



Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București
Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
Departamentul Știința Materialelor Metalice
Metalurgie Fizică



TEZĂ DE DOCTORAT

STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND ACOPERIRILE OBTINUTE DIN
ALIAJE CU ENTROPIE RIDICATĂ PRODUSE PRIN PRELUCRARE
ÎN STARE SOLIDĂ PENTRU APLICAȚII BIOMEDICALE

Autor:

Doctorand Alina-Elena BOARNĂ (BOLOLOI)

Coordonator Științific:

Prof. Univ. Habil. Dr. Ing. Vasile-Iulian ANTONIAC

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte Prof.Univ.Dr.Ing. Brîndușa GHIBAN

Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București

Conducător Științific Prof. Univ. Habil. Dr. Ing. Vasile-Iulian ANTONIAC

Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București

Referenți științifici Prof.Univ.Dr.Ing. Corneliu MUNTEANU

de la Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași

Prof.Univ.Dr.ing. Violeta POPESCU

de la Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Prof.Univ.Dr.Ing. Florin MICULESCU

de la Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București

BUCUREȘTI

2024

Cuprins

Mulțumiri,

INTRODUCERE

PARTEA I - STUDIU TEORETIC ASUPRA ALIAJELOR CU COMPOZIȚIE COMPLEXĂ PENTRU MEDII AGRESIVE CU POTENȚIALE APLICAȚII BIOMEDICALE

CAPITOLUL 1 - Efectele coroziunii și uzurii în domeniul biomedical

- 1.1. Coroziunea protezelor și instrumentarului medical
- 1.2. Implanturi ortopedice și avantajele aliajelor de titan
- 1.3. Uzura în cazul componentelor implanturilor de genunchi

CAPITOLUL 2 – Studiu teoretic privind aliajele cu entropie ridicată

- 2.1. Noțiuni generale privind aliajele cu entropie ridicată
- 2.2. Metode de obținere a aliajelor cu entropie ridicată
- 2.3. Considerații teoretice asupra aliajelor cu entropie ridicată biocompatibile (Bio-HEA)
- 2.4. Stadiul actual al cercetărilor privind aliajul cu entropie ridicată CoCrMoNbTi

CAPITOLUL 3. - Fundamentele alierii mecanice cu ajutorul metalurgiei pulberilor și consolidarea prin sinterizare asistată în câmp electric (SPS)

- 3.1. Variabilele procesului de aliere mecanică
- 3.2. Consolidarea pulberilor metalice prin tehnologia Spark Plasma Sintering (SPS)

CAPITOLUL 4 - Utilizarea materialelor sub formă de acoperiri cu rol de îmbunătățire a suprafețelor

- 4.1. Noțiuni generale privind metodele de depunere a materialelor
- 4.2. Metode de acoperire a suprafețelor în vederea îmbunătățirii proprietăților
 - 4.2.1. Depunerea chimică de vapori (CVD)
 - 4.2.2. Depunerea fizică de vapori (PVD)
 - 4.2.3. Depunerea chimică
 - 4.2.4. Pulverizarea termică (HVOF – High Velocity Oxygen Fuel)
 - 4.2.5. Placarea cu laser (Laser Cladding, Laser Metal Deposition)
 - 4.2.6. Depunerea de straturi atomice (ALD – Atomic Layer Deposition)
 - 4.2.7. Depunerea electrică prin scânteiere: (ESD)

PARTEA II STUDII ȘI CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII

CAPITOLUL 5 - Elaborarea aliajului cu entropie ridicată CoCrMoNbTi prin metoda alierii mecanice

- 5.1. Studiu termodinamic privind aliajele cu entropie ridicată CoCrMoNbTi

5.2. Alierea mecanică și caracterizarea aliajului cu entropie ridicată sub formă de pulberi metalice

5.3. Caracterizarea tehnologică a aliajului cu entropie ridicată CoCrMoNbTi sub formă de pulbere

CAPITOLUL 6 - Consolidarea aliajului cu entropie ridicată sub formă de pulberi metalice în vederea obținerii electrozilor de depunere ESD

6.1. Consolidarea pulberilor HEA prin tehnica sinterizării asistate în câmp electric (Spark Plasma Sintering – SPS)

6.2. Caracterizarea materialelor sinterizate obținute

CAPITOLUL 7 - Depunerea de straturi subțiri de CoCrMoNbTi aliaj cu entropie ridicată prin metoda ESD

7.1. Pregătirea substraturilor în vederea acoperirii cu aliaj cu entropie ridicată

7.2. Realizarea electrodului pentru procesul de depunere

7.2. Realizarea de acoperiri prin procesul de depunere electrică prin scânteiere

7.3. Caracterizarea microstructurală și chimică a acoperirilor obținute

CAPITOLUL 8 - Testări mecanice și chimice realizate pe stratul de CoCrMoNbTi aliaj cu entropie ridicată obținut prin tehnica ESD

8.1. Testarea rezistenței la coroziune pentru acoperirea obținută

8.2. Caracterizarea mecanică a acoperirii (Pull Off Testing)

CAPITOLUL 9 - CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARE

9.1. CONCLUZII GENERALE

9.2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

9.3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARE

BIBLIOGRAFIE

DISEMINAREA REZULTATELOR

Listă Figuri

Listă Tabele

INTRODUCERE

Aliajele cu entropie ridicată, denumite pe scurt HEA (*eng. "high entropy alloys"*) sunt un domeniu relativ nou în ingineria materialelor, acestea fiind introduse de către J.W Yeh și colaboratorii [1.1] în anul 2004, studiile din domeniu fiind apoi aprofundate și diseminate de către autori precum B. Cantor, I. Chang și alții [1.2] până în prezent.

Acest tip de aliaje prezintă un interes ridicat în metalurgia modernă datorită posibilității de obținere a unor materiale cu proprietăți prestabilite în funcție de compoziția chimică aleasă, varietatea modalităților de obținere ce pot porni din toate stările de agregare, rezultatele conducând către îndeplinirea scopului final de aplicabilitate în numeroase domenii.

Principalele aspecte urmărite încă de la început au fost îndreptate către proprietăți superioare precum rezistența la uzură și coroziune, duritatea ridicată, rezistența la temperaturi ridicate și proprietăți de biocompatibilitate, toate fiind determinate de efectele specifice HEA.

Scopul principal al acestei teze de doctorat a fost de a obține un aliaj cu entropie ridicată, cu proprietăți superioare, sub formă de acoperire metalică, ce poate reprezenta o soluție de îmbunătățire a echipamentelor utilizate în domeniul biomedical prin rezolvarea problemelor de coroziune și uzură ce sunt întâlnite în mod frecvent.

Teza de doctorat este împărțită în două secțiuni principale și anume **PARTEA I - STUDIU TEORETIC ASUPRA ALIAJELOR CU COMPOZIȚIE COMPLEXĂ PENTRU MEDII AGRESIVE CU POTENȚIALE APLICAȚII BIOMEDICALE** și **PARTEA II - STUDII ȘI CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII**.

Partea I cuprinde studiile teoretice ce stau la baza acestei cercetări, în care au fost luate în considerare aspectele teoretice privind aliajele cu entropie ridicată, metodele de obținere a materialului sub formă de pulbere metalică, compactizarea, sinterizarea și depunerea sub formă de acoperiri de protecție. De asemenea, studiul teoretic include stadiul actual al cercetărilor în domeniul acestor aliaje, reprezentând un punct de plecare pentru cercetarea realizată. Ținând cont de noutatea acestei teme de doctorat, referințele literare privind aliajul studiat sunt limitate, fiind necesare astfel încercări multiple în ceea ce privește stabilirea parametrilor de obținere, tipurile de testare a materialelor obținute și analizarea în detaliu a materialelor atât din punct de vedere microstructural cât și chimic pentru a descrie fenomenele ce apar pe parcurs..

Partea a II-a a tezei cuprinde experimentările realizate pe parcursul anilor de studiu, ce au stat la baza obținerii de acoperiri din aliaj cu entropie ridicată cu posibile aplicații biomedicale fiind completate de analize microstructurale și chimice realizate pentru fiecare etapă de studiu.

În această teză doctorală, cercetarea a fost concentrată pe procesarea în stare solidă a unor elemente cu puritate ridicată de *cobalt, crom, molibden, niobiu și titan*, cu scopul

dezvoltării **aliajului CoCrMoNbTi** ce a prezentat un grad mare de omogenitate și aliere. Avantajul alierii mecanice prezintă avantaje precum evitarea formării de structuri dendritice nedorite sau segregări, ce sunt adesea prezente în cazul metodelor de procesare în stare lichidă (ex. topire cu arc în vacuum).

Elementele componente au fost alese în funcție de proprietățile particulare precum rezistența la coroziune și uzură, dar toate au avut un punct principal comun și anume biocompatibilitatea pentru a face posibilă aplicarea acestora în domeniul medical. De asemenea, compoziția chimică a acestui material a ținut cont de rezultatele calculelor termodinamice ce indică proprietățile teoretice și descriu caracteristicile specifice HEA.

În urma obținerii aliajelor sub formă de pulbere metalică acestea au fost caracterizate mecanic privind viteza de curgere, densitatea în stare vărsată, densitatea în stare tasată, unghiul de taluz și densitatea de împachetare. Acești parametri sunt necesari pentru determinarea compatibilității pulberii cu echipamentele de depunere prin suflare (viteza de curgere), unde o pulbere ce nu are o curgere bună poate afecta instalația. Densitățile în stare vărsată ne furnizează date privind volumul ocupat de pulbere și tasată indică capacitatea materialului de compactare și despre densitatea finală. Gradul de împachetare indică eficiența compresibilității materialului.

În funcție de rezultatele obținute a fost selectată ca și metodă de compactizare sinterizarea asistată în câmp electric (eng. "*spark plasma sintering - SPS*"), această metodă fiind eficientă economic din considerente precum procesul scurt, pierderi minimale și avantajoasă privind temperaturile mari de sinterizare, compactizare de până la 99% din densitatea teoretică și porozitate foarte redusă. Rezultatele au prezentat eficiența acestei metode, acestea fiind prezentate.

Probele sinterizate au fost apoi pregătite metalografic prin șlefuire cu hârtie abrazivă cu granulații diferite și curățare cu alcool de înaltă puritate. În urma sinterizării, a fost selectat candidatul ideal pentru obținerea de electrozi, proba fiind prelucrată mecanic cu specificațiile necesare pentru aplicatorul echipamentului de depunere electrică prin scânteiere (eng. "*electro spark deposition - ESD*").

Pentru realizarea acoperirilor cu posibile proprietăți biocompatibile a fost utilizată metoda de depunere electrică prin scânteiere datorită eficienței economice pe care această tehnică o oferă atât din punct de vedere al pierderilor foarte mici de material, cât și a consumurilor energetice reduse.

Pe tot parcursul cercetărilor pornind de la materialul sub formă de pulbere până la obținerea de acoperiri, au fost realizate analize microstructurale și chimice pentru verificarea și, în eventualitatea cazului, modificarea parametrilor proceselor, dar și pentru observarea timpurie a prezenței impurităților și contaminanților din compoziție. Acoperirea obținută a fost analizată atât pe suprafață, cât și în secțiune pentru o mai bună înțelegere a fenomenelor apărute și pentru extragerea unor concluzii corecte și relevante.

Testarea mecanică pentru această acoperire a constat în testarea adeziunii acoperirii la substrat prin tehnica Pull Off Testing. Această analiză conferă date esențiale pentru stabilirea funcționalității în mediul de lucru.

În urma tuturor rezultatelor obținute pe parcursul acestei cercetări, a fost realizată testarea la coroziune în mediu relevant biocompatibil și anume fluide corporale simulate (eng. “*simulated body fluids*” – SBF).

Pe lângă părțile principale ale acestei teze și anume partea de studiu teoretic și cercetarea propriu-zisă, această teză cuprinde capitole legate de contribuții originale și perspective de dezvoltare ulterioare, ce definitivează și exprimă posibilitățile de continuare a cercetărilor din domeniul ales pentru o îmbunătățire a rezultatelor.

**PARTEA I - STUDIU TEORETIC ASUPRA ALIAJELOR CU
COMPOZIȚIE COMPLEXĂ PENTRU MEDII AGRESIVE CU POTENȚIALE
APLICAȚII BIOMEDICALE**

CAPITOLUL 1 - Efectele coroziunii și uzurii în domeniul biomedical

Instrumentele chirurgicale sunt resurse esențiale pentru orice unitate chirurgicală. Calitatea acestora este crucială pentru funcționarea eficientă a sălilor de operație și pentru siguranța pacienților. O reprocesare de calitate a instrumentelor reduce uzura acestora, asigurând astfel o durabilitate sporită. Implementarea ghidurilor formulate pentru metodele de reprocesare și sterilizare a instrumentelor chirurgicale este de o importanță majoră. Acest aspect este deosebit de relevant în țările în curs de dezvoltare, unde resursele sunt limitate și unde astfel de practici pot reduce costurile medicale.

1.1. Coroziunea protezelor și instrumentarului medical

Tipare de deteriorare a instrumentelor chirurgicale generale

Cele mai frecvente observații au fost petele, prezente la 97,87% dintre instrumente, urmate de slăbirea componentelor la 82,97%, rugina la 27,65%, gropițele la 25,5% și dezalinieră la 19% dintre instrumente. [1.3]. Exemple de defecte cauzate de coroziune în cazul instrumentarului medical sunt prezentate în figura 1.1.

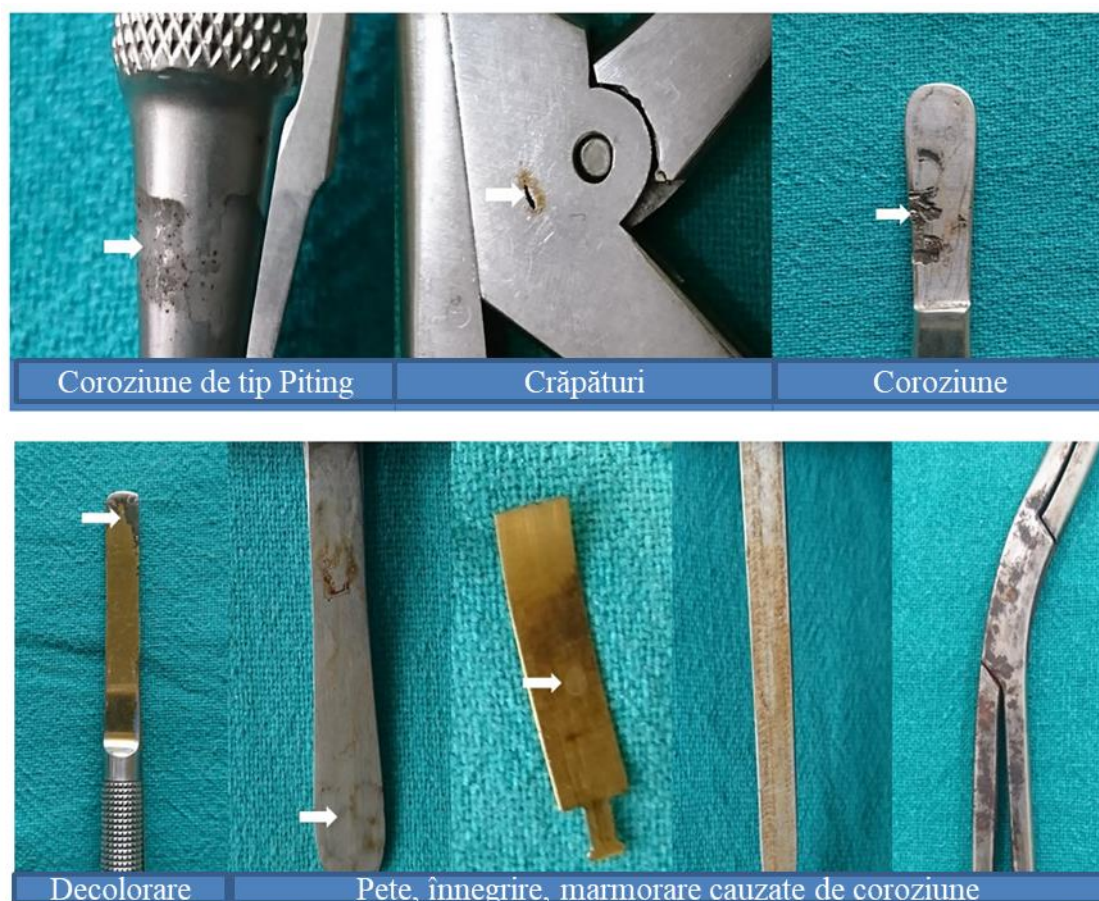


Figura 1.1. Efectele coroziunii asupra instrumentarului medical. Imaginile aparțin Munakomi S, Shah R and Shrestha S. 2018, 7:102 [1.3] 1

Tipare de deteriorare a instrumentelor neurochirurgicale

Cele mai comune observații au fost petele, găsite la 38,29% dintre instrumente, urmate de slăbirea componentelor la 31,91%, dezalinieră la 29,78% și decolorarea la 23,4%.

Pentru articulații, slăbirea și pătarea au fost observate la 29,78% dintre instrumente, în timp ce rugina a fost prezentă doar la 8,5%. Fracturile au fost observate la 27,65% dintre instrumente, majoritatea fiind la vârf (46,1%), urmate de implicarea articulației în 23% și a tijei și mânerului în câte 15,38% fiecare. [1.3]

1.2. Implanturi ortopedice și avantajele aliajelor de titan

Materialele metalice, care au cea mai veche istorie comparativ cu alte tipuri de materiale, cum ar fi ceramica și polimerii, în ceea ce privește utilizarea lor pentru scopuri biomedicale, prezintă proprietăți mecanice mai rezonabile decât ceramica și polimerii. În cazul aplicațiilor de implanturi ortopedice, reacțiile alergice sunt estimate să apară între 1% și 5% dintre pacienți. Efectele coroziunii asupra implanturilor sunt prezentate în figura 1.2.



Figura 1.2. Efectele coroziunii în cazul componentelor implantabile.

Imaginile aparțin The BONE Lab (Biomaterials for Osseointegration and Novel Engineering) 2024

CAPITOLUL 2 – Studiu teoretic privind aliajele cu entropie ridicată

Ținând cont de tipurile de efecte ce apar în domeniul biomedical cauzate de mediul de lucru (fluide corporale) ce cauzează apariția coroziunii și a uzurii (cauzată de utilizarea prelungită) asupra instrumentarului sau a protezelor implantate, cercetările au fost îndreptate spre găsirea unei soluții de optimizare a acestora fie prin materiale noi sau acoperiri cu proprietăți superioare. Astfel, aliajele cu entropie ridicată au fost luate în considerare datorită efectelor lor specifice, dar și a proprietăților predefinite ce pot fi personalizate în funcție de nevoie sau aplicația finală.

2.1. Noțiuni generale privind aliajele cu entropie ridicată

Aliajele cu entropie ridicată, cunoscute și sub numele de aliaje multicomponente (MPEA), sunt aliaje alcătuite din cinci sau mai multe elemente și care pot fi obținute prin diferite tehnici evidențiind efecte unice și proprietăți remarcabile. Comparativ cu HEA, aliajele tradiționale sunt, în general, compuse din unul sau două componente principale alese în funcție de proprietățile lor distincte și la care, ulterior, sunt adăugate componente de aliere cu scopul de a continua îmbunătățirea proprietăților.

Din studiile de literatură și cercetările anterioare [1.27], se observă că aliajele cu entropie ridicată (HEA) prezintă următoarele caracteristici principale:

1. Entropie înaltă: Aceasta contribuie la simplificarea microstructurii, rezultând în principal faze de soluție solidă cu structuri cubică cu fețe centrate (CFC) și cubică cu volum centrat (CVC).
2. Deformarea severă a structurii cristaline: Această deformare influențează semnificativ proprietățile mecanice, fizice și chimice ale aliajelor.
3. Difuzie lentă: Conduce la formarea de structuri nanocristaline sau chiar amorfe.
4. Efecte de amestec aleatoriu („efect cocktail”): Interacțiunile dintre diversele elemente componente conferă proprietăți unice aliajelor HEA.

Efectul de entropie ridicată [1.25] sugerează că o soluție solidă dezordonată poate fi stabilizată dacă entropia este suficient de mare, atingând valori maxime în cazul proporțiilor echimolare sau aproape echimolare a elementelor componente, fiind esențială pentru formarea aliajelor de tip HEA.

Efectul de difuzie lentă [1.25] sugerează că cinetica transformărilor în HEA este mult mai lentă comparativ cu sistemele convenționale. Aceasta este parțial cauzată de creșterea energiei de activare necesară pentru difuzia de substituție și parțial datorată fenomenelor atomistice care, în final, încetinesc procesul de difuzie.

Transformările de fază ce depind de difuzia atomilor necesită mișcarea cooperativă a elementelor pentru a se obține o distribuție echilibrată între faze. Aceasta, împreună cu deformarea rețelei cristaline care obstrucționează deplasarea atomilor, reduce semnificativ viteza de difuzie efectivă în HEA.

Efectul distorsiunii severe a rețelei cristaline [1.25] este în mare parte determinat de dimensiunile atomice diferite specifice fiecărui element constituent din aliajul cu entropie ridicată. În aliajele cu entropie ridicată (HEA) fiecare atom din matricea multicomponentă este înconjurat de alte tipuri de atomi, iar astfel apar tensiuni în principal datorită diferențelor mărimii atomilor, ducând la o deformare a rețelei cristaline.

Efectul de cocktail în aliajele HEA [1.25] este utilizat pentru a îmbunătăți proprietățile aliajelor compuse din cel puțin cinci elemente principale constituente. Aliajul poate conține una sau mai multe faze, în funcție de compoziție și procesele de elaborare.

Efectul de nucleu îmbunătățește aliajele cu entropie ridicată (HEA) conferindu-le proprietăți superioare, care le fac utile într-o varietate de aplicații. Structurile cristaline cu o singură fază de tip CVC (cub cu volum centrat), prezintă o limita de curgere ridicată datorită durificării pronunțate a soluției solide, în timp ce structurile cristaline cu o singură fază de tip CFC (cub cu fețe centrate) sunt cunoscute pentru ductilitatea lor crescută.

2.2. Metode de obținere a aliajelor cu entropie ridicată

În cazul aliajelor cu entropie ridicată, cinetica joacă un rol crucial în determinarea fazelor cristalografice. Microstructura aliajului poate fi direcționată prin controlul ratei de răcire în timpul solidificării, tipul de procesare aplicat și deformarea plastică, în combinație cu diferite tratamente termice ulterioare. Astfel, proprietățile aliajului pot fi optimizate prin ajustarea parametrilor de procesare.

Procesul de sinteză a HEA poate fi clasificat în funcție de starea inițială de pregătire a aliajului, fie că este lichidă, solidă sau gazoasă. Pentru a produce aliaje cu entropie ridicată se pot utiliza diverse tehnici de procesare, cum ar fi topirea cu arc electric, solidificarea Bridgman, alierea mecanică, pulverizarea, placarea cu laser și electrodepunerea (ESD). [1.31]

2.3. Considerații teoretice asupra aliajelor cu entropie ridicată biocompatibile (Bio-HEA)

Nova și al. [1.32] au dezvoltat aliaje CoCrMoE5Ti prin turnare și sinterizare prin scânteie plasma și au studiat microstructura, proprietățile mecanice și tribologice ale aliajului dezvoltat. Au constatat că adăugarea de Ti la aliajul CoCrMo a îmbunătățit semnificativ rezistența sa la uzură. Acest lucru demonstrează că adăugarea de Ti la aliajul CoCrMo prin procese adecvate poate fi benefică în dezvoltarea unui material mai bun pentru implanturile de genunchi.

Procesele convenționale de fabricație cum ar fi turnarea, prelucrarea, forjarea și formarea au fost folosite pentru a fabrica implanturi de genunchi, dar implanturile fabricate au o calitate slabă a suprafeței și a caracteristicilor mecanice [1.33, 1.34]. Mai mult, aceste procese sunt inflexibile pentru fabricarea protezelor într-o formă aproape finală și productivă a formelor complexe personalizate.

CAPITOLUL 3. - Fundamentele alierii mecanice cu ajutorul metalurgiei pulberilor și consolidarea prin sinterizare asistată în câmp electric (SPS)

Alierea mecanică reprezintă un proces în care pulberile cu dimensiuni relativ egale ale elementelor constitutive sunt amestecate într-o incintă, împreună cu bilele de măcinare. Acestea sunt supuse procesului de măcinare pentru o perioadă determinată de timp, cu scopul de a obține un aliaj solid în care fiecare particulă din pulbere va conține toate elementele inițial adăugate în compoziție.

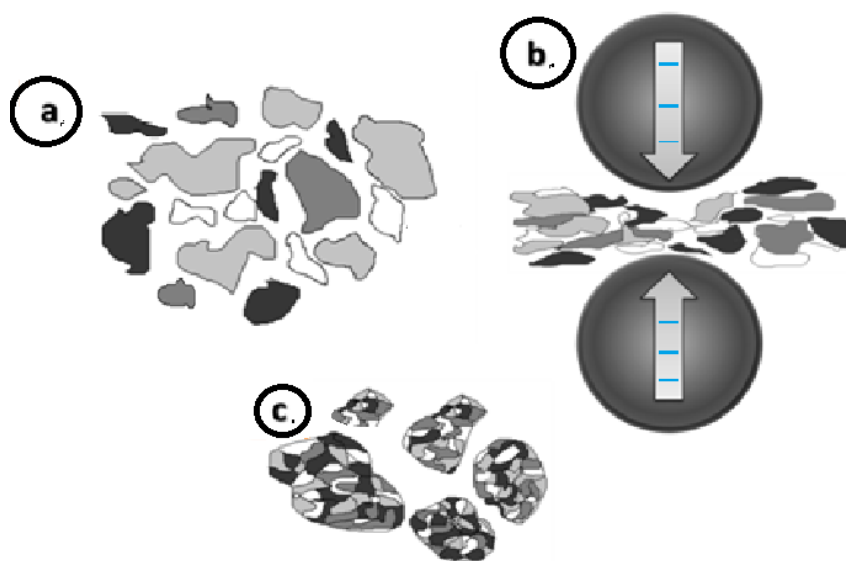


Figura 3.1. Reprezentarea realizării alierii mecanice

În timpul acestui proces, particulele sunt supuse la aplatizare, fracturare și resudare datorită coliziunilor repetate între bilele de măcinare. Aceste interacțiuni conduc la formarea de noi forme și suprafețe pe particulele pulverizate, fenomene întâlnite în toate tipurile de pulberi care urmează a fi aliate [1.55].

În tehnologia alierii mecanice, există trei combinații posibile de pulberi:

1. **Combi-nația ductil – ductil:** Aceasta este considerată ideală pentru alierea mecanică. În acest caz, cantități mici din amestecul de pulberi au tendința de a se suda împreună și de a forma o barieră protectoare în incintă încă de la începutul procesului. Particulele ductile se aplatizează în timpul procesului, formând structuri lamelare din amestecul inițial.
2. **Combi-nația ductil – fragil:** În acest scenariu, particulele fragile, cum ar fi cele de oxid, sunt dispersate într-o matrice ductilă. În prima parte a procesului, coliziunea bilelor de măcinare duce la aplatizarea particulelor ductile și fragmentarea particulele fragile.
3. **Combi-nația fragil – fragil** Acest tip de combinație implică dispersia particulelor fragile într-o matrice fragilă similară. În timpul alierii mecanice, particulele fragile se încorporează în particulele mai puțin fragile. Această combinație poate duce la formarea unor faze amorfe, intermetalice și soluții solide la nivel atomic, cu o rafinare structurală influențată de energia mecanică generată în timpul procesului (figura 3.4.) [1.56].

3.1. Variabilele procesului de aliere mecanică

Optimizarea parametrilor în procesul de aliere mecanică este esențială pentru obținerea fazei, microstructurii sau a produsului final dorit. Parametrii cu impact major în realizarea acestor obiective includ:

- **Tipul morii** folosite în proces: Morile pot fi de diverse tipuri, fiecare având influențe diferite asupra procesului de măcinare și a rezultatelor finale.
- **Tipul incintei:** Alegerea incintei poate influența condițiile de măcinare, distribuția temperaturii și comportamentul materialelor în timpul procesului.
- **Timpul de măcinare efectiv și viteza de măcinare:** Acești parametri determină gradul de deformare și de rafinare a particulelor în timpul procesului.
- **Dimensiunile și tipul bilelor** folosite în proces: Bilele de măcinare afectează eficiența procesului de măcinare și gradul de amestecare al pulberilor.
- **Raportul masic bile-pulbere:** Acest raport influențează densitatea și eficiența procesului de măcinare.
- **Gradul de umplere** cu pulbere și bile al incintei: Umplerea adecvată a incintei cu pulbere și bile asigură un proces uniform și eficient.
- **Atmosfera și agentul de control** al procesului: Atmosfera și utilizarea unui agent de control pot influența reacțiile chimice și oxidarea materialelor în timpul procesului.
- **Temperatura** la care se produce măcinarea: Temperatura poate afecta reacțiile chimice, reacțiile de oxidare și comportamentul materialului în timpul procesului de aliere mecanică.

3.2. Consolidarea pulberilor metalice prin tehnologia Spark Plasma Sintering (SPS)

Sinterizarea asistată în câmp electric (SPS) este o tehnică inovatoare care se evidențiază prin timpi de încălzire și cicluri de procesare extrem de rapide.

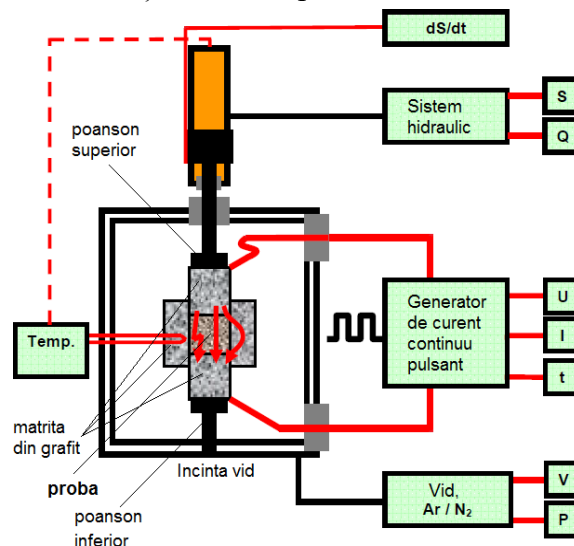


Figura 3.6. Schema de funcționare a instalației SPS [1.77].³

În punctele de contact ale particulelor de pulbere se desfășoară procese precum încălzirea Joule, formarea de plasmă și migrarea electronilor, permițând utilizarea unor presiuni și temperaturi reduse față de sinterizarea clasică sau presarea la cald [1.76].

CAPITOLUL 4 - Utilizarea materialelor sub formă de acoperiri cu rol de îmbunătățire a suprafețelor

Depunerea de straturi subțiri implică acoperirea suprafețelor metalice sau nemetalice cu materiale cu performanță ridicată, având scopul de a îmbunătăți proprietățile pieselor fabricate din materiale uzuale. Această metodă este preferată din punct de vedere economic, deoarece permite utilizarea unui material costisitor doar pentru stratul de acoperire, în loc de fabricarea integrală a piesei din material scump, reducând astfel consumul de energie și resurse. Straturile subțiri au un impact semnificativ asupra proprietăților fizice și comportamentului materialului [1.54].

Aceste straturi sunt esențiale în diverse tehnologii moderne, inclusiv senzori de gaz, detectoare cu infraroșu, celule solare, filtre de interferență, polarizoare, straturi superconductive, acoperiri anticorozive, etc. Procesul de depunere este influențat de metodele de curățare a substratului, tehnica de depunere folosită și grosimea stratului aplicat. Tehnicile de depunere a straturilor subțiri pot fi clasificate astfel:

4.1. Noțiuni generale privind metodele de depunere a materialelor

Știința materialelor și inovațiile ingineriei au adus schimbări benefice societății moderne, permițând dezvoltarea de materiale noi cu proprietăți chimice, fizice și mecanice remarcabile. Tehnologia contemporană se bazează pe straturi subțiri pentru diverse aplicații esențiale [1.80]. Utilizarea proprietăților optice ale straturilor metalice și interesul științific pentru comportamentul solidelor bidimensionale au stimulat cercetările intense în acest domeniu. Aceste studii au propulsat noi arii de cercetare în fizica și chimia materialelor, explorând fenomene unice legate de grosimea, geometria și structura straturilor subțiri [1.80].

4.2. Metode de acoperire a suprafețelor în vederea îmbunătățirii proprietăților

Depunerea de straturi subțiri poate fi realizată prin diverse metode, fiecare având propriile avantaje și aplicații specifice:

1. Depunerea chimică de vapori (CVD): Utilizează reacții chimice pentru a depune un strat subțire de material pe suprafața unui substrat.
2. Depunerea fizică de vapori (PVD): Folosește procese fizice, precum evaporarea și bombardarea cu ioni, pentru a aplica straturi subțiri.
3. Depunerea chimică: Implică reacții chimice în soluție pentru a depune straturi subțiri pe substrat.
4. Pulverizarea termică (HVOF – High Velocity Oxygen Fuel): Un strat este aplicat prin proiectarea de particule topite la viteze mari.
5. Placarea cu laser (Laser Cladding, Laser Metal Deposition): Utilizează un fascicul laser pentru a topi și depune material pe suprafața unui substrat.
6. Depunerea de straturi atomice (ALD – Atomic Layer Deposition): Un strat subțire este construit atomic strat cu strat, asigurând un control precis al grosimii.
7. Acoperirea prin depunere electrică prin scânteiere: Un strat subțire de material este depus prin descărcări electrice

4.2.7. Depunerea electrică prin scânteiere: (ESD)

Depunerea electrică prin scânteiere (Electrospark Deposition – ESD) cunoscută și sub denumirea de microsudare cu arc electric, este o tehnică ce implică o micro-sudură pulsată și este utilizată pentru repararea sau îmbunătățirea suprafețelor. Echipamentul funcționează pe bază de condensatori care produc descărcări de impulsuri de curent de înaltă intensitate la intervale scurte de timp între anod, reprezentat de electrodul consumabil și catod, reprezentat de substrat. Energia descărcării condensatorilor generează un jet de plasmă cu temperaturi foarte ridicate între electrod și piesa de lucru producând o cantitate mică de material topit ce este transferată din electrod pe substrat.

Avantajul acestei tehnici de depunere este reprezentat de legătura metalurgică robustă care se formează între materialul depus și substrat, fiind o metodă viabilă pentru efectuarea de reparații locale sau pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistenței la coroziune sau uzură a suprafețelor afectate de aceste fenomene [1.81, 1.82]. În figura 4.2. se poate observa cum se formează scânteia la suprafața substratului, rezultând depunerea propriu-zisă a materialului.



Figura 4.2. Procesul de depunere electrică prin scânteiere utilizând aplicatorul miniatural 4

PARTEA II STUDII ȘI CERCETĂRI EXPERIMENTALE
PROPRII

CAPITOLUL 5 - Elaborarea aliajului cu entropie ridicată CoCrMoNbTi prin metoda alierii mecanice

5.1. Studiu termodinamic privind aliajele cu entropie ridicată CoCrMoNbTi

Aliajele cu entropie ridicată prezintă proprietăți unice datorită formării de soluții solide, conform cu datele bibliografice [2.1-2.7].

Pentru această lucrare au fost realizate calculele termodinamice pentru **CoCrMoNbTi HEA**, în tabelul 5.1. fiind prezentate proprietățile elementelor componente aliajului studiat, iar în tabelul 5.2 fiind prezentată entalpia de amestec a perechilor binare folosind modelul realizat de Miedema și colab. [2.1].

Tabelul 5.1. Proprietățile elementelor componente aliajului cu entropie ridicată studiat.

Element	Nr. atomic	R (Å)	Electronegativitate	VEC	T _m (°C)	c _i
Co	27	1,670	1,88	9	1.495	0,2
Cr	24	1,850	1,66	6	1.857	0,2
Mo	42	2,010	2,16	6	2.617	0,2
Nb	41	1,429	1,60	5	2.468	0,2
Ti	22	1,462	1,54	4	1.668	0,2

Tabelul 5.2. Entalpia de amestec a combinațiilor binare de elemente componente aliajului cu entropie ridicată, bazată pe modelul Miedema și colab. [2.1].

-	Co	Cr	Mo	Nb	Ti
Co	-	-4,5	-4,9	-24,5	-28,3
Cr	-4,5	-	0,4	-7,2	-7,5
Mo	-4,9	0,4	-	-5,7	-3,6
Nb	-24,5	-7,2	-5,7	-	1,97
Ti	-28,3	-7,5	-3,6	1,97	-

În urma efectuării calculelor se poate observa că pentru aliajul studiat în cadrul acestei teze, valorile rezultate se află în intervalele stabilite de teorie în ceea ce privește entalpia de amestec și entropia de amestec. Deși în acest caz diferența de dimensiune atomică este mai mare decât cea precizată teoretic, acest aspect poate rezulta într-o duritate mai mare a materialului, respectiv o rezistență mai mare de uzură.

Din punct de vedere mecanic, aliajul se încadrează în condițiile stabilite, urmând să fie testat după elaborarea propriu-zisă.

5.2. Alierea mecanică și caracterizarea aliajului cu entropie ridicată sub formă de pulberi metalice

Elaborarea aliajului cu entropie ridicată sub formă de pulbere metalică a fost realizată cu o moară mono planetară marca Fritch model PULVERISETTE 6 classic line (figura 5.1) cu contragreutate. Alierea mecanică presupune obținerea unui grad ridicat de aliere și omogenitate a materialului procesat, această tehnică fiind superioară altor metode de aliere din acest punct de vedere (ex. aliere din stare lichidă).



Figura 5.1. Fritsch® Pulverisette 6 Classic Line a) moară planetară și b) incintă și bile din oțel inoxidabil.

Alierea mecanică, se mai poate descrie ca fiind o tehnică de sinteză unde materialele elementare în stare solidă sunt într-un proces repetitiv în care sunt sudate la rece, fragmentate, și aglomerate, obținând astfel aliajul propriu-zis.

Evoluția gradului de aliere a fost monitorizată prin prelevarea de probe din amestec o dată la 6 ore. Pentru a reduce gradul de contaminare și oxidare ce putea apărea în timpul alierii, incinta a fost inundată cu argon de înaltă puritate.

Datorită îmbunătățirii eficienței de aliere și scăderii posibilității de aderare a pulberii metalice la mediul de măcinare (incintă, bile), a fost realizată măcinarea umedă, cu 2% masic N-heptan (ca agent de control al procesului - PCA). Parametrii procesului de aliere utilizați au fost: viteza de măcinare de 300 RPM cu 10:1 BPR (raport bile la pulbere) pentru o perioadă de 30 de ore pentru a obține cel mai înalt grad de aliere. În timpul alierii mecanice au fost necesare pauze pentru a evita supraîncălzirea și sudarea excesivă a particulelor.

Pentru verificarea gradului de aliere, morfologia pulberilor, compoziției chimice și distribuției particulelor (mapping) au fost realizate analize cu echipamentul Tescan Vega II-XMU SEM cuplat cu detector EDS Bruker xFlash 6/30, același echipament care a fost utilizat și pentru analiza morfologiei pulberilor în stare pură. Rezultatele analizelor microstructurale și chimice sunt prezentate în figurile următoare.

În figura 5.3 se pot observa rezultatele analizelor microstructurale și compoziționale pentru proba omogenizată. Pentru o distribuție mai bună a particulelor în amestec, materialele componente au fost omogenizate în moara planetară cu bile timp de 30 min, fiind urmată de recoltarea unei probe în vederea analizării acesteia. După cum se poate observa, particulele au forme și dimensiuni diferite, iar din analizele EDS se confirmă compoziția ce nu prezintă contaminări, oxigenul fiind sub limita de detecție a echipamentului.

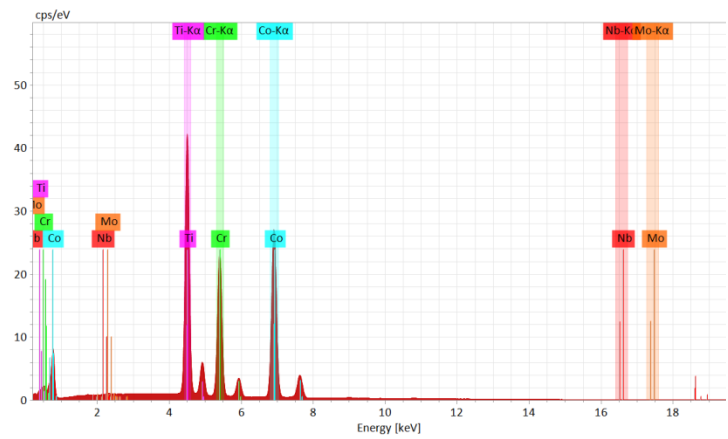
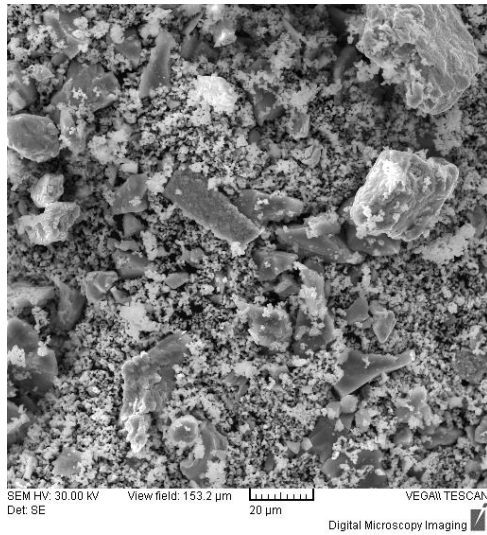


Figura 5.3. Rezultatele analizelor microstructurale și compoziționale ale amestecului omogenizat 6

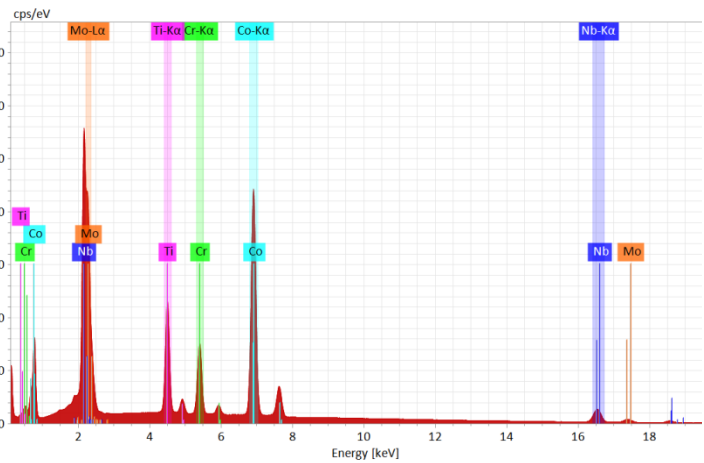
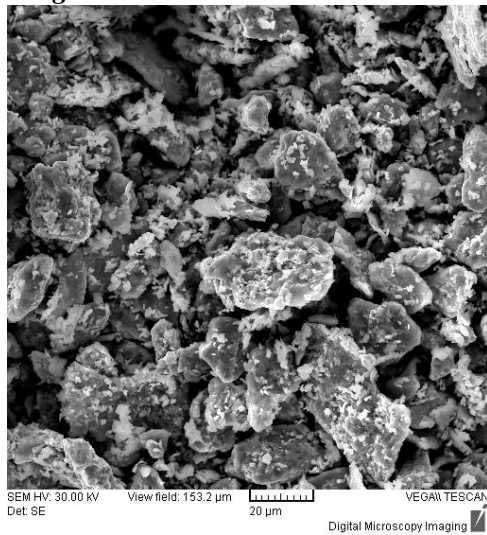


Figura 5.4. Rezultatele analizelor microstructurale și compoziționale ale amestecului HEA compus din materialele componente Co, Cr, Mo, Ni, Ti măcinat pentru o perioadă de 6 h 7

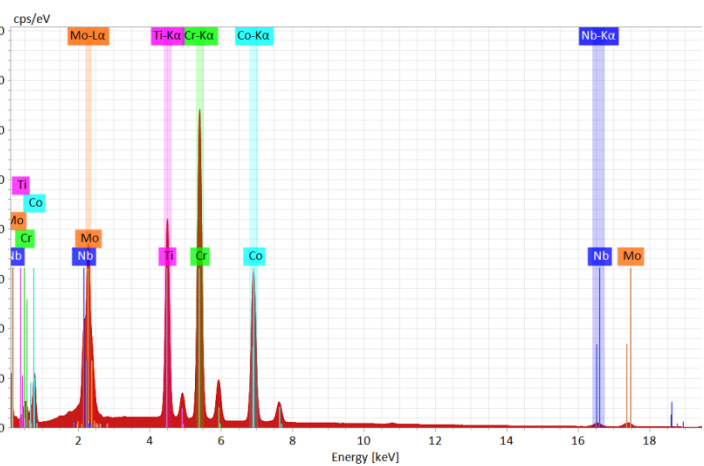
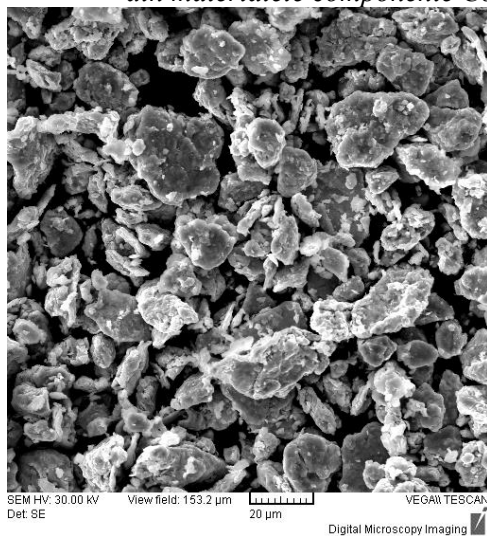


Figura 5.5. Rezultatele analizelor microstructurale și compoziționale ale amestecului HEA compus din materialele componente Co, Cr, Mo, Ni, Ti măcinat pentru o perioadă de 12 h 21

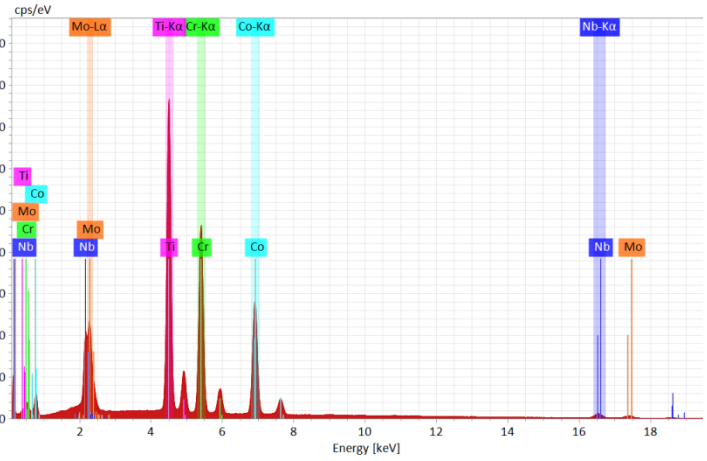
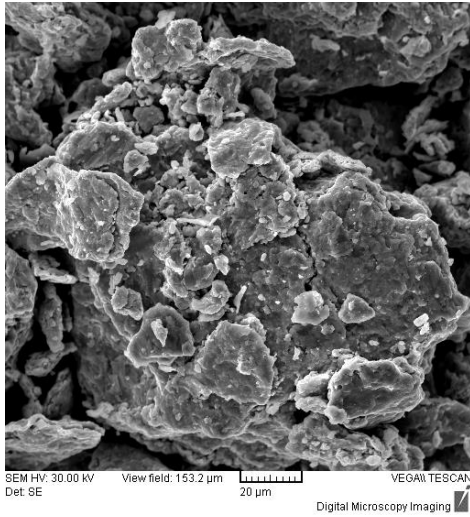


Figura 5.6. Rezultatele analizelor microstructurale și compoziționale ale amestecului HEA compus din materialele componente Co, Cr, Mo, Ni, Ti măcinat pentru o perioadă de 18 h ⁸

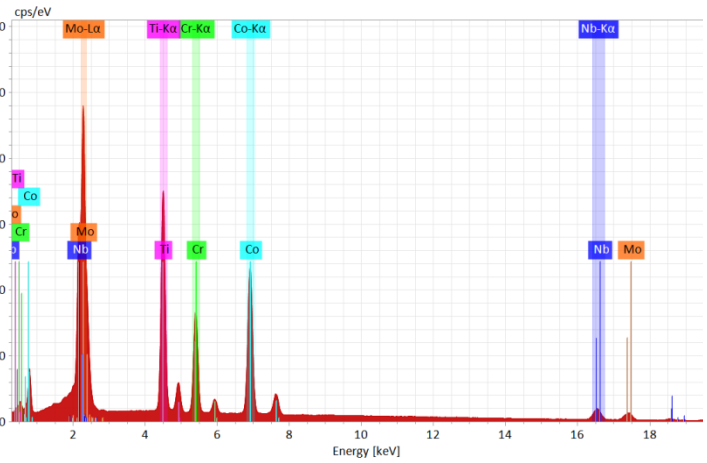
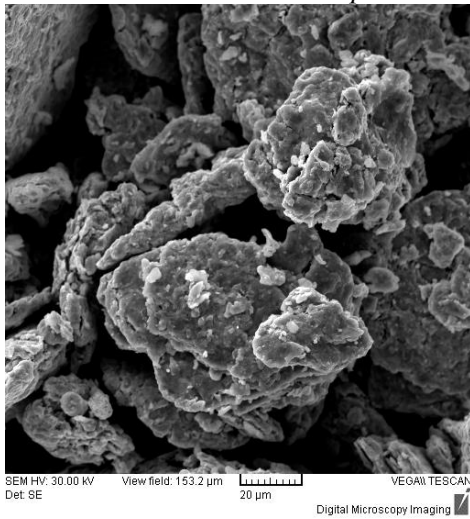


Figura 5.7. Rezultatele analizelor microstructurale și compoziționale ale amestecului HEA compus din materialele componente Co, Cr, Mo, Ni, Ti măcinat pentru o perioadă de 24 h ⁹

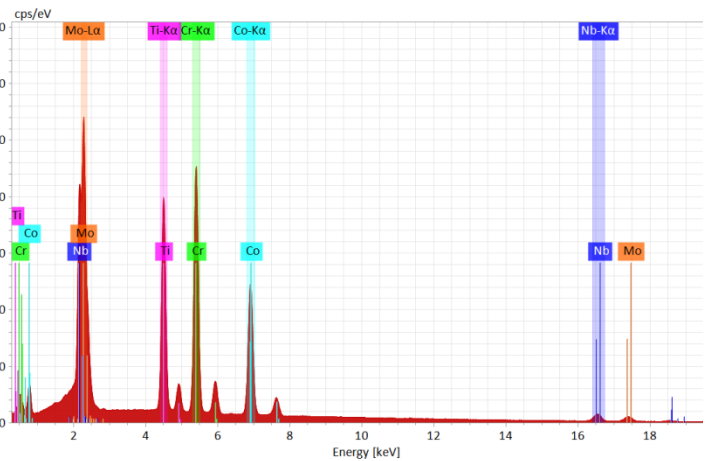
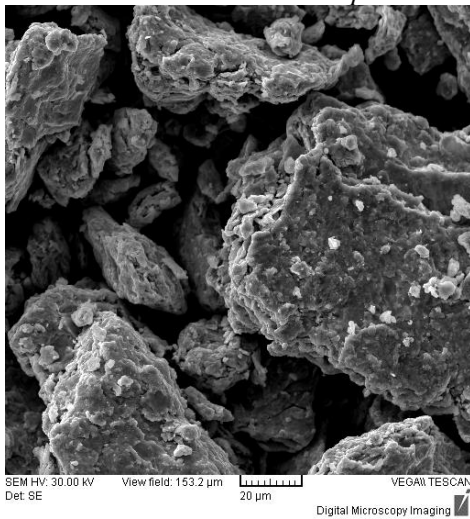


Figura 5.8. Rezultatele analizelor microstructurale și compoziționale ale amestecului HEA compus din materialele componente Co, Cr, Mo, Ni, Ti măcinat pentru o perioadă de 30 h ¹⁰

5.3. Caracterizarea tehnologică a aliajului cu entropie ridicată CoCrMoNbTi sub formă de pulbere

Caracterizarea tehnologică a aliajului cu entropie ridicată CoCrMoNbTi obținut prin aliere mecanică, a fost realizată printr-o serie de teste prin care au fost determinate viteza de curgere, densitatea în stare vărsată și tasată, raportul de împachetare, unghiul de taluz, dar și dimensiunea medie de particulă. Pentru a determina influența alierii mecanice asupra aliajului sub formă de pulbere metalică, testările au fost realizate și pe materialele metalice elementare sub formă de pulbere și comparate, graficele fiind prezentate în figurile 5.11 - 5.13.

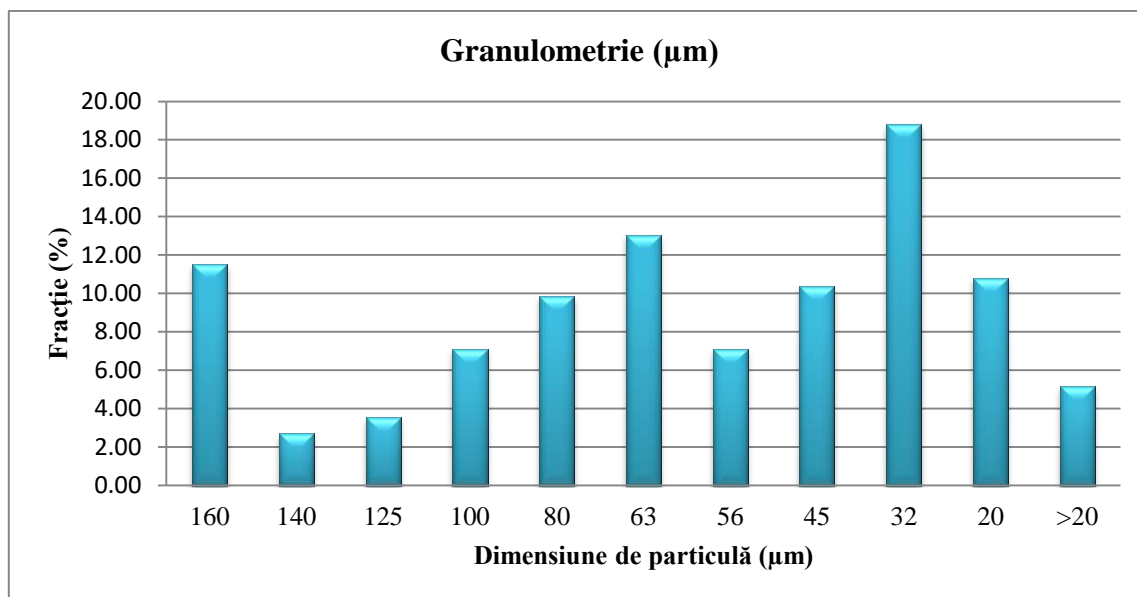


Figura 5.11. Dimensiunea granulometrică a pulberilor metalice CoCrMoNbTi aliate pentru 30 h //

În figura 5.12 este reprezentată dimensiunea medie de particulă a pulberilor elementare constituente în comparație cu cea a aliajului elaborat. Din graficul distribuției granulometrice a aliajului CoCrMoNbTi HEA elaborat se poate observa că cea mai mare fracție, și anume 18,82%, este reprezentată de particule cu dimensiuni cuprinse între 45 µm și 32 µm. Comparativ cu dimensiunea medie a pulberilor elementare constituente rezultă o reducere dimensională a particulelor aliajului de tip HEA elaborat.

În urma proceselor repetate de sudură și fracturare din timpul alierii mecanice, o fracție de 11,5% din particule au avut o dimensiune mai mare de 160 µm, fapt ce poate fi atribuit ductilității titanului, fiind confirmat de analizele SEM.

În ansamblu, dimensiunea medie de particulă a aliajului CoCrMoNbTi HEA sub formă de pulbere a fost determinată, rezultând o valoare de 45,12 µm, indicând o reducere dimensională a pulberilor metalice elementare pure de Co și Nb (figura 5.12).

În concluzie, comparând rezultatele obținute cu dimensiunea medie de particulă a pulberilor elementare, a fost observată o reducere dimensională semnificativă indicând eficiența procesului de aliere mecanică. Pulberea analizată prezintă compoziția dorită în cazul de față unde un grad ridicat de aliere, alierea mecanică având loc la scară nanometrică după cum s-a putut observa în figura 5.9.

CAPITOLUL 6 - Consolidarea aliajului cu entropie ridicată sub formă de pulberi metalice în vederea obținerii electrozilor de depunere ESD

6.1. Consolidarea pulberilor HEA prin tehnica sinterizării asistate în câmp electric (Spark Plasma Sintering – SPS)

În urma alierii mecanice realizate în moara mono-planetară cu bile a pulberilor elementare pure și obținerii unui grad de aliere ridicat, experimentările au fost continuate prin consolidarea acestora prin tehnica de sinterizare SPS.

Parametrii sinterizării au fost aleși în funcție de materialul ce urmează să fie consolidat (HEA), temperatura medie de topire, densitatea teoretică a aliajului și dimensiunea probelor finale. Parametrii sinterizării sunt prezentați în tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Parametrii de sinterizare a probelor de BioHEA CoCrMoNbTi sub formă de pulbere metalică aliată³

Denumire Probă	Temperaturi de sinterizare (°C)	Forță (kN)	Rata de încălzire (°C/min)	Rata de răcire (°C/min)	Palier (min)
P1	900	16	50	50	5
P2	1.000	16	50	50	5
P3	1.100	16	50	50	5

Consolidarea prin procedeul SPS este fundamental diferită de încălzirea convențională. Procedeul SPS permite compactelor să fie sinterizate prin efectul Joule și scânteie în plasmă generată de curentul electric pulsat prin comprimat. Este o metodă eficientă de încălzire fără pierderi semnificative de energie termică. Unele dintre avantajele procedurii SPS includ economisirea energiei, viteza de încălzire și răcire rapidă, reducerea temperaturii de sinterizare, obținerea unei microstructuri fine și prin urmare proprietăți îmbunătățite.

6.2. Caracterizarea materialelor sinterizate obținute

Cele 3 probe obținute sunt prezentate în figura 6.4. Probele au fost apoi pregătite metalografic în vederea realizării de analize microstructurale și chimice (SEM, EDAX și Cartografiere) utilizând aceleași echipamente ca în cazul pulberilor. Au fost folosite aceleași echipamente pentru a avea continuitate și a nu influența rezultatele prin diferite variații.



Figura 6.4. Imagini macroscopice ale probelor de HEA sinterizate obținute prin varierea parametrului temperatură¹²

Pentru a observa efectul parametrilor de sinterizare asistată în câmp asupra porozității și a gradului de densificare, probele compactate au fost testate prin metoda hidrostatică. Pentru fiecare probă au fost efectuate 5 măsurători conform ISO 6507-1:2023 – Test de duritate Vickers și s-au calculat valorile medii. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Măsurătorile de duritate și rezultatele testelor hidrostatice pentru probele sinterizate prin tehnica SPS₄

Proba	Temperatura de sinterizare (°C)	Duritate medie Vickers (HV)	Densitate aparentă (g/cm ³)	Grad de densificare (%)	Porozitate aparentă (%)
HEA - P1	900	507,40	6,552	84,11	15,89
HEA - P2	1.000	664,37	7,394	94,91	5,08
HEA - P3	1.100	823,63	7,710	98,97	1,03

Rezultatele analizelor prezentate în tabelul 6.1. indică faptul că duritatea cea mai ridicată a fost măsurată pentru proba HEA - P3 și anume 823,63 HV, ce a fost sinterizată la temperatura de 1.100°C. O duritate ridicată indică implicit o rezistență mai ridicată la uzură, o proprietate de dorit pentru cazul studiat.

Densitatea hidrostatică a prezentat un grad de densificare de 98,97% cu o densitate aparentă de 7,710 g/cm³ și porozitate de 1,03%, indicând cea mai bună compactizare dintre cele 3 probe sinterizate. Rezultatele acestor analize confirmă calculul VEC în care a fost observată o potențială duritate crescută a aliajului. Pentru a putea caracteriza cristalizarea aliajelor în urma compactizării prin sinterizare, au fost realizate analize XRD, iar rezultatele sunt prezentate.

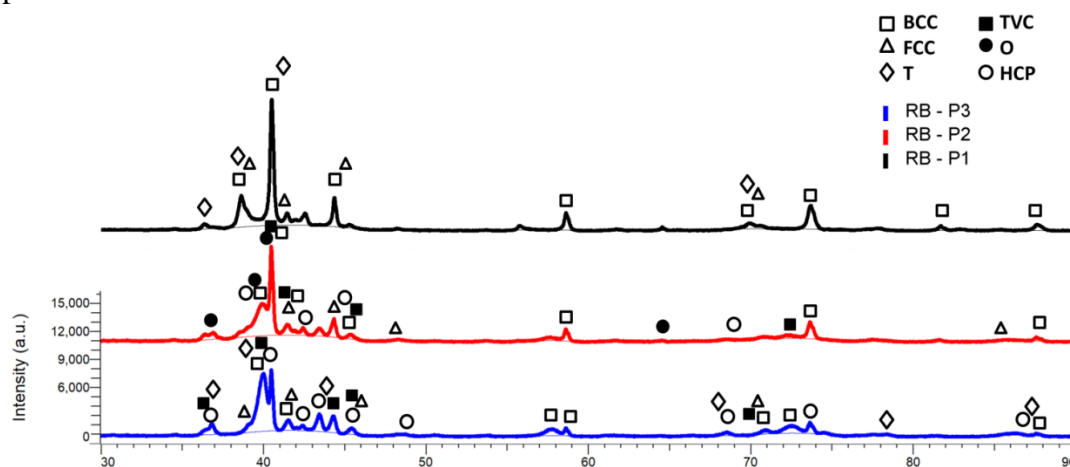


Figura 6.11. Analiză XRD comparativă pentru probele HEA - P1, HEA - P2 și HEA - P3¹³

Pentru proba de CoCrFeNiTi HEA echiatomic sub formă de pulbere, peak-ul cu cea mai mare intensitate a fost identificat la poziția unghiulară 2θ de 44° având FCC și CVC ca faze majoritare.

CAPITOLUL 7 - Depunerea de straturi subțiri de CoCrMoNbTi aliaj cu entropie ridicată prin metoda ESD

7.1. Pregătirea substraturilor în vederea acoperirii cu aliaj cu entropie ridicată

Pentru realizarea de acoperiri cu materialul obținut anterior prin aliere mecanică și sinterizare SPS, au fost utilizate substraturi metalice din oțel inoxidabil duplex UNS S32750 (Super Duplex 32750), ce are o compoziție similară cu cea a materialelor folosite pentru instrumentarul medical din uz. Compoziția chimică a substraturilor folosite este prezentată în tabelul următor

Tabelul 7.1. Compoziție chimică substraturi Super Duplex 32750_s

Element constituent	Cr	Ni	Mo	Cu	C	Mn	N	Si	P	S	Fe
Min	24,5	6	3			0,5	0,24	0,1			Bal
Max	26	8	5	0,5	0,03	1,2	0,32	0,8	0,035	0,02	Bal

Notă: Date conform specificațiilor date de producătorul Langley Alloys

Pregătirea suprafețelor probelor în vederea depunerii de straturi subțiri, constă în tratamentul aplicat suprafețelor probelor cu scopul modificării acestora, în funcție de tipul de depunere dorit, dar și curățarea acestora de impurități, oxizi sau orice alte tipuri de contaminări. [2.17]

Prin utilizarea de echipamente speciale pentru pregătirea suprafețelor se poate crea repetabilitatea rezultatelor, obiectivul principal fiind obținerea unei suprafețe de lucru cât mai omogene. [2.17]

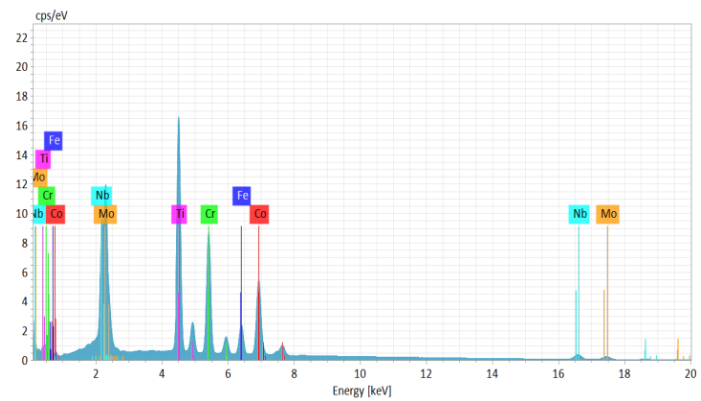
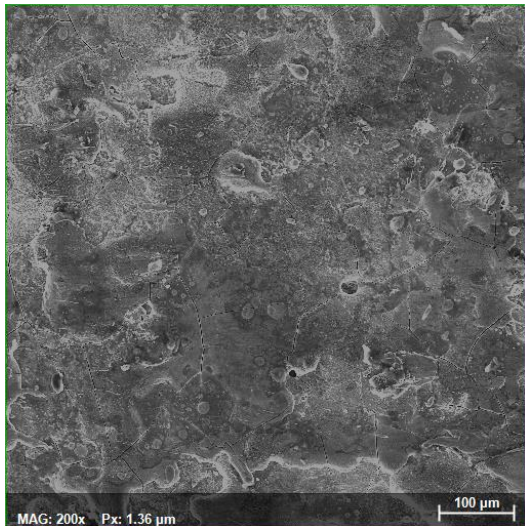


Figura 7.1. Electrode pregătite pentru depunere ESD¹⁴

În figura 7.3 sunt prezentate etapele procesului de depunere, unde prima probă (stânga) este substratul sub formă cilindrică neprelucrat, proba doi (mijloc) este substratul pregătit prin sablare și curățare cu alcool de puritate ridicată (pentru îndepărtarea reziduurilor și oxizilor), iar ultima probă (dreapta) este substratul acoperit cu aliajul elaborat.



Figura. 7.3 Etapele acoperirii propriu-zise cu CoCrMoNbTi HEA unde în stânga este substratul brut, mijloc substratul pregătit și dreapta substratul acoperit prin tehnica ESD¹⁵



Element	Nr. At.	Net	Masic [%]	Mass Norm. [%]	Atomic [%]
Cobalt	27	5105536	16.32744	15.90257	18.61006
Crom	24	6765611	16.49876	16.06944	21.3143
Molibden	42	418327	31.00788	30.201	21.71011
Niobiu	41	565408	22.38545	21.80295	16.1849
Titan	22	4960490	11.95248	11.64146	16.76848
Fier	26	1570037	4.499671	4.382582	5.412159
		Sum	100	100	100

Figura 7.4. Rezultatele analizelor microstructurale și chimice pentru acoperirea realizată din CoCrMoNbTi aliaj cu entropie ridicată depus prin ESD. 16

Din rezultatele analizei de cartografiere se poate observa o omogenitate crescută a aliajului cu entropie ridicată depus pe suprafața oțelului inoxidabil. Compoziția chimică elementară este confirmată, observându-se o dimensiune de particulă nanometrică pentru fiecare element. Se poate observa un grad de aliere ridicat obținut în urma tuturor proceselor realizate și prezentate anterior.

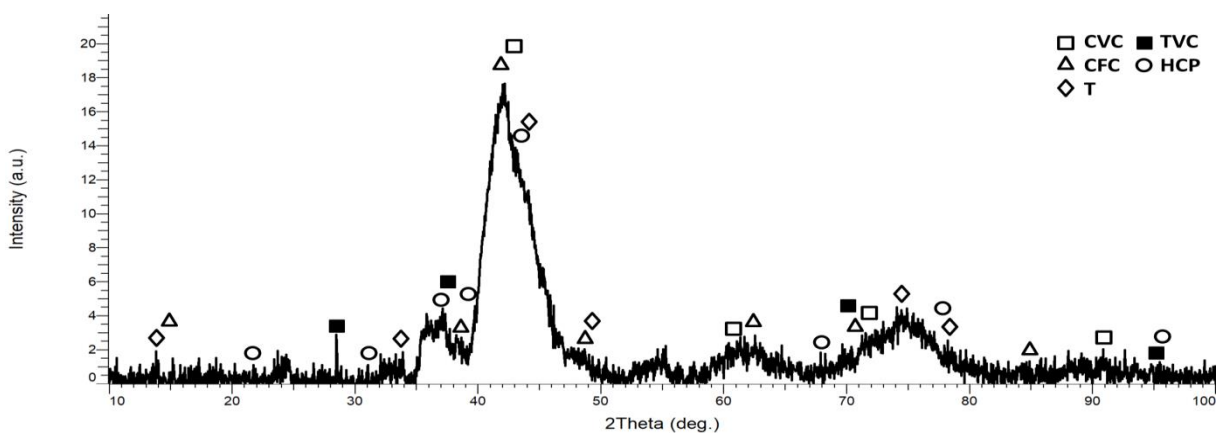


Figura 7.7. Identificarea fazelor cristalografice pentru acoperirea realizată din CoCrMoNbTi aliaj cu entropie ridicată 17

Pe lângă fazele majoritare și minoritare menționate, a fost identificată și o fază trigonală minoritară, observată și în cazul probelor sinterizate la pozițiile unghiulare 2θ de 13° , 34° , 46° , 48° , 75° și 79° .

Microalierea elementelor din substrat în strat este confirmată și este observată tendința de reducere a conținutului de fier spre ultimele treceri de depunere cu CoCrMoNbTi aliaj cu entropie ridicată.

Pentru testarea eficienței de depunere și a influenței grosimii de strat (treceri succesive de acoperire) a fost selectată o zonă cu o grosime de strat semnificativ redusă, prezentată în figura 7.10.

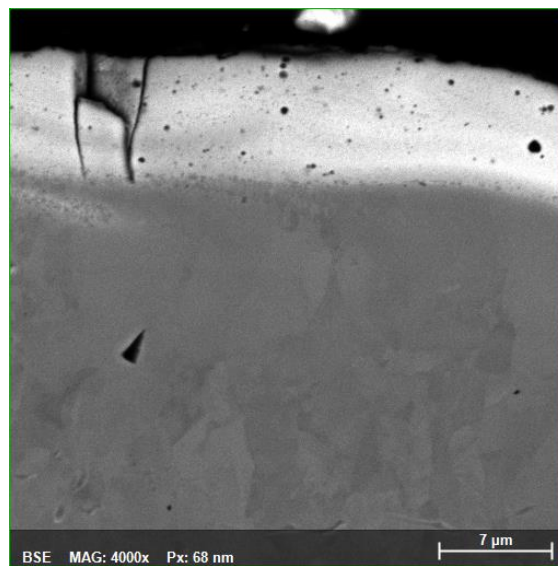


Figura 7.10 Rezultatele analizei microstructurale în secțiune cu o grosime de strat de aproximativ $7 \mu\text{m}$ ¹⁸

CAPITOLUL 8 - Testări mecanice și chimice realizate pe stratul de CoCrMoNbTi aliaj cu entropie ridicată obținut prin tehnica ESD

8.1. Testarea rezistenței la coroziune pentru acoperirea obținută

Pentru realizarea testului de coroziune a fost utilizată o celulă ce a avut în componență un electrod saturat de calomel (SCE) ca electrod de referință, un electrod din platină ca electrod auxiliar și acoperirea sau substratul ca electrod de lucru.

Testele au fost efectuate utilizând SBF ca și electrolit la o temperatura similară organismului uman ($37\pm 1^\circ\text{C}$).

Curbele Tafel corespunzătoare probelor testate sunt prezentate în Figura 8.2.

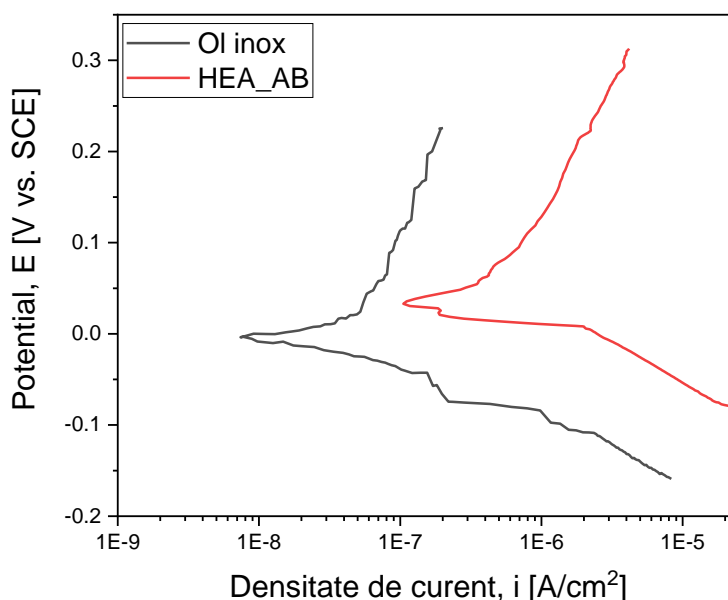


Figura 8.2. Curbele Tafel corespunzătoare probelor investigate ¹⁹

În tabelul 8.2 sunt prezentați principalii parametri electrochimici utilizați pentru testare

Tabel 8.2. Principalii parametri electrochimici ⁶

Nr.crt.	Proba	E_{cor} (V)	i_{cor} (nA/cm ²)	β_c (mV)	β_a (mV)	R_p (Ωcm^2)	CR ($\mu\text{m}/\text{an}$)
1	Ol inox	-7,30	39,93	63,457	315,98	575,34	0,435
2	HEA_AB	34,84	494,81	66,876	298,526	48,01	5,341

Analizând parametrii electrochimici din tabelul de mai sus, se poate spune ca proba substratul (Ol inox) prezintă valori electrochimice superioare (cea mai mică densitate de curent de coroziune, cea mai mare rezistentă la polarizare și cea mai mica viteză de coroziune) și astfel o comportare la coroziune mai bună în SBF. Microfisurile pot fi înlăturate prin modificarea parametrilor de depunere, iar testele de coroziune refăcute pentru a fi concludente.

8.2. Caracterizarea mecanică a acoperirii (Pull Off Testing)

Suprafața acoperirii a fost pregătită prin curățare mecanică cu perii și alcool de puritate ridicată pentru a elimina impurități sau reziduuri apărute în timpul proceselor, asigurând astfel o mai bună adeziune a adezivului folosit.

Pentru această testare au fost luați în calcul mai multe variabile ce ar putea afecta procesul și anume:

- a) grosimea stratului testat
- b) rezistența adezivă (dintre dispozitiv și suprafață)
- c) rezistența coezivă a adezivului

Testele de adeziune sunt necesare și esențiale în determinarea durabilității, performanței, calității și nu numai atunci când vorbim despre o acoperire de orice tip. Acest tip de teste pot evidenția spre exemplu incompatibilități între substrat și strat, prevenind astfel eșecuri critice ce au un efect negativ atunci când vorbim despre domenii precum cel medical sau domeniul aerospațial.



Figura 8.3. Tija de prindere fixată cu adeziv de proba testată ²⁰



Figura 8.4. Echipamentul de testare INSTRON 3380 ²¹



Figura 8.5. Rezultatele testării Pull-Off ²²

Rezultatele testărilor atât chimice cât și mecanice sunt relevante în contextul acestei teze de doctorat ținând cont că scopul principal a fost cel de a crea soluții pentru domeniul biomedical, un mediu foarte agresiv atât din punct de vedere al mediului coroziv la care sunt expuse instrumentarul și implanturile medicale, dar și din punct de vedere al uzurii ce intervine pe parcursul utilizării acestora.

Deși rezultatele la adeziune au confirmat potențialul aliajului cu entropie ridicată investigat, optimizarea parametrilor de depunere și retestarea acoperirii în medii biologice relevante sunt necesare.

CAPITOLUL 9 - CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARE

9.1. CONCLUZII GENERALE

Studiile privind acest aliaj au fost inițial prin realizarea de calcule termodinamice, ce au condus spre rezultate importante.

Parametrul concentrației electronilor de valență a indicat proprietăți teoretice precum ductilitate crescută cât și rezistență pentru materialul studiat. Valoarea calculată 6 indică prezența în preponderență a fazei cristaline cub cu volum centrat (CVC), dar nu exclude apariția fazei cristaline cub cu fețe centrate (CFC) sau a altor faze în materialul elaborat.

A fost demonstrat că aliajul îndeplinește criteriile stabilite privind caracterul colectiv al elementelor constituente și anume entropia și entalpia de amestec

Rezultatele analizelor microstructurale și de cartografiere prezintă o bună distribuție a elementelor în toată masa și o aglomerare a particulelor chiar și la nivel nanometric ce confirmă că alierea mecanică s-a produs.

În urma rezultatelor analizelor XRD realizate pe pulberea metalică a fost confirmată teoria prin care valoarea 6 obținută pentru calculul VEC a indicat o abundență de faze CVC, dar valoarea fiind apropiată de interval și anume 6,8, exista posibilitatea prezenței fazelor CFC din fazele tetragonale în zonele de abundență de crom.

Pulberile metalice au fost compactizate cu succes prin tehnica sinterizării asistate în câmp electric (SPS) cu varierea parametrului de temperatură

Rezultatele au demonstrat că pentru temperatura de sinterizare de 1100°C a fost obținut un grad de densificare de 98.97% și porozitate de 1.03%, indicând cea mai bună compactizare dintre cele 3 probe sinterizate. Densitatea aparentă determinată a fost de de 7.710 g/cm³.

Acoperirile au fost obținute prin aplicarea pe un substrat de oțel inoxidabil super duplex prin aplicarea succesivă a mai multor straturi.

Pe suprafață a fost observată prezența fierului în cantitate masică de aproximativ 5%, indicând efectul de microaliere în urma procesului de depunere electrică prin scânteiere.

Din rezultatele analizei EDS linie de profil a secțiunii transversale a probei acoperite cu CoCrMoNbTi aliaj cu entropie ridicată se poate observa cum conținutul de fier scade o dată cu creșterea grosimii stratului depus

În urma depunerilor, acoperirile au fost testate din punct de vedere chimic prin testarea la coroziune în mediu relevant biomedical, respectiv SBF și testate mecanic prin smulgere prin Pull Off test.

Rezultatele coroziunii nu au fost favorabile acoperirii comparativ cu substratul de oțel inoxidabil, deși nu sunt diferențe considerabile. A fost luat în considerare că au existat microfisuri transversale ce au putut influența testarea materialului

Din rezultatele testului de smulgere, proba acoperită a prezentat o rezistență crescută la adeziune, nefiind vizibile ruperi adezive sau coezive ale materialului, indicând astfel eficiența depunerii electrice prin scânteiere

9.2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Contribuțiile originale ale acestei teze de doctorat sunt în principal determinate de noutatea subiectului de aliaje cu entropie ridicată pentru domeniul biomedical, fie că sunt utilizate ca și acoperiri sau probe compacte.

În primul rând noutatea este adusă de studiul termodinamic realizat pentru CoCrMoNbTi aliaj cu entropie ridicată investigat.

Am reușit să determin parametrii optimi de prelucrare în stare solidă a pulberilor metalice pure pentru a obține aliajul cu entropie ridicată CoCrMoNbTi cu un grad ridicat de aliere și omogenitate.

Am studiat evoluția gradului de aliere la intervale de timp bine stabilite, observând progresul din timpul procesului.

Am determinat curba de presare din timpul sinterizării asistate în câmp electric pentru aliajul CoCrMoNbTi, deoarece nu au fost identificate date tehnice publicate în literatura de specialitate privind parametrii de procesare pentru aliajul studiat, parametrii de sinterizare fiind determinați după efectuarea de încercări preliminare până la obținerea unui rezultat satisfăcător.

Un alt element de noutate a fost obținerea eletrozilor pentru depunere din CoCrMoNbTi aliaj cu entropie ridicată, acesta fiind un element de noutate totală.

Am obținut o acoperire omogenă cu o adeziune bună ce poate fi utilizată cu succes în aplicații biomedicale unde este necesară rezistență la uzură ridicată.

În final am testat aliajul cu entropie ridicată sub formă de acoperiri în mediu relevant și anume SBF, neexistând referințe literare pentru acest subiect, observând efectele produse în timpul testării.

9.3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARE

Perspectivile de dezvoltare ulterioare cuprind îmbunătățirea procesului de depunere pentru a obține straturi fără microfisuri având în vedere faptul că acesta este un proces ce se realizează manual la temperaturi ridicate.

Modificarea parametrilor de depunere pentru evitarea impurificării cu materiale din substrat sau utilizarea unui strat intermediar biocompatibil

Realizarea de teste la coroziune în mediu relevant (SBF) pe materialul sub formă compactă și anume pe probele sinterizate asistate în câmp electric

Realizarea de teste tribologice pe suprafețele acoperite

Testarea la zgâriere (Scratch Testing) pe acoperiri pentru a putea verifica siguranța, performanța și durabilitatea.

Pe lângă cele menționate, sunt necesare teste suplimentare de adeziune pentru identificarea punctului în care vor apărea ruperi adezive și/sau coezive, indicând astfel domeniul de aplicabilitate.

Doresc, de asemenea, diseminarea rezultatelor privind rezultatele obținute în urma obținerii de acoperiri în cadrul unor conferințe internaționale (RoMat2024, București, România, 2024) și jurnale indexate ISI sau BDI (Materials, Coatings, Applied Sciences).

BIBLIOGRAFIE

PARTEA I - STUDIU TEORETIC ASUPRA ALIAJELOR CU COMPOZIȚIE COMPLEXĂ PENTRU MEDII AGRESIVE

- [1.1] Yeh, J.W.; Chen, S.K.; Lin, S.J.; Gan, J.Y.; Chin, T.S.; Shun, T.T.; Tsau, C.H.; Chang, S.Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 299–303.
- [1.2] Cantor, B.; Chang, I.; Knight, P.; Vincent, A. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *375–377*, 213–218.
- [1.3] Sunil Munakomi, A pilot study comparing pattern of damage sustained among instruments from different surgical units in a tertiary care centre in Nepal – reappraising the role of instrument reprocessing in retaining their value, F1000Research, 2018, vol. 7, 102
- [1.4] Weihong Jin, Paul K. Chu, Orthopedic Implants, Reference Module in Biomedical Sciences Encyclopedia of Biomedical Engineering 2019, Pages 425-439
- [1.5] Eliaz N. Corrosion of metallic biomaterials: a review. *Materials* 2019;12:407. <https://doi.org/10.3390/ma12030407>.
- [1.6] Liu P, Lu FF, Liu GJ, Mu XH, Sun YG, Zhang QD, et al. Roboticassisted unicompartmental knee arthroplasty: a review. *Arthroplasty* 2021;3:15. <https://doi.org/10.1186/s42836-021-00071-x>.
- [1.7] Ali S, Rani AMA, Baig Z, Ahmed SW, Hussain G, Subramaniam K, et al. Biocompatibility and corrosion resistance of metallic biomaterials. *Corrosion Rev* 2020;38:381e402. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2020-0001>.
- [1.8] Kumar P, Jain NK. Finite element analysis of femoral prosthesis using Ti-6Al-4V alloy and TiNbZrTaFe high entropy alloy. *Mater Today Proc* 2021;44:1195e201. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.239>.
- [1.9] Bairagi D, Mandal S. A comprehensive review on biocompatible Mg-based alloys as temporary orthopedic implants: current status, challenges, and future prospects. *J Magnes Alloys* 2022;10:627e69. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.09.005>.
- [1.10] Ryu DJ, Jung A, Ban HY, Kwak TY, Shin EJ, Gweon B, et al. Enhanced osseointegration through direct energy deposition porous coating for cementless orthopedic implant fixation. *Nature: Sci Rep* 2021;11:22317. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-01739-9>.
- [1.11] Li Y, Yang C, Zhao H, Qu S, Li X, Li Y. New developments of Ti-based alloys for biomedical applications. *Materials* 2014; 7: 1709e800. <https://doi.org/10.3390/ma7031709>.
- [1.12] Baron S, Desmond D, Ahearne E. The fundamental mechanisms of wear of cemented carbide in continuous cutting of medical grade cobalt chromium alloy (ASTM F75). *Wear* 2019;424e425:89e96. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.096>.
- [1.13] Zhang XY, Fang G, LeeFlang S, Zadpoor AA, Zhou J. Topological design, permeability and mechanical behavior of additively manufactured functionally graded porous metallic biomaterials. *Acta Biomater* 2019;84:437e52. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.12.013>.
- [1.14] Fikeni L, Annan KA, Seerane M, Mutombo K, Machaka R. Development of a biocompatible Ti-Nb alloy for orthopaedic Applications. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2019;655:012022. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/655/1/012022>.
- [1.12] Grimalt MAL, Genestra MAF, Rodriguez VA, Ramis JM, Monjo M. Nanostructured titanium for improved endothelial biocompatibility and reduced platelet adhesion in stent applications. *Coatings* 2020;10:907. <https://doi.org/10.3390/coatings10090907>.
- [1.15] Sarraf M, Ghomi ER, Alipour S, Ramakrishna S, Sukiman NL. A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications. *Bio-Design Manuf* 2022;5:371e95. <https://doi.org/10.1007/s42242-021-00170-3>.
- [1.16] Campanelli LC. A review on the recent advances concerning the fatigue performance of titanium alloys for orthopedic applications. *J Mater Res* 2021;36:151e65. <https://doi.org/10.1557/s43578-020-00087-0>.
- [1.17] Sola A, Nouri A. Microstructural porosity in additive manufacturing: the formation and detection of pores in metal parts fabricated by powder bed fusion. *J Adv Manuf Process* 2019;1:1e21. <https://doi.org/10.1002/amp2.10021>.
- [1.18] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, High-entropy alloy: challenges and prospects, *Materials Today*, Vol. 19, Issue 6, 2016.

- [1.19] 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, Issue 5, pp. 299-303
- [1.20] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 375–377, 2004, pp. 213-218
- [1.21] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule, *Scripta Materialia*, Vol. 104, 2015, pp. 53-55
- [1.22] Y. Zhang, Microstructures and properties of high entropy alloys, *Progress in Material Science*, Vol. 61, 2014, pp. 1-93.
- [1.23] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George, R. O. Ritchie, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications, *Science*, Vol. 345, Issue 6201, 2014, pp. 1153-1158.
- [1.24] M.A. Hemphill, et al. *Acta Mater.* 60 (16) (2012) 5723. M. A. Hemphill, T. Yuan, G. Y. Wang, J. W. Yeh, C. W. Tsai, A. Chuang, P. K. Liaw, Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys, *Acta Materialia*, Vol. 60, Issue 16, 2012, pp. 5723-5734.
- [1.25] K.H. Huang, J.W. Yeh, A study on multicomponent alloy systems containing equal-mole elements. Hsinchu: National Tsing Hua University, 1996.
- [1.26] 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, *Adv Eng Mater*, Vol. 6, 2004, pp. 299–303.
- [1.27] J.W. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, *Ann Chim-Sci Mat.*, Vol. 31, 2006, pp. 633–648.
- [1.28] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in Equiatomic Multicomponent Alloys, *Mat. Sci. Eng.* A375 (2004) 213-218
- [1.29] Z. Li, S. Zhao, R. O. Ritchie, M. A. Meyers, Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys, *Progress in Materials Science*, Vol. 102, 2019, pp. 296–345
- [1.30] K.H. Cheng, C.H. Lai, S.J. Lin, J.W. Yeh, Recent progress in multi-element alloy and nitride coatings sputtered from high-entropy alloy targets, *Ann Chim-Sci Mat*, Vol. 31, 2006, pp. 723–736.
- [1.31] I.S. Aristeidakis, M.I.T. Tzini, *High Entropy Alloys*, 2016, pp. 5-40.
- [1.32] Nova K, Novak P, Dvorsky D. Influence of alloying elements on the mechanical properties of a cobalt-based alloy produced with powder metallurgy. *Mater Technol* 2017;51:443e7. <https://doi.org/10.17222/mit.2016.054>.
- [1.33] Ingarao G, Priarone PC. A comparative assessment of energy demand and life cycle costs for additive- and subtractivebased manufacturing approaches. *J Manuf Process* 2020;56:1219e29. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.06.009>.
- [1.34] Cheng Z, Li Y, Xu C, Liu Y, Ghafoor S, Li F. Incremental sheet forming towards biomedical implants: a review. *J Mater Res Technol* 2020;9:7225e51. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.096>.
- [1.35] Kim HG, Kim WR, Park HW, Bang GB, Jung KH, Son Y, et al. Microstructural study of the nano-scale martensitic lamellar α -Co and ϵ -Co phases of a CoCr alloy fabricated by selective laser melting. *J Mater Res Technol* 2021;12:437e43. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.006>.
- [1.36] Almanza E, Perez MJ, Rodríguez NA, Murr LE. Corrosion resistance of Ti-6Al-4V and ASTM F75 alloys processed by electron beam melting. *J Mater Res Technol* 2017;6:251e7. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.05.003>.
- [1.37] Kajima Y, Takaichi A, Kittikundecha N, That HL, Cho HHW, Tsutsumi Y, et al. Reduction in anisotropic response of corrosion properties of selective laser melted Co-Cr-Mo alloys by post-heat treatment. *Dent Mater* 2021;37:e98e108. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.10.020>.
- [1.38] Xiang S, Yuan Y, Zhang C, Chen J. Effects of process parameters on the corrosion resistance and biocompatibility of Ti-6Al-4V parts fabricated by selective laser melting. *ACS Omega* 2022;7:5954e61. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06246>.
- [1.39] Lyons R, Newell A, Ghadimi P, Papakostas N. Environmental impacts of conventional and additive manufacturing for the production of Ti-6Al-4V knee implant: a life cycle approach. *Int J Adv Manuf Technol* 2021;112:787e801. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06367-7>
- [1.40] A. Li, D. Ma, and Q. Zheng, Effect of Cr on Microstructure and Properties of a Series of AlTiCrxF_xFeCoNiCu High-Entropy Alloys, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2014, 23, p 1197–1203
- [1.41] C. Sajith Babu, K. Sivaprasad, V. Muthupandi, and J.A. Szpunar, Characterization of Nanocrystalline AlCoCrNiFeZn high entropy alloy produced by mechanical alloying, *Proc. Mater. Sci.*, 2014, 5, p 1020–1026

- [1.42] B. Zhang, M.C. Gao, Y. Zhang, S. Yang, and S.M. Guo, Senary refractory high entropy alloy MoNbTaTiVW, *Mater. Sci. Technol.*, 2015, 31, p 1207–1213
- [1.43] H. Jiang, L. Jiang, K. Han, L. Yiping, T. Wang, Z. Cao, and T. Li, Effects of Tungsten on Microstructure and Mechanical Properties of CrFeNiV0.5Wx and CrFeNi2V0.5Wx High-Entropy Alloys, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2015, 24, p 4594–4600
- [1.44] N.N. Guo, L. Wang, L.S. Luo, X.Z. Li, R.R. Chen, Y.Q. Su, J.J. Guo, and H.Z. Fu, Microstructure and Mechanical Properties of Refractory High Entropy (Mo0.5NbHf0.5ZrTi)BCC/M5Si3 In-Situ Compound, *J. Alloy. Compd.*, 2016, 660, p 197–203
- [1.45] Zhang, M., Zhou, X. & Li, J. Microstructure and Mechanical Properties of a Refractory CoCrMoNbTi High-Entropy Alloy. *J. of Materi Eng and Perform* 26, 3657–3665 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11665-017-2799-z>
- [1.46] N.N. Guo, L. Wang, L.S. Luo, X.Z. Li, R.R. Chen, Y.Q. Su, J.J. Guo, and H.Z. Fu, Microstructure and Mechanical Properties of In-Situ MCCarbide Particulates-Reinforced Refractory High-Entropy Mo0.5NbHf0.5ZrTi Matrix Alloy Composite, *Intermetallics*, 2016, 69, p 74–77
- [1.47] O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, and P.K. Liaw, Refractory High-Entropy Alloys, *Intermetallics*, 2010, 18, p 1758–1765
- [1.48] O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, F. Meisenkothen, D.B. Miracle, and C.F. Woodward, Microstructure and Elevated Temperature Properties of a Refractory TaNbHfZrTi Alloy, *J. Mater. Sci.*, 2012, 47, p 4062–4074
- [1.49] HE Longjun, ZHANG Mina, YE Xuyang, RUAN Dianbo, ZHANG Wenwu, CoCrMoNbTi refractory high-entropy alloys prepared by mechanical alloying combined with laser cladding, *Powder Metallurgy Technology*, 2023, 41(6): 500-507, DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2021080011
- [1.50] Peng H Y, Kang Z X, Li X Z, et al., Effects of milling time on the microstructure and properties of NbMoTaWVCr refractory high entropy alloy, *Powder Metall Mater Sci Eng*, 2020, 25(6): 513
- [1.51] Xianglin Zhou, Longjun He, Mina Zhang, Peng Wang, Effect of ceramic particles on microstructure and properties of CoCrMoNbTi high-entropy alloy coating fabricated by laser cladding, *Optik*, Volume 285, 2023, 170987, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2023.170987>.
- [1.52] Q. An, J. Wang, Y. Liu, B. Liu, W. Guo, Q. Fang, Y. Nie, Effects of C and Mo on microstructures and mechanical properties of dual-phase high entropy alloys, *Intermetallics* (2019) 110.
- [1.53] G. Lian, J. Zeng, C. Chen, X. Huang, Performance and efficiency control method of in-situ TiC generated by laser cladding, *Optik* 220 (2020), 165221.
- [1.54] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, Vol. 46 2001, pp. 1-184
- [1.55] C. Suryanarayana, Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics*, Vol. 4, Issue 5, 1996, pp. 339-355
- [1.56] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Marcel Dekker, 2004
- [1.57] G. M. Chow, N. I. Noskova, Nanostructured Materials, Science and Technology, Vol. 50, 2012.
- [1.58] L.M. Di, H. Bakker, Phase transformation of the compound V3Ga induced by mechanical grinding, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 3, 1991, pp. 3427–3432.
- [1.59] C. Suryanarayana, E. Ivanov, R. Noufi, M.A. Contreras, J.J. Moore, Phase Selection in a Mechanically Alloyed Cu-In-Ga-Se Powder Mixture, *Journal of Materials Research*, Vol. 14, 1999, pp. 377–383.
- [1.60] B.L. Chu, C.C. Chen, T.P. Perng, Amorphization of Ti1-x Mn x, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 23, 1992, pp. 2105–2110.
- [1.61] K. Tokumitsu, Synthesis of Metastable Fe3C, Co3C and Ni3C by Mechanical Alloying Method, *Material Science Forum*, Vol. 235, 1997, pp. 127–132.
- [1.62] B.K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara, Synthesis and formation mechanisms of molybdenum silicides by mechanical alloying, *Material Science Engineering*, Vol. 220, 1996, pp. 8–14.
- [1.63] B.K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara, Reaction synthesis of refractory disilicides by mechanical alloying and shock reactive synthesis techniques, *Materials Science and Engineering. A*, Vol. 240, 1997, pp. 515–521.
- [1.64] M. Sherif El-Eskandarany, Solid state nitridation reaction of amorphous tantalum aluminium nitride alloy powders: the role of amorphization by reactive ball milling, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 203, 1994, pp. 117–126.
- [1.65] El-Eskandarany, M.S., Zhang, W. & Inoue, A. Mechanically induced solid-state reaction for synthesizing glassy Co75Ti25 soft magnet alloy powders with a wide supercooled liquid region. *Journal of Materials Research*, Vol. 17, 2002, pp. 2447–2456.
- [1.66] A. Tonejc, D. Duzevic, A. M. Tonejc, Estimation of peak temperature reached by particles trapped among colliding balls in the ball-milling process using excessive oxidation of antimony, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 25, 1991, pp. 1111-1113.

- [1.67] T. Ohtani, K. Maruyama, K. Ohshima, Synthesis of copper, silver, and samarium chalcogenides by mechanical alloying, *Materials Research Bulletin*, Vol. 32, 1997, pp. 343–350.
- [1.68] M. Sherif El-Eskandarany, Synthesis of nanocrystalline titanium carbide alloy powders by mechanical solid state reaction, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 27A, 1996, pp. 2374–2382.
- [1.69] O. Abe, Y. Suzuki, Mechanochemically preparation of BT powders, *Materials Science Forum*, Vol. 225, 1996, pp. 563–568.
- [1.70] T. Fukunaga, K. Nakamura, K. Suzuki, U. Mizutani, Amorphization of PVA powders by mechanical milling, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol. 43, 1996, pp. 726-730.
- [1.71] T. Fukunaga, K. Nakamura, K. Suzuki, U. Mizutani, Amorphization of PVA powders by mechanical milling, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol. 43, 1996, pp. 726-730.
- [1.72] T. Fukunaga, M. Mori, K. Inou, U. Mizutani, Amorphization in an immiscible Cu-V system by mechanical alloying and its structure observed by neutron diffraction, *Material Science Engineering*, Vol. 134, 1991, pp. 863–866.
- [1.73] C.H. Lee, T. Fukunaga, U. Mizutani, Temperature dependence of mechanical alloying and grinding in Ni-Zr, Cu-Ta and Fe-B alloy systems, *Material Science Engineering*, Vol. 134, 1991, pp. 1334–1337.
- [1.74] C.H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga, K. Sakurai, U. Mizutani, Effect of mechanically alloying beyond the completion of glass formation for Ni-Zr alloy powders, *Material Science Forum*, Vol. 88, 1992, pp. 399–406.
- [1.75] L. Lu, M.O. Lai, *The Mechanical Alloying Process*, Mechanical Alloying. Boston, MA: Kluwer, 1998, pp. 23-67.
- [1.76] H.U. Kessel, J. Hennicke, J. Schmidt, T. Weißgärber, B.F. Kieback, M. Herrmann, J. Räthel, “FAST” field assisted sintering technology – a new process for the production of metallic and ceramic sintering materials, *FCT Systeme GmbH*, 2010, p. 1-37, http://www.fct-systeme.de/dynamic/dlFile/300c4826460727695d31a2f6ff104235.dl/20091127111759_Plansee05-2009_EN.pdf
- [1.77] H.U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel, Rapid sintering of novel materials by FAST/SPS – Further development to the point of an industrial production process with high cost efficiency, *FCT Systeme GmbH*, 2010, 96528, <http://www.fct-systeme.de/download/20100225123420/FCT-Sintered-Materials.pdf>
- [1.78] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, Field-assisted sintering technology / spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments, *Advanced Engineering Materials*, 2014, Vol. 16, Issue 7, p. 830-849.
- [1.79] Y. Liu, J. Wang, Q. Fang, B. Liu, Y. Wu, and S. Chen, Preparation of superfine-grained high entropy alloy by spark plasma sintering gas atomized powder, *Intermetallics*, Vol. 68, 2016, pp. 16-22.
- [1.80] Laura Elena Geambazu, Ciprian Alexandru Manea, Ioana Csaki, *Depunerea de straturi subțiri. Îndrumar de laborator*, Universitatea Politehnica Bucuresti ISBN: 978-606-25-0785-5, 2023
- [1.81] C. L. Jenney, A. O’Brien, *Welding Handbook*, Vol. 3, 9th ed., 2007 pp. 598 – 602.
- [1.82] R. N. Johnson, G. L. Sheldon, *Advances in the electro spark deposition coating process*. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Vol. 4, Issue 6, 1986, pp. 2740 – 2746
- [1.83] S. K. Tang, *The Process Fundamentals and Parameters of Electro-Spark Deposition*, A thesis presented to the University of Waterloo in fulfillment of the thesis requirement for the degree of Master of Applied Science in Mechanical Engineering, 2009
- [1.84] *TechnoCoat, SparkDepo Electrospark Coating and Overlay Operating Manual, Model 200/300/500, Ver. 3-5, 2015*
- [1.85] J. L. Reynolds, R. L. Holdren, L. E. Brown., *Electro-Spark Deposition*, *Advanced Materials and Process*, Vol. 161, Issue 3, 2003
- [1.86] R.N. Johnson, *ElectroSpark Deposition: Principles and Applications*, 45th Annual Technical Conference Proceedings, 2002, pp.87 – 92
- [1.87] I. V. Galinov, R. B. Luban, *Mass Transfer Trends during Electro-spark Alloy*, *Surface Coating Technology*, Vol.79, 1996, pp. 9-18
- [1.88] P.Z. Wang, G.S. Pan, Y. Zhou, J.X. Qu, and H.S. Shao, Accelerated Electrospark Deposition and the Wear Behavior of Coatings, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 1997, pp. 780-784.

PARTEA II - STUDII ȘI CERCETĂRI EXPERIMENTALE

- [2.1] A.R. Miedema, F.R. de Boer, and R. Boom, *CALPHAD*, Vol. 1, 1977.
- [2.2] S. Guo, C. T. Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 21, 2011, pp. 433–446

- [2.3] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys, *Advanced Engineering Materials*, Vol. 10, 2008, pp. 534–538.
- [2.4] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Advanced Engineering Materials*, Vol. 6, 2004, pp. 299–303.
- [2.5] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 375–377, 2004, pp. 213–218.
- [2.6] W. H. Wu, C. C. Yang, J. W. Yeh, Industrial development of high-entropy alloys, *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, Vol. 31, 2006, pp.737–747.
- [2.7] J. W. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, Vol. 31, 2006, pp. 633–648.
- [2.8] Manea, C.A.; Geambazu,L.E.; T̃alpeanu, D.; Marinescu, V.;Sb̃arcea, G.B.; P̃atroi, D.; Udrea, R.M.;Lungu, M.V.; Lucaci, M. CoxCrFeNiTi High-Entropy Alloys Prepared via Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering for Magnetron Sputtering Coatings. *Materials* 2023, 16, 6386. <https://doi.org/10.3390/ma16196386>
- [2.9] Peters, M.; Hemptenmacher, J.; Kumpfert, J.; Leyens, C. Structure and properties of titanium and titanium alloys. In *Titanium and Titanium Alloys*; Leyens, C., Peters, M., Eds.;Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA:Weinheim, Germany, 2005; pp. 1–36.
- [2.10] Rogal, L.; Ikedab, Y.; Lai, M.; K̃ormann, F.; Kalinowska, A.; Grabowski, B. Design of a dual-phase hcp-bcc high entropy alloy strengthened by ω nanoprecipitates in the Sc-Ti-Zr-Hf-Re system. *Mater. Des.* 2020, 192, 108716
- [2.11] Chung, D.; Kwon, H.; Eze, C.; Kim,W.; Na, Y. Influence of Ti Addition on the Strengthening and Toughening Effect in CoCrFeNiTi_x Multi Principal Element Alloys. *Metals* 2021, 11, 1511. [CrossRef]
- [2.12] Bololoi, A.E.; Geambazu, L.E.; Antoniac, I.V.; Bololoi, R.V.; Manea, C.A.; Cojocaru, V.D.; P̃atroi, D. Solid-State Processing of CoCrMoNbTi High-Entropy Alloy for Biomedical Applications. *Materials* 2023, 16, 6520. <https://doi.org/10.3390/ma16196520>
- [2.13] C.J. Boehlert Part III. The tensile behavior of Ti-Al-Nb O Bcc orthorhombic alloys *Metall. Mater. Trans. A.*, 32 (2001), pp. 1977-1988
- [2.14] N. Yurchenko, E. Panina, M. Tikhonovsky, G. Salishchev, S. Zhrebtsov, N. Stepanov, A new refractory Ti-Nb-Hf-Al high entropy alloy strengthened by orthorhombic phase particles, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 92, 2020, 105322, ISSN 0263-4368
- [2.15] T. Zhang, R.D. Zhao, F.F. Wu, S.B. Lin, S.S. Jiang, Y.J. Huang, S.H. Chen, J. Eckert, Transformation-enhanced strength and ductility in a FeCoCrNiMn dual phase high-entropy alloy, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 780, 2020, 139182, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139182>.
- [2.16] Guo, S.; Liu, C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2011, 21, 433–446.
- [2.17] L. E. Geambazu, C. A. Manea, I. Cs̃aki, Depunerea de straturi subțiri – Îndrumar de laborator, Editura MatrixRom, ISBN , 978-606-25-0785-5, 2023, 118 pag.
- [2.18] Carter, C. Barry, and M. Grant Norton. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer, 2007. ISBN: 978-0387462707.
- [2.19] *Engineered Materials Handbook, Volume 4: Ceramics and Glasses*. ASM International, 1991. ISBN: 978-0871702823.

DISEMINAREA REZULTATELOR

Rezultatele prezentei teze de doctorat intitulate „*Studii și cercetări privind acoperirile obținute din aliaje cu entropie ridicată produse prin prelucrare în stare solidă pentru aplicații biomedicale*” au fost diseminate în **3 articole cotate ISI**, din care 2 cu factor de impact 3,1 din **Q1** și 1 articol cu factor de impact 0,3 (dintre care 2 articole sunt ca autor principal), dar și prin 2 prezentări la manifestări științifice naționale și internaționale:

ARTICOLE INDEXATE ISI ÎN DOMENIUL TEZEI DE DOCTORAT

- Bololoi A.E.**, Geambazu L.E., Antoniac I.V., Bololoi R.V., Manea C.A., Cojocaru V.D., Pătroi D., **The Influence Of Spark Plasma Sintering Parameters On The Physical Properties Of CoCrMoNbTi Bio-HEA**, University Politehnica Of Bucharest Scientific Bulletin Series B-Chemistry And Materials Science, Volume: 83, Issue: 1, Pages: 165-174, 2024, ISSN 1454-2331, **IF=0,3**
- Bololoi A.E.**, Geambazu L.E., Antoniac I.V., Bololoi R.V., Manea C.A., Cojocaru V.D., Pătroi D., **Solid-State Processing of CoCrMoNbTi High-Entropy Alloy for Biomedical Applications**, Materials 2023, 16, 6520, DOI10.3390/ma16196520, WOS:001089169100001, PubMed ID 37834657, eISSN 1996-1944 **IF=3.1**
- Geambazu LE, Tălpeanu D., Bololoi RV, Manea CA, **Bololoi AE**, Miculescu F, Pătroi D, Cojocaru VD, **Microstructural Characterization of Al0.5CrFeNiTi High Entropy Alloy Produced by Powder Metallurgy Route**, Materials, 16, 2023, 7038, DOI10.3390/ma16217038, WOS:001103322100001, PubMed ID 37959635, eISSN, 1996-1944 **IF=3.1**

DISEMINĂRI ÎN CADRUL MANIFESTĂRILOR ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE ȘI INTERNAȚIONALE

- Alina Elena Bololoi**, Laura Elena Geambazu, Iulian Vasile Antoniac, Robert Viorel Bololoi, Ciprian Alexandru Manea, Dănuț Vasile Cojocaru, Delia Pătroi, **Solid State Processing of CoCrMoNbTi High Entropy Alloy for Biomedical Applications**, BioReMed2023, 19-21 Iulie 2023, Sibiu, Romania

Laura Elena Geambazu, **Alina Elena Bololoi***, Iulian Vasile Antoniac, Robert Viorel Bololoi, Ciprian Alexandru Manea, Vasile Dănuț Cojocaru And Delia Pătroi, **Multicomponent Complex Alloys For Biomedical Applications Produced By Powder Metallurgy**, Asmes 2024, 9-12 Mai 2024, Tulcea, Romania