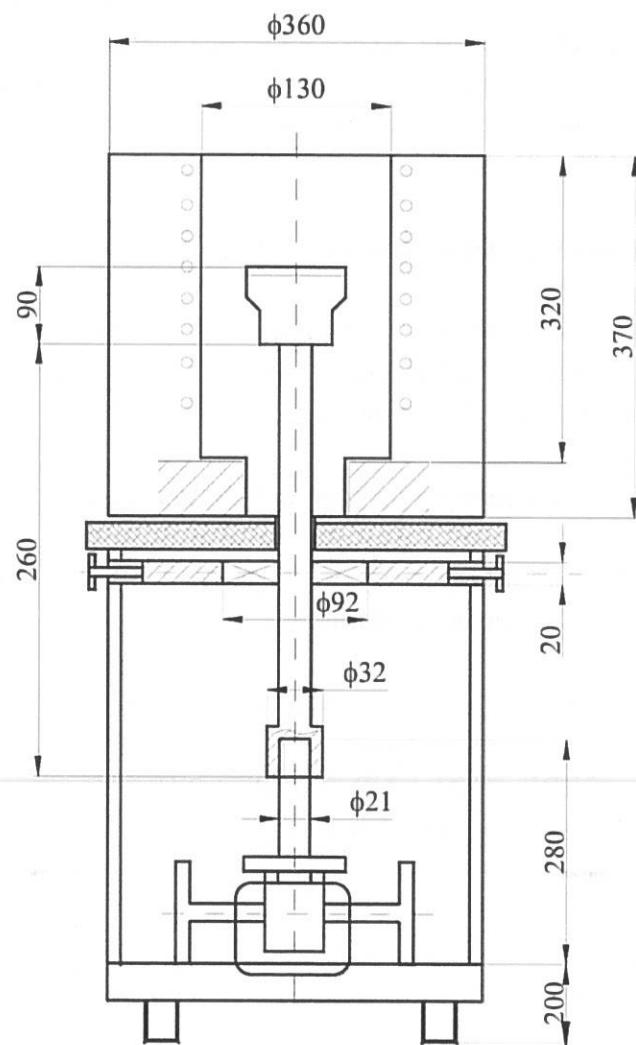


Figura 4.1. Desenul de ansamblu al instalației experimentale realizate [35]

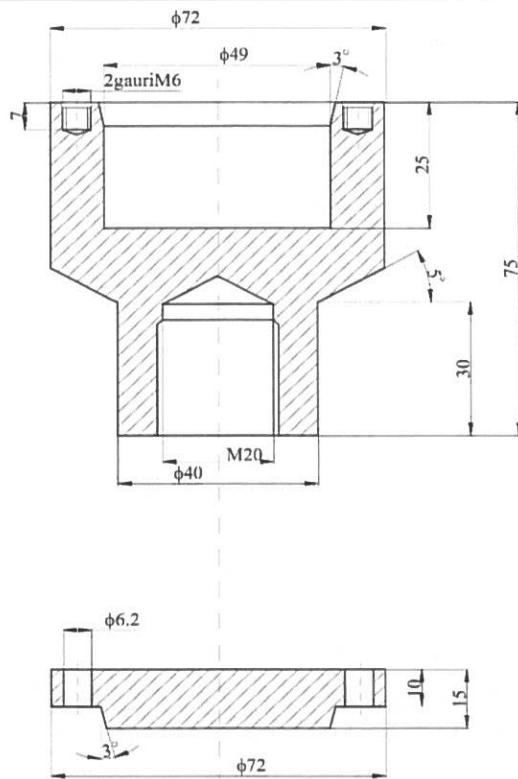


Figura 4.2. Matră instalației experimentale realizate [35]

4.1.2. Metodica de cercetare și experimentări preliminare

Pentru a putea pune în evidență mecanismul și cinetica formării particulelor de boruri în aliajele de aluminiu, au fost utilizate 3 compozitii de șarjă cu AA6060 pentru obținerea de concentrații diferite de diborură de titan - 5%, 10% și respectiv 20% TiB₂.

Pornind de la parametrii optimizați de obținere a materialelor cu baza aluminiu și elemente de ranforsare particule nanometrice de TiB₂, am realizat prin solidificare centrifugată materiale componzite cu straturi cu diferite concentrații de particule

Tabelul 4.1. Proprietățile fizice ale diborurii de titan [36]

Nume IUPAC	Formula chimică teoretică, [CASRN]	Sistem cristalografic / Simbol Pearson/ Grup spațial/ Prototip / Parametrii de structură	Densitate (ρ , kgm^{-3})	Rezistență electrică ($\rho, \mu\Omega \text{ cm}$)	Punct de topire ($^{\circ}\text{C}$)	Conductivitate termică ($\text{k.Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Capacitatea specifică de căldură ($c_p, \text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	Coeficient de expansiune termică liniară ($\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
Diborură de titan	TiB ₂ [12045-63-5] 69.489	Hexagonal $a = 302.8 \text{ pm}$ $c = 322.8 \text{ pm}$ C32, $hP3$, $P6/mmm$, AlB ₂ type ($Z = 1$)	4520	16-28,4	2980-3225	64,4	637,33	7,6-8,6

Modulul lui Young (E,GPa)	Rezistență la încovoiere Kt, MPa)	Duritate Vickers HV	Alte proprietăți fizico-chimice, rezistență la coroziune și utilizări	Nume IUPAC
372-551	240	3370	Cristale gri, superconductor la 1,26 K. Conductor electric la temperatură înaltă, utilizat sub forma unui cermet ca material creuzet pentru manipularea metalelor topite precum Al, Zn, Cd, Bi, Sn și Rb. Este puternic corodat de metale lichide precum Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, și Cu. Începe să se oxideze în aer la o temperatură de 1100–1400 °C. Rezistent la coroziune în saramuri concentrate fierbinți. Temperatura maximă de funcționare 1000 °C (atmosferă reducătoare) și 800 °C (mediu oxidant).	Diborură de titan

Calculul încărcăturii

Cantitatea de K₂TiF₆ precum și cantitatea de KBF₄ au fost calculate conform reacției:



Pornind de la capacitatea creuzetului s-a stabilit că pentru o bună elaborare a compozitelor in-situ să se folosească o cantitate de 200g aliaj de aluminiu 6xxx.

Din materialele obținute au fost debitate probe pentru analizarea prin microscopie optică, microscopie electronică, DSC, EDS, XRD. De asemenea au fost realizate probe pentru determinarea duratării materialelor compozite cu distribuție uniformă a particulelor și cu distribuție radială a rezistenței la uzură și a dimensiunii de cristalit.

Pentru a evidenția aceste particule ceramice, o probă de composit AA6060/TiB₂ a fost solubilizată în acid clorhidric concentrat, spălată de mai multe ori cu apă distilată și pulberea rezultată a fost uscată într-o sobă de uscare și apoi s-a efectuat analiza dimensională a particulelor de TiB₂ utilizând analizatorul Zetasizer Nano ZS de la Malvern.

Din materialele obținute, au fost elaborate probe pentru analiza straturilor (Figura 4.3), macro și microstructuri optice (Figura 4.4), microscopie electronică și EDS (Figura 4.5), XRD (Figura 4.6), TEM (Figura 4.7), analiza DSC (Figura 4.8), distribuția mărimilor în funcție de volum (Figura 4.9), microduritatea Vickers (Figura 4.10).

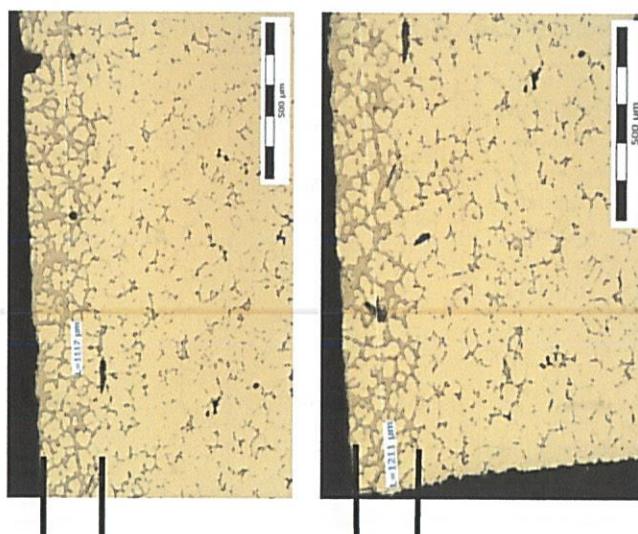


Figura 4.3. Analiza de strat al componenței A concentrația se păstrează constantă pe distanță de 2977 μm (3 mm) [35]

Caracterizarea materialelor obținute (Compozit A)

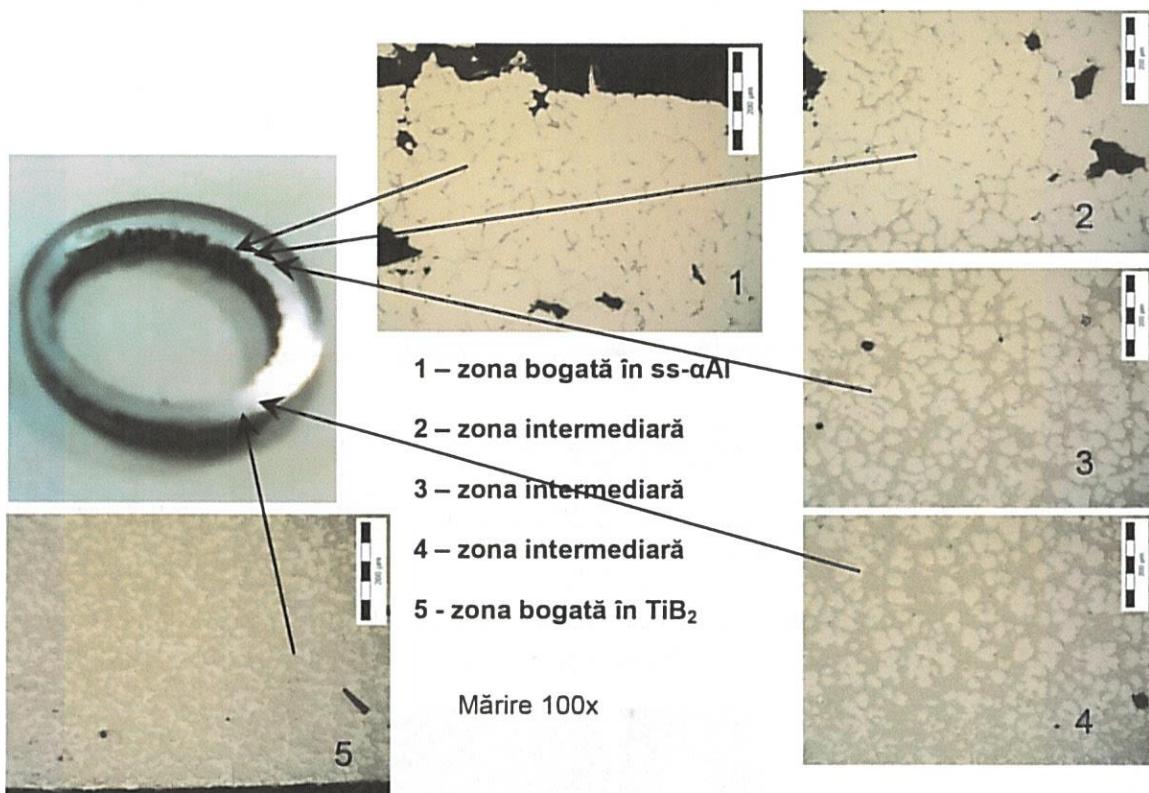


Figura 4.4. Microstructura și macrostructura compozitului A [35]

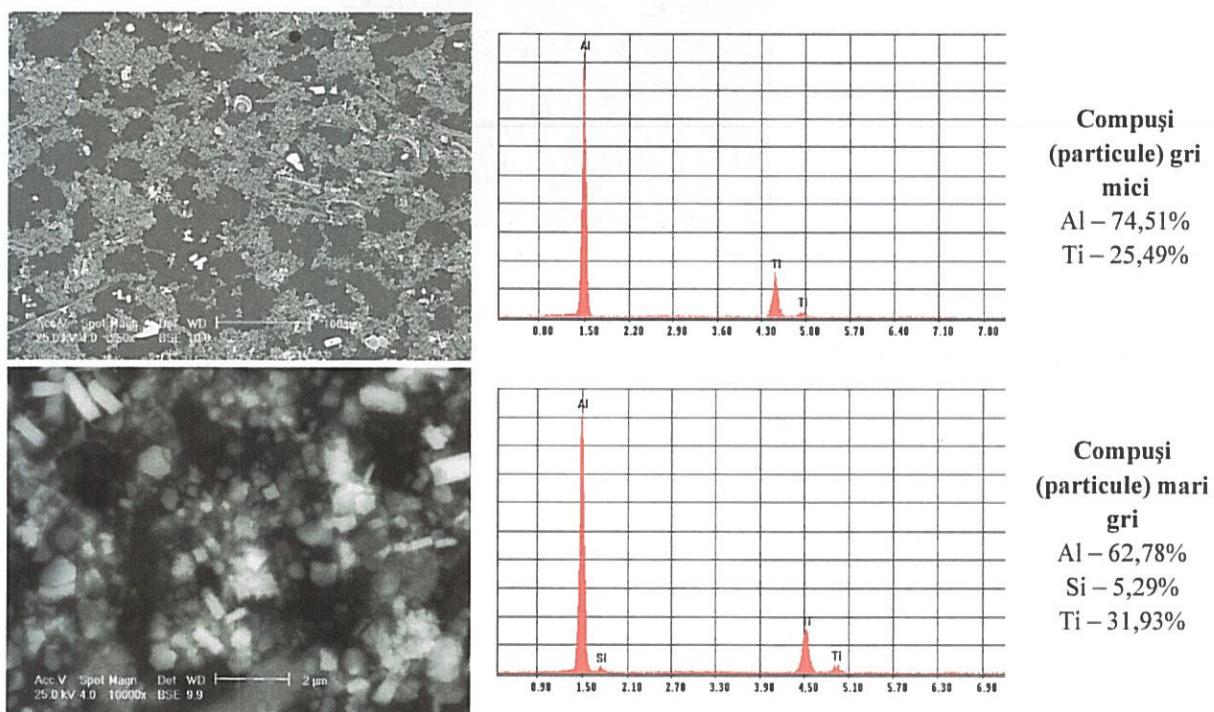


Figura 4.5. Analiza prin microscopie electronică și analiza EDS cu compoziția chimică [35]

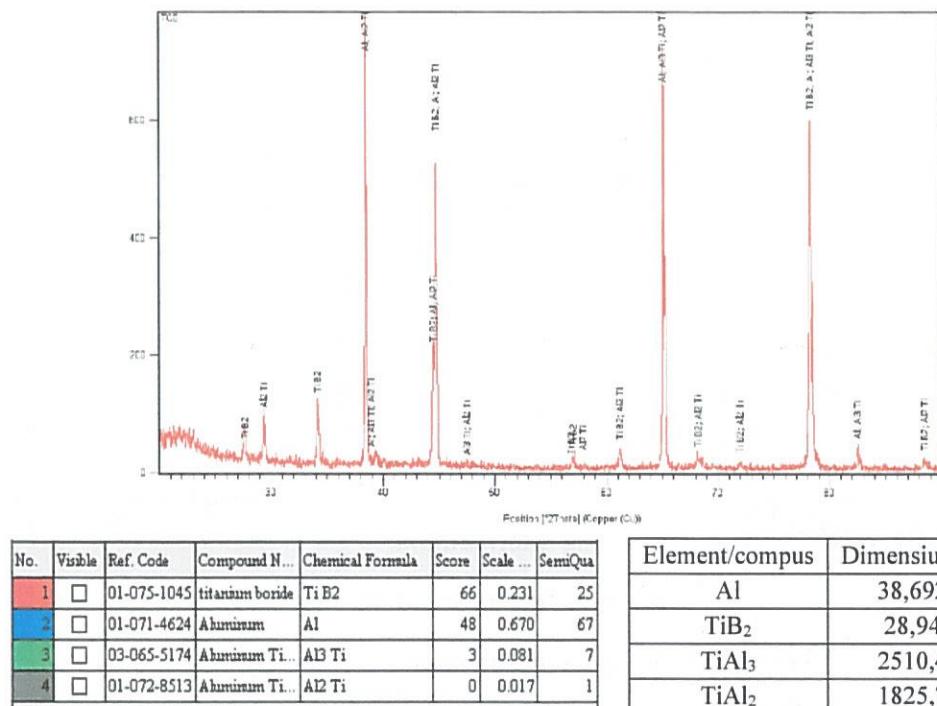


Figura 4.6. Difractograma stratului cu conținut ridicat de TiB₂ și analiza compozițională. Dimensiunile de cristalit determinate prin calcul cu formula Debye-Scherrer [35]

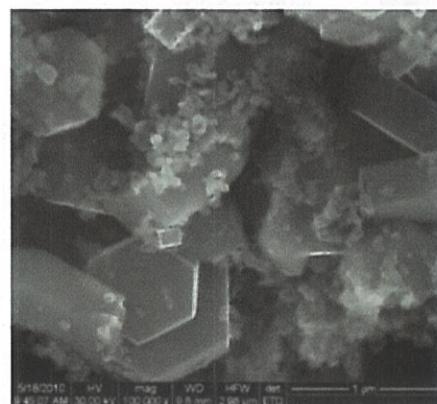


Figura 4.7. TEM Composit A [38]

Analiza DSC aduce informații asupra temperaturii de transformare peritectică de la 665°C, din diagrama binară Al-Ti.

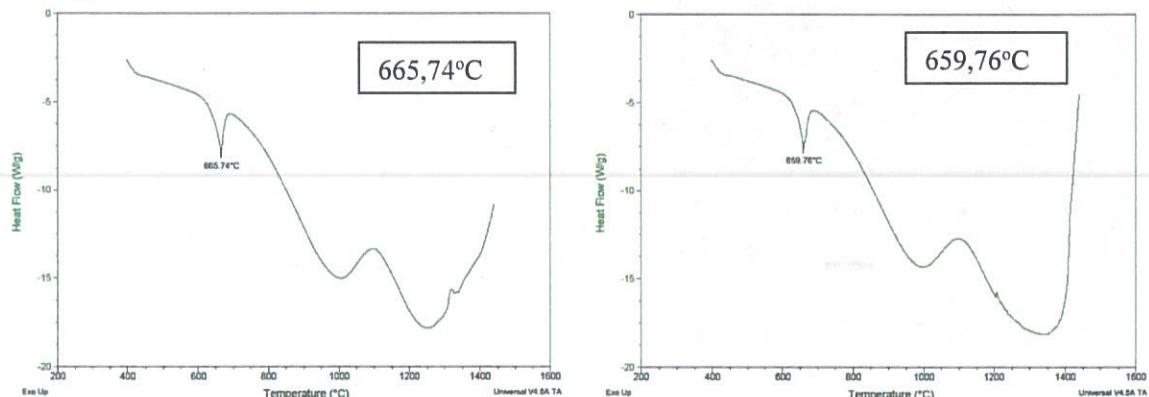


Figura 4.8. Analiza DSC a stratului cu conținut ridicat de TiB₂ (stânga) și conținut mai redus de TiB₂ (dreapta)

Results Table

Size d.nm	Intensity %	Size d.nm	Intensity %
0.4000	0.0	68.06	0.0
0.4632	0.0	78.82	0.0
0.5365	0.0	91.28	0.0
0.6213	0.0	105.7	0.0
0.7195	0.0	122.4	0.0
0.8332	0.0	141.8	0.0
0.9649	0.0	164.2	0.0
1.117	0.0	190.1	0.0
1.294	0.0	220.2	0.0
1.499	0.0	255.0	0.0
1.736	0.0	295.3	0.0
2.010	0.0	342.0	7.5
2.328	0.0	396.1	19.8
2.696	0.0	458.7	27.7
3.122	0.0	531.2	25.1
3.615	0.0	615.1	13.8
4.187	0.0	712.4	2.7
4.849	0.0	825.0	0.0
5.615	0.0	955.4	0.0
6.503	0.0	1106	0.0
7.531	0.0	1281	0.0
8.721	0.0	1484	0.0
10.10	0.0	1718	0.0
11.70	0.0	1990	0.0
13.54	0.0	2305	0.0
15.69	0.0	2669	0.0
18.17	0.0	3091	0.0
21.04	0.0	3580	0.0
24.36	0.0	4145	0.0
28.21	0.0	4801	0.0
32.67	0.0	5560	3.5
37.84	0.0	6439	0.0
43.82	0.0	7456	0.0
50.75	0.0	8635	0.0
58.77	0.0	1.000e4	0.0

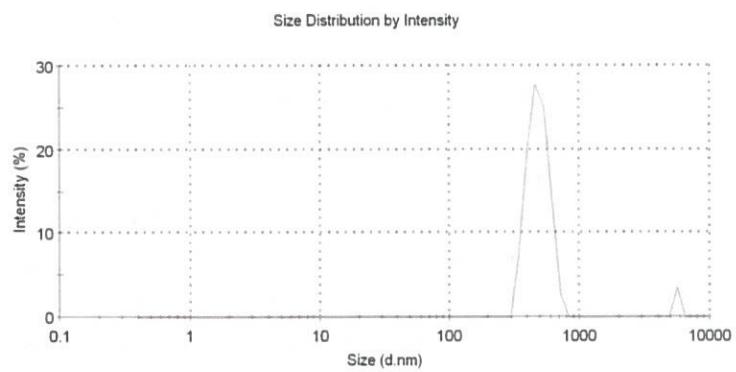
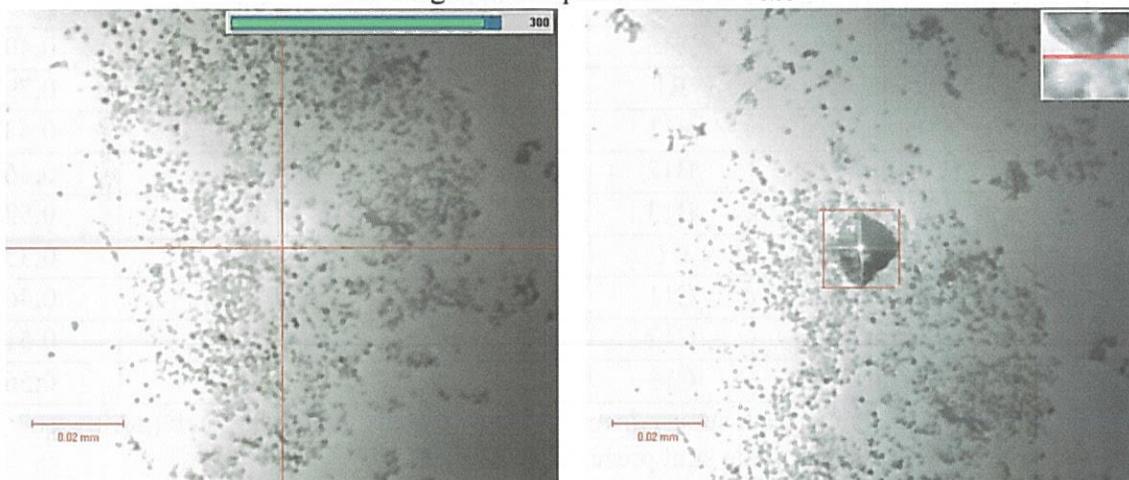


Figura 4.9. Distribuția mărimilor în funcție de volum pentru componit A

A2-2 aglomerare particule 67 HV_{0.01}



A3-4 aglomerare particule 130/128 HV_{0.01}

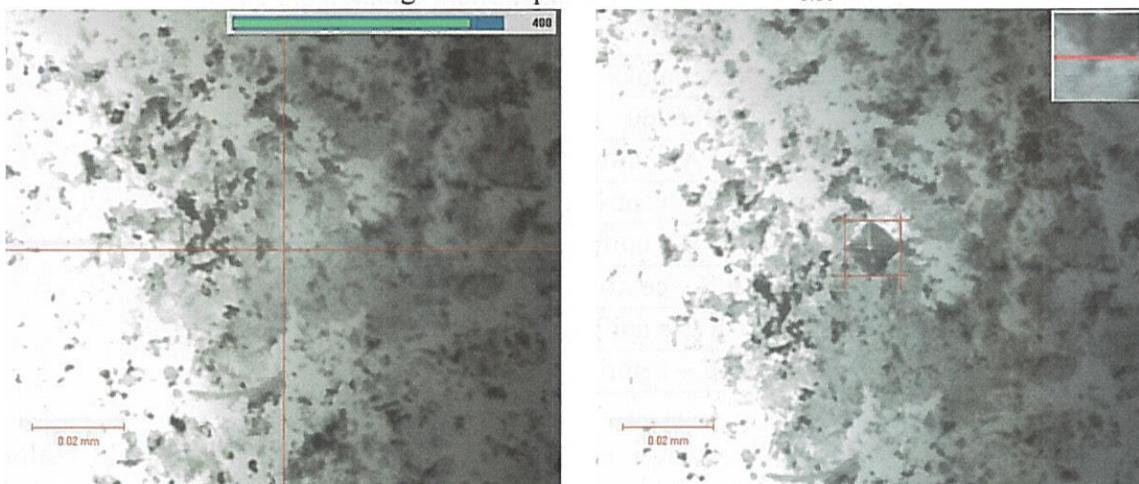


Figura 4.10. Microduritatea HV_{0.01} pentru proba A

Analiza microstructurală prin microscopie electronică a fost efectuată pe un microscop SEM FEI Quanta Inspect F, cu emisie de câmp și echipată cu un spectrometru cu dispersie după energie (EDS). Microstructurile au fost măsurate direct folosind camera Olympus UC30 și procesate folosind software-ul de procesare a imaginilor Olympus Stream.

Influența compozițională a stratului asupra rezistenței la uzură

Din materialele obținute au fost prelevate probe pentru determinarea rezistenței la uzură. Au fost testate materialele compozite cu distribuție uniformă a elementelor de ranforsare dar și cele obținute prin solidificare centrifugată. De asemenea, pentru a face o evaluare cât mai exactă a caracteristicilor straturilor obținute au fost pregătite probe la diferite adâncimi, și anume la 200µm, 500µm și 800µm, aşa cum se poate vedea în Tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Materialele folosite pentru determinarea rezistenței la uzură

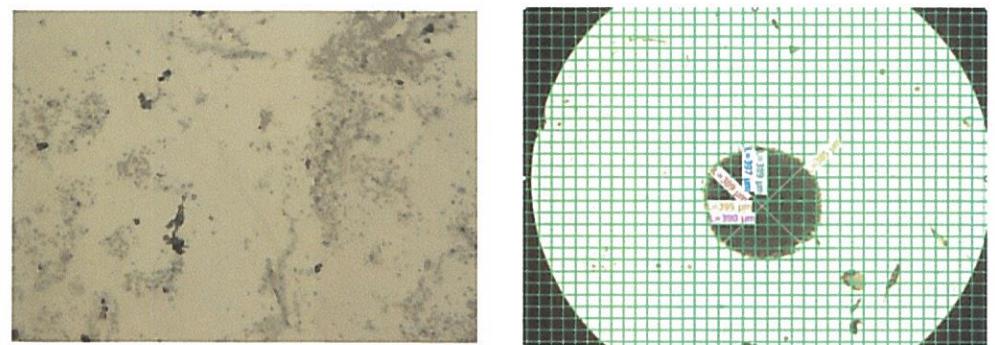
Material	Notăție	Adâncime strat	Elemente de ranforsare	Diametrul urmei
Compozit A – uniform	A1		20%	0,39
Compozit A -centrifugat	A11	200µm	66%	0,31
Compozit A -centrifugat	A12	500 µm	55%	0,37
Compozit A -centrifugat	A13	800 µm	50%	0,49
Compozit B – uniform	B1		13%	0,79
Compozit B -centrifugat	B11	200 µm	43%	0,43
Compozit B -centrifugat	B12	500 µm	34%	0,46
Compozit B -centrifugat	B13	800 µm	30%	0,53
Compozit C – uniform	C1		3%	0,33
Compozit C -centrifugat	C11	200 µm	7%	0,46
Compozit C -centrifugat	C12	500 µm	4%	0,51
Compozit C -centrifugat	C13	800 µm	2%	0,56

Probele prelevate au fost supuse încercării la duritate prin metoda Leeb (durimetru portabil). Valorile medii rezultate sunt prezentate în Tabelul 4.3.

Tabelul 4.3. Valorile medii ale durătății materialelor studiate

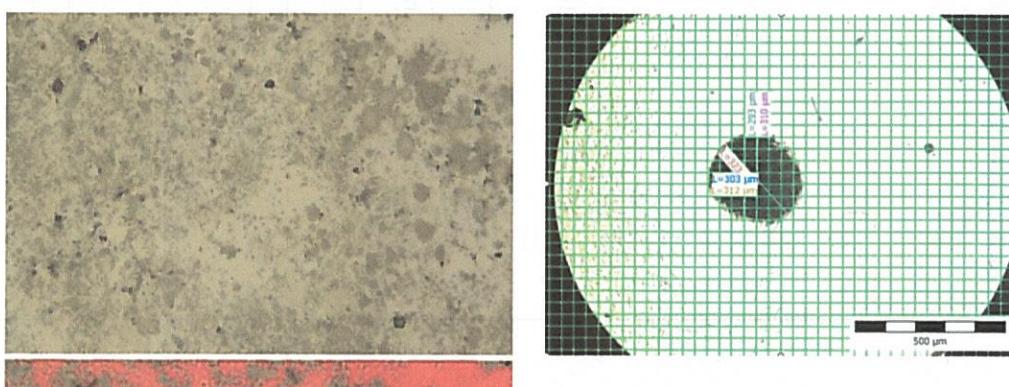
Materialul	Valoarea durătății, HL
Aliaj 6060	238
Compozit A – uniform	413
Compozit A – centrifugat	423
Compozit B – uniform	263
Compozit B – centrifugat	432
Compozit C – uniform	250
Compozit C – centrifugat	453

Au fost prelevate probe pentru a evidenția concentrația elementelor de ranforsare, imaginile au fost preluate cu camera Olympus UC30 și au fost procesate cu software-ul Olympus Stream (analiză de fază).



Element de ranforsare	Diametrul urmei
20%	0,39 mm

A1



Element de ranforsare	Diametrul urmei
50%	0,49 mm

A13

Figura 4.11. Microstructura, analiza fazică și diametrul urmei rezultate la încercarea la uzare A1 concentrație scăzută de elemente de ranforsare și A13 concentrație crescută de elemente de ranforsare

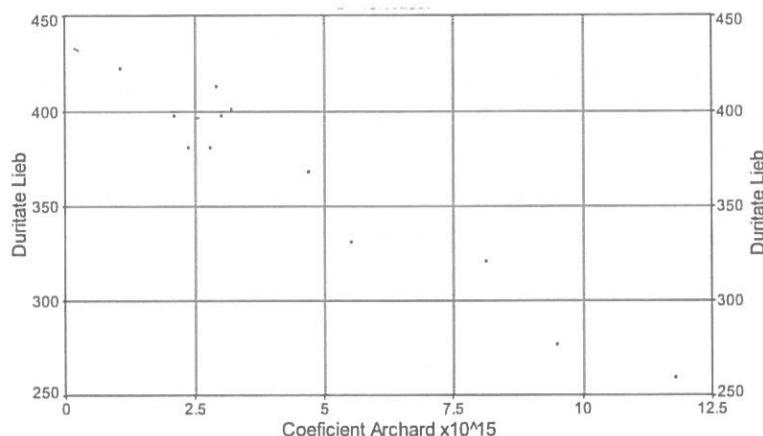
Probele rezultate au fost supuse unui test de uzură abrazivă folosind instalația CSEM CALOWEAR. Diametrele următoare rămase în urma testului de uzură au fost determinate prin microscopie optică folosind același Olympus UC30.

Tabelul 4.4. Valorile măsurate și calculate pentru determinarea coeficientului Archard pentru compozit ranforsat cu TiB₂

Notație	Timp [s]	F Apăsare [N]	Nr. cicluri arbore	Nr. cicluri bilă	L alunecare (m)	Diametrul urmei (mm)	Crater (m)	Volum îndepărtat (m ³)	k – coefficient de uzare Archard
A0	240	0,371	1641	1181,52	85,33	0,33	0,0003253	4,33E-14	1,37E-15
A1	240	0,357	1644	1183,68	85,49	0,39	0,00039	8,94E-14	2,93E-15
A11	240	0,39	1641	1181,52	85,33	0,31	0,00031	3,57E-14	1,07E-15
A12	240	0,354	1646	1185,12	85,59	0,37	0,00037	7,24E-14	2,39E-15
A13	240	0,364	1644	1183,68	85,49	0,49	0,00049	2,23E-13	7,16E-15
B1	240	0,375	1640	1180,8	85,28	0,79	0,00079	1,51E-12	4,71E-14
B11	240	0,366	1641	1181,52	85,33	0,43	0,00043	1,32E-13	4,23E-15
B12	240	0,354	1642	1182,24	85,38	0,46	0,00046	1,73E-13	5,73E-15
B13	240	0,364	1644	1183,68	85,49	0,53	0,00053	3,05E-13	9,80E-15
C1	240	0,358	1644	1183,68	85,49	0,33	0,00033	4,58E-14	1,50E-15
C11	240	0,368	1640	1180,8	85,28	0,46	0,00046	1,73E-13	5,51E-15
C12	240	0,376	1643	1182,96	85,43	0,51	0,00051	2,61E-13	8,14E-15
C13	240	0,376	1643	1182,96	85,43	0,56	0,00056	3,80E-13	1,18E-14

Notație	k – coefficient de uzare Archard. x10 ⁻¹⁵
A0	1,37
A1	2,93
A11	1,07
A12	2,39
A13	7,16
B1	47,1
B11	4,23
B12	5,73
B13	9,80
C1	1,50
C11	5,51
C12	8,14
C13	11,8

Scopul acestor teste de duritate a fost de a stabili conexiuni între proprietățile mecanice ale acestui material și rezistența la uzură. Datele privind duritatea Leeb(o incercare care se face rapid, cu un aparat portabil, direct pe piesă) și datele privind rezistența la uzură au fost prelucrate statistic cu ajutorul programului Jandel Scientific, pentru stabilirea unui model matematic care să descrie legătura dintre coeficientul Archard și duritatea Leeb.



Rank 5 Eqn 1 $y = a + bx$

r^2	Coef Det	DF Adj r^2	Fit Std Err	F-value
0,9356925097	0,9214019563	14,223318536	145,50288080	

Parm	Value	Std Error	t-value	95% Confidence Limits	P > t
a	436,4925172	7,369981667	59,22572632	420,0711747	452,9138597
b	-15,4825272	1,283530094	-12,0624575	-18,3424105	-12,6226439

Area	Xmin-Xmax	Area Precision
	3614,5341385	6,143104e-20

Function min	X-Value	Function max	X-Value
253,79869620	11,800000000	419,92618251	1,0700019765
1st Deriv min	X-Value	1st Deriv max	X-Value
-15,48252721	3,0014033945	-15,48252721	1,0700019765
2nd Deriv min	X-Value	2nd Deriv max	X-Value
0,0000000000	3,0014033945	0,0000000000	1,0700019765

Soln Vector	Covar Matrix				
Direct	LUDecomp				
r^2 Coef Det	DF Adj r^2	Fit Std Err	Max Abs Err		
0,9356925097	0,9214019563	14,223318536	21,871287488		
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Statistic	P>F
Regr	29435,639	1	29435,639	145,503	0,0000
Error	2023,0279	10	202,30279		
Total	31458,667	11			

Figura 4.12. Graficul modelului matematic dintre coeficientul Archard și duritatea Leeb.

4.2. Elaborarea compozitelor AA6063/ZrB₂

4.2.1. Materii prime și materiale

Procedeul propus pentru al doilea experiment este reacția aluminotermică in-situ între topitura aliajului de aluminiu 6063, ce are funcție de matrice, hexafluorozirconatul de potasiu (K_2ZrF_6) și tetrafluoroboratul de potasiu (KBF_4) pentru formarea de ZrB₂, în prezența criolitei (Na_3AlF_6) pentru evitarea formării barierelor din oxid de aluminiu (Al_2O_3).

Materialul a fost obținut folosind o nouă instalație experimentală (Figura 4.13) pentru turnarea centrifugată a compozitelor cu matrice metalică și are la bază același principiu de funcționare ca și instalația din prima parte experimentală, excepția fiind aceea că în noua instalație se pot folosi creuzete de grafit interschimbabile cu forme și pereti de grosimi diferite.

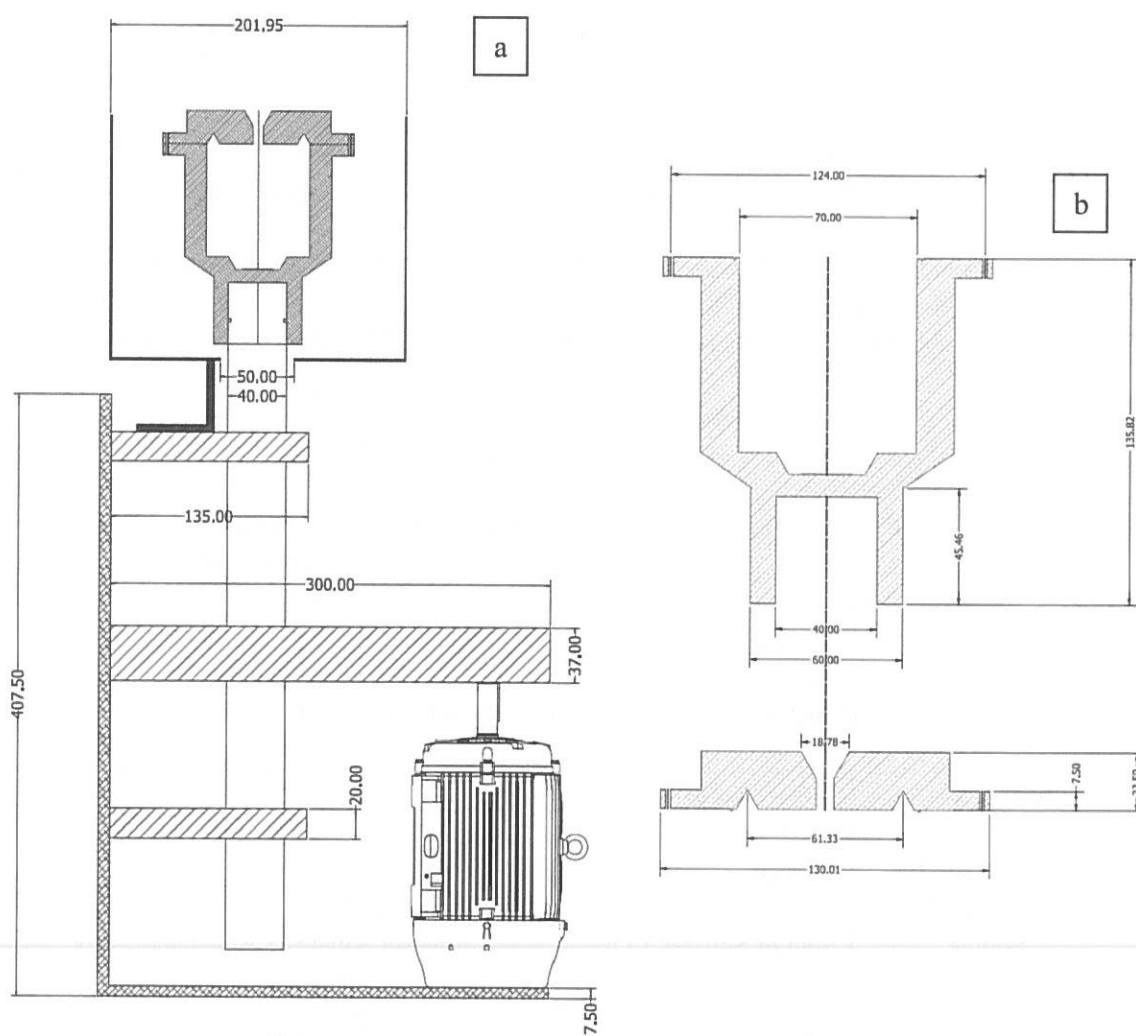


Figura 4.13. Schema de ansamblu a noii instalații experimentale (a) și a matriței cu capac (b)

4.2.2. Metodica de cercetare și experimentări preliminare

Pornind de la parametrii optimizați de obținere a materialelor cu baza aluminiu și elemente de ranforsare particule nanometrice de ZrB₂, am realizat prin solidificare centrifugată materiale compozite cu straturi cu diferite concentrații de particule (Tabelul 4.5).

Tabelul 4.5. Compozitele studiate

Compoziția materialului	Notație	Timp de agitare, min	Temperatura de pornire a solidificării componenței, °C
200 g aliaj 6063 + 12,5g K ₂ ZrF ₆ + 12,5g KBF ₄	A	2	660
200 g aliaj 6063 + 25g K ₂ ZrF ₆ + 25g KBF ₄	B	2	
200 g aliaj 6063 + 35g K ₂ ZrF ₆ + 35g KBF ₄	C	2	
200 g aliaj 6063 + 50g K ₂ ZrF ₆ + 50g KBF ₄	D	2	

Tabelul 4.6. Proprietățile fizice ale diborurii de zirconiu [36]

Nume IUPAC	Formula chimică teoretică, [CASRN]	Sistem cristalografic / Simbol Pearson/ Grup spațial/ Prototip / Parametrii de structură	Densitate (ρ , kgm ⁻³)	Rezistență electrică (ρ , $\mu\Omega$ cm)	Punct de topire (°C)	Conductivitate termică (k.Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Capacitatea specifică de căldură (c_p .J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Coeficient de expansiune termică liniară (α , 10^{-6} K ⁻¹)
Diborură de zirconiu	ZrB ₂ [12045-64-6]	Hexagonal $a = 316,9$ pm $c = 353,0$ pm C32, <i>hp3</i> , <i>P6/mmm</i> , AlB ₂ tip ($Z = 1$)	6085	9,2	3060-3245	57,9	392,54	5,5-8,3
Modulul lui Young (E,Gpa)	Rezistență la încovoiere Kt, Mpa)	Duritate Vickers HV	Alte proprietăți fizico-chimice, rezistență la coroziune și utilizări					Nume IUPAC
343-506	305	1900-3400	Cristale metalice gri, rezistență termică la soc excelentă, cea mai mare inerție la oxidare a tuturor metalelor dure refractare. Materialul presat la cald este utilizat în creuzetele pentru manipularea metalelor topite, cum ar fi Zn, Mg, Fe, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Rb, Bi, Cr, alamă, oțel carbon și fontă și, de asemenea, criolit topit, yttriu, zirconiu și aluminiu. Este corodat cu ușurință de metale lichide precum Si, Cr, Mn, Co, Ni, Nb, Mo și Ta și este atacat de săruri topite precum Na ₂ O, carbonați alcalini și NaOH. Oxidarea severă în aer apare la peste 1100-1400°C. Stabil la peste 2000°C în atmosferă inertă sau reducătoare.					Diborură de zirconiu

Calculul încărcăturii

Cantitățile de K₂ZrF₆ și de KBF₄ au fost calculate conform reacțiilor de mai jos, pentru determinarea necesarului de săruri pentru obținerea unor compozite cu conținut de boruri în cantități de 5, 10, 15, 20 g de ZrB₂, la 200 g aliaj folosit:



Pornind de la capacitatea creuzetului s-a stabilit că pentru o bună elaborare a compozitelor in-situ să se folosească o cantitate de 200 g aliaj de aluminiu.

4.2.3. Rezultate experimentale și discuții

În urma experimentărilor au fost obținute probe cilindrice cu $\phi_M = 60$ mm $\phi_m = 30$ mm, h = 65 mm, grosimea la mijloc 30mm, grosimea la vârf 5 mm aşa cum se vede în Figura 4.14, unde ϕ_M reprezintă diametrul mare, ϕ_m diametrul mic și h înălțimea.

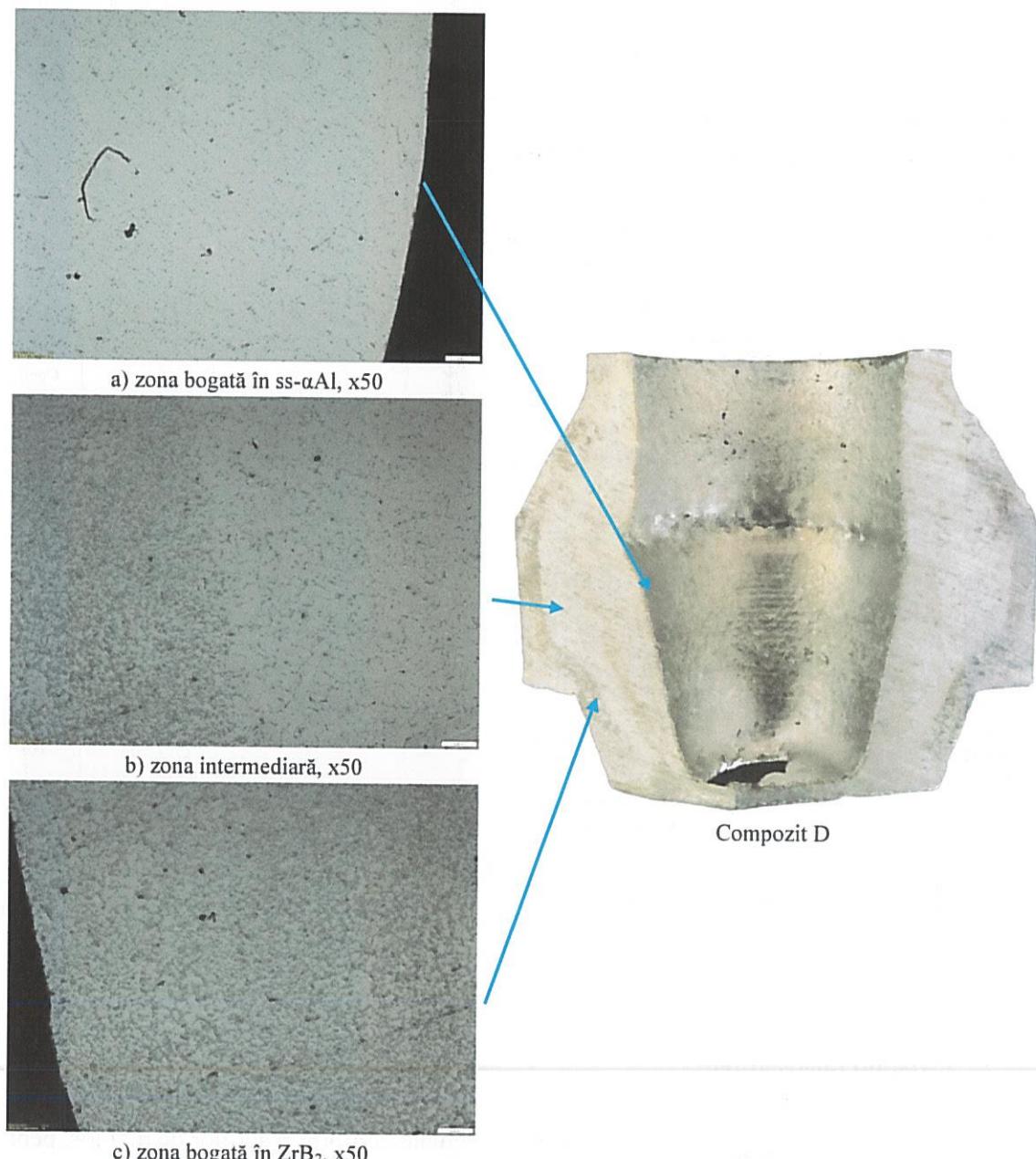


Figura 4.14. Analiza de strat al compozitului D

Analize similare cu cele din primul experiment au fost efectuate din probele elaborate pentru determinarea macrostructurilor și microstructurilor optice (Figura 4.15), microscopie

electronică și EDS (Figura 4.16), XRD (Figura 4.17), DSC (Figura 4.18), distribuția mărimilor în funcție de volum (Figura 4.19), microduritatei Vickers (Figura 4.20).

Compozit A

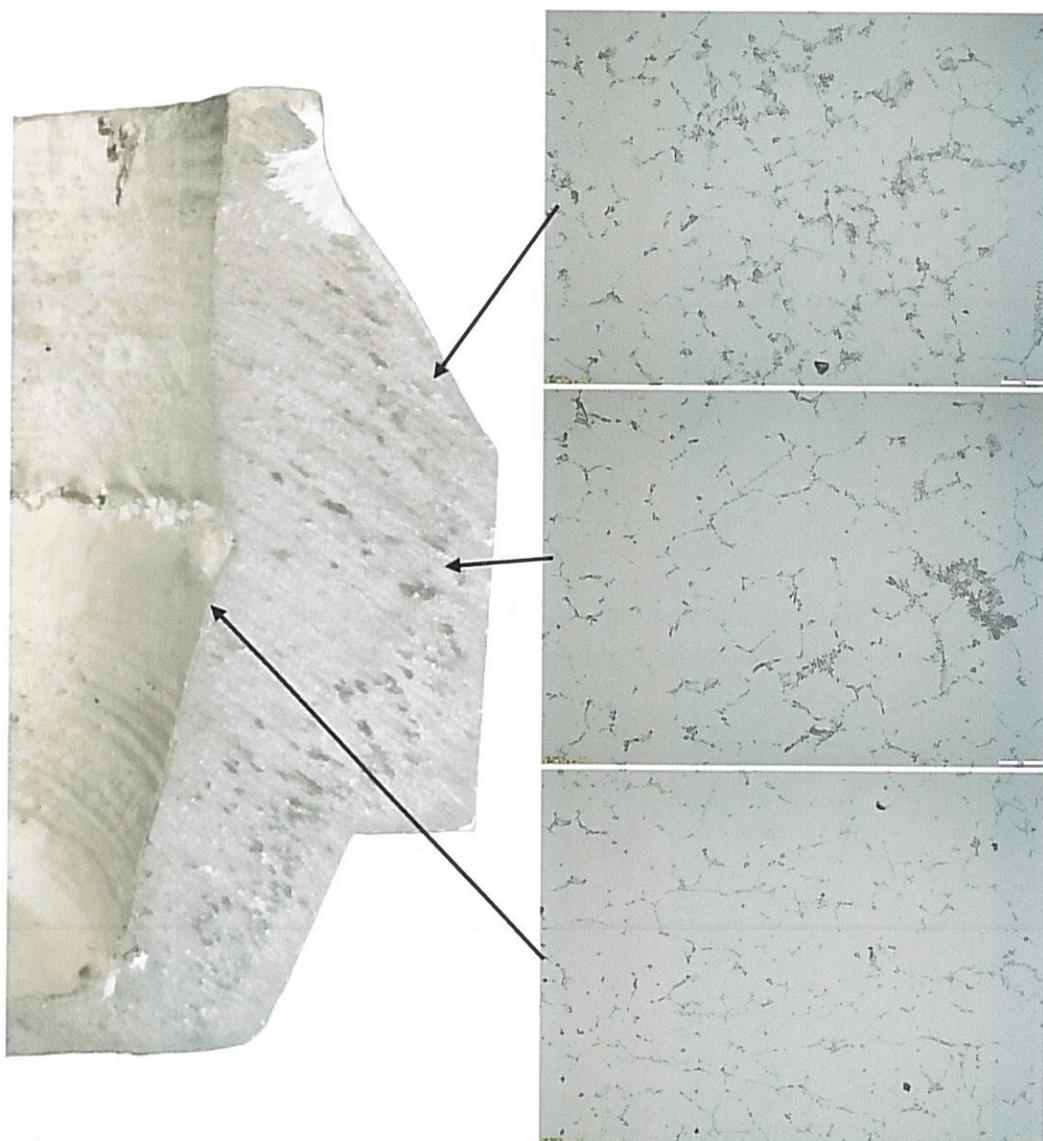


Figura 4.15. Microstructura și macrostructura componenței A

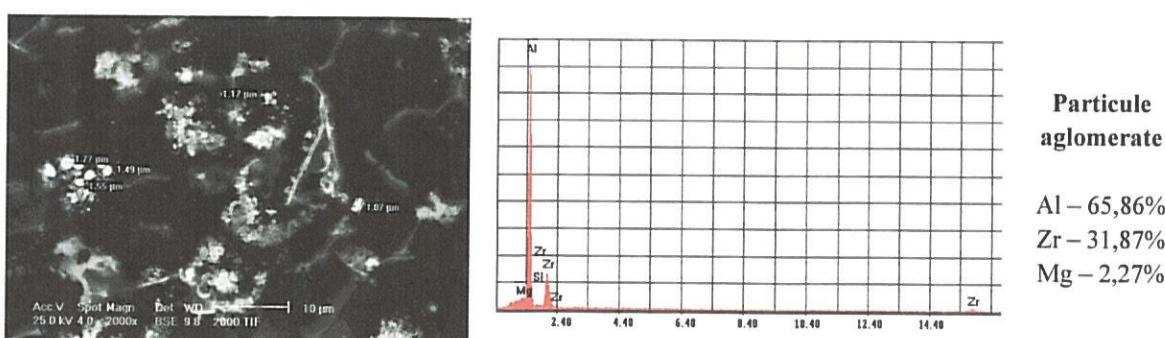
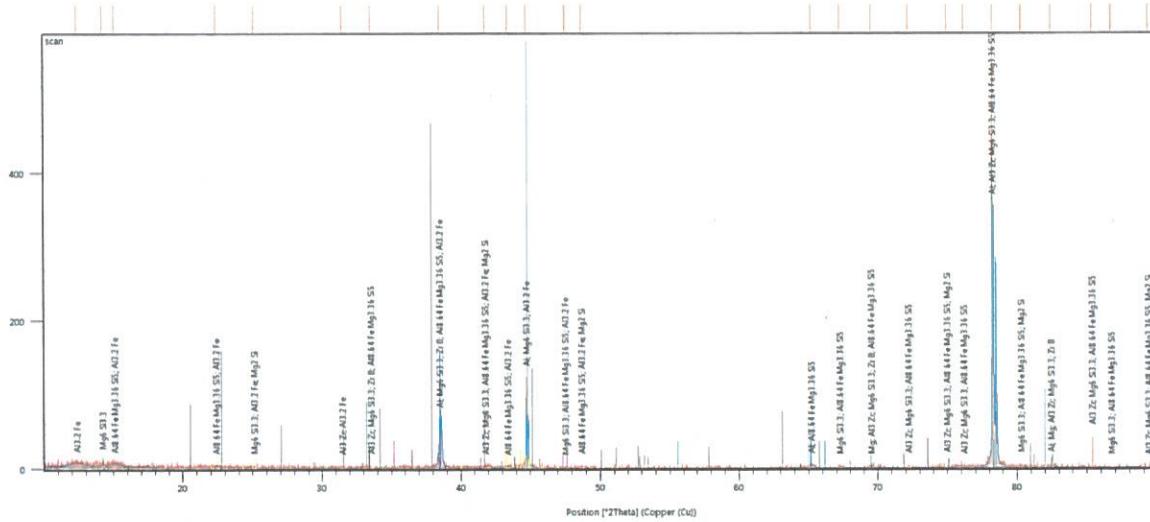


Figura 4.16. Analiza prin microscopie electronică și analiza EDS cu compoziția chimică



Element/compus	Dimensiune cristalit
Al	54,76 nm
ZrB ₂	39,39 nm
ZrAl ₃	2315,43 nm

Figura 4.17. Difractograma stratului cu 2,5% conținut de ZrB₂ și analiza compozitională.
Dimensiunile de cristalit determinate prin calcul cu formula Debye-Scherrer

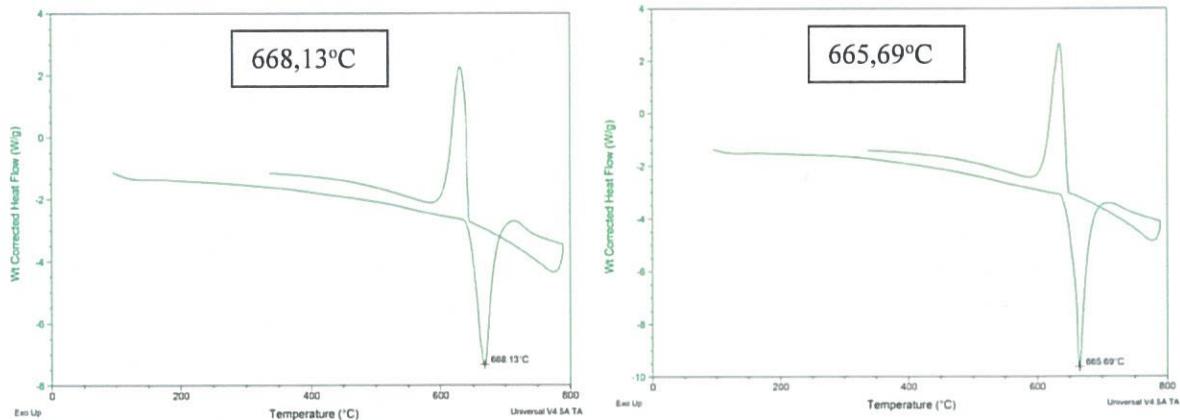


Figura 4.18. Analiza DSC a stratului cu conținut ridicat de ZrB₂ (stânga) și conținut mai redus de ZrB₂ (dreapta)

Results Table

Size d.nm	Intensity %	Size d.nm	Intensity %
0.4000	0.0	68.06	0.0
0.4632	0.0	78.82	0.0
0.5365	0.0	91.28	0.0
0.6213	0.0	105.7	0.0
0.7195	0.0	122.4	0.0
0.8332	0.0	141.8	0.0
0.9649	0.0	164.2	0.0
1.117	0.0	190.1	0.0
1.294	0.0	220.2	0.0
1.499	0.0	255.0	0.0
1.736	0.0	295.3	0.0
2.010	0.0	342.0	0.0
2.328	0.0	396.1	11.7
2.696	0.0	458.7	31.8
3.122	0.0	531.2	36.8
3.615	0.0	615.1	19.7
4.187	0.0	712.4	0.0
4.849	0.0	825.0	0.0
5.615	0.0	955.4	0.0
6.503	0.0	1106	0.0
7.531	0.0	1281	0.0
8.721	0.0	1484	0.0
10.10	0.0	1718	0.0
11.70	0.0	1990	0.0
13.54	0.0	2305	0.0
15.69	0.0	2669	0.0
18.17	0.0	3091	0.0
21.04	0.0	3580	0.0
24.36	0.0	4145	0.0
28.21	0.0	4801	0.0
32.67	0.0	5560	0.0
37.84	0.0	6439	0.0
43.82	0.0	7456	0.0
50.75	0.0	8635	0.0
58.77	0.0	1.000e4	0.0

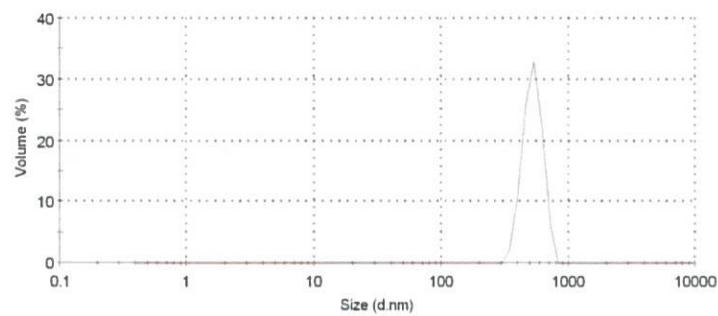
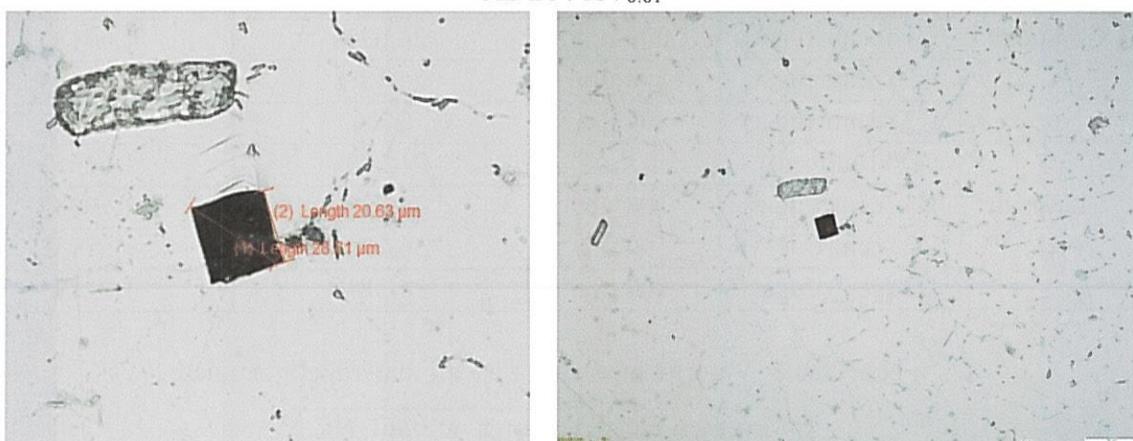


Figura 4.19. Distribuția mărimilor în funcție de volum pentru proba A

AS 214 HV_{0.01}



AS 214 HV_{0.01}

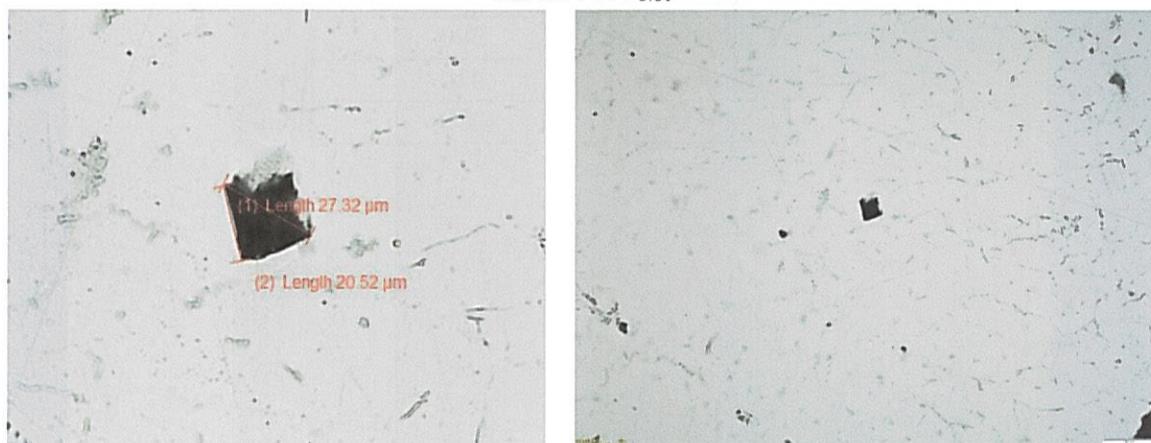


Figura 4.20. Microduritatea HV0.01 pentru proba A

Influența compozițională a stratului asupra rezistenței la uzură

Din materialele obținute au fost prelevate probe pentru determinarea rezistenței la uzură. Au fost testate materialele composite cu distribuție uniformă a elementelor de ranforsare dar și cele obținute prin solidificare centrifugată. De asemenea, pentru a face o evaluare cât mai exactă a caracteristicilor straturilor obținute au fost pregătite probe la diferite adâncimi, și anume la 200µm, 500µm și 800µm, așa cum se poate vedea în Tabelul 4.7.

Tabelul 4.7. Materialele folosite pentru determinarea rezistenței la uzură

Material	Notătie	Adâncime strat	Elemente de ranforsare	Diametrul urmei (mm)
Compozit A	A0 (uniform)		5,53%	1,41531
	A1 (centrifugat)	200µm	7,46%	1,38063
	A2 (centrifugat)	500 µm	6,89%	1,35136
	A3(centrifugat)	800 µm	7,23%	1,53827
Compozit B	B0 (uniform)		7%	1,45785
	B1 (centrifugat)	200 µm	14,32%	1,41434
	B2 (centrifugat)	500 µm	25,23%	1,19667
	B3 (centrifugat)	800 µm	25%	1,19183
Compozit C	C0 (uniform)		15%	1,27717
	C1 (centrifugat)	200 µm	24,62%	1,09180
	C2 (centrifugat)	500 µm	26,18%	1,26454
	C3 (centrifugat)	800 µm	27%	1,47322
Compozit D	D0 (uniform)		21,56%	1,61453
	D1 (centrifugat)	200 µm	24,23%	1,69087
	D2 (centrifugat)	500 µm	36,23%	1,55933
	D3 (centrifugat)	800 µm	34,38%	1,22195

Tabelul 4.8. Valorile medii ale duratăii materialelor studiate

Materialul	Valoarea duratăii, HL
Aliaj 6063	235
Compozit A	280
Compozit B	390
Compozit C	420
Compozit D	430

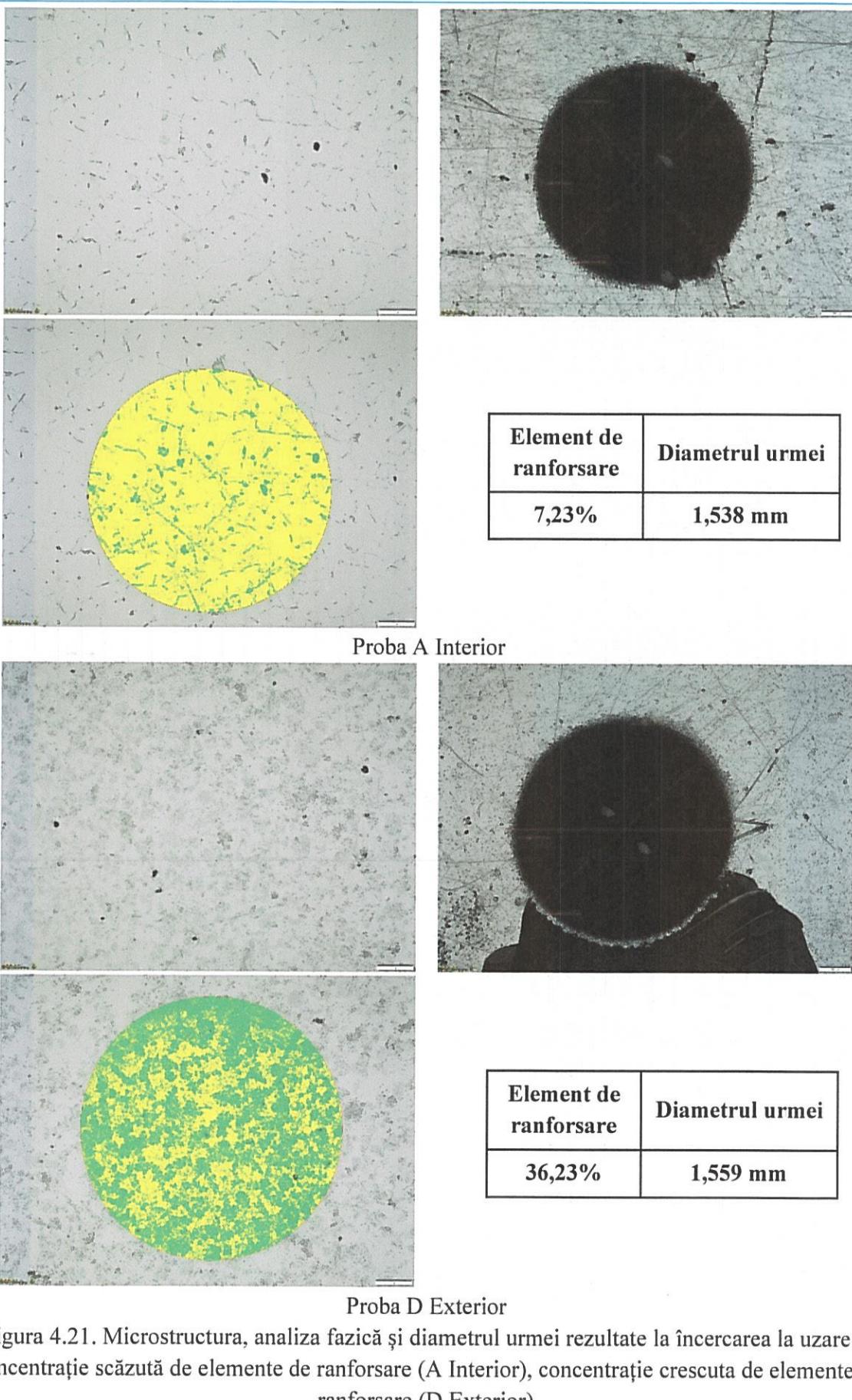
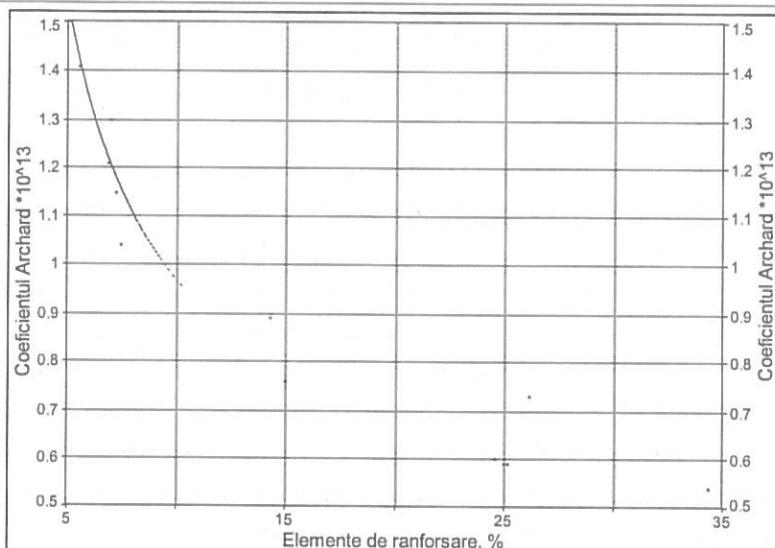


Figura 4.21. Microstructura, analiza fazică și diametrul urmei rezultate la încercarea la uzare – Concentrație scăzută de elemente de ranforsare (A Interior), concentrație crescută de elemente de ranforsare (D Exterior)

Tabelul 4.9. Valorile măsurate și calculate pentru determinarea coeficientului Archard pentru compozit ranforșat cu ZrB₂

Notatie	F Apăsare [N]	F Apăsare Bilă [N]	Timp [s]	Nr. cicluri bilă	L alunecare (m)	Diametrul urmei (mm)	Crater (m)	Volum îndepărtat (m ³)	k - coefficient de uzare Archard
A0	0,39	0,70	900	4842	349,7	1,415313	0,001415313	1,57569E-11	1,15534E-13
A1	0,39	0,73	900	4842	349,7	1,38063	0,00138063	1,42682E-11	1,04619E-13
A2	0,39	0,84	900	4842	349,7	1,351363	0,001351363	1,30963E-11	9,60258E-14
A3	0,39	0,71	900	4842	349,7	1,53827	0,00153827	2,19882E-11	1,61224E-13
B0	0,38	0,67	900	4842	349,7	1,4578	0,0014578	1,77358E-11	1,30044E-13
B1	0,39	0,86	900	4842	349,7	1,414348	0,001414348	1,57139E-11	1,15219E-13
B2	0,39	0,76	900	4842	349,7	1,1966	0,0011966	8,05111E-12	5,90331E-14
B3	0,39	0,67	900	4842	349,7	1,191837	0,001191837	7,92369E-12	5,80988E-14
C0	0,38	0,92	900	4842	349,7	1,27717	0,00127717	1,04485E-11	7,66116E-14
C1	0,39	0,71	900	4842	349,7	1,091808	0,001091808	5,58014E-12	4,09152E-14
C2	0,39	0,74	900	4842	349,7	1,264548	0,001264548	1,00416E-11	7,36276E-14
C3	0,39	0,72	900	4842	349,7	1,473223	0,001473223	1,84984E-11	1,35636E-13
D0	0,39	0,64	900	4842	349,7	1,61453	0,00161453	2,66836E-11	1,95652E-13
D1	0,39	0,64	900	4842	349,7	1,690873	0,001690873	3,20999E-11	2,35366E-13
D2	0,39	0,76	900	4842	349,7	1,55933	0,00155933	2,32173E-11	1,70236E-13
D3	0,39	0,68	900	4842	349,7	1,221953	0,001221953	8,75544E-12	6,41974E-14

Notatie	k - coefficient de uzare Archard, x10 ¹³
A0	1,15
A1	1,04
A2	0,96
A3	1,61
B0	1,30
B1	1,15
B2	0,59
B3	0,58
C0	0,76
C1	0,40
C2	0,73
C3	1,35
D0	1,95
D1	2,35
D2	1,70
D3	0,64



Rank 6 Eqn 36 $\ln y = a + b/x^{0.5}$

r^2	Coef Det	DF Adj	r^2	Fit Std Err	F-value
0,9530885175	0,9426637436	0,0704732542	203,16742655		

Parm	Value	StdError	t-value	95% Confidence Limits	P > t
a	-1,14520274	0,092684880	-12,3558745	-1,35171753	-0,93868796
b	3,516455268	0,266456197	13,19712321	2,922753862	4,110156674

Area	Xmin-Xmax	Area Precision
	22,197924793	3,602511e-12

Function min	X-Value	Function max	X-Value
0,5795648400	34,380000000	1,4192733410	5,5300083826
1st Deriv min	X-Value	1st Deriv max	X-Value
-0,191890053	5,5300083826	-0,005054967	34,380000000
2nd Deriv min	X-Value	2nd Deriv max	X-Value
0,0002646377	34,380000000	0,0779937803	5,5300083826

Soln Vector	Covar Matrix				
Direct	LUDecomp				
r^2	Coef Det	DF Adj	r^2	Fit Std Err	Max Abs Err
0,9530885175	0,9426637436	0,0704732542	0,1128798197		
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Statistic	P > F
Regr	1,0090269	1	1,0090269	203,167	0,00000
Error	0,049664796	10	0,0049664796		
Total	1,0586917	11			

Figura 4.22. Graficul modelului matematic dintre coeficientul Archard și procentul elementelor de ranforsare.

CAPITOLUL 5. Sinteza principalelor contribuții științifice și tehnice ale autorului

Noua generație de motoare cu ardere internă și a altor echipamente similare cu emisii reduse de noxe, a impus dezvoltarea și realizarea unor materiale cu proprietăți speciale, rezistente la uzură. În această categorie intră și compozitele cu matrice metalică ranforsate cu particule ceramice dispuse radial, realizate în cadrul tezei. În acest scop autorul a pornit de la materialele actuale turnate centrifugat și a conceput un procedeu de turnare original.

Autorul a proiectat o instalație de turnare cu matriță rotativă verticală. Astfel a rezultat un material original, cu distribuție radială controlată a particulelor ceramice care ranforsează structura matricei metalice de aluminiu. Prin controlul distribuției particulelor ceramice în topitura de aluminiu se pot obține materiale utile diverselor aplicații în industria aerospațială, biomedicală, automobilelor, apărării, energiei, marinei, optoelectronicii etc.

Procedeul original de fabricație dezvoltat în lucrare poate fi sintetizat astfel: instalația poate accepta o matriță negativă interschimbabilă din grafit cu geometrie variabilă în vederea obținerii unor piese de forme diferite și cu pereți de grosimi diferite. La această soluție s-a ajuns prin modelare, simulare, optimizare multiparametrică și multifizică, rezultând o comparație detaliată între diferite materiale compozite cu matrice metalică.

Compozitele cu matrice metalică constau dintr-o fază de ranforsare ceramică încorporată într-o matrice metalică care poate oferi proprietăți avanțajoase față de aliajele metalelor de bază. Acestea includ îmbunătățirea caracteristicilor fizice, elastice, mecanice și termice (procente masice, volumetrice, densități, conductibilitatea termică, factorul de deformare termică, căldura specifică, module de elasticitate longitudinală și transversală / forfecare, module de elasticitate volumetrică, coeficienții contracției transversale, rezistențe mecanice la tracțiune sau compresiune).

Domeniile de aplicație ale studiului sunt foarte variate, dar acestea necesită diverse tipuri de distribuții ale componentelor aliajelor. Dintre acestea, autorul a studiat aprofundat mecanismul obținerii materialelor cu gradient funcțional folosind compozite cu matrice metalică de aluminiu seria 6xxx. Astfel, au fost obținute materialele compozite cu gradient funcțional ce conțin particule de ranforsare a căror fracție de volum variază continuu, realizând astfel o microstructură neuniformă cu proprietăți variabile, favorabile diferitelor aplicații.

Functionally graded materials (FGM) sau materialele cu gradient funcțional sunt adesea elaborate cu o distribuție spațială specifică a fazelor constitutive, cum ar fi metalele, ceramica și polimerii cu o variație continuă și subtilă în compoziție. Cercetările fundamentale și aplicații recente au demonstrat în mod clar că înglobarea gradienților compozitionali în structurile cu mai multe straturi poate fi benefică.

FGM-urile realizate în această teză prin turnare centrifugată permit obținerea unor proprietăți variabile în straturi concentrice cu concentrație variabilă a particulelor ceramice, care nu pot fi realizate în materiale omogene. Gradientul de compoziție este obținut prin diferența de densitate între metalul topit și particulele solide. Mișcarea particulelor dintr-un lichid vâscos sub o forță centrifugă se supune legii lui Stokes.

Compozitele cu matrice metalică din aluminiu (AA6060 și AA6063) ranforsate cu particule ceramice (TiB₂ și ZrB₂) au fost elaborate folosind tehnica in-situ. În lucrare se prezintă diferitele metode de elaborare a compozitelor cu matrice metalică (CMM) cu gradient funcțional

precum tehnica depunerii chimice din stare de vapor, metalurgia pulberilor și metoda centrifugată etc.

Metoda in-situ, studiată de autor are la bază reacția aluminotermică a sărurilor (KBF₄, K₂TiF₆, K₂ZrF₆) cu topitura metalică de aluminiu în prezența criolitei (Na₃AlF₆), formând astfel particulele de ranforsare ceramice. Au fost studiate detaliat reacțiile de interacțiune dintre topitura metalică și săruri.

Autorul a investigat și influența diferenților parametri de proces asupra vâscozității topiturii, a raportului de segregare a particulelor (k), a distribuțiilor de particule care implică dimensiunea particulei și fracția de volum a particulelor de TiB₂, ZrB₂, TiAl₃, Mg₂Si, ZrAl₃.

Avantajul major al FGM-urilor spre deosebire de alte componete este obținerea morfologiilor și proprietăților structurale adaptate, cum ar fi gradientul fizic și mecanic într-o direcție specifică.

Secțiunile transversale ale probelor turnate centrifugat au fost prelucrate metalografic (debitate, slefuite și lustruite) pentru a observa segregarea particulelor. Din analiza macroscopică, particulele au o distribuție diferită în două zone: în stratul interior se constată o concentrație scăzută de particule de ranforsare, iar în stratul exterior se observă o aglomerare a particulelor de ranforsare. Ulterior, analizând straturile prin microscopie optică, s-a constatat o distribuție graduală a elementelor de ranforsare în direcție radială.

Microstructurile probelor din cele două experimente au fost determinate prin microscopie optică și electronică. Fracțiile de volum ale particulelor din materialele cu gradient funcțional au fost măsurate direct din microstructuri utilizând software-ul de procesare a imaginii numit Olympus Stream.

Folosirea unor concentrații diferite de săruri în prezența criolitei a condus la o structură optimă a pieselor turnate. Aceasta a fost confirmată folosind analiza XRD și EDS a componitelor AA6060/TiB₂ și AA6063/ZrB₂. Astfel a fost pusă în evidență formarea particulelor ceramice TiB₂ și ZrB₂ care apar în urma reacției de reducere aluminotermică a sărurilor K₂TiF₆, K₂ZrF₆, și KBF₄ în prezența criolitei (Na₃AlF₆).

CAPITOLUL 6. Concluzii și direcții de cercetare ulterioare

Lucrarea de față a condus la realizarea unor noi materiale cu proprietăți controlabile în direcția radială. Pot fi considerate ca originale următoarele rezultate ale tezei:

- Amplu studiu documentar cu privire la materialele compozite - clasificarea acestora în funcție de matricea de bază, de elementele de ranforsare.
- Studiu documentar privind structura și proprietățile materialelor compozite în comparație cu structura și proprietățile materialelor metalice clasice.
- Amplu studiu documentar privind materialele cu gradient funcțional: tipuri de astfel de materiale, domenii de utilizare.
- Studii și cercetări experimentale privind metodele de obținere a materialelor cu gradient funcțional: analiza sistemelor ternare și cuaternare pentru predicția compușilor intermetalici posibil de obținut; influența anumitor elemente de aliere asupra unor caracteristici/proprietăți ale compozitelor obținute; influența compușilor intermetalici și a fracțiilor de volum ale particulelor ceramice și ale elementelor de aliere asupra vâscozității relative a topiturii în timpul turnării centrifugale.
- Studiul termodinamicii fenomenelor care au loc în sistemul AA6060 - K₂TiF₆ - KBF₄ în cursul reacției aluminotermice.
- Studiul termodinamicii fenomenelor care au loc în sistemul AA6063 - K₂ZrF₆ - KBF₄ în cursul reacției aluminotermice.
- Stabilirea condițiilor de obținere a pieselor prin turnare centrifugală în funcție de temperatură, turație, vâscozitate și viteza de solidificare pentru compozitele din sistemul AA6060 - K₂TiF₆ - KBF₄.
- Caracterizarea microstructurală a materialelor compozite AA6060/TiB₂, prin microscopie optică și electronică.
- Caracterizarea compozitelor obținute in-situ prin difracție de raze X (XRD) și spectroscopie cu dispersie energetică (EDS) pentru diferite faze formate.
- Calculul dimensiunilor de cristalit ale compușilor formați prin reacție aluminotermică în sistemul AA6060 - K₂TiF₆ - KBF₄, cu ajutorul formulei Debye-Scherrer.
- Analiza TEM a compusului TiB₂ pentru examinarea structurii, compoziției și proprietăților în detaliu.
- Determinarea prin calorimetrie de scanare diferențială a temperaturilor de fuziune și cristalizare, precum și a temperaturilor de tranziție pentru straturi cu concentrație diferită de particule de ranforsare, pentru sistemul AA6060 - K₂TiF₆ - KBF₄.
- Analiza distribuției granulometrice în funcție de volum pentru diferite concentrații de particule de ranforsare, AA6060 - K₂TiF₆ - KBF₄. Pentru a evidenția aceste particule, o probă de composit AA6060/TiB₂ a fost solubilizată în acid clorhidric concentrat, spălată de mai multe ori cu apă distilată și pulberea rezultată a fost uscată într-o sobă de uscare și apoi analiza dimensională a particulelor de TiB₂ a fost efectuată utilizând analizatorul Zetasizer Nano ZS de la Malvern.
- Microurduratea Vickers în diferite zone ale materialelor cu gradient funcțional ranforsate cu particule ceramice TiB₂.

- Influența distribuției particulelor asupra rezistenței la uzură pentru TiB₂ în funcție de adâncimea de strat. Au fost testate materialele compozite cu distribuție uniformă a elementelor de ranforsare dar și cele obținute prin solidificare centrifugată.
- Duritatea Leeb în diferite zone ale materialelor cu gradient funcțional ranforsate cu particule ceramice TiB₂.
- Realizarea unui model matematic care să stabilească legătura dintre rezistența la uzură abrazivă și proprietățile mecanice ale materialelor compozite AA6060/TiB₂, folosind raportul dintre coeficientul Archard și duritatea Leeb.
- Construirea unei instalații originale pentru turnarea centrifugală a compositelor în vederea obținerii materialelor cu gradient funcțional.
- Caracterizarea microstructurală a materialelor compozite AA6063/ZrB₂, prin microscopie optică și electronică.
- Stabilirea condițiilor de obținere a pieselor prin turnare centrifugală în funcție de temperatură, turație, vâscozitate și viteza de solidificare pentru compozitele din sistemul AA6063 - K₂ZrF₆ - KBF₄.
- Caracterizarea compositelor obținute in-situ prin difracție de raze X (XRD) și spectroscopie cu dispersie energetică (EDS) pentru diferite faze formate.
- Calculul dimensiunilor de cristalit ale compușilor formați prin reacție aluminotermică în sistemul AA6063 - K₂ZrF₆ - KBF₄, cu ajutorul formulei Debye-Scherrer.
- Determinarea prin calorimetrie de scanare diferențială a temperaturilor de fuziune și cristalizare, precum și a temperaturilor de tranziție pentru straturi cu concentrație diferită de particule de ranforsare, pentru sistemul AA6063 - K₂ZrF₆ - KBF₄.
- Analiza distribuției granulometrice în funcție de volum pentru diferite concentrații de particule de ranforsare, AA6063 - K₂ZrF₆ - KBF₄.
- Microduritatea Vickers în diferite zone ale materialelor cu gradient funcțional ranforsate cu particule ceramice ZrB₂.
- Influența distribuției particulelor asupra rezistenței la uzură pentru ZrB₂ în funcție de adâncimea de strat. Au fost testate materialele compozite cu distribuție uniformă a elementelor de ranforsare dar și cele obținute prin solidificare centrifugată.
- Duritatea Leeb în diferite zone ale materialelor cu gradient funcțional ranforsate cu particule ceramice ZrB₂.
- Realizarea unui model matematic care să stabilească legătura dintre rezistența la uzură abrazivă și proprietățile mecanice ale materialelor compozite AA6063/ZrB₂, folosind raportul dintre coeficientul Archard și duritatea Leeb.

Direcții viitoare de cercetare

1. Analiza comportării fizico-mecanice, completarea testelor de încercări mecanice.
2. Determinarea și modelarea matematică a altor corelații cum ar fi rezistența la tracțiune sau modulul de elasticitate și unele constante de material.

CAPITOLUL 7. Bibliografie

- [1] C. Ramesh, A. Abrar, B. Chanabasappa and R. Keshavamurthy, "Development of Al 6063-TiB₂ in-situ composites," *Material and design*, vol. 31, pp. 2230-2236, 2010.
- [2] K. SANTHOSH, B. T. AVINASH, S. ACHUTH and U. S. KUMAR, "DEVELOPMENT OF COMPOSITE MATERIAL BY POWDER METALLURGY TECHNIQUE USING AGRICULTURAL WASTE," VIDYA VIKAS INSTITUTE OF ENGINEERING AND TECHNOLOGY, MYSURU, 2015.
- [3] T. W. Clyne and P. J. Withers, "An Introduction to Metal Matrix Composites," Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [4] F. Campbell, "Structural Composite Materials," ASM International, 2010.
- [5] U.S. Congress, Office of technology Assessment;, "Advanced Materials by Design," U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1988.
- [6] S. Attar, M. Nagaral, H. N. Reddappa and V. Auradi, "A Review on Particulate Reinforced Aluminum Metal Matrix Composites," *JETIR*, vol. 2, no. 2, p. 225, 2015.
- [7] Congress of the United States, Office of Technology Assessment, AdVanced Materials by Design, DIANE Publishing, 1988.
- [8] M. Haghshenas, "Metal–Matrix Composites.," *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2015.
- [9] K. U. Kainer, Metal Matrix Composites. Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006.
- [10] S. OKUMUS, S. ASLAN and R. KARSLIOGLU, "Thermal Expansion and Thermal Conductivity Behaviors of Al-Si/SiC/graphite Hybrid Metal Matrix Composites (MMCs)," *MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA)*, vol. 18, no. 4, pp. 341-346, 2012.
- [11] H. Warren and H. Jr., "Metal Matrix Composites," in *Comprehensive Composite Materials*, Elsevier, 2000, pp. 57-66.
- [12] A. Bouzekova-Penkova and A. Miteva, "ALUMINIUM-BASED FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS," *Bulgarian Academy of Sciences*, vol. 10, 2014.
- [13] Z. S. Khodaei, PRELIMINARIES TO MODELING AND ANALYSIS OF FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS, Prague: Czech Technical University in Prague, Faculty of Civil Engineering, 2005.
- [14] S. S. Wang, "Fracture mechanics for delamination problems in composite materials," *Journal of Composite Materials*, vol. 17, no. 3, pp. 210-223, 1983.
- [15] M. Niino, T. Hirai and R. Watanabe, "The functionally gradient materials," *J Jap Soc Compos Mat*, vol. 13, pp. 257-264, 1992.
- [16] A. Saiyathibrahim, R. Subramaniyan and P. Dhanapal, "Centrifugally Cast Functionally Graded Materials – A Review," *ICSSCCET*, vol. 2, pp. 68-74, 2016.
- [17] S. K. Bohidar, R. Sharma and P. R. Mishra, "Functionally Graded Materials: A Critical Review," *International Journal of Research*, vol. 1, no. 7, p. 289, 2014.
- [18] R. M. Mahamood, E. T. Akinlabi, M. Shukla and S. Pityana, "Functionally Graded Material: An Overview," *Proceedings of the World Congress on Engineering*, vol. III, 2012.
- [19] J. F. Groves and H. N. G. Wadley, "Functionally graded materials synthesis via low vacuum directed vapor deposition," *Composites Part B: Engineering*, vol. 28.
- [20] M. M. Nemat-Alla, M. H. Ata, M. R. Bayoumi and W. Khair-Eldeen, "Powder metallurgical fabrication and microstructural investigations of Aluminium/Steel

- functionally graded material," *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, pp. 1708-1718, 2011.
- [21] F. Watari, A. Yokoyama, H. Matsuno, R. Miyao, M. Uo, T. Kawasaki, M. Omori and T. Hirai, "Fabrication of functionally graded implant and its biocompatibility," in *Functionally graded materials in the 21st century: a workshop on trends and forecasts*, Boston, Kluwer Academic, 2001, pp. 187-190.
- [22] P. Shanmugavel, G. B. Bhaskar, M. Chandrasekaran, P. S. Mani and S. P. Srinivasan, "An overview of fracture analysis in functionally graded materials," *European Journal of Scientific Research*, vol. 68, no. 3, pp. 412-439, 2012.
- [23] A. Toudehdehghan, J. W. Lim, K. E. Foo, M. Ma'arof and J. Mathews, "A brief review of functionally graded materials," *MATEC Web of Conferences*, vol. 131, 2017.
- [24] A. Edwin, V. Anand and K. Prasanna, "SUSTAINABLE DEVELOPMENT THROUGH FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS: AN OVERVIEW," *Rasayan J.Chem.*, vol. 10, no. 1, pp. 149-152, 2017.
- [25] Y. Watanabe, Y. Inaguma, H. Sato and E. A. Miura-Fujiwara, "Novel fabrication method for functionally graded materials under centrifugal force: the centrifugal mixed-Powder method," *Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 2510-2525, 2009.
- [26] M. Naebe and K. Shirvanimoghaddam, "Functionally graded materials: A review of fabrication and properties," *Applied Materials Today*, vol. 5, pp. 223-245, 2016.
- [27] T. Rajan and P. Chandrasekhar, "Developments in Processing of Functionally Gradient Metals and Metal-Ceramic Composites: A Review.,," *Acta Metallurgica Sinica*, vol. 27, pp. 825-838, 2014.
- [28] W. Yoshimi, Y. Inaguma, H. Sato and E. Miura-Fujiwara, "A Novel Fabrication Method for Functionally Graded Materials under Centrifugal Force: The Centrifugal Mixed-Powder Method," *Materials*, vol. 2, pp. 2510-2525, 2009.
- [29] V. S. Zolotorevsky, N. A. Belov and M. V. Glazoff, in *Casting Aluminium Alloys*, Elsevier Science, 2007, p. 544.
- [30] N. A. Belov, D. G. Eskin and A. Andrey, "Alloys of the Al-Fe-Mn-Si System," Elsevier BV, 2005.
- [31] A. T. DINSDALE and P. N. QUESTED, "The viscosity of aluminium and its alloys—A review of data and models," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 39, p. 7221–7228, 2004.
- [32] C. Cooksey, C. Kondic and J. Wiclcock, *J. Inst. Br. Foundrymen* 52, p. 381, 1959.
- [33] D. Zhao, X. Liu, Y. Liu and X. Bian, *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 4365-4368, 2005.
- [34] I. Barin and O. Knache, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances," New York, Springer, 1973, p. 792.
- [35] C. Stăncel, N. Constantin, M. Buțu, G. Chișiu, F. Niculescu, L. Buțu, S. Duma and M. Marinescu, "PROCESSING TECHNOLOGY OF FGMMCS FROM THE AA6060/TiB₂ SYSTEM BY CENTRIFUGAL CASTING," *UNIVERSITY POLITEHNICA OF BUCHAREST SCIENTIFIC BULLETIN SERIES B-CHEMISTRY AND MATERIALS SCIENCE*, vol. 81, no. 4, pp. 325-337, 2019.
- [36] H. Warlimont and W. Martienssen, "Ceramics," in *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Berlin, Springer Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [37] A. Monshi, M. R. Foroughi and M. R. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD," *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 2, pp. 154-160, 2012.

- [38] M. BUȚU, P. MOLDOVAN, L. ROȘU, C. D. STĂNCEL, C. OGICA, L. BUTU and M. MARINESCU, "Studies and researches on obtaining metastable intermetallic structures in 6xxx/borides composites," *Sci. Bull. Series B*, vol. 82, no. 2, 2020.
- [39] R. M. Mahamood, E. T. Akinlabi, M. Shukla and S. Pityana, "Functionally Graded Material: An Overview," in *Proceedings of the World Congress on Engineering*, London, 2012.
- [40] A.G.Leatham, A.Ogilvy and L.Elias, "Proc. Int. Conf P/M in Aerospace, Defence and Demanding Applications," Princeton, MPIF, pp. 165-175.
- [41] N. Chawla and K. Chawla, "Metal-matrix composites in ground transportation," *Journal of Materials*, pp. 67-70, 2006.
- [42] "<http://wpedia.goo.ne.jp/enwiki/>," [Online].
- [43] J. A. Taylor, "The Effect of Iron in Al-Si Casting Alloys," Brisbane, Cooperative Research Centre for Cast Metals Manufacturing, pp. 1-10.
- [44] M. J. Assael, K. Kakosimos, R. M. Banish, J. Brillo, I. Egry, R. Brooks, P. N. Quested, K. C. Mills, A. Nagashima, Y. Sato and W. A. Wakeham, "Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Aluminum and Liquid Iron," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 35, p. 285, 2006.
- [45] S. Ahad and H. Shahbazkhani, "Effect of pouring temperature and casting thickness on distribution gradient of in situ formed Al₂Cu particles during centrifugal casting of hypereutectic Al-Cu alloy," *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 27, pp. 129-134, 2014.