

# Teză de Doctorat

Titlul Tezei:

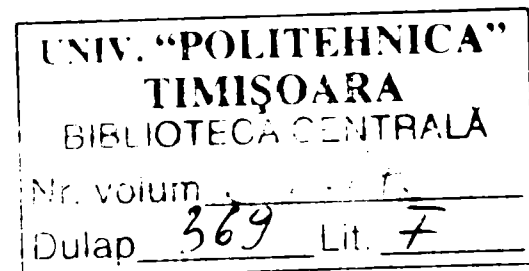
**STUDIUL EXPERIMENTAL ASUPRA TRANSFORMĂRILOR DE FAZĂ ÎN STARE SOLIDĂ  $\gamma/\gamma'$  DIN ZIT ȘI A EVOLUȚIEI FACTORILOR MORFOLOGICI MICROSTRUCTURALI ÎN URMA APLICĂRII TRATAMENTELOR TERMICE POST SUDARE PE SOLUȚIILE SUPERALIATE TERȚIAR CU BAZA Ni-Cr-Co**

Autor:

ing. RUSAN Tiberius, cercetător științific

Coordonator Științific:

Prof. Univ. Dr.ing. SAFTA Voicu  
Membru al Academiei de Științe Tehnice a României



Universitatea „Politehnică” din Timișoara

Facultatea de Mecanică

Departamentul de Știința și Ingineria Materialelor

Iunie 2006

## DEDICAȚIE

Dăruirea, abnegația, consecvența și seriozitatea cu care am abordat profesia mea și viața în general, se datorează în primul rând Familiei RUSAN de Priamus din care provin, aici am căpătat și însușit cele mai solide principii de etică și morală, de asemenea și preocuparea de a-mi cultiva și lucra fără încetare virtuțile și calitățile personale cu care Bunul Dumnezeu îmi ajută pe toți oamenii la trecerea lor prin această lume.

Acțiuni dezinteresate, pline de generozitate și respect față de semenii mei atât în spațiul privat cât și în cel public sunt atitudini pe care le-am dobândit prin educația din familia mea unde am văzut lumina zilei și în care m-am format ca om.

Părinților mei și tuturor celor de dinaintea lor din a căroror cugete am fost zămislit și fără de care n-aș fi existat, lor a căror nume îl port și nu în ultimul rând persoanei de lângă mine care mi-a fost dat să-mi fie sprijin de nădejde la toată vremea, soției mele dragi Marcela-Elena.

Tiberius Rusan

## RECUNOȘTINȚA AUTORULUI

Această lucrare reprezintă munca mea în decursul a peste zece ani de activitate dedicată cercetării științifice în domeniul Știința Materialelor.

Desigur nu este suficient spațiu și timp aici pentru a mulțumii în mod personal tuturor celor care au contribuit direct ori fie indirect la modelarea mea ca om de profesie, ori m-au ajutat fie și prin faptul ca au existat. Și fără de care nici modesta mea îndrăzneală în a cuteza de-a iscodi fascinanta lume a Științei și Tehnologiei Materialelor.

Toate acestea au fost dezvoltate și șlefuite de-a lungul timpului de către toti acei dascăli ai mei și cercetători pe care i-am avut ca modele, marcând astfel într-un mod nevăzut timpul și spațiul cu ceea ce avea fiecare mai bun de oferit.

Mai apoi cercetători, oameni de Știința, Ingineri, toți cu o înalta ținută academică și profesională cu ani mulți de expertiză în domeniul Știința Materialelor și Tehnologie a celor trei instituții la care m-am format,

Institutul Național de Cercetare Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale din Timișoara, lor le-am fost colaborator și în mîinile cărora m-am format ca profesionist în acest domeniu, aici activând cinci ani ca cercetător științific în cadrul Laboratorului de analiza, încercarea și examinarea materialelor.

Univerisitatea Politehnică Timișoara a cărui Licențiat sunt, întreg corpului de cercetători de la catedra de sudură cu care am colaborat și care m-au sprijinit pe parcursul celor zece ani de activitate științifică, și de asemenea corpul de cadre didactice de la catedra de Știința și Tehnologia Materialelor unde am absolvit gradul de Master în specialitatea Materiale Noi și Tehnologii Avansate.

Universitatea „Aurel Vlaicu” Arad unde am absolvit.

Mulțumesc tuturor celor pe care i-am întâlnit în Școala Românească de Știință și Inginerie a cărui absolvent sunt.

Mulțumesc conducătorului și mentorului meu pentru încrederea pe care mi-a acordat-o și sub îndrumarea căruia m-am format ca cercetător științific.

Prof. Univ.Dr.-Ing. Voicu SAFTA

Membru al Academiei de Științe Tehnice a României.

# CUPRINS

<b>Capitolul 1:</b>	<b>INTRODUCERE.....</b>	<b>1</b>
1.1.	Obiectivele cercetării .....	1
1.2.	Motivația abordării actualelor cercetari .....	4
1.3.	Structura Tezei .....	5
<b>Capitolul 2:</b>	<b>SUPERALIAJE TERȚIARE CU BAZA Ni-Cr-Co REZISTENTE LA TEMPERATURI ÎNALTE ȘI MEDII COROZIVE .....</b>	<b>7</b>
2.1.	Clasele Superaliajelor Terțiare .....	7
2.1.1.	Proprietățile soluțiilor solide superaliate .....	9
2.2.	Superaliajele Terțiare cu baza Ni-Cr-Co .....	12
2.3.	Metalurgia Superaliajelor Terțiare cu baza Ni-Cr-Co .....	14
2.3.1.	Topirea și turnarea	
2.3.2.	Transformări de Fază în Superaliajele Terțiare cu baza Ni-Cr-Co	
2.3.3.	Elementele chimice și efectul lor de aliere asupra microstructurii .....	14
2.3.4.	Structura cristalină a soluțiilor solide superaliate .....	19
2.3.4.1.	Fazele soluțiilor solide superaliate.	
2.3.5.	Mecanismele de întărire a microstructurii .....	25
2.3.5.1	Întărirea soluției solide	
2.3.5.2	Mecanismele de formare a precipitatelor de durificare	
2.3.5.3	Precipitatul de fază $\gamma'$ și structura sa	
2.3.5.4	Carburile de tipul MC și $M_{23}C_6$	
2.4	Tratamente termice .....	32
2.4.1	Stabilitatea microstructurală a soluțiilor solide	
2.4.2	Tratamente termice și efectele lor asupra superaliajelor cu microstructuri de turnare.	
2.4.3	Condițiile de tratament termic.	
2.4.4	Condițiile de tratare a soluției.	
2.4.5	Tratatamentul de punere în soluție și condițiile de maturizare a structurii.	
2.4.5.1	Precipitatele de fază $\gamma'$ .	
2.4.5.2	Carburile de tipul MC și $M_{23}C_6$	
2.5.	Concluzii .....	42



**Capitolul 3: METODE TEORETICE ȘI MODELE MATEMATICE FOLOSITE  
ÎN ABORDAREA MODELĂRII CINETICII TRANSFORMĂRIILOR  
ÎN STARE SOLIDĂ A PRECIPITATELOR DE FAZĂ  $\gamma'$**

3.1. Teoria transformărilor cinetice de reacție în stare solidă la formarea precipitatelor de fază $\gamma'$ .....	<b>44</b>
3.1.1. Teoria formării centrelor de nucleație .....	<b>45</b>
3.1.1.1 Nucleerea eterogenă.	
3.1.2. Teoria creșterilor normale și grobiene .....	<b>47</b>
3.1.2.1. Legea a-II-a a lui Fick.	
3.1.2.2. Modelul Zener	
3.1.2.3. Particule de precipitate de fază de formă sferică	
3.1.3. Cinetica reacției complete în soluția solidă .....	<b>51</b>
3.1.3.1. Teoria Avrami.	
3.1.3.2. Creșterea precipitatelor de fază $\gamma'$ în sistemele de soluții solide ternare	
3.2. Modele matematice ale precipitării fazei $\gamma'$ .....	<b>55</b>
3.2.1. Modelul Mc Lean	
3.2.2. Modelul Gabb	
3.2.3. Modelul Carter	
3.3. Modelarea câmpului de faze .....	<b>61</b>
3.4. Modele matematice în abordarea cineticii proceselor termodinamice de maturizare a precipitatelor de fază $\gamma'$ .....	<b>62</b>
3.4.1. Defectele de rețea	
3.4.2. Procesul Ostwald de maturizare a particulelor de faza $\gamma'$	
3.4.3. Teoria Lifshitz – Slozov –Wagner a procesului de maturizare de tip Ostwald	
3.4.4. Teoria Lifshitz – Slozov –Wagner Modificată, a procesului de maturizare de tip Ostwald	
3.4.5. Creșterile grosolane cu interfață controlată	
3.4.6. Teoria Lifshitz – Slozov Modificată, a procesului de maturizare Ostwald.	
3.4.7. Modelarea mecanismelor de durificare ca rezultat al interacțiunii fazelor gamma și gamma prim $\gamma - \gamma'$ .	
3.4.7.1. Ocolirea precipitatelor prin mecanismul Orowan	
3.4.7.2. Forfecarea sau tăierea particulelor.	
3.4.7.3. Cățărarea în jurul sau peste particule.	
3.5. Concluzii .....	<b>76</b>

**Capitolul 4: CERCETĂRI ANALITICE ȘI EXPERIMENTALE CU PRIVIRE LA TRANSFORMĂRILE DE FAZĂ ÎN STARE SOLIDĂ  $\gamma/\gamma'$  DIN ZIT-UL SOLUȚIILOR SUPERALIATE TERȚIAR CU BAZA Ni-Cr-Co**

4.1. Definirea problematicii și postularea ipotezelor de lucru ....	78
4.2. Conținutul programului experimental .....	87
4.2.1. Considerații asupra materialelor studiate și investigate	
4.2.2. Scopul și detalierea experimentelor	
4.3. Modelul analitic utilizat .....	94
4.3.1. Modelul matematic de determinare analitică a energiei de activare a procesului de difuzie controlată la interfața $\gamma/\gamma'$	
4.3.2. Modelul matematic al experimentului factorial complet de tipul EFC $4^2$ folosit.	
4.4. Metode analitice de laborator și rezultatele cercetărilor experimentale .....	100
4.4.1. Reproducerea ZIT-ului natural și prepararea eșantioanelor	
4.4.2. Prepararea metalografică	
4.4.3. Analiză de Microscopie optică	
4.4.4. Analiză de Microscopie Electronică	
4.4.5. Analize chimice în spectrometrie cu energie dispersată.	
4.4.6. Analiza Imaginii	
4.4.6.1. Dezvoltarea unei proceduri metodologice de analiză a imaginii digitale de pe microscopul electronic.	
4.4.7. Analiză termică diferențială	
4.4.8. Analiză termogravimetrică	
4.4.9. Determinări sclerometrice de microduritate pe scara Vickers.	
4.4.10. Tratamente termice post sudare.	
4.5. Concluzii .....	125

**Capitolul 5: ANALIZA ȘI INTERPRETAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE**

5.1. Analiza și Interpretarea Rezultatelor de analiza termică diferențială .....	127
5.2. Analiza și Interpretarea Rezultatelor de analiza termogravimetrică	130
5.3. Analiza și Interpretarea morfologiei microstructurale a ZIT-ului .....	132
5.4. Analiza și interpretarea răspunsului microstructural în ZIT și a evoluției morfologice ca urmare aplicării T.T. post sudare .....	137
5.4.1. Analiza ratelor de evoluție a factorilor morfologici microstructurali a precipitatelor de fază $\gamma'$	
5.4.2. Analiza influenței elementelor de aliere asupra ratelor de creștere a precipitatelor de fază $\gamma'$	

5.5. Analiza si Verificarea legii de variatie a energiei de activare a procesului de difuzie controlata la interfata matrice-precipitat de faza ( $\gamma/\gamma'$ ) ca o functie de $K^3 T = f(1/T)$ si daca aceasta este guvernata de legea $t^{-1/3}$ si in cazul solutiilor solide superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co .....	164
5.6. Corelarea factorilor morfologici evolutivi ai microstructurii functie de Timp si Temperatura ca parametri T.T. post sudare .....	173
5.7. Corelarea determinarilor sclerometrice de microduratea cu parametrii tratamentului termic post sudare .....	185
5.7.1. Identificarea legilor de variație a microdurateții în ZIT ca o funcție de $HV_{100} = f(t)$ după o ecuație logaritmică	
5.7.2. Identificarea legilor de variație a parametrilor optimizați Timp – Temperatură ca o funcție $t = f(T)$ după o ecuație de putere	
5.8. Identificarea parametrului compozițional reprezentativ a fazei $\gamma'$ pe baza celei mai apropiate corelații cu microduratea, la soluțiile superaliate cu baza Ni-Cr-Co .....	192
5.9. Starea ipotezelor, și detalieră rezultatele obținute de autor .....	194
5.9.1. Starea Ipotezelor de lucru	
5.9.2. Determinarea coeficientului compozițional, Rusan de Priamus ( $CC_{RP}$ ) și a expresiei sale de estimare analitică.	
5.9.3. Determinarea modelului matematic de predicție Rusan de Priamus ca funcție a coeficientului compozițional cu acelaș nume $RP_{HV100} = f(CC_{RP})$ pentru determinarea microdurateților în ZIT la soluțiile solide terțiar superaliate cu baza Ni-Cr-Co.	
5.9.3.1. Dezvoltarea modelului matematic de predicție Rusan de Priamus $RP_{HV100} = f(CC_{RP})$	
5.9.3.2. Verificarea și Validarea Modelului matematic de predicție Rusan de Priamus $RP_{HV100} = f(CC_{RP})$	
5.10. Concluzii .....	206

## **Capitolul 6: RECAPITULAREA PRINCIPALELOR CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI CONCLUZII**

6.1. Recapitularea contribuțiilor autorului aduse în spațiul științific al literaturii de specialitate, pentru o mai bună evaluare și cunoaștere a comportării microstructurale a soluțiilor solide terțiar superaliate cu baza Ni-Cr-Co .....	208
1.) Dezvoltarea și optimizarea tratamentelor termice post sudare pentru îmbunătățirea factorilor morfologici microstructurali din ZIT (mărimea, forma, distribuția și fracția volumică a precipitatelor de fază $\gamma'$ )	
2.) Propunerea coeficientului compozițional, Rusan de Priamus( $CC_{RP}$ ) și a expresiei sale de estimare analitică la soluțiile solide terțiar superaliate cu baza Ni-Cr-Co.	

- 3.) Propunerea modelului matematic de predicție Rusan de Priamus ca funcție a coeficientului compozițional cu acelaș nume  $RP_{HV100} = f(CC_{RP})$  pentru determinarea microdurtăților în ZIT la soluțiile solide terțiar superaliate cu baza Ni-Cr-Co.
  - 4.) Identificarea ecuațiilor modelului matematic de estimare a parametrilor microdurate - timp în ZIT pe baza legilor de variație a microdurtății ca o funcție logaritmic de forma  $HV_{100} = f(t)$
  - 5.) Identificarea ecuațiilor modelului matematic de estimare a parametrilor optimizați Timp – Temperatură pe baza legilor de variație după funcția putere, de forma  $t = f(T)$
  - 6.) Dezvoltarea unei Proceduri metodologice de analiză a imaginii digitale ce conține constituenți morfologici microstructurali, obținută pe microscopul electronic de înaltă rezoluție.
  - 7.) Verificarea legii de variație a energiei de activare ca o funcție de  $K^3T = f\left(\frac{1}{T}\right)$  a procesului de difuzie la interfața  $\gamma-\gamma'$
  - 8.) Un studiu complet de analiză termică diferențial și termogravimetrică pe soluțiile solide studiate.
- 6.2. Discuții cu privire la transformările de fază în stare solidă ce au loc în ZIT-ul soluțiilor solide terțiare cu baza Ni-Cr-Co ca urmare cercetărilor experimentale întreprinse ..... **215**
- 6.2.1. Discuții
  - 6.2.2. Câteva idei sintetizate de autor cu privire la preocupări în cercetarea transformărilor de fază  $\gamma'$  în stare solidă și a evoluției microstructurale.
- 6.3. Concluzii finale ..... **222**

**ANEXA-1** Rezultatele experimentale ale studiului de analiză termică diferențială și termogravimetrică

**ANEXA-2** Imagini cu precipitate de fază  $\gamma'$  după aplicarea T.T. post sudare la diferite valori ale nivelelor, factorilor de influență timp-temperatură

**ANEXA-3** Valorile măsurate ale parametrilor morfologici microstructurali în ZIT pe eșantioanele expuse tratamentelor termice post sudare

**ANEXA-4** Spectrele chimice și valorile cantitative determinate microanalitic

**ANEXA-5** Valorile parametrilor timp-temperatură de expunere

**ANEXA-6** Valorile determinate experimental și folosite la calcularea cantității energiei de activare a procesului de difuzie controlată

## BIBLIOGRAFIE

## CURICULUM VITAE - Viața și activitatea științifică a autorului

## 1. INTRODUCERE

### 1.1. Obiectivele cercetării

Cercetările întreprinse de autor în ultimii ani au fost direcționate pe comportarea unui spectru larg de superaliaje în medii de exploatare cu temperaturi înalte de la 650°C și peste 1280°C și în medii puternic corosive (oxidări și sulfidări), cu aplicații particulare în domeniul motoarelor de propulsie din industria aerospațială și a turbinelor pe gaz generatoare de curent electric din industria energetică.

Studiile a căror rezultate fac obiectul acestei teze au fost desfășurate pe componente în stare turnată ce fac parte dintr-o clasă particulară de materiale, anume soluțiile solide superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co din care sunt realizate componentele active (cu precădere paletele) expuse zonei cu temperaturi ridicate a echipamentelor mai sus amintite.

Teza conține acea parte a cercetărilor autorului care vizează rata reformării și creșterilor precipitatelor de fază  $\gamma'$  din zona influențată termic la sudare.

Scopul propus a fost acela de a determina măsura în care se poate îmbunătăți microstructura ZIT-ului prin refacerea factorilor morfologici microstructurali și cuantificarea acestor procese. Ca urmare a propunerii autorului de aplicare a tratamentelor post sudare optime.

Descrierea pe larg a acestei chestiuni este făcută în cuprinsul capitolului 4.1. „Definirea problematici și a ipotezelor de lucru”.

Aceste cercetări au angajat o atenție sporită pe factori de control ai morfologiei precipitatelor și cinetica creșterilor particulelor de fază  $\gamma'$ . Frațiile de volum ale precipitatelor de fază  $\gamma'$ , mărimea, distribuția și forma lor au fost identificate ca variabile măsurabile ale proceselor de refacere în urma reacțiilor de disoluție ce au avut loc ca urmare a degradării termice din ZIT.

Modelul parametric a fost ales ca fiind un sistem de șase soluții terțiare superaliate cu baza Ni-Cr-Co la care variază elementele Mo, W, Al, Ta, și Nb, elemente constitutive ale fazei  $\gamma'$  și a altor precipitate.

S-a accentuat pe înțelegerea proceselor de creștere controlată prin difuzie a precipitatelor de fază  $\gamma'$  și refacerii factorilor morfologici microstructurali.

De asemenea, pe efectul fracției volumice, pe morfologia precipitatelor, mărimea particulelor, distribuția și rata de creștere a particulelor de precipitate de fază  $\gamma'$  în vederea dezvoltării unui proces tehnologic de îmbunătățire a proprietăților din ZIT.

Rezultatele experimentale din literatura de specialitate ce vizează cinetica transformărilor de fază în stare solidă a fazei  $\gamma'$  sunt obținute pe superaliajele cu baza Ni.

Cercetările mele au fost orientate în particular pe soluțiile terțiare cu bază Ni-Cr-Co, cu scopul de a înțelege comportarea creșterilor precipitatelor de fază  $\gamma'$ , ca urmare a intențiilor mele de a încerca prin aplicarea și dezvoltarea unor tratamente termice post sudare refacerea factorilor morfologici microstructurali din ZIT pe aceste soluții.

În prima parte a studiilor mele mi-am îndreptat atenția pe transformările de fază ce au loc în timpul reacțiilor endoterme și exoterme, și determinarea energiei de activare a proceselor de difuzie la interfața matrice - fază ( $\gamma \rightarrow \gamma'$ ).

Am identificat punctele și domeniile de temperatură la care acestea au loc. Acestea au fost puse în evidență printr-un studiu amplu și amănunțit de analiză termică diferențială și termogravimetrică asupra soluțiilor solide cercetate.

În a doua parte, mi-am concentrat eforturile pe dezvoltarea și optimizarea tratamentelor termice post sudare în scopul de refacere a factorilor morfologici microstructurali din ZIT. Am analizat planele optimale ale matricei program în scopul găsirii combinației de factori de influență temperatură - timp de expunere optimi astfel încât să pot găsi variantele cele mai potrivite de tratament termic post sudare în raport cu transformările de fază identificate în prima parte și factorul compozițional specific fiecărei soluții solide studiate.

Prin înțelegerea cineticii reacțiilor de precipitare a fazelor  $\gamma'$ , a metastabilității sale și determinarea ratelor de creștere prin difuzie controlată la interfața ( $\gamma \rightarrow \gamma'$ ) am încercat găsirea unor modele matematice prin calcularea ecuațiilor de regresie pe baza cărora să se poată estima predictiv procesele de refacere a precipitatelor de fază  $\gamma'$  în ZIT și a microdurității sale.

Modelele matematice propuse au fost validate prin comparații și determinări cantitative la un nivel calitativ determinat de acuratețea măsurărilor datelor experimentale.



## 1.2. Motivație

Trecerea în revistă a cercetărilor actuale direcționate pe superaliaje terțiare cu baza Ni-Cr-Co arată că încă există o zonă neexploatăată suficient.

Observațiile experimentale arată puncte de vedere contrarii și deci ca fiind încă o situație nelămurită cu privire la exponentul și efectul fracției de volum pe rata constantă în superaliajele terțiare Ni-Cr-Co.

Fracția de volum a fazei  $\gamma'$  este dependentă de comportarea creșterii marimii particulelor în prezența unor solicitări și a anizotropiei elastice.

Comportarea creșterilor neconvenționale a precipitatelor de fază  $\gamma'$  este o funcție de fracția volumică a fazei  $\gamma'$  acest lucru a fost arătat în mod teoretic de Ardell (16), lăsând însă loc pentru o mai aprofundată înțelegere pe baze experimentale.

Ca primă motivație a acestor studii a fost nevoia de a înțelege și aprofunda pe baze experimentale posibilitatea creșterii fracției de volum a fazei  $\gamma'$  din creșterile de particule precipitate în sistemele solificate termomecanic ZIT-ul de la sudare. Ca o a doua motivație ar fi aceea de a găsi o cale de îmbunătățire a proprietăților ZIT-ului prin refacerea factorilor morfologici microstructurali (mărime, distribuție, fracția volumică cât și forma precipitatelor de fază  $\gamma'$ ) ca urmare a unor posibile aplicate tratamente termice post sudare.

Pornind de la foarte puținele informații și rezultate experimentale găsite în urma unui laborios studiu bibliografic realizat de către autor în literatura științifică de specialitate, în urma căreia mai degrabă am identificat o lipsă de informații decât o lămurire în a definii problematica pusă dar și a noi repere experimentale, am constatat un câmp deschis în ceea ce privește explorarea fenomenologică a problematicii definite explicit de către aplicațiile descrise în capitolul 4.1.



### 1.3. Structura Tezei

Teza este structurată în zece șase capitole, după cum urmează:

Capitolul 1 – conține o introducere în care sunt descrise pe scurt scopul și motivația cercetărilor întreprinse de autor și structura lucrării tezei.

Capitolul 2 – oferă fundamentul teoretic al claselor de materiale în general și o aprofundare în particular pe comportarea metalurgică a clasei de materiale luate în studiu anume, soluțiile solide superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co.

Capitolul 3 – este rezultatul unui studiu laborios întreprins de autor în literatura de specialitate cu scopul de identificare a metodelor teoretice și modelelor matematice elaborate de diverse grupuri de cercetători prin care au abordat cinetica transformărilor în stare solidă a precipitatelor de fază  $\gamma'$ . Proces fenomenologic abordat din punct de vedere experimental și de către autor, a căror rezultate fac obiectul prezentei teze de doctorat.

Capitolul 4 – ca urmare a unei expertize îndelungate pe mai bine de patru ani a autorului pe comportarea soluțiilor solide superaliate terțiar cu bază Ni-Cr-Co, în acest capitol autorul identifică și sintetizează problematica fenomenologică abordată în studiu.

Sunt definite limitele problematicii și sunt postulate ipotezelor de lucru. conține detalierea programului experimental parcurs de autor în obținerea și determinarea măsurătorilor propuse.

Conține descrierea modelelor matematice folosite în determinările analitice ca urmare a calculelor pe baza mărimilor variabilelor măsurate în timpul experimentelor.

Conține o descriere a tuturor metodelor analitice de laborator folosite în cuantificarea proceselor și fenomenelor urmărite cât și a rezultatele cercetărilor experimentale.

Capitolul 5 – conține ilustrarea, detalierea și interpretarea rezultatelor experimentale conduse de autor. De asemenea corelarea valorilor determinate cu parametrii urmăriți.

Capitolul 6 – Pomind de la starea ipotezelor de lucru sunt expuse contribuțiile personale ale autorului ca urmare a cercetărilor întreprinse cu scopul acestei teze. De asemenea pe baza acestora autorul propune un model analitic de determinare a unui coeficient compozițional și a unui model matematic de predicție a microdurității în ZIT cât și tratamentele termice post sudare optimale găsite pentru fiecare soluție în parte.

De asemenea sunt expuse discuțiile și concluziile autorului referitor la rezultatele obținute și prezentate în capitolul 5.

## SUPERALIAJE TERȚIARE REZISTENTE LA TEMPERATURI ÎNALTE ȘI MEDII COROZIVE

### 2.1. Clasele Superaliajelor

Din punct de vedere chimic compozițional, sau mai exact a elementului sau elementelor dominante, superaliajele se împart în trei mari grupe și anume:

- Superaliaje cu baza Fe-Ni
- Superaliaje cu baza Ni
- Superaliaje cu baza Co

Care la rândul lor (tot din punct de vedere compozițional) în funcție de numărul elementelor dominante se împart în soluții solide superaliate binare și terțiare.

Soluțiile superaliate din punct de vedere a stării macrostructurale se împart în două categorii:

- cu o macrostructură turnată (cu o solidificare equiaxială, sau cu solidificare direcționată);
- cu o macrostructură prelucrată (tratată termic, forjat sau sinterizat).

Superaliajele cu bază Fe-Ni și Ni cu o macrostructură prelucrată sunt limitate de temperatura de exploatare la 816°C. Majoritatea superaliajelor din această clasă au un domeniu de serviciu cuprins între 649-704°C. Peste această temperatură sunt folosite cele cu o macrostructură turnată.

Limita superioară a temperaturii de exploatare a fiecărei clase dată de fracția volumică a precipitatelor de fază, tipul precipitatelor și de forma macrostructurală. Domeniul temperaturilor intermediare este cuprins între 540°C - 760°C. Domeniul temperaturilor înalte depășește temperatura de 816°C apropiindu-se de temperatura de topire.

Superaliajele la elaborare sunt supuse unui proces de optimizare în funcție de proprietatea dominantă cerută de aplicația de destinație. De aceea același tip de superaliaj are o compoziție chimică diferită pentru starea turnată și cea prelucrată.

Soluțiile în stare prelucrată, se obțin din starea inițial turnată care este prelucrată prin deformare apoi reîncălzită și tratată termic în numeroase cicluri până când atinge starea finală dorită. Aceste superaliaje prezintă o omogenitate mult superioară față de cele în stare turnată la care segregările cauzate de procesul natural de solidificare sunt dominante generând o eterogenitate severă la nivel macro și micro structural. Datorită acestui fapt proprietatea de ductilitate este maximizată la acest tip de soluții.

Componentele executate din aceste soluții fie sunt prelucrate prin forjare, ori prin sinterizare (cu pulberi obținute din soluții superior omogenizate), acestea sunt destinate aplicațiilor cu solicitări mari, statice, dinamice ori oboseală de joasă sau de înaltă ciclicitate. În secțiunile reci ori în zona temperaturilor de trecere (intermediare) de la cele joase la temperaturi înalte de serviciu a turbinelor de gaz din industria energetică și a motoarelor de propulsie din industria aerospațială.

Soluțiile în stare turnată, sunt destinate cu precădere componentelor exploatare în zona temperaturilor înalte.

Structura obținută în urma unei solidificări equiaxiale prezintă o mare varietate în mărimea grăunților de la un component la altul.

Solidificarea direcționată generează o structură formată din grăunți relativi egali ca mărime și alungiți (grăunți columnari) aliniați perpendiculari pe direcția de înaintare a frontului de solidificare. De asemenea cu ajutorul acestei tehnologii de solidificare direcționată se pot obține componente formate dintr-un singur cristal (monobloc), dar la ora actuală acestea limitează dimensiunea geometrică a mono cristalului. Spre exemplu paletele de turbină obținute dintr-un cristal nu pot satisface întreaga gamă dimensională necesară componentei turbinei.

Componentele cu structură turnată prezintă o fiabilitate superioară exploatărilor la temperaturi ridicate, atât pentru solicitări la fluaj cât și la oboseală ciclică.

### 2.1.1. Proprietățile soluțiilor solide superaliate.

Întărirea soluțiilor solide ale superaliajelor cu baza Fe-Ni și Ni se face prin:

- durificarea soluției solide (atomii de substituție interferează cu deformațiile de rețea;
- deformarea soluției solide (ecruisare) în care energia este stocată de către deformațiile ce apar în rețea;
- durificarea prin creșterea precipitatelor de fază ( în care precipitatele secundare de fază  $\gamma'$  interferează cu deformațiile de rețea).

La noile soluții solide cu baza -Ni există și întărirea cu (dispersie de oxizi, particule de  $Ti_2O_3$  și  $Y_2O_3$ ).

În cazul soluțiilor solide cu baza Co, întărirea se face prin (durificare cu carburi) producerea de carburi ca faze secundare cu distribuție favorabilă în matricea de bază și care interferează cu deformațiile de rețea.

Soluțiile cu baza Fe-Ni și Ni conțin o cantitate relativ mică de Al și Ti care realizează o creștere a rezistenței la temperaturi înalte prin intermediul precipitatelor de fază  $\gamma'$ .

În noua generație a soluțiilor cu baza Ni s-a putut obține o acomodare a lor prin creșterea conținutului de aluminiu îmbunătățindu-se astfel nivelul fracției volumice și prin aceasta mărindu-se limita superioară a temperaturii de exploatare. Cel mai înalt conținut durificator se obține la soluțiile cu baza Ni în stare turnată și solidificare direcționată atât cu structură policristalină cât și monocristal. Acestea au o fracție volumică  $\geq 40\%$ .

Soluția cu baza Fe-Ni are o fracție volumică  $\geq 20\%$ . Singura soluție în stare prelucrată care se folosește la componente solicitate în domeniul intermediar al temperaturilor înalte sunt cele obținute prin sinterizare a cărei fracție volumică este  $> 50\%$ .

Soluțiile cu bază Co turnate cu solidificare equiaxială sunt de regulă mai fiabile decât cele cu bază Ni, ele fiind capabile să lucreze la temperaturi peste  $1093^{\circ}\text{C}$ . Deși peste această temperatură sunt capabile să opereze și componentele din baza Ni dar numai cele cu o structură monocristal, mai mult în unele situații acestea dovedindu-se chiar mai fiabile decât cele cu bază Co, rămâne însă problema de natură tehnologică, care limitează dimensiunea geometrică a componentelor monocristal, amintită mai sus.

Celelalte proprietăți fizice ale soluțiilor solide cum sunt conductivitatea electrică, căldura specifică, conductivitatea termică și expansiunea termică au valori cuprinse în partea inferioară față de valoarea medie a domeniului specific sistemelor metalice și aliajelor lor.

Aceste proprietăți sunt influențate de natura metalelor de tranziție cât și a prezenței în componența lor a unor aditivi din elementele metalice refractare. Densitatea soluțiilor solide cu baza Fe-Ni =  $7.9 - 8.3 \text{ g/cm}^3$ , cu baza Ni =  $7.8 - 8.9 \text{ g/cm}^3$ , cu baza Co =  $8.3 - 9.4 \text{ g/cm}^3$ .

Densitatea este importantă pentru superaliaje în funcție de aplicație, în cazul turbinelor pe gaz și a motoarelor de propulsie o densitate mare duce la o creștere a rezistenței la solicitare termică și de fricțiune. Superaliajele actuale tind să aibe o densitate apropiată de valoarea maximă a domeniului, cele derivate din soluțiile cu bază Ni să se apropie de valorile date de cele cu baza cobalt.

Soluțiile solide superaliate sunt proiectate pentru a opera în condiții de temperaturi ridicate și mediu coroziv, mult mai ridicate decât materialele din clasa oțelurilor termorezistente, înalt aliate.

Rata de degradare a superaliajelor este o funcție de temperatura și timpul de expunere în serviciu.

Selecția superaliajelor în cazul aplicațiilor critice cum ar fi cele pentru construirea componentelor din turbinele de gaz din industria energetică și a motoarelor de propulsie din industria aerospațială, se face după următoarele două criterii.

Indiferent de pragul maxim de temperatură prevăzut a fi atins în serviciu fie zona temperaturilor joase sub 540°C , a celor intermediare între 540°C – 760°C ori a celor înalte peste 816°C până spre zonele de topire se aplică două criterii de proiectare:

a.) Criteriul primar, care ține seama de:

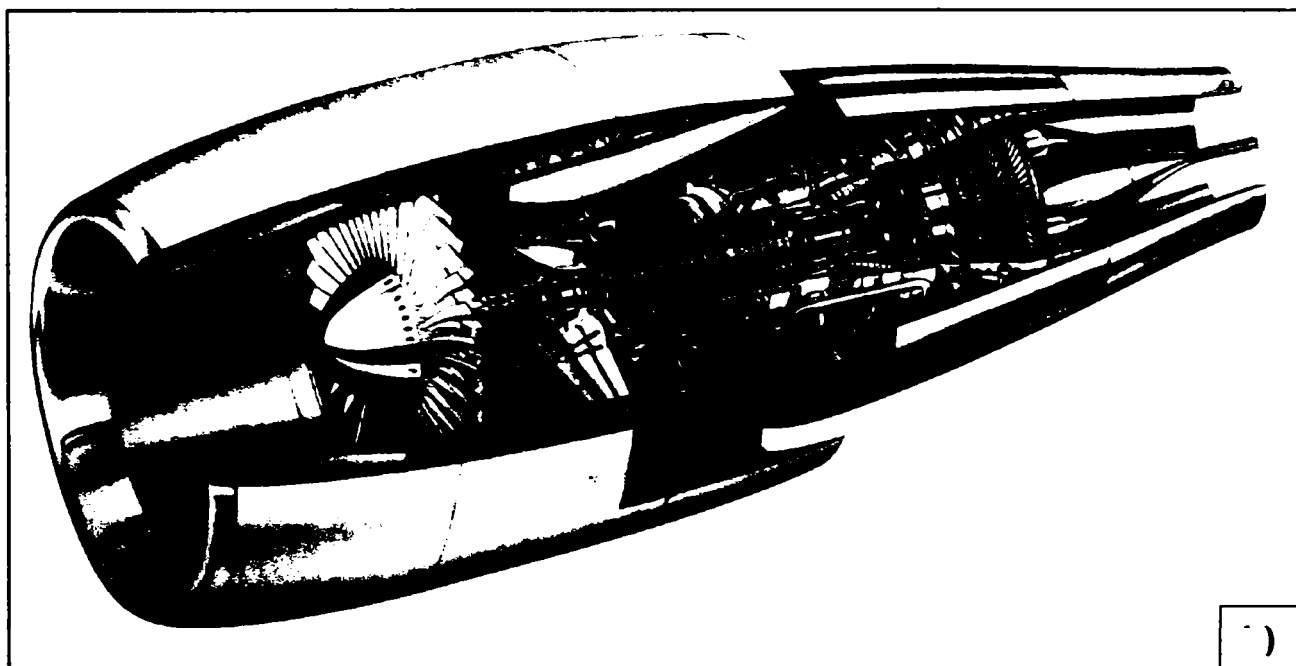
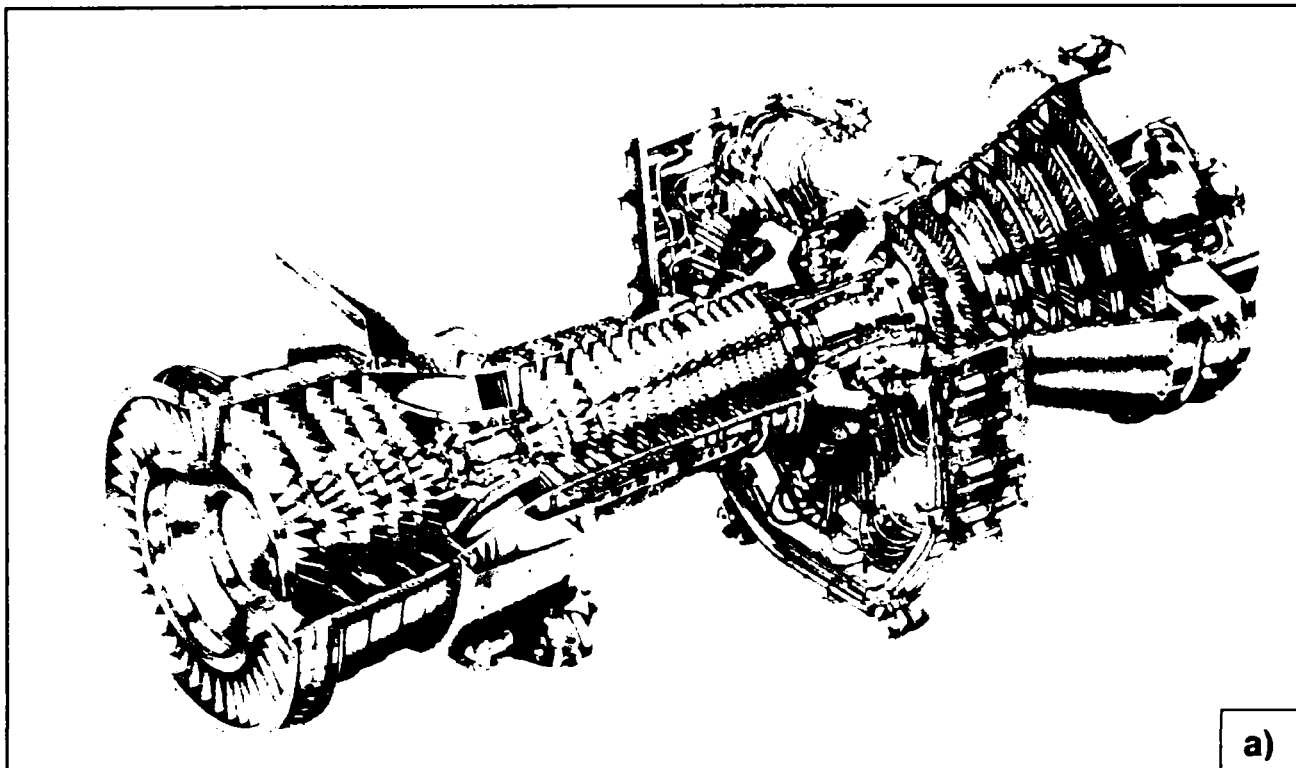
- gradul de ductilitate și uniformitatea (omogenitatea microstructurii) proprietăților în secțiune.
- proprietățile mecanice de rupere;
- fluajul;
- oboseală la solicitări de joasă ciclicitate;
- rata de creștere a fisurii;

b.) Criteriul secundar:

- prelucrabilitatea;
- tenacitatea la rupere (reziliență)

Superaliajele cu baza Ni prezintă cea mai largă deschidere spre îmbunătățirea caracteristicilor, în această direcție s-au dezvoltat soluții solide terțiare cum sunt Ni-Cr-Co, Ni-Cr-Mo, Ni-Cr-W, sau Ni-Cr-Ti-Al, toate fiind optimizate pe aplicații specifice.

Soluțiile solide terțiare cu baza Ni-Cr-Co în stare turnată cu solidificare direcționată au ca destinație construirea paletelor din zona temperaturilor și presiunilor înalte ale turbinelor și motoarelor de propulsie.



**Figura 2.1.** Turbină cu vedere în secțiune a) și motor de propulsie TurboJet b).

## 2.2. Superaliajele Terțiare cu baza Ni-Cr-Co

Superaliajele terțiare cu baza Ni-Cr-Co s-au dezvoltat ca urmare a unor necesități impuse de cerințele dezvoltării domeniului aerospațial și energetic, față de care limitele rezervei de proprietăți ale superaliajelor binare cu baza Ni-Cr



aproape că se epuizaseră. Prima soluție terțiară cu baza Ni-Cr-Co s-a dezvoltat de către un colectiv de cercetători și ingineri americani de la Paul D. Merica Research Laboratory.

Obiectivele dezvoltării acestui tip de soluție terțiară au fost acelea de a produce o structură stabilă din punct de vedere termic și combinată cu o rezistență mare la medii corozive, cum ar fi oxidări și sulfidări la temperaturi ridicate. Obținerea acestui tip de superaliaj se face cu ajutorul unor tehnologii avansate de topire în vacuum, de asemenea și alierea, turnarea cât și formarea controlată a precipitatelor de durificare se realizează tot în condiții de vacuum.

Superaliajele terțiare cu baza Ni-Cr-Co prezintă excelente proprietăți de rezistență la fluaj combinate cu o superioară rezistență la coroziune la temperaturi înalte. Aceste superaliaje lucrează în bune condiții la temperaturi de 980°C până la 1190°C în condiții de mediu cu sulf și oxidări.

Aplicațiile pentru care au fost dezvoltate acest tip de superaliaje sunt componente din zona fierbinte ale motoarelor de propulsie de la vehiculele aero spațiale și a turbinelor pe gaz, generatoare de energie electrică.

Trăsătura semnificativă a acestor soluții terțiare cu baza Ni-Cr-Co este o bună metastabilitate termodinamică și care rezidă din schimbări în morfologia microstructurală, compoziția chimică, distribuția și proprietățile diferitelor faze (majore sau minore) în timpul expunerii la temperaturi elevate cu sau fără solicitări de tensiuni și la diferite medii corozive din timpul serviciului de exploatare. De asemenea în timpul expunerii la temperaturi elevate pot avea loc reacții între diferitele faze constituente și care pot rezulta în diferite structuri de faze nedorite și care la rândul lor pot iniția fisuri ori duce la accelerări ale degradărilor microstructurale scăzând în mod substanțial proprietățile fizico mecanice ale superaliajului. Pentru repararea acestor componente mai sus amintite, tratamentele termice și procesele de sudare sunt singurele tehnologii folosite în acest sens.

Aceste superaliaje sunt foarte sensibile la fisurarea la cald în timpul sudării și dezvoltarea de fisuri în îmbinările sudate dar mai ales în zona afectată

termic, în timpul tratamentelor post sudare. Unul din factorii cheie în determinarea susceptibilității la fisurarea la cald în ZIT este constituția microstructurii. Microstructura acestor superaliaje este foarte complexă, și este influențată de compoziția chimică, tratamentul termic aplicat, topirea și ruta de turnare folosită, la care se adaugă temperatura de expunere din timpul serviciului. De aceea efectul acestor factori asupra microstructurii este tratat în continuare.

## **2.3. Metalurgia Superaliajelor Terțiare cu baza Ni-Cr-Co**

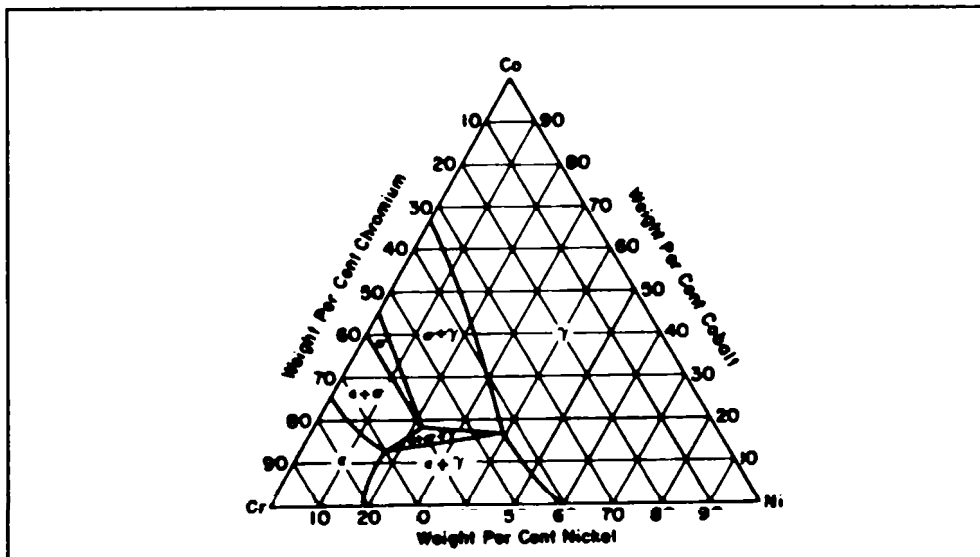
### **2.3.1 Topirea și turnarea**

Soluțiile solide terțiare sunt elaborate prin tehnologii avansate de topire și turnare în vacuum, temperaturile de topire sunt de 1500°C -1800°C cu o supraîncălzire peste linia lichidus de 200°C – 400 °C. În timpul proceselor de solidificare apar microporozitățile. Componentele turnate din aceste soluții aliate sunt tratate cu o tehnologie specială numită presiune izostatică la înaltă temperatură și în mediu de argon cu scopul de a elimina microporozitățile, iar gazul inert este folosit pentru a evita producerea oxidărilor la suprafață.

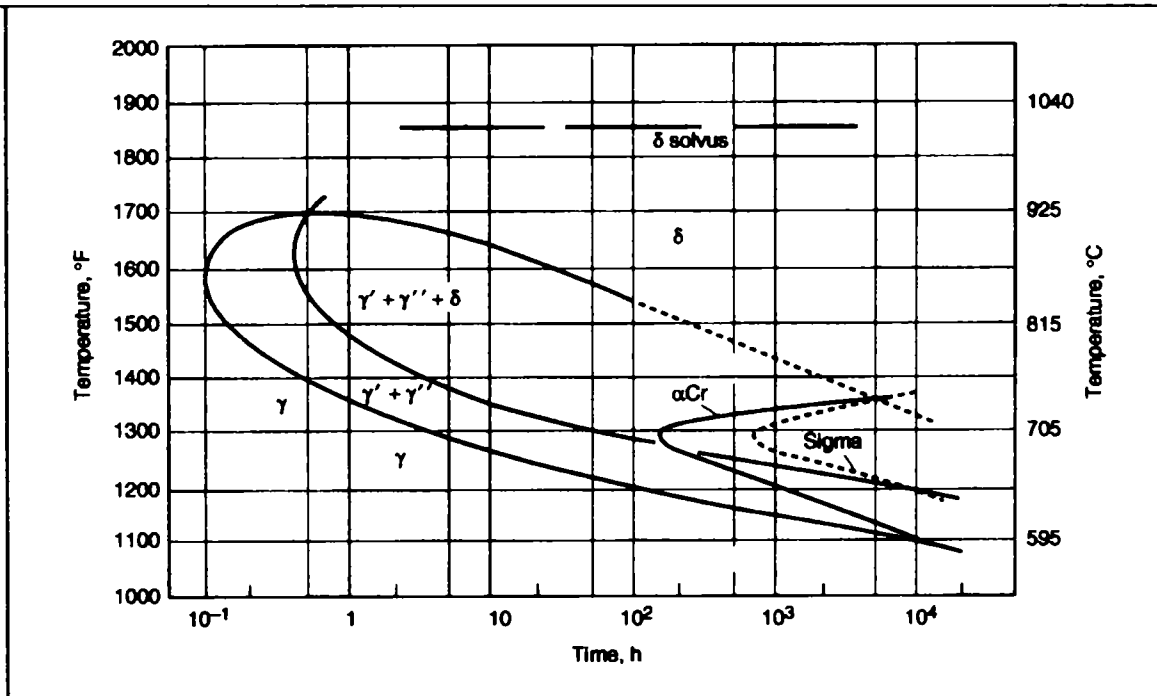
### **2.3.2. Transformări de Fază în Superaliajele Terțiare cu baza Ni-Cr-Co**

În **figura 2.2.** este prezentată diagrama ternară a concentrației compoziționale a elementelor de bază Ni, Cr, Co în configurația desfășurată la temperatura de 1200°C. În întreaga literatură științifică deschisă nu am găsit diagramele Timp-Temperatură-Transformare pentru soluțiile terțiare cu baza Ni-Cr-Co, de aceea prezint diagrama T-T-T pentru soluțiile cu baza Ni folosită ca fiind cea mai acoperitoare într-o proporție semnificativa pentru o gamă largă de soluți superaliate. Probabil că în cazul transformării fazelor  $\gamma$ - $\gamma'$  domeniul de temperatură să fie apropiat, cu precizarea că în cazul soluțiilor terțiare studiate nu apar și celelalte tipuri de fază ca în cazul celor cu baza Ni faza  $\delta$  și respectiv

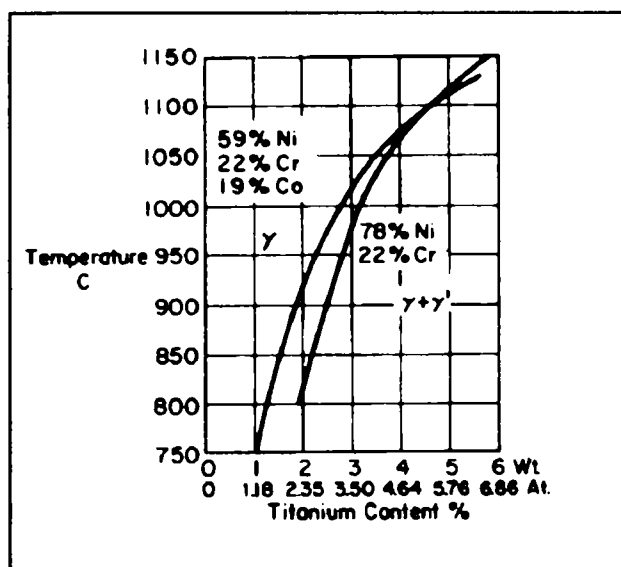
faza  $\alpha$ . ilustrată în figura 2.3. În figura 2.4 este arătată diagrama de transformare temperatura funcție de conținutul în Ti pentru soluția 59%Ni 22%Cr 19%Co.



**Figura 2.2.** Diagrama ternară a concentrațiilor compoziționale a soluției solide cu baza Ni-Cr-Co la 1200°C [54] [55]



**Figura 2.3.** Diagrama Timp-Temperatură-Transformare a soluției solide superaliate binar cu baza Ni la care transformările de fază  $\gamma$   $\gamma'$  probabil se produc cam în același domeniu de temperaturi ca și pentru cele terțiare cu baza Ni-Cr-Co cu deosebirea ca în cazul acestora nu există fazele  $\delta$  și  $\alpha$ . [54] [55]



**Figura 2.4.** Diagrama de transformare  $\gamma$   $\gamma'$  Temperatură-funcție de conținutul de Ti element formator de fază  $\gamma'$  pentru o soluție ternară Ni-Cr-Co. [55]

### 2.3.3 Elementele chimice și efectul lor de aliere asupra microstructurii.

În **tabelul 2.3.** sunt prezentate funcțiile elementelor chimice și conținutul soluției solide ale superaliajelor terțiare cu baza Ni-Cr-Co.

În **figura 2.5.** sunt prezentate elementele chimice constitutive ale soluțiilor solide superaliate și poziția lor în tabelul chimic a lui Mendeleev.

Elementele de bază a soluțiilor solide superaliate cât și a celor de aliere sunt constituite din atomi ai metalelor de tranziție, cuprinse în cele 35 de elemente din grupele 3,4...pană la 12 ale sistemului periodic.

Excepție făcând doar aluminiul care nu este un metal de tranziție și cu toate acestea este unul din elementele importante din compoziția soluțiilor solide superaliate, acesta participă la formarea fazei  $\gamma'$ . Aluminiul nu are proprietatea de a avea stări diferite de oxidare iar electroni de valență se găsesc doar pe stratul exterior.

La fel ca toate metalele, și metalele de tranziție prezintă proprietăți de ductilitate, sunt maleabile și conduc curentul electric și căldura. La metalele de tranziție spre deosebire de celelalte este că electronii de valență sau electronii care intră în combinație cu alte elemente nu sunt numai cei de pe ultimul strat orbital. Datorită acestui fapt atomii metalelor de tranziție prezintă mai multe stări de oxidare adică au mai multe valențe. Această stare tranzitorie a valenței pe mai multe straturi a dat denumirea de metale de tranziție. Cobaltul și Nichelul la care se adaugă și Fierul sunt singurele elemente care au proprietatea de a produce un câmp magnetic.

Elementul W este mai activ decât Mo în creșterea rezistenței la deformare și a durificării soluției solide de asemenea are un rol de creștere a rezistenței particulelor precipitate de tipul  $\gamma'$ .

Cobaltul crește rezistența la coroziune la temperaturi înalte. Al, Ti, Nb, Ta produc o scădere a fracției volumice a precipitatelor de fază  $\gamma'$  crescând granițele antifază și măresc nepotrivrile dintre precipitate și matrice.

The image shows a 3D perspective of the periodic table. The elements are arranged in rows and columns. The transition metals are highlighted with different patterns: a grid pattern for the first row (Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr), a diagonal line pattern for the second row (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr), and a horizontal line pattern for the third row (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr). The elements are labeled with their chemical symbols: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn.

**Figura 2.5.** Poziția în tabelul lui Mendeleev a elementelor constitutive ale soluțiilor solide superaliate din grupele metalelor de tranziție.

3697

UNIV. "POLITEHNICA"  
TIMIȘCARA  
BIBLIOTECA CENTRALĂ

**Tabelul 2.3**

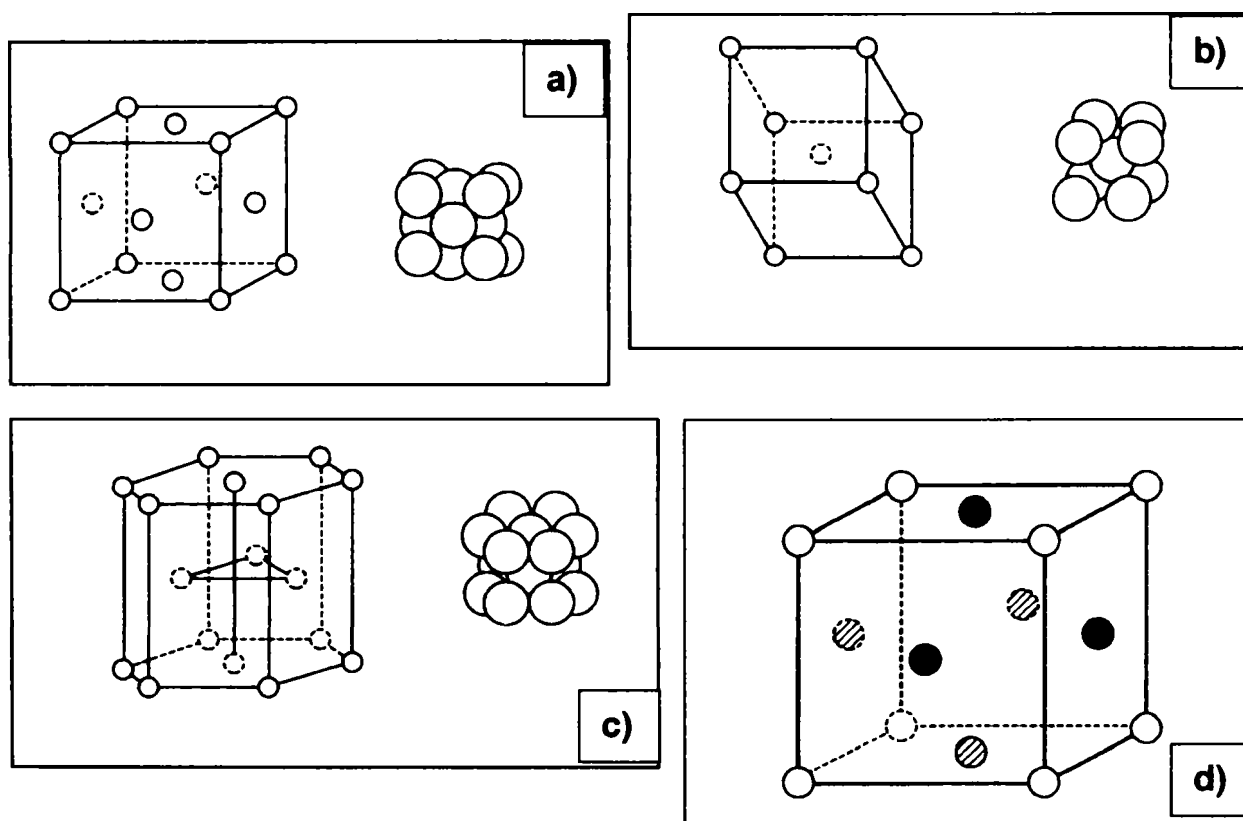
<b>Elementul chimic</b>	<b>Efectul pe care îl produce în soluție</b>
Nichel	Stabilitatea fazelor
Crom	Induce o rezistență mărită la oxidare și coroziune la temperaturi înalte. Principalul element care formează carburi de tipul $M_{23}C_6$
Cobalt	Crește temperatura de dizolvare a fazei $\gamma'$ și punctul de topire a matricei bogate în Ni
Molibden	Întărește soluția solidă, și formează carburi de tipul MC
Wolfram	Întărește soluția solidă, și formează carburi de tipul MC
Aluminiu și Titan	Formează precipitate de fază $\gamma'$ cu efect durificator asupra soluției. Ti formează carburi de tipul MC
Niobiu	Formează carburi de tipul MC
Tantal	Întărește soluția solidă și principalul element în carburile de tipul MC
Carbon	Formează diferite carburi cele de tipul MC și $M_{23}C_6$
Impurități ca Sulf, Fosfor și Siliciu	Cauzează fragilizări prin formarea de segregării la granițele de grăunți.

### 2.3.4. Structura cristalină a soluțiilor solide superaliate

În soluțiile solide superaliate se întâlnesc mai multe tipuri de structuri cristaline de bază după cum sunt prezentate în **tabelul 2.4** dintre care cele mai des întâlnite sunt **a)** cub cu fețe centrate (cfc), **b)** cub cu volum centrat (cvc) și **c)** hexagonal (h) ilustrate în **figura 2.6**

Atunci când o structură cristalină de bază este alcătuită din cel puțin două specii diferite de atomi acea structură se ordonează după un mod natural după așezarea atomilor în rețea funcție de mărimea razei atomice.

Spre exemplu dacă în soluția solidă avem o fază secundară de tipul  $Ni_3Al$  ea se va ordona. Structura cristalină de bază este cfc cu atomi de Ni poziționați pe fețele celulei iar cei de Al ori Ti în colțurile cubului după cum sunt ilustrați în **figura 2.6.d)**, atomi hașurați sunt atomi poziționați pe fețele ascunseale celulei.



**Figura 2.6.** a) b) și c) structurile cristaline de bază ce se găsesc fazele soluțiilor solide superaliate iar d) structura cristalină a precipitatului de fază  $\gamma'$ .

### 2.3.4.1. Fazele soluțiilor solide superaliate.

Toate cele trei mari clase de superaliaje conțin o matrice cu structură austenitică de fază  $\gamma'$  ( fază primară) cu o rețea cristalină de tipul (cfc) și o varietate de faze secundare cu diferite tipuri de rețea cristalină .

Toate aceste faze secundare prin distribuția, mărimea și forma lor controlează proprietățile fizice, mecanice și chimice ale soluției superaliajului. În **tabelul 2.4** sunt prezentate tipologiile de faze secundare cu structură cristalină, parametrul de rețea și formula chimică.

**Tabelul 2.4.**

Tipul de Fază	Structura cristalină	Parametru de rețea (nm)	Formula chimică
$\gamma'$	Cub cu fețe centrate (compactat de tipul $L1_2$ )	0.3561 pentru $Ni_3Al$ 0.3568 pentru $Ni_3(Al_{0.5}Ti_{0.5})$	$Ni_3AlNi_3$ (Al,Ti)
$\eta$	Hexagonal (compactat de tipul $D0_{24}$ )	$a_0=0.5093$ $c_0=0.8276$	$Ni_3Ti$ nu are solubilitate față de alte elemente
$\gamma''$	Cub cu volum centrat (compactat de tipul $D0_{22}$ )	$a_0=0.3624$ $c_0=0.7406$	$Ni_3Nb$
$\delta$	Ortorombic (compactat cu $Cu_3Ti$ )	$a_0=0.5106-0.511$ $b_0=0.421-0.4251$ $c_0=0.452-0.4556$	$Ni_3Nb$
MC	cubic	$a_0=0.430-0.470$	TiC NbC HfC
$M_{23}C_6$	Cub cu fețe centrate	$a_0 = 1.050-1.070$	$Cr_{23}C_6$ $(Cr,Fe,W,Mo)_{23}C_6$
$M_6C$	Cub cu fețe centrate	$a_0 = 1.085-1.175$	$Fe_3Mo_3C$ $Fe_3W_3C-Fe_4W_2C$ $Fe_3Nb_3C$ $Nb_3Co_3C$ $Ta_3Co_3C$



continuare la Tabelul 2.4.

Tipul de Fază	Structura cristalină	Parametru de rețea (nm)	Formula chimică
$M_7C_3$	Hexagonal	$a_0 = 1.398$ $c_0 = 0.4523$	$Cr_7C_3$ $Mo_7C_3$ $W_7C_3$ $Nb_7C_3$
$M_3B_2$ $MB_{12}$	Tetragonal	$a_0 = 0.560-0.620$ $c_0 = 0.300-0.330$	$Ta_3B_3$ $V_3B_3$ $Nb_3B_2$ $(Mo, Ti, Cr, Ni, Fe)_3B_2$ $Mo_2FeB_2$
MN	Cubic	$a_0 = 0.4240$	Ti (Ti, Nb, Zr)N (Ti, Nb, Zr)(C, N) ZrN NbN
$\mu$	Romboedric	$a_0 = 0.475$ $c_0 = 0.2577$	$Co_2W_6$ $(FeCo)_7(MoW)_6$
Laves	Hexagonal	$a_0 = 0.475-0.495$ $c_0 = 0.770-0.815$	$Fe_2Nb$ $Fe_2Ti$ $Fe_2Mo$ $Co_2Ta$ $Co_2Ti$
$\sigma$	Tetragonal	$a_0 = 0.880-0.910$ $c_0 = 0.450-0.480$	FeCr FeCrMo CrFeMoNi CrCo CrNiMo

Fazele majore care se produc ca rezultat al reacțiilor chimice de transformare în stare solidă atât în soluțiile cu baza Fe-Ni cât și în cele cu baza Ni sunt:

- Faza primară  $\gamma$  matrice austenitică, este o fază nemagnetică și în rețea (cfc) conține o concentrație semnificativă de element ca : Co, Fe, Cr, Mo și W.

- Faza secundară  $\gamma'$  conține Al și Ni care reacționează cu Ni și precipită ca o fază legată cu matricea de bază de fază  $\gamma$ . Tot în această fază  $\gamma'$  mai pot fi întâlnite elemente în cantități notabile ca Nb, Ta, Cr, Mo.

Este faza principală de întărire a superaliajului la temperaturi înalte.

Particulele de fază  $\gamma'$  își schimbă morfologia în funcție de potrivirea la interfață cu matricea de bază.

O dată cu expunerea de lungă durată la temperaturi de peste 700 °C duce la creșterea nepotrivirii de interfață  $\gamma/\gamma'$  și cauzează formarea unor faze secundare nedorite  $\eta$  ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ) ori  $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ).

Precipitatele de fază  $\gamma'$  pot deveni sub formă de insule alungite în interiorul grăunților ori sub formă de film alungit pe granița de grăunți ca urmare a unor tratamente termice ori a expunerii în serviciu. Această formă poate fi benefică pentru îmbunătățirea proprietăților de fluaj.

Faza secundară  $\gamma''$ , în care nichelul și niobiul reacționează și formează un compus cu structură volum centrat tetragonal (vct) legat cu matricea de bază  $\gamma$  și care prin ordonarea rețelei sale introduce o mare deformare de 2.9% în urma nepotrivirii la interfață  $\gamma/\gamma''$ .

Această fază oferă o mare rezistență la temperatură pe intervalul temperaturilor joase până la cele intermediare (500°C - 600°C) dar nu este potrivită pentru temperaturi ce depășesc 649°C. Această fază se întâlnește doar în câteva soluții solide cu baza Fe-Ni și Ni. Are o formă de disc cu media diametrului de 600Å și grosimea de 50-90Å iar planul cristalografic de  $\{100\}$ .

Faza  $\delta$  are formă aciculară și se formează în intervalul de temperaturi 815°C 980°C, o structură ortorombică ce conține  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  la care se ordonează și  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ .

## Carburile:

Precipitarea carburilor au loc atunci când în soluție există carbon într-o proporție de 0.02% la 0.2% și care intră în reacție cu elemente metalice reactive.

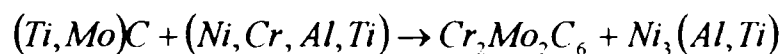
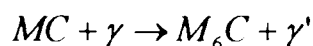
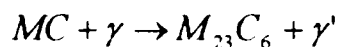
**Carbura de tipul MC:** În timpul procesului de solidificare se formează carburile de tipul MC ca mai apoi să se descompună la atingerea nivelului de energie de activare a cineticii reacției eliberând o cantitate mare de atomi de carbon.

Carbura MC este sursa principală de carbon, la temperaturi de sub 982 °C, se descompune formând carburi de tipul  $M_{23}C_6$  și sau  $M_6C$  care se formează de-a lungul granițelor de grăunți.

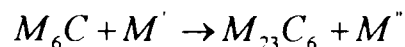
Descompunerea carburii MC se face foarte încet fie în timpul tratamentului termic ori a temperaturii din timpul serviciului.

Principalele reacții de formare a carburilor în superaliaje se desfășoară după cum urmează:

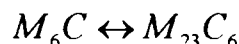
Formarea carburii  $M_{23}C_6$  și  $M_6C$  ca urmare a reacției de descompunere a carburii de tipul MC.



Carburile  $M_6C$  și  $M_{23}C_6$  interacționează între ele rezultând o altă carbură, care depinde de compoziția soluției.



Cu expunerea de lungă durată la temperaturile din serviciu pot apărea conversii de forma:



Morfologia carburilor diferă în funcție de tipul structurii rețelei cristaline.

Carbura MC are o compoziție variabilă se formează cu Th, Ta, Li, Nb, Zr, Mo.

Apare de formă globulară sau regulată de culoare gri până la culoarea lavand.

**Carbura  $M_{23}C_6$ :** Forma precipitării acestui tip de carbură este importantă deoarece se formează ca urmare a descompunerii carburii MC, în domeniul (760 °C – 816 °C), fie în timpul tratamentului termic ori uneori chiar și la 982°C în timpul serviciului și influențează proprietățile mecanice ale soluției. Carbura precipită în formă de film globule, plăci, lamele ori celule, cu predilecție pe granițele de grăunți. Elementele metalice care alcătuiesc acest tip de carbură sunt Cr, Ni, Co, Fe, Mo, și W.

**Carbura  $M_6C$ :** apare de culoare roz și este formată cu Mo, Fe, W, Nb, Ni, Cr, Ta și Co.

**Carbura  $M_7C_3$ :** este de formă bloc iregular și se formează la temperaturi de peste 1000 °C în soluțiile solide cu bază Co. Elementele dominante sunt Co și Cr la 1080°C. Uneori sunt întâlnite și la soluțiile cu bază Ni când se formează elemente ca Mo, W ori Nb.

**Formarea Borurilor,** apar în soluțiile cu bază Fe-Ni și Ni cu un conținut  $\geq 0.003\%$  de Bor. Aceste particule de fază secundară se formează în urma unor reacții chimice de precipitare similar cu cele ale carburilor. Elementele metalice care au afinitate la formarea borurilor sunt : Mo, Ta, Nb, Zr, Ni, Fe, Cr și V. \*

**Formarea Nitraților,** aceste precipitate sunt insolubile la temperaturi mai mici decât punctele de topire. Au forme cubice și rectangulare cu colțuri ascuțite și sunt de culoare galben la portocaliu. Elementele cu afinitate la formarea nitraților sunt: Ti, Nb, Zr.

**Faza  $\mu$ ,** apare în soluțiile cu un conținut mare de Mo, W, Co și Fe. Sunt în forme de plăci iregulare, și se formează la temperaturi ridicate.

**Faza Laves,** se întâlnește cel mai frecvent în soluțiile cu baza Fe, Ni și Co cu forme iregulate, globular, ori alungite. După expuneri îndelungate la temperaturi înalte au forme de plăci.

**Faza  $\sigma$ ,** este cel mai des întâlnită în soluțiile cu baza Fe-Ni și Co, apare mai rar în formă globulară alungită și mai frecvent în formă de plăci orientate la un unghi de 120° una față de cealaltă.

Este o fază nedorită și care apare în urma expunerilor prelungite la temperaturi de serviciu 540°C - 980°C. Uneori apare și în soluțiile cu baza Ni-Cr- Co.

### **2.3.5. Mecanisme de întărire a microstructurii**

O înaltă rezistență a acestor superaliaje se datorează următoarelor mecanisme:

- întărirea soluției solide de către Cr, Mo, W, Co;
- formarea unei matrice cu precipitate de durificare, formate din particule de fază  $\gamma'$ . Aceste faze contin Ni<sub>3</sub> (Al, Ti);
- întărirea granițelor de grăunți cu diferite tipuri de carburi.

#### **2.3.5.1 Întărirea soluției solide**

Elementele Co, Cr, Mo, W, Ti și Al toate acestea durifică soluția solidă la care Ni este în proporție majoritară.

Diametrul atomic al acestor elemente diferă de cel al Ni, dar și concentrația acestora de la 1% la 13%.

Schimbările parametrului de rețea depind de diametrul atomic a diferitelor specii ce o compun și contribuie la durificarea aliajului. Atomii dizolvați interacționează cu mișcarea dislocațiilor și defectelor de rețea în timpul producerii acestora.

Introducerea unui atom dizolvat de substituție în interiorul cristalului produce o deformare locală a rețelei cristaline și care de regulă duce la o creștere a unui câmp de solicitare simetric de formă sferică înconjurând atomul dizolvat.

Câmpul de solicitare al atomului poate interacționa cu câmpul de solicitare a dislocațiilor ducând astfel la o creștere a interacțiunii dintre atomii dizolvați și dislocațiile de rețea.

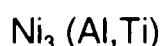
De asemenea în întărirea soluției solide joacă un rol important și modulul atomului de substituție dizolvat.

Ambele, atât mărimea cât și efectul modulului produc o interacțiune energetică de natură elastică între atomul dizolvat și dislocație. Este surprinzător faptul că un atom moale va durifica o structură cristalină într-un grad mai mare decât un atom tare [7].

Estimarea întăririi soluției solide a superaliajului se face prin măsurarea creșterii durității soluției având ca referință duritatea nichelului pur.

### **2.3.5.2 Mecanismele de formare a precipitatelor de durificare**

Rezistența principală a acestor superaliaje se datorează precipitatelor de durificare care sunt de tipul compuși intermetalici de fază  $\gamma'$  care au următoarea structură:



Particulele precipitate pot opri mișcările dislocațiilor printr-o varietate de mecanisme de interacție [16].

Referitor la aceste mecanisme, în literatura de specialitate sunt cunoscute următoarele teorii:

1. Întărirea chimică este un rezultat al interfeței aditionale dintre matricea aliajului și precipitat creată de o dislocație din interiorul particulei precipitat.
2. Întărirea prin defecte de rețea, se produce atunci când energiile defectelor de rețea din interiorul precipitatelor de fază diferă de cele din matricea aliajului.
3. Modulul durificării se produce când modulul forțelor tăietoare la nivelul structurii cristaline din interiorul matricei diferă de cel din interiorul precipitatelor de fază.

4. Întărirea de legătură , se produce de către deformația elastică din interiorul rețelei matricei aliajului și a precipitatelor.
5. Întărirea ordonată (sau ordonarea), operează când structura cristalină a precipitatelor este o superrețea și soluția solidă a matricei este dispersată.

Două sau mai multe din aceste mecanisme se pot manifesta simultan.

În superaliajele cu baza Cr-Ni-Co întărirea de legatură și întărirea ordonată apar ca fiind mecanismele dominante.

Formarea precipitatelor de fază  $\gamma'$  se produc de către nucleații neomogene și un proces de creștere care se produce foarte rapid, acestea cresc rezistența aliajului odată cu timpul de maturizare a structurii, chiar și în timpul formării unei granulații mari, fracția volumică a precipitatelor rămâne esențial constantă.

Particulele precipitate  $\gamma'$  care oferă un bun nivel de întărire a aliajelor au următoarele caracteristici [7]:

- a) Frația volumică cel puțin 3%;
- b) Spațiul dintre particule este de ordinul a 500 Å;
- c) O rezistentă mai mare decât a matricei;
- d) O relativă deranjare mică de rețea într-o proporție de până la 1% care oferă o stabilitate a matricei;
- e) O ductilitate suficientă de a preveni inițierea microfisurilor la nivelul rețelei cristaline.

Diferitele structuri de faze precipitate prezente în superaliajele cu baza Ni-Cr-Co sunt prezentate în **tabelul 2.5**

**Tabelul 2.5.**

Faze Majore (sub forma de precipitate de fază)	Faze Minore (sub formă de carburi)
Faza $\gamma'$ cu baza $Ni_3(Al, Ti)$	de tipul MC bazate pe Tantal de tipul $M_{23}C_6$ bazate pe Crom

### 2.3.5.3 Precipitatul de fază $\gamma'$ și structura sa

Când solubilitatea Ti și Al este depășită se produce formarea unei faze de precipitat cu baza  $\text{Ni}_3\text{Al}$  în sistemul binar Ni-Al. Titanul poate fi substituit în mod considerabil în aceste precipitate de fază, care în general sunt de tipul  $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$  întâlnite sub denumirea de fază  $\gamma'$ .

Compoziția chimică a precipitatelor de fază  $\gamma'$  în aceste superaliaje este următoarea:



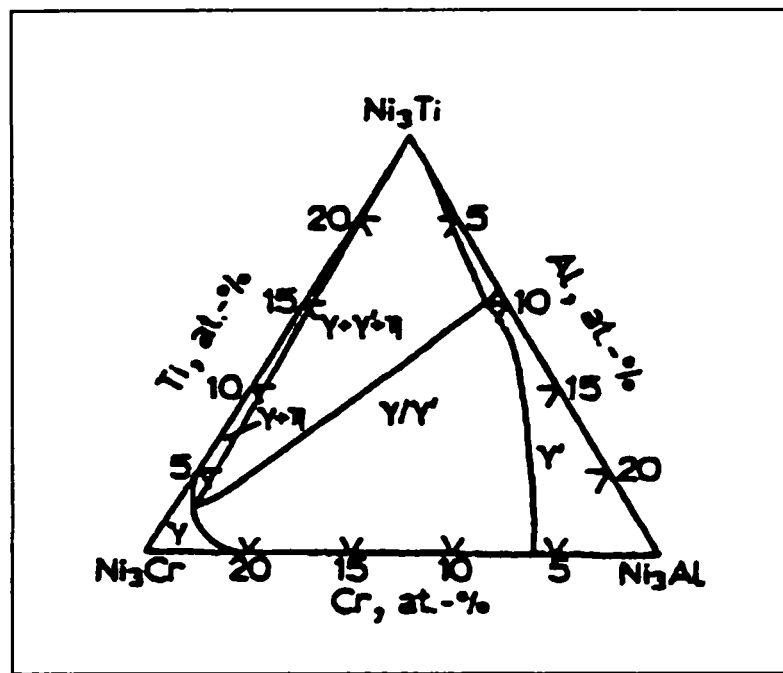
Această fază  $\gamma'$  este un compus intermetalic cu o structură cristalină cub cu față centrată și cu o deranjare a rețelei în proporție de până la 1% cu soluție de fază  $\gamma$ , matricea superaliajelor Ni-Cr-Co care are o bază austenitică.

Această scăzută deranjare a rețelei arată o apropiere între parametrii rețelei și care rezultă într-o acomodare completă a micilor nepotriviri de rețea cu deformațiile legăturii elastice și energia scăzută a suprafeței. De asemenea similaritatea în structura cristalină a precipitatelor de fază cauzează un răspuns rapid al maturizării microstructurale și creșterea precipitatelor produse într-o cantitate mare de către formarea de particule mari prin aderarea unor particule mici (fenomenul de maturizare Ostwald)

Aceste transformări ale precipitatelor de fază sunt foarte stabile la temperaturi elevate.

Diagrama de fază pseudoternară construită pe rezultatele studiilor asupra constituției microstructurale, ilustrează relațiile de fază în sistemul Ni-Cr-Al-Ti **figura 2.7.** [8]. Aceasta este ilustrată în figura următoare 2.7.





**Figura 2.7.** Pseudo diagrama de fază ternară în sistemul Ni-Cr-Ti-Al [55]

În funcție de condițiile de turnare o mare cantitate de segregatii poate rezulta în particule de eutectic, cu structură  $\gamma - \gamma'$  dispersate sub formă de insulă prin matricea de bază cu o structură grosieră a grăunților particulelor  $\gamma'$ . Insulele eutectice  $\gamma - \gamma'$  sunt formate dintr-o structură cu plăci lamelare continue și foarte subțiri de particule de fază  $\gamma'$ .

Prezența acestor soluții de eutectic de forma  $\gamma - \gamma'$  contribuie la inducerea unor deformații neonogene astfel încât mecanismul deformațiilor din regiune cuprinde mai bine creșterea dislocațiilor decât împărțirea dislocațiilor de către particulele de precipitate.

### **Structura fazei $\gamma'$ .**

Faza  $\gamma'$  din componența superaliajelor este un compus intermetalic rezultat în urma reacției chimice de precipitare în stare solidă, care se formează în prezența elementelor Ni, Al, Ti, în forma compusă  $Ni_3 (Al, Ti)$ .

Un compus intermetalic prezintă caracteristici metalice și ceramice cu o legătură mixtă metalică și legătură covalentă [15].

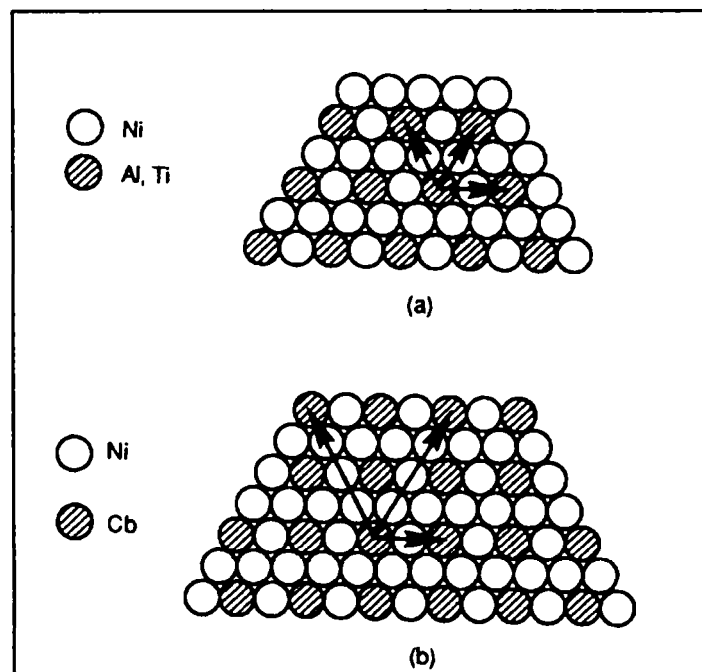
Proprietățile precipitatului de fază  $\gamma'$  Ni<sub>3</sub> (Al, Ti) sunt prezentate în **tabelul 2.6**. Structura cristalină a fazei  $\gamma'$  este de tipul cub cu fețe centrate (cfc) se mai întâlnește în literatura de specialitate sub notația (L1<sub>2</sub>). Atomii de Ni sunt dispuși pe fețele centrale iar în colțurile cubului se află atomi de Al după cum sunt ilustrați în **figura 2.6.d**.

Fiecare atom de Ni este înconjurat de alți opt atomi de Ni și patru atomi de Al. Fiecare atom de Al este mărginit de doi atomi de Ni în imediata vecinătate.

**Tabelul 2.6.**

Compus	Structura cristalină	Temperatura de topire (°C)	Densitatea (kg/m <sup>3</sup> )
Ni <sub>3</sub> (Al, Ti)	CFC (L1 <sub>2</sub> )	1140	7500

Proprietățile fizice ale compusului de fază  $\gamma'$  Ni<sub>3</sub> (Al, Ti) [15]



**Figura 2.8** Alinierea atomilor de Ni, Al, Ti într-o structură ordonată cub cu fețe centrate a fazei  $\gamma'$  **a)** și **b)** atomii de Ni și Nb (columbiu) în structura de fază  $\gamma'$  a soluției solide superaliate.

#### 2.3.5.4 Carburile de tipul MC și $M_{23}C_6$

Majoritatea carburilor care se formează în structurile turnate ale superaliajelor studiate sunt de tipul MC cu mărimi cuprinse între un micron și câteva sute de micrometri având o morfologie iregulară.

Carburile care au în compoziție Ta sunt foarte stabile și ele se formează încă din timpul procesului de topire.

Precipitatele carburilor de TaC sunt de regulă dificil de dizolvat în fazele solide  $\gamma$ , mărimile și distribuția fracției de volum de-a lungul granițelor de grăunți pot fi controlate și pot juca un rol important în sens restrictiv în mărirea grăunților aliajului în timpul tratamentelor de punere în soluție.

Carburile întâlnite în aceste superaliaje au următoarea compoziție:



Atomi de carbon care nu sunt incluși în timpul procesului de topire în carburile de tipul MC, în timpul procesului de solidificare în domeniul 1000 °C - 1050 °C are loc formarea unor carburi precipitate foarte fine de tipul  $M_{23}C_6$ . Frația volumică a acestor carburi precipitate din timpul solidificării are valoare foarte mică.

## 2.4 Tratamente termice

Tratamentele termice aplicate pe materialul de bază a Soluțiilor solide ale superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co studiate, produc o distribuție bimodală a precipitatelor de fază  $\gamma'$  cu particule de formă sferică și cubică.

Particulele cubice au dimensiunea de 450 nm și aproximativ 100-150 nm diametrul sferelor care sunt faze secundare  $\gamma'$ .

### 2.4.1 Stabilitatea microstructurală a soluțiilor solide

Faptul că tratamentele termice conduse în același domeniu de temperaturi cu cel al temperaturilor din serviciul de exploatare a acestor materiale rezultă o structură metastabilă cât și o distrugere proeminentă din punct de vedere microstructural, incluzând o creștere grobiană a particulelor de faza  $\gamma'$  și aglomerărilor, dezintegrarea carburilor de tipul M-C de-a lungul granițelor de grăunți și în matrice, o excesivă generare de granite de grăunți fragile cu carburi de tipul  $M_{23}C_6$ , întărirea granițelor de grăunți și formarea unei rețele de faze  $\gamma'$  de-a lungul lor.

Tratamentul de punere în soluție la 1120 °C nu omogenizează complet microstructura, acest tratament dizolvă doar 50% din faza primara  $\gamma'$  în soluție și lasă în spate aproape toate insulele de eutectic  $\gamma'$ .

Distribuția mărimii particulelor în morfologia precipitatelor de faza  $\gamma'$  joacă un rol important în determinarea stabilității microstructurii și a formării particulelor grobiene.

Din punct de vedere al proceselor cinetice creșterea grobiană a microstructurii poate fi modificată și chiar împiedicată de a se forma de către interacțiunea elastică dintre particulele precipitate necorespunzătoare.

În timpul creșterii grobiene schimbările în interacțiunea energiei elastice dintre particulele precipitate și schimbările ce survin la creșterea mărimii

particulelor pot fi de aceeași intensitate ca și schimbările corespunzătoare a energiei la interfață.

Dacă o anumită distribuție spațială de precipitate dă o creștere a energiei de interacțiune negativă, atunci energia de interacțiune elastică poate domina energia de interfață. O distribuție cu particule de mărimi similare care opun rezistență la creșterile grobiene poate da un minim de energie liberă. O deformare nepotrivită poate induce schimbări în morfologia precipitatelor și conduce la o puternică corelare spațială dintre precipitate pe direcțiile cristalografice în care particulele au o energie de interacțiune negativă.

#### **2.4.2 Tratamente termice și efectele lor asupra superaliajelor cu microstructuri de turnare.**

Răspunsul morfologic a precipitatelor de faza  $\gamma'$  la tratamentul termic variază în mod considerabil între regiunile interdendritice și regiunile dendritice. Extinderea acestor regiuni pentru un tratament termic depinde de volumul de material turnat și condițiile de turnare.

O rată de răcire ridicată previne formarea particulelor secundare de faza  $\gamma'$ . În timpul tratamentului termic diferența în răspuns rezultă dintr-o mărime a granulației foarte fine și a spațiilor dintre dendrite. Dendritele de mărime mică sunt rezultatul unei cantități mici de segregării, de asemenea punerea în soluție a particulelor de faza  $\gamma'$  din regiunile inter dendritice este redusă.

De aceea, o înalta temperatură a tratamentului termic de punere în soluție poate fi necesară pentru a se atinge un grad de omogenitate pentru același tip de expunere [19].

### 2.4.3 Condițiile de tratament termic.

Tratamentul termic de punere în soluție pentru aceste superaliaje se face la temperaturi de 1120 °C timp de 2 ore de expunere urmat de o răcire rapidă în aer, numai particulele de fază  $\gamma'$  din regiunile interioare ale dendritei sunt puse în soluție.

Mărimea acestor regiuni dendritice depinde de mărimea volumului de turnare și mărimea graunților rezultați. Aceste regiuni produc efecte proprii a segregățiilor în timpul solidificării în funcție de concentrația de Ti și Al în diferite părți a fiecărui grăunte. În regiunea din mijlocul dendritei concentrația de Ti și Al este sub nivelul de solubilitate, produs în matrice  $\gamma$  la temperatura tratamentului de punere în soluție, acestea permite punerea în soluție a precipitatului  $\gamma'$ .

Regiunile din interiorul dendritelor sunt conturate în formă de cercuri cu mari particule de  $\gamma'$  datorită creșterilor rapide de particule ce au loc în timpul tratamentelor termice de punere în soluție [19].

Această creștere rapidă rezultă din concentrațiile locale de Al și Ti care sunt mai mari decât în regiunile din mijlocul dendritei. De aceea este necesară o creștere a temperaturii tratamentului de punere în soluție.

În timpul procesului de răcire a tratamentului de punere în soluție se formează particule mici și uniforme de precipitate secundare. În continuare odată cu răcirea apar precipitate terțiare foarte fine care înconjoară precipitatele primare de fază  $\gamma'$ .

Aceste precipitate de formă terțiară se formează în același timp cu cele secundare dar sunt restricționate în creșterea propriilor lor mărimi de către concentrația scăzută de Al și Ti din matrice în imediata vecinătate a particulelor de fază  $\gamma'$ .

În timpul tratamentelor de maturizare a microstructurii ce se desfășoară timp de 24 până la 16 ore la temperatura de 845 °C, între precipitatele terțiare și

cele primare de faza  $\gamma'$  se produce fenomenul de covalență, timp în care precipitatele secundare cresc în dimensiune.

În urma aplicării unui tratament termic complet aceste superaliaje conțin două distincte regiuni:

- a) regiunea interdendritică care conține două mărimi diferite de particule de fază  $\gamma$ ;
- b) regiunea din interiorul dendritelor care conține o singură mărime de particule de faza  $\gamma'$ .

#### 2.4.4 Condițiile de tratare a soluției.

Gradul înalt de suprasaturație a substanței dizolvate în timpul tratamentului de punere în soluție, cuplat cu o rata foarte mare de formare a precipitatelor de tipul  $\gamma'$  face imposibilă suprimarea ori frânarea apariției precipitatelor de faza  $\gamma'$  fie prin răcire ori chiar și print-o răcire foarte rapidă după tratamentul de punere în soluție.

De aceea, în loc să înceapă să se formeze o microstructură moale și ductilă, microstructura soluției tratate conține o matrice cu un nivel ridicat de întărire a grăunților cu particule de fază  $\gamma'$  care au o fracție volumică foarte ridicată și o combinație cu o slabă prezentă de precipitate de-a lungul granițelor de grăunți face ca microstructura întregii soluții solide a superaliajului să fie durificată prin prezenta precipitatelor de faza  $\gamma'$  [8].

Soluția solidă tratată are o considerabilă scădere a proprietăților de ductilitate decât soluția tratată la temperatura de dizolvare a precipitatelor  $\gamma - \gamma'$ .

Ductilitatea slabă la temperaturi înalte este aparent cauzată de absenta unor particule mari de fază de-a lungul granițelor de grăunți a căror funcție ar fi să inhibe alunecarea granițelor de grăunți. Grăunții întăriți cu particule de faza  $\gamma'$  au o rezistență relativ mare față de deformație în vreme ce granițele de grăunți fără precipitate ( ca spre exemplu particulele secundare de faza  $\gamma'$ ,  $M_{23}C_6$  sunt

dizolvate de-a lungul granitelor) pot aluneca relativ usor creând solicitări locale concentrate și inițiind fisuri intergranulare la apariția unor deformări plastice la nivel microscopic.

Într-o soluție solidă asupra căreia s-a aplicat un tratament termic complet, particulele precipitatelor de fază  $\gamma'$  formate în interiorul grăunților sunt realmente obstacole pentru alunecarea granițelor de grăunți.

De aceea deformațiile sunt mult mai uniform distribuite în interiorul grăunților rezultând o ductilitate ridicată a materialului la temperaturi înalte.

#### **2.4.5 Tratamentul de punere în soluție și condițiile de maturizare a structurii.**

Temperatura tratamentului de maturizare a superaliajelor de regulă este aleasă în jurul temperaturii de dizolvare a carburilor de tip  $M_{23}C_6$  cuprind în domeniul  $950\text{ }^{\circ}\text{C} - 1025\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Microstructura de bază a superaliajelor conțin precipitate de fază  $\gamma'$  carburi de tipul MC,  $M_{23}C_6$  și alte tipuri de carburi distribuite în interiorul grăunților de-a lungul granițelor de grăunți, danturări ale granițelor de grăunți, zone libere de precipitate și dislocații de substructuri.

Efectele tratamentului de maturizare asupra diferitelor faze și structuri de grăunți se manifestă după cum urmează:

##### **2.4.5.1 Precipitatele de fază $\gamma'$ .**

Cercetătorul Ardell [16] conchide cu privire la durificarea prin precipitate că pentru superaliajele cu baza Ni fazele  $\gamma'$  se produc printr-o nucleație omogenă urmată de creșteri de particule și formarea de particule grobiene.

Maturizarea microstructurii se produce foarte rapid printr-o puternică soluție suprasaturată cu elemente participante la formarea fazei  $\gamma'$  în care



formarea nucleațiilor și creșterile de grăunți se produc foarte rapid, creșterea întăririi este direct proporțională cu timpul de expunere la tratamentul de maturizare.

În timpul formării particulelor grobiene fracția volumică a precipitatelor rămâne constantă. După cercetătorii Footner și Richards [21] ei au găsit că variația în mărime a particulelor de fază  $\gamma'$  cu timpul de expunere la tratament este complexă, fie în timpul unui tratament parțial, urmând o maturizare care rezultă o prezentă a doua distincte populații de fază  $\gamma'$ .

Astfel spus se produce o distribuție bimodală cu particule de fază  $\gamma'$  de formă cubică și sferică.

Prin maturizare, media mărimii particulelor a unei largi populații (de precipitate primare) a fost observată ca fiind sensibil constantă la valoarea de 350 nm, în timp ce o mică populație cu particule (de precipitate secundare) a crescut, rata de creștere a depins de temperatura tratamentului de maturizare.

O creștere a particulelor de precipitate primare s-a produs numai atunci când mărimea distribuției generale a apărut ca fiind unimodală cu o rată de creștere supusa legii  $(d - t)^{1/3}$ .

Mărimea maximă atinsă de particulele secundare de fază  $\gamma'$  au fost măsurate la valori cuprinse între 140-160 nm conținând tratamentul de maturizare a rezultat o rapidă coalescență și dispariție a lor.

Tratamentul de punere în soluție rezultă în particule de formă cubică cu un înalt grad de nepotrivire între matrice și fazele  $\gamma'$ , dar o creștere a particulelor primare a fost inițiată și mai apoi ele s-au transformat într-o formă sferică [21]. Conducerea forțelor pentru creșterea particulelor primare de a reduce în total deformațiile nepotrivite și acest proces nu poate fi operativ până când particulele secundare de fază  $\gamma'$  sunt dizolvate și ating o mărime și o suprafață cu o concentrație comparabilă cu a particulelor primare.

După aceea, o singură populație de particule primare au o cinetică de creștere normală. Continuând creșterea, procesul de maturizare a microstructurii

schimbă compoziția matricei ( concentrațiile de Al, Cr, etc) și de aici scăderea nepotrivilor și promovarea sferoidizării particulelor [21].

În concordantă cu rezultatele cercetătorului Ardell din [16] aliniamentul particulelor de faza  $\gamma'$  de-a lungul direcțiilor de elasticitate moale (100) a matricei, fazele au o pronunțată creștere cu timpul de expunere la tratamentul de maturizare. Aliniamentul particulelor se datorează minimizării interacțiunii energiei elastice dintre precipitate.

Deși interacțiunea energiei elastice între două precipitate în general depinde de starea anizotropică a acestora, diferența în constanta elastică dintre faze este de ambele semne (+, -) și intensitate de deformarea a nepotrivilor de rețea, termenul care definește interacțiunea energiei este proportional cu pătratul deformațiilor nepotrivilor de rețea [22]

O dată cu maturizarea microstructurii, nepotrivilor de rețea ( defectele de rețea) se reduc datorită proceselor de ajustare a compoziției chimice și de aceea indicatorul energiei elastice este în scădere rezultând o creștere a uniformizării microstructurii și alinierii particulelor.

#### **2.4.5.2 Carburile de tipul MC and $M_{23}C_6$**

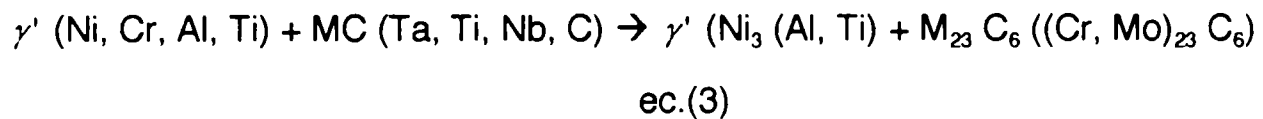
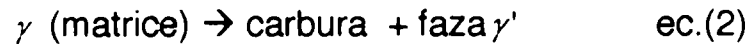
În superaliajele Ni-Cr-Co, carburile primare de tipul MC sunt alinate de-a lungul dendritelor crescute în timpul procesului de solidificare datorită faptului că, creșterile grobiene ale acestor carburi se face în mod dispersat ele nu contribuie la întărirea matricei.

Mărimea particulelor de MC este importantă, un număr redus și o dimensiune redusă a particulelor are ca efect reducerea numărului de carburi prefisurate, acestea din urmă joacă rolul de initiatori de fisuri în matricea metalică de bază.

Deși în literatura de specialitate deschisă la vedere sunt puține informații cu privire la faptul că elementele chimice care nu formează carburi, în ce măsură

influențează procesele de formare a carburilor. Spre exemplu Co modifică morfologia carburilor de tip MC [23].

Deși temperatura de dizolvare a carburilor de tipul MC este bine peste 1200 °C acestea totuși parcurg un proces de degenerare, la temperatura tratamentului de maturizare parcurgând următoarea reacție [24] transpusă în ecuațiile chimice:



În concordanță cu ecuația (2) este de așteptat ca nucleerea și creșterea unei cantități mari de carburi de tipul  $\text{M}_{23} \text{C}_6$  pe granițele de grăunți ar putea sărăci zonele învecinate de elemente precum Cr și Mo.

Ca urmare a transformării de tipul  $\gamma \rightarrow \gamma'$ , ar putea reduce suprasaturația soluției dizolvate cauzând o dizolvare a particulelor de faza  $\gamma'$  din imediata vecinătate a granițelor de grăunți.

Există două procese care sunt considerate factori principali și care joacă un rol accelerator în reacția de transformare de fază din carburi MC în carburi de tipul  $\text{M}_{23} \text{C}_6$  care se produce la temperaturi elevate în condițiile conținutului de particule de mărimi mici și fin dispersate. Conținutul de carbon este un important parametru în determinarea cantității de carburi [25].

a.) Cu scăderea mărimii a particulelor de carburi de tipul MC se poate observa o tendință crescută de a se forma de-a lungul granițelor de grăunți carburi de tipul  $\text{M}_{23} \text{C}_6$  sub forme alungite film de carburi decât în forme globulare.

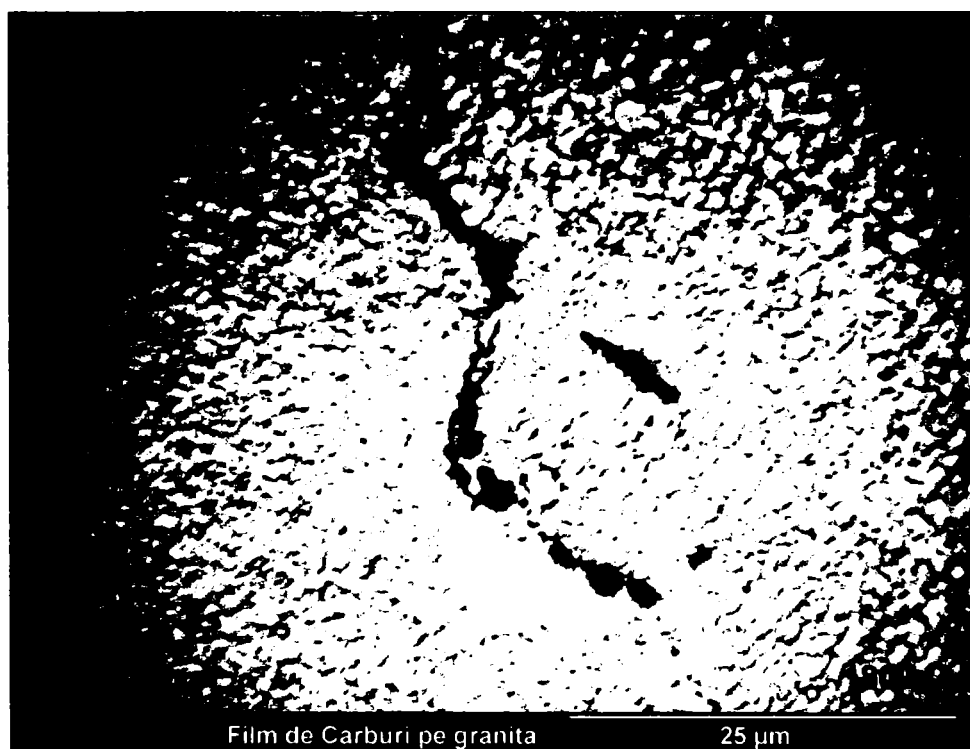
Această tendință este determinată de procesele de natură cinetică ale formării carburilor de tipul  $\text{M}_{23} \text{C}_6$  care danturează granițele de grăunți așa cum este ilustrat în **Figura 2.9**

b.) În cazul unor particule de carburi de tipul MC de mărime mică și fin dispersate, suprafața ariei pe unitatea de volum este mare iar distanța de difuzie a atomilor de carbon necesară pentru a migra la suprafața de grăunte este mai mică decât în cazul în care carburile MC sunt de mărime grobiană și larg dispersate.

Carburile de tipul  $M_{23}C_6$  sunt dizolvate în domeniul de temperaturi  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ . În timpul tratamentului de punere în soluție particulele de  $M_{23}C_6$  sunt dizolvate.

Aceste carburi reprecipită ca și produsii de reacție în timpul expunerii la temperaturi mai mici specifice tratamentului de maturizare.

Tratamentele termice de maturizare induc degenerarea de carburi MC primare care sunt un rezervor de atomi liberi de carbon și care migrează spre granițele de grăunți unde se formează noii produși de reacție structurile de carburi de tipul  $M_{23}C_6$ , în cazul unui tratament de maturizare prelungit, se formează un film continuu și subțire de carburi de-a lungul granițelor de grăunți așa după cum apare ilustrat în **figura 2.9**.



**Figura 2.9.** Film de carburi de tipul  $M_{23}C_6$  pe granița de graunți (6)

Este cunoscut faptul ca existenta carburilor de tipul  $M_{23}C_6$  de-a lungul granițelor de grăunți are un efect atât pozitiv cât și unul negativ asupra proprietăților mecanice ale superaliajului, cum ar fi rezistența la fluaj, aceste efecte sunt generate atât de morfologia, mărimea cât și de către distribuția particulelor de carburi.

Prezența unei puternice și/sau continue rețele de granițe de grăunți cu carburi  $M_{23}C_6$  poate facilita ruperea granițelor prin alunecare și propagarea de fisuri prin matrice.

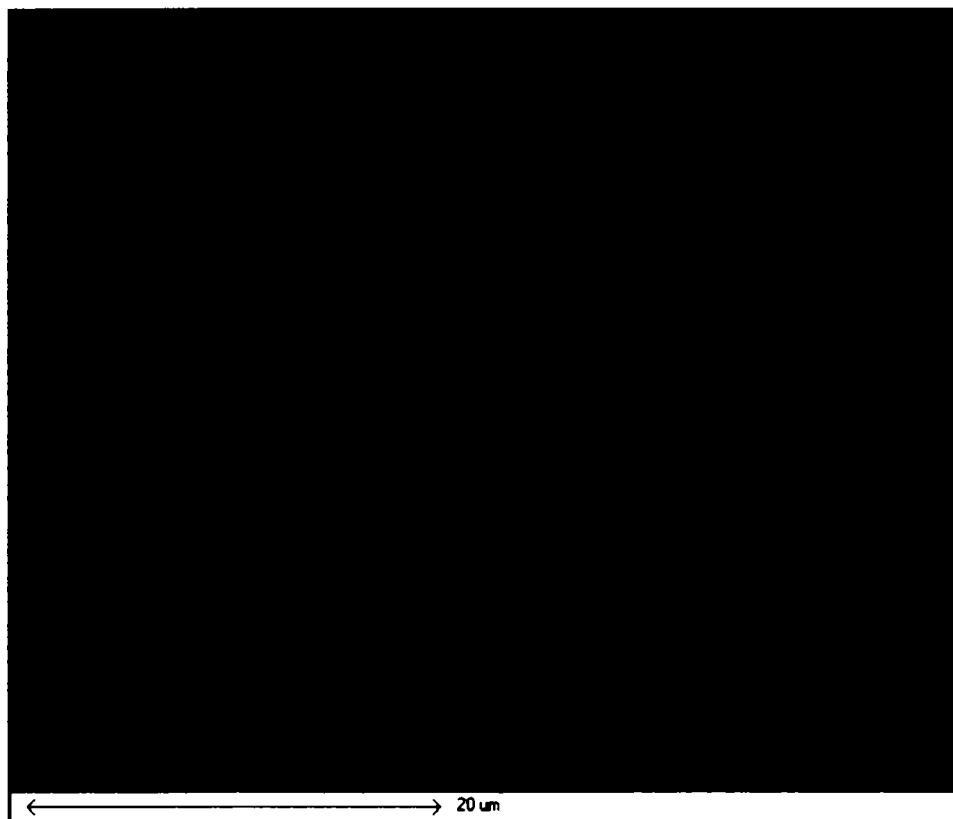
Existența discretă a carburilor  $M_{23}C_6$  este cunoscută ca având un efect de îmbunătățire a rezistenței la fluaj și a ductilității [26].

Un alt aspect care poate fi menționat este existența unui continuu film pelicular de carburi de-a lungul granițelor de grăunți, încastrându-i foarte puternic și formând astfel un obstacol împotriva tratamentelor de reîntinerire a microstructurii degradate. Aceasta datorită faptului că particulele de carburi de tipul MC degenerate nu pot fi reprecipitate în formă morfologică originală.

Orice încercare de reprecipitare a carbonului liber în particule de MC va conduce la formarea unei populații dispersate de carburi fine de tipul MC în interiorul matricei.

Aceste carburi fine, ulterior vor degenera în forma  $M_{23}C_6$  la o rată mult mai rapidă decât formarea carburilor primare de tipul MC prezente în materialul neexpus serviciului la temperaturi înalte [22].

O înaltă rezoluție a microscopului electronic prin scanare a arătat că, carburile  $M_{23}C_6$  de-a lungul granițelor de grăunți sunt discontinue și cu forme iregulate. Imaginea de rețea arată ca fiecare particulă de carbura a fost de fapt compusă din cațiva subgrăunți de carbură care inițial au pornit din centre de nuclee separate in aceeași matrice a unui graunte ulterior o dată cu creșterea lor in dimensiune marginile lor sau contopit formând o singură particulă de carbură, un exemplu elocvent este arătat în **Figura 2.10**.



**Figura 2.10** Ilustrează o imagine pe microscopul electronic la o mărire de 2800x o particula de carbura de tipul  $M_{23}C_6$  formată ca urmare a contopirii a două inițiale particole de carburi marcate prin sageti. (6)

## 2.5. Concluzii

- Aplicarea tratamentelor termice de punere în soluție și maturizare pe materialele de bază arată că există toate premisele de refacere a factorilor morfologici microstructurali și în zonele afectate termic la sudare.
- Nu este cunoscut însă efectul tratamentelor termice post sudare sub aspectul integrității granițelor de grăunți și a fazelor existente de-a lungul și în interiorul lor.
- Refacerea precipitatelor de fază  $\gamma'$  are la bază procesul de difuzie controlată și care se inițiază prin controlul energiei de activare.

- Inițierea procesului de difuzie care stă la baza transformărilor și creșterilor de fază  $\gamma'$  în stare solidă au loc ca urmare a atingerii pragului minim a valorii energiei de activare, acesta este relaționat cu energia liberă a soluției solide ca o funcție a potențialului chimic, care diferă de la soluție la soluție, cu proporția elementelor chimice constituente.
- Un rol important în alegerea temperaturilor cu ajutorul cărora se poate atinge limita minimă a energiei de activare a proceselor de difuzie a fazei  $\gamma'$  îl joacă domeniul temperaturilor de soluție a carburilor de tipul  $M_{23}C_6$ .

**METODE TEORETICE ȘI MODELE MATEMATICE FOLOSITE ÎN ABORDAREA  
MODELĂRII CINETICII TRANSFORMĂRILOR DE FAZĂ  $\gamma'$  ÎN SUPERALIAJELE  
TERȚIARE.**

**3.1. Teoria transformărilor cinetice de reacție în stare solidă la formarea  
precipitatelor de fază  $\gamma'$**

Este necesar a se cunoaște cinetica precipitării particulelor de fază  $\gamma'$  pentru a se putea determina rata creșterilor particulelor de fază și dependența ei de timp, temperatură și supersaturația chimică a soluției.

În acest capitol voi examina un număr de abordări care au fost adoptate de diferite grupuri de cercetători pentru determinarea ratei de creștere a precipitatelor de fază  $\gamma'$ .

Evoluția microstructurală. Modificările microstructurale depind de energia termică indusă în material necesară activării proceselor de difuzie, această energie este dată de tratamentele termice aplicate și/sau procese tehnologice cum ar fi sudura.

Grosdidier [23] a condus experimente pe diferite tipuri de superaliaje. Din rezultatele sale experimentale publicate se arată că pentru o rată de răcire de  $150\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$  precipitatele de fază  $\gamma'$  au avut o formă sferică și de aceeași mărime. La o rată de  $100\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ,  $\gamma'$  a avut o formă aproape cubică.

Iar pentru o rată de răcire mai mică precipitatele au fost de mărime grosolană, cu mărimi neuniforme și o distribuție neomogenă.

Precipitatele de fază  $\gamma'$  își schimbă forma în timpul expunerii la o cantitate mare de energie termică, ele se transformă de la o formă sferică la cub, apoi la



octocub (prin ruperea în două a unui precipitat) se schimbă în octodendrită ca în final să ajungă la o formă de dendrită.

Primele trei tipuri de transformare respectiv (sferă, cub și ortocub) se produc rapid, iar celelalte tipuri de forme sunt influențate de către ciocnirile care apar între particule astfel că ele se produc mult mai încet. Precipitatele secundare se produc în intervalul dintre particulele primare de fază  $\gamma'$ , în matricea soluției de fază  $\gamma$ .

Elementele Al și Ti joacă un rol major în controlul legăturii de interfață dintre particula precipitatului de fază  $\gamma'$  și soluția matricei de fază  $\gamma$ .

În rezultatele cercetătorului Boldan [24] conduse pe superaliaje cu baza Ni, viața de rupere la fluaj depinde semnificativ de fracția volumică a fazei  $\gamma'$ .

### 3.1.1. Teoria formării centrelor de nucleație.

În literatura de specialitate este întâlnită ca fiind teoria nucleațiilor după cum este prezentată în [25]. Această teorie are la bază legile activării energiei Gibbs pentru nuclee idealizate de formă sferică și la nivelul de început de nucleere.

Energia de activare termodinamică a centrelor de nucleere are forma:

$$G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{a,b}^3}{(\Delta G_V + \Delta G_S)^2} \quad (3.1)$$

unde:

$\sigma_{a,b}$  - reprezintă energia de interfață pe unitatea de suprafață, între două faze a,b.

$\Delta G_V$  - este mărimea energiei Gibbs schimbată pe unitatea de volum al nucleului de precipitat de fază.

$\Delta G_S$  - este mărimea energiei induse la coagularea nașterea, pe unitatea de volum al nucleului.

Dacă se presupune că suma celor două mărimi energetice  $\Delta G_V$  și  $\Delta G_S$  nu sunt dependente de raza nucleelor, atunci raza critică a nucleelor este dată de relația:

$$r_c = - \frac{2\sigma_{a,b}}{(\Delta G_l + \Delta G_s)} \quad (3.2)$$

Creșterea precipitatelor de fază se face de la studiul de nucleu apoi la particule de precipitate de fază.

Starea de nucleu este definită de un număr de cel puțin două locuri geometrice apropiate între ele, și cu densitate chimică mare. O dată cu interferența limitelor periferice ale acestor entități de densitate apare un proces termodinamic de transfer de masă generat de un proces de difuzie între aceste locuri geometrice dense, atingerea stării de echilibru chimic concentrațional duce la creșterea stării de nucleu, acesta se produce într-un timp foarte scurt, și care este direct proporțional cu energia termică existentă în masa materialului.

După atingerea acestei stări de echilibru și formării nucleului procesele de transfer de masă și difuzie își încetinesc viteza.

O dată cu formarea primei stări de nucleu creșterea nucleului se face cu o rată de nucleere descrisă de următoarea lege:

$$I = N_{\text{exp}} \left( - \frac{G^*}{RT} \right) \rho \exp \left( - \frac{G_l^*}{RT} \right) \quad (3.3)$$

unde:

I – rata de nucleere

$\rho$  – este frecvența la care un atom încearcă să fie adăugat la raza critică, a nucleului deja existent

N – este numărul locurilor cu densitate de nucleere

R – constanta gazelor

T – temperatura absolută

$G_l^*$  - energia de activare a transferului la traversarea interfeței.

### 3.1.1.1 Nucleerea eterogenă.

Procesele de nucleere idealizate sunt considerate a fi procese omogene. În soluțiile solide însă, procesele de nucleere sunt aproape întotdeauna eterogene.

Această eterogenitate se datorește faptului că locurile geometrice dense

concentrațional chimic care sunt predispuse a forma nucleu sunt defecte de rețea în

afară de echilibru cum ar fi zona de dislocații și granițe de grăunți. În aceste cazuri formarea unui nucleu rezultă în distrugerea defectului și prin aceasta se reduce o barieră a energiei de activare, accelerând procesele de transfer de masă și difuzie. Ecuatiile ratei de nucleere sunt o funcție a factorului de formă și a densității de dislocație.

Datorită unei puternice dependențe a ratei de nucleere față de  $N$  și  $\sigma$ , ecuația ratei omogene este cea mai potrivită în descrierea proceselor de nucleere. Defectele ca dislocațiile de rețea, sunt entități dense chimic concentrațional.

### 3.1.2 Teoria creșterilor normale și grobiene.

Se cunosc trei diferite procese de creșteri cu rată controlată și anume:

- a) creșteri cu difuzie controlată;
  - b) creșteri cu interfață controlată;
  - c) creșteri controlate mixte;
- a.)** creșterile cu difuzie controlată se produc când difuzia prin material, la interfață este un proces cu rată limitată. Se presupune că, compoziția la interfață este în stare de echilibru.
- b.)** Creșterile cu interfață controlată.
- Când atomii de la interfață traversează prin salturi, compoziția interfeței iese din starea de echilibru iar limitele ei încep să crească prin extindere, activându-se astfel procesul de creștere cu interfață controlată.
- c.)** creșterile controlate mixte sunt o combinație a celorlalte două procese cu rată controlată prezentate mai sus.

În general este acceptat faptul că toate fenomenele de precipitare produse la temperaturi înalte sunt procese cu difuzie controlată.

Toate aceste trei procese au la bază fenomenul de difuzie care este guvernat de legile lui Fick.

### 3.1.2.1 Legea a-II-a a lui Fick.

Procesul de difuzie, este caracterizat prin viteza de difuzie definită prin cantitatea speciei de atomi care difuzează în unitatea de timp traversând o unitate de suprafață de separație dintre două medii. Suprafața de separație este interfața dintre soluția solidă a matricei de fază  $\gamma$  și starea de nucleu, embrion ori particulă de precipitat de fază  $\gamma'$ . Procesul de difuzie este direc proporțional cu coeficientul de difuzie specific fiecărei specii de atomi.

Legea a-II-a a lui Fick care guvernează procesul de difuzie se scrie astfel:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.4)$$

unde  $D$  – este o constantă, coeficient de difuzie.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (3.5)$$

și cum modificarea concentrației prin difuzie în realitate nu se face unidirecțional ci în trei direcții, legea a-II-a a lui Fick devine

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.6)$$

sau

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (3.7)$$

Coeficientul de difuzie în cazul autodifuziei depinde numai de gradientul concentrațional. Pentru cazul în care nu există autodifuzie, coeficientul de difuzie depinde de natura materialului (speciei de atomi) ce difuzează, de timp și temperatură.

Pentru determinarea coeficientului de difuzie se folosește ecuația de tip Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-\frac{EA}{RT}} \quad (3.8)$$

$D_0$  – este coeficientul maxim de difuzie la temperatură infinită (în practică datorită ipotezei simplificatoare acesta se consideră o constantă ce depinde de rețeaua cristalină)

EA – energia de activare

R – constanta lui Boltzman (a gazelor)

T – temperatura absolută în  $^{\circ}\text{K}$

### 3.1.2.2 Modelul Zener

Zener propune o soluție simplă, prin care se consideră că precipitatul are o concentrație constantă  $C^a$  cât și gradientul său la interfață este constant.

În **figura 3.1.** este prezentată variația conservării masei într-o soluție dizolvată.

$$\frac{(C^{ba} - C^m)dx}{2} = x(C^m - C^{ab}) \quad (3.9)$$

unde:

$C^m$  – este concentrația în volumul de masă

$dx$  – este distanța de difuzie

$x$  – este mărimea precipitatului

În cele mai multe cazuri  $C^m$  este egal cu  $C^a$  de aceea pentru o siguranță mai mare se presupune că  $(C^{ba} - C^m)$  este aproape egal cu  $(C^{ba} - C^{ab})$ , astfel că se poate obține:

$$\Omega = \frac{C^m - C^{ab}}{C^{ba} - C^{ab}} \quad (3.10)$$

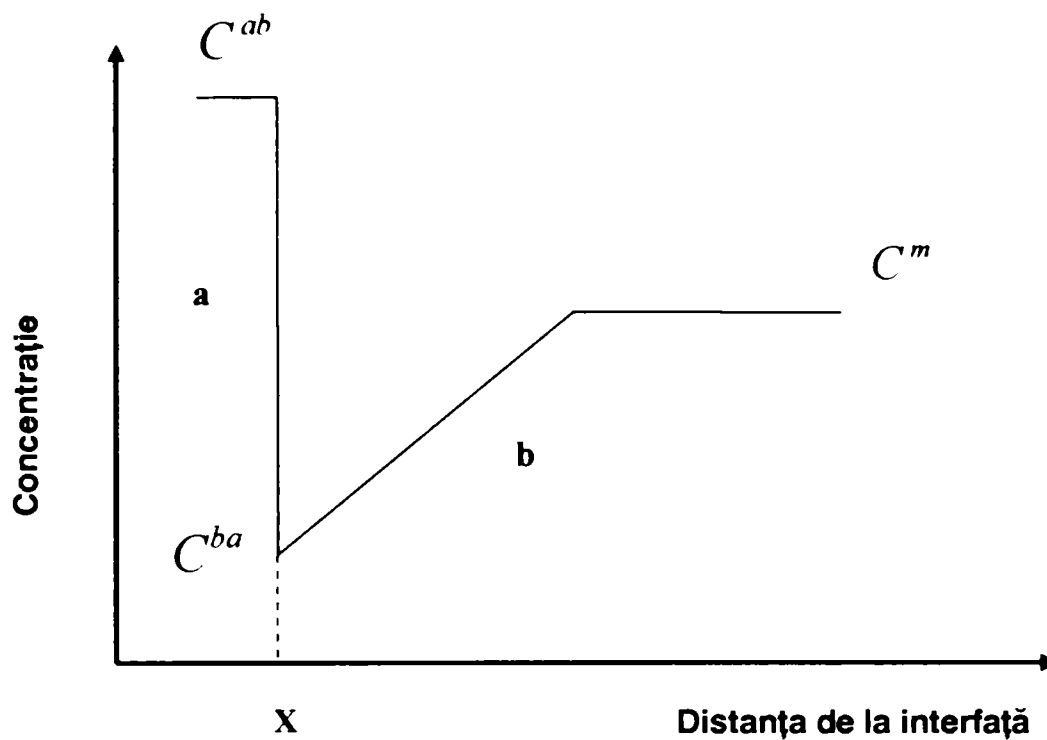
unde:

$\Omega$  - este supersaturația soluției și care are valorile de la 0 la 1.

Relația (3.10) introdusă în relația (3.9) se obține:

$$x \cong \Omega \sqrt{Dt} \quad (3.11)$$

Aceasta spune că îngroșarea particulei de precipitat de fază  $\gamma'$  este o rădăcină pătrată a timpului și de asemenea se cunoaște că, creșterea se face după o lege parabolică [26].



**Figura 3.1** Ilustrează profilul concentrației la interfață în timpul creșterii difuziei controlate (Modelul Zener)

$$\frac{dx}{dt} \cong \frac{\Omega\sqrt{\Delta}}{2\sqrt{t}} \quad (3.12)$$

Atunci când supersaturația ( $\Omega \rightarrow 0$ ) procesul de difuzie este cinetic nefavorabil. Iar atunci când ( $\Omega \rightarrow 1$ ) procesul de difuzie este foarte rapid la fel este și cinetica reacției de precipitare.

### 3.1.2.3 Particule de precipitate de fază de formă sferică

Legea de creștere parabolică poate fi extinsă la o creștere bidimensională ori tridimensională. Compoziția chimică la interfață este modificată de către forma particulei în concordanță cu teoria capilarității, după cum și starea de echilibru este afectată de către curbura interfeței dintre precipitat și matrice.

Pentru o particulă de precipitat de fază  $\gamma'$  cu raza  $r$ , compoziția la interfață este deviată de la echilibru în concordanță cu [27] după următoarea lege:

$$C^{ab} = C^e \exp\left(\frac{2\sigma_{ab}V_m^b}{RT_r}\right) \quad (3.13)$$

unde:

$C^e$  – este echilibrul soluției dizolvate în matrice  
 $V_m^b$  - -este volumul molar a precipitatului b

În sistemele multicomponente, aceasta este descrisă și definită în [28]

$$[\Delta C^{ab}]G[\Delta C^b] = \frac{2\sigma_{ab}V_m^b}{r} \quad (3.14)$$

unde:  $[\Delta C^{ab}]$  - indică un vector de rând  
 $[\Delta C^b]$  - indică un vector pe coloană  
 $[G]$  - este o funcție a energiei Gibbs ca o funcție de compoziție

### 3.1.3 Cinetica reacției complete în soluția solidă.

În această secțiune voi trata metodele disponibile în literatura de specialitate deschisă ce sunt utilizate la modelarea matematică ale cineticii de reacție completă în producerea transformărilor de fază în soluțiile solide, prin formarea nucleeri și a creșterii particulelor.

#### 3.1.3.1 Teoria Avrami.

Avrami a propus o teorie bazată pe nucleație și creșterea izotermică [25], aceasta presupune că nucleația se produce în câteva locuri în care este gradual epuizată.

Folosind un concept a volumului extins  $V_e^a$  (ca sumă a volumelor tuturor particulelor precipitate), Avrami, Mehl, Johnson și Kolmogorov au dat următoarea expresie pentru schimbarea în volum a fazei a, astfel:

$$dV^a = \left(1 - \frac{V^a}{V}\right) V_e^a \quad (3.15)$$

unde:

$V^a$  – este volumul de fază a

$V$  – este volumul total

Pentru o distribuție aleatoare a particulelor precipitate integrarea relației duce la obținerea volumului de fază a,  $V_f^a$ , astfel:

$$V_f^a = 1 - \exp\left(-\frac{V_e^a}{V}\right) \quad (3.16)$$

Extinderea volumului,  $V_e^a$  este calculat folosind modelele de nucleație și de creștere cu neglijarea oricăror efecte perturbatoare induse de ciocniri ori contacte dintre particule.

Aceasta rezultă în fracția volumică  $V_f^a$  a fazei a astfel:

$$V_f^a = 1 - \exp(-Z_a t^n) \quad (3.17)$$

unde:

$n$  – este un exponent numeric care poate lua valori de la 1 la 4.

În cazul unei creșteri presupuse uni dimensionale exponentul numeric ia valori cuprinse între:  $1 < n < 2$ .

În cazul unei creșteri presupus bidimensionale valoarea exponentului va fi cuprinsă între:  $2 < n < 3$ .

Iar în cazul unei creșteri presupus tridimensionale valoarea sa va fi în intervalul:  $3 < n < 4$ .

$Z_a$  – depinde de nucleație și rata creșterii, de asemenea valoarea numerică este influențată de temperatură [29]

Corecția făcută pentru extinderea în volum a particulelor precipitatelor de fază  $\gamma'$ , conduce la o pierdere a informației, de aceea distribuția mărimii precipitatelor pentru acest model matematic nu poate fi predictibilă.



### 3.1.3.2. Creșterea precipitatelor de fază $\gamma'$ în sistemele de soluții solide

#### ternare.

Creșterea în sistemele ternare este tratată fie prin metoda aproximării binare ( acceptând că rata creșterii este determinată de către difuzibilitatea unui component) fie prin metoda liniei de legătură.

În cazul unui sistem multicomponent , în care un component difuzează la cel puțin la un ordin de mărime mai repede decât un altul ( $D_1 \ll D_2$ ) metoda aproximării binare nu este rezonabilă deoarece ea nu asigură un contra echilibru de masă pentru toate celelalte elemente chimice implicate în cinetica reacției de transformare în stare solidă.

Pentru cazul în care  $D_1 \ll D_2$ , cercetătorul D.E. Coates în lucrările [30][31] a introdus un model pentru creșterea precipitatului prin difuzie controlată în sistemele ternare, în care el a folosit un mod de a echilibra linia de legătură.

În cazul unei înalte supersaturații a soluției solide modelul Coates folosește metoda liniei de legătură prin care se mărește foarte mult gradientul componentului care are coeficientul de difuzie cel mai mic, pentru a compensa difuzibilitatea mică din sistem.

În cazul unei supersaturații joase metoda liniei de legătură din modelul Coates reduce gradientul elementului chimic (a componentului) care are coeficientul de difuzie cel mai ridicat.

Cea mai apropiată linie de legătură a fost identificată prin trasarea liniei verticale ce trece prin punctul P și care corespunde compoziției chimice a soluției aliajului și după cum a presupus Coates, gradientul componentei a două, crește prin compensarea difuzivității sale scăzute.

Fujita și Bhadeshia [32] au aproximat compensarea fluxului liniei de legătură prin reducerea gradientului la zero a celui mai rapid element, urmându-l pe Coates,

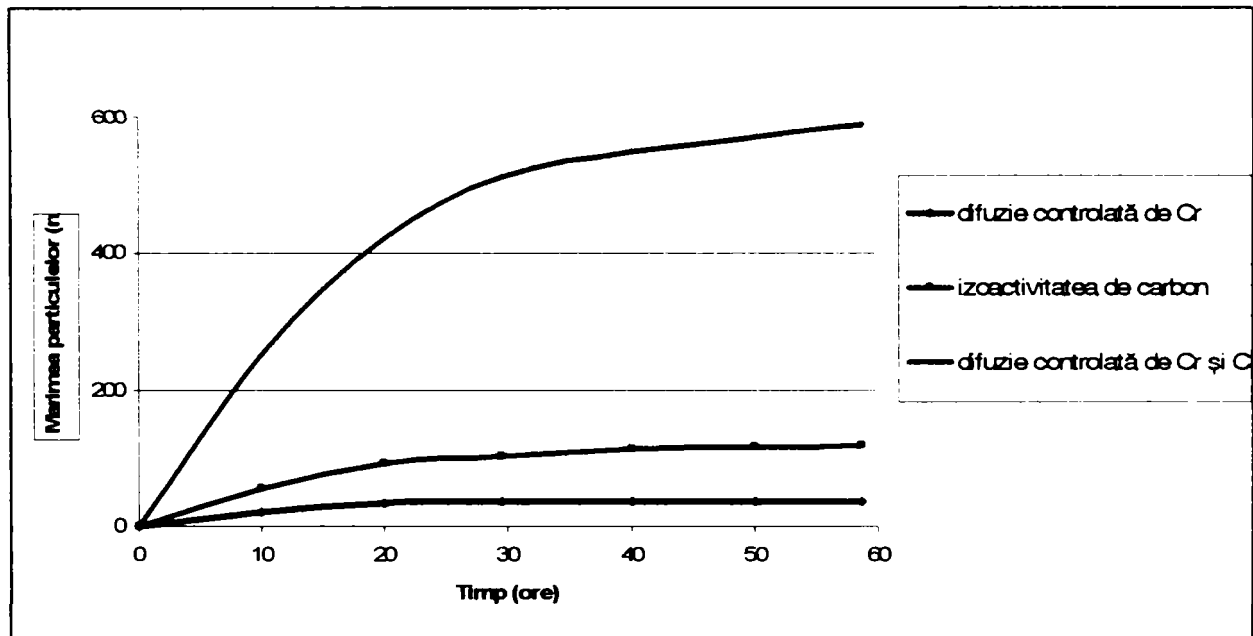
ei au introdus schimbarea liniei de legătură în funcție de schimbările din matricea compoziției.

Cercetătorul Sourmail [33] a extins modelul lui Coates: la un sistem cu mai mult de trei componente. În loc de a fi utilizată o isocentrare a liniei de legătură el a folosit o isoactivitate a liniei de legătură.

Aceasta implică faptul că activitatea celui mai rapid element difuziv este presupusă a fi egală cu zero în cel mai îndepărtat câmp.

De asemenea, viteza interfeței este presupusă a fi dată de cel mai încet element în difuzivitate folosind noua linie de legătură calculată.

Aceasta conduce la o predicție a creșterii precipitatelor și oferă o corelare foarte bună a rezultatelor de predicție cu cele experimentale.



**Figura 3.2** Ilustrează creșterea mărimii particulelor de  $M_{23}C_6$  la  $650^\circ\text{C}$

## 3.2. Modele matematice ale precipitării fazei $\gamma'$

În această secțiune analizez diferite modele care au fost dezvoltate pentru modelarea reacțiilor de precipitare a fazei  $\gamma'$  în superaliaje.

Din bogata literatură descrisă de specialitate pe care am cercetat-o m-am oprit asupra următoarelor trei cele mai semnificative modele matematice Mc Lean, Gabb, și Carter.

### 3.2.1 Modelul Mc Lean

Cercetătorul Mc Lean a încercat să determine modelul matematic de predicție a precipitatelor de fază  $\gamma'$  în superaliajele cu baza Ni [34].

El a folosit două diferite legi.

Prima lege a descris creșterea difuziei controlate. Iar a doua lege a descris reacția controlată la interfață (sau a liniei de legătură). Prima și a doua au expresiile:

$$r = (kt)^{1/3} \quad (3.18)$$

$$r = (k't)^{1/2} \quad (3.19)$$

unde  $k$  este constant și are următoarea formă:

$$k = \frac{ADC\sigma V_m}{RT} \quad (3.20)$$

unde:

A - constantă de proporționalitate

C - este conținutul de Al în matrice

D - este coeficientul de difuzie a Al

$\sigma$  - este energia de interfață

$V_m$  - este volumul molar a precipitatului de fază  $\gamma'$

În acest model, valoarea lui C este dată de determinările experimentale.

$\sigma$  - este determinat experimental și este un parametru care corelează datele experimentale.

R- constanta gazelor

T-temperatura absolută

Acest model bazat pe parametrul  $\sigma$  și datele experimentale (C). Prima lege pe care Mc Lean a folosit-o nu descrie creșterea difuziei controlate, ci creșterile grosolane, și de aici s-a putut corela cu rezultatele experimentale obținute pe experimente derulate pe o perioadă de lungă durată, de la mii la zeci de mii de ore de serviciu la temperaturi ridicate.

A doua lege nu a corespuns cu creșterea controlată a interfeței (sau a liniei de legătură), aceasta nu este validă pentru o lungă perioadă de expunere la temperaturi ridicate din serviciu, atunci când domină procesul de creșteri grosolane a precipitatelor de fază  $\gamma'$ .

Mc Lean nu a considerat în modelul său evenimentele de nucleere. Teoria modelului Mc Lean a fost folosită de grupul de cercetători condus de Irisarri [35] care a propus o lege cinetică pentru creșterea mixtă controlată în concordanță cu care:

$$f\left(\frac{r_m}{2}\right) = \left(\frac{8}{9}\right)\left(\frac{r_m}{3}\right)^3 + \left(\frac{D}{\sigma}\right)\left(\frac{r_m}{2}\right)^2 \quad (3.21)$$

Această relație reprezintă o sumă a celor două legi de mai sus enunțate de Mc Lean. Cu o bază experimentală solidă Irisarri sugerează că, creșterea mixtă controlează procesul de creștere a precipitatelor de fază  $\gamma'$ .

### 3.2.2. Modelul Gabb

Grupul de cercetători condus de Profesorul Gabb T., introduce un model cinetic simplu care reușește să facă o predicție atât a procesului de nucleere cât și a celui de creștere a precipitatelor de fază  $\gamma'$ .

Modelul este bazat pe un proces de nucleere de bază și teoria formării și creșterii care a fost descrisă în teză puțin mai devreme.

Gabb folosește aproximarea binară și determină predicția creșterilor grosolane a precipitatelor  $\gamma'$  cât și mărimea distribuției ca o funcție de istoria în serviciu a superaliajului.

Modelul matematic Gabb se prezintă astfel:

a) Sistemul ternar Ni-Al-Ti este tratat ca fiind un sistem binar de forma Ni-(Al + Ti)

Fracția volumică a precipitatului de fază  $\gamma'$  are următoarea expresie:

$$F_{\gamma'} = \frac{C_0 \left( 1 - \exp \left( -\frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{solvus}}} \right) \right) \right)}{C_{\gamma'} - C_0 \exp \left( -\frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{solvus}}} \right) \right)} \quad (3.22)$$

unde:  $C_{\gamma'}$  - este compoziția Al + Ti în  $\gamma'$

$C_0$  - este compoziția inițială de (Al + Ti) în aliaj

$Q$  - este energia liberă Gibbs schimbată pe mol de nucleere a fazei  $\gamma'$

$T_{\text{solvus}}$  - temperatura de solidificare

Constanta  $Q$  a fost determinată experimental în urma unui număr însemnat de teste, și este o funcție de temperatură, din momentul în care compoziția precipitatului este considerată independentă de temperatură.

b.) Un model cinetic este utilizat pentru procesul de început de nucleație și teoria clasică a nucleației este utilizată pentru a exprima nucleerea particulelor sferice.

În modelul Gabb rata de nucleație izotermală  $I$  este data de următoarea relație:

$$I = N \left[ \frac{G^*}{3\pi K T} \right]^{1/2} \beta^* \exp \left( -\frac{G^*}{K T} \right) \exp \left( -\frac{\tau}{t} \right) \quad (3.23)$$

unde:  $N$  - este densitatea locurilor de nucleere active pe unitatea de volum

$G^*$  - este activarea energiei Gibbs pentru nucleație

$\tau$  - este timpul de incubare pentru a începe formarea procesului de nucleere

$\beta^*$  - este rata de lipire a atomilor la nucleul critic de început

Presupusa creștere controlată de către cea mai lentă difuzie, coeficientul de difuzie  $D$  este derivat din calibrarea modelului.

Factorul de scară,  $S$ , și energia de interfață  $\sigma$ , sunt parametrii de corelare (de umplere).

c.) Stadiul de creștere este o funcție determinată de folosirea modelului Zener, descris mai sus, pentru creșterea difuziei controlate (în cazul unui sistem binar). Coeficientul de difuzie  $D$ , este un parametru de umplere determinat experimental.

d.) Elementul final este o funcție de creșterea grosolană a particulei (schimbarea mărimii precipitatelor datorită faptului că particulele mici tind să fie dizolvate în particule mari).

Forma generală a creșterii grosolane este dată de următoarea expresie:

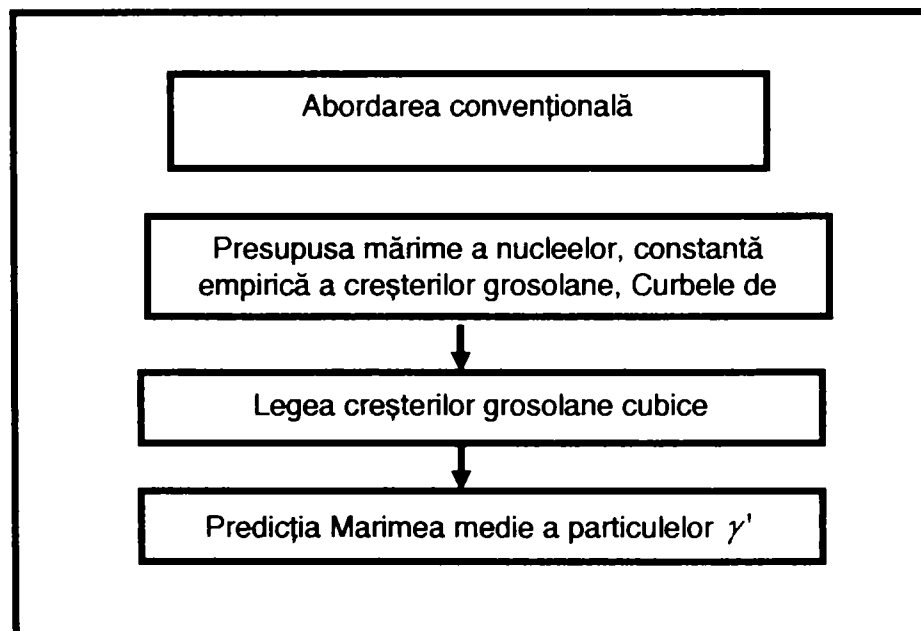
$$\frac{dr}{dt} = \frac{2DC_e\sigma V_m}{RTr(C^{\gamma'} - C_e)} \left( \frac{1}{r_m} - \frac{1}{r} \right) (1 + br) \quad (3.24)$$

unde:

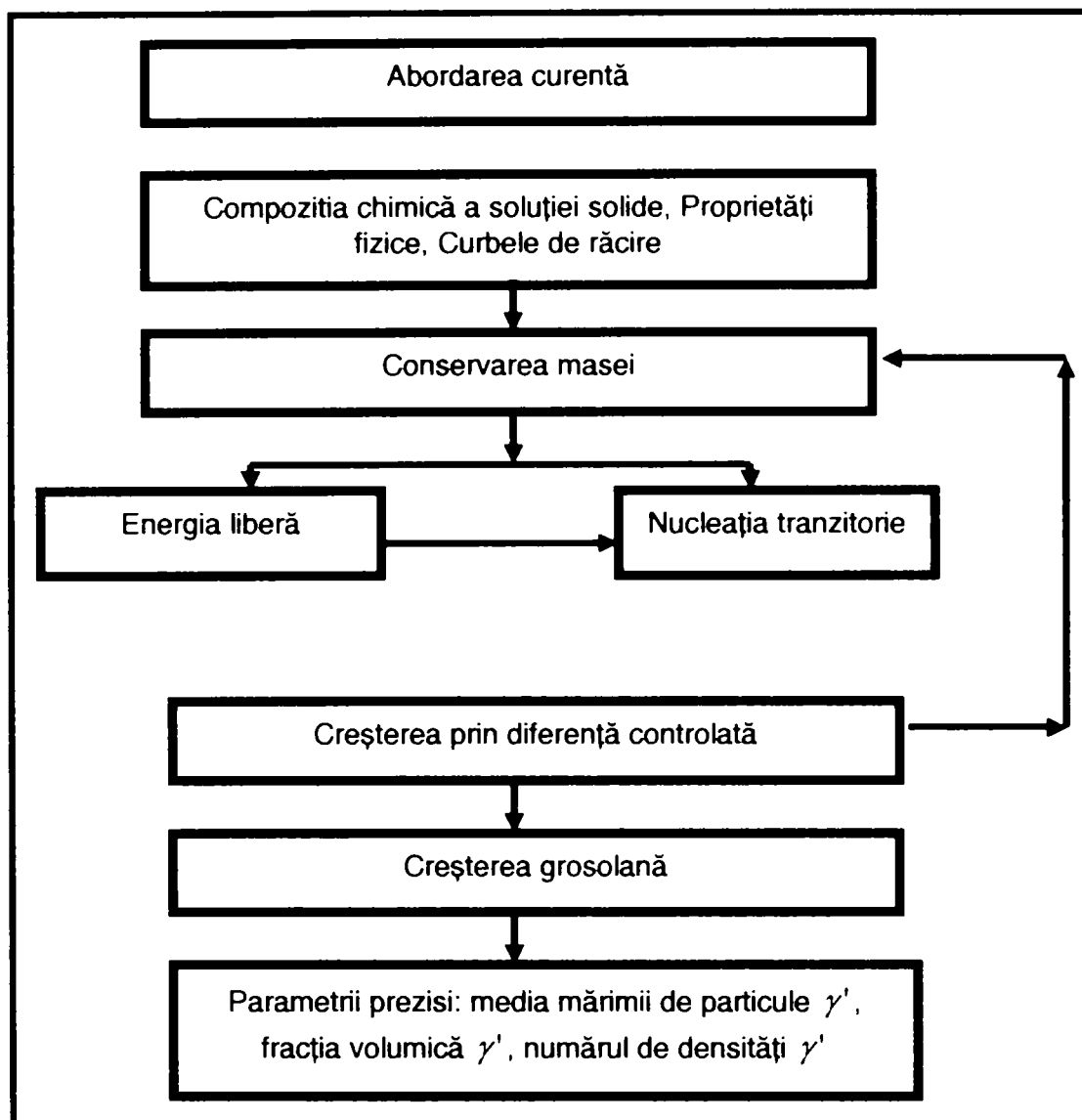
b- este un factor de corecție pentru efectele unei fracții volumice mari. Acest factor de corecție este neglijat în timpul calculării o dată cu introducerea distribuției mărimii.

Grupul de cercetători condus de Profesorul Gabbs T, au integrat toate elementele în modelul computerizat și care este prezentat în **figura 3.3**.

În **figura 3.3**, este prezentat algoritmul convențional de la care s-a pornit inițial, acesta fiind corectat ca ulterior să se ajungă la starea celui prezentat ca fiind modelul de abordare curent, ilustrat în **figura 3.4**.



**Figura 3.3.** Ilustrează algoritmul folosit în abordarea convențională la predicția mărimii particulelor precipitate de fază  $\gamma'$



**Figura 3.4.** Ilustrează Modelul Gabbs al cărui algoritm este folosit (în abordarea curentă ca urmare a corecțiilor aduse modelului convențional), la predicția mărimii particulelor precipitate de fază  $\gamma'$

Modelul Gabbs oferă o predicție rezonabilă a mărimii particulelor de fază  $\gamma'$  și a fracției volumice. Modelul acesta însă nu poate lucra cu fracție volumică mare pentru că nu a fost introdusă corecția prin factorul  $b$ , din relația de mai sus pentru modelarea procesului de creștere grosolană. Modelul utilizează patru parametri de corelare ceea ce face dificilă folosirea lui datorită dependenței sale de un număr mare de experimente. Mai mult acest model poate lua în calcul doar răcirile și nu mulți pași de tratament termic.

### 3.2.3 Modelul Carter

Carter a cercetat și examinat creșterea precipitatelor de fază  $\gamma'$  în superaliajele terțiare cu baza Ni-Al-Ti, în domeniul de temperatură cuprins între 900°C și 1200 °C.

Procesul de creștere implică difuzia controlată într-o singura dimensiune cu un echilibru local la interfața precipitat/matrice ( $\gamma'/\gamma$ ).

Legea a doua a lui Fick pentru sistemele ternare are expresia:

$$\frac{\partial C_{Al}}{\partial t} = \frac{\partial \left( D_{AlAl}^{Ni} \frac{\partial C_{Al}}{\partial x} \right)}{\partial x} + \frac{\partial \left( D_{AlTi}^{Ni} \frac{\partial C_{Ti}}{\partial x} \right)}{\partial x} \quad (3.25)$$

unde:

$D_{AlAl}^{Ni}$  - este coeficientul de difuzie direct a elementului Aluminiu în matricea formată din Ni-Al.

$D_{AlTi}^{Ni}$  - este coeficientul de difuzie indirect a elementului Al în matricea formată din Ni-Ti.

Pentru Ti se folosesc aceleași ecuații.

Metoda lui Whittle și Green folosită la estimarea coeficientului direct pentru sistemele binare folosită în [36] este extinsă și pentru sistemele ternare.

Ecuația (3.11) descrisă de modelul Zener poate fi scrisă astfel:

$$r = St^{1/2} \quad (3.26)$$

unde:

S- este constanta ratei parabolice dată de o funcție a suprasaturației  $\Omega$  și a coeficientului de difuzie a elementului Al.

Rezultatele teoretice ale modelului rezultat au arătat o compatibilitate cu rezultatele experimentale care au arătat că interfața ( $\gamma'/\gamma$ ) se mișcă după o lege parabolică în timp.

De asemenea rezultatele modelului matematic arată că odată cu creșterea ratei Ti/Al rata creșterii (S) a precipitatelor de fază  $\gamma'$  se reduce.



### 3.3. Modelarea câmpului de faze.

Metoda câmpului de faze este o simulare a evoluției microstructurale. Este o metodă recent apărută și în același timp simplă cu ajutorul căreia se poate simula și produce diverse microstructuri.

Întreaga microstructură este reprezentată de un parametru notat  $\Xi$  care ia valoarea 1 pentru precipitate și valoarea 0 pentru matrice, atunci valorile cuprinse între limitele  $0 < \Xi < 1$  reprezintă interfața dintre precipitat și matrice.

Evoluția microstructurii în timp, din punct de vedere matematic este considerată ca o rată a schimbării ordinului parametrului  $\Xi$  iar ecuația evolutivă a microstructurii are expresia:

$$\frac{\partial \Xi}{\partial t} = M \frac{\partial g}{\partial \Xi} \quad (3.27)$$

unde:

M - este mobilitatea

g - este densitatea energiei libere

Densitatea energiei libere este dată în funcție de parametrul  $\Xi$  și a gradientului lui astfel

$$g = \int_V \left[ g_0(\Xi, T) + \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla \Xi|^2 \right] dV \quad (3.28)$$

unde:

V – este volumul

$g_0(\Xi, T)$  - este energia liberă omogenă, ca sumă a energiei libere a precipitatului și a matricei.

Unul din principalele avantaje ale acestui model matematic, metoda câmpului de fază, este acela că se poate trata sisteme cu fracții volumice mari ca spre exemplu mai mari de 50% (0.50) și poate măsura interacțiile elastice dintre precipitate și matrice.

### 3.4. Modele matematice în abordarea cineticii proceselor termodinamice de maturizare a precipitatelor de fază $\gamma'$ .

#### 3.4.1. Defectele de rețea

Dacă  $a_\gamma$  și  $a_{\gamma'}$  sunt constante de rețea nedeformată a fazei  $\gamma'$  și constanta de rețea  $a_{\gamma'}$  poate fi măsurată folosind extracția electrolică a fazei  $\gamma'$ , atunci parametrul  $\delta$  a defectului de rețea nedeformată (sau netensionată prin deformare), este definit astfel [37]:

$$\delta = \frac{a_\gamma - a_{\gamma'}}{a_\gamma} \quad (3.29)$$

Sau

$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_\gamma}{\left(\frac{a_{\gamma'} + a_\gamma}{2}\right)} \quad (3.30)$$

Cercetătorii Nembach și Neite [38] în studiile lor asupra precipitatelor de întărire a superaliajelor cu baza Ni, descrie particulele de fază  $\gamma'$  ca fiind particule fine bine conturate implantate într-o matrice  $\gamma$  (austenitică) cu o normală constrângere.

Aceste particule sunt forțate să ajusteze constantele de rețea cât și cele ale matricei în care se află.

Diferența relativă în constantele de rețea și particulele constrânse sunt numite defecte de rețea constrânse ( $\varepsilon$ ) sau legături deformate.

Cercetătorii Motto și Matarro în studiul lor [39] cu privire la parametrii ( $\varepsilon$  și  $\delta$ ), modulul  $K$  a precipitatelor și modulul tăietor  $G_R$  a matricei au exprimat acești parametrii în următoarea relație:

$$\varepsilon = \frac{\delta}{\frac{(1 + 4G_R)}{3K}} \quad (3.31)$$

O bună aproximare a parametrului  $\varepsilon$  este  $2/3$  din  $\delta$  [38]

Deformarea legăturii ori nepotrivirea dintre rețeaua cristalină a matricei austenitice  $\gamma$  și precipitatele de fază  $\gamma'$  au fost utilizate la explicarea proceselor de durificare a superaliajelor întărite cu particule de fază  $\gamma'$ .

La temperaturi înalte de serviciu cum ar fi  $\geq 0.6$  din temperatura de topire ( $T_{top}$ ) a superaliajelor cu baza Ni-Cr-Co, deformarea scăzută a legăturii va putea să minimizeze energia de la interfața dintre matricea austenitică  $\gamma$  și particulele de fază  $\gamma'$ , și prin aceasta să maximizeze stabilitatea fazei.

De aceea superaliajele cu buza Ni-Cr-Co sunt proiectate cu un conținut relativ ridicat de Mo care în combinație cu Cr ridică constanta de rețea a matricei  $\gamma$  și prin aceasta reduce defectele sau nepotrivirile de rețea.

Morfologia spațiilor dintre particulele de fază  $\gamma'$  depinde de valoarea parametrului  $\delta$  (defectelor de rețea) și a razei lor. În situația precipitatelor de formă cuboidală raza este jumătate din lungimea particulei cubice. Cu creșterea parametrului  $\delta$  și / sau a razei, schimbările morfologice se produc de la forma sferică la cea cuboidală, apoi la grupuri ca în final să ajungă la forme dendritice [38].

### **3.4.2. Procesul Ostwald de maturizare a particulelor de fază $\gamma'$**

În procesul continuu a reacțiilor de precipitare se poate distinge trei diferite strategii:

- 1.) Nucleația
- 2.) Creșterea de nuclee până când matricea atinge un echilibru cu concentrația substanței dizolvate.
- 3.) Procesul de maturizare de tipul Ostwald.

În practică în general se produc cel puțin două dintre etapele descrise mai sus, 1 și 2 sau 2 și 3.

În etapa a-3-a, energia de suprafață a precipitatelor se reduce prin creșterile grosolane ale precipitatelor:

- particulele mici sunt dislocate;
- particulele mari cresc în urma dizolvării particulelor mici;

La sfârșitul procesului de transformare de fază, se formează un sistem cu două faze, care conține o fază distinctă și dispersată și o sumă mare de arii de interfață.

Prin procesul de maturizare Ostwald (care presupune o creștere a mărimii particulelor de fază  $\gamma$  sistemul își reduce propriile arii de interfață și prin aceasta propria energie de suprafață.

Acest proces are ca fundament, efectul Gibbs-Thompson care schimbă concentrația la interfața dintre particulele de fază și matricea austenitică, acest lucru depinde de curbura interfeței.

Particulele care sunt mai mici decât mărimea critică au o concentrație interfacială care este mai mare decât a matricei. Particulele care sunt mari au o concentrație interfacială scăzută față de cea a matricei.

Gradienții de concentrație rezultați dau o creștere a transportului difuzional de materie (masă) dinspre particule înspre matrice și dinspre matrice înspre particulele de dimensiuni mari.

Astfel se explică procesul de creștere continuă a particulelor mari (grosolane) prin difuzia particulelor mici în masa celor mari. Media mărimii particulelor crește și numărul total de particule scade.

Prima teorie care abordează procesul de creștere a particulelor de fază în sisteme isoterme a fost dezvoltată de Lifshitz, Slyozov și Wagner numită teoria LSW.

### **3.4.3. Teoria LSW a procesului de maturizare de tip Ostwald.**

Teoria în faza originală dezvoltată de cercetătorii Lifshitz, Slyozov și Wagner (LSW) răspunde cazului când particulele precipitate de fază sunt presupuse a fi de forma sferică, dispersate cu spațiu dintre ele mai mare decât media diametrului tuturor particulelor, într-o matrice lichidă cu un echilibru de concentrație constant.

S-a presupus ca fracția volumică a particulelor este foarte mică în matrice. În această situație media razei particulelor este o funcție de timp, descrisă în relația (2.5).

$$r^3 - r_0^3 = k^3 t \quad (3.32)$$

unde  $r_0$  este media razei particulei în momentul de început al creșterii mărimii sale.  
Iar  $k$  este o valoare constantă dată de relația (2.6).

$$K = \frac{8DC_e \gamma'}{gKT} \quad (3.33)$$

unde:  $D$  – este constanta de difuzie compozită

$C_e$  – este concentrația de echilibru a substanței dizolvate

$\gamma'$  – energia de la interfața particulă / matrice

$V$  – este volumul atomic a precipitatului

$K$  – constanta numerică care depinde de distribuția particulei

$T$  – temperatura sistemului

$g$  - accelerația gravitațională (40)

#### 3.4.4. Teoria LSW modificată a procesului de maturizare de tip Ostwald

La dezvoltarea teoriei LSW a creșterilor grosolane de particule prin difuzie controlată în rețea, a stat la bază ipoteza sau condiția ca fracția volumică ( $F_v$ ) a particulelor precipitate de faza  $\gamma'$  are o valoare numerică foarte mică, sau altfel spus spațiul dintre particule este foarte mare în comparație cu mărimea particulelor. Această situație implică faptul că nu există o interacțiune între particulele învecinate, în timpul procesului de creștere.

În superaliajele Ni-Cr-Co fracția volumică a precipitatelor  $\gamma'$  nu este mică, ea atinge în medie valoarea de 0.5, și care nu satisface condiția teoriei LSW. Intuitiv este de așteptat ca pentru o fracție volumică mare și rata creșterilor particulelor grosolane trebuie să crească, deoarece spațiile aproape inexistente

dintre particule crează premiza inițierii proceselor de difuzie prin transfer de masă între particulele din sistem.

Vectorii care dinamizează procesul de transfer de masă prin difuzie sunt mărimea particulelor și/sau gradientii de concentrație diferită.

Prima modificare a teoriei (LSW) a fost făcută de cercetătorul Ardell, care a luat în considerare efectul fracției volumice asupra comportării procesului de creștere a particulelor.

Ideea centrală care stă la baza primei modificări a acestei teorii a fost aceea că  $(F_v)$  nu este o valoare neglijabilă, spațiul dintre particule notat cu  $(R)$  nu poate fi considerat ca fiind infinit comparat cu mărimea particulelor.

Cinetica procesului de creșteri grosolane, definit de Ardell în prima modificare a teoriei (LSW) numită și (LSWM) este dată de relația :

$$\bar{r} - \bar{r}_0 = k_m \frac{8}{9} \frac{\gamma DC_e V}{RT} t^n \quad (3.34)$$

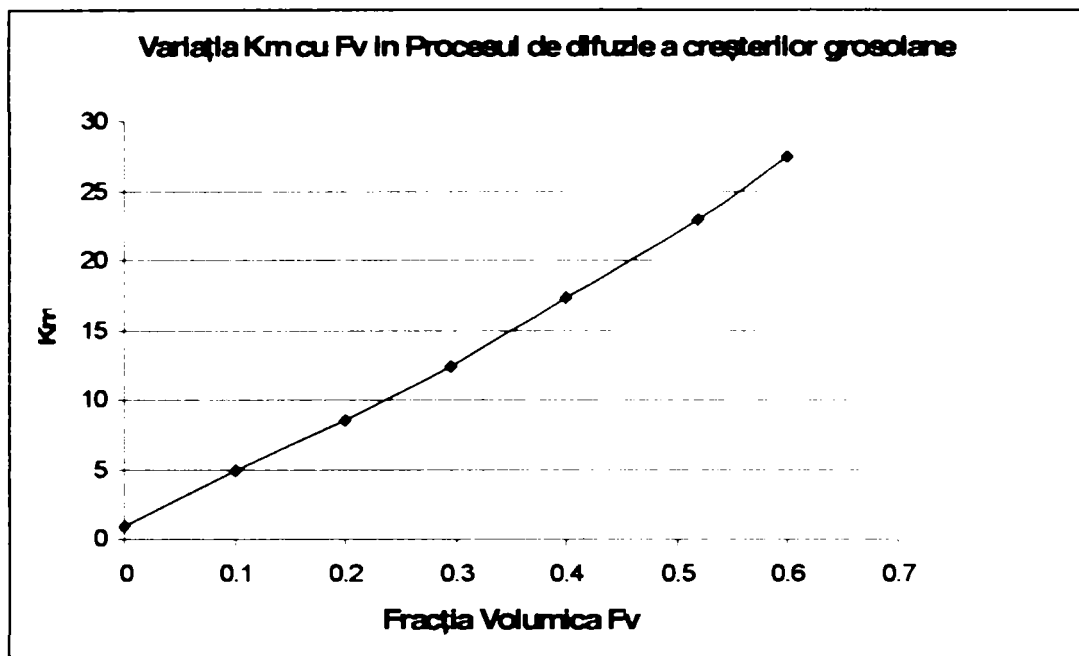
Constantele sunt aceleași cu cele descrise în teoria LSW prezentate mai sus, cu excepția termenului indice  $m$  care este o funcție de valoarea  $(F_v)$  fracției volumice a particulelor din sistem, și are expresia:

$$K_m = \frac{K(F_v)}{K(0)} \quad (3.35)$$

Când  $F_v \rightarrow 0$ ,  $K_m \rightarrow 1$

$n$ - reprezintă constanta de creștere și poate fi determinată din graficul  $\ln(\bar{r} - \bar{r}_0)$  funcție de  $\ln(t)$ .

Variația  $K_m$  cu  $F_v$  este prezentată în **figura 3.5.** după cum urmează:



**Figura 3.5.** Ilustrează variația fracției volumice în funcție de factorul  $K_m$

În modelul matematic propus de Ardell (LSWM), funcția  $K_m$  este puternic influențată de variația ( $F_v$ ), Neite și Nembach [38] au comparat diferite rezultate.

Pentru  $F_v = 0.2$ ,  $K_m = 7.90$  obținut de Ardell în 1972.

$K_m = 2.19$ , obținut de Brailsford și Wynblatt în 1979.

$K_m = 1.30$  obținut de Davies în 1980.

Alte modele au permis pentru efectele date, tensiunile și deformațiile, ce apar între particule și care cauzează o aliniere a precipitatelor și influențează forma lor (producerea de forme cubice în loc de sferice).

De asemenea s-a luat în considerare și neliniaritatea ecuației lui Guibbs – Thompson cât și timpul ca dependentă a fracției volumice ( $F_v$ ) [38], [41].

### 3.4.5. Creșterile grosolane cu interfață controlată

Ecuatia ratei de crestere grosolana a particulelor de faza  $\gamma'$  este elaborata pe baza ipotezei ca traversarea barierei la interfața precipitat / matrice, de către atomi care intră în soluție, se face foarte greu, cresterea este denumită interfața controlată. Ecuatia ratei apropiate este definită în [42] astfel:

$$\overline{r^2} - \overline{r_0^2} = \frac{64(C_e \mathcal{W}_t)}{8KT} \quad (3.36)$$

unde: C reprezintă constanta de interfața.

Astfel ca particulele care cresc în acest caz sunt supuse legii  $t^{-1/2}$  adică timpului de injumătățire conform [42].

### 3.4.6. Teoria Lifshitz – Slozov modificată a procesului de maturizare Ostwald.

Aceasta teorie a fost dezvoltată de către Davies [43] și care tratează procesul de crestere grosolana a particulelor prin difuzie controlată a rețelei într-o astfel de manieră.

În situația unei fracții volumice apreciabil de mari și când limitele unei particule cresc prin expansiune spre exterior până la atingerea sau întâlnirea particulei învecinate. Astfel se declanșează un proces foarte rapid de difuzie, care produce coalescenta dintre cele doua particule diferite formând una singură. S-a observat că acest fenomen duce la cresterea ratei de creșteri grosolane ale particulelor și de asemenea la extinderea distribuției particulelor mărite.

Rara creșterilor grosolane dată de teoria L-S modificată dată de urmatoarea relație:

$$\overline{r^3} - \overline{r_0^3} = K_e \frac{8}{9} \frac{D\mathcal{W}C_e}{RT} t \quad (3.37)$$

unde:

$$K_e = \frac{K(F_v)}{K(0)} = \frac{27}{4} \frac{\overline{R_c^3}}{\gamma} \quad (3.38)$$

$R_c$  – este o funcție de  $F_v$ , de regulă are o valoare unitară ;  $R_c = 1$



Când  $Q = 0$ ,  $\gamma = \frac{27}{4}$  iar  $K_c = 1$  atunci această teorie se transformă în teoria LSW [38].

$D$  – reprezintă coeficientul compus de difuzie a câtorva specii de atomi, și are expresia:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$D_0$  = factor de frecvență

$Q$  – este energia de activare și care are o dependență primară de activarea energiei pentru difuzia elementelor Al și Ti în matrice, dar mai este influențată și de către energia necesară difuziei elementelor Co, Cr și Mo, la formarea particulelor de fază  $\gamma'$ .

$C_e$  = este concentrația de substanță dizolvată (la formarea fazei  $\gamma'$ ) în echilibru cu cea a unei particule cu raza infinită.

$V$  = volumul molar a precipitatului

$R$  = este constanta gazelor

$T$  = temperatura

Prin rearanjarea ecuației de mai sus se obține:

$$\ln\left(\frac{K^3 T}{C_e}\right) = \text{const} + \left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.39)$$

Energia de activare se determină din panta curbei dată de graficul  $\ln\left(\frac{K^3 T}{C_e}\right)$  funcție

de  $\frac{1}{T}$ , unde  $K$  este panta punctului  $(\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3)$  și  $(t)$  [38].

Ambele teorii LSWM și LSM sunt supuse legii  $t^{1/3}$  precum este teoria LSW, cu singura diferență că ele au un efect asupra ratei constante de creștere și a distribuției mărimii particulei.

Efectul de atingere ori întâlnire a particulei învecinate, tratat în legea LSM este de a crește rata formării grăunților grosolani, deși efectul în sine nu este

semnificant, rata constantă variază cu un factor aproximativ de trei ori mai mare decât întreg domeniul fracției volumice.

### 3.4.7. Modelarea mecanismelor de durificare ca rezultat al interacțiunii fazelor gamma și gamma prim $\gamma - \gamma'$ .

Precipitarea cu particule de faza  $\gamma'$  întăresc superaliajele prin două mecanisme:

- durificarea particulei precipitate de faza  $\gamma'$
- durificarea soluției solide a matricei

Contribuția respectivă la rezolvarea solicitării de forfecare critice totale ( $\tau_c$ ) este:

$\tau_p$  – solicitarea de forfecare critică pentru particulă

$\tau_s$  – solicitarea de forfecare critică pentru soluția solidă

Dacă în matricea superaliajului nu sunt particule de precipitate de faza  $\gamma'$  atunci:

$$\tau_p = \tau_s \quad (3.40)$$

Nu este posibil a se introduce superaliaje în care  $\tau_p$  are o valoare finită, iar  $\tau_s$  să fie zero.

Modelele particulei durificate asociază  $\tau_p$  cu proprietățile particulelor.

În superaliajele durificate prin precipitare este cunoscut că matricea dislocațiilor învinge barierele precipitatului prin următoarele mecanisme:

- a) ocolirea precipitatelor prin mecanismul Orowan,
- b) Forfecarea precipitatelor,
- c) Cățărarea peste precipitate.

#### 3.4.7.1. Ocolirea precipitatelor prin mecanismul Orowan

Se consideră că dislocațiile rămân în planele lor de alunecare și pot penetra o mulțime de particule printr-un mecanism de tip Orowan, când solicitarea de forfecare critică  $\tau_c$  este depășită [15]

$$\tau_c = A(\theta) \frac{Gb}{2\pi d_{\min}} \ln \left( \frac{L_{\min}}{r_0} \right) \quad (3.41)$$

unde:  $A(\theta)$  este un factor geometric  $\cong 1$

$r_0$  – raza dislocației

$b$  – este vectorul Burgers

$\mu$  – este modulul tăietor

$L_{\min}$  – spațiul dintre particule în planul de alunecare în cazul când particulele fac parte dintr-o mulțime continuă și este dată de relația

$$L_{\min} = 0.82 r \left[ \left( \frac{\pi}{F_v} \right)^{1/2} - 2 \right] \quad (3.42)$$

### 3.4.7.2. Forfecarea sau tăierea particulelor.

Potrivit cu rezultatele experimentale publicate în [44] de către Henderson și Mclean, atunci când particulele și matricea au atât structuri cristaline similare cât și orientările lor, matricea dislocațiilor pot forfecă particulele când se îndeplinește condiția ca solicitarea să depășească valoarea critică și să genereze granițe anti fază (GAF) în particule.

Pragul minim de producere a forfecării particulei  $\tau_{pc}$  este dat de propagarea unei perechi de dislocații,

$$\tau_{pc} = \left( \frac{\gamma}{2b} \right) \left[ \left( \frac{4f}{\pi} \right)^{1/2} \right] \quad (3.43)$$

unde  $\gamma$  este energia necesară prducerii graniței antifază iar  $f$  este fracția volumică a particulelor.

### 3.4.7.3. Cățărarea în jurul sau peste particule.

Henderson în [48] a argumentat, că atunci când alunecarea dislocațiilor este împiedicată de o multime de particule, amânarea ei este doar temporară dacă ea poate depăși aceste obstacole prin extinderea unei părți ori pe mai

multe dislocații prin cățărarea în afara planelor de alunecare evitând și ocolind particulele în timpul fluajului.

Cățărările pot fi de două tipuri, prima este localizată acolo unde cele mai multe dislocații rămân în propriile plane de alunecare și un mic segment profilează particula.

Cel de-al doilea tip este cel în care toate dislocațiile se mută în afara planelor de alunecare ocolind particula numit în general cățărare.

Aceste două procese conduc la două diferite praguri de solicitare [44]

a.) în cazul cățărării localizate, solicitarea este dată de:

$$\sigma_{ce} = \frac{\tau_{\theta}}{\sqrt{2}} \quad (3.44)$$

b.) în cazul unei cățărări generale, solicitarea este dată de:

$$\sigma_{cg} = \frac{f^{3/2}}{2^{5/4}} \tau_{\theta} \quad (3.45)$$

f – fracția volumică a particulelor de fază  $\gamma'$

$\tau_{\theta}$  – solicitarea de tip Orowan;

Este argumentat faptul că cățărarea de tip localizat se produce mult mai rapid deoarece ea implică o mai mică cantitate de masă transportată și prin aceasta domină mecanismul de c cățărare când acesta este activat. [44]

Dacă precipitatele sunt mari și incoerente dislocațiile le înconjoară prin bucle Orowan. Același lucru se întâmplă și în cazul particulelor coerente cu condiția ca între ele să existe spații suficient de largi.

Precipitatele fine secundare de fază  $\gamma'$ , coerente, cu spații mici între ele sunt o barieră dominantă în fata dislocațiilor, acestea sunt forfecate în timpul deformațiilor produse la temperatura mediului ambiant [45].

Procesul de cățărare a deformațiilor este termic activat și de aceea nu poate să contribuie semnificativ la durificarea prin precipitare în timpul deformației la temperatura mediului.

La aceste tipuri de superaliaje, dislocațiile interacționează cu câmpul de deformare a precipitatelor de fază  $\gamma'$  datorită nepotrivirilor dintre particulele de precipitate și matricea materialului [46]

### **3.4.8. Evaluarea ceșterii în curgerea solicitării rezultate din interacțiunea dislocațiilor cu precipitatele $\gamma'$ în timpul deformației la temperatura mediului ambiant.**

O particulă de precipitat de fază  $\gamma'$  poate interacționa cu o dislocație prin mai mult de un mecanism de interacțiune.

În [36] au fost deosebite două tipuri de interacțiuni elementare:

- a.) interacțiuni ale energiei stocate
- b.) interacțiuni elastice

Energia este stocată în particule în timpul procesului de forfecare, dacă suprafața particulelor este mare sau dacă o graniță de antifază (GAF) a fost creată. Interacțiunile elastice apar datorită diferențelor ce iau naștere în constanta rețelei cristaline, modulul forțelor sau energia stocată dintre particule și matrice.

În superaliajele cu baza Ni ce conțin particule de precipitate de fază  $\gamma'$  la care rețelele cristaline au suficiente defecte încât se formează condiții favorabile de apariție a forțelor tăietoare, energia suprafeței durificate sau durificarea chimică și modulul nepotrivirilor durificate sunt slabe și de aceea, interacțiunea energiilor stocate duce la formarea granițelor antifază prin precipitate. [38]

Vectorii de rețea Burgers a dislocațiilor perfecte care străbat (suced) precipitatele de fază  $\gamma'$  cu o structură cristalină L12 sunt de două ori mai lungi decât a vectorilor corespunzători matricei de bază cu structura  $\gamma'$  și cub cu fețe centrate.

De aceea forfecarea precipitatelor  $\gamma'$  de către dislocațiile matricei conduc la defecte planare în interiorul precipitatelor  $\gamma'$  cum ar fi granițele antifază ce se dezvoltă și se propagă în interiorul particulelor cât și grupuri de defecte. [45]

Mecanismul de forfecare pe perechi de  $\frac{a}{2}$ ; structuri de tipul  $\langle 110 \rangle$ , tipul matricei dislocate, relaționate cu formarea granițelor antifază este relativ bine argumentat și înțeles în [47].

Grupul de cercetători condus de profesorul Mukherji a observat formarea grupurilor de defecte în particulele de fază  $\gamma'$  în timpul deformației de tip monoton la temperaturi elevate. [46]

Nici unul din existentele modele nu sunt suficient de precise pentru a se calcula prin metode analitice, contribuția grupurilor de defecte de rețea la procesul de durificare pentru a determina solicitarea de forfecare critică [38] în precipitatele de fază  $\gamma'$ .

Această contribuție este relativ mică la deformațiile ce apar la temperatura camerei în superaliajele cu baza Ni [38].

Nu au nici o valoare factorii numerici care apar în formulările relaționate cu contribuția durificării particulei, la curgerea solicitării ( $\tau_p$ ) la parametrii caracteristici dispersiei de particule și nu sunt de încredere până când cel puțin acești factori nu au fost verificați experimental.

Chiar și atunci când se calculează valorile medii cu o usoară imprecizie, se introduc apreciable erori. Astfel că, sunt două majore contribuții la determinarea limitei critice a solicitării de forfecare ce apar în precipitatele de fază  $\gamma'$ ,

- 1) durificarea prin nepotriri de rețea și
- 2) durificarea prin ordonare (cea ce include forfecările particulelor de precipitate  $\gamma'$  și asociate cu formarea granitelor antifază).

Limita critică a deformației  $\varepsilon_c$  a fost definită în lucrarea [38] și are relația:

$$\varepsilon_c = \frac{\gamma}{\sqrt{8}G_F b} \quad (3.46)$$

Unde:  $\gamma$  – este energia graniței antifază care este egală cu  $170 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$

$G_F$  – este modulul forței tăietoare ce apare în matricea cu structura  $\gamma$  .

$b$  - este vectorul Burgers

Dacă  $|\varepsilon|$  depășește deformația  $\varepsilon_c$ , durificarea prin nepotrivirile de rețea are un efect mai mare decât durificarea prin ordonare [38].

A fost recunoscut că nepotrivirile de rețea la interfața dintre matricea de fază  $\gamma$  și particulele de fază  $\gamma'$  reprezintă factorul major care afectează rezistența mecanică la superaliajele cu baza Ni [48].

O particulă de precipitat de fază  $\gamma'$  al cărei constantă de rețea diferă de cea a matricei, produce un câmp de deformare care interacționează cu dislocațiile. Procesul de curgere face să dispară interacțiunea forțelor dintre o dislocație elicoidală și o particulă nepotrivită, în care numai interacțiunile muchiei dislocației sunt semnificative.

Particulele fine de fază  $\gamma'$  implantate în matricea de fază  $\gamma$  sunt normal tensionate.

Diferența relativă în constanta de rețea a particulelor este denumită, deformarea ( $\varepsilon$ ) a nepotrivirilor de rețea tensionată.

O bună aproximație pentru ( $\varepsilon$ ) este  $\frac{2}{3}\delta$ .

$\delta$  – reprezintă parametrul nepotrivirilor de rețea netensionată (s-a discutat mai sus la 2.6.2) și de asemenea denumit ca fiind o deformare coerentă.

Morfologia precipitatelor de fază  $\gamma'$  depinde de parametrul ( $\varepsilon$ ) descris mai sus cât și de raza ( $r$ ) a particulei.

Cu creșterea valorii numerice a parametrului ( $\varepsilon$ ) schimbările morfologice se vor produce în sensul schimbării de la forme sferice la forme cubice și apoi la mulțimi de forme cubice ale precipitatelor de fază  $\gamma'$  și în final la dendrite.

Gerold și Haberkorn în [49] și Janson și Meladar în [50] au găsit dependența  $\tau_p$  (contribuția particulei la durificare) la deformarea coerentă, astfel:

$$\tau_p = \alpha \{G_F |\varepsilon|\}^{3/2} \left[ \frac{Fvrh}{2s} \right]^{1/2} \quad (3.47)$$

iar  $S = \frac{G_F b^2}{2}$  atunci relația de mai sus devine.

$$\tau_p = \alpha G_F |\varepsilon|^{3/2} \left[ \frac{r}{b} \right]^{1/2} \quad (3.48)$$

Cele trei mecanisme de învingere a barierelor precipitatului de fază  $\gamma'$  generează valori ale curgerii solicitării foarte apropiate între ele. Valoarea medie a curgerii solicitării dată de către cele trei mecanisme poate fi o rădăcină patrată a sumei patratelor componentelor ei.

De aceea media celor trei valori ale coeficientului  $\alpha$  obținută pentru valoarea  $\tau_p$  specifică fiecărui mecanism este relativ constantă cu o deviație de +/- 16% și anume: 3.0; 3.7 și 4.1 pentru cele trei mecanisme.

### 3.5. Concluzii

Obiectivul principal al acestor cercetări teoretice a fost acela de a înțelege mecanismele termodinamice și cinetice care controlează transformările de fază în stare solidă ce se produc în soluțiile solide superaliate.

De asemenea am sintetizat cele mai complete și acoperitoare metode teoretice și modelele matematice elaborate de câteva grupuri de cercetători cu preocupări în domeniu modelării cineticii transformărilor și creșterilor de fază  $\gamma'$ .

În urma investigațiilor, a căror rezultate au fost expuse în acest capitol se pot desprinde următoarele idei, anume:

- Deși studiile teoretice conduse pe dezvoltarea de teorii și modele matematice ce privesc cinetica transformărilor de fază  $\gamma'$  caută să dea un răspuns general valabil pentru toate categoriile de soluții superaliate,



acestea nu au fost pe deplin testate și verificate, mai mult testarea acestora s-a rezumat pe rezultate experimentale conduse pe soluțiile solide cu baza Ni. Acest fapt lasă un loc deschis în ceea ce privește particularizarea teoriilor și modelelor pe măsura cumulării de rezultate experimentale pe categorii de clase ale soluțiilor superaliate cum ar fi spre exemplu soluțiile terțiare cu baza Ni-Cr-Co.

- Se poate presupune că modelele de predicție a creșterii mărimii precipitatelor de fază  $\gamma'$  și a fracțiilor de volum de la soluțiile cu baza Ni pot da rezultate și în cazul celor terțiare cu baza Ni-Cr-Co, dacă se pot identifica pe bază experimentală factorii de corecție necesari.
- Pentru soluțiile cu baza Ni energia de activare a difuziei este guvernată de legea de variație  $t^{1/3}$ , iar pentru clasa soluțiilor terțiare cu baza Ni-Cr-Co nu a fost încă verificată legea de variație.
- Pornind de la teoriile Avrami și a modelului Mc Lean se poate conchide că Cinetica reacțiilor de precipitare a faze  $\gamma'$  și a creșterilor de particule de la starea de nucleu la cea de particulă matură diferă în funcție de atingerea echilibrului chimic concentrațional local, factorul (I) care văzut prin prisma modelelor Gabb și Carter se poate spune că acesta este relaționat cu cantitatea de energie termică existentă în masa soluției de bază, care facilitează existența fenomenelor de transfer de masă dinspre matricea de fază  $\gamma$  înspre precipitatul de fază  $\gamma'$ .
- Pe baza acestei concluzii este de așteptat o variație a ratelor de evoluție morfologică.
- Teoriile și modelele elaborate până la ora actuală sunt limitate în ceea ce privește abordările complexe și într-un spațiu tridimensional așa cum ar fi efectul fracției volumice asupra evoluției morfologice și cineticii creșterilor de precipitate de fază  $\gamma'$ , cât și evoluția formelor precipitatelor, de la forme sferice ori elipsoidale la forme cubice, piramidale ori în plăci.

### DEFINIREA PROBLEMATICII ȘI A IPOTEZELOR DE LUCRU

#### 4.1 Definirea problematicei și postularea ipotezelor de lucru.

Deși comportarea la sudabilitate din punct de vedere metalurgic a soluțiilor solide superaliate binar cu baza Ni-Cr sunt relativ cunoscute, mai puțin însă sunt cele superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co. Cu toate acestea, tehnologiile de sudare sunt ținute sub control în măsura satisfacerii unei calități bune în raport cu criteriile de încercări mecanice la temperaturi ambientale. Însă atunci când îmbinările sudate sunt solicitate în medii cu temperaturi elevate și cu o variație mare în unitatea de timp în care șocurile termice produse de salturile și căderile temperaturilor din exploatare, calitatea ZIT-ului se află la limitele sale uneori producând degradări substanțiale asupra îmbinărilor sudate.

Aplicațiile vizate sunt cele ale distrugerilor ce apar în turbinele de gaz din industria energetică și a motoarelor de propulsie de tipul turbo jet ce echipază vehiculele aeriene.

Paletele din secțiunea temperaturilor înalte ale acestor echipamente sunt protejate termic de către sisteme de depuneri protective multistrat formate dintr-un stat intermediar de legătură de compoziție NiCoCrAlY sau MCrAlY (în care M reprezintă un alt metal de tranziție) peste care se suprapune o bariera termică formată dintr-un material ceramic aglomerat cu compoziția  $ZrO_2 + 8\%Y_2O_3$ . Deși materialul ceramic al barierei termice are o stabilitate termică foarte ridicată cu un coeficient de dilatare aproape de zero dezavantajul acestui scut termic

este fragilitatea foarte mare și de aici o vulnerabilitate foarte mare la impactul mecanic care o distruge foarte ușor.

În zonele superioare (de capăt) ale paletelor, pe suprafețele periferice sunt depuse prin sudare unul, două sau trei straturi după caz de protecție antifricțiune, cu un superaliaj maleabil cu baza Ni, care periodic în timpul reparațiilor sunt redepuse.

În timpul exploatării, la apariția accidentală a șocurilor termice, părți din depunerile prin sudură se desprind, lovind suprafețele paletelor protejate cu bariere termice distrugându-le și facilitând creșteri locale de temperatură în zonele neprotejate, ducând la distrugerii și degradări în lanț a mai multor componente din zona temperaturilor înalte. **Figura 4.1.**

Cauza majoră a desprinderilor ce au loc din zona depunerilor prin sudare se datorează stării microstructurale a zonei influențate termic la sudare, deși aceasta răspunde exigenței criteriilor de calitate impuse îmbinărilor sudate. Criteriile de calitate actuale, abordează problema îmbinărilor ori a depunerilor prin sudare, numai din punct de vedere a proprietăților fizice și mecanice și nu din punct de vedere microstructural.

Astfel că, pentru evitarea fenomenelor de licuație ce pot apărea în ZIT ori realizării unei bune diluții a materialului depus se au în vedere tratamentele termice de preîncălzire a căror scop este atins și bine controlat, generând astfel proprietățile scontate și împlinind criteriile de calitate impuse.

Subsemnatul, ca autor în urma a peste patru ani de expertiză inginerească în această zonă de aplicații, am identificat existența unei neconcordanțe între criteriile de calitate impuse unor astfel de îmbinări și solocitățile existente în timpul exploatării.

În urma cercetărilor desfășurate de autor, am reușit să definesc în într-o oare care măsură problematica fenomenologică ce stă la baza generării unor astfel de degradări din ce în ce mai frecvente în ultimii ani și nesoluționate încă.

Mai exact este vorba de o neacoperire din partea criteriilor de calitate și asupra ZIT-ului din depunerile prin sudare și anume a condițiilor microstructural morfologice ale sale.

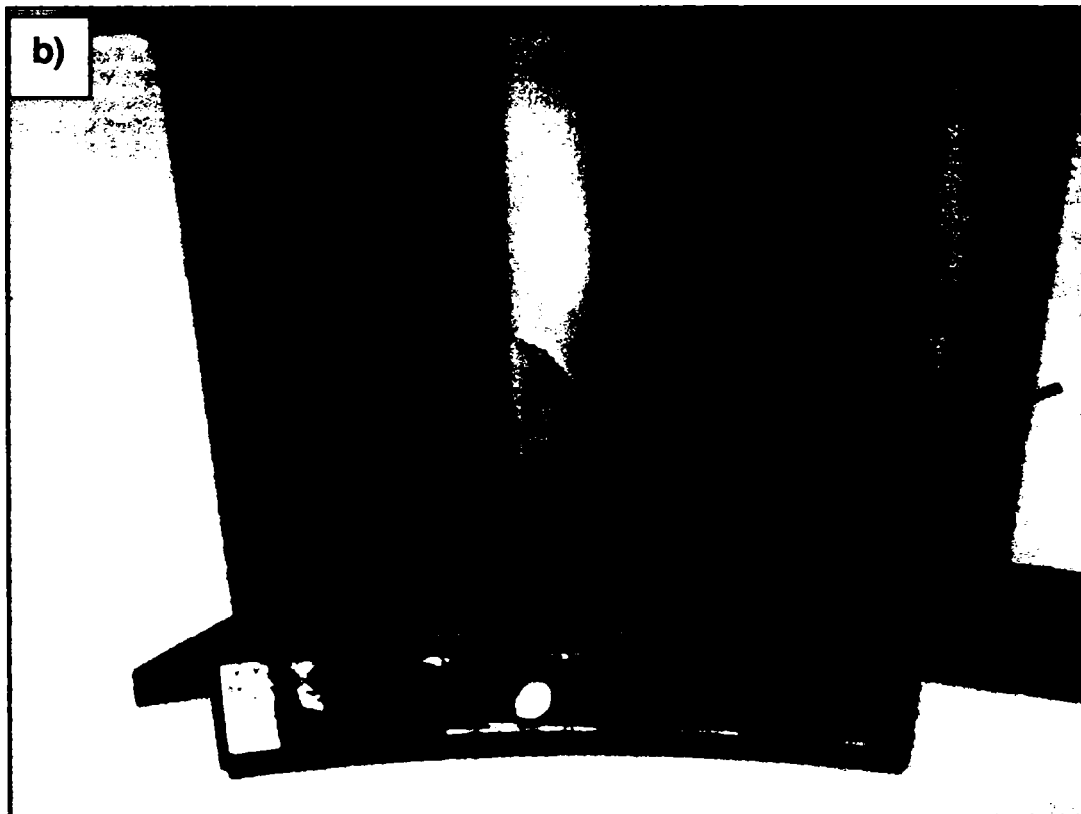
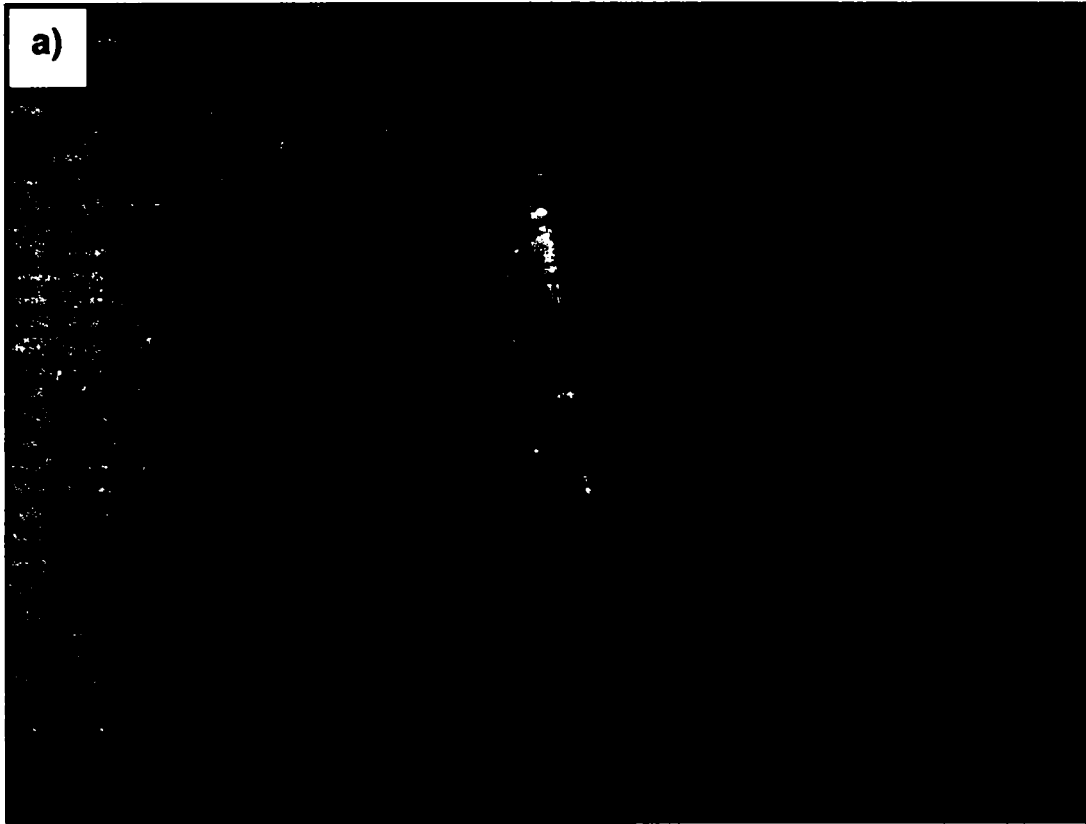
Întreaga gamă de criterii de calitate, care vizează astfel de depuneri ori îmbinări sudate prezintă un înalt grad de severitate doar asupra stărilor funcționale ale lor și nici de cum asupra ZIT-ului.

Singura apreciere asupra calității ZIT-ului este dată după cum am precizat mai sus ca urmare a aplicării tratamentelor termice de preîncălzire cu scopul de preîntâmpinare a apariției fenomenelor de licuație și a fisurări la cald.

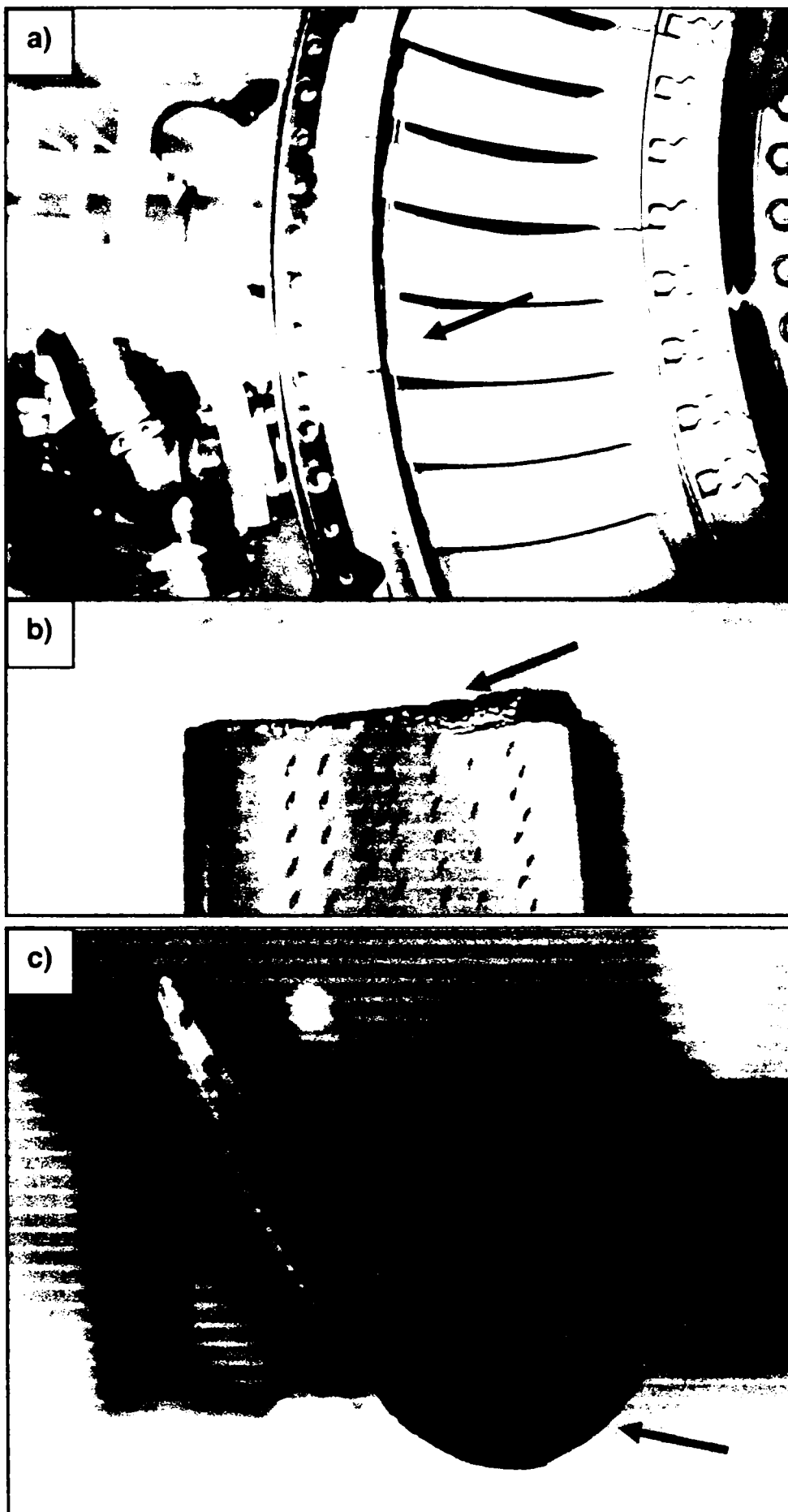
Depunerile de pe suprafețele periferice ale paletelor sunt de două tipuri în funcție de scopul lor.

- 1) Depunere cu scop de consumabil prin fricțiune, și care au proprietăți de ductilitate și maleabilitate ridicată. **Figura 4.2.**
- 2) Depuneri cu scop neconsumabil și care prezintă proprietăți înalte de rezistență la eroziune și fricțiune, acestea sunt aplicate pe suprafețele de contact dintre palete. **Figura 4.3.**

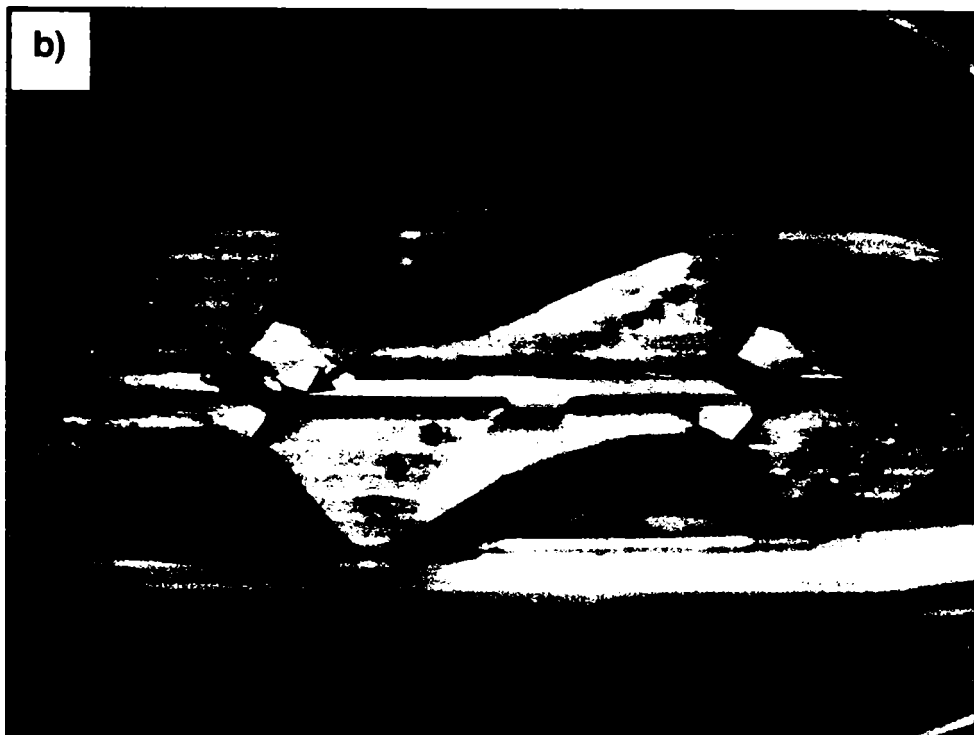
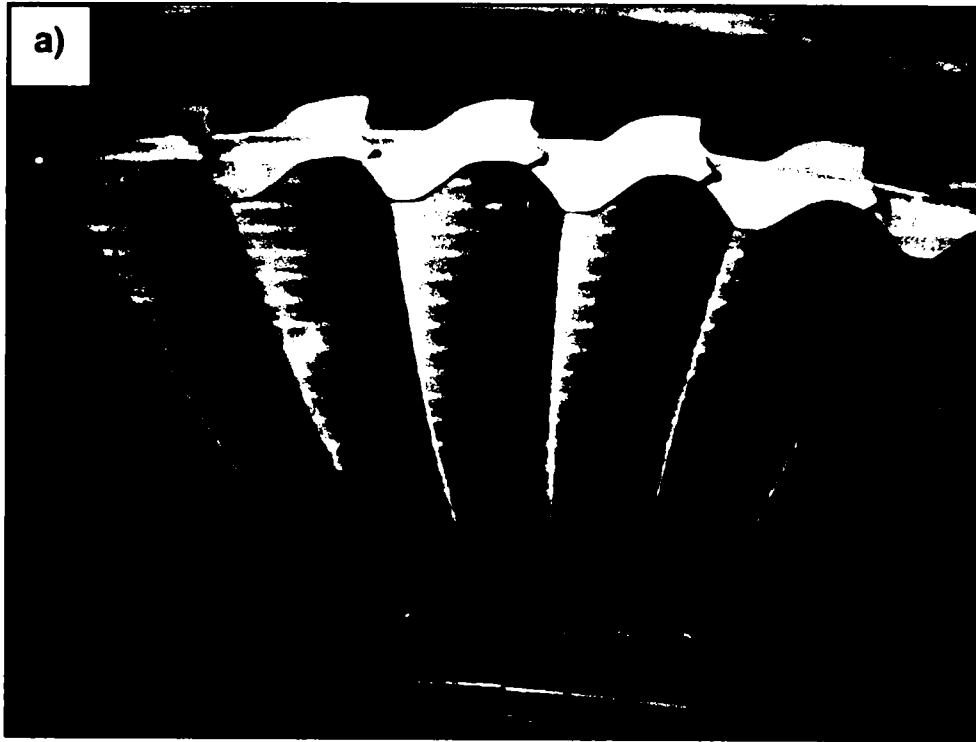
Și unele și celelalte produc aceleași deficiențe la nivel microstructural în zonele afectate termic. Schimbând morfologia microstructurală locală în ZIT, iar la apariția șocurilor termice din serviciu, se produc desprinderi de material a căror efecte duc la scurtarea perioadelor de serviciu dintre două reparații, în cel mai fericit caz, alteleori la scoateri premature din serviciu cu un grad avansat de distrugeri.

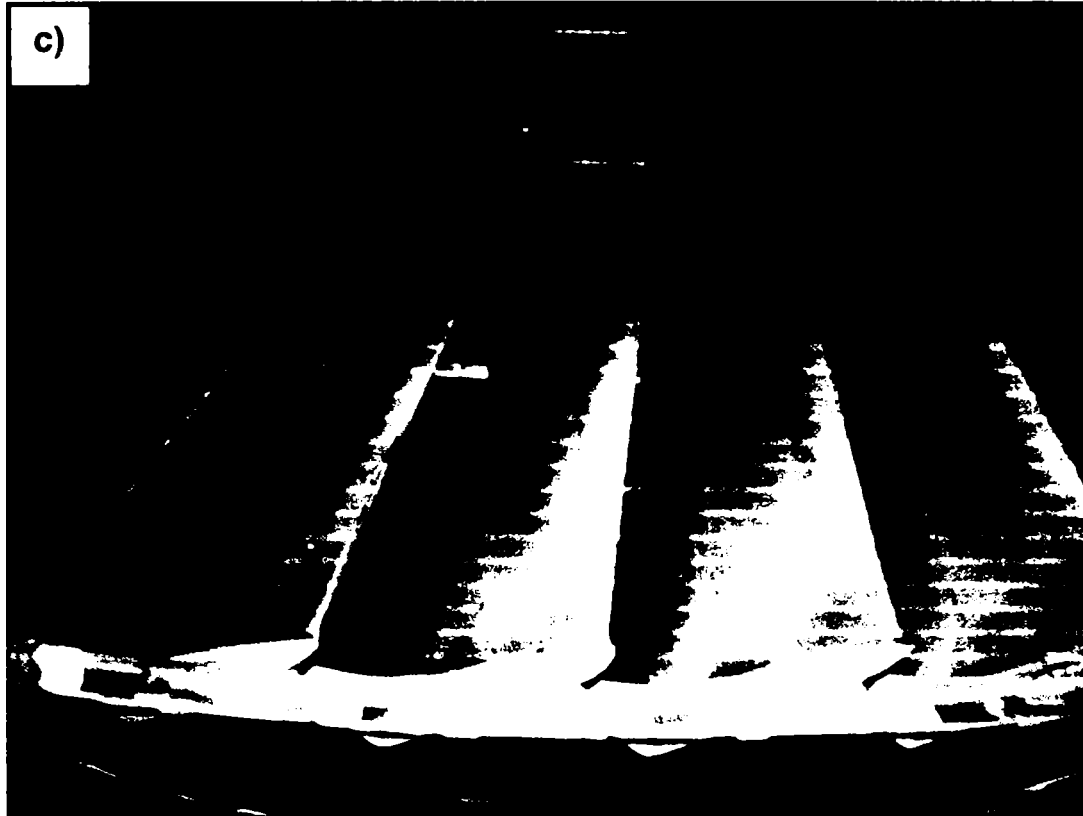


**Figura 4.1. a) b);** Bariere termice distruse ca urmare a impactului mecanic cu particole de metal smulse din ZIT



**Figura 4.2. a) b) c);** Zone cu desprinderi de material din ZIT-ul depunerile prin sudura pe suprafețele periferice de capăt ale paletelor





**Figura 4.3. a) b) c);** Zone cu desprinderi de material din ZIT-ul depunerile prin sudura pe suprafețele de contact dintre palete.

Factorii microstructurali morfologici degradați în ZIT ca urmare a procesului de sudare sunt:

- 1) – mărimea, distribuția și forma precipitatelor de fază  $\gamma'$ .
- 2) – fracția volumică a acestora.

La ora actuală nu există un criteriu de calitate care să pretindă refacerea acestor factori în ZIT.

Autorul propune ca pentru reducerea cazurilor de avarie, a scoaterilor premature din serviciu cu degradări colaterale a căror cauză este cea amintită mai sus, să se execute tratamente termice post sudare în scopul refacerii într-o



proporție semnificativă a factorilor microstructurali morfologici din zona afectată termic la sudare.

În întreaga literatură științifică de specialitate, subsemnatul ca autor nu am reușit să identific studii aprofundate de cercetare, cu rezultate pertinente care să soluționeze o astfel de problemă, sau măcar să definească câteva repere în abordarea unei astfel de problematici.

Acest fapt m-a încurajat, în a-mi defini ipotezele de lucru și reperele principale ale problematicii abordate în teză.

### **Ipotezele de lucru.**

Refacerea microstructurii ZIT-ului, mai exact a factorilor morfologici identificați ca fiind fundamental critici în rezistența materialului la temperaturi înalte cât și la șocurile termice ce apar accidental în timpul serviciului, este o funcție de un întreg spectru fenomenologic de transformare de fază în stare solidă și a cineticii reacțiilor de precipitare în condițiile la limită date de factorii de solubilitate și disoluție a soluțiilor solide în stare turnată luate în studiu.

Complexitatea problemei nu constă în faptul aplicării unui tratament termic post sudare ci în atingerea scopului propus de regenerare a microstructurii și în special a precipitatelor de fază  $\gamma'$  în condiții de structură în stare turnată a materialului de bază cu toate deficiențele ei de natură segregatională.

De aici am definit următoarele ipoteze de lucru pe care am urmărit să le soluționez cu ajutorul programului experimental descris în subcapitolul următor.

**Ipoteza 1)** Se știe că energia de activare a proceselor de difuzie controlată la interfața ( $\gamma/\gamma'$ ) a soluțiilor solide superaliate cu baza Ni este guvernată de legea  $t^{1/3}$ . Fără a se cunoaște la ora actuală dacă această lege guvernează și în cazul soluțiilor solide superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co. Dacă legea  $t^{1/3}$  verifică procesele de difuzie controlată și pentru soluțiile solide luate în studiu; Atunci cu modelul matematic propus se pot determina energiile de activare a difuziei controlate care pot fi menținute în mod controlat prin aplicarea tratamentelor termice post sudare. Legea  $t^{1/3}$  verifică, dacă variația curbei  $K^3T = f(\frac{1}{T})$  este lineară.

**Ipoteza 2)** Pe baza faptului general cunoscut că cinetica reacțiilor de precipitare ce stă la baza transformărilor de fază în stare solidă este o funcție de compoziția chimică a soluției, temperaturilor și timpului de menținere, apare supoziția că dacă pentru soluțiile superaliate luate în studiu prin controlul parametrilor tehnologici temperatură, timp de expunere se pot direcționa regenerarea particulelor de fază  $\gamma'$  în mod preferențial controlând astfel refacerea factorilor morfologici microstructurali critici din ZIT, definiți mai sus; Atunci aplicarea tratamentelor termice post sudare pot avea succes.

**Ipoteza 3)** Dacă cinetica reacțiilor de transformare de fază în stare solidă a precipitatelor de fază  $\gamma'$  poate fi controlată astfel încât să se poată obține un optim al factorilor morfologici microstructurali în ZIT fara a se afecta în mod negativ cei din materialul de bază; Atunci cuantificarea măsurătorilor determinate experimental poate genera modele predictive cantitative și calitative la o rezoluție egală cu cea a măsurătorilor.

## **4.2. Conținutul Programului Experimental**

Pentru soluționarea problematicii definite și formulate prin intermediul ipotezelor emise în subcapitolul anterior, am elaborat un program experimental gândit astfel încât să obțin o bază de date cu măsurători determinate experimental suficientă atât calitativ cât și cantitativ pentru a putea trage concluzii pertinente în ceea ce privește fenomenologia explorată adică a transformărilor de fază în stare solidă și a evoluției morfologice ce are loc în ZIT în condițiile la limită date, definite de problematica aplicației.

De asemenea am urmărit cuantificarea răspunsului microstructural și a factorilor morfologici ca urmare a tratamentelor termice post sudare dezvoltate de mine și a corelării lor. Am urmărit stabilirea unor relații optime de determinare a parametrilor timp/temperatură a tratamentelor termice post sudare aplicate cu scopul refacerii într-o proporție semnificativă a factorilor microstructurali. De asemenea am gândit și posibilitatea de dezvoltare a unui model matematic de predicție a microdurității în ZIT pe care l-am găsit ca o funcție de un parametru compozițional.

### **4.2.1. Considerații asupra materialelor studiate și investigate**

Studiul experimental care face obiectul acestei teze a fost condus pe șase soluții solide superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co în stare turnată și cu solidificare direcționată.

Compoziția chimică este prezentată în tabelul următor.

**Tabelul. 4.1. Compoziția chimică a soluțiilor solide.**

	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Co</b>	<b>Mo</b>	<b>W</b>	<b>Ta</b>	<b>Nb</b>	<b>Al</b>	<b>Ti</b>	<b>C</b>	<b>B</b>	<b>Zr</b>	<b>Ti+Al</b>
<b>Soluția - A</b>	63	18	10.5	1.6	2.5	1.6	0.7	3.4	3.4	0.11	0.01	0.05	6.8
<b>Soluția - B</b>	48.6	22.4	19	-	2	1.4	1	1.9	3.7		-	-	5.6
<b>Soluția - C</b>	58	14	9.5	1.5	4.4	3.2	-	3	4.9	0.1	0.01	-	7.9
<b>Soluția - D</b>	61	12.4	9	1.9	3.8	3.9	-	3.1	4.5	0.12	0.02	0.1	7.6
<b>Soluția - E</b>	60	14	9.5	4	4	-	-	3	5	0.17	0.015	0.03	8
<b>Soluția - F</b>	60	14.3	13.2	3.5	-	-	-	4.9	3.7	0.15	0.16	0.04	8.6

Aceste soluții sunt folosite la construirea paletelor din zona temperaturilor înalte din componența motoarelor de propulsie Turbo-Jet și a turbinelor pe gaz din industria energetică.

#### **4.2.2. Scopul și detalierea experimentelor.**

Starea de metastabilitate a fazelor în aceste soluții solide este cunoscută, dar nu au fost efectuate studii comprehensive care să își propună să caracterizeze răspunsul microstructural a acestor materiale în zona afectată termic la sudare și găsirea unor tratamente termice post sudare optime pentru îmbunătățirea din punct de vedere microstructural a ZITului.

Obiectivele prezentelor studii au fost acelea de a ajunge la o înțelegere a comportării microstructurale în condiții de expunere la temperaturi elevate și în funcție de conținutul unor elemente chimice, care joaca un rol crucial în cinetica transformărilor de fază în stare solidă.

Datorită lipsei de informații din literatura de specialitate cu privire la diagramele T-T-T pentru aceste soluții am gândit un studiu asupra comportării lor termice, astfel:

**A) În prima etapă,** cercetările au fost direcționate pe conducerea unui studiu prin care sa urmărit definirea comportării din punct de vedere termic a soluțiilor solide, astfel că am folosit urmatoarele metode de analiză:

- 1) Analiza termica diferențială;
- 2) Analiza termogravimetrică;

În urma acestui studiu am stabilit cu exactitate punctele de transformare de fază atât în timpul reacțiilor endoterme cât și a celor exoterme.

Punctele de trecere solidus/liquidus cu punctele de maxim aferente.

Domeniul de temperaturi în care are loc cinetica reacțiilor de disoluție și recristalizare în timpul solidificării.

Cu ajutorul analizei termogravimetrice am stabilit proporția de variație sau schimbare a volumului și densității soluției citită și integrată de software-ul instrumentului ca o variabilă numită schimbarea de masă.

Am stabilit punctele de început și sfârșit de variație ale densității și volumului corelate cu punctele de pe curbele obținute de la analiza termică diferențială.

Am stabilit rata schimbărilor în volum și densitate.

Pe baza acestor date obținute experimental am stabilit valorile factorilor de influență timp/temperatură, la stabilirea tratamentelor termice post sudare.

Matricea experimentală de expunere a eșantioanelor cu ZIT la tratamentele termice post sudare are forma următoare prezentată în **Tabelul 4.2:**

**Tabelul 4.2 Matricea de bază a programului experimental factorial:**

Temperatura de expunere (°C)	Timpii de expunere (ore)			
	4 ore	8 ore	16 ore	24 ore
750	X	X	X	X
850	X	X	X	X
980	X	X	X	X
1100	X	X	X	X

SOLUTIA	FACTORUL TEMPERATURA (°C)				FACTORUL TIMP (ore)			
	750°C	850°C	980°C	1100°C	4h	8h	16h	24h
SOLUTIA-A								
SOLUTIA-B								
SOLUTIA-C								
SOLUTIA-D								
SOLUTIA-E								
SOLUTIA-F								

**Figura 4.4. Matricea Bloc a experimentelor cu cei doi factori de influență și nivelele lor.**

**B) În a doua etapă,** a cercetarilor a fost aceea de caracterizare și evaluare a evoluției morfologice microstructurale a unui volum mare de esantioane din ZIT expuse la o serie largă de tratamente termice post sudare, am folosit următoarele metode de analiză: microscopie optică, microscopie electronică (SEM), microanaliza chimică (ESD) și analiza imaginilor digitale culese cu ajutorul tehnicilor microscopiei electronice.

Acestea au condus la înțelegerea următoarelor aspecte:

1. Structura grăunților, morfologia diferitelor faze în materialul de bază.
2. Compoziția chimică și parametrul de rețea cristalină atât a fazelor minore cât și a celor majore.
3. Microstructura în ZIT ca o funcție a ciclului termic la sudare a compoziției chimice, și a tratamentelor termice post sudare.
4. Microstructura eșantioanelor sudate și tratate termic cu tratament de maturizare.
5. Constantele factorilor morfologici microstructurali, fracția volumică, mărimea, forma și distribuția precipitatelor de fază  $\gamma'$ .
6. Rata creșterilor grobiene ale particulelor de precipitate de fază  $\gamma'$  primare și secundare și activarea energiei de difuzie la interfața matrice – precipitat de fază ( $\gamma/\gamma'$ ).
7. Neomogenitatea structurală în forme de insule de eutectic.

**C) În cea de-a treia etapă,** a cercetărilor mele, am folosit ca bază de pornire rezultatele acestor investigații experimentale în care am urmărit elaborarea unui model matematic de predicție a microdunității în ZIT în vederea alegerii parametrilor optimi ai tratamentelor termice post sudare a căror scop este de

a îmbunătății microstructura ZIT-ului prin refacerea fracției volumice de precipitate de fază  $\gamma'$ .

1. Calcularea energiilor de activare a procesului de difuzie controlată.
2. Determinări sclerometrice de microdurate  $HV_{100}$ .
3. Stabilirea domeniului optimal a parametrilor timp/temperatură ca o funcție de energiile de activare, factorii morfologici la nivele favorabile, și a valorilor microdurateților.
4. Corelarea măsurărilor și calcularea legilor de variație a funcții obiectiv definite de variația factorilor de influență.
5. Corelarea rezultatelor cu compoziția chimică a soluțiilor solide relaționate cu elementele: rația Al/Ti, Al + Ti, Nb/Ta, Nb + Ta, Mo, W.

#### **D) Proiectarea experimentului factorial folosit [51]**

Pe baza rezultatelor experimentale ce au fost efectuate preliminar experimentărilor factoriale obținute în urma studiului din prima etapă am stabilit coordonatele punctului central al experimentului și intervalele de variație a celor doi factori de influență, rezultind implicit și valorile celor patru nivele ale fiecărui factor, ansamblul acestor valori este trecut în **tabelul 5.1**.

Am optimizat programul experimental obținând o strategie optimală la care am determinat planele experimentale optime astfel încât la fiecare determinare experimentală au participat ambii factori de influență ( $t$ ,  $T^0$ ) satisfăcând criteriul de optim al determinantului maxim și obținerea unei precizii de estimare maximă a modelului experimental obținut.

Astfel am obținut un programul experimental factorial complet de forma  $EFC=4^2$  în care spațiul bifactorial explorat pe baza acestei matrici este definit de interacțiunea factorilor timp și temperatură pentru fiecare din cele patru nivele ale



lor prezentate mai sus în Tabelul 5.1. În figura 4.4. este ilustrată matricea bloc a programului experimental factorial complet.

Matricea programului experimental factorial optimal, este o matrice factorială completă și are forma :

$$X'X = 4 I$$

Iar determinantul este:

$$\det(X'X) = 4$$

Matricea program a experimentelor a rezultat din matricea efectelor care a fost obținută cu ajutorul software-ului MiniTab Versiunea 13.

### 4.3. Modelul analitic utilizat

#### 4.3.1. Modelul matematic de determinare analitică a energiei de activare a procesului de difuzie controlată la interfața $\gamma/\gamma'$ .

Pentru determinarea cineticii de transformare de fază în stare solidă a precipitatelor de fază  $\gamma'$  este necesară cunoașterea energiei de activare a proceselor de difuzie  $\gamma \rightarrow \gamma'$ .

Pentru calcularea energiei de activare a procesului de difuzie la interfața  $\gamma/\gamma'$  (matrice – precipitat de fază), am folosit modelul matematic următor, demonstrat de cercetătorii Ardell și Nichols conform căruia creșterile precipitatelor de fază  $\gamma'$  în soluțiile solide superaliate binar cu baza Ni – Al sunt direct proporționale cu procesele de difuzie controlată dinspre matricea de fază  $\gamma$  înspre precipitatul de fază  $\gamma'$  teorie formulată de cercetătorii Lifshitz-Slyozov-Wagner descrise de altfel mai sus în capitolul 2.

Acest model matematic arată că, creșterile lineare a particulelor de fază  $\gamma'$  se face cu o creștere a timpului de expunere după legea guvernată de funcția putere la exponentul 1/3.

Legea este descrisă de următoarele ecuații.

$$(\bar{r}^3 - r_0^3)^{\frac{1}{3}} = kt^{\frac{1}{3}} \quad (4.1)$$

$$\bar{r}^3 - r_0^3 = k^3 t \quad (4.2)$$

unde:

-  $r_0$  este media razei particulei în momentul de început a creșterii mărimii

sale ( momentul activării procesului de difuzie dinspre matricea de fază

$\gamma$  înspre particula de fază  $\gamma'$ ;

-  $r$  este media razei particulei de fază  $\gamma'$  la timpul de expunere ( $t$ ), iar

pentru forme cubice mărimile determinate sunt  $a/2$ ;

-  $k$  este temperature care depinde de o rată constantă, dată de relația următoare (4.3);

-  $t$  este timpul de expunere;

$$k = \frac{8}{9} \frac{\gamma DC V^2}{RT} \quad (4.3)$$

unde:  $D$  – este constanta de difuzie compozită, sau coeficientul de difuzivitate a diferitelor specii de atomi;

$C$  – este concentrația molară a elementelor formatoare de fază  $\gamma'$  în echilibru cu o particulă de rază infinită, sau mai simplu concentrația de echilibru a substanței dizolvate;

$\gamma$  – energia liberă de la interfața matrice / precipitat

$V$  – este volumul molar a precipitatului;

$T$  – temperatura absolută în °K

$R$  – constanta gazelor = 1.987 cal/mol°K;

Mărimile  $\gamma$ ,  $V$  and  $R$  sunt independente de  $T$ , dar cum  $C$  este dependent de temperatureă valoarea lui  $C$  poate fi neglijată. Relația dintre  $D$  și  $T$  este descrisă de ecuația de tip Arrhenius, astfel:

$$D = A e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (4.4)$$

unde:

A = este o constantă;

Q – este energia de activare și care are o dependență primară de activarea energiei pentru difuzia elementelor Al și Ti din matrice înspre precipitat, dar mai este influențată și de către energia necesară difuziei elementelor Co, Cr și Mo, la formarea particulelor de fază  $\gamma'$ ;

T – temperatura absolută în °K

R – constanta gazelor = 1.987 cal/mol°K;

Relația dintre K și T este guvernată de asemenea de legea lui Arrhenius. Aceasta este derivată din relațiile (6.3) și (6.4) și ca urmare are următoarea expresie:

$$K^3 = \left(\frac{B}{T}\right) e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.5)$$

unde:

B = este o constantă;

Ca urmare a logaritmării relației (6.5) se obține următoarea expresie:

$$\ln k^3 T = \ln B - \frac{Q}{RT} \quad (4.6)$$

Prin rearanjarea ecuației de mai sus am obținut următoarea formă:

$$k^3 T = - \frac{Q}{R} \quad (4.7)$$

Reprezentarea grafică a variabilei  $k^3T$  în funcție de  $\frac{1}{T}$ , rezultă o curbă guvernată de o lege cu variație lineară, la care valoarea pantei este  $-\frac{Q}{R}$ , astfel că energia de activare a difuziei ( $Q$ ) se determină după cum urmează:

$$k^3T = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.8)$$

$$\frac{Q}{R} = \frac{k^3T}{\frac{1}{T}} = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \quad (4.9)$$

iar:

$$Q = R \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} = R \frac{k^3T(y_1) - k^3T(y_2)}{\frac{1}{T(x_1)} - \frac{1}{T(x_2)}} \quad (4.10)$$

Pentru  $\frac{1}{T} = 0$  rezultă valoarea constantei  $B$  din ecuația (4.6).

Cinetica creșterilor prin difuzie controlată a precipitatelor de fază  $\gamma'$  în soluțiile solide superaliate terțiar cu baza NiCrCo sunt guvernate de legea  $t^{1/3}$ , dacă variația curbei  $k^3T = f\left(\frac{1}{T}\right)$  este lineară.

### 4.3.2. Modelul matematic al experimentului factorial complet de tipul EFC $4^2$ folosit.

După stabilirea factorilor de influență și a celor patru nivele ale fiecărui factor, mi-am concentrat atenția spre modelarea matematică a acțiunii factorilor de influență timp / temperatură asupra funcției obiectiv care reflectă fenomenologia explorată.

Modelul analitic a dependenței factoriale a fenomenului studiat are următoarea expresie:

$$y = f(x_1, x_2, z_1, \dots, z_m, \beta_1, \dots, \beta_n) \quad (4.11)$$

$x_1; x_2$  – sunt factori de influență controlabili timp și temperatură.

$z_1; z_m$  – sunt factori de influență necontrolabili, aleatori, care generează erori aleatoare.

$\beta_1; \beta_n$  - sunt parametrii statistici, necunoscuți numiți coeficienți de influență sau de regresie.

La modelarea fenomenului studiat am înlocuit valorile reale ale coeficienților de regresie ( $\beta_1 \dots \beta_n$ ) cu estimările statistice ale acestora  $b_1, \dots, b_d$  pe care le-am obținut în urma prelucrării datelor experimentale. [10] [11] [12].

Influența factorilor aleatori  $z_1, \dots, z_m$  este inclusă în eroarea experimentală și ca atare în timpul experimentelor am urmărit minimizarea ei.

În acest mod am obținut modelul experimental în care funcția de răspuns reală a fost înlocuită de estimarea ei statistică ca o funcție a factorilor controlabili și a estimărilor statistice ale coeficienților de regresie reali.

$$y = f(t, T^0, b_1, \dots, b_d) \quad (4.12)$$

În studiul fenomenologiei explorate pentru trecerea de la forma generală (4.12) a modelului experimental la forma concretă a acestuia, am găsit că împrăștierea rezultatelor funcției obiectiv poate fi explicată cu o precizie satisfăcătoare, cu ajutorul modelelor regresionale, astfel că legătura dintre funcția obiectiv și a factorilor de influență se exprimă prin funcția polinomială în cazul, energiilor de activare a difuziei și a variației factorilor morfologici microstructurali și care are următoarea formă, unde k sunt factorii de influență:

$$\text{gr-I-} \quad y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j \quad (4.13)$$

$$\text{gr-II-} \quad y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j,u=1, j \neq u}^k b_{ju} x_j x_u + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad (4.14)$$

iar în cazul estimării microdurității în ZIT funcție de timpii de expunere și a microdurității în funcție de rația Ti+Al din soluția solidă, legătura între funcția obiectiv și a factorilor de influență se exprimă prin funcția logaritmică de forma:

$$y = a \ln(x) + b \quad (4.15)$$

Efectele provocate de interacțiunea de ordin superior funcției polinomiale determinate pentru fiecare caz în parte sunt considerate neglijabile.

Modelele regresionale ale funcției obiectiv pe care le-am determinat în conformitate cu [55] împreună cu coeficienții preciziei de estimare  $R^2$  sunt arătați în capitolul 5.

#### **4.4. Metodele analitice de laborator și rezultatele cercetărilor experimentale**

În acest sub capitol expun diferite metode, tehnici și echipamente de laborator folosite la conducerea practică a experimentelor și rezultatele experimentale obținute.

##### **4.4.1. Reproducerea ZIT-ului natural și prelevarea eșantioanelor.**

Materialele folosite la prepararea eșantioanelor, au fost în stare turnată cu solidificare direcționată, având aceleași condiții metalurgice cu cele ale componentelor nou fabricate.

- primul set de eșantioane a fost folosit ca referință.
- al doilea set de eșantioane a fost destinat obținerii ZIT-ului.

Zona influențată termic de la sudare, luată în studiu s-a obținut ca urmare a depunerii prin cordon de sudură, în procedeu WIG cu tratamente termice de preîncălzire aferente după tehnologia de sudare omologată și folosită la depuneri pe palete după cum este exemplificat în imaginea din **Figura 4.5**.

Eșantioanele au fost secționare tratate termic post sudare și pregătite metalografic pentru analizele de laborator.

Parametrii procesului de sudură a fost același pentru fiecare material.

Parametrii tratamentului termic de preîncălzire au diferit de la material la material.



**Tabelul 4.3.** Parametrii procesului de sudare a procedeului WIG folosiți la executarea depunerilor

Curentul de sudare	118 – 145 A
Tensiunea	10 – 12V
Energia lineară	10 – 16 kJ/cm
Rata de curgere a gazului Argon	15 l/min
Viteza de sudare	4.5 – 10.4 cm/min

Pe suprafețele perpendiculare cu creșterile dendritelor columnare au fost utilizate la caracterizarea, structurii grăunților.

Eșantioanele sudate au fost expuse următoarelor cicluri experimentale având temperaturi și timpi de expunere diferiți după cum sunt expuși în matricea experiment din capitolul 5.

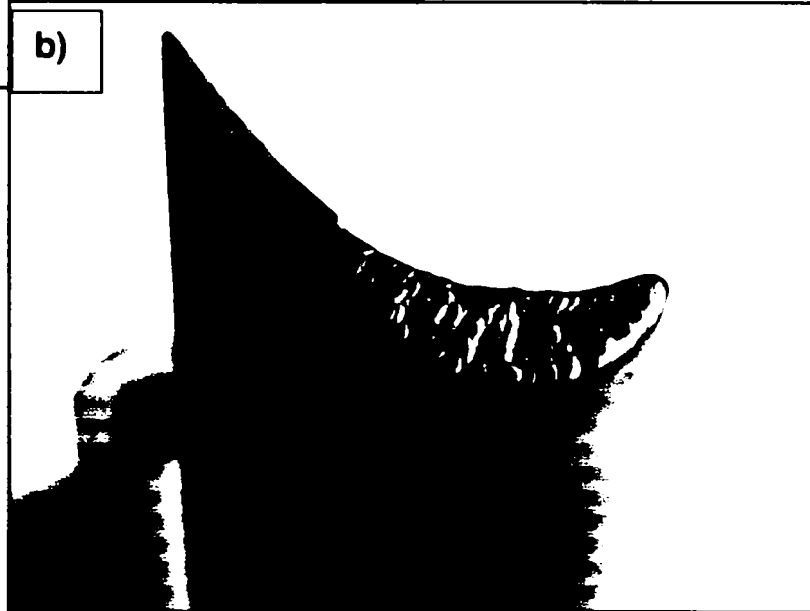
După parcurgerea acestora, eşantioanele au fost pregătite în vederea investigațiilor de microscopie optică, analiza imaginii si microscopie electronică.

Al treilea set de eşantioane a fost pregătit din materiale noi neexpuse termic în vederea caracterizării materialului de bază, cu ajutorul analizei termice diferențiale.

a)



b)



**Figura 4.5. a), b)** Exemplu de componente din care s-au prelevat eşantioane folosite în timpul experimentelor, cu depunere de material maleabil din superaliaj cu baza Ni prin procedeu WIG pe suprafața de capăt periferică a unei palete din soluție terțiară cu baza Ni-Cr-Co. *(În tehnologia curentă de reparații paletele în această fază după depunere sunt ajustate prin prelucrare mecanică și pregătite pentru depunere protectivă multi strat, cu strat intermediar de legătură și barieră termică, zona din ZIT cu fracție volumică scăzută este de 2 până la 3 mm).*

#### 4.4.2. Prepararea metalografică

La pregătirea metalografică a eșantioanelor prelevate din zonele de interes s-au folosit tehnici standard de metalografie, omologate procedural pentru clasa superaliajelor în studiu.

După stabilirea suprafețelor pentru examinare, eșantioanele au fost montate în presă termică cu montură din bakelită conductivă și pulbere de epoxy.

Șlefuirea s-a făcut pe hârtie abrazivă cu particule de SiC cu mărimea de 80; 120; 240 și 320.

Lustruirea s-a făcut pe țesătură de nylon cu pulbere de diamant în suspensie cu particule de  $9\ \mu\text{m}$ ,  $3\ \mu\text{m}$  și  $0.05\ \mu\text{m}$  din  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Viteza de rotație, presiunea de apăsare și timpii de menținere au fost diferiți în funcție de fiecare etapă parcursă [213] [214] [215] [216]

S-au folosit echipamente automate de laborator tăietor, presă termică și șlefuitor de tip Bhueler. Eșantioanele lustruite a fost atacate chimic cu reactivele Marbles și în soluție de electrolit din acid cromic care sunt prezentate în tabelul 7.2.

**Tabelul 4.4.**

Numele reactivului chimic	Compozitia chimică	Procedura de atac
Marbles	50ml apă distilată 50ml metanol 100ml HCl	Prin inserție 2 – 3 secunde
Soluție de electrolit din acid cromic HCr	100ml $\pm 5$ apă distilată 10g $\pm 0.5$ trioxid de crom	Curent de $500 \pm 15$ mA timp de 2 – 5 secunde, și un potențial electric de $5 \pm 0.5$ V, polul pozitiv legat la eșantionul metalic

#### **4.4.3. Analiză de Microscopie optică.**

Pentru a vizualiza răspunsul microstructural al soluțiilor solide studiate atât din punct de vedere morfologic cât și a cineticii reacțiilor chimice în stare solidă ca efect a influențelor izotermice la sudare și tratamentelor termice post sudare s-au prelevat eșantioane din zonele de interes care au fost pregătite metalografic.

Imaginile digitale au fost luate pe o cameră Cannon cu care a fost echipat microscopul optic Lecca.

Eșantioanele au fost analizate pe microscopul optic la diferite nivele de mărime. Apoi imaginile au fost stocate în computer după care au fost analizate cu ajutorul unui sistem integrat de analiză a imaginii condus de un software specializat în vederea determinării calitative și cantitative de faze și constituenți microstructurali, de asemenea și fracțiile volumice de faze  $\gamma'$ .

#### **4.4.4. Analiză de Microscopie Electronică.**

Prepararea eșantioanelor pentru analizele pe microscopul electronic s-au făcut ca și pentru cel optic cu deosebirea că după lustruirea finală microprobele au fost atacate cu reactant electrolitic.

Imaginile înregistrate de pe suprafețele explorate au fost culese cu ajutorul a două tipuri de microscopie electronice unul de generație mai veche Cambridge și al doilea microscop de ultimă generație JEOEL 7000.

Tensiunea de accelerare a fost folosită la 20keV iar curentul de filament  $10 \mu A$ .

Distribuția și compoziția evoluției fazelor a fost analizată atât din punct de vedere cantitativ cât și calitativ folosind utilitățile microscopiei electronice, ESD – spectrometrul cu energie dispersivă, și analizorul de imagine.

S-au analizat imaginile la diferite nivele de mărime, s-au luat imagini comparative la 10000 și 40000 x de ori mărime. S-au determinat calitativ și cantitativ precipitatele primare și secundare de fază, fracția volumică a fazei  $\gamma'$ , distribuția și dimensiunile lor în matrice. Carburile de tip MC și M23C6. Transformările morfologice ce apar ca urmare a reacțiilor chimice în stare solidă. Reactantul electrolitic folosit a fost acidul cromic. Microproba a fost introdusă într-o baie de acid cromic, baia lichidă a fost conectată la polul negativ al unei surse de curent continuu, microproba metalică a fost conectată la polul pozitiv. Acest circuit electric a fost străbătut de un curent de max 500mA timp de 2 – 5 secunde, și un potențial electric de 5 Volți.

Rolul reactantului electrolitic a fost acela de a scoate în contrast detaliile constituenților microstructurali și a contura bine detaliile foarte fine ale precipitatelor de fază, ca produși de reacție. Astfel au putut fi luate imagini la nivele de mărime foarte mari și au putut fi ușor prelucrate și analizate electronic toate informațiile imaginilor extrase.

#### **4.4.5. Analize chimice în spectrometrie cu energie dispersată.**

La examinarea potențialului de partiționare a elementelor de aliere s-a folosit microanaliza condusă pe spectrometru de energie dispersată (ESD), sistemul de spectrometrie cu detector analizor de mare rezoluție a fost cel al microscopelor electronice folosite.

S-a folosit sistemul de corecție (ZAF) la numărul atomic, absorbție și fluorescență. Timpul de achiziție a fost setat la 100 secunde.

Microanalizele chimice au fost estimate pe un software specializat INCA, în determinări analitice cantitative.

Calibrarea analizei chimice a spectrometrului s-a făcut pe microprobe, vezi **tabelul 4.5**.

**Tabelul 4.5.** Calibrarea spectrometrului EDS din componența microscopului electronic pentru fiecare element urmărit

Elementul	Cristalul	Linia orbitei	Calibrarea standard
Ni	LIF	$K\alpha$	Ni
Cr	PET	$K\alpha$	Cr
Co	LIF	$K\alpha$	Co
Al	TAP	$K\alpha$	Ni/Al
Ti	LIF	$K\alpha$	Ti
Ta	TAP	$K\alpha$	Ta
Nb	TAP	$K\alpha$	Nb
Mo	PET	$K\alpha$	Mo
W	LIF	$K\alpha$	W

Spectrele chimice și conținutul în procente de masă și procente atomice sunt ilustrate pentru fiecare soluție solidă în parte în **ANEXA 4**.

Microanalizele arată că precipitatele de fază  $\gamma'$  sunt bogate în Al, Ti și Ta iar soluția de fază  $\gamma$  în MoCr și restul elementelor.

Dizolvarea acestor elemente formatoare de fază  $\gamma'$  se face după principiul distribuției echilibrate a elementelor în soluțiile solide binare, [207] ceea ce este de presupus că aceleași principii guvernează formarea fazei  $\gamma'$  și în cazul soluțiilor terțiare.

De aceea schimbările morfologice a precipitatelor de fază  $\gamma'$  se fac după o difuzie direcționată a elementelor constituente, care explică formarea particulelor alungite.

Distribuția gradientilor concentraționali chimici este mult mai echilibrată în soluția matricei decât la interfața dintre faze unde poziționarea rațiilor dintre elemente

scade, astfel că rezultatele din teză a autorului confirmă rezultatele obținute pe soluțiile superaliate cu baza Ni publicate în [207].

Un larg domeniu al ratelor de poziționare la interfața  $\gamma'/\gamma$  a elementelor Al, Ti, Ta duce la o creștere direcționată a particulelor, se poate lesne înțelege că acestea au un flux de difuzie relativ mare, care accelerează ratele de creștere de fază,  $\gamma'$  în special la soluțiile cu un conținut scăzut de W.

Elementele W și Co posedă un flux de difuzie și o stabilă distribuție comparativ cu celelalte elemente.

Aceasta ar putea încetini ori obstrucționa migrarea altor elemente în timpul proceselor de creștere prin difuzie, și ar opri astfel creșterile direcționate ducând la creșteri uniforme în toate direcțiile, se poate compara visual morfologia soluțiilor D, E și F.

#### **4.4.6. Analiza Imaginii.**

Mărimea, distribuția și fracția volumică a fazei  $\gamma'$  au fost determinate cu ajutorul software-ului „Sigma Scan Pro 5.0 Digital Image Analysing” de analiza imaginii digitale folosind următoarea procedură. [209]

După ce s-au explorat toate zonele de interes atât în microscopie optică cât și în microscopie electronică s-au stabilit zonele de interes care au prezentat o morfologie reprezentativă a constituenților microstructurali, apoi s-au cules o serie de micrografii digitale care s-au stocat în computer.

Imaginile au fost mărite pentru a se putea folosi întreg spectrul de intensitate și numărul total de pixeli în determinarea imaginii.

A fost folosită metoda intensității imaginii cu opțiunea threshold, apoi toată cantitatea de pixeli care au constituit aria selectată au fost analizați.

Rata ultimei sume de pixeli a condus la calcularea și determinarea mărimilor urmărite mărime, distribuție și fracție volumică.

Pentru ca tehnica de analiză a imaginii să fie relevantă în comparație, imaginile culese au fost luate sub aceleași condiții de strălucire și contrast iar constituenții microstructurali, particulele de precipitate de faza  $\gamma'$  au avut același spectru de intensitate în imaginile analizate iar contururile foarte clar definite. S-a depus un efort semnificativ în a menține condițiile de contrast, strălucire și luminozitate constante, prin ajustaje și corecții numeroase și de lungă durată pentru fiecare eșantion explorat.

Datorită răspunsului diferit al fiecărui material (soluție solidă studiată) în parte la reactantul chimic folosit condițiile de contrast, strălucire și luminozitate nu întotdeauna au putut fi atinse cu aceeași precizie.

De menționat faptul că acestea s-au întâmplat datorită următoarelor cauze:

- diferențelor chimic compoziționale ale materialelor studiate care au reacționat diferit la aceași parametri constanți de expunere la reactivul electrolitic;
- concentrațiile chimice ale componentilor electroliticului, curentul electric, diferența de potențial electric cât și timpul de menținere a probelor sub atac, constituie variabile ce se răsfrâng asupra calității imaginilor dar mai cu seamă asupra coeficienților de eroare la cuantificarea mărimilor determinate digital cu ajutorul software-ului.

Toate acestea au produs variații mari în ceea ce privește luminozitatea, strălucirea și contrastul imaginilor obținute inițial și care au fost corectate și ajustate pentru fiecare soluție solidă în parte;

Pentru ca informațiile extrase și analizate să fie relevante s-au determinat trei măsurători diferite pe fiecare imagine luată. Această metodă s-a folosit



pentru toate imaginile analizate și a permis determinarea fracției volumice de fază  $\gamma'$  și a erorilor asociate.

Procedura este limitată de acuratețea prelucrării metalografice și în mod deosebit al aplicării atacului chimic cu reactiv electrolic.

#### **4.4.6.1. Procedură metodologică de analiză a imaginii digitale de pe microscopul electronic.**

Procedură elaborată pentru analiza imaginii digitale în vederea determinării factorilor morfologici microstructurali, mărimea, fracția volumică și forma precipitatelor de fază  $\gamma'$  (particule primare și secundare) ale soluțiilor solide superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co.

1. Determinarea mai multor zone reprezentative pentru fenomenul studiat al eșantioanelor
2. Determinarea zonelor tipologice cu factori morfologici microstructurali reprezentativi pentru fenomenul studiat.
3. S-au cules cel puțin nouă imagini din fiecare zonă considerată reprezentativă.
4. Pentru fiecare arie topologică s-au luat imagini la diferite mărimi folosind întreg spectrul de intensitate a luminii, contrast și strălucire, pentru a utiliza întreg numărul de pixeli digitali ai imaginii ariei topologice alese spre a fi analizată și măsurată.
5. S-a folosit metoda intensității de prag (threshold method) pentru a pune în evidență maximul de pixeli constitutivi pentru a vizualiza la calitate cea mai bună imaginile precipitatelor de fază  $\gamma'$ .
6. Rația sumei de pixeli rămași din numărul total a fost folosită la determinarea fracției volumice.

7. Pentru ca tehnica de analiză a imaginii digitale să aibe rezultate pertinente și reproductibile, imaginile trebuiesc luate în aceleași condiții de strălucire și contrast iar precipitatele de fază  $\gamma'$  trebuie să aibe același domeniu al intensității pe toată imaginea.
8. Micro atacul chimic al eșantioanelor pentru microscopia electronică trebuie să se producă în aceleași condiții pentru fiecare material
  - a.) Soluția electrolitului ca reactiv chimic HCr să aibe aceeași concentrație fără impurități s-au cât mai apropiată
  - b.) Timpul de menținere, diferența de potențial, curentul electric și polaritatea sa să fie respectate și la aceleași valori, polul pozitiv la eșantion și polul negativ la electrolit.
9. Datorită faptului că există o diferență de răspuns a reactantului în funcție de fiecare material (compoziția chimică a sa ) condițiile de luminozitate, contrast și strălucire s-au diferențiat de la material la material.
10. Aplicarea metodei a fost făcută pe trei imagini a fiecărei arii topologice reprezentative de interes, și mi-a permis determinarea cantitativă a proporțiilor prin măsurători de suprafață a factorilor morfologici microstructurali și estimarea erorilor asociate.
11. Prima măsurătoare a fost făcută la valoarea centrală a domeniului intensității, alte două la capetele domeniului, valoarea minimă și maximă, iar alte două măsurători s-au făcut în zonele intermediare cuprinse între punctul central și limitele de maxim și minim ale domeniului.
12. Pentru a estima și a elimina gradul de nesiguranță al metodei, am făcut cinci măsurători diferite pentru fiecare imagine.

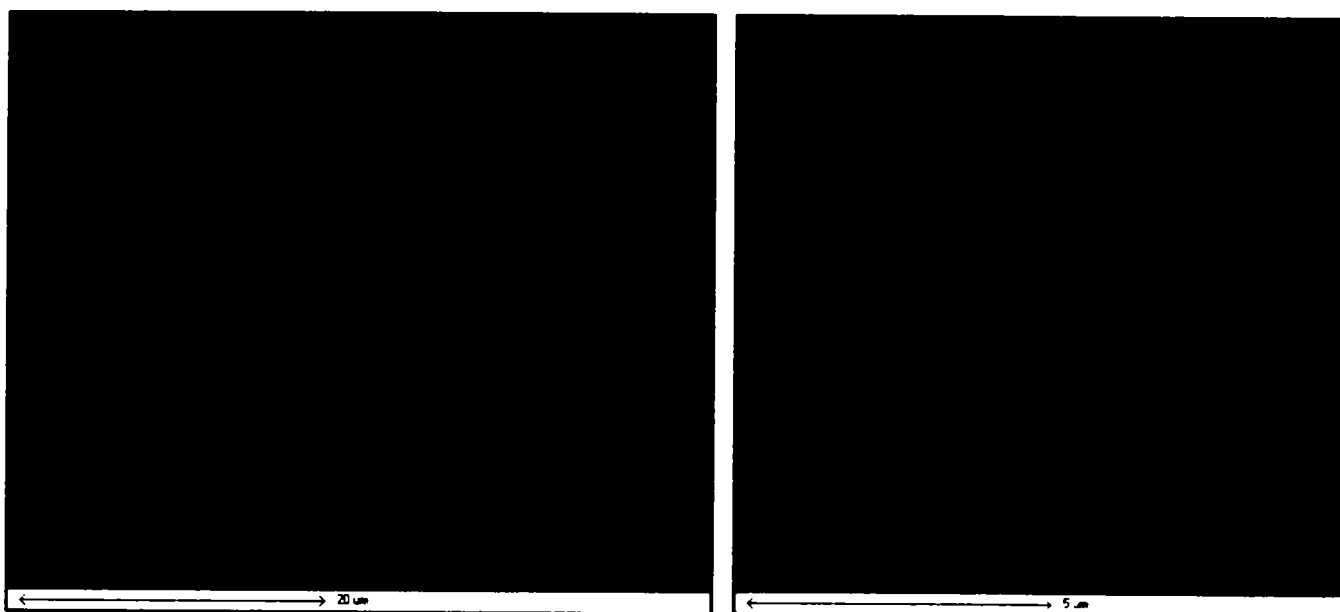
Am găsit că repetabilitatea valorilor măsurate obținute pe aceeași imagine a variat între 3% și 7% ceea ce se poate spune că nedepășind pragul de 10% procedura aplicată este de încredere.

Această metodă a fost dezvoltată și aplicată de subsemnatul, autor al acestei teze.

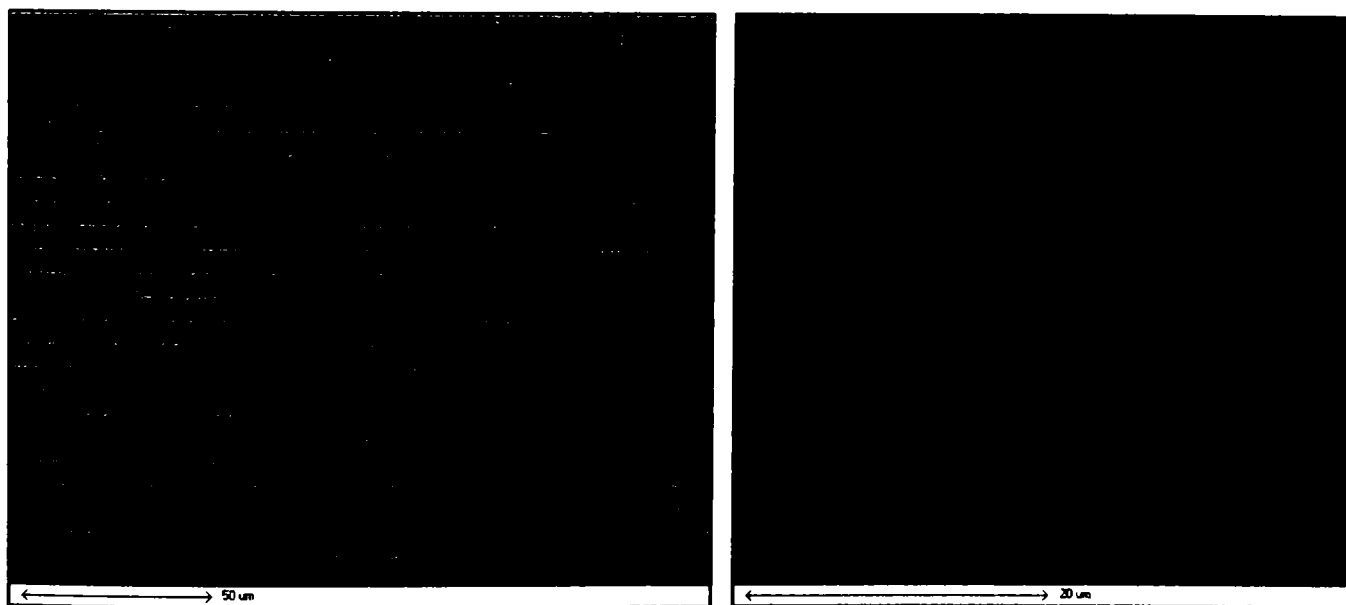
Imaginile pe microscopul electronic extrase de pe eșantioanele expuse tratamentelor termice post sudare sunt prezentate în **ANEXA 2**

Analiza microstructurală condusă pe eșantioanele expuse tratamentelor termice post sudare a scos în evidență unele transformări evolutive ale fazelor în stare solidă ca și constituenți morfologici, anume carburile de tipul MC s-au descompus parțial și au format faza  $\eta$  și carburi de tipul  $M_{23}C_6$  în intervalul 850-980°C ceea ce explică faptul de ce fazele  $\eta$  în soluțiile studiate au fost întâlnite în vecinătatea carburilor de tipul MC. Creșterea timpului de expunere a arătat o dezvoltare în volum a carburilor de tipul  $M_{23}C_6$  și în același timp o precipitare mai intensă a fazei  $\gamma'$  ceea ce s-ar putea explica prin efectul de îmbogățire locală cu elemente ca Al și Ti formatoare a precipitatelor de fază  $\gamma'$ .

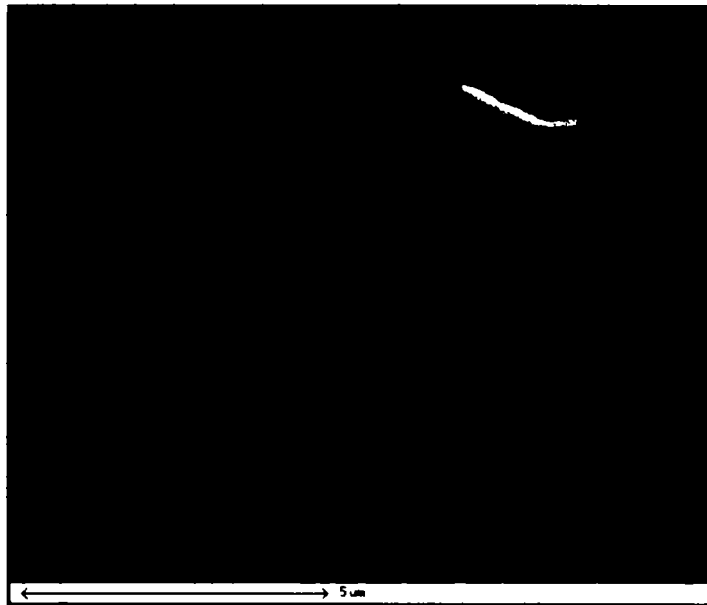
În intervalul de temperatură 980-1100°C s-a observat o descompunere a carburilor de tipul  $M_{23}C_6$  de pe granițele de grăunți în precipitate de fază  $\gamma'$ , de asemenea tot în acest interval au fost observată o disoluție a fazei  $\eta$  în insule eutectice formate din fazele  $\gamma$ - $\gamma'$  în aceste zone conținutul de Co, Cr, și W a fost găsit ca fiind mult mai scăzut iar conținutul în Ta, Ti și Ni mult mai ridicat fapt ce confirmă rezultatele din [176].



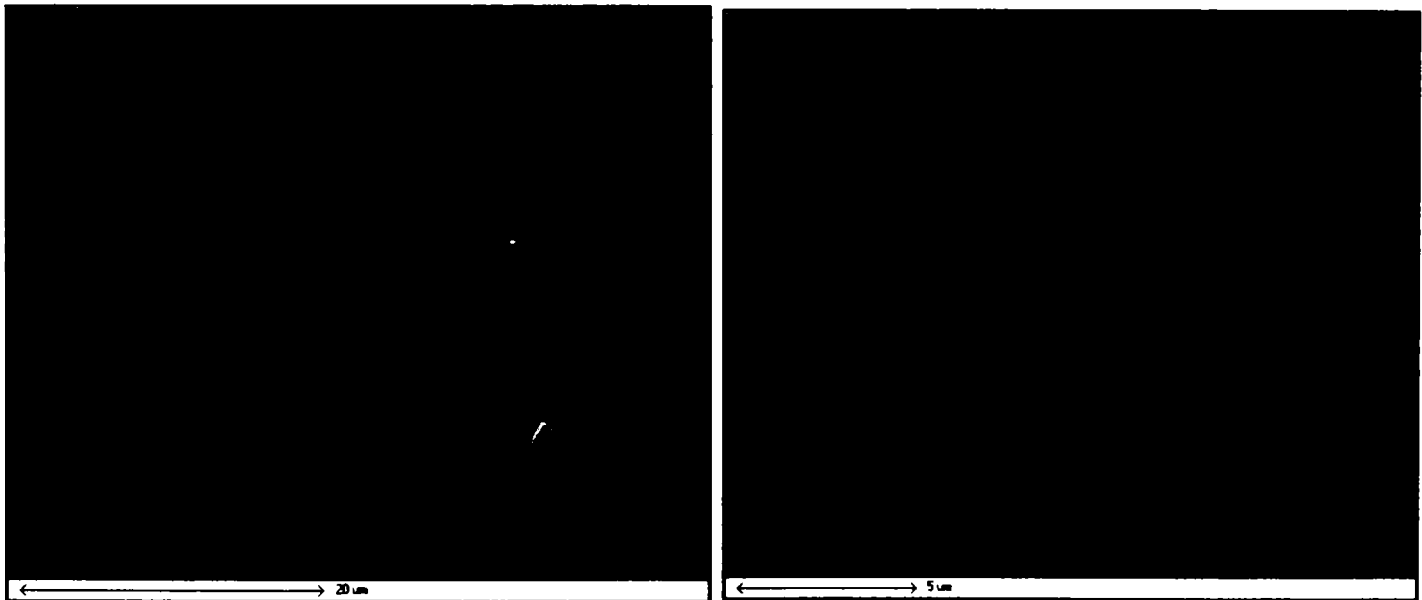
**Figura 4.6.** Soluția A material de bază



**Figura 4.7.** Soluția B material de bază

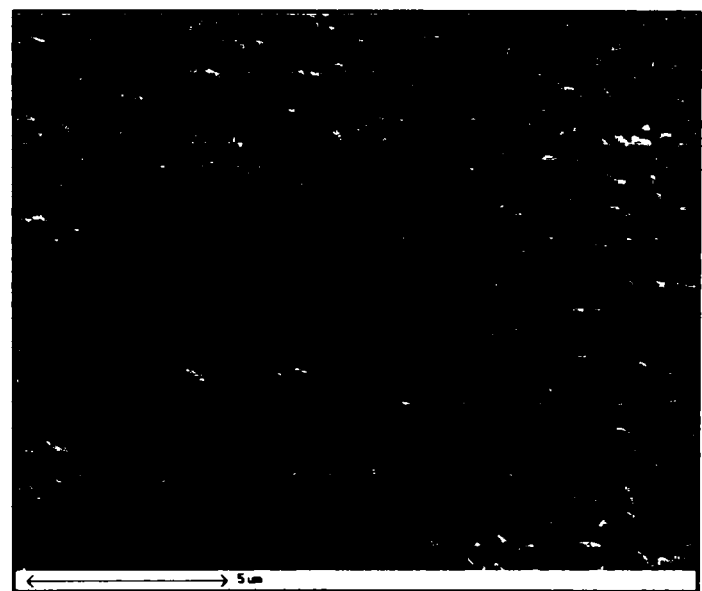
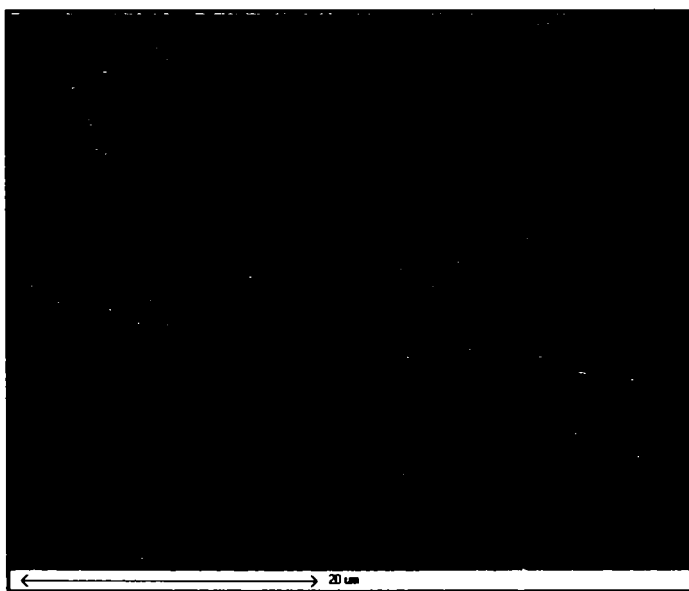
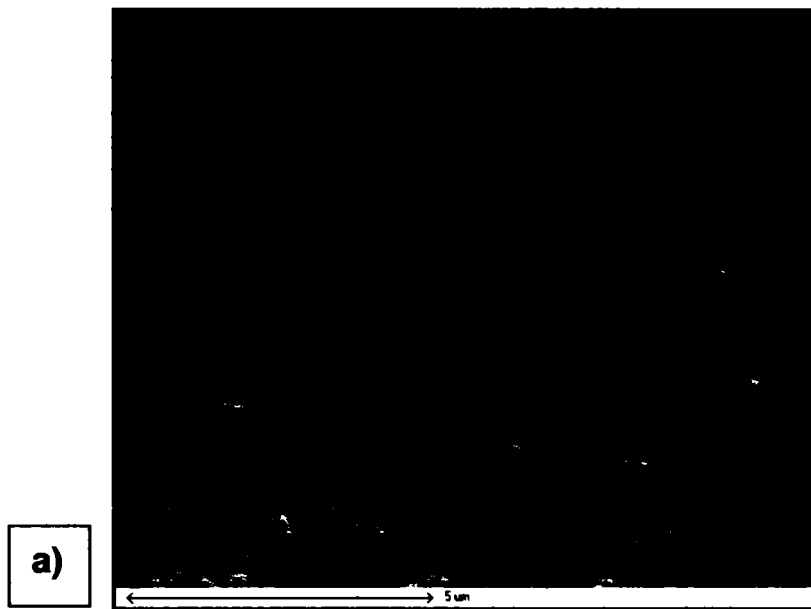


a)



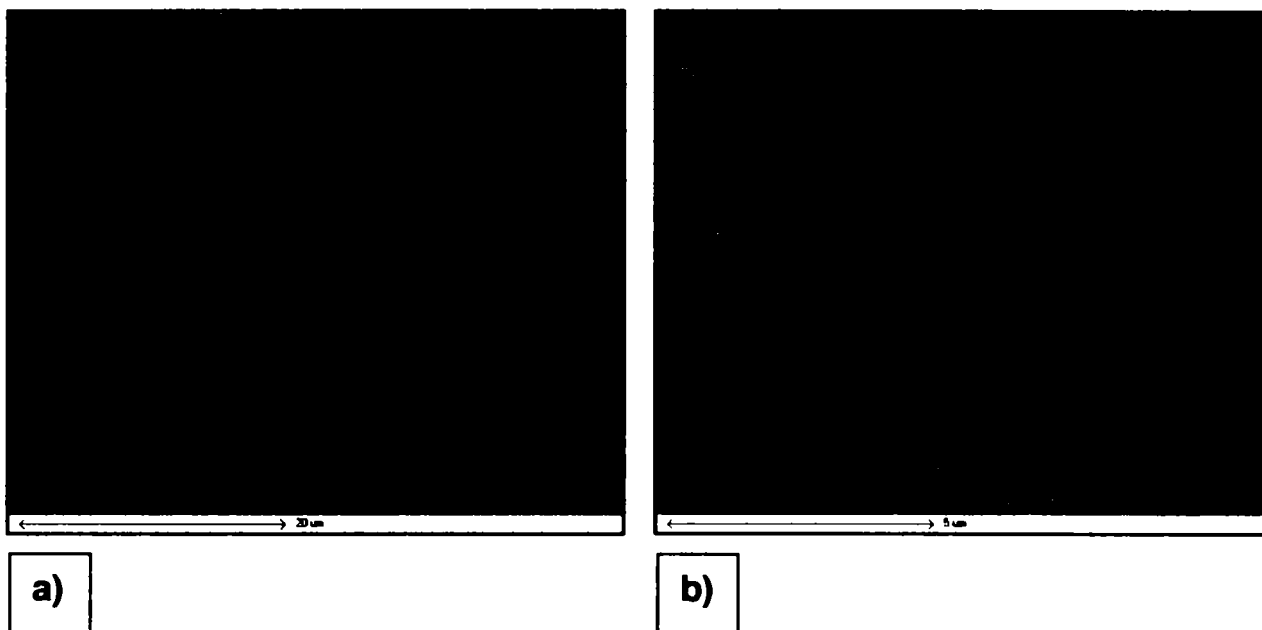
b)

Figura 4.8. Soluția B a) Carbură, b) Fază etha

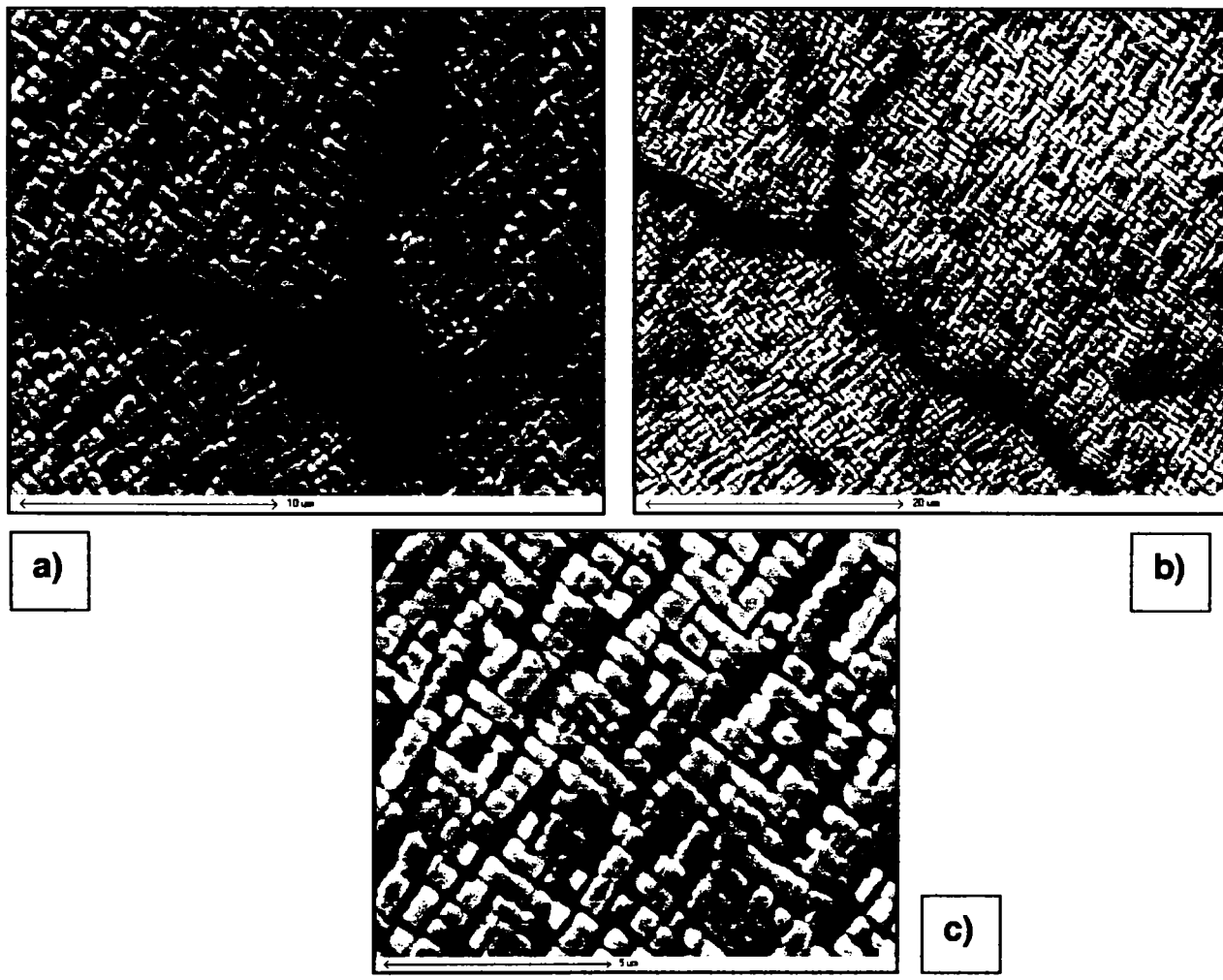


b)

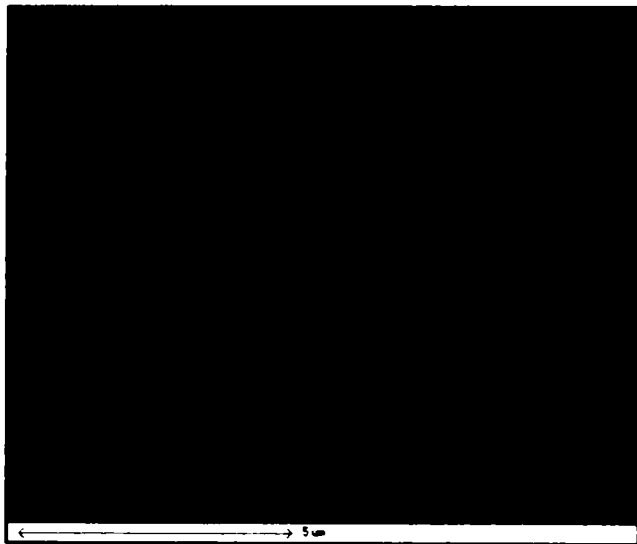
**Figura 4.9.** Soluția C, a) precipitate de fază  $\gamma'$ ; b) Descompunerea unei carburi de tipul MC



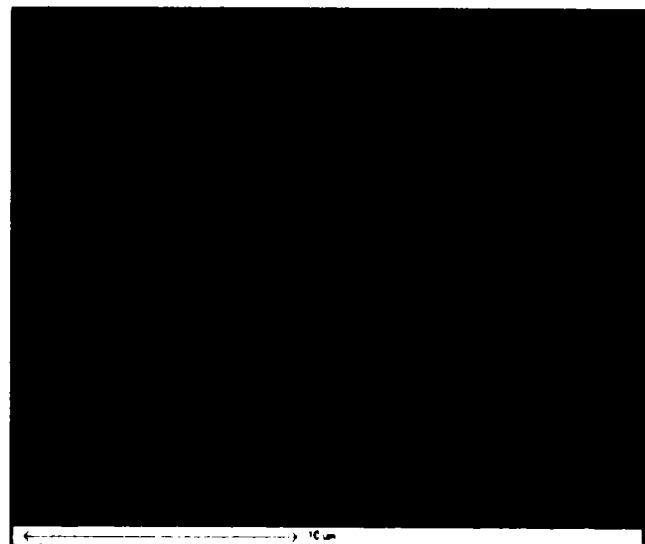
**Figura 4.10. Soluția D, a) Carbură de tipul  $M_{23}C_6$  pe graniță de grăunți b) precipitate de fază  $\gamma'$  și particule secundare**



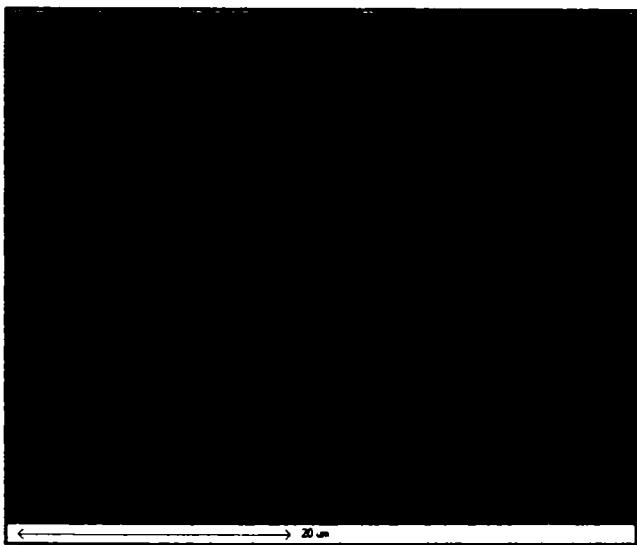
**Figura 4.11. Soluția E, a) Carbură de tipul  $M_{23}C_6$  pe graniță de grăunți b) intersecție de graniță de grăunți; c) precipitate de fază  $\gamma'$**



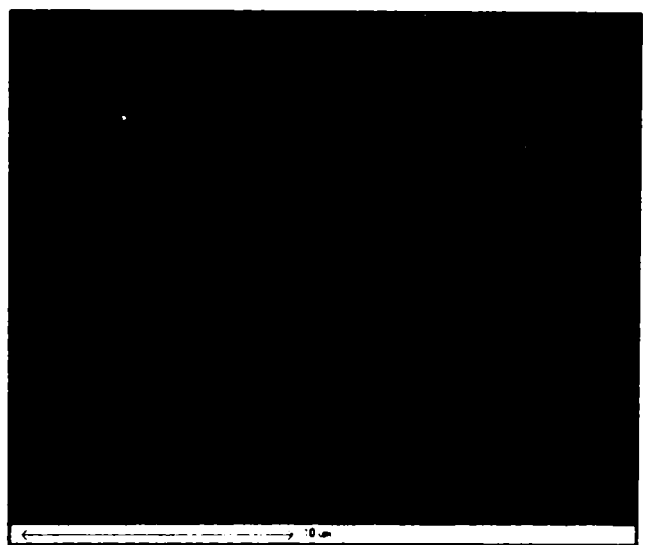
a)



b)



c)



d)

**Figura 4.12.** Soluția F, **a)** precipitate de fază  $\gamma'$ ; **b) c) d)** Descompunerea Carburilor de tipul MC



#### 4.4.7. Analiză termică diferențială

Analiza termică diferențială este o metodă analitică prin care se determină temperatura de început și de sfârșit de transformare de fază ca urmare a reacțiilor chimice atât endoterme cât și exoterme. [208]

Principiul se bazează pe măsurarea diferențelor de temperatură dintre o substanță (soluție metalică) necunoscută și o referință de material cunoscut.

Analiza termică diferențială a fost condusă pe un instrument NETZSCH STA409.

Eșantioanele au fost prelevate în formă cilindrică iar analizele s-au făcut în concordanță cu metodele standardizate și descrise în ASTM E914, ASTM E1131, ASTM E1868, lungi de  $\approx 5\text{mm}$  și cu diametrul de  $\approx 4\text{mm}$ .

Fiecare eșantion a fost analizat individual, parcurgând două cicluri de încălzire până la temperatura de topire și două cicluri de răcire până la solidificarea completă la temperatura mediului ambiant.

Analizorul a fost calibrat cu un etalon din platină, apoi axa de temperatură și celula constantă a aparatului au fost calibrate și liniarizate cu un eșantion din indiu. Toate materialele au fost analizate în același regim de lucru.

Rata ciclurilor de încălzire (endotermice) a fost de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  iar rata ciclurilor de răcire (exotermice) a fost de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Ciclurile au fost conduse în atmosferă de Argon.

Echipamentul de analiză termică diferențială a fost controlat de un computer cu ajutorul software-ului PROTEUS Versiunea 4.3.1-2004 cu ajutorul căruia s-au făcut măsurătorile și analiza valorilor determinate.

S-a urmărit ca toate transformările de fază ca urmare a reacțiilor chimice în stare solidă cât și cinetica lor care s-a produs în materialul studiat atât în timpul proceselor endotermice cât și în timpul celor exotermice.

Experimentele s-au executat în vacuum la  $\approx 10^{-2}$  Pa și atmosferă inertă de Argon pentru prevenirea defectelor de oxidare.

Variația temperaturilor a fost înregistrată cu termocuplă din Platină/Platină - 10Î Rhodiu.

Acuratețea citirii temperaturii a fost de  $\pm 0.1$  °C.

Răcirea eșantioanelor s-a făcut cu jet controlat de Heliu. Măsurătorile temperatură-transformare endo/exotermică s-au stocat în computer apoi graficele obținute s-au prelucrat și analizat informațiile necesare. Punctele de transformare de fază, punctele de topire și de recristalizare, trăgându-se concluzii asupra cineticii reacțiilor chimice ce se produc în soluțiile studiate funcție de compoziția chimică a lor.

Graficele extrase cu valorile parametrilor determinați sunt prezentate în **ANEXA 1**.

#### **4.4.8. Analiză termogravimetrică**

Este o metodă de analiză termică cantitativă a schimbărilor de masă ca o funcție de temperatură ce se produc în soluția analizată.

În soluțiile solide din aliajele metalice, variația în masă, este definită ca o variație a densității și volumului soluției.

$$D = \frac{m}{vol} \rightarrow m = f(D, vol) \quad (4.16)$$

Deoarece nu există procese de evaporare ori reacții de oxidare, schimbările reale ce au loc la nivelul soluției sunt variații de volum și densitate și cum masa este o funcție de volum și densitate, astfel se poate determina

cantitativ variația stabilității termice și a stabilității compoziționale a soluției prin măsurarea semnalului provenit de la gradul de schimbare de masă dată în procente. Mărime afișată pe curbele termogravimetrice prezentate în capitolul următor.

### Măsurarea semnalului

Dependența de temperatură:

$$m = m(T^0) \quad \text{sau} \quad m = m(T^0) - m_0 \quad (4.17)$$

Dependența de timp:

$$m = m(t) \quad \text{sau} \quad m = m(t) - m_0 \quad (4.18)$$

$m$  – masa eșantionului de soluție solidă analizată

$m_0$  – masa inițială

$T^0$  – temperatura

$t$  - timp

### Corectia

Măsurarea semnalului de masă se face de către o termo balanță incorporată asimetric .

Liniarizarea liniei de bază a termobalanței se face prin rularea în gol a aparatului în aceleași condiții de atmosferă inertă (Ar), domenii de temperatură, rate de încălzire și răcire, de unde rezultă semnalul  $m_g(T^0)$  care apoi se extrage din semnalul obținut în urma rulării experimentului, obținându-se semnalul real pentru fiecare soluție analizată.

$$m_{sr}(T^0) = m_s(T^0) - m_g(T^0) \quad (4.18)$$

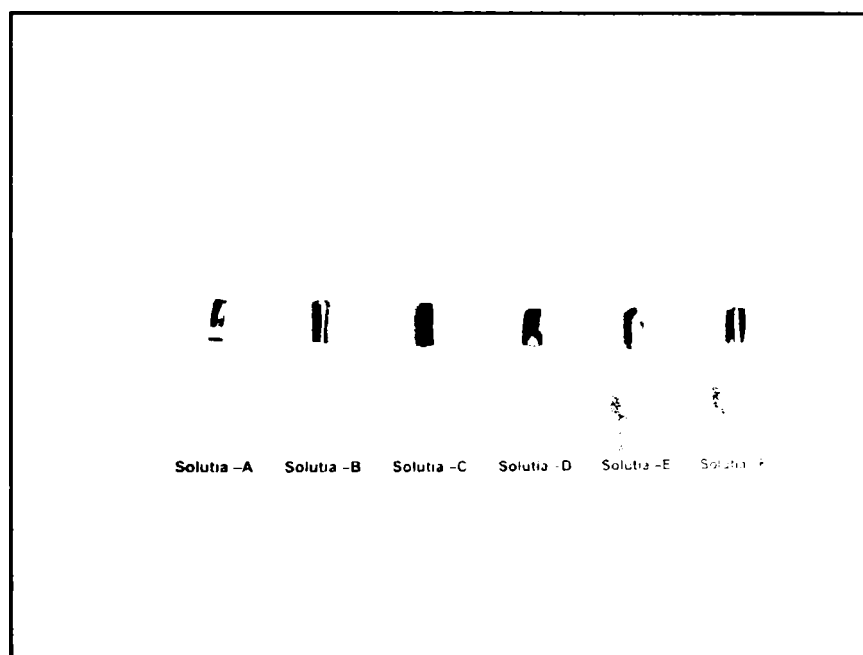
unde:  $m_{sr}$  – este semnalul real al soluției analizate

$m_s$  – este semnalul soluției

$m_g$  – este semnalul de mers în gol

Analizele termice diferențiale și termogravimetrice s-au făcut în concordanță cu următoarele standarde ASTM – E914; E1131; E794; E473; E794; E967. Calcularea semnalului standard s-a făcut pe cristal de safir în concordanță cu ASTM – E968, și E793, area peak-ului în  $\mu V/s/mg$  corespunde valorii sensibilității de extrapolare a temperaturii de onset (început de transformare de fază).

Graficele extrase cu valorile parametrilor determinați sunt prezentate în **ANEXA 1**.



**Figura 4.13.** Eșantioanele de material folosite la analiza termică diferențială și termogravimetrică

UNIV. "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA  
BIBLIOTECA CENTRALĂ

#### 4.4.9. Determinări sclerometrice de microduritate pe scara Vickers [52].

Măsurătorile de microduritate au fost determinate cu un instrument de producție ZVICK, iar măsurile au fost citite pe scara Vickers cu sarcină de 100 g cu vârful penetrator de diamant și profil piramidal.

Măsurătorile au fost conduse pe probele metalografice pregătite pentru microscopia optică.

Citirea mărimilor măsurate și apoi calcularea valorilor de microduritate s-a făcut automat de către software-ul Clemex CMT specializat. Calcularea mărimilor s-a făcut după relația standard în concordanță cu ASTM E384 și DIN/ISO 6507.

$$HV = \frac{L * 1.8544}{d^2} \quad (4.19)$$

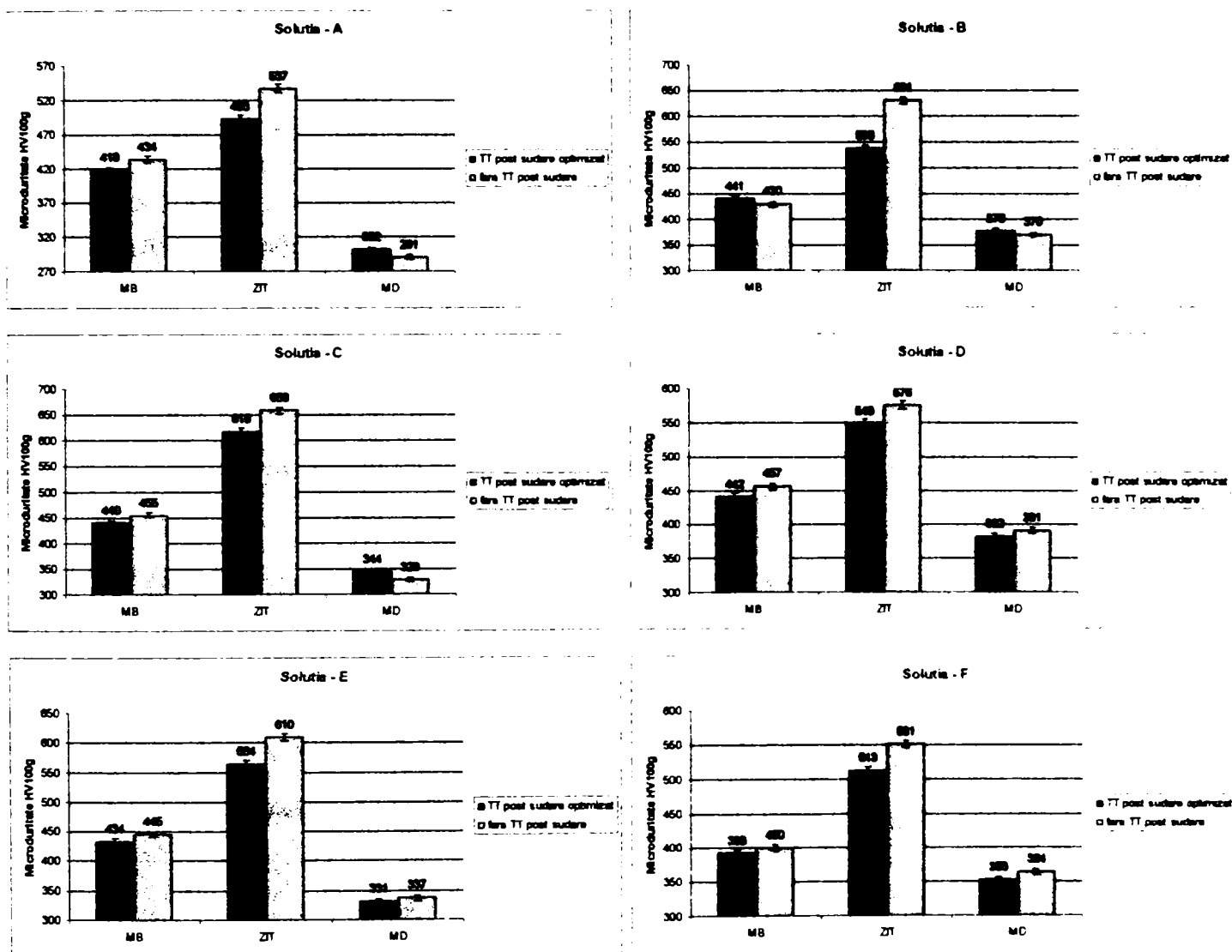
unde: L – sarcina în kg;

d- media diagonalelor (mm)

Media a cinci puncte măsurate a valorilor microdurităților în situațiile cu și fără tratament termic post sudare în materialul de bază, zona influențată termic și în materialul depus al fiecărei soluții solide explorate, sunt prezentate în **tabelul 4.6.** și sunt reprezentate grafic **figurile 4.14.** care urmează:

**Tabelul 4.6.** Media valorilor microdurității pe soluțiile fără și cu tratament termic post sudare optimal.

	Starea soluției	Valoarea Medie a trei măsurători de microduritate HV <sub>100</sub>		
		MB	ZIT	MD
<b>Soluția - A</b>	TT post sudare optimal	418	493	302
	fara TT post sudare	434	537	291
<b>Soluția - B</b>	TT post sudare optimal	441	538	378
	fara TT post sudare	430	631	370
<b>Soluția - C</b>	TT post sudare optimal	440	618	344
	fara TT post sudare	455	658	329
<b>Soluția - D</b>	TT post sudare optimal	442	549	382
	fara TT post sudare	457	576	391
<b>Soluția - E</b>	TT post sudare optimal	434	564	331
	fara TT post sudare	445	610	337
<b>Soluția - F</b>	TT post sudare optimal	393	513	353
	fara TT post sudare	400	551	364



**Figura 4.14.** Variația microdurității pe soluțiile cu tratament termic post sudare optimal și fără.

Refacerea microdurității în ZIT ca urmare a aplicării tratamentelor termice post sudare optimale sa produs în proporții semnificative, de asemenea în materialul de bază ne afectat la sudare dar expus tratamentului termic a dus la o scădere total ne semnificativă a microdurității în soluțiile A, C, D, E și F iar la soluția B sa produs o creștere a acesteia.

Această variație poate fi corelată cu diferența compozițională dintre soluția B care în care nu există molibden și celelalte soluții în care molibdenul se află în proporții considerabile. Este știut faptul că molibdenul influențează solubilitatea soluției funcție de proporția în care se află, ceea ce implicit influențează cinetica transformărilor de fază în stare solidă, astfel că variația microdurității pentru fiecare soluție are următoarele proporții:

**Soluția A** refacerea în ZIT sa produs în proporție de 42% iar scăderea în materialul de bază sa produs cu 1,4%.

**Soluția B** refacerea în ZIT sa produs în proporție de 48% iar creșterea în materialul de bază sa produs cu 3%.

**Soluția C** refacerea în ZIT sa produs în proporție de 20% iar scăderea în materialul de bază sa produs cu 3%.

**Soluția D** refacerea în ZIT sa produs în proporție de 23% iar scăderea în materialul de bază sa produs cu 3%.

**Soluția E** refacerea în ZIT sa produs în proporție de 28% iar scăderea în materialul de bază sa produs cu 2,5%.

**Soluția F** refacerea în ZIT sa produs în proporție de 25% iar scăderea în materialul de bază sa produs cu 1,75%.

#### **4.4.10. Tratamente termice post sudare.**

Pentru dezvoltarea tratamentelor termice s-a folosit un cuptor electric mic cu elemente de încălzire din  $\text{MoSi}_2$  (bisiliciura de molibden), care poate opera atât în aer cât și în atmosferă de gaz inert.



Cuptorul electric a fost controlat de un aparat digital numit controler programabil care a ținut sub supraveghere parametrii timp , temperatură de expunere la un domeniu de înaltă precizie de  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  iar citirea termocuplelor folosite de tipurile K și S cu o precizie de  $0.03^{\circ}\text{C}$ , stabilitatea termică a aparatului a fost de  $\pm 0.04^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.5. Concluzii

Din expunerea condițiilor de calitate a ZIT-ului de la depunerile sudate, a programului experimental urmat și a rezultatelor experimentale obținute se pot conchide următoarele:

- Repetarea determinărilor prin analiză termică diferențială, asupra domeniilor de temperatură a transformărilor de fază, au arătat o consistență și o repetabilitate a mărimilor măsurate.
- În timpul determinărilor de laborator trebuie oferită o atenție mare atât parametrilor de operare a instrumentului cât și a calibrării sale pentru a reduce la minimum potențialele efecte cinetice. Astfel este posibil a se obține valori foarte apropiate de cele care reprezintă echilibru termodinamic. Sub acest aspect este de recomandat valori ale ratelor de încălzire /răcire relativ mici.
- Criteriile de evaluare a condițiilor de calitate a ZIT-ului, (deocamdată inexistente) ar pute fi formulate pe baza refacerii factorilor morfologici microstructurali (fracția volumică, mărimea, distribuția și forma precipitatelor de fază  $\gamma'$ ) din ZIT.

- Măsurătorile de microduritate pe scara HV100 ca examinări nedistructive pot fi utilizate cu bune rezultate a gradului de refacere a factorilor morfologici microstructurali în ZIT.
- Din corelarea analizei de imagine a factorilor morfologici cu variația microdurității este relevat faptul că exponentul microdurității este afectat de către existența particulelor secundare de fază  $\gamma'$  și a fracției volumice a particulelor primare de fază.

## CAPITOLUL -V-

### ANALIZA ȘI INTERPRETAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

#### 5.1. Analiza și Interpretarea Rezultatelor de analiză termică diferențială

Puține date experimentale au fost publicate cu privire la temperaturile transformărilor de fază și cinetica reacțiilor chimice ce se produc în timpul proceselor endoterme și exoterme pe superaliaje cu baza Ni în general. În acelaș timp autorul a constatat o lipsă totală a unor asemenea date experimentale pe soluțiile solide terțiare cu bază Ni-Cr-Co, cu ajutorul cărora să se poată identifica cu precizie temperaturile transformărilor de fază.

Cu privire la temperaturile de formare a precipitatelor de fază  $\gamma'$  cât și a disoluției complete, în literatura științifică deschisă nu se găsesc astfel de rezultate experimentale pentru soluțiile terțiare cu bază Ni-Cr-Co.

Pentru a înțelege dezvoltarea și evoluția microstructurală în zona afectată termic la sudare este necesar a se determina temperaturile și domeniile lor în care se produc transformările de fază.

Transformările de fază, cinetica lor și temperaturile de disoluție completă prezentate în această secțiune au fost determinate pe un aparat de tipul Netzsch STA 409 prezentat anterior în capitolul 4.

Scopul experimentelor conduse și a căror rezultate sunt analizate în acest capitol a fost să ofere un studiu detaliat pe transformările de fază și cinetica reacțiilor chimice ce au loc în soluțiile solide explorate în teză, atât în timpul proceselor de reacție endoterme cât și a celor exoterme.

Analiza rezultatelor experimentale pe curbele transformărilor de fază a dus la identificarea punctelor de temperatură la care se activează începutul transformării de fază în stare solidă ca urmare a reacțiilor chimice endoterme. De asemenea s-a determinat domeniul de temperaturi cu punctele de început și sfârșit de transformări de fază cât și punctul de maxim a reacției. Apoi sa calculat domeniul de temperaturi în care au loc reacțiile de dizoluție și recristalizare completă a soluțiilor terțiare studiate. Toate aceste rezultatele experimentale obținute sunt centralizate și prezentate în formă grafică iar valorile numerice determinate prin măsurare și cele calculate sunt prezentate tabelar în conținutul de la **ANEXA 1**.

Au fost alese rate de încălzire și răcire cât mai mici pentru a minimiza cât mai mult posibil efectele cinetice asociate cu procesele de transformare de fază și dizoluția fazei  $\gamma'$ .

Analiza s-a făcut cu două cicluri termice consecutive care au generat producerea reacțiilor endoterme și exoterme, fiind posibilă urmărirea histerezei termice dintre procesele de transformare ce se produc la topire și solidificare. Diferențele măsurate prin histereza termică nu indică salturi semnificativ de mari. Pe curba generată de reacția endotermă a primului ciclu (la topire) arată existența unei duble transformări în vecinătatea domeniului temperaturilor de dizolvare a fazei  $\gamma'$ , la al doilea ciclu termic apare numai o singură transformare. Această diferență sugerează producerea unei omogenități a microstructurii. De asemenea efectul morfologic a fazelor constituente concurează cu o anumită probabilitate la apariția acestei diferențe.

Analizele metalografice au arătat în loc de o creștere uniform distribuită a precipitatelor de fază  $\gamma'$  un anumit grad de disproporționalitate. Curbele de solidificare (recristalizare) generate de reacțiile exoterme de la ciclul al doilea sunt aproape identice.

Este de așteptat ca după omogenizare și o rearanjare a dispersiei inițiale a precipitatelor de fază  $\gamma'$  prin punerea în soluție, în timpul reprecipitarii pe curbele de răcire să apară o mai bună distribuție a mărimii precipitatelor de fază  $\gamma'$ .

Aceasta ar putea conduce la un singur peak de temperaturi de transformare.

Aceste rezultate experimentale sugereaza:

- că dispersia inițială a precipitatelor de fază  $\gamma'$  poate avea un profund efect asupra cineticii disoluției fazei  $\gamma'$  și în aparență asupra temperaturii de dizolvare a fazei  $\gamma$ .
- punctele de început de transformare a precipitatelor de fază  $\gamma'$ , sunt deplasate este de presupus datorită barierelor energetice de nucleație.

Implicațiile dinamice în măsurătorile temperaturilor de disoluție a fazei  $\gamma'$  devin aparente, la diferențele ce apar între curbele a doua cicluri la răcire.

Nu se cunoaște dinamica acestor diferențe în cazul folosirii unor rate diferite de încălzire și răcire. Este de presupus o anumită variație a domeniilor de temperatură de transformare de fază.

- în aceste condiții s-a ajuns la decizia ca valoarea ratei de încălzire sa fie de 10 °C/min iar rata ciclurilor de răcire să fie de 20 °C/min.

#### **5.1.1. Transformări de fază în timpul reacțiilor endoterme**

Analiza curbelor obținute ca urmare a proceselor endoterme a dus la identificarea punctelor de început și de sfârșit, a domeniilor de temperaturi în care au loc reacțiile de transformare de fază în stare solidă cât și cinetica diluției până la formarea fazei liquidus completă.

#### **5.1.2. Transformări de fază în timpul reacțiilor exoterme**

Analiza curbelor obținute ca urmare a proceselor exoterme a dus la identificarea punctelor de reformare a fazei solidus cât și începutul și sfârșitul

domeniilor de temperaturi în care au loc reacțiile exoterme reversibile de transformare de fază în stare solidă ca procese de recristalizare.

Transformările polimorfe au loc în funcție de temperatură, acestea diferă în funcție și de nivelul de solubilitate a elementelor chimice din soluție.

Capacitatea solubilității soluției solide diferă de mărimea spațiilor interstițiale ale rețelei cristaline, măbind sau scăzând astfel nivelul de dizolvare al atomilor străini interstițiali. Toate aceste mărimi au fost quantificate prin valorile măsurate ale domeniilor și punctelor de temperatură la care s-au produs transformările de fază.

Reformarea fazelor au loc în timpul reacțiilor exoterme, cel mai larg domeniu de temperatură în care fazele primare și secundare recristalizează este întâlnit la soluția B, 251.8°C pentru primul ciclu termic și 157.4°C pentru cel de-al doilea. Cele mai mici domenii de temperatură în care se produc recristalizările au fost întâlnite la soluția D 61.0°C pentru primul ciclu și respectiv 51.6°C pentru cel de-al doilea. Ese de așteptat ca în concordanță cu întinderea domeniului temperaturilor de recristalizare să scadă și valorile ratelor de refacere a factorilor morfologici microstructurali. Pentru un domeniu de temperaturi restrâns se poate presupune că ratele de refacere sunt mari.

## **5.2. Analiza și Interpretarea Rezultatelor de analiză termogravimetrică**

Analiza curbelor obținute experimental au pus în evidență atât punctele de temperatură la care începe producerea modificărilor de volum și densitate ale soluției, cât și proporția variației acestora în procente la un punct de temperatură ales valoare notată cu termenul  $\Delta_{vd}$ .

Mărimea ce definește schimbările de volum și densitate este definită din punct de vedere al măsurătorilor determinate prin termogravimetrie ca variație sau schimbare în masă a soluției în funcție de temperatură.

Schimbarea în densitate și volum a soluției în timpul proceselor ciclice endo și exoterme se produce pe întreg domeniul de temperatură în care au loc transformările de fază. S-a observat că la soluțiile A, B, C, și D valorile lui  $\Delta_{vd}$  sunt pozitive în timpul

reacțiilor endoterme și cu valori negative în timpul reacțiilor exoterme atât în timpul primului ciclu termic cât și după cel de-al doilea ciclu. În cazul soluțiilor E și F valorile lui  $\Delta_v$  sunt pozitive numai pe parcursul primului ciclu termic și în timpul reacției endoterme. Atât în timpul reacției exoterme de pe parcursul primului ciclu și în timpul reacțiilor endo și exo terme din timpul celui de-al doilea ciclu termic valorile lui  $\Delta_v$  sunt negative. Cel mai larg domeniu de temperatură în care se produc schimbările de volum și densitate a fost determinat la soluția D cu o valoare de 671.7°C, iar cel mai scurt domeniu de temperatură este la soluția E cu o valoare de 237.0 °C.

Transformările de fază sunt acompaniate de schimbări în densitate și volum, ceea ce arată că factorul de împachetare și aranjare atomică a rețelei cristaline a microconstituenților diferă pentru fiecare soluție în parte.

De asemenea și gradientul de variație al schimbării densității și volumului diferă pentru fiecare soluție ceea ce arată că diferă nivelul energiei libere disponibile pentru producerea reacțiilor chimice de dizoluție și precipitare.

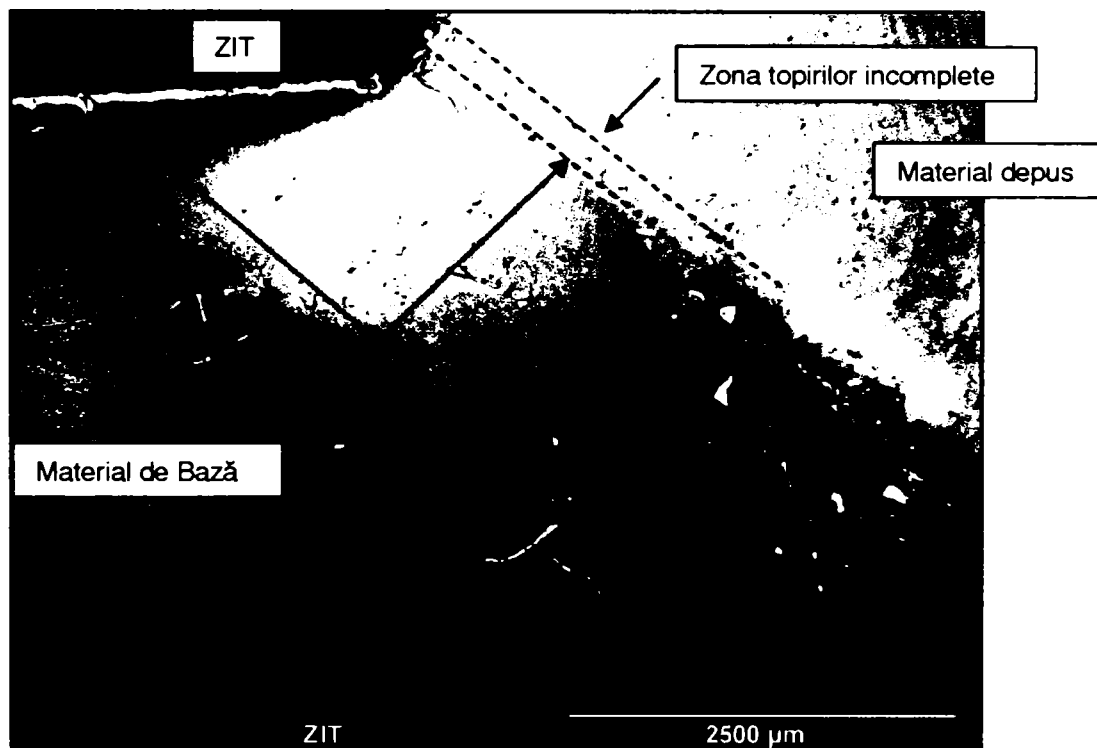
Punctele de inflexiune de pe curbe sunt puncte de tranziție reversibilă ce corespund cu punctele de temperatură în care începe tranziția unei faze din stare solidă în stare lichidă și invers. Starea intermediară de înmuiere ori plastifiere este însoțită de modificarea în volum și densitate a soluției solide timp în care are loc o schimbare a energiei libere din soluție. Sau altfel spus în aceste puncte de inflexiune se schimbă condițiile de echilibru termic definit de minimul energiei libere totale a soluției și care este determinată de potențialul chimic concentrațional local, rezultând înmuierea soluției matricei de bază.

La soluția A apare un punct de inflexiune la temperatura de 985.1°C în timpul primului ciclu termic al procesului endoterm, punctele de inflexiune de pe curbele termogravimetrice relevă că la acea temperatură se produce o transformare bruscă de fază prin înmuiere a soluției solide. Această situație a fost semnalată numai în cazul soluției A.

### 5.3. Analiza și interpretarea morfologiei microstructurale a ZIT-ului.

Zona afectată termic la sudare este caracterizată printr-o dizoluție incompletă a precipitatelor de fază  $\gamma'$  proces care se desfășoară în adâncimea materialului în funcție de energia termică introdusă de procesul de sudare. Pentru cazul luat în studiu, de pe suprafața de capăt periferică a paletelor, adâncimea în interiorul materialului de bază până la care precipitatele de fază  $\gamma'$  sunt dizolvate ajunge pînă la 2 ... 3 mm de la zona topirilor incomplete după cum se poate vede în **Figura 5.1**.

Morfologia microstructurală a precipitatelor de fază  $\gamma'$  din ZIT este modificată fundamental așa după cum se poate vedea și în figurile prezentate la capitolul 8.4.



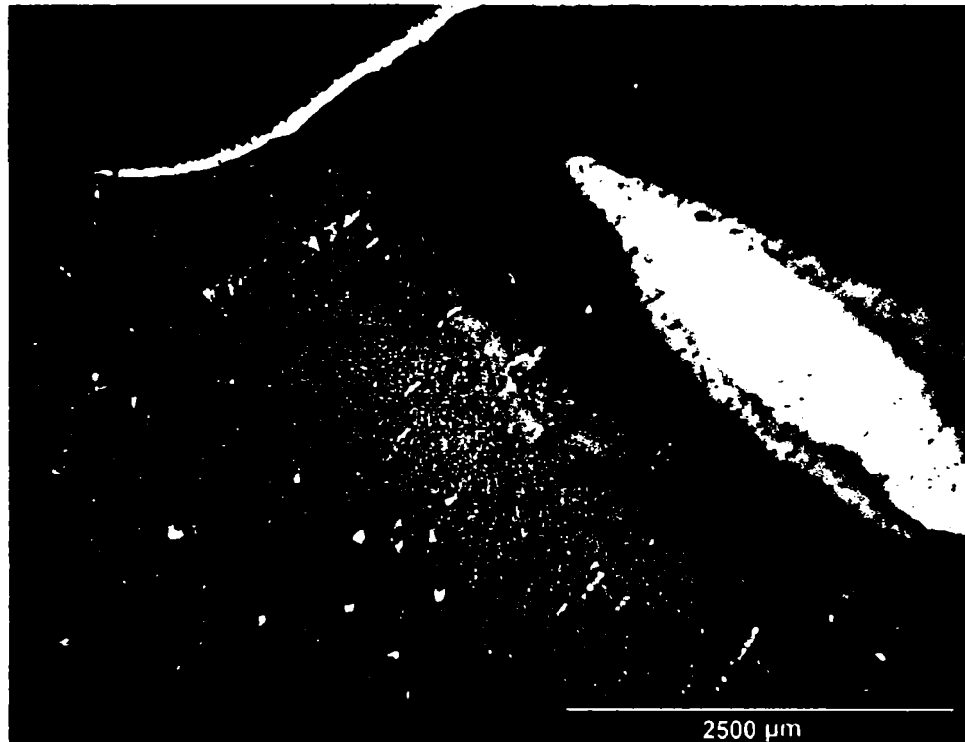
**Figura 5.1.** Zona afectată termic la sudare înainte de aplicarea TT post sudare

Se poate observa că atât fracția volumică, forma, mărimea cât și apariția de particule secundare ale fazei  $\gamma'$  diferă de la soluție la soluție, fapt ce este pus pe diferența chimic compozițională a fiecărei soluții care are un potențialul diferit a



energiei libere a soluției, astfel influențând prin diferența de compoziție chimică constanta cineticii reacțiilor de dizoluție.

Microanalizele chimice conduse pe spectrometrul de tip (EDS) a microscopului electronic arată o diferență locală din punct de vedere chimic compozițional de la soluție la soluție, ceea ce sugerează că diferențele morfologice ce apar în ZIT sunt o funcție a factorului compozițional.



**Figura 5.2.** ZIT cu fracția volumică refăcută într-o proporție semnificativă, după aplicarea tratamentelor termice post sudare

Astfel că se poate afirma că atât potențialul chimic concentrațional general a fiecărei soluții, cât și potențialul chimic concentrațional local generat de starea turnată a soluției (la care neomogenitatea chimică pe bază segregacionistă este foarte accentuată) este factorul dominant a modificărilor morfologice microstructurale în ZIT.

Acest factor schimbă condițiile de echilibru termic definit de minimul energiei libere locale a soluției influențând factorii morfologici microstructurali în mod preferențial.

## Starea factorilor morfologici microstructurali în ZIT.

Se poate observa că în urma dizolvării ca urmare a procesului de sudare fracția volumică scade până la 4 %, în soluția D, mărimea precipitatelor de fază  $\gamma'$  scad în dimensiune până la 194 nm pentru soluția B.

Datorită vitezei de răcire mare, în particulele de fază  $\gamma'$  la care au rămas nedizolvate apar efecte ale contracțiilor volumice care la interfața lor cu soluția solidă a matricei de fază  $\gamma$  produc dislocații în jurul particulelor.

Datorită dizolvării parțiale a precipitatelor de fază  $\gamma'$  mărimea lor se reduce cu până la 50% transformându-se într-o distribuție unimodală proces care s-ar putea numi degenerare a particulelor primare de fază  $\gamma'$ . Forma acestor particule degenerate este iregulată cu forme sferice, alungite cu tentă elipsoidală sau chiar piramidală, ori alte forme geometrice ce pot fi înscrise între forma sferoidală și cuboidală.

Fracția volumică se reduce dramatic într-un domeniu cuprins de la 4.05% la soluția C și până la 14.22% la soluția B.

Mărimea precipitatelor primare de fază  $\gamma'$  nedizolvate sunt cuprinse în domeniul 194nm la soluția B la 470 nm la soluția A.

Rezultatele măsurătorilor determinate pe ZIT-ul ne expus tratamentelor termice post sudare pentru fiecare soluție sunt arătate în **tabelul 5.1**. iar rezultatele măsurătorilor obținute de pe eșantioanele expuse tratamentelor termice post sudare sunt prezentate în tabelele de la **ANEXA 3**.

S-a observat că la soluțiile A,D, și F încep să apară particule secundare de fază  $\gamma'$  de dimensiuni foarte mici de până la maximum 30 nm, care datorită dimensiunilor lor pot fi numite stări embrionare ale particulelor primare de fază  $\gamma'$ . Aceste particule în stare embrionară sunt grupate în jurul particulelor primare de fază  $\gamma'$ .

La soluția E stările embrionare apar sub formă de colonii independente de particule de fază  $\gamma'$ , mărimea medie a coloniei este de până la 150 nm.

În analiza factorilor morfologici microstructurali din ZIT am conceput următoarele convenții, datorită faptului că nu am întâlnit în literatura de specialitate definirea tuturor constituenților am considerat particulele de fază  $\gamma'$  ca având două stări inițiale anume:

-starea secundară a particulei de fază  $\gamma'$  (singura de altfel consacrată în literatura de specialitate) cuprinsă între 50 nm până la 100 nm, numite particule secundare de fază  $\gamma'$ .

-starea embrionară.

Datorită faptului că deși particulele cu dimensiunea de sub 50nm sunt greu de observat, în literatura de specialitate nu le-am întâlnit ca fiind considerate ca și entități separate (ca particule cu dimensiuni mai mici) aceste fiind considerate ca făcând parte din soluția solidă a matricei de fază  $\gamma$ .

Explorările mele de microanaliză chimică la mărimi de peste 40000 de ori arată că aceste particule identificate după compoziție cât și după forma geometrică globulară care este conturată în mod foarte clar, chiar dacă ele sunt grupate în colonii care se pierd treptat în masa matricei, ele pot fi considerate încă din aceasta stare ca entități distincte de soluția matricei de fază  $\gamma$ .

Deși nu se poate vorbi încă de o cunoaștere a influenței lor asupra proprietăților fizico mecanice a soluției la scara macro, autorul, consideră aceste particule în analiza morfologica a micristructurii ZIT-ului, datorită faptului că existența lor poate fi asociată cu un potențial germinativ întrerupt, de formare de noi particule de fază  $\gamma'$ .

La acest nivel de marime (embrionar) existând ca entități separate (de particule) energia de suprafață a acestora este suficientă pentru a se iniția fenomenul de coalescență dintre ele, formând astfel noi particulelor secundare de fază  $\gamma'$ .

**Tabelul 5.1.** Mărimile parametrilor morfologici microstructurali în ZIT-ul ne expus tratamentelor termice post sudare determinate experimental.

<b>Soluția</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
Fv a particolelor de fază $\gamma'$ (%)	7.34	14.22	4.78	4.05	7.64	5.92
M a particolelor primare de fază $\gamma'$ (nm)	470	194	400	285	264	332
Fv a matricei de fază $\gamma'$ (%)	80.91	85.78	95.22	93.08	89.24	91.08
Fv a stării embrionare de fază $\gamma'$ (%)	11.75	fără stare embrionară	fără stare embrionară	2.87	3.12	3
Forma geometrică dominantă a particolelor primare de fază $\gamma'$ ne dizolvate	Sferică-neregulat elipsoid	sferică	sferică-neregulat	Sferică-neregulat elipsoid	sferică-neregulat	Sferică-neregulat elipsoid

Convenție

Fv – fracție volumică în (%);

M – mărime a particolelor în (nm)

#### 5.4. Analiza și interpretarea răspunsului microstructurii în ZIT și a evoluției morfologice ca urmare aplicării tratamentelor termice post sudare.

Rezultatele analizei de imagine și a măsurătorilor topologice ale evoluției a factorilor morfologici microstructurali din ZIT (mărimea și fracția volumică a precipitatelor de fază  $\gamma'$ ) pentru toate combinațiile stabilite în matricea experimentului factorial complet sunt considerate ca fiind valorile măsurate ale funcției obiectiv, acestea sunt prezentate tabelar în **ANEXA 2**.

Sa analizat mărimile acestor valori, identificându-se planul optimal al factorilor de influență timp-temperatură de expunere după criteriul refacerii maxime a factorilor morfologici microstructurali din ZIT.

Combinăția factorilor de influență după criteriul refacerii maxime a factorilor morfologici microstructurali din ZIT ca funcție obiectiv a coincis cu planul optimal definit pe baza măsurătorilor sclerometrice de microduritate.

Pentru caracterizarea transformărilor de fază ce au loc la temperaturi înalte în ZIT-ul soluțiilor superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co, măsurătorile topologice determinate pe baza analizei imaginii au fost cu succes utilizate la determinarea ratelor de creștere și refacere a precipitatelor de fază  $\gamma'$ , a mărimii precipitatelor cât și a fracțiilor volumice. Analizarea, caracterizarea și estimarea factorilor morfologici s-au făcut pe imagini cu ordinul de mărire de 10000x și 40000x.

Proprietățile mecanice ale superaliajelor Ni-Cr-Co întărite cu precipitate primare de fază  $\gamma'$ , depind de următorii factori:

Factorii principali:

- a) Frația volumică de fază  $\gamma'$ ;
- b) forma, mărimea, distribuția și spațiul dintre particulele precipitate;

Factorii secundari:

- a) deformarea legăturii datorită defectelor de rețea dintre fazele  $\gamma$  și  $\gamma'$ ;
- b) carburile de tipul  $M_{23}C_6$  pe granița de grăunți;
- c) formarea și dizolvarea danturării cu particule de carburi de-a lungul granițelor de grăunți;
- d) (mărimea grăunților);

Mărimea de grăunți nu contribuie semnificativ la fenomenul de întărire general al microstructurii, acest factor poate să prezinte un dezavantaj pentru proprietățile mecanice atunci când grăunții au dimensiuni exagerat de mari, de ordinul milimetrilor.

Analiza microstructurală și a transformărilor de fază, atât în materialul de bază cât și în ZIT arată că granițele de grăunți s-au păstrat intacte cât și danturarea lor cu particulele de carburi de tipul  $M_{23}C_6$ , în forma inițială de dinaintea aplicării tratamentelor post sudare.

Superaliajele studiate în stare turnată au în general grăunți de mărime grobiană (foarte mari ca dimensiune putând ajunge până la chiar 10 mm).

O dată cu creșterea mărimii de grăunți sa observat că formarea carburilor de tipul  $M_{23}C_6$  se face de la particule grobiene la forme continue de film (pelicule de carburi) aceste carburi în forme peliculare (de film) crescute de-a lungul granițelor de grăunți sunt foarte dăunătoare proprietăților de oboseală, ductilitate și de impact ale superaliajelor.

Este cunoscut faptul că , prezența unor carburi de-a lungul granițelor de grăunți oferă un echilibru între întărirea intragranulară și consolidarea granițelor de grăunți.

Granițele de grăunți controlează indirect extinderea precipitării carburilor  $M_{23}C_6$  de-a lungul lor. Zona graniței de grăunți este propice pentru formarea de precipitate.

Danturarea cu carburi a granițelor de grăunți duce la împiedicarea alunecărilor de grăunți care la rândul lor duc la o deformare intragranulară.

Un impact direct asupra acestui proces de danturare este procesul de sudare, care include un potrivit tratament termic înainte de sudare care produce o danturare a granițelor de grăunți în metalul de bază. De aceea inițierea fisurilor în zona afectată termic este inhibată.

Rezultatele experimentale în [1], [2], [3], [4], [5], și [6] arată că pe soluțiile studiate, mărimea particulelor și densitatea lor crește pe granița de grăunți odată cu scăderea ratei de răcire. Rata de răcire scade cu creșterea temperaturii tratamentului termic de preîncălzire și a timpului de menținere dinainte de procesul de sudare. Datorită faptului că temperatura de dizolvare a particulelor  $\gamma'$  care este mai mare decât cea pentru dizolvarea carburilor de tipul MC și  $M_{23}C_6$  în ZIT nu au fost întâlnite particule de carburi.

În timpul tratamentelor termice post sudare de refacere a precipitatelor de fază, sa putut observa dezvoltarea unei danturări cu particule grosolane de carburi de tipul  $M_{23}C_6$  datorită unor precipitări celulare a acestor particule de asemenea și o creștere grobiană a particulelor  $\gamma'$  de-a lungul granițelor de grăunți din zonele limitrofe ZIT-ului.

Se poate postula ipoteza cum că eventualele procese de danturare a granițelor de grăunți cu precipitate de carburi este specific condițiilor de graniță. O astfel de dezvoltare a danturării în timpul tratamentelor post sudare s-ar putea pune pe seama procesului de creștere grobiană a particulelor  $\gamma'$  în jurul granițelor de grăunți și a mărimii critice a particulelor  $\gamma'$  de la graniță, care teoretic poate fi mai mare decât grosimea graniței.

Există o teorie conform căreia particulele de fază  $\gamma'$  adiacente graniței de grăunți pot juca rol de pivot în procesul de migrare a granițelor de grăunți care prin mișcările lor duc la rotunjirea muchiilor ascuțite și a colțurilor, a particulelor de fază  $\gamma'$  [25].

O teorie care se află în opoziție cu cea de mai sus este aceea emisă de către cercetătorii Koul și Castillo [87] și care sugerează că nu este posibil ca o graniță de grăunți să migreze între particulele de fază  $\gamma'$  considerând timpul și temperatura o dependență a mărimii grăunților. Mărimea grăunților este stabilită de temperatura tratamentului de punere în soluție, dar este posibil pentru ca granițele de grăunți să migreze la o temperatură mică atunci când timpul este suficient de lung, de ordinul câtorva ore.

Koul și Castillo [26] au găsit că pentru soluțiile solide superaliajele cu bază Ni, timpul consumat la o temperatură dată este mult prea scurt să influențeze migrarea granitelor de grăunți în aceste materiale. Ei sugerează că fazele  $\gamma'$  nuclează pe o singură parte a graniței dintre grăunți ca urmare a scăderii temperaturii spre limita inferioară a domeniului în care se produce precipitarea.

Observațiile mele arată că pe soluțiile studiate cu baza Ni-Cr-Co în raport cu cele două teorii de mai sus formulate pe soluțiile cu baza Ni, datorită prezenței deja pe granița de grăunți a câtorva particule de fază  $\gamma'$  este ușor de acomodat apariția unei noi nucleații și formarea unei noi particule de fază  $\gamma'$  de-a lungul graniței de grăunți, ceea ce mă face să cred că nu sunt suficiente dovezi de a afirma existența unei mișcări de pivotare a granițelor de grăunți în jurul unor precipitate de fază.

De asemenea la interfața dintre particule și granița de grăunți este ușor de intuit ori acceptat apariția unei tensiuni de solicitare a cărei diferență de energie produsă conduce la forțe care pun în mișcare particulele de fază  $\gamma'$  de-a lungul granițelor de grăunți. Iar această posibilă mișcare a precipitatelor de fază  $\gamma'$  să se producă în direcția opusă liniei de tensiune a graniței până când precipitatele sunt oprite, aceste forțe și mișcări contribuie la danturarea granițelor de grăunți cu particule de fază  $\gamma'$ .

Spre deosebire de soluțiile cu bază Ni unde apar așa numitele zonele libere de precipitate, în cazul celor cu baza Ni-Cr-Co observațiile mele nu arată existența unor asemenea zone libere în matricea soluției a materialului de bază și mai cu seamă în regiunile afectate de tratamentele termice post sudare.

Deși soluțiile cu baza Ni-Cr-Co, conferă o comportare complexă în medii de temperaturi înalte și au o fracție volumică relativ mare, ele totuși nu arată efecte semnificative guvernate de zonele libere de precipitate, probabil, deoarece ele sunt soluții cu o înaltă saturație de elemente formatoare ale precipitatelor de fază  $\gamma'$ , după cum se poate vedea și din microanalizele chimice de la capitolul 4.



Apariția și formarea precipitatelor bogate în Cr (de-a lungul granițelor de grăunți sunt carburile de tipul  $M_{23}C_6$ ), care duc la sărăcirea în acest element a zonelor adiacente precipitatelor. Ca rezultat solubilitatea Al și Ti crește astfel că particulele secundare de fază  $\gamma'$  nu precipită în afara acestei regiuni și astfel se formează o zonă lângă granița de grăunți care conține numai particule grobiene din precipitate de fază  $\gamma'$ .

### **Analizarea, caracterizarea și estimarea refacerii fracției volumice a particulelor de fază $\gamma'$ în ZIT, ca urmare a reacțiilor de precipitare activate de către aplicarea tratamentelor termice post sudare.**

Microstructura soluției solide a ZIT-ului conține particule degenerate de fază  $\gamma'$  de diferite forme (globulare ori alungite). Ca urmare a aplicării tratamentelor termice post sudare, procesul de refacere a precipitatelor de fază  $\gamma'$  în ZIT diferă de la soluție la soluție. Acest fapt este legat în mod direct de diferențele compoziției chimice care definește potențial chimic al soluției și de aici o influență pronunțată asupra cineticii transformărilor de fază fapt arătat și demonstrat de rezultatele experimentale atât ale analizei termice diferențiale cât și a variației energiilor calculate ale activării procesului de difuzie.

### **Soluția A**

Particulele de fază  $\gamma'$  din ZIT prezintă forme diferite, cu media mărimii de 470nm, iar fracția volumică de 7,34%. Starea embrionară a fazei ajunge într-o proporție de 11,75% iar soluția matricei de 80.91% . După aplicarea TT post sudare sau produs următoarele evoluții la 750°C/4h precipitatele de fază arată o tendință de grupare, cu o creștere a mărimii la 623 nm și cu o Fv de 12,88%. La TT de 850°C/8h precipitatele sunt foarte clar grupate cu o fracție volumică de 22,73%. La 980°C/16h se pot observa apariția precipitatelor secundare de fază  $\gamma'$  cu mărimea de 117nm înconjurate de stări embrionare cu FV de 23,74%. Particulele primare ating mărimea

de 712nm, cu Fv de 31,83%, matricea soluției are Fv de 44,43%. La 1100°C/24h precipitatele primare de fază ajung la maturitate cu o mărime de 688nm și cu Fv de 47,82% acestea sunt înconjurate de particule secundare cu mărimea de 147nm și cu Fv de 12,52%, iar Fv a matricei de 39,66%.

### **Soluția B**

Particulele de fază  $\gamma'$  din ZIT prezintă forme globulare, cu media mărimii de 194nm, iar fracția volumică de 14,22%, matricea are Fv de 85,78%. La 750°C/4h mărimea este de 233nm, Fv de 21,29% iar a soluției matricii de 78,71%. La 850°C/8h mărimea este de 265nm, Fv de 28,61% iar pentru soluție Fv este 71,39%. La 980°C/16h particulele au dimensiunea de 293nm și Fv de 34,12% soluția matricei de 65,88%. La 1100°C/24h mărimea precipitatelor este de 355nm cu o Fv de 38,65% iar a matricei de 61,35%. La nici unul din tratamentele termice post sudare aplicate nu a apărut stările embrionare și nici formarea particulelor secundare de fază.

### **Soluția C**

ZIT-ul este caracterizat cu o Fv de 4,78% iar mărimea precipitatelor de 400nm, cu forme globulare, matricea soluției are Fv de 90,0%. Precipitatele primare sunt înconjurate de starea embrionară a cărei Fv este de 5,22%. La 750°C/4h mărimea precipitatelor ajunge de 524nm cu Fv de 8,30% înconjurate de starea embrionară a cărei Fv este de 10,57%, matricea soluției are Fv de 81,13%. În timpul procesului sa observat două forme de creștere a precipitatelor; o creștere uniformă pe direcție radială și a căror particule au forme sferice și o altă creștere prin coalescență a particulelor ce depășesc dimensiunile embrionare formând noi dimensiuni de particule de forme alungite. La 850°C/8h starea embrionară dispăre iar precipitatele au forme diferite dela sferice, cubice și paralelipipedice cu media mărimii de 541nm și Fv de 17,91% iar a matricei solide de 82,09%. La 980°C/16h precipitatele ilustrează o formă relativ constantă a cărei mărime este de 579nm cu un început de particule secundare și Fv de 24,17%, iar matricea solide de 75,83%. La 1100°C/24h apare o disproporție de formă a precipitatelor media mărimii lor fiind de 606nm cu Fv de 32,51% iar a

matricei solide de 67,49%. Materialul de bază este caracterizat prin forme proporționale ale precipitatelor primare de fază cu dimensiunea de 753nm și Fv de 53,30%, înconjurată de particule secundare de fază de 118nm și Fv de 18,97%, iar matricea solidă cu Fv de 27,73%.

### **Soluția D**

Particulele de fază  $\gamma'$  din ZIT au forme diferite, globulare și alungite cu media mărimii de 9nm, fracția volumică de 4,00%. Starea embrionară a fazei ajunge în proporție de 8,75% iar soluția matricei de 87,25%. După aplicarea TT post sudare la 750°C/4h sau putut observa următoarele evoluții, precipitatele de fază deși își păstrează variațiunea formei ilustrează o creștere a mărimii la 445nm și cu o Fv de 7.97%, starea embrionară de 81,12% iar matricea de 10,91%. La TT de 850°C/8h precipitatele au mărimea de 491nm, fracția volumică de 17.84%, sunt grupate și înconjurată de starea embrionară din care apar particule secundare cu mărimea de 58nm, cu Fv de 5,00% starea embrionară de 35,59% iar a matricei de 41,57%. La 980°C/16h precipitatele sunt uniforme iar mărimea este de 542nm cu Fv de 18,59% precipitatele secundare cresc la 107nm cu Fv de 8.33% starea embrionară își reduce Fv la 29.11% matricea solidă are Fv de 43,97%. La 1100°C/24h precipitatele își pierd uniformitatea atât cele primare a căror mărime este de 584nm și Fv de 27,93% cât și cele secundare care devin alungite cu mărimea de 125nm și Fv de 14,98% dispăre starea embrionară iar mricea soluției are Fv 57.09%. Materialul de bază prezintă o mărime a particulelor de 725nm cu o Fv de 42.0% particulele secundare cu marimea de 203nm cu Fv de 48,69% iar a matricei solide de 9,31%.

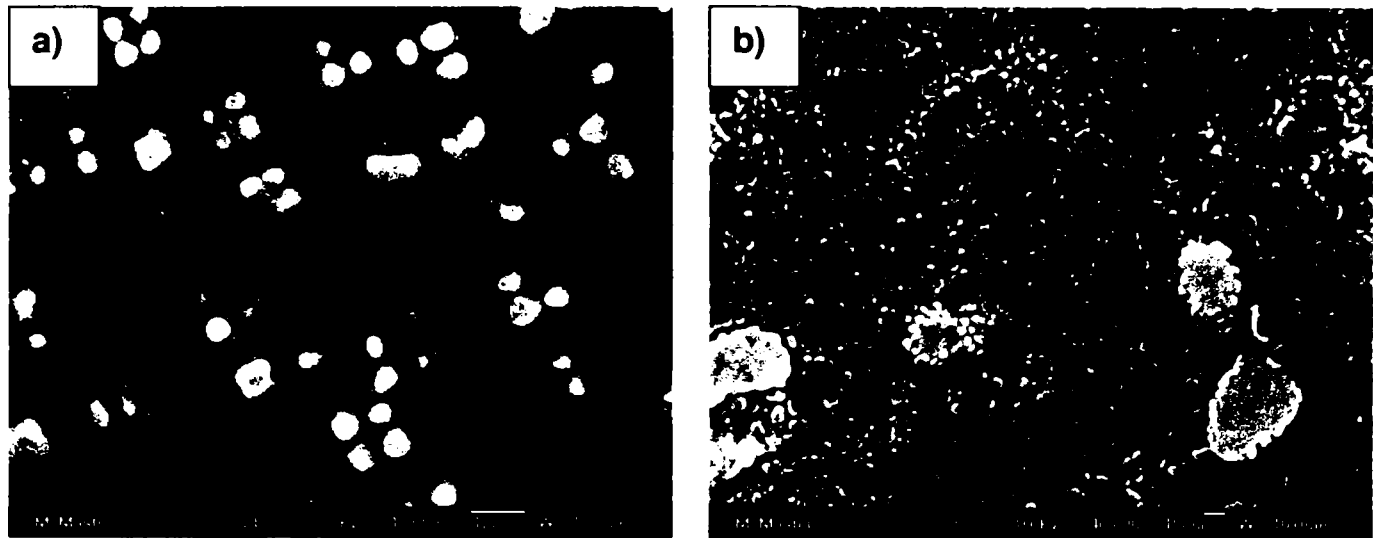
### **Soluția E**

În microstructura ZIT-ului precipitatele de fază au dimensiunea de 264nm cu o Fv de 7,98% acestea sunt înconjurată de stări embrionare în proporție de 51,36% iar matricea sloidă de 40,66%. La 750°C/4h precipitatele ajung la dimensiunea de 344nm și Fv de 12,79% starea embrionară scade la Fv de 9,71% iar matricea devine de

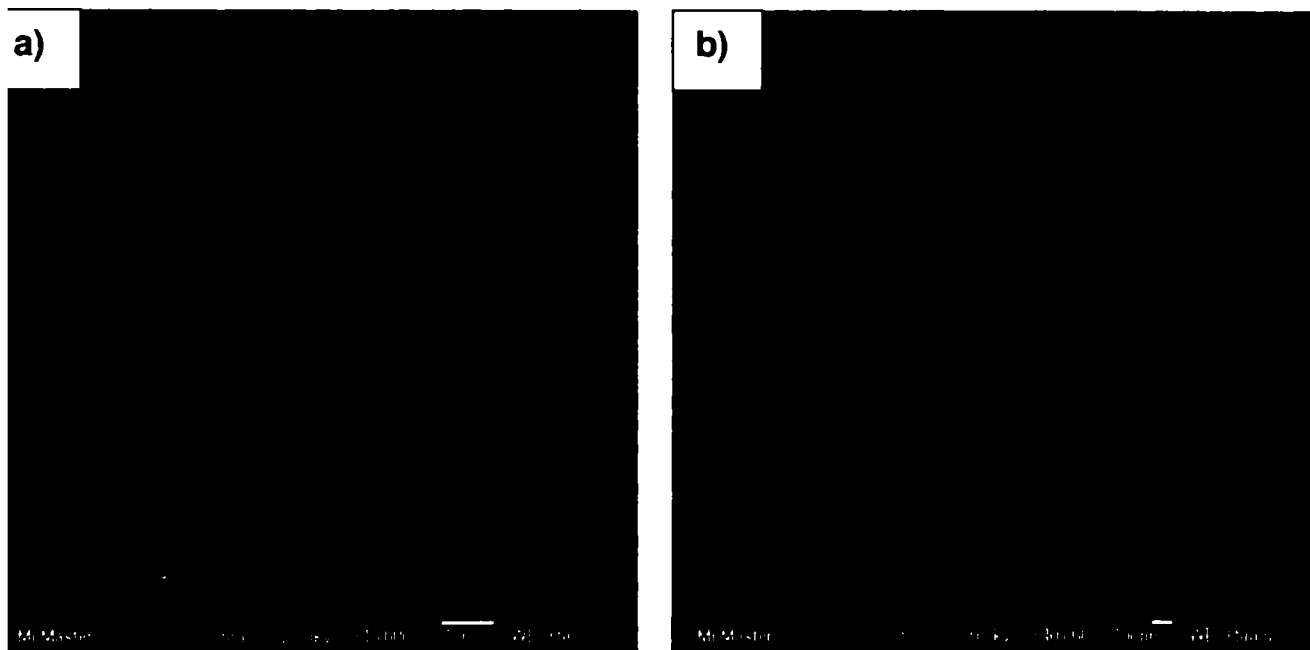
77,50%. La 850°C/8h starea embrionară dispare, mărimea precipitatelor de fază este uniformă cu dimensiunea de 374nm iar Fv de 24,85% matricea soluției de 75,15%. La 980°C/16h precipitatele își păstrează uniformitatea crescându-le mărimea la 405nm iar Fv de 41,42% matricea soluției are Fv de 58,58%. La 1100°C/24h mărimea precipitatelor sunt neuniforme cu mărimea de 433nm și Fv 73,23%.

### **Soluția F**

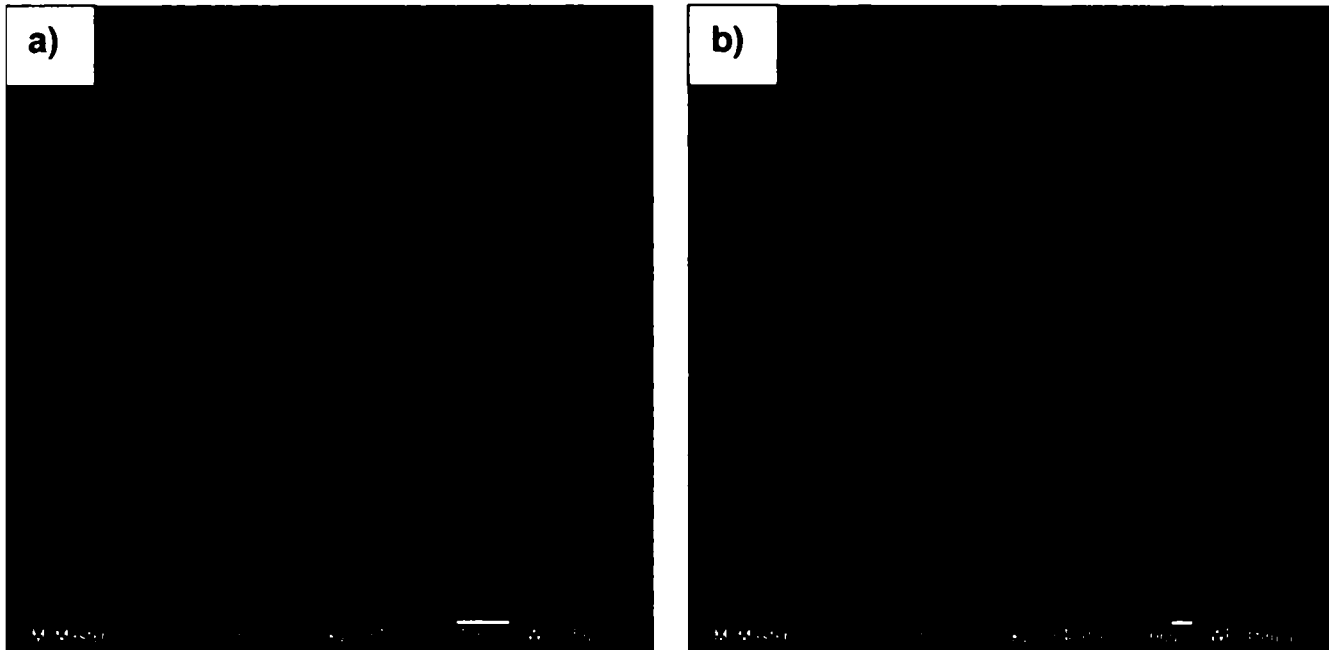
Particulele de fază  $\gamma'$  din ZIT prezintă forme globulare și alungite, cu media mărimii de 332nm și Fv de 6,38% starea embrionară a fazei este în proporție de 52,64% iar a matricei soluției este de 48,98%. La 750°C/4h precipitatele de fază arată o tendință de grupare triunghiulară iar formele sunt alungite mărimea este de 401nm iar Fv de 16,41% starea embrionară are Fv de 40,38% matricea soluției este de 43,21%. La 850°C/8h mărimea precipitatelor este de 437nm cu Fv de 21,00% precipitatele sunt înconjurate cu stări embrionare în proporție de 10,53% iar a matricei solide este de 68,47%. La 980°C/16h, mărimea precipitatelor este de 455nm cu Fv de 28,62% iar a matricei solide de 71,38%. La 1100°C/24h mărimea precipitatelor este de 493nm cu Fv de 34,34% iar a matricei solide de 65,66%. Materialul de bază prezintă o structură cu precipitate primare de mărimea a 568nm cu Fv de 41,23% și înconjurate de starea embrionară care este în proporție de 50,42% iar matricea solidă de 8,35%.



**Figura 5.3.** ZIT in Soluția A, a) 10000x; și b) 40000x;

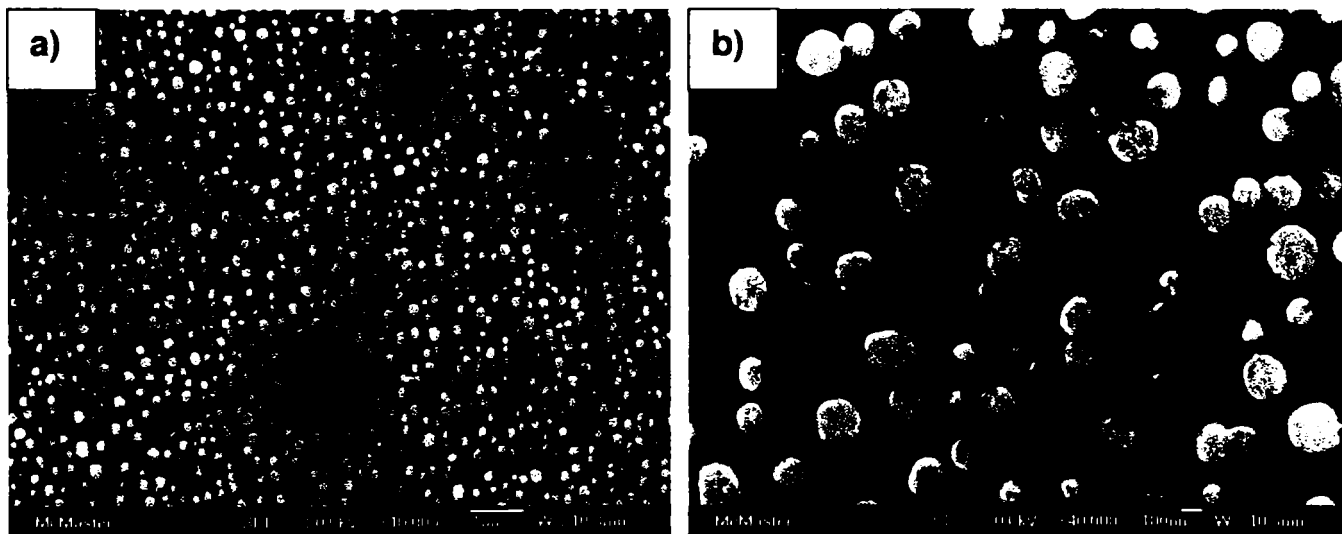


**Figura 5.4.** Optimul în ZIT-ul Soluției A 980/24h a) 10000x; și b) 40000x;

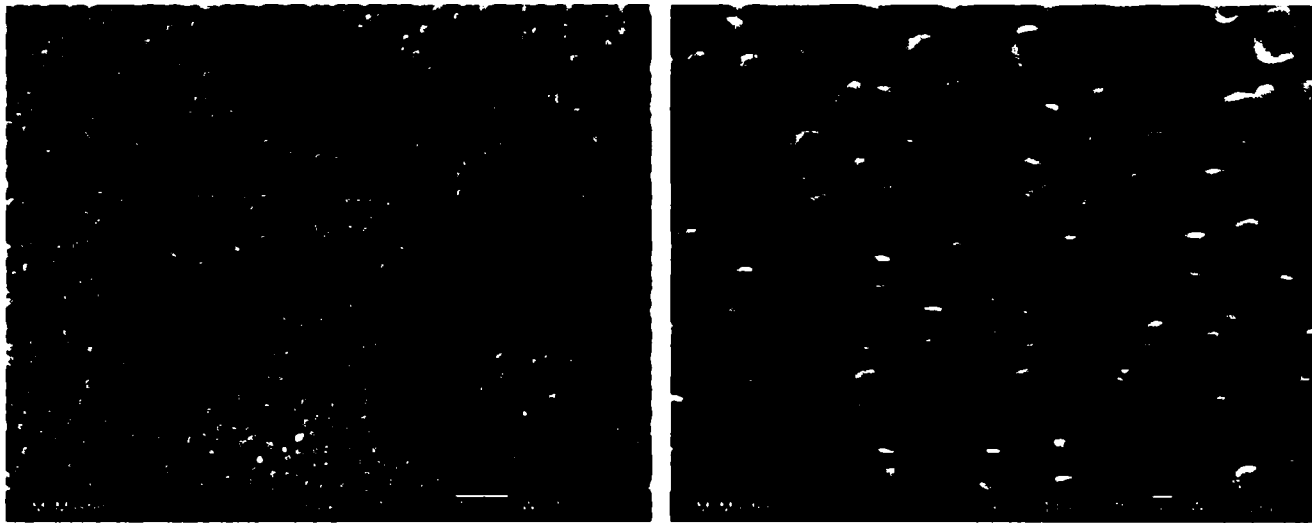


**Figura 5.5.** Material de Bază in Soluția A a) 10000x; și b) 40000x;

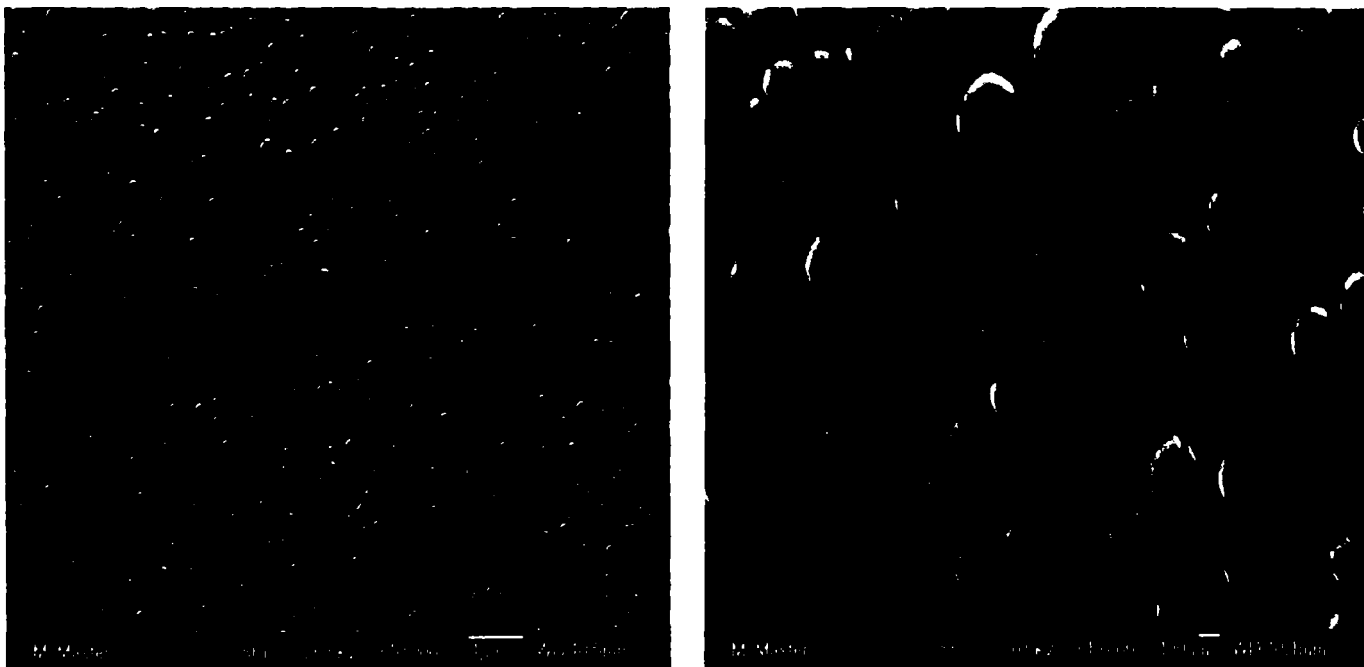
**Soluția B**



**Figura 5.6.** ZIT in Soluția B, a) 10000x; și b) 40000x;

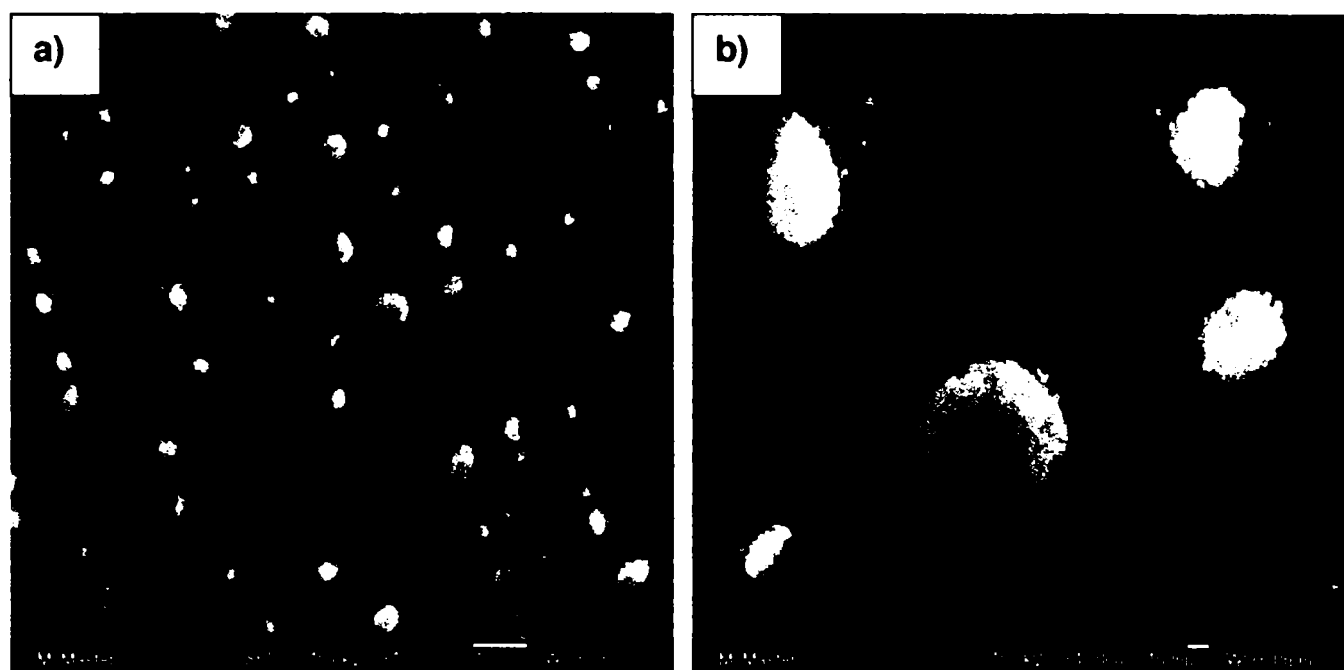


**Figura 5.7.** Optimul în ZIT-ul Soluției B 850/4h a) 10000x; și b) 40000x;

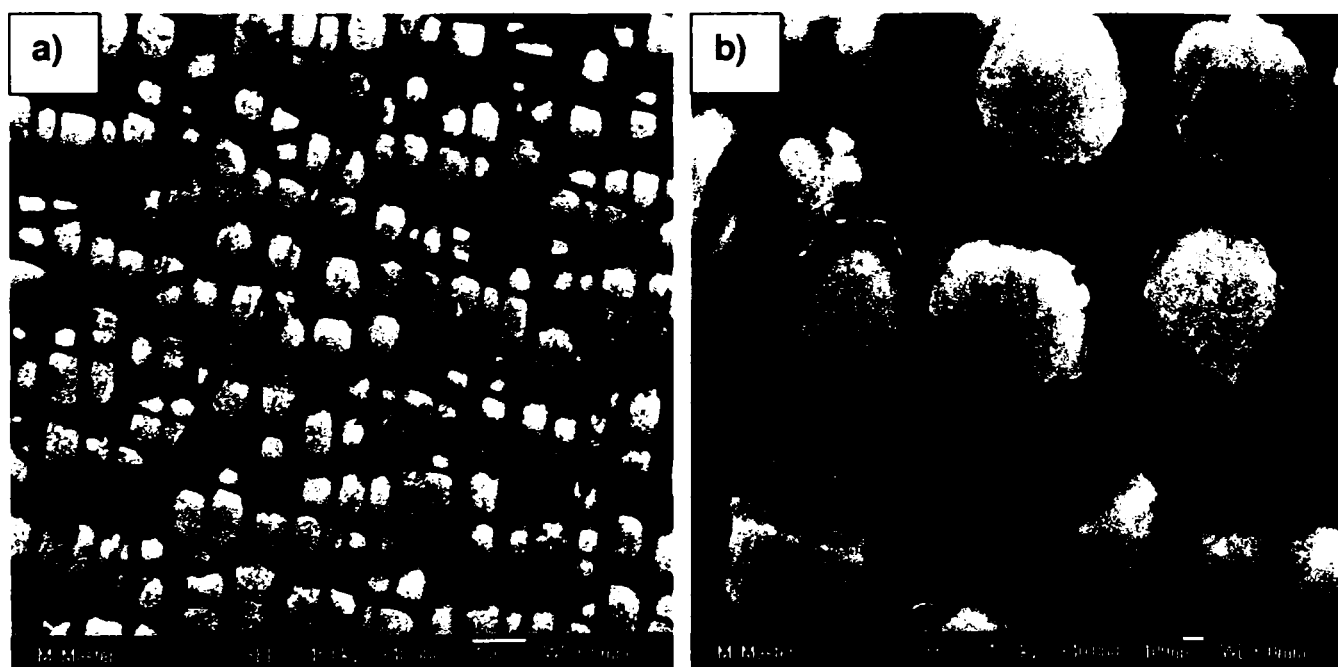


**Figura 5.8.** Material de bază in Soluția B, a) 10000x; și b) 40000x;

## Soluția C

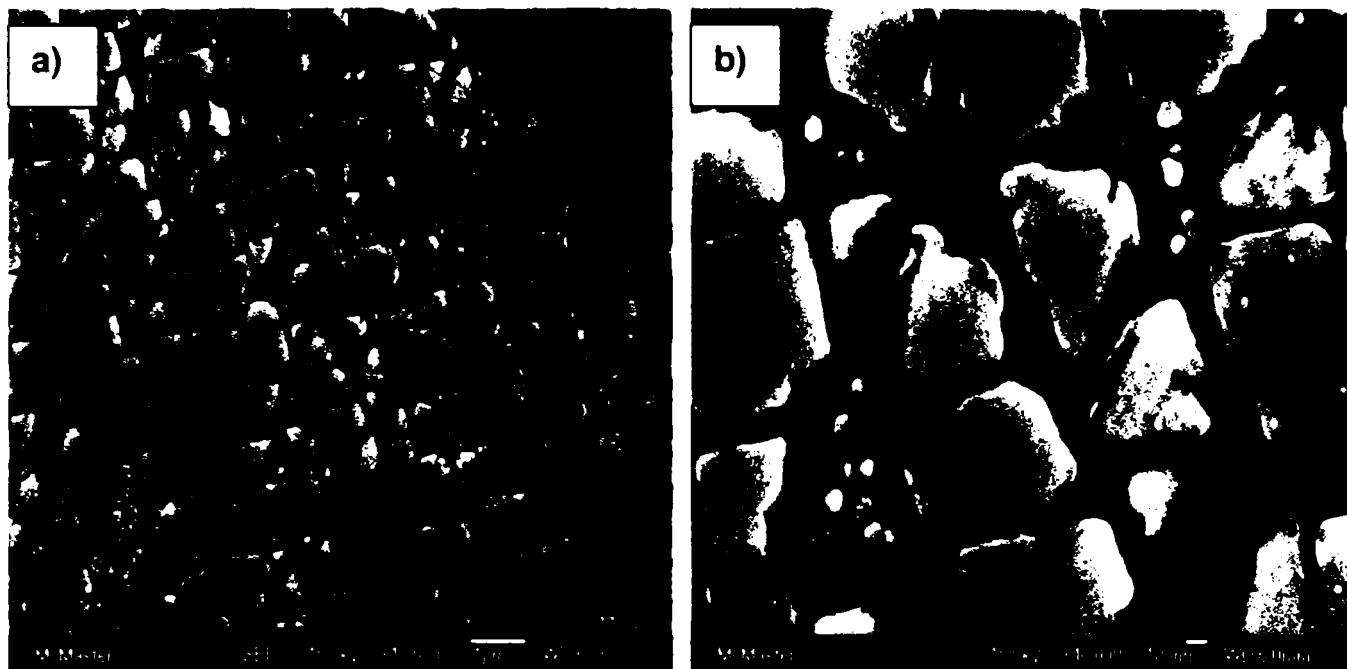


**Figura 5.9.** ZIT in Soluția C, a) 10000x; și b) 40000x;



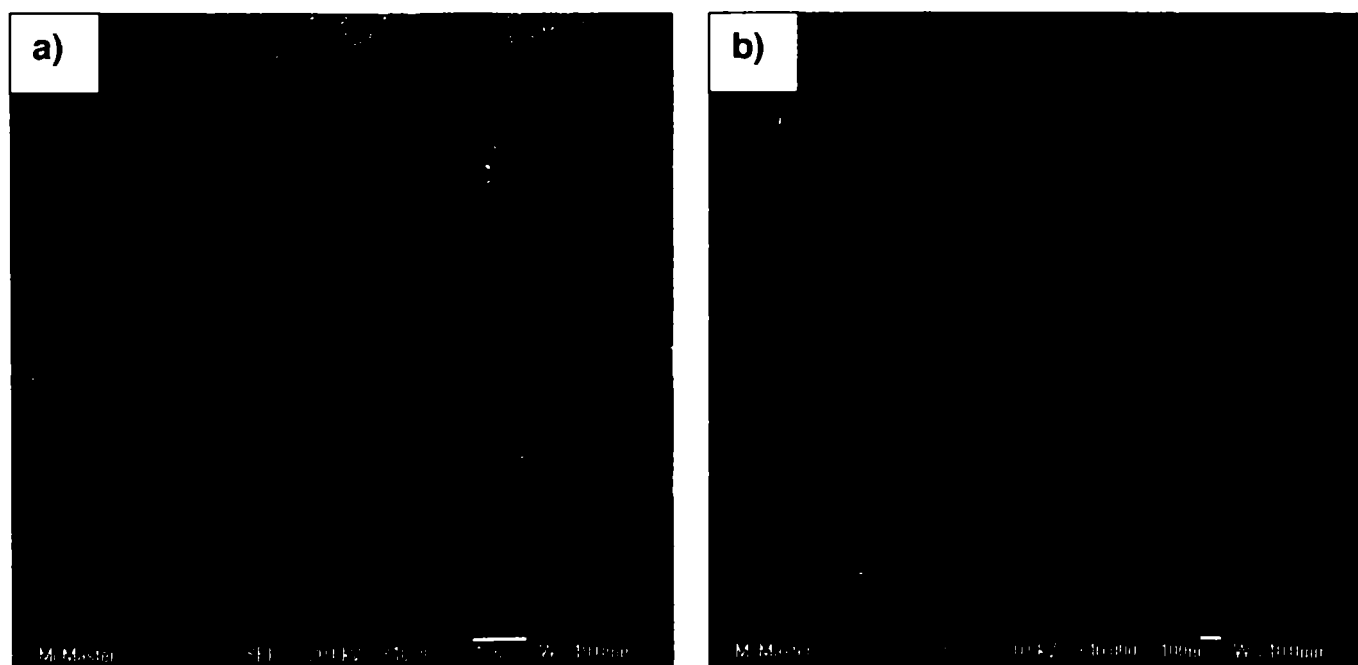
**Figura 5.10.** Optimul în ZIT-ul Soluției C tratat termic post sudare la 980°C/16h,



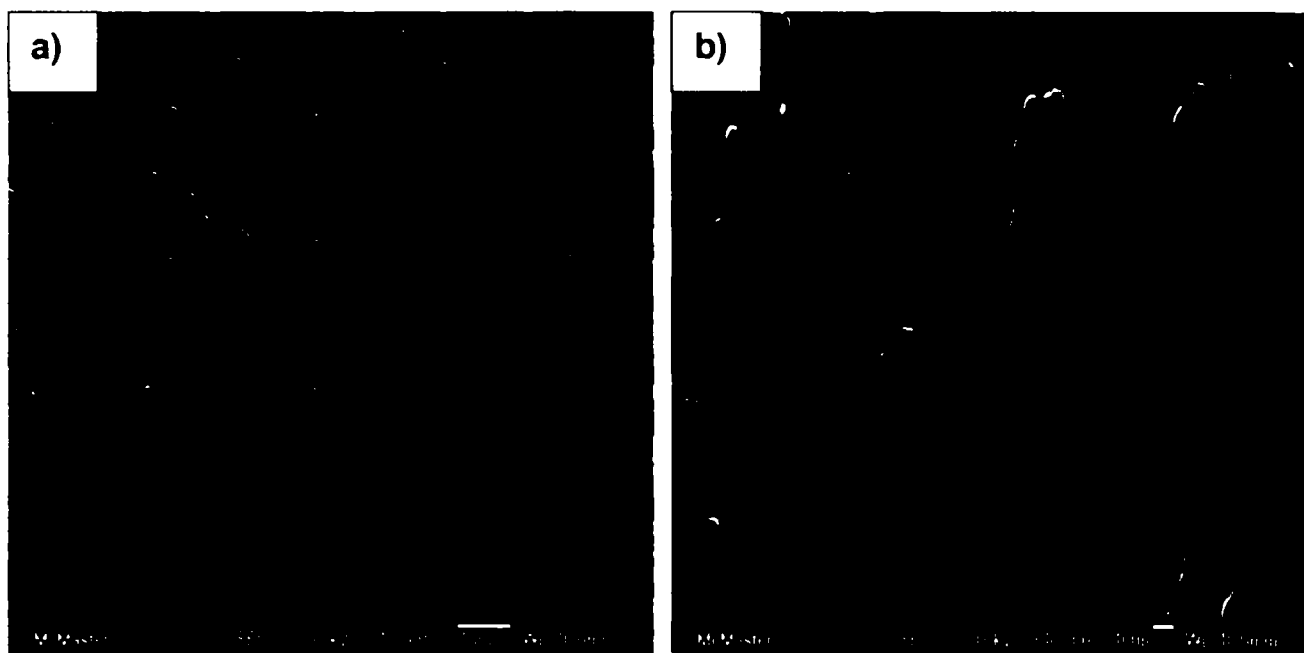


**Figura 5.11.** Material de bază în soluția C, **a)** 10000x; și **b)** 40000x;

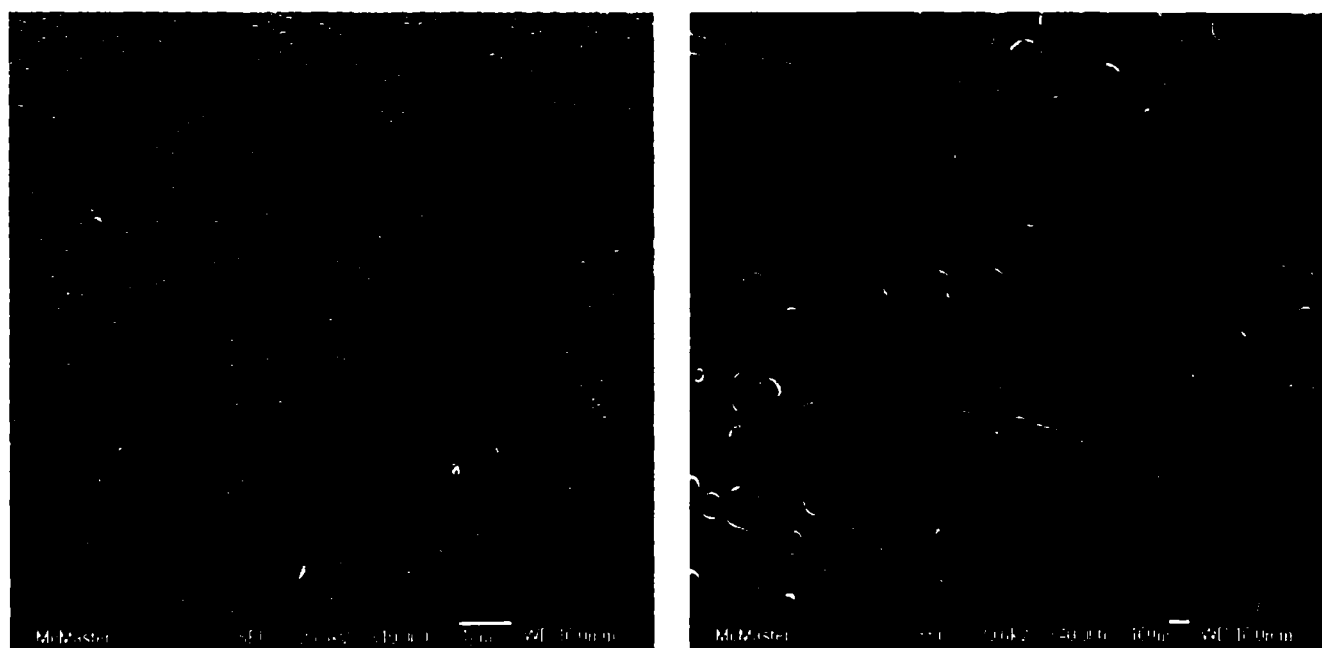
#### Soluția D



**Figura 5.12.** ZIT in Soluția D, **a)** 10000x; și **b)** 40000x;

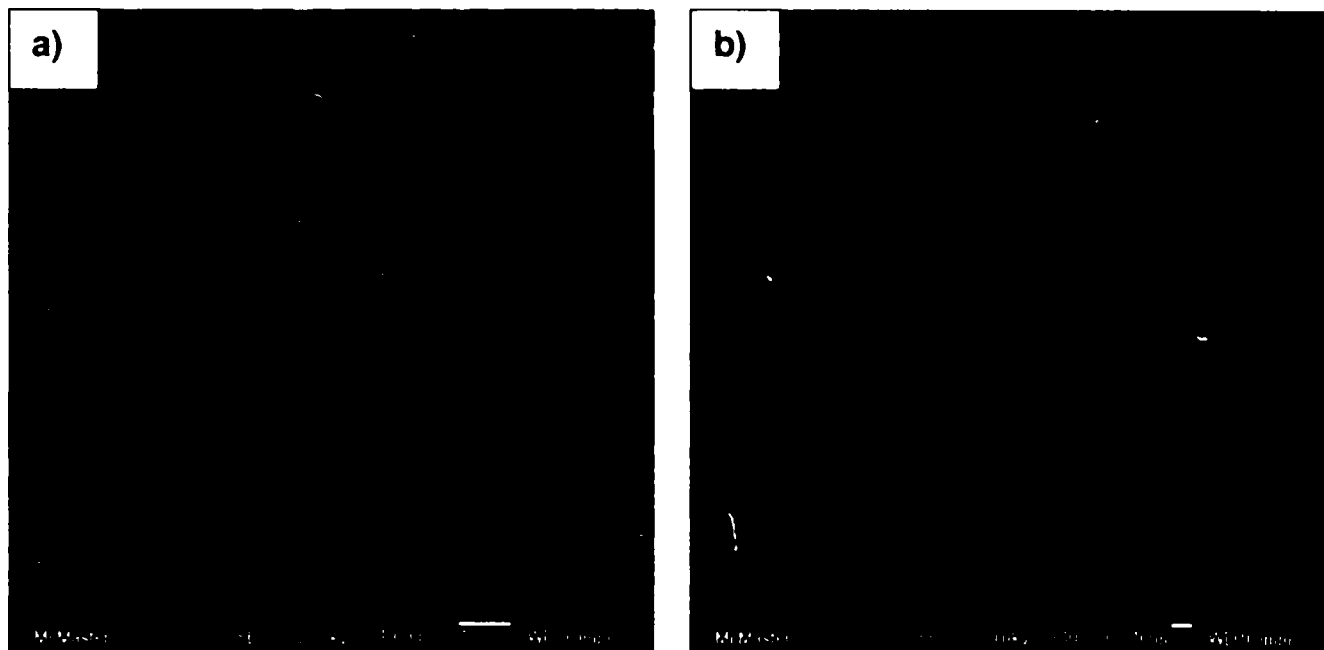


**Figura 5.13.** Optimul în ZIT-ul Soluției D tratat termic post sudare la 980°C/8h, **a)** 10000x; și **b)** 40000x;

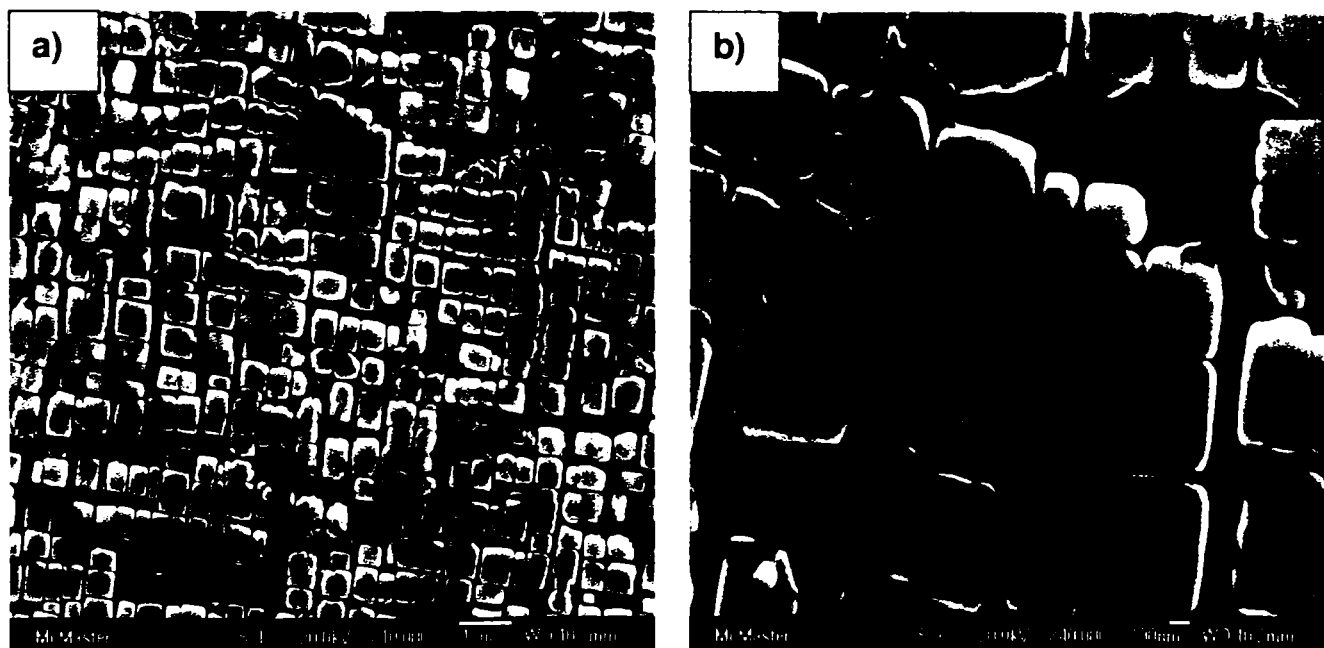


**Figura 5.14.** Material de Bază in Soluția D; **a)** 10000x; și **b)** 40000x;

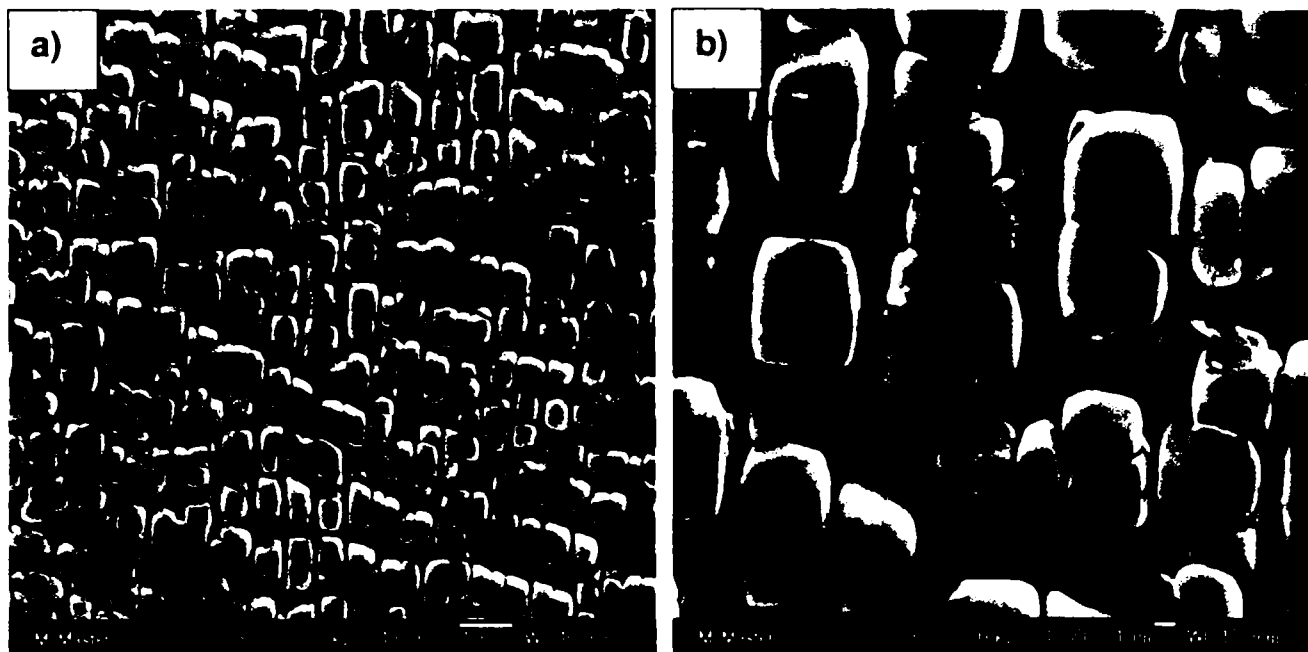
## Soluția E



**Figura 5.15.** ZIT in Soluția E, **a)** 10000x; și **b)** 40000x;

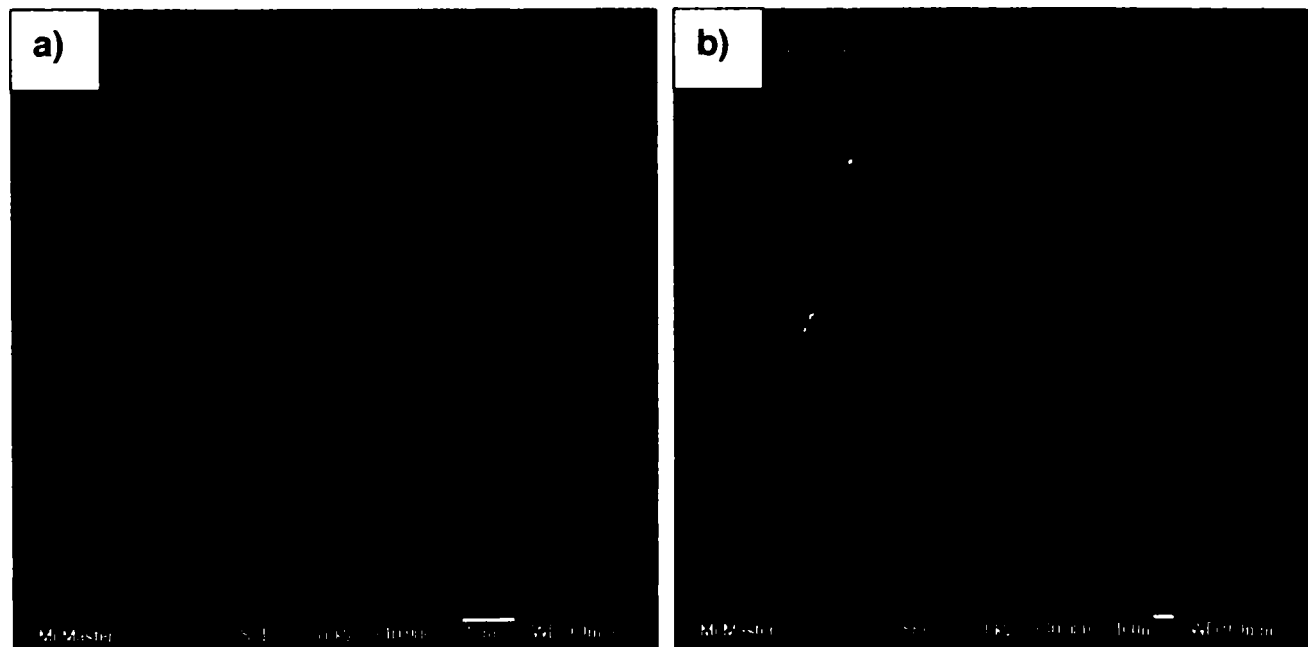


**Figura 5.16.** Optimul în ZIT-ul Soluției E 980°C /8h; **a)** 10000x; și **b)** 40000x;

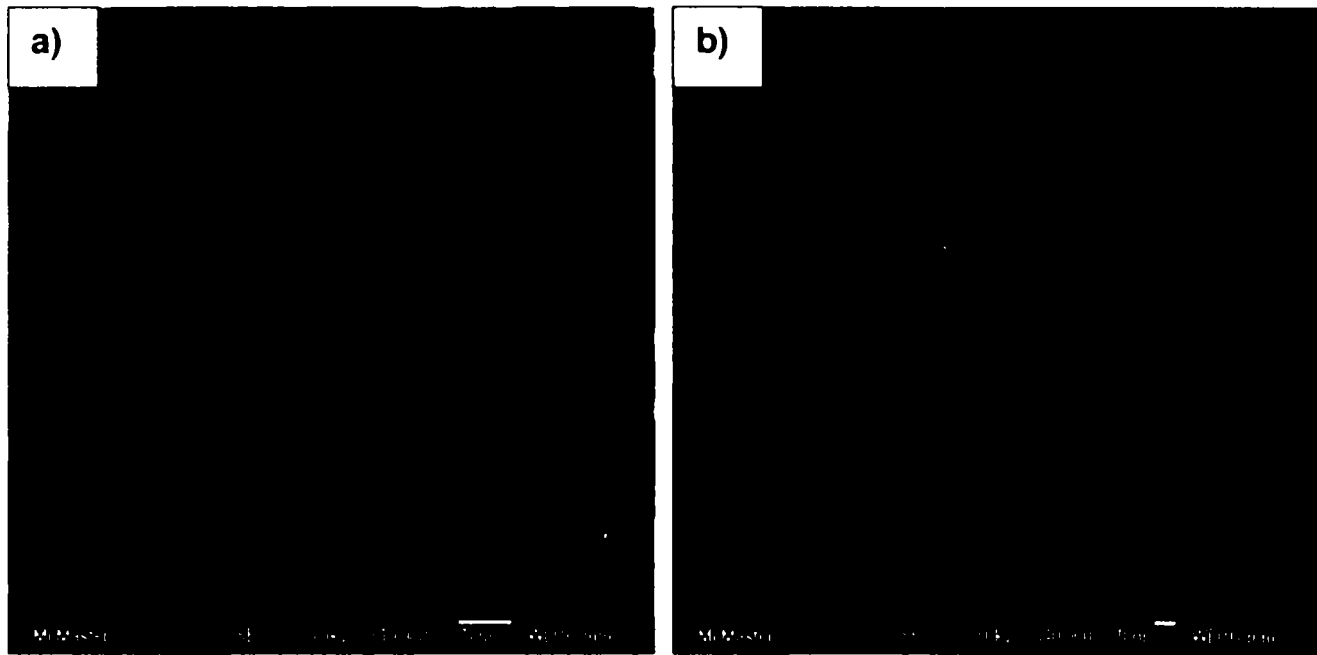


**Figura 5.17.** Material de Bază in Soluția E; **a)** 10000x; și **b)** 40000x;

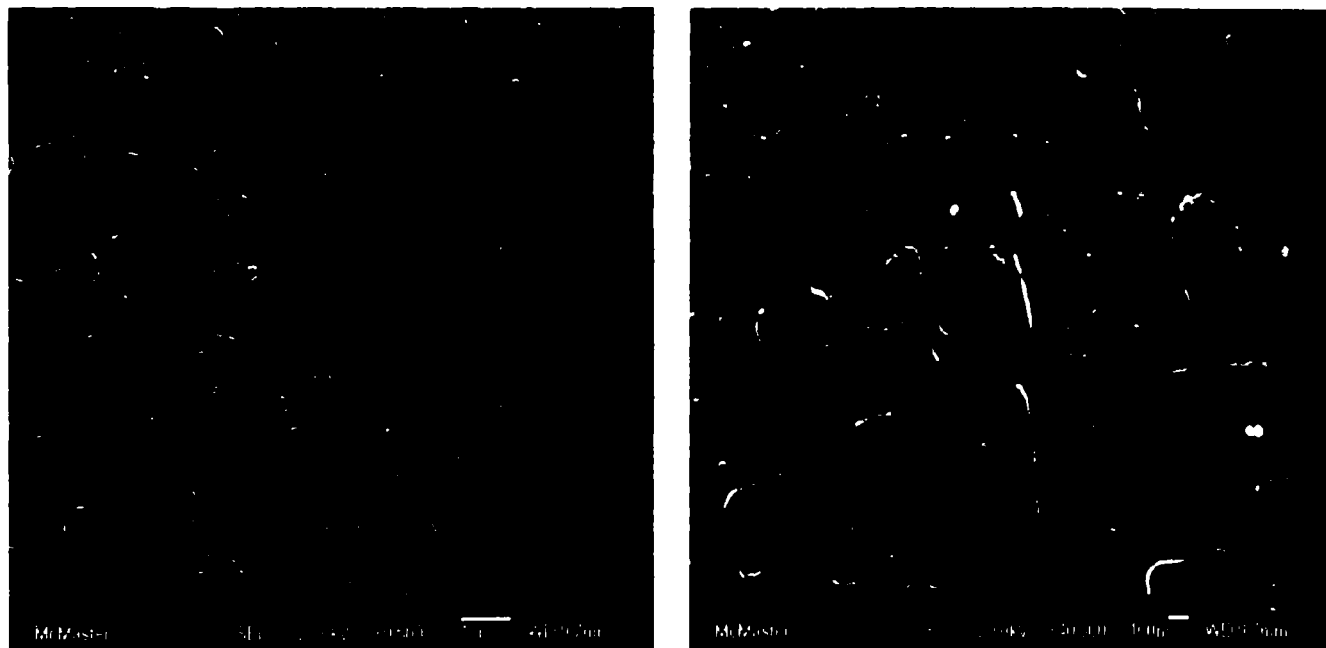
**Soluția F**



**Figura 5.18.** ZIT in Soluția F , **a)** 10000x; și **b)** 40000x;



**Figura 5.19.** Optimul în ZIT-ul Soluției F tratat termic post sudare la 850°C/8h, **a)** 10000x; și **b)** 40000x;



**Figura 5.20.** Material de Bază in Soluția F, **a)** 10000x; și **b)** 40000x;

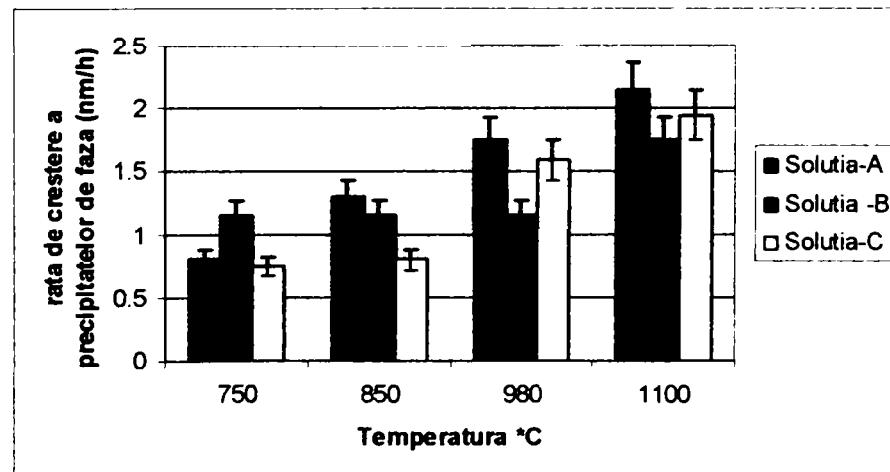
### 5.4.1. Analiza ratelor de evoluție a factorilor morfologici microstructurali a precipitatelor de fază $\gamma'$

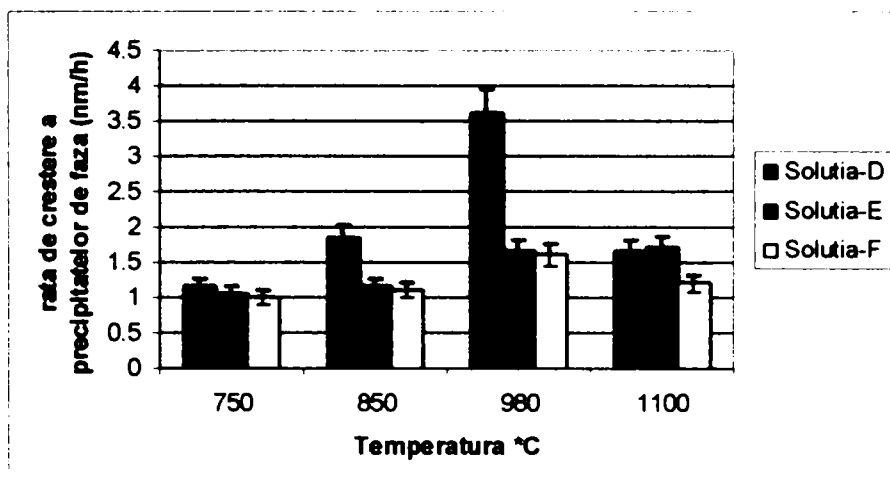
În **figurile 5.21** sunt prezentate variația ratelor de creștere a particulelor precipitate de fază  $\gamma'$  pentru fiecare soluție solidă în parte în funcție de temperatura de expunere. Determinările experimentale arată că cea mai mare rată de creștere a precipitatelor de fază  $\gamma'$  se produce la Soluția D cu 3,6nm/h la temperatura de 890°C. În schimb cea mai mică rată a fost determinată pe Soluția C cu 0,75nm/h la temperatura de 750°C. Soluțiile B, E și F prezintă cele mai constante rate de creștere pe domeniul de temperatură 750 -1100°C

#### Ratele de creștere a fazei $\gamma'$ cu timpul și temperatura

**Tabelul 5.2.** Datele experimentale obținute ale ratelor de creștere a fazei  $\gamma'$  cu temperatura

	Ratele de creștere a precipitatelor de fază $\gamma'$ în ZIT ca urmare aplicării tratamentelor termice post sudare (nm/h)			
Temperatura (°C)	750	850	980	1100
Solutia-A	0.8	1.3	1.75	2.15
Solutia-B	1.15	1.15	1.15	1.17
Solutia-C	0.75	0.8	1.6	1.95
Solutia-D	1.15	1.85	3.6	1.65
Solutia-E	1.05	1.15	1.65	1.7
Solutia-F	1.0	1.1	1.6	1.2





**Figura 5.21.** Variația ratelor de creștere a fazei  $\gamma'$  pe domeniu de temperatură 750 -1100°C, barele de eroare sunt calculate pentru  $\pm 1\%$  din deviația standard

**Tabelul 5.3.** Ratele de creștere a precipitatelor de fază  $\gamma'$

Ratele de creștere a precipitatelor de fază $\gamma'$ în funcție de temperaturile de expunere pentru fiecare temperatură de expunere (nm/h)				
Temperaturile de expunere	750(°C)	850(°C)	980(°C)	1100(°C)
<b>Solutia-A</b>	0.8	1.3	1.75	2.15
<b>Solutia-B</b>	1.15	1.15	1.15	1.75
<b>Solutia-C</b>	0.75	0.8	1.6	1.95
<b>Solutia-D</b>	1.15	1.85	3.6	1.65
<b>Solutia-E</b>	1.05	1.15	1.65	1.7
<b>Solutia-F</b>	1	1.1	1.6	1.2

Gradul de creștere a precipitatelor primare de fază  $\gamma'$  crește odată cu temperatura de expunere. Iar cantitatea de precipitate secundare de fază  $\gamma'$  scade cu creșterea temperaturii.

La o temperatură dată particulele primare de fază  $\gamma'$  cresc iar fracția volumică a particulelor secundare de fază  $\gamma'$  scade odată cu creșterea timpului de expunere.

Comportarea variabilă a creșterilor, precipitatelor primare de fază  $\gamma'$  poate fi atribuită valorilor diferite ale temperaturii de soluție stabilite de compoziția chimică a soluției prin disponibilitatea de solubilitate și corelată cu proporția conținutului Al + Ti.

- stabilitatea termică și proprietățile mecanice sunt îmbunătățite cu conținutul de Al+Ti.
- cu creșterea conținutului Al + Ti fracția volumică de fază  $\gamma'$  crește.

#### **5.4.2. Analiza influenței elementelor de aliere asupra ratelor de creștere a precipitatelor de fază $\gamma'$**

Din rezultatele experimentale și analiza ecuațiilor regresionale s-a găsit că mărimea particulelor precipitatelor de fază  $\gamma'$  variază după o lege logaritmică, în mod proporțional atât în funcție de timpul cât și în funcție de temperatura de expunere, se poate formula astfel:

- creșterea mărimii în funcție de timp, măsurată în (nm/h) este viteza de creștere a precipitatelor de fază  $\gamma'$ ;
- creșterea mărimii în funcție de temperatură, măsurată în (nm/°C) este cinetica de creștere a precipitatelor de fază  $\gamma'$ ;

La creșterea conținutului în elementele Cr, Co, Mo, s-a observat că rata vitezei și a cineticii de creștere a mărimii precipitatelor de fază  $\gamma'$  este încetinită, acest fapt sugerează că se poate compensa prin creșterea valorică a parametrilor timp – temperatură. De aici se poate desprinde faptul că energiile de activare necesare procesului de difuzie sunt influențate direct proporțional cu creșterea în conținut al acestor elemente. Fapt ce este confirmat și de diferența mare în nivelul calculat al energiilor de activare dintre Soluția A care are un conținut relativ mare în Mo dar și un nivel ridicat al energiei de activare, comparativ cu energia necesară Soluției B care nu conține Mo și prezintă cel mai mic nivel de energie necesar activării difuziei.



După cum se poate observa în **figurile 5.22**, rata vitezei cât și cinetica de creștere a particulelor precipitatelor de fază  $\gamma'$  cresc o dată cu conținutul în elementele W și Ta. Acest fapt se poate pune pe seama eliberării mai ușoare a atomilor de Al și Ti ce difuzează din soluția solidă a matricei de fază  $\gamma$  înspre embrioanele fază  $\gamma'$  deja constituite.

Efectul cobaltului este cunoscut că îmbunătățește rezistența la fluaj la temperaturi ridicate.

S-a observat că la soluțiile solide cu un conținut mai mic de Co temperatura de dizolvare a precipitatelor de fază  $\gamma'$  crește. Pe baza acestei observații este de așteptat, ca, Co să aibă un efect de creștere a solubilității elementelor Al, Ti, și Ta în matricea soluției solide de fază  $\gamma$ .

Iar dacă cobaltul este redus câmpul de fază  $\gamma - \gamma'$  este lărgit și extins între temperaturi înalte. Acest fapt a fost foarte clar confirmat de rezultatele experimentale expuse în teză. De asemenea a fost găsit că topirile incipiente a eutecticilor de tipul  $\gamma'/\gamma$  se produc la temperaturi mai scăzute în soluțiile cu un conținut de Co redus.

Ratele de nucleere sunt mai mici în cazul temperaturilor situate sub punctul de dizolvare a fazei  $\gamma'$ , iar creșterea precipitatelor de fază  $\gamma'$  se produc fără interacționarea cu particule vecine. Mergând mai departe se poate afirma că rata de difuzie a elementelor formatoare de fază  $\gamma'$  este mai mare și care duce la formarea de precipitate cu o morfologie dendritică.

Rezultatele experimentale pe baza analizei termice diferențiale coroborate cu analiza imaginii obținute de autor arată că pentru soluțiile cu un conținut ridicat de Co domeniul de temperatură dintre începutul și sfârșitul de precipitare de fază  $\gamma'$  este mult mai larg, ceea ce explică faptul că, particulele au o creștere scăzută la limita inferioară a domeniului de temperatură, cu o reducere aproape totală a proceselor de degenerare a fazei  $\gamma'$ . În același timp aceste rezultate confirmă rezultatele din [177] conform cărora la soluțiile cu un conținut mic de Co, precipitățile încep imediat sub

valoarea limitei maxime a domeniului de temperatură, fapt ce conduce la o degenerare a fazei  $\gamma'$ .

Formele particulelor precipitatelor de fază  $\gamma'$  au fost observate ca fiind sferice cu dimensiuni relativ mici în cazul soluției (B) cu conținut maxim de Co și Cr, fără Mo. Cu creșterea conținutului de Mo și W s-a observat o îmbunătățire a ratelor de creștere a fazei  $\gamma'$ , cât și o stabilitate a fazei față de procesele de degenerare spre limita maximă a domeniului temperaturilor de transformare.

Soluția E prezintă un echilibru din acest punct de vedere Mo 4%, W 4%, Co 9.5%, Cr 14%, în cazul soluției F la care Co este 13.2% și lipsește W se poate observa o rată mai mică față de soluția E.

Influența conținutului compozițional asupra ratelor de creștere a fazei  $\gamma'$  este arătat în **tabelul 5.4.** și ilustrarea grafică în **figurile 5.22.**

Analiza regresională a pus în evidență legile de variație ale ratelor de creștere în raport cu conținutul elementelor chimice, aceste ecuații cât și coeficienții de estimare a erorii  $R^2$  sunt prezentate în **tabelul.5.3.** erorile sunt calculate și reprezentate pe grafic pentru intervalul de  $\pm 1\%$  din deviația standard

**Tabelul 5.4.** Ecuatiile de regresie calculate pentru variația conținutului chimic cu ratele de creștere a precipitatelor de fază  $\gamma'$

Variația conținutului în elementele (%)	Rata	Ecuatiile de regresie a influenței conținutului de elemente chimice asupra ratelor de creștere a precipitatelor de fază $\gamma'$	Coeficienții de eroare $R^2$
<b>Cr</b>	nm/°C	$y = -0.439 \ln(x) + 1.4449$	0.8728
	nm/h	$y = -7.5522 \ln(x) + 24.865$	0.7571
<b>Co</b>	nm/°C	$y = -0.3317 \ln(\text{Co}) + 1.0797$	0.8543
	nm/h	$y = -5.7123 \ln(\text{Co}) + 18.168$	0.7729
<b>Mo</b>	nm/°C	$y = -0.2004 \ln(\text{Mo}) + 0.5239$	0.9868
	nm/h	$y = -4.3069 \ln(\text{Mo}) + 9.5169$	0.7386
<b>W</b>	nm/°C	$y = 0.3239 \ln(W) - 0.1166$	0.7205
	nm/h	$y = 5.6699 \ln(W) - 2.413$	0.7204
<b>Ta</b>	nm/°C	$y = 0.2495 \ln(\text{Ta}) + 0.0304$	0.8707
	nm/h	$y = 4.4394 \ln(\text{Ta}) + 0.5266$	0.8971

**Tabelul 5.5.** Datele experimentale obținute ale ratelor și cineticii de creștere a fazei  $\gamma'$  cu conținutul în Cr, Co, Mo, W, Ta.

**a)**

<b>Cr %</b>	12.4	14	14.5	15	16	22.4
<b>cinetica nm/°C</b>	0.39	0.2343	0.2543	0.2629	0.2086	0.0943
<b>rata nm/h</b>	6.95	4.1	4.45	3.02	3.65	1.65

**b)**

<b>Co%</b>	8.5	9	9.5	11	13.2	19
<b>cinetica nm/°C</b>	0.2086	0.3971	0.286	0.2543	0.2629	0.0943
<b>rata nm/h</b>	3.65	6.95	4.1	4.45	3.02	1.65

**c)**

<b>Mo%</b>	1.5	1.7	1.9	3.5	4
<b>cinetica nm/°C</b>	0.2343	0.2086	0.3971	0.2629	0.2543
<b>rata nm/h</b>	4.1	3.65	6.95	3.02	4.45

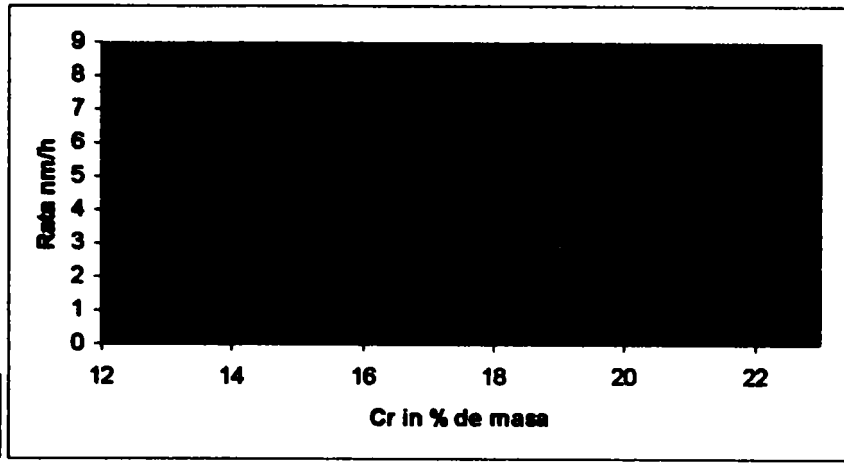
**d)**

<b>W%</b>	2	2.6	3	3.8	4
<b>cinetica nm/°C</b>	0.0943	0.2086	0.2343	0.3971	0.2543
<b>rata nm/h</b>	1.65	3.65	4.1	6.95	4.45

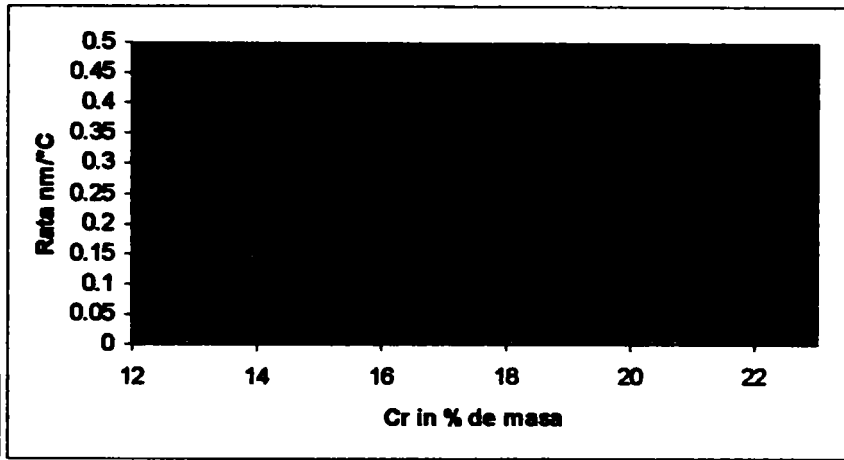
**e)**

<b>Ta%</b>	1.4	1.7	2.8	3.9
<b>cinetica nm/°C</b>	0.0943	0.2086	0.2343	0.3971
<b>rata nm/h</b>	1.65	3.65	4.1	6.95

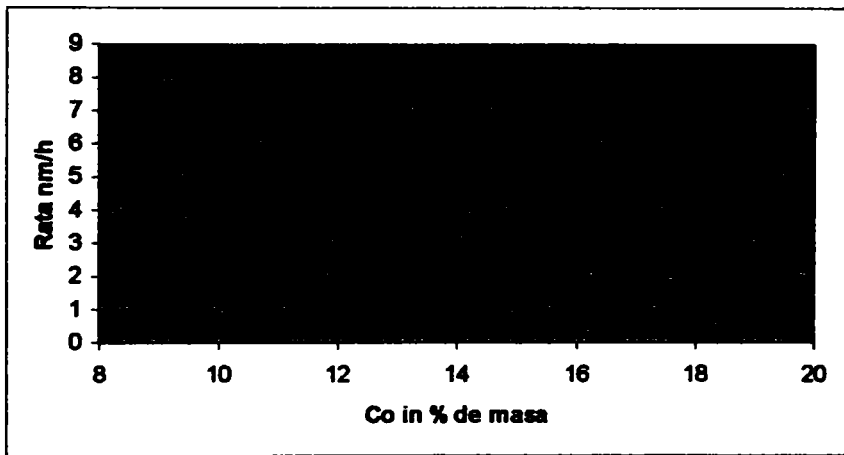
**a)**



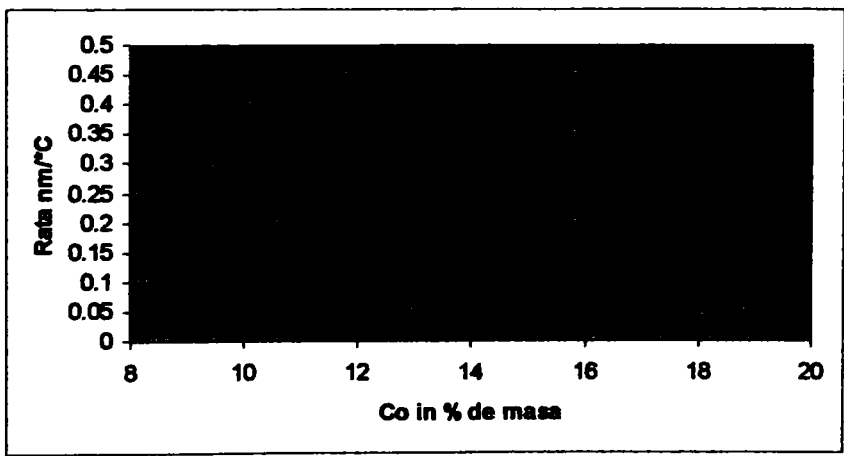
**b)**



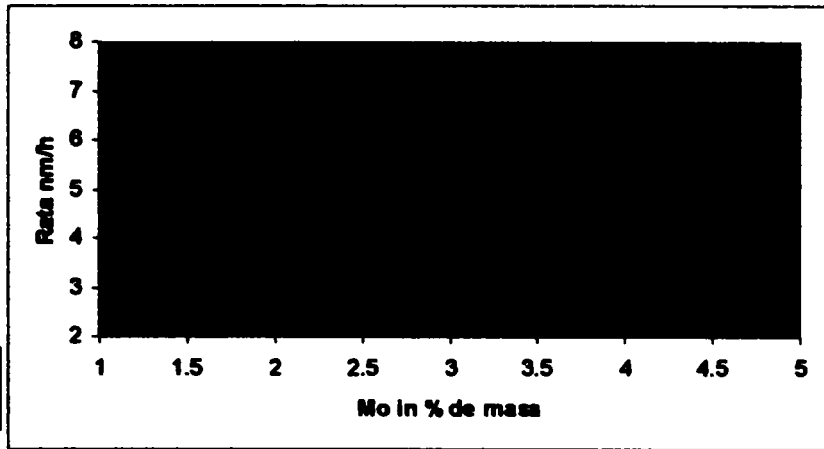
**c)**



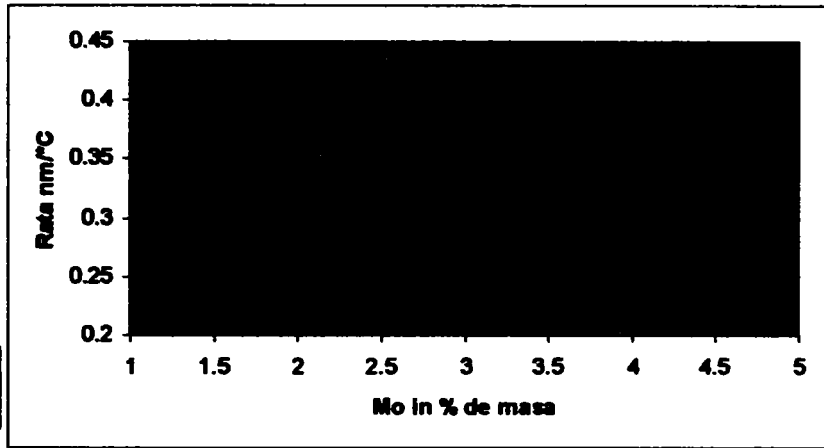
**d)**



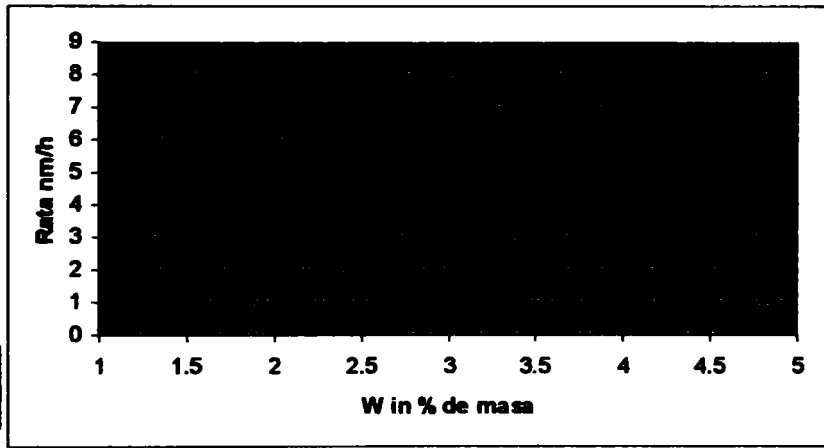
e)



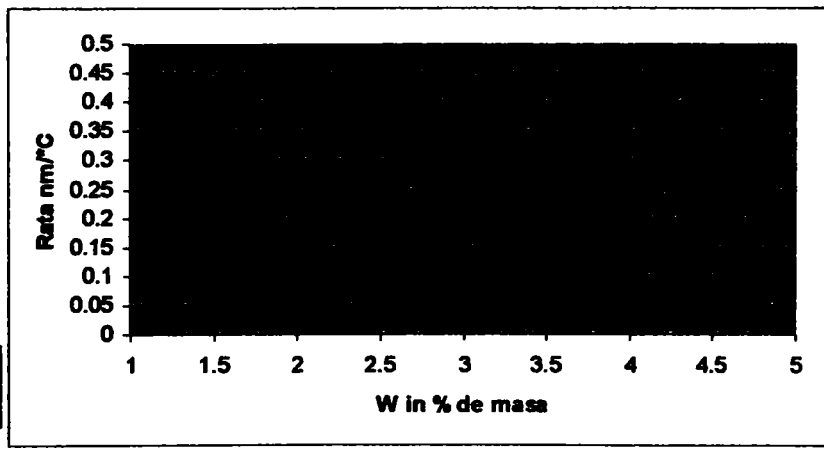
f)

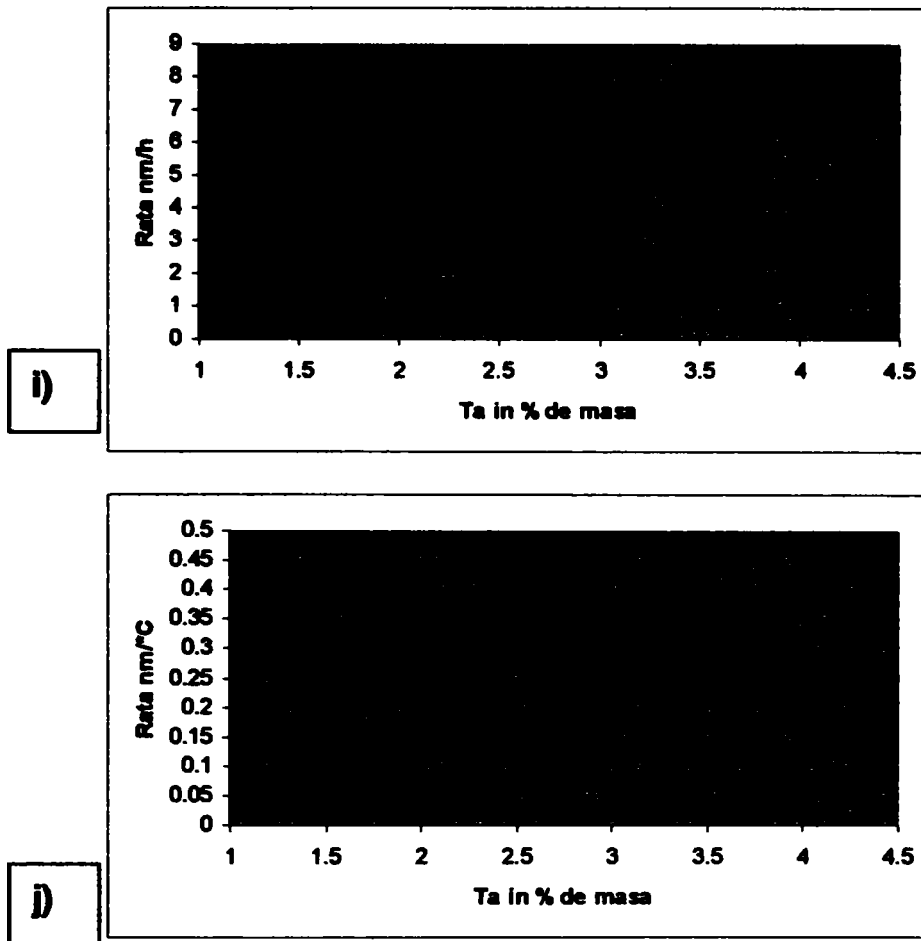


g)



h)





**Figura 5.22.** Variația ratelor (nm/h) și cineticii (nm/°C) de creștere a precipitatelor de fază  $\gamma'$  cu conținutul de elemente în Cr, Co, Mo, W și Ta. barele de eroare sunt calculate pentru  $\pm 1\%$  din deviația standard

**5.5. Analiza si Verificarea legii de variație a energiei de activare a procesului de difuzie controlată la interfața matrice-precipitat de fază ( $\gamma/\gamma'$ ) ca o funcție de  $K^3T = f\left(\frac{1}{T}\right)$  și dacă aceasta este guvernată de legea  $t^{-1/3}$  și in cazul soluțiilor solide superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co**

În urma determinărilor experimentale și a calculelor făcute de autor, arată că variația energiei de activare a procesului de difuzie la interfața matrice, de fază  $\gamma$  și precipitatul de fază  $\gamma'$  se desfășoară după o lege de variație lineară. Calculele sunt făcute după algoritmul prezentat în subcapitolul 4.3.1. și exemplul următor:

**Exemplu de calcul, pentru soluția A:**

Pentru timpul  $t$  de 4 ore se utilizează valoarea numerică de 14400 secunde, iar parametrii  $r$  și  $r_0$  a funcției obiectiv sunt determinați experimental la temperatura de 750°C și timpul de expunere de 4 ore:

$$\frac{(r^3 - r_0^3)}{t} = k^3 \Rightarrow \frac{(623^3 - 470^3)}{14400} = 9582 \text{ (nm/sec)}$$

$$T \text{ (°K)} = T \text{ (°C)} + 273.15 \Rightarrow 1023.15 \text{ °K pentru } 750^\circ\text{C și} \\ 1373.15 \text{ °K pentru } 1100^\circ\text{C}$$

$$k^3T = 9582 * 1023.15 = 9803864 \text{ (nm/sec*°K) pentru } 750^\circ\text{C}$$

$$k^3T = 9582 * 1373.15 = 13137308 \text{ (nm/sec*°K) pentru } 1100^\circ\text{C}$$



$$\text{și cum } k^3T = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{1}{T} \text{ pentru } 750 \text{ } ^\circ\text{C este } 0.00098 \text{ (} ^\circ\text{K}^{-1}\text{)}$$

iar pentru celălalt capăt al intervalului factorului de temperatură de  $1100^\circ\text{C}$  valoarea

$$\frac{1}{T} \text{ este } 0.00073 \text{ (} ^\circ\text{K}^{-1}\text{)}$$

Sa-u reprezentat grafic curba obținută și sa interpolat, legea de variație  $t^{\frac{1}{3}}$  guvernează procesele de difuzie controlată și în cazul soluțiilor solide superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co dacă este o funcție lineară, ceea ce verifică datorită faptului că ecuația de regresie este un polinom de grad unu.

$$\text{și cum: } \frac{Q}{R} = \frac{k^3T}{\frac{1}{T}} = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \text{ iar } R = 1.987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K};$$

$$y_1 - y_2 = 6095555$$

$$x_1 - x_2 = -0.25$$

panta curbei reprezintă energia de activare a procesului de difuzie dinspre matrice înspre precipitatul de fază  $\gamma'$  care este:

$$Q = R \cdot (6095555 : 0.25) = 48447474 \text{ (cal/mol)} = 48447.474 \text{ (Kcal/mol}^\circ\text{K)} \\ \approx 48447 \text{ (Kcal/mol}^\circ\text{K)}$$

Calculul variației energiei de activare sa făcut pentru o funcție de  $K^3 T = f(1/T)$  cu scopul de a verifica dacă legea care guvernează variația energiei de activare este legea  $t^{1/3}$ .

Valorile numerice determinate experimental și folosite la calcularea cantității de energie pentru toate soluțiile solide studiate sunt trecute în **ANEXA 6**.

Aproximarea valorilor calculate și reprezentarea lor grafică din **figurile 5.23**. sa făcut prin aplicarea unui model analitic de regresie după o ecuație polinomială de gradul unu, pentru fiecare soluție în parte. Acest fapt arată că legea care guvernează procesele de difuzie la interfață și în cazul soluțiilor terțiare cu baza Ni-Cr-Co luate în studiu este  $t^{1/3}$  ca și în cazul soluțiilor solide superaliate cu bază Ni. Fapt neconfirmat până acum în literatura științifică.

Deci se poate afirma că și în cazul acestor soluții solide luate în studiu variația energiei de activare ca o funcție de  $K^3 T = f(1/T)$  este guvernată de legea  $t^{1/3}$ .

Coeficienții de precizie  $R^2$  a estimării modelului regresional ca fiind o ecuație de gradul -I- arată valori ridicate cuprinse între 82 și 92%, atât ecuațiile modelului cât și valorile coeficienților sunt date în **tabelul 5.7**.

Se poate observa o diferență mare în energia de activare a procesului de difuzie între fiecare soluție care se manifestă pe un domeniu foarte larg de valori cuprins între 48447 kJ/mol<sup>0</sup>K la soluția A și 2176 kJ/mol<sup>0</sup>K la soluția B.

**Tabelul 5.7.**

	Ecuatiile de regresie a energiilor de activare extrapolate după o ecuație polinomială de grad -I-	Coeficienții de eroare R <sup>2</sup>
<b>Soluția A</b>	$y = -2E+06x + 1E+07$	0.8784
<b>Soluția B</b>	$y = -87377x + 601466$	0.8907
<b>Soluția C</b>	$y = -1E+06x + 6E+06$	0.8795
<b>Soluția D</b>	$y = -620951x + 5E+06$	0.9293
<b>Soluția E</b>	$y = -203927x + 2E+06$	0.9344
<b>Soluția F</b>	$y = -255023x + 2E+06$	0.8247

Din punct de vedere compositional între cele două soluții apare o diferență între rația Ti/Al care este aproape dublă , dar și în conținutul de Ni, Cr, Co și Mo, știut fiind faptul că acestea din urmă manifestă o influență substanțială asupra solubilității soluției solide ceea ce arată că în mod indirect influențează și inițierea procesului de difuzie.

De aici se poate spune că deși în procesul de difuzie la interfața matrice/precipitat de fază  $\gamma'$  sunt implicate în mod direct elementele Ni, Ti, Al, celelalte elemente influențează în mod indirect dar substanțial prin capabilitatea solubilității dată de potențialul energiei chimice a soluției solide din care se produce reacția de precipitare a fazei  $\gamma'$ . În **tabelul 5.8.** este prezentată diferența în energiei de activare după restrângerea domeniului de temperatură

**Tabelul 5.8.**

	Energia de activare între 750°C și 1100°C Kcal/mol°K	Energia de activare între 850°C și 980°C Kcal/mol°K	Diferența energiei de activare după restrângerea domeniului de temperatură
<b>Soluția A</b>	48447	44722	-8%
<b>Soluția B</b>	2176	1161	-47%
<b>Soluția C</b>	25082	18734	-25%
<b>Soluția D</b>	14456	16626	+15%
<b>Soluția E</b>	4667	6129	+31%
<b>Soluția F</b>	5235	12677	+142%

Pornind de la observația că soluția A conține toate elementele din celelalte soluții se poate considera ca fiind o soluție de referință din punct de vedere compozițional. Astfel că variația energiei de activare se poate corela mai ușor cu prezența sau lipsa unor elemente chimice cum sunt Mo, Nb, Ta, și W dar și a diferențelor ce apar în conținutul de Cr.

În **tabelul 5.9.** sunt centralizate datele cu privire la elementele chimice identificate ca fiind factorii principali a influenței nivelului energiei de activare pe cele două domenii de temperatură pentru care s-au calculat energiile de activare.

Sa urmărit variația energiei de activare pentru cele două intervale de temperatură 750-1100°C și respectiv intervalul restrâns cuprins între 850-980°C în funcție de elementele chimice conținute de fiecare soluție în parte. Datorită faptului că, conținutul chimic al Soluției A este acoperitor pentru toate celelalte soluții sa considerat ca fiind de referință astfel sa determinat prin calcul, că valoarea energiei de activare necesare pentru Soluția B reprezintă 5% și respectiv 3% din valoarea totală de 100% a soluției A, diferența compozițională dintre cele două soluții este lipsa molibdenului.

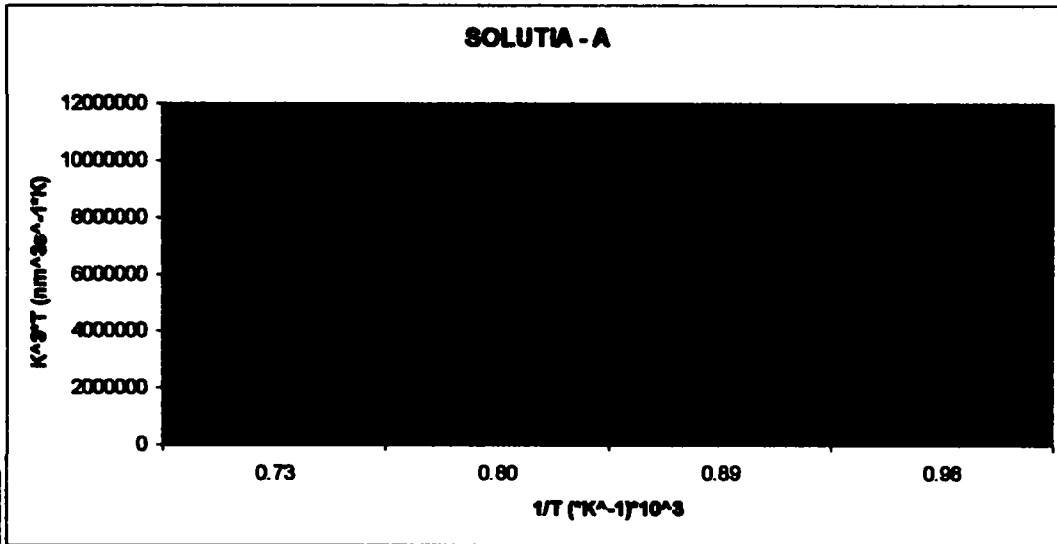
Astfel se arată cum prezența ori lipsa unor elemente chimice influențează variația energiei de activare a procesului de difuzie controlat prin intermediul efectelor lor asupra solubilităii și mobilității atomilor în timpul proceselor de difuzie dinspre matricea soluției solide spre precipitatele de fază  $\gamma'$ .

În tabelul următor s-au identificat principalele elemente chimice a fiecărei soluții care influențează valorile energiilor de activare.

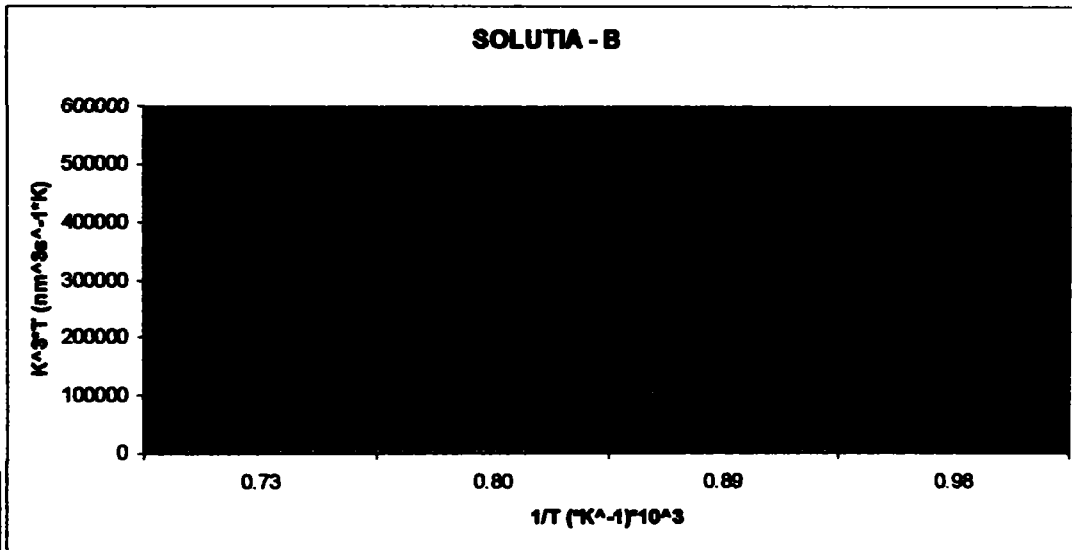
**Tabelul 5.9.**

	Diferența energiei de activare între soluția A și fiecare soluție în parte		Elementele chimice identificate ca fiind factorii principali ai influenței nivelului energiei de activare
	pe domeniu de temperatură 750°C și 1100°C	pe domeniu restrâns de temperatură 850°C și 980°C	
<b>Soluția A</b>	100%	100%	Compoziție totală
<b>Soluția B</b>	5%	3%	Mo
<b>Soluția C</b>	52%	42%	Nb
<b>Soluția D</b>	30%	37%	Nb, Ta, Cr
<b>Soluția E</b>	9%	14%	Ta, Nb
<b>Soluția F</b>	11%	28%	W, Ta, Nb

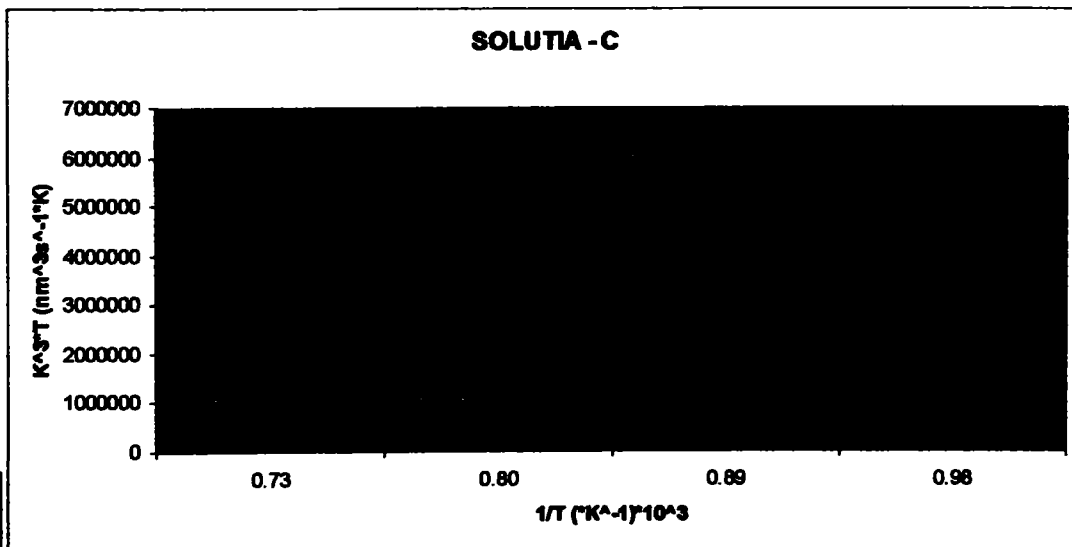
a)

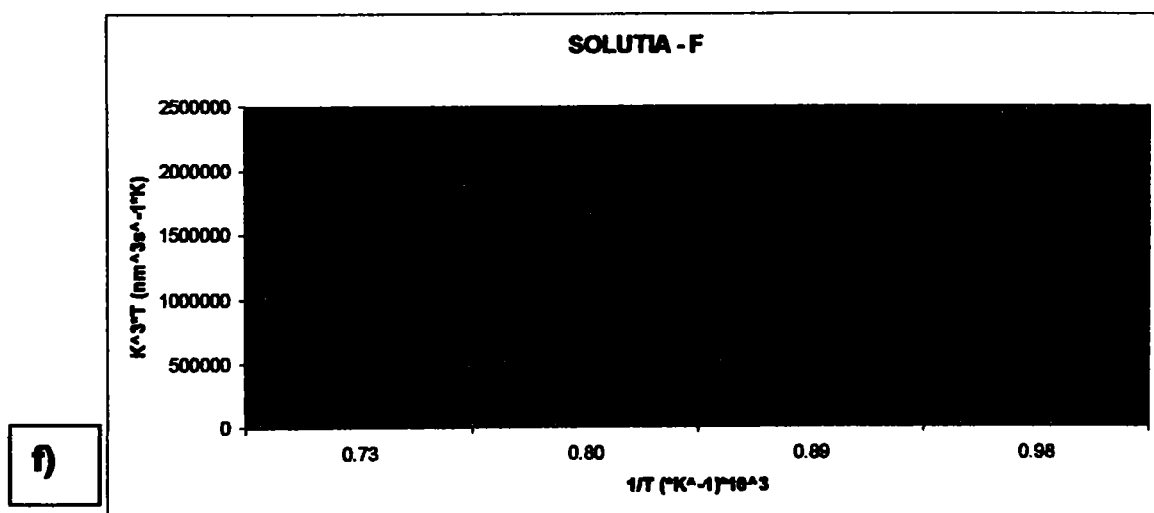
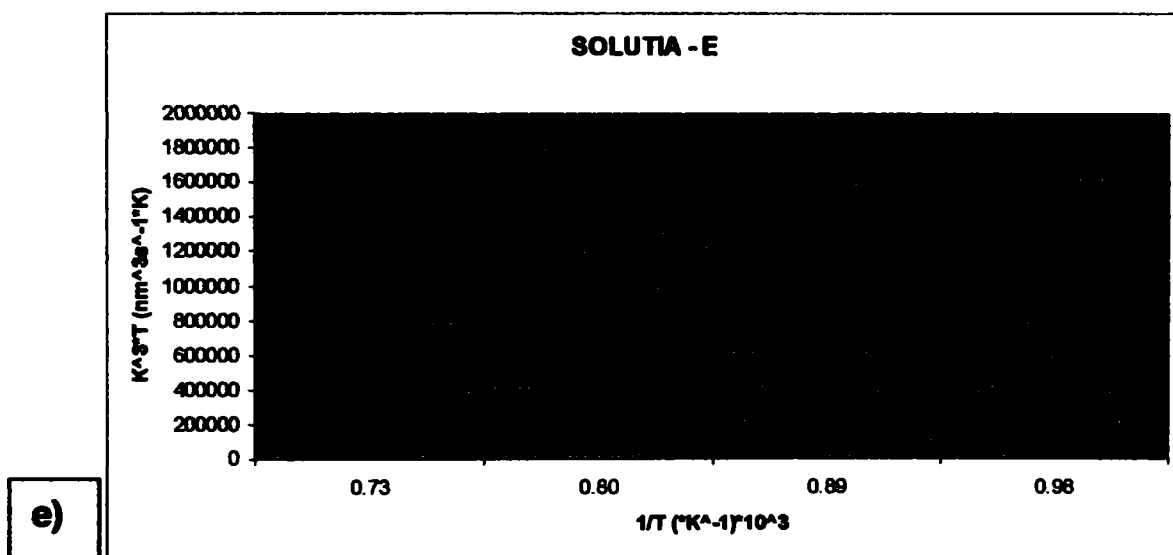
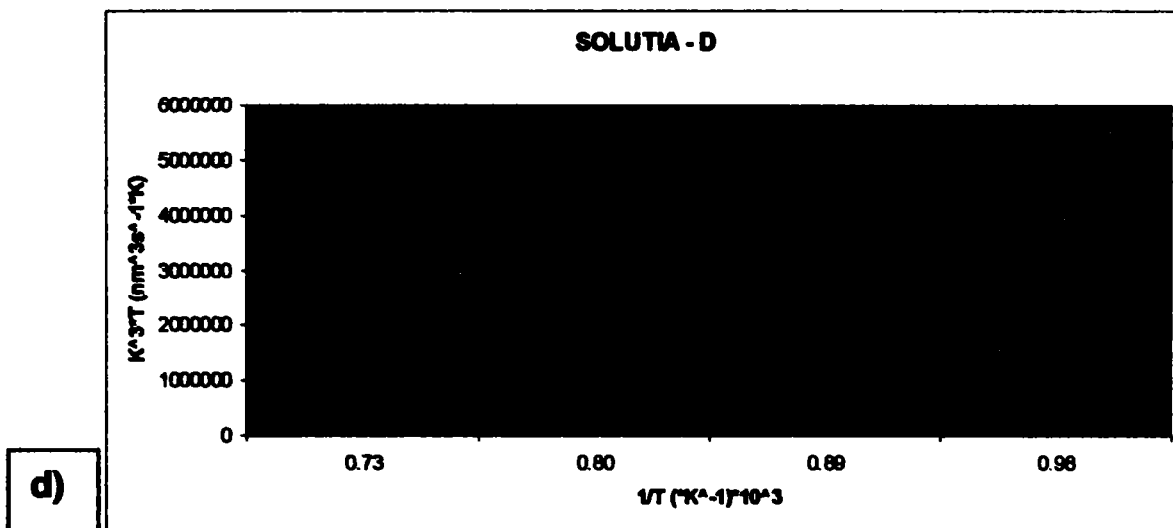


b)



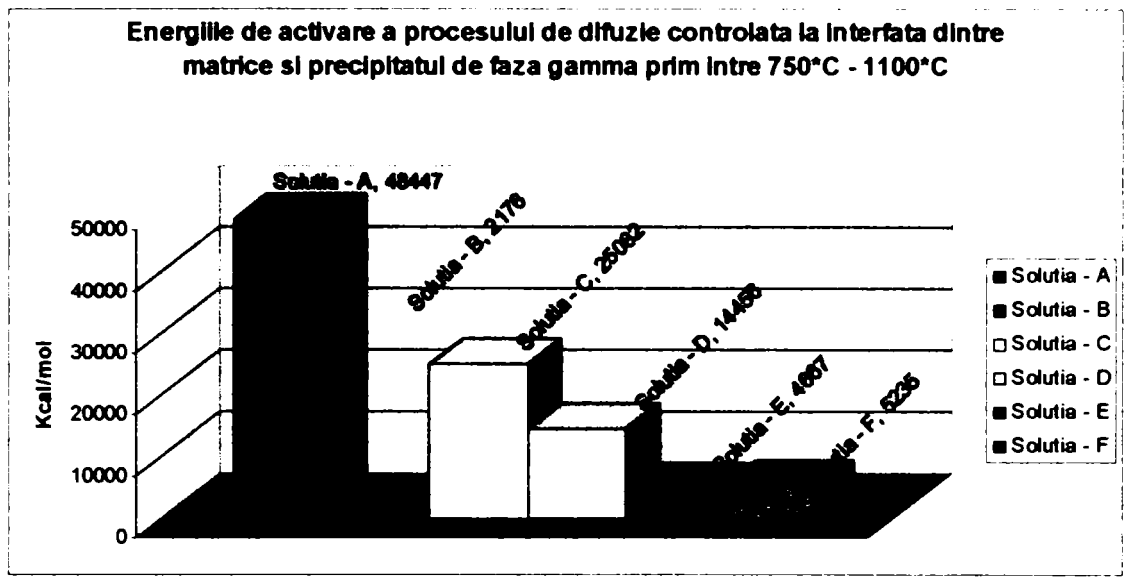
c)





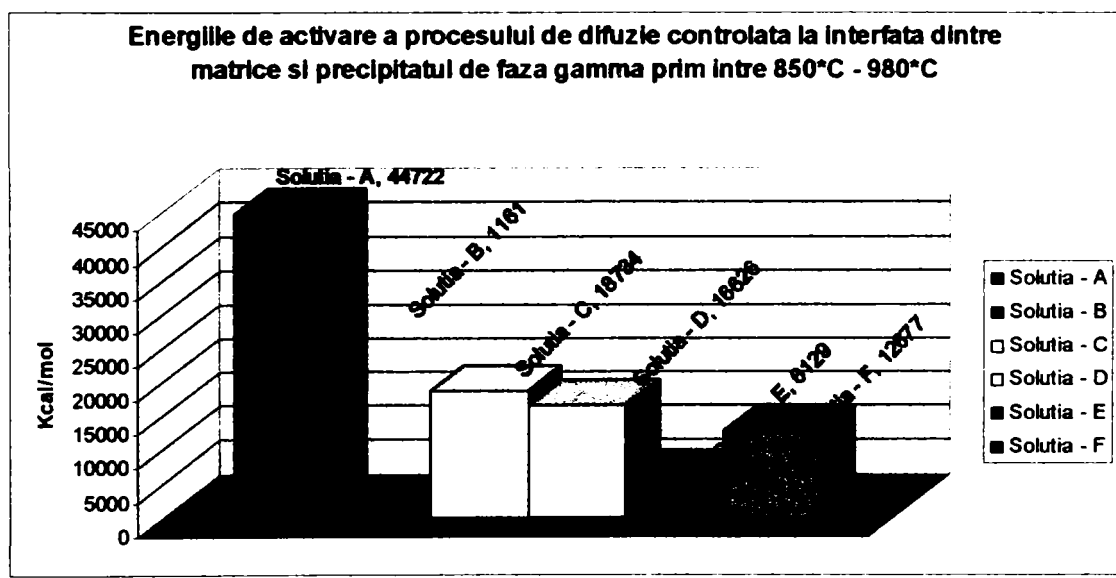
**Figura 5.23. Variația energiei de activare a procesului de difuzie controlat pe domeniul de temperatură 750-1100°C**

### Energile de activare în domeniul de temperatură 750-1100°C



**Figura 5.24.** Valorile energiei de activare a procesului de difuzie controlat pe domeniul de temperatură 750-1100°C în (kcal/mol°K)

### Energile de activare recalulate pe domeniul de temperatură restrâns între 850-980°C



**Figura 5.24.** Valorile energiei de activare a procesului de difuzie controlat pe domeniul de temperatură 850-980°C în (kcal/mol°K)



## 5.6. Corelarea factorilor morfologici evolutivi ai microstructurii funcție de timp-temperatură ca parametri a tratamentelor termice post sudare.

Din rezultatele experimentale și analiza ecuațiilor regresionale la toate cele șase soluții s-a găsit că evoluția mării particulelor precipitatelor de fază  $\gamma'$  și fracția volumică variază în general după o lege lineară descrisă de o ecuație de grad -I-, în mod proporțional atât în funcție de timpul cât și în funcție de temperatura de expunere, excepție făcând soluția B unde apare o lege polinomială de grad -II-. La soluția B evoluția mării în funcție de temperatură, până la 980°C are o creștere lineară crescătoare după acest punct procesul este descrescător ceea ce sugerează că se produce un salt în creșterea fracției de volum a precipitatelor de fază  $\gamma'$ ; pe întreg domeniul de temperatură explorat cuprins între 750°C și 1100°C legea de variație este polinomială de grad -II-;

În aceeași ordine de idei evoluția mării în funcție de timp, are aceeași lege de variație lineară crescătoare până la 16 ore de expunere după care se produce o descrescere care se reflectă într-un salt al valorii fracției de volum a precipitatelor de fază  $\gamma'$ ; pe întreg domeniul cuprins între 4 și 16 ore aproximarea legii de variație se face cu un polinom de gradul al -II- lea.

În același mod se desfășoară evoluția mării funcție de fracția volumică care până la 34.12% are o creștere lineară după o lege de variație descrisă de o ecuație de gradul-I-. Iar pe întreg domeniul cuprins între 21% și 38% legea de variație este descrisă de o ecuație polinomială de gradul-II-.

Pentru curbele de variație specifice fiecărei temperaturi se poate observa că pentru temperaturile 750°C și 850°C evoluția procesului de creștere a mării precipitatelor sunt linear crescătoare cu panta curbelor relativ constantă, aceeași situație se întâlnește și la temperaturile de 980°C și 1100°C doar la soluțiile A, C și E. Pentru celelalte soluții B, D și F sau putut desprinde următoarele observații:

Pentru soluția B pe curba de 980°C până la 16 ore de expunere panta de creștere este foarte mică după care panta se mărește brusc ceea ce indică o intensificare a procesului. Pe curba de 1100°C panta este crescătoare până la 16 ore după care se produce o descreștere a mărimii ceea ce sugerează o diviziune a particulelor, crescând fracția volumică.

La soluția D pe curba de 980°C panta este diferită și crescătoare pentru fiecare segment al domeniului de timp de la 4 până la 8 de ore, de la 8 la 16 ore, și de la 16 la 24 de ore. Pe curba de 1100°C panta de creștere este mică până la 16 ore după care panta aproape că devine nulă ceea ce sugerează că procesul de creștere este oprit din evoluție.

La soluția F pe curba de 980°C panta este relativ mică până la 16 ore după care procesul se accelerează crescând panta curbei. Pe curba de 1100°C până la 16 ore când procesul atinge maximumul său cu o pantă crescătoare, relativ mare, după acest punct procesul are o tumură descrescătoare cu pantă ceva mai abruptă decât cea inițială. Toate barele de eroare ale graficelor au fost calculate pentru  $\pm 1\%$  din deviația standard.

**Tabelul 5.10. Soluția A**

<b>750°C</b>	Marime (nm)	<b>623</b>	<b>628</b>	<b>634</b>	<b>639</b>
	Timpul (ore)	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>24</b>
<b>850°C</b>	Marime (nm)	<b>631</b>	<b>638</b>	<b>647</b>	<b>657</b>
	Timpul (ore)	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>24</b>
<b>980°C</b>	Marime (nm)	<b>642</b>	<b>648</b>	<b>662</b>	<b>677</b>
	Timpul (ore)	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>24</b>
<b>1100°C</b>	Marime (nm)	<b>653</b>	<b>661</b>	<b>682</b>	<b>696</b>
	Timpul (ore)	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>24</b>

**Tabelul 5.11. Soluția A**

Marime (nm)	623	638	662	696
Temperatura (°C)	750	850	980	1100
Fv (%)	12.88	22.73	31.83	47.82
Temperatura (°C)	750	850	980	1100
Marime (nm)	623	638	662	696
Fv (%)	12.88	22.73	31.83	47.82
Marime (nm)	623	638	662	696
Timpul (ore)	4	8	16	24
Fv (%)	12.88	22.73	31.83	47.82
Timpul (ore)	4	8	16	24

**Tabelul 5.12. Soluția B**

<b>750°C</b>	Marime (nm)	<b>242</b>	<b>246</b>	<b>255</b>	<b>265</b>
	Timpul (ore)	4	8	16	24
<b>850°C</b>	Marime (nm)	<b>256</b>	<b>265</b>	<b>272</b>	<b>279</b>
	Timpul (ore)	4	8	16	24
<b>980°C</b>	Marime (nm)	<b>285</b>	<b>286</b>	<b>293</b>	<b>315</b>
	Timpul (ore)	4	8	16	24
<b>1100°C</b>	Marime (nm)	<b>312</b>	<b>320</b>	<b>333</b>	<b>275</b>
	Timpul (ore)	4	8	16	24

**Tabelul 5.13. Soluția B**

Marime (nm)	242	265	293	275
Temperatura (°C)	750	850	980	1100
Fv (%)	21.29	28.61	34.12	38.65
Temperatura (°C)	750	850	980	1100
Marime (nm)	242	265	293	275
Fv (%)	21.29	28.61	34.12	38.65
Marime (nm)	242	265	293	275
Timpul (ore)	4	8	16	24
Fv (%)	21.29	28.61	34.12	38.65
Timpul (ore)	4	8	16	24

**Tabelul 5.14. Soluția C**

<b>750°C</b>	Marime (nm)	<b>524</b>	529	536	539
	Timpul (ore)	4	8	16	24
<b>850°C</b>	Marime (nm)	537	<b>541</b>	551	553
	Timpul (ore)	4	8	16	24
<b>980°C</b>	Marime (nm)	553	561	<b>579</b>	585
	Timpul (ore)	4	8	16	24
<b>1100°C</b>	Marime (nm)	567	582	598	<b>606</b>
	Timpul (ore)	4	8	16	24

**Tabelul 5.15. Soluția C**

Marime (nm)	524	541	579	606
Temperatura (°C)	750	850	980	1100
Fv (%)	8.3	17.91	24.17	32.51
Temperatura (°C)	750	850	980	1100
Marime (nm)	524	541	579	606
Fv (%)	8.3	17.91	24.17	32.51
Marime (nm)	524	541	579	606
Timpul (ore)	4	8	16	24
Fv (%)	8.3	17.91	24.17	32.51
Timpul (ore)	4	8	16	24

**Tabelul 5.16. Soluția D**

<b>750°C</b>	Marime (nm)	<b>445</b>	453	462	468
	Timpul (ore)	4	8	16	24
<b>850°C</b>	Marime (nm)	470	<b>491</b>	500	507
	Timpul (ore)	4	8	16	24
<b>980°C</b>	Marime (nm)	510	516	<b>542</b>	582
	Timpul (ore)	4	8	16	24
<b>1100°C</b>	Marime (nm)	551	560	581	<b>584</b>
	Timpul (ore)	4	8	16	24

**Tabelul 5.17. Soluția D**

Marime (nm)	445	491	542	584
Temperatura (°C)	750	850	980	1100
Fv (%)	7.97	17.84	18.59	27.93
Temperatura (°C)	750	850	980	1100
Marime (nm)	445	491	542	584
Fv (%)	8.3	17.91	24.17	32.51
Marime (nm)	445	491	542	584
Timpul (ore)	4	8	16	24
Fv (%)	7.97	17.84	18.59	27.93
Timpul (ore)	4	8	16	24

**Tabelul 5.18. Soluția E**

<b>750°C</b>	Marime (nm)	<b>344</b>	353	361	365
	Timpul (ore)	4	8	16	24
<b>850°C</b>	Marime (nm)	364	<b>374</b>	382	387
	Timpul (ore)	4	8	16	24
<b>980°C</b>	Marime (nm)	383	395	<b>405</b>	416
	Timpul (ore)	4	8	16	24
<b>1100°C</b>	Marime (nm)	399	410	422	<b>433</b>
	Timpul (ore)	4	8	16	24

**Tabelul 5.19. Soluția E**

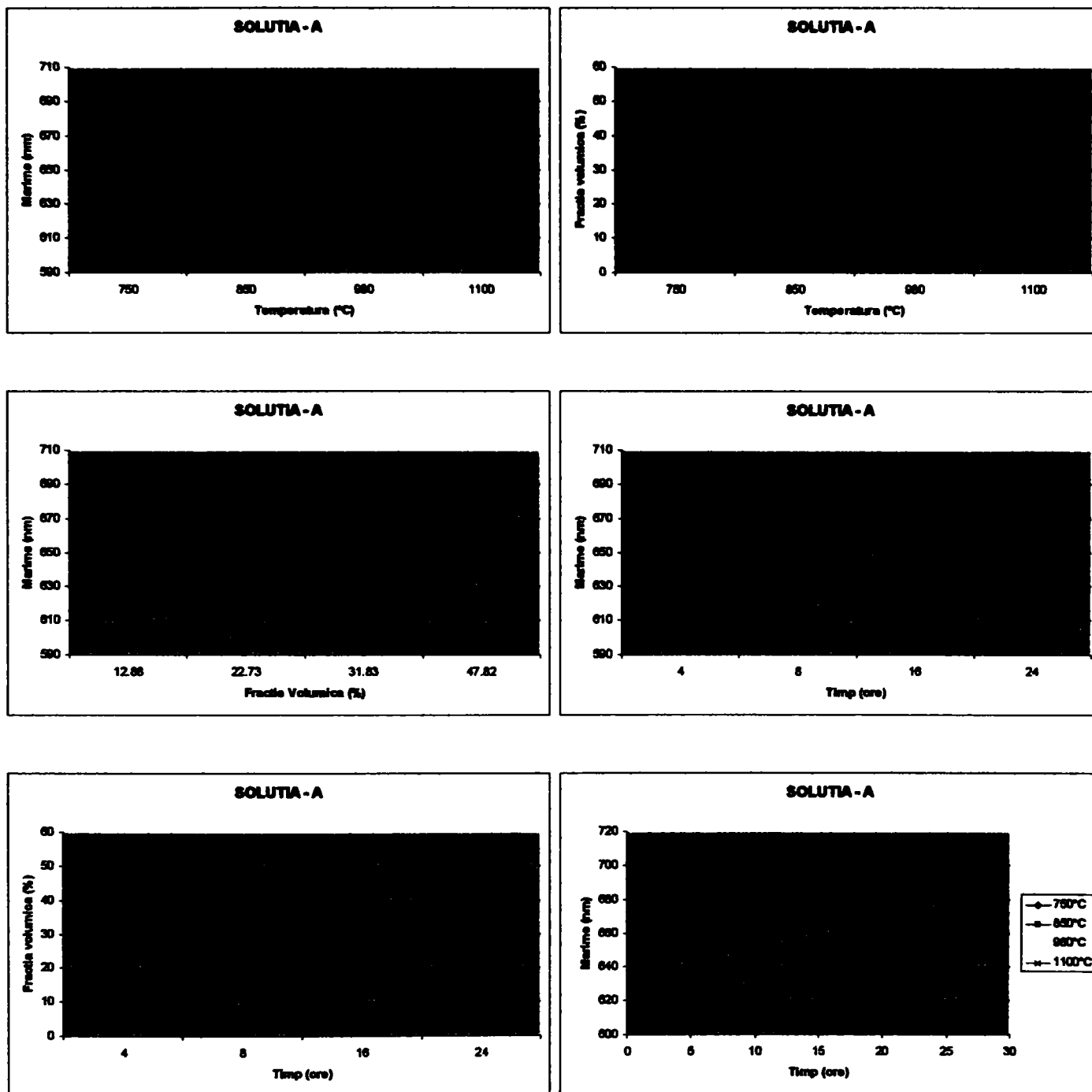
Marime (nm)	344	374	405	433
Temperatura (°C)	750	850	980	1100
Fv (%)	12.79	24.85	41.42	73.23
Temperatura (°C)	750	850	980	1100
Marime (nm)	344	374	405	433
Fv (%)	12.79	24.85	41.42	73.23
Marime (nm)	344	374	405	433
Timpul (ore)	4	8	16	24
Fv (%)	12.79	24.85	41.42	73.23
Timpul (ore)	4	8	16	24

**Tabelul 5.20. Soluția F**

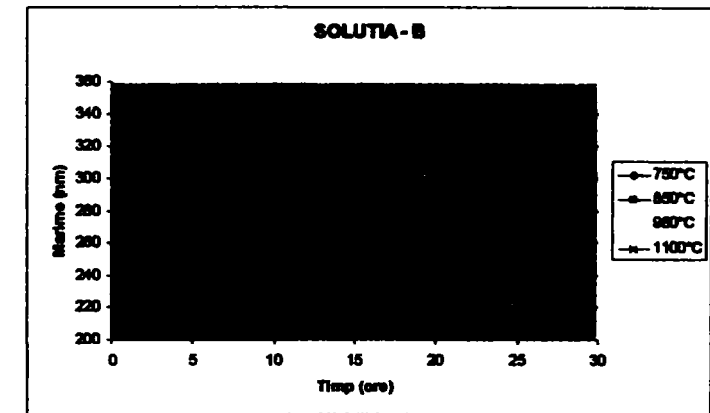
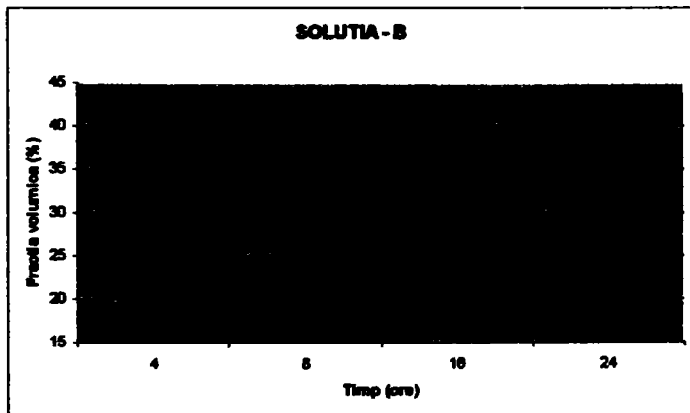
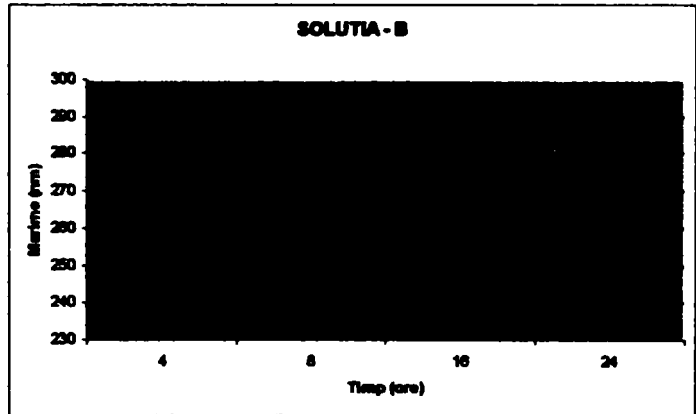
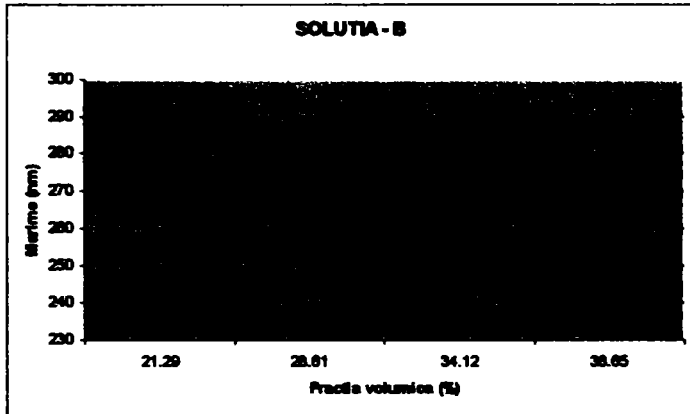
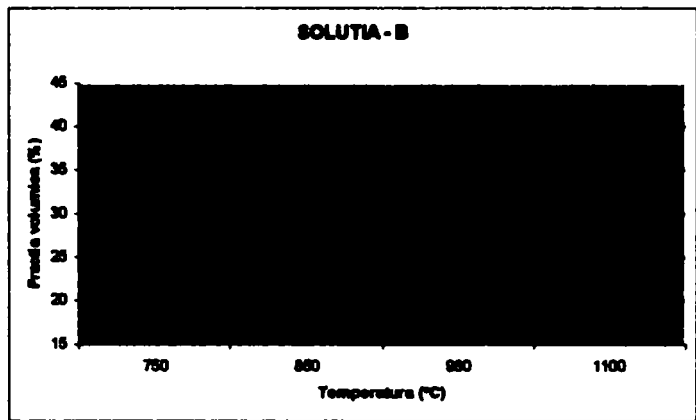
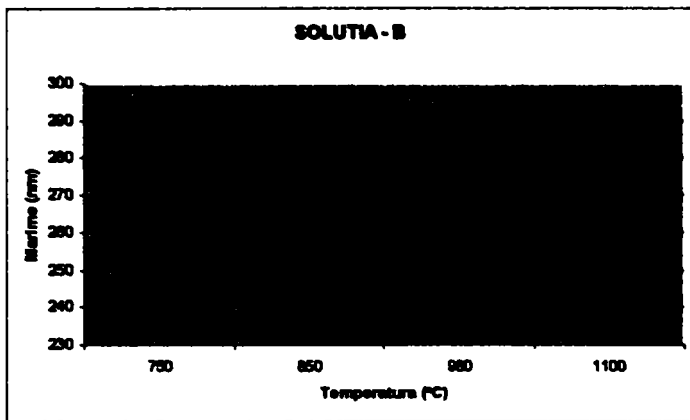
<b>750°C</b>	<b>Marime (nm)</b>	<b>401</b>	<b>412</b>	<b>417</b>	<b>421</b>
	<b>Timpul (ore)</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>24</b>
<b>850°C</b>	<b>Marime (nm)</b>	<b>422</b>	<b>437</b>	<b>440</b>	<b>444</b>
	<b>Timpul (ore)</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>24</b>
<b>980°C</b>	<b>Marime (nm)</b>	<b>439</b>	<b>448</b>	<b>455</b>	<b>471</b>
	<b>Timpul (ore)</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>24</b>
<b>1100°C</b>	<b>Marime (nm)</b>	<b>469</b>	<b>494</b>	<b>528</b>	<b>493</b>
	<b>Timpul (ore)</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>24</b>

**Tabelul 5.21. Soluția F**

<b>Marime (nm)</b>	<b>401</b>	<b>437</b>	<b>455</b>	<b>493</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>750</b>	<b>850</b>	<b>980</b>	<b>1100</b>
<b>Fv (%)</b>	<b>16.41</b>	<b>21</b>	<b>28.62</b>	<b>34.34</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>750</b>	<b>850</b>	<b>980</b>	<b>1100</b>
<b>Marime (nm)</b>	<b>401</b>	<b>437</b>	<b>455</b>	<b>493</b>
<b>Fv (%)</b>	<b>16.41</b>	<b>21</b>	<b>28.62</b>	<b>34.34</b>
<b>Marime (nm)</b>	<b>401</b>	<b>437</b>	<b>455</b>	<b>493</b>
<b>Timpul (ore)</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>24</b>
<b>Fv (%)</b>	<b>16.41</b>	<b>21</b>	<b>28.62</b>	<b>34.34</b>
<b>Timpul (ore)</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>24</b>

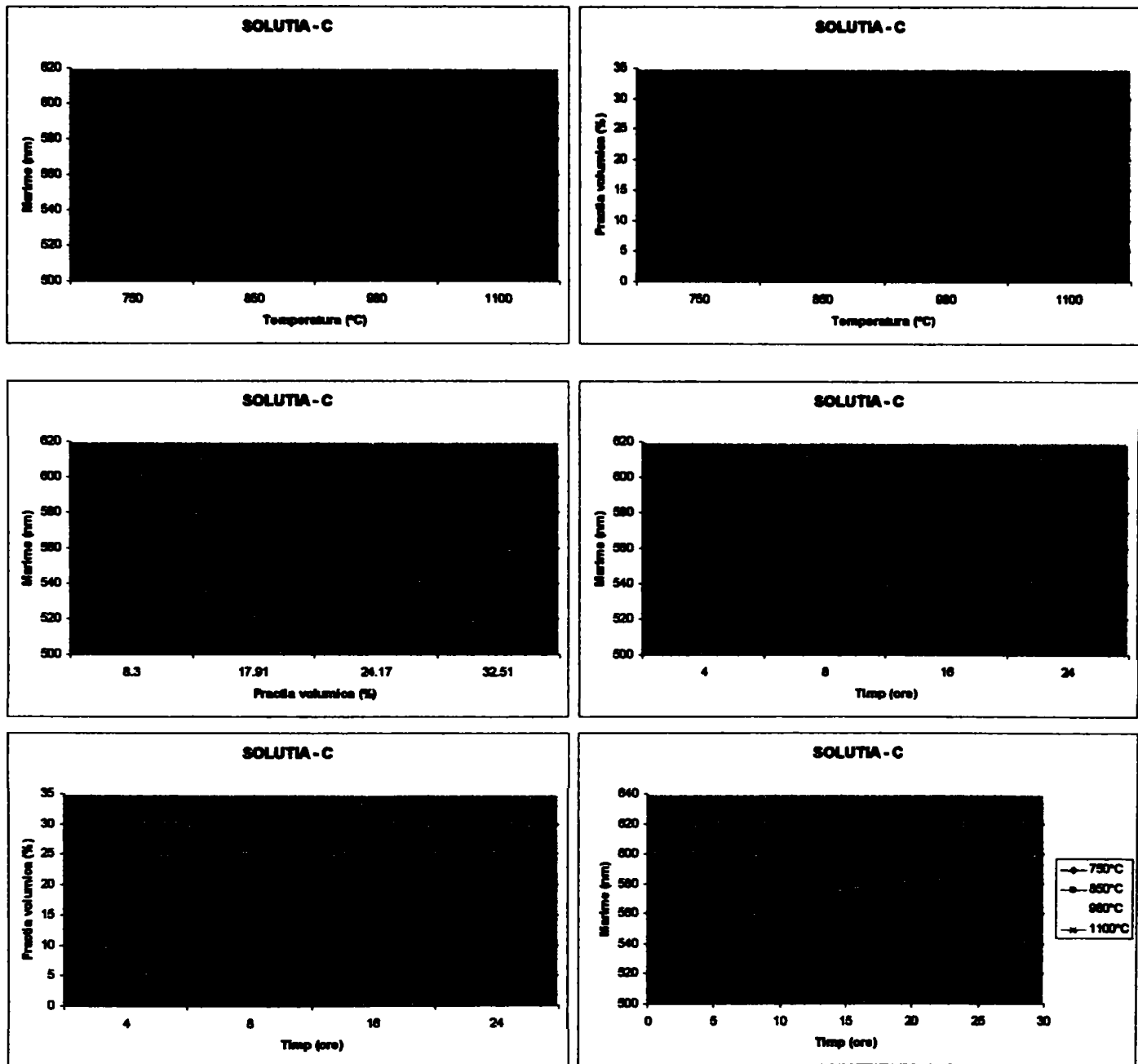


**Figura 5.25. Evoluția Morfologica în ZIT-ul soluției A**

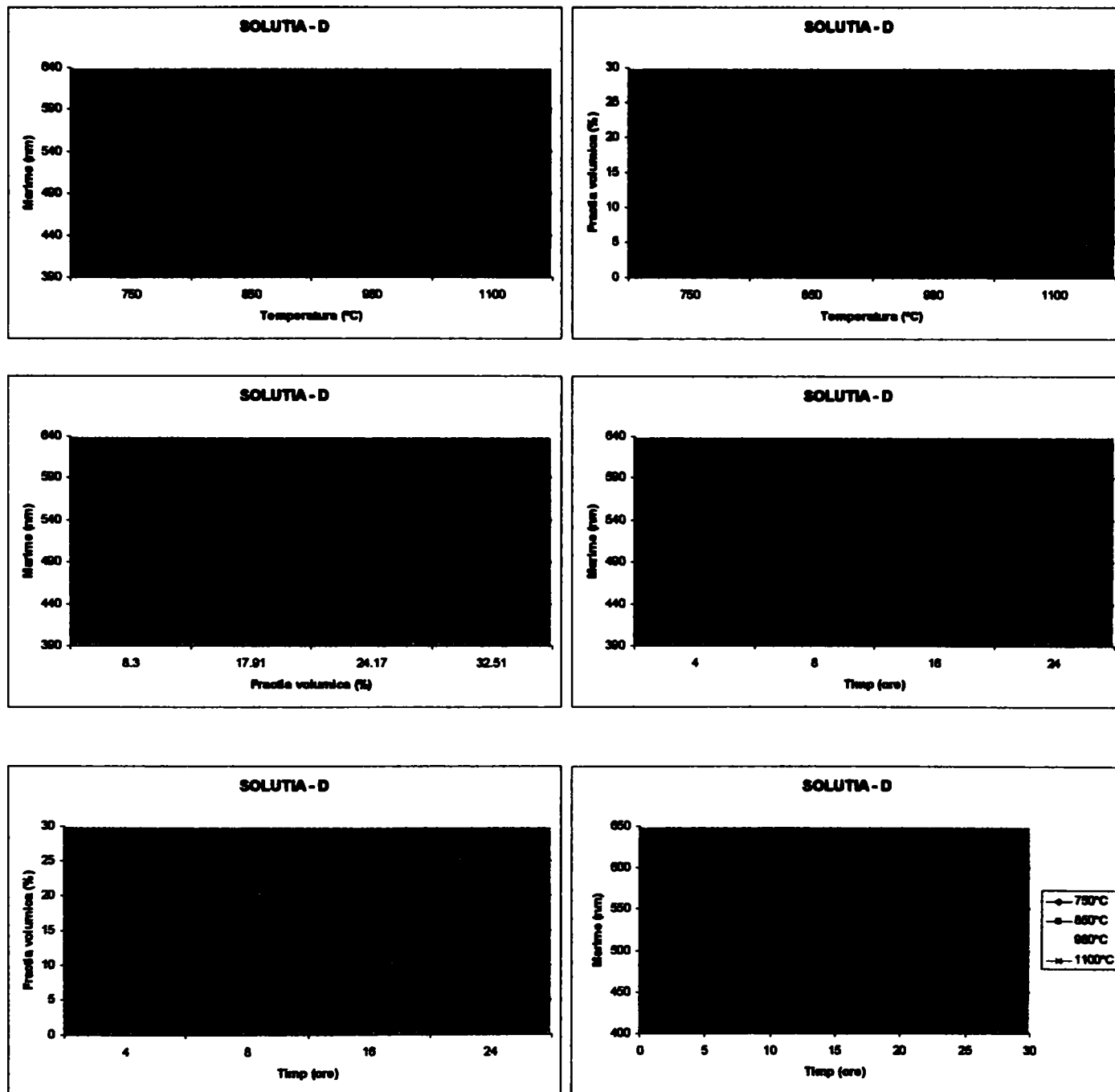


**Figura 5.26. Evoluția Morfologică în ZIT-ul soluției B**

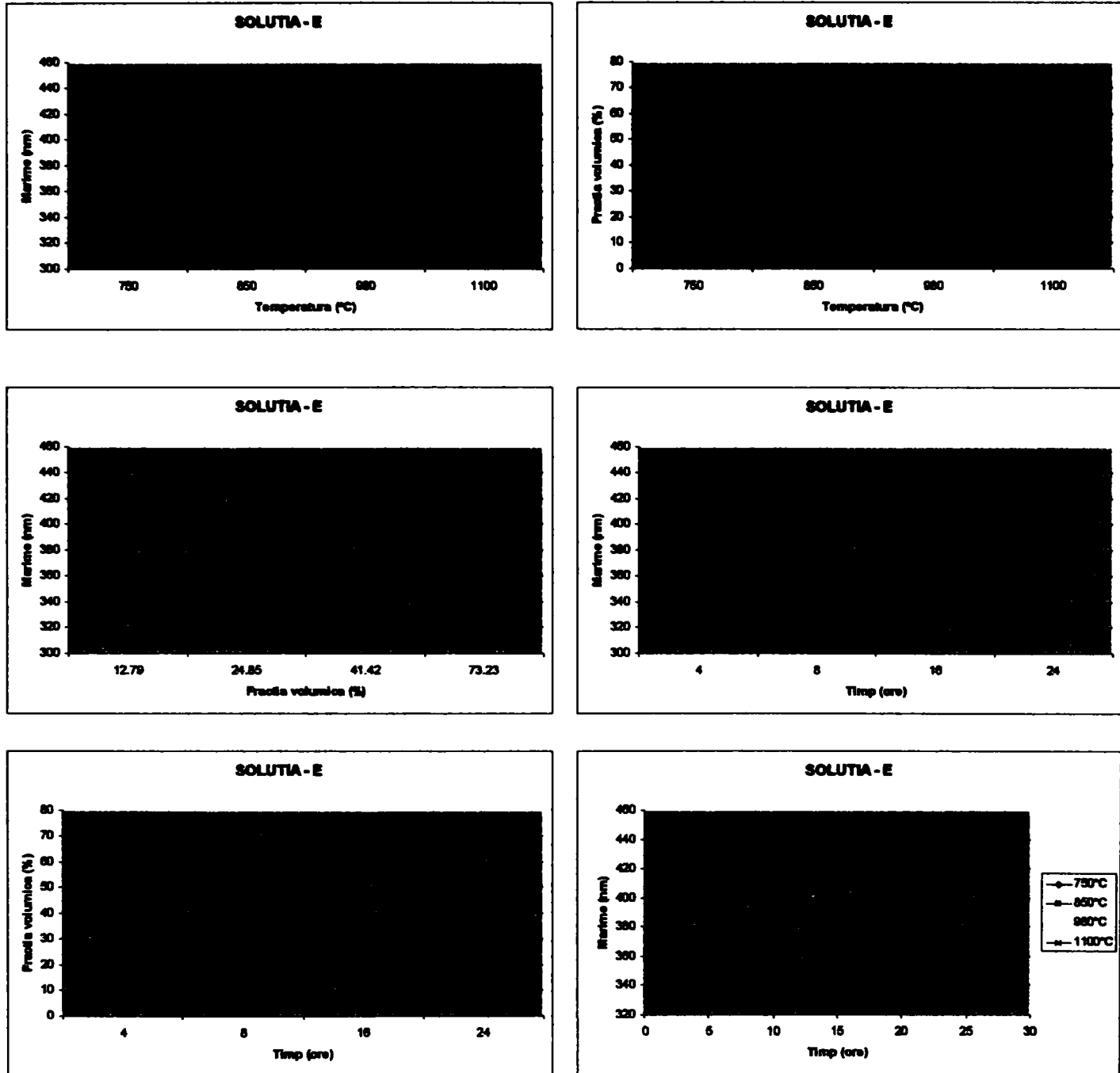




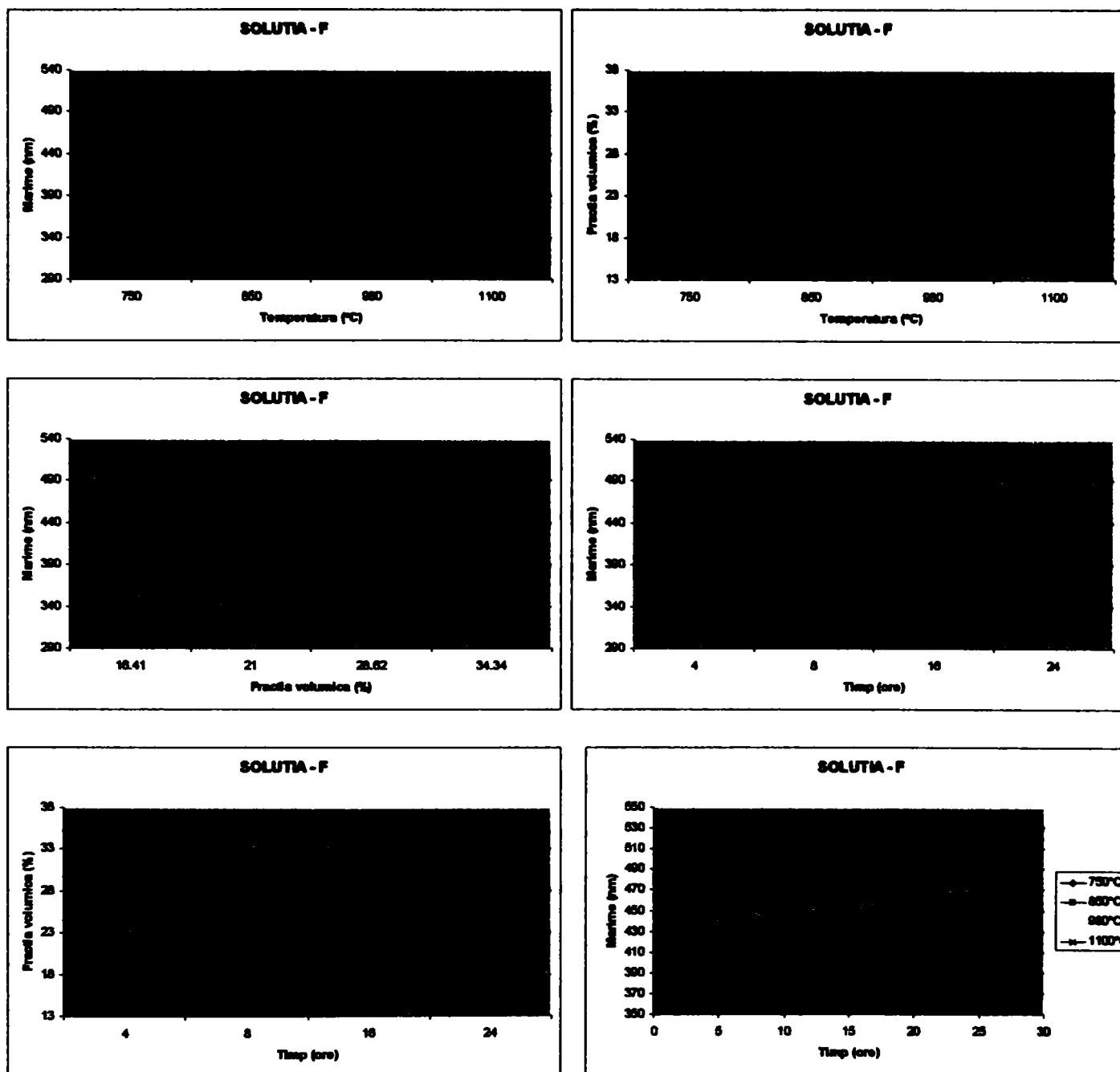
**Figura 5.27. Evoluția Morfologică în ZIT-ul soluției C**



**Figura 5.28. Evoluția Morfologică în ZIT-ul soluției D**



**Figura 5.29. Evoluția Morfologică în ZIT-ul soluției E**



**Figura 5.30. Evoluția Morfologica în ZIT-ul soluției F**

## 5.7. Corelarea determinărilor sclerometrice de microduritate cu parametrii tratamentului termic post sudare.

Rezultatele măsurătorilor sclerometrice de microduritate în ZIT pe scara Vickers cu sarcina de 100 grame ( $HV_{100}$ ) pentru toate combinațiile stabilite în matricea experimentului factorial complet sunt considerate ca fiind valorile măsurate ale funcției obiectiv.

Sa analizat variația acestor valori, identificându-se planul optimal al factorilor de influență timp-temperatură de expunere după criteriul celor mai apropiate valori de microduritate ale ZIT-ului cu cele ale materialului de bază.

Combinăția factorilor de influență după criteriul microdurității ca funcție obiectiv a coincis cu planul optimal definit pe baza criteriului refacerii maxime a factorilor morfologici microstructurali (mărimea și fracția volumică a precipitatelor de fază  $\gamma'$ ).

Pe baza valorilor din **tabelul 5.22.** sau ridicat reprezentările grafice ilustrate în **figurile 5.31. a) și b)**, ca urmare a anliziei regresionale s-au obținut ecuațiile legii de variație a microdurității funcție de timpul de expunere pentru valorile temperaturilor optimale, alese după criteriul refacerii maxime a factorilor morfologici microstructurali. Sa găsit că cea mai bună aproximație a legii de variație microduritate –timp de expunere se face cu ajutorul funcției logaritm. Ecuațiile logaritmice găsite pentru fiecare soluție și coeficienții de estimare a erorii sunt trecute în **tabelul 5.23.**

Analizând caracterul diferențelor de microduritate cu timpul de expunere se remarcă o creștere a valorilor microdurității la soluțiile B, D, E, și F, în schimb la soluțiile A și C o relativă scădere. Acest lucru confirmă faptul că deși refacerea morfologică a precipitatelor cu timpul de expunere se desfășoară după o lege de variație a cărei trend este linear crescător, iar variația microdurității HV100 funcție de refacerea morfologică are două trenduri unul crescător iar altul descrescător, așa cu a fost demonstrat de autor în (3).

**Tabelul 5.22.**

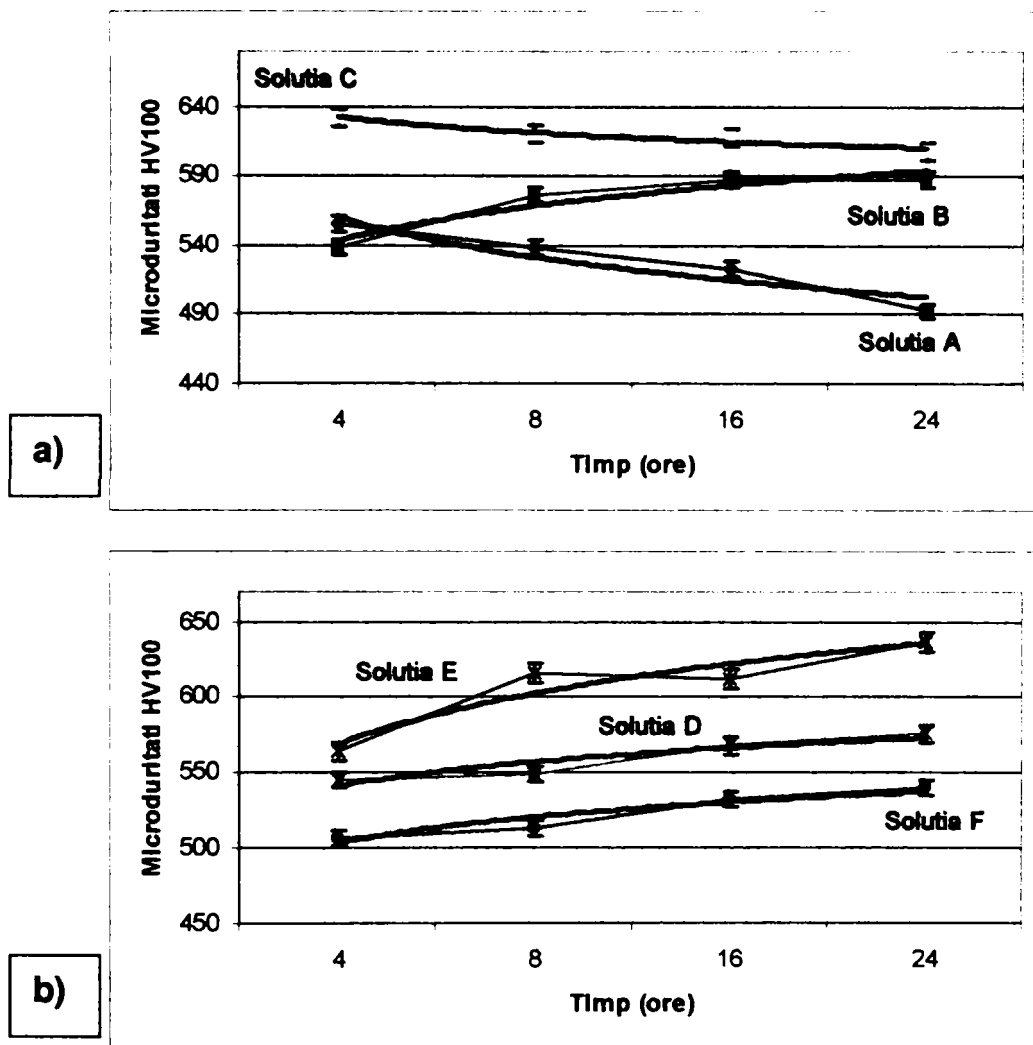
	Valoarea medie a microdurateților în ZIT după TT post sudare (HV100)			
	după 4h	după 8h	după 16h	după 24h
<b>Solutia-A la 980°C/24h</b>	555	538	523	<b>493</b>
<b>Solutia-B la 850°C/4h</b>	<b>538</b>	576	587	588
<b>Solutia-C la 980°C/16h</b>	632	620	<b>618</b>	608
<b>Solutia-D la 980°C/8h</b>	545	<b>549</b>	568	576
<b>Solutia-E la 980°C/4h</b>	<b>564</b>	616	612	637
<b>Solutia-F la 850°C/8h</b>	507	<b>513</b>	532	540

**Tabelul 5.23.**

	Ecuțiile legii de variație a parametrilor microduritate - timp de expunere ca o funcție logaritmică	Coeficienții de eroare $R^2$
<b>Soluția A</b> 980°C/24h	$y=-41.227\ln(x)+439.01$	0.8873
<b>Soluția B</b> 850°C/4h	$y=36.936\ln(x)+452.65$	0.9119
<b>Soluția C</b> 980°C/16h	$y=-15.904\ln(x)+642.12$	0.9424
<b>Soluția D</b> 980°C/8h	$y=22.997\ln(x)+533.23$	0.8623
<b>Soluția E</b> 980°C/8h	$y=48.446\ln(x)+446.76$	0.8914
<b>Soluția F</b> 850°C/8h	$y=24.463\ln(x)+453.56$	0.8937

Coeficientul (b) a ecuațiilor logaritmic natural a fost corectat cu următorii coeficienți de scară pentru fiecare soluție astfel:

A	B	C	D	E	F
-0.27	-0.19	+0.016	-0.015	-0.27	-0.11



**Figura 5.31.** Variația microduranței cu timpul de expunere pentru temperaturile alese ca fiind optimele fiecărei soluții în parte. Toate barele de eroare ale graficelor au fost calculate pentru  $\pm 1\%$  din deviația standard.

În tabelul 5.22. sunt ilustrate prin cifre îngroșate valorile microduranțelor la care refacerea morfologică microstructurală a fost maximă.

Plecând de la legile de variație a microduranței cu timpul de expunere se poate identifica modelele matematice de estimare a microduranței în ZIT în funcție de timpul de expunere pentru temperatura optimală specifică fiecărei soluții în parte.

**5.7.1. Identificarea legilor de variație a microdurtății în ZIT ca o funcție de timpul de expunere  $HV_{100} = f(t)$  după o ecuație logaritmică**

S-au identificat legile de variație microdurtății în ZIT pentru fiecare soluție în parte ca funcție logaritmică găsindu-se astfel ecuațiile modelului matematic de estimare a parametrilor microdurtate – timp de expunere a căror coeficienți de estimare a erorii sunt relativ mici.

Timpul de expunere pentru care au fost analizate măsurătorile de microdurtate este cuprins între 4 și 24 de ore.

**Tabelul 5.24.**

	Ecuțiile modelului matematic de estimare a parametrilor microdurtate – timp ca o funcție logaritmică	Coeficienții de eroare $R^2$
<b>Soluția A</b>	$HV_{100} = -41.227 \ln(t) + 439.01$	0.8873
<b>Soluția B</b>	$HV_{100} = -36.936 \ln(t) + 452.65$	0.9119
<b>Soluția C</b>	$HV_{100} = -15.904 \ln(t) + 642.12$	0.9424
<b>Soluția D</b>	$HV_{100} = 22.997 \ln(t) + 533.23$	0.8623
<b>Soluția E</b>	$HV_{100} = 48.446 \ln(t) + 446.76$	0.8914
<b>Soluția F</b>	$HV_{100} = 24.463 \ln(t) + 453.56$	0.8937

Cu ajutorul acestor modele matematice se poate estima valorile microdurtății în ZIT pentru un timp de expunere ales în limitele domeniului 4 la 24 de ore. Ținând seama de temperatura optimală a fiecărei soluții.



### 5.7.2. Identificarea legilor de variație a parametrilor optimizați Timp – Temperatură ca o funcție $t = f(T)$ după o ecuație de putere

S-au identificat legile de variație a parametrilor optimizați Timp – Temperatură pentru fiecare soluție în parte, s-a găsit că acestea sunt guvernate de funcția putere, identificându-se totodată și ecuațiile modelului matematic de estimare a parametrilor timp-temperatură de expunere a căror coeficienți de estimare a erorii sunt relativ mici, cu valori foarte apropiate de valoarea unitară.

Valorile parametrilor timp-temperatură sunt prezentați tabelar în **ANEXA 5** iar reprezentările grafice ale acestora în figurile 5.32. Examinarea influenței temperaturilor asupra timpilor de expunere și implicit asupra variației microdurității a arătat că pe domeniul de temperatură explorat în timpul studiilor experimentale care a fost cuprins între 750°C - 1100°C o împrăștiere foarte mare a valorilor de microduritate măsurate.

Ținând seama de aceste constatări și pornind de la o examinare sumară a datelor obținute experimental sa remarcat situații distincte în funcție de domeniul de temperatură pentru fiecare soluție în parte. Astfel că pe întreg domeniul timpului de expunere cuprins între 4-24 ore împrăștierea valorilor experimentale a arătat o grupare preferanțială pe diferite porțiuni ale domeniului de temperatură explorat de la soluție la soluție.

Drept urmare am identificat pentru fiecare soluție domeniul de temperatură în care împrăștierea valorilor este grupată pentru întreg domeniul timpului de expunere. Domeniile de temperatură sunt prezentate în tabelul 5.25.

Pentru soluțiile A și E domeniul de temperatură 750°C - 980°C prezintă o instabilitate a proceselor de refacere morfologică, ceea ce sugerează o incertitudine a

linearității proceselor pe acest domeniu. Pornind de la 980°C până la 1100°C procesul de refacere se liniarizează iar valorile generate sunt grupate în mod coerent putându-se astfel identifica legile de variație cu ajutorul analizei regresionale.

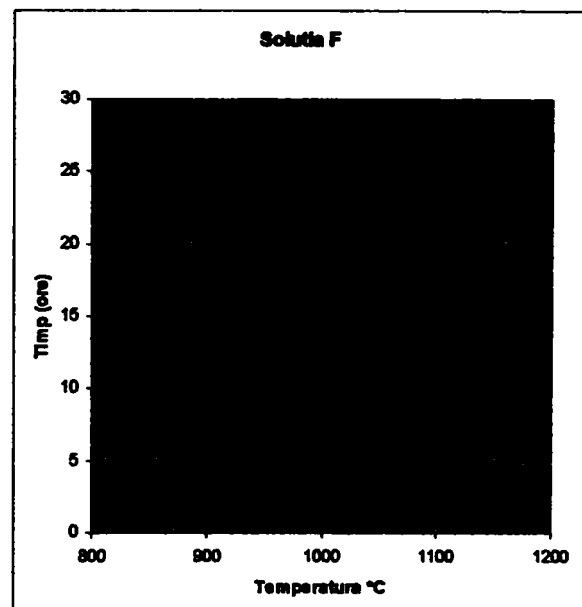
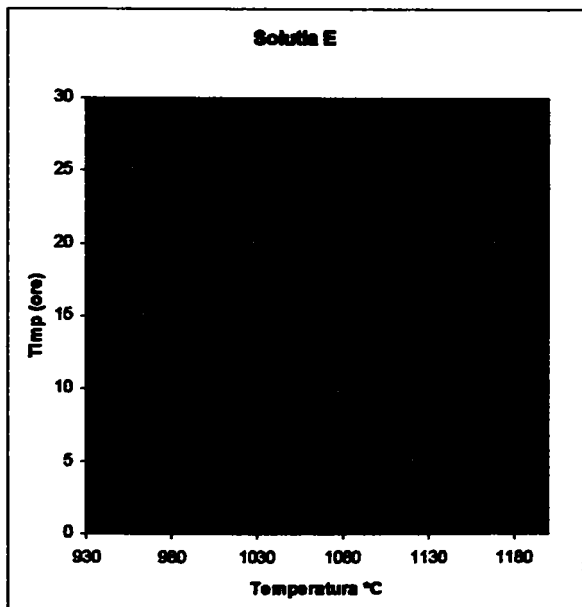
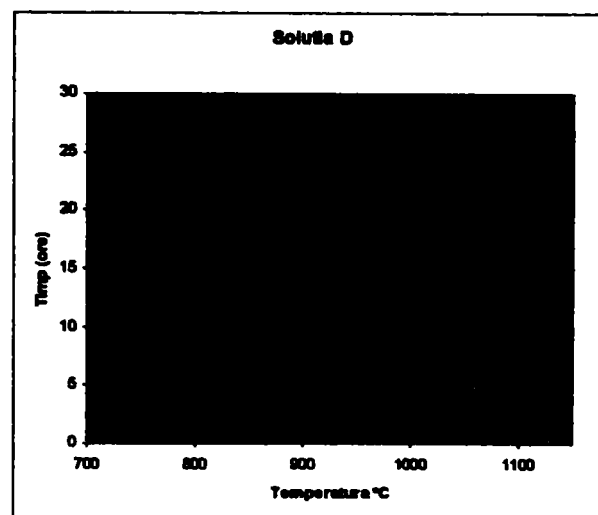
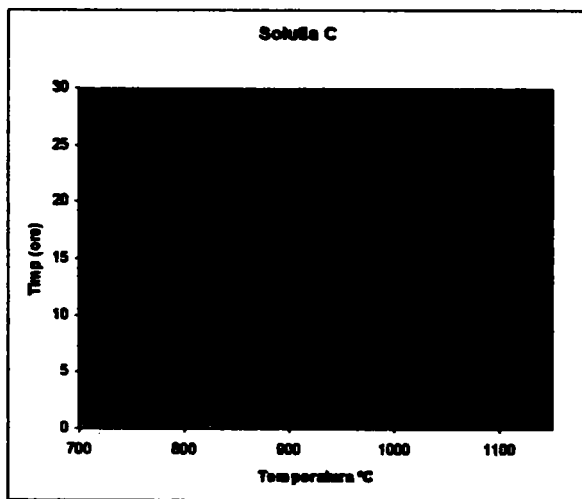
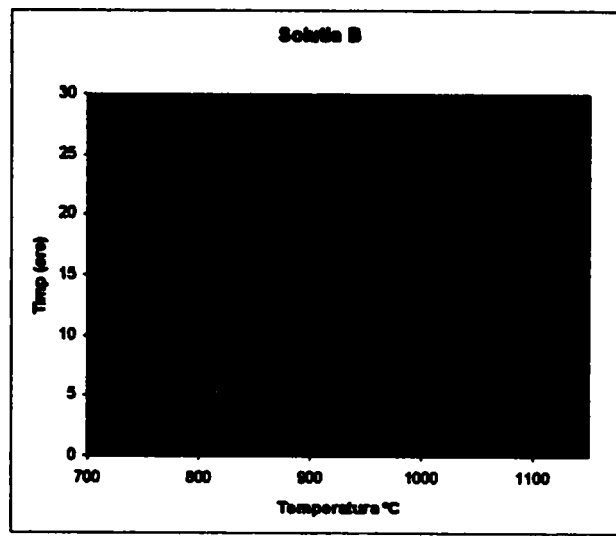
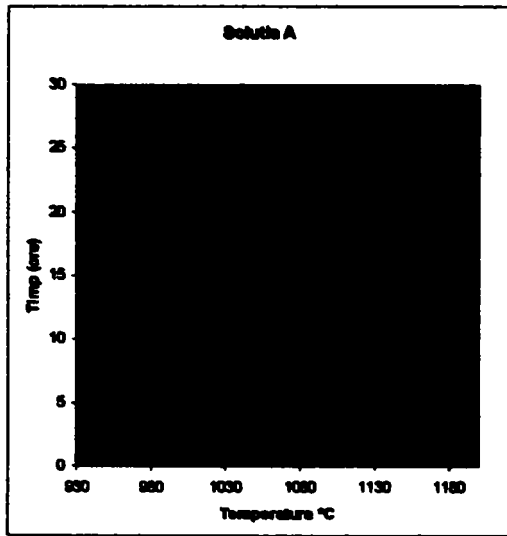
Pentru soluțiile B, C și F instabilitatea proceselor au loc pe domeniul cuprins între 750-850°C după care până la 1100°C procesele sunt stabile, la soluția E stabilitatea proceselor apare puțin mai devreme începând cu temperatura de 800°C

**Tabelul 5.25.**

	Ecuatiile modelului matematic de estimare a parametrilor timp-temperatură ca o funcție de putere	Coeficienții de eroare R <sup>2</sup>	Temperatura de expunere este cuprinsă între	Timpul de expunere este cuprins între
<b>Soluția A</b>	$t(\text{ore})=4E+43T(^{\circ}\text{C})^{-14.102}$	0.917	980-1100°C	4 – 24 ore
<b>Soluția B</b>	$t(\text{ore})=7E-20T(^{\circ}\text{C})^{6.7383}$	0.9693	850-1100°C	
<b>Soluția C</b>	$t(\text{ore})=7E-20T(^{\circ}\text{C})^{6.7658}$	0.9433	850-1100°C	
<b>Soluția D</b>	$t(\text{ore})=2E+17T(^{\circ}\text{C})^{-5.4674}$	0.9891	800-1100°C	
<b>Soluția E</b>	$t(\text{ore})=2E-45T(^{\circ}\text{C})^{15.162}$	0.9497	980-1100°C	
<b>Soluția F</b>	$t(\text{ore})=1E-11T(^{\circ}\text{C})^{4.0263}$	0.9769	850-1100°C	

Curbele de variație a timpului de expunere funcție de temperaturile optime, descrise de ecuațiile modelului matematic de mai sus pot fi folosite ca și modele estimative ale parametrilor tratamentului termic post sudare.

Astfel că pornind de la valoarea optimă cunoscută a microdurității în ZIT se identifică timpul de expunere cu ajutorul ecuațiilor matematice arătate în tabelul 5.24. apoi cu valoarea parametrului timp se poate identifica valoarea parametrului optim al temperaturii fie prin determinare analitică folosind ecuațiile din tabelul 5.25. ori prin determinare grafică direct pe curbele ilustrate în **figurile 5.32**, a), b), c), d), e) și f) particularizate pentru fiecare soluție în parte.



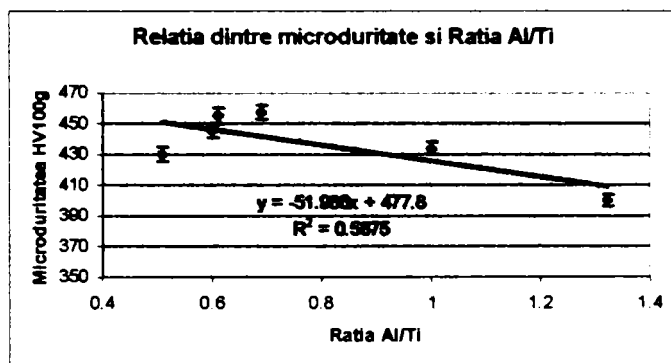
**Figura 5.32. Variația microduranței cu timpul și temperatura de expunere**  
 Toate barele de eroare ale graficelor au fost calculate pentru  $\pm 1\%$  din deviația standard.

## 5.8. Identificarea parametrului compozițional reprezentativ a fazei $\gamma'$ pe baza celei mai apropiate corelații cu microduritatea, la soluțiile superalate terțiar cu baza Ni-Cr-Co.

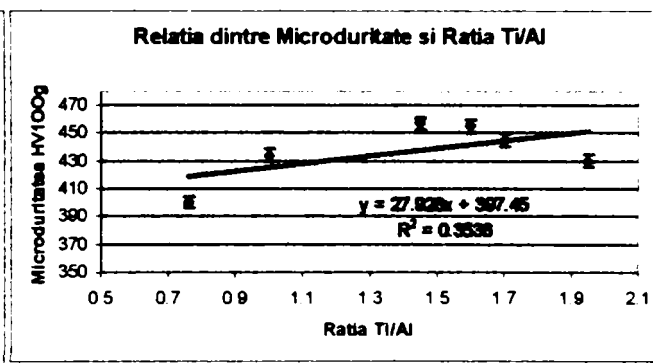
Pentru identificarea parametrului compozițional reprezentativ a fazei  $\gamma'$  sa pornit de la estimările a celei mai apropiate corelații cu microduritatea din materialul de bază, valorile sunt prezentate în **tabelul 5.26**. Prin încercări succesive și repetate sa ajuns la următoarea concluzie, rata Al/Ti și Ti/Al nu sunt reprezentative deși acestea prezintă o variație după o lege relativ lineară dar a căror coeficienți estimativi ai erorii sunt foarte depărtați de valoarea 1. Pentru rata Al/Ti coeficientul este 0.5875 iar pentru Ti/Al este 0.3536. Cel mai realist parametru compozițional reprezentativ a fazei  $\gamma'$  a fost găsit ca fiind suma Al+Ti a cărui coeficient de eroare este 0.9067. După cum sunt prezentate în **Figura 5.33**.

Tabelul 5.26.

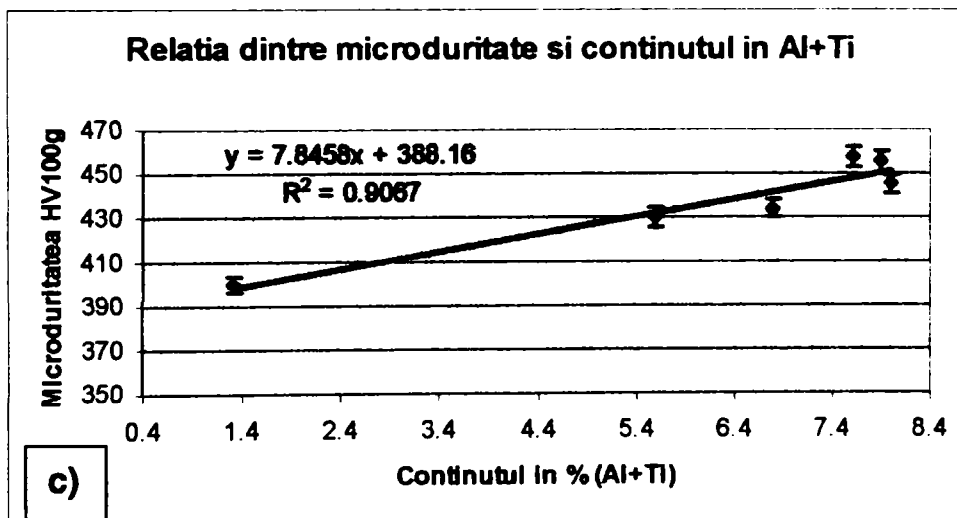
(%)	Soluția A	Soluția B	Soluția C	Soluția D	Soluția E	Soluția F
Al/Ti	1	0.51	0.61	0.69	0.6	1.32
Ti/Al	1	1.95	1.6	1.45	1.7	0.76
Ti+Al	6.8	5.6	7.9	7.6	8	1.32
HV100	434	430	455	457	445	400



a)



b)



c)

Figura .5.33. Legile de variație pentru găsirea celui mai reprezentativ parametru compozițional al fazei  $\gamma'$

## 5.9. Starea ipotezelor, și detalierea rezultatele obținute de autor

### 5.9.1. Starea Ipotezelor de lucru

#### Ipotezele de lucru.

- 1) Se știe că energia de activare a proceselor de difuzie controlată la interfața ( $\gamma/\gamma'$ ) a soluțiilor solide superaliate cu baza Ni este guvernată de legea  $t^{1/3}$ . Fără a se cunoaște la ora actuală dacă această lege guvernează și în cazul soluțiilor solide superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co Dacă legea  $t^{1/3}$  verifică procesele de difuzie controlată și pentru soluțiile solide luate în studiu; Atunci cu modelul matematic propus se pot determina energiile de activare a difuziei controlate care pot fi menținute în mod controlat prin aplicarea tratamentelor termice post sudare. Legea  $t^{1/3}$  verifică, dacă variația curbei  $K^3T = f(\frac{1}{T})$  este lineară.
- 2) Pe baza faptului general cunoscut că cinetica reacțiilor de precipitare ce stă la baza transformărilor de fază în stare solidă este o funcție de compoziția chimică a soluției, temperaturilor și timpului de menținere, apare supoziția că dacă pentru soluțiile superaliate luate în studiu prin controlul parametrilor tehnologici temperatură și timp de expunere se pot direcționa regenerarea particulelor de fază  $\gamma'$  în mod preferențial controlând astfel refacerea factorilor morfologici microstructurali critici din ZIT, definiți mai sus; Atunci și numai atunci aplicarea tratamentelor termice post sudare pot avea succes.
- 3) Dacă cinetica reacțiilor de transformare de fază în stare solidă a precipitatelor de fază  $\gamma'$  poate fi controlată astfel încât să se poată obține un optim al factorilor morfologici microstructurali în ZIT fara a se afecta in

mod negativ cei din materialul de bază; Atunci quantificarea măsurătorilor determinate experimental poate genera modele predictive cantitative si calitative la o rezoluție egală cu cea a măsurătorilor.

Ca urmare a derulării programului experimental descris în subcapitolul 4.2 și pe baza rezultatelor experimentale obținute și prezentate în subcapitolul 4.4 se poate face următoarele afirmații cu privire la starea ipotezelor de lucru formulate în subcapitolul 4.1. astfel:

**Ipoteza 1.)** Rezultatele obținute pe bază experimentală prezentate în capitolul 5.5. și calculate prin metoda analitică, descrisă în subcapitolul 4.3. arată că la soluțiile solide luate în studiu, energia de activare a procesului de difuzie controlată este guvernată de legea  $t^{1/3}$  ca și la soluțiile solide superaliate cu baza Ni. Calculele arată că valorile numerice obținute și prezentate în graficele pentru variația curbei  $K^3T = f(\frac{1}{T})$  descrie o variație lineară după o ecuație polinomială de grad unu pentru fiecare soluție solidă iar coeficienții de estimare a preciziei erorii  $R^2$  sunt cuprinși într-un domeniu de la 0.83 la 0.93 ceea ce spune că probabilitatea ca acest proces să se producă cu peste 95% este cuprins între 83% și 93% . Deci se poate afirma că, creșterea precipitatelor de fază  $\gamma'$  se desfășoară după legea  $t^{1/3}$ .

**Ipoteza 2.)** Determinările și evaluările rezultatelor experimentale conduse pe baza unui program experimental factorial, și illustrate prin grafice la subcapitolul 5.6. arată că factorii timp și temperatură în funcție de nivelele lor pot determina în mod controlat creșterea precipitatelor de fază  $\gamma'$  în ZIT pe soluțiile luate în studiu, ceea ce oferă premiza obținerii unor tratamente termice post sudare optimale.

**Ipoteza 3.)** Rezultatele obținute au arătat că tratamentele termice post sudare aplicate cu scopul de refacerea factorilor morfologici microstructurali în ZIT are o influență total nesemnificativă asupra materialului de bază. Valorile calculate pentru aplicarea tratamentelor termice post sudare optimale arată o scădere de la 1% la 1,2% în microduritate a materialului de bază, iar din punct de vedere al factorilor morfologici microstructurali variația este inezizabilă.

### **5.9.2. Determinarea coeficientului compozițional, Rusan de Priamus ( $CC_{RP}$ ) și a expresiei sale de estimare analitică.**

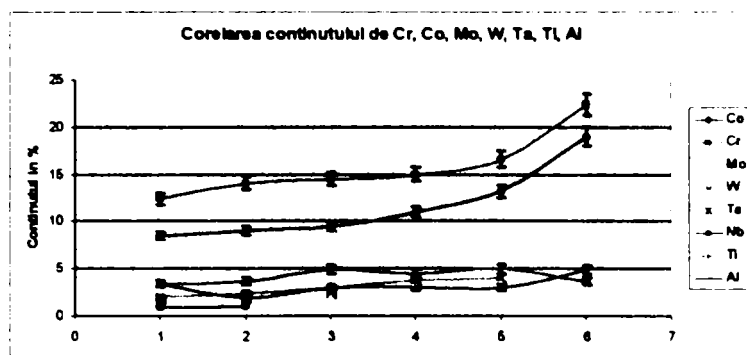
Identificarea dependenței microdurității în ZIT de un factor compozițional, și inexistent în literatura științifică de specialitate pentru întreaga clasă de superaliaje, autorul a fost pus în situația necesității găsirii unui estimator chimic compozițional comun pentru categoria soluțiilor solide explorate.

După identificarea parametrului compozițional reprezentativ al fazei  $\gamma'$  prezentat în sub capitolul 5.8. de mai sus, s-a trecut la analizarea corelațiilor celorlalte elemente chimice din soluțiile solide cu excepția Ni a cărei valoare este aproape constantă. Astfel că s-au urmărit elementele Cr, Co, Mo, W, Ta, Ti și Al s-a observat că, elementele Cr și Co au o dispersie lineară foarte mare în raport cu celelalte, după cum se poate observa în **figura a)**. După iterări succesive cu valori din mulțimea numerelor zecimale s-a putut restrânge dispersia grupându-se astfel după cum se poate observa în **figura b)**. Astfel că după recalcularea ecuațiilor de regresie a distribuției elementelor aceasta se poate aproxima după o lege de variație lineară cu un coeficient de eroare de 0.9189.

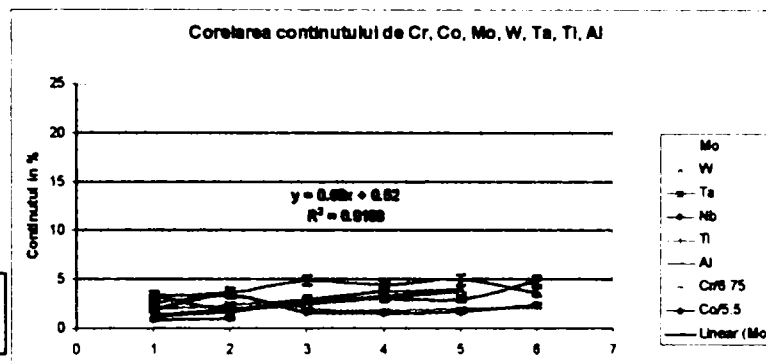
Numerele zecimale găsite ca formând fracțiile necesare la corelarea celor două elemente sunt următoarele:

$$\frac{Cr\%}{6.75}, \frac{Co\%}{5.5}$$





a)



b)

**Figura 5.34.** Legile de variație pentru găsirea celui mai reprezentativ parametru compozițional al fazei  $\gamma'$

Pentru că Ni se găsește într-o proporție majoritară și formează soluția matricei de fază  $\gamma$  în care sunt dizolvate toate celelalte elemente și din care precipită toate fazele, sa găsit următoarea rație fracțională ca fiind reprezentativă:

$$\frac{Ni \%}{Mo \% + W \% + Ta \% + Nb \%}$$

Astfel că pe baza cantității bogate de rezultate obținute pe cale experimentală la o precizie suficient de mare, prelucrate și analizate statistic autorul a obținut următoarea relație analitică valabilă pentru întreaga sub clasă de soluții solide explorate, cu această relație se determină coeficientul compozițional Rusan de Priamus ( $CC_{RP}$ ) ecuația (5.1.) pentru fiecare soluție solidă în parte, coeficientul determinat are următoarea formă analitică:

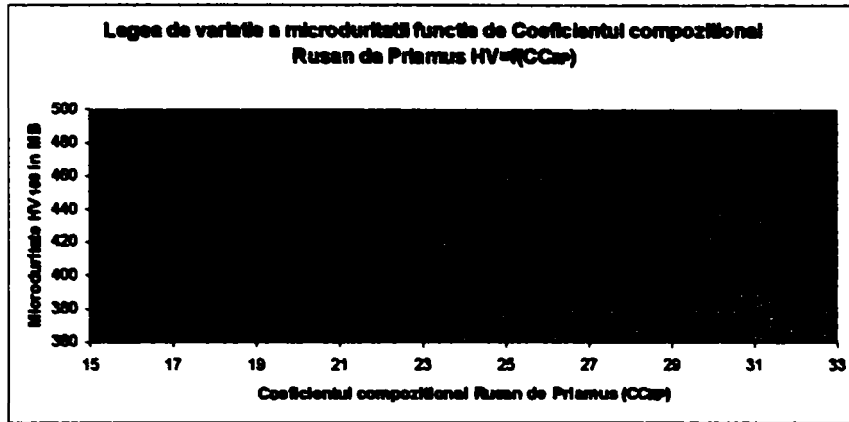
$$CC_{RP} = \frac{Cr^{0_0}}{6.75} + \frac{Co^{0_0}}{5.5} + \frac{Ni^{0_0}}{Mo^{0_0} + W^{0_0} + Ta^{0_0} + Nb^{0_0}} + Al\% + Ti\% \quad (5.1.)$$

În continuare s-a calculat coeficientul compozițional Rusan de Priamus pentru fiecare soluție în parte și sa reprezentat funcție de valorile microdurețărilor determinate experimental în materialul de bază și în ZIT. În **Tabelul.5.27.** sunt expuse valorile calculate iar în **Figura 5.35.** sunt ilustrate legile de variație a coeficientului  $CC_{RP}$  și estimatorii de eroare, care confirmă validitatea estimăției compoziționale cu ajutorul coeficientului  $CC_{RP}$ , pentru materialul de bază 0.9883 și pentru ZIT 0.9265.

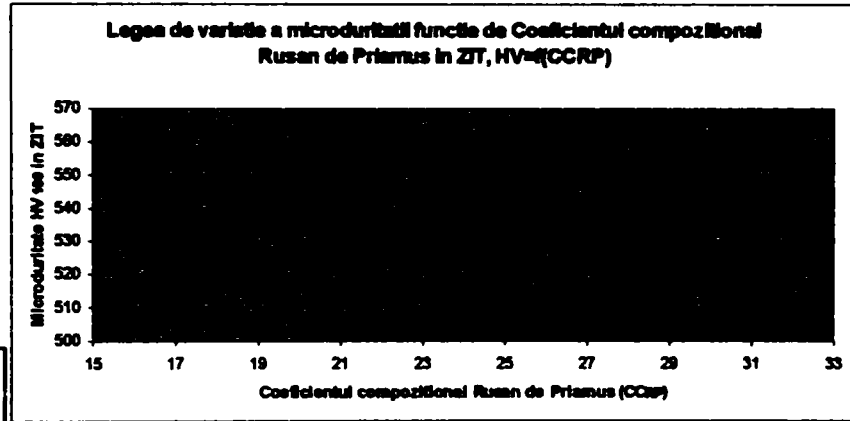
**Tabelul 5.27.**

	HV <sub>100</sub> -ZIT	HV <sub>100</sub> -MB	Valoarea numerică a Coeficientului compozițional Rusan de Priamus ( $CC_{RP}$ )
<b>Solutia A</b>	<b>538</b>	<b>434</b>	<b>21.19</b>
<b>Solutia B</b>	<b>537</b>	<b>430</b>	<b>23.42</b>
<b>Solutia C</b>	<b>559</b>	<b>455</b>	<b>18.11</b>
<b>Solutia D</b>	<b>550</b>	<b>457</b>	<b>17.43</b>
<b>Solutia E</b>	<b>547</b>	<b>445</b>	<b>19.3</b>
<b>Solutia F</b>	<b>511</b>	<b>400</b>	<b>30.26</b>

Acest model a fost dezvoltat în cazul folosirii unei energii lineare mici. Relația de calcul a coeficientului Rusan de Priamus este propusă ca un compromis care încorporează un efect interactiv între elementele Ni, Cr, Co și celelalte elemente de aliere.



**a)**



**b)**

**Figura .5.35. Legea de variație a Coeficientului Compozițional Rusan de Priamus (CC<sub>RP</sub>), pentru MB a) și pentru ZIT b)**

**5.9.3. Determinarea modelului matematic de predicție Rusan de Priamus ca funcție a coeficientului compozițional cu acelaș nume  $RP_{HV100} = f(CC_{RP})$  pentru determinarea microdurtăților în ZIT la soluțiile solide terțiar superalate cu baza Ni-Cr-Co.**

**5.9.3.1. Dezvoltarea modelului matematic de predicție Rusan de Priamus**

Ca urmare a prelucrării și analizei statistice a datelor experimentale am găsit că relația matematică dintre coeficientul compozițional calculat și propus Rusan de Priamus ( $CC_{RP}$ ) și microduratea măsurată, este guvernată de o lege de variație definită de o ecuație logaritmică, cu funcția de tip logaritm natural. Astfel că modelul matematic de predicție a microdurtății în ZIT pentru soluțiile solide studiate are următoarea formă:

$$RP_{HV100} = -a \cdot \ln(CC_{RP}) + b \quad (5.2.)$$

unde:

$CC_{RP}$  – este coeficientul compozițional Rusan de Priamus;

**(a)** și **(b)** sunt constante a căror valori numerice depind de comportarea materialului în condițiile de temperatură și timp date.

Această relație a fost obținută ca urmare a relaționării coeficientului compozițional  $CC_{RP}$  cu valorile microdurtăților determinate experimental în ZIT cât și cu cele din materialul de bază **figura .5.35**. cu singura deosebire, valoarea coeficientului de estimare a erorii este de 0.9883 pentru materialul de bază și 0.9265 pentru ZIT.

Diferența numerică, mică dintre cei doi coeficienți estimativi arată, pe de-o parte faptul că modelul matematic propus pentru predicția microdurtății în ZIT

este o funcție de coeficientul compozițional al materialelor ca generatoare a mărimilor sclerometrice de microduritate, al doilea aspect este că valoarea numerică a acestui coeficient compozițional redă într-un mod suficient de consistent o estimare cantitativă și calitativă a mărimii măsurate și relaționată cu funcția obiectiv ca efect măsurat experimental, microduritatea; al treilea aspect este acela că încă mai există rezerve de corecție și îmbunătățire pe cale experimentală.

**Tabelul.5.28.** Modelul matematic de predicție Rusan de Priamus determinat ca o funcție de ( $CC_{RP}$ ) pentru fiecare soluție solidă în parte și mărimile prezise (calculate).

Tratamentul termic post sudare optimizat	Modelul Matematic predictiv Rusan de Priamus ( $RP_{HV100}$ )	Coeficientul compozițional al ( $CC_{RP}$ )	Media Valorilor calculate	Media Valorilor masurate
<b>Solutia-A 980°C/24h</b>	$HV_{100} = -41.227 \ln(CC_{RP}) + 610.01$	<b>21.19</b>	484	493
<b>Solutia-B 850°C/4h</b>	$HV_{100} = 36.936 \ln(CC_{RP}) + 452.65$	<b>23.42</b>	569	538
<b>Solutia-C 980°C/16h</b>	$HV_{100} = -15.904 \ln(CC_{RP}) + 642.14$	<b>18.11</b>	596	562
<b>Solutia-D 980°C/8h</b>	$HV_{100} = 20.997 \ln(CC_{RP}) + 503.23$	<b>17.43</b>	563	541
<b>Solutia-E 980°C/8h</b>	$HV_{100} = 48.446 \ln(CC_{RP}) + 508.76$	<b>19.3</b>	652	571
<b>Solutia-F 850°C/8h</b>	$HV_{100} = 24.463 \ln(CC_{RP}) + 453.56$	<b>30.26</b>	537	511

Ecuția logaritmică găsită care relaționează coeficientul compozițional ( $CC_{RP}$ ) al fiecărei soluții cu microduritatea oferă cea mai consistentă predicție a măsurătorilor de microduritate în domeniul de temperatură și timpul de expunere cuprins între 800°C – 1100°C și 4 – 24 ore, pe soluțiile studiate.

Această ecuație logaritmică definită ca o funcție de  $CC_{RP}$  și prezentată în ecuația (5.2.) este numită ecuația modelului matematic de predicție Rusan de Priamus a microdurității în ZIT.

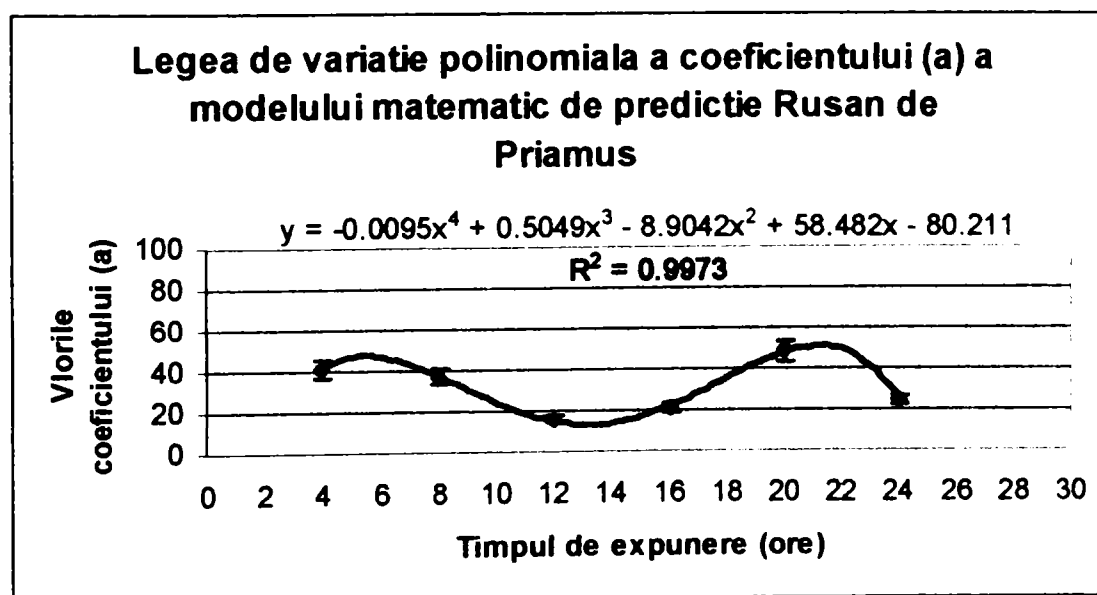
Plecând de la ecuațiile logaritmice a modelului predictiv pentru fiecare soluție în parte și supuse tratamentelor termice post sudare optimale care sunt prezentate în **tabelul.5.28.** am identificat coeficienții **(a)** și **(b)** ai modelului matematic predictiv Rusan de Priamus prin stabilirea legii de variație a celor doi coeficienți **(a)** și **(b)** în funcție de timpul de expunere a tratamentelor termice post sudare pentru toate soluțiile solide studiate, ilustrate în **figurile 5.36** și **5.37**

Astfel am găsit că această lege este polinomială de gradul 4 pentru coeficientul **(a)** având coeficientul de eroare estimativ de 0.9973 și polinomială de gradul 5 pentru coeficientul **(b)** a cărui coeficient de eroare estimativ este 1. Ecuația celor doi coeficienți **(a)** și **(b)** au următoarele forme:

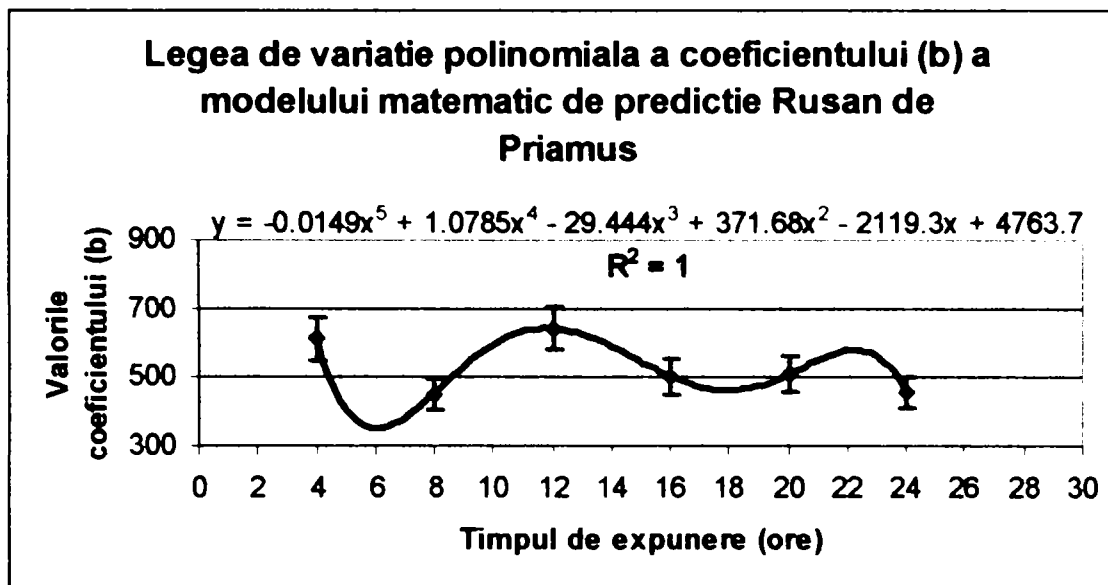
$$a = (-0.0095x^4 + 0.5049x^3 - 8.9042x^2 + 58.482x - 80.211)$$

$$b = (-0.0149x^5 + 1.0785x^4 - 29.444x^3 + 371.68x^2 - 2119.3x + 4763.7)$$

unde variabila  $x$  este timpul de expunere în ore.



**Figura .5.36.** Legea de variație a Coeficientului (a)



**Figura .5.37. Legea de variație a Coeficientului (b)**

Astfel că modelul matematic Rusan de Priamus pentru predicția microdunităților în ZIT la soluțiile solide terțiar superaliate cu baza Ni-Cr-Co studiate are următoarea expresie matematică:

$$RP_{HV100} = (-0.0095x^4 + 0.5049x^3 - 8.9042x^2 + 58.482x - 80.211) \cdot \ln(CC_{RP}) + (-0.0149x^5 + 1.0785x^4 - 29.444x^3 + 371.68x^2 - 2119.3x + 4763.7)$$

unde:

$HV_{100}$  – este valoarea microdunității din ZIT prezise

$CC_{RP}$  – este coeficientul compozițional Rusan de Priamus

### 5.9.3.2. Verificarea și Validarea Modelului matematic de predicție Rusan de Priamus $RP_{HV100} = f(CC_{RP})$

Pentru validarea modelului matematic Rusan de Priamus sau calculat valorile numerice ale microdurității în ZIT pe baza modelului propus ca funcție de  $(CC_{RP})$ , pentru fiecare soluție solidă în parte expusă la tratamentul termic post sudare optimal. Apoi aceste valori au fost comparate cu cele obținute pe cale experimentală.

În **tabelul.5.28.** sunt arătate valorile numerice obținute pe cale predictivă cu ajutorul modelului matematic propus și cele determinate experimental, în **figura 5.38.** este ilustrată legea de variație dintre valorile prezise și cele măsurate. Este o variație lineară guvernată de o ecuație polinomială de gradul unu cu forma următoare:

$$HV_{100} (Vm) = 0.5059(HV_{100} (Vp)) + 249.21$$

unde:

$HV_{100}Vm$  – este valoarea microdurității măsurate

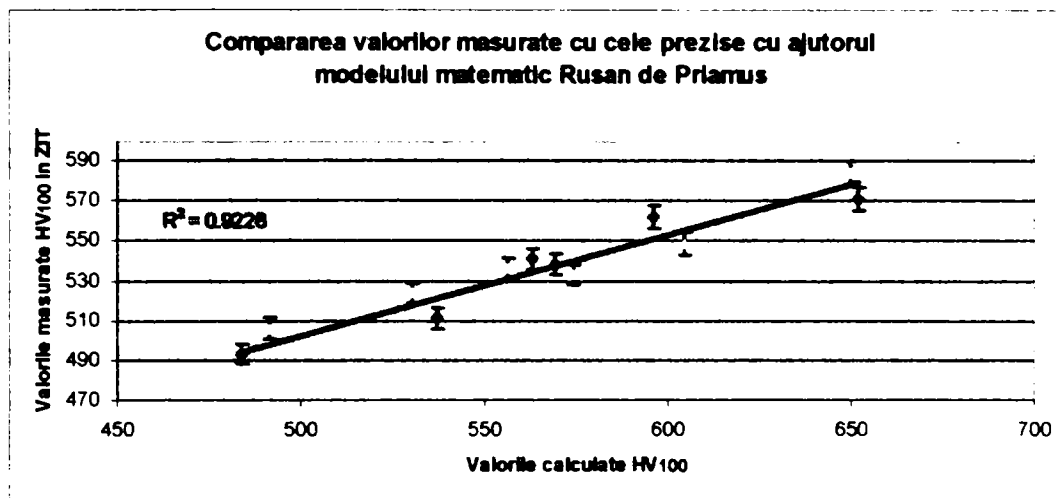
$HV_{100}Vp$  – este valoarea microdurității prezise

În urma analizei numerice a valorilor se poate observa că nu există suprapuneri între cele două seturi de valori obținute, cele măsurate și cele prezise, iar rădăcina pătrată a sumei erorilor dintre mărimile prezise și cele măsurate este minimă.

Variația lineară a celor două seturi de valori verifică și validează modelul matematic de predicție a microdurităților în ZIT Rusan de Priamus ca funcție de coeficientul compozițional cu acelaș nume  $(CC_{RP})$ .



Existența acestei legi de variație ce relaționează mărimile prezise și cele măsurate arată că modelul matematic Rusan de Priamus generează valori numerice pertinente după o regresie lineară cu cele generate de măsurătorile sclerometrice de microduritate și acărui coeficient de eroare estimativ este de  $R^2 = 0.923$



**Figura .5.38. Comparația valorilor prezise cu cele măsurate**

## 5.10. Concluzii

- Modelele polinomiale explicitate și funcțiile aferente identificate la analiza regresională a rezultatelor experimentale sa dovedit a fi adecvate estimărilor cu o precizie superioară.
- Analiza și interpretarea rezultatelor experimentale arată că există o corespondență fidelă între factorii morfologici microstructurali, compoziție chimică și determinările sclerometrice de microdurate. Această relaționare a fost materializată prin identificarea relației analitice de calcul a coeficientului compozițional Rusan de Priamus, și a modelului matematic de predicție a microduratei în ZIT, Rusan de Priamus.
- Valorile coeficienților de estimare a erorilor, pentru legile de variație pe baza cărora s-au identificat atât coeficientul compozițional de cât și modelul matematic de predicție Rusan de Priamus sunt de 0,9189 respectiv 0,9228 arată o consistență semnificativă ceea ce indică atât o redare fidelă a fenomenului estimat cât și o rezervă a unor corecții ulterioare.
- Analizele de imagine au arătat o pronunțată creștere a precipitatelor de fază  $\gamma'$  prin producerea fenomenului Oswald în timpul expunerii la temperaturi cuprinse între 1000-1100°C o dată cu scăderea numărului de precipitate.
- Deși deocamdată metodele de analitice și de laborator nu permit a se obține o distribuție spațială a precipitatelor în matricea de bază, metoda de analiză planară (bidimensională) rămâne ca fiind cea mai utilizată în a explora cinetica creșterilor precipitatelor de fază.

- Valorile energiei de activare a procesului de difuzie obținute prin calcul sunt valabile pe domeniul de temperatură cuprins între 750°C și 1100°C iar cinetica transformărilor de fază  $\gamma'$  în stare solidă poate fi descrisă într-un domeniul de timp și temperatură dat folosind legea LSW și bazat pe domeniul de difuzie controlat.
- Rezultatele experimentale de analiză termică diferențială arată o creștere a temperaturii de disoluție a fazei  $\gamma'$  o dată cu reducerea conținutului de Co în soluția solidă.
- Ratele de creștere optimă a precipitatelor de fază  $\gamma'$  au fost observate în domeniul 850 - 980°C cu un timp de expunere de 8-24h .

## CAPITOLUL -VI-

### RECAPITULAREA PRINCIPALELOR CONTRIBUȚII PERSONALE, DISCUȚII ȘI CONCLUZII

#### 6.1. Recapitularea contribuțiilor autorului aduse în spațiul

științific al literaturii de specialitate, pentru o mai bună evaluare și cunoaștere a comportării microstructurale a soluțiilor solide terțiar superaliate cu baza Ni-Cr-Co

#### 1.) Dezvoltarea și optimizarea tratamentelor termice post sudare pentru îmbunătățirea factorilor morfologici microstructurali din ZIT (mărimea, forma, distribuția și fracția volumică a precipitatelor de fază $\gamma'$ ).

Tratamentele termice optime găsite pentru fiecare soluție solidă în parte cu scopul de refacere a factorilor morfologici microstructurali și prin aceștia refacerea proprietăților de microduritate în ZIT sunt ilustrate în următorul tabel:

<b>Soluția solidă</b>	<b>Tratamentul termic post sudare optimal</b>
Solutia-A	980°C/24h
Solutia-B	850°C/4h
Solutia-C	980°C/16h
Solutia-D	980°C/8h
Solutia-E	980°C/8h
Solutia-F	850°C/8h

**2.) Propunerea coeficientului compozițional, Rusan de Priamus( $CC_{RP}$ ) și a expresiei sale de estimare analitică la soluțiile solide terțiar superaliate cu baza Ni-Cr-Co.**

Identificarea dependenței microdurtății în ZIT de un factor compozițional, și inexistent în literatura științifică de specialitate pentru întreaga clasă de superaliaje, autorul a fost pus în situația necesității găsirii unui estimator chimic compozițional comun pentru categoria soluțiilor solide explorate. Astfel că pe baza cantității bogate de rezultate obținute pe cale experimentală la o precizie suficient de mare prelucrate și analizate statistic (coeficienții de estimare a erorii de 0.9189) autorul a obținut următoarea relație analitică sub forma unui coeficient compozițional descris pe larg în cuprinsul subcapitolului 5.9.:

$$CC_{RP} = \frac{Cr \%}{6.75} + \frac{Co \%}{5.5} + \frac{Ni \%}{Mo \% + W \% + Ta \% + Nb \%} + Al \% + Ti \%$$

**3.) Propunerea modelului matematic de predicție Rusan de Priamus ca funcție a coeficientului compozițional cu același nume  $RP_{HV100} = f(CC_{RP})$  pentru determinarea microdurtăților în ZIT la soluțiile solide terțiar superaliate cu baza Ni-Cr-Co.**

Modelul matematic de predicție Rusan de Priamus determinat și propus de autor în subcapitolul 5.9. are expresia matematică generală bazată pe funcția logaritm natural de forma următoare:

$$RP_{HV100} = -a \cdot \ln(CC_{RP}) + b$$

unde:

$CC_{RP}$  – este coeficientul compozițional Rusan de Priamus;

**(a)** și **(b)** constante a căror valori numerice depind de

comportarea materialului în condițiile de temperatură și timp date.

Această formă matematică generală este particularizată pentru fiecare soluție solidă în parte, pentru cazul aplicării tratamentului termic post sudare optimal, după cum este ilustrat în tabelul următor:

	Modelul Matematic predictiv Rusan de Priamus ( $RP_{HV100}$ ) pentru fiecare soluție	Coeficienții de eroare $R^2$
<b>Soluția A</b>	$HV_{100} = -41.227 \ln(t) + 439.01$	0.8873
<b>Soluția B</b>	$HV_{100} = 36.936 \ln(t) + 452.65$	0.9119
<b>Soluția C</b>	$HV_{100} = -15.904 \ln(t) + 642.12$	0.9424
<b>Soluția D</b>	$HV_{100} = 22.997 \ln(t) + 533.23$	0.8623
<b>Soluția E</b>	$HV_{100} = 48.446 \ln(t) + 446.76$	0.8914
<b>Soluția F</b>	$HV_{100} = 24.463 \ln(t) + 453.56$	0.8937

Plecând de la forma generală și de la cazurile particularizate pentru fiecare soluție în parte s-a identificat funcția de variație a coeficienților (a) și (b) obținându-se forma generală și acoperitoare pentru toate cele șase soluții ale modelului matematic de predicție Rusan de Priamus pentru care cei doi coeficienți au expresiile următoare:

$$a = (-0.0095x^4 + 0.5049x^3 - 8.9042x^2 + 58.482x - 80.211)$$

$$b = (-0.0149x^5 + 1.0785x^4 - 29.444x^3 + 371.68x^2 - 2119.3x + 4763.7)$$

unde: variabila  $x$  este timpul de expunere în ore.

Iar modelul matematic de predicție Rusan de Priamus capătă următoarea formă generalizată valabilă pentru toate soluțiile solide studiate:

$$RP_{HV100} = (-0.0095x^4 + 0.5049x^3 - 8.9042x^2 + 58.482x - 80.211) \cdot \ln(CC_{RP}) + (-0.0149x^5 + 1.0785x^4 - 29.444x^3 + 371.68x^2 - 2119.3x + 4763.7)$$

unde:  $HV_{100}$  – este valoarea microdureității din ZIT prezise

$CC_{RP}$  – este coeficientul compozițional Rusan de Priamus

**4.) Identificarea ecuațiilor modelului matematic de estimare a parametrilor microduritate - timp în ZIT pe baza legilor de variație a microdurității ca o funcție logaritmică de forma  $HV_{100} = f(t)$**

Sa identificat legea de variație a microdurității în ZIT pentru fiecare soluție în parte ca funcție logaritmică găsiți astfel ecuațiile modelului matematic de estimare a parametrilor microduritate – timp de expunere pentru care coeficienții de estimare a erorii sunt minimi.

	Ecuțiile modelului matematic de estimare de funcție logaritmică	Coeficienții de estimare a erorilor $R^2$
Soluția A	$HV_{100} = -41.227 \ln(t) + 560.01$	0.8873
Soluția B	$HV_{100} = 36.936 \ln(t) + 542.65$	0.9119
Soluția C	$HV_{100} = -15.904 \ln(t) + 632.14$	0.9424
Soluția D	$HV_{100} = 22.997 \ln(t) + 541.23$	0.8623
Soluția E	$HV_{100} = 48.446 \ln(t) + 568.76$	0.8914
Soluția F	$HV_{100} = 24.463 \ln(t) + 503.56$	0.8937

**5.) Identificarea ecuațiilor modelului matematic de estimare a parametrilor optimizați Timp – Temperatură pe baza legilor de variație după funcția putere, de forma  $t = f(T)$**

S-au identificat legea de variație a parametrilor optimizați Timp – Temperatură pentru fiecare soluție în parte ca funcție de putere găsiindu-se astfel ecuațiile modelului matematic de estimare a parametrilor timp-temperatură de expunere a căror coeficienți de estimare a erorii sunt minimi.

	Ecuațiile modelului matematic de estimare ca o funcție de putere	Coeficienții de eroare $R^2$	Domeniul temperaturilor de expunere	Domeniul timpilor de expunere
Soluția A	$t(\text{ore})=4E+43T(^{\circ}\text{C})^{-14.102}$	0.917	980-1100 $^{\circ}\text{C}$	4 – 24 ore
Soluția B	$t(\text{ore})=7E-20T(^{\circ}\text{C})^{6.7383}$	0.9693	850-1100 $^{\circ}\text{C}$	
Soluția C	$t(\text{ore})=7E-20T(^{\circ}\text{C})^{6.7658}$	0.9433	850-1100 $^{\circ}\text{C}$	
Soluția D	$t(\text{ore})=2E+17T(^{\circ}\text{C})^{-5.4674}$	0.9891	800-1100 $^{\circ}\text{C}$	
Soluția E	$t(\text{ore})=2E-45T(^{\circ}\text{C})^{15.162}$	0.9497	980-1100 $^{\circ}\text{C}$	
Soluția F	$t(\text{ore})=1E-11T(^{\circ}\text{C})^{4.0263}$	0.9769	850-1100 $^{\circ}\text{C}$	

**6.) Dezvoltarea unei Proceduri metodologice de analiză a imaginii digitale ce conține constituenți morfologici microstructurall, obținută pe microscopul electronic de înaltă rezoluție.**

Procedura metodologică a fost elaborată pentru analiza imaginii digitale în vederea determinării factorilor morfologici microstructurali, mărimea, fracția volumică și forma precipitatelor de fază  $\gamma'$  (ale particule primare și secundare) a soluțiilor solide superaliate terțiar cu baza Ni-Cr- Co.

Dezvoltarea acestei proceduri metodologice are la bază necesitatea cuantificării cu o precizie ridicată de ordinul de mărime al (nano metrilor) a



constituenților microstructurali prin metode de analiză digitală, a imaginilor digitale obținute cu ajutorul microscopiei electronice de înaltă rezoluție.

Metodologia dezvoltată este descrisă în subcapitolul 4.4. și conține acei pași stabiliți și verificați, care pun în evidență detaliile de contur a microconstituenților ajustând contrastul și luminozitatea astfel încât măsurătorile digitale să poată fi făcute cu precizia scontată. Procedura este limitată de acuratețea prelucrării metalografice și în mod deosebit al aplicării atacului chimic cu reactiv electrolitic. La care concentrațiile chimice ale componentelor electroliticului, curentul electric, diferența de potențial electric cât și timpul de menținere a probelor sub atac, constituie variabile ce se răsfrâng asupra calității imaginilor dar mai cu seamă asupra coeficienților de eroare la cuantificarea mărimilor determinate digital cu ajutorul software-ului specializat în acest sens.

A fost folosită metoda intensității imaginii cu opțiunea „threshold”, apoi toată cantitatea de pixeli care au constituit aria selectată au fost analizați.

Rata ultimei sume de pixeli a condus la calcularea și determinarea mărimilor urmărite mărime, distribuție și fracție volumică.

Am găsit că repetabilitatea valorilor măsurate obținute pe aceeași imagine cu ajutorul acestei procedurii metodologice au variat între 3% și 7% ceea ce se poate spune că nedepășind pragul de 10% procedura aplicată este de încredere.

## 7.) Verificarea legii de variație a energiei de activare ca o funcție de

$$K^3T = f\left(\frac{1}{T}\right) \text{ a procesului de difuzie la interfața } \gamma-\gamma'.$$

Calcululele analitice făcute pe baza modelului prezentat în subcapitolul 4.3. și a căror rezultate sunt ilustrate în capitolul 5.5. arată că legea de variație a energiei de activare a procesului de difuzie controlată la interfața matrice-precipitat de fază ( $\gamma/\gamma'$ ) ca o funcție de  $K^3T = f\left(\frac{1}{T}\right)$  este guvernată de legea  $t^{1/3}$  și în cazul soluțiilor solide superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co explorate. Această afirmație este bazată pe verificarea linearității variației funcției  $K^3T = f\left(\frac{1}{T}\right)$  care așa după cum sa demonstrat în capitolul 8.5. aceasta verifică după o ecuație polinomială de gradul unu cu a căror coeficienți de estimare a erorii sunt cuprinși între 0.8247 și 0.9344.

## 8.) Un studiu complet de analiză termică diferențial și termogravimetrică pe soluțiile solide studiate.

Datorită lipsei de informații din literatura științifică internațională deschisă cu privire la rezultate experimentale, cu ajutorul cărora să se poată identifica cu precizie punctele și domeniile de temperatură la care au loc transformările de fază în timpul reacțiilor endoterme și exoterme pe soluțiile solide luate în studiu.

Autorul consideră că studiul de analiză termică diferențială și termogravimetrică dezvoltat în cuprinsul subcapitolele 5.1 și 5.2 sunt o contribuție consistentă adusă literaturii științifice deschise, care oferă o evaluare complexă și aprofundată a tuturor transformărilor de fază ce au loc în soluțiile solide studiate atât în timpul reacțiilor endoterme cât și în timpul reacțiilor exoterme.

Pornind de la identificarea energiilor de activare a proceselor de difuzie la interfața ( $\gamma$ - $\gamma'$ ) și a studiului de analiză termică diferențială și termogravimetrică pentru fiecare soluție solidă în parte a fost posibilă dezvoltarea unei matrici experimentale care să genereze rezultate cu precizie ridicată.

Prelucrarea și analiza statistică a datelor experimentale optime a făcut posibilă elaborarea modelelor matematice descrise mai sus de cuantificarea a proceselor fenomenologice de transformare de fază în stare solidă studiate.

## **6.2. Discuții cu privire la transformările de fază în stare solidă ce au loc în ZIT-ul soluțiilor solide terțiare cu baza Ni-Cr-Co ca urmare cercetărilor experimentale întreprinse.**

### **6.2.1. Discuții**

#### Materialul de bază

În soluțiile B și D s-a observat în materialul de bază apariția unor insule de eutectice de fază  $\beta$ , a căror influență asupra proprietăților mecanice nu se cunoaște.

Starea turnată a soluțiilor studiate, conține grăunți alungiți columnari ca urmare a procesului de solidificare direcționată. Dendritici în zonele periferice și grăunți equiaxial în zona centrală. Zonele interdendritice sunt bogate în conținut de elemente formatoare de fază  $\gamma'$  cum sunt Al și Ti.

Microporozitățile provenite din procesul de turnare au fost găsite într-o proporție mai mică de 0.5% fracție volumică, acestea au fost fixate în interiorul grăunților mari, la dimensiunile și distribuția lor nu au efecte adverse asupra proprietăților fizico-mecanice.

## Zona influențată termic la sudare

Ca urmare a aplicării tratamentelor termice post sudare de refacere a precipitatului de fază  $\gamma'$  din ZIT nu s-au observat modificări semnificative în microstructura materialului de bază.

Mărimea, forma și fracția volumică a precipitatelor de fază  $\gamma'$  din materialul neafectat termic la sudare dar afectat de către tratamentele termice post sudare au rămas în aceleași proporții.

Grăunții și granițele de grăunți nu și-au modificat dimensiunile. Carburile de tipul  $M_{23}C_6$  s-au păstrat în proporțiile inițiale de-a lungul granițelor. Nu au fost identificate microfisuri, ori semne de licuație.

În toate soluțiile studiate s-au observat urme de dizoluție a carburilor de tipul MC formând particule secundare de fază  $\gamma'$ , cu precădere în soluțiile A și D. În celelalte soluții B, C, E și F atomii de carbon ca urmare a dizoluției carburilor au precipitat formând în interiorul grăunților particule secundare de carburi de tipul  $M_{23}C_6$ . De regulă carburile  $M_{23}C_6$  se formează de-a lungul granițelor de grăunți. Acest proces îl interpretez prin prisma faptului că probabil granițele de grăunți au fost deja saturate cu particule similare de carburi  $M_{23}C_6$ . Acest proces l-am observat numai la tratamentele termice desfășurate la temperaturi de peste  $980^{\circ}\text{C}$  și la timpi de menținere mai mari de 16 ore.

La temperaturi de  $1200^{\circ}\text{C}$  și timpi de expunere de 24 ore cu răcire rapidă s-au observat microfisuri pe granițele de grăunți. Aceste microfisuri au fost cauzate de inițierea fenomenelor de licuație în zonele de legătură dintre carburile de tipul  $M_{23}C_6$  și granițele de grăunți acest fenomen l-am observat la toate soluțiile. Solicitățile de tensiune provocate de contracțiile la nivel microscopic

produse de procesul de răcire rapid au acționat asupra zonelor cu liquație care au format un film foarte fragil de-a lungul granițelor de grăunți cauzând apariția microfisurilor. Acest fenomen nu cred că poate fi corelat cu factorul compozițional datorită faptului că l-am identificat la toate soluțiile în [1], [2], [3], [4], [5], și [6].

Mărimea grăunților în materialul de bază și a granițelor sale au rămas constante în urma aplicării tratamentului termic post sudare optimal. Sa remarcat o disociere a Carburilor de tipul MC care își pierd integritatea disociind în particulele fine de  $M_{23}C_6$  fără a afecta proprietățile mecanice și fizice ale materialului de bază.

Răcirea rapidă provoacă atât contracții la nivel microstructural, cât și o cinetică rapidă a reacțiilor de precipitare a particulelor secundare de fază  $\gamma'$  ducând la formarea microfisurilor.

Tratamentele termice postsudare realizate în domeniul  $850^{\circ}\text{C} - 980^{\circ}\text{C}$  cu timpi de expunere între 16 – 24 ore au arătat o creștere a particulelor de fază  $\gamma'$  de formă cuboidală și particule secundare de fază  $\gamma'$  la soluțiile A, C, D cu o distribuție bimodală.

La soluțiile B, E, F s-a observat o distribuție unimodală, adică numai cu particule primare de fază  $\gamma'$ .

#### Evoluția morfologică în ZIT a precipitatelor de fază $\gamma'$

Toate schimbările morfologice ale particulelor precipitate de fază  $\gamma'$  induse de către tratamentele termice post sudare au arătat o variabilitate în funcție de valorile nivelelor factorilor de influență timp – temperatură de expunere.

Morfologia microstructurală a fost quantificată prin calcularea fracției volumice a precipitatelor de fază  $\gamma'$  la diferite rate de evoluție ca o funcție de timp și temperatură.

O dată cu creșterea precipitatelor de fază  $\gamma'$  ca urmare a aplicării tratamentului termic post sudare, și creșterii fracției volumice la interfața matrice/precipitat de fază apare o energie elastică anizotropă a cărui efect prefigurează formarea și transformarea formelor precipitatelor, de la forme sferoidale neregulate la forme cuboidale apoi le realiniază după direcții preferențiale probabil după cele cu o elasticitate moale.

Particulele de fază  $\gamma'$  sunt înconjurate de o matrice moale care minimizează energia elastică, fapt ce sugerează că evoluția morfologică a formei precipitatelor este dependentă de fracția volumică a fazei  $\gamma'$ . Altfel spus o dată cu creșterea fracției volumice forma precipitatelor de fază  $\gamma'$  se modifică ca urmare a interacțiunilor de natură elastică dintre particule.

### **6.2.2. Câteva idei sintetizate de autor cu privire la preocupări în cercetarea transformărilor de fază $\gamma'$ în stare solidă și a evoluției microstructurale.**

Multiplele aspecte metalurgice ale refacerii morfologiei microstructurale, deschide largi perspective de cercetare științifică fundamentală și aplicată reclamând studii laborioase pentru a se reglementa metodologii cu rezultate certe: invariabile, reproductibile și comparabile, atributele esențiale ale oricărei tehnologii de precizie.

Modelarea proceselor de formare a precipitatelor de fază  $\gamma'$  în soluțiile solide superaliate, este o problemă abordată de multă vreme în lumea științifică, cu toate acestea, această problemă nu a fost nici pe departe soluționată încă și nici măcar pentru tipurile de superaliaje mai vechi.

O dată cu apariția de noi materiale ori îmbunătățirea celor vechi a crescut și diversificat multitudinea de probleme legate de complexitatea proceselor ce stau la baza transformărilor de fază și a evoluției morfologice microstructurale.

Noile probleme care au fost puse pe tapet în ultimii ani o dată cu dezvoltarea de limbaje și medii de programare informatice tot mai performante, sunt cele de predicție a transformărilor de fază în stare solidă în soluțiile metalice. Astfel că din punct de vedere teoretic s-au dezvoltat o serie de teorii și modele matematice care abordează această problemă.

Chestiunea predicției, evoluției microstructurale a precipitatelor de fază  $\gamma'$  a fost abordată de numeroși cercetători care au propus diferite modele și teorii pe cele mai importante și consistente le-am prezentat mai pe larg în capitolul 2, bazate pe creșterile de nuclee și teoriile creșterilor prin difuzie controlată, încheind cu metoda câmpului de fază.

Însă trebuie subliniat faptul că toate aceste teorii și metode au căzut în fața situației în care au loc nucleații și creșteri de particule secundare de fază  $\gamma'$  în sistemele ternare.

Autorul prin programul experimental propus și a căror rezultate fac obiectul acestei teze nu și-a propus să rezolve aceste neajunsuri.

Autorul a observat că rezolvarea unor asemenea probleme necesită un volum foarte mare de date experimentale, care să formeze fundamentul unor metode optime predictive a evoluției morfologice microstructurale în sisteme multicomponent și multifaze.

Autorul crede că nu se poate înainta în dezvoltarea modelelor predictive printr-o abordare experimentală cantitativă în sensul că se vizează evoluția mai multor componente (faze) simultan. Experimentele trebuie să fie conduse astfel încât să urmărească unul sau maxim două tipuri de constituenți (cum ar fi precipitatele de fază  $\gamma'$ ) dar la care măsurătorile să fie făcute cu un maxim de precizie, astfel că baza de date experimentale să fie consistentă în sens calitativ.

Viitoarele cercetări pot fi conduse pentru îmbunătățirea atât a tehnologiilor de tratament termic post sudare de refacere a fracției volumice de fază  $\gamma'$  în ZIT cât și a modelelor matematice de predicție a creșterilor acestora.

-Încorporarea ratelor de creștere a fazei  $\gamma'$  în condiții la limită cunoscute poate oferi o mai mare acuratețe a modelelor predictive a microstructurii diferitelor soluții superaliate.

- de asemenea poate fi util a se lua în considerare efectele capilarității ce apar în interstițiile dintre particulele precipitate în timpul creșterilor pentru predicția formei particulelor de fază  $\gamma'$ .

-toate acestea pot fi utile în validarea modelelor de calcul termodinamic și creșterea preciziei rezultatelor.



La ora actuală există două mari pachete de software MT-DATA și Thermo calc pentru predicția transformărilor de fază pe bază de calcul termodinamic, deși sunt considerate cele mai performante, acestea sunt limitate din mai multe puncte de vedere, din care subliniez doar două datorită ponderii semnificative pe care o au, anume:

-primul, factorii ce privesc abordarea stărilor de nucleere (și nici măcar în aproximarea forțelor ce conduc fazele de nucleație);

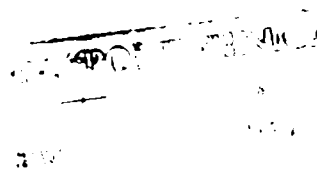
-al doilea, lipsa de abordare a gradientului chimic concentrațional simultan pe toate elementele componente.

Toate acestea și multe altele pot fi soluționate numai pe baze experimentale cu măsurători cât mai precise.

### 6.3. Concluzii finale

Desigur expunerea cercetărilor autorului nu este decât o modestă inițiativă de a încerca să cunoască mai bine comportarea materialelor studiate din punct de vedere microstructural, a transformărilor de fază în stare solidă și a ratelor de evoluție a factorilor morfologici ca urmare a aplicării tratamentelor termice post sudare cu scopul refacerii proprietăților de microduritate în ZIT. În urma rezultatelor experimentale ale autorului se pot desprinde următoarele concluzii:

- 1.) Prin aplicarea tratamentului termic post sudare, proprietățile ZIT-ului la soluțiile studiate se pot reface într-o proporție semnificativă. Atât prin refacerea factorilor morfologici microstructurali principali, (fracția volumică și mărimea precipitatelor de fază  $\gamma'$ ) cât și prin apropierea nivelului de microduritate cu cea a materialului de bază.
- 2.) Aplicabilitatea atât a coeficientului compozițional Rusan de Priamus cât și a modelului matematic de predicție a microdunității în ZIT, Rusan de Priamus, ca o funcție a coeficientului compozițional cu acelaș nume, este deocamdată restrânsă în spectrul de aplicabilitate a celor șase soluții studiate. Acestea reprezintă 32% din clasa de materiale studiată, și sunt cele mai frecvent utilizate în aplicațiile amintite în teză, într-o pondere de peste 78%. Acest fapt arată necesitatea cât și intențiile autorului în continuarea cercetărilor cu scopul validării coeficientului și modelului matematic Rusan de Priamus pentru întreaga clasă a soluțiilor solide terțiar superaliate cu baza Ni-Cr-Co.

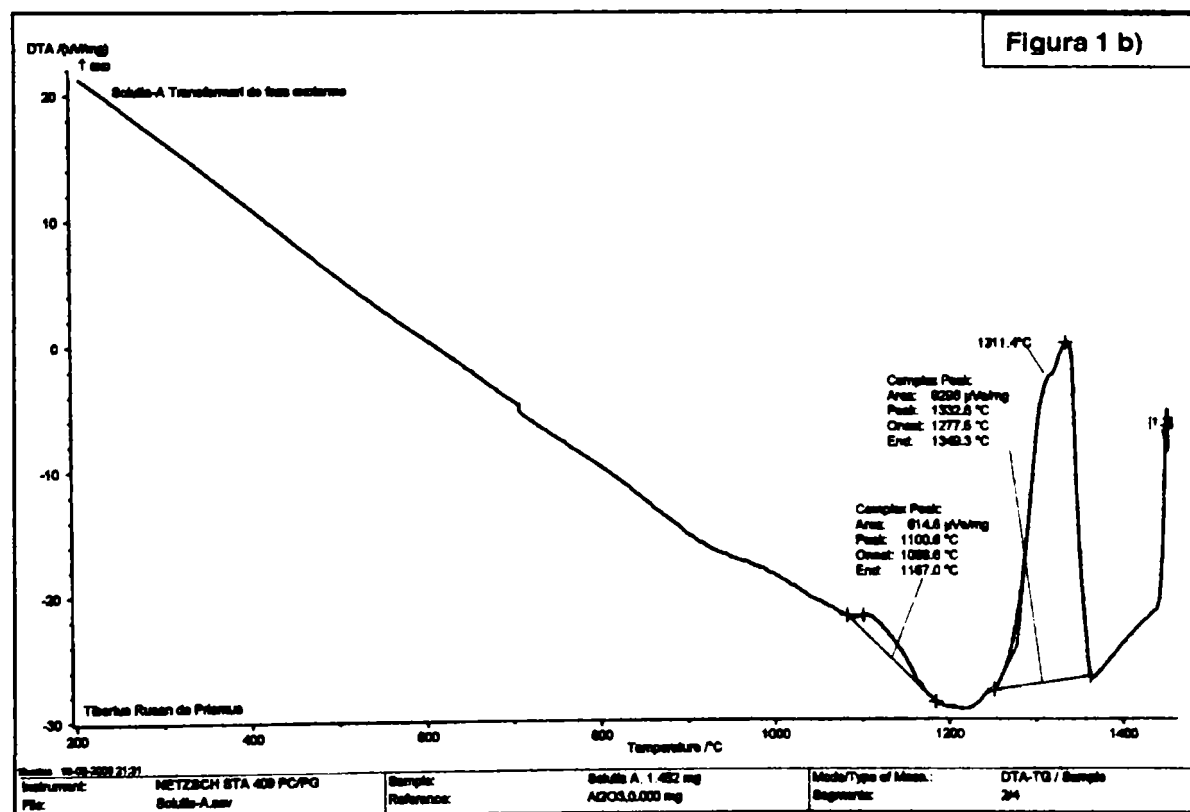
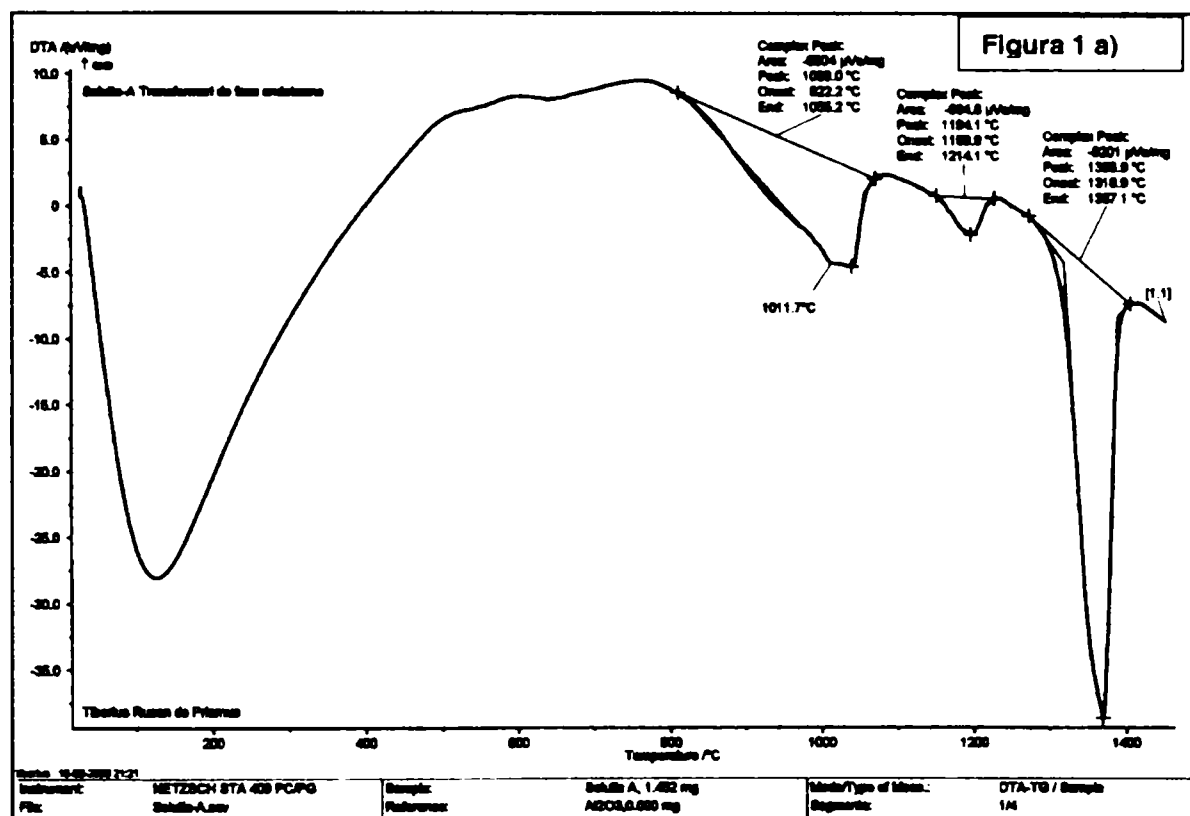


- 3.) Pentru soluțiile solide terțiar superaliate cu baza Ni-Cr-Co luate în studiu energia de activare a procesului de difuzie la interfața dintre matricea de fază  $\gamma$  și precipitatul de fază  $\gamma'$  este guvernată de legea  $t^{1/3}$ .
- 4.) Se poate formula ipoteza că variația nivelelor energie de activare determinate pentru fiecare soluție solidă în parte diferă în funcție de factorul compozițional al fiecărei soluții.
- 5.) Optimul parametrilor tratamentelor termice post sudare este cuprins în domeniul temperaturii de 850°C – 980°C și timpul de 16 – 24 ore cu răcire liberă în mediu inert de argon.

ANEXA 1

Rezultatele experimentale ale studiului de analiză termică diferențială și termogravimetrică

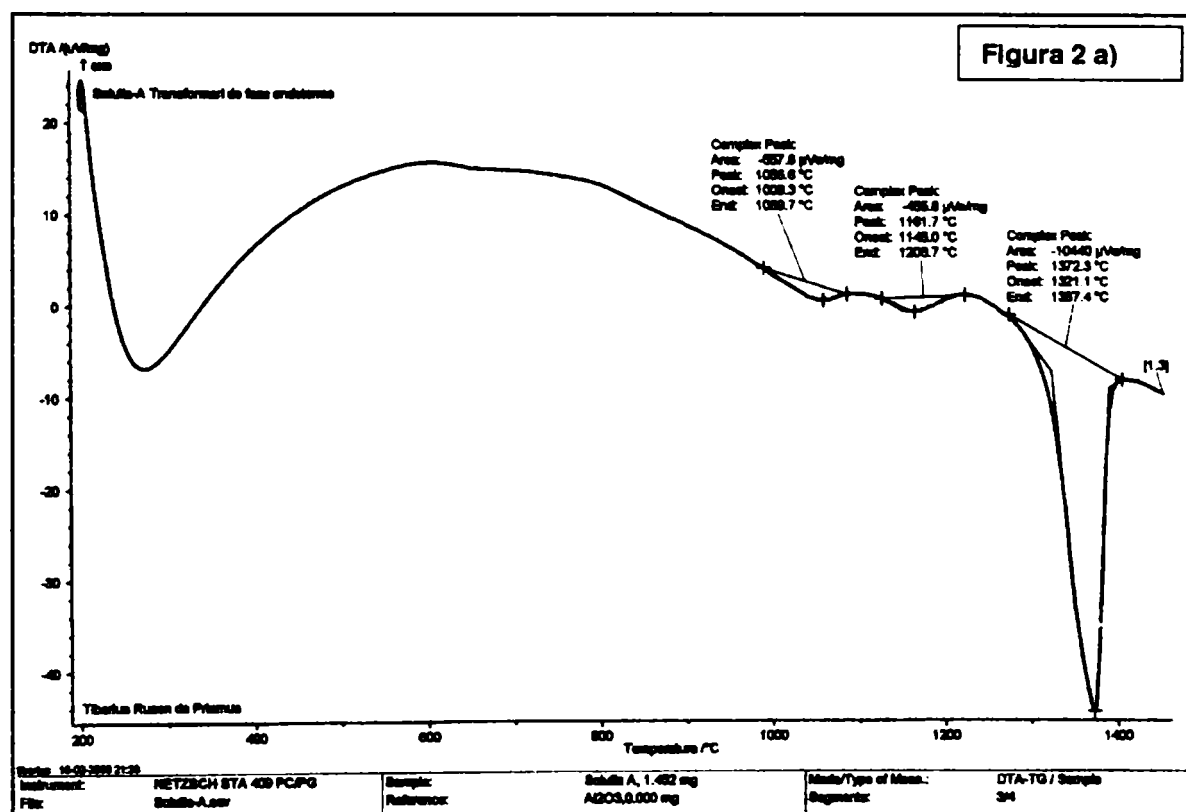
Analiză termică Soluția A. Ciclul Termic 1

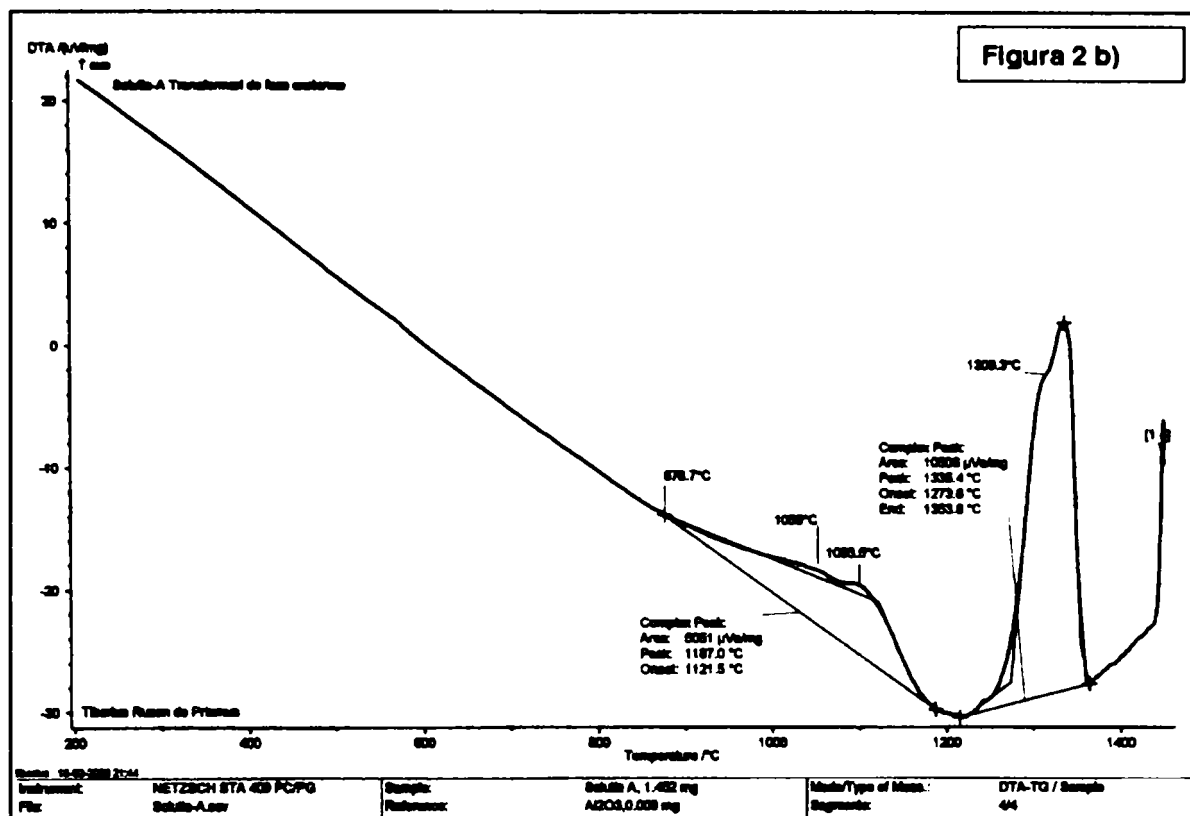


Tabelul 1

		Început de transformare (°C)	Peak sau punctul de maxim (°C)	Sfârșit de transformare (°C)	Domeniul de temperatură în care are loc transformarea (°C)
Reacție Endotermă	Faza 1	822.2	1011.7 1038.0	1055.2	233
	Faza 2	1159.9	1194.1	1214.1	54.2
	Topire matrice	1316.9	1368.9	1387.1	70.2
Reacție Exotermă	Recristalizare matrice	1349.3	1332.6 1311.4	1277.5	71.8
	Reformarea fazelor	1167.0	1100.6	1086.6	80.4

Ciclul Termic 2

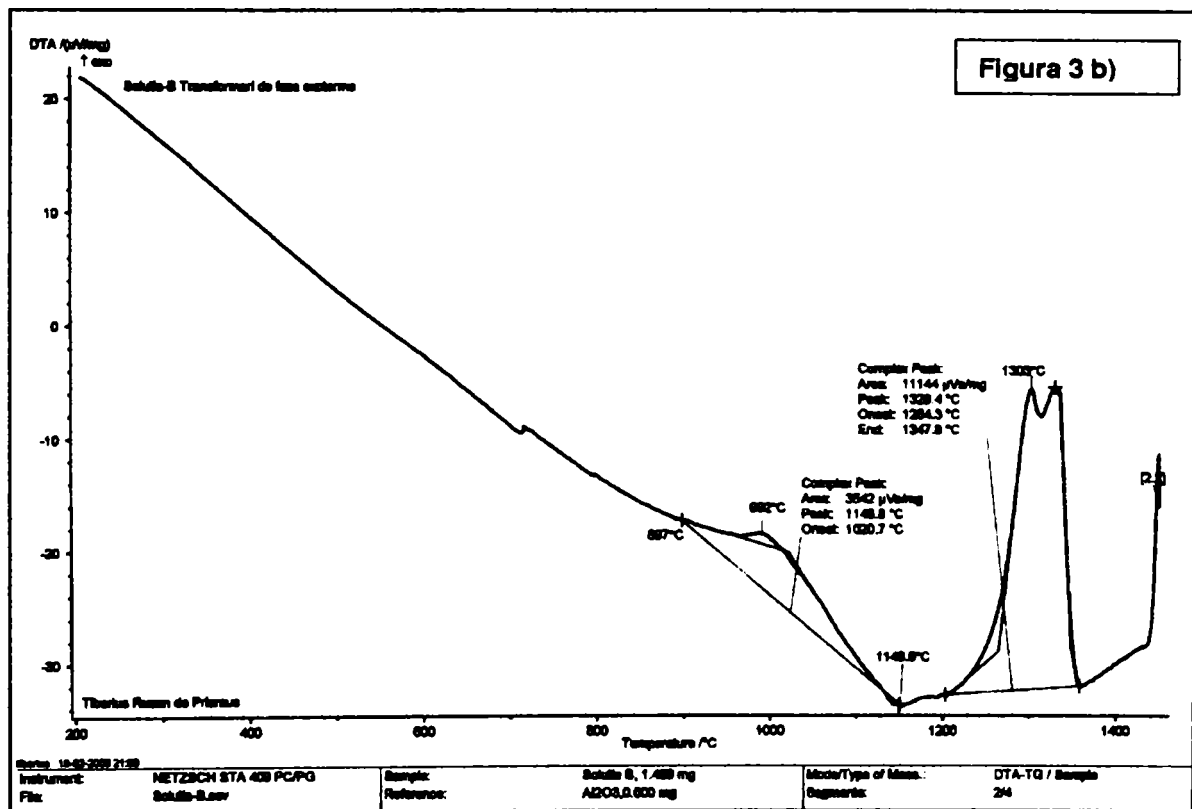
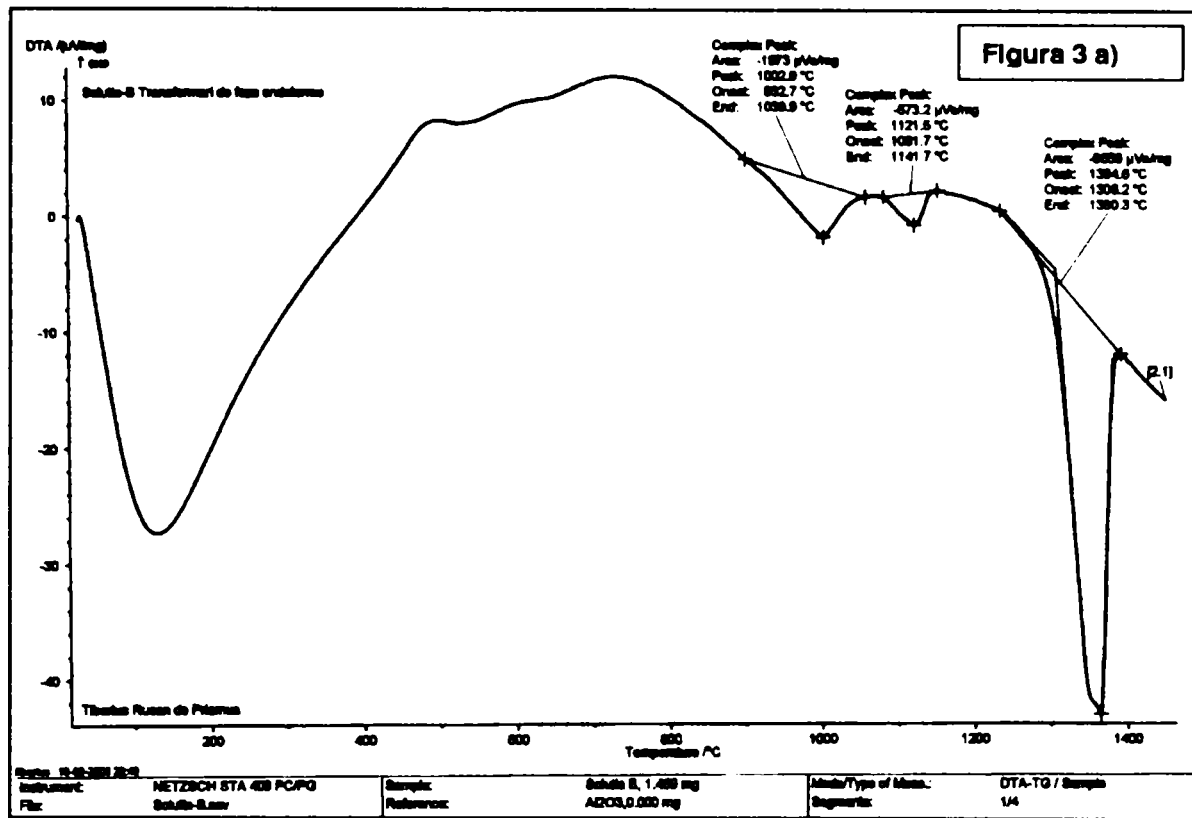




Tabelul 2

		Început de transformare (°C)	Peak sau punctul de maxim (°C)	Sfârșit de transformare (°C)	Domeniul de temperatură în care are loc transformarea (°C)
Reacție Endotermă	Faza 1	1009.3	1056.6	1069.7	60.4
	Faza 2	1148.0	1161.7	1206.7	58.7
	Topire matrice	1321.1	1372.3	1387.4	66.3
Reacție Exotermă	Recristalizare matrice	1353.6	1335.4 1309.3	1273.0	80.6
	Reformarea fazelor	1187.0	1093.5 1056.0	1121.5	65.5

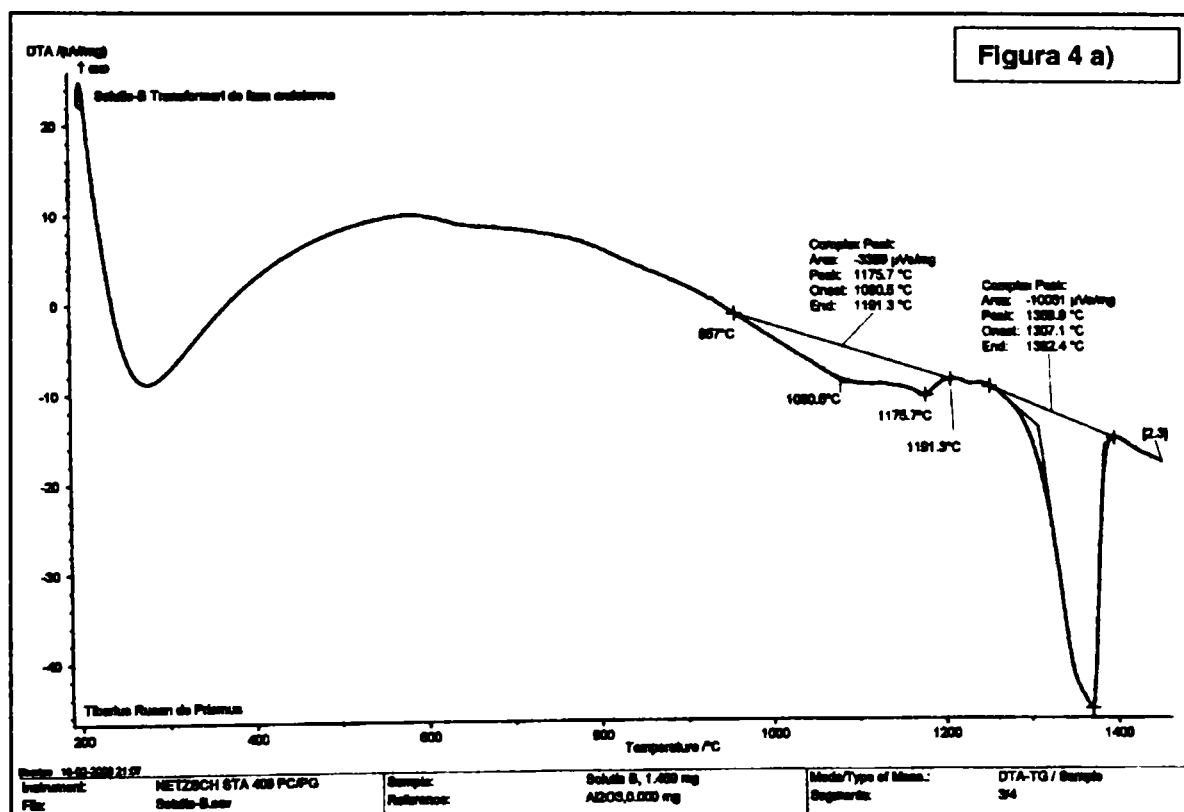
Soluția B. Ciclul Termic 1



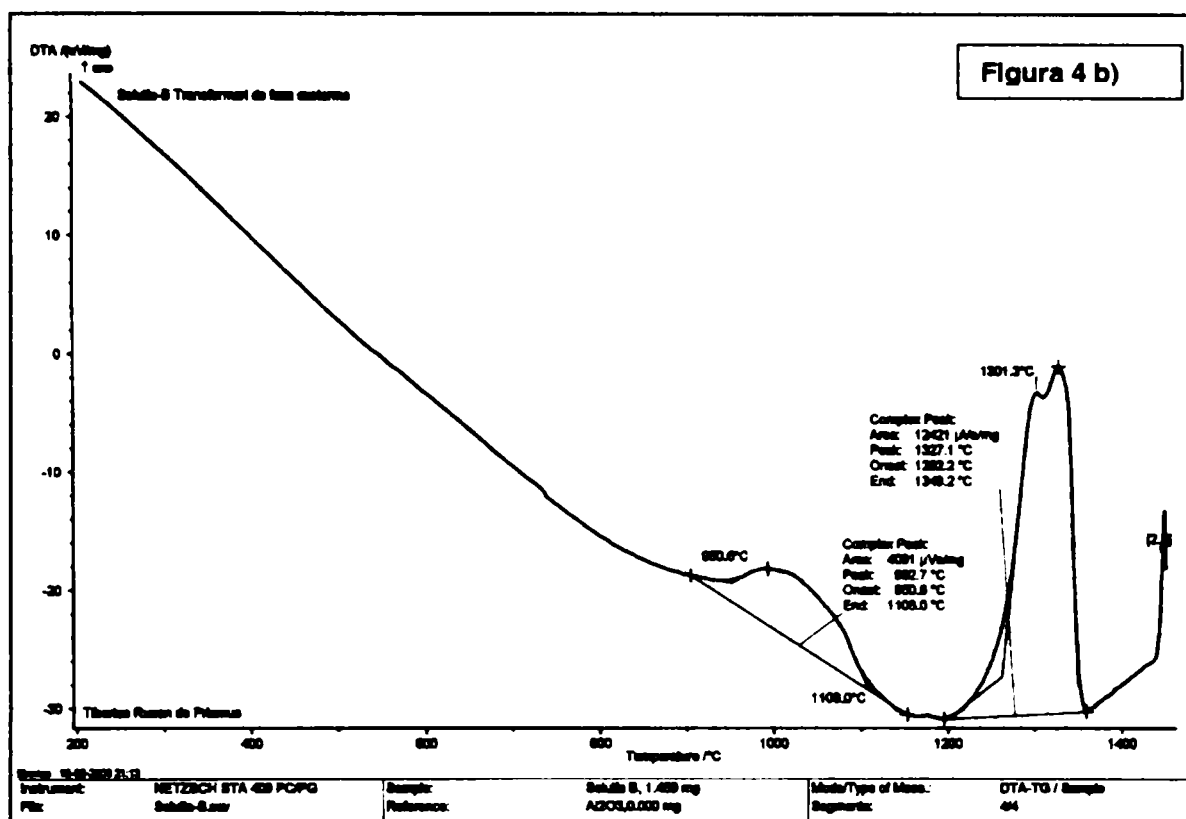
Tabelul 3

		Început de transformare (°C)	Peak sau punctul de maxim (°C)	Sfârșit de transformare (°C)	Domeniul de temperatură în care are loc transformarea (°C)
Reacție Endotermă	Faza 1	932.7	1002.9	1039.9	107.2
	Faza 2	1081.7	1121.5	1141.7	60.0
	Topire matrice	1306.2	1364.6	1380.3	74.1
Reacție Exotermă	Recristalizare matrice	1347.8	1329.4 1303.0	1264.3	83.5
	Reformarea fazelor	1148.8	992.0	897.0	251.8

Ciclul Termic 2



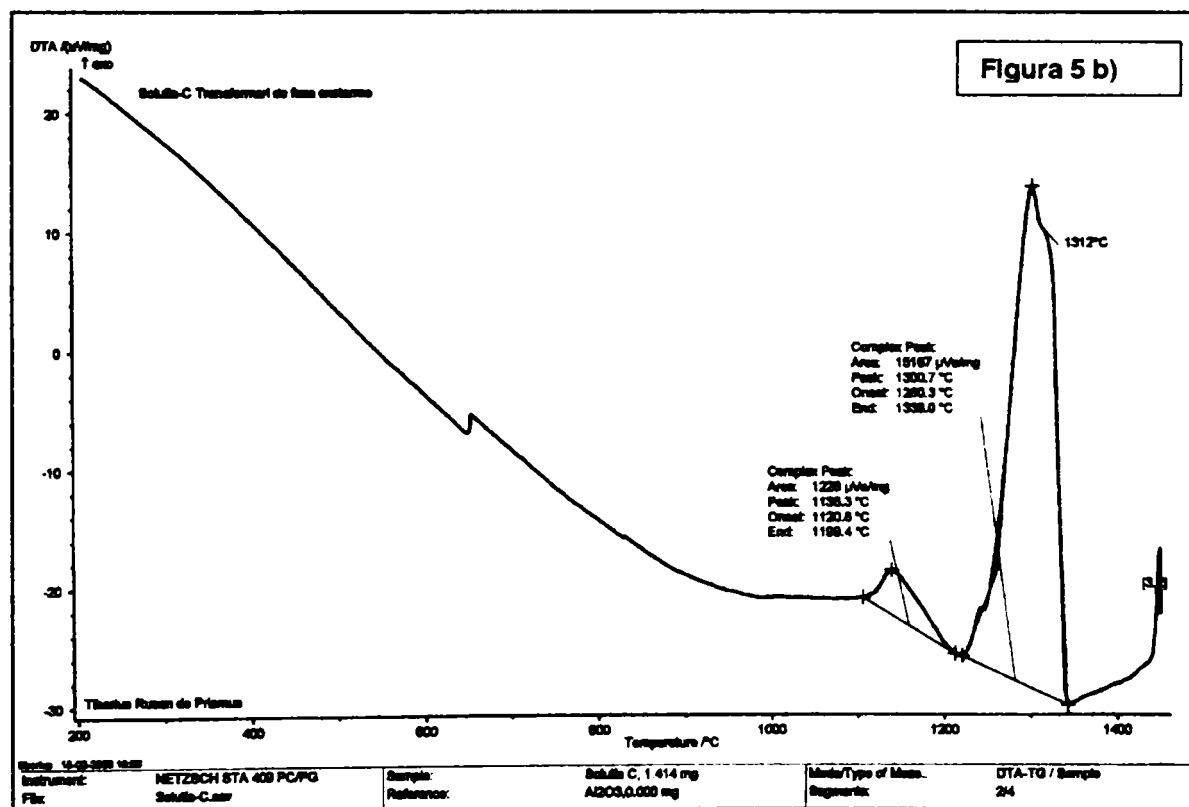
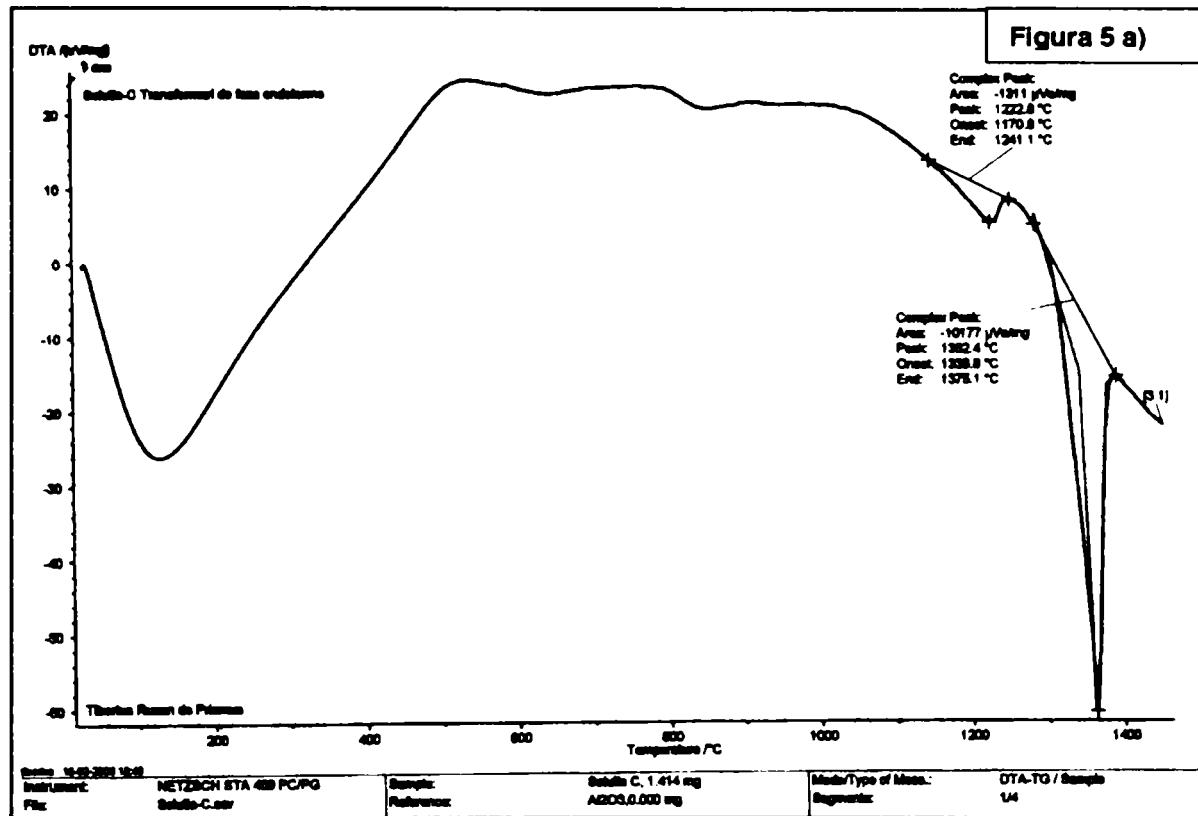




Tabelul 4

		Început de transformare (°C)	Peak sau punctul de maxim (°C)	Sfârșit de transformare (°C)	Domeniul de temperatură în care are loc transformarea (°C)
Reacție Endotermă	Faza 1	957.0	1080.5	1191.3	234.3
	Faza 2	-	1175.7	-	-
	Topire matrice	1307.1	1369.9	1382.4	75.3
Reacție Exotermă	Recristalizare matrice	1349.2	1327.1 1301.3	1262.2	87.0
	Reformarea fazelor	1108.0	992.7	950.6	157.4

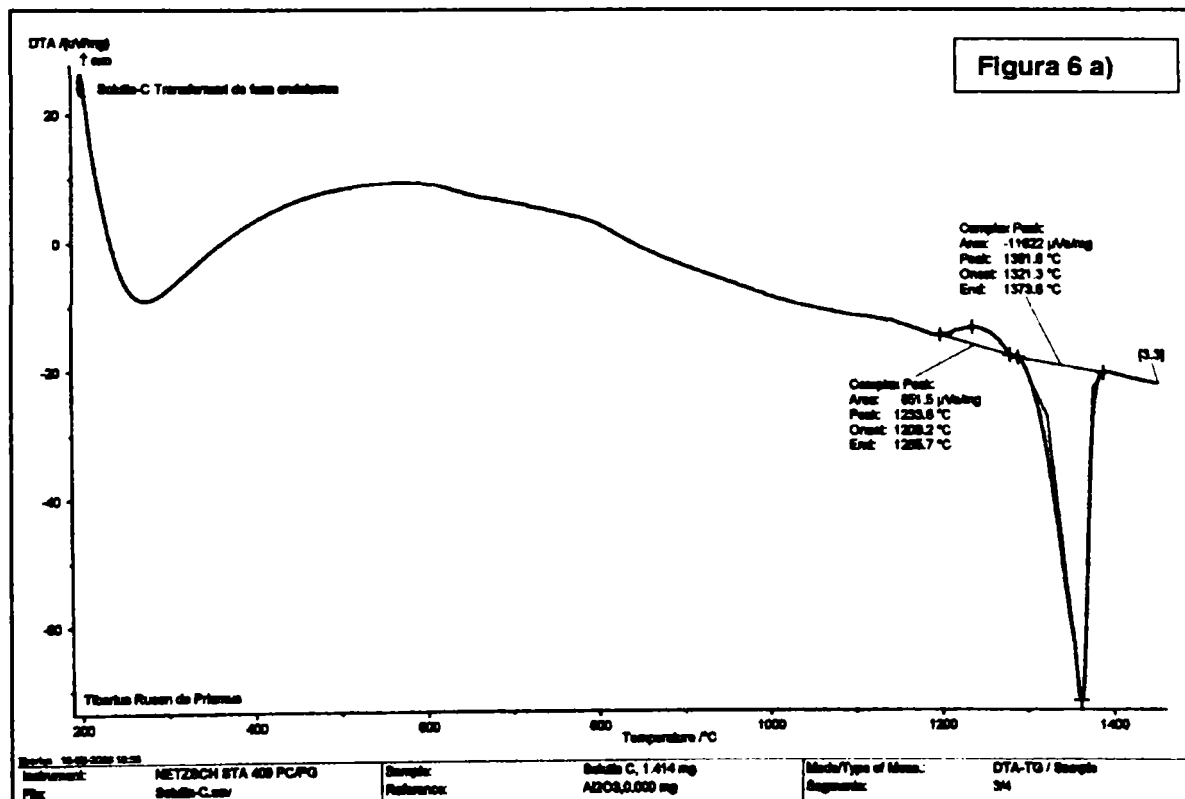
Soluția C. Ciclul Termic 1

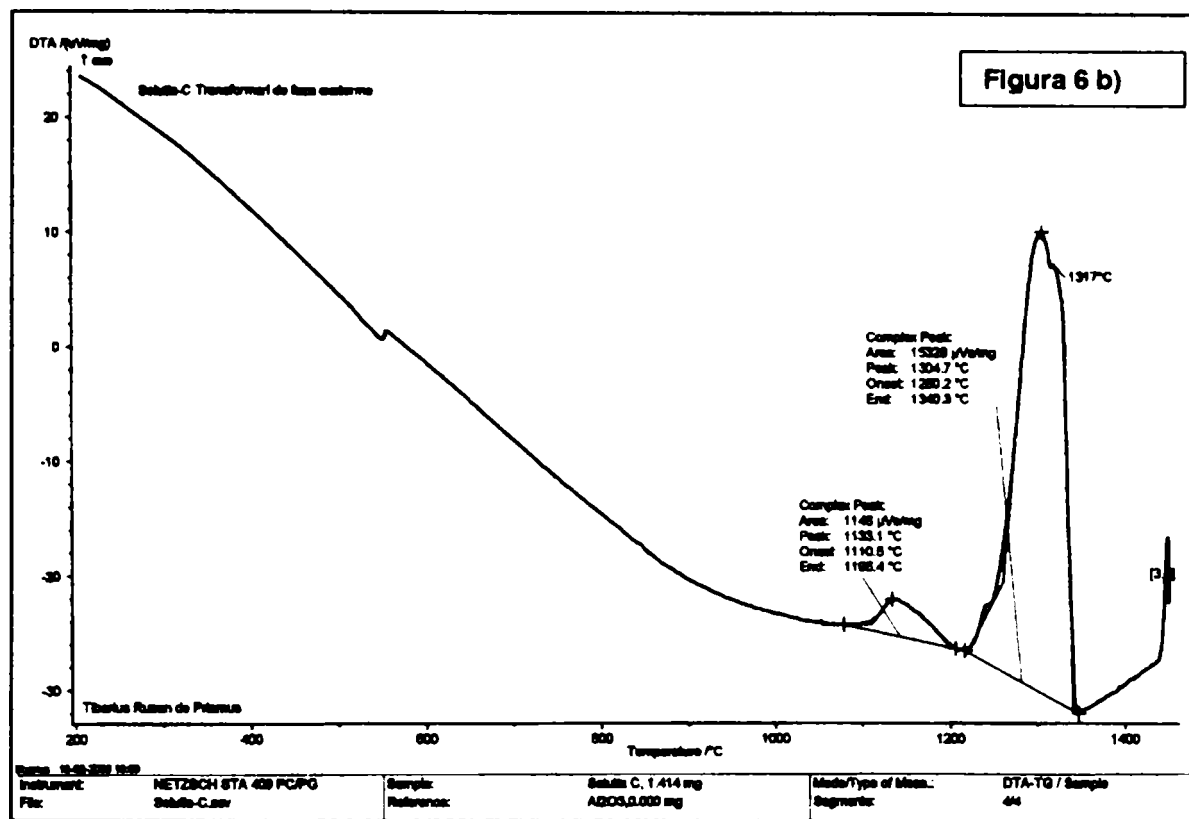


Tabelul 5

		Început de transformare (°C)	Peak sau punctul de maxim (°C)	Sfârșit de transformare (°C)	Domeniul de temperatură în care are loc transformarea (°C)
Reacție Endotermă	Faza 1	1170.8	1222.8	1241.1	70.3
	Faza 2	1339.8	1362.4	1375.1	35.3
Reacție Exotermă	Recristalizare matrice	1338.0	1312.0 1300.7	1260.3	77.7
	Reformarea fazelor	1199.4	1138.3	1120.8	78.6

## Ciclul Termic 2

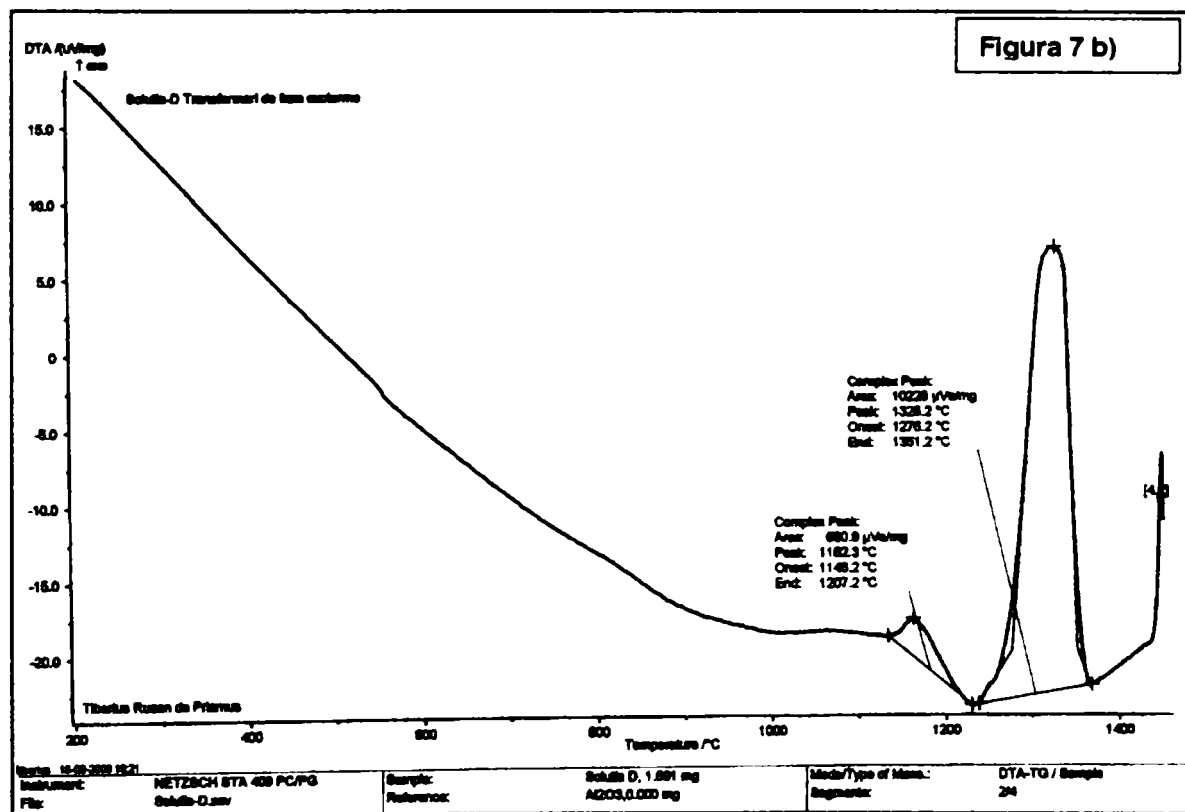
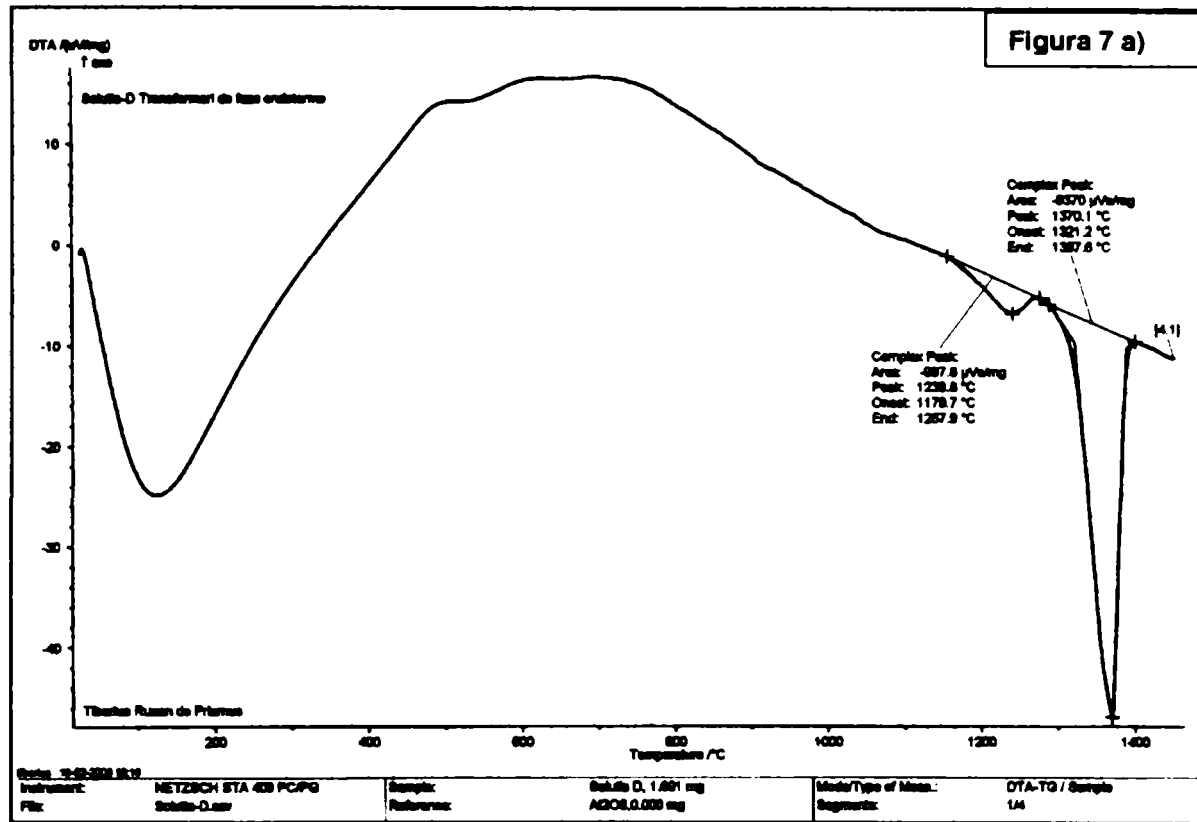




Tabelul 6

		Început de transformare (°C)	Peak sau punctul de maxim (°C)	Sfârșit de transformare (°C)	Domeniul de temperatură în care are loc transformarea (°C)
Reacție Endotermă	Faza 1	1209.2	1233.6	1265.7	56.5
	Faza 2	1321.3	1361.6	1373.8	52.5
Reacție Exotermă	Recristalizare matrice	1340.3	1317.0 1304.7	1340.3	0
	Reformarea fazelor	1196.4	1133.1	1110.5	85.9

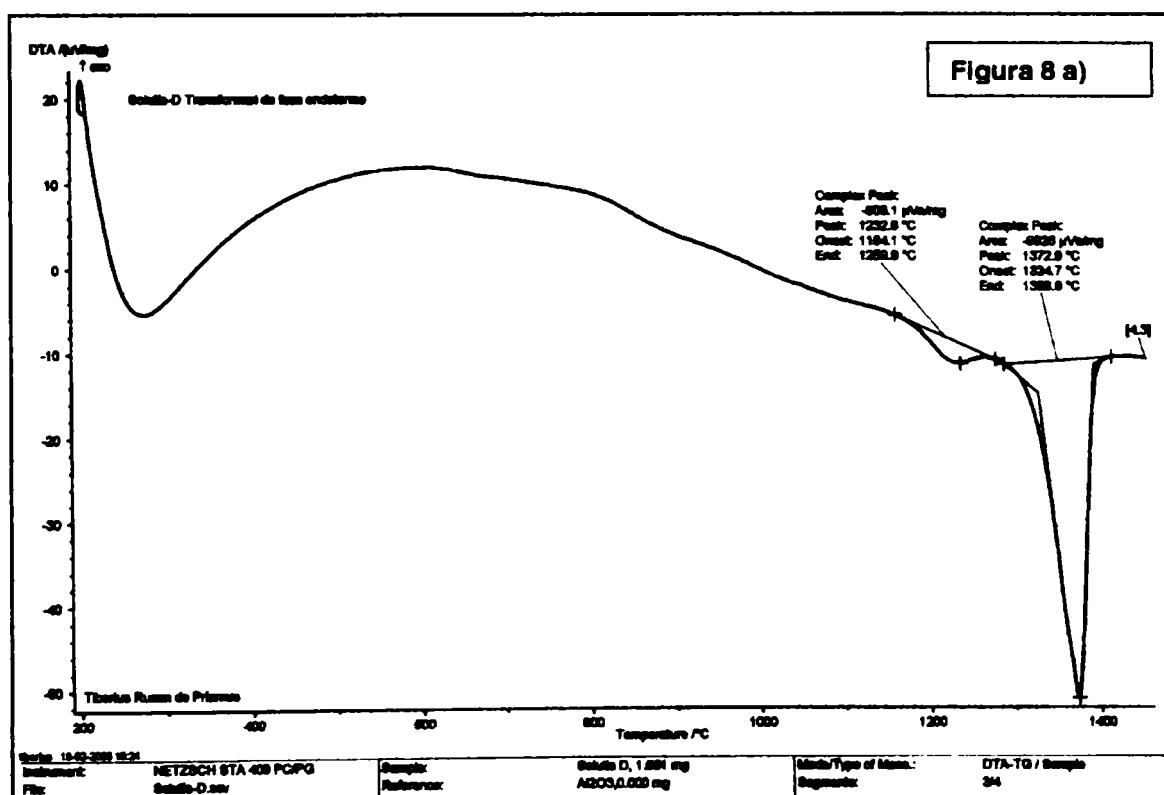
Soluția D. Ciclul Termic 1

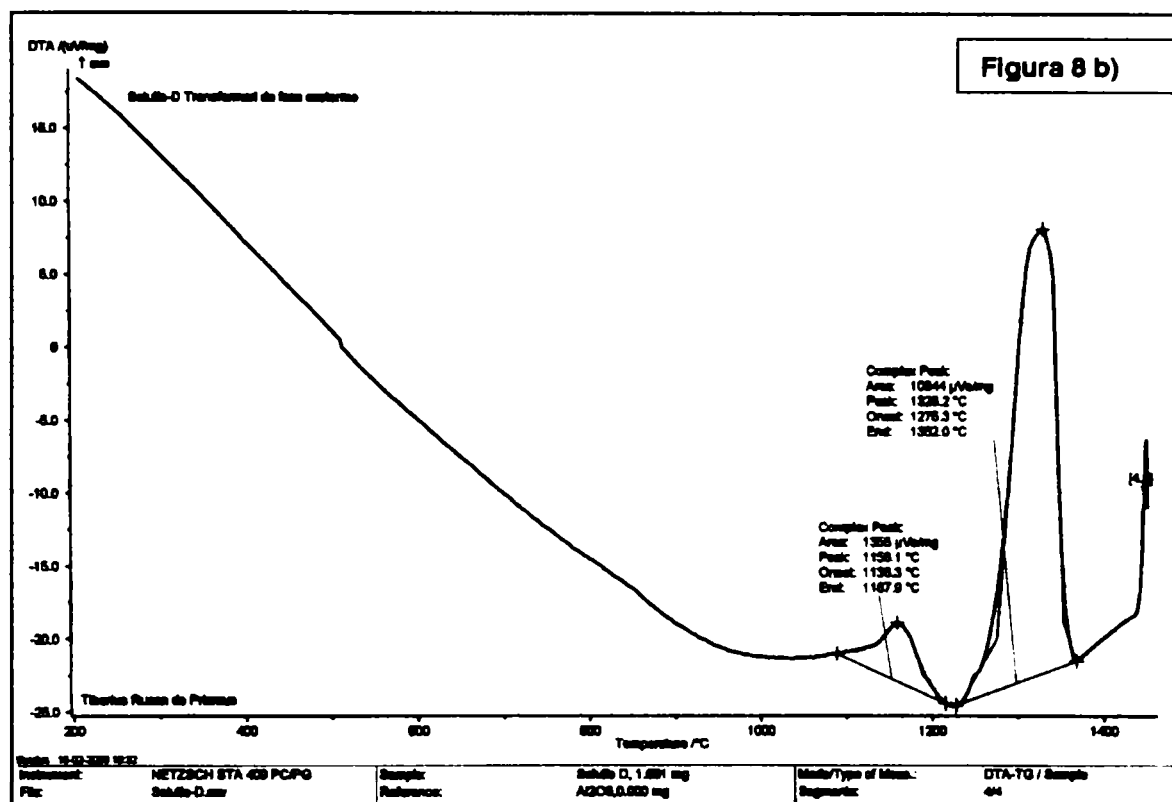


Tabelul 7

		Început de transformare (°C)	Peak sau punctul de maxim (°C)	Sfârșit de transformare (°C)	Domeniul de temperatură în care are loc transformarea (°C)
Reacție Endotermă	Faza 1	1179.7	1239.8	1267.9	88.2
	Faza 2	1321.2	1370.1	1387.6	66.4
Reacție Exotermă	Recristalizare matrice	1351.2	1326.2	1276.2	75.0
	Reformarea fazelor	1207.2	1162.3	1146.2	61.0

## Ciclul Termic 2

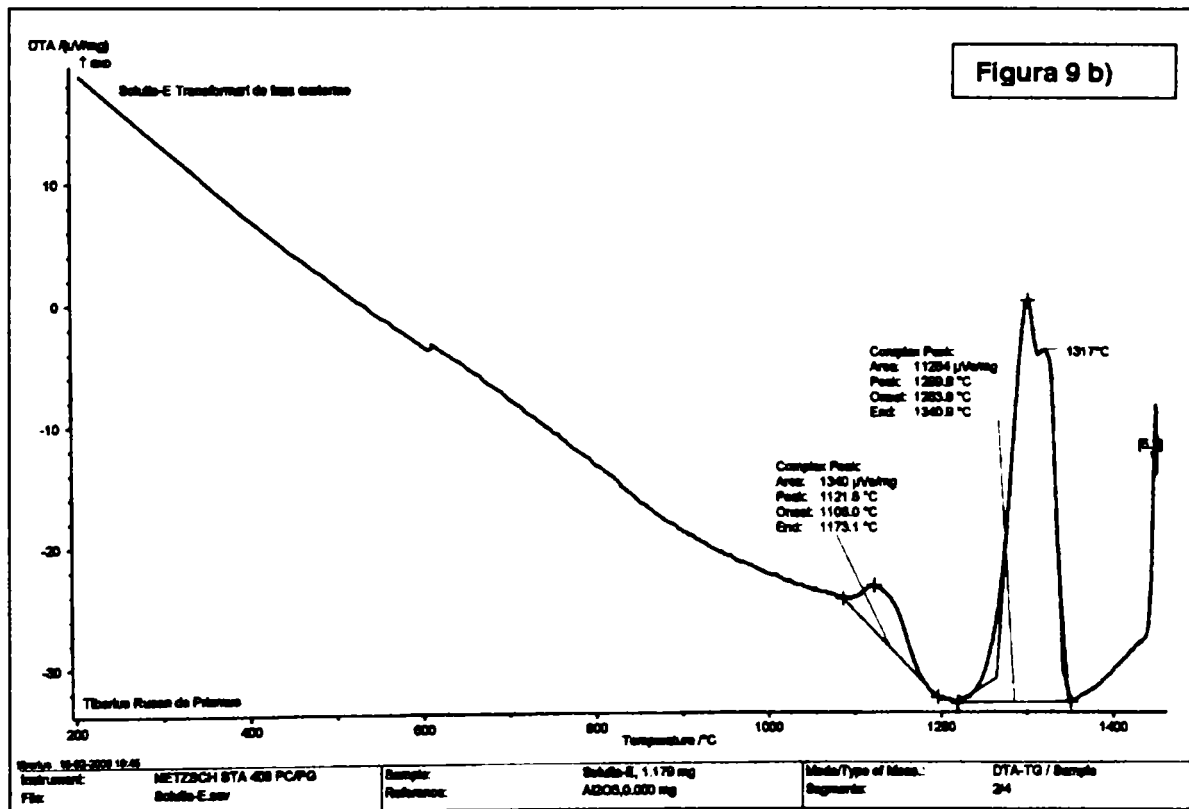
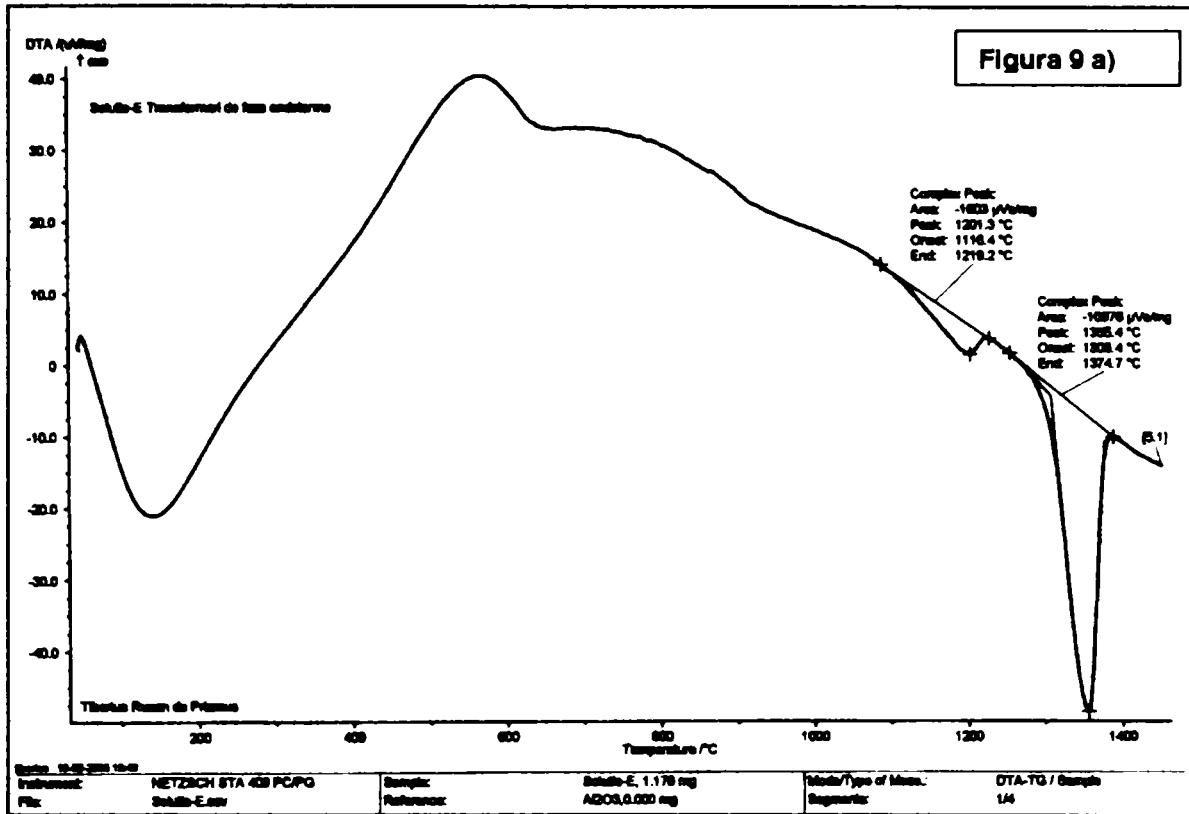




Tabelul 8

		Început de transformare (°C)	Peak sau punctul de maxim (°C)	Sfârșit de transformare (°C)	Domeniul de temperatură în care are loc transformarea (°C)
Reacție Endotermă	Faza 1	1184.1	1232.8	1259.9	75.8
	Faza 2	1324.7	1372.9	1388.8	64.1
Reacție Exotermă	Recristalizare matrice	1352.0	1328.2	1275.3	76.7
	Reformarea fazelor	1187.9	1158.1	1136.3	51.6

Soluția E. Ciclul Termic 1

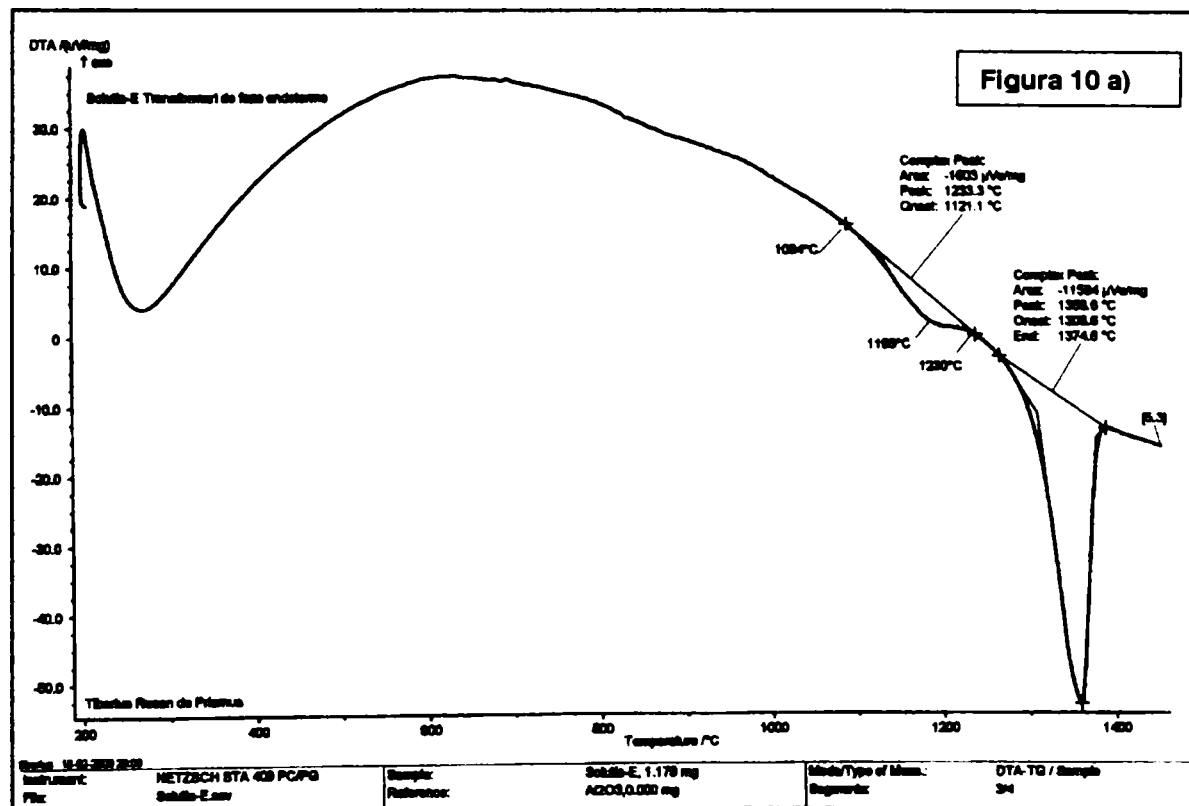


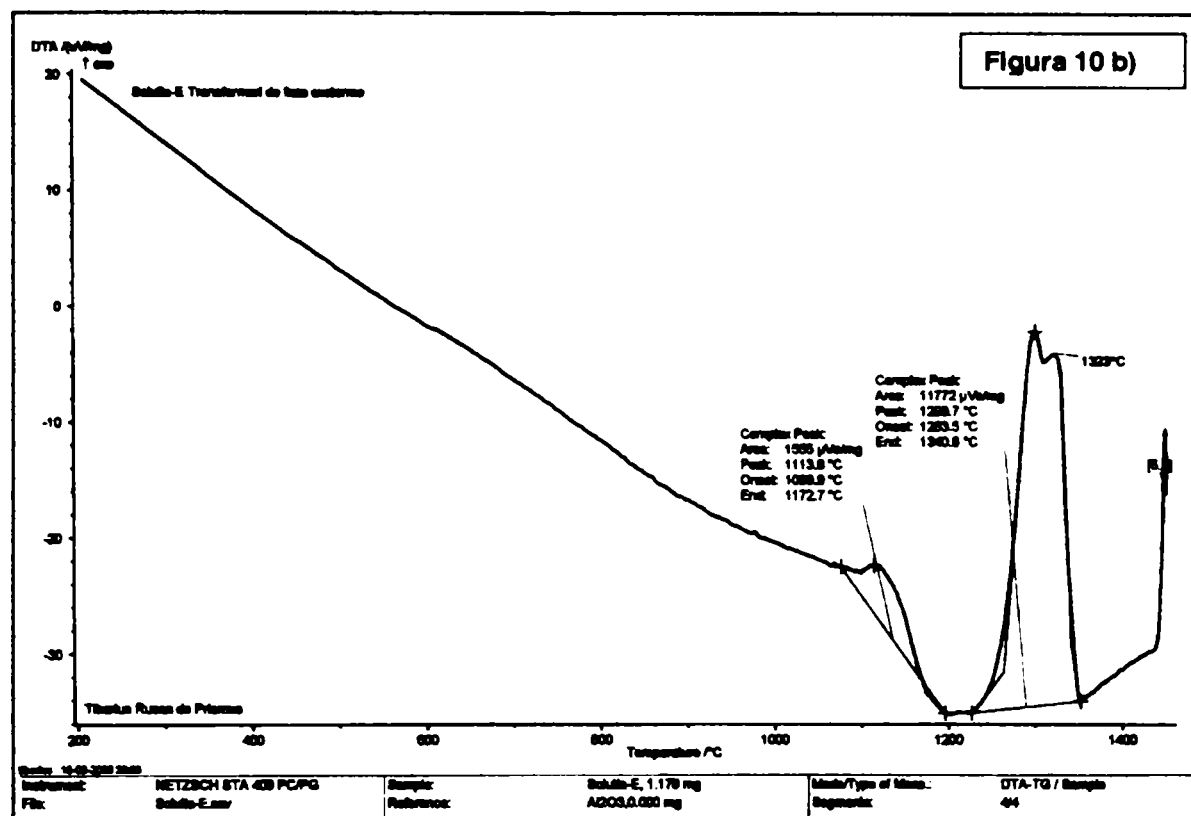


Tabelul 9

		Început de transformare (°C)	Peak sau punctul de maxim (°C)	Sfârșit de transformare (°C)	Domeniul de temperatură în care are loc transformarea (°C)
Reacție Endotermă	Faza 1	1116.4	1201.3	1219.2	102.8
	Faza 2	1306.4	1355.4	1374.7	68.3
Reacție Exotermă	Recristalizare matrice	1340.9	1317.0 1299.9	1263.9	77.0
	Reformarea fazelor	1173.1	1121.8	1106.0	67.1

Ciclul Termic 2

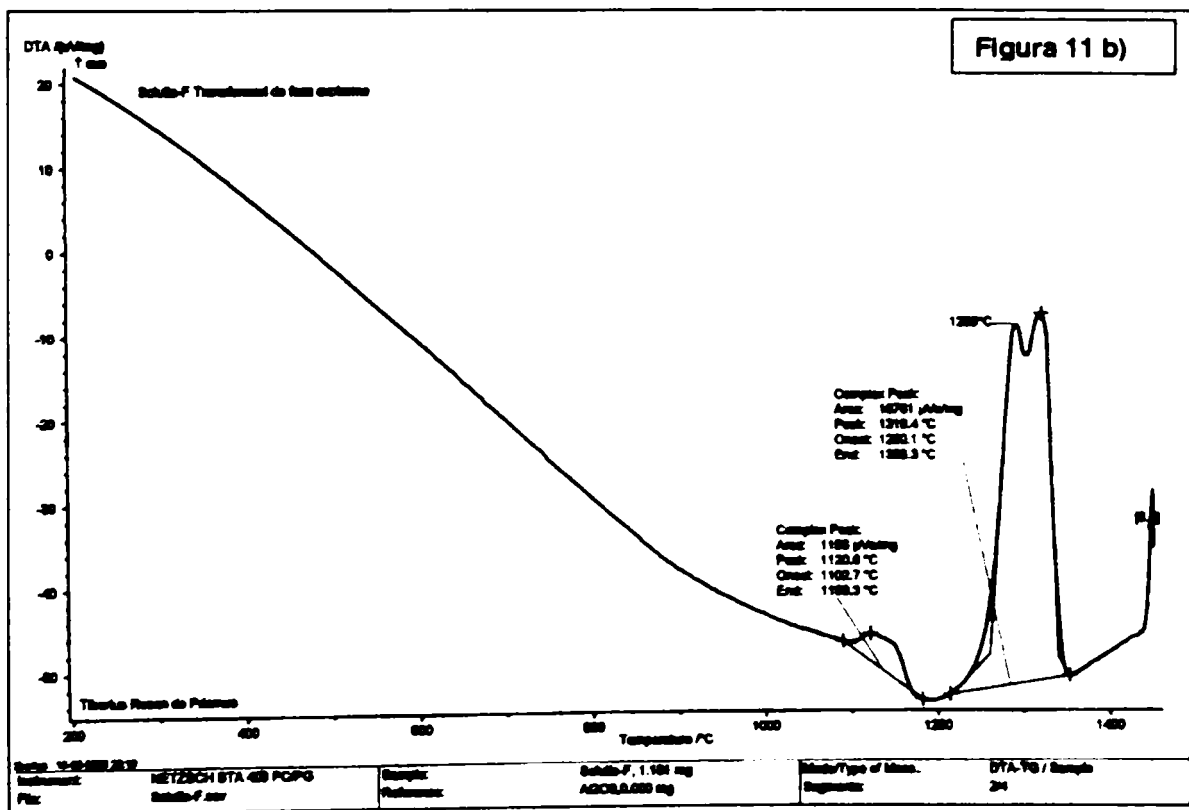
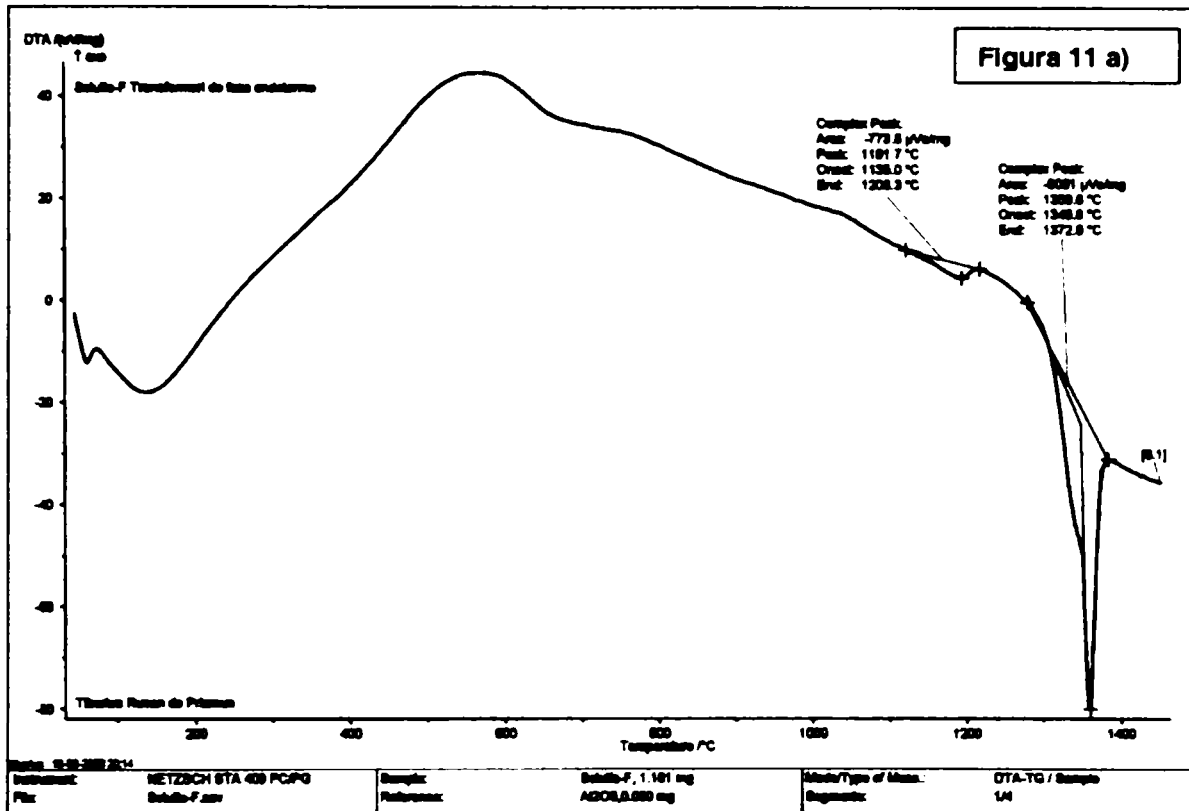




Tabelul 10

		Început de transformare (°C)	Peak sau punctul de maxim (°C)	Sfârșit de transformare (°C)	Domeniul de temperatură în care are loc transformarea (°C)
Reacție Endotermă	Faza 1	1121.1	1193.0	1230.0	108.9
	Faza 2	1306.6	1358.6	1374.6	68.0
Reacție Exotermă	Recristalizare matrice	1340.8	1323.0 1299.9	1263.5	77.3
	Reformarea fazelor	1172.7	1113.8	1099.9	72.8

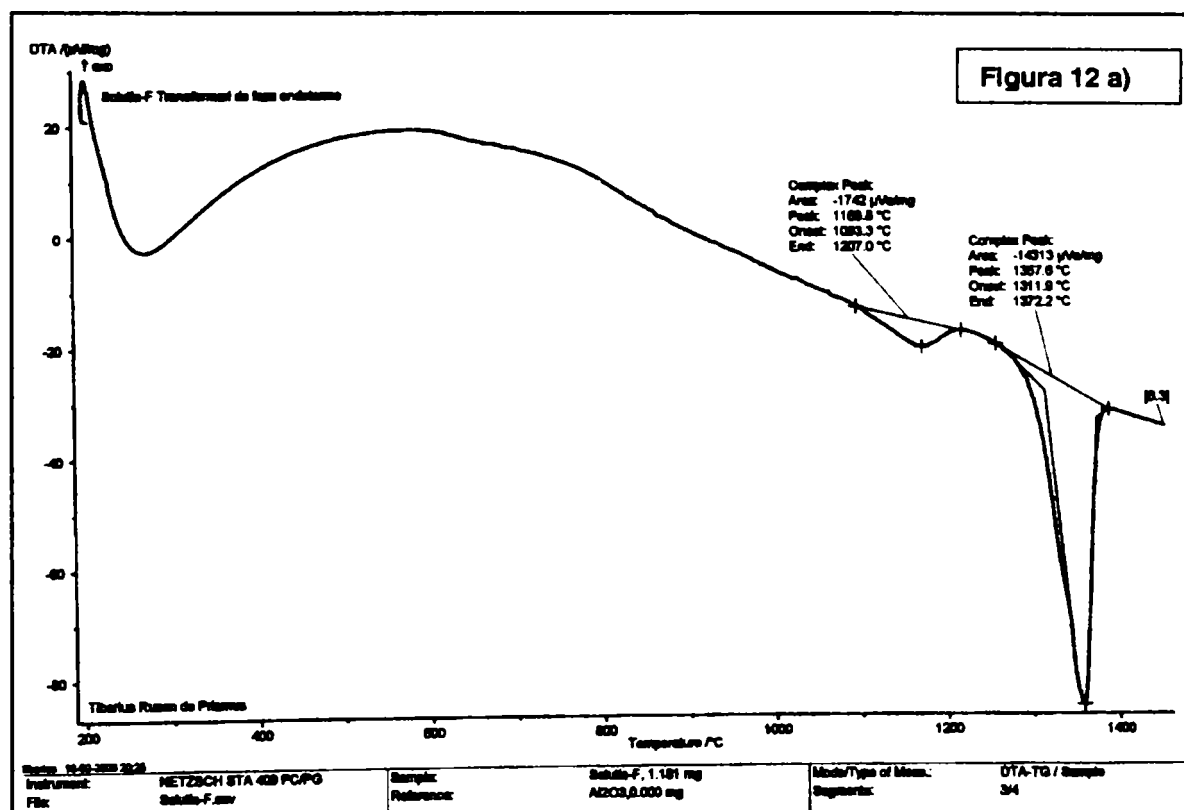
Soluția F. Ciclul Termic 1

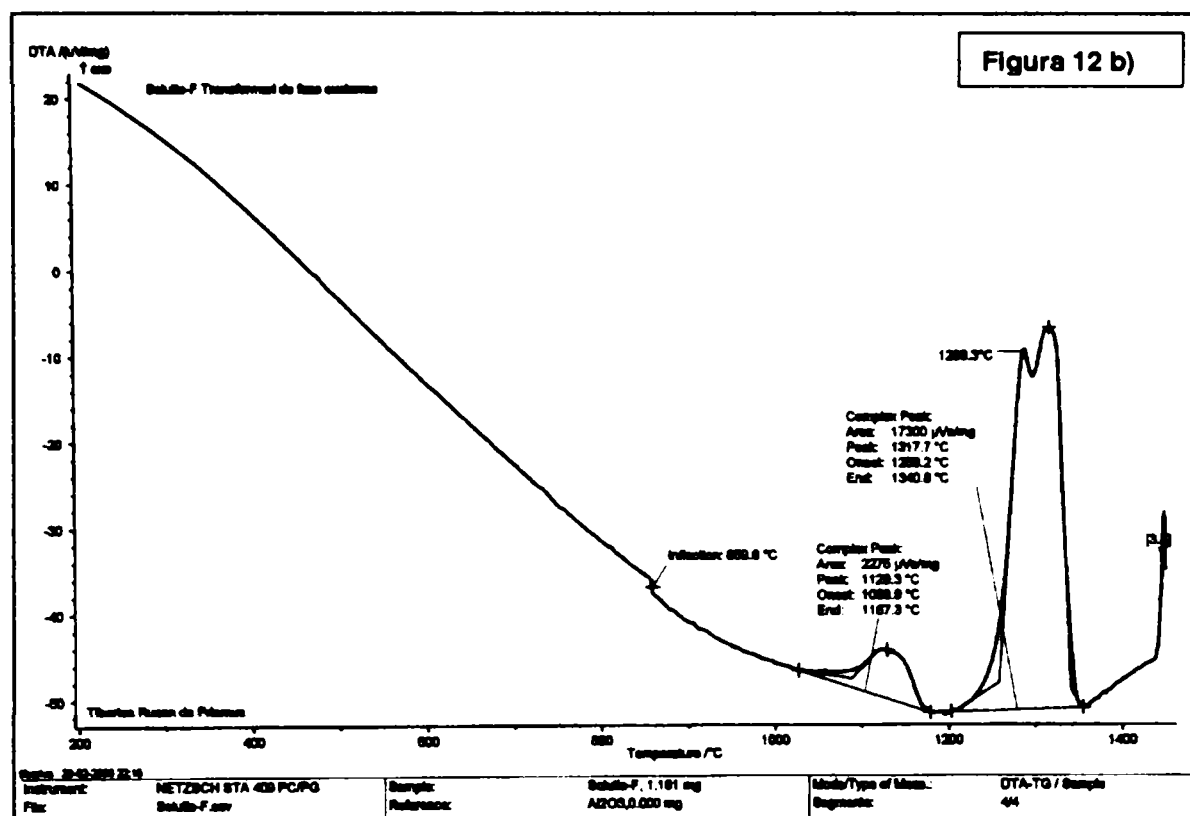


Tabelul 11

		Început de transformare (°C)	Peak sau punctul de maxim (°C)	Sfârșit de transformare (°C)	Domeniul de temperatură în care are loc transformarea (°C)
Reacție Endotermă	Faza 1	1135.0	1191.7	1208.3	73.3
	Faza 2	1346.8	1359.6	1372.0	25.2
Reacție Exotermă	Recristalizare matrice	1339.3	1319.4 1289.0	1260.1	79.2
	Reformarea fazelor	1169.3	1120.6	1102.7	66.6

## Ciclul Termic 2





Tabelul 12

		Început de transformare (°C)	Peak sau punctul de maxim (°C)	Sfârșit de transformare (°C)	Domeniul de temperatură în care are loc transformarea (°C)
Reacție Endotermă	Faza 1	1093.3	1168.8	1207.0	113.7
	Faza 2	1311.9	1357.6	1372.2	60.3
Reacție Exotermă	Recristalizare matrice	1340.8	1317.7 1288.3	1258.2	82.8
	Reformarea fazelor	1167.3	1129.3	1088.9	78.4

Rezultatelor de analiză termogravimetrică

Soluția A. Ciclul Termic 1

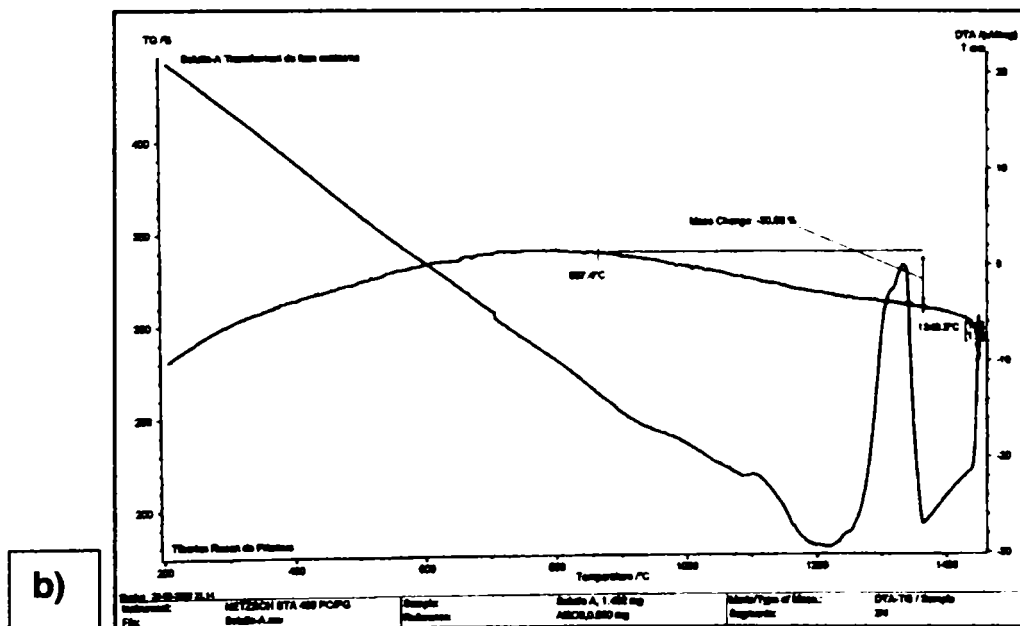
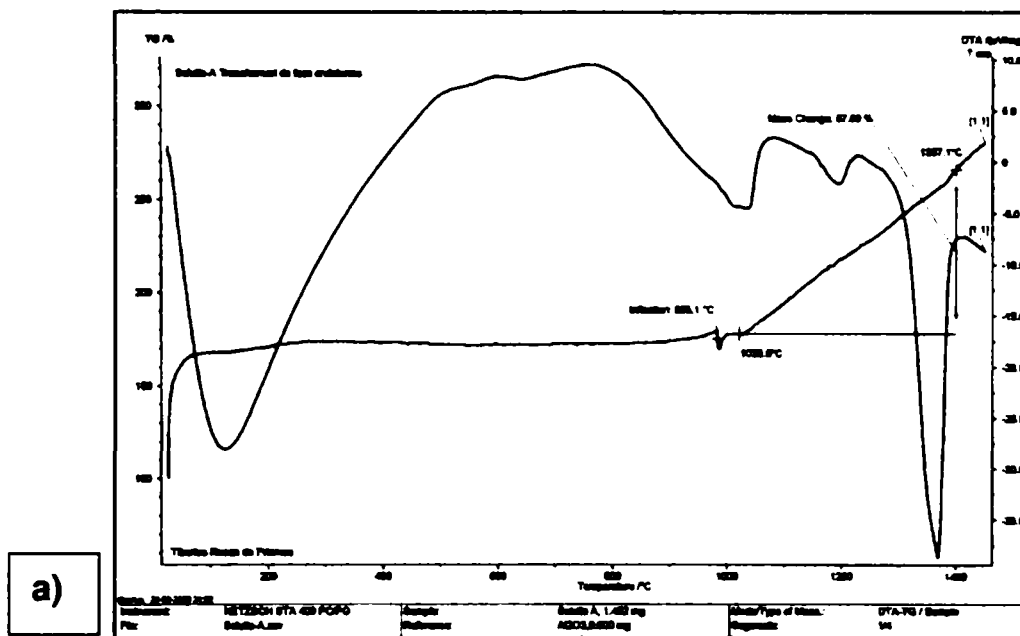


Figura 13

Ciclul Termic 2

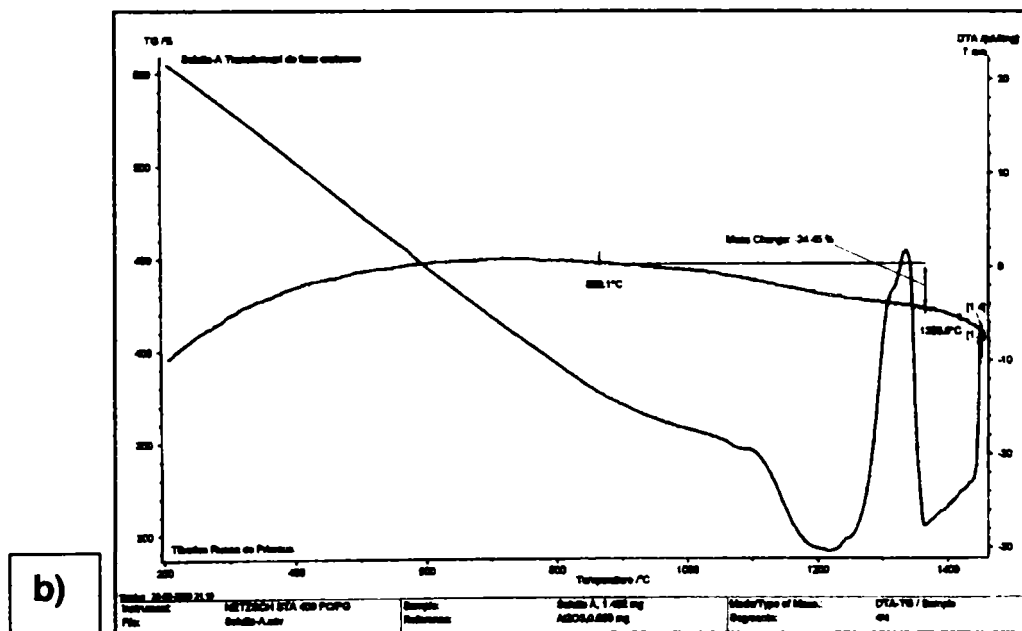
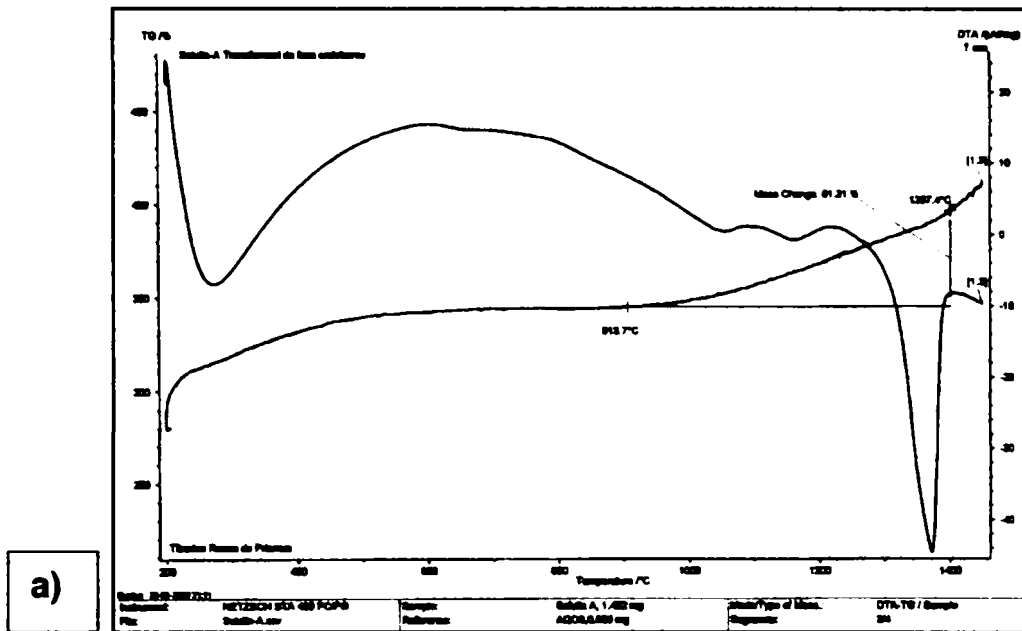


Figura 14

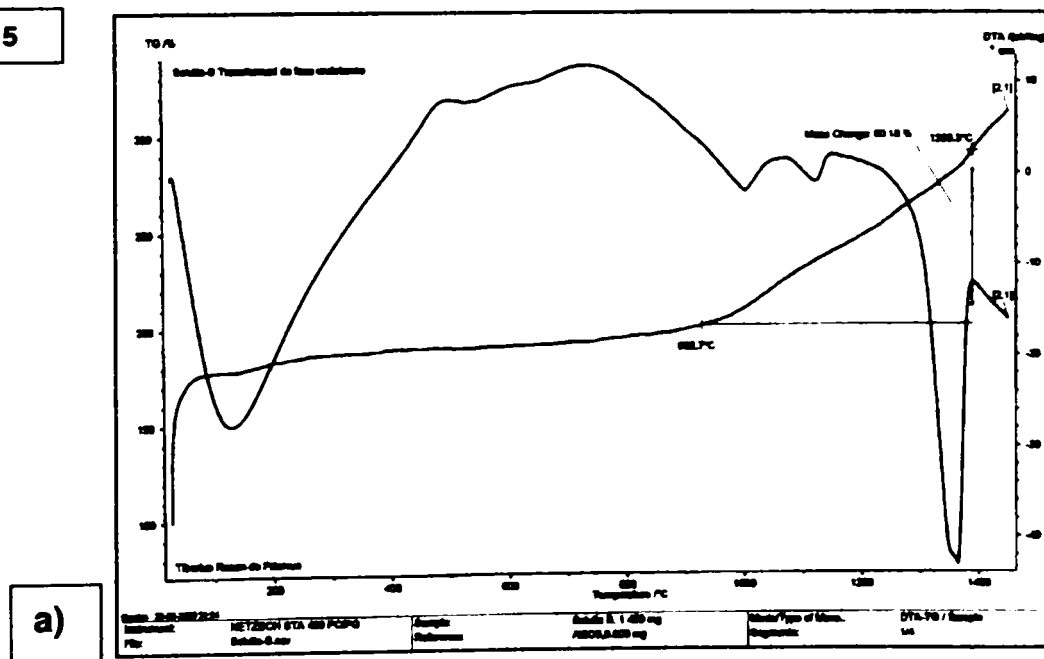
Tabelul 13

Reacție	Început de schimbare (°C)	Sfârșit de schimbare (°C)	$\Delta_{vd}$ (%)	Domeniu (°C)	Rata de schimbare (%/°C)
Reacție Endotermă	1038.0	1387.1	87.80	349.1	0.25
Reacție Exotermă	1349.3	857.4	-30.85	491.9	-0.06
Reacție Endotermă	913.7	1387.4	51.31	473.7	0.11
Reacție Exotermă	1353.6	889.1	-24.45	464.5	-0.05

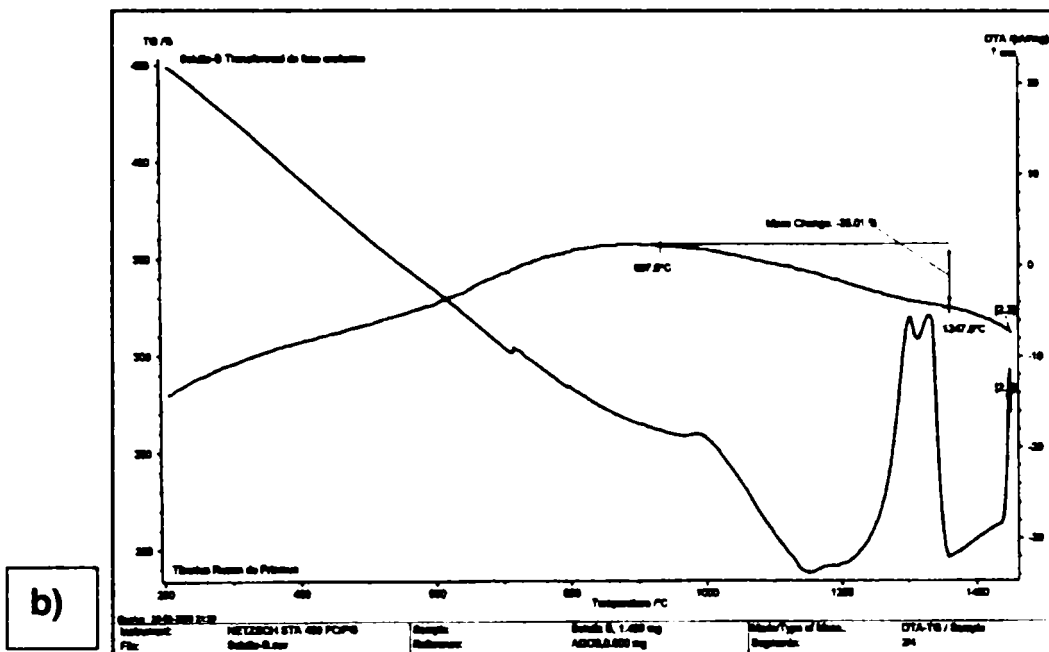
La soluția A apare un punct de inflexiune la temperatura de 985.1°C. La aceasta temperatură apare un punct de inflexiune în primul ciclu al procesului endoterm în care apare o transformare de fază prin înmuiere.

### Soluția B Ciclul Termic 1

Figura 15

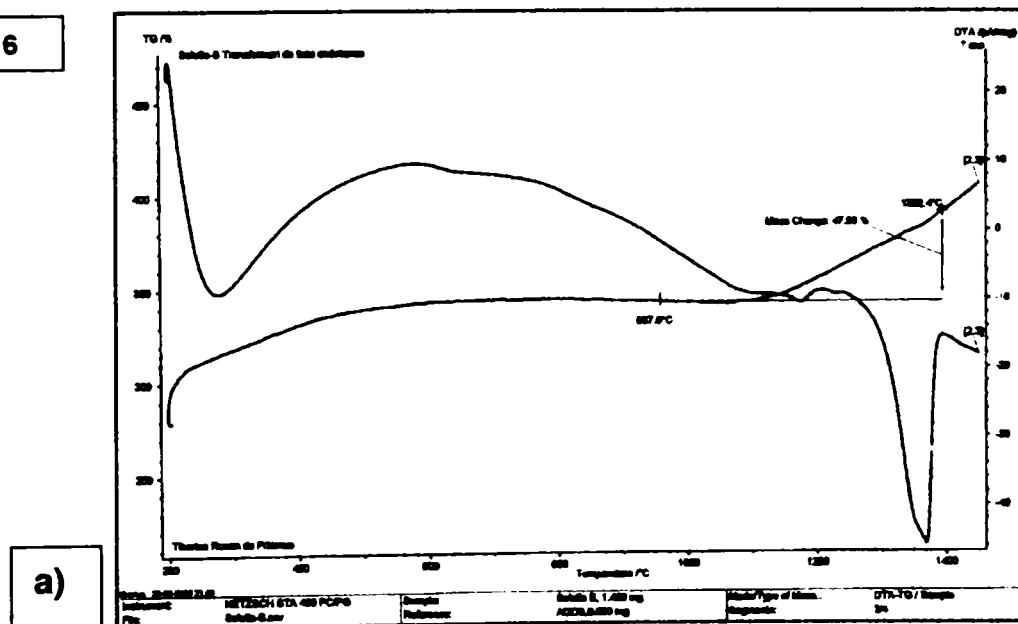


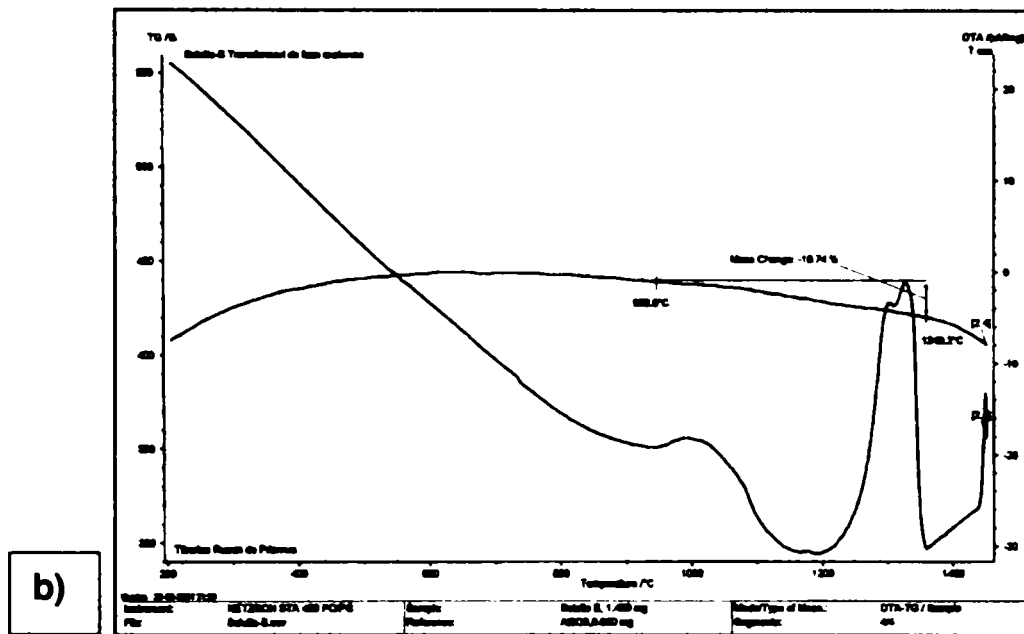




Ciclul Termic 2

Figura 16



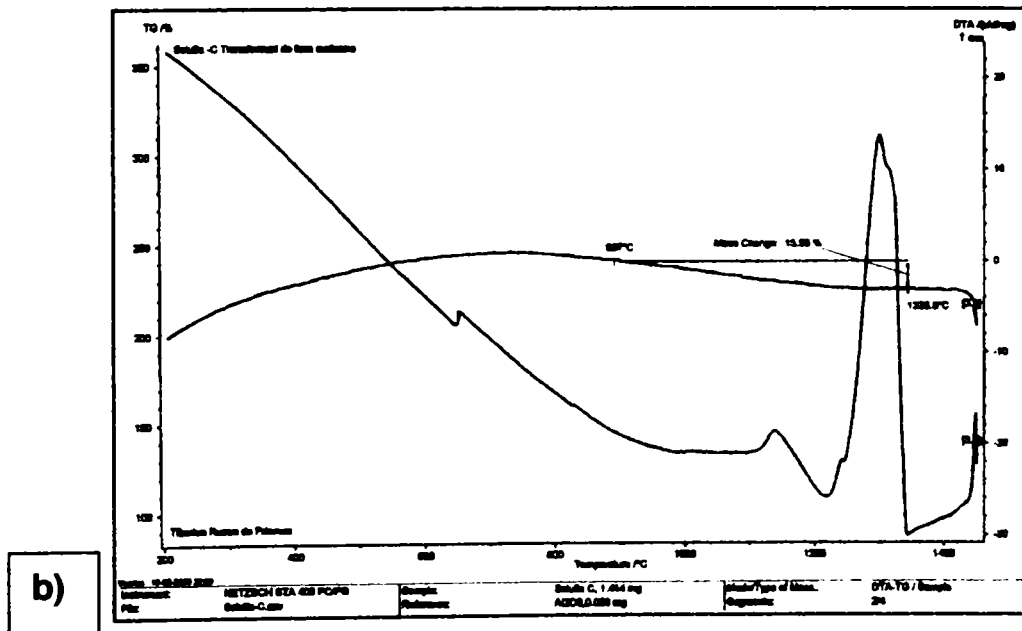
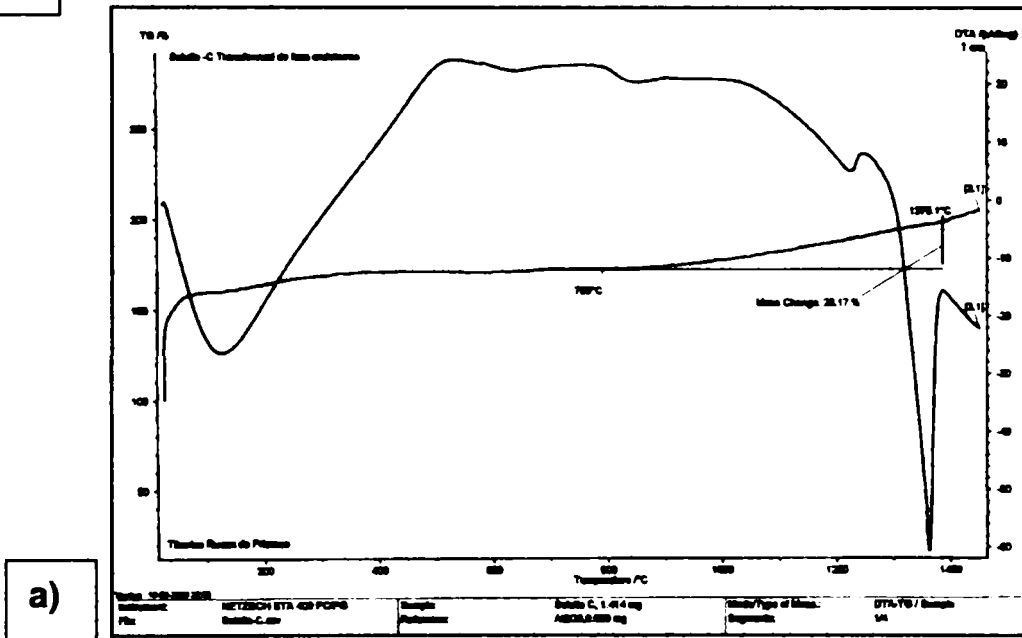


Tabelul 14

Reacție	Început de schimbare (°C)	Sfârșit de schimbare (°C)	$\Delta_{vd}$ (%)	Domeniu (°C)	Rata de schimbare (%/°C)
Reacție Endotermă	932.7	1380.3	90.18	447.6	0.20
Reacție Exotermă	1347.8	897.0	-33.01	450.8	-0.07
Reacție Endotermă	957.0	1382.4	47.98	425.4	0.11
Reacție Exotermă	1349.2	950.6	-19.74	398.6	-0.05

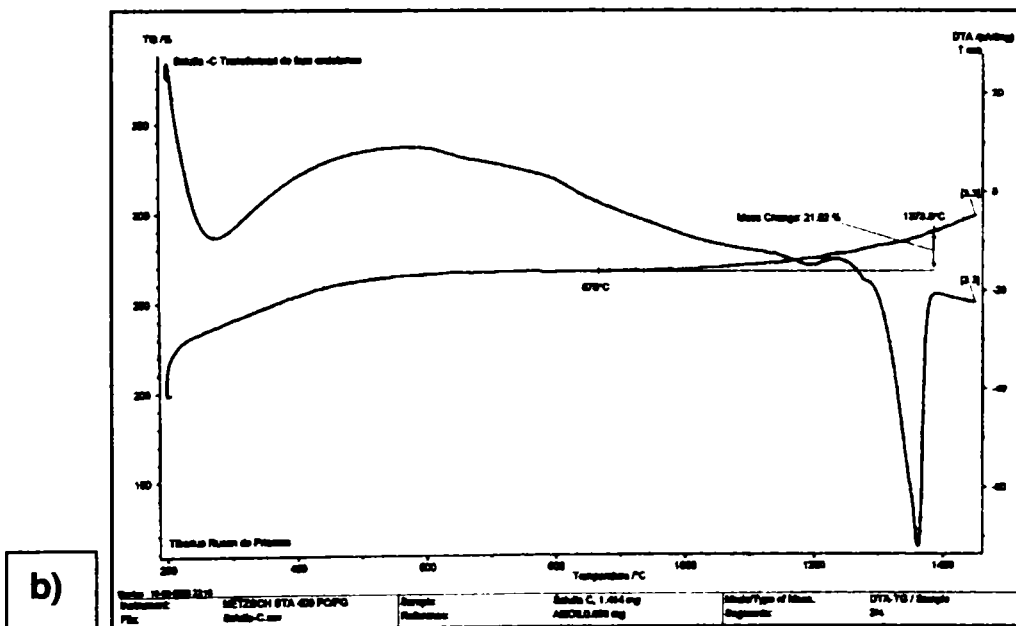
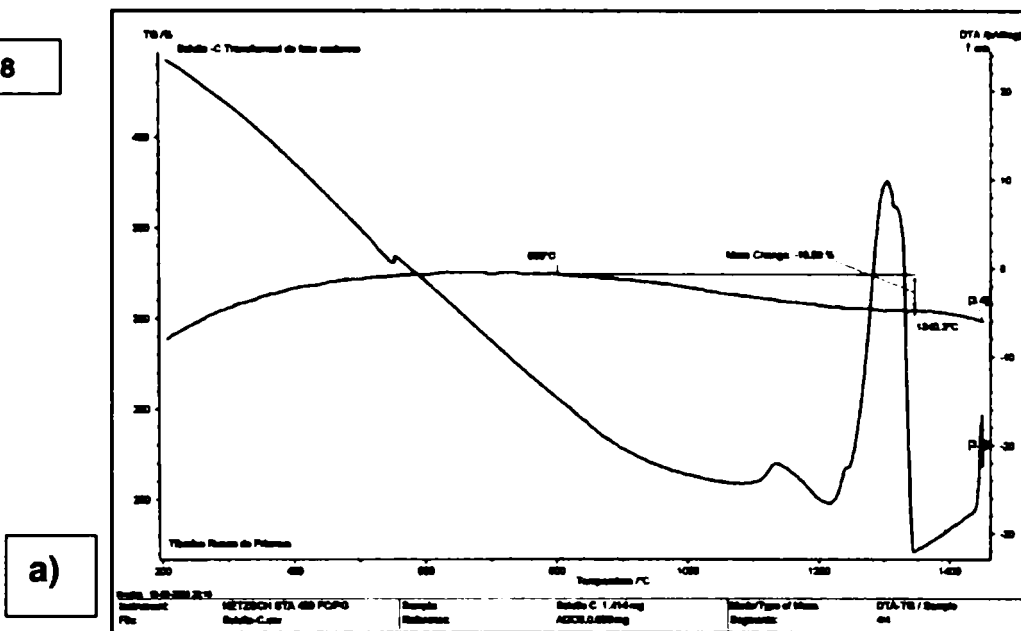
Soluția C Ciclul Termic 1

Figura 17



Ciclul Termic 2

Figura 18

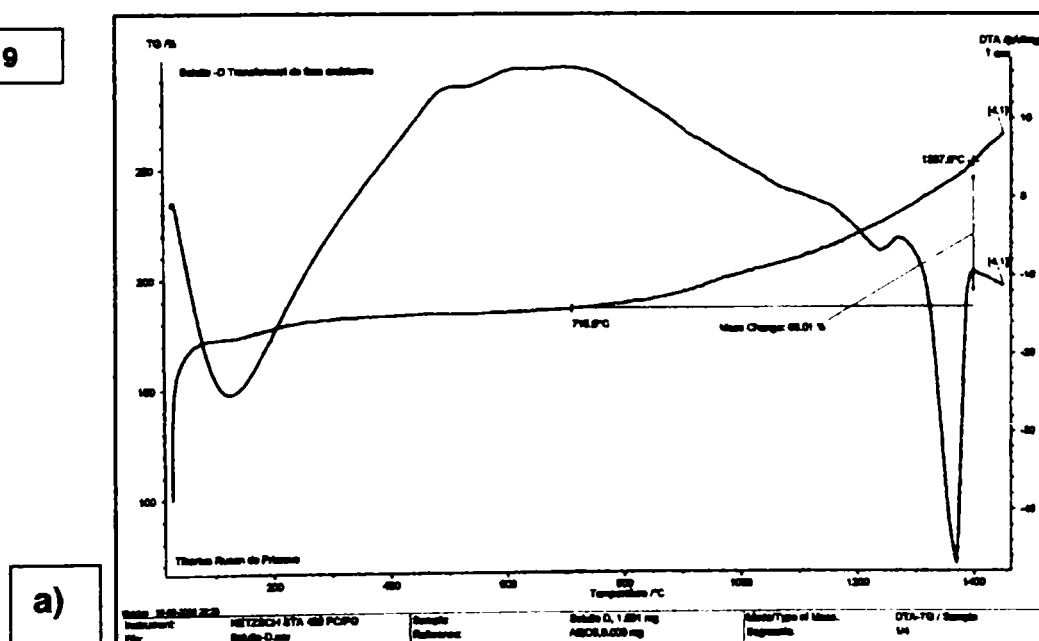


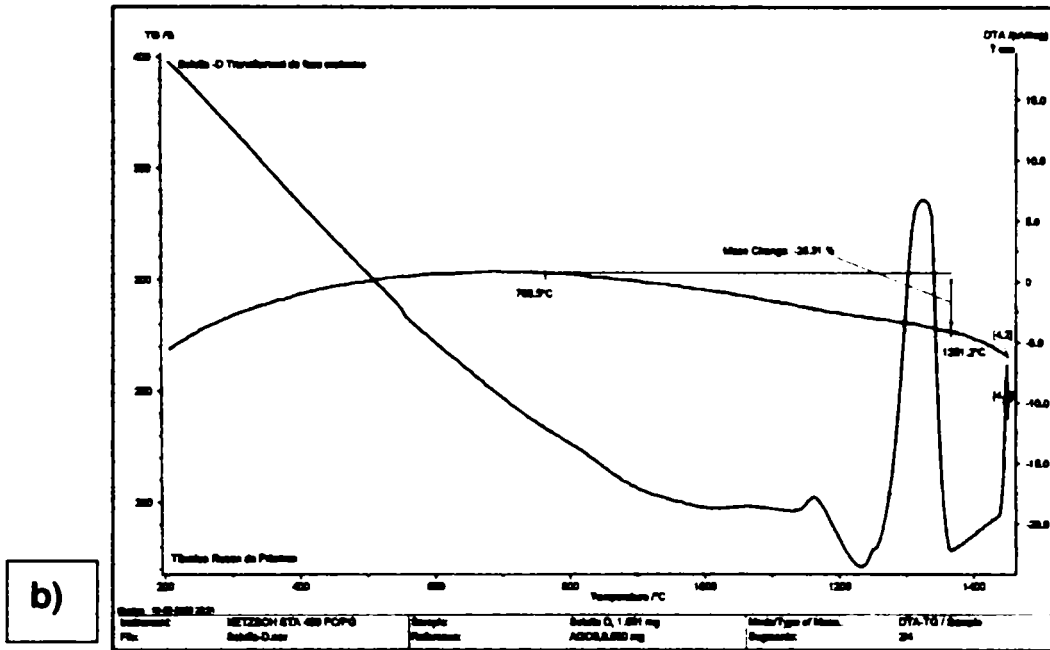
Tabelul 15

Reacție	Început de schimbare (°C)	Sfârșit de schimbare (°C)	$\Delta_{vd}$ (%)	Domeniu (°C)	Rata de schimbare (%/°C)
Reacție Endotermă	793.0	1375.1	26.17	582.1	0.04
Reacție Exotermă	1338.0	907.0	-15.56	431	-0.04
Reacție Endotermă	878.0	1373.8	21.92	495.8	0.04
Reacție Exotermă	1340.3	803.0	-19.80	537.3	-0.04

## Soluția D Ciclul Termic 1

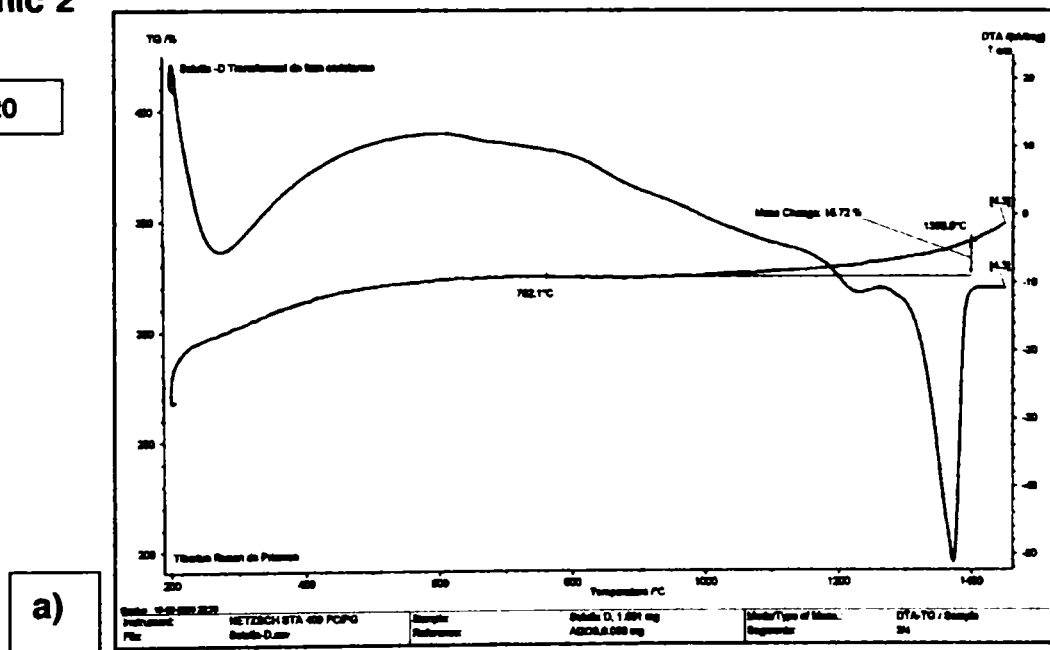
Figura 19

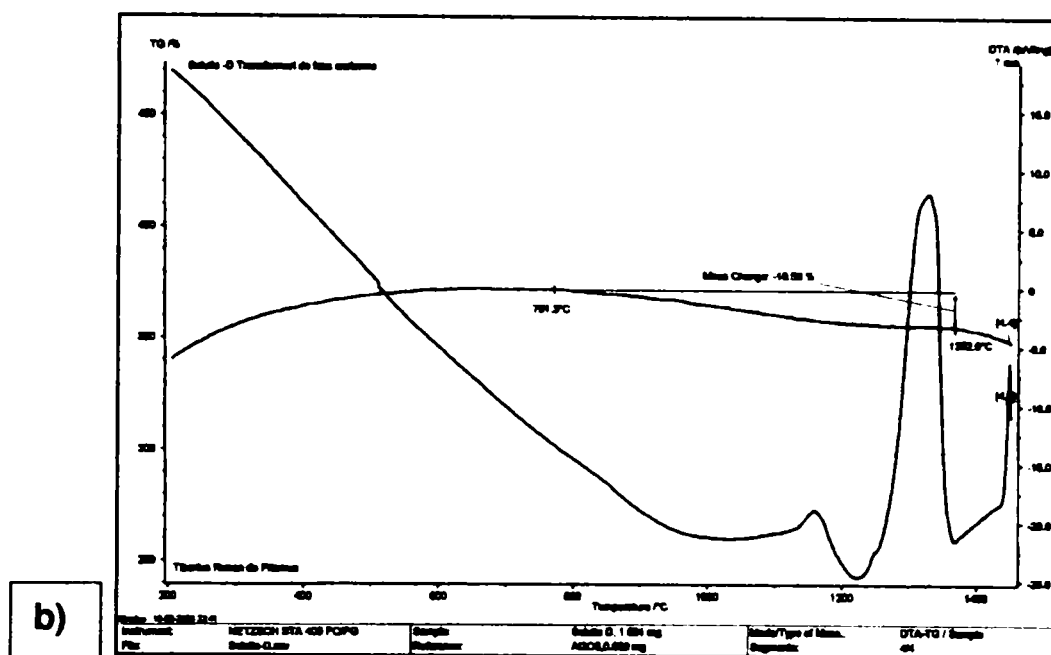




Ciclul Termic 2

Figura 20



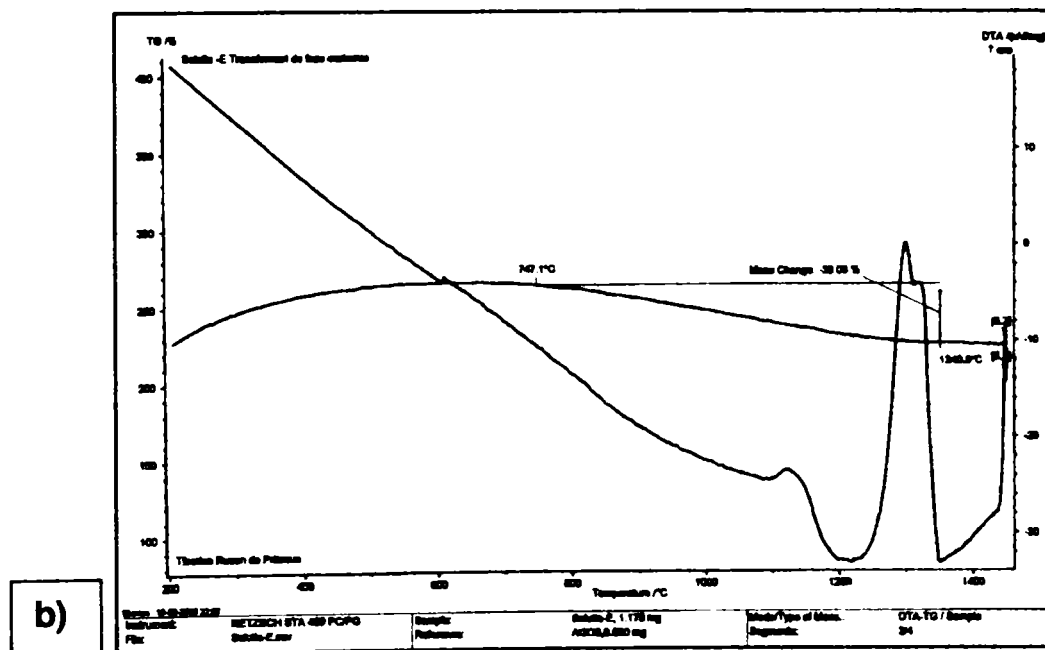
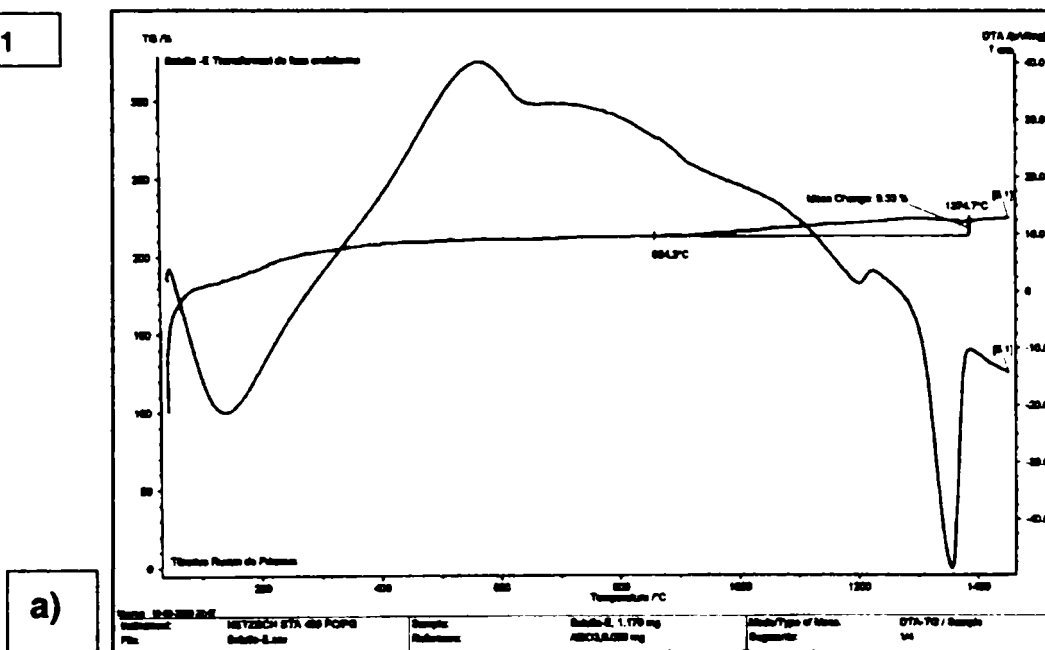


Tabelul 16

Reacție	Început de schimbare (°C)	Sfârșit de schimbare (°C)	$\Delta_{vd}$ (%)	Domeniu (°C)	Rata de schimbare (%/°C)
Reacție Endotermă	715.9	1387.6	66.01	671.7	0.098
Reacție Exotermă	1351.2	765.5	-26.31	585.7	-0.045
Reacție Endotermă	762.1	1388.8	15.72	626.7	0.025
Reacție Exotermă	1352.0	791.3	-16.56	560.7	-0.029

Soluția E Ciclul Termic 1

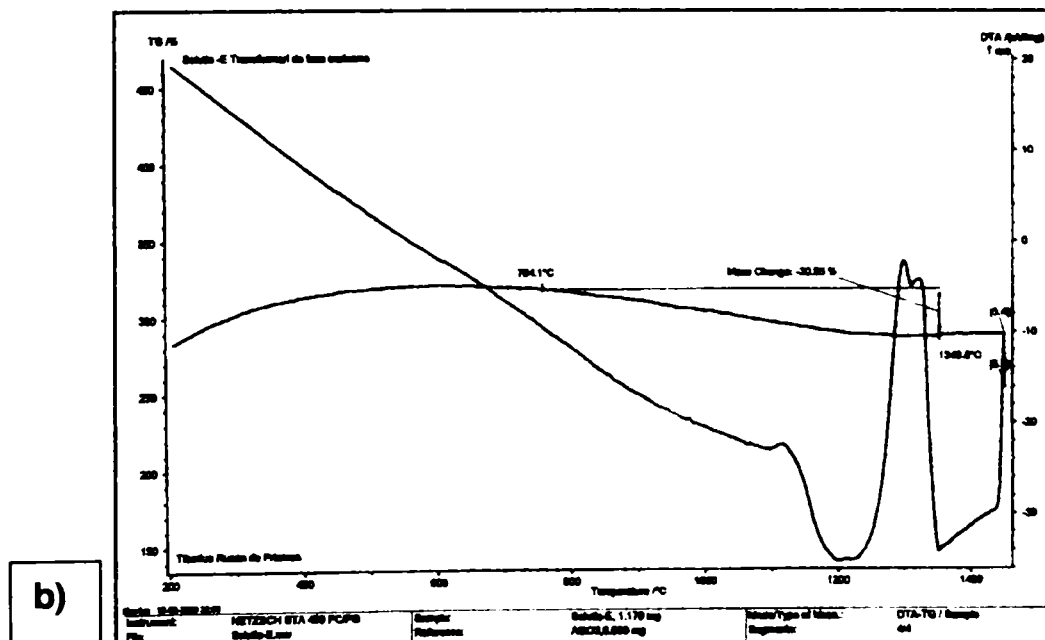
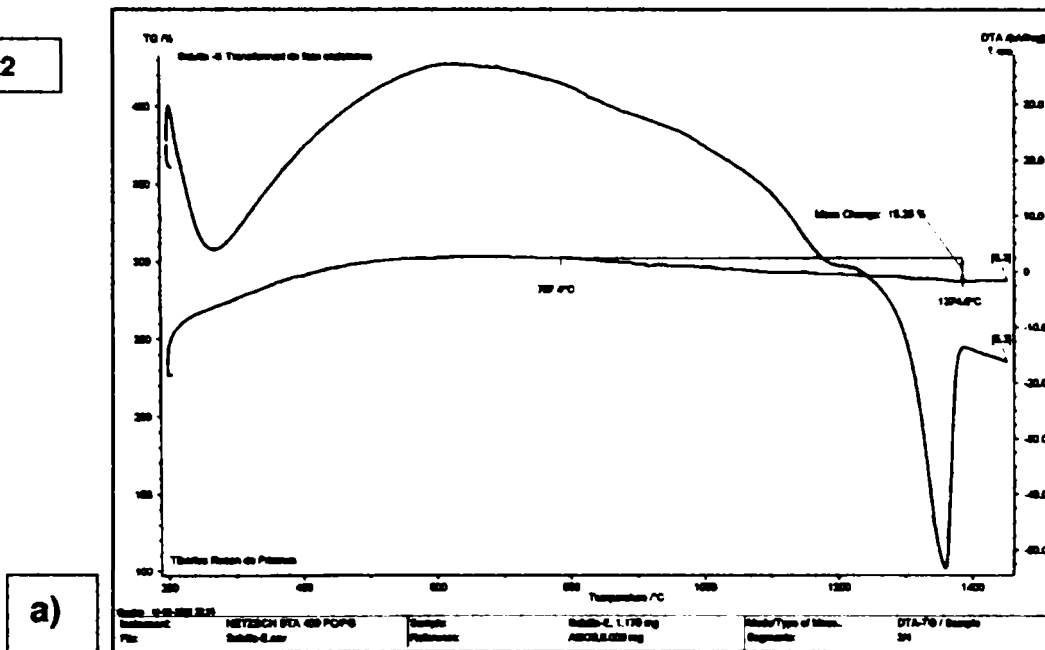
Figura 21





Ciclul Termic 2

Figura 22

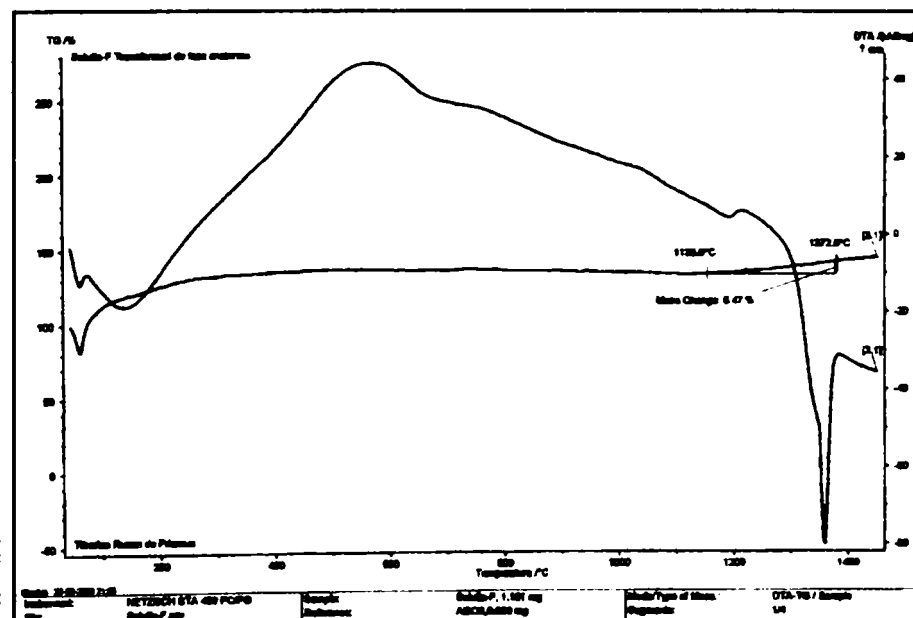


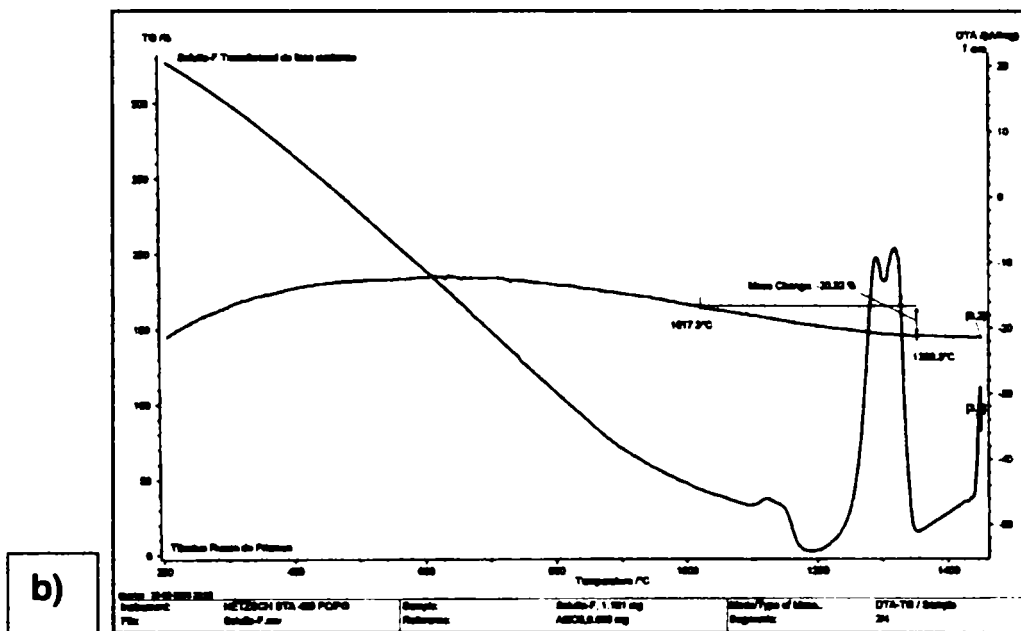
Tabelul 17

Reacție	Început de schimbare (°C)	Sfârșit de schimbare (°C)	$\Delta_{vd}$ (%)	Domeniu (°C)	Rata de schimbare (%/°C)
Reacție Endotermă	864.3	1374.7	9.33	510.4	0.02
Reacție Exotermă	1340.9	747.1	-39.0	593.8	-0.07
Reacție Endotermă	787.4	1374.6	-15.26	587.2	-0.03
Reacție Exotermă	1340.8	754.1	-30.95	586.7	-0.05

## Soluția F Ciclul Termic 1

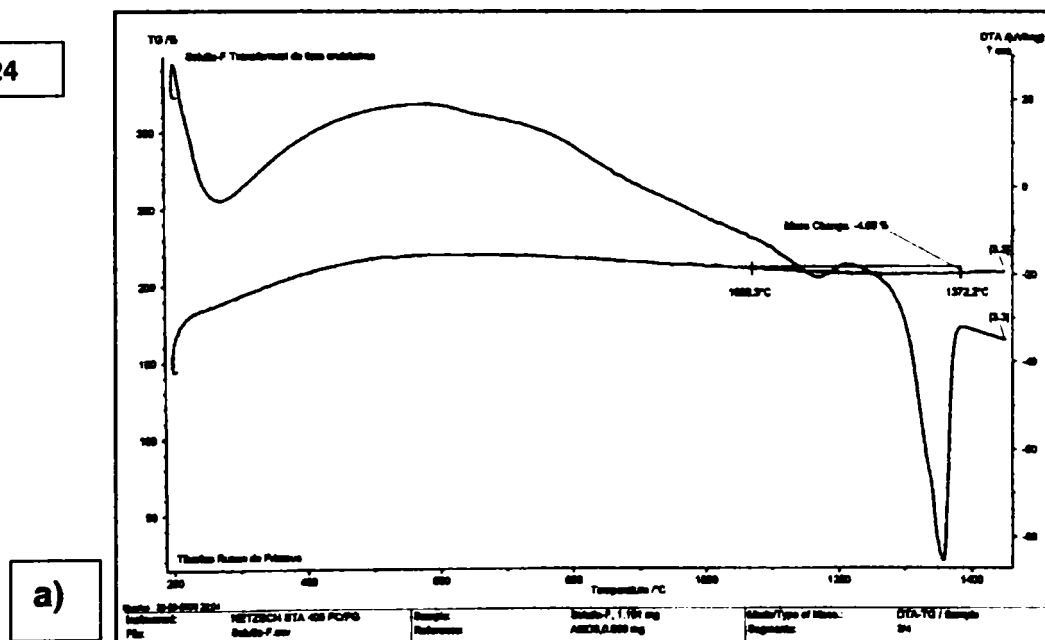
Figura 23

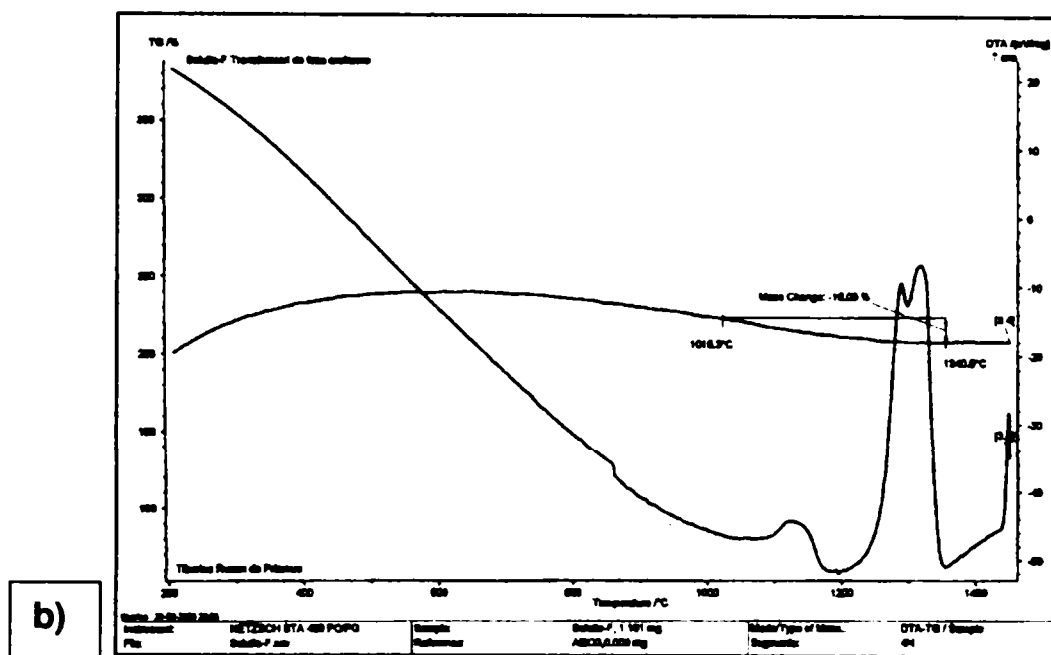




Ciclul Termic 2

Figura 24





Tabelul 18

Reacție	Început de schimbare (°C)	Sfârșit de schimbare (°C)	$\Delta_{vd}$ (%)	Domeniu (°C)	Rata de schimbare (%/°C)
Reacție Endotermă	1135.0	1372.0	8.47	237.0	0.04
Reacție Exotermă	1339.3	1017.3	-20.32	322	-0.06
Reacție Endotermă	1093.3	1372.2	-4.66	278.9	-0.02
Reacție Exotermă	1340.8	1015.3	-16.09	325.5	-0.05

## ANEXA 2

Imagini cu precipitate de fază  $\gamma'$  după aplicarea tratamentelor termice post sudare la diferite valori ale nivelelor, factorilor de influență timp-temperatură.

## Soluția A

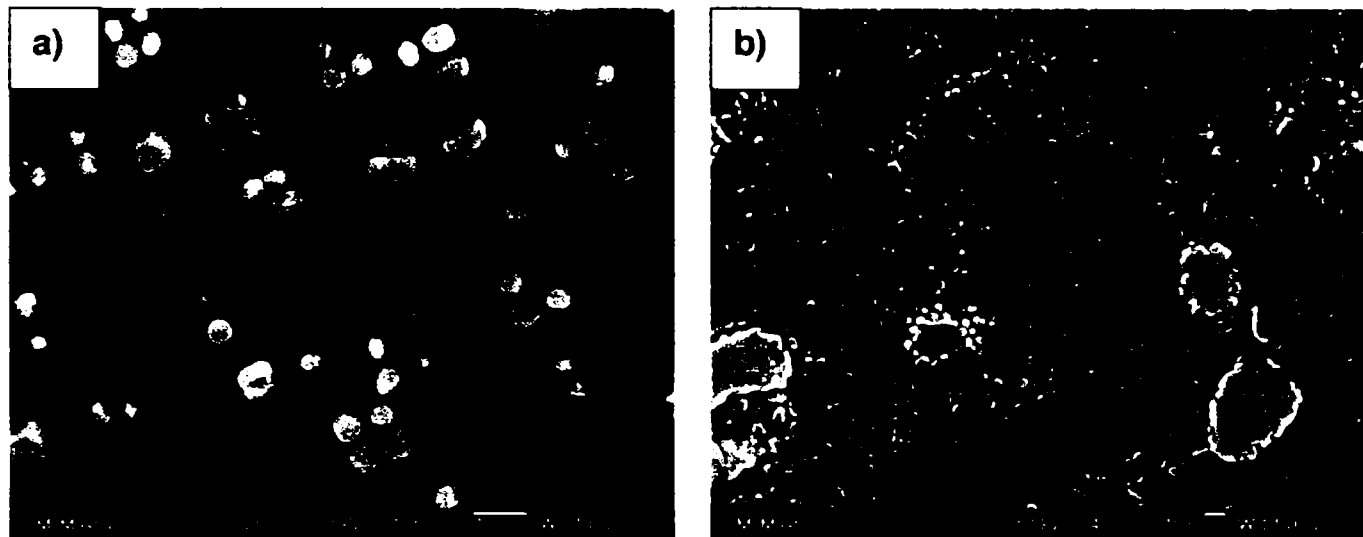


Figura 1. ZIT in Soluția A, a) 10000x; și b) 40000x;

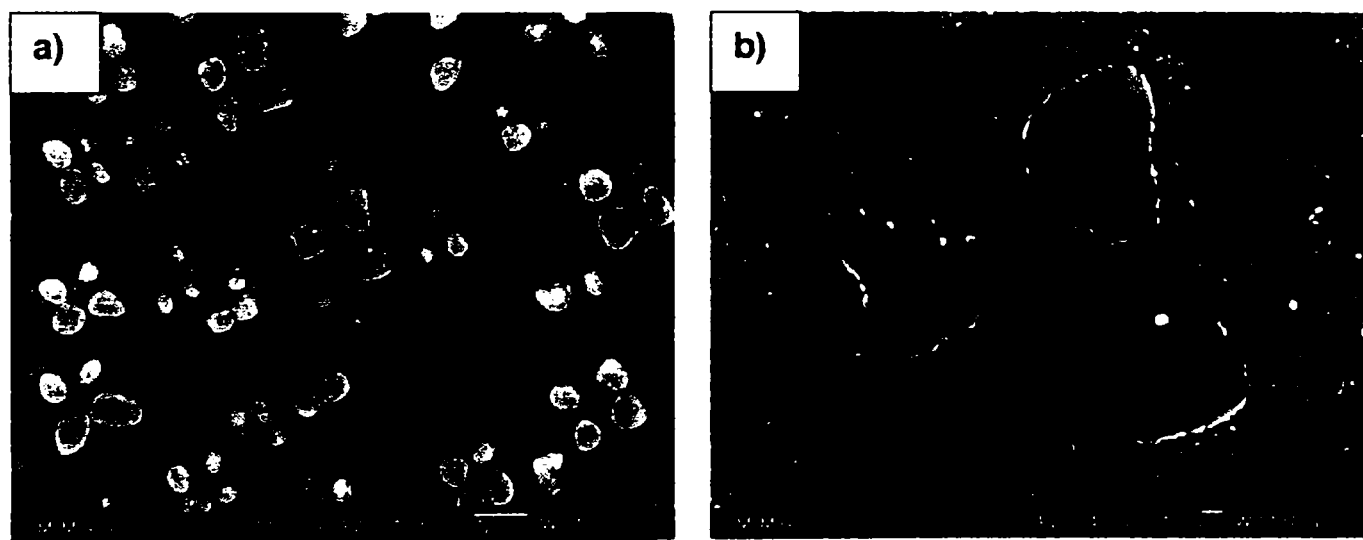
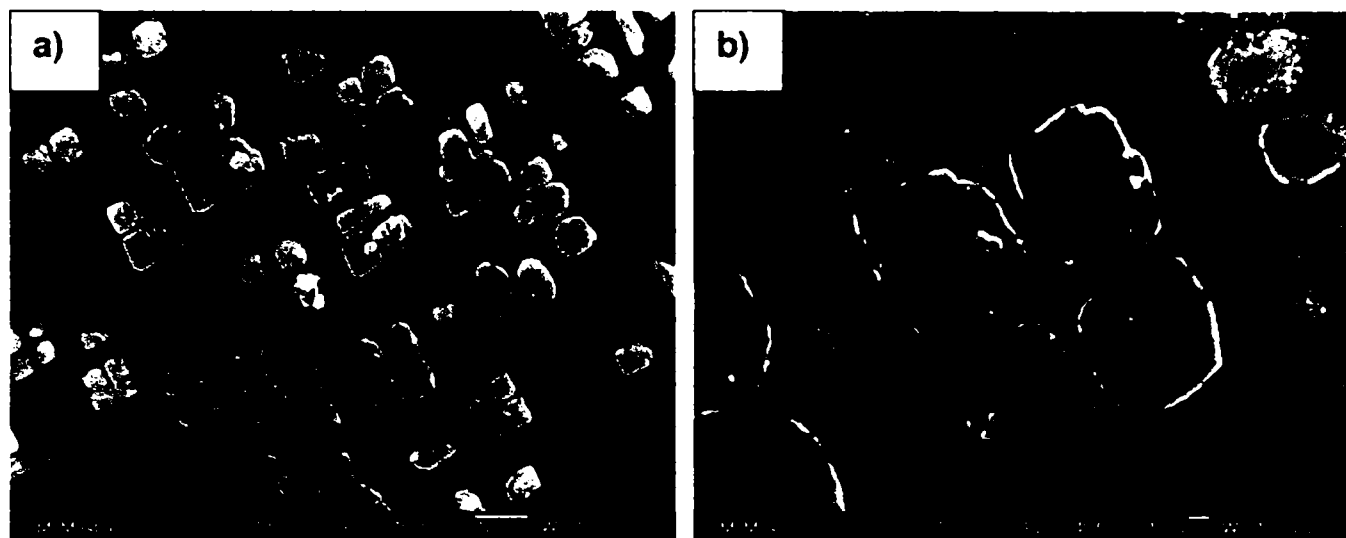
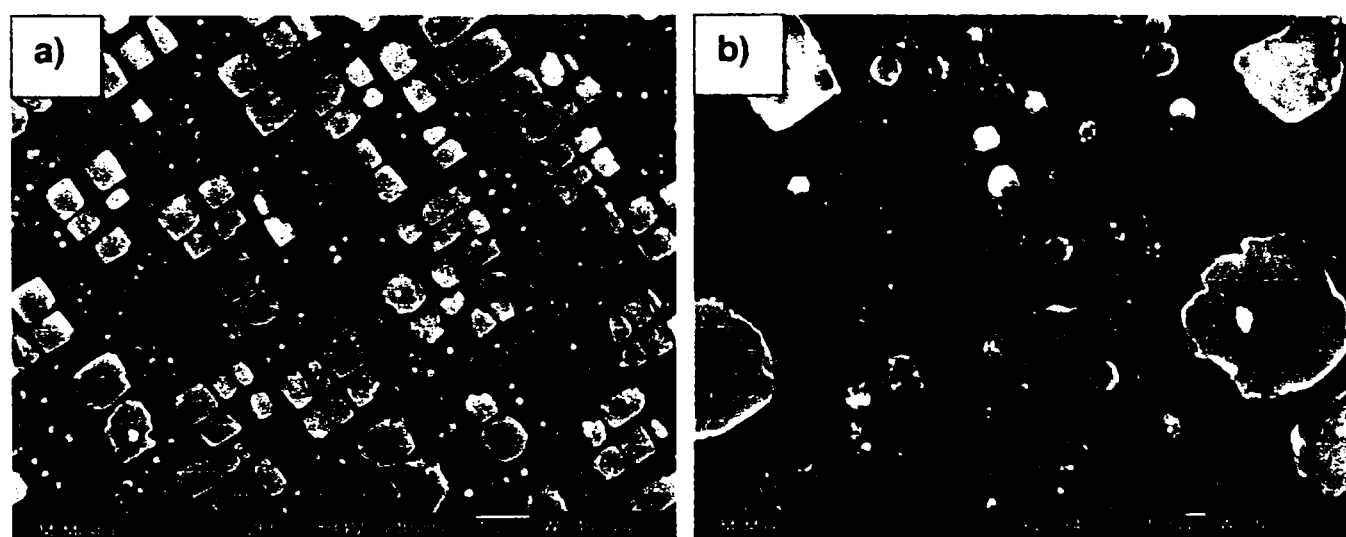


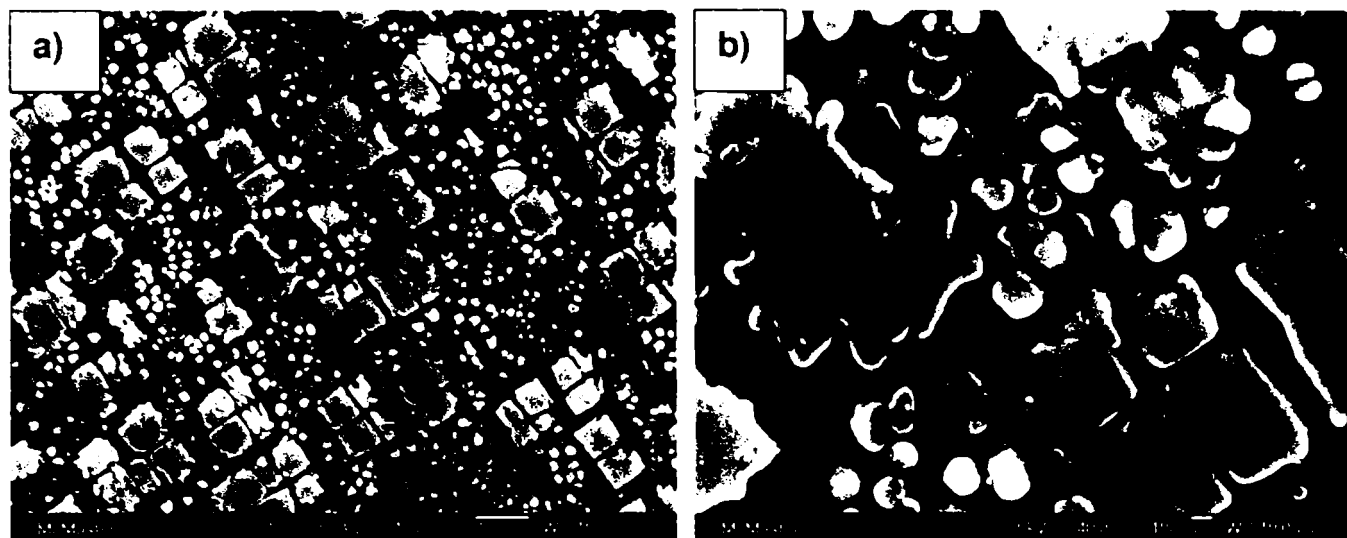
Figura 2. ZIT in Soluția A tratat termic post sudare la 750°C/4h, a) 10000x; și b) 40000x;



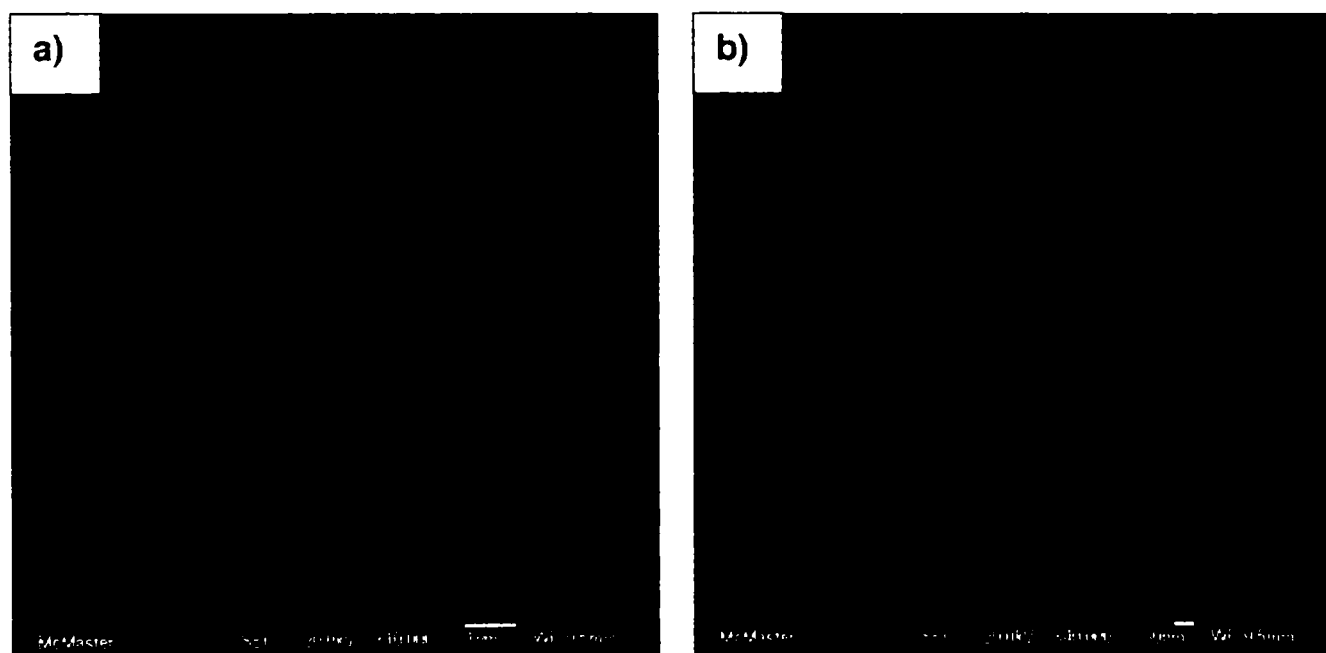
**Figura 3.** ZIT in Soluția A tratat termic post sudare la 850°C/8h,  
a) 10000x; și b) 40000x;



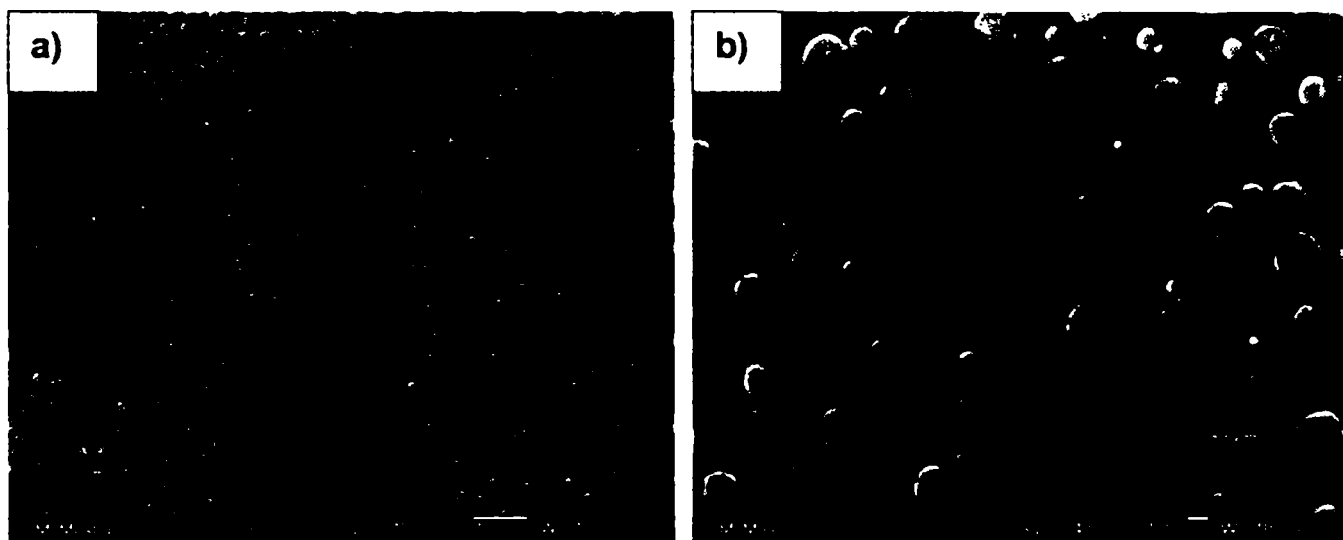
**Figura 4.** ZIT in Soluția A tratat termic post sudare la 980°C/16h,  
a) 10000x; și b) 40000x;



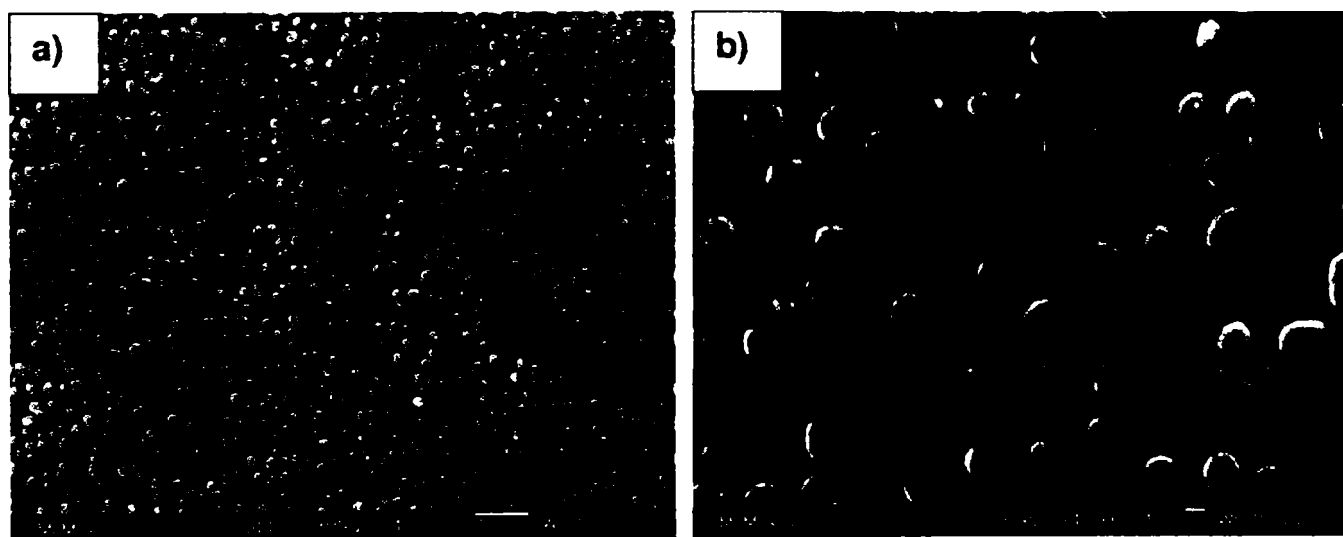
**Figura 5.** ZIT in Soluția A tratat termic post sudare la 1100°C/24h,  
a) 10000x; și b) 40000x;



**Figura 6.** Material de Bază in Soluția A a) 10000x; și b) 40000x;

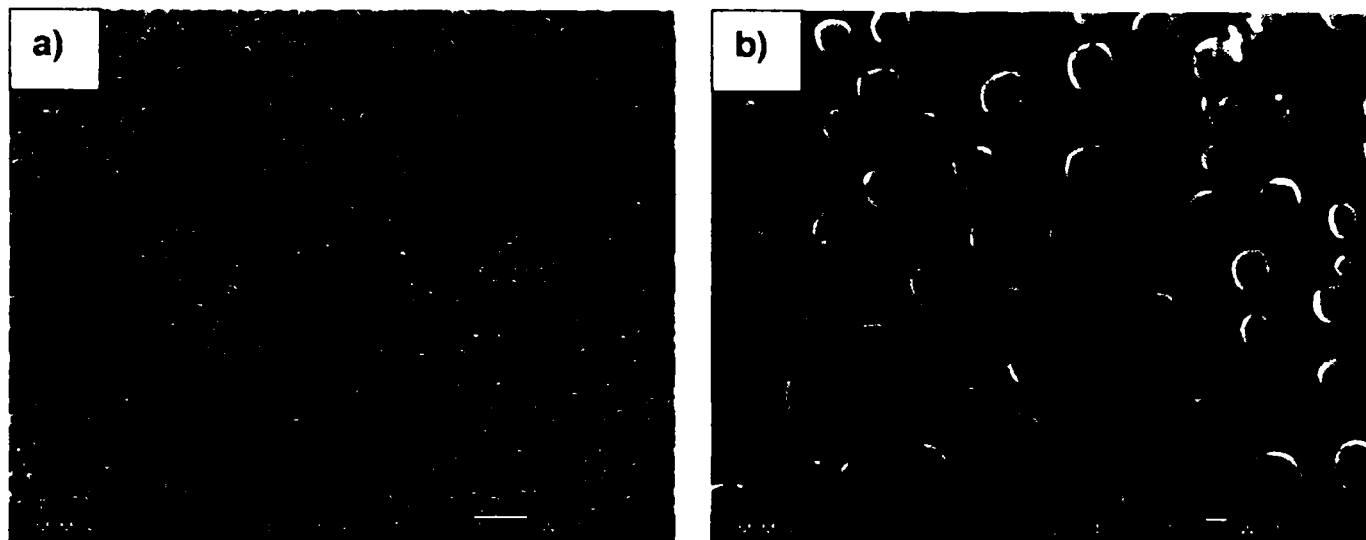
**Soluția B**

**Figura 7.** ZIT in Soluția B, **a)** 10000x; și **b)** 40000x;

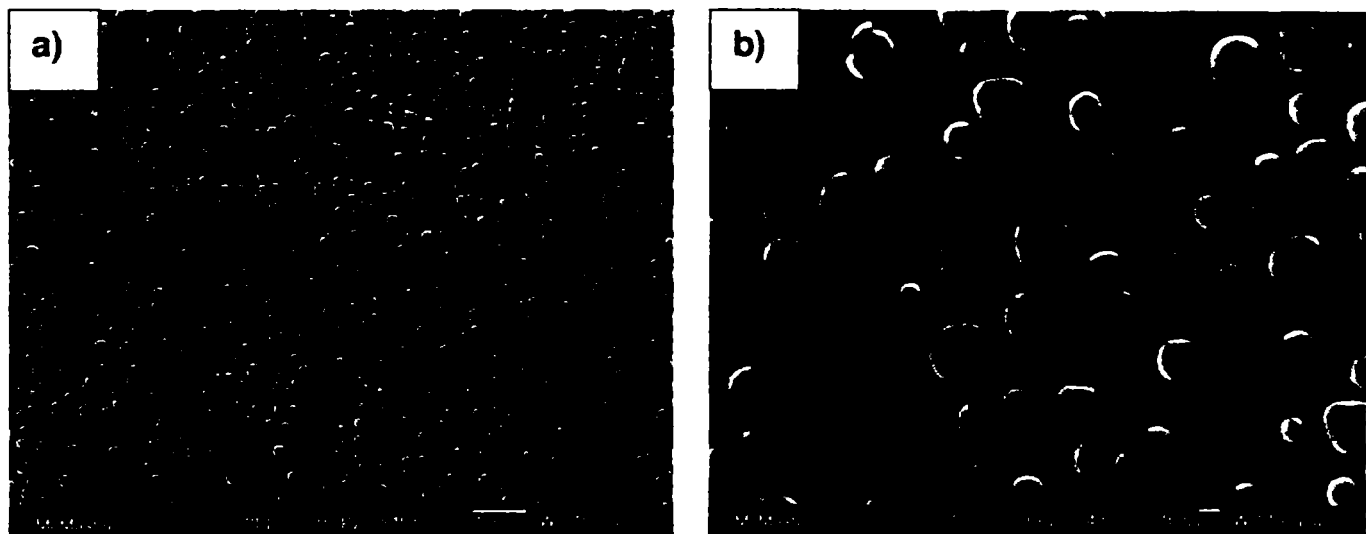


**Figura 8.** ZIT in Soluția B tratat termic post sudare la 750°C/4h,  
**a)** 10000x; și **b)** 40000x;

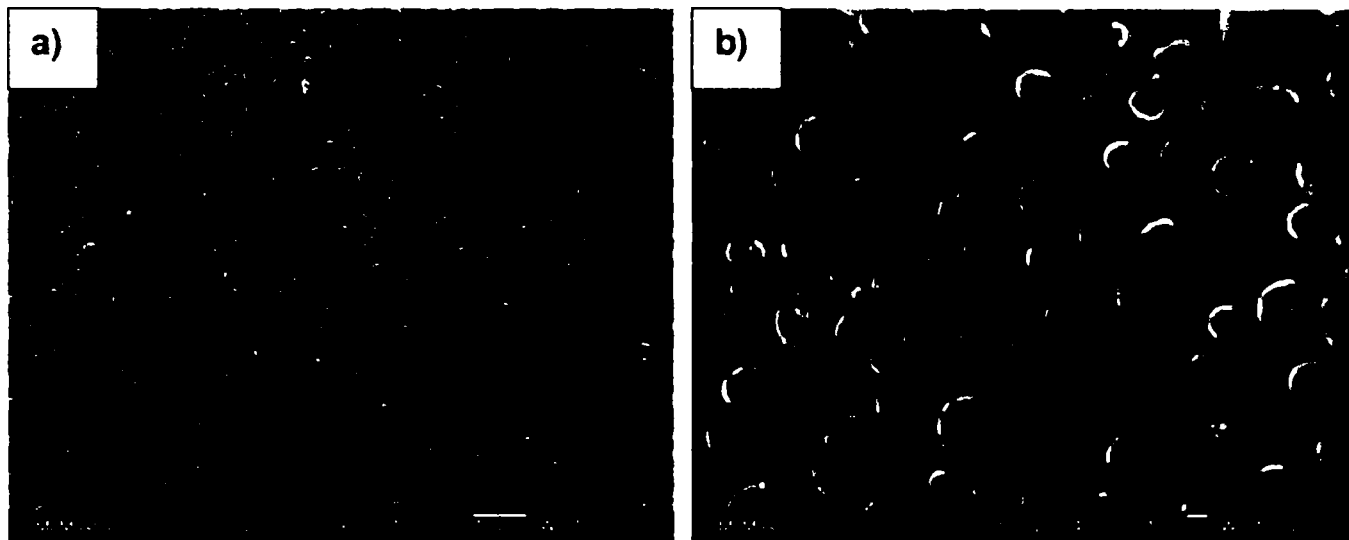




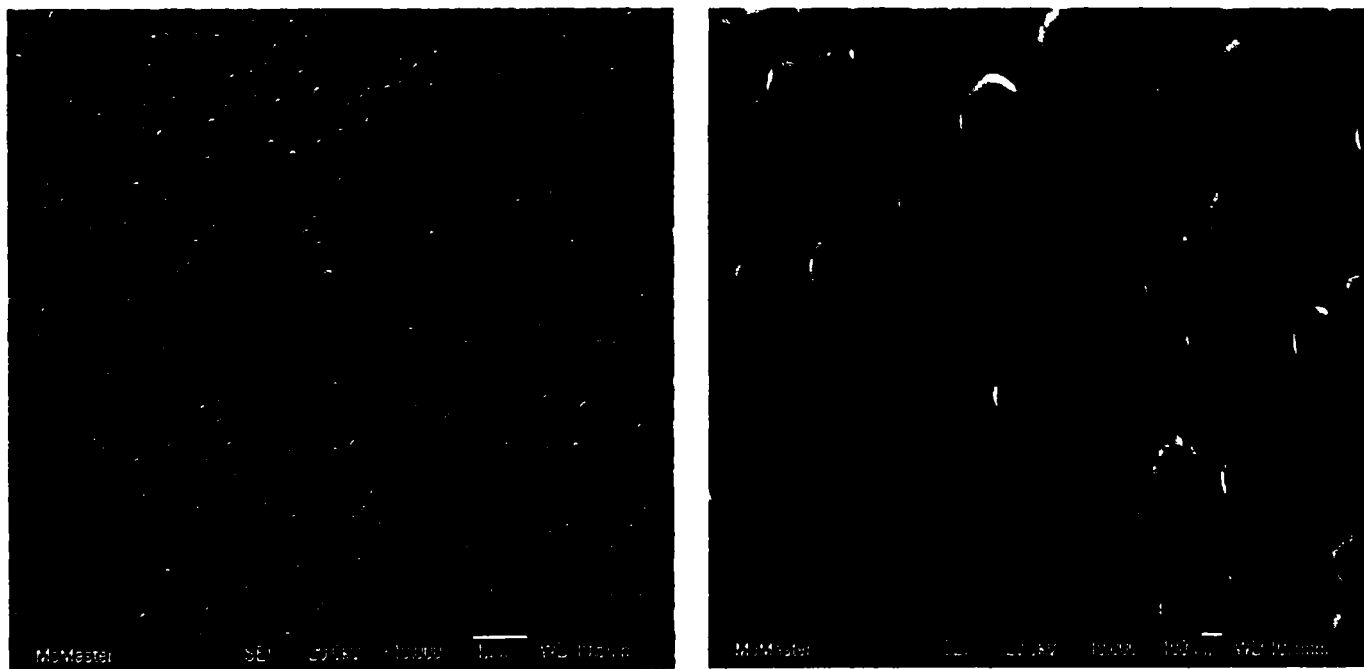
**Figura 9.** ZIT in Soluția B tratat termic post sudare la 850°C/8h,  
**a)** 10000x; și **b)** 40000x;



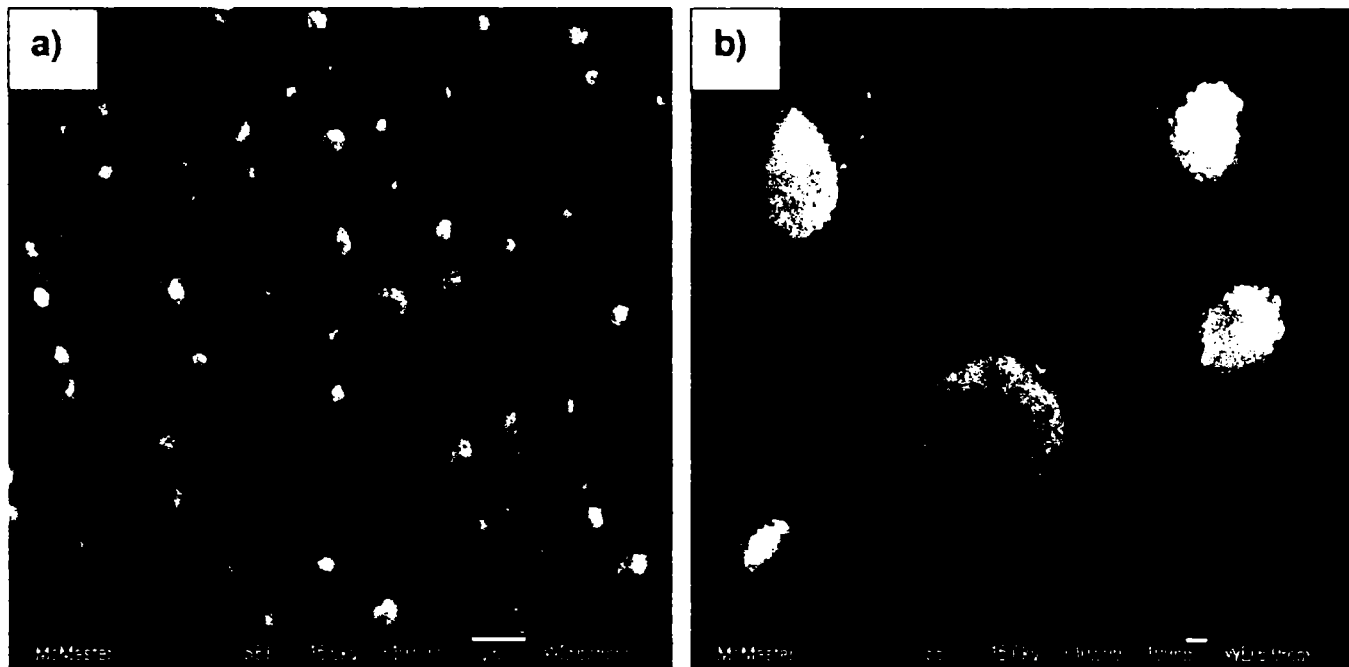
**Figura 10.** ZIT in Soluția B tratat termic post sudare la 980°C/16h,  
**a)** 10000x; și **b)** 40000x;



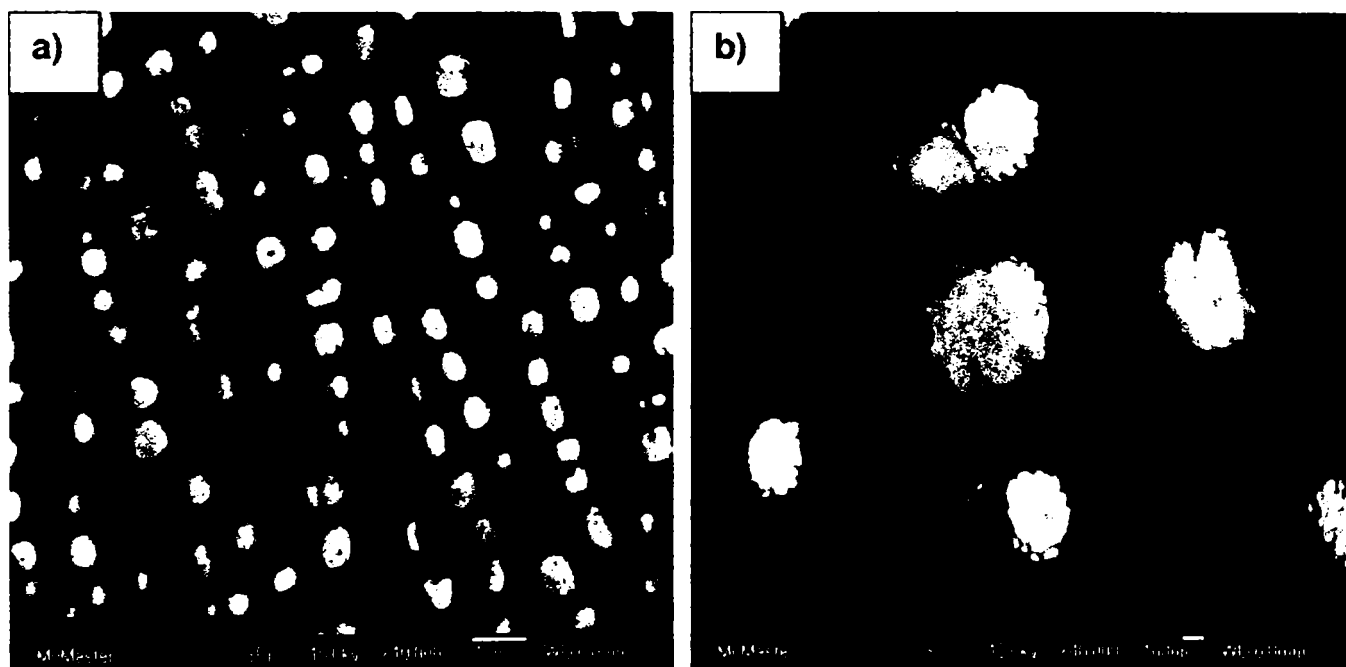
**Figura 11.** ZIT in Soluția B tratat termic post sudare la 1100°C/24h, a) 10000x; și b) 40000x;



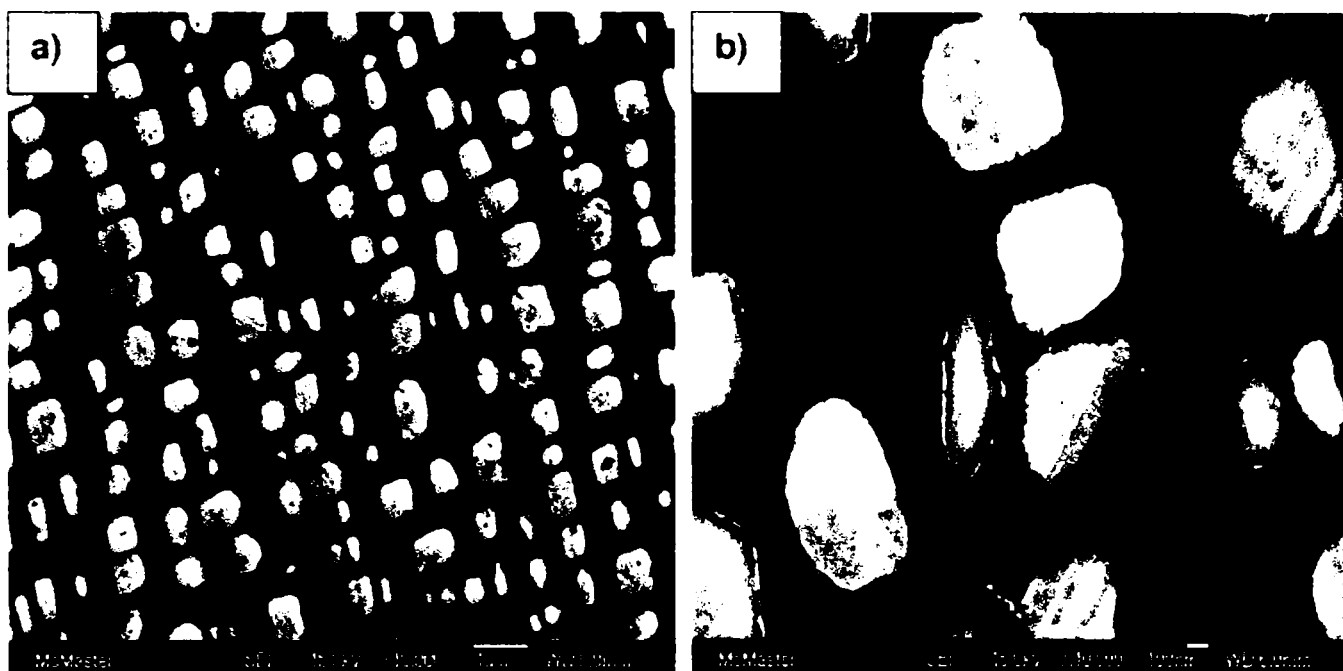
**Figura 12.** Material de bază in Soluția B, a) 10000x; și b) 40000x;

**Soluția C**

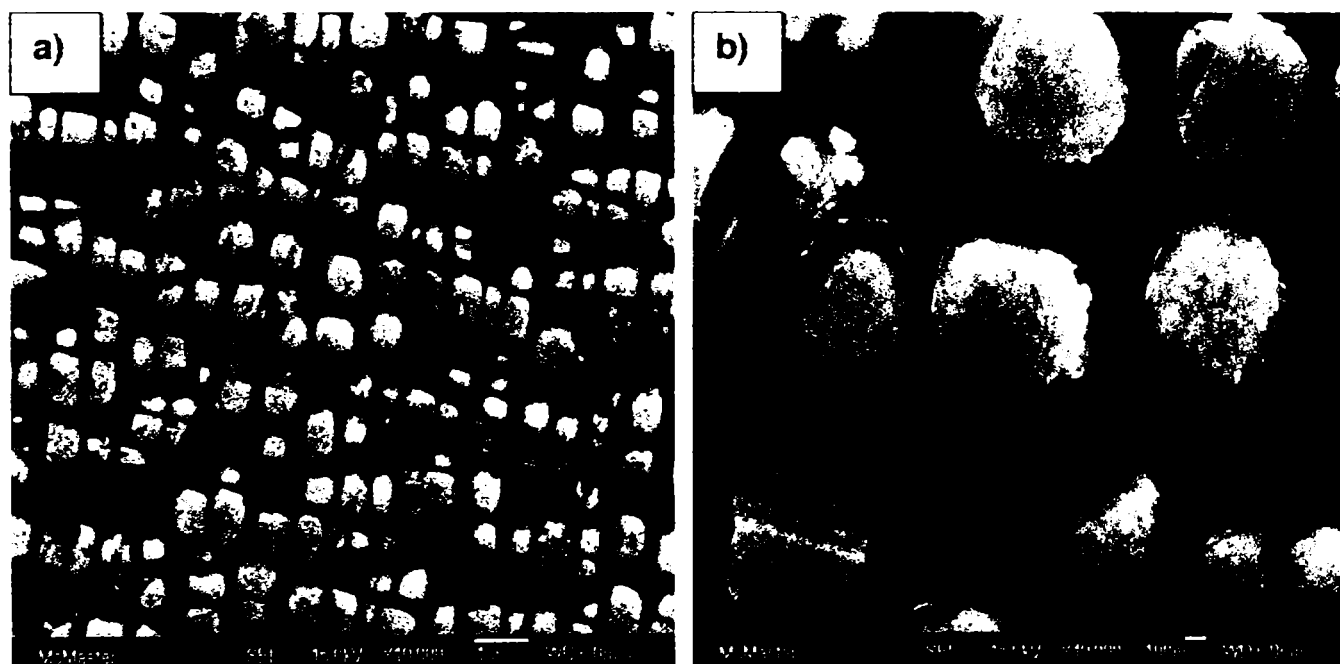
**Figura 13.** ZIT in Soluția C, a) 10000x; și b) 40000x;



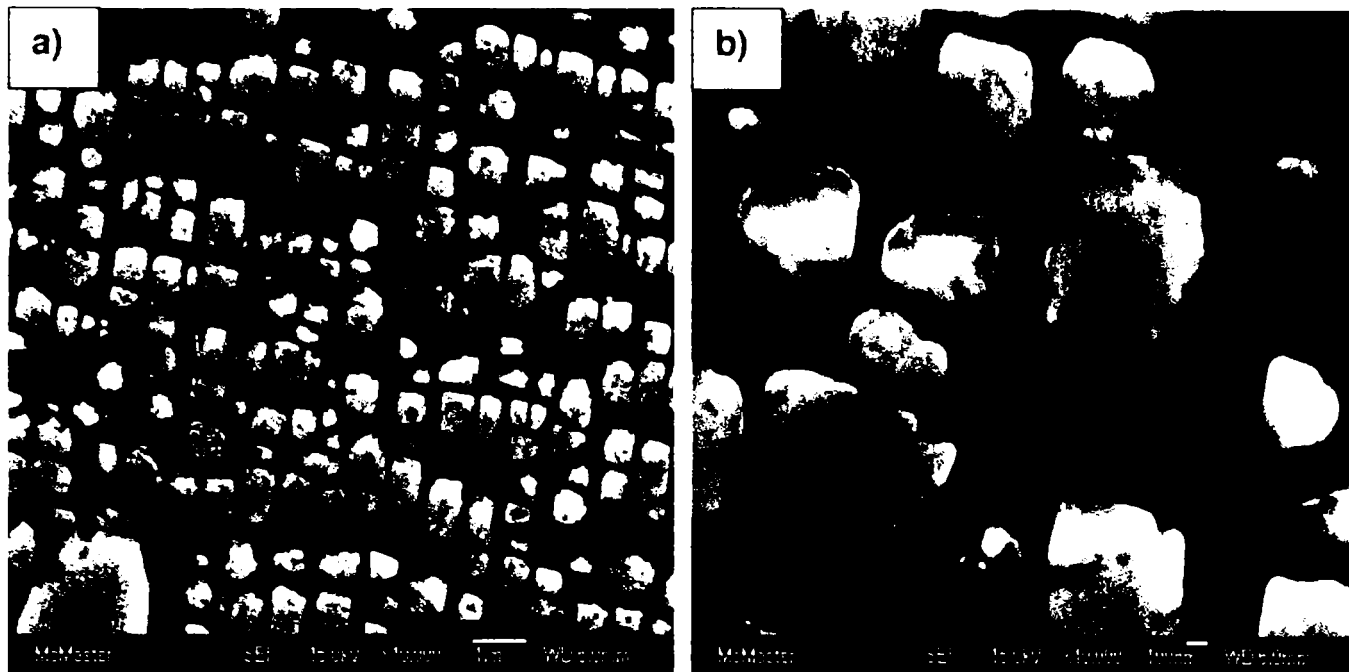
**Figura 14.** ZIT in Soluția C tratat termic post sudare la 750°C/4h,  
a) 10000x; și b) 40000x;



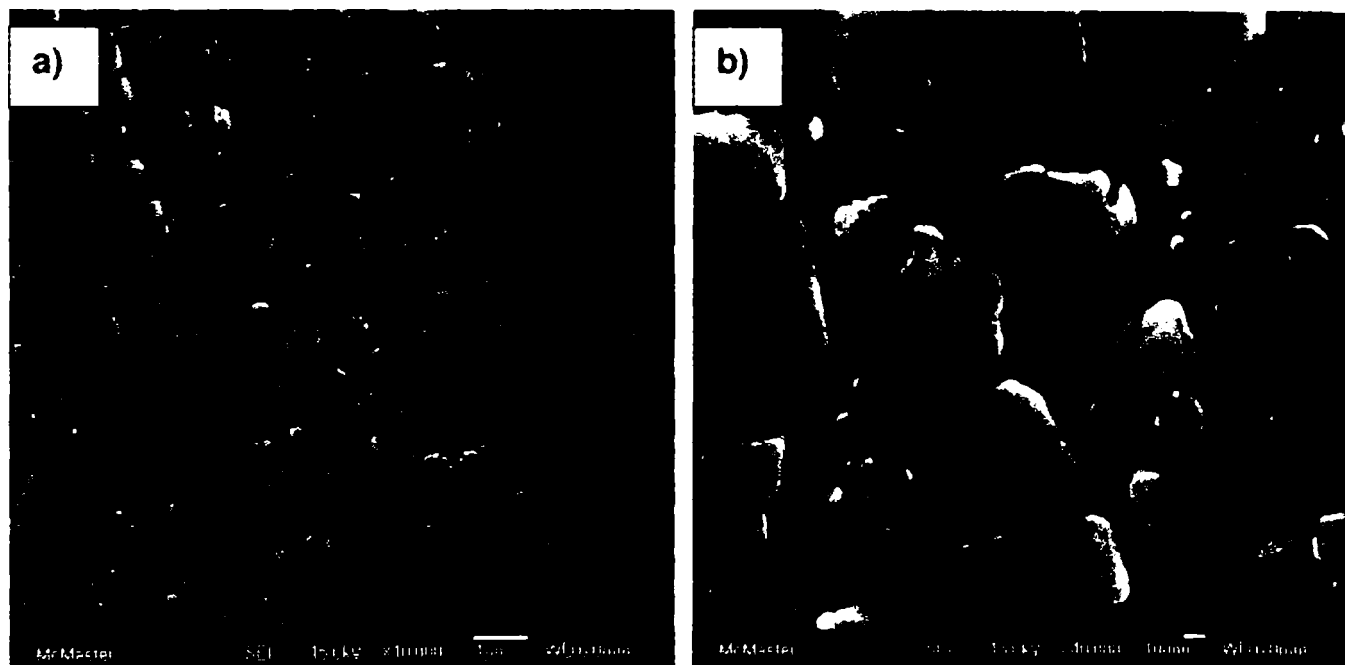
**Figura 15.** ZIT in Soluția C tratat termic post sudare la 850°C/8h,  
a) 10000x; și b) 40000x;



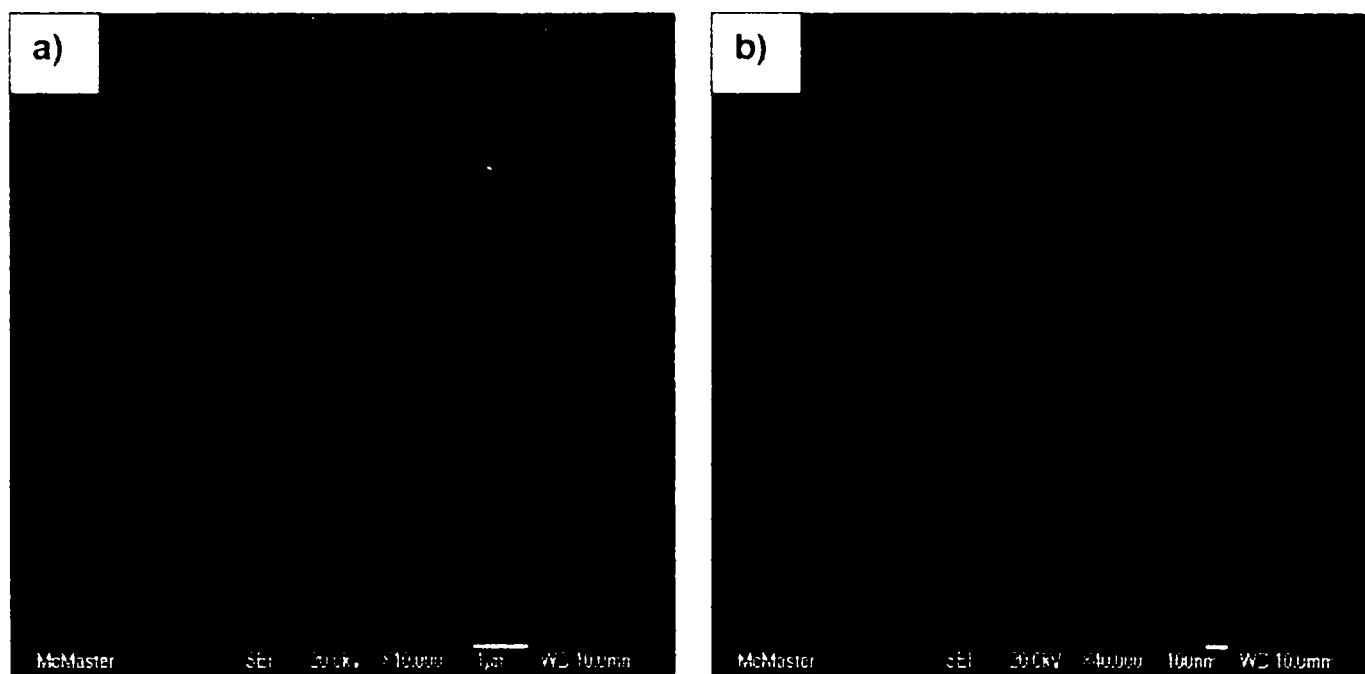
**Figura 16.** ZIT in Soluția C tratat termic post sudare la 980°C/16h,  
a) 10000x; și b) 40000x;



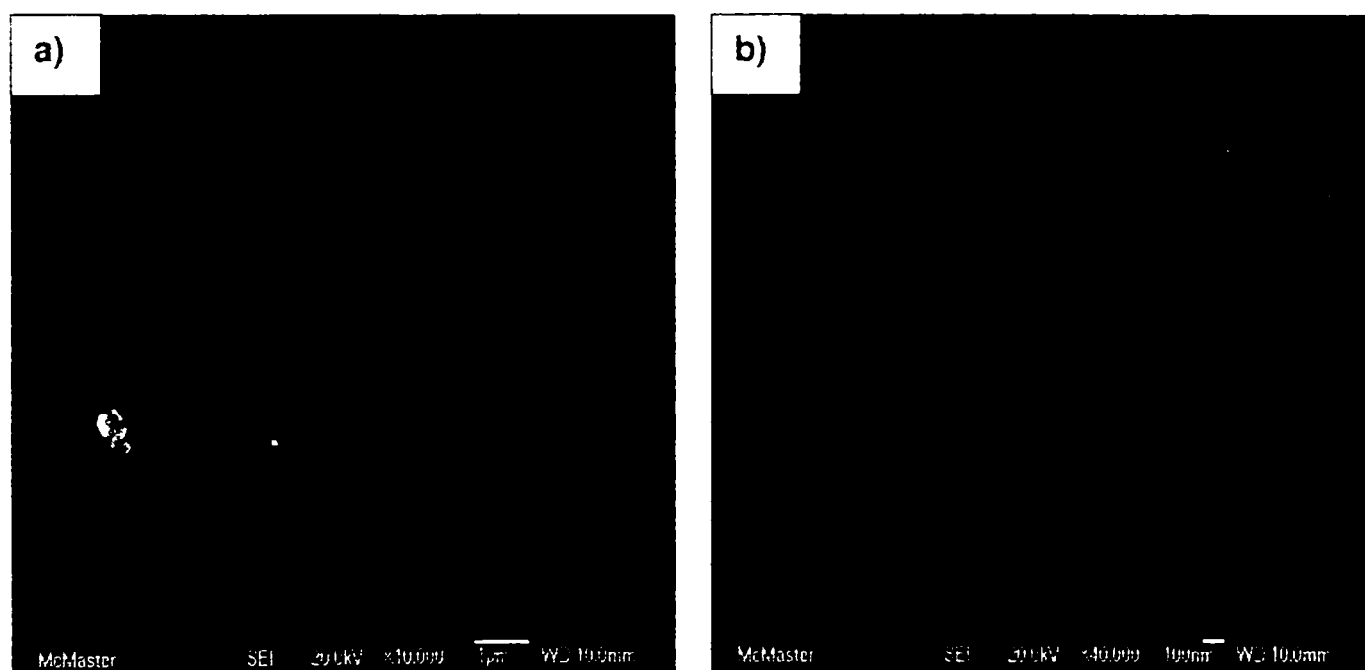
**Figura 17.** ZIT in Soluția C tratat termic post sudare la 1100°C/24h,  
a) 10000x; și b) 40000x;



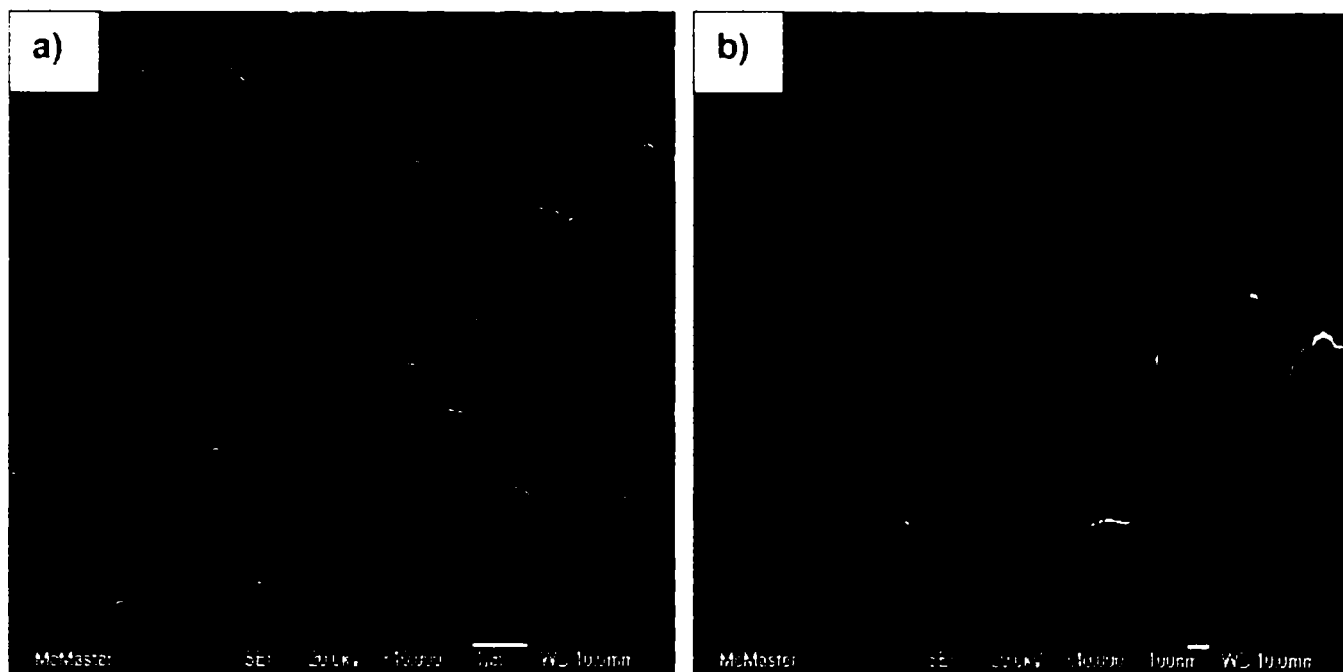
**Figura 18.** Material de bază în soluția C, a) 10000x; și b) 40000x;

**Soluția D**

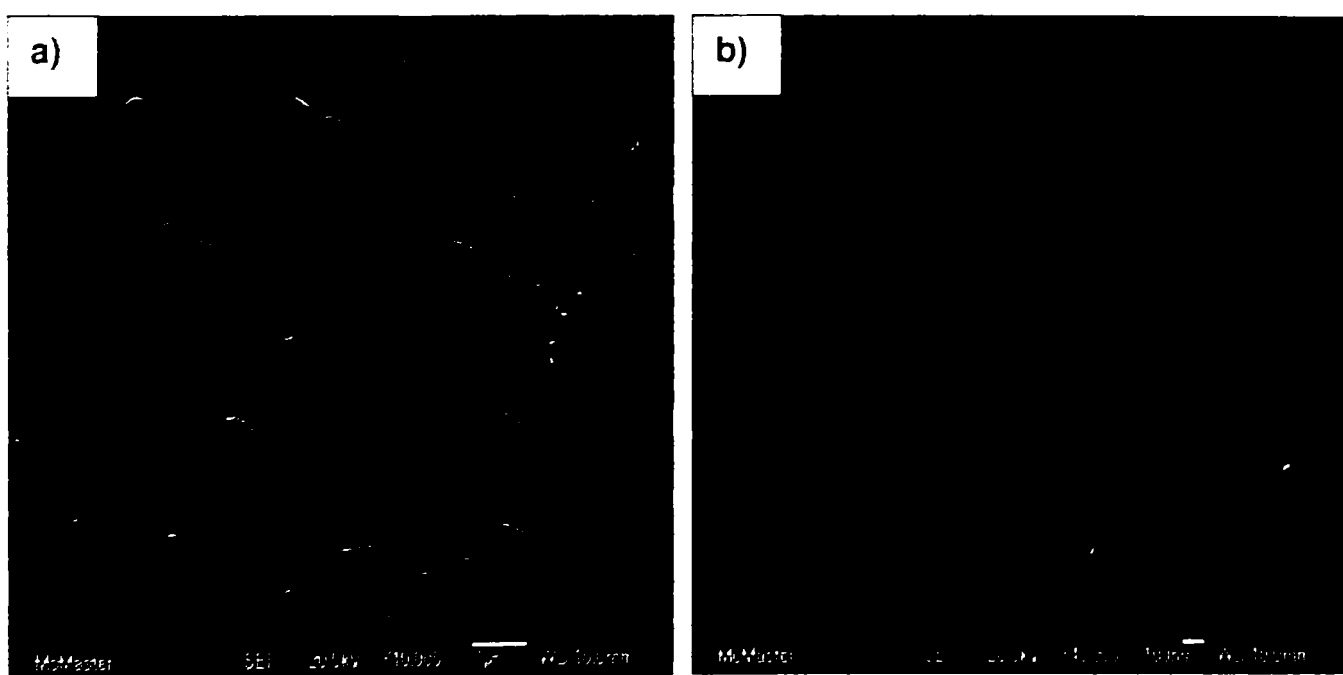
**Figura 19.** ZIT in Soluția D, a) 10000x; și b) 40000x;



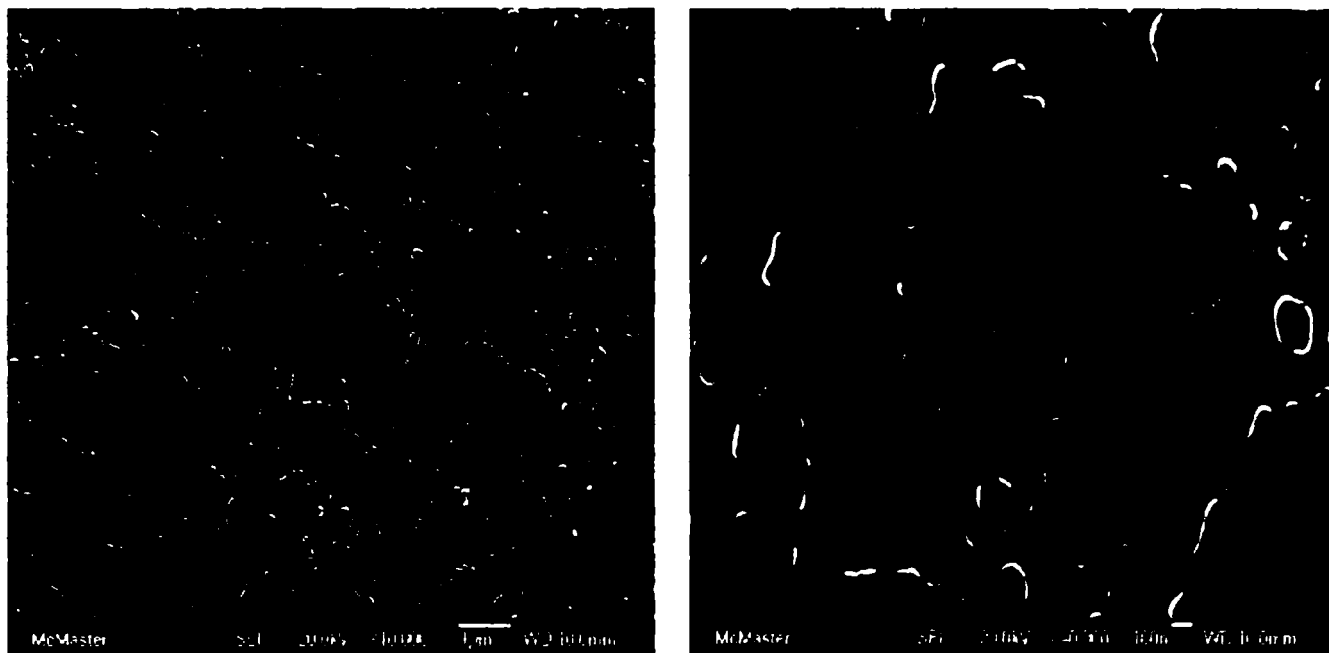
**Figura 20.** ZIT in Soluția D tratat termic post sudare la 750°C/4h.  
a) 10000x; și b) 40000x;



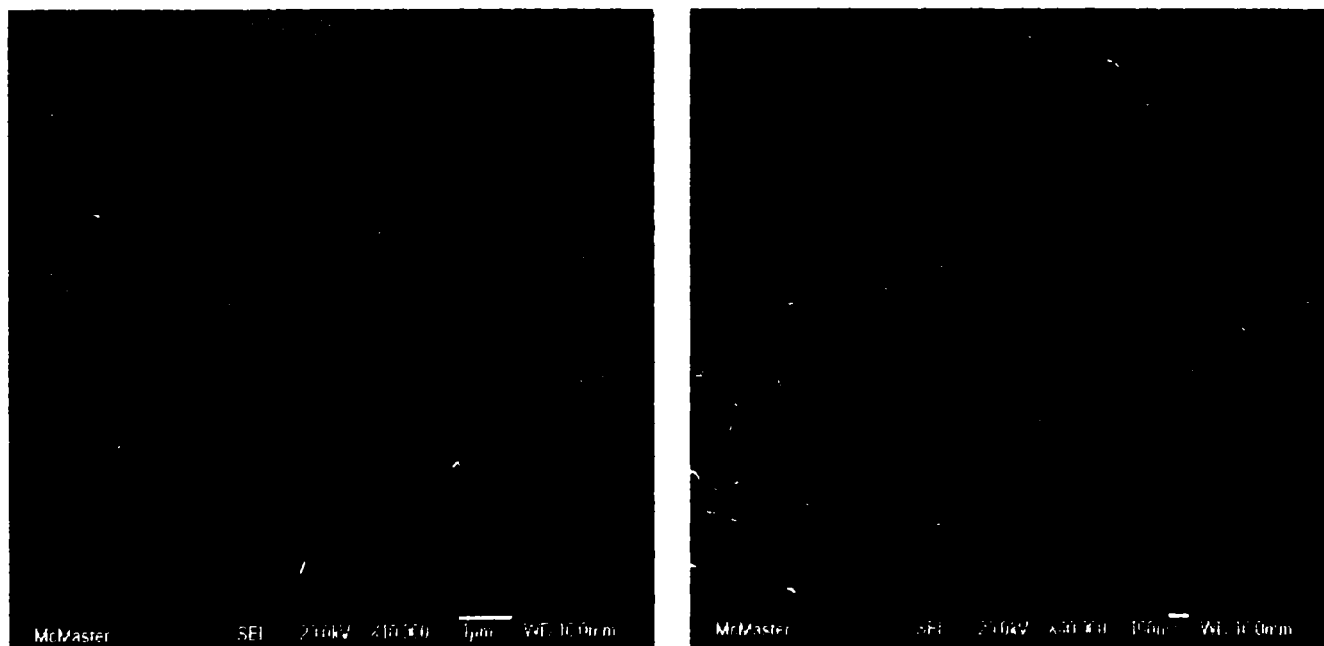
**Figura 21.** ZIT in Soluția D tratat termic post sudare la 850°C/8h,  
**a)** 10000x; și **b)** 40000x;



**Figura 22.** ZIT in Soluția D tratat termic post sudare la 980°C/16h,  
**a)** 10000x; și **b)** 40000x;



**Figura 23.** ZIT in Soluția D tratat termic post sudare la 1100°C/24h, a) 10000x; și b) 40000x;



**Figura 24.** Material de Bază in Soluția D; a) 10000x; și b) 40000x;



## Soluția E

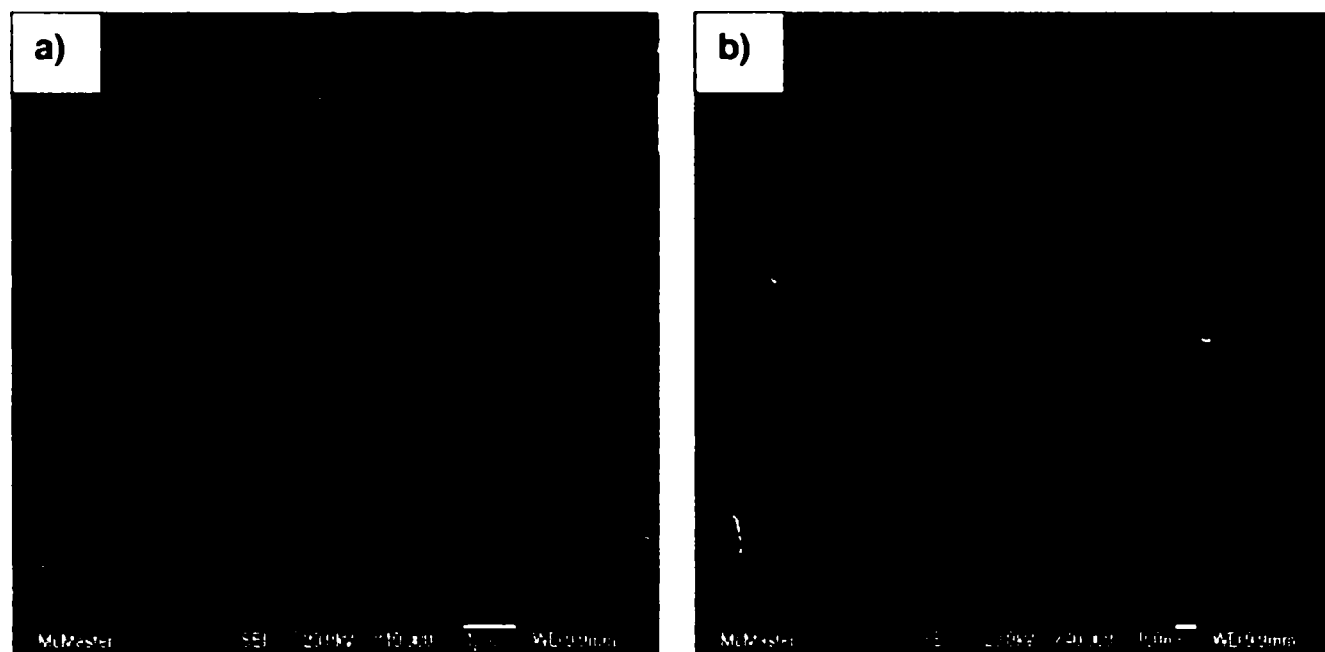


Figura 25. ZIT in Soluția E, a) 10000x; și b) 40000x;

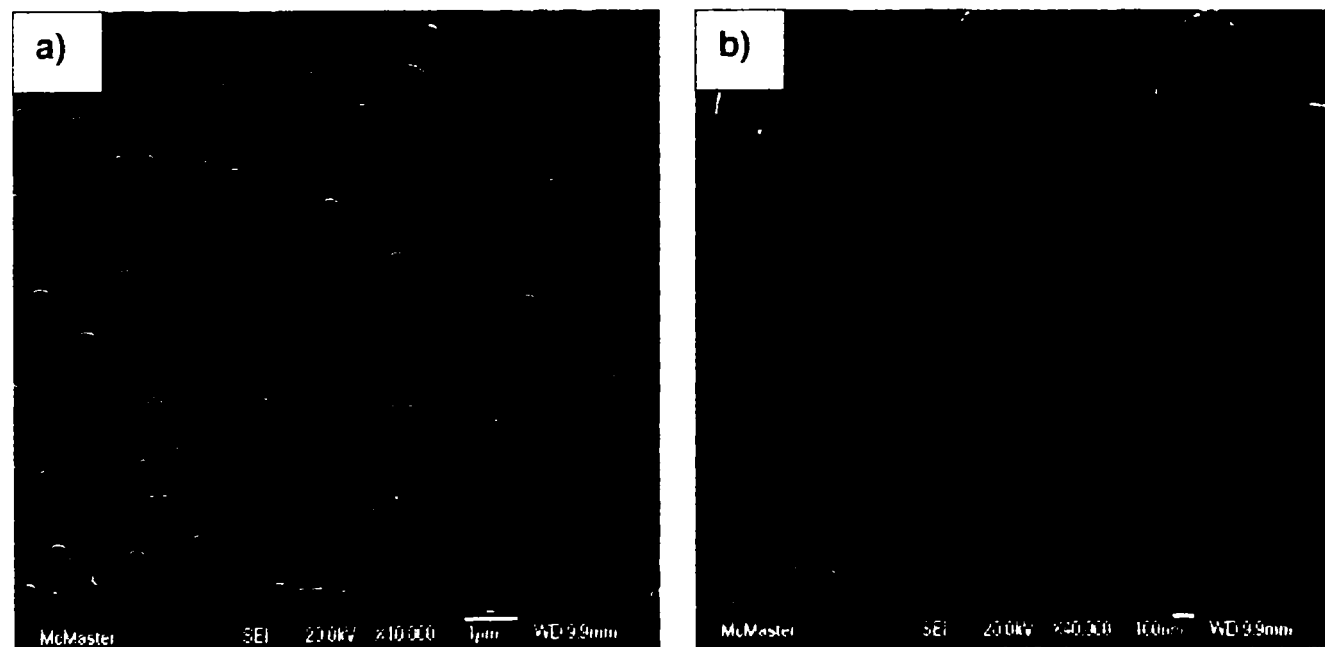
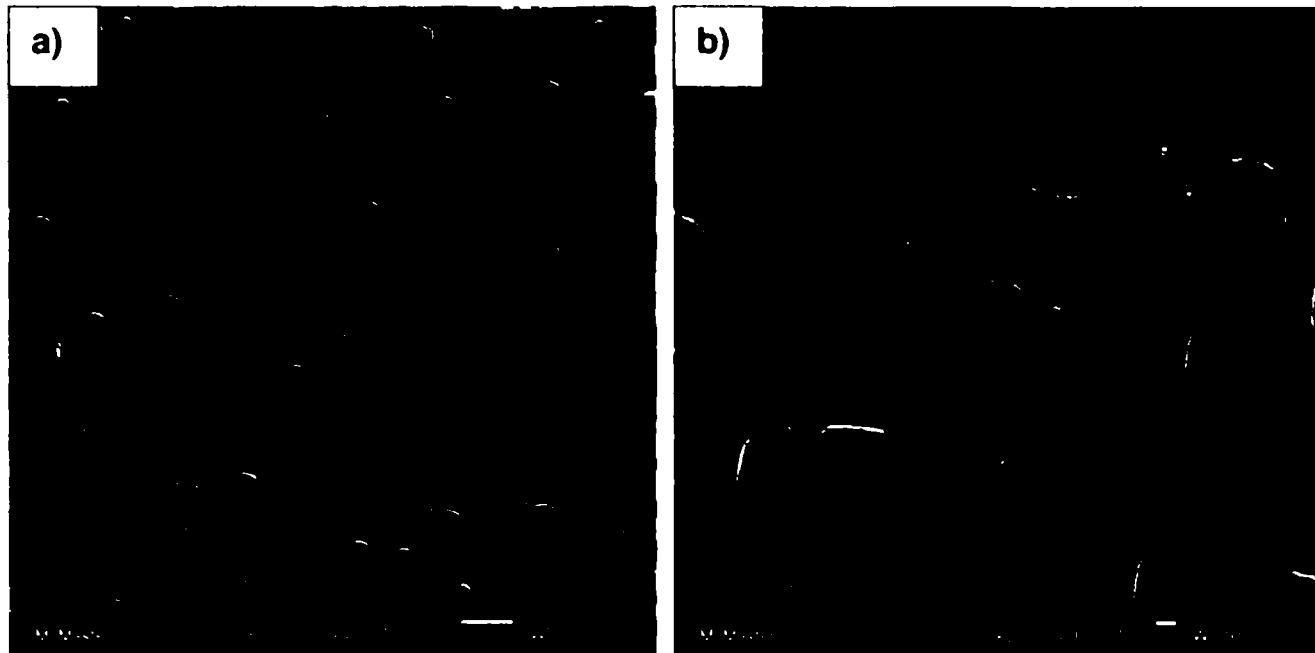
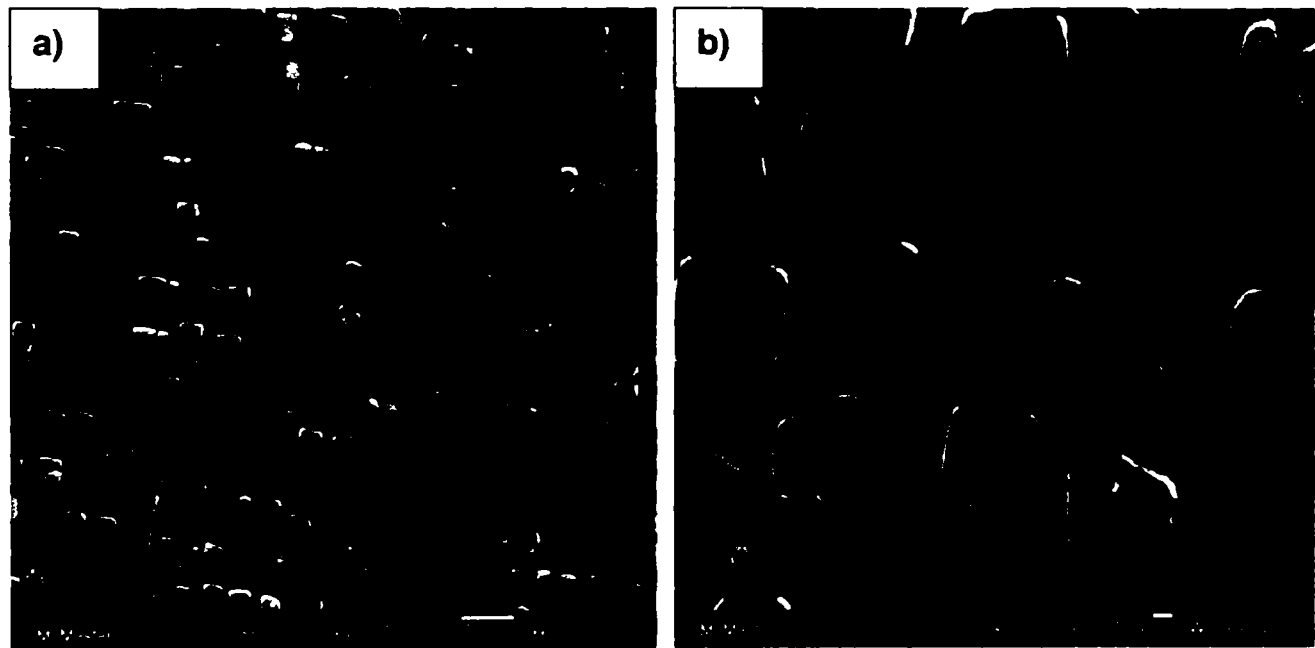


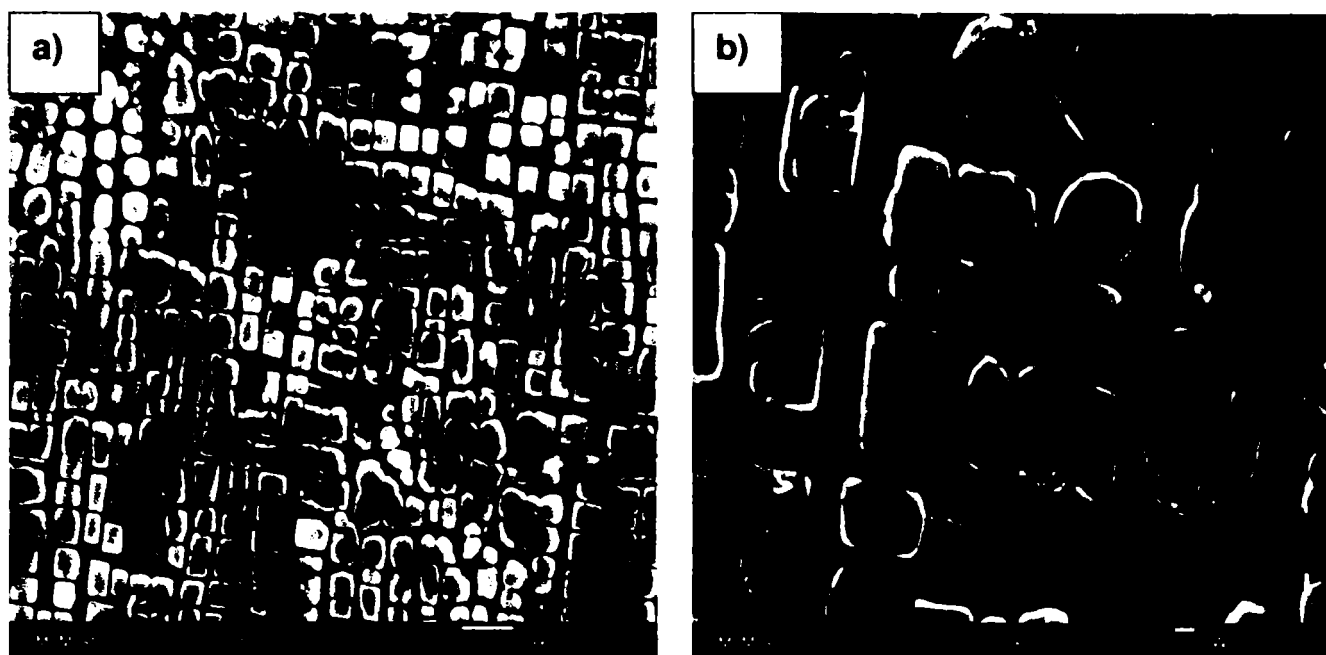
Figura 26. ZIT in Soluția E tratat termic post sudare la 750°C/4h  
a) 10000x; și b) 40000x;



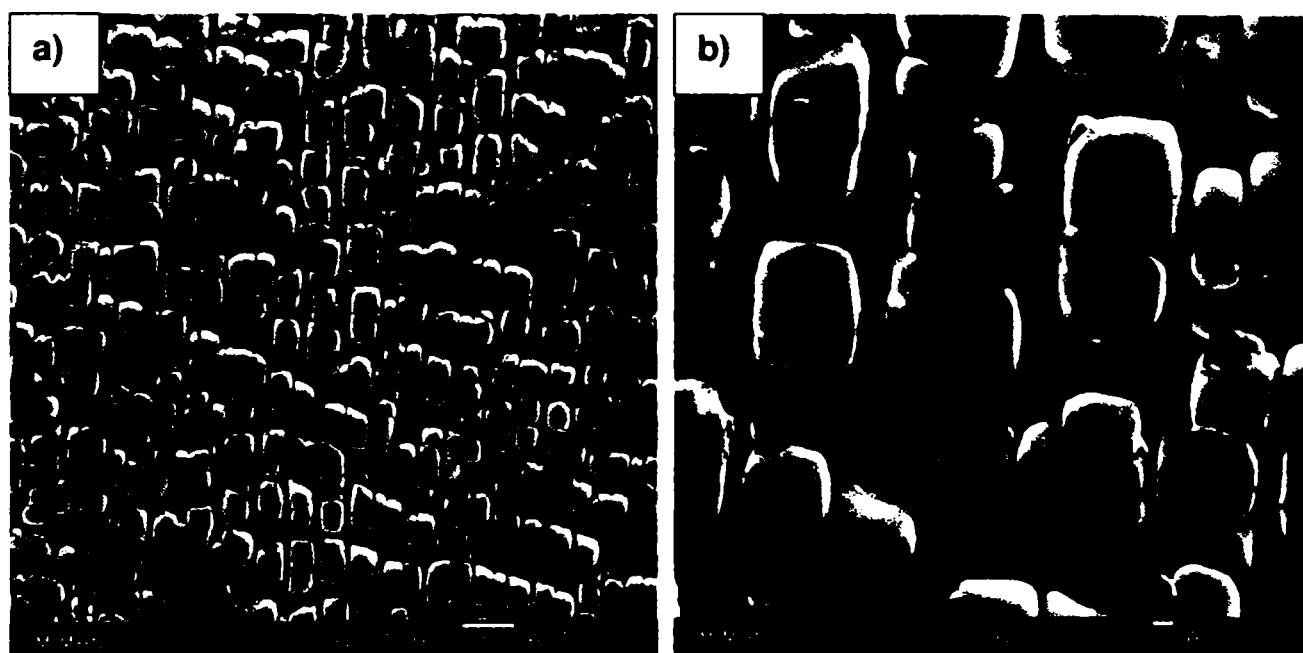
**Figura 27.** ZIT in Soluția E tratat termic post sudare la 850°C/8h,  
a) 10000x; și b) 40000x;



**Figura 28.** ZIT in Soluția E tratat termic post sudare la 980°C/16h,  
a) 10000x; și b) 40000x;

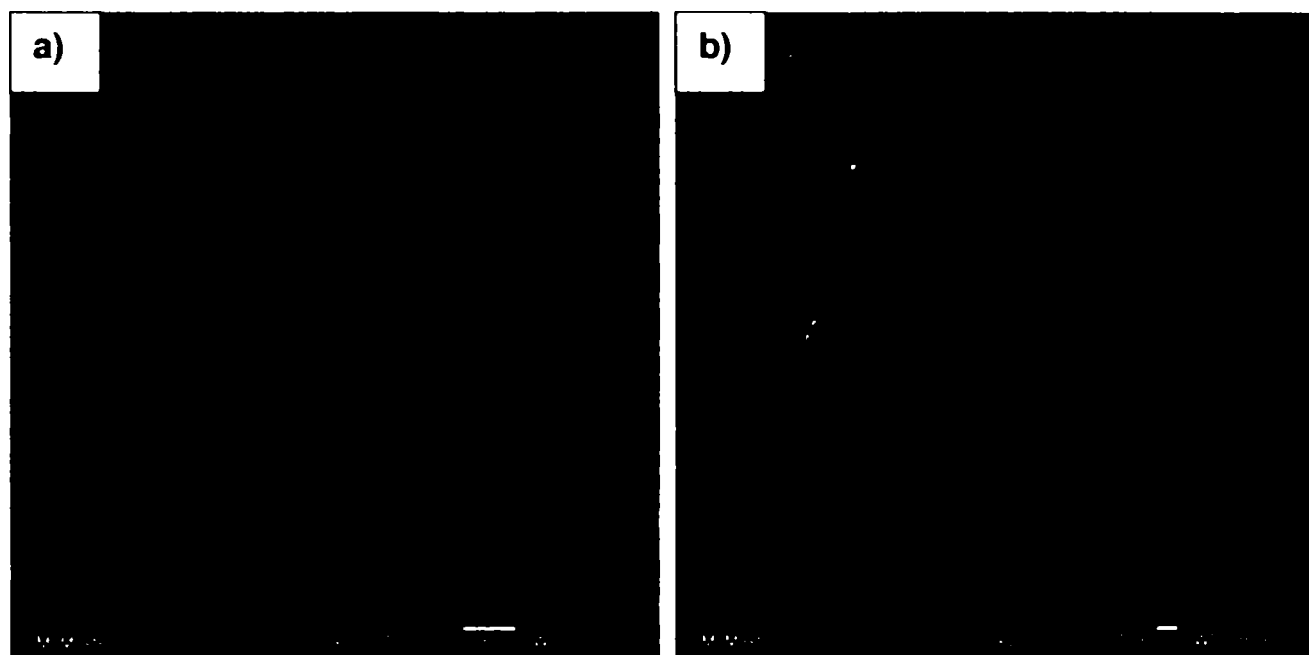


**Figura 29.** ZIT in Soluția E tratat termic post sudare la 1100°C/24h,  
a) 10000x; și b) 40000x;

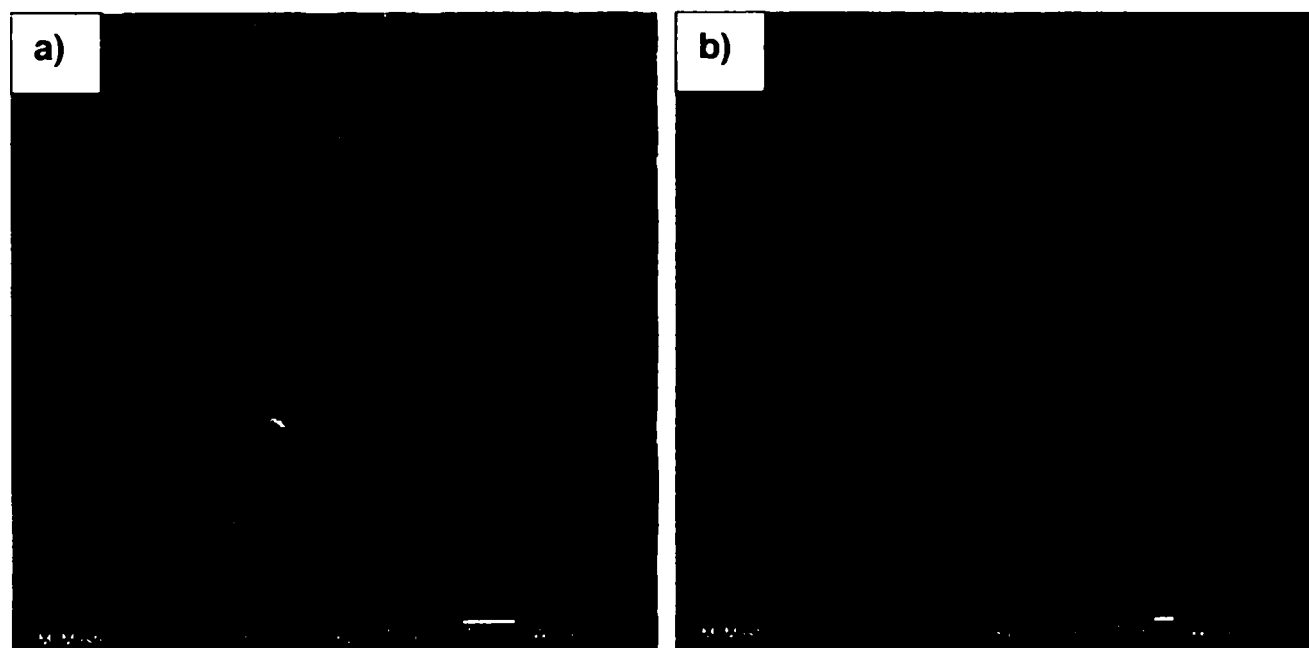


**Figura 30.** Material de Bază in Soluția E; a) 10000x; și b) 40000x;

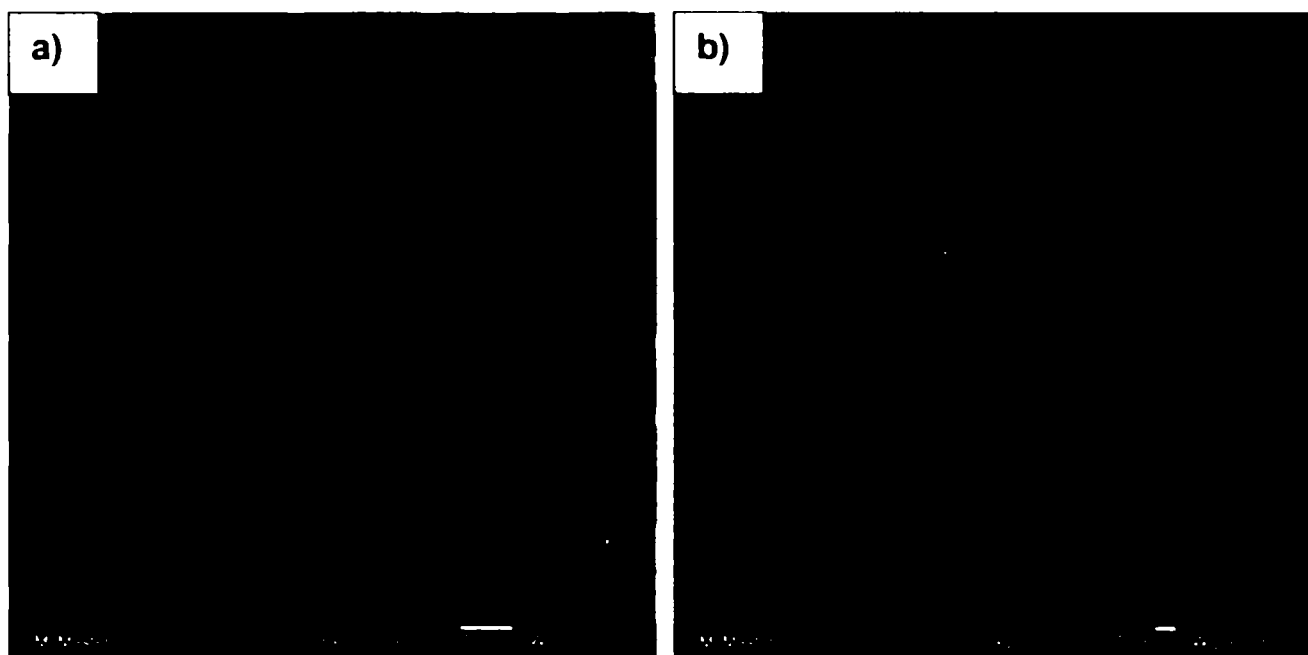
## Soluția F



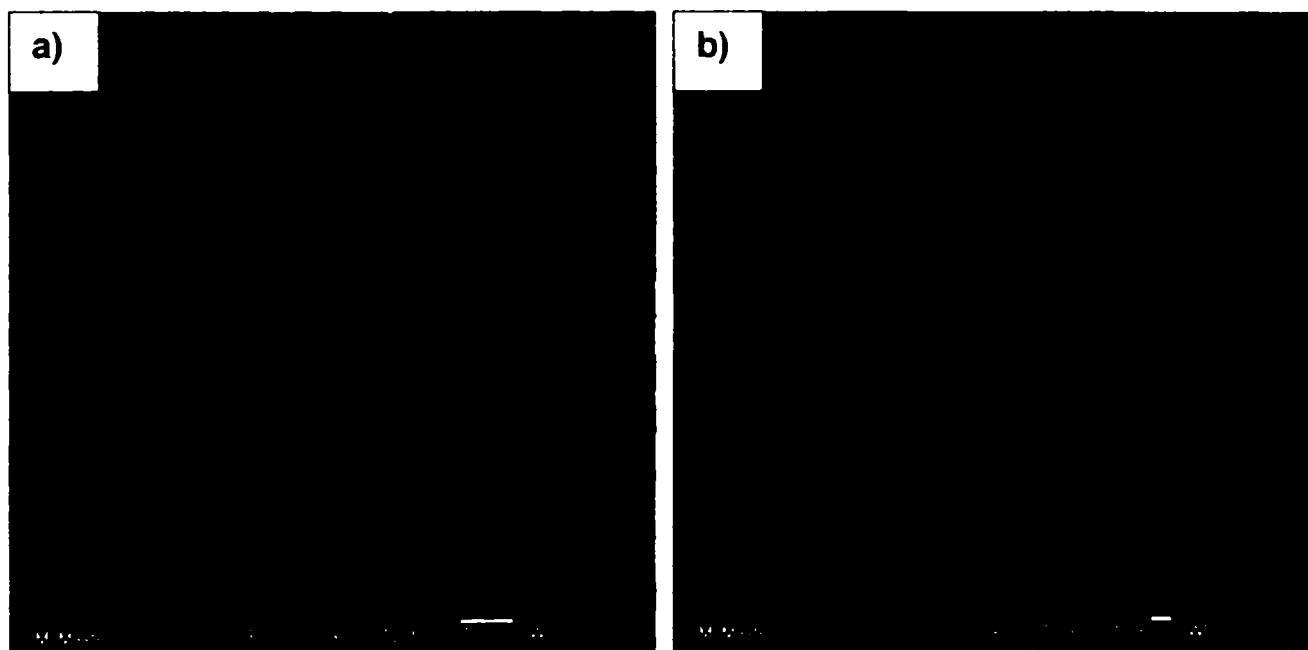
**Figura 31.** ZIT in Soluția F , a) 10000x; și b) 40000x;



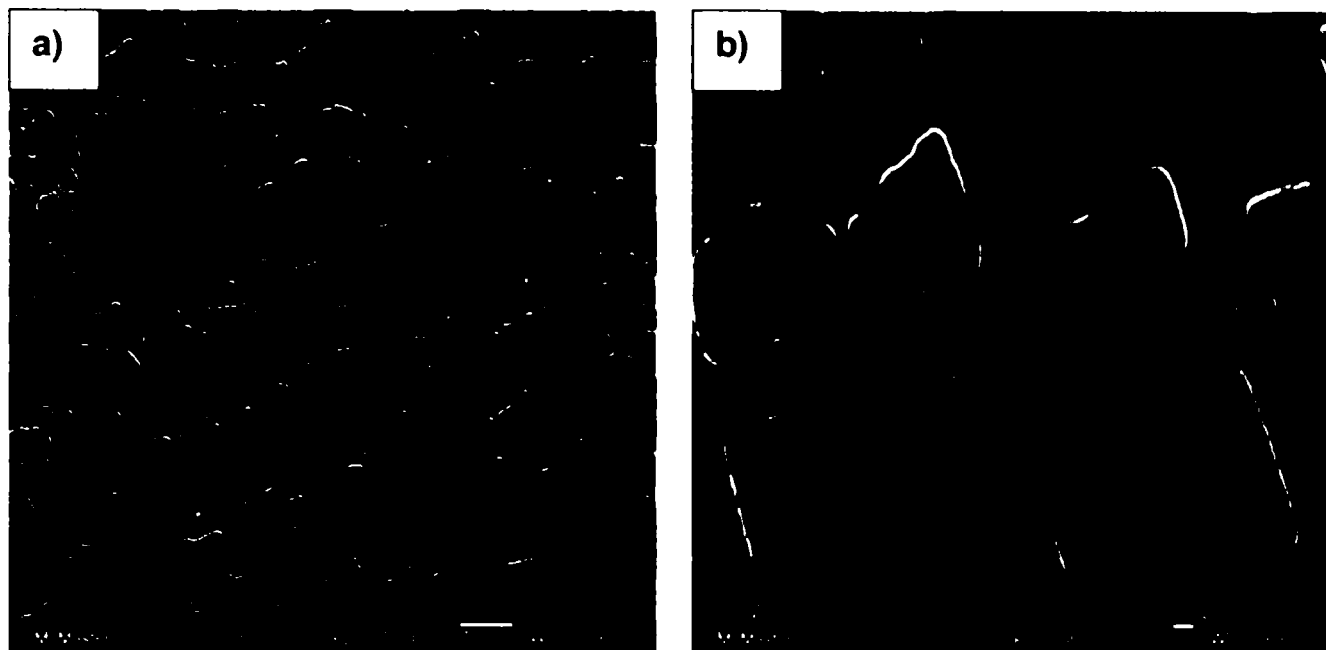
**Figura 32.** ZIT in Soluția F tratat termic post sudare la 750°C/4h,  
a) 10000x: si b) 40000x:



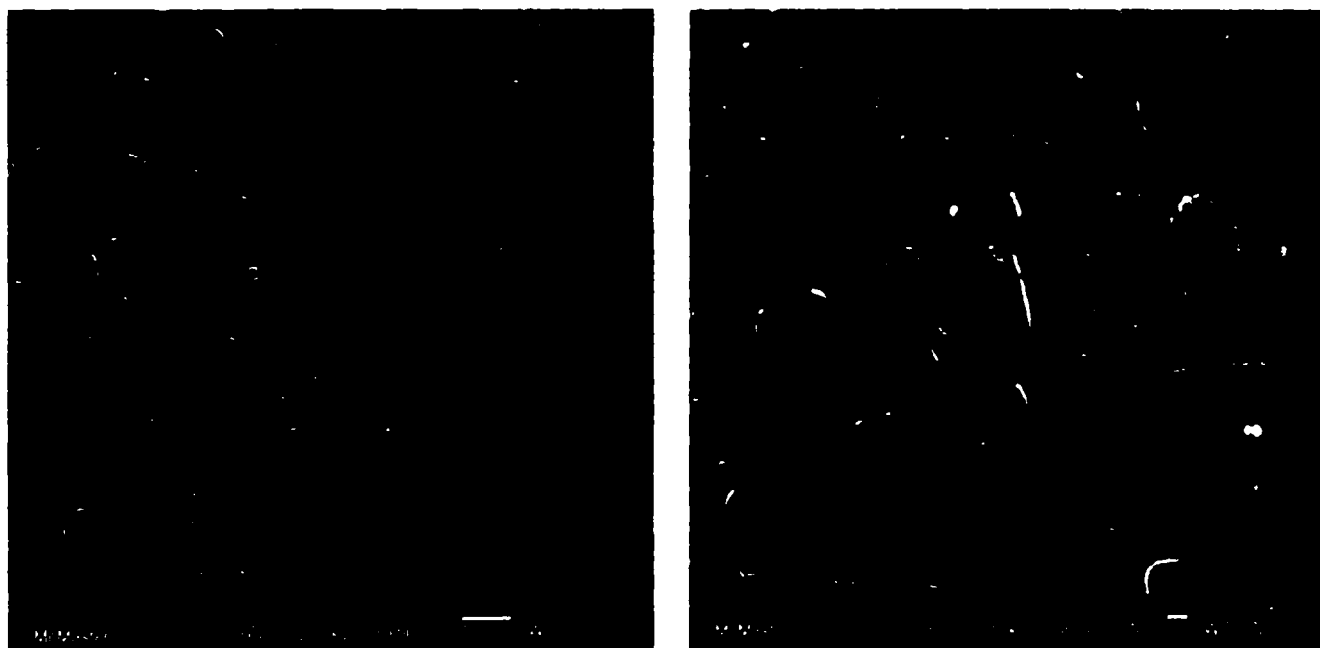
**Figura 33.** ZIT in Soluția F tratat termic post sudare la 850°C/8h,  
**a)** 10000x; și **b)** 40000x;



**Figura 34.** ZIT in Soluția F tratat termic post sudare la 980°C/16h,  
**a)** 10000x; și **b)** 40000x;



**Figura 35.** ZIT in Soluția F tratat termic post sudare la 1100°C/24h, **a)** 10000x; și **b)** 40000x;



**Figura 36.** Material de Bază in Soluția F, **a)** 10000x; și **b)** 40000x;

## ANEXA 3

**Valorile măsurate ale parametrilor morfologici microstructurali în ZIT pe eşantioanele expuse tratamentelor termice post sudare.**

În următoarele tabele sunt trecute valorile funcției obiectiv ale planelor optime din matricea experimentală program. Evoluția parametrilor morfologici microstructurali în ZIT determinați pentru fiecare soluție după aplicarea T.T. post sudare

Convenție

Fv – fracție volumică în (%);

M – media mărimii particulelor de fază  $\gamma'$  în (nm)

**Soluția A a)**

M a particulelor primare de fază $\gamma'$ (nm)	după 4h	după 8h	după 16h	după 24h
după 750°C	<b>623</b>	628	634	639
după 850°C	631	<b>638</b>	647	657
după 980°C	642	648	<b>662</b>	677
după 1100°C	653	661	682	<b>696</b>

**b)**

Fv a paricolelor de fază $\gamma'$ (%)	după 4h	după 8h	după 16h	după 24h
după 750°C	<b>12.88</b>	16.53	21.67	23
după 850°C	18.31	<b>22.73</b>	25.83	30.55
după 980°C	21.08	26.72	<b>31.83</b>	41.33
după 1100°C	33.19	37.65	45.87	<b>47.82</b>

**Figura 1. ZIT in Soluția A, a) mărimea M a precipitatelor de fază  $\gamma'$  (nm) și b) Frația volumică Fv a precipitatelor de fază  $\gamma'$  (%)**

a)

M a particolelor primare de fază $\gamma'$ (nm)	după 4h	după 8h	după 16h	după 24h
după 750°C	<b>242</b>	246	255	265
după 850°C	256	<b>265</b>	272	279
după 980°C	285	286	<b>293</b>	315
după 1100°C	312	320	333	<b>275</b>

b)

Fv a paricolelor de fază $\gamma'$ (%)	după 4h	după 8h	după 16h	după 24h
după 750°C	<b>21.29</b>	23.54	26.89	29.01
după 850°C	22.02	<b>22.73</b>	29.57	32.85
după 980°C	25.37	28.66	<b>34.12</b>	36.43
după 1100°C	27.53	31.65	36.45	<b>38.65</b>

**Figura 2.** ZIT in **Soluția B**, a) mărimea M a precipitatelor de fază  $\gamma'$  (nm) și b) Frația volumică Fv a precipitatelor de fază  $\gamma'$  (%)

a)

M a particolelor primare de fază $\gamma'$ (nm)	după 4h	după 8h	după 16h	după 24h
după 750°C	<b>524</b>	529	536	539
după 850°C	537	<b>541</b>	551	553
după 980°C	553	561	<b>579</b>	585
după 1100°C	567	582	598	<b>606</b>

b)

Fv a paricolelor de fază $\gamma'$ (%)	după 4h	după 8h	după 16h	după 24h
după 750°C	<b>8.3</b>	13.54	15.18	18.83
după 850°C	12.68	<b>17.91</b>	20.71	23.21
după 980°C	15.75	20.23	<b>24.17</b>	27.35
după 1100°C	18.83	23.59	28.35	<b>32.51</b>

**Figura 3.** ZIT in **Soluția C**, a) mărimea M a precipitatelor de fază  $\gamma'$  (nm) și b) Frația volumică Fv a precipitatelor de fază  $\gamma'$  (%)



**a)**

M a particolelor primare de fază $\gamma'$ (nm)	după 4h	după 8h	după 16h	după 24h
după 750°C	<b>445</b>	453	462	468
după 850°C	470	<b>491</b>	500	507
după 980°C	510	516	<b>542</b>	582
după 1100°C	551	560	581	<b>584</b>

**b)**

Fv a paricolelor de fază $\gamma'$ (%)	după 4h	după 8h	după 16h	după 24h
după 750°C	<b>7.97</b>	10.71	14.42	17.86
după 850°C	12.69	<b>17.84</b>	16.44	20.63
după 980°C	15.85	18.56	<b>18.59</b>	24.77
după 1100°C	18.36	21.54	24.67	<b>27.93</b>

**Figura 4.** ZIT in **Soluția D**, **a)** mărimea M a precipitatelor de fază  $\gamma'$  (nm) și **b)** Frația volumică Fv a precipitatelor de fază  $\gamma'$  (%)

**a)**

M a particolelor primare de fază $\gamma'$ (nm)	după 4h	după 8h	după 16h	după 24h
după 750°C	<b>344</b>	353	361	365
după 850°C	364	<b>374</b>	382	387
după 980°C	383	395	<b>405</b>	416
după 1100°C	399	410	422	<b>433</b>

**b)**

Fv a paricolelor de fază $\gamma'$ (%)	după 4h	după 8h	după 16h	după 24h
după 750°C	<b>12.79</b>	17.63	20.83	28.87
după 850°C	18.65	<b>24.85</b>	36.33	42.65
după 980°C	25.71	30.88	<b>41.42</b>	64.05
după 1100°C	31.36	38.77	59.61	<b>73.23</b>

**Figura 5.** ZIT in **Soluția E**, **a)** mărimea M a precipitatelor de fază  $\gamma'$  (nm) și **b)** Frația volumică Fv a precipitatelor de fază  $\gamma'$  (%)

a)

M a particolelor primare de fază $\gamma'$ (nm)	după 4h	după 8h	după 16h	după 24h
după 750°C	<b>401</b>	412	417	421
după 850°C	422	<b>437</b>	440	444
după 980°C	439	448	<b>455</b>	471
după 1100°C	<b>469</b>	<b>494</b>	528	<b>493</b>

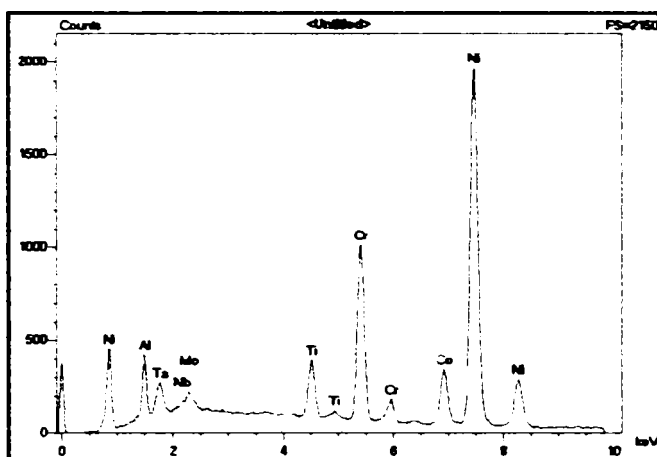
b)

Fv a paricolelor de fază $\gamma'$ (%)	după 4h	după 8h	după 16h	după 24h
după 750°C	<b>16.41</b>	18.76	23.58	27.01
după 850°C	19.65	<b>21.00</b>	25.36	29.43
după 980°C	22.39	24.38	<b>28.62</b>	31.37
după 1100°C	25.67	28.55	31.68	<b>34.34</b>

**Figura 6.** ZIT in **Soluția F**, **a)** mărimea M a precipitatelor de fază  $\gamma'$  (nm) și **b)** Frația volumică Fv a precipitatelor de fază  $\gamma'$  (%)

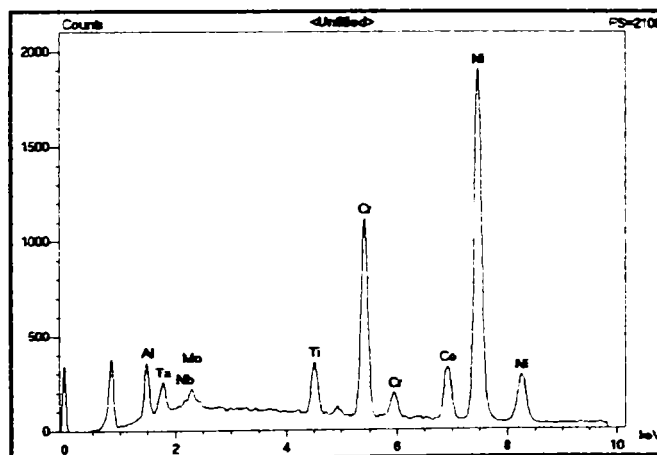
## ANEXA 4

## Spectrele chimice și valorile cantitative determinate microanalitic



Tabelul 1.

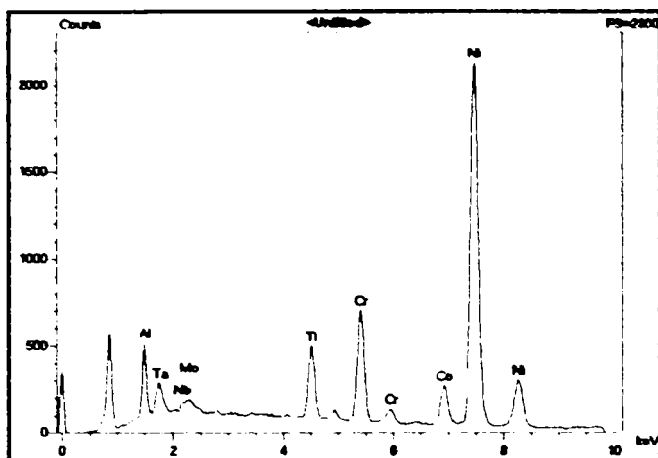
Element	% de masa	% atomic
Al	3.15	6.54
Ti	3.04	3.56
Cr	12.91	13.92
Co	9.03	8.60
Ni	69.12	66.04
Nb	0.11	0.07
Mo	1.63	0.95
Ta	1.02	0.32

Figura 1. Soluția A starea de embrion a precipitatelor de Fază  $\gamma'$ 

Element	% de masa	% atomic
Al	2.59	5.41
Ti	2.81	3.31
Cr	14.20	15.39
Co	9.15	8.75
Ni	68.48	65.73
Nb	0.11	0.06
Mo	1.91	1.12
Ta	0.76	0.24

Tabelul 2.

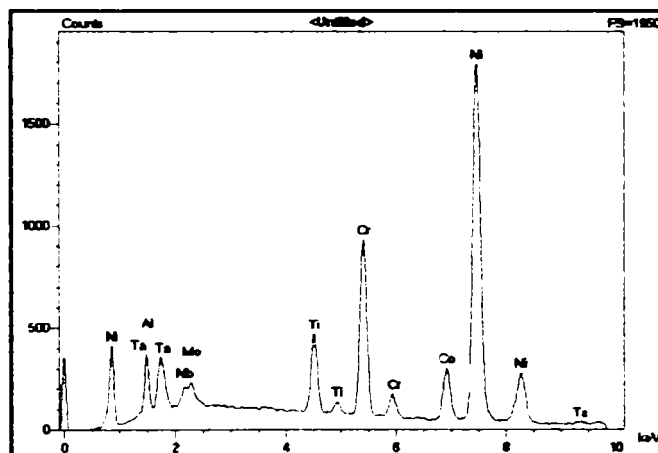
Figura 2. Soluția A particule secundare Fază  $\gamma'$



Element	% de masa	% atomic
Al	3.89	8.08
Ti	4.21	4.92
Cr	8.31	8.95
Co	6.85	6.51
Ni	73.69	70.29
Nb	0.39	0.23
Mo	0.70	0.41
Ta	1.96	0.61

Tabelul 3.

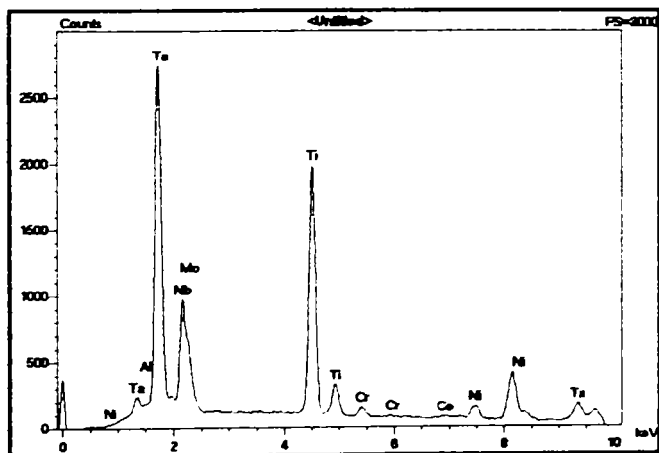
Figura 3. Soluția A Fază  $\gamma'$



Element	% de masa	% atomic
Al	2.83	5.96
Ti	4.17	4.95
Cr	12.47	13.65
Co	8.18	7.90
Ni	67.29	65.22
Nb	0.75	0.46
Mo	1.79	1.06
Ta	2.52	0.79

Tabelul 4.

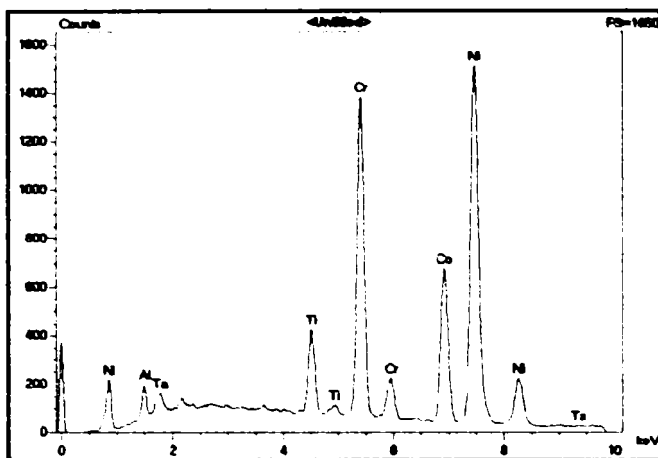
Figura 4. Soluția A Carbură 2



Element	% de masa	% atomic
Al	0.01	0.03
Ti	24.59	47.74
Cr	1.24	2.22
Co	0.43	0.68
Ni	4.02	6.36
Nb	13.19	13.20
Mo	1.60	1.55
Ta	54.93	28.23

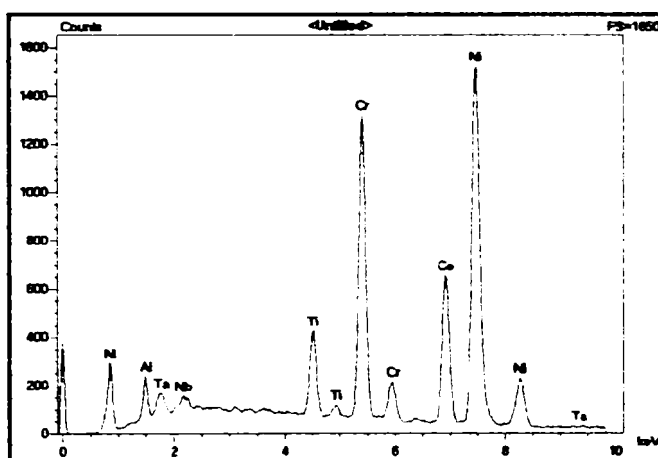
Tabelul 5.

Figura 5. Soluția A Carbură



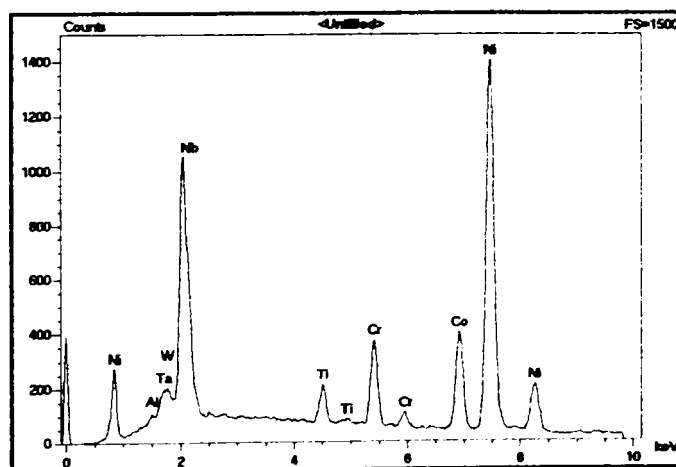
Element	% de masa	% atomic
Al	1.32	2.77
Ti	3.52	4.14
Cr	18.71	20.32
Co	19.93	19.10
Ni	55.14	53.03
Nb	0.72	0.43
Ta	0.66	0.20
Mo	-	-

Tabelul 6.

Figura 6. Soluția B starea de embrion a precipitatelor de Fază  $\gamma'$ 

Element	% de masa	% atomic
Al	1.67	3.48
Ti	3.67	4.31
Cr	17.84	19.32
Co	19.67	18.79
Ni	55.73	53.46
Nb	0.61	0.37
Ta	0.82	0.25
Mo	-	-

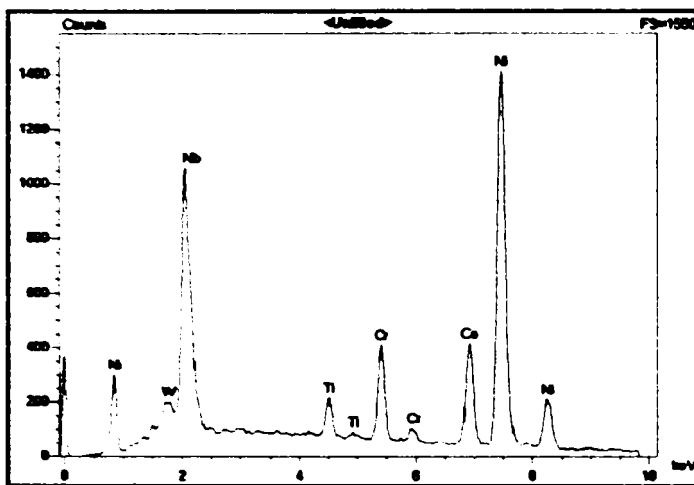
Tabelul 7.

Figura 7. Soluția B Fază  $\gamma'$ 

Element	% de masa	% atomic
Al	0.30	0.66
Ti	0.99	0.45
Cr	3.17	3.99
Co	4.21	4.20
Ni	54.35	54.57
Nb	35.57	35.36
Ta	0.92	0.30
W	0.49	0.48

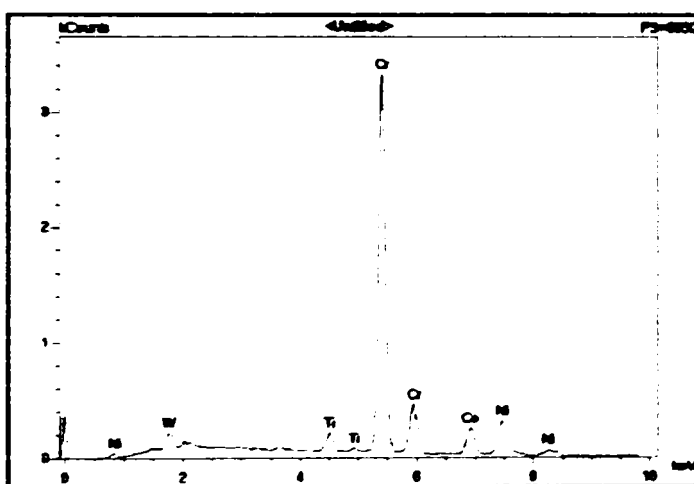
Tabelul 8.

Figura 8. Soluția B Faza Eta  $\eta$  zona



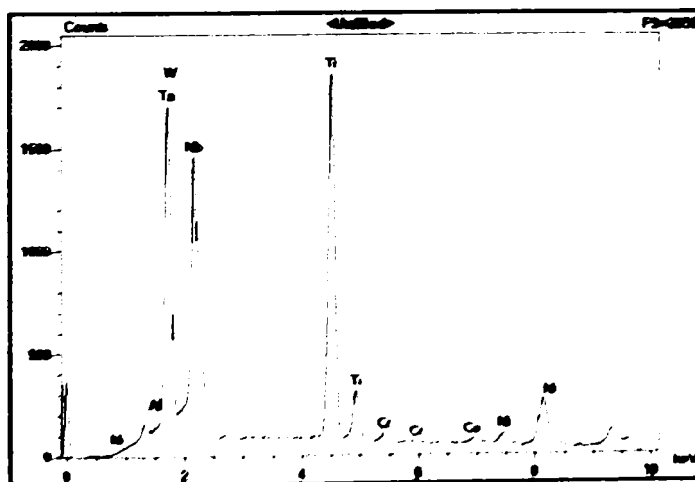
Element	% de masa	% atomic
Al	-	-
Ti	1.11	1.58
Cr	3.79	3.67
Co	4.65	4.60
Ni	57.22	57.27
Nb	31.50	31.32
Ta	-	-
W	1.73	0.55

Tabelul 9.

Figura 9. Soluția B Faza Etha  $\eta$  zona dde

Element	% de masa	% atomic
Al	0.00	0.00
Ti	1.97	2.30
Cr	67.25	72.26
Co	10.41	9.87
Ni	14.47	13.77
Nb	0.00	0.00
W	5.89	1.79
Ta	0.00	0.00

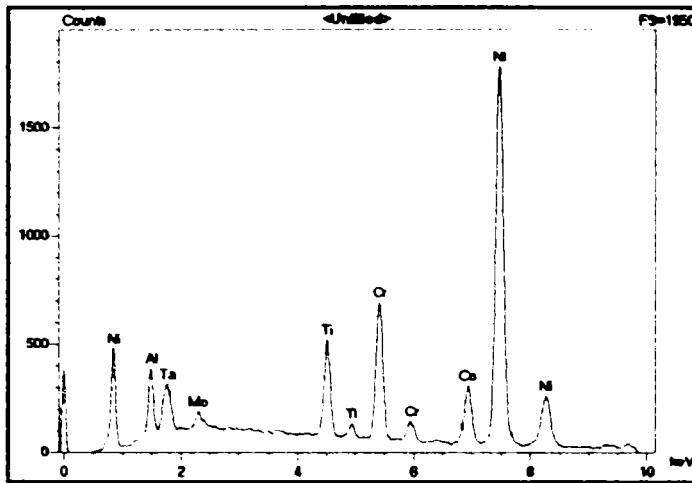
Tabelul 10.

Figura 10. Soluția B Faza Etha  $\eta$ 

Element	% de masa	% atomic
Al	0.02	0.05
Ti	30.89	52.66
Cr	1.01	1.58
Co	0.89	1.23
Ni	2.67	3.71
Nb	27.31	24.00
Ta	32.75	14.78
W	4.48	1.99

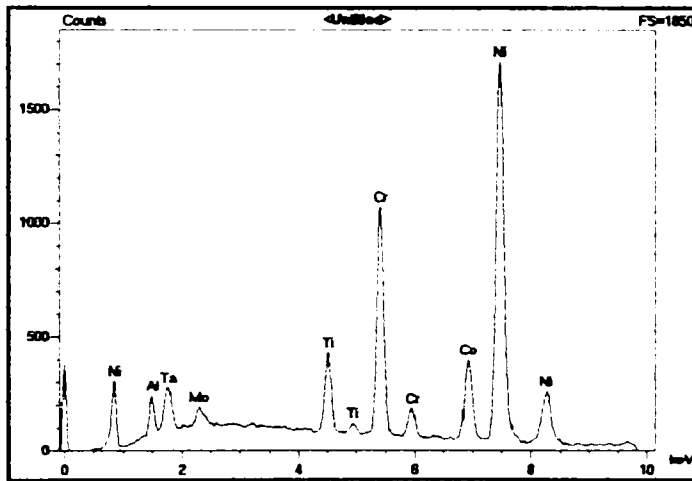
Tabelul 11.

Figura 11. Soluția B Carbură



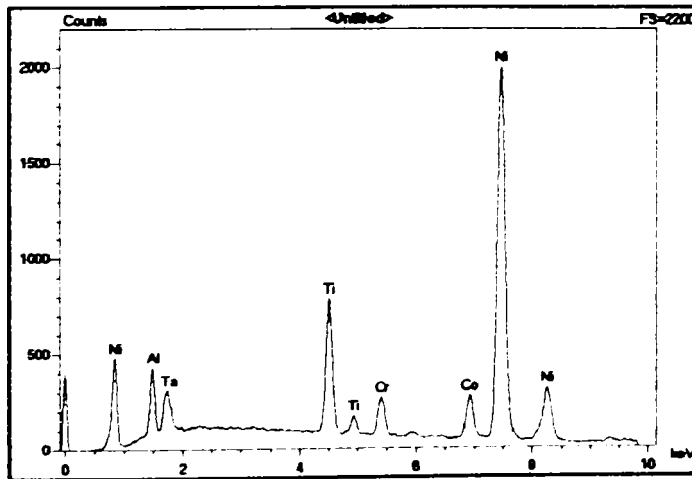
Element	% de masa	% atomic
Al	3.03	6.35
Ti	4.92	5.81
Cr	9.76	10.61
Co	8.92	8.56
Ni	69.57	66.99
Nb	-	-
Mo	1.80	1.06
Ta	2.00	0.62

Tabelul 12.

Figura 12. Soluția C Fază  $\gamma'$ 

Element	% de masa	% atomic
Al	1.63	3.44
Ti	3.68	4.38
Cr	14.89	16.30
Co	11.51	11.12
Ni	65.30	63.31
Nb	-	-
Mo	1.84	1.09
Ta	1.15	0.36

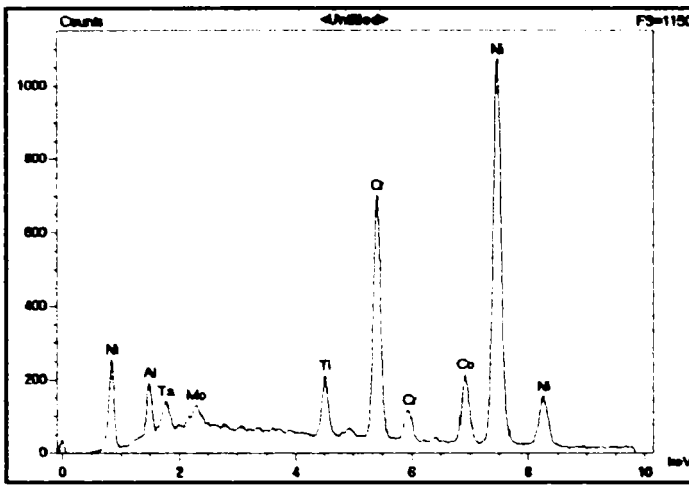
Tabelul 13.

Figura 13. Soluția C particule secundare Fază  $\gamma'$ 

Element	% de masa	% atomic
Al	3.45	7.24
Ti	7.53	8.90
Cr	3.00	3.26
Co	7.49	7.20
Ni	74.90	72.25
Nb	-	-
Mo	-	-
Ta	3.63	1.14

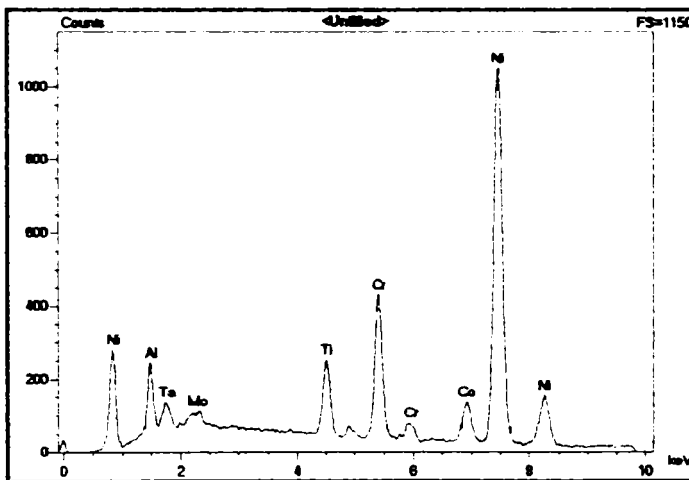
Tabelul 14.

Figura 14. Soluția C Carbură



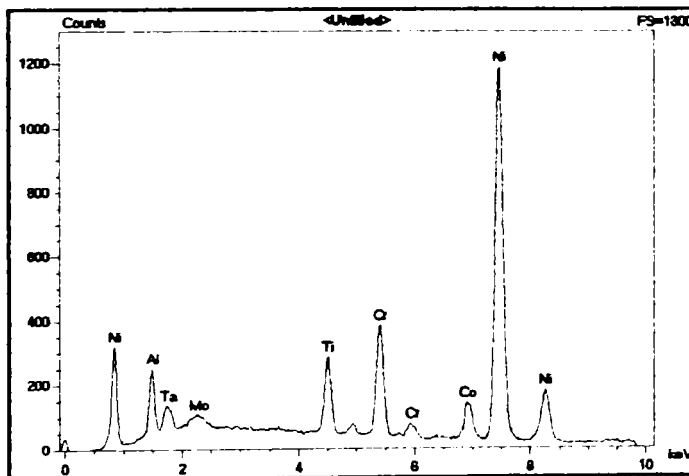
Element	% de masa	% atomic
Al	2.27	4.76
Ti	2.76	3.25
Cr	15.89	17.26
Co	9.68	9.27
Ni	66.48	63.93
Nb	-	-
Mo	2.27	1.34
Ta	0.64	0.20

Tabelul 15.

Figura 15. Soluția D starea de embrion a precipitatelor de Fază  $\gamma'$ 

Element	% de masa	% atomic
Al	3.81	7.89
Ti	4.04	4.72
Cr	9.41	10.13
Co	6.27	5.95
Ni	73.82	70.31
Nb	-	-
Mo	0.68	0.40
Ta	1.97	0.61

Tabelul 16.

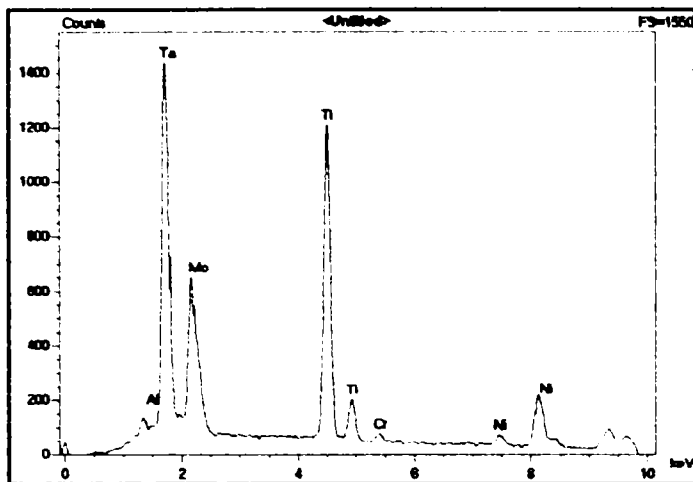
Figura 16. Soluția D Fază  $\gamma'$ 

Element	% de masa	% atomic
Al	3.81	7.89
Ti	4.01	4.69
Cr	9.41	10.13
Co	6.27	5.95
Ni	72.95	70.55
Nb	-	-
Mo	0.68	0.40
Ta	1.91	0.63

Tabelul 17.

Figura 17. Soluția D particule secundare Fază  $\gamma'$

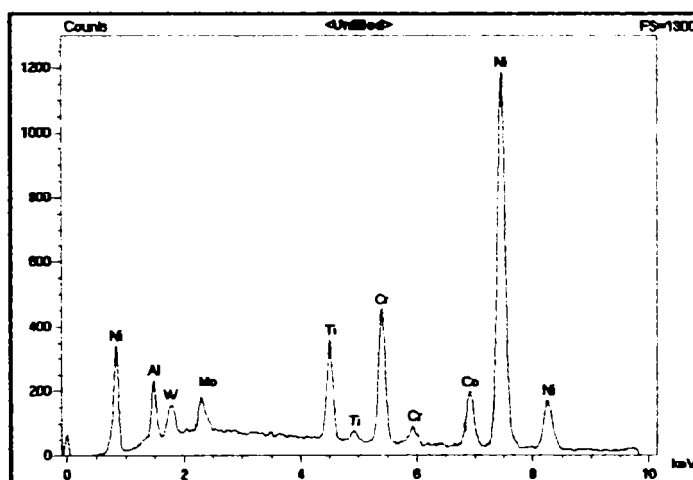




Element	% de masa	% atomic
Al	0.10	0.31
Ti	40.20	67.84
Cr	1.45	2.26
Co	-	-
Ni	3.82	5.26
Nb	-	-
Mo	0.06	0.05
Ta	54.36	24.28

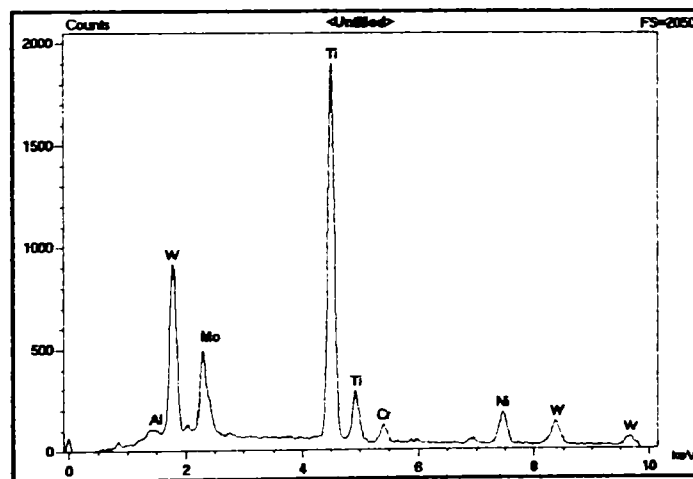
Tabelul 18.

Figura 18. Soluția D Carbură



Element	% de masa	% atomic
Al	3.07	6.67
Ti	4.81	5.88
Cr	8.80	9.92
Co	7.61	7.57
Ni	67.64	67.50
W	4.70	1.50
Nb	-	-
Mo	3.37	0.96
Ta	-	-

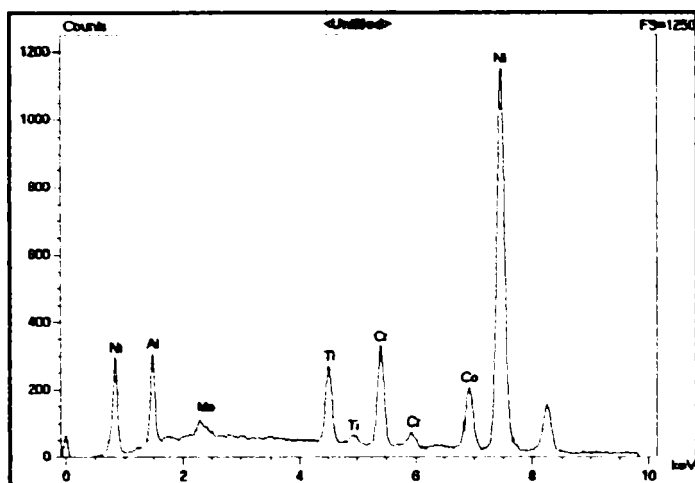
Tabelul 19.

Figura 19. Soluția E Fază  $\gamma'$ 

Element	% de masa	% atomic
Al	0.00	0.00
Ti	49.86	75.42
Cr	2.02	2.82
Co	-	-
Ni	4.46	5.50
W	19.91	7.85
Mo	23.74	8.42
Ta	-	-

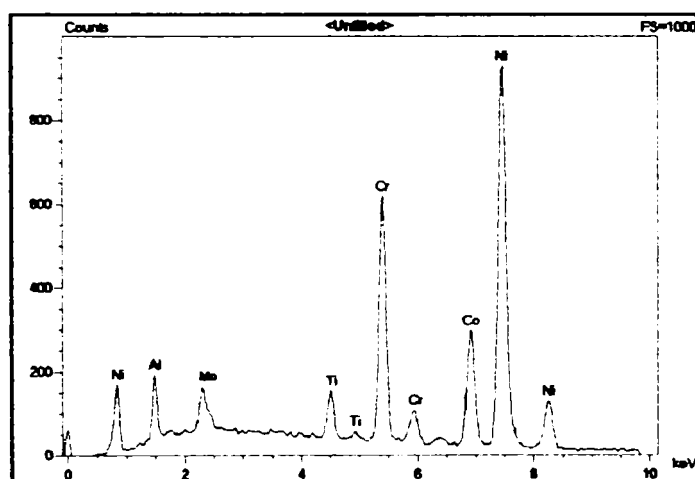
Tabelul 20.

Figura 20. Soluția E Carbură



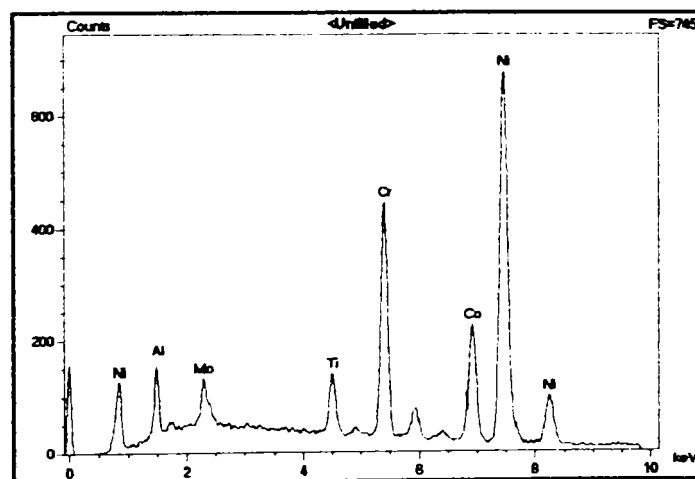
Element	% de masa	% atomic
Al	4.49	9.22
Ti	4.07	4.71
Cr	7.30	7.79
Co	10.02	9.43
Ni	72.39	68.38
Nb		
Mo	1.73	0.47
Ta		

Tabelul 21.

Figura 21. Soluția F Fază  $\gamma'$ 

Element	% de masa	% atomic
Al	2.63	5.55
Ti	2.12	2.52
Cr	15.08	16.51
Co	15.56	15.03
Ni	61.33	59.48
Nb	-	-
Mo	3.28	0.91
Ta	-	-

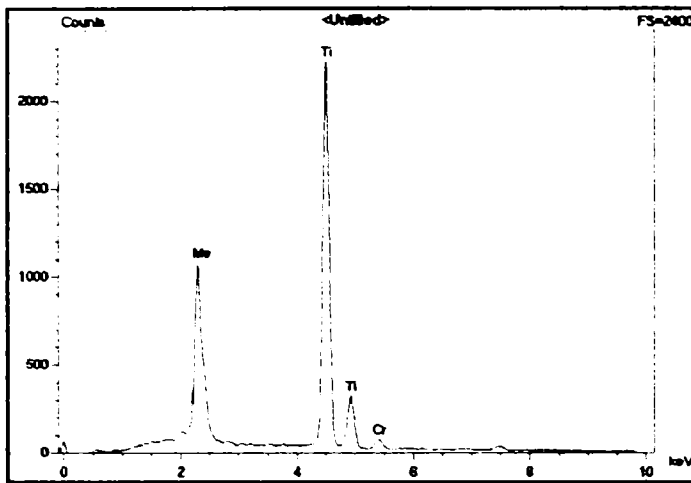
Tabelul 22.

Figura 22. Soluția F particule secundare Fază  $\gamma'$ 

Element	% de masa	% atomic
Al	11.54	22.05
Ti	2.38	2.56
Cr	13.13	13.02
Co	14.21	12.43
Ni	53.94	47.36
Nb	-	-
Mo	4.79	2.57

Tabelul 23.

Figura 23. Soluția F matrice



Element	% de masa	% atomic
Al	-	-
Ti	60.11	84.87
Cr	1.99	2.58
Co	-	-
Ni	-	-
Nb	-	-
Mo	37.90	12.54
Ta	-	-

Tabelul 24.

Figura 24. Soluția F Carbură

## ANEXA 5

Valorile parametrilor timp-temperatură de expunere identificate experimental pe baza matricei experimentale program. Valorile sunt reprezentate grafic la capitolul 5.7.2.

<b>Solutia A</b>					
<b>TIMP</b>	<b>24</b>	<b>20</b>	<b>13</b>	<b>8</b>	<b>4</b>
<b>TEMPERATURA</b>	<b>980</b>	<b>1000</b>	<b>1050</b>	<b>1080</b>	<b>1100</b>

<b>Solutia B</b>					
<b>TIMP</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>24</b>
<b>TEMPERATURA</b>	<b>850</b>	<b>900</b>	<b>980</b>	<b>1050</b>	<b>1100</b>

<b>Solutia C</b>					
<b>TIMP</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>20</b>	<b>24</b>
<b>TEMPERATURA</b>	<b>850</b>	<b>900</b>	<b>980</b>	<b>1050</b>	<b>1100</b>

<b>Solutia D</b>								
<b>TIMP</b>	<b>24</b>	<b>21.62</b>	<b>16.14</b>	<b>13.48</b>	<b>9.67</b>	<b>8</b>	<b>6.09</b>	<b>4</b>
<b>TEMPERATURA</b>	<b>800</b>	<b>830</b>	<b>850</b>	<b>900</b>	<b>950</b>	<b>980</b>	<b>1050</b>	<b>1100</b>

<b>Solutia E</b>				
<b>TIMP</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>24</b>
<b>TEMPERATURA</b>	<b>980</b>	<b>1050</b>	<b>1080</b>	<b>1100</b>

<b>Solutia F</b>				
<b>TIMP</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>20</b>	<b>24</b>
<b>TEMPERATURA</b>	<b>850</b>	<b>980</b>	<b>1080</b>	<b>1100</b>

## ANEXA 6

Valorile determinate experimental și folosite la calcularea cantității energiei de activare a procesului de difuzie controlată

**Tabelul 1.**

Valorile determinate experimental și calculele analitice ale energiilor de activare în planele optime, ca o funcție de  $K^3 T = f(1/T)$

Sol-A	r(mm)	r <sup>2</sup>	r <sub>0</sub> <sup>2</sup>	r <sup>2</sup> -r <sub>0</sub> <sup>2</sup>	sec	K <sup>3</sup>	T(K)	K <sup>3</sup> T	Y1-Y2	Q(cal/mol)	Kcal/mol <sup>3</sup> K	Kcal/mol <sup>3</sup> K
750°C	623	241804367	103823000	137981367	14400	9582	1023.15	9803864	6095555			
850°C	638	259694072	103823000	155871072	28800	5412	1123.15	6078701		48447474	48447.474	48447
980°C	662	280117528	103823000	186294528	57600	3234	1253.15	4053038	2025863	44722142	44722.142	44722
1100°C	696	337153536	103823000	233330536	86400	2701	1373.15	3708308				
<b>Sol-B</b>												
750°C	242	14172488	7301384	6871104	14400	477	1023.15	488206	273723			
850°C	265	18609625	7301384	11308241	28800	393	1123.15	441002		2175552.2	2175.5522	2176
980°C	293	25153757	7301384	17852373	57600	310	1253.15	388398	52804	1161383.3	1161.3833	1161
1100°C	275	20796875	7301384	13495491	86400	156	1373.15	214483				
<b>Sol-C</b>												
750°C	524	143877824	64000000	79877824	14400	5547	1023.15	5675486	3155739			
850°C	541	158340421	64000000	94340421	28800	3276	1123.15	3679113		25081817	25081.817	25082
980°C	579	194104539	64000000	130104539	57600	2259	1253.15	2830564	848548	18734062	18734.062	18734
1100°C	606	222545016	64000000	158545016	86400	1835	1373.15	2519746				
<b>Sol-D</b>												
750°C	445	88121125	23149125	64972000	14400	4512	1023.15	4616396	1818800			
850°C	491	118370771	23149125	95221646	28800	3306	1123.15	3713479		14455824	14455.824	14456
980°C	542	159220088	23149125	136070963	57600	2362	1253.15	2860370	753109	16626965	16626.965	16626
1100°C	584	199178704	23149125	176027579	86400	2037	1373.15	2797596				
<b>Sol-E</b>												
750°C	344	40707584	18399744	22307840	14400	1549	1023.15	1585019	597212			
850°C	374	52313624	18399744	33913880	28800	1178	1123.15	1322562		4667162.4	4667.1624	4667
980°C	405	66430125	18399744	48030381	57600	834	1253.15	1044953	277630	6129449.1	6129.4491	6129
1100°C	433	81182737	18399744	62782993	86400	727	1373.15	997806				
<b>Sol-F</b>												
750°C	401	64481201	36594368	27886833	14400	1937	1023.15	1981418	658667			
850°C	437	83453453	36594368	46859085	28800	1627	1123.15	1827423		5235088.9	5235.0889	5235
980°C	455	94196375	36594368	57602007	57600	1000	1253.15	1253194	574229	12677707	12677.707	12677
1100°C	493	119823157	36594368	83228799	86400	963	1373.15	1322750				

## BIBLIOGRAFIE

1. RUSAN Tiberius, SAFTA Voicu, Fenomenele de Liguatie in ZIT-ul simulat artificial pe o solutie solida terciara superaliata cu baza Ni-Cr-Co. Rev. Sudura Nr.3/2006 Timișoara.
2. RUSAN Tiberius, SAFTA Voicu, Efectul Tratatamentelor termice post sudare asupra proprietatilor ZIT-ului pe solutiile solide superaliata terciare cu baza Ni-Cr-Co. Rev. Sudura Nr.4/2006 Timișoara.
3. RUSAN Tiberius, SAFTA Voicu, Disolutia si Cinetica reactiilor de precipitare a particulelor de faza ce se produc in ZIT la sudarea superaliajelor terciare cu baza Ni-Cr-Co ca urmare a tratamentelor termice post sudare. Rev. Sudura Nr.5/2006 Timișoara.
4. Mladenivich P., RUSAN de Priamus Tiberius, Study of the Metallurgical Weldability on Ni-Cr-Co base superalloy used in hot section area of aircraft engines. 2002, TSL internal report.
5. Mladenivich P., RUSAN de Priamus Tiberius, Study of the Repaired Weldability of commercial Ni-Cr-Co base superalloys using versatile varestain test. 2003, TSL internal report.
6. Mladenivich P., RUSAN de Priamus Tiberius, Effect of composition, microstructure and heat treatments on the repair weldability of the Ni-Cr-Co base superalloys. 2004, TSL internal report.
7. Superalloy a Technical Guide, Second Edition 2002, Matthew J. Donachie, Stephen J. Donachie.
8. Brown, E. E., and Muzyka, D. R. Superalloys 1997 Ed. C. T. Sims, N.S. Stoloff, and W.C.Hagel. New York, N.Y.: John Wiley&Sons, pp. 165-188.
9. Duerden, I, J and Hume-Rothery, W The equilibrium diagrams of the system niobium-nickel. Journal of the Less-Common Metals.
10. R.J.Del Vecchio Understanding Design of Experiments, Carl Hanser Verlag-Munche 1997.
11. Ott, Lyman An Introduction to Statistical methods and Data Analysis, Boston –PWS-Kent 1988.
12. Chremisinof, Nicholas P. Practical Statistics for Engineers and Scientists Lancaster, PA 1987.
13. R.H. Parker, An Introduction to Chemical Metallurgy second Edition 1978 International Series on Materials Science and Technology Volume 26.
14. William O. Fellers Materials Science, Testing and Properties, Sacramento California, 1990.
15. Kelly, A. Nicholson, R.B., eds., 1971, Strengthening Method in Crystals John Wiley and Sons, INC., New York,
16. Ardell, A. J., Metallurgical Trans., Vol. 16A, Dec. 1985, p.2131.
17. Sullivan, P. C. and Donachie, M.J., 1966, Metals Engineering Quarterly, 1967, p.250.
18. Standard Aerospace Ltd., Private Communication.

19. McColvin, G.M., Oct. 1977, *Metal Science*, p 447.
20. Duvall, S.D. and Owczarski, W.A., 1971, *Welding Research Supplement*, p.401.
21. Fother, P.K. and Richards, B.P., *Journal of Material Science* 17 (1982), p. 1007.
22. Venkateswaran, P.K. et. al., *Mater. Sci. Eng.*, 1973, 11, p.255.
23. Grosdidier T., Hazotte A., and Simon A. *Materials Science and Engineering*, A 256:183 – 196, 1998
24. Baldan A. Z. *Metallkd*, 83:324 – 330, 1992.
25. Christian J. W. *Theory of transformations in Metals and Alloys*. Pergamon Press, Oxford, 1965.
26. Van der Ven A. And Delaey L. *Progress in Materials Science*, volume 40. ELSEVIER Science Ltd, 1996.
27. Gabb T., Backman D., Ewi D. Y., Mourer D., Furrer D., Garg A., and Ellis D. p. 405 – 414, 2000
28. Gessinger G. H. *Powder Metallurgy of Superalloys*, BMM, 1984.
29. Cahn R. W., Haasen P., and Kramer E. J. *Materials Science and Technology*, volume 8. VCH, 1996.
30. Coates D. E. *Metal. Trans.*, 3:1203 – 1212, 1972
31. Coates D. E. *Metal. Trans.*, 4:1077 – 1086, 1973
32. Fujita N. And Bhadeshia H. K.D.H. *Mater. Sci. Techn.*, 15:627 – 634, 1999.
33. Sourmail T. *Simultaneous Precipitation Reactions in Creep – Resistant Austenitic Stainless Steels*. PhD thesis, University of Cambridge, 2002.
34. Mc Lean D. *Metal Science*, 18:249 – 256, 1984.
35. Irisarri A.M., Urcola J. J., and Fuentes M. *Material Science and Technology*, 1: 516 – 519, July 1985.
36. Karunarante M. S., Carter P., and Reed R.C. *Acta mater*, 49 : 861 – 875, 2001
37. Rebecca, A. M. And Ebert, L. J., *Scripta. Met.* Vol. 17, 1983, p. 1983.
38. Nembach, E. and Neite, G., *Precipitate hardening of Superalloys by Ordered Particles*, *Progress in Materials Science*, Vol. 29, 1985 p. 213.
39. Motto; Matarro *Precipitate hardening of Superalloys by Ordered Particles*, *Progress in Materials Science*, Vol. 29, 1985.
40. Cho, G. And Ku, S., *Elasticity effects on the microstructure of alloys containing coherent precipitates*, *Progress in Materials Science*, Vol. 40 No. 2, 1996, p.124.
41. Yafang, H., *The coarsening behavior of  $\gamma''$  and  $\gamma'$  particles in IN – 718*, M. Sc. Thesis, 1981, p.40.
42. Smallman, R.E., *Modern Physical Metallurgy* published by Butterworths, London, III<sup>rd</sup> ed., 1970, p.433.
43. Davies J. T., Rideal E.K., *Interfacial Phenomena* Academic Press, New York, 1963.
44. Henderson, P. J. and McLean, M., *Acta Metall.* Vol. 31, No. 8, 1983, p.1203.



45. Mukherji, D., et al., High Temperature Materials for Power Engr. 1990, II (Proc. Conf.), Liege, Belgium, p.1067.
46. Mukherji, D., Jiao, F., Chen, W. And Wahi, R. P., 1990, Acta Metall., Vol. 39, No. 7, 1991, p. 1515.
47. Stevens, R.A. and Flewitt, P.E.J., Acta Metall Vol.29, 1981, p.867.
48. Qui, Y. Y., 1995, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 33, No. 12, p. 1961.
49. Gerold, V. and Haberkorn, H., Phys. Stat. Sol., 16, 1966, p. 675.
50. Janson and Melandar , Precipitate hardening of Superalloys by ordered Particles, Press in Material Science, Vol. 29, 1985.
51. Eugen Florin Cicală, Metode de Prelucrare Statistică a datelor Experimentale, Ed. Politehnică, Timișoara, 1999.
52. Mircea Rațiu, Elemente de Sclerometrie, Ed. Mirton, Timișoara, 1998.
53. I. Mitelea, E. Lugsheider, W. Tillmanm, Știința Materialelor in Construcția de Mașini, Ed. Sudura, Timișoara 1999.
54. L. H. Van VLACK, Elements of Materials Science, II ed, Department of Chemocal and Metallurgical Engineering, University of Michigan, USA.
55. William F. Smith, Principles of Materials Science and Engineering II ed, 1990, University of Central Florida Orlando.
56. H. K. D. H. Bhadeshia , Neural Network in Materials Science ISIJ – International, 1999.
57. A. Ball , Microstructural Phase Equilibria and Transformations in Corrosion Resistant Dual Phase. Materials Science and Technology, 1987.
58. Simmons J. P., Shen C., and Wang Y. Scripta mater, pages 935 – 342, 2000.
59. Pandey, C.M., Satyanarayana, V.V.D. and Taplin, M.R.D., Materials Science and Technology, Nov. 1994, p.936.
60. Roebuck B., Cox D., and Reed R. Scripta Mater, 44:917 – 921, 2001.
61. Royer A., Bastie P., and Veron M. Acta Mater, 15:5357 – 5368, 1998.
62. Ducki K. J., Hetmanczyk M., and Kuc D. Materials Chemistry and Physics, 9816:1 – 3, 2003.
63. Agnieszka M. Wusatowska – Sarnek, Martin J. Blackburn, and Mark Aindow. Materials Science Forum, pages 767 – 772, 2003.
64. Radhakrishnan, B. And Thompson, R.G., Scripta Metallurgica, Vol. 24, 1990, p.537.
65. Wang Y. And Khachaturyan A.G. Acta Mater, 31:2983 – 3000, 1994.
66. Jose M. Aurecochea, William D. Brentnall, Life Assessment & Repair Technology for Combustion Turbine Hot Section Components, 1990.
67. Goran Sjöberg, et. al., Evaluatiin of the IN 939 Alloy for Large Aircraft Engine Structures, TMS, 2004.
68. d.d. Whitis, Recovery and Recrystallization after critical strain in the Nickel – based superalloy RENE 88DT, TMS 2004.
69. J. Telesman et. al., Microstructural Variables Controlling Time – Dependent Crack Growth in a P/ M Superalloy, TMS, 2004.
70. Akane Suzuki et. al., Microstructure control of Ni base Alloys with High Volume Fraction of D<sub>022</sub> Compound, TMS, 2004.



71. Yutaka Koizumi, et. al., Development of next generation Ni – base Single Crystal Superalloys, TMS, 2004.
72. Kazutoshi Nishimoto, Insu Woo and Makoto Shirai, Effects of Grain Size and Homogenization Heat Treatment on the HAZ Cracking Susceptibility of Cast Alloy 718, ISIJ International, Vol. 40, 2000.
73. Wei-Di Cao and Richard Kennedy, Role of Chemistry in 718 – type Alloys 718 Plus alloy Development, TMS, 2004.
74. Shuangqun Zhao et. al., Thermal Stability Study on a New Ni – Cr- Co – Mo – Nb – Ti – Al Superalloy, TMS, 2004.
75. Ryokichi Hashizume et. al., Development of Ni – bases Single Crystal Superalloys for Power Generation Gas Turbines, TMS, 2004.
76. Minoru Doi et. al., Gamma/Gamma-Prime Microstructure Formed by Phase Separation of Gamma – Prime precipitates in a Ni – Al – Ti Alloy, TMS, 2004.
77. N Saunders, Phase Diagram Calculations for Ni Bases superalloys, TMS 1996.
78. M. Qian and J. C. Lippold, Liquation Phenomena in the Simulated Heat affected Zone of Alloy 718 after Multiple Postweld Heat Treatment Cycles, welding Journal, 2003.
79. Wang Juan, Li Yajiang and Liu Peng, Effect of weld heat input on toughness and structure of HAZ of a new super-high strength steel, Bull Mater. Sci., Vol.26, No.3, 2003, p.301-305.
80. N. S. Cheruvu, Oxidation and Gamma prime particle coarsening behavior of IN-738 and GTD -111, 2000 International Joint Power Generation Conference, Miami Beach, Florida.
81. Iman Maroef and Glen R. Edwards, Weldability of High Alloys, Center for Welding, Joining and Coatings Researchers, 2003.
82. Richard P. Gangloff, Physical Metallurgy of Transition element alloys 647, MSE 2004.
83. c. Huang and S. Kou, Liquation cracking in partial penetration Aluminum welds: Effect of penetration oscillation and backfilling, Welding Research 2003.
84. Byoung Hyun Yoon, Yong Soo Ahn and Chanh Hee Lee, The effect of dilution on HAZ Liquation cracking in PTAW Ni base superalloys overlay deposit, ISIJ International, Vol.42, No.2, p.178-183.
85. L.C.Lim, N. LIU, J.Z.Yi and Q.Ma, Cyclic overaging pre-weld heat treatment of Rene 80: effect of solution treatment and end aging temperatures, Materials Science and Technology, Vol.18, 2002.
86. M. Jahazi and A.R.Mashreghi, Dissolution and precipitation kinetics of  $\gamma'$  in Nickel base superalloy Udimet 520, Materials Science and Technology, Vol.18, 2002.
87. Castillo, R. and Koul, A. K., High Temperature Alloys for Gas Turbines and other Applications, 1986 II (Proc. Conf.), Liege, Belgium, p.1395.
88. David W. Gandy, et. al., Development of a laser based / high strength weld filler process to extend repair limits on IN-738 gas turbine blades, Welding and Repair Technology for Power Plants, Naples Florida, USA, 2000.

89. G.D.Pigrova, Phase reactions on surface of nickel base alloys during tests and service, Central Boiler and Turbine Institute, St. Petersburg, Russia, 2000.
90. S.S.Babu and J.M. Vitek, Anovel Methodology for Welding Consumable Design and Optimization, Oak Ridge National Laboratory, Lincoln Electric Company, 1998.
91. I. S. Maroef, et. al., Weldability of Ni-Co-Cr-Si Superalloys : HR – 160 alloy.
92. A.A. Shirzadi and E.R.Wallach, Anew method to diffusion bond superalloys, Department of Materials Science and Metallurgy University of Cambridge, 1985.
93. J. Zrnik, P. Strunz, P. Hornak, T. Geue, Microstructure optimization in Ni base superalloy E 1698VD by in-situ SANS at high temperatures.
94. F. Tancret, H.K.D.H.Bradeshia and D.J.C. MacKay, Design of a creep resistant nickel base superalloy for power plant applications, Material Science and Technology Vol.19, 2003.
95. Chong Long Fu, et. al., On the diffusion of alloying elements in the Nickel base superalloys, TMS 2004.
96. Florian Pyczak et. al., The effects of different alloying elements on the thermal expansion coefficients, lattice constants and misfit of Nickel based superalloys investigated by X-ray diffraction, TMS 2004.
97. E.V.Monastyrskaja, et. al., An influence of microstructure on the mechanical properties of the corrosion resistant superalloy CHS88U, TMS 2004.
98. Yunrong Zheng, et. al., Abnormal phases in high W content Nickel base superalloys and phase control, TMS 2004.
99. Sarwan K. Mannan, Thermal stability of INCONEL alloy 783 at 593 °C and 704 °C, TMS 2004.
100. G. Feng, et. al., Weldability and Mechanical behavior of GTD – 141, TMS 2004.
101. Y. L. Wang, et. al., Weldability of directionally solidified TMS-75 and TMD-103 superalloys, TMS 2004.
102. S.S. Babu et. al., Characterization and Modeling of Microstructure development in Nickel base superalloy welds, Division of Materials Sciences, U.S., Department of Energy.
103. Jianzheng Guo, Mark T. Samonds, Property prediction with coupled macro micromodeling and computational thermodynamics.
104. Rajeev Aluru et. al., Microstructural development and mechanical property relationships in wide gap transient liquid phase bonding of single crystal to polychristalline Nickel base superalloys, International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering, 2004, Chennai India.
105. N. Matan, D.C.Cox, C.M.F. Rae and R.C. Reed, Acta Mater., 47, 2031, (1999).
106. W.S.Walston, J.C. Schaeffer and W.H.Murphy, in Superalloys 1996, edited R.D.Kissinger, D.J. Deye, D.L. Anton, a.d. Cete, M.V. Nathal, t.m. Pollock and D.A. Woodford, 9, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pa, USA, (1996).
107. m.s.a. Karunaratne and R.C.Reed, Acta Mater., 51. 2905, 2003.

108. M.E. Glicksman, Diffusion in Solids, Wiley, New York 2000.
109. C.A.L. Bailer-Jones, H.K.D.H. Bradeshia and D.J.C. MacKay; Mater. Sci. Technol., 1999, 15, 287 – 294.
110. F. Tancret, H.K.D.H. Bhadeshia and D.J.C. MacKay ; ISIJ Int, 1999, 39, 1020 – 1026.
111. F. Tancret, H.K.D.H. Bhadeshia and D.J.C. MacKay ; Key ENG. Mater., 2000, 171 – 174, 529 – 536.
112. . F. Tancret, H.K.D.H. Bhadeshia et al., Materials Science and Technology, 2003, in press.
113. Thermo – calc, The Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
114. E. Balicki, A. Raman and R.A. Mirshams, Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28, 1993 – 2003.
115. Seth, b.b. Superalloys – The utility gas turbine perspective. Proc 9<sup>th</sup> Int. Symp. On Superalloys, 2000, eds. Pollock, T.M. et al., (Warendale, Pa: The minerals, Metals and Materials Society, 2000), 3 – 16.
116. Anton, d.I. and Lemkey, F.D. Quinary Alloy Modification of the Eutectic Superalloy  $\gamma/\gamma'$  plus Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Proc. 5<sup>th</sup> Int Symp Superalloys, 1984, eds. Gell, M. Et al., (Warendale, Pa: The Metallurgical Society of AIME, 1984), 603 – 610.
117. Giamei, A.F. and Anton, D.L. , Rhenium Addition to a Ni base Superalloy: Effects on Microstructure Metall. Trans. A, 16 (1985), 1997-2005.
118. Caron, P., High  $\gamma'$  Solvus New Generation Nickel based superalloys for single crystal turbine blade application. Proc 9<sup>th</sup> Int. Symp. Om Superalloys, 2000, eds. Pollock, T.M. et al., (Warendale, Pa: The minerals, Metals and Materials Society, 2000), 737 - 745.
119. Kraft, S. Altenberger, I. And Mughrabi, H., Directional  $\gamma - \gamma'$  coarsening in a monocrystalline Nickel based superalloy during low cycle thermomechanical fatigue, Scripta Metall Mater., 32 (1995), 411- 416.
120. Draper, S., Hull, d. AND Dreshfield, R., Observations of directional gamma prime coarsening during Engine Operation, Metall. Trans. A, 20 (1989) 683 – 688.
121. Bruno, G., Schonfeld, B. And Kostorz, G. Lattice misfit in CMSX-4-like nickel base superalloys and its temperature dependence, Z.Metallkd., 94 (2003), 12 – 18.
122. von Grossmanaa, B., Biermann, H., Tetzlaff, U., Pyczak, F. And Mughrabi, H., Measurement of the Local Elastic Strains in aged Monocrystalline Nickel base superalloys by CBED, Scripta Mater. 43 (2000), 859-864.
123. Y. Zhu et. al., The development and long time structural stability of a low segregation Hf free superalloy – DZ125L, Superalloys 2000, Eds. T.M. Pollock et. al., TMS, (2000), P. 329 – 339.
124. r.f. Allen et al., Test method for determining the volume fraction by systematic manual point count, Annual Book of ASTM Standards 2000, vol. 03.01, Designation E562-99 (West Conshohocken, PA: ASTM, 2000), 535.
125. J.H. Wood, D.A. Shore and N.R. Lindblad, US Patent 6416596B1, July 2002.

126. . J.H.Wood, D.A.Shore and N.R.Lindblad, US Patent 6428637B1, August 2002.
127. K.A.Heck, D.F.Smith, M.A.Holderby, J.S.Smith, Three Phase Controlled Expansion superalloys with oxidation resistance, Superalloys 1992, Edited by S.D.Antolovich et al., TMS, 1992, P. 217 -226.
128. S. Benhadad, N.C. Richards and M.C. Chaturvedi, The influence of minor elements on the weldability of an Inconel 718 – type Superalloy, Metallurgical and Materials Transactions, 33A (2002), 2005 – 2017.
129. X. Huang, N.L.Richards and M.C. Chaturvedi, Effect of homogenization heat treatment on the microstructure and heat affected zone microfissuring in welded cast alloy 718, Metallurgical and Materials Transactions A, 27A (1996), 785 – 790.
130. X. Huang et al., The effect of grain boundaries segregation of boron in cast alloy 718 on HAZ microfussuring – A SIMS Analysis, Acta Materialia, 45 (8) (1997), 3095 – 3107.
131. W. Chen, M.C. Chaturvedi and N.C. Richards, The effect of B concentration and grain size on weld HAZ microfissuring in Inconel 718 base superalloys, Science and Technology of Welding and Joining, 4 (1999), 257 – 274.
132. J.N.DuPont, Welding Journal, 81, 408 – 415 s (1999).
133. J.N.DuPont , J, Material Science, 32, 4101 – 4107 (1997).
134. J.N.DuPont , C.V. Rubino, and A.R. Marder, Welding Journal, 80, 1998.
135. Ardell, A.J. and Nicholson, R.B., 1996, The coarsening of gamma prime in Ni-Al alloys, Journal Pysics and Chemistry of Solids, Vol.27, p.1793 – 1804.
136. Lifshitz, I.M. and Slyozov, V.V., 1961, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, Journal Pysics and Chemistry of Solids, Vol.65, p.581 – 591.
137. Chellman, D.J. and Ardell, A.J., 1974, The coarsening of gamma prime precipitates at large volume fractions, Acta Metallurgica, vol. 22, p.577 – 588.
138. Van der Molen, E.H., Oblak, J.M., and Kriege, O.H., 1971, Control of gamma prime particle size amd volume fraction in the high temeprature superalloyUdimet 700, Metallurgical Transactions, vol. 2, p. 1627 – 1633.
139. Stevens, R.A. and Flewitt, P.E.J, 1979, The effects of gamma prime precipitate coarsening during isothermal aging and creepof the Nickel base superalloy IN738, Materials Sience and Engineering, vol.37, p.237 – 247.
140. Kolkman, H,J., 1981, Coarsening and solutioning of precipitates in superalloys, National Aerospace Laboratory Amsterdam, The Netherlands, NLR TR 81114U.
141. H.I. Lukas, J. Weiss and E. Th. Henig, Strategies for the calculation of phase diagrams, CALPHAD, VOL.6, No.3, p.229 – 251, 1982.
142. U.R. Kattner, The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria, JOM, Dec, p.14 – 19, 1997.
143. N. Saunders and A.P. Miodownik, CALPHAD: Calculation of phase diagrams a comprehensive guide, Pergamon, 1998.

144. A. Rudajevova, M. Stanek, and P. Lukac, Determination of thermal diffusivity and thermal conductivity of Mg – Al alloys, *Material Science and Engineering, A* 341, 152 – 157, 2003.
145. N. Saunders , X. Li, A.P. Miodownik and J.P. Schille, Modeling of the Thermo Physical and Physical Properties for solidification of Al alloys, *Light Metals*, 2003.
146. D. Raabe, *Computational Materials Science: The simulation of materials microstructure and properties*, Wiley – VCH, 2002.
147. V.R.Voller and C. Bexkermann, A unified model of microsegregation and coarsening, *Metallurgical and Materials Transactions A*, V30A, 1999, 2183 – 2189.
148. J. Guo and M.T.Samonds, Microporosity simulations in multicomponent alloy casting, *Modeling of casting, Welding and Advanced Solidification Processes –X*, Edited by D. M. Stefanescu, et al., Florida on May 25 – 30, 2003.
149. J.W.Martin, *Precipitation hardening*, Woburn, MA: A Division of Reed Educationla and Profesional Publishing Ltd, 1998.
150. P.E. Castillo, Kinetics of precipitation reactions, Ph. D thesis, University of Cambridge, 2002.
151. J. Guo and C. Beckermann, three dimensional simulation of freckle formation during binary alloy solidification: Effect of Mesh Spacing, *Numerical heat transfer, part A*, 44: 559 – 576, 2003.
152. A.J. Ardell. An application of the theory of particle coarsening, *Precipitate in Ni-Al alloys*, *Acta Metallurgica*, vol.16, 511 – 516, 1968.
153. H.L. Danflou et al., Formation of serrated grain boundaries and their effect on the Mechanical Properties in a P/M Nickel base superalloy, 1992, eds. S.D.Antolovich et al. (TMS, 1992), 63 – 72.
154. Doherty, R.D., et al., Effect of secondary phase particle on grain growth in three dimensions, in *simulation and Theory of Evolving microstructure*, M.P.A.R. Anderson, A.D., Editor 1990, The minerals, metals & materials Society, p.3.
155. Cho, Y.K. Effect of low deformation on grain growth in Nickel base superalloy Rene 88, . 1999, Korea Advanced Institute of Science and Technology.
156. DeMania, D.A., Recovery and Recrystalization in R88, (Ph. D thesis, University of Virginia, 2002.
157. Prof. Sean Agnew, private communication with author, University of Virginia ,March, 2002.
158. M. Gao, D.J. Dwyer and R.P.Wei, Niobium enrichment and enviromental enhancement of creep crack growth in nickel base superalloys, *Scripta. Met. et Mater.*, Vol.32, No.8, p.1169 – 1174, 1995.
159. E. Huron et al., The influence of grain boundary elements- on properties and microstructure of P/M Nickel base superalloys, *Superalloys2004*, ed. K. Greene, 2004.



160. H. Loyer Danfou, M. Marty, A. Walder, Formation of serrated grain boundaries and their effect on the mechanical properties in a P/M nickel base superalloy, *Superalloys 1992*, ed. S.D.Antolovich et al., p. 63 – 72, 1992.
161. J. Telesman, T.P.Gabb and P. Kantzos, Effect of overloads on time dependent FCG in a Nickel based superalloy, *Fatigue 2002*, ed. A.F.Blom, Vol.5. p.2879 – 2886, 2002.
162. J.Rostler, s. Muller, D. DelGenovese, M. Gotting, Design of Inconel 706 for improved creep crack growth resistance, *Superalloys 718*, ed. E.A.Luria, p. 523 – 534, 2001.
163. A. Suzuki, M. Tekeyama and T. Matsuo, A1-> D0<sub>22</sub> transformation and multivariant structure of Ni<sub>3</sub>V, *Defect Properties and Related Phenomena in Intermetallic Alloys*, ed. E.P. George, H. Inui, M.J.Mills and G. Eggeler, (Warrendale, PA: Materials Research Society, 2003), 753, 363 – 368.
164. A. Suzuki, Microstructure evolution and morphology of D0<sub>22</sub> compound in Ni base alloys, (Ph. D. thesis, Tokyo Institute of Technology, 2003).
165. . A. Suzuki, H.Kojima, T. Matsuo and M. Tekeyama, Alloying effect on stability of multi-variant structure of Ni<sub>3</sub>V at elevated temperatures, *Intermetallics*, 12 (2004), to be published.
166. M. Okihashi, Alloying effect on the crystal structure of Ni<sub>3</sub>V  $\gamma''$ , (Master thesis, Tokyo Institute of Technology, 2002).
167. R. Nino, T. Mohri, Y. Terada, C-S. Oh, and T. Suzuki, Phase diagram of Ni<sub>3</sub>V- Co<sub>3</sub>V, pseudobinary system, *J Phase Equilibria*, 20 (1999), 29 – 34.
168. A. Suzuki, M. Tekeyama and T. Matsuo, Transmission electron microscopy on the phase equilibria among  $\beta$ ,  $\alpha$  and  $\alpha_2$  phases in Ti – Al binary system, *Intermetallics*, 10 (2002), 915 – 924.
169. M. Tekeyama, H. Yokota, M.M. Ghanem and T. Matsuo, Phase Equilibria and microstructure control using Ni<sub>3</sub>Nb -  $\delta$  Phase in Ni-Nb-Fe Ternary System at elevated temperatures, Special Issue: *J. Materials Processing Technology*, Ed. T. Chandra, K. Higashi, C. Suryanarayana and C. Tome (Elsevier Science, UK, 2001), 117-3, Section D7 (CD-ROM).
170. Zhang J.X., T. Murakumo, Y. Koizumi, T. Kobayashi, H. Harada and S. Masaki Jr., 2002, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33A, Dec, (2002) 3741 – 3746.
171. Yokokawa T., M. Osawa, K.Nishida, T. Kobayashi, Y. Koizumi and H. Harada, *Scripta Materialia* 49 (2003) 1041 – 1046.
172. Hino T., T. Kobayashi, H. Harada and T. Yamagata, 2000, *Superalloys 2000 (TMS AIMA)* 729 -736.
173. R.G.Thompson: Microfissuring of alloy 718 in the Weld Heat Affected Zone, *J. Metals*, 1988, p. 44s – 48s.
174. Xiao Hung, M.C. Chaturvedi and N.L. Richards: Effect of homogenization heat treatment on the microstructure and heat affected zone microfissuring in welded cast alloy 718, *Metall. Trans. A*. 1996, vol.27A, p.785 – 790.

175. Yaoxio Zhu, Shunnan Zhang, Tianxiang Zhang, Lanhong Lou, Yiangjie Tong, X. iuzhen Ning, Zhua Alloy, Superalloys ngqi Hu and Xishan Xie: Effect of P,S,B and Si on the and Various Derivatives, solidification segregation of INCONEL 718 Alloys, Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, 1994, p.89 – 98.
176. Baig Gyu Choi et al., Eta phase formation during thermal exposure and its effect on mechanical properties in Ni-based superalloys, TMS 2004.
177. R.Burger et al., Develoof new alloy for directional solidification of large industrial gas turbine blades TMS 2004.
178. S. Benhaddad, N.I.Richards, U. Prasad, H. Guo and M.C.Chaturvedi, Superalloys 2000, eds. T.M. Pollock et al., TMS, 2000, 703 – 711.
179. M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi, Alloying effect on the electronic structure of Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ ), J. Phys. Soc. Japan, 53, 1984, p. 653 – 663.
180. Md Moniruzzaman, Y. Murata, M. Morinaga, R. HashiZUME, a.Yoshinari and Y. Fukui, Alloy design of Ni based single crystal superalloys for the combination of strength and surface stability at elevated temperatures, ISIJ International, 43, 2003, p. 1244 – 1252.
181. Y. Murata, S. Miyazaki, M. Morinaga and R. HASHIZUME, Hot corrosion resistant and high strenght nickel based single crystal and directionally solidified superalloys developed by the d-electrons cocept, Superalloys 1996, edited by R.D. Kissinger et al., The TMS, 1996, p.61 – 70.
182. T.M. Pollock et al., Grain defect formation during directional solidification of nickel single crystals, Superalloys 1992, eds. R.D.S.D. Antolovich et al., TMS, Warrendale, 1992, p. 125 – 134.
- 183.M. Doi et al., Transmission electron microscope observations of the splits of DO<sub>3</sub> and B2 precipitates in Fe-base alloys, Philos. Mag. Lett, 73 (1996), p.331 – 336.
184. M. Doi et al., Morphological changes of the Ti<sub>3</sub>Al<sub>5</sub> phase formed by phase decomposition of TiAl intermetallics, Mater. Sci. & Engng. A. 329 – 331 (2002), 891 – 897.
185. M. Doi et al.,Phase separated microstructures in Ti – Al binary alloy systems, Proc. 10<sup>th</sup> World Conf. On Titanium (Ti – 2003).
186. T. Maebashi and M. Doi, Coarsening behaviours of coherent  $\gamma'$  and  $\gamma$  precipitate particles in elastically constrained Ni-Al-Ti alloys, Mater. Sci.&Engng. A, 2004.
187. S. Onaka et al., Energy analysis with a superspherical shape approximation on the shpherical to cubical transitions of coherent precipitates in cubic metals, Mater. Sci.&Engng. A, 347, 2003, 42 – 49.
188. P. Nash, M.F. Singleton and J.L.Murray, in Phase diagrams of binary nickel alloys, ed. P. Nash (Methals Park, OH: ASM International, 1991), 4.
189. Duerden, I.J., and Hume Rothery, W. 1966. The equilibrium diagram of the system niobium – nickel. Journal of the Less Common Metals, vol.11, p.381.
190. Zeng, k., Zeng, X.Z., and Jin, Z.P. 1992. A thermodynamic calculation of the Ni-Nb phase doagram.Journal of alloys and compounds, vol.179, p.177 – 185.

191. Vincent, R. 1985. Precipitation around welds in the nickel base superalloys Inconel 718 Acta Metallurgica, vol.33, p.1205-16.
192. L.C.Lim, J.Z.Yi, N. Liu and Q.Ma: Mater Sci Technol. 2002, 18, 407- 412.
193. Zoran S Nikolic and Momcilo M. Ristic, Modeling and computer simulation of diffusion process during liquid phase sintering, 1997.
194. L. Q. Chen et al., Modeling solid state phase transformations and microstructure evolution, MRS Bulletin, 2001.
195. Seong Jin Kim, et al., Optimization of manufacturing parameters for a brake lining using Taguchi method, Journal of Materials Processing Technology, 2003.
196. Vladimir Brailovski, et al., Influence of the post deformation annealing heat treatment on the low cycle fatigue of Ni Ti shape memory alloys, Journal of Materials Engineering Performance, 2001.
197. Philipp Kostuch and Krzysztof Socha, Hardness prediction for the University Course Timetabling Problem.
198. M.A.Yescas, Prediction of the Vickers hardness in austempered ductile irons using neural networks, Inc. J. Cast Metals Res., 2003.
199. D. Nolan, Z. Sterjovski and D. Dunne, Hardness prediction models on HAZ simulation for in-service welded pipeline steels, Science and Technology of welding and joining, 2005.
200. A.C.Lingenfelter, Welding Metallurgy of Nickel alloys in gas turbine components, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA.
201. N. Czech, F. Staif, Siemens, Evaluation of the weldability of the gas turbine blade materials In738LC and Rene 80, Power Generation, Muelheim / Ruhr, Germany.
202. G.L.Hoback, M.A.Britton, d.f.Diedrick, Weldability of high temperature alloys in thick sections, Haynes International, Kokomo, IN.
203. v.s. Savchenko, K.A. Yushchenko, E.O.Paton, Mechanism of formation and methods for elimination of under bead microcracks in multilayer welds with stable austenitic structure, Electric Welding Institute, Kyiv, Ukraine.
204. C.Y.P.Qiao, Unmixed zone phenomenon during welded fabrications, Southern University, Baton Rouge, LA.
205. D.J.Tillack, Nickel alloys & stainless steels for elevated temperature service: weldability considerations, Tillack Metallurgical Consulting, Inc. Huntington, WV.
206. R. Bowers, et al., Effect of composition and heat treatment cycles on the repair weldability of alloy 718.
207. S.G.Tian et al., Directional coarsening of gamma prime phase in nickel based superalloys. Materials Science and Technology Vol.16/2000.
208. Wolfgang Hermann et al., Determination of the  $\gamma'$  solvus temperature of the Ni base superalloy, TMS-2004
209. Peter Sarosi et al., Imaging and characterization of  $\gamma'$  precipitates in Nickel based superalloys. TMS 2004.
210. R.R. Jensen and J.K. Tien: Metall, Trans. A, 1985, 16A, 1049-1068.
211. J. Li et al: Z. Metallkd., 1993, 84, (4), 268-272.



212. Liu, W. C., Yao, M., Chen, Z. L., and Wang, S. G. 1999. Niobium segregation in Ni-Base superalloys *Journal of Materials Science (UK)*. Vol. 34, No. 11, pg 2583-2586.
213. D. Mukhreji, F. Jiao, W. Chen and R.P.Wahe: *Acta, Metal Mater*, 1991, 39, 1515-1529.
214. B.L.Bramfitt and A.O.Benscoter *Metallographers Guide* ASM 2002.
215. L.E. Samueles *Metallographic Polishing* ASM 2003.
216. G.Petzow *Metallographic Etching* ASM 1999 second Edition.
217. G.Vander Voort *Metallography Principles and Practice* ASM 1984.
218. J. Gao, R.G.Thompson, *Simulation of microstructure in metals and alloys*, University of Alabama at Birmingham, Birmingham, AL.
219. V. Acoff, D. Bharani, *Effect of weld heat input on fusion zone morphology of gamma TiAl*, University of Alabama, Tuscaloosa, AL.
220. Zeng,K., Zeng, X.Z., and Jin, Z. P. 1992 A thermodynamic calculation of the Ni-Nb phase diagram. *Journal of Alloys and Compounds*.

## CURICULUM VITAE

### Viața și activitatea științifică a autorului

Tiberius Rusan născut în anul 1968, în comuna Periam, județul Timiș, Banat-România.

Absolvent al Universității Aurel Vlaicu din Arad, în 1995, și Licențiat al Universității Politehnice din Timișoara în 1995.

În anul 1995 ca proaspăt Licențiat câștigă prin concurs poziția de cercetător științific la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale din Timișoara, în cadrul *Laboratorului de analiza încercarea și examinarea marterialelor*, unde alături de oameni de știință, cercetători și ingineri cu o temeinică pregătire în domeniul Știința Materialelor și Tehnologie își începe modesta activitate de novice în ale cercetării științifice în acest domeniu.

În anul 1996 este creditat cu încredere de către Domnul Profesor universitar Dr.-Ing. Voicu SAFTA și este acceptat ca student la doctorat sub directa îndrumare științifică a domniei sale.

Fiind fascinat de domeniul Știința materialelor, este încurajat să-și completeze studiile cu nivelul de Master în specialitatea Materiale Noi și Tehnologii Avansate la catedra de Știința Materialelor și Tehnologie a Politehnicii din Timișoara unde în anul 1998 susține Teza de Dizertație „*Transformările de fază în stare solidă ce se produc în ZIT-ul oțelurilor termorezistente aliate de tipul Cr-Mo-V solificate la temperaturi înalte*”

Timp în care își continuă munca de cercetător științific la institut până la sfârșitul anului 2000 când după susținerea tuturor examenelor și referatelor de cercetare își întrerupe programul de doctorat și emigrează în Canada.

După o perioadă de acomodare în luna Mai 2001 obține o poziție de *Laboratory Asistant Researcher* în domeniul cercetării private la compania TSL unde desfășoară o activitate de cercetare în domeniul superaliajelor, cu aplicații în industria energetică și aerospațială.

Din anul 2002 redobândește numele vechi al strămoșilor lui pierdut în 1867, actualul nume al autorului devine Tiberius Rusan de Priamus.

Din anul 2004 își schimbă locul de muncă și semnează un contract de confidențialitate cu noua companie, pe poziția de *Materials/Metallurgical Engineering Researcher* în grupul de cercetare dezvoltare al acesteia.

De pe această poziție conform contractului nu are dreptul de a publica în literatura științifică articole care fac referire la activitatea muncii sale de cercetare curente.

În primăvara anului 2005 primește creditul și posibilitatea să folosească toate facilitățile de laborator de la *McMaster University* și a institutului de cercetare *Brockhouse Institue for Materials Research* ambele din Hamilton, pentru a-și

desfășura și continua cercetările pentru doctorat, cu dreptul publicării rezultatelor în literatura științifică.

În vara anului 2005 revine în țară unde depune cererea de continuare a tezei de doctorat.

În perioada 1995-2000 a fost coautor la optsprezece contracte de cercetare în cadrul institutului unde a activat ca cercetător științific.

În aceeași perioadă a publicat cu titlul de coautor treisprezece articole la diverse conferințe și simpozioane științifice de specialitate.

În 1997 face parte din grupul de membrii fondatori ai asociației de cercetare multidisciplinară din Banat Timișoara pe zona de vest a țării.

#### **Afiliat la organizații profesionale:**

Membru ASR (Asociația Sudură din România) din anul 1995

Membru ASM (American Society of Materials, Cliveland USA) din anul 2000

Membru MRS (Materials Research Society, Boston USA) din anul 2002

Membru MSC (Microscopical Society of Canada) Mc Master University, Hamilton din anul 2005.

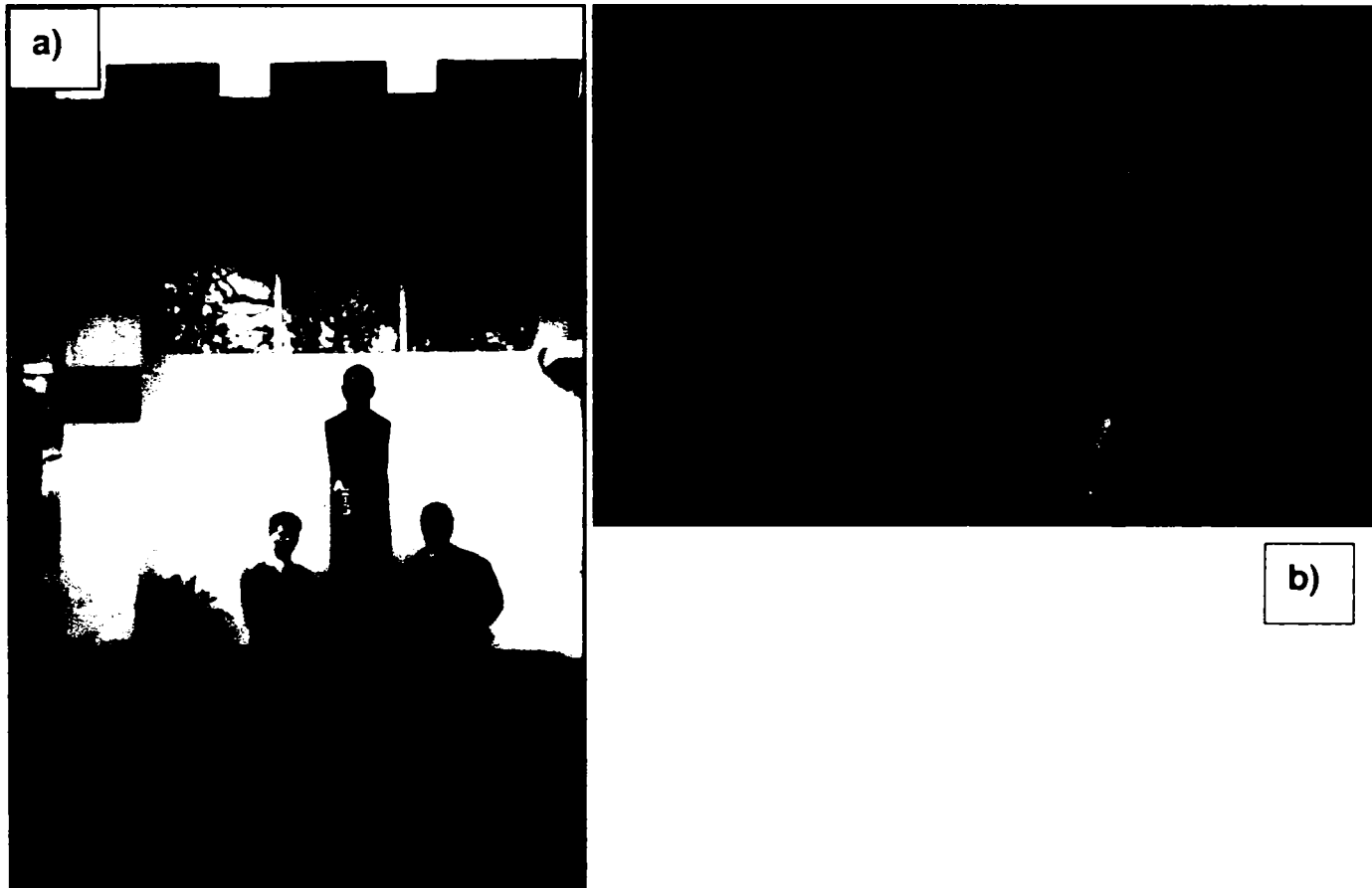
#### **Activități sociale**

Autorul împreună cu soția sa Marcela-Elena desfășoară activități de filantropie iar împreună cu un grup de alte familii de români de la Toronto desfășoară activități de promovarea a culturii și identității etnice românești. În aceeași măsură participă la promovarea muzicii sacre Bizantine din primele secole ale creștinismului prin intermediul corului „*Agni Parthene*” din Toronto înființat la inițiativa inimosului om Nicolae Gavriliu de la Bacău cu soția sa Mariana.

#### **Publicații ale autorului ce conțin rezultate cu referire la subiectul tezei:**

- (1) RUSAN Tiberius, SAFTA Voicu Fenomenele de Licuație in ZIT-ul simulat artificial pe o soluție solida terțiară superaliată cu baza Ni-Cr-Co. Rev. Sudura Nr.3/2006 Timișoara.
- (2) RUSAN Tiberius, SAFTA Voicu Efectul Tratatamentelor termice post sudare asupra proprietăților ZIT-ului pe soluțiile solide superaliate terțiar cu baza Ni-Cr-Co. Rev. Sudura Nr.4/2006 Timișoara.
- (3) RUSAN Tiberius, SAFTA Voicu Disoluția și Cinetica reacțiilor de precipitare a particulelor de fază ce se produc in ZIT la sudarea superalajelor terțiare cu baza Ni-Cr-Co ca urmare a tratamentelor termice post sudare. Rev. Sudura Nr.5/2006 Timișoara.

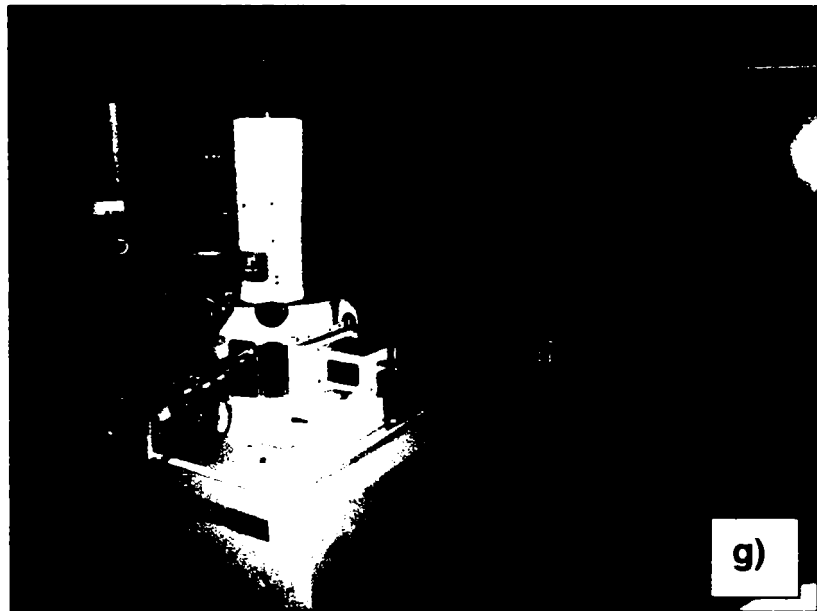
- (4) MLADENOVICH P., RUSAN de Priamus Tiberius, Study of the Metallurgical Weldability on Ni-Cr-Co base superalloy used in hot section area of aircraft engines, 2002, TSL internal report.
- (5) MLADENOVICH P., RUSAN de Priamus Tiberius, Study of the Repaire Weldability of comercial Ni-Cr-Co base superalloys using versatile varestrein test, 2003, TSL internal report.
- (6) MLADENOVICH P., RUSAN de Priamus Tiberius, Effect of composition, microstructure and heat tratments on the repair weldability of the Ni-Cr-Co base superalloys, 2004, TSL internal report.



- a) La ISIM Timișoara în ziua de 9 decembrie al anului 1999 dezvelirea bustului Academician Traian Sălăgean, Profesorul Voicu SAFTA cu doi doctoranzi, la dreapta sa autorul Tiberius RUSAN cercetător științific și Michael Goderth expert TÜV.
- b) Universitatea „Politehnica” din Timișoara în cabinetul domnului Profesor ziua de Luni la 20 iunie al anului 2005.



Autorul Tiberius RUSAN ca *Laboratory Asistant Researcher* la Technical Services Laboratory Ltd. **c)** și **d)** în laboratorul de analiza termică, **e)** alături de Prof. Dr. Peter MLADENOVICH Român de pe valea Timocului, a cărui asistent am fost în perioada 2001 - 2004



Autorul Tiberius RUSAN în timpul cercetărilor desfășurate în laboratoarele de microscopie electronică, **f)** în cursul anilor 2004-2005 la *McMaster University* pe microscopul Cambridge și **g)** la *Brockhouse Institute for Materials Research* în cursul anului 2005 până în prezent pe microscopul de înaltă rezoluție din ultima generație *JEOL JSM-7000F* ambele instituții din Hamilton Ontario Canada.