



UNIUNEA EUROPEANĂ

GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ȘI PROTECȚIEI SOCIALE
AMFOSDRUFondul Social European
POSDRU 2007-2013Instrumente Structurale
2007-2013

OPOSDRU

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
din BUCUREȘTI

UNIVERSITATEA POLITEHNICA din BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

**STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA DE ALIAJE CONCENTRATE
COMPLEX CU DENSITATE REDUSĂ**
**STUDIES AND RESEARCH ON THE OBTAINING OF COMPLEX
CONCENTRATED ALLOYS WITH REDUCED DENSITY**

Autor: Drd. Ing. Ioana-Cristina BĂNICĂ (BADEA)

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Ing. Nicolae CONSTANTIN

COMISIA DE DOCTORAT			
Președinte	Prof. Dr. Ing. Radu ȘTEFĂNOIU	de la	Universitatea POLITEHNICA din București
Conducător de doctorat	Prof. dr. ing. Nicolae CONSTANTIN	de la	Universitatea POLITEHNICA din București
Referent	Conf. dr. ing. Erika Diana ARDELEAN	de la	Universitatea POLITEHNICĂ din Timișoara
Referent	Prof. dr.ing. Vasile BRATU	de la	Universitatea VALAHIA din Târgoviște
Referent	Prof. dr. ing. Valeriu Gabriel GHICA	de la	Universitatea POLITEHNICA din București

BUCUREȘTI
2023

CUPRINSUL Tezei de doctorat

Cuvânt înainte.....	1
Lista tabelelor din teza de doctorat	3
Lista figurilor din teza de doctorat.....	4
Proiectul programului de cercetare științifică în vederea realizării tezei de doctorat cu titlul: „ Studii și cercetări privind obținerea de aliaje concentrate complex cu densitate redusă”.....	9
Introducere.....	10
PARTEA I ANALIZA DOCUMENTARĂ PRIVIND STADIUL ACTUAL AL PRODUCERII ȘI UTILIZĂRII ALIAJELOR CONCENTRATE COMPLEX CU DENSITATE REDUSĂ	
CAPITOLUL 1. Prezentarea generală a aliajelor concentrate complex.....	13
1.1. Privire retrospectivă asupra aliajelor multicomponente.....	13
1.2. Definițiile aliajelor multicomponente.....	14
1.3. Caracteristicile aliajelor multicomponente.....	16
CAPITOLUL 2. Selecția fazelor în sistemele de aliaje multicomponente.....	21
2.1. Entropia.....	21
2.2. Legea lui Gibbs.....	22
2.3. Regulile Hume-Rothery și parametrii termodinamici pentru aliaje multicomponente.....	23
2.4. Corelații folosind δ , χ , VEC, ΔH_{am} și Ω	24
2.5. CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams – calculul diagramelor de fază).....	26
CAPITOLUL 3. Clasificarea aliajelor concentrate complex.....	28
3.1. CCA-uri din metale de tranziție 3d.....	28
3.2. CCA-uri metalice refractare.....	29
3.3. Alte familii de aliaje.....	30
CAPITOLUL 4. Proprietăți ale aliajelor concentrate complex.....	32
4.1. Proprietăți funcționale.....	32
4.1.1. Proprietăți termice.....	32
4.1.2. Proprietăți electrice.....	34
4.1.3. Proprietăți magnetice.....	35
4.2. Proprietăți mecanice.....	36
4.2.1. Duritatea și rezistența la compresiune.....	36
4.2.2. Rezistența la tracțiune.....	38
4.2.3. Mecanisme de creștere a rezistenței aliajelor.....	39
4.2.4. Alte proprietăți mecanice.....	40
4.2.5. CCA refractare.....	40
4.3. Proprietăți de coroziune.....	41
CAPITOLUL 5. Aplicații ale aliajelor concentrate complex.....	45
PARTEA a II-a CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII DE OBȚINERE ȘI CARACTERIZARE A ALIAJELOR CONCENTRATE COMPLEX CU DENSITATE REDUSĂ	
CAPITOLUL 6. Selecția materialelor și proiectarea aliajelor concentrate complex.....	50
6.1. Influența elementelor de aliere asupra proprietăților aliajelor concentrate complex.....	50
6.2. Selecția sistemelor de aliaje concentrate complex cu densitate redusă.....	54
6.3. Modelarea structurii aliajelor CCA în funcție de influența elementelor de aliere.....	64
6.4. Simularea termodinamică și cinetică a aliajelor concentrate complex.....	67
6.5. Modelare procese de tratament termic și precipitare.....	77
6.6. Cinetica de precipitare în timpul procesului de solidificare rapidă.....	80
CAPITOLUL 7. Sinteza și procesarea aliajelor concentrate complex.....	82
7.1. Elaborare - turnare lingouri de aliaj.....	82

7.2. Tratament termic al aliajelor elaborate.....	85
7.3. Obținere benzi de aliaj prin procedeul de solidificare rapidă.....	91
CAPITOLUL 8. Caracterizarea aliajelor concentrate complex obținute prin elaborare în cuptorul cu inducție.....	95
8.1. Caracterizarea chimică.....	95
8.2. Caracterizări microstructurale.....	96
8.2.1 Caracterizarea prin microscopie optică.....	96
8.2.2. Caracterizarea prin microscopie electronică cu scanare și spectrometrie cu dispersie de energie SEM -EDS.....	99
8.2.3 Caracterizarea prin difracție de raze X.....	107
8.2.4. Teste mecanice.....	111
8.3. Caracterizarea termică DSC-TG.....	115
CAPITOLUL 9. Caracterizări aliaj CCA tratat termic prin călire și îmbătrânire.....	118
9.1. Caracterizarea prin microscopie optică.....	118
9.2. Caracterizarea prin microscopie electronică cu scanare și spectrometrie cu dispersie de energie SEM -EDS.....	119
9.3. Caracterizarea prin difracție de raze X a aliajului călit și îmbătrânit.....	124
9.4. Microdunitatea aliajului călit și îmbătrânit.....	125
CAPITOLUL 10. Caracterizări structurale ale probelor obținute prin procesul de solidificare rapidă.....	126
10.1. Caracterizarea benzilor de aliaj prin microscopie optică.....	126
10.2. Caracterizarea benzilor de aliaj prin microscopie electronică cu scanare și spectrometrie cu dispersie de energie SEM-EDS.....	131
10.3. Caracterizarea benzilor de aliaj prin difracție de raze X.....	139
CAPITOLUL 11. Rezistența la coroziune a aliajului $Al_5Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{1,5}Mg_{0,2}$	142
CAPITOLUL 12. Analiza rezultatelor de modelare și experimentale.....	148
CAPITOLUL 13. Concluzii finale, contribuții originale și direcții viitoare de cercetare	154
13.1. Concluzii finale rezumative.....	154
13.2. Contribuții personale, originale.....	157
13.3. Direcții viitoare de dezvoltare a cercetărilor din teza de doctorat.....	158
DISEMINAREA REZULTATELOR DIN TEZA DE DOCTORAT.....	159
BIBLIOGRAFIE.....	164

PARTEA Ia ANALIZA DOCUMENTARĂ PRIVIND STADIUL ACTUAL AL PRODUCERII ȘI UTILIZĂRII ALIAJELOR CONCENTRATE COMPLEX CU DENSITATE REDUSĂ

Introducere

Aliajele concentrate complex reprezintă o nouă categorie de materiale metalice avansate, ce oferă un spectru larg de caracteristici mecanice și fizice. Acestea sunt diferite de aliajele convenționale, deoarece se bazează pe un număr ridicat de elemente principale și au strategii distincte de obținere. Proprietățile aliajelor concentrate complex oferă un potențial ridicat de utilizare în diferite aplicații industriale, precum: industria aerospațială, maritimă, medicală sau a construcțiilor de mașini. Pentru a fi eficiente în timpul utilizării, aliajele complexe trebuie să poseze o bună rezistență la oxidare și coroziune, densitate redusă, sau durtate ridicată.

În primul capitol al tezei de doctorat este realizată o analiză retrospectivă asupra aliajelor multicomponente. Se are în vedere evoluția materialelor metalice de-a lungul epocilor istorice, principalele avantaje și beneficii ale integrării materialelor metalice în activitățile cotidiene, dar și principalele provocări ale societății actuale și necesitatea reducerii consumurilor materiale și energetice, dar și a costurilor de obținere.

Cel de-al doilea capitol prezintă procesul de selecție al elementelor constitutive din sistemele de aliaje complexe, prin utilizarea instrumentelor moderne de modelare termodinamică și cinetică în formarea structurilor specifice. De asemenea, este realizată o analiză privind corelarea compozițiilor principalelor sisteme de aliaje utilizate în prezent cu proprietățile acestora și destinațiile lor.

În capitolul III și IV sunt clasificate aliajele concentrate complex, în funcție de elementele constitutive și familiile din care fac parte. De asemenea, sunt prezentate principalele proprietăți ale noilor materiale, dintre care fac parte proprietățile funcționale, cele termice, electrice, magnetice ori mecanice, dar și rezistența la coroziune. Proiectarea acestor caracteristici se face în funcție de principalele destinații ale acestora.

Cel de-al V-lea capitol sintetizează principalele aplicații ale aliajelor concentrate complex, precum și proprietățile aferente acestora, unde se au în vedere și principalele strategii de formare a structurilor specifice.

În capitolul VI este prezentat procesul de selecție a materialelor și de proiectare a aliajelor de tip CCA. Elementele de aliere au un impact major asupra proprietăților noilor materiale, iar procesul de modelare a structurii acestora este esențial în determinarea celor mai potrivite compoziții și a reducerii costurilor aferente proceselor de obținere.

Capitolul VII prezintă sinteza și procesarea aliajelor complexe, prin analiza principalelor metode de elaborare, dar și a beneficiilor pe care le are aplicarea diferitelor tipuri de tratamente termice asupra structurii finale.

În capitolele VIII și IX sunt redată rezultatele obținute în urma proceselor de caracterizare a aliajelor concentrate complex în stare turnată și tratată termic, utilizând tehnici de analiză chimică, microstructurală și termofizică.

Al X-lea capitol prezintă principalele caracteristici ale proceselor de solidificare rapidă și rezultatele experimentale obținute prin microscopie optică, electronică și difracție de raze X.

Capitolul XI cuprinde teste de rezistență la coroziune a aliajelor concentrate complex nou obținute, precum și anumite corelații privind analiza rezultatelor experimentale și a celor obținute în urma proceselor de modelare.

Lucrarea de doctorat poate aduce noi perspective privind modelarea și obținerea de aliaje concentrate complex, datorită contribuțiilor originale pe care le aduce, atât în planul științific, cât și în cel aplicativ.

CAPITOLUL 1. Prezentarea generală a aliajelor concentrate complex

1.2. Definițiile aliajelor multicomponente

Conceptul de aliajele cu entropie ridicată este strâns legat de obținerea unei soluții solide unice, având ca principal instrument controlarea entropiei configuraționale. Acest lucru provoacă multe controverse și distrage atenția de la obiectivul principal al explorării numărului mare de aliaje, care se află în imensul spațiu compozițional. Există mai multe denumiri care sugerează complexitatea spațiului compozițional fără nicio semnificație referitoare la amploarea entropiei sau la tipurile de faze prezente. Aceste denumiri includ aliaje cu elemente principale multiple (MPEA) și aliaje concentrate complex (CCA) [1].

Întrucât aliajele concentrate complex nu conține un singur element principal, succesiunea de elementele care intră în compoziția aliajului ar putea fi prezentată în diferite feluri. Una dintre cele mai utilizate metode de comparare eficientă a aliajelor din cadrul aceluiași sistem sau a aliajelor ce aparțin unor sisteme diferite este de a nota concentrația sub forma unui raport atomic sau a unui procent atomic (ca indice al fiecărui element din compoziție). De asemenea, indicii din formula aliajului mai pot indica fracția molară a elementului, unde 1 reprezintă fracția molară egală a elementelor [1].

1.3. Caracteristicile aliajelor multicomponente

Ceea ce a stat la baza primelor publicații MPEA a fost categoria amplă de aliaje noi și sisteme de aliaje oferite de regiunile interioare ale diagramelor de fază ale multiplelor elemente principale [2,3,4]. Acest lucru a oferit multiple oportunități pentru descoperirea de noi aliaje cu o puternică valoare științifică și practică.

Recent, s-a făcut apel la dezvoltarea CCA-urilor multifazice cu microstructuri care pot conferi proprietăți structurale excelente la temperaturi ridicate [5,6]. Dezvoltarea aliajelor se bazează de obicei pe microstructuri cu cel puțin o fază de soluție solidă, dar studiile recente sugerează că și microstructurile constând din două faze intermetalice pot oferi un echilibru al proprietăților structurale dacă se acordă suficientă atenție controlului microstructurii [7]. Un domeniu pe care se va pune accentul pe viitor include cercetarea microstructurilor multifazice care apar în CCA-uri.

Trei dintre cele patru efecte de bază, dezvoltate și definite de Yeh [8] sunt entropia ridicată, distorsiune severă a rețelei și difuzie lentă, iar al patrulea efect, propus de Ranganatha [4], este efectul de cocktail. Din punct de vedere termodinamic, efectul de entropie înaltă ar putea afecta formarea fazelor complexe. Pentru cinetică, efectul de difuzie lentă ar putea încetini transformarea fazei. Din perspectiva structurii, efectul de distorsiune severă a rețelei ar putea modifica, într-o anumită măsură, proprietățile. Pentru proprietăți, efectul de cocktail aduce un surplus la cantitățile de amestec prezise, de regulă datorită interacțiunilor reciproce dintre atomi diferiți și distorsiunile severe de rețea [9].

CAPITOLUL 2. Selecția fazelor în sistemele de aliaje multicomponente

2.1. Entropia

Definiția statistico-mecanică a entropiei a fost dezvoltată de Ludwig Boltzmann în anii 1870 prin analiza comportamentului statistic al componentelor microscopice ale sistemului. Ipoteza lui Boltzmann afirmă că entropia unui sistem este legată liniar de logaritmul frecvenței

de apariție a unei macro-stări sau, mai precis, numărul, W , posibilelor micro-stări corespunzătoare stării macroscopice a unui sistem [10]:

$$S = k \ln W; \quad (2.1.)$$

unde $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K este constanta lui Boltzmann, iar logaritmul este considerat baza naturală, ‘‘e’’.

Pentru o precizie cât mai eficientă a numărului de faze dintr-un aliaj multicomponent se poate aplica regula fazelor propusă de către Josiah Willard Gibbs în anii 1870 [11].

2.2. Legea lui Gibbs

Regula lui Gibbs face referire la numărul de faze, P , pe care le are un sistem multicomponent aflat în echilibru termodinamic, la gradele de libertate, F , (numărul de variabile care pot fi modificate în mod arbitrar și independent fără a schimba echilibrul) și numărul de componente, N . La presiune constantă, legea fazelor a lui Gibbs este :

$$P = N - F + 1 \quad (2.2.)$$

Legea fazelor limitează numărul de faze posibile și precizează numărul de grade de libertate care există pentru un număr dat de faze și componente. Cu toate acestea, această lege nu oferă informații despre câte faze sunt prezente de fapt, în orice aliaj sau sistem dat, la valori date ale temperaturii și presiunii. Într-un sistem cu N componente poate exista orice număr de faze, de la minim (1) la maxim ($N+1$), fără a încălca teorema lui Gibbs [1].

2.3. Regulile Hume-Rothery și parametrii termodinamici pentru aliaje multicomponente

Regulile Hume-Rothery reprezintă cel mai vechi ghid în obținerea aliajelor pe bază de soluții solide [12,13,14]. Aceste reguli afirmă că formarea soluțiilor solide are loc cu precădere în aliajele ale căror elemente au dimensiuni ale atomilor, structuri cristaline, electronegativități și valențele, similare.

Pentru aplicarea acestor concepte în scopul predicției formării fazei de tip soluție solidă în aliaje complexe, comunitatea HEA a dezvoltat noi relații privind diferențele de razele atomice δ , electronegativitatea relativă χ și pentru concentrația medie a electronilor de valență (VEC) [15,16]. Considerațiile termodinamice sunt reflectate prin entalpia de amestec ΔH_{am} și printr-un parametru Ω care include ΔH_{am} , entropia amestecului ΔS_{am} și temperatura de topire, T_m [17].

Senkov și Miracle propun un criteriu termodinamic simplu pentru a prezice prezența sau absența echilibrului fazelor intermetalice într-un aliaj cu entropie ridicată la o temperatură dată T . Raportul k_1 reprezintă raportul dintre entalpia de formare a compușilor intermetalici și entalpia de formare a soluțiilor solide, iar pentru a se forma preponderent soluții solide acesta trebuie să fie mai mic decât o valoare critică k_1^{cr} .

$$k_1 = \frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}} < -\frac{T_{trat} \Delta S_{am}}{\Delta H_{mix}} (1 - k_2) + 1 \equiv k_1^{cr}(T) \quad (2.3.)$$

$$k_2 = \frac{\Delta S_{IM}}{\Delta S_{am}} \quad (2.3.7.)$$

ΔH_{IM} - entalpia de formare a compușilor intermetalici, J;

ΔS_{am} - entropia de amestec la formarea soluțiilor solide în aliaj, J/K;

ΔH_{am} - entalpia de formare a soluțiilor solide, J;

ΔS_{IM} - entropia de amestec la formarea compușilor intermetalici în aliaj, J/K;

T_{trat} - temperatura de omogenizare a structurii aliajului, K [18].

2.5. CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams – calculul diagramelor de fază)

Toate pachetele programelor termodinamice includ baze de date termodinamice, care sunt dezvoltate pe baza așa-numitei metode CALPHAD (CALculation of PHase Diagram- calculul diagramelor de fază) [19].

Metoda CALPHAD prezintă, în esență, dezvoltarea funcțiilor termodinamice care corespund datelor experimentale din diagramele de fază binare și ternare. Sistemele cuaternare și de ordin superior nu sunt utilizate deoarece interacțiunile de ordin superior devin foarte slabe, încât se pot considera neglijabile [20] dar în ceea ce privește utilizarea aliajelor complexe este posibilă prin combinarea și explorarea datelor binare și ternare [21].

CAPITOLUL 3. Clasificarea aliajelor concentrate complex

Principalele familii ale aliaje concentrate complex

Aliajele concentrate complex pot fi clasificate în șapte familii. Aceste familii includ CCA-uri din metale tranziționale (3d), CCA-uri din metale refractare, CCA-uri din metale ușoare, CCA-uri din metale tranziționale- lantanide (4f), CCA-uri din alame și bronzuri, CCA-urile din metale prețioase și CCA-urile din compuși interstițiali (borură, carbură și nitrură) [22].

PARTEA a II-a CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII DE OBTINERE ȘI CARACTERIZARE A ALIAJELOR CONCENTRATE COMPLEX CU DENSITATE REDUSĂ

CAPITOLUL 6. Selecția materialelor și proiectarea aliajelor concentrate complex

6.1. Influența elementelor de aliere asupra proprietăților aliajelor concentrate complex

Cu scopul de a determina cele mai potrivite compoziții ale aliajelor care să înregistreze caracteristici superioare în aplicațiile multiple, au fost analizate provocările la care sunt supuse materialele în timpul funcționării. Principalul factor important în selecția materialului este densitatea, care are un impact considerabil în reducerea consumului de combustibil a vehiculelor, reducând în același timp și impactul asupra mediului. Un alt aspect în alegerea materialului potrivit este rezistența la coroziune întrucât degradarea componentelor prin coroziune implică costurile financiare uriașe pentru domeniul economic industrial. Printre alte caracteristici pe care trebuie să le îndeplinească materialele utilizate în sectoarele industriale se numără rezistența la rupere, limita de curgere și rezistența la temperaturi înalte [23].

Analizând sistemul periodic al elementelor, au fost studiate posibilele elemente pe care le poate conține sistemul de aliaje, ținându-se cont de raportul dintre densitate, rezistență la coroziune, cost și reactivitate.

6.2. Selecția sistemelor de aliaje concentrate complex cu densitate redusă

Din lista de elemente enumerate și descrise anterior, cele care se încadrează în intervalul de densitate necesar sunt: aluminiul, magneziul, titanul, siliciu, vanadiul, cupru, cromul, manganul, nichel și zincul.

Pornind de la cele zece elemente selectate, a fost realizată o modelare cu ajutorul programului Metalmix, pe baza criteriilor termodinamice și structurale prezentate în literatura

de specialitate și comunitatea științifică din domeniu. Metalmix este un program de modelare dezvoltat în cadrul IMNR și reprezintă un soft de calcul propriu - zis al criteriilor aliajelor concentrate complex. Programul oferă posibilitatea sortării rezultatelor obținute, în funcție de ordinea aleasă de către operator.

Cele patru aliaje selectate în vederea obținerii pe cale experimentală sunt $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$, $\text{Al}_{3,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}$, $\text{Al}_3\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_{0,8}\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}$ și $\text{Al}_4\text{Mn}_{0,3}\text{SiZn}_{0,3}\text{Mg}$.

6.4. Simularea termodinamică și cinetică a aliajelor concentrate complex

Diagrama de fază a aliajului $\text{Al}_{3,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,2}$ (Fig. 6.1.) realizată cu ajutorul programului MatCalc indică două regiuni diferite privind formarea fazelor intermetalice dure. Fazele bazate pe Zn_2Mg și Al_2Cu se găsesc în proporții mai mari sub temperatura de 316°C și scad semnificativ când este depășită această temperatură. Prezența acestora compușii este determinată de proporțiile mari de Zn, Mg și Cu.

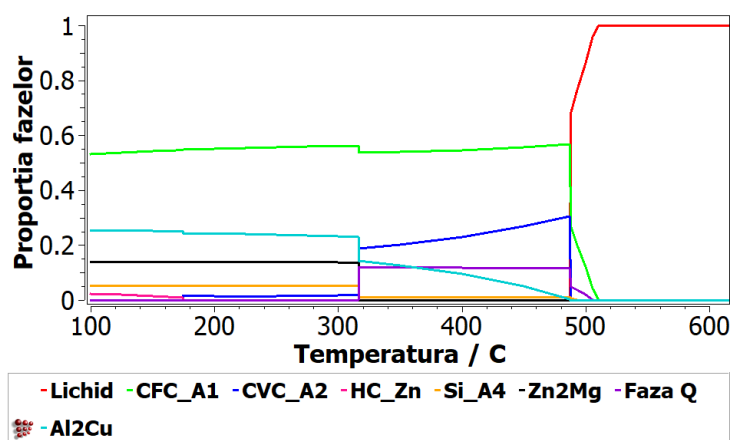


Figura 6.1. Evoluția fazelor componente ale aliajului $\text{Al}_{3,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,2}$ în funcție de temperatură

Rezultatele simulării termodinamice pentru aliajul $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ sunt prezentate în fig. 6.2 și indică o prezență predominantă a soluțiilor solide (CFC-A1 și CVC-A2) în structura aliajului. Faza intermetalică Al_2Cu este de asemenea prezentă în proporție considerabilă la temperaturi scăzute. În diagrama de fază mai sunt identificate și alte faze intermetalice (Zn_2Mg și Mg_2Si) dar în proporții minore [24].

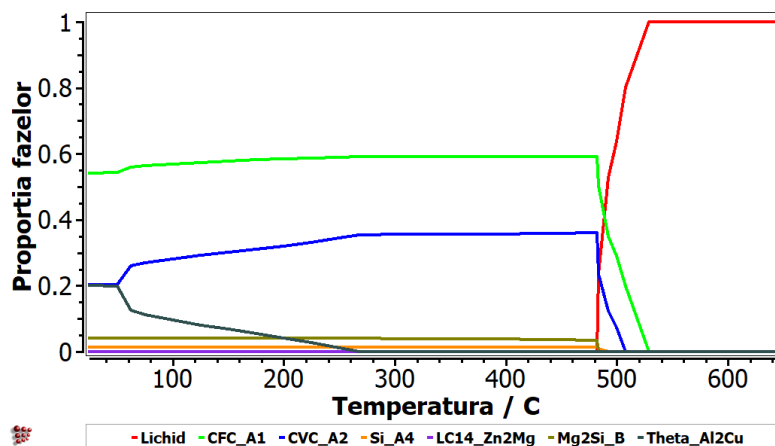


Figura 6.2. Evoluția fazelor componente ale aliajului $Al_5Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{1,5}Mg_{0,2}$ în funcție de temperatură

În diagrama de echilibru fazic a aliajului $Al_3Mn_{0,2}Si_{0,8}Zn_{0,3}Mg_{0,7}$ (Fig.6.3.) se pot observa două faze intermetalice de tip alfa- Al_9Mn_2Si și Mg_2Si . Acestea au o stabilitate mare la temperaturi scăzute și la temperaturi mari și se formează devreme în timpul procesului de solidificare. La fel ca și în structura de aliaj precedentă, faza CFC_A1 este predominantă la toate temperaturile, dar începe să se formeze după fazele intermetalice [25].

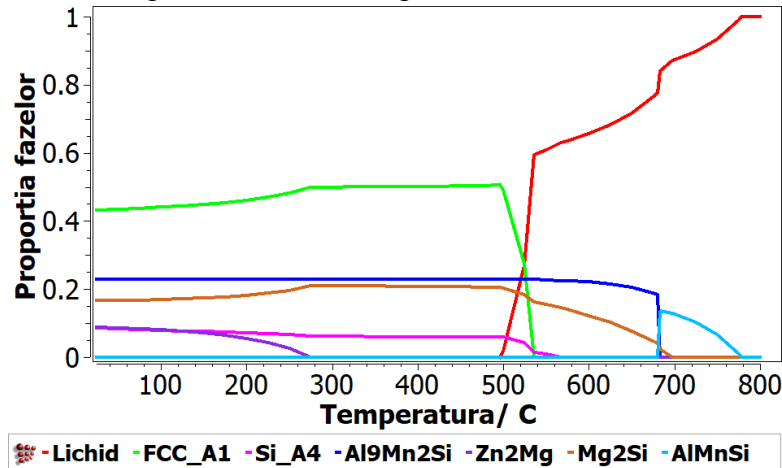


Figura 6.3. Evoluția fazelor componente ale aliajului $Al_3Mn_{0,2}Si_{0,8}Zn_{0,3}Mg_{0,7}$ în funcție de temperatură

Diagrama de echilibru fazic a aliajului $Al_4Mn_{0,3}SiZn_{0,3}Mg$ este reprezentată în fig. 6.4.. Simularea MatCalc a evoluției fazelor componente ale aliajului în funcție de temperatură a identificat faza $AlCrFeMnSi$ care prezintă o compoziție apropiată de faza Al_9Mn_2Si . Această fază împreună cu faza intermetalică Mg_2Si se regăsesc într-o proporție ridicată atât la valori mici cât și la valori ridicate ale temperaturii. În schimb, soluția solidă CFC_A1 prezintă o stabilitate ridicată la temperaturi de până la 500°C după care scade brusc. Compusii intermetalici Zn_2Mg și Mg_2Zn sunt prezenți în proporții mici la temperaturi scăzute.

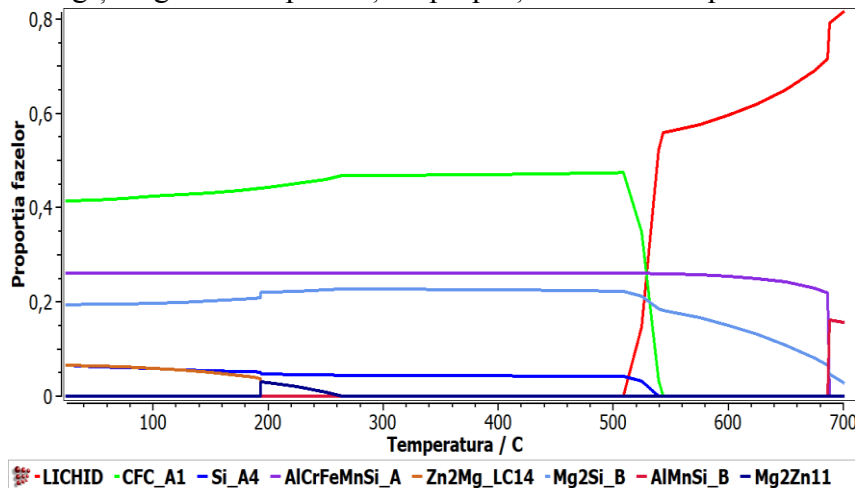


Figura 6.4. Evoluția fazelor componente ale aliajului $Al_4Mn_{0,3}SiZn_{0,3}Mg$ în funcție de temperatură

CAPITOLUL 7. Sinteza și procesarea aliajelor concentrate complex

7.1. Elaborare - turnare lingouri de aliaj

Aliajele au fost topite în cuptorul cu inducție tip Linn MFG-30 din cadrul Institutului Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare (INCDMNR – IMNR) .

Principalele etape ale procesului de elaborare în cuptorul cu inducție sunt vidarea incintei, degazarea șarjei și topirea aliajului. În etapa de vidare a incintei se urmărește eliminarea gazelor impurificatoare din incinta cuptorului și umiditatea materiilor prime. După stabilizarea presiunii în cuptor, în cadrul etapei de topire, se ridică temperatura șarjei la punctul de topire și se menține până la dizolvarea în topitură a tuturor materialelor. Topitura obținută se toarnă într-o cochilă din cupru sau grafit, în atmosferă protectoare. După răcirea aliajului în cuptor se obține lingoul CCA care în etapa următoare este introdus în procesele de tratamente termice.

7.2. Tratament termic al aliajelor elaborate

Tratamentele termice au fost efectuate în cuptorul Nabertherm, din cadrul Institutului Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare (INCDMNR – IMNR), sub atmosferă protectoare de argon (Ar).

Luând în considerare criteriul specificului transformărilor în stare solidă, pentru aliajele studiate în această lucrare s-au efectuat trei tipuri de tratamente termice : tratament de recoacere de omogenizare și tratament termic de călire și îmbătrânire artificială.

Tratamentul de omogenizare are drept scop îmbătrânirea structurii dendritice care a rezultat în urma turnării și obținerea unei faze omogene care să conducă spre obținerea caracteristicilor mecanice dorite.

7.3. Obținere benzi de aliaj prin procedeul de solidificare rapidă

Solidificarea rapidă a aliajului $Al_5Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{1,5}Mg_{0,2}$ a fost realizată cu ajutorul instalației experimentale din cadrul Institutului Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare (INCDMNR – IMNR).

În urma aplicării procesului de solidificare rapidă sunt obținute benzi de aliaj ($Al_5Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{1,5}Mg_{0,2}$) la diferite rotații ale discului (500 rpm, 1000 rpm și 1500 rpm) și la diferite distanțe între creuzet și disc (0,5mm, 1mm și 1,5mm).

CAPITOLUL 8. Caracterizarea aliajelor concentrate complex obținute prin elaborare în cuptorul cu inducție

8.1. Caracterizarea chimică

Compoziția fiecărui element din probele analizate se află într-un interval de maxim 2 procente de greutate față de valorile nominale (tabel 8.1.). Datorită procentului ridicat de elemente, o variație de 2 procente de greutate în compoziție are o influență slabă asupra comportamentului structural al aliajelor [25].

Tabel 8.1. Compoziția chimică a aliajelor în procente de masă

Aliaj	Tip compoziție	Al	Mn	Cu	Si	Zn	Mg	Total
$Al_{3,4}Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{0,5}Mg_{0,2}$	nominală	55,03	-	19,06	3,37	19,62	2,92	100
	determinată	53,6	-	17,8	4,2	20,9	3,2	100
$Al_5Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{1,5}Mg_{0,2}$	nominală	49,00	-	11,55	2	35,60	1,80	100
	determinată	45,48	-	11,49	2,08	38,87	2,05	100
$Al_3Mn_{0,2}Si_{0,8}Zn_{0,3}Mg_{0,7}$	nominală	53,59	7,28	-	14,87	12,99	11,27	100
	determinată	53,4	8,4	-	15,5	11,6	10,8	100
$Al_4Mn_{0,3}SiZn_{0,3}Mg$	nominală	54,95	8,39	-	14,29	10,00	12,37	100
	determinată	51,25	6,55	-	17,94	12,66	11,6	100

8.2. Caracterizări microstructurale

8.2.2. Caracterizarea prin microscopie electronică cu scanare și spectrometrie cu dispersie de energie SEM -EDS

Caracterizările prin microscopia electronică de baleiaj (Fig. 8.1.), au scos în evidență diferențe majore între aliajele turnate și cele tratate termic. Aliajul $Al_{3,4}Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{0,5}Mg_{0,2}$ în stare turnată (Fig. 8.1.a)) este format din mai multe faze de dimensiuni similare, distribuite uniform în material. După aplicarea tratamentului termic aliajul prezintă o structură dendritică mare și un eutectic interdendritic bine definit (Fig.8.1.b)) [25].

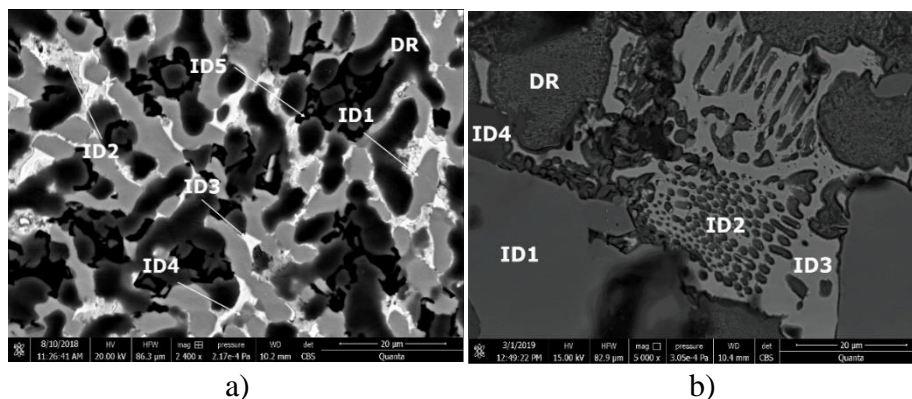


Figura 8.1. Imagini SEM ale aliajului $Al_{3,4}Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{0,5}Mg_{0,2}$ în stare a) turnată și b) recoaptă DR-zona dendritică, ID- zona interdendritică

Aliajul $Al_5Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{1,5}Mg_{0,2}$ în stare turnată (Fig. 8.2. a)) a fost caracterizat prin multiple faze dispuse omogen în material. Ca rezultat al tratamentului termic, se poate remarca prezența unei zone mari cu structură dendritică și o alte zone mai mici în care predomină structuri eutectice clar definite (Fig. 8.2.b)).

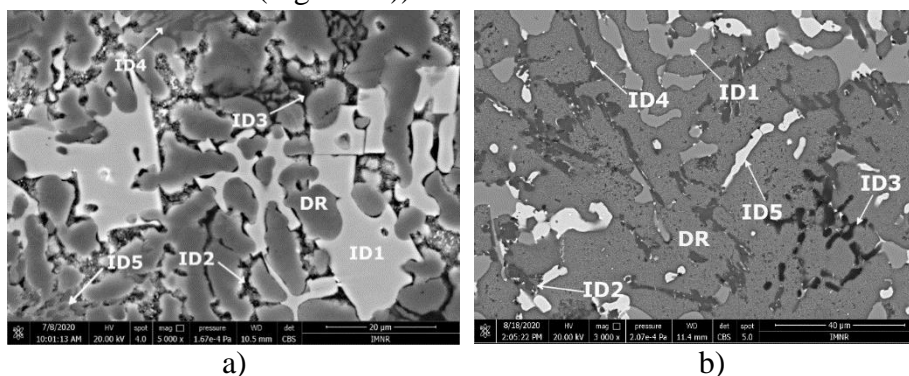


Figura 8.2. Imagini SEM ale aliajului $Al_5Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{1,5}Mg_{0,2}$ stare a) turnată și b) recoaptă DR-zona dendritică, ID- zona interdendritică

Structurile turnate și recoapte pentru aliajul $Al_3Mn_{0,2}Si_{0,8}Zn_{0,3}Mg_{0,7}$ (Fig.8.3.) arată similar cu mici diferențe legate de distribuția interdendritică a fazelor eutectice. Fazele intermetalice întunecate cu aspect dendritic se disting bine la măririi mari, prezentând mici fisuri interne în proba recoaptă.

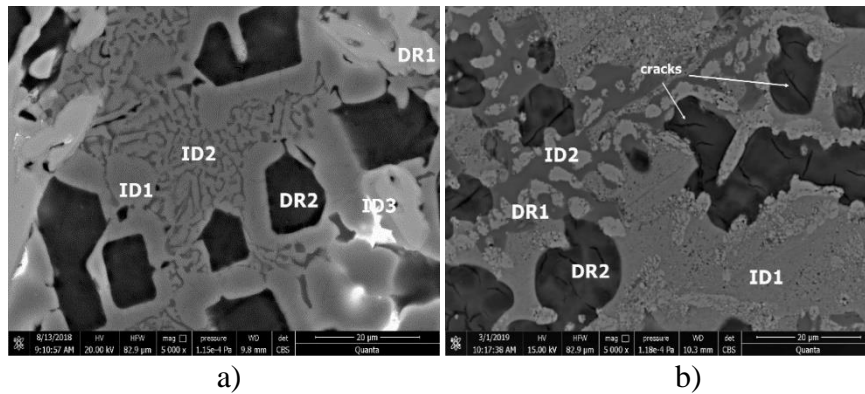


Figura 8.3. Imagini SEM ale aliajului $Al_3Mn_{0.2}Si_{0.8}Zn_{0.3}Mg_{0.7}$ în stare a) turnată și b) recoaptă DR-zona dendritică, ID- zona interdendritică

Aliajul $Al_4Mn_{0.3}SiZn_{0.3}Mg$ în stare turnată și în stare recoaptă (Fig. 8.4.) prezintă faze multiple. Aliajul turnat prezintă o morfologie tipic dendritică. În zona de segregare interdendritică se constată prezența a trei faze, dintre care două se regăsesc sub formă de plachete iar cealaltă are o formă neregulată. Aceste trei faze sunt prinse într-o matrice formată dintr-un eutectic tip script chinezesc.

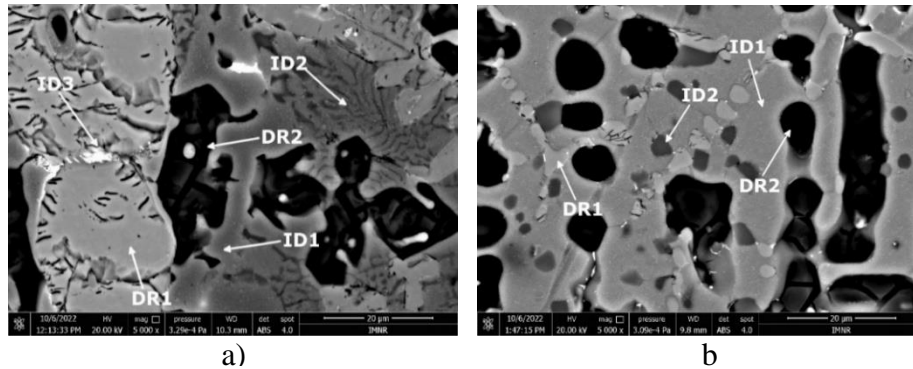


Figura 8.4. Imagini SEM ale aliajului $Al_4Mn_{0.3}SiZn_{0.3}Mg$ în stare a) turnată și b) recoaptă DR-zona dendritică, ID- zona interdendritică

8.2.3 Caracterizarea prin difracție de raze X

Analiza de raze X a aliajului turnat $Al_{3.4}Cu_{0.5}Si_{0.2}Zn_{0.5}Mg_{0.2}$ (Fig. 8.5.) indică o structură compusă din soluții solide pe bază de Al și Zn și fazele pe bază de compuși intermetalici Al_2Cu , Mg_2Zn_{11} , Mg_2Si , $MgZn_2$.

După tratamentul termic efectuat la 400 °C timp de 20 ore (Fig. 8.6.), se poate observa că faza hexagonală M (o soluție solidă cuaternară continuă, formată între compusul ternar $CuMgAl$ și compusul binar $MgZn_2$) nu mai este prezentă în structura aliajului și faza cubică Z (o soluție solidă continuă cuaternară, între compusul ternar $Cu_6Mg_2Al_5$ și compusul binar Mg_2Zn_{11}) crește în concentrație [25].

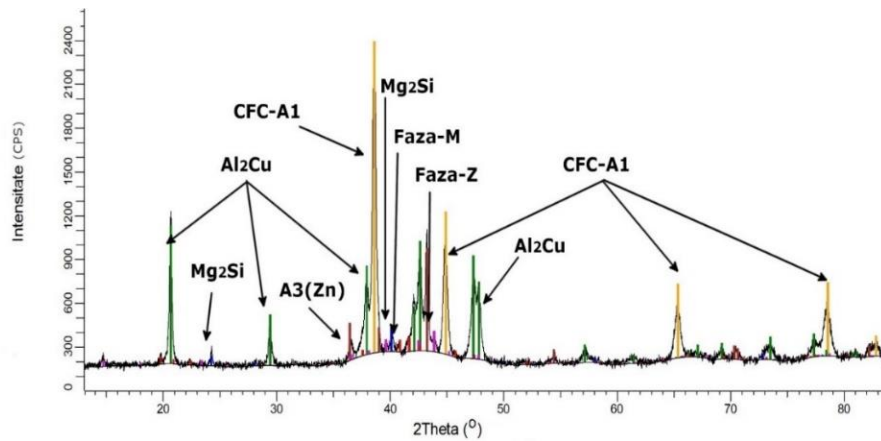


Figura 8.5. Diagrama de raze X a aliajului $Al_{3,4}Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{0,5}Mg_{0,2}$ în stare turnată

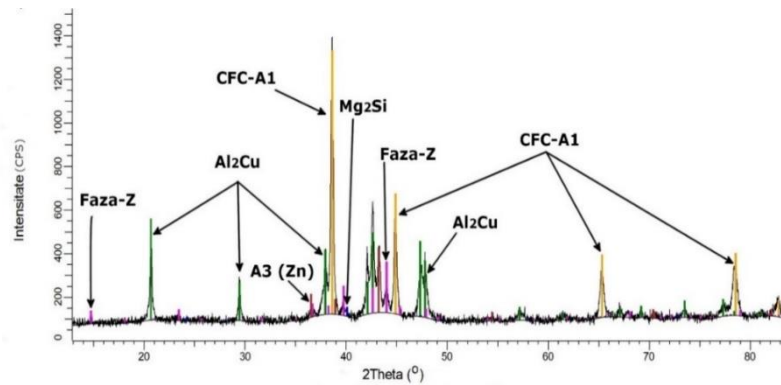


Figura 8.6. Diagrama de raze X a aliajului $Al_{3,4}Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{0,5}Mg_{0,2}$ recopt

Difractograma aliajului $Al_5Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{1,5}Mg_{0,2}$ în stare turnată (Fig. 8.7.) indică o structură compusă în principal din două faze de soluție solidă (A1-Al) și (A3-Zn) și un compus intermetalic Al_2Cu . Pe lângă compusul complex și mai puțin stabil $Mg_8Cu_2Al_4Si_7$, compusul Mg_2Zn_{11} a fost de asemenea detectat în structura de turnare a aliajului. Numărul de faze din structura aliajului s-a schimbat ca urmare a efectuării tratamentului termic (Fig. 8.8.), unde se poate identifica formarea unei faze cu conținut ridicat de Si.

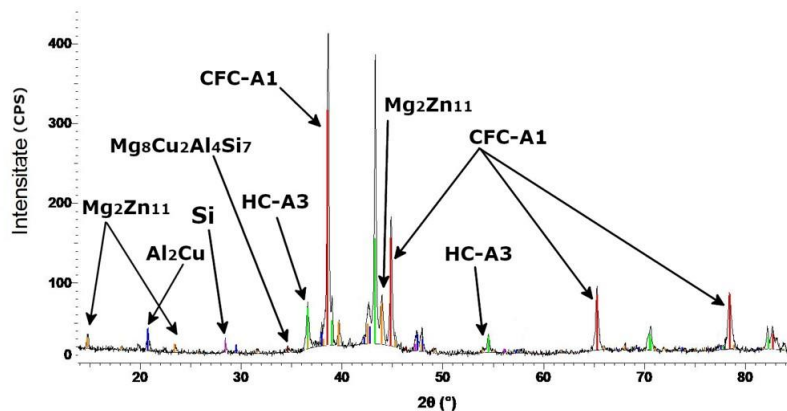


Figura 8.7. Diagrama de raze X a aliajului $Al_5Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{1,5}Mg_{0,2}$ în stare turnată

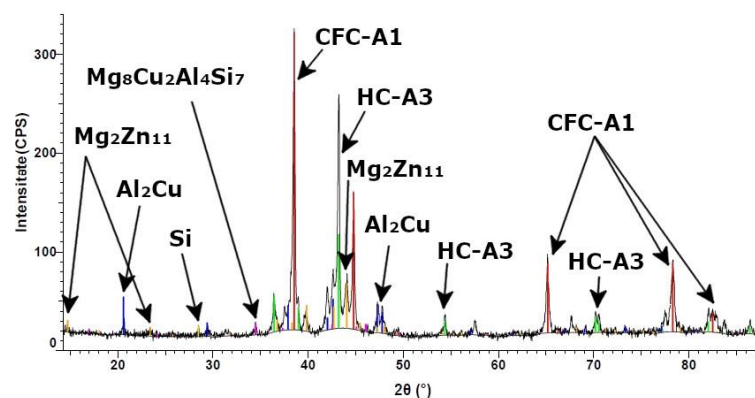


Figura 8.8. Diagrama de raze X a aliajului $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ recopt

Structura de aliaj $\text{Al}_3\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_{0,8}\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}$ în stare turnată (Fig. 8.9.) constă în soluții solide și faze compuse intermetalice (Soluția solidă de tip CFC-Al (Al), compușii intermetalici $\text{Al}_{4,01}\text{MnSi}_{0,74}$, $\text{Al}_{10}(\text{Mn}_{0,58}\text{Zn}_{0,24}\text{Si}_{0,18})_3$, Mg_2Si și Si). $\text{Al}_{10}(\text{Mn}_{0,58}\text{Zn}_{0,24}\text{Si}_{0,18})_3$ este o fază complexă hexagonală formată din compusul binar $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3$ și compusul ternar $(\text{Al}_9\text{Si})\text{Mn}_3$ (Fig.8.10).

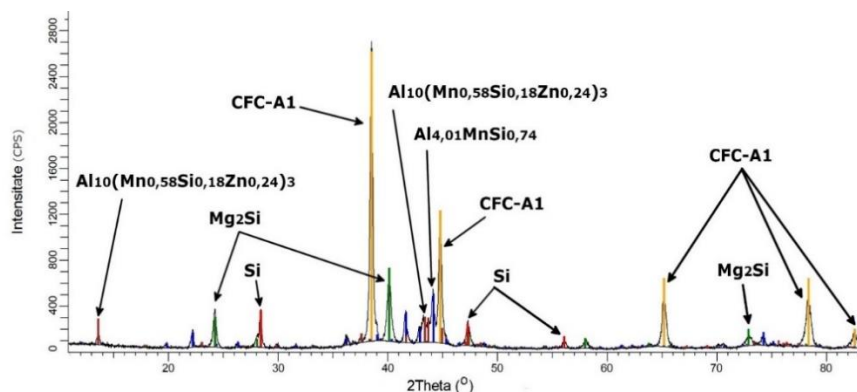


Figura 8.9. Diagrama de difracție cu raze X a aliajului $\text{Al}_3\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_{0,8}\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}$ în stare turnată

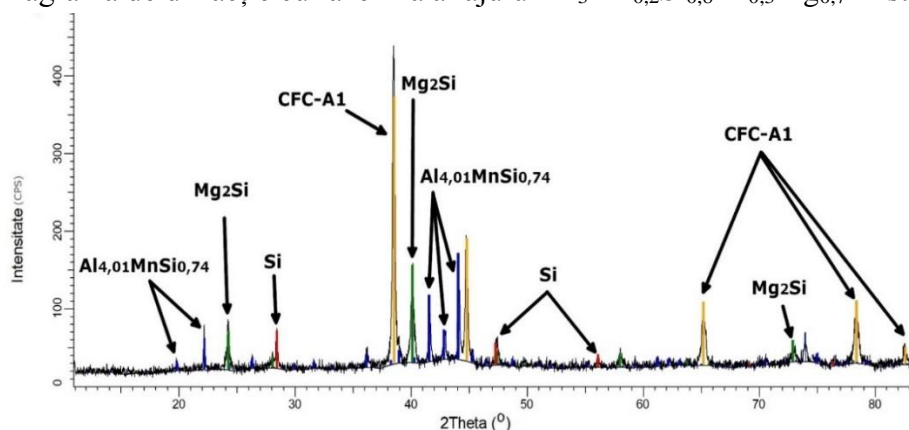


Figura 8.10. Diagrama de difracție cu raze X a aliajului $\text{Al}_3\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_{0,8}\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}$ recopt

Prin analiza de difracție cu raze X a aliajului $\text{Al}_4\text{Mn}_{0,3}\text{SiZn}_{0,3}\text{Mg}$ în stare turnată (Fig. 8.23.) se identifică o structură complexă, formată în special din două faze de soluție solidă (Al pe bază de Al) și (CC pe bază compusul ternar $\text{Al}_{4,01}\text{MnSi}_{0,74}$) și compusul intermetalic Mg_2Si . Diagrama aliajului $\text{Al}_4\text{Mn}_{0,3}\text{SiZn}_{0,3}\text{Mg}$ în stare recoaptă indică o structură cristalină asemănătoare cu cea a aliajului în stare turnată.

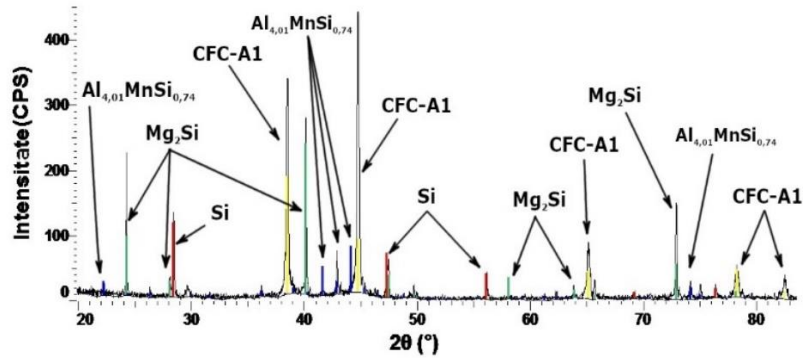


Figura 8.11. Diagrama de difracție cu raze X a aliajului $\text{Al}_4\text{Mn}_{0,3}\text{SiZn}_{0,3}\text{Mg}$ în stare turnată

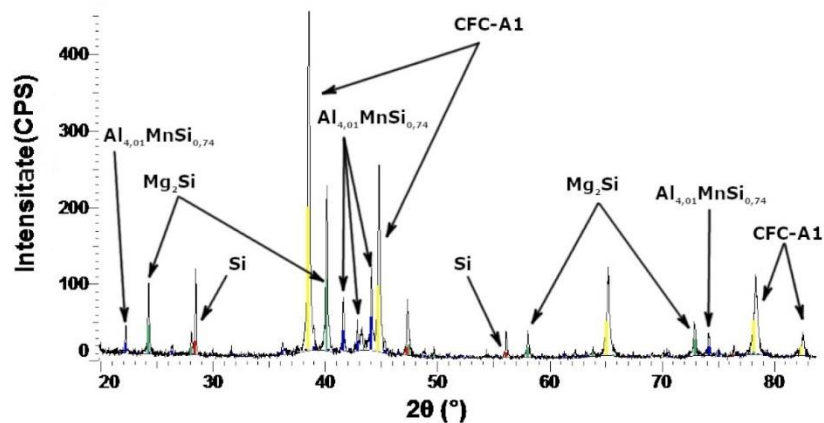


Figura 8.12. Diagrama de difracție cu raze X a aliajului $\text{Al}_4\text{Mn}_{0,3}\text{SiZn}_{0,3}\text{Mg}$ recopt

8.2.4. Teste mecanice

Panta de deformare înregistrată pentru aliajul $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ are aspect linear ascendent în domeniul deformării plastice (Fig. 8.13). Aceasta se continuă cu o curbă de rupere descendentă în jurul valorii de aproximativ 800 MPa a rezistenței la compresiune asociată unei valori de 0,04 corespunzătoare tensiunii de compresiune. Materialul nu prezintă o rupură bruscă sau fragilă ceea ce permite utilizare acestuia în diverse aplicații complexe.

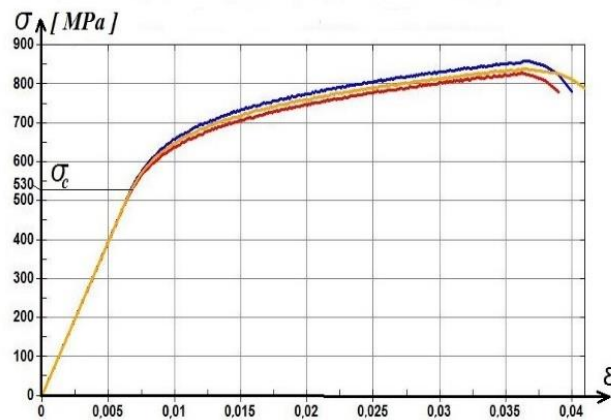


Figura 8.13. Diagrama rezistență-deformare a testelor de compresiune efectuate pe eșantionul $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ turnat (σ —rezistență la compresiune, σ_c —rezistență la curgere și ϵ —deformare)

Testele de microduritate au prezentat valori ridicate în comparație cu aliajele convenționale de aluminiu (A357.0 și AA5083) (fig. 8.14.).

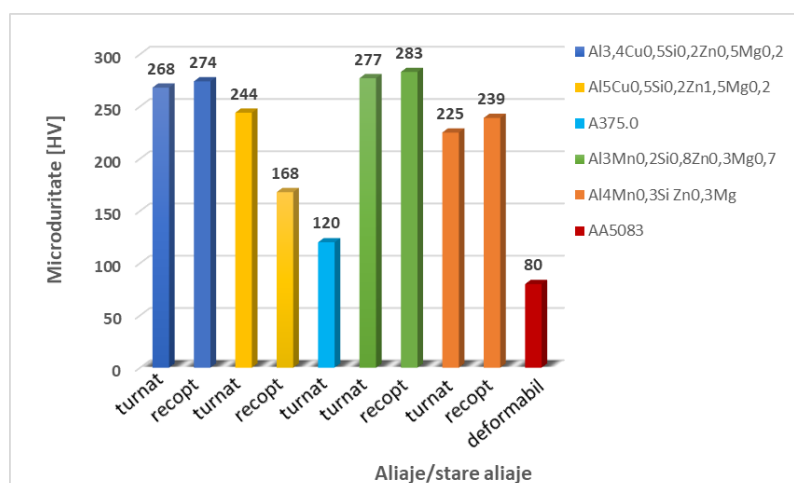


Figura 8.14. Reprezentarea grafică a microdurității aliajelor concentrate complex comparativ cu aliajele de aluminiu convenționale

CAPITOLUL 9. Caracterizări aliaj CCA tratat termic prin călire și îmbătrânire

9.2. Caracterizarea prin microscopie electronică cu scanare și spectrometrie cu dispersie de energie SEM -EDS

În cazul celor trei probe (fig. 9.1) au fost identificate patru faze repartizate relativ uniform într-o matrice. Dintre acestea trei apar sub formă de plachete în timp ce a patra este dezvoltată acicular. În cazul probei de aliaj supus tratamentului de îmbătrânire la 230°C timp de 50 de ore unele faze formează structuri de tip eutectic.

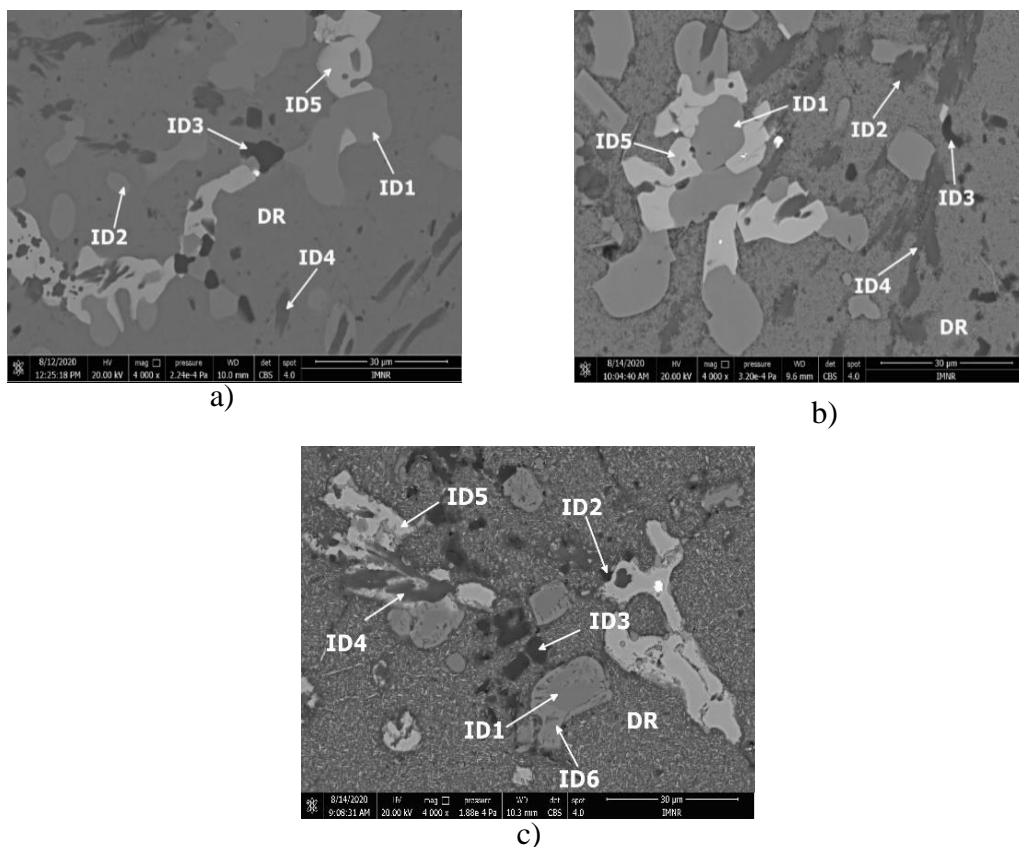


Figura 9.1. Imaginea SEM a aliajului $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ a) călit, b) îmbătrânit la $120\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 50 de ore și c) îmbătrânit la $230\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 50 de ore

9.3. Caracterizarea prin difracție de raze X a aliajului călit și îmbătrânit

Difractograma de raze X prezentată în Fig.9.2. prezintă fazele care s-au format în structura aliajului $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ în urma aplicării tratamentului de călire. Structura cristalină a aliajului este compusă în principal din două faze de tip soluții solide (CFC-A1 și $\text{A}_3(\text{Zn})$) și compusul intermetalic Al_2Cu . Pe lângă acestea se mai pot distinge compușii complecși $\text{Mg}_8\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{Si}_7$ și $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ cu stabilitate redusă. Si este de asemenea identificat ca segregat în structura probei de aliaj complex pentru care s-a aplicat tratamentul termic de călire.

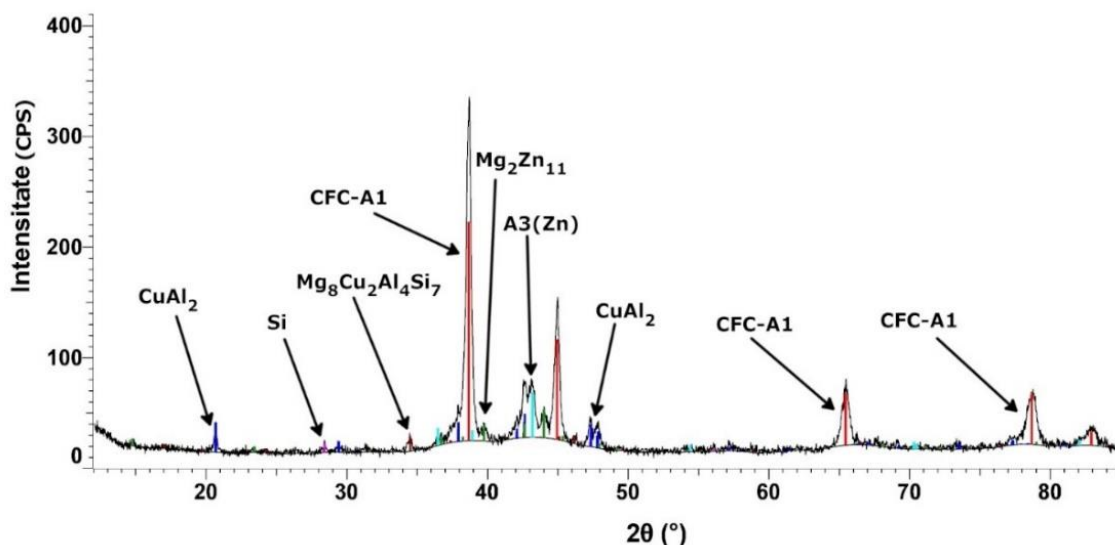


Figura 9.2. Diagrama de difracție cu raze X a aliajului $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ în stare călită

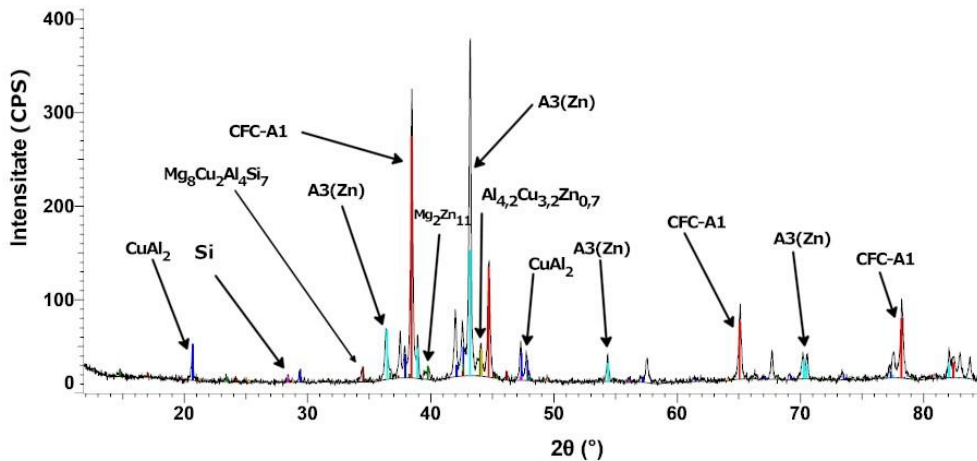


Figura 9.3 Diagrama de difracție cu raze X a aliajului $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ în stare îmbătrânire la 120°C

Pentru aliajul concentrat complex $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ aflat în stările de îmbătrânire la 120°C și la 230°C , analizele cu raze x (Fig. 9.11. și Fig. 9.12.) indică o structură aproape identică în ceea ce privește fazele raportate în structura aliajului în stare călită. O diferență majoră este determinată de tratamentul de îmbătrânire la temperatura de 230°C care conduce la formarea fazei mai puțin stabilă $\text{Al}_{4,2}\text{Cu}_{3,2}\text{Zn}_{0,7}$. În același timp, faza $\text{A3}(\text{Zn})$ prezintă o intensitate a vârfului de difracție mai pronunțată pentru aliajul supus tratamentelor de îmbătrânire în comparație cu aliajul din starea călită.

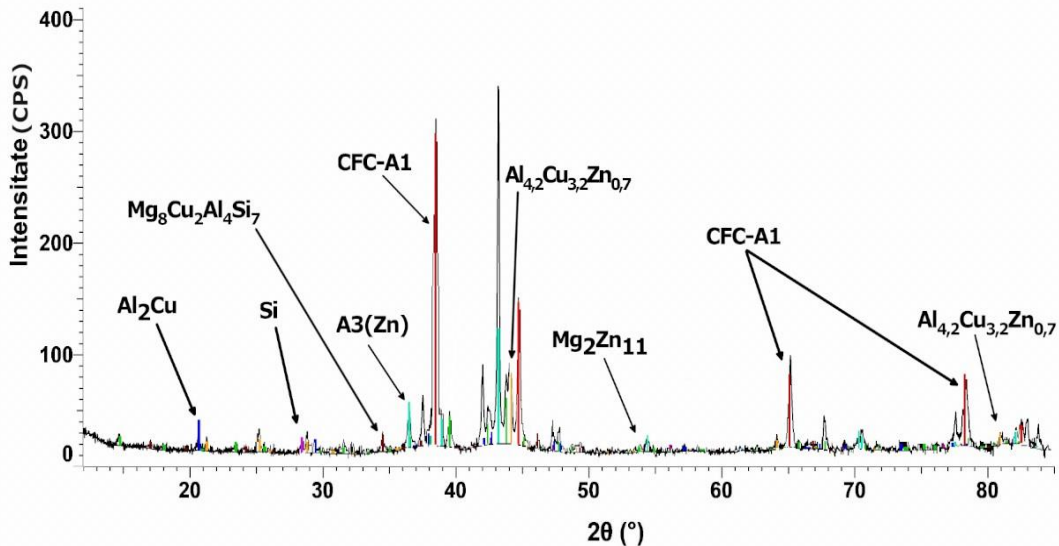


Figura 9.4. Diagrama de difracție cu raze X a aliajului $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ în stare îmbătrânire la 230°C

9.4. Microduritatea aliajului călit și îmbătrânit

Probele obținute în urma aplicării tratamentelor termice au fost analizate pentru a determina microduritatea. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 9.1. iar acestea indica faptul că proba de aliaj supusă tratamentului de călire înregistrează o valoare mai mică decât cea obținută

la aliajul în stare turnată și ușor superioară față de aliajul îmbătrânit. Variația temperaturii de îmbătrânire nu a influențat major microdurețea aliajului.

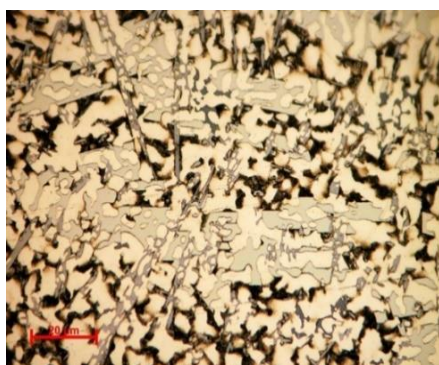
Tabel 9.1. Microdurețea aliajului tratat termic prin călire și îmbătrânire

Aliaj	Stare aliaj	Microdurețea, [HV]
$Al_5Cu_{0,5}Si_{0,2}Zn_{1,5}Mg_{0,2}$	Turnat	238
	Recopt	168
	Călit	192
	Îmbătrânit (120°, 50 ore)	185
	Îmbătrânit (230°, 50 ore)	181
316L	Turnat	178
A357.0	Turnat	120

Aliajul obținut are microdurețea comparabilă cu cea a oțelului inoxidabil 316L și mai mare decât a aliajului de aluminiu pentru turnătorie A375.0.

CAPITOLUL 10. Caracterizări structurale ale probelor obținute prin procesul de solidificare rapidă

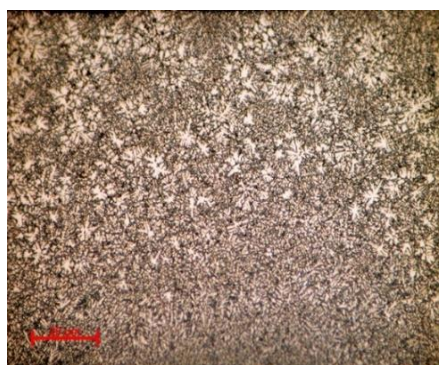
Benzile de aliaj au grosimi diferite, având valori minime și maxime cuprinse între 40-180 μm . Analiza prin microscopie optică (Fig. 10.1) a probei obținută la 500 rpm dezvăluie o structură dendritică relativ groabă comparativ cu celelalte benzi. În cazul celorlalte două probe (la 1000 rpm și 1500 rpm) microscopia optică pune în evidență o structură dendritică neomogenă fină în zona marginală și mai groabă în zona centrală. Pe lângă structura dendritică, în toate cele trei probe au mai fost identificate alte două faze și un eutectic dezvoltate în spațiul interdendritic [26].



a)



b)



c)

Figura 10.1 Microstructuri optice banda de aliaj obținute la diverse turații ale discului de răcire (mărire 900X) a) 500 rpm b) 1000 rpm și c) 1500 rpm

Probele obținute la distanța creuzet-disc de 0,5mm și de 1mm investigate prin microscopie optică prezintă o structură dendritică foarte fină și omogenă . Acest fenomen se datorează gradului de subrăcire ridicat al aliajului, care nu permite creșterea accentuată a fazelor dendritice (Fig.10.2).

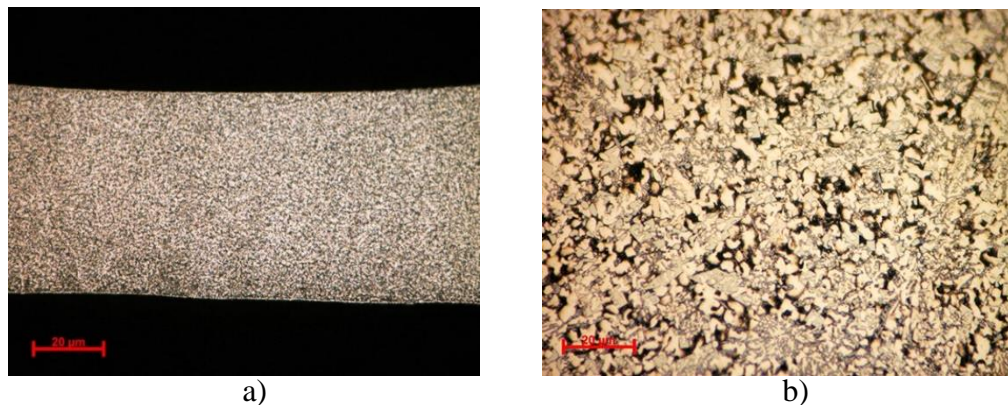


Figura 10.2 Microstructuri optice banda de aliaj obținute la diverse distanțe creuzet-disc (mărire 900X) a) 0,5 mm b) 1mm

10.2. Caracterizarea benzilor de aliaj prin microscopie electronică cu scanare și spectrometrie cu dispersie de energie SEM-EDS

Microscopia electronică cu scanare a pus în evidență faptul că toate probele au structuri dendritice fine, cu atât mai fine cu cât numărul de rotații este mai mare (fig.10.3). Microstructura tuturor celor trei probe analizate este caracterizată de două faze principale, una dintre ele formează dendritele, iar cealaltă fază se regăsește în zonele interdendritice. Se poate observa că numărul mare de rotații ale discului determină o structură dendritică fină a benzilor, caracterizată doar de cele două faze principale [26].

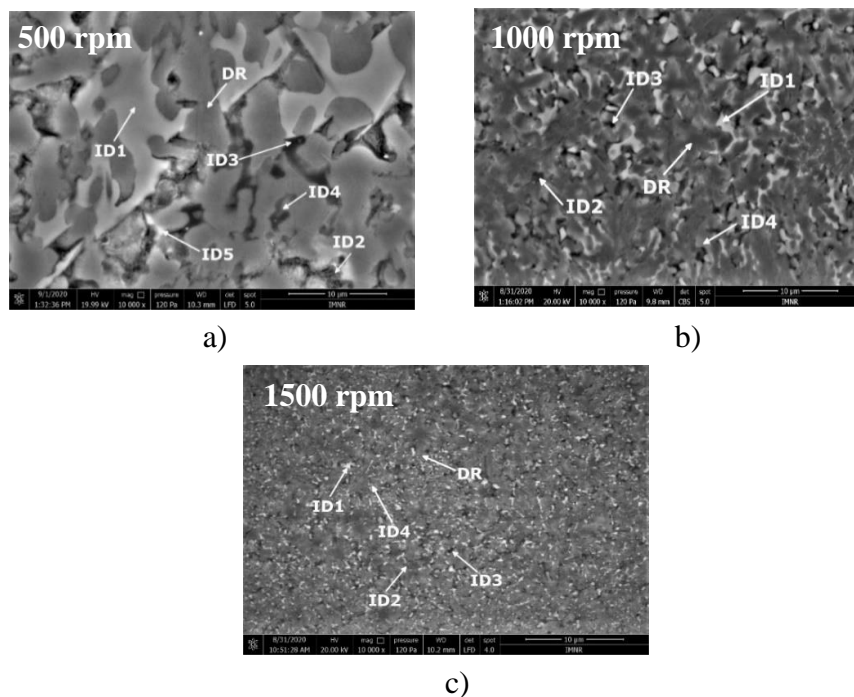


Figura 10.3. Microstructura benzilor obținute la diverse turații ale discului de răcire: a) 500 rpm (mărire 900X), b) 1000 rpm (mărire 900X) și c) 1500 rpm (mărire 900X).

Imaginile obținute prin microscopie electronică cu scanare (Fig. 10.4.) relevă modificări ale microstructurii benzilor de aliaj, devenind mai fine odată cu micșorarea distanței dintre creuzet și disc. Astfel că, pentru banda de aliaj obținută la o distanță de 0,5 mm dintre creuzet și disc este pusă în evidență o microstructură foarte fină, formată doar dintr-o fază dendritică. Pe măsură ce distanța dintre creuzet și disc crește, apare încă o fază și un eutectic, ambele situate interdendritic.

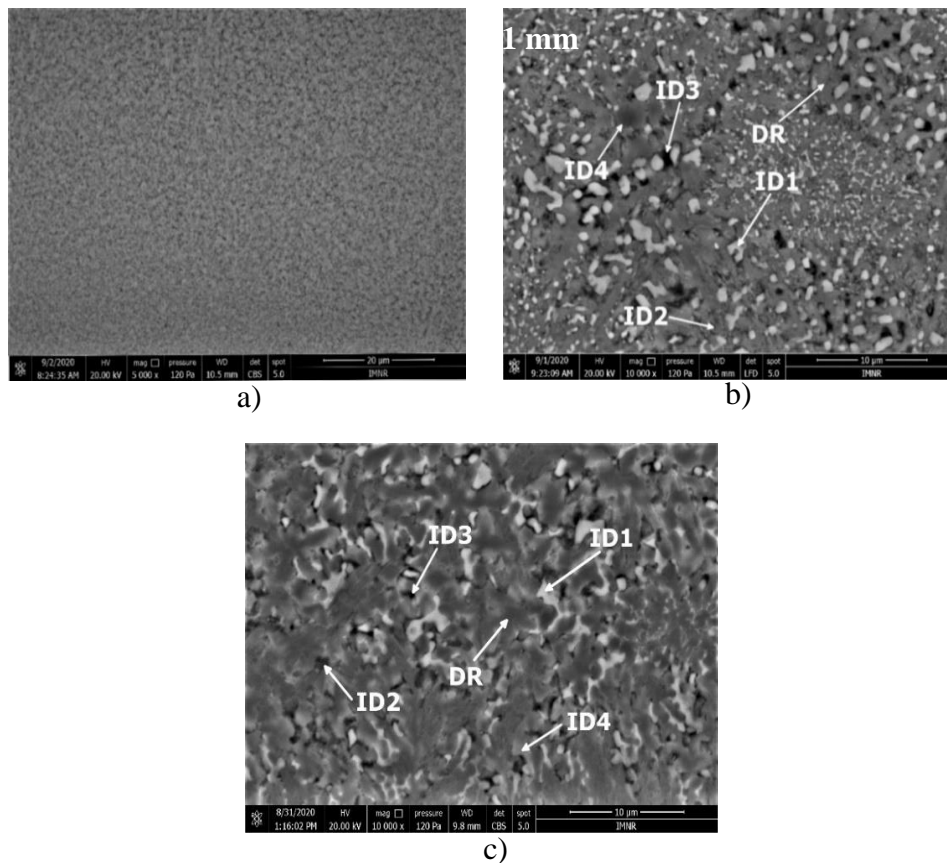


Figura 10.4. Microstructura benzilor obținute la diverse distanțe creuzet-disc: a) 0,5 mm (mărire 900X), b) 1 mm (mărire 900X) și c) 1,5 mm (mărire 900X).

10.3. Caracterizarea benzilor de aliaj prin difracție de raze X

Analizele de raze X ale probelor solidificate rapid la 500,1000 și respectiv 1500 rotații pe minut ale discului (fig.10.5.) indică structuri similare. Astfel că, pentru cele 3 tipuri de probe sunt identificate două structuri pe bază de soluție solidă în a căror componență intră Al și Zn (CFC-A1 și HC-A3) și compușii intermetalici Al_2Cu , $Al_{4,2}Cu_{3,2}Zn_{0,7}$ și $Mg_8Cu_2Al_4Si_7$.

Din fig. 10. 6. se pot remarca similitudinile structurilor cristaline ale benzilor de aliaj obținute prin varierea parametrului distanța creuzet-disc. Sunt identificate aceleași 5 faze pentru cele 3 tipuri de probe, cu Al și Zn ca elemente principale pentru două dintre structurile pe bază de soluție solidă identificate (CFC-A1 și HC-A3). Totodată, Al alături de Cu, Zn, Mg și Si formează alți trei compuși intermetalici Al_2Cu , $Al_{4,2}Cu_{3,2}Zn_{0,7}$ și $Mg_8Cu_2Al_4Si_7$. În plus, se poate observa scăderea intensității vârfurilor de difracție caracteristice fazei Al_2Cu pe măsură ce distanța creuzet-disc se micșorează.

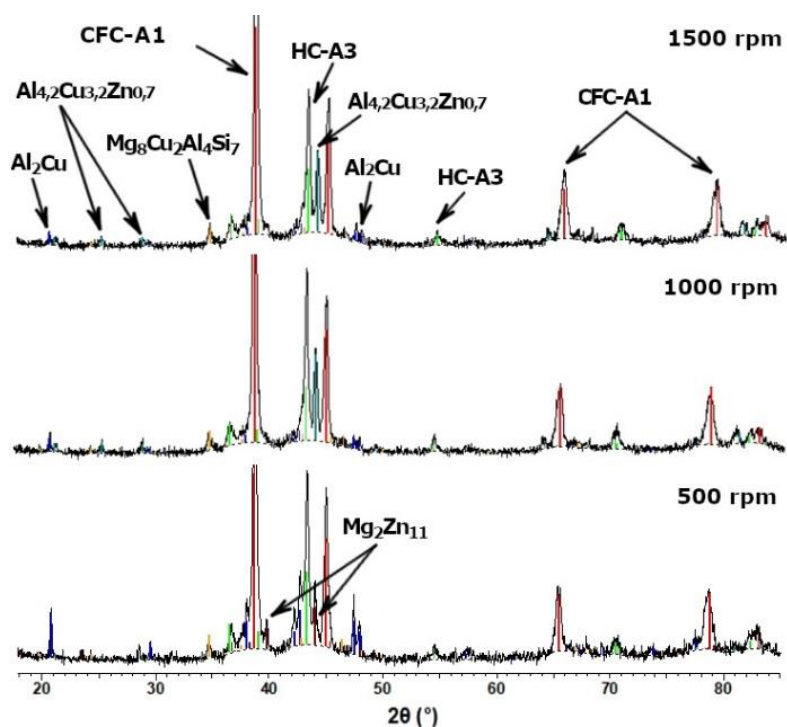


Figura 10.5. Difractogramele de raze X ale benzilor de aliaj obținute la 500,1000 și 1500 rotații pe minut ale discului

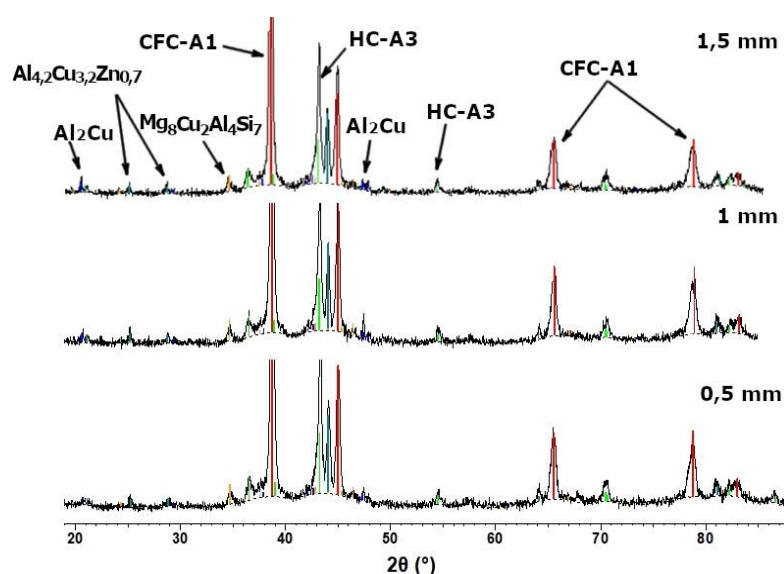


Figura 10.6. Difractogramele de raze X ale benzilor de aliaj obținute la distanța creuzet-disc de 0,5, 1 și 1,5 mm

CAPITOLUL 11. Rezistența la coroziune a aliajului $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$

Comportamentul la coroziune a fost investigat pentru aliajul $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ în stare turnată și supus tratamentului termic de îmbătrânire la temperatura de 230 °C timp de 20 de ore. Astfel că, rezistența la coroziune a probelor de aliaj a fost analizată prin măsurători potențiodinamice de polarizare (rezistență la polarizare liniară (LPR), diagrame Tafel (fig.11.1)) și spectroscopie de impedanță electrochimică. Testele de coroziune au fost efectuate

în soluție de NaCl (3,5%). Pentru comparație a fost studiată rezistența la coroziune a oțelului carbon OL44 [24].

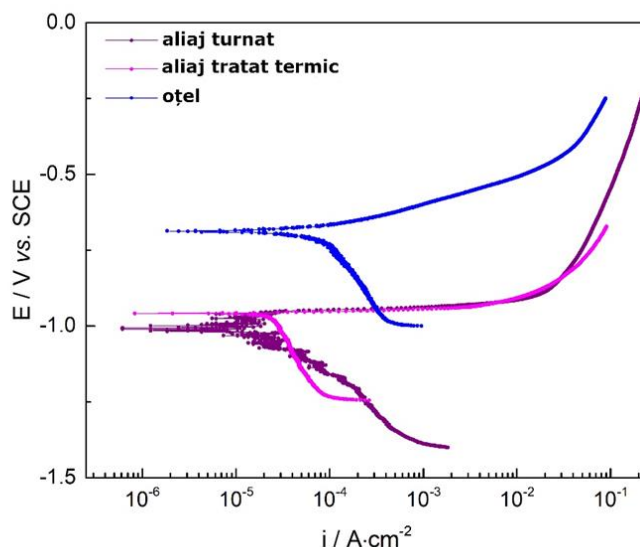


Figura 11.1. Curbele de polarizare Tafel pentru aliajul turnat, aliajul recopt și oțel

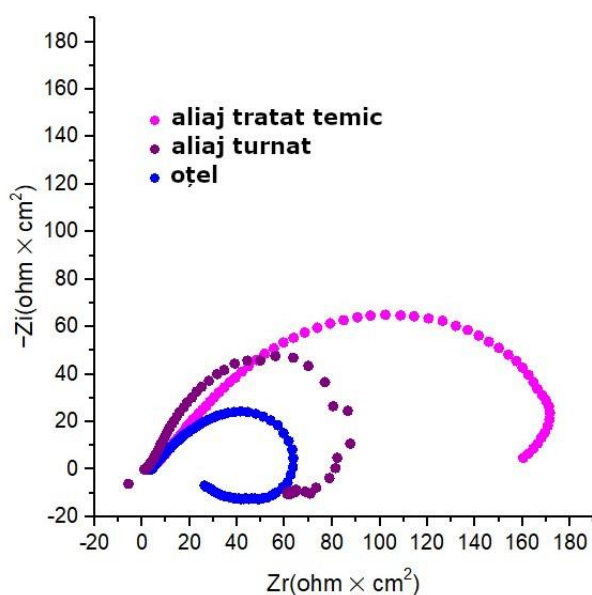


Figura 11.2. Diagramele Nyquist pentru aliajul turnat, aliajul recopt și oțel

Diagramele Nyquist (fig. 11.2) prezintă o buclă capacitivă corelată cu procesul de transfer de sarcină al compușilor de coroziune de pe suprafața electrodului. Din analiza spectrelor de impedanță ale probelor se poate observa că diametrul semicercurilor variază odată cu evoluția procesului de coroziune, datorită prezenței peliculei compuse din compuși de coroziune.

Electrochimic este evident că diagramele Bode (fig.11.3.) indică o singură constantă de timp, potrivită pentru un unghi de fază bine stabilit de aprox. 38° pentru OL44, 47° pentru aliajul turnat și 58° pentru aliajul recopt, ceea ce indică faptul că la frecvențe înalte au un comportament capacitiv iar la frecvențe joase au un comportament inductiv, cu tendință difuzivă scăzută.

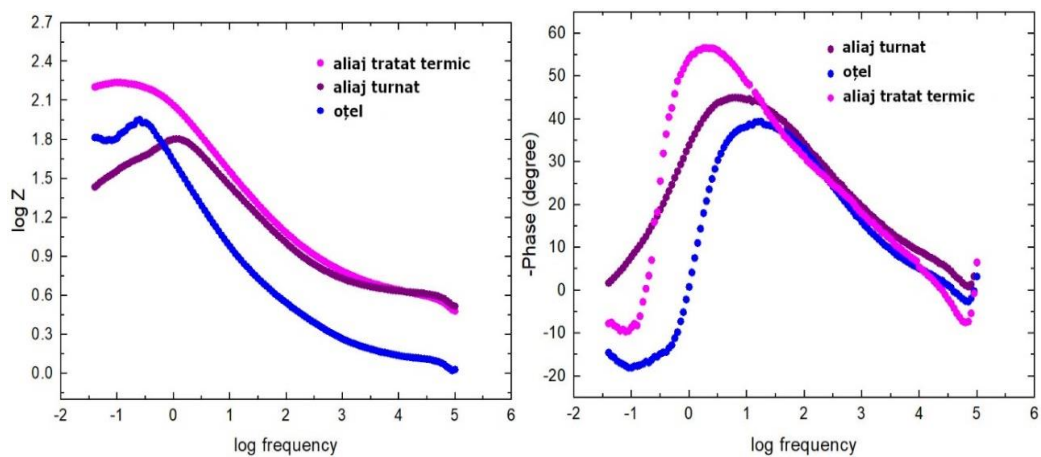


Figura 11.3. Diagramele Bode pentru aliajul turnat, aliajul recopt și oțel

Rezultatele caracterizării microstructurale a filmelor corodate sunt prezentate în fig. 11.4 și fig.11.5. În general, se poate remarca o structură neregulată cu diverse faze având morfologii diferite. Straturile de coroziune examinate pe ambele probe par a fi parțial fracturate fie din cauza fixării soluției chimice de testare, fie din cauza procesului de pregătire a probei. Nu există fisuri mari între zonele filmului de coroziune. Aspectul straturilor a arătat o morfologie semnificativ mai fină pentru proba recoaptă.

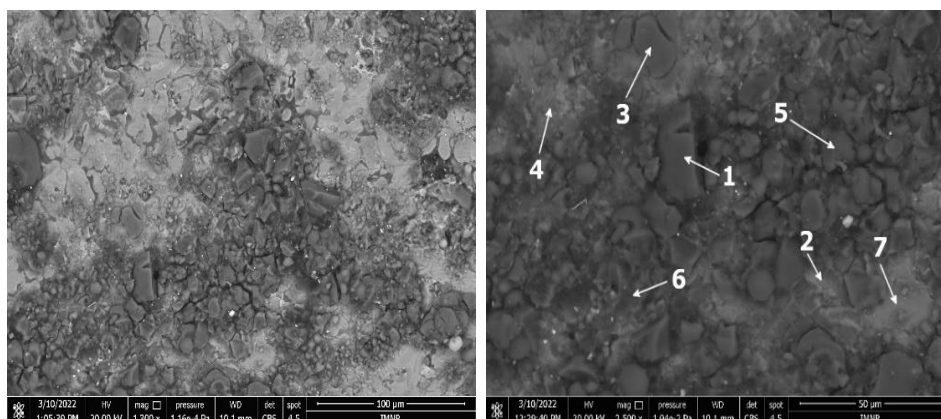


Figura 11.4. Imagini SEM ale suprafeței corodate a probei de aliaj turnat după testele de impedanță. Zonele marcate au fost studiate pentru compoziția EDS.

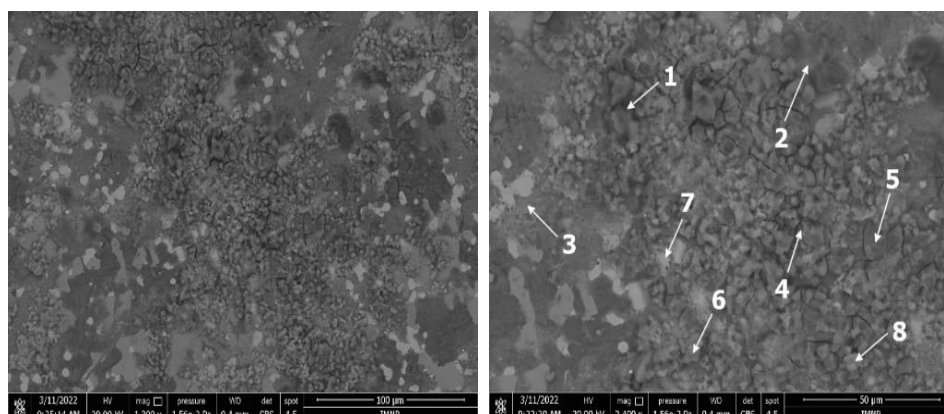


Figura 11.5. Imagini SEM ale suprafeței corodate a probei de aliaj recopt după testele de impedanță. Zonele marcate au fost studiate pentru compoziția EDS.

CAPITOLUL 13. Concluzii finale, contribuții originale și direcții viitoare de cercetare

13.1. Concluzii finale rezumative

De-a lungul timpului, tendința globală a umanității a fost orientată spre evoluție, având ca principal obiectiv îmbunătățirea condițiilor de viață. În acest sens, principalele instrumente ale societății au fost reprezentate de metale, aliajele acestora și tehnicile de obținere și procesare. În prezent, materialele metalice au un rol semnificativ în majoritatea domeniilor de activitate și a industriilor de interes, cum ar fi industria maritimă, aerospațială, sau a construcțiilor. Progresele actuale ale ingineriei materialelor se datorează studiilor avansate ale structurii materialelor metalice, a tehnologiilor de obținere, precum și a metodelor de procesare a acestora.

Aliajele concentrate complex sunt considerate o categorie nouă de materiale metalice multicomponente, ale căror strategii de sinteză sunt diferite de cele ale aliajelor convenționale. În această lucrare **au fost dezvoltate aliaje concentrate complex, cu densitate redusă**, ale căror caracteristici includ: *rezistență superioară la oxidare și coroziune, duritate ridicată și rezistență la uzură*. Acestea pot fi utilizate în numeroase aplicații, precum industria constructoare de mașini (la realizarea pieselor cu densitate redusă), industria navală (datorită caracteristicilor anticorozive superioare), industria aerospațială (ex: fabricarea atelajului sau a componentelor ce necesită densitate scăzută și proprietăți mecanice superioare), etc.

În vederea obținerii celor mai bune compoziții și caracteristici, *sistemele de aliaje selectate au fost supuse unor simulări termodinamice și cinetice* (MatCalc - tehnica de analiză CALPHAD) și unei *modelări multi - parametrice* (program Metalmix).

Selecția aliajelor cu densitate scăzută și conținut ridicat de soluție solidă din sisteme Al-Cu-Si-Zn-Mg și Al-Mn-Zn-Mg-Si a fost realizată prin optimizarea criteriilor semiempirice stabilite anterior. Rezultate au arătat că un conținut ridicat de aluminiu a determinat o capacitate mai bună de formare a soluției solide pentru ambele sisteme de aliaje, în timp ce Cu, Zn și Mn au o influență benefică asupra parametrilor criteriilor. Pe de altă parte, o creștere în conținutul a elementelor afectează densitatea aliajului. În cadrul modelării realizată cu ajutorul software-ului Metalmix s-a ținut cont de echilibrul între densitate și criterii de valori optime pentru a oferi soluții practice în procesul de selecție.

Aliajele selectate $\text{Al}_{3,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,2}$, $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$, $\text{Al}_3\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Si}_{0,8}$ și $\text{Al}_4\text{Mn}_{0,3}\text{SiZn}_{0,3}\text{Mg}$ au fost analizate pentru comportament structural cu ajutorul simulărilor CALPHAD de solidificare și cinetice. Diagramele de fază au arătat formarea cu precădere a unor structuri multifazice de soluții solide. Fazele pe bază de compuși intermetalici au fost identificate la concentrații mai mici, dar totuși semnificativ mai mari decât în aliajele convenționale de aluminiu. Influența elementelor asupra evoluției structurale a fost similară cu rezultatele obținute din calcule criteriilor semiempirice. Simularea solidificării la neechilibru a stabilit ordinea în care fazele se solidifică în condiții normale de turnare. Faza CFC se stabilizează prima în aliajele $\text{Al}_{3,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,2}$ și $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ în timp ce compușii intermetalici Mg_2Si și $\text{Al}_9\text{Mn}_2\text{Si}$ se formează primi în aliajele $\text{Al}_3\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Si}_{0,8}$ și $\text{Al}_4\text{Mn}_{0,3}\text{SiZn}_{0,3}\text{Mg}$. Simularea precipitării determinate de procesul de difuzie a oferit indicații privind formarea precipitatelor intermetalice în matricea soluției solide, arătând că faze diferite se stabilizează la cele mai mari niveluri de concentrație: faza Al_2Cu pentru aliajele $\text{Al}_{3,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,2}$ și $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$, faza Mg_2Si pentru aliajul $\text{Al}_3\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Si}_{0,8}$ și faza AlCrFeMnSi ($\text{Al}_{4,01}\text{MnSi}_{0,74}$).

Etapa de modelare este una esențială, deoarece *permite identificarea compozițiilor ce corespund cel mai bine aplicațiilor dorite*, având în vedere *gradul de criticalitate al elementelor componente*. Un alt avantaj este *eficientizarea etapelor experimentale*, prin *reducerea numărului de aliaje obținute experimental* și, astfel, *reducerea costurilor aferente consumurilor de materiale și energetice*. De asemenea, simularea matematică are rolul de a *optimiza compozițiile și procesele de obținere a aliajelor compozițional complexe*, favorizând astfel *sinergia dintre proprietățile și destinațiile finale ale materialelor obținute*.

Compozițiile aliajelor selectate în etapa de modelare au fost obținute experimental utilizând cuptorul de topire cu inducție, care are ca *principale avantaje* obținerea unei *omogenități structurale*, *evitarea contaminării șarjei*, *productivitate sporită* și *timp rapid de elaborare*. Acestea au un impact major asupra materialelor utilizate, *reducând substanțial costurile de obținere*, dar și *consumurile energetice*, fapt ce influențează pozitiv *amprenta ecologică a procesului*.

Materialele obținute în cuptorul cu inducție au fost supuse unor *tratamente termice de îmbunătățire a structurii*, ce permit *reducerea tensiunilor interne* și *obținerea unei omogenități superioare*.

Aliajele concentrate complex, elaborate și tratate termic, au fost caracterizate chimic, fizic și structural. Rezultatele experimentale, furnizate de analize optice, SEM-EDS și DRX, au indicat structuri complexe ale aliajelor, conținând în mare parte soluții solide, dar și o cantitate semnificativă de faze intermetalice. Aliajele din sistemul Al-Cu-Si-Zn-Mg au prezentat o structură rafinată în stare turnată cu o fază dendritică predominantă care conține în proporție mare Al. Majoritatea fazelor intermetalice ale fiecărui aliaj în parte au fost prezente, de asemenea, în structura aliajelor și au continuat să rămână într-un procent ridicat în proba recoaptă. Excepție face faza hexagonală M care este prezentă doar în structura turnată a aliajului $\text{Al}_{3,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,2}$. Aliajele din sistemul Al-Mn-Zn-Mg-Si au prezentat la rândul lor o structură rafinată care s-a menținut și în urma aplicării procesului de tratament de recoacere. De data aceasta, în cazul celor două aliaje elaborate, formațiunile dendritice au fost indicate a fi fazele intermetalice: Mg_2Si și $\text{Al}_{4,01}\text{MnSi}_{0,74}$. Între stările turnată și recoaptă ale aliajului $\text{Al}_3\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Si}_{0,8}$, a fost determinată o transformare mai puțin stabilă a compusului $\text{Al}_{10}(\text{Mn}_{0,58}\text{Zn}_{0,24}\text{Si}_{0,18})_3$ în compusul $\text{Al}_{4,01}\text{MnSi}_{0,74}$, ceea ce a condus la o creștere semnificativă a concentrației acestuia.

Compararea rezultatelor obținute în mod experimental cu rezultatele calculelor criteriilor și rezultatele simulării au arătat o bună corelare. Există mici diferențe privind compoziția de fază și comportamentul fazelor care precipită între diagramele de echilibru realizate cu ajutorul CALPHAD pentru aliajele din ambele sisteme și diferențe între simularea cinetică și rezultatele experimentale pentru aliajul $\text{Al}_3\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Si}_{0,8}$.

Analiza termică a pus în evidență principalele transformările de fază care au loc în jurul valorii de 400°C pentru aliajele $\text{Al}_{3,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,2}$ și $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ și în jurul valorii de 500°C pentru aliajele $\text{Al}_3\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Si}_{0,8}$ și $\text{Al}_4\text{Mn}_{0,3}\text{SiZn}_{0,3}\text{Mg}$. Transformarea complexă care are loc în aliajul $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ în intervalul de temperatură 400-500°C indică o topirea totală sau parțială a probei investigate.

Testele mecanice au evidențiat că microduritatea aliajelor analizate se încadrează în gama valorilor pentru aliajele de aluminiu dure (250–300 HV).

Datorită *caracteristicilor superioare* privind proprietățile mecanice, temperatura scăzută de topire și palierul mare de temperatură din analiza termică pe care aliajul

$\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ le are, acesta a fost selectat pentru a fi elaborat printr-o metodă de sinteză distinctă, utilizând instalația de solidificare rapidă. S-a observat o reducere a costurilor de fabricare aferente materialelor introduse și o reducere a conținutului de Mg, considerat element critic, astfel că o comparație între cele două metode de fabricare ale aliajului oferă o perspectivă mai amplă asupra gradului de corelare structurii cu proprietățile obținute. De asemenea, aliajul obținut a fost supus unor tratamente termice complexe de călire și îmbătrânire.

Experimentele de solidificare rapidă efectuate pentru aliajul $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ au indicat că grosimea benzii este influențată de distanța dintre creuzet și disc. Cu cât distanța dintre creuzet și disc este mai mică cu atât grosimea benzii scade. Pe de altă parte, odată cu creșterea rotației discului, se observa o scădere a grosimii benzii. Probele obținute la 1500 rot/min prezintă cel mai accentuat grad de finisare. Analizele microstructurale au pus în evidență prezența unor grăunți foarte mici cu formă dendritică și o distribuție uniformă a elementelor. S-a constatat că structurile fazice din benzile de aliaj sunt confirmate și de analizele microstructurale anterioare atât pentru aliajul solidificat cât și tratat termic. În acest sens, pentru obținerea unei granulații fine și omogenitate ridicată se recomandă elaborarea benzilor la viteze mari de rotație și distanțe mici față de discul de răcire.

Analizele microstructurale ale aliajului $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{0,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{0,2}$ supus tratamentelor termice de călire și îmbătrânire prezintă o distribuție uniformă a elementelor de aliere în structura materialului. În urma procesului de călire se observă prezența unor grăunți mai mici comparativ cu structura aliajului turnat, în timp ce tratamentul de îmbătrânire favorizează creșterea grăunților. Analizele SEM-EDS și DRX confirmă mici schimbări privind numărul de faze prezente în structura aliajului supus tratamentelor termice. Apariția fazei $\text{Al}_{4,2}\text{Cu}_{3,2}\text{Zn}_{0,7}$ (faza t') este influențată de creșterea temperaturii tratamentului de îmbătrânire rămânând stabilă în structura aliajului. Eficiența tratamentului termic de îmbătrânire este demonstrată prin prezența compusului de tip Al_2Cu și durificarea prin precipitare a acestuia în masa de soluție solidă.

Testele de coroziune au arătat o valoare relativ scăzută a vitezei de coroziune, pentru aliajul aflat atât în starea turnată (0,3424 mm/an) cât și în stare recoaptă (0,1972 mm/an). Regiunile de pasivare pentru ambele probe se formează târziu, la cca. 0,1 A/cm², ceea ce sugerează formarea unui strat de oxid subțire sau penetrabil la suprafața aliajului. Cea mai bună rată de coroziune a fost obținută pentru aliajul recoapt. Rezistența bună la coroziune a fost identificată și de către teste de impedanță în probele tratate termic (6,5 ohm·cm²) și în probele turnate (5,5 ohm·cm²). Comportamentul inductiv prezent în domeniul de joasă frecvență se datorează procesului de relaxare a unor specii adăugate (compuși de coroziune) la suprafața electrodului de lucru. Datele sugerează că există un proces de adsorbție pe suprafața electrodului. Rezultatele obținute din testele EIS indică faptul că rezistența de transfer de sarcină R_{ct} a crescut, iar capacitatea stratului dublu C_{dl} s-a redus, odată cu consolidarea stratului format din compușii anticorozivi.

Rezultatele experimentale, corelate cu cele empirice obținute în urma proceselor de simulare, au demonstrat un potențial avansat al aliajelor CCA de utilizare în aplicații multiple ce necesită densitate redusă, caracteristici mecanice superioare și o bună rezistență la oxidare și coroziune în medii extreme.

13.2. Contribuții personale, originale

În cadrul tezei de doctorat au fost realizate studii și cercetări, care au avut ca scop dezvoltarea de noi materiale multicomponente, cu proprietăți îmbunătățite, pentru aplicații multiple. Caracterul original al lucrării este evidențiat prin:

- Realizarea unor cercetări documentare ample referitoare la tehnologiile de elaborare a aliajelor CCA și modalitățile de obținere a unor proprietăți superioare;
- Aplicarea metodei de analiză CALPHAD în simularea proceselor termodinamice și cinetice, dar și a transformărilor structurale. Astfel, a fost determinată concentrația fazelor din sistemele de aliaje analizate, în funcție de variația elementelor chimice. De asemenea, au fost realizate calcule de echilibru, modelarea la nivel microstructural și cinetica precipitărilor;
- În vederea determinării concentrațiilor optime, s-a avut în vedere influența elementelor constituente asupra structurii materialelor;
- Utilizând tehnologiile de turnare în câmp de inducție și solidificare rapidă, au fost obținute materiale noi cu aplicații multiple (industria marină, aerospațială, etc.);
- Tratamente termice de recoacere, călire și îmbătrânire au fost aplicate aliajelor concentrate complex elaborate anterior. În acest context s-au obținut aliaje CCA cu densitate scăzută și bună rezistență la oxidare și coroziune în medii extreme;
- Aliajele multicomponente nou obținute au fost caracterizate fizic, chimic, structural, optic, DRX și electrochimic, utilizând un plan de lucru stabilit anterior.

13.3. Direcții viitoare de dezvoltare a cercetărilor din teza de doctorat

Lucrările de cercetare expuse în această teză de doctorat nu au fost studiate la nivel național și internațional, astfel că pot fi considerate drept referință pentru direcții de dezvoltare ulterioare. Având în vedere proprietățile deosebite pe care le au aliajele CCA nou dezvoltate, se poate considera că acestea pot înlocui cu succes aliajele pe bază de Al utilizate în mod tradițional în anumite domenii de interes.

Dezvoltarea activităților viitoare de cercetare pe baza temei de doctorat abordată propune următoarele perspective :

- Investigarea unor noi metode de obținere a aliajelor CCA, precum depunerea unor filme subțiri;
- Dezvoltarea de noi modele de calcul privind efectul difuziei lente, caracteristic aliajelor complexe, care să includă elemente de aliere reactive;
- Optimizarea multi - parametrică a tratamentelor termice aplicate, în vederea obținerii unor proprietăți mecanice mult îmbunătățite, pentru extinderea domeniilor de aplicații;
- Dezvoltarea viitoare a unor noi proiecte de cercetare care să stimuleze transferul noilor cunoștințe dobândite către companiile industriale din domeniu.

DISEMINAREA REZULTATELOR DIN TEZA DE DOCTORAT

Lucrări publicate în perioada stagiului doctoral (selecție):

- **Ioana Anasiei, Dumitru Mitrica, Ioana-Cristina Badea***, Beatrice - Adriana Șerban, Johannes Trapp, Andreas Storz, Ioan Carcea, Mihai Tudor Olaru, Marian Burada, Nicolae Constantin, Alexandru Cristian Matei, Ana-Maria Julieta Popescu, Mihai Ghiță, Characterisation of complex alloys with potential in car brake manufacturing, *Materials* **2023**, Vol. 16 (14), 5067, <https://doi.org/10.3390/ma16145067>
- **Ioana - Cristina Badea**, Ioana Csaki, Beatrice - Adriana Șerban, Nicolae Constantin, Dumitru Mitrică, Marian Burada, Ioana Anasiei, Mihai Tudor Olaru, Andreea - Nicoleta

- Ghiță, Ana - Maria Julieta Popescu, Characterisation of a novel complex concentrated alloy for marine applications, *Materials* 2022, 15(9), 3345, <https://doi.org/10.3390/ma15093345>
- Beatrice-Adriana Serban, Mihai Tudor Oлару, **Ioana Cristina Badea***, Dumitru Mitrica, Marian Burada, Ioana Anasiei, Mihai Ghita, Ioan Albert Tudor, Cristian-Alexandru Matei, Ana Maria Julieta Popescu, Virgil Constantin, Florina Branzoi, Cristian Dobrescu, Nicolae Constantin, Non-Aqueous Electrodeposition and Characterization of AlCrCuFeNi High Entropy Alloy Thin Films, *Materials* 2022, 15(17), 6007; <https://doi.org/10.3390/ma15176007>
 - D. Mitrica, **I. C. Badea***, B. A. Serban, M. T. Oлару, D. Vonica, M. Burada, R. R. Piticescu, V. Popov, „Complex concentrated alloys for substitution of critical raw materials in applications for extreme conditions”, *Materials* 2021, 14 (5), 1197; <https://doi.org/10.3390/ma14051197>
 - B.A. Șerban, **I.C. Badea***, N.Constantin, D. Mitrică, M. T. Oлару, M. Burada, I. Anasiei, S. E. Bejan, A.N. Ghiță, A. M. J. Popescu, Modeling and characterization of complex concentrated alloys with reduced content of critical raw materials, *Materials* 2021, Volume 14, Issue 18, 5263, <https://doi.org/10.3390/ma14185263>
 - Ioana ANASIEI, **Ioana Cristina BADEA***, Beatrice Adriana SERBAN, Mihai Tudor OLARU, Denisa VONICA, Lidia LICU, Marian BURADA, Dumitru MITRICA, ”Researches regarding structural characteristics of a new complex concentrated alloy obtained by rapid solidification”, *Proceedings 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials*, p.1119-1124, 2021, <https://doi.org/10.37904/metal.2021.4225>
 - D. Mitrica, M. T. Oлару, V. Dragut, C. Predescu, A. Berbecaru, M. Ghita, I. Carcea, M. Burada, D. Dumitrescu, B. A. Carlan, **I. C. Banica** „Influence of composition and as-cast structure on the mechanical properties of selected high entropy alloys”, *Materials Chemistry and Physics*, 242, 2020, 122555, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122555>
 - M.Oлару, D. Mitrica, M. Burada, D. Dumitrescu, **C. Banica**, B. Carlan, D. Vonica, V. Dragut, V. Badilita, F. Stoiciu „Influence of heat treatment on Al_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{0.5}TiZr_{1.5}Nb_{1.5} high entropy alloy, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 82, Iss. 2, 2020
 - D. Mitrica, **I. C. Badea**, M. T. Oлару, B. A. Serban, D. Vonica, M. Burada, V. Geanta, A. N. Rotariu, F. Stoiciu, V. Badilita, L. Licu, Modeling and Experimental Results of Selected Lightweight Complex Concentrated Alloys, before and after Heat Treatment, *Materials* 2020, 13, 4330 <https://doi.org/10.3390/ma13194330>

Conferite naționale și internaționale (selecție):

- **C. I. Banica**, D. Mitrica, M. T. Oлару, B. Carlan, D. Vonica, M. Burada, D. Dumitrescu, V. Geanta, I. Voiculescu, R. Stefanoiu, M. Ghita, V. Badilita, L. E. Barbulescu, L. Licu, Characteristics of low density high entropy alloys before and after heat treatment processing, 11th International Conference on Materials Science and Engineering – BraMat 2019, 13 – 16 Martie 2019, Brașov, Romania
- **C. I. Banica**, D. Mitrica, M. T. Oлару, B. A. Carlan, D. Vonica, L. Licu, M. Burada, D. Dumitrescu, V. Geanta, A. Rotariu, E. Scutelnicu, D. Savu, F. Stoiciu, V. D. Dragut, L.E. Barbulescu, Structure and properties of a new low weight high entropy alloy, EUROMAT2019, Stockholm, Suedia, 1-5 sept. 2019
- **C. I. Bănică**, D. Vonica, B. Șerban, L. Licu, M. T. Oлару, F. Stoiciu, V. Bădiliță, The design of a new low weight high entropy alloy, 2nd International Conference on Emerging

Technologies in Materials Engineering, 6-8 Noiembrie 2019, Bucuresti, Romania

- **Cristina Ioana Badea**, Ioana Anasiei, Marian Burada, Dumitru Mitrica, Mihai Tudor Olaru, Beatrice Adriana Serban, Alexandru Matei, Ana Maria-Julieta Popescu, Virgil Constantin, Florina Brânzoi, Ionut Constantin, Irina Atkinson, Non-Aqueous electrodeposition and characterization of AlCrCuFeNi high entropy alloy thin films, Modern Technologies in Industrial Engineering-MODTECH 2022, 22-25 iunie 2022, Constanta, Romania.
- **Ioana-Cristina Badea**, Dumitru Mitrica, Ioana Anasiei, Beatrice Adriana Serban, Mihai Tudor Olaru, Marian Burada, Modelling process for multicomponent alloy selection with required application properties, Modern Technologies in Industrial Engineering-MODTECH 2022, 22-25 iunie 2022, Constanta, Romania.
- Beatrice Adriana Serban, Thomas Schubert, Andreas Storz, Ioana Anasiei, Marian Burada, Mihai Tudor Olaru, **Ioana Cristina Badea**, Johannes Trapp, Dumitru Mitrica, Andreea Nicoleta Ghita, Alexandru Cristian Matei, Laura Eugenia Barbulescu, Characterisation of complex alloys with potential in car brake manufacturing, Modern Technologies in Industrial Engineering-MODTECH 2022, 22-25 iunie 2022, Constanta, Romania.
- I. Anasiei, D. Mitrică, M. Burada, B. A. Șerban, **I. C. Badea**, M. T. Olaru, S. A. Fironda, A. C. Matei, A. N. Ghiță, N. Vitan, J. Trapp, A. Storz, I. Carcea, New low weight complex concentrated alloy for high temperature applications, Emerging Technologies in Materials Engineering – EmergeMAT, 27-28 Octombrie 2022, Bucharest, Romania
- **Ioana Cristina Badea**, Beatrice Adriana Serban, Ioana Anasiei, Dumitru Mitrica, Mihai Olaru, Marian Burada, Adelina Ioana Matei, Mihai Ghita, Alexandra Gabriela Pascariu, Alexandru Cristian Matei, Structural behaviour of a low density high entropy alloys before and after heat treatment processing, Emerging Technologies in Materials Engineering – EmergeMAT, 27-28 Octombrie 2022, Bucharest, Romania

BIBLIOGRAFIE selectivă

- [1] D. B. Miracle, O. N. Senkov, „A critical review of high entropy alloys and related concepts,” *Acta Materialia*, vol. 122, pp. 448-511, 2017.
- [2] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent, „Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys,” *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 1 din 2375-377, pp. 213-218, 2004.
- [3] 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 High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, nr. 5, pp. 299-303, 2004.
- [4] S. Ranganathan, „Alloyed pleasures: Multimetalllic cocktails, *Curr. Sci.* 85,” *Current Science*, vol. 85, nr. 5, pp. 1404-1406, 2003.
- [5] D. B. Miracle, J. D. Miller, O. N. Senkov, C. Woodward, M. D. Uchic, J. Tiley, „Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications,” *Entropy*, vol. 16, nr. 1, pp. 494-525, 2014.
- [6] D. B. Miracle, „Critical Assessment: Critical Assessment 14: High entropy alloys and their development as structural materials,” *Materials Science and Technology*, vol. 31, nr. 10, pp. 1142-1147, 2015.
- [7] C. Tiwary, V. V. Gunjal, D. Banerjee, K. Chattopadhyay, „Intermetallic eutectic alloys in the Ni-Al-Zr system with attractive high temperature properties,” *MATEC Web of Conferences*, vol. 14, 2014.

- [8] J.-W. Yeh, „Recent Progress in High Entropy Alloys,” *Annales De Chimie – Science des Materiaux*, vol. 31, nr. 6, pp. 633-648, 2006.
- [9] A. A. Gondhalekar, *Design and Development of Light Weight High Entropy Alloys*, School of Engineering, Jönköping University, 2019.
- [10] B. S. Murty, J.-W. Yeh, S. Ranganathan, P. Bhattacharjee, *High entropy alloys –2nd Edition*, Elsevier, 2019.
- [11] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, P. K. Liaw, „Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 10, p. 534–538, 2008.
- [12] W. Hume-Rothery, *Atomic Theory for Students of Metallurgy*, London: The institute of Metals, 1969.
- [13] W. Hume-Rothery, H. M. Powell, „On the theory of super-lattice structures in alloys,” *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, pp. 23-47, 1935.
- [14] W. Hume-Rothery, R. W. Smallman, C. W. Haworth, *The structure of the metals and alloys*, London: The Institute of Metals, 1969.
- [15] S. Guo, C. Ng, J. Lu, C. T. Liu, „Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, 2011.
- [16] S. Guo, C. T. Liu, „Phase selection rules for complex multi-component alloys with equiatomic or close-to-equiatomic compositions,” *Chinese Journal of Nature*, vol. 35, nr. 2, pp. 85-96, 2013.
- [17] S. Guo, „Phase selection rules for cast high entropy alloys: an overview,” *Materials science & technology*, vol. 31, pp. 1223-1230, 2015.
- [18] O. N. Senkov, D. B. Miracle, „A new thermodynamic parameter to predict formation of solid solution or intermetallic phases in high entropy alloys,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 658, pp. 603-607, 2016.
- [19] I. H. Jung, M.-A. Van Ende, „Computational Thermodynamic Calculations: FactSage from CALPHAD Thermodynamic Database to Virtual Process Simulation,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 51, p. 1851–1874, 2020.
- [20] A. C. Chang, S. Chen, F. Zhang, X. Yan, X. F., R. Schmid-Fetzer, W. A. Oates, „Phase diagram calculation: Past, present and future,” *Progress in Materials Science*, vol. 49, nr. 3-4, pp. 313-345, 2004.
- [21] K. C. Chou, Y. A. Chang, „A Study of Ternary Geometrical Models,” *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 93, pp. 735-741, 1989.
- [22] S. Gorsse, J. Couzinié, D. Miracle, „From high-entropy alloys to complex concentrated alloys,” *Comptes Rendus Physique*, vol. 19, nr. 8, pp. 721-736, 2018.
- [23] M. A. Fentahun, M. A. Savaş, „Materials Used in Automotive Manufacture and Material Selection Using Ashby Charts,” *International Journal of Materials Engineering*, vol. 8, nr. 3, pp. 40-54, 2018.
- [24] **I.-C. Badea**, I. Csaki, B.-A. Serban, N. Constantin, D. Mitrica, M. Burada, I. Anasiei, M. T. Olaru, A.-N.Ghita, A.-M. J. Popescu, „Characterisation of a novel complex concentrated alloy for marine applications,” *Materials*, vol. 15, nr. 9, 2022.
- [25] D. Mitrica, **I. C. Badea**, M. Olaru, B. Serban, V. D. Olaru, M. Burada, V. Geanta, A. Rotariu, F. Stoiciu, V. Badilita, L. Licu, „Modeling and experimental results of selected lightweight complex concentrated alloys, before and after heat treatment,” *Materials*, vol. 13, nr. 4330, 2020.
- [26] I. Anasiei, **I. C. Badea**, B. A. Serban, M. Olaru, D. Vonica, L. Licu, M. Burada, D. Mitrica, „Researches regarding structural characteristics of a new complex concentrated alloy obtained by rapid solidification,” *Proceedings 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials*, pp. 1119-1124, 2021.