



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

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

TEZĂ DE DOCTORAT

**COMPOZITE IN-SITU CU MATRICE DE ALUMINIU ȘI
PARTICULE DE ZrB_2**

**IN-SITU COMPOSITES WITH ALUMINUM MATRIX AND
 ZrB_2 PARTICLES**

Autor

Ing. Lucian ROȘU

Conducător de doctorat

Prof. dr. ing. Petru MOLDOVAN

București, 2021

Cuprins

Cuvinte cheie	4
Introducere	5
CAPITOLUL 1. CLASIFICAREA COMPOZITELOR CU MATRICE METALICĂ	7
1.1. Tipuri de compozite cu matrice metalică	7
1.2. Faze de ranforsare	8
1.3. Particule, fibre și fibre scurte utilizate pentru armarea materialelor metalice	8
CAPITOLUL 2. Studiul literaturii de specialitate	9
CAPITOLUL 3. Studii și cercetări privind termodinamica proceselor de obținere in situ a compozitelor cu matrice de Al armate cu particule de ZrB_2	14
CAPITOLUL 4. Elaborarea materialelor compozite AA6063/ ZrB_2 prin reacții in situ	16
4.1. Fluxul tehnologic de elaborare in situ a compozitelor și procedura experimentală	17
4.2. Calculul încărcăturii	17
CAPITOLUL 5. Proprietăți fizico-mecanice ale compozitelor AA6063/ ZrB_2	33
5.1. Duritatea	33
5.2. Rezistența la rupere la tracțiune	34
5.3. Rezistența la compresiune	36
5.4. Studiul fractografiei probelor de compozite turnate	37
5.5. Coeficientul de dilatare și difuzivitatea compozitelor elaborate	39
CAPITOLUL 6. Sinteza principalelor contribuții științifice și tehnice ale autorului	45
CAPITOLUL 7. Concluzii și direcții de cercetare ulterioare	46
Bibliografie	47

Cuvinte cheie

Compozite

Compozite cu matrice metalică (CMM)

Particule

Fibrele

In Situ

Prelucrare

Ranforsare

Compozite din aluminiu cu matrice metalică (AMC)

Diborură de zirconiu (ZrB_2)

Ranforsare ceramică

Turnare

Aluminiu

Introducere

Materialele compozite metalice și-au găsit aplicarea în multe domenii ale vieții de zi cu zi de ceva timp [1].

Materiale precum fonta cu grafit sau oțel cu un conținut ridicat de carbură, precum și carburile de wolfram, formate din carburi și lianți (binders) metalici aparțin acestui grup de materiale compozite. Pentru mulți cercetători, termenul compozite cu matrice metalică este adesea echivalat cu termenul compozite cu matrice metalică ușoară (MMC) [1].

În ultimele decenii s-au realizat progrese substanțiale în dezvoltarea compozitelor cu matrice metalică ușoară, astfel încât acestea să poată fi introduse în cele mai importante aplicații [1]. În ingineria traficului, în special în industria auto, MMC-urile au fost utilizate în pistoane armate cu fibre și cutii de manivelă din aluminiu cu suprafețe cilindrice ranforsate, precum și discuri de frână ranforsate cu particule [2].

Aceste materiale inovatoare deschid posibilități nelimitate pentru știința și dezvoltarea materialelor moderne; caracteristicile mecanice a MMC-urilor pot fi elaborate în funcție de utilizare. Aceste materiale devin din ce în ce mai utilizate ca materiale de construcție și funcționale, dacă proprietățile materialelor convenționale fie nu ating standardele crescute ale cerințelor specifice, fie reprezintă soluția problemei. Cu toate acestea, MMC-urile se află în concurență cu alte tehnologii moderne de obținere a materialelor, de exemplu metalurgia pulberilor. Avantajele materialelor compozite sunt fezabile numai atunci când există o relație rezonabilă cost-performanță în fabricarea componentelor [3]. Utilizarea unui material compozit este obligatorie dacă se poate realiza un profil de proprietăți speciale prin aplicarea acestor materiale [3].

Aliajele de titan, aluminiu și magneziu sunt cele mai utilizate metale matriciale aflate în vogă, care sunt ideale pentru aplicații în industria auto, de apărare, structurală și aeronave [4]. În ultimele trei decenii, compozitele cu matrice metalică (MMC) au potențialul de a înlocui materialele convenționale în mai multe domenii de aplicații, cum ar fi transportul militar, maritim, precum și în diverse industrii ingineresti avansate [5].

Compozitele cu matrice de aluminiu (AMC) sunt considerate un grup de materiale avansate datorită densității scăzute, coeficientului de expansiune termică scăzută și prezintă proprietăți remarcabile de rezistență la uzură și proprietăți mecanice bune [5].

Metodele de fabricație utilizate pe scară largă pentru compozite cu matrice de aluminiu implică turnarea prin amestecare, turnarea sub vid, metalurgia pulberilor, turnarea centrifugă, turnarea in-situ și turnarea prin presare [6]. Dintre procesele disponibile, metoda in-situ este cea mai economică și este întotdeauna preferată [6]. Particulele formate in situ prezintă o legătură de interfață puternică cu matricea. Metoda in situ depășește limitele procesului de turnare prin agitare mecanică, cum ar fi umectarea necorespunzătoare a particulelor de ranforsare și dependența de densitate a particulelor și problemele asociate acesteia, cum ar fi scufundarea și plutirea particulelor [7]. Particulele ceramice obținute in-situ, cum ar fi Al_2O_3 , TiB_2 , AlN , TiC , B_4C și ZrB_2 au fost utilizate la scară largă ca faze de ranforsare în compozitele pe bază de aluminiu [7].

Atributele caracteristice compozitelor din aluminiu reprezintă o combinație de proprietăți bune de rezistență la oboseală și potențialul de elaborare convențională relativ scăzută. De asemenea, este posibil ca proprietățile mecanice și termice ale acestor materiale să fie adaptate în funcție de cerințele unor aplicații specifice [8]. Pentru a face acest lucru, trebuie luate în considerare o serie de variabile, acestea cuprinzând tipul și concentrația materialului de ranforsare, alegerea aliajului matricial și metoda de elaborare a compozitului. Toți acești factori sunt

interdependenți și nu ar trebui luați în considerare în mod izolat atunci când se dezvoltă un material nou [8].

Compozitele din aluminiu sunt în curs de dezvoltare de mulți ani, timp în care s-au încercat un număr mare de diferite tipuri de materiale de ranforsare cu diferite grade de succes [9]. Acestea includ fibre continue, atât monofilament cât și multifilament, fibre scurte, whiskers-uri și particule [10]. De-a lungul anilor au fost cercetate multe matrici diferite și acestea au o influență asupra unora dintre proprietățile care pot fi realizate în compozit. Rezistența la coroziune, nivelurile de rezistență, rezistența etc. sunt toate puternic influențate de aliajul matricei [11]. În general sunt utilizate aliaje tehnice standard, dar într-o formă ușor modificată, adaptate pentru a accepta faza de ranforsare aleasă [8].

Faza de ranforsare influențează metoda de elaborare, fazele continue formate din fibre continue monofilament trebuie să fie elaborate într-un mod diferit față de particule sau fibre scurte. Compozitele din aluminiu ranforsate cu particule sunt în prezent luate în considerare de industria auto pentru utilizarea în motoarele termice cu turbină [8].

Chiar și cu această restricție pot fi utilizate o serie de căi de procesare/elaborare, iar procesarea secundară poate fi aplicată pentru a adapta în continuare proprietățile materialului pentru a îndeplini anumite cerințe. Marele avantaj al fazelor de ranforsare cu particule, în ceea ce privește prelucrarea, este că pot fi utilizate metode convenționale de elaborare a metalelor și tehnici de prelucrare. Acest lucru îmbunătățește economia de utilizare a compozitelor din aluminiu cu matrice metalică în comparație cu alte compozite, care în mod tradițional au fost costisitoare și au nevoie de muncă [8].

CAPITOLUL 1. CLASIFICAREA COMPOZITELOR CU MATRICE METALICĂ

1.1. Tipuri de compozite cu matrice metalică

Compozitele cu matrice metalică pot fi clasificate în diferite moduri. O clasificare este luarea în considerare a tipului și a contribuției componentelor de ranforsare în materiale compozite cu particule, straturi și fibre (Figura 1.1) [1]. Materialele compozite din fibre pot fi clasificate în continuare în materiale compozite cu fibre continue (multi și monofilament) și fibre scurte sau, mai degrabă, whiskers-uri, Figura 1.2 [1].

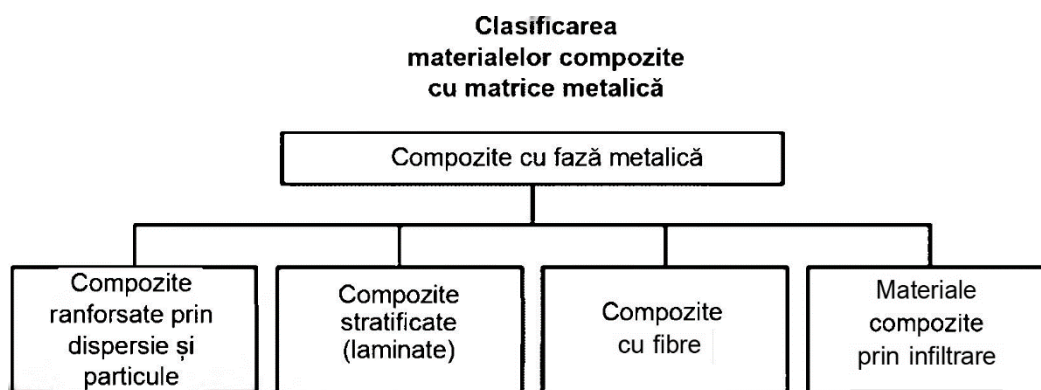


Figura 1.1. Clasificarea materialelor compozite cu matrice metalică [1]

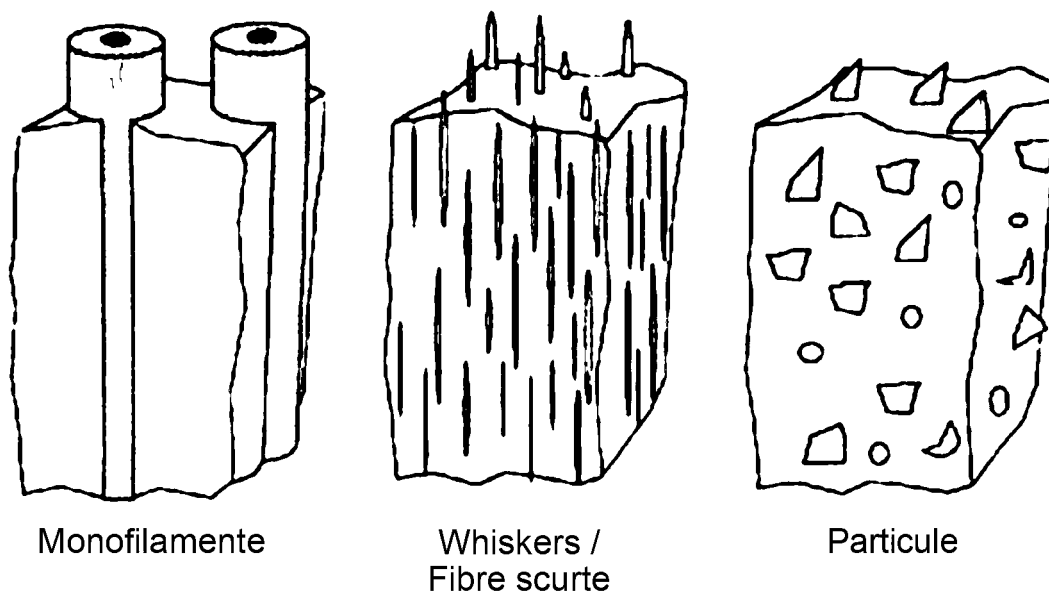


Figura 1.2. Reprezentarea schematică a trei forme de materiale compozite cu matrice metalică [1]

1.2. Faze de ranforsare

Fazele de ranforsare utilizate în compozitele cu matrice metalică au un profil de cerere divers, care este determinat de producție și prelucrare, precum și de sistemul matricial al materialului compozit. Următoarele cerințe sunt în general aplicabile: [1]

- densitate scăzută,
- compatibilitate mecanică (un coeficient de expansiune termică redus, dar adaptat matricei),
- compatibilitate chimică,
- stabilitate termică,
- modulul lui Young ridicat,
- rezistență ridicată la compresiune și tracțiune,
- prelucrabilitate bună,
- eficiență economică [1].

1.3. Particule, fibre și fibre scurte utilizate pentru armarea materialelor metalice

Disponibilitatea, precum și cererea de compuși de ranforsare pentru compozite cu matrice metalică sunt foarte extinse. Selecția lor depinde de starea matricei, de metoda de prelucrare a materialului compozit și de cerințele asupra materialului (temperatură, coroziune, solicitare etc.) [1].

Aceste cerințe pot fi îndeplinite aproape exclusiv de componentele de ranforsare anorganice nemetalice. Particulele ceramice, sunt cele mai utilizate faze discontinue pentru ranforsarea metalelor. O zonă de aplicare a fibrelor metalice este cea a materialelor funcționale (de exemplu pentru contacte, conductori și supraconductori). Cu toate acestea, aplicarea lor în domeniul structural eșuează, în general din cauza densității mari. Fibrele organice nu pot fi utilizate din cauza modulului scăzut Young, a problemelor de procesare, a stabilității termice slabe și a compatibilității slabe [12].

Materialele folosite ca faze discontinue pentru compozitele cu matrice metalică pot fi produse sub formă de fibre continue, fibre scurte, whiskers-uri sau particule. Parametrul care ne permite să distingem aceste diferite forme de faze de ranforsare se numește raportul de aspect.

Raportul de aspect este raportul dintre lungimea și diametrul (sau grosimea) fibrei, particulelor sau whiskers-urilor [13].

Fazele de ranforsare ceramice combină rezistența ridicată și modulul elastic cu capacitatea de temperatură ridicată [13].

Având în vedere criteriile economice, utilizarea ranforsărilor discontinue, cum ar fi particulele sau fibrele scurte, par cele mai favorabile. [1].

CAPITOLUL 2. Studiul literaturii de specialitate

În literatura de specialitate sunt publicate numeroase studii privind elaborarea materialelor compozite cu matrice de aluminiu ranforsate cu particule de ZrB_2 , $ZrAl_3$ sau care conțin ambii compuși, compozite hibrid ($ZrB_2 + ZrAl_3$) [33 - 52].

Ca material de matrice se pot utiliza aliajele A356 [33, 43, 46], AA6061 [35, 51, 52], AA2024 [36, 40], AA5052 [38, 39, 48], AA2618 [41], AA2014 [42], AA6351 [44], AA7075 [47], AA6061 [47], A380 [50] sau aluminiu metalic: Al 99,7% pulbere [34], Al de puritate peste 98% [37, 45, 53 - 65].

Prin reacțiile dintre aluminiu din aliaje și elementele cu conținut de Zr (de ex. K_2ZrF_6) și cu conținut de bor (de ex. KBF_4) [34, 37 - 48] sau folosind prealiaje Al-B sau/și Al-Zr [33, 49], au fost obținute diverse concentrații de elemente de ranforsare, ca produși finali ai reacțiilor, produși intermediari sau combinații dintre aceștia.

În afară de reacțiile aluminotermice au fost folosite și altfel de metode precum reducerea borotermică și carbotermică, tratamentul mecanochimic, CVD, sol-gel, tromboliza gazului cu conținut de ZrB_2 , procedeul magnetochimic etc [53 - 65].

Principala diagramă studiată a fost cea dintre Al - K_2ZrF_6 - KBF_4 , dar au fost prezentate și studii cu privire la diagramele binare KF-NaF, KF-KCl, KCl-NaCl [53 - 65], urmărindu-se temperaturile de topire la diverse concentrații, astfel încât sărurile să se afle în stare lichidă pentru condiții cât mai bune de desfășurare a reacțiilor de formare a compuşilor de ranforsare.

Un parametru foarte important la obținerea compozitelor cu matrice metalică ranforsate cu Al_3Zr , ZrB_2 etc. a fost temperatura de lucru. Astfel, din studiul literaturii de specialitate rezultă că trebuie să avem temperaturi mai mari de 700°C [5]: 850°C [33, 42, 44, 47, 49], 860°C [39], 870°C [36, 40], 885°C [38, 48], 900°C [44]. În studiul [44], autorii au efectuat analiza compusului $ZrAl_3$ și morfologia acestuia la 850°C, 900°C, 950°C și 1000°C

Un alt parametru care are influență atât asupra procesului de obținere a materialelor compozite cât și asupra cantității și dimensiunilor produșilor de reacție, este durata de agitare a amestecului format din materialul matricei lichide și sărurile folosite pentru aportul de B și Zr. Timpii de agitare au variat având valori cuprinse între 10 minute [49], 20 minute [42], 30 minute [44, 48], 40 minute [47], depășind o oră sau ajungând până la 4 ore [34].

În urma reacțiilor au fost obținute particule de ranforsare cu morfologii diferite, cu dimensiuni pornind de la 15 nm [36, 39, 40] și ajungând la 100 μm [33, 46, 50, 52]

Probe din materialele compozite obținute au fost analizate prin microscopie optică - MO [35, 36, 40, 42, 44, 47 - 50] și microscopie electronică SEM și TEM [33 - 40, 43 - 52], precum și difracție de raze X (XRD), așa cum se poate vedea în figurile următoare (2.1 - 2.5).

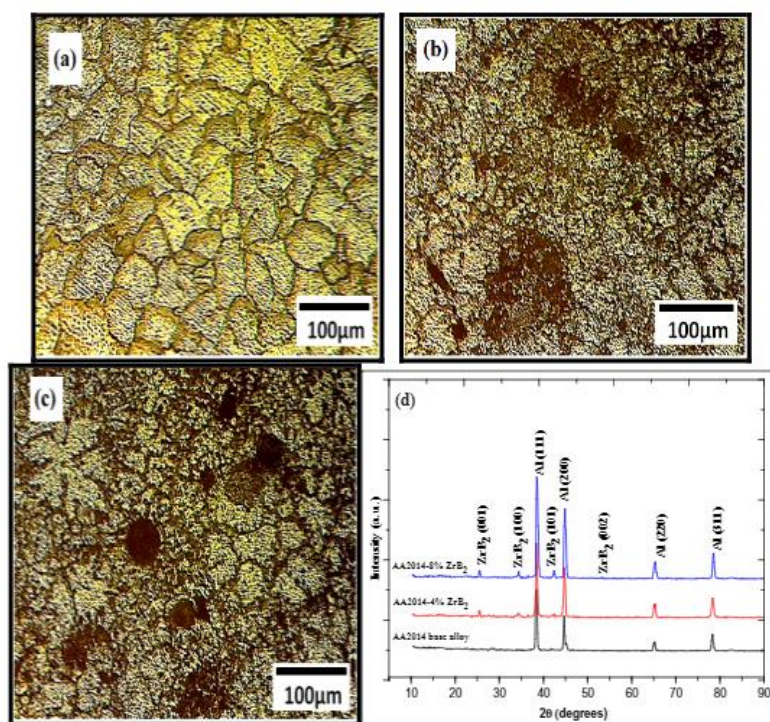


Figura 2.1. Microscopie optică a aliajului AA2014 (a), a compozitului AA2014/4% ZrB₂ (b) a compozitului AA2014/8% ZrB₂ (c), și XRD pentru compozitul AA2014/ZrB₂ (d) [42]

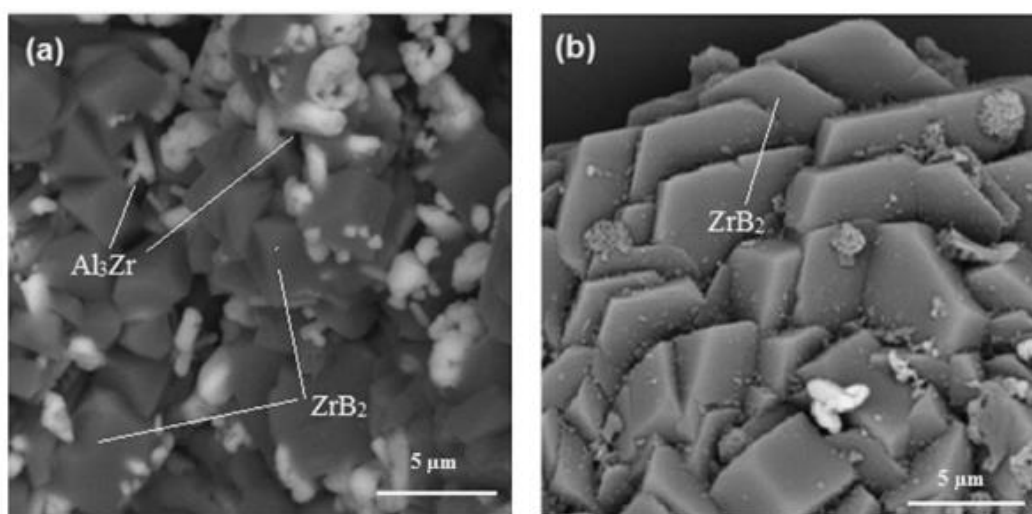


Figura 2.2. Microstructuri SEM ale particulelor extrase din materialul compozit, obținute la 600°C (a) și 800°C (b), timp de reacție 2 ore [34]

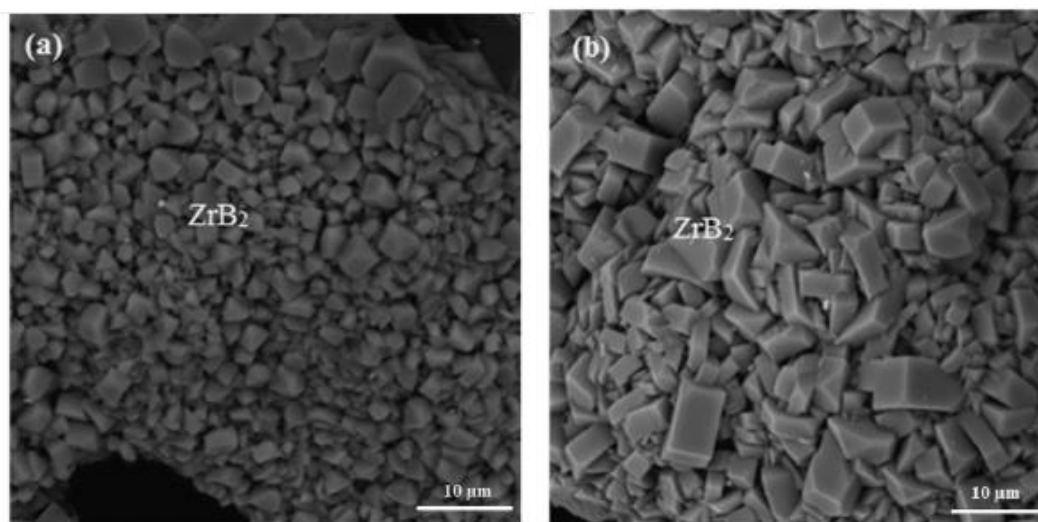


Figura 2.3. Microstructuri SEM ale particulelor extrase din materialul compozit obținute la 800°C, timp de reacție 1 oră (a) și 2 ore (b) [34]

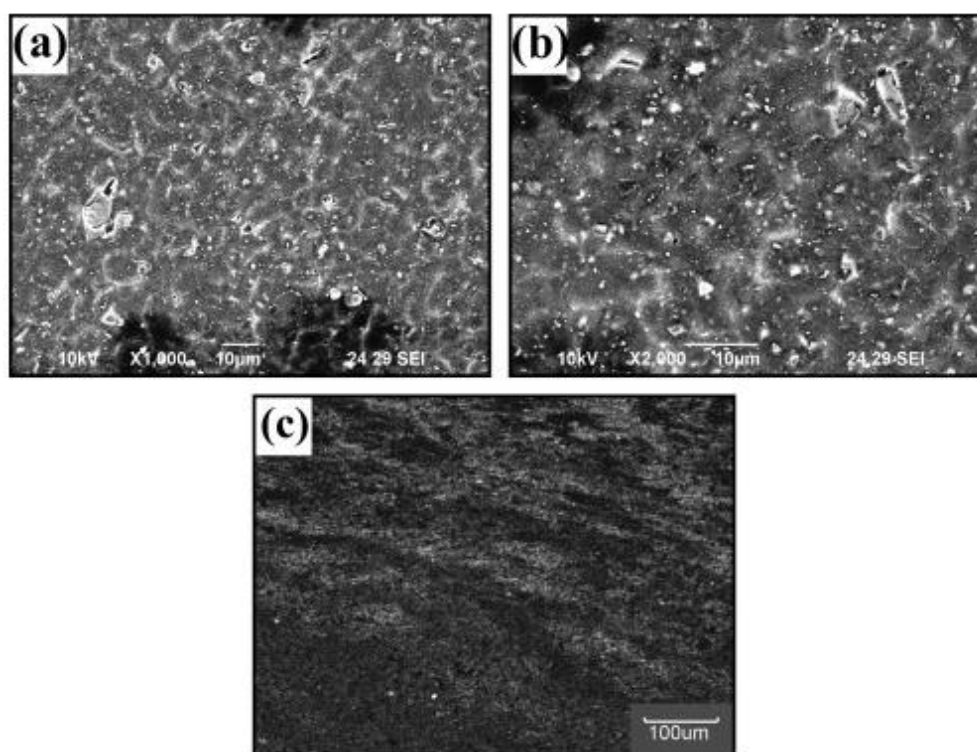


Figura 2.4. Microstructuri SEM (a, b) și microstructură optică a materialului compozit AA6061/ Al_3Zr [35]

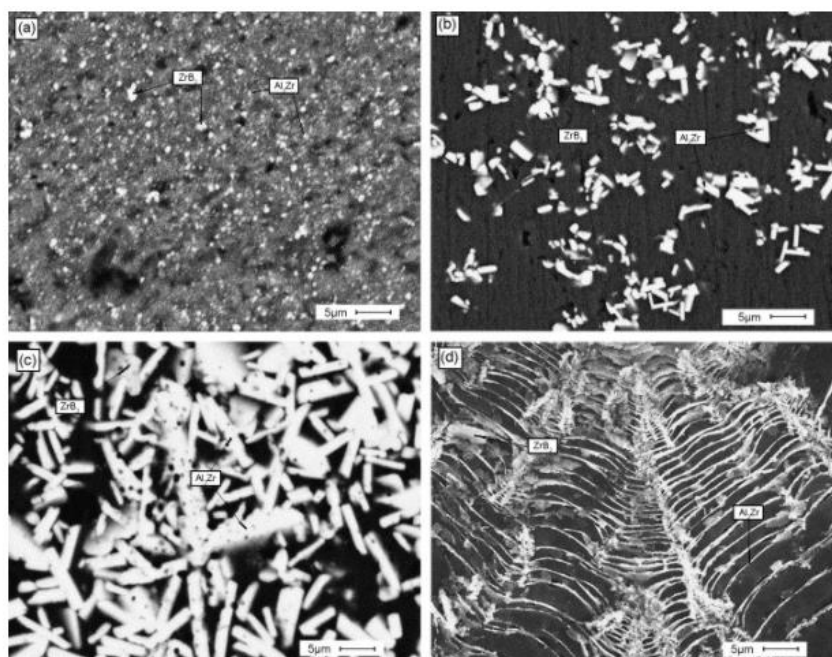


Figura 2.5. Imagini SEM ale compozitelor Al/Al₃Zr + ZrB₂ obținute la diferite temperaturi: (a) 1123 K; (b) 1173 K; (c) 1223 K și (d) 1273 K [45]

Alte tehnici de punere în evidență a structurilor și compuşilor formați sunt: XRF [34], XRD și EDAX [35, 36, 37, 39, 40, 42 - 52], DTA-TG [37], TEM [33, 36, 39, 40], HRTEM [34, 36]. Proprietățile materialelor obținute au fost supuse testelor pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice (duritate, rezistență la uzură, rezistență mecanică, alungire, dilatare) [33, 38, 39, 40, 42 - 50], pentru determinarea potențialului de coroziune, a curenților de coroziune, rezistenței de polarizare liniară etc. [41].

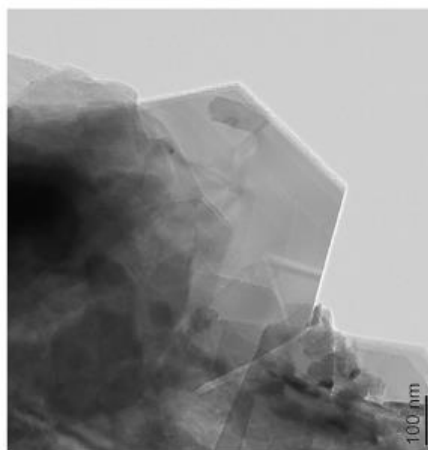


Figura 2.6. Imagine TEM pentru compusul ZrB₂, obținut la 800°C, timp de reacție 2 ore [34]

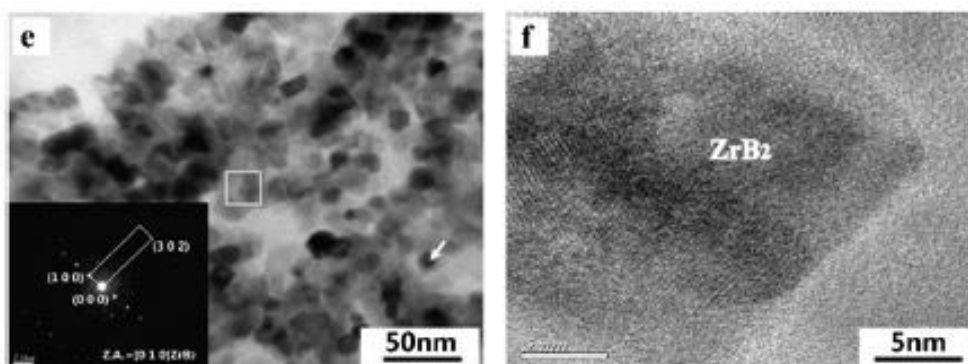


Figura 2.7. Imagine TEM (e) cu punerea în evidență a elementelor de ranforsare și imagine HRTEM (f) din zona hașurată cu pătrat alb (e) [36]

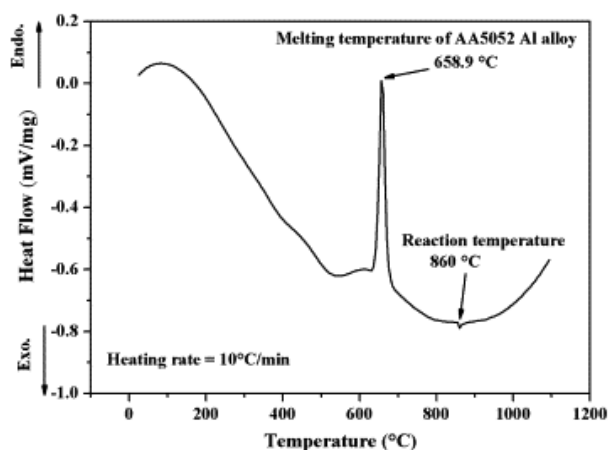


Figura 2.8. Analiza termogravimetrică pentru compozitul AA5052/ZrB₂ [36]

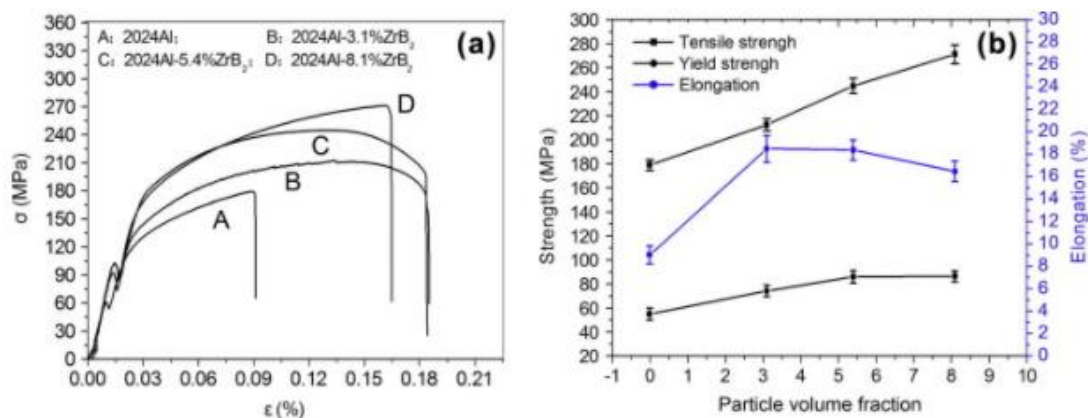


Figura 2.9. Proprietățile mecanice determinate pentru compozitul AA2024/ZrB₂ [40]

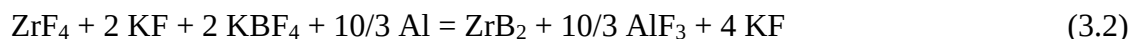
CAPITOLUL 3. Studii și cercetări privind termodinamica proceselor de obținere in situ a compozitelor cu matrice de Al armate cu particule de ZrB₂

În literatura de specialitate sunt prezentate studii și cercetări privind producerea in-situ a compozitelor cu matrice de aluminiu și particule de ranforsare sub formă de boruri. Totuși, nu există un punct de vedere unitar privind termodinamica proceselor de interacțiune a aliajelor de aluminiu introduse în topitură cu sărurile KBF₄ și K₂ZrF₆, la temperaturi ridicate. Adăugarea unor săruri în aluminiul topit, la 890°C, generează compuși intermetalici Al₃Zr și AlB₂ în primă fază și, după finalizarea reacției, compusul ZrB₂. Pentru a lămuri evoluția reacției in situ s-au efectuat calcule termodinamice ale reacțiilor propuse de diferiți autori utilizând programul HSC Chemistry 6.0.

Conform studiilor termodinamice ale lui Degang Zhao ș.a. [66], reacția totală de formare a ZrB₂ prin interacțiunea dintre Al pur (99,85 % wt.) și săruri, la 1173K este (3.1), având energia liberă de formare Gibbs negativă ($\Delta G = -758,73$ kJ/mol).



Pentru calcule conform programului HSC Chemistry 6.0 s-a considerat K₂ZrF₆ disociat în ZrF₄ și 2KF.



În tabelul 3.1. se prezintă rezultatele calculului termodinamic pentru această reacție iar în (Figura 3.1) diagrama Ellingham.

Tabelul 3.1. Rezultatul calculului termodinamic al reacției (3.2)

ZrF ₄ + 2 KF + 2 KBF ₄ + 10/3 Al = ZrB ₂ + 10/3 AlF ₃ + 4 KF					
T, °C	deltaH, kJ	deltaS, J/grad	deltaG, kJ	K	Log(K)
700	-917,920	-272,888	-652,359	1,044E+035	35,019
720	-918,961	-273,947	-646,891	1,062E+034	34,026
740	-919,985	-274,967	-641,402	1,178E+033	33,071
760	-920,990	-275,950	-635,892	1,421E+032	32,153
780	-921,978	-276,897	-630,364	1,852E+031	31,268
800	-922,947	-277,809	-624,817	2,600E+030	30,415
820	-923,898	-278,687	-619,252	3,914E+029	29,593
840	-924,831	-279,533	-613,669	6,294E+028	28,799
860	-871,336	-232,198	-608,220	1,095E+028	28,039
880	-872,128	-232,891	-603,569	2,200E+027	27,342
900	-872,916	-233,569	-598,905	4,662E+026	26,669
920	-934,702	-285,798	-593,703	9,858E+025	25,994
940	-935,477	-286,441	-587,981	2,084E+025	25,319
960	-936,233	-287,060	-582,245	4,626E+024	24,665
980	-936,972	-287,654	-576,498	1,077E+024	24,032

K - constanta de echilibru a reacției

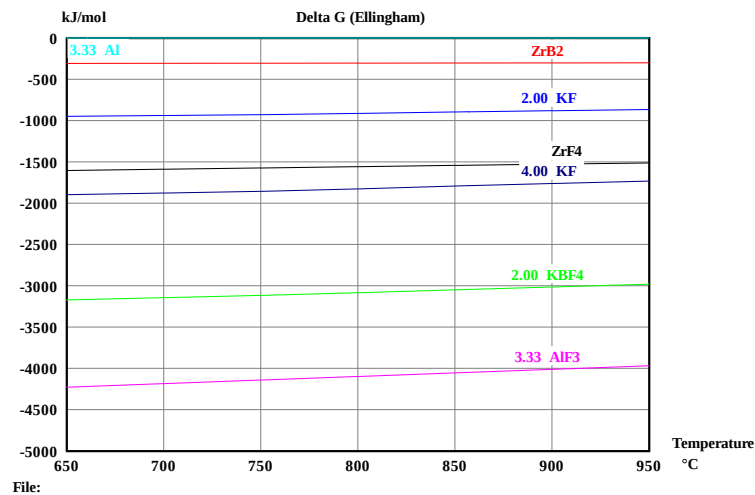


Figura 3.1. Diagrama Ellingham $\Delta G^\circ_T = f(T)$ pentru formarea ZrB_2 în topitură (reacția 3.2)

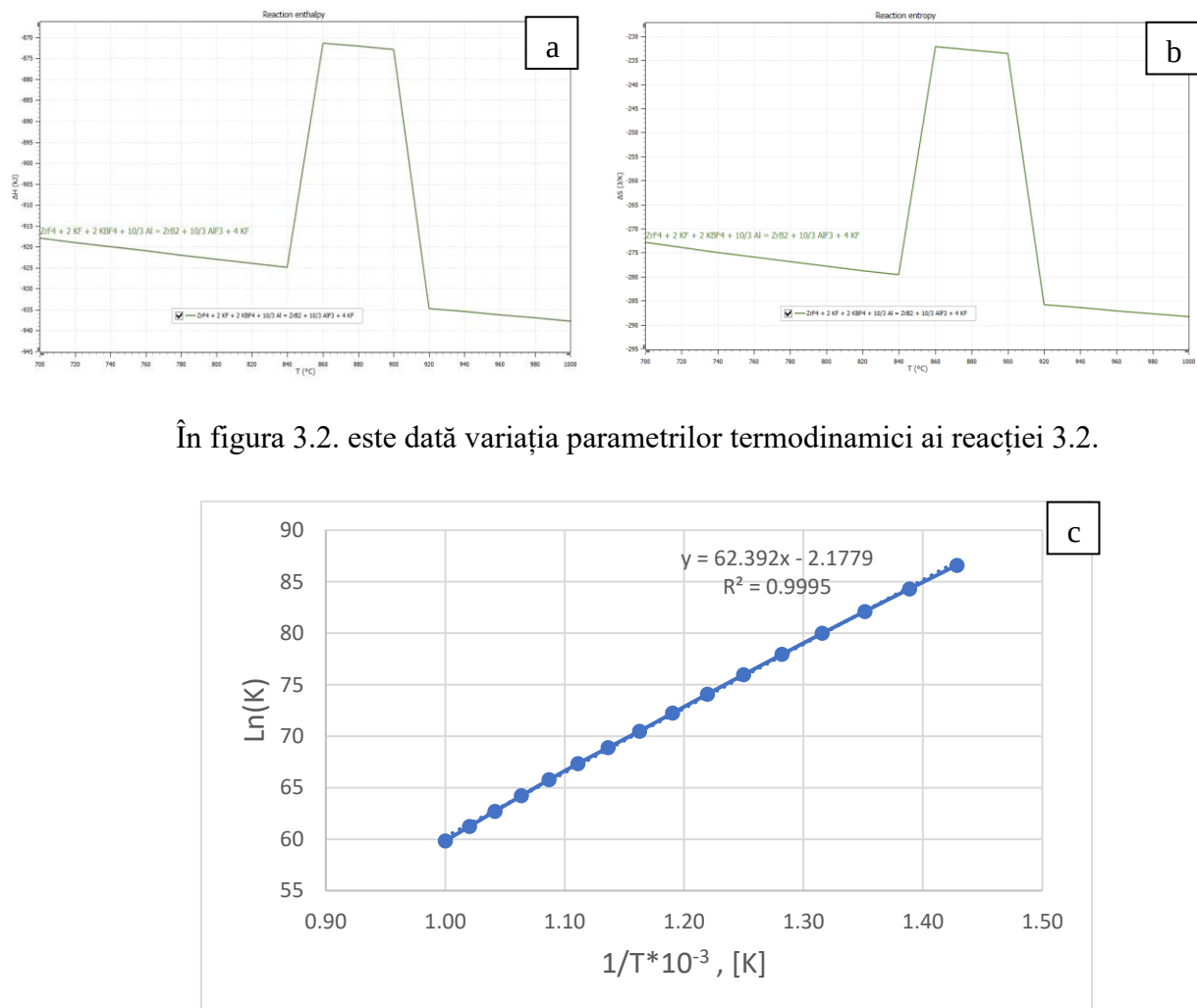


Figura 3.2. Variația parametrilor termodinamici ai reacției (3.2): a) variația entalpiei; b) variația entropiei; c) variația $\ln K = f(1/T)$

În concluzie reacția 3.1. este posibilă din punct de vedere termodinamic având ΔG negativ la 1173K (900°C).

CAPITOLUL 4. Elaborarea materialelor compozite AA6063/ZrB₂ prin reacții in situ

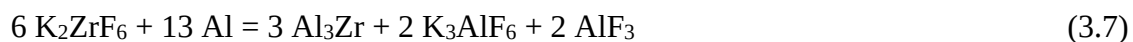
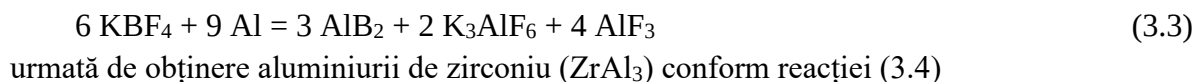
În literatura de specialitate sunt prezentate o serie de studii cu privire la obținerea compozitelor cu matrice de aluminiu din seriile AA7075, A356, AA2024, AA5052, AA2014, AA6061, ranforsate cu particule de diborură de zirconiu, obținute prin reacții aluminotermice la diferite temperaturi (1000K, 1023K, 1123K, 1143K, 1158K, 1163K 1173K) folosindu-se diferite concentrații de săruri KBF₄ (pentru aportul de B) și K₂ZrF₆ (pentru aportul de zirconiu).

În capitolul 3 din prezenta lucrare de doctorat s-au făcut determinări cu ajutorul programului HSC Chemistry 6.0 cu privire la termodinamica reacțiilor de obținere in situ a compozitelor cu particule de ZrB₂, pentru intervalul de temperaturi 700 – 1000°C.

S-a ajuns la concluzia că reacția 3.13 are valorile cele mai mari în intervalul de temperatură studiat, pentru energia liberă de formare Gibbs.



Reacția aluminotermică de formare a diborurii de zirconiu poate fi realizată din mai multe etape, prima dintre ele fiind obținerea diborurii de aluminiu, conform reacției 3.6.



și ulterior, în urma reacției dintre AlB₂ și ZrAl₃, cu formarea diborurii de zirconiu, conform reacției (3.8).



În prezenta lucrare de doctorat ne-am propus să obținem prin reacții aluminotermice, compozite cu matrice din aliaj AA6063 ranforsate in situ cu particule de diborură de zirconiu.

Pentru studiu s-a dorit obținerea compozitelor cu diferite concentrații de materiale de ranforsare (2,5% ZrB₂, 5% ZrB₂, 7,5% ZrB₂, 10% ZrB₂) la temperatura de 900°C.

4.1. Fluxul tehnologic de elaborare in situ a compozitelor și procedura experimentală

Fluxul tehnologic in situ a compozitelor Al/ZrB₂

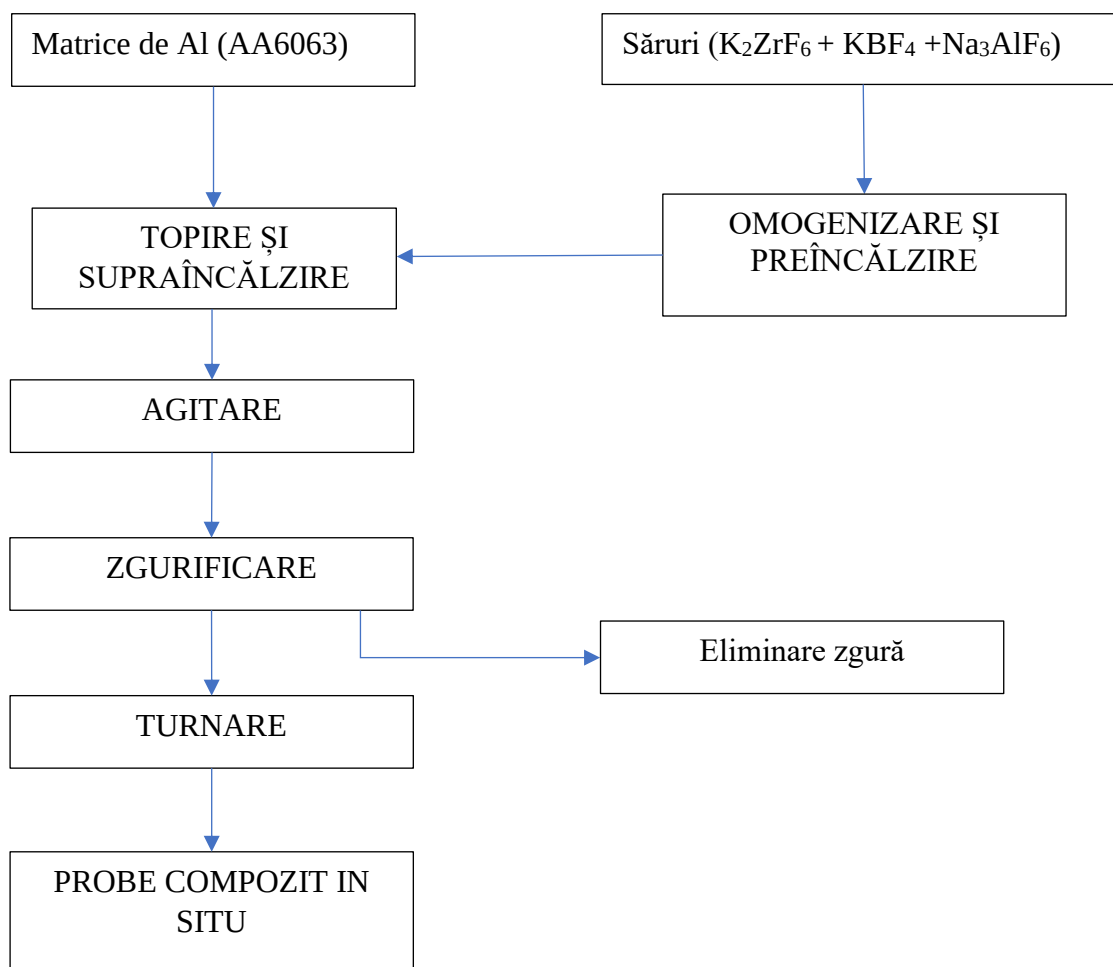


Figura 4.1. Schema procesului tehnologic de elaborare in situ a compozitelor Al/ZrB₂

4.2. 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 7,5, 15, 22,5, 30 g de ZrB₂, la 300 g aliaj folosit, conform reacției generale de obținere a materialelor compozite (3.13):



Barele au fost turnate în cochilă de oțel preîncălzită la 200°C (Figura 4.2.)

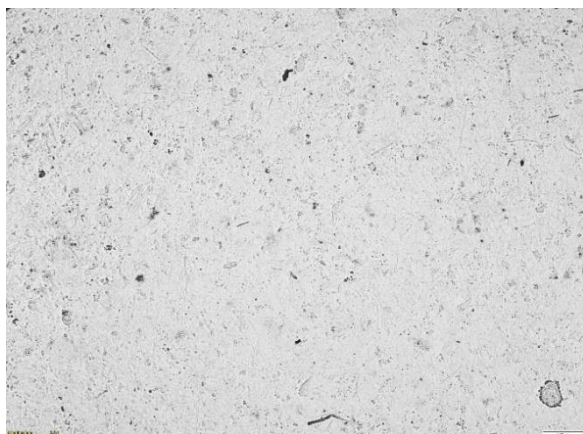


Figura 4.2. Bare turnate din compozit AA6063/ZrB₂

Din epruvetele obținute au fost prelevate probe pentru caracterizarea din punct de vedere compozițional și caracterizarea proprietăților fizico-mecanice. Notațiile probelor sunt: A (2,5% ZrB₂); B (5% ZrB₂); C (7,5% ZrB₂); D (10% ZrB₂).

Probele au fost procesate prin metode metalografice (debitare cu ajutorul aparatului DELTA Abrasimet, înglobare în bachelită cu aparatul SIMPLIMET 1000, lustruire și șlefuire cu ajutorul aparatului Buehler Beta/1 Single) și ulterior analizate prin microscopie optică folosind microscopul Optic Olympus BX51M cu cameră Olympus UC30 și software Olympus Stream Essentials. Probele au fost atacate cu reactiv Keller (95 ml H₂O, 2,5 ml HNO₃, 1,5 ml HCl și 1 ml HF).

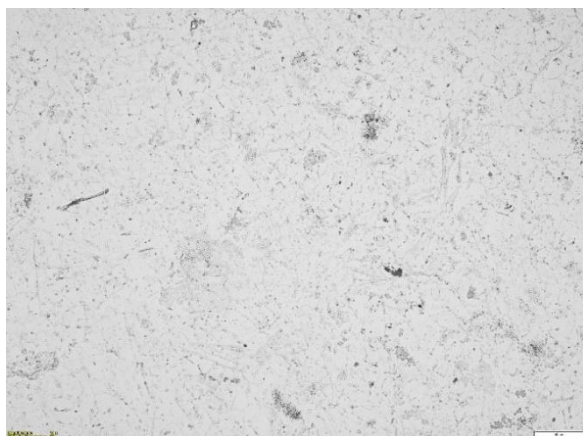
Prezența fazelor de ranforsare prezente au fost confirmate prin microscopie electronică folosind microscopul (SEM FEI Quanta Inspect F cu emisie de câmp și echipat cu un spectrometru cu dispersie după energie (EDS)).



A atacat zona 1 x50



A atacat zona 1 x100



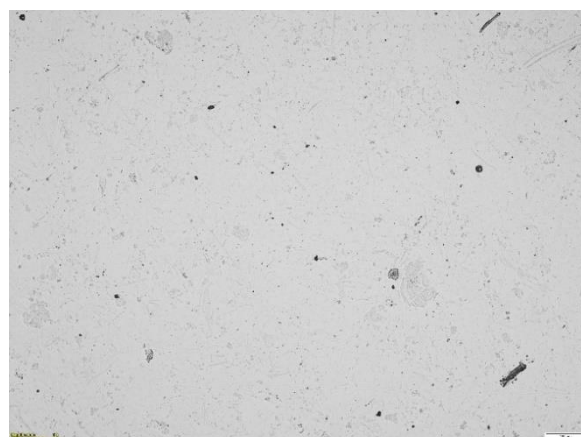
A atacat zona 1 x200



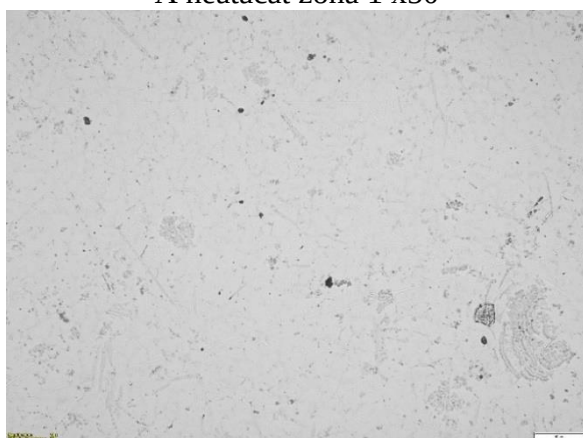
A atacat zona 1 x500



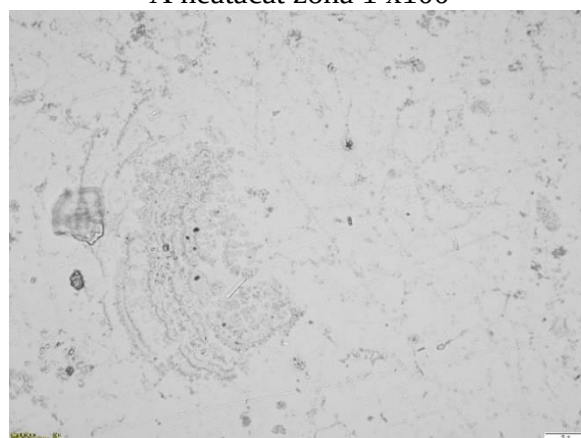
A neatacat zona 1 x50



A neatacat zona 1 x100



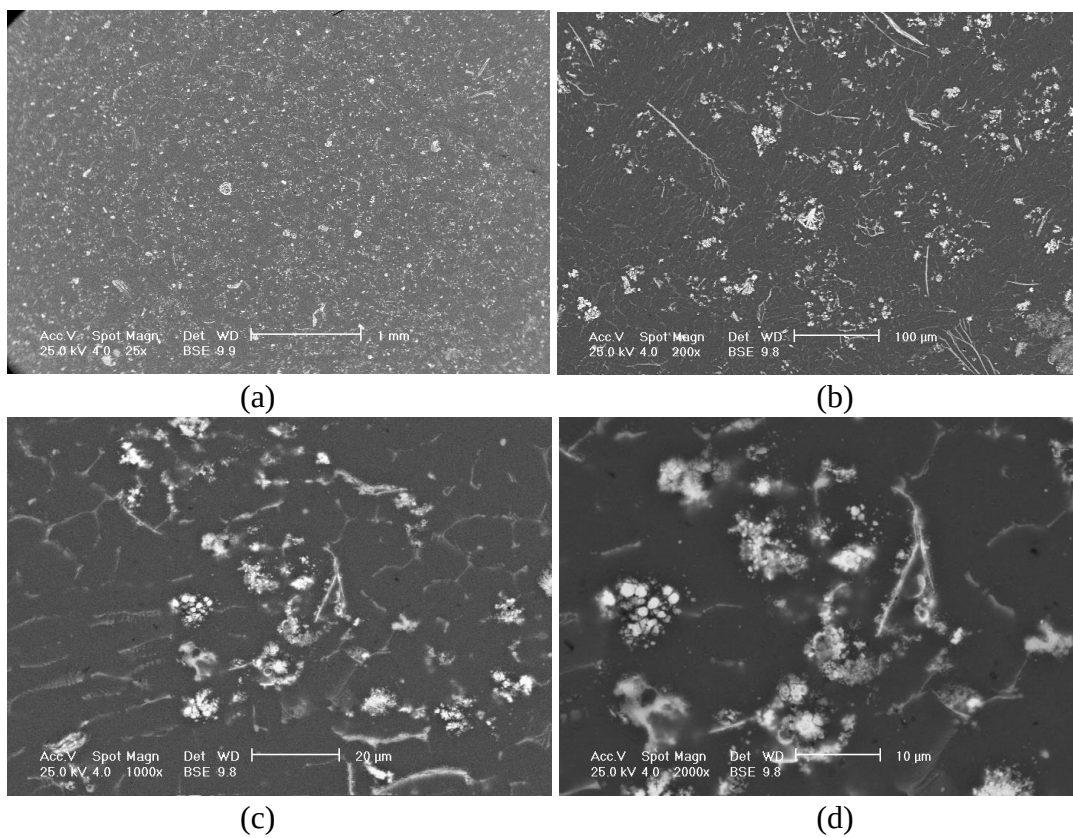
A neatacat zona 1 x200



A neatacat zona 1 x500

Figura 4.3. Microstructura compozitului A atacat și neatacat pe diferite zone și mărimi

Micrografia SEM a matricei AA6063 și analiza EDS a compozitului AA6063/ZrB₂ este prezentată în Figura 4.4.



(a)

(b)

(c)

(d)

Label A: Particule aciculare

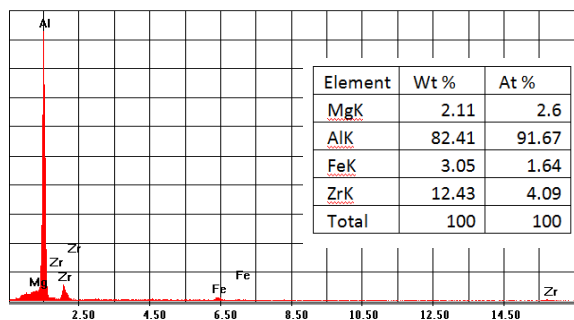
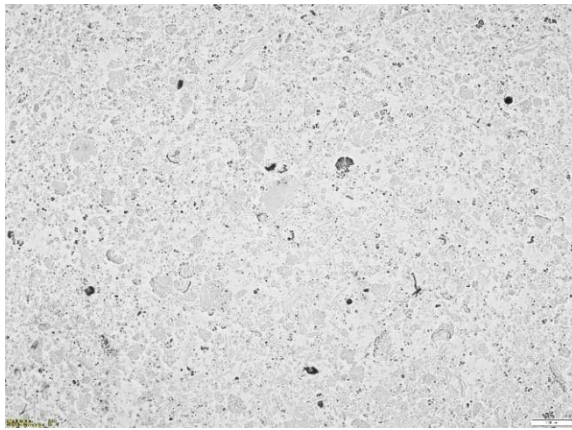


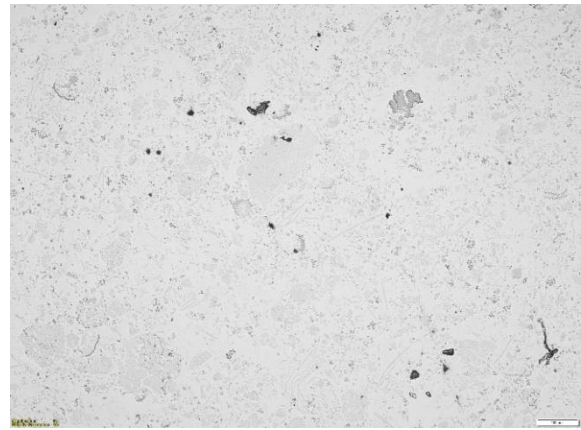
Figura 4.4. Analiza SEM a matricei AA6063 (a), a compozitelor AA6063/ZrB₂ (b, c, d) cu 2,5% ZrB₂ și analiza EDS cu compoziția chimică a probei A

Microstructura aliajului-matrice este tipic dendritică. Microstructura complet dendritică este absentă în compozite, confirmând finisarea granulației de către particulele fine de ZrB₂ și TiAl₃ (Figura 4.4.) care acționează ca finisori de granulație.

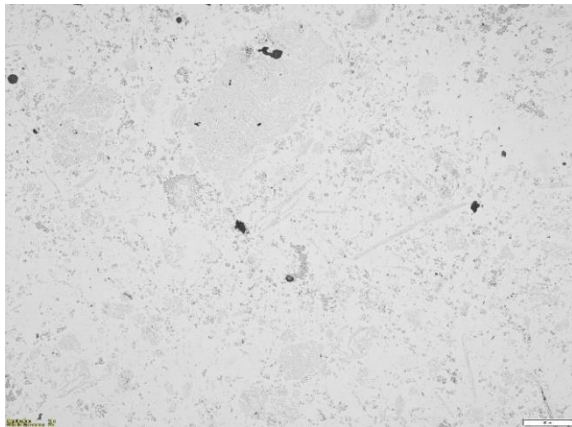
În Figura 4.5 sunt prezentate microstructurile probei D atacate și neatacate. În unele zone se observă formarea clusterelor de ZrB₂.



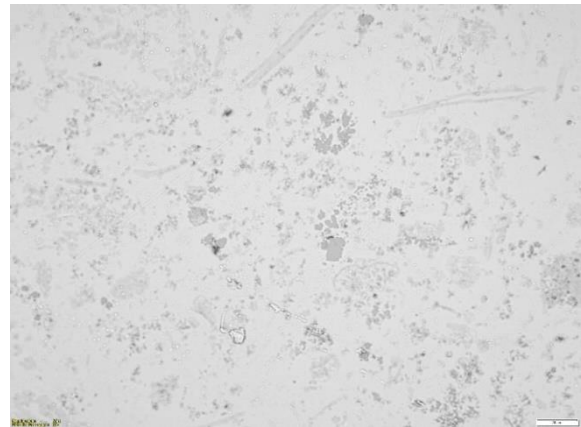
D atacat zona 1 x50



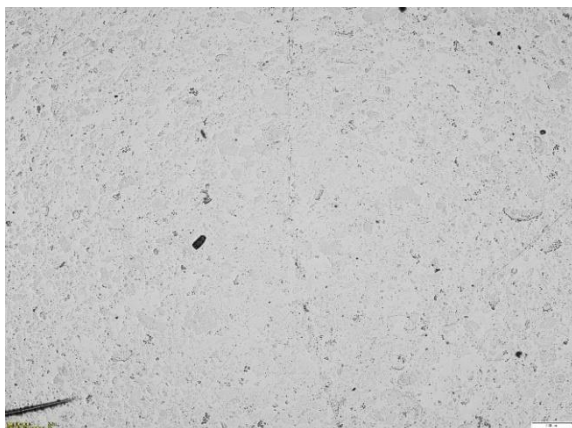
D atacat zona 1 x100



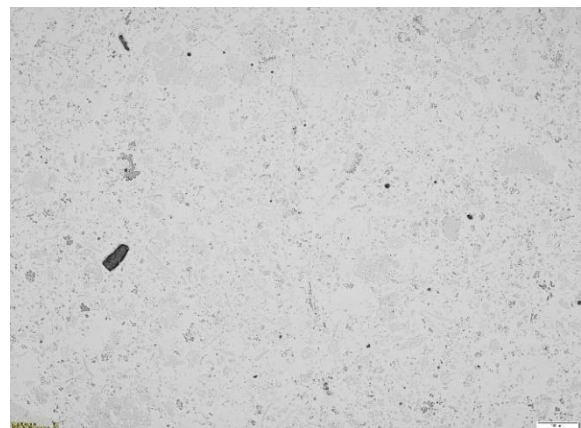
D atacat zona 1 x200



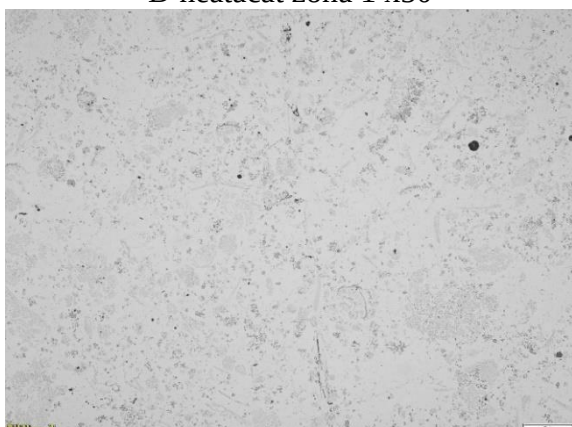
D atacat zona 1 x500



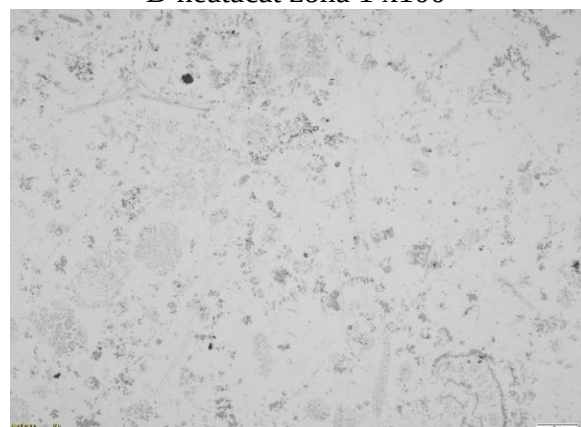
D neatacat zona 1 x50



D neatacat zona 1 x100



D neatacat zona 1 x200



D neatacat zona 1 x500

Figura 4.5. Microstructura compozitului D neatacat și atacat, la diferite mărimi și în diferite zone

În Figura 4.6. este prezentată analiza SEM a compozitului D precum și analiza EDS a particulelor cu conținut de Zr. Creșterea la 10% a particulelor de ZrB_2 conduce, în unele zone, la aglomerarea acestora (Figura 4.6 c).

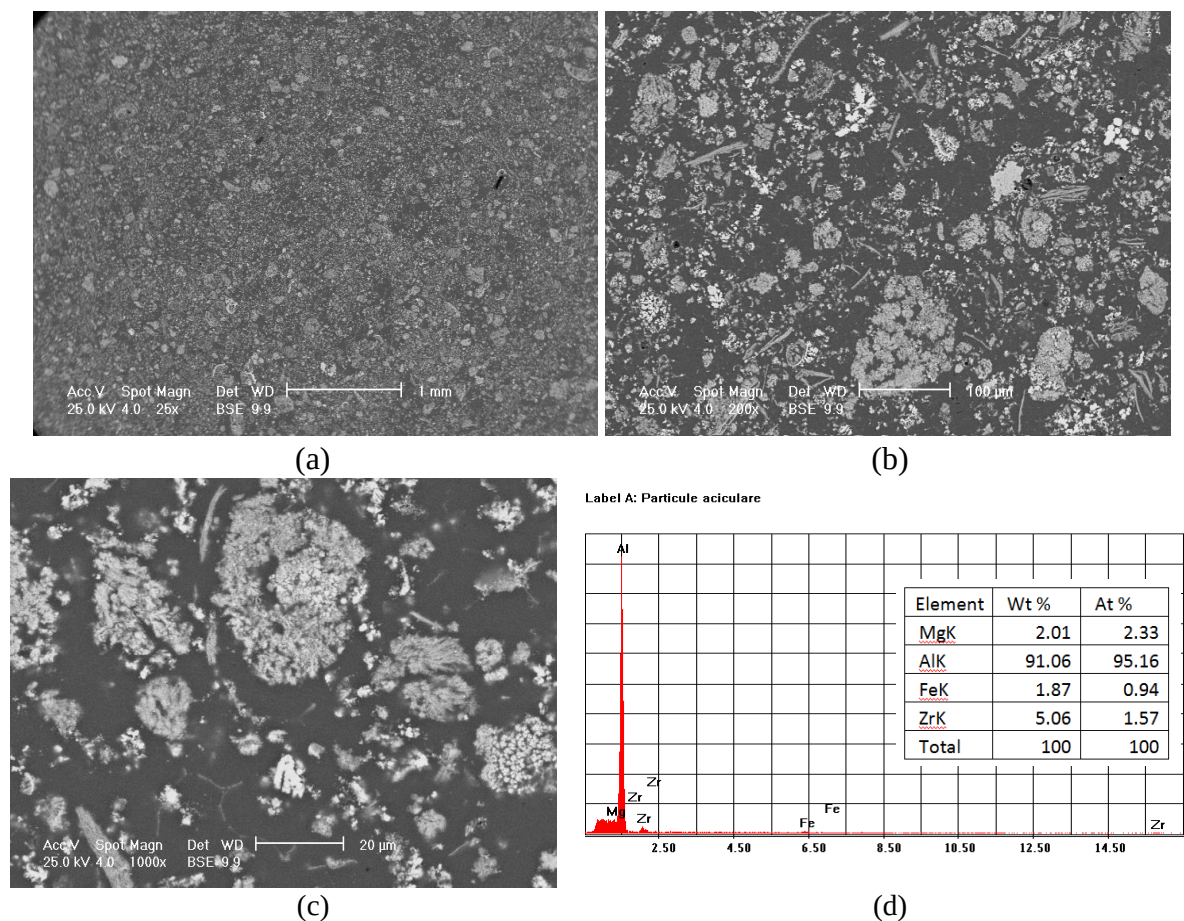


Figura 4.6. Analiza prin ME și analiza EDS cu compoziția chimică a probei D

Analiza XRD a probelor la diferite concentrații ale ZrB_2 a fost realizată cu difractometrul PANalytical X'Pert PRO (Figura 4.7 – Figura 4.10) dar și cu difractometrul D8 ADVANCE (Figura 4.11).

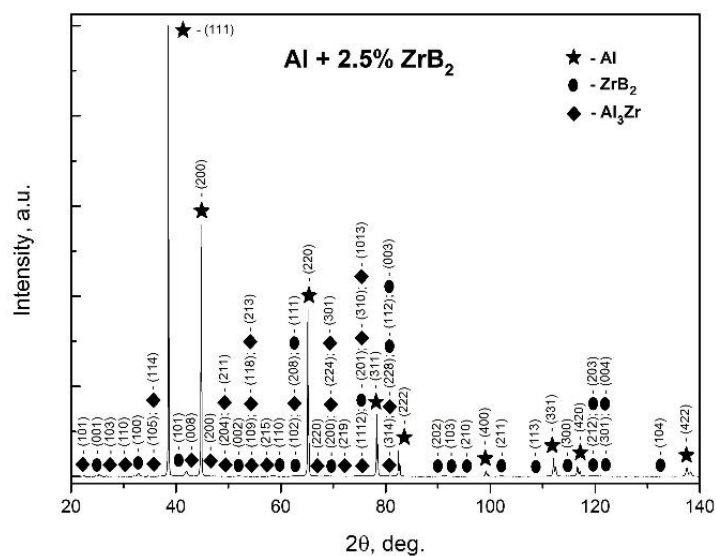


Figura 4.7. XRD AA6063 / 2,5% ZrB₂

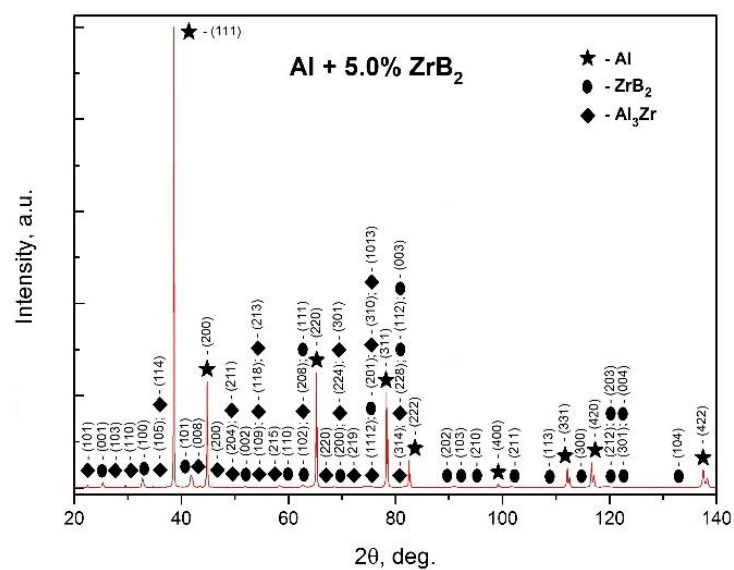


Figura 4.8. XRD AA6063 / 5,0% ZrB₂

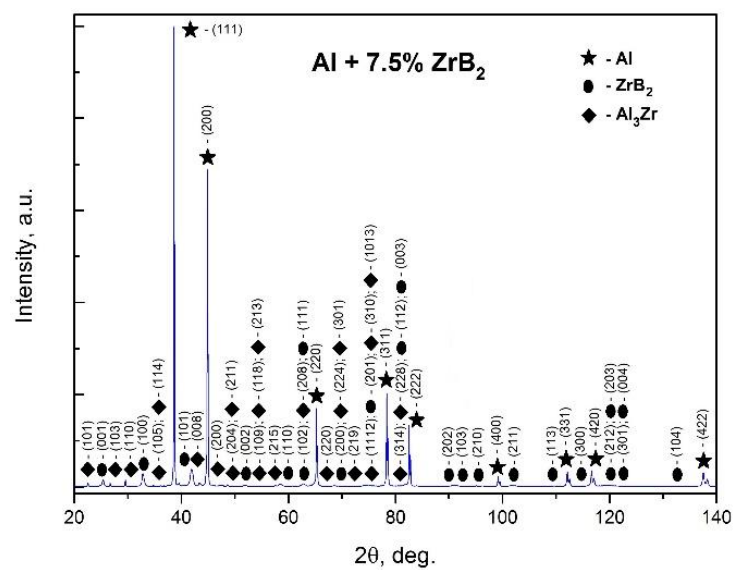


Figura 4.9. AA6063 / 7,5% ZrB₂

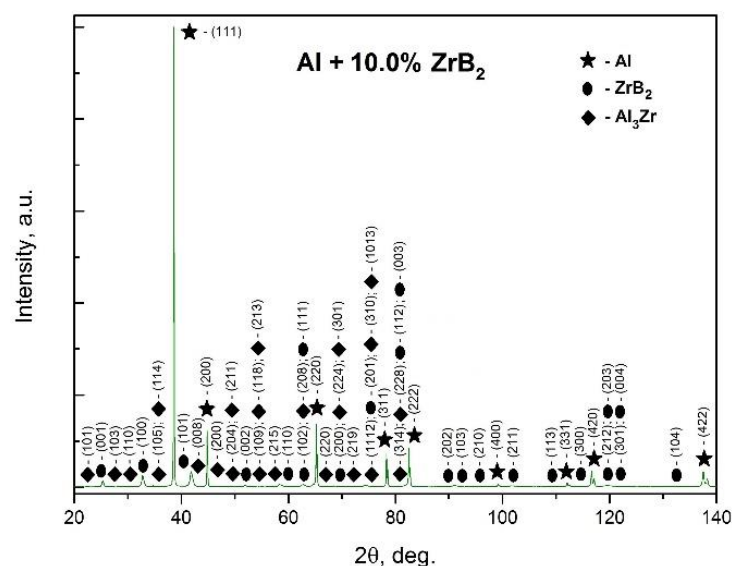


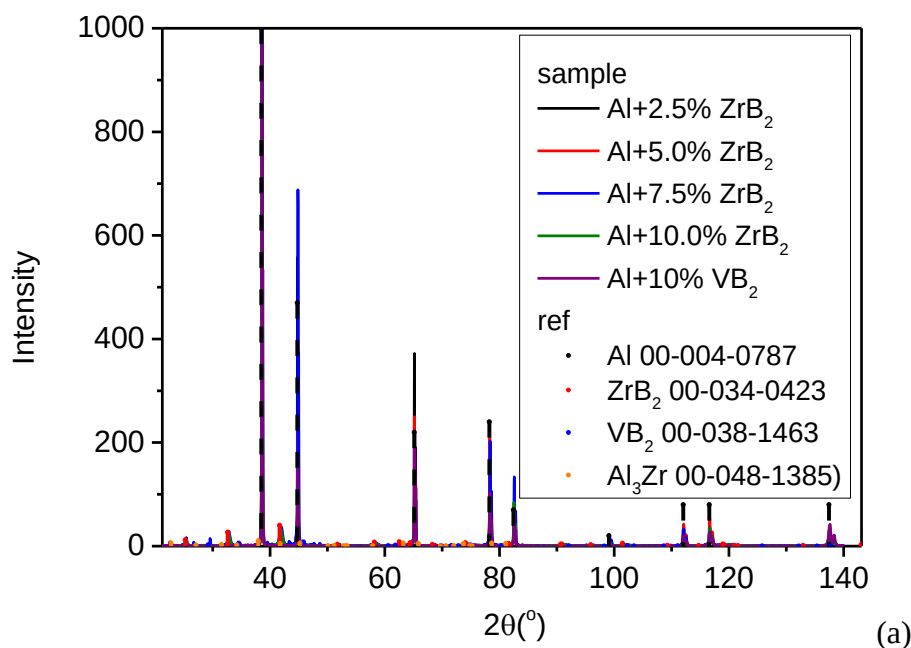
Figura 4.10. AA6063 / 10,0% ZrB₂

S-a evidențiat faptul că toate probele de materiale compozite conțin ZrB₂, Al₃Zr și Al.

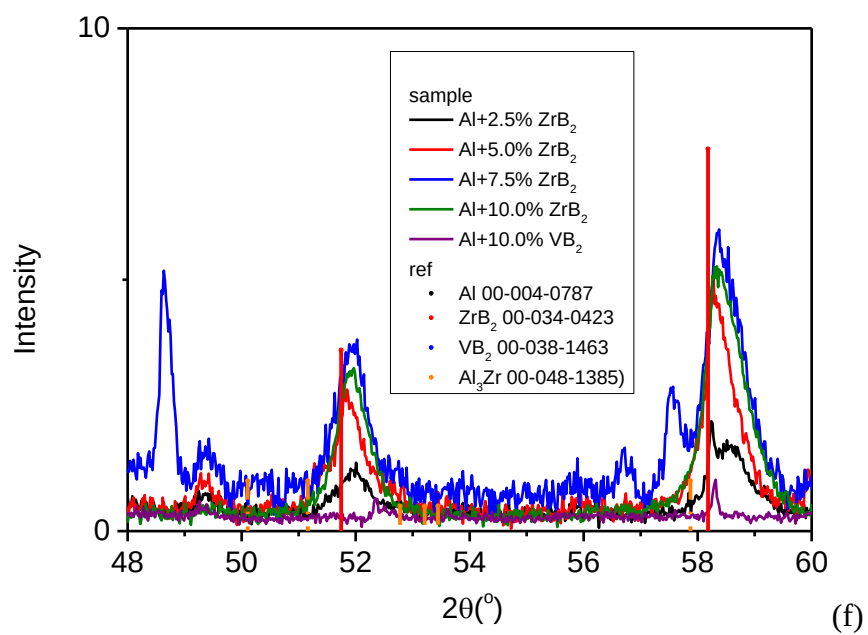
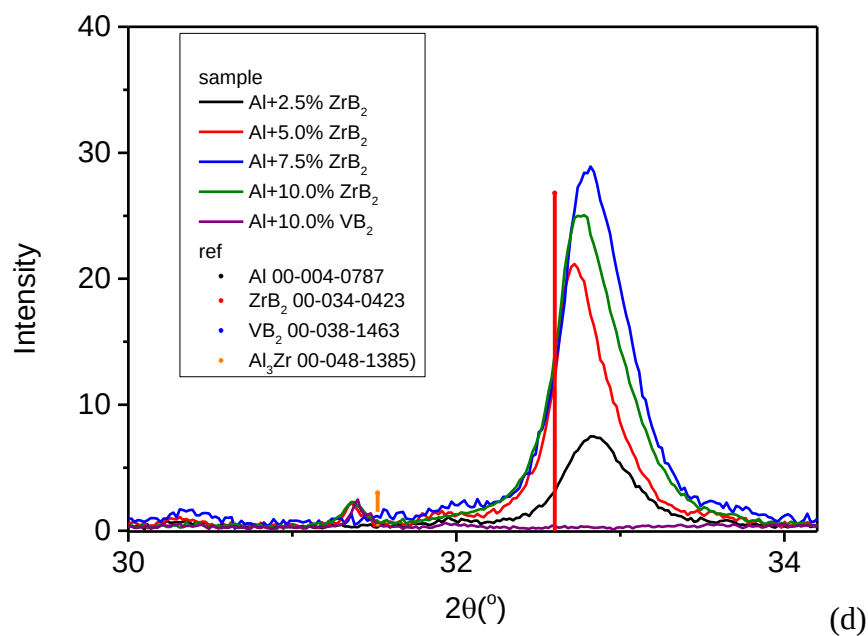
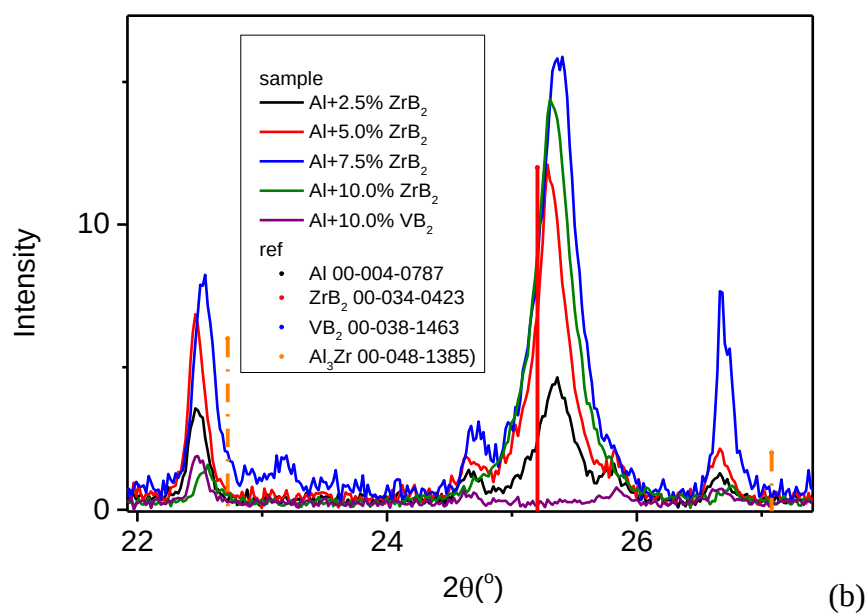
Difractometrul D8 ADVANCE se bazează pe platforma unică a familiei de difractometre D8 și este perfect conceput pentru toate aplicațiile de difracție cu raze X și dispersie, inclusiv:

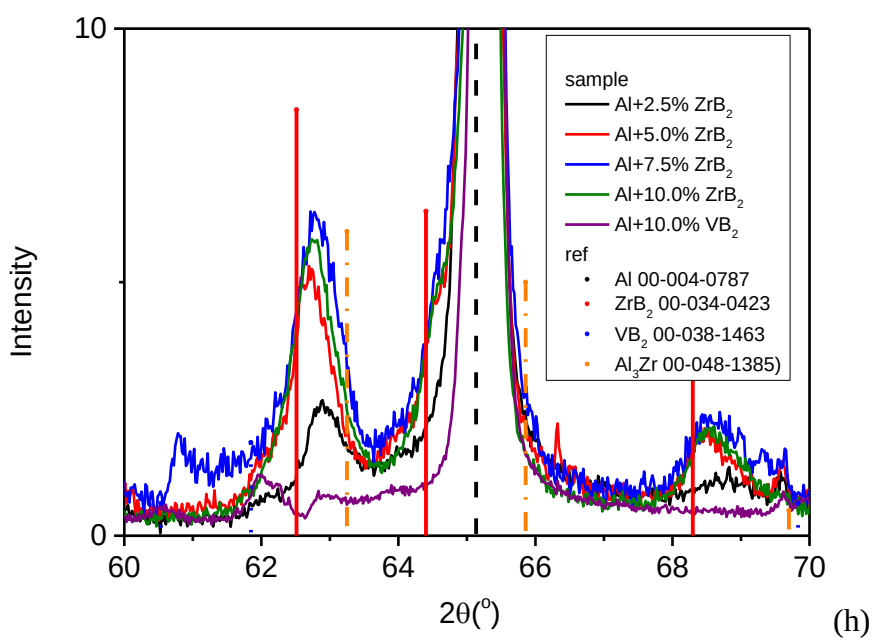
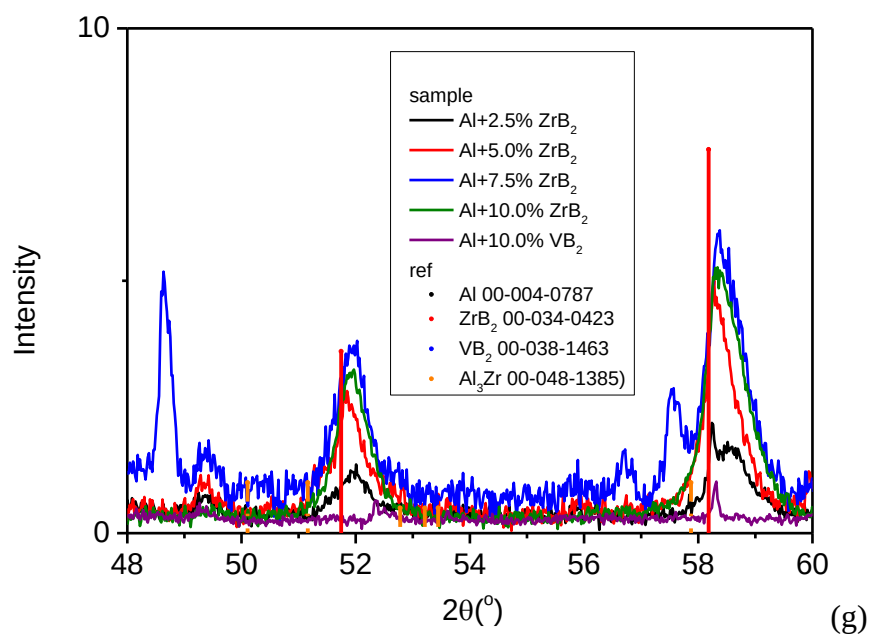
- difracție cu raze X (XRD)
- Funcția de distribuție a perechilor (analiză PDF)
- Dispersie de raze X cu unghi larg și mic (SAXS, WAXS)

D8 ADVANCE are capacitatea de a măsura toate tipurile de probe, de la lichide la pulberi libere, de la pelicule subțiri la blocuri solide, pe un singur instrument [80].



(a)





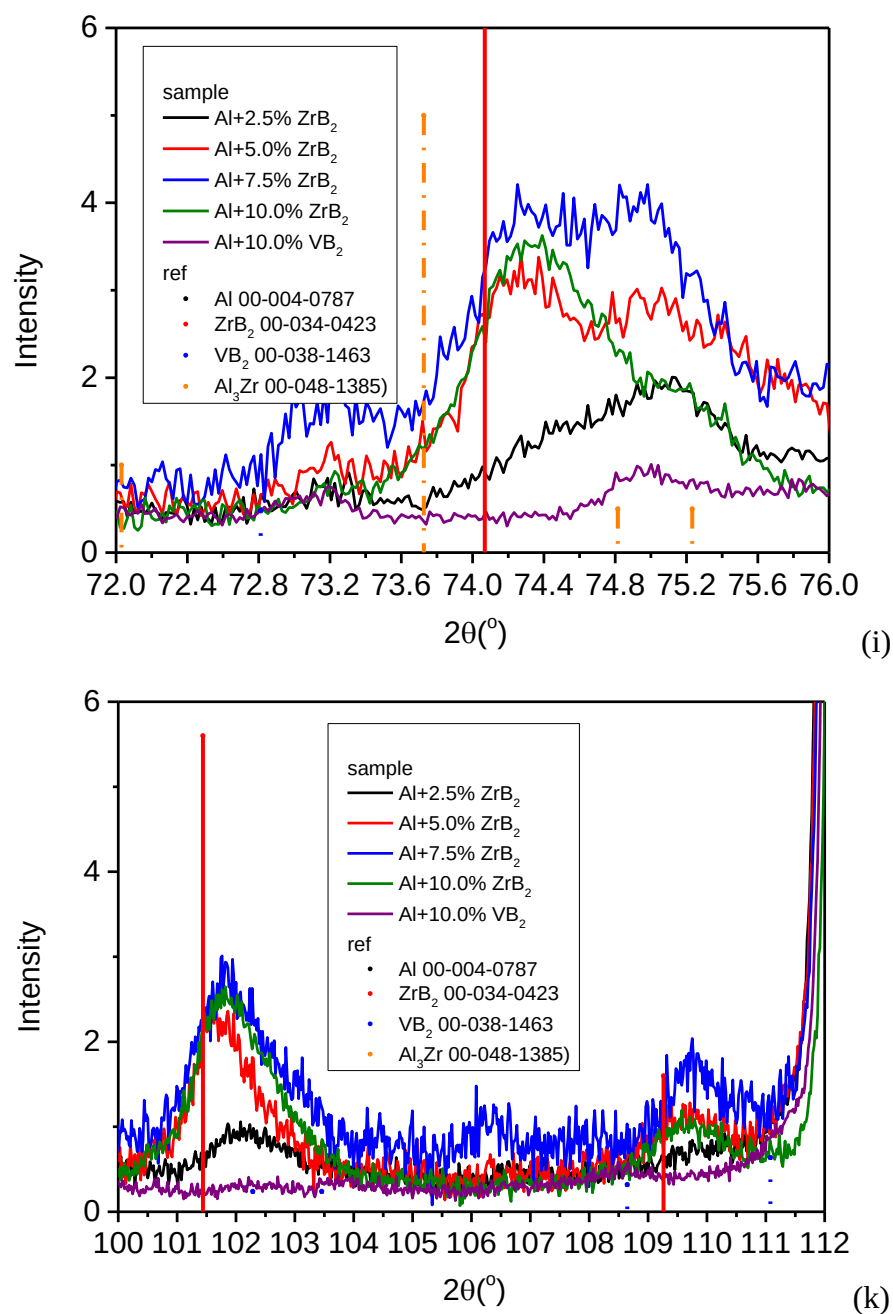


Figura 4.11. Analiza XRD a probelor A, B, C, D - pentru întreaga plajă de valori a unghiului 2θ (a), pentru $\text{ss}\alpha\text{Al}$ (j) sau pentru compușii ZrAl_3 (b, h, i) și ZrB_2 (b, d ÷ k)

Pentru determinările efectuate au fost folosite bazele de date ale difractometrului D8 ADVANCE, și anume fișa 00-048-1385 pentru Al_3Zr și fișa 00-04-0423 pentru ZrB_2 , în care sunt precizate, pentru substanțe pure, sistemele cristalografice în care cristalizează, parametrii celulei elementare, distanțele interatomice, densitățile, masele molare etc.

Status Primary **Quality Mark:** Indexed **Environment:** Ambient **Temp:** 298.0 K (Assigned by ICDD editor)
Chemical Formula: Al₃Zr **Empirical Formula:** Al₃Zr **Weight %:** Al47.02 Zr52.98 **Atomic %:** Al75.00 Zr25.00
Compound Name: Aluminum Zirconium **Entry Date:** 09/01/1998

Radiation: CuKα1 (1.5405 Å) **Internal Standard:** Si **d-Spacing:** Guinier **Intensity:** Visual

Crystal System: Tetragonal **SPGR:** I4/mmm (139)

Author's Cell [a: 4.009 Å c: 17.281 Å **Volume:** 277.74 Å³ **Z:** 4.00 **MolVol:** 69.44 c/a: 4.311]

Calculated Density: 4.117 g/cm³ **SS/FOM:** F(24) = 25.6(0.022, 43)

Space Group: I4/mmm (139) **Molecular Weight:** 172.16 g/mol

Crystal Data [XtlCell a: 4.009 Å XtlCell b: 4.009 Å XtlCell c: 17.281 Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00°

XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 277.74 Å³ XtlCell Z: 4.00 c/a: 4.311 a/b: 1.000 c/b: 4.311]

Reduced Cell [RedCell a: 4.009 Å RedCell b: 4.009 Å RedCell c: 9.094 Å RedCell α: 102.73°

RedCell β: 102.73° RedCell γ: 90.00° RedCell Vol: 138.87 Å³]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-001-2571

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	4	x,y,-z	7	x,-y,z	10	y,-x,-z	13	y,x,z	16	y,x,-z
2	-x,-y,-z	5	-x,y,z	8	-x,y,-z	11	y,-x,z	14	-y,-x,-z		
3	-x,-y,z	6	x,-y,-z	9	-y,x,z	12	-y,x,-z	15	-y,-x,z		

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Zr	1	4e	4mm	0.0	0.0	0.11886	1.0		12-b
Al	2	4e	4mm	0.0	0.0	0.37498	1.0		12-b
Al	3	4d	-4m2	0.0	0.5	0.25	1.0		12-b
Al	4	4c	mmm	0.0	0.5	0.0	1.0		12-b

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Inorganic, Metal & Alloy **Pearson Symbol:** tI16.00 **Prototype Structure [Formula Order]:** Zr Al₃

Prototype Structure [Alpha Order]: Al₃Zr **LPF Prototype Structure [Formula Order]:** Zr Al₃tI16,139

LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Al₃Zr,tI16,139

Cross-Ref PDF #s: 00-002-1093 (Deleted), ✓ 04-001-2571 (Alternate), ✓ 04-001-3330 (Alternate), ✓ 04-001-3351 (Alternate), ✓ 04-001-3544 (Alternate), ✓ 04-003-4015 (Primary), ✓ 04-003-4563 (Alternate), ✓ 04-004-7164 (Alternate), ✓ 04-008-8213 (Alternate), ✓ 04-010-6142 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Clark, N., School of Physical Sciences, The Flinders Univ. of South Australia, Adelaide, Australia. Private Communication (1996).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.
Powder Data (Additional References)		Clark, N., Wu, E. J. Less-Common Met. 163, 227 (1990).
Structure		Ma, Y., Romming, C., Lebech, B., Gjønnes, J., Taftø, J. Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Sci. 48, 11 (1992).
Unit Cell		Brauer, G. Z. Anorg. Chem. 242, 15 (1939).

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-002-1093. Sample Preparation: Synthesized from elements in an argon arc furnace. Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.06 DEG.

d-Spacings (24) - Al₃Zr - 00-048-1385 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
20.54216	4.320000	50	0	0	4		53.44467	1.713000	5	2	1	3	
22.72346	3.910000	60	1	0	1		57.87355	1.592000	10	2	1	5	
27.08041	3.290000	20	1	0	3		63.24989	1.469000	60	2	0	8	
31.51994	2.836000	30	1	1	0		65.85797	1.417000	50	2	2	0	
34.22209	2.618000	20	1	0	5		69.69922	1.348000	5	2	2	4	
37.93268	2.370000	100	1	1	4		70.66048	1.332000	5	3	0	1	
41.76420	2.161000	50	0	0	8		72.03042	1.310000	10	2	1	9	
45.20943	2.004000	60	2	0	0		73.72641	1.284000	50	1	1	12	
50.10689	1.819000	10	2	0	4		74.81450	1.268000	5	3	1	0	
51.16005	1.784000	10	2	1	1		75.23173	1.262000	5	1	0	13	
52.77986	1.733000	5	1	0	9		78.61082	1.216000	60	3	1	4	
53.21001	1.720000	5	1	1	8		81.08702	1.185000	50	2	2	8	

Figura 4.12. Fișa 00-048-1385 pentru Al₃Zr

Status Primary Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)
 Chemical Formula: Zr B₂ Empirical Formula: B₂ Zr Weight %: B19.16 Zr80.84 Atomic %: B66.67 Zr33.33
 Compound Name: Boron Zirconium Alternate Name: zirconium diboride CAS Number: 12045-64-6
 Entry Date: 09/01/1984

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) Internal Standard: Si d-Spacing: Diffractometer Cutoff: 22.10 Å
 Intensity: Diffractometer - Peak

Crystal System: Hexagonal SPGR: P6/mmm (191)
 Author's Cell [a: 3.16870(8) Å c: 3.53002(10) Å Volume: 30.70 Å³ Z: 1.00 MolVol: 30.70 c/a: 1.114]
 Calculated Density: 6.104 g/cm³ Color: Dark gray SS/FOM: F(23) = 179.7(0.0056, 23)

Space Group: P6/mmm (191) Molecular Weight: 112.84 g/mol
 Crystal Data [XtlCell a: 3.169 Å XtlCell b: 3.169 Å XtlCell c: 3.530 Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°
 XtlCell γ : 120.00° XtlCell Vol: 30.70 Å³ XtlCell Z: 1.00 c/a: 1.114 a/b: 1.000 c/b: 1.114]
 Reduced Cell [RedCell a: 3.169 Å RedCell b: 3.169 Å RedCell c: 3.530 Å RedCell α : 90.00°
 RedCell β : 90.00° RedCell γ : 120.00° RedCell Vol: 30.70 Å³]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-004-2991

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	5	-x+y,-x,z	9	-x,-x+y,z	13	-x,-y,z	17	x-y,x,z
2	-x,-y,-z	6	x-y,x,-z	10	x,x-y,-z	14	x,y,-z	18	-x+y,-x,-z
3	-y,x-y,z	7	y,x,z	11	x-y,-y,z	15	y,-x+y,z	19	-y,-x,z
4	y,-x+y,-z	8	-y,-x,-z	12	-x+y,y,-z	16	-y,x-y,-z	20	y,x,-z
								21	x,x-y,z
								22	-x,-x+y,-z
								23	-x+y,y,z
								24	x-y,-y,-z

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Zr	1	1a	6/mmm	0.0	0.0	0.0	1.0		20-a
B	2	2d	-6m2	0.33333	0.66666	0.5	1.0		3#b

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Common Phase, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy, NBS Pattern Pearson Symbol: hP3.00

Prototype Structure [Formula Order]: Al B₂ Prototype Structure [Alpha Order]: Al B₂

LPF Prototype Structure [Formula Order]: Al B₂,hP3,191 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Al B₂,hP3,191

ANX: NO2

Cross-Ref PDF #s: 00-006-0610 (Deleted), ✓ 04-001-1203 (Primary), ✓ 04-001-3237 (Alternate), ✓ 04-002-0014 (Alternate), ✓ 04-002-1160 (Alternate), ✓ 04-003-5557 (Alternate), ✓ 04-003-6094 (Alternate), ✓ 04-003-6177 (Alternate), ✓ 04-003-6284 (Alternate), ✓ 04-004-2991 (Alternate), ✓ 04-004-5887 (Alternate), ✓ 04-004-7147 (Alternate), ✓ 04-004-7151 (Alternate), ✓ 04-006-0200 (Alternate), ✓ 04-006-2031 (Alternate), ✓ 04-006-2211 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25 20, 113 (1984).
Additional Pattern		Kiessling, R. Acta Chem. Scand. 3, 90 (1949).
Additional Reference		Norton, J. et al. Metall. Trans. 185, 749 (1949).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-006-0610. ANX: NO2. Sample Preparation: The sample was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA. Structures: Kiessling (1949) and Norton et al. (1949) studied the structure of "Zr B₂". Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

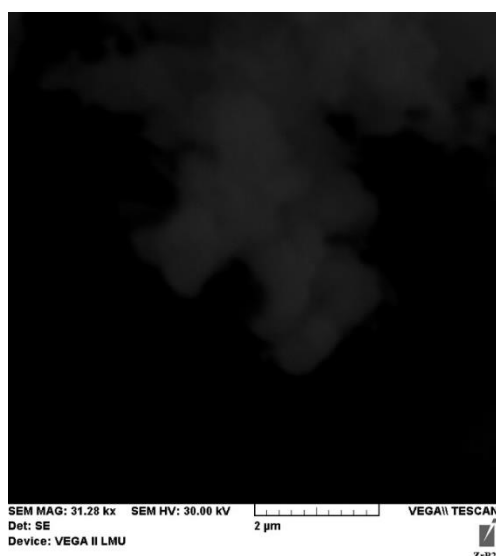
d-Spacings (23) - Zr B₂ - 00-034-0423 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
25.20438	3.530470	30	0	0	1		90.84991	1.081350	10	1	0	3	
32.60018	2.744450	67	1	0	0		95.91463	1.037210	7	2	1	0	
41.65686	2.166320	100	1	0	1		101.43860	0.995125	14	2	1	1	
51.74466	1.765210	9	0	0	2		109.26193	0.944618	4	1	1	3	
58.18250	1.584280	19	1	1	0		114.72865	0.914695	3	3	0	0	
62.51314	1.484530	21	1	0	2		118.95322	0.894196	10	2	1	2	
64.40219	1.445470	16	1	1	1		119.18013	0.893155	6	2	0	3	
68.29627	1.372230	8	2	0	0		120.89406	0.885481	4	3	0	1	
74.06876	1.278910	16	2	0	1		121.58804	0.882467	2	0	0	4	
81.58260	1.179050	13	1	1	2		132.93134	0.840164	4	1	0	4	
81.76758	1.176850	1	0	0	3		143.03853	0.812163	7	3	0	2	
90.65145	1.083200	8	2	0	2								

Figura 4.13. Fișă 00-034-0423 pentru ZrB₂

Extragerea particulelor de ZrB_2 din materialele compozite s-a efectuat prin dizolvarea în soluție de HCl 35% urmată de filtrare și uscare a acestora.

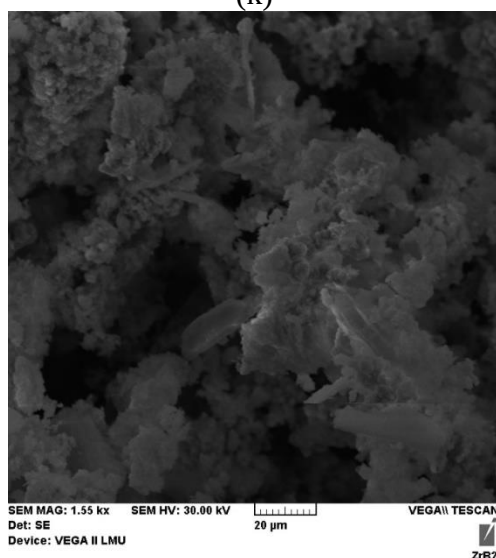
Analiza SEM a pulberilor de ZrB_2 s-a efectuat cu instalația SEM(VEGA II LMU). Rezultatele sunt date în Figura 4.14.



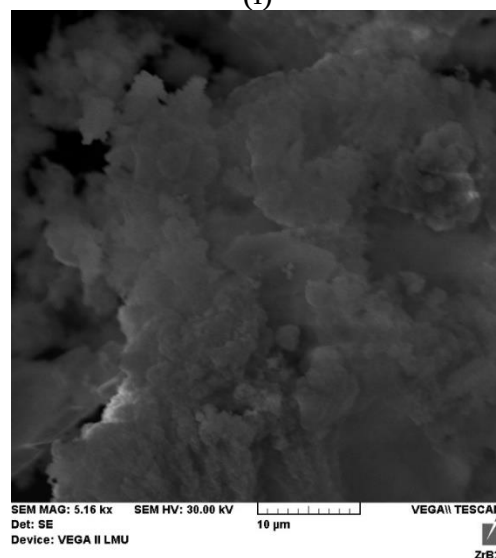
(k)



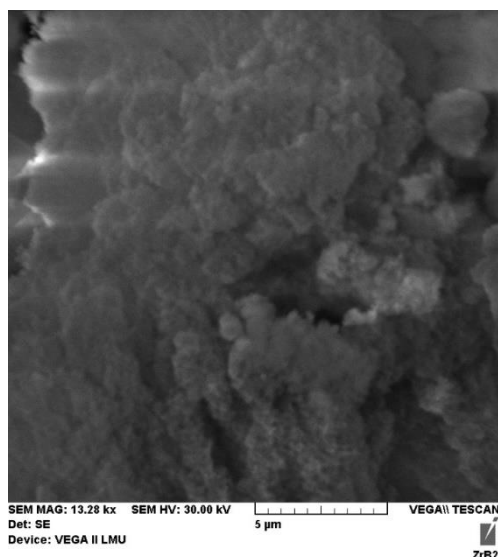
(l)



(m)



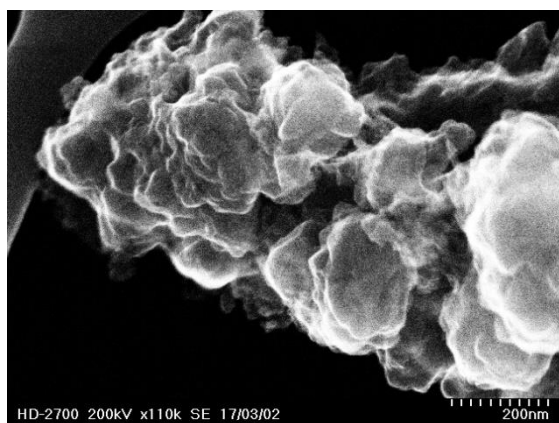
(n)



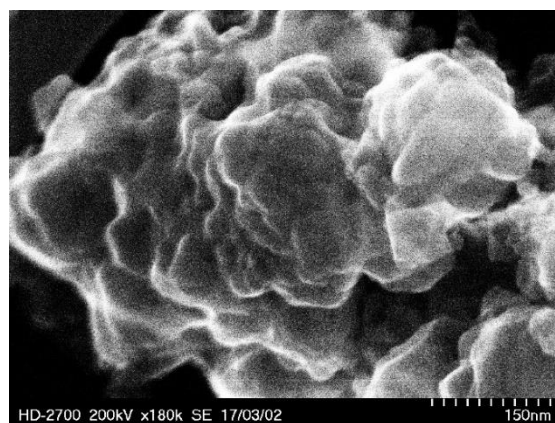
(o)

Figura 4.14. Analiza SEM a pulberilor de ZrB_2 extrase din compozite

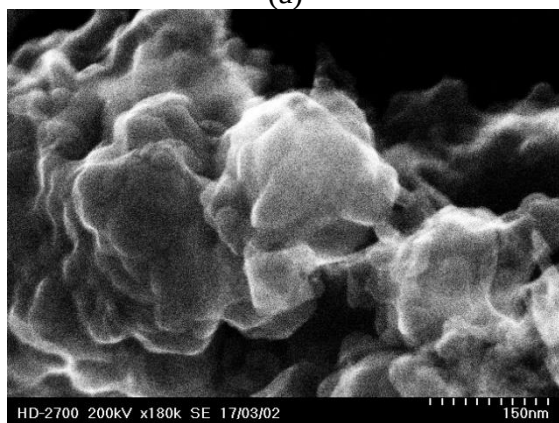
Pulberile de ZrB_2 extrase din probele de compozite turnate cu dimensiuni cuprinse între $5\mu\text{m}$ și $20\mu\text{m}$ s-a efectuat analiza HRTEM a pulberilor extrase (Figura 4.15).



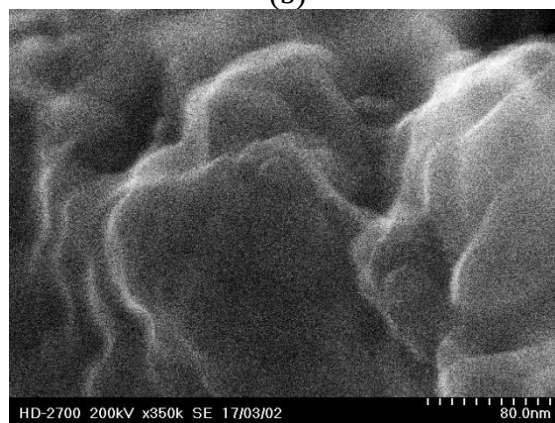
(a)



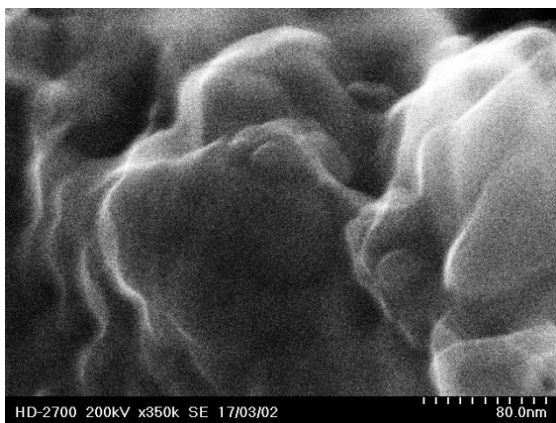
(b)



(c)



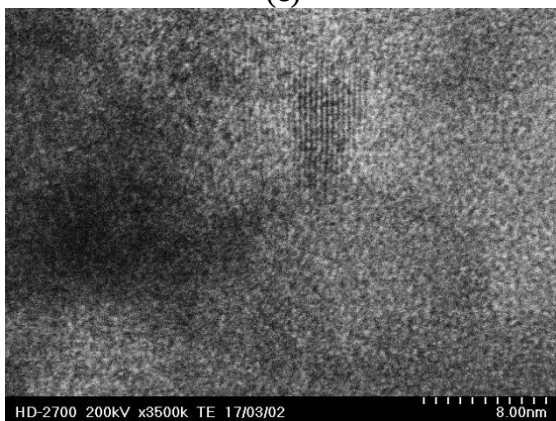
(d)



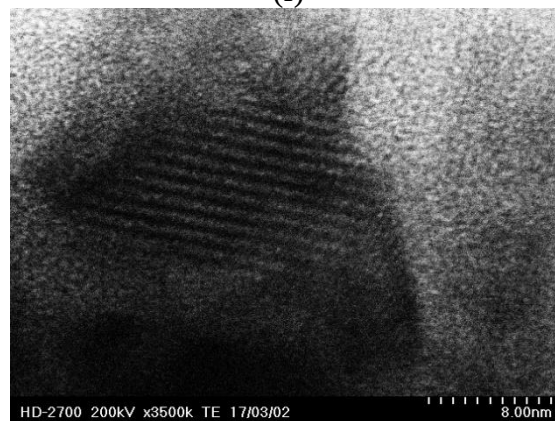
(e)



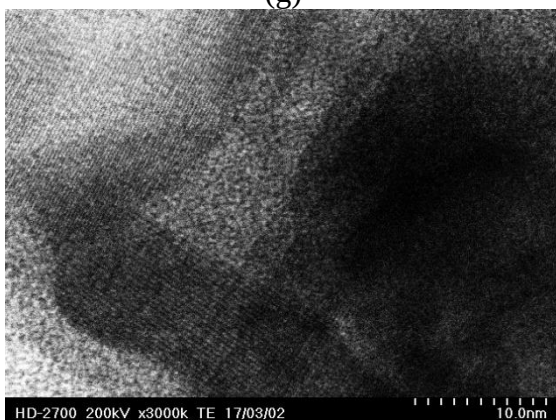
(f)



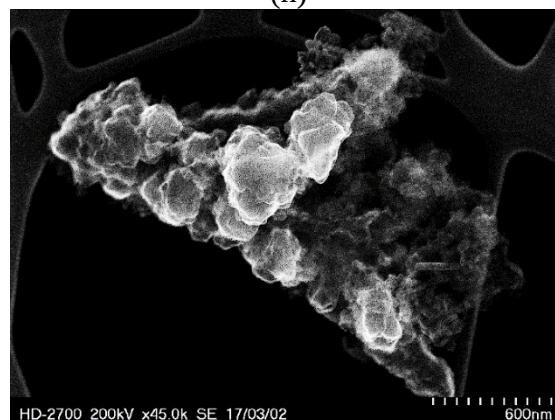
(g)



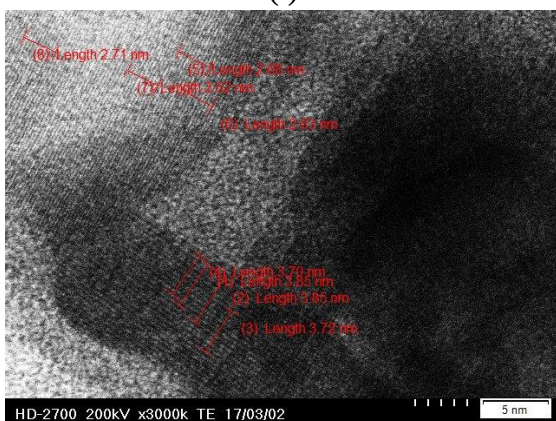
(h)



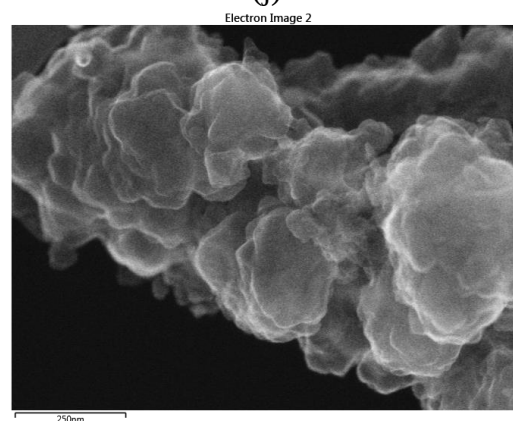
(i)



(j)



(k)



(l)

Figura 4.15. Imagini HRTEM al pulberilor de ZrB_2 extrase din materialele compozite elaborate

CAPITOLUL 5. Proprietăți fizico-mecanice ale compozitelor AA6063/ZrB₂

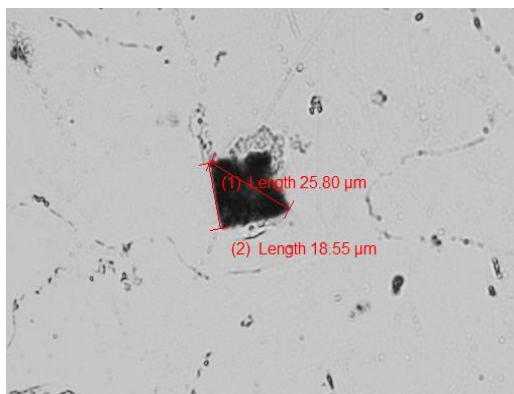
Proprietățile mecanice urmărite și determinate pentru compozitele elaborate au fost: duritatea, rezistența mecanică la rupere, la tracțiune, rezistența mecanică la compresiune. Proprietăți importante ale elementelor de ranforsare obținute in situ sunt prezentate în Tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Proprietățile fizice ale diborurii de zirconiu (ZrB₂) [81]

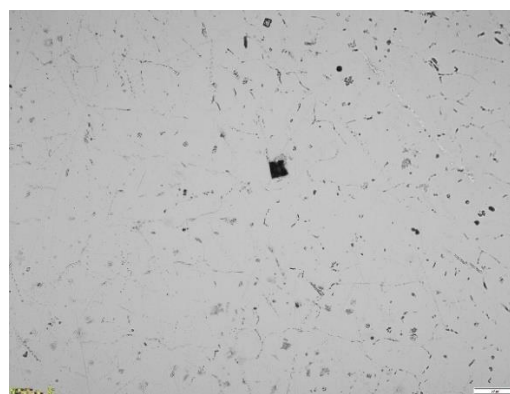
Nume IUPAC	Formula chimică teoretică, [CASRN]	Sistem cristalografic, parametri de rețea. Simbol Pearson, grup spațial, tipul structurii, Z	Conductivitate termică (k.Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Capacitate termică specifică (c _p .J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Coeficientul de expansiune termică liniară (α, 10 ⁻⁶ K ⁻¹)
Diborură de zirconiu	ZrB ₂ [12045-64-6] 112.846	Hexagonal a = 0,3169 nm c = 0,3530 nm hP3, P6/mmm, AlB ₂ type (Z = 1)	57,9	392,54	5,5-8,3

5.1. Duritatea

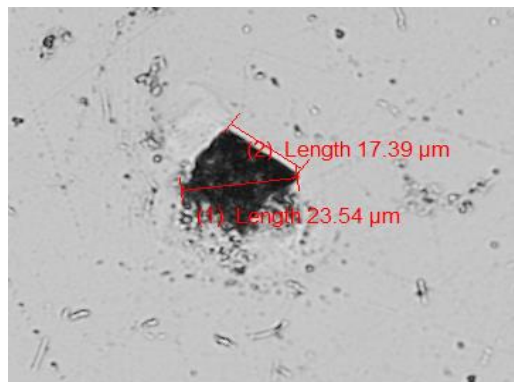
Duritatea a fost determinată folosind un microdurimetru produs de Leco M-400-G, an de fabricație 2004.



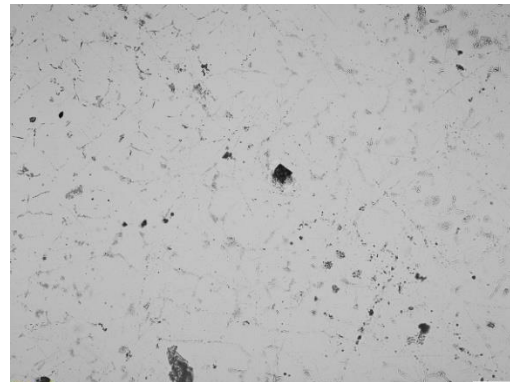
Proba A x200



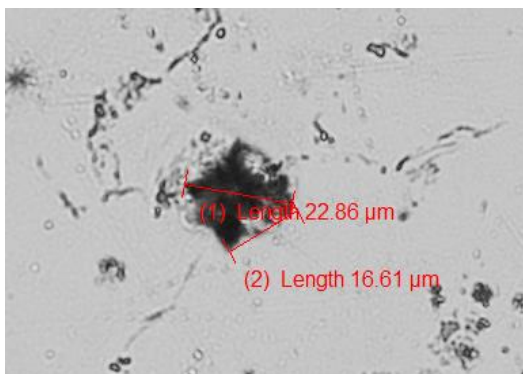
Proba A x200



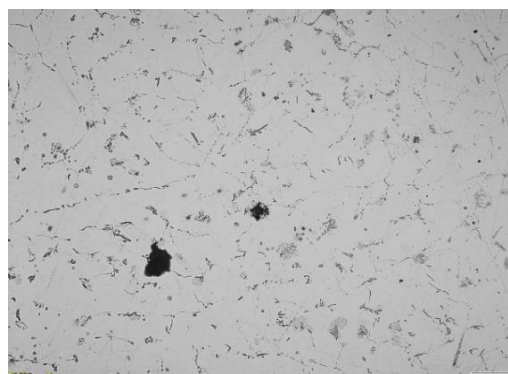
Proba B x200



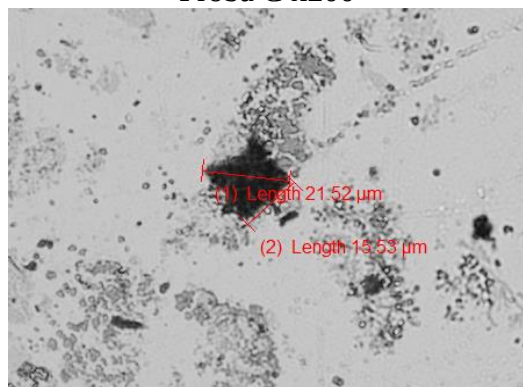
Proba B x200



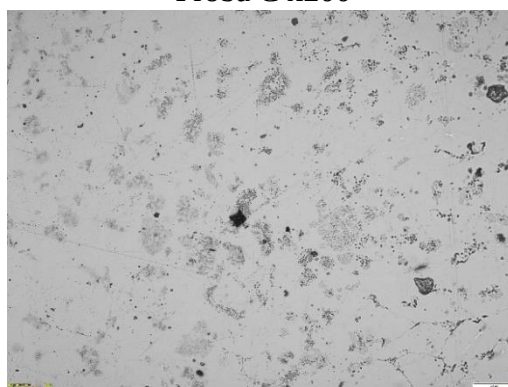
Proba C x200



Proba C x200



Proba D x200



Proba D x200

Figura 5.1. Determinarea dimensiunii cavitațiilor lăuate în urma testelor pentru determinarea microdurității Vickers prin măsurare cu ajutorul microscopiei optice

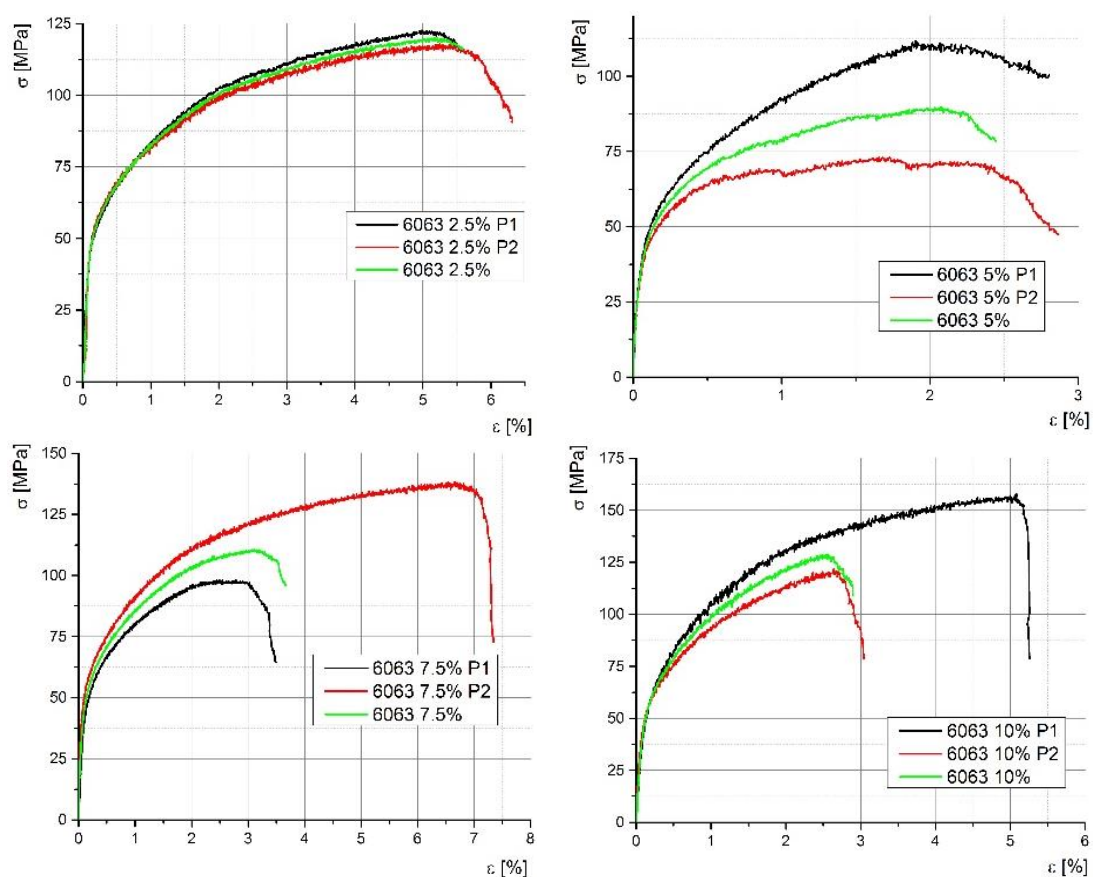
5.2. Rezistența la rupere la tracțiune





Figura 5.2. Probele utilizate pentru determinarea rezistențelor la tracțiune și elongație

Datele pentru rezistența la tracțiune și elongație au fost preluate din rezultatele obținute cu ajutorul aparatului Instron Universal Testing Machine 8872 la temperatura camerei folosind probe cilindrice cu lungime de 15 mm și 5 mm diametru. În medie, au fost utilizate trei probe pentru fiecare test.



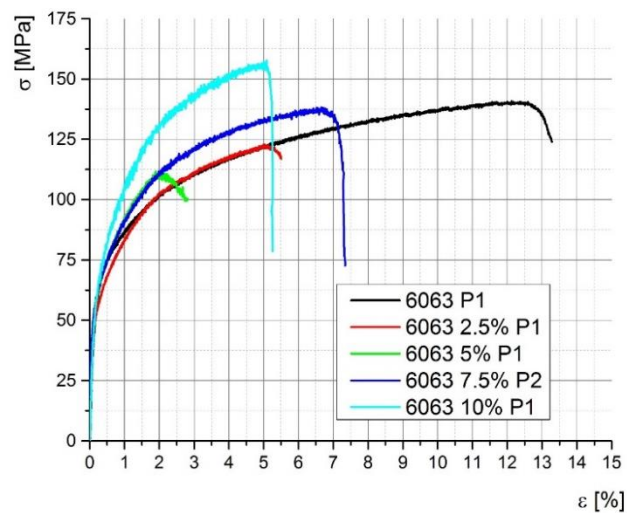
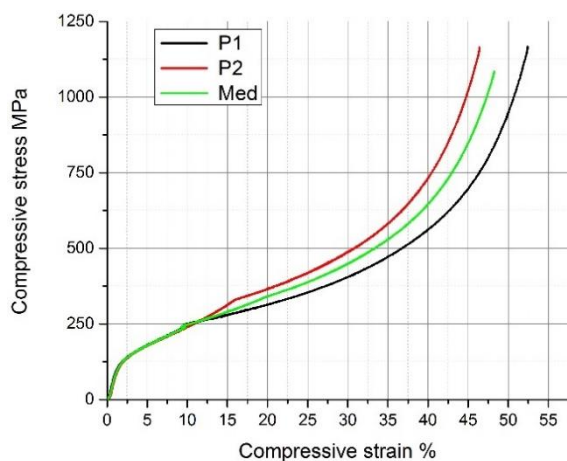
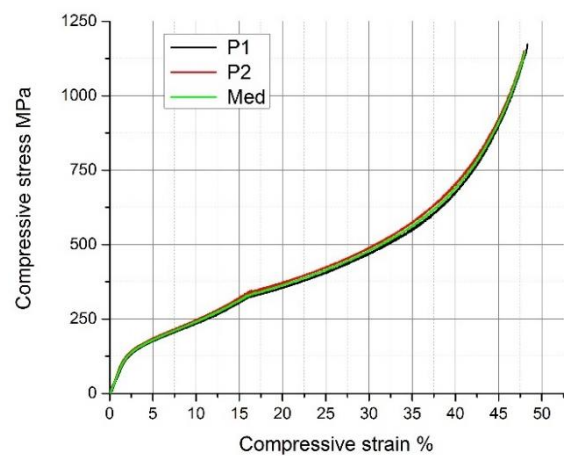


Figura 5.3. Rezultatele încercărilor la tracțiune pentru materialele compozite fabricate

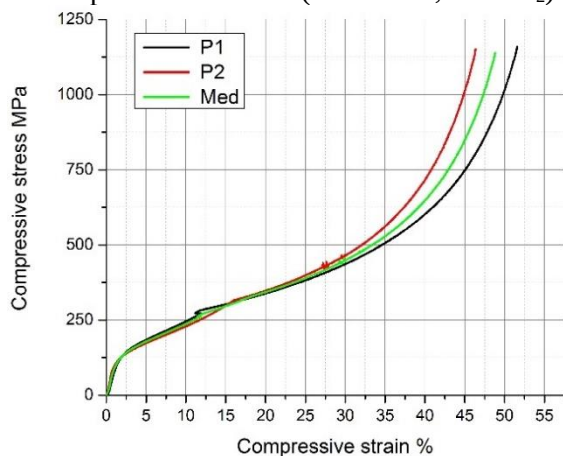
5.3. Rezistența la compresiune



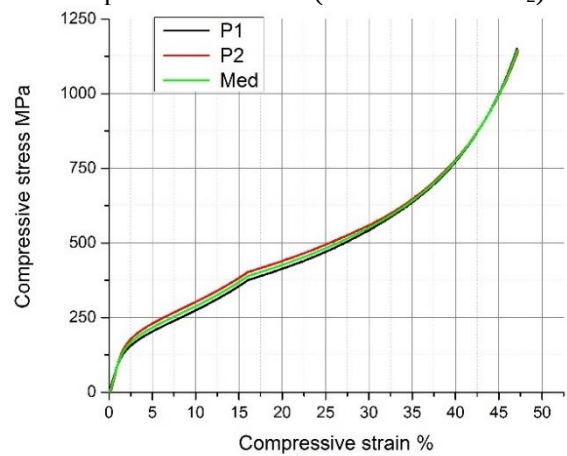
Compresiune Proba A (AA6063/2,5% ZrB₂)



Compresiune Proba B (AA6063/5% ZrB₂)



Compresiune Proba C (AA6063/7,5% ZrB₂)



Compresiune Proba D (AA6063/10% ZrB₂)

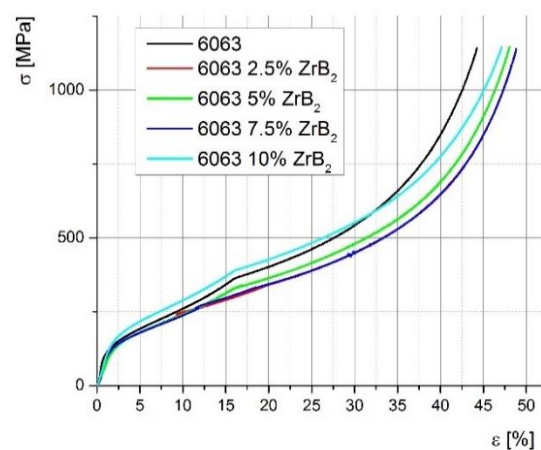


Figura 5.4. Rezultatele testelor la compresiune pentru materialele compozite fabricate

5.4. Studiul fractografiei probelor de compozite turnate

Studiul aprofundat al suprafețelor de rupere s-a realizat prin analiză SEM folosind microscopul HITACHI HD-2300 (microscop cu electron de transmisie de scanare).

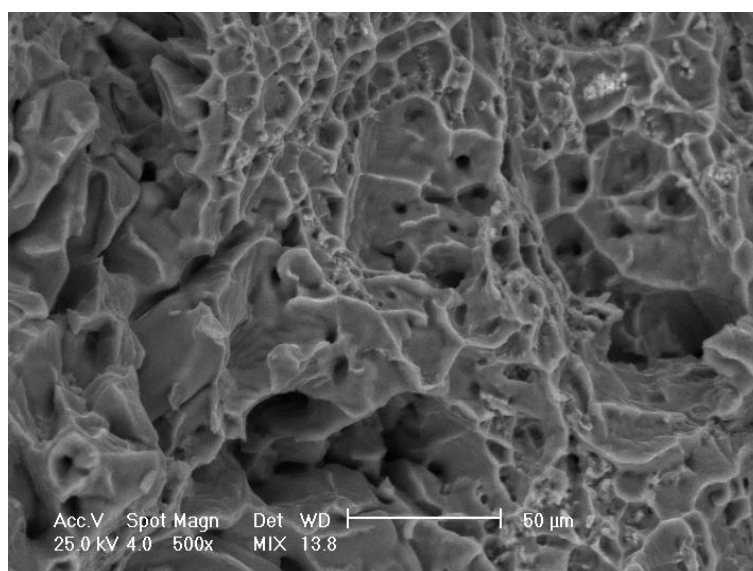


Figura 5.5. SEM în ruptură la compozitul AA6063/2,5% ZrB₂ (Proba A)

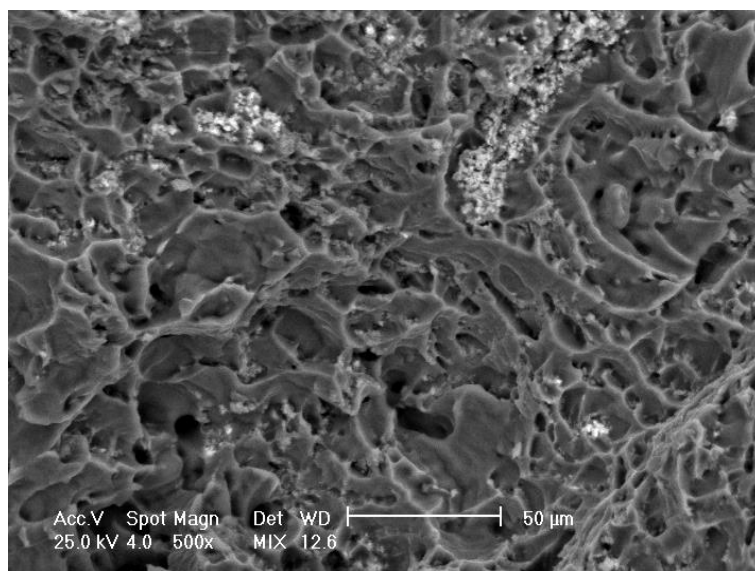


Figura 5.6. SEM în ruptură la compozitul AA6063/5% ZrB₂ (Proba B)

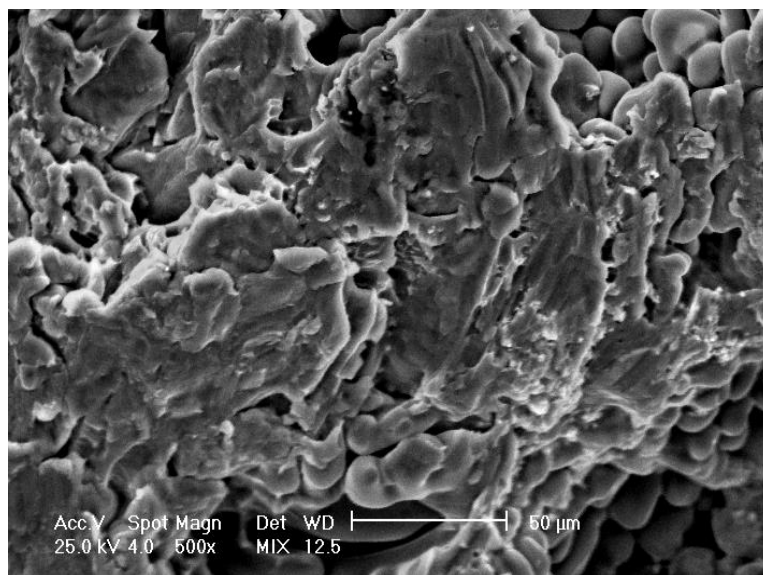


Figura 5.7. SEM în ruptură la compozitul AA6063/7,5% ZrB₂ (Proba C)

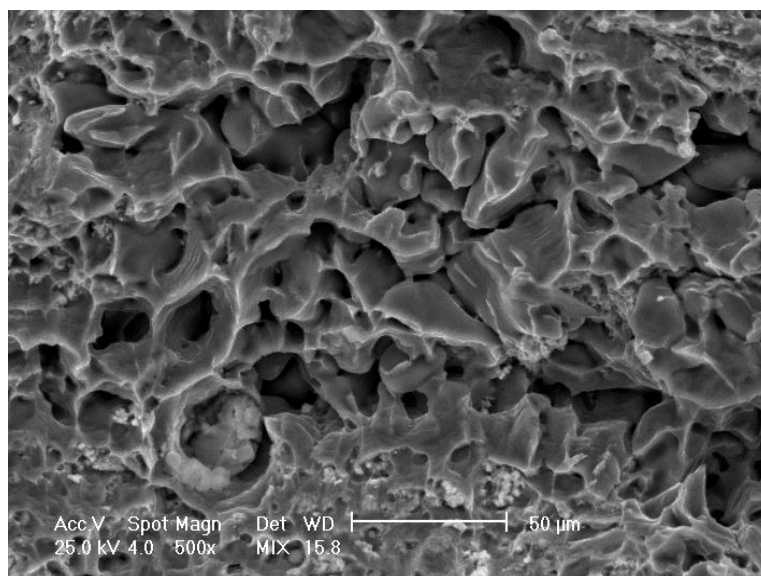


Figura 5.8. SEM în ruptură la compozitul AA6063/10% ZrB₂ (Proba D)

5.5. Coeficientul de dilatare și difuzivitatea compozitelor elaborate

Orice proprietate a unui material studiat într-un interval de temperatură poate fi considerată o proprietate termofizică. Cu toate acestea, în mod tradițional, dilatarea termică, conductivitatea termică și difuzivitatea termică sunt considerate a fi cele mai frecvent întâlnite proprietăți termofizice fundamentale.

A. Dilatare termică

Această metodă are ca scop determinarea coeficientului de dilatare termică liniară (CTE) pentru unele materiale cu valorile coeficienților de dilatare termică liniară mai mare de ± 1 micron / $^{\circ}\text{C}$, utilizând un dilatometru cu componentele din alumina sinterizată de înaltă puritate.

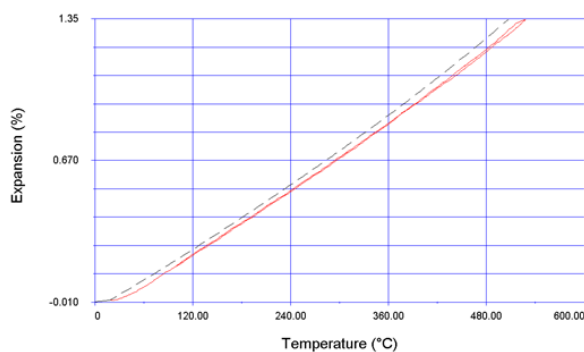
Analiza de determinare a coeficientului de dilatare termică este o metodă termică de urmărire a variabilității dimensionale a unei probe ca funcție de temperatură și timp. Determinarea coeficientului de dilatare termică s-a realizat cu ajutorul dilatometrului termic model Unitherm 1161V (Fig. 5.9).



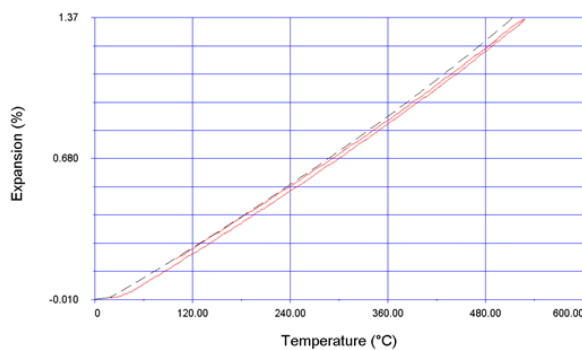
Figura 5.9. Dilatometrul termic vertical, model Unitherm 1161V

Valorile de temperatură între care se realizează această încercare sunt cuprinse în intervalul 20 - 600 $^{\circ}\text{C}$. Această metodă nu se folosește pentru materiale care au coeficienți de dilatare termică mai mici de $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$; sub această valoare se recomandă interferometrul sau alte tehnici capacitive de măsurare.

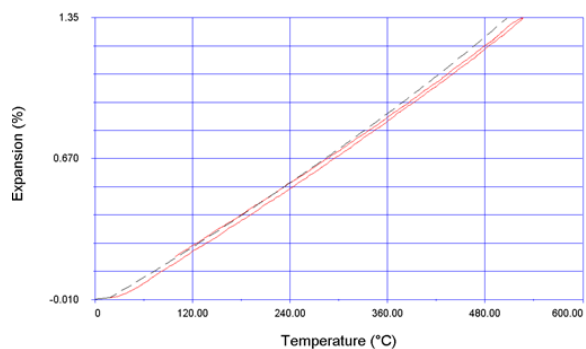
Datele experimentale, respectiv dilatogramele, pentru cele patru probe, prelevate din materialele compozite cu 2,5%, 5,0%, 7,5% și respectiv 10,0% ZrB_2 sunt prezentate în Fig. 5.10.



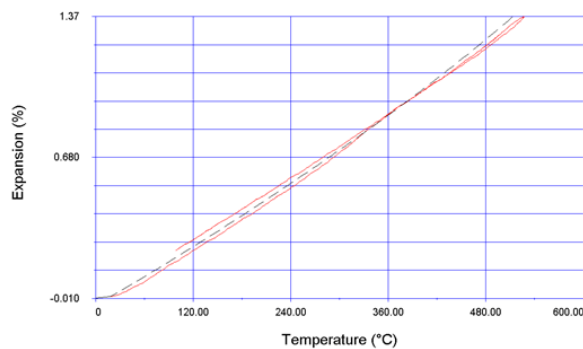
a)



b)



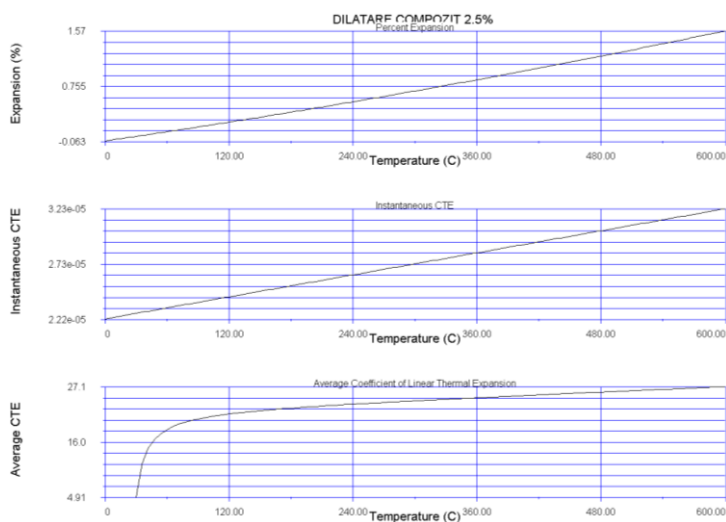
c)



d)

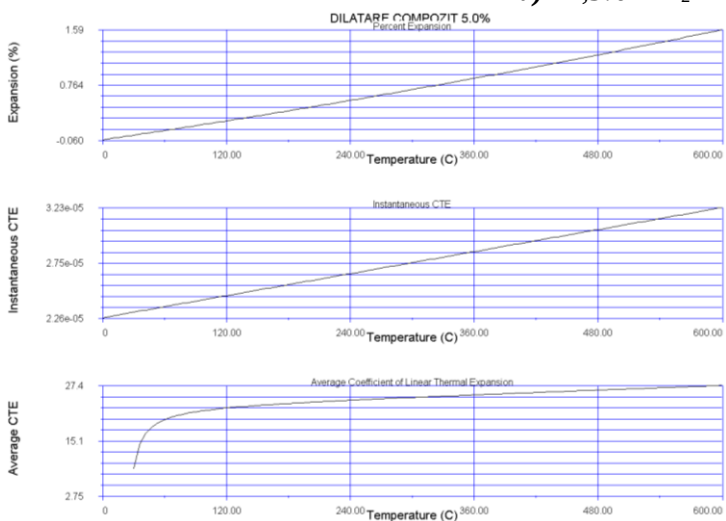
Figura 5.10. Dilatogramele, pentru cele patru probe, prelevate din materialele compozite cu (a) 2,5%, (b) 5,0%, (c) 7,5% și respectiv (d) 10,0% ZrB_2

În Figura 5.11. sunt prezentate rezultatele în format numeric și respectiv grafic ale coeficientului procentual de dilatare termică (E %), a coeficientului instantaneu de dilatare termică (CTE) și respectiv al coeficientului mediu de dilatare termică liniară (A-CTE).



a) 2,5% ZrB_2

Temp. (C)	Expansion (%)	Inst.Alpha (x10-6/C)	Avg. Alpha (x10-6/C)
0	-0.06251	22.220	31.253
100	0.16809	23.899	21.011
200	0.41548	25.579	23.082
300	0.67967	27.258	24.274
400	0.96065	28.938	25.280
500	1.25843	30.618	26.217
600	1.57300	32.297	27.121
700	1.90437	33.977	28.005
800	2.25253	35.656	28.879
900	2.61749	37.336	29.744
1000	2.99925	39.015	30.605
1100	3.39780	40.695	31.461
1200	3.81314	42.374	32.315
1300	4.24528	44.054	33.166
1400	4.69422	45.733	34.016
1500	5.15995	47.413	34.865
1600	5.64247	49.092	35.712
1700	6.14180	50.772	36.558
1800	6.65791	52.451	37.404
1900	7.19082	54.131	38.249
2000	7.74053	55.811	39.094



b) 5,0% ZrB_2

Temp. (C)	Expansion (%)	Inst.Alpha (x10-6/C)	Avg. Alpha (x10-6/C)
0	-0.05976	22.628	29.878
100	0.17457	24.237	21.821
200	0.42498	25.845	23.610
300	0.69148	27.454	24.696
400	0.97406	29.063	25.633
500	1.27274	30.672	26.515
600	1.58750	32.281	27.371
700	1.91835	33.890	28.211
800	2.26529	35.498	29.042
900	2.62832	37.107	29.867
1000	3.00744	38.716	30.688
1100	3.40264	40.325	31.506
1200	3.81394	41.934	32.322
1300	4.24132	43.543	33.135
1400	4.68479	45.151	33.948
1500	5.14435	46.760	34.759
1600	5.61999	48.369	35.570
1700	6.11173	49.978	36.379
1800	6.61955	51.587	37.188
1900	7.14346	53.196	37.997
2000	7.68346	54.804	38.805

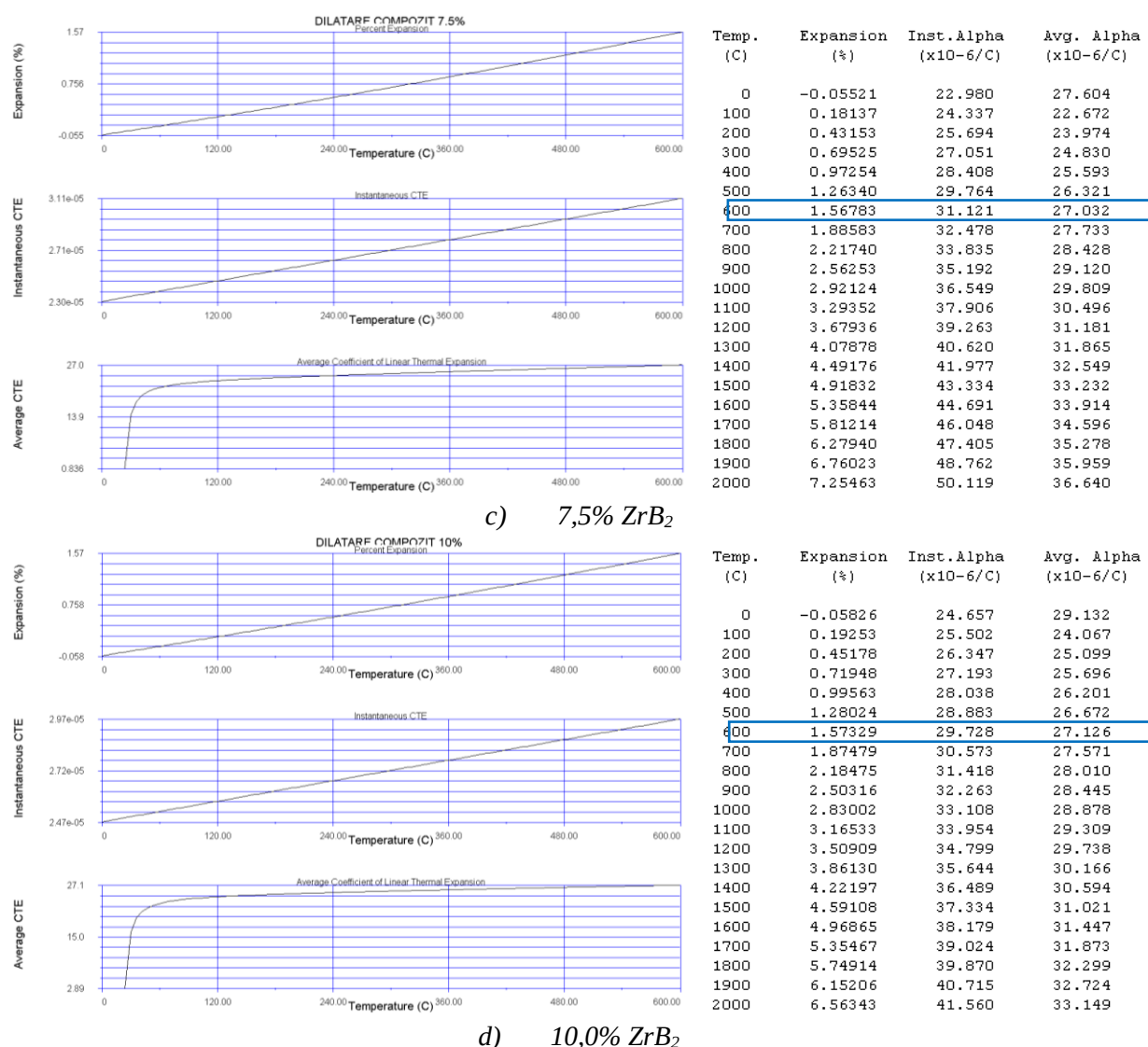


Figura 5.11. Rezultatele în format grafic și respectiv numeric ale coeficientului procentual de dilatare termică (E %), a coeficientului instantaneu de dilatare termică (CTE) și respectiv al coeficientului mediu de dilatare termică liniară (A-CTE), pentru: (a) 2,5%ZrB₂; (b) 5,0%ZrB₂; (c) 7,5%ZrB₂; (d) 10,0%ZrB₂

B. Difuzivitate termică

Difuzivitatea termică este una dintre cele mai importante proprietăți termice în regim tranzitoriu a materialelor. Odată ce difuzivitatea termică este o măsură a vitezei cu care căldura traversează un material, importanța sa este indirect dar se pare liniar legată de viteza lucrurilor ce ne înconjoară.

Datele experimentale de difuzivitate, pentru cele patru probe, prelevate din materialele compozite cu 2,5%, 5,0%, 7,5% și respectiv 10,0% ZrB₂ sunt prezentate în Tabelele 5.2, 5.3, 5.4 și 5.5.

Tabelul 5.2 – Valorile difuzivității termice pentru proba din materialul compozit cu 2,5%ZrB₂

Segment	Temperatura [°C]	α_{mediu} [cm ² /sec]	α_1 [cm ² /sec]	α_2 [cm ² /sec]	α_3 [cm ² /sec]	α_4 [cm ² /sec]	α_5 [cm ² /sec]	α_6 [cm ² /sec]
A	89	0,6993	0,7062	0,6946	0,7113	0,7357	0,5838	0,7643
B	209	0,7671	0,7629	0,7713	0,7552	0,7773	0,7651	0,7708

C	329	0,7613	0,7616	0,7626	0,7598	0,7615	0,7603	0,7621
D	423	0,7362	eroare	eroare	0,7364	eroare	eroare	0,7401
E	529	0,6888	0,7106	0,7125	0,7242	eroare	0,6609	0,6359

Tabelul 5.3 – Valorile difuzivității termice pentru proba din materialul compozit cu **5,0%ZrB₂**

Segment	Temperatura [°C]	α_{mediu} [cm ² /sec]	α_1 [cm ² /sec]	α_2 [cm ² /sec]	α_3 [cm ² /sec]	α_4 [cm ² /sec]	α_5 [cm ² /sec]	α_6 [cm ² /sec]
A	89	0,6999	0,6966	0,7033	0,6965	0,6967	0,7033	0,7032
B	239	0,7725	0,7698	0,7767	0,7750	0,7712	0,7715	0,7710
C	369	0,6899	0,6898	0,6899	0,6897	0,6999	0,6900	eroare
D	427	0,6558	0,6490	0,6558	0,6507	0,6609	0,6558	0,6626
E	485	0,5945	0,5943	0,5842	0,5945	0,6008	0,5944	0,5990

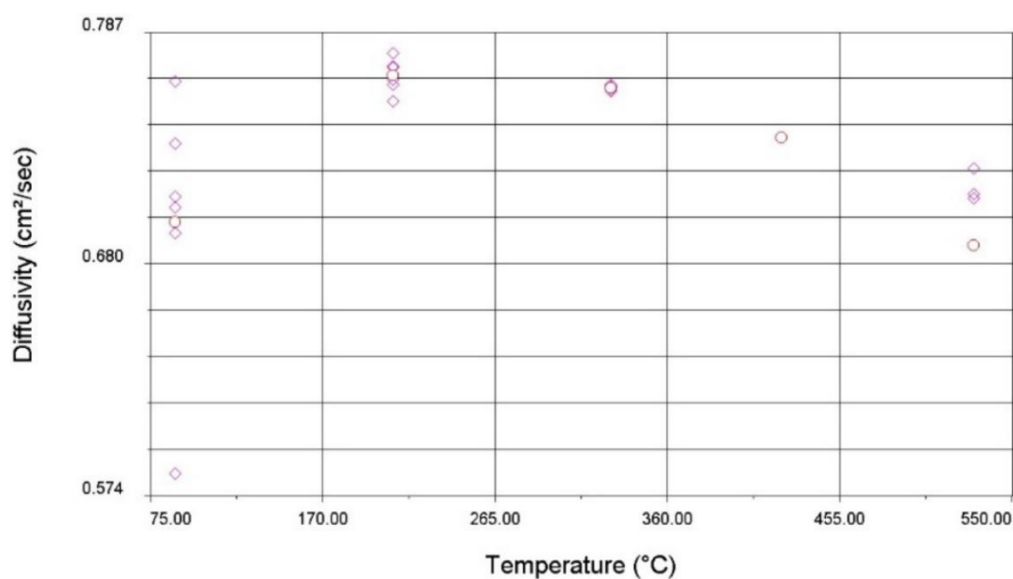
Tabelul 5.4 – Valorile difuzivității termice pentru proba din materialul compozit cu **7,5%ZrB₂**

Segment	Temperatura [°C]	α_{mediu} [cm ² /sec]	α_1 [cm ² /sec]	α_2 [cm ² /sec]	α_3 [cm ² /sec]	α_4 [cm ² /sec]	α_5 [cm ² /sec]	α_6 [cm ² /sec]
A	75	0,7776	0,7776	0,7777	0,7778	0,7776	0,7775	0,7778
B	236	0,7509	0,7446	0,7456	0,7539	0,7549	0,7560	0,7508
C	388	0,7063	0,7146	0,6981	0,7063	eroare	0,7062	eroare
D	465	0,6550	0,6649	0,6650	0,6651	0,6650	0,6648	0,6652
E	531	0,5843	eroare	0,5842	0,5844	0,5843	eroare	eroare

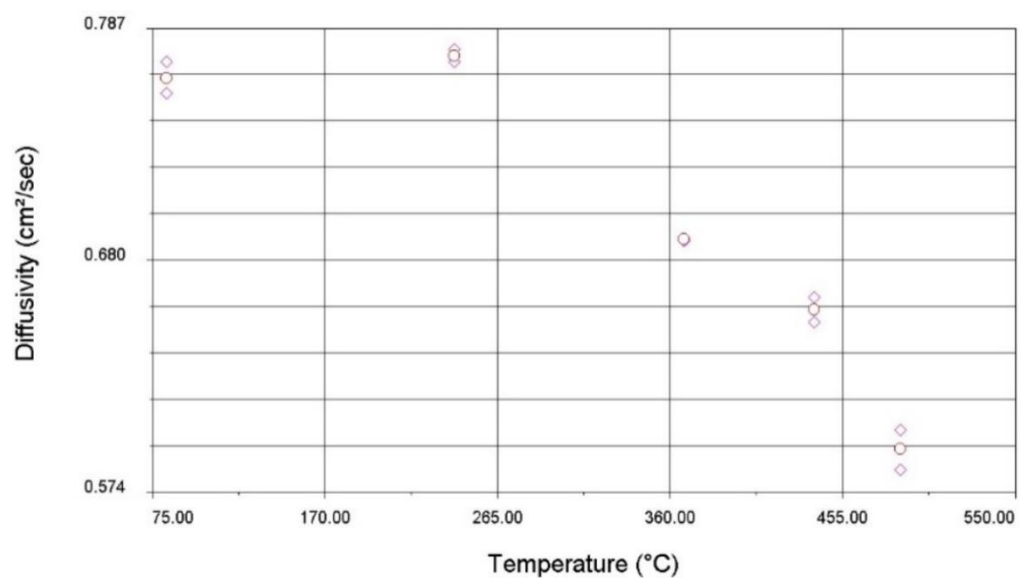
Tabelul 5.5 – Valorile difuzivității termice pentru proba din materialul compozit cu **10,0%ZrB₂**

Segment	Temperatura [°C]	α_{mediu} [cm ² /sec]	α_1 [cm ² /sec]	α_2 [cm ² /sec]	α_3 [cm ² /sec]	α_4 [cm ² /sec]	α_5 [cm ² /sec]	α_6 [cm ² /sec]
A	112	0,7342	0,7187	0,7446	eroare	0,7187	0,7446	0,7446
B	254	0,7728	eroare	0,7725	0,7765	0,7765	0,7693	0,7693
C	398	0,7374	0,7374	0,7417	0,7291	eroare	0,7374	0,7417
D	475	0,6570	eroare	eroare	0,6273	0,6867	0,6867	0,6273
E	530	0,6476	0,6364	0,6365	0,6589	0,6570	0,6484	0,6485

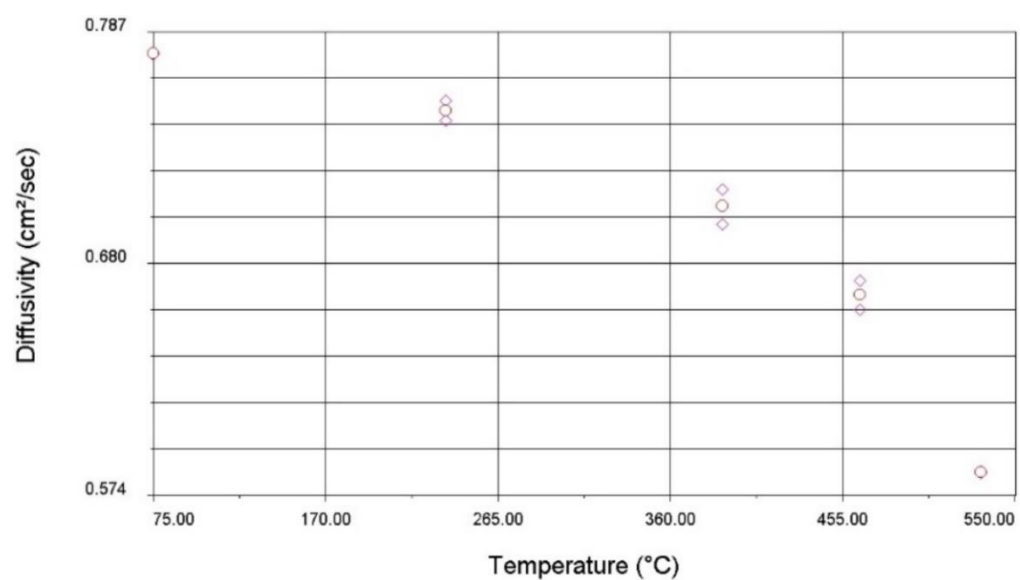
Reprezentarea grafică a difuzivității termice în funcție de temperatură, corespunzătoare valorilor prezentate în Tabelele 5.6, 5.7, 5.8 și 5.9, este redată în Fig. 5.12.



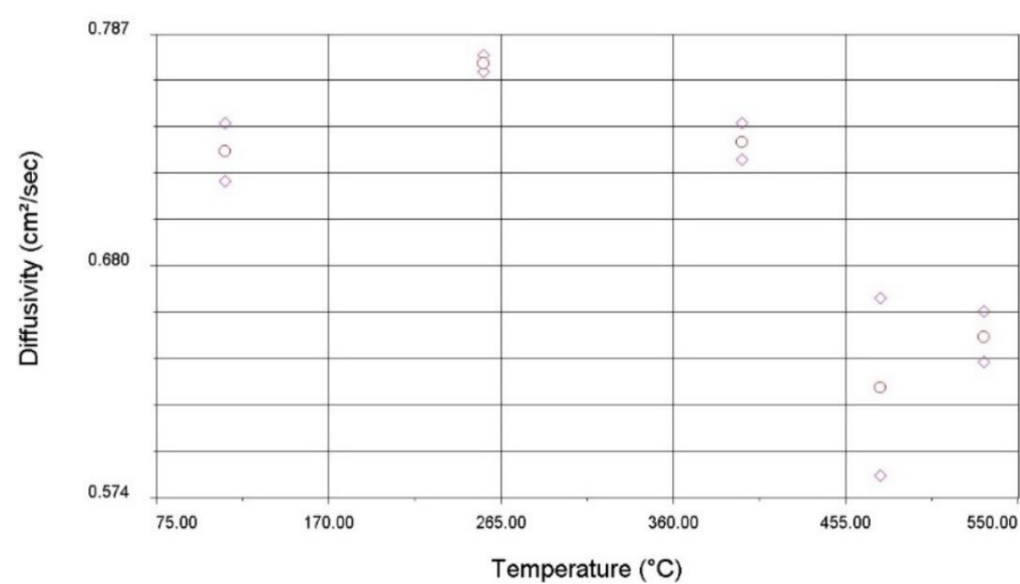
(a) – 2,5%ZrB₂



(b) – 5,0%ZrB₂



(c) – 7,5%ZrB₂



(d) – 10%ZrB₂

Figura 5.12 - Reprezentarea grafică a difuzivității termice în funcție de temperatură, corespunzătoare valorilor prezentate în Tabelele 5.1 (a), 5.2 (b), 5.3 (c) și 5.4 (d).

Pentru verificarea corectitudinii rezultatelor obținute, a fost testat și un material de referință, respectiv un grafit compozit (Thermal Graphite-TG); valorile tabelate ale difuzivității termice, precum și reprezentarea grafică, sunt prezentate în Tabelul 5.6, respectiv Fig. 5.13.

Tabelul 5.6 – Valorile difuzivității termice pentru proba etalon din grafit compozit (**Thermal Graphite-TG**), măsurate și comparate cu valorile din Buletinul de Conformitate

Segment	Temperatura [°C]	α_{mediu} [cm ² /sec]	α_1 [cm ² /sec]	α_2 [cm ² /sec]	α_3 [cm ² /sec]	α_4 [cm ² /sec]	α_5 [cm ² /sec]	α_6 [cm ² /sec]
A	90	0,4300	0,4277	0,4212	0,4236	0,4558	0,4355	0,4164
TG(etalon)	100	0,4440						
B	210	0,3272	0,3283	0,3282	0,3222	0,3306	0,3250	0,3286
TG(etalon)	200	0,3540						
C	329	0,2600	0,2664	0,2604	0,2604	0,2600	0,2553	0,2573
TG(etalon)	300	0,2880						
D	424	0,2256	0,2321	0,2257	0,2254	0,2251	0,2223	0,2229
TG(etalon)	400	0,2430						
E	529	0,1973	0,1980	0,1986	0,1983	0,1979	0,1975	0,1936
TG(etalon)	500	0,212						

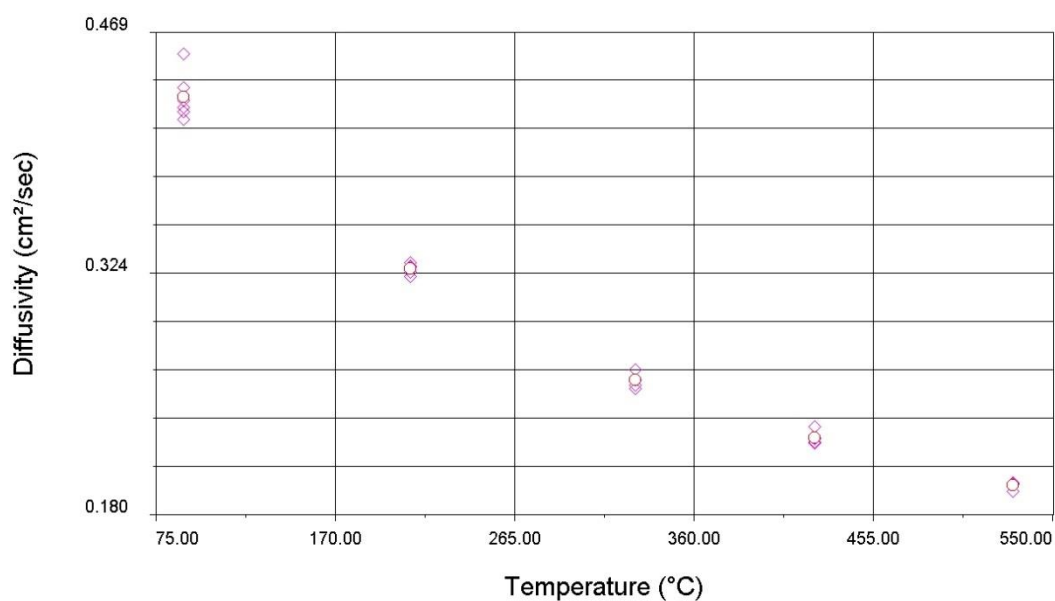


Figura 5.13 - Reprezentarea grafică a difuzivității termice în funcție de temperatură, corespunzătoare valorilor prezentate în Tabelul 5.5

CAPITOLUL 6. Sinteza principalelor contribuții științifice și tehnice ale autorului

Creșterea cerinței materialelor performante, cu densitate mică în industria aeronautică și industria de automobile fac materialele compozite cu matrice de aluminiu (AMCS) drept un candidat principal pentru o serie de aplicații.

Astfel un număr mare de compozite AMCS, înlocuiesc aliajele de aluminiu convenționale datorită combinării unor proprietăți ca: rezistență mare la uzură, coeficient de dilatare termică mică și un raport rezistență/%masice mare. Ca materiale de armare (ranforsare) se utilizează în special particule de grafit, carburi (SiC), oxizi (Al_2O_3), nitruri.

Dintre diferite materiale ceramice de ranforsare, am ales borura de zirconiu (ZrB_2) întrucât are temperatură mare de topire, duritate mare, densitate ridicată (2g/cm^3), coeficient de dilatare termică mare ($6,88 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), inerție termică, conductivitate electrică mare, inerție chimică ridicată.

Compozitele AMCS pot fi produse fie în stare solidă fie în stare lichidă. Dintre cele două categorii de procese am ales procedeul în stare lichidă. Acest procedeu poate fi “ex-situ” sau “in-situ”.

Pentru producerea compozitelor AA6063/ ZrB_2 am ales procedeul in-situ. În timp ce procedeul “ex-situ” presupune amestecarea particulelor în topitură, procedeul „in-situ” constă în reacții chimice între elemente sau între elemente sau compuși cu obținerea particulelor de ranforsare direct în topitură.

Meritul procedeuului „in-situ” de formare a ZrB_2 în topitura de aliaj de aluminiu este că generează particule ceramice fine de ZrB_2 și Al_3Zr , o legătură interfacială foarte bună între matrice și particulele formate prin reacția dintre K_2ZrF_6 , KBF_4 și Al, iar particulele de ZrB_2 măresc ductilitatea la finisarea granulației produselor turnate.

CAPITOLUL 7. 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 și de elementele de ranforsare.
- Studiu documentar privind structura și proprietățile materialelor compozite în comparație cu structura și proprietățile materialelor metalice clasice.
- Studiul termodinamicii fenomenelor care au loc în sistemul AA6063 - K_2ZrF_6 - KBF_4 - Na_3AlF_6 în cursul reacției aluminotermice, la diferite concentrații.
- Caracterizarea microstructurală a materialelor compozite AA6063/ ZrB_2 , prin microscopie optică și electronică (SEM, TEM și HRTEM).
- Caracterizarea compozitelor obținute in-situ prin difracție de raze X (XRD) și spectroscopie cu dispersie energetică (EDS) pentru diferite faze formate.
- Analiza TEM a compusului ZrB_2 pentru examinarea structurii, compoziției și proprietăților în detaliu.
- Microduritatea Vickers în diferite zone ale materialelor compozite ranforsate cu particule ceramice de ZrB_2 .
- Influența ZrB_2 asupra ruperii compozitelor.
- Analiza distribuției granulometrice în funcție de volum pentru diferite concentrații de particule de ranforsare, rezultate în urma reacțiilor din sistemul AA6063 - K_2ZrF_6 - KBF_4 - Na_3AlF_6 .
- Microduritatea Vickers în diferite zone ale materialelor cu gradient funcțional ranforsate cu particule ceramice ZrB_2 .
- Analiza comparativă a coeficienților de dilatare în funcție de concentrațiile de elemente de ranforsare obținute in-situ.
- Analiza comparativă a difuzivității materialelor compozite AA6063 / ZrB_2 , în funcție de concentrațiile de elemente de ranforsare obținute in-situ.

Direcții viitoare de cercetare

1. Analiza comportării fizico-mecanice a materialelor compozite ranforsate cu diferite boruri (ZrB_2 , TiB_2 , VB_2 etc.) și 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.
3. Obținerea unor materiale cu gradient funcțional folosind ca materiale de pornire compozitele AA6063 / ZrB_2 .

Bibliografie

- [1] K. U. Kainer, „Metal Matrix Composites Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering,” în *Basics of Metal Matrix Composites*, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [2] B. Singh, H. Lal, G. Singh și P. Singh, „EFFECT ON PROPERTIES OF ALUMINUM BY ADDING ALUMINA SLAG AS A STRENGTHENER,” *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*, vol. 2, nr. 3, pp. 96 - 100, 2013.
- [3] The Material And Process Requirements In Disc Brake Engineering Essay, „UKEssays,” November 2018. [Interactiv]. Available: <https://www.ukessays.com/essays/engineering/the-material-and-process-requirements-in-disc-brake-engineering-essay.php>.
- [4] T. Sornakumar și K. Marimuthu, „Machining studies of die cast aluminum alloy-silicon carbide composites,” *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 17, pp. 648-653, 2010.
- [5] M. Vinayagam, R. K. și M. Ravichandran, „Synthesis, characterization and properties of stir cast AA6351-aluminium nitride (AlN) composites,” *Journal of Materials Research*, vol. 31, pp. 1-8, 2016.
- [6] X.-H. Chen și H. Yan, „Fabrication of nanosized Al₂O₃ reinforced aluminum matrix composites by subtype multifrequency ultrasonic vibration,” *Journal of Materials Research*, vol. 30, pp. 2197-2209, 2015.
- [7] V. Mohanavel, S. S. Kumar, T. Sathish și K. Anand, „Effect of ZrB₂ content on mechanical and microstructural characterization of AA6063 aluminum matrix composites,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, nr. 5, pp. 13601-13605, 2018.
- [8] B. Cantor, F. Dunne și I. Stone, *Metal and Ceramic Matrix Composites*, London: Institute of Physics Publishing, 2004.
- [9] A. K. Sharma, R. Bhandari, A. Aherwar, R. Rimašauskienė și C. Pinca-Bretotean, „A study of advancement in application opportunities of aluminum metal matrix composites,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 26, nr. 2, pp. 2419-2424, 2020.
- [10] M. Surappa, „Aluminium Matrix Composites: Challenges and Opportunities,” *Sadhana*, vol. 28, pp. 319-334, 2003.
- [11] W. D. C. Jr. și D. G. Rethwish, „Chapter 16. Composites,” în *Materials Science and Engineering An Introduction*, Wiley, 2006, pp. 577-617.
- [12] V. K. Balla, K. H. Kate, J. Satyavolu, P. Singh și J. G. D. Tadimeti, „Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 174, 2019.
- [13] N. Chawla și K. K. Chawla, *Metal Matrix Composites*, New York: Springer, 2013.

- [14] Y. Nishida, Introduction to Metal Matrix Composites. Fabrication and Recycling.
- [15] A. M. A. N. Subra Suresh, „Fundamentals of Metal Matrix Composites,” Stoneham, Butterworth-Heinemann, 1993.
- [16] M. Zabihi, M. R. Toroghinejad și A. Shafyei, „Application of powder metallurgy and hot rolling processes for manufacturing aluminum/alumina composite strips,” *Materials Science & Engineering A*, nr. 560, pp. 567 - 574, 2013.
- [17] A. & M. D. Bhowmik, „A Comprehensive Study of an Aluminum Alloy AL-5052,” *Advance Physics Letter* , vol. 3, nr. 1, pp. 20 - 22, 2018.
- [18] O. Khayal, „MANUFACTURING AND PROCESSING OF COMPOSITE MATERIALS,” Nile Valley University, 2019.
- [19] O. M. E. S. Khayal, „LECTURE NOTES ON MANUFACTURING AND PROCESSING OF COMPOSITE MATERIALS,” Nile Valley University, 2017.
- [20] M. Solari și H. Biloni, „Microsegregation in cellular and cellular dendritic growth,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 49, nr. 3, pp. 451-457, 1980.
- [21] W. Gao, S.-D. Feng, S.-L. Zhang, L. Qi și R.-P. Liu, „Relationship between Voronoi entropy and the viscosity of Zr36Cu64 alloy melt based on molecular dynamics,” *Chinese Physics B*, vol. 24, nr. 12, 2015.
- [22] S.-J. Park și M.-K. Seo, „Types of Composites,” în *Interface Science and Composites*, Interface Science and Technology, Elsevier, 2011, pp. 501 - 629.
- [23] Y. & I. Nishida, Norihisa și Y. Kuramasu, „Recycling of aluminum matrix composites,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30, pp. 839-844, 1999.
- [24] N. Chawla și K. K. Chawla, „Interface,” în *Metal Matrix Composites*, New York, NY, Springer New York, 2013, pp. 99 - 119.
- [25] J. W. KANG, O. H. KWON și Y. S. YUN, „The investigation of the elastic-plastic behavior using the property gradient of the interfacial region in fiber reinforced MMC,” *International Journal of Modern Physics B*, vol. 20, nr. 15, 2010.
- [26] O. M. Alzouma, M.-A. Azman, D.-L. Yung, V. Fridrici și P. Kapsa, „Influence of different reinforcing particles on the scratch resistance and microstructure of different WC–Ni composites,” *Wear*, Vol. %1 din %2352-353, pp. 130-135, 2016.
- [27] N. Souissi, S. Souissi, C. Le Niniven, M. Amar, C. Bradai și F. Elhalouani, „Optimization of Squeeze Casting Parameters for 2017 A Wrought Al Alloy Using Taguchi Method,” *Metals - Open Access Metallurgy Journal*, vol. 4, nr. 2, pp. 141 - 154, 2014.
- [28] G. U. Umbelino, J. J. F. d. Silva și G. B. P. Ferreira, „Effect of the Additives of Nanosized Nb and Ta Carbides on Microstructure and Properties of Sintered Stainless Steel,” în *Sintering – Methods and Products*, Federal University of Rio Grande do Norte Brazil, 2017.

- [29] F. A. Giroto, A. P. Majidi și T. W. Chou, „Metal Matrix Composites,” *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (Third Edition), 2003, pp. 485-493.
- [30] U.S. Congress, Office of Technology Assessment, *Advanced Materials by Design*, Washington, DC: U.S: Government Printing Office, June 1988.
- [31] G. Manohar, A. Dey, K. M. Pandey și S. R. Maity, „Fabrication of metal matrix composites by powder metallurgy: A review,” *International Conference on Electrical, Electronics, Materials and Applied Science*, vol. 1952, nr. 1, 2018.
- [32] Ö. Balcı, D. Ağaoğulları, H. Gökçe, İ. Duman și L. Öveçoğlu, „Influence of TiB₂ particle size on the microstructure and properties of Al matrix composites prepared via mechanical alloying and pressureless sintering,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 586, pp. 78-84, 2014.
- [33] Zhu Rui, Yutao Zhao, Songli Zhang, Zhihong Jia, “In situ fabrication and microstructure of ZrB₂ particles reinforced aluminum matrix composites”, *Advanced Materials Research*, ISSN 1662-8985, Vols. 476-478, pp. 122-125, Trans Tech Publications, Switzerland, 2012
- [34] M. Velashjerdi, H. Sarpoolaky, A. Mirhabibi, „Novel synthesis of ZrB₂ powder by low temperature direct molten salt reaction”, *Ceramics International*, Volume 41, Issue 10, Part A, December 2015, Pages 12554-12559
- [35] I. Dinaharan, G. Ashok Kumar, S.J. Vijay, N. Murugan, „Development of Al₃Ti and Al₃Zr intermetallic particulate reinforced aluminum alloy AA6061 in situ composites using friction stir processing”, *Materials and Design*, Volume 63, November 2014, Pages 213-222
- [36] Xizhou Kai, Yutao Zhao, Andong Wang, Chunmei Wang, Zemin Mao, „Hot deformation behavior of in situ nano ZrB₂ reinforced 2024Al matrix composite”, *Composites Science and Technology* 116, (2015), 1 - 8
- [37] M. Velashjerdi, H. Sarpoolaky, A. Mirhabibi, „The effect of different molten salt composition on morphology and purity of the ZrB₂ powder obtained via direct molten salt reaction method”, *Journal of Advanced Materials and Processing*, Vol. 3, nr. 3, 2015, pp. 25-34
- [38] Gaurav Gautam, Narendra Kumar, Anita Mohan, Sunil Mohan, R.K. Gautam, „Synthesis and tribological properties of AA5052 base in situ composites”, *Proceeding of Malaysian International Tribology Conference*, 2015, November, pp. 117-119
- [39] Narendra Kumar, Rakesh Kumar Gautam, Sunil Mohan, „In-situ development of ZrB₂ particles and their effect on microstructure and mechanical properties of AA5052 metal-matrix composites”, *Materials and Design*, Volume 80, 5 September 2015, Pages 129-136
- [40] Kangle Tian, Yutao Zhao, Lei Jiao, Songli Zhang, Zhenya Zhang, Xiuchuan Wu, „Effects of in situ generated ZrB₂ nano-particles on microstructure and tensile properties of 2024Al matrix composites”, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 594, 5 May 2014, Pages 1-6
- [41] N. Mathan Kumar, S. Senthil Kumaran, L. A. Kumaraswamidhas, „An investigation of mechanical properties and corrosion resistance of Al2618 alloy reinforced with Si₃N₄, AlN and ZrB₂ composites”, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 652, 15 December 2015, Pages 244-249

- [42] V. Mohanavel, M. Naveen Kumar, K. Mageshkumar, C. Jayasekar, N. Dineshbabu, S. Udishkumar, „Mechanical behavior of in situ ZrB_2 /AA2014 composite produced by the exothermic salt-metal reaction technique”, *Materials Today Proceedings*, Volume 4, Issue 2, Part A, 2017, Pages 3215-3221
- [43] Song-Li Zhang, Yu-Tao Zhao, Gang Chen, Xiao-Nong Cheng, Xiao-Yang Huo, „Fabrication and dry sliding wear behavior of in situ $\text{Al-K}_2\text{ZrF}_6\text{-KBF}_4$ composites reinforced by Al_3Zr and ZrB_2 particles”, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 450, Issues 1–2, 14 February 2008, Pages 185-192
- [44] G. Naveen Kumar, R. Narayanasamy, S. Natarajan, S. P. Kumaresh Babu, K. Sivaprasad, S. Sivasankaran, „Dry sliding wear behaviour of AA 6351- ZrB_2 in situ composite at room temperature”, *Materials and Design*, Volume 31, Issue 3, March 2010, Pages 1526-1532
- [45] Yutao Zhao, Songli Zhang, Gang Chen, Xiaonong Cheng, „Effects of molten temperature on the morphologies of in situ Al_3Zr and ZrB_2 particles and wear properties of $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{ZrB}_2)/\text{Al}$ composites”, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 457, Issues 1–2, 25 May 2007, Pages 156-161
- [46] Songli Zhang, Yutao Zhao, Gang Chen, Xiaonong Cheng, „Microstructures and dry sliding wear properties of in situ $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{ZrB}_2)/\text{Al}$ composites”, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 184, Issues 1–3, 12 April 2007, Pages 201-208
- [47] J. David Raja Selvam, I. Dinaharan, „In situ formation of ZrB_2 particulates and their influence on microstructure and tensile behavior of AA7075 aluminum matrix composites”, *Engineering Science and Technology*, an International Journal, Volume 20, Issue 1, February 2017, Pages 187-196
- [48] Gaurav Gautam, Anita Mohan, „Effect of ZrB_2 particles on the microstructure and mechanical properties of hybrid $(\text{ZrB}_2 + \text{Al}_3\text{Zr})/\text{AA5052}$ in situ composites”, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 649, 15 November 2015, Pages 174-183
- [49] R. Vasanth Kumar, R. Keshavamurthy, Chandra S. Perugu, Praveennath G. Koppad, Mohammad Alipour, „Influence of hot rolling on microstructure and mechanical behaviour of Al6061-ZrB_2 in-situ metal matrix composites”, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 738, 19 December 2018, Pages 344-352
- [50] J. Jenix Rino, S. Balasivanandha Prabu, R. Paskaramoorthy, „Comparison of thermal and mechanical properties of $\text{Al-5wt.\%TiB}_2$ and $\text{Al-5wt.\%ZrB}_2$ composites processed through salt-melt reaction route”, *Materials Today: Proceedings*, Volume 4, Issue 8, 2017, Pages 8739-8750
- [51] J. B. Fogagnolo, M. H. Robert, E. M. Ruiz-Navas, J. M. Torralba, „6061 Al reinforced with zirconium diboride particles processed by conventional powder metallurgy and mechanical alloying”, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 127 – 132
- [52] I. Dinaharan, N. Murugan, Siva Parameswaran, „Influence of in situ formed ZrB_2 particles on microstructure and mechanical properties of AA6061 metal matrix composites”, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 528, Issue 18, 15 July 2011, Pages 5733-5740
- [53] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy și J. A. Zaykoski, „Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 90, 2007, pp. 1347–1364.

- [54] B. Post, F. W. Glaser și D. Moskowitz, „Structural Transition Metal Diborides”, *Acta. Metal.*, Vol. 2, 1954, pp. 20-25.
- [55] J. K. Sonber, A. K. Suri, „Synthesis and Consolidation of Zirconium Diboride : review”, *Adv. App. Ceram*, Vol. 110, 2011, pp. 321–334.
- [56] M. Jalaly, M. Tamizifar, M. S. Bafghi și F. J. Gotor, „Mechanochemical synthesis of ZrB₂-SiC- ZrC nanocomposite powder by metallothermic reduction of zircon”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 581, 2013, pp. 782–787.
- [57] S. Motojima, K. Funahashi și K. Kurosawa, „ZrB₂ coated on copper plate by chemical vapour deposition and its corrosion and oxidation stabilities”, *Thin Solid Films*, Vol. 189, 1990, pp. 73–79.
- [58] B. Yang, J. Li, B. Zhao, Y. Hu, T. Wang, D. Sun, R. Li, S. Yin, Z. Feng, Q. Tang și T. Sato, „Synthesis of hexagonal-prism-like ZrB₂ by a sol – gel route”, *Powder Technol.*, Vol. 256, 2014, pp. 522–528.
- [59] S. E. Kravchenko, V. I. Torbov și S. P. Shilkin, „Nanosized zirconium diboride: Synthesis and properties”, *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 56, 2011. pp. 506–509.
- [60] T. Y. Kosolapova, T. I. Serebryakova, I. Popova și V. I. Babich, „Impurities in ZrB₂ Prepared by Different Methods”, *J. Less. Com. Metal*, Vol. 7, 1979, pp. 303–307.
- [61] P. Afanasiev, C. Geantet și C. Geantet, „Synthesis of Solid Materials in Molten Nitrates”, *Cord. Chem. Rev*, Vol. 180, 1998, pp. 1725– 1752.
- [62] B. Roy, S. P. Ahrenkiel și P. A. Fuierer, „Controlling the Size and Morphology of TiO₂ Powder by Molten and Solid Salt Synthesis”, *J.Am. Ceram. Soc.*, Vol. 91, 2008, pp. 2455–2463.
- [63] S. Zhang, M. Khangkhamano, H. Zhang și H. A. Yeprem, „Novel Synthesis of ZrB₂ Powder via Molten – Salt - Mediated Magnesiothermic Reduction”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 97, 2014, pp. 1686–1688.
- [64] M. Velashjerdi, H. Sarpoolaky și A. R. Mirhabibi, Novel synthesis of ZrB₂ powder by low temperature direct molten salt reaction, *Ceram. Iner*, Accepted manuscript.
- [65] Y. Zhao, S. Zhang, G. Chen, and X. Cheng, „Effects of Molten Temperature on the Morphologies of in Situ Al₃Zr and ZrB₂ Particles and Wear Properties of (Al₃Zr + ZrB₂)/Al Composites”, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 457, 2007, pp. 156–161.
- [66] Degang Zhao, Xiangfa Liu, Yuxian Liu, Xiufang Bian, *Journal of Materials Science* 40 (2005) 4365-4368.
- [67] I. Barin and O. Knache, “Thermochemical Properties of Inorganic Substances”, Springer, Berlin, New York, 1973, p.792.
- [68] Songli Zhang, Yutao Zhao, Gang Chen, Xiaonong Cheng, *Journal of Materials Processing Technology* 184 (2007) 201-208.
- [69] Xunyin Zhang, Guirong Li, Tingwang Zhang, Lei Cao, Hongming Wang, Jun-Jie Wang, Kai-Xuan Gu, Hong Zhang, Xiao-Jing Xu, *Applied Mechanics and Materials* Vols. 217-219 (2012) pp 114-118.

- [70] Bekir Sadik Unlum and Enver Atik, *Mat. Design*, vol. 30, (2009), p. 1381.
- [71] Zhu Rui, Yu Tao Zhao, Song Li Zhang, Zhi Hong Jia, *Advanced Materials Research (Volumes 476-478)* 2012, p. 122-125, Trans. Tech. Publications, Switzerland.
- [72] Kangle Tian, Yutao Zhao, Lei Jiao, Songli Zhang, Zhenya Zhang, Xiuchuan Wu, *Journal of Alloys and Compounds* 594 (2014) 1-6.
- [73] Xizhou Kai, Yutao Zhao, Andong Wang, Chunmei Wang, Zemin Mao, *Composites Science and Technology* 116 (2015) 1-8.
- [74] Narendra Kumar, Rakesh Kumar Gautam, Sunil Mohan, *Materials and Design* 80 (2015) 129-136.
- [75] Gaurav Gautam, Anita Mohan, *Journal of Alloys and Compounds* 649 (2015) 174-183.
- [76] V.M. Sreekumar and D.G. Eskin, *JOM*, Vol. 68, No. 12, 2016.
- [77] J. David Raja Selvam, I. Dinaharan, *Engineering Science and Technology* 20 (2017) 187-196.
- [78] Rui Yang, Zhenya Zhang, Yutao Zhao, Gang Chen, Manping Liu, Lei Jiao, Ling Chen, *Materials Characterization* 112 (2016) 51-59.
- [79] V. Mohanavela, M. Naveen Kumara, K. Mageshkumara, C. Jayasekara, N. Dineshbabua, S. Udishkumar, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 3215-3221.
- [80] Manea, Ciprian Alexandru; Csaki, Ioana; Geambazu, Laura Elena; Miculescu, Florin; Petrescu, Mircea Ionut; Fanicchia, Francesco; Sohaciu, Mirela; Roşu, Lucian: HfNbTaTiZr HIGH ENTROPY ALLOY PROCESSED BY MECHANICAL ALLOYING, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol.81, Iss. 3, Pag. 201-208, 2020, ISI, WOS:000487215400020.
- [81] Buţu Mihai, Moldovan Petru, Roşu Lucian, Stăncel Constantin, Ogica Cătălin, Buţu Larisa, Marinescu Marilena, *RESEARCH STUDIES ON OBTAINING METASTABLE INTERMETALLIC STRUCTURES IN 6xxx/BORIDES COMPOSITES*, *U.P.B SCI. BULL. SERIES B-CHEMISTRY AND MATERIALS SCIENCE*, VOL 82, nr. 2, 2020, pag. 185-198, ISSN 1454-2331, WOS:000550842800017
- [82] R. D. Cowan, "Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures", *Journal of Applied Physics*, 34 (4): 926, (1963)
- [83] J. A. Cape, G. W. Lehman, "Temperature and Finite-Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity", *Journal of Applied Physics*, 34 (7): 1909, (1963)
- [84] U. S. Patent 7038209, J. Blumm, J. Opfermann, "Improvement of the mathematical modeling of flash measurements", *High Temperatures – High Pressures*, 34 (5): 515, (2002)