



TEZĂ DE DOCTORAT

Rezumat

CERCETĂRI PRIVIND OBȚINEREA ȘI PROPRIETĂȚILE ALIAJULUI CU ENTROPIE RIDICATĂ HfNbTaTiZr

Autor: Drd. Ing. Ciprian Alexandru Manea

Coordonator științific: Prof. Habil.Dr.Ing. Ioana Csaki

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Dr. Ing. Radu Ștefănoiu
	Universitatea Politehnica din București
Conducător științific	Prof. Habil. Dr. Ing. Ioana Csaki
	Universitatea Politehnica din București
Referenți științifici	Prof. Habil Dr. Ing. Victoraș Geantă
	Universitatea Politehnica din București
	Prof. Dr. Ing. Mircea Nicoară
	Universitatea Politehnica din Timișoara
	CS. I Dr. Ing. Magdalena Valentina Lungu
	Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Inginerie
	Electrică ICPE-CA București

București 2021

Cuprins

INTRODUCERE
PARTEA I – STUDII TEORETICE PROPRII PRIVIND ALIAJELE CU ENTROPIE RIDICATĂ ȘI METODE DE OBȚINERE4
Capitolul I - Considerații teoretice privind aliajele cu entropie ridicată4
1. 1. Noțiuni generale4
1. 2. Metode de obținere a aliajelor cu entropie ridicată4
1. 3. Rezistența la coroziune a aliajelor cu entropie ridicată
Capitolul II - Alierea mecanică
2. 1. Fundamentele alierii mecanice
Capitolul III - Studii privind sinterizarea SPS a aliajului HfNbTaTiZr7
Capitol IV - Depunerea ESD
4. 1. Noțiuni fundamentale privind depunerea electrică prin scânteiere
PARTEA II – STUDIU TERMODINAMIC PRIVIND ALIAJUL CU ENTROPIE RIDICATĂ HfNbTaTiZr
Capitolul V – Noțiuni termodinamice9
5. 1. Noțiuni teoretice
5. 2. Calcule termodinamice teoretice pentru aliajul cu entropie ridicată HfNbTaTiZr10
PARTEA III – STUDII ȘI CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII11
Capitolul VI - Elaborarea de aliaje cu entropie ridicată prin metoda fazei solide11
6. 1. Elaborarea aliajului HfNbTaTiZr cu entropie ridicată prin metoda prelucrării în stare solidă11
6. 2. Caracterizarea metalurgică a pulberilor metalice obținute prin aliere mecanică14
Capitolul VII - Consolidarea aliajului cu entropie ridicată HfNbTaTiZr prin sinterizare asistată în câmp electric (SPS)
7. 1. Calcule teoretice privind cantitatea minimă de pulbere necesară pentru obținerea probelor
7. 2. Rezultate experimentale privind consolidarea aliajului cu entropie ridicată prin metoda SPS
Capitolul VIII - Depunerea de straturi de HfNbTaTiZr aliaj cu entropie ridicată prin metoda ESD și analiza acoperirilor obținute prin diferite metode
8. 1. Procesul depunerii și obținerea acoperirilor prin tehnica ESD pentru aliajul cu entropie ridicată studiat
8. 2. Testări mecanice realizate pe stratul de aliaj cu entropie ridicată HfNbTaTiZr obținut

	8. 2. 1. Testarea rugozității probelor depuse prin metoda ESD	25
	8. 2. 2. Testarea rezistenței la adeziune	26
	8. 2. 3. Rezultatele măsurării durității	28
	8. 3. Testarea rezistenței la coroziune	29
Ca	apitolul IX - Concluzii finale și contribuții originale	31
	9. 1 CONCLUZII GENERALE	31
	9. 2 CONTRIBUȚII ORIGINALE	33
	9. 3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ	33
D	ISEMINAREA REZULTATELOR	34
BI	BLIOGRAFIE	35

Cuvinte cheie: metalurgia pulberilor, aliere mecanică, aliaje cu entropie ridicată, acoperiri, depunere electrică prin scânteiere, rezistență la coroziune, mediul geotermal.

INTRODUCERE

Aliajele cu entropie ridicată sunt un subiect relativ nou în domeniul metalurgiei, dar care este studiat în numeroase lucrări științifice, datorită proprietăților superioare și efectelor specifice. Nevoia dezvoltării de aliaje pentru medii agresive în care costurile cauzate de factori precum coroziunea, eroziunea și nu numai, reprezintă o reală problemă în industrie, promovând astfel cercetările axate pe ingineria suprafețelor și îmbunătățirea acestora prin diferite metode.

Avantajele utilizării de aliaje cu entropie ridicată sunt reprezentate de posibilitatea dezvoltării de materiale cu proprietăți prestabilite, determinate de compoziția chimică a amestecului, rezultând astfel în o îmbunătățire majoră comparativ cu aliajele clasice.

Aceste aliaje pot fi produse atât prin metode de procesare în stare lichidă precum topire cu arc în vacuum sau topire cu inducție, metode de procesare în stare solidă prin aliere mecanică, dar și alte metode ce sunt decise în funcție de domeniul de utilizare.

Prin aliere mecanică, există avantajul obținerii de grade ridicate de aliere și de omogenizare foarte bună la nivel molecular, evitând structurile dendritice nedorite sau segregările caracteristice obținerii de aliaje în stare lichidă, chiar și atunci când elementele componente au temperaturi diferite de topire care uneori pot depășii temperatura de evaporare a celorlalte elemente.

Scopul acestei teze doctorale, a fost de a obține un aliaj cu proprietăți îmbunătățite, ce poate fi folosit ca și acoperire în medii agresive precum mediul geotermal, cu o rezistență ridicată la coroziune, eroziune și alți factori ce produc degradarea echipamentelor folosite în această industrie. Studiul literar al acestei lucrări a fost axat pe cercetările din domeniul aliajelor cu entropie ridicată, în care au fost evidențiate cercetările actuale, efectele și proprietățile pe care acestea le au în funcție de metodele de obținere folosite. Rezultatele au arătat performanțele acestor aliaje ce pot reprezenta o soluție viabilă în diferite medii, dar și comportamentul acestora atunci când sunt testate în medii intens corozive.

Cercetările inițiale și primul contact cu mediul geotermal și efectele acestuia, au fost desfășurate prin testare in-situ, în condiții extrem de corozive a aliajului cu entropie ridicată AlCrFeNiMn obținut prin procesare în stare lichidă. Pentru acele teste aliajul sub formă brută a fost expus în contact cu aburului geotermal, în centrala geotermală Rreykjanesbær Power Plant pentru o perioadă de 30 de zile. Rezultate obținute au arătat o rată de coroziune ridicată și au condus către obținerea și testarea unui aliaj cu o compoziție diferită.

Pentru această lucrare am studiat posibilitatea dezvoltării aliajului cu entropie ridicată HfNbTaTiZr procesat în stare solidă prin aliere mecanică într-o moară cu bile monoplanetară, datorită proprietăților prestabilite ale aliajului, dar și a rezultatelor publicate pe această temă. Caracterizarea metalurgică a aliajului a confirmat posibilitatea procesării ulterioare.

Din cauza costului ridicat al aliajelor de tip HEA, o metodă eficientă din punct de vedere economic o reprezintă acoperirile cu acest tip de aliaje. Cele mai cunoscute metode de depunere sunt reprezentate de HVOF, LMD, Pulverizare magnetronică, PVD și CVD. O altă metodă mai puțin cunoscută este depunerea prin electro-scânteiere (ESD) fiind o metodă ce nu induce stres termic pieselor acoperite și prin care se pot realiza reparații locale cât și îmbunătățiri ale suprafețelor precum creșterea rezistenței la temperaturi ridicate (bariere termice), creșterea rezistenței la uzură și coroziune fără un impact major asupra greutății, geometriei sau al costului de producție al piesei.

Scopul lucrării este de a obține acoperiri prin metoda ESD cu aliajul cu entropie ridicată HfNbTaTiZr; acoperiri destinate pentru utilizări în medii agresive unde coroziunea, fiind un fenomen ce apare la interacțiunea dintre material și mediu, are un impact negativ major asupra materialelor metalice provocând pagube sau cedarea pieselor.

PARTEA I – STUDII TEORETICE PROPRII PRIVIND ALIAJELE CU ENTROPIE RIDICATĂ ȘI METODE DE OBȚINERE

Capitolul I - Considerații teoretice privind aliajele cu entropie ridicată

1. 1. Noțiuni generale

Aliajele cu entropie ridicată au parte de o atenție sporită din partea cercetătorilor la momentul actual datorită proprietăților superioare promițătoare. Conceptul fundamental al acestor aliaje este bazat pe difuzia și transformarea fazelor ce apar. Modurile de procesare pentru sinteza acestor aliaje și tehnicile folosite pot fi clasificate în patru tipuri (procesare în stare lichidă, solidă, gazoasă sau electrochimică). Parametrii termodinamici și contribuția acestora în anticiparea proprietăților sunt de asemenea luați în calcul. Cinetica transformărilor de faze este mai lentă decât în cazul aliajelor convenționale din cauza difuziei cu viteză redusă ce apare la interacțiunile complexe dintre elementele de aliere și a energie mari de activare. Competiția dintre entropia configurațională și entalpia de amestec reprezintă factorul cheie pentru determinarea transformărilor de fază.

Aliajele cu entropie ridicată, sau HEA pe scurt, sunt sisteme de aliaje compuse din cel puțin 5 elemente în proporții aproape egale. Principiul este bazat pe maximizarea entropiei configuraționale ce ajută la stabilizarea fazelor de soluție solidă în detrimentul compușilor intermetalici. Domeniul aliajelor cu entropie ridicată este în continuă dezvoltare, cercetătorii descoperind fenomene neînțelese pe deplin. Natura lor multicomponentă duce la creșterea complexității sistemului și a dificultății analizei și anticipării comportamentului acestora [1].

1. 2. Metode de obținere a aliajelor cu entropie ridicată

Pentru obținerea acestor aliaje se folosesc diverse tehnici precum topirea cu arc electric, solidificarea Bridgman, alierea mecanică, pulverizarea, placarea cu laser și electrodepunerea. Calea de procesare pentru sinteza HEA se poate clasifica după starea inițială a pregătirii aliajului după cum urmează: lichidă, solidă, gazoasă și în cele din urmă electrochimică.

Majoritatea aliajelor au fost produse în stare lichidă prin topire cu arc electric, topire prin inducție și solidificare de tip Bridgman. În timpul topirii cu arc electric, temperatura electrodului poate ajunge și la 3000°C fiind controlată prin ajustarea curentului folosit. Aceasta metodă nu se pretează pentru elemente cu temperatură joasă de topire ca Mg, Zn sau Mn deoarece acestea se pot evapora. În această situație, o metodă adecvată este topirea prin inducție. Solidificarea de tip Bridgman sau metoda Bridgman-Stockbarger este o tehnică folosită pentru a obține lingouri monocristaline.

Pulverizarea magnetronică și nitrurarea în plasmă sunt printre cele mai populare metode folosite pentru pregătirea în stare gazoasă. Aceste tehnici sunt folosite pentru obținerea filmelor subțiri de aliaje cu entropie ridicată pe suprafața substratului.

Utilizarea metodei electrochimice pentru HEA este limitată din cauza combinației a multor parametrii electrochimici ce afectează structura anticipată. Prin electrodepunerea potențiostatică se poate realiza un strat subțire la temperatură scăzută. S-a observat că filmul depus are o anizotropie și un comportament ușor magnetic. Prin ajustarea parametrilor de depunere se poate controla grosimea și morfologia structurii obținându-se rate de depunere ridicate. În general, depunerea electrochimică este una dintre cele mai simple și eficiente metode ce permite controlul facil al nucleației și creșterii nanoparticulelor metalice [2].

1. 3. Rezistența la coroziune a aliajelor cu entropie ridicată

Coroziunea este interacțiunea chimică/electrochimică dintre material și mediu și distruge mai mult de trei la sută din produsul intern brut din lume. Prin urmare este necesară proiectarea unor materialelor cu o rezistență ridicată la coroziune. Trecând peste filozofia aliajelor clasice s-a descoperit o nouă clasă de aliaje, aliajele cu entropie ridicată. Acestea poseda microstructuri unice formate din soluții solide cu o aranjare aleatoare a multiplelor elemente constitutive, proprietate ce presupune o posibilă creștere a rezistenței la coroziune. Impactul coroziunii asupra modului de funcționare propice a unui material duce la apariția unei defecțiuni în timpul utilizării.

Cercetări privind comportamentul la coroziune și dezvoltarea unor materiale structural/funcționale rezistente la coroziune reprezintă un beneficiu economic enorm. Dintre materialele metalice, metalele nobile precum Ag, Au, Pt s.a. dețin o rezistență satisfăcătoare la coroziune, dar din cauza costului ridicat și a performanțelor slabe din punct de vedere mecanic au o aplicabilitate restrictivă [3]. Cercetările anterioare legate de elaborarea unor materiale rezistente la coroziune au fost concentrate asupra altor categorii de aliaje precum oțelurile inoxidabile, aliaje pe bază de nichel, aliaje de titan s.a.m.d. Principiul de elaborare a aliajelor menționate urmărește ruta convențională prin adiția de elemente de aliere în concentrații relativ scăzute la un element de bază îmbunătățind rezistența la coroziune.

Comportamentul la coroziune al HEA în diverse medii apoase precum apa salină, acid, apă la temperatură și presiune ridicată, a fost investigat în ultimul deceniu de diverși cercetători [4–9]. Sistemele de aliaje de tip HEA ce conțin elemente pasivante precum Cr, Ni, Mo, s.a au demonstrat proprietăți echivalente sau chiar superioare de rezistență la coroziune față de aliajele convenționale[4,5]. Mai mult decât atât, proprietățile excepționale precum combinația rezistență-ductilitate [10,11], rezistența la oboseală îmbunătățită [12–14], rezistența ridicată la rupere [15,16] și stabilitate la temperaturi elevate [17] fac din HEA candidatul perfect pentru numeroase domenii industriale, în special ca aliaje structurale superioare ce au o mare cerere pentru medii de lucru extreme precum cel nuclear, pentru turbine și pentru industria aerospațială.

Un alt aspect al avantajului proprietății de rezistență la coroziune al HEA este utilizarea sub formă de acoperiri de suprafață. Din punct de vedere economic, costul de producție pentru HEA prin topire cu arc electric este unul ridicat, luând în calcul și adaosul de elemente de aliere costisitoare. O soluție la această problemă o reprezintă acoperirile de suprafață.

Studii recente au raportat acoperiri cu HEA pe substraturi de numeroase oțeluri, aliaje de Al și Si prin metoda consolidării laser [18–21], depunere prin electro-scânteiere [22], depunere de tip pulverizare magnetronică [23–25], etc. Prin utilizarea acestor metode de acoperire s-a obținut o combinație favorabilă dintre cost și proprietățile obținute. Straturile de HEA conferă protecție împotriva coroziunii prin formarea unei bariere (pasivare stabilă) împotriva infiltrării agenților corozivi și o rezistivitate ionică ridicată pentru minimizarea reacțiilor electrochimice de sub acoperire. Combinația dintre proprietățile mecanice performante și rezistența la coroziune a aliajelor de tip HEA asigură o remarcabilă rezistență la cavitație-eroziune în mediu salin [26]. Similar, rezistența combinată la iradiere și coroziune fac din HEA un potențial candidat pentru acoperirile materialelor utilizate în domeniul combustibililor nucleari și al vaselor de înaltă presiune [27]. Mai mult decât atât, s-a raportat că acoperirile HEA au aceeași compoziție ca și materialul brut dar cu proprietăți superioare de rezistență la coroziune datorate unei mai bune omogenități microstructurale în stratul depus [26].

Capitolul II - Alierea mecanică

2. 1. Fundamentele alierii mecanice

Pregătirea în stare solidă se realizează prin aliere mecanică (AM), metodă ce implică suduri la rece și fracturări repetate a particulelor pulberilor în mori cu bile. Prin alierea mecanică se pot sintetiza o varietate de aliaje, aflate sau nu în stare de echilibru, pornind de la amestecuri de elemente sau pulberi de prealiaje. Procesul se desfășoară în trei pași: mai întâi pulberile sunt omogenizate și măcinate, după care sunt presate și sinterizate printr-un proces de presare izostatică la cald, iar ultimul pas este tratamentul termic de detensionare. Se folosește în general pentru palele turbinelor, componentelor aerospațiale și o varietate de materiale avansate cu proprietăți prestabilite.

Alierea mecanică (figura 2.1) este o tehnică folosită pentru procesarea pulberilor metalice ce a fost dezvoltată la jumătatea anilor 1960 de către John Benjamin [28] pentru a produce superaliaje pe bază de nichel ranforsate cu dispersii de oxizi pentru aplicații ale turbinelor cu gaz [29]. Ulterior s-a realizat că alierea mecanică poate fi folosită pentru sinteza unei varietăți de materiale atât la echilibru cât și în afara acestuia la temperatura camerei pornind de la amestecuri ale pulberilor elementare sau prealiate. Această tehnică a atras atenția cercetătorilor în ultimi 15-20 de ani.



Figura 2.1. Reprezentarea schematică a procesului de aliere mecanică.

Procesarea implică repetate suduri la rece și fracturări a particulelor pulberilor într-o moară cu bile rezultând formarea de faze de aliaj. Toate efectele la neechilibru obținute prin procesul rapid de solidificare au fost observate la pulberile aliate mecanic, crescând în mod continuu interesul pentru această tehnică [30] devenind una dintre cele mai populare metode de procesare în afara echilibrului.

Fiind un proces complex ce implică optimizarea unor parametri pentru a obține anumite faze, microstructura și/sau proprietățile dorite, însă cu toate acestea, natura și compoziția pulberilor nu vor fi luate în considerare. Acești parametri influențează natura fazelor formate (soluție solidă, compuși intermetalici sau fază amorfă) din pulberea măcinată. Pentru o compoziție stabilită variabilele ce au un efect important asupra structurii finale asupra pulberii sunt următoarele : tipul de moară folosit, incinta și mediul de măcinare, energia/viteza de măcinare, timpul, raportul de greutate între bile și pulbere (BPR), atmosfera controlată, agentul de control al procesului și temperatura de măcinare.

Aceste variabile nu sunt complet independente, de exemplu timpul optim de măcinare depinde de tipul de moară, dimensiunea mediului de măcinare, temperatura, etc., parametrii devenind interdependenți.

Pentru această lucrare, am folosit moara mono-planetară de tip PULVERISETTE 6 classic line, al cărei mod de funcționare este prezentat schematic în figura 2.2.



Figura 2.2. Procesul de aliere mecanică al morii tip PULVERISETTE 6 reprezentat schematic

Această moară are în componență o singură incintă din oțel inoxidabil și o contragreutate pentru a echilibra distribuția greutății în timpul procesului. Alierea este realizată prin folosirea de bile din oțel inoxidabil de diferite dimensiuni.

Pregătirea amestecului de pulberi și pregătirea incintei pentru proces s-au desfășurat în atmosferă de argon, pentru un nivel de oxidare minim și pentru a evita orice tip de contaminări. Parametrii pentru experimentele realizate au fost deciși în funcție de rezultatele obținute prin mai multe încercări.

Capitolul III - Studii privind sinterizarea SPS a aliajului HfNbTaTiZr

Aliajul echiatomic HfNbTaTiZr aparține grupului de aliaje cu entropie ridicată refractare [31] cu structură CVC [32, 33]. În prezent, lingouri de HfNbTaTiZr sunt obținute prin topire cu arc electric în vacuum [34-37], procesarea în vacuum sau în atmosferă protectoare fiind necesară din cauza afinității crescute pentru oxigen a elementelor constitutive. Acest tip de procesare produce materiale cu o compoziție chimică eterogenă și microstructuri dendritice [34,35], însă, prin recoaceri repetate a materialului turnat, de exemplu în timpul presării izostatice la cald, se poate obține omogenizarea microstructurii [33], dar și o orientare preferențială nedorită a grăunților.

În opoziție cu metalurgia tradițională prin topire, metodele de sinterizare prin metalurgia pulberilor sunt favorabile datorită temperaturii necesare mult mai scăzute pentru consolidarea materialelor [38], oferind un avantaj semnificativ în producția de aliaje metalice refractare cu puncte de topire ridicate datorită ratelor ridicate de încălzire / răcire, reducerea costurilor de producție și posibilitatea pregătirii eficiente a pieselor sub formă de aproape-rețea. Prin sinterizare se pot obține materiale omogene, dense și cu microstructuri prestabilite (dimensiunea grăunților) atunci când procesul este optimizat [39].

Deși obținerea aliajului cu entropie ridicată HfNbTaTiZr prezintă avantaje, producerea acestuia prin metoda sinterizării SPS, nu este îndeajuns investigată, existând astfel foarte puține lucrări științifice [40,41] în care această metodă a fost încercată și rezultatele publicate. Materialele sinterizate din pulberi, sunt susceptibile la proprietăți mai slabe comparativ cu materialul topit, din cauza coeziunii limitate dintre particule condiționată de prezența porozității reziduale din piesele sinterizate, porozitate cauzată de contaminarea pulberilor (oxidarea). Aliajul HfNbTaTiZr prezintă o rezistență și ductilitate ridicată testate la compresiune la temperatura camerei atât în stare sinterizată [32,36] cât și turnată [42]. Probele turnate au prezentat o scădere a ductilității [35,43] posibil din cauza efectului negativ al microsegregării asupra proprietăților de rezistență la tracțiune.

Capitol IV - Depunerea ESD

4. 1. Noțiuni fundamentale privind depunerea electrică prin scânteiere

Electro-depunerea prin scânteiere (ESD) este o micro sudură cu curent pulsat folosită pentru repararea sau îmbunătățirea suprafețelor. Aceasta are la bază un capacitor ce produce impulsuri de curent de înaltă tensiune pentru durate scurte printr-un electrod consumabil ce se rotește și astfel electrodul devine anodul iar piesa catodul. Atunci când energia capacitorului este eliberată, curentul continuu generează un jet de plasmă cu o temperatură ridicată (8000 până la 25000°C) între vârful electrodului și piesă. Jetul de plasmă ionizează consumabilul și o cantitate mică de material topit este transferat rapid către piesă.

Bazat pe impulsuri rapide, procesul nu induce temperatură remanentă sau tensiuni reziduale substratului rezultând nemodificarea microstructurii acestuia deoarece acesta rămâne la temperatura ambientală, fără distorsiuni termice sau contractări. Mai mult decât atât, procesul generează o bună legătură metalurgică între depunere și substrat ceea ce face acestă metodă potrivită pentru repararea pieselor uzate sau pentru îmbunătățirea rezistenței la uzură sau coroziune. Tot procesul se desfășoară sub jet de argon pentru a preveni oxidarea.



Figura 4.1. Reprezentare schematică a procesului de depunere ESD

Parametrii pentru depunere depind de tipul electrodului folosit, temperatura de topire, conductivitatea termică, reactivitatea chimică a elementelor anodice, difuzivitatea, densitatea, rezistența electrică, inerția termică, capacitatea de curgere, și dependența termică.

Intensitatea transferului de masă și parametrii pentru depunere pot varia în funcție de natura materialului electrodului și a materialului de bază. Transferul energetic depinde de caracteristicile fizice și chimice (căldura specifică, densitatea, conductivitatea și coeficientul de transfer termic), numărul atomic și valoarea compoziției elementelor din catod, anod și mediul de lucru.

Cantitatea materialului topit și depus pe suprafață depinde de diverși parametri precum: frecvența impulsului curentului, distanța dintre electrod și substrat, proprietățile materialului electrodului, intensitatea medie, tensiunea curentului, etc [44].

PARTEA II – STUDIU TERMODINAMIC PRIVIND ALIAJUL CU ENTROPIE RIDICATĂ HfNbTaTiZr

Capitolul V – Noțiuni termodinamice

5. 1. Noțiuni teoretice

Înainte de descoperirea aliajelor cu entropie ridicată, se credea că prin combinarea mai multor elemente într-o compoziție aproape echimolară ar fi rezultat un amestec de compuși fragili fără nici o aplicabilitate tehnologică semnificativă. Contrar acestora așteptări, aceste aliaje sunt alcătuite în mare parte dintr-una sau un amestec de soluții solide. Aceste faze sunt structuri CFC, CVC și HC, deși pot avea distorsiuni severe de rețea din cauza volumului atomic ale atomilor constituenți.

Microstructura aliajelor HEA poate fi constituită din faze ale soluțiilor solide aleatoare (CFC, CVC), soluții solide ordonate (B2, L1₂) sau faze intermetalice (faze Laves). Se considera că aliajele formate din mai multe elemente formează structuri complicate și fragile, dar contrar așteptărilor s-a descoperit că datorită entropiei de amestec ridicate, aliajele de tip HEA sunt compuse doar din câteva faze ale soluțiilor solide sau chiar dintr-o singură fază. Numărul fazelor rezultate este mai mic decât numărul maxim anticipat, fapt atribuit solubilității reciproce crescute dintre elemente ce împiedică separarea în faze de soluție terminală sau compuși intermetalici.



Figura 5.1. Evoluția entropiei de amestec în funcție de numărul de elemente

Pentru o compoziție aleasă arbitrar x, sistemele compușilor intermetalici prezintă de cele mai multe ori numărul maxim de faze posibile ce pot coexista. Se întâmplă destul de rar ca un aliaj multicomponent echiatomic să aibă o singură fază în echilibru.

Atunci când elementele se combină pentru a forma un compus, ΔG , ΔH si ΔS se definesc ca energie liberă, entalpie și entropie de formare. O energie de formare negativă este favorabilă termodinamic pentru combinarea elementelor și formarea unui compus.

5. 2. Calcule termodinamice teoretice pentru aliajul cu entropie ridicată HfNbTaTiZr

Pentru această lucrare am realizat calculele termodinamice pentru $Ta_0NbHfZrTi$, NbHfZrTi, $Ta_{0,5}NbHfZrTi$, TaNbHfZrTi, $Ta_{1,5}NbHfZrTi$, $Ta_2NbHfZrTi$ aliaje cu entropie ridicată. pentru a stabilii influența varierii conținutului de Tantal asupra parametrilor termodinamici, pornind de la datele publicate în literatura de specialitate. În urma calculelor au rezultat graficele următoare:





Figura 5.2. Rezultatele calculelor termodinamice

Din grafice se observă tendința crescătoare a valorilor concentrației electronilor de valență, diferenței de electronegativitate și a temperaturii medie de topire o dată cu creșterea concentrației de Tantal din aliaj. În schimb, raza atomică medie scade atunci când procentul de Tantal crește.

O dată introdus elementul Tantal în aliaj, parametrul derivat Ω are o tendință crescătoare lină cu valori cuprinse în intervalul restrâns 12,07-12,87.

Reprezentările grafice ale parametrilor δ , ΔS_{mix} , ΔH_{mix} indică faptul că se obțin valori maxime, sau apropiate de maxim în cazul ΔH_{mix} , pentru aliajul cu entropie ridicată echiatomic TaNbHfZrTi.

PARTEA III – STUDII ȘI CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII

Capitolul VI - Elaborarea de aliaje cu entropie ridicată prin metoda fazei solide

6. 1. Elaborarea aliajului HfNbTaTiZr cu entropie ridicată prin metoda prelucrării în stare solidă

În vederea elaborării aliajului cu entropie ridicată HfNbTaTiZr am optat pentru alierea mecanică datorită costului redus de fabricație, obținerea unui grad ridicat de aliere dar și a unei omogenități în toată masa aliajului. Pentru elaborarea aliajului s-au folosit pulberi de Hf, Nb, Ta, Ti și Zr cu o puritate ridicata (>99%) ale căror dimensiunile de particule sunt prezentate în tabelul 6.1.

Element	Dimensiunea medie de particulă (µm)
Hf	<44
Nb	75-45
Та	<65
Ti	250-149
Zr	<44

Tabelul 6.1. Dimensiunile particulelor pulberilor metalice constituente în stare pură

Pentru a avea o eficiență cât mai ridicată a alierii mecanice și anume a gradului de aliere, dar și a timpului în care se desfășoară procesul, dimensiunea medie a particulelor

trebuie să fie apropiată comparativ. În figura 6.1 sunt prezentate imagini macroscopice ale pulberilor elementare în stare brută, iar în figura 6.2 avem rezultatele analizelor SEM și EDX.



Figura 6.1. Imagini macroscopice ale pulberilor elementare de a) Hafniu, b) Niobiu, c) Tantal, d) Titan, e) Zirconiu





Figura 6.2. Analizele SEM și EDS a pulberilor elementare, a) Hf, b) Nb, c) Ta, d) Ti, e) Zr

Compoziția echimolară a aliajului cu entropie ridicată a fost selectată deoarece conform calculelor termodinamice și a graficelor obținute pentru grupul de aliaje HfNbTaTiZr au rezultat valori maxime pentru entalpia și entropia de amestec.

Pentru desfășurarea experimentului, pulberile elementare au fost măcinate într-o moară planetară marca Fritsch cu o singură incintă din oțel inoxidabil și bile din același material. Raportul dintre bile și pulbere (BPR) a fost de 10:1. Agentul de control al procesului folosit a fost N-heptanul deoarece acționează ca un lubrifiant și ajută în timpul proceselor de sudură și rupere din timpul măcinării umede, dar și la evitarea oxidării pulberilor.

Deoarece pulberile alese au un grad de reactivitate ridicat, la temperaturi ambientale, dar și în prezența oxigenului, au fost luate în considerare condiții de siguranță suplimentare. Depozitarea și cântărire pulberilor metalice a fost realizată în glovebox deoarece am dorit obținerea unui aliaj cu un grad cât mai mic de oxidare, realizat în condiții de siguranță. În incinta cu atmosferă controlată utilizată pe tot parcursul experimentărilor, a fost monitorizată continuu concentrația de oxigen, maximul fiind de 2%. De asemenea, atmosfera protectoare din incinta acestuia este Argonul de puritate ridicată.

În prima fază au fost obținute două seturi de probe măcinate la viteze diferite de rotație, 200 și 300 de rotații pe minut, timp de 125 de minute pentru a determina viteza optimă potrivită pentru acest aliaj după care timpul de măcinare a fost variat de la 125 pana la 360 de minute. Distribuția granulometrica a fost măsurată folosind un aparat de sitare cu oscilații cu aperturi ale sitelor de la 160 μ m până la 20 μ m. Sitarea probelor este importantă pentru evaluarea procesului de aliere deoarece se poate observa reducerea dimensiunilor particulelor, dimensiunea medie a pulberilor fiind de aproximativ 63 μ m.

Am elaborat un set de probe măcinate la 200 rpm ce sunt denumite după cum urmează: T_0 – proba omogenizata, T_1 – 55minute, T_2 – 110 minute, T_3 – 165 minute, T_4 – 220 minute, T_5 – 275 minute. Adițional a fost elaborată și o probă măcinată la 300 rpm pentru 180 de minute denumită T_6 .

Analiza prin difracție cu raze X comparativă pentru cele 7 probe este prezentată în figura 6.3. Se poate observa cum, o dată cu mărirea timpului de aliere mecanică, vârfurile prezente se lărgesc și crește gradul de aliere ca în cazul probei T6. Aceste pulberi se aliază foarte greu și a fost nevoie de mai multe încercări pentru a determina un timp corect de aliere.



Figura 6.3. Analiza XRD cu lungimea de undă: Cu K-alpha 1.5406 Å

6. 2. Caracterizarea metalurgică a pulberilor metalice obținute prin aliere mecanică

Pulberile au fost analizate din punct de vedere granulometric pentru a urmării reducerea în dimensiune a particulelor și pentru a determina viteza de măcinare potrivită pentru acest aliaj. Rezultatele sunt prezentate în Figura 6.4.



Figura 6.4. Distribuția granulometrică pentru aliajul cu entropie ridicată HfNbTaTiZr obținut la diferite viteze de măcinare.

Cele mai bune rezultate privind reducerea granulometrică s-au obținut folosind viteza de 300 rpm și prin urmare aceasta a fost aleasă pentru experimentările ulterioare. Următorul parametru variat a fost timpul de măcinare în vederea creșterii gradului de omogenitate și de aliere, acestea fiind nesatisfăcătoare pentru proba măcinată timp de doar 125 de minute. Denumirea probelor este următoarea : T2 – proba măcinata 125 min, T3 - 180 min, T4 - 225 min și T5 - 360 min. Microstructurile probelor produse sunt prezentate în figura 6.12.



Figura 6.5. Microstructurile probelor: a. T2, b. T3, c. T4, d. T5 arătând evoluția compoziției de la neomogenă (proba T2) la omogenă (proba T5)

Din analizele microstructurale se observă faptul că între proba T2 și T3 apare o mică diferență în ceea ce privește gradul de omogenitate și de dimensiune a particulelor. Diferențele minore dintre T3 și T4 indică faptul că o dată cu creșterea timpului de măcinare de la 180 la 225 de minute rezultă mici modificări și din acest motiv s-a decis creșterea timpului până la 360 de minute unde s-a observat o îmbunătățire semnificativă a gradului de aliere iar aliajul cu entropie ridicată obținut este mult mai omogen. Se mai pot observa aglomerări de particule la proba T5, fapt datorat proprietății de ductilitate a pulberii de titan însă procesarea ulterioara nu este afectată [45].

Am extins experimentul si am prelungit timpul de măcinare pana la 3300 de minute, procesul fiind întrerupt de doua ori pentru a sita proba, după 275 de minute și după 1650 de minute. Rezultatele sitărilor sunt prezentate grafic în figura 6.6.



Figura 6.6. Distribuția granulometrică pentru probele măcinate 275, 1650 si 3300 de minute

Rezultatele distribuției granulometrice indică faptul că în cazul probei H3 s-a obținut o cantitate mai mare de pulbere fină. Cel mai bun rezultat în cazul gradului de aliere s-a obținut după o măcinare de 3300 de minute la o viteză de 300 rpm.

Dimensiunea medie de particulă a pulberilor folosite pentru experimentări este specificată de producător și are o valoare aproximativa de 63 μ m. Comparația privind distribuția granulometrică a pulberii inițiale și cea finală este prezentată în figura 6.6. Se poate observa o reducere semnificativă a dimensiunii particulelor, fapt ce confirmă că experimentul a fost un succes; motivul eșecului putând fiind ductilitatea și granulația grosiera a pulberii de titan. Valoarea dimensiunii medii obținute pentru HfNbTaTiZr HEA este de 27,4 μ m.

Informațiile limitate disponibile în literatura de specialitate cu privire la pulberile elementare ale acestui aliaj, s-a convenit să se urmeze metoda clasica de caracterizare a pulberilor. Din cauza reactivității acestora, s-au luat masuri de prevenție privind manipularea pulberilor, aceasta efectuându-se cu atenție sporita în incinta cu atmosferă controlată cu o concentrație a oxigenului sub 3 procente.

Indexul de compresibilitate a devenit o metodă simplă, rapidă și populară pentru a prezice caracteristicile de curgere a pulberilor fiind o metodă de măsurare indirectă a densității, dimensiunii și formei, ariei suprafeței, conținutului de umiditate și a coezivității materialelor deoarece toate acestea pot influența valoare indexului de compresibilitate.



Figura 6.7. Comparație între densitatea în stare liber-vărsată și cea în stare tasată pentru pulberile elementare și aliajul obținut

Din grafic (figura 6.7) se observă că pulberile aliate au caracteristici îmbunătățite comparativ cu pulberile elementare în stare brută.

În continuare au fost măsurate viteza de curgere și unghiul de taluz. Acestea sunt necesare pentru a verifica dacă pulberea îndeplinește condițiile necesare pentru a putea fi utilizată în procesele de depunere, însemnând să aibă o curgere bună și un unghi mai mic de 35°.



Figura 6.8. Comparație între pulberile elementare și aliajul obținut din punctul de vedere al unghiului de taluz și al vitezei de curgere .

Pentru pulberea studiată, unghiul are o valoare de 17,74° [46]. Determinarea vitezei de curgere s-a efectuat folosind o pâlnie calibrată Hall măsurând timpul necesar trecerii unei cantități prestabilite de pulbere prin pâlnie cât și unghiul conului format de acumularea de pulbere

Capitolul VII - Consolidarea aliajului cu entropie ridicată HfNbTaTiZr prin sinterizare asistată în câmp electric (SPS)

7. 1. Calcule teoretice privind cantitatea minimă de pulbere necesară pentru obținerea probelor

În vederea consolidării pulberii pentru obținerea unui material brut din care să fie prelucrați mecanic electrozi pentru depunere, au fost efectuate calcule pentru a determina cantitatea minimă de pulbere.

Scopul este obținerea unui electrod cu diametru maxim de 5 mm, acesta fiind criteriu necesar utilizării aplicatorului din echipamentul pentru depunerea electrică prin scânteiere. Sau luat de asemenea în considerare pierderile ce apăr în urma prelucrării mecanice.

Pentru a putea stabilii dimensiunile, primele calcule au fost concentrate pe determinarea densității teoretice a aliajului, pornind de la densitățile elementelor, după care sa calculat volumul probei ce va rezulta în urma procesului de sinterizare de tip SPS.

Pentru o densitate de aproximativ 90% din cea teoretică s-a calculat cantitatea necesară de pulbere la care s-a adăugat 10% reprezentând pierderi în urma manipulării pulberilor și șlefuirii probei sinterizate.

7. 2. Rezultate experimentale privind consolidarea aliajului cu entropie ridicată prin metoda SPS

Aliajul de tip HEA a fost sinterizat sub formă de două probe cilindrice cu diametrul de 20 mm și înălțimea de 7 mm, utilizând pulberea de HfNbTaTiZr obținută în urma procesului de aliere mecanică. Procesarea pulberilor s-a realizat în vid cu o instalație de sinterizare asistată în câmp electric (SPS) de tip HP D25 (FCT Systeme GmbH, Germania) în matriță de grafit de înaltă densitate cu diametrul interior de 20,8 mm cu poansoane din același material de diametru 20 mm, unde interiorul matriței a fost căptușit cu o folie de grafit cu grosimea de 0,4 mm.

Temperatura de sinterizare (T_{sint}) a pulberii a fost de 1000°C, timpul de menținere pe palierul de sinterizare (t_{sint}) a fost de 5 minute, viteza de încălzire, respectiv viteza de răcire a fost de 100 °C/min, iar forța de presare inițială (P_{p-i}) a fost de 15 MPa, în timp ce forța de presare finală (P_{p-f}) pe palierul de sinterizare a fost de 40 MPa și respectiv de 50 MPa.



Figura 7.1. Variația temperaturii și a forței de presare cu timpul, în cadrul procesării pulberilor de HfNbTaTiZr prin procedeul SPS ($T_{sint} = 1000$ °C, $t_{sint} = 5$ minute,)



Figura 7.2. Aspectul macrografic al probelor de HfNbTaTiZr obținute prin procedeul SPS și șlefuite mecanic.

În figura 7.2 se observă aspectul metalic, uniform, omogen și fără defecte (fisuri sau crăpături).al probelor obținute din aliajul de tip HEA.



r toporție atomica [at/0]								
Hf Nb Ta Ti Zr								
14.39%	18.14%	11.23%	18.95%	37.29%				

Figura 7.3. Analiza SEM și EDS a probei sinterizate

Figura 7.3 dezvăluie o structură compactă, fără fisuri sau goluri iar analiza EDS confirmă compoziția chimică a aliajului.

Proba	H(mm)	Ø (mm)	Masa (g)	Volum (cm3)	ρ (g/cm3)	Porozitate %	ρ%
H_P1	7,15	20,38	20,90	2,33	8,96	9,48	90,51
H_P2	7,10	20,40	20,81	2,32	8,97	9,42	90,57

 Tabelul 7.1. Dimensiunea probelor după sinterizare

Capitolul VIII - Depunerea de straturi de HfNbTaTiZr aliaj cu entropie ridicată prin metoda ESD și analiza acoperirilor obținute prin diferite metode

8. 1. Procesul depunerii și obținerea acoperirilor prin tehnica ESD pentru aliajul cu entropie ridicată studiat

Pentru depunerea de straturi subțiri prin metoda ESD a HfNbTaTiZr aliaj cu entropie ridicată, sunt utilizați pașii prezentați în schema tehnologică din figura 8.1. În urma obținerii probelor prin aliere mecanică și sinterizate SPS, au fost pregătite substraturi din oțel inoxidabil 316 L pentru depunerea propriu-zisă.



Figura 8.1. Schema tehnologică a etapelor precedente depunerii

Pregătirea electrozilor pentru procesul de depunere implică prelucrarea mecanică a probelor din aliajul rezultat în vederea obținerii unor tije ce pot fi fixate în sistemul de prindere al aplicatorului.

Procesul de acoperire este realizat în atmosfera de Argon. Depunerea ESD se realizează cu echipamentul de depunere Spark Depo Model 300, cu aplicator miniatural. Aplicatorul miniatural, este în general folosit pentru depunerea de straturi cu electrozi ce au dimensiuni reduse, precum în cazul prezentat.

Caracteristicile stratului depus sunt controlate prin varierea parametrilor procesului de depunere precum: energia scânteii, tensiunea de descărcare, durata scânteii, inductanța, frecvența, temperatura, numărul de treceri, presiunea aplicată de electrod pe suprafața substratului, viteza lineară și viteza de rotație a electrodului.



Figura 8.2. Probele de HfNbTaTiZr aliaj cu entropie ridicată în urma procesului de sinterizare si debitare în vederea obținerii electrozilor

Etapele preliminare depunerii constau în debitarea probelor și extragerea zonei centrale pentru a avea lungimea maximă posibilă, urmată de prelucrarea mecanică. Proba rezultată în urma debitării are o secțiune pătrată și din cauză că prinderea în aplicator se realizează în 3 puncte, secțiunea electrodului dinspre aplicator trebuie să fie circulară sau hexagonală pentru a facilita centrarea electrodului și pentru a evita vibrațiile din timpul rotirii acestuia.



12 **13 14**

Figura 8.3. Electrodul de HfNbTaTiZr folosit pentru depunere obținut în urma prelucrării mecanice

În figura 8.4 sunt prezentate imagini din timpul procesului de depunere, și proba finală. Pentru o acoperire uniformă și fără defecte de suprafață, depunerea a fost obținută prin acoperiri succesive cu straturi subțiri de material. Datorită temperaturilor ridicat din timpul depunerii, electrodul a fost curățat de stratul format, după fiecare trecere.



Figura 8.4. Imagine realizată în timpul depunerii și proba rezultată

Temperaturile mari din timpul depunerii sunt cauzate de temperaturile de topire a elementelor constituente aliajului cu entropie ridicată, rezultând în necesitate de a crește valorile capacitanței și a frecvenței pentru o depunere eficientă. Aceste schimbări au rezultat într-o ușoară curbare a substratului. Pentru ca acea curbare să fie evitată, este necesară folosirea unui substrat cu o grosime mai mare.



Figura 8.5. Eșantioane de substrat, primul este ca atare, al doilea este sablat iar al treilea acoperit cu HfNbTaTiZr aliaj cu entropie ridicată

În tabelul 8.1 sunt prezentați parametrii pentru depunerea ESD. Configurația parametrilor a fost decisă prin testarea pe mai multe eșantioane, pentru care am luat în considerare eficiența depunerii și uniformitatea acoperirii.

Tabelul 8.1. Parametrii utilizați pentru depunerea de tip ESD a aliajului cu entropie ridicată HfNbTaTiZr

Material	Substrat	Capacitanță	Tensiune	Frecvență	Atmosferă
HfNbTaTiZr	Oțel 316	40µF	100 V	260Hz	Argon (3 l/min)

Analizele suprafeței stratului de HfNbTaTiZr depus pe substratul de oțel inoxidabil, au fost realizate cu microscopul electronic SEM Quanta Inspect S, FEI, de tip FP 201711 cu două tipuri de senzori și EDAX Apex. Pregătirea probelor pentru aceste analize au constat în curățare cu alcool de puritate ridicată și uscare în flux de aer.





Figura 8.6. Analiza SEM și EDS pe stratul depus

Din rezultatele analizelor de tip SEM și EDT am observat un platou omogen cu zone în care există cruste. Deși este prezentă o rețea de fisuri, rezultatul era previzibil, luând în considerare metoda de depunere folosită, unde răcirea este rapidă. Apariției fisurilor, poate fi cauzată și de coeficientul de dilatare și contractare a substratului sau de duritatea ridicată a materialului depus. Temperatura mare din timpul depunerii rezultă în lipsa prezenței porilor pe suprafață.

Rezultatele analizei EDS a suprafeței, confirmă compoziția aliajului, în care nu sunt prezente contaminări. Oxigenul este prezent în compoziție, deși procesele s-au desfășurat în atmosferă inertă de Argon, dar nivelul acestuia nu afectează funcționalitatea stratului depus.

Rezultatele analizelor de tip mapping prezintă o distribuție uniformă a elementelor pe toată suprafața probei, cea ce rezultă într-o omogenizare bună obținută. Niobiul și tantalul au format soluție solidă și nu prezintă oxizi, fiind observate abundențe zonale ale acestor elemente în imaginile prezentate. Titanul și Zirconiul au format oxizi, datorită proprietăților de pasivare a acestora, îmbunătățind astfel rezistența la coroziune a acoperirii.



Figura 8.7. Analiză de tip mapping pe stratul depus

Testările ulterioare vor consta în încercarea de a îmbunătății procesul de depunere, prin modificarea parametrilor sau prin utilizarea unui substrat cu o grosime mai mare. Poate luată în considerare depunerea pe substraturi cu o compoziție chimică diferită, ce pot fi îmbunătățite prin această metodă. Scopul este de a reduce dimensiunea fisurilor și de eliminarea stropilor prezenți. În figura 8.8 este prezentată imaginea optică a secțiunii stratului.



Figura 8.8. Rezultatele analizei optice a stratului depus și evidențierea grosimii de strat pe suprafața analizată

Se pot observa neuniformități datorate procesului de depunere realizat manual, dar acestea pot fi influențate și de metoda de pregătire, în care există posibilitate smulgerii particulelor. Grosimea de strat minimă măsurată este de 12 μ m, grosimea de strat maximă măsurată este de 28,51 μ m, rezultând o grosime medie de aproximativ 19 μ m.

Pentru analizarea SEM și EDS a secțiunii transversale a probei depuse, după procesul de înglobare, debitare și pregătire a suprafeței, proba a fost curățată cu alcool cu puritate ridicată și uscată cu aer cald. Analizele au fost realizate cu echipamentul FEI Philips XL30 Envionmental Scanning Electron Microscope și cu EDAX Saphire Energy Dispersive Spectrometry (EDS). În figura 8.9 sunt prezentate rezultatele analizelor secțiunii transversale stratului obținut prin metoda de depunere ESD.



Figura 8.9. Rezultatele analizelor SEM și ESD pentru secțiunea transversală a stratului de aliaj cu entropie ridicată depus ESD

Rezultatele analizei SEM confirmă grosimea stratului de aproximativ 20 µm măsurată anterior pe imaginea obținută cu microscopul optic, iar compoziția chimică este confirmată de rezultatele analizei EDS. În compoziția chimică a stratului depus, nu există contaminări, iar oxigenul nu este prezent.

Deși pe suprafața probei au putut fi observate microfisuri și splash-uri, în secțiune am putut observa un strat compact, uniform și fără defecte. La interfața strat – substrat nu sunt prezente goluri, fiind vizibilă o adeziune bună. De asemenea pot fi observate straturile multiple succesiv depuse, ce au format o acoperire compactă.

8. 2. Testări mecanice realizate pe stratul de aliaj cu entropie ridicată HfNbTaTiZr obținut

8. 2. 1. Testarea rugozității probelor depuse prin metoda ESD

După obținerea depunerii folosind echipamentul ESD, am efectuat un test de rugozitate pe stratul depus. Rugozitatea a fost măsurată folosind un dispozitiv portabil model Pocket Surf III. Am efectuat minim zece măsurători pornind de la margine spre centrul probei pe direcția depunerii ultimului strat, cât și transversal pe aceasta.

Rugozitatea suprafeței obținute poate fi controlată prin varierea parametrilor de depunere, astfel încât pentru obținerea unei rugozități cu valori cât mai mici, parametrii trebuie micșorați, rezultând o rată de depunere mai mică și un strat mai subțire. În timpul depunerii am optat pentru o rată de depunere cât mai mare.

inderni ola vinorite musuratoritor rugoznații pe stratur depus								
	Longi	tudinal	Transversal					
	Margine	Centru	Margine	Centru				
Depunere ESD	(Ra [µm])	(Ra [µm])	(Ra [µm])	(Ra [µm])				
de HfNbTaTiZr	2,99	2,24	2,47	2,69				
HEA pe substrat	2,28	2,61	2,2	2,02				
de 316L	2,9	3,69	2,14	2,87				
	3,1	2,8	3,64	3,67				
	3,07	2,31	2,79	2,99				
Rugozitate medie	3,176	2,73	2,648	2,848				

Tabelul 8.2. Valorile măsurătorilor rugozității pe stratul depus

Din tabel se poate observa că valorile medii pe ambele direcții de testare din zona de centru a probei au valori apropiate.

Conform standardului SR ISO 468/97 [47] privind clasificarea rugozității suprafețelor în 14 clase, iar valorile medii rezultate de pe suprafața probelor acoperite se încadrează în clasa N8 cu o rugozitate cuprinsă între 1,6 și $3,2 \mu m$.

Nu se observă diferențe mari ale valorilor obținute în urma măsurării rugozității pe ambele zone testate, stratul având o rugozitate relativ uniformă cu o mică diferență de până la 1,5 microni.



Figura 8.10. Reprezentarea grafică a valorilor măsurătorilor rugozității pe direcția a) Longitudinală și b) Transversală

În urma acestui test putem concluziona că rugozitatea în cazul depunerilor prin metoda depunerii electrice prin scânteiere a aliajului cu entropie ridicată HfNbTaTiZr, obținut prin aliere mecanică și consolidare SPS, este relativ uniformă, fără diferențe majore între direcțiile și zonele de testare.

8. 2. 2. Testarea rezistenței la adeziune

Probele au fost lipite de tija suport (tijă filetată cu diametrul de 10 mm din oțel inoxidabil) cu o rășină epoxidică bicomponentă cu uscare ultra-rapidă și rezistență la adeziune ridicată. Rezistența garantată de producător este de 21 MPa.

După lipire, probele au fost lăsate timp de 24 de ore pentru ca rășina să se întărească și să ajungă la performanțe maxime conform informațiilor oferite de producător.

Testul a fost efectuat conform standardului ASTM D4541 [48] iar suprafața probelor a fost pregătită conform ASTM D2651 [49] prin curățare mecanică cu peria și ștergere cu alcool. Echipamentul folosit este o presă pentru tracțiune-compresiune Walter+Bai Ag LFV-300 kN ce se află în cadrul laboratorului de încercări mecanice aparținând Facultății de Știința și Ingineria Materialelor din cadrul Universității Politehnica din București.

În timpul testării s-a procedat cu o deplasare constantă de 1mm/min a pistonului până în momentul cedării, fie a stratului depus sau a rășinii.



Figura 8.11 Modul de fixare al tijei metalice de suprafața probei în vederea testării adeziunii

Din imagine ne poate observa curbura probei depuse. Această curbură a apărut în timpul depunerii electrice prin scânteiere, dar datorită modului de aplicare al rășinii epoxidice la interfața dintre stratul depus și tija de tragere, nu vor exista erori ale rezultatelor.

În imaginea 8.13. este prezentat modul de prindere al dispozitivului în echipamentul de testare la adeziune a probei



Figura 8.12. Modul de prindere a dispozitivului de testare a rezistenței adezive a probei depuse cu aliajul cu entropie ridicată HfNbTaTiZr

În figura 8.13 este prezentat rezultatul obținut în urma testării rezistenței adezive a probei depuse. Rezultatele prezintă suprafața neafectată și desprinderea rășinii epoxidice de aceasta, fără a provoca exfolieri sau ruperi ale stratului.



Figura 8.13. Rezultatele testării rezistenței adezive a probei depuse prin metoda depunerii electrice prin scânteiere cu aliajul cu entropie ridicată HfNbTaTiZr

La o sarcină de 1,56 MPa, rășina epoxidică a cedat și s-a desprins de pe probă fără exfolieri ale stratului depus. Rezultatele sunt corelate cu graficul obținut în timpul testării, reprezentat în figura 8.14. Pe grafic se poate observa momentul în care rășina cedează dar si caracterul elastic al acesteia. Solicitarea maximă aplicată pentru desprindere a fost de 1,56 MPa.



Figura 8.14. Graficul solicitării obținut în timpul testării adeziunii pentru acoperirile cu HfNbTaTiZr

În urma testului de adeziune nu s-au produs ruperi adezive sau coezive, adeziunea dintre stratul depus și substrat fiind mai puternică decât cea a rășinii epoxidice [50].

Testările viitoare vor fi axate pe stabilirea limitei adezive și/sau coezive a stratului, chiar dacă rezultatele acestui test sunt promițătoare.

8. 2. 3. Rezultatele măsurării durității

O metodă de evaluare a îmbunătățirii proprietăților mecanice prin acoperiri poate fi reprezentată de măsurarea durității. Duritatea probelor, atât a aliajului HfNbTaTiZr sinterizat cât și a acoperirilor cu acesta, a fost măsurată cu o sarcină de 0,98 N cu echipamentul Shimadzu Vickers hardness tester (Columbia, USA).

Testarea a fost efectuată în 10 puncte distincte de pe întreaga suprafață a probelor, obținându-se astfel o valoare medie. Comparativ au fost efectuate măsurători și pe substratul din oțel inoxidabil 316 pe care a fost realizată depunerea. Valorile obținute în cazul acoperirilor sunt apropiate de valorile obținute pentru substrat din cauza grosimii reduse a depunerii. Valorile rezultate în urma măsurării durității cât și valorile medii sunt prezentate în tabelul 8.3.

Tabelul 8.3. Valorile medii rezultate in urma masurarii duritații (HV)								
Material	Valoarea medie a durității (HV)	Deviația standard (HV)						
Substrat (316 SS)	250	27,56						
HfNbTaTiZr HEA sinterizat	840	67,61						
HfNbTaTiZr HEA acoperire	254	28,20						

Testele efectuate pe materialul sinterizat au indicat valori mari ale durității. Jarolav Malek și colaboratorii săi [51] au determinat duritatea HV pe același tip de aliaj TaTiHfNbZr obținut prin aliere mecanică și sinterizat SPS obținând valoarea de 584 HV. Deși valoarea obținută în cazul de față este una mai mare, 840 HV, poate reprezenta cauza apariției fisurilor superficiale ale stratului depus.

8. 3. Testarea rezistenței la coroziune

Una dintre probele acoperite a fost testată într-o celulă electrochimică cu soluție salină (3,5 % NaCl) la temperatură ambientală de $25\pm0,5^{\circ}$ C pentru a urmări comportamentul la coroziune prin tehnica polarizării liniare a aliajului cu entropie ridicată studiat. Echipamentul folosit este un Galvanostat / Potențiostat model Ametek PARSTAT 4000 cu un electrod saturat de calomel (SCE) ca electrod de referință, un electrod de platină pentru înregistrare iar proba investigată reprezentând electrodul de lucru.

Rezistența la coroziune a fost testată conform standardului ASTM G5-94(2011) [52]. Potențialul de circuit deschis (Eoc) a fost măsurat timp de 6 ore iar curbele de polarizare potențiodinamice Tafel au fost trasate în intervalul -0,2V +0,2V cu o rată de scanare de 1 mV/s.

Acoperirea testată a fost foarte subțire, rezistența la coroziune putând fi influențată de grosimea depunerii. Reprezentarea grafică a evoluției parametrului E_{corr} este prezentată în figura 8.15 și a curbelor Tafel în figura 8.16.







Figura 8.16. Curbele Tafel pentru acoperirea cu HfNbTaTiZr HEA

Cu ajutorul curbelor Tafel au fost determinați parametrii caracteristici rezistenței la coroziune precum: potențialul de coroziune E_{corr} , densitatea curentului de coroziune I_{corr} , panta curbei catodice β_c și panta curbei anodice β_a . Prin extrapolarea parametrilor Tafel a fost calculată rezistența la polarizare, parametru cu care se poate evalua rezistența la coroziune. Rezistența la polarizare a fost calculată conform standardului ASTM G59-97 (2014) [53] folosind formula următoare (1):

$$R_p = \frac{1}{2.3} \frac{\beta_a |\beta_c|}{\beta_a + |\beta_c|} \frac{1}{i_{cor}} \tag{1}$$

Tabelul 8.4. Parametrii testării rezistenței la coroziune pentru acoperirea cu HfNbTaTiZr

Probă	E _{oc}	E _{cor}	i _{cor}	β _c	β _a	Rp	RC
	(mV)	(mV)	(µA/cm ²)	(mV)	(mV)	(kΩxcm ²)	(mm/an)
HEA-H	-183	-244	0,0056	97,68	174,06	48,84	0,00024

Rata de coroziune a fost calculată conform standardului ASTM G102-89 (2004) [54] folosind următoarea ecuație (2):

$$RC = K_i \frac{i_{corr}}{\rho} GE \tag{2}$$

unde:

RC – rata de coroziune (mm/an) $K_i - 3.27 \times 10^{-3}$ ρ – densitatea materialului (g/cm³) i_{corr} – densitatea curentului de coroziune (µA/cm²) GE – greutate echivalentă (g)

Conform testării rezistenței la coroziune pentru proba imersată în soluție salină, acoperirea a avut rezultate promițătoare luând în considerare grosimea redusă a acesteia. Aceste rezultate indică o valoare electropozitivă bună pentru potențialul de coroziune cât și pentru rezistența la polarizare, fapt ce denotă un comportament dorit pentru acest tip de acoperire în medii corozive. Valorile rezultate în cazul acoperirii cu HfNbTaTiZr pot fi comparate cu rezultatele testării substratului din oțel inoxidabil marca 316 în aceleași condiții electrochimice pentru care s-a obținut o valoare de -655,6 mV a parametrului E_{corr} și 12,53 μ A/cm² pentru i_{corr} [55].



Figure	Q 17	Analiza	SEM a	EDC	dună	tactoraa	razistant	tai la	ooroziuno
rigura	a 0.1/.	Allaliza	1 OLIVI Ş.	I EDS	uupa	lestarea	rezisten	lei la	coroziune

Din analiza microscopiei de tip SEM se pot observa urme de formare a unui strat de pasivare, confirmat și de prezența oxigenului din analiza EDS. Fisurile par parțial acoperite, însă imaginea SEM nu este foarte diferită în comparație cu microstructura stratului înainte de testarea rezistenței la coroziune.

Deși acoperirea prezintă fisuri de suprafață rezultate în urma răcirii rapide din timpul procesului de depunere, rezultatele testului rezistenței la coroziune demonstrează că acestea nu influențează performanțele acoperirii. Rata de coroziune rezultată în urma testului în soluție salină are o valoare foarte mică (0,00024 mm/an), reprezentând un rezultat încurajator pentru viitoare testări în medii mult mai agresive precum fluidul geotermal.

Capitolul IX - Concluzii finale și contribuții originale

9. 1 CONCLUZII GENERALE

Compoziția chimică a aliajului studiat a fost stabilită luând în considerare compatibilitatea dintre elementele constitutive, dar și proprietățile pe care le aduc aliajului final.

În urma calculelor termodinamice pentru aliajul cu entropie ridicată HfNbTaTiZr, variind concentrația de Tantal din compoziția chimică a aliajului, de la 0% până la 40% atomice, a rezultat că în cazul aliajului echiatomic sunt obținute valorile maxime pentru entropia și entalpia de amestec.

Am ales ca metodă de elaborare alierea mecanică pentru a obține un grad de omogenizare cât mai ridicat în toată masa materialului și pentru a evita segregările și structurile dendritice ce duc la separări de faze.

Metalurgia pulberilor reprezintă o metodă de sinteză alternativă la procesarea în stare lichidă a aliajelor, reprezentând totodată și o metodă ce implică costuri mai reduse; exceptând prețul pulberilor. Un alt avantaj este obținerea unor structuri mai fine cu dimensiuni de grăunte mai reduse decât în cazul obținerii aliajelor prin topire, efect ce poate îmbunătăți considerabil proprietățile mecanice ale materialelor procesate în stare solidă.

Sinterizarea asistată în câmp electric (SPS) a fost aleasă ca și metodă de consolidare deoarece se pot obține temperaturi mai ridicate și timpi de încălzire mai rapizi decât în cazul sinterizării clasice, dar și o porozitate redusă.

După efectuarea calculelor privind compoziția chimică a aliajului echiatomic, am stabilit parametrii pentru alierea mecanică în urma unor încercări în care am variat atât viteza cât și timpul de măcinare în vederea obținerii parametrilor optimi pentru acest aliaj.

Manevrarea, cântărirea și alierea s-a produs în atmosferă de argon pentru a evita oxidarea sau aprinderea pulberilor. În urma testelor preliminare, am stabilit ca viteza de măcinare să fie de 300RPM datorită granulației mai fine rezultate.

Atât pulberile elementare cât și pulberea aliată mecanic au fost caracterizate metalurgic prin sitare pentru a urmării distribuția granulometrică, dar și prin măsurarea vitezei de curgere, a unghiului de taluz, a densității în stare liber vărsată cât și tasată. Conform analizei difracției de radiații X pe probe extrase în timpul măcinării la diferite intervale de timp, a reieșit faptul că o dată cu creșterea timpului de măcinare, pick-urile de pe difractograme se lărgesc indicând creșterea gradului de aliere și formarea compușilor.

După efectuarea testelor preliminare, timpul final de aliere a fost de 3300 de minute, pulberea rezultată fiind consolidată prin tehnica SPS. Pentru această etapă au fost stabiliți parametrii de sinterizare conform studiului literar și efectuate calcule pentru a determina cantitatea minimă de pulbere necesară pentru ca proba finală să aibă cel puțin 7 mm grosime. Scopul consolidării a fost obținerea unui electrod cu diametru maxim de 5 mm, acesta fiind criteriu necesar utilizării aplicatorului din dotarea echipamentului pentru depunerea electrică prin scânteiere. S-au luat de asemenea în considerare și pierderile ce apar în urma prelucrării mecanice. Pentru a putea stabilii dimensiunile, primele calcule au fost concentrate pe determinarea densității teoretice a aliajului, pornind de la densitățile elementelor constituente după care s-a calculat volumul probei ce va rezulta în urma procesului de sinterizare de tip SPS. Pentru o densitate de aproximativ 90% din cea teoretică s-a calculat cantitatea necesară de pulbere la care s-a mai adăugat 10% reprezentând pierderi în urma manipulării pulberilor și șlefuirii probei sinterizate.

Din cauza faptului că matrița este fabricată din grafit, poate apărea fenomenul de difuzie a carbonului în probă, acesta reprezentând principalul motiv pentru care proba a fost cu 2 mm mai groasă decât dimensiunea electrodului ce a urmat să fie confecționat din materialul sinterizat.

Aliajul de tip HEA a fost sinterizat sub formă de două probe cilindrice. Sinterizarea a fost realizată la o temperatură de 1000°C cu un timp de menținere pe palierul de sinterizare de 5 minute și o presiune pe palierul de sinterizare de 40 MPa și respectiv de 50 MPa. Varierea presiunii nu a avut un impact major, proba presată cu 50MPa având o porozitate cu 0,06 procente mai mică decât cea presată la 40 MPa. Probele consolidate prezentau un aspectul metalic uniform, omogen și fără defecte (fisuri sau crăpături).

Pentru realizarea procesului de depunere, zona mediană a probei presate la 50 MPa a fost debitată pentru a avea lungimea maximă posibilă și prelucrată mecanic în vederea obținerii electrodului de depunere. Pentru a scurta timpul necesar prelucrării mecanice, doar zona de prindere a electrodului în aplicator și capătul opus au fost prelucrate, zona centrală rămânând neprelucrată conferind o rezistență mecanică sporită împotriva forfecării.

Parametrii procesului de depunere au fost stabiliți prin încercări repetate până a fost realizată o rată de depunere satisfăcător mai mare și unui strat cât mai gros.

Probele au fost depuse prin treceri repetate, după fiecare trecere schimbând direcția de depunere la 90°. Rezultatele microscopiilor în secțiune a probei depuse indică un strat relativ uniform cu mici fisuri superficiale.

Pe stratul obținut a fost măsurată rugozitatea pornind de la margine spre centrul probei pe direcția depunerii ultimului strat, cât și transversal pe aceasta. Valorile medii rezultate au indicat o rugozitate relativ uniformă fără diferențe majore între direcțiile și zonele de testare, diferența fiind una mică de până la 1,5 microni.

Stratul a fost supus și unui test de smulgere pentru a determina aderența acestuia la substrat. În urma testului de adeziune nu s-au produs ruperi adezive sau coezive, adeziunea dintre stratul depus și substrat fiind mai puternică decât cea a rășinii epoxidice.

Duritatea probelor, atât a aliajului HfNbTaTiZr sinterizat cât și a acoperirilor cu acesta a fost efectuată în 10 puncte distincte de pe întreaga suprafață a probelor obținându-se astfel o valoare medie. Comparativ au fost efectuate măsurători și pe substratul din oțel inoxidabil 316 pe care a fost realizată depunerea. Valorile obținute în cazul acoperirilor sunt apropiate de valorile obținute pentru substrat din cauza grosimii reduse a depunerii. Testele efectuate pe materialul sinterizat au indicat valori mari ale durității de până la 840 HV, reprezentând probabil cauza apariției fisurilor superficiale ale stratului depus.

Conform testării rezistenței la coroziune pentru proba imersată în soluție salină, acoperirea a avut rezultate promițătoare luând în considerare grosimea redusă a acesteia. Aceste rezultate indică o valoare electropozitivă bună pentru potențialul de coroziune cât și pentru rezistența la polarizare, fapt ce denotă un comportament dorit pentru acest tip de acoperire în medii corozive. Valorile rezultate în cazul acoperirii cu HfNbTaTiZr pot fi comparate cu rezultatele testării substratului din oțel inoxidabil marca 316 în aceleași condiții electrochimice pentru care s-a obținut o valoare de -655,6 mV a parametrului E_{corr} și 12,53 μ A/cm² pentru i_{corr}.

Deși acoperirea prezintă fisuri de suprafață rezultate în urma răcirii rapide din timpul procesului de depunere, rezultatele testului rezistenței la coroziune demonstrează că acestea nu influențează performanțele acoperirii. Rata de coroziune rezultată în urma testului în soluție salină are o valoare foarte mică (0,00024 mm/an), reprezentând un rezultat încurajator pentru viitoare testări în medii mult mai agresive precum fluidul geotermal.

9. 2 CONTRIBUȚII ORIGINALE

Am efectuat un studiu termodinamic pentru aliajele din sistemul HfNbTaTiZr, prin care am evidențiat influența conținutului de Tantal

Am studiat evoluția gradului de aliere pentru aliajul cu entropie ridicată HfNbTaTiZr, pentru care am obținut un grad ridicat de aliere în urma mai multor testări realizate.

Am determinat parametrii pentru alierea mecanică în moara mono-planetară, pentru a obține un grad de aliere înalt și o omogenizare bună.

În urma consolidării pulberii metalice și prelucrării mecanice sub formă de electrozi din acest aliaj, am optimizat forma acestora, cu scopul eficientizării depunerii electrice prin scânteiere

Această metodă de depunere nu a mai fost utilizată în depunerea de aliaje cu entropie ridicată, fiind un element de noutate, rezultând în lipsa referințelor bibliografice pentru acest proces. Parametrii de depunere au fost deciși în urma multiplelor testări și ajustări, reușind astfel obținerea de acoperiri cu proprietăți superioare. Prin obținerea acestor acoperiri am observat calități și proprietăți superioare, fiind potrivite mediilor agresive, cu coroziune ridicată.

Un alt element de originalitate, este reprezentat de manufacturarea dispozitivului de testare a adeziunii prin care am putut testa rezistența adezivă a straturilor. Acest tip este adaptabil și altor dimensiuni de probe.

Testările realizate pentru această lucrare au prezentat obținerea acoperirilor inițial propuse, și vor fi utilizate în continuare pentru îmbunătățirea proceselor

9. 3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

Dezvoltarea ulterioară se va axa pe optimizarea procesului de depunere în vederea obținerii unor acoperiri uniforme și fără fisuri. Deși acest proces este predispus tipurilor de defecte prezentate, reducerea numărului acestora ar putea fi realizată și prin depunerea straturilor pe substraturi cu o grosime mai mare, evitând astfel încovoierea.

De asemenea, doresc testarea adeziunii stratului la substrat prin metoda Scratch Test și prin Testarea la încovoiere. Deși rezultatele testării rezistenței adezive a probelor depuse au fost concludente, rezultatele vor fi completate prin cunoașterea limitei maxime a rezistenței coezive sau adezive.

O altă perspectivă de dezvoltare este reprezentată de testarea in-situ a rezistenței la coroziune în mediu geotermal. Mediul geotermal este cunoscut pentru coroziunea ridicată, cauzată de diverși factori. Ținând cont de rezultatele testării anterioare în acest tip de mediu, doresc testarea straturilor depuse, pentru obținerea unor rezultate importante.

Nu în ultimul rând, doresc testarea acestui aliaj în fluide corporale simulate luând în considerare că elementele constituente aliajului cu entropie ridicată HfNbTaTiZr au proprietăți de biocompatibilitate, iar aliajul a prezentat rezistență ridicată în condiții corozive.

DISEMINAREA REZULTATELOR

Articole publicate in reviste cotate Web of Science in domeniul tezei de doctorat

- 1. **C A Manea**, M Sohaciu, R Stefănoiu, I M Petrescu, M V Lungu, I Csaki, New HfNbTaTiZr high entropy alloy coatings produced by electro spark deposition with high corrosion resistance, Materials, 2021, Acceptat spre publicare.
- 2. Karlsdottir, S.N., Csaki, I., Antoniac, I.V., **Manea, C.A.**, Stefanoiu, R., Magnus, F., Miculescu, F. Corrosion behavior of AlCrFeNiMn high entropy alloy in a geothermal environment, Geothermics Volume 81, September 2019, Pages 32-38

Articole publicate in reviste indexate Web of Science in domeniul tezei de doctorat

- Manea, C.A., Csaki, I., Geambazu, L.E., Miculescu, F., Petrescu, M.I., Fanicchia, F., Sohaciu, M., Rosu, L., HfNbTaTiZr high entropy alloy processed by mechanical alloying, UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, Volume 81, Issue 3, 2019, Pages 201-208.
- 2. **C.A. Manea**, R. Ciocoiu, D. Gheorghe, A. Bibiş, R. Ştefănoiu, I. Csaki, Electro Spark Deposition of HfNbTaTiZr High Entropy Alloy Processed in Solid State and Experimental Adhesive Testing, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 83, Iss. 2, 2021.
- C A Manea, L E Geambazu, R V Bololoi, I Mateş, F Miculescu, M G Sohaciu and I Csaki, Microstructure characterization of HfNbTaTiZr High Entropy Alloy Processed in Solid State, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, Volume 916, 2020, 012061.

Articole publicate in reviste indexate Web of Science in domenii conexe tezei de doctorat

- 1. Geambazu, L.E., **Manea, C.A.,** Csaki, I., Miculescu, F., Al_{0.5}CrCoFeNi high entropy alloy for Geothermal Environment, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Volume 572, Issue 1, 2 August 2019, Article number 012073
- Serghiuta, S., Csaki, I., Karlsdóttir, S.N., Geambazu, L.E., Manea, C.A., Multicomponent alloy synthetized by a powder metallurgy route, UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, Volume 80, Issue 1, 2018, Pages 163-172 Articol

Articole publicate in reviste BDI în domeniul tezei de doctorat:

 Csaki, I., Manea, C.A., Trusca, R., Karlsdottir, S.N., Stefanoiu, R., Geanta, V., Microstructural study of the corrosion effect on AlCrFeNiMn multicomponent Alloy tested in geothermal environment, NACE - International Corrosion Conference Series, Volume 4, 2017, Pages 2931-2940, New Orleans; United States; 26 March 2017

Articole publicate in reviste BDI în domenii conexe tezei de doctorat:

 Csáki, I., Karlsdottir, S.N., Serghiuţă, S., Popescu, G., Buzatu, M., Geambazu, L.E., Manea, C.A., CoCrFeNiMo high entropy alloy produced by solid state processing, Key Engineering MaterialsVolume 750 KEM, 2017, Pages 15-19

Articole publicate in reviste neindexate în domeniul tezei de doctorat:

 Geambazu L.E., Manea C. A., Csaki I., Karlsdóttir S. N., High Entropy Alloys in Geothermal Environment, In Proceeding of International Scientific Conference On Advances In Mechanical Engineering 12-14 October 2017, Debrecen, Hungary, pg 158-161

Colaborator contracte de cercetare cu participare internațională

- 1. H2020 EU project GeoHex-advanced material for cost-efficient and enhanced heat exchange performance for geothermal application (Grant agreement 851917).
- 2. H2020 EU project Geo-Coat: Development of novel and cost-effective corrosion resistant coatings for high temperature geothermal applications. Call H2020-LCE-2017-RES-RIA-TwoStage (Project No. 764086).

Colaborator contracte de cercetare cu participare națională

1. Fondul Social European – POCU "Sisteme de învățare bazate pe muncă prin burse antreprenor pentru doctoranzi și postdoctoranzi (SIMBA)", Programul Operational Capital Uman, Contract nr. 51668/09.07.2019, cod SMIS 124705.

BIBLIOGRAFIE

[1] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, Adv Eng Mater, Vol. 6, 2004, pp. 299–303.

[2] I.S. Aristeidakis, M.I.T. Tzini, High Entropy Alloys, 2016.

[3] S.D. Cramer, B.S. Covino Jr., ASM Handbook, Volume 13A - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection; ASM International: Novelty, OH, USA, 2003.

[4] Y.Y. Chen, T. Duval, U.D. Hung, J.W.Yeh, H.C. Shih, Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—A comparison with type-304 stainless steel, Corros. Sci., Vol. 47, 2005, pp. 2257–2279.

[5] Y.Y. Chen, U.T. Hong, H.C. Shih, J.W. Yeh, T. Duval, Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments—A comparison with type 304 stainless steel. Corros. Sci., Vol. 47, 2005, pp. 2679–2699.

[6] Z. Tang, L. Huang, W. He, P. Liaw, Alloying and processing effects on the aqueous corrosion behavior of high-entropy alloys, Entropy, Vol. 16, 2014, pp. 895–911.

[7] Y. Qiu, M.A. Gibson, H.L. Fraser, N. Birbilis, Corrosion characteristics of high entropy alloys, J. Mater. Sci. Technol., Vol. 31, 2015, pp. 1235–1243.

[8] Y.X. Liu, C.Q. Cheng, J.L. Shang, R. Wang, P. Li, J. Zhao, Oxidation behavior of high-entropy alloys AlxCoCrFeNi (x = 0.15, 0.4) in supercritical water and comparison with HR3C steel, Trans. Nonferr. Met. Soc. China, Vol. 25, 2015, pp. 1341–1351.

[9] Y. Shi, B. Yang, X. Xie, J. Brechtl, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Corrosion of AlxCoCrFeNi high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior, Corros. Sci., Vol. 119, 2017, pp. 33-45.

[10] O.N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward, Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys. Acta Mater., Vol. 68, 2014, pp. 214–228.

[11] Z. Li, K.G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, C.C. Tasan, Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off. Nature, Vol. 534, 2016, pp. 227–230.

[12] M.A. Hemphill, T. Yuan, G.Y. Wang, J.W. Yeh, C.W. Tsai, A. Chuang, P.K. Liaw, Fatigue behavior of Al0.5CoCrCuFeNi high entropy alloys. Acta Mater., Vol. 60, 2012, pp. 5723–5734.

[13] Z. Tang, T. Yuan, C.W. Tsai, J.W. Yeh, C.D. Lundin, P.K. Liaw, Fatigue behavior of a wrought Al0.5CoCrCuFeNi two-phase high-entropy alloy. Acta Mater., Vol. 99, 2015, pp. 247–258.

[14] M. Seifi, D. Li, Z. Yong, P.K. Liaw, J.J. Lewandowski, Fracture toughness and fatigue crack growth behavior of as-cast high-entropy alloys. JOM, Vol. 67, 2015, pp. 2288–2295.

[15] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George, R.O. Ritchie, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. Science, Vol. 345, 2014, pp. 1153–1158.

[16] Z. Zhang, M.M. Mao, J. Wang, B. Gludovatz, Z. Zhang, S.X. Mao, E.P. George, Q. Yu, R.O. Ritchie, Nanoscale origins of the damage tolerance of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi. Nat. Commun., Vol. 6, 2015.

[17] L.J. Santodonato, Y. Zhang, M. Feygenson, C.M. Parish, M.C. Gao, R.J. Weber, J.C. Neuefeind, Z. Tang, P.K. Liaw, Deviation from high-entropy configurations in the atomic distributions of a multi-principal-element alloy. Nat. Commun., Vol. 6, 2015, pp. 59-64.

[18] X. Ye, M. Ma, W. Liu, L. Li, M. Zhong, Y. Liu, Q. Wu, Synthesis and characterization of high-entropy alloy FeCoNiCuCr by laser cladding. Adv. Mater. Sci. Eng., 2011, pp. 1–7.

[19] H. Zhang, Y. Pan, Y. He, H. Jiao, Microstructure and properties of 6FeNiCoSiCrAlTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding. Appl. Surf. Sci., Vol. 257, 2011, pp. 2259–2263.

[20] J.B. Cheng, X.B. Liang, B.S. Xu, Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings. Surf. Coat. Technol., Vol. 240, 2014, pp. 184–190.

[21] Y. Shon, S.S. Joshi, S. Katakam, R. Shanker, N.B. Dahotre, Laser additive synthesis of high entropy alloy coating on aluminum: Corrosion behavior. Mater. Lett., Vol.142, 2015, pp. 122–125.

[22] Q.H. Li, T.M. Yue, Z.N. Guo, X. Lin, Microstructure and corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process. Metall. Mater. Trans. A, Vol. 44, 2012, pp. 1767–1778.

[23] Z. An, H.Jia, Y. Wu, P.D. Rack, A.D. Patchen, Y. Liu, Y. Ren, N. Li, P.K. Liaw, Solid-solution CrCoCuFeNi high-entropy alloy thin films synthesized by sputter deposition. Mater. Res. Lett., Vol. 3, 2015, pp. 203–209.

[24] D. Dou, X.C. Li, Z.Y. Zheng, J.C. Li, Coatings of FeAlCoCuNiV high entropy alloy. Surf. Eng., Vol.32, 2016, pp. 766–770.

[25] X. Li, Z. Zheng, D. Dou, J. Li, Microstructure and properties of coating of FeAlCuCrCoMn high entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering. Mater. Res., Vol. 19, 2016, pp. 802–806.

[26] S. Zhang, C.L. Wu, C.H. Zhang, M. Guan, J.Z. Tan, Laser surface alloying of FeCoCrAlNi high-entropy alloy on 304 stainless steel to enhance corrosion and cavitation erosion resistance. Opt. Laser Technol., Vol. 84, 2016, pp. 23–31.

[27] C. Xiang, H. Fu, J. Wang, E.H. Han, Z. Zhang, Corrosion behavior of several high-entropy alloys in high temperature high pressurewater. J. Chin. Soc. Corros. Prot., Vol.36, 2016, pp. 108–112.

[28] J.S. Benjamin, Metall. Trans., Vol. 1, 1970, pp. 2943–2951.

[29] C. Suryanarayana, Prog. Mater. Sci., Vol. 46, 2001, pp. 1–184.

[30] C. Suryanarayana, Bibliography on Mechanical Alloying and Milling, Cambridge, UK, 1995.

[31] E.J. Pickering and N.G. Jones, High-entropy alloys: A critical assessment of their founding principles and future prospects. Int. Mater. Rev., Vol. 61, 2016.

[32] O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, D.B. Miracle, and C.F. Woodward, Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. J. Alloys Compd., Vol. 509, 2011.

[33] O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, F. Meisenkothen, D.B. Miracle, and C.F. Woodward: Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. J. Mater. Sci., Vol. 47, 2012.

[34] J.P. Couzinié, G. Dirras, L. Perrière, T. Chauveau, E. Leroy, Y. Champion, and I. Guillot: Microstructure of a near-equimolar refractory high-entropy alloy. Mater. Lett., Vol. 126, 2014.

[35] J. Zýka, J. Málek, Z. Pala, I. Andršová, and J. Veselý: Structure and mechanical properties of TaNbHfZrTi high entropy alloy. In Metal 2015—24th International Conference on Metallurgy and Materials, Tanger, Ostrava, Czech Republic, 2015.

[36] G. Dirras, H. Couque, L. Lilensten, A. Heczel, D. Tingaud, JP. Couzinié, L. Perrière, J. Gubicza, and I. Guillot: Mechanical behavior and microstructure of Ti20Hf20Zr20Ta20Nb20 highentropy alloy loaded under quasi-static and dynamic compression conditions. Mater. Charact., Vol. 111, 2016.

[37] G. Dirras, J. Gubicza, A. Heczel, L. Lilensten, JP. Couzinić, L. Perrière, I. Guillot, and A. Hocini: Microstructural investigation of plastically deformed Ti20Zr20Hf20Nb20Ta20 high entropy alloy by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Mater. Charact., Vol. 108, 2015.

[38] O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, and P.K. Liaw: Refractory high-entropy alloys. Intermetallics, Vol. 18, 2010.

[39] Y. Liu, J. Wang, Q. Fang, B. Liu, Y. Wu, and S. Chen: Preparation of superfine-grained high entropy alloy by spark plasma sintering gas atomized powder. Intermetallics, Vol. 68, 2016.

[40] F. Lukac, M. Dudr, R. Musalek, J. Klecka, J. Cinert, J. Cizek, J. Malek, Spark plasma sintering of gas atomized high-entropy alloy HfNbTaTiZr. Journal of Materials Research, Vol. 33(19), 2018, pp. 3247-3257.

[41] J. Málek, J. Zýka, F. Lukáč, M. Vilémová, T. Vlasák, J. Čížek, O. Melikhova, A. Macháčková, H.S. Kim, The Effect of Processing Route on Properties of HfNbTaTiZr High Entropy Alloy. Materials, Vol. 12 2019.

[42] J.P. Couzinié, L. Lilensten, Y. Champion, G. Dirras, L. Perrière, and I. Guillot: On the room temperature deformation mechanisms of a TiZrHfNbTa refractory high-entropy alloy. Mater. Sci. Eng., Vol. 645, 2015.

[43] G. Dirras, L. Lilensten, P. Djemia, M. Laurent-Brocq, D. Tingaud, JP. Couzinié, L. Perrière, T. Chauveau, and I. Guillot: Elastic and plastic properties of as-cast equimolar TiHfZrTaNb high-entropy alloy. Mater. Sci. Eng., Vol. 654, 2016.

[44]What is electrospark deposition (ESD)?". TWI-Global, Cambridge, UK.

[45] C.A. Manea, I. Csaki, L.E. Geambazu, F. Miculescu, M.I. Petrescu, F. Fanicchia, M. Sohaciu, L. Rosu, HfNbTaTiZr high entropy alloy processed by mechanical alloying, U.P.B. Sci. Bull., Vol. 81, 2019.

[46] C.A. Manea, L.E. Geambazu, R.V. Bololoi, I. Mateş, F. Miculescu, M.G. Sohaciu, I. Csaki, Microstructure characterization of HfNbTaTiZr High Entropy Alloy Processed in Solid State, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, Vol. 916, 2020.

[47] SR ISO 468:1997, Rugozitatea suprafeței. Parametri, valorile lor și reguli generale pentru stabilirea specificațiilor, 1997.

[48] ASTM D4541-17, Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

[49] STM D2651-01(2016), Standard Guide for Preparation of Metal Surfaces for Adhesive Bonding, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

[50] C.A. Manea, R. Ciocoiu, D. Gheorghe, A. Bibiş, R. Ştefănoiu, I. Csaki, Electro spark deposition of HfNbTaTiZr high entropy alloy processed in solid state and experimental adhesive testing, U.P.B. Sci. Bull., Vol. 83, 2021.

[51] J. Málek, J. Zýka, F. Lukáč, M. Vilémová, T. Vlasák, J. Čížek, O. Melikhova, A. Macháčková, H.S. Kim, The effect of processing route on properties of HfNbTaTiZr high entropy alloy, Materials, Vol. 12, 2019.

[52] ASTM G5-94(2011)e1, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

[53] ASTM G59-97 (2014), Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

[54] ASTM G102 – 89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

[55] M.H. Sohi, M. Ebrahimi, A.H. Raou, F. Mahboubi, Comparative study of the corrosion behavior of plasma nitrocarburised AISI 4140 steel before and after post-oxidation, Materials and Design, Vol. 31, 2010, pp.4432–4437.