* DORIN LELEA *
DORIN.LELEA@UPT.RO
LOCAL: 22.12.2025 15:14
20.01.2025 20:28 - 20.01.2028 20:28
UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN TIMISOARA
Angajat UPT
20110420940401bd89332de2924a2697

Obținerea, caracterizarea aliajelor metalice amorfe pe bază de Cu-Ni-Sn-P-(Ga) și dezvoltarea aplicațiilor acestora utilizând procedee specifice fabricației aditive hibride

Teză destinată obţinerii
titlului ştiinţific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica Timişoara
în domeniul Ingineria Materialelor
de către

Ing. Sebastian AMBRUȘ

Preşedintele comisiei:	prof.univ.dr.ing. Ion-Dragoș UȚU
Conducător ştiinţific:	prof.univ.dr.ing. Viorel-Aurel ȘERBAN
Referenţi ştiinţifici:	prof.univ.dr.ing. Ioan VIDA SIMITI
	prof.univ.dr.ing. Mircea Horia ȚIEREAN
	prof.univ.dr.ing. Ion MITELEA

Ziua susţinerii tezei: 12.12.2025

BUPT

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

1. Automatică
2. Chimie
3. Energetică
4. Inginerie Chimică
5. Inginerie Civilă
6. Inginerie Electrică
7. Inginerie Electronică și Telecomunicații
8. Inginerie Industrială
9. Inginerie mecanică
10. Știința Calculatoarelor
11. Știința și Ingineria Materialelor
12. Ingineria Sistemelor
13. Inginerie Energetică
14. Calculatoare și Tehnologia Informației
15. Ingineria Materialelor
16. Inginerie și Management
17. Arhitectură
18. Inginerie Civilă și Instalații
19. Inginerie Electronică, Telecomunicații și Tehnologii Informaționale

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2021

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300223 Timișoara, Bd. Vasile Pârvan 2B
Tel./fax 0256 404677
e-mail: editura@upt.ro

BUPT

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației din cadrul Facultății de Mecanică, Universitatea Politehnica Timișoara.

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului de doctorat prof.univ.dr.ing. Viorel-Aurel Șerban pentru că mi-a oferit îndrumare pe tot parcursul studiilor, pentru răbdarea și sprijinul oferit în vederea atingerii obiectivelor propuse.

Doresc să îmi exprim recunoștința față de comisia de îndrumare, în special conf.dr.ing. Cosmin Codrean pentru sfaturile și ajutorul oferit privind cercetările științifice.

Mulțumiri speciale conf.dr.ing. Dragoș Buzdugan și ș.l.dr.ing. Roxana Muntean pentru ajutorul lor constant, discuțiile constructive, spijinul moral, sfaturile și prietenia lor.

De asemenea, doresc să mulțumesc colegilor ing. Traian Bena și Mihai Brîndușoiu pentru tot ajutorul oferit privind partea experimentală.

În cele din urmă, dar nu în ultimul rând, sunt extrem de recunoscător părinților mei pentru tot sprijinul lor, pentru încrederea acordată și pentru că m-au încurajat să fac pași importanți în viața mea.

Timișoara, Decembrie, 2025 ing. Sebastian AMBRUȘ

BUPT

AMBRUȘ, Sebastian

Obținerea, caracterizarea aliajelor metalice amorfe pe bază de Cu-Ni-Sn-P-(Ga) și dezvoltarea aplicațiilor acestora utilizând procedee specifice fabricației aditive hibride

Cuvinte cheie

Aliaje metalice amorfe, materiale nanoporoase, fabricare aditivă hibridă, caracterizare structurală, aplicații de structuri amorfe și nanoporoase

Rezumat

Impresionantul progres tehnologic din ultimii ani are ca sursă importantă de dezvoltare materialele și tehnologii noi. Cunoscute și sub numele de materiale avansate ori materiale neconvenționale, ele se caracterizează prin proprietăți specifice excepționale. Se pot aminti aici materiale compozite, materiale inteligente (aliaje cu memoria formei), biomateriale, metale amorfe, materiale nanostructurate, materiale avansate cu proprietăți electrice, optice, magnetice etc. Metalele și aliajele metalice cu structură amorfă reprezintă o categorie de materiale noi, recent descoperită (în jurul anilor 60 ai secolului trecut). În afară de proprietățile specifice deosebite ele prezintă și o asociere de proprietăți nemaiîntâlnite la materialele similare a căror structură este cristalină.
Scopul acestei teze a fost obținerea unui nou aliaj amorf Cu-Ni-Sn-P prin alierea suplimentară cu Ga sub formă de benzi, roduri și discuri care ulterior să constituie suportul obținerii de materiale nanoporoase, compozite, piese realizate prin diverse tehnologii și procedee aferente, conducând astfel la extinderea aplicațiilor acestor aliaje. Cercetările experimentale s-au axat pe obținerea sub diferite forme și structuri integrate în sisteme "compozite" a aliajelor amorfe Cu-Sn-Ni-P-Ga, caracterizarea lor din punct de vedere structural, fizic, mecanic, chimic, cât și utilizarea lor la realizarea unor componente, supuse unor solicitări complexe, produse prin metode specifice fabricației aditive hibride.

BUPT

CUPRINS

1.INTRODUCERE 7
2. STADIUL ACTUAL 10
2.1 Aliaje metalice amorfe 10
2.1.1 Capacitatea de amorfizare 10
2.1.2 Metode și procedee de obținere 14
2.1.3 Proprietățile aliajelor metalice amorfe 20
2.1.4 Aplicații 24
2.2 Structuri nanoporoase 30
2.2.1 Materiale nanoporoase obținute prin dealierea aliajelor metalice amorfe 32
2.3 Fabricarea aditivă hibridă 34
2.3.1 Definire și concepte 34
2.3.2 Clasificarea proceselor și tehnicilor de fabricare aditivă hibridă 38
2.3.3 Metode de fabricare aditivă 48
2.4 Aliaje neferoase pe bază de Cu-Ni-Sn 52
2.4.1 Aliaje cristaline din familia Cu-Ni-Sn 52
2.4.2 Aliaje metalice amorfe pe bază de Cu-Ni-Sn-(P) 55
2.4.3 Aliajele metalice amorfe pe bază de Cu dealiate 58
3. SCOP, OBIECTIVE, PROGRAM EXPERIMENTAL 60
4. ECHIPAMENTE ȘI METODOLOGIA PENTRU EXPERIMENTE ȘI TESTARE 62
4.1 Echipamente pentru programul experimental 62
4.1.1 Echipamente și metodologia pentru elaborarea aliajelor primare 62
4.1.2 Instalația și metodologia pentru elaborarea aliajelor metalice amorfe sub formă de benzi, roduri, discuri 65
4.1.3 Echipament și metodologia pentru măcinarea benzilor metalice 68
4.1.4 Echipament și metodologia pentru obținerea compozitului polimeric 69
4.1.5 Echipament și metodologia pentru extrudarea filamentelor 70
4.1.6 Echipament și metodologia pentru fabricarea aditivă 71
4.1.7 Echipament și metodologia pentru termoformare 72
4.1.8 Metodologia pentru dealierea benzilor amorfe 73
4.2 Echipamente și aparatură pentru caracterizarea structurală și determinarea proprietăților mecanice și chimice 74
4.2.1 Analiza de difracție cu raze X 74
4.2.2 Analiza termică simultană 75
4.2.3 Microscopia electronică de scanare 77
4.2.4 Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie 77
4.2.5 Microdurimetru Vickers 78
4.2.6 Nanoindentor 78
4.2.7 Instalația de încercare la tracțiune 79
4.2.8 Instalația pentru încercarea la compresiune 80
4.2.9 Echipament pentru încercarea la uzare 80
4.2.10 Echipament pentru determinarea coroziunii 82
5. EXPERIMENTĂRI ȘI REZULTATE 83
5.1 Alegerea domeniului compozițional 83
5.2 Obținerea aliajelor metalice amorfe 84
5.2.1. Elaborarea sub forme de benzi, roduri, discuri 84
5.2.2. Caracterizarea structurală 88
5.2.3 Concluzii 92
5.3 Obținerea aliajelor nanoporoase 95

BUPT

5.3.1 Dealierea benzilor, rodurilor si discurilor metalice amorfe 95
5.3.2 Caracterizarea structurală 96
5.3.3. Concluzii 103
5.4 Obținerea particulelor și benzilor scurte 103
5.4.1 Măcinarea benzilor amorfe 103
5.4.2 Caracterizarea structurală a benzilor metalice măcinate 104
5.5 Realizarea compozitului prin metoda compo-casting 107
5.5.1 Optimizarea parametrilor 107
5.5.2 Fabricarea compozitului 110
5.6 Obținerea filamentelor prin extrudarea materialului compozit 111
5.7 Realizarea pieselor prin fabricare aditivă și termoformare 118
5.8 Încercări mecanice 121
5.8.1 Duritatea 121
5.8.2 Nanoindentarea 121
5.8.3 Încercarea de tracțiune și compresiune 130
5.8.4 Concluzii 137
5.9 Încercarea la coroziune 138
6. APLICAȚII 141
6.1 Aplicații ale benzilor metalice amorfe 141
6.2 Aplicații ale materialelor nanoporoase 142
6.2.1 Aplicații ale benzilor dealiate total ca senzori de respirație 142
6.2.2 Aplicații ale benzilor metalice dealiate ca supercapacitori 145
6.2.3 Aplicații ale rodurilor și discului dealiate local 147
6.3 Aplicații ale compozitului 149
7. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PROPRII 152
BIBLIOGRAFIE 157

BUPT

1.INTRODUCERE

Aspecte generale și motivația

Impresionantul progres tehnologic din ultimii ani are ca sursă importantă de dezvoltare materialele și tehnologii noi. Cunoscute și sub numele de materiale avansate ori materiale neconvenționale, ele se caracterizează prin proprietăți specifice excepționale. Se pot aminti aici materiale compozite, materiale inteligente (aliaje cu memoria formei), biomateriale, metale amorfe, materiale nanostructurate, materiale avansate cu proprietăți electrice, optice, magnetice etc.

Metalele și aliajele metalice cu structură amorfă reprezintă o categorie de materiale noi, recent descoperită (în jurul anilor 60 ai secolului trecut). În afară de proprietățile specifice deosebite ele prezintă și o asociere de proprietăți nemaiîntâlnite la materialele similare a căror structură este cristalină.

Aliajele metalice amorfe, denumite și sticle metalice în cazul particular al obținerii prin răcirea ultrarapidă a topiturii, au suscitat un interes tot mai mare în ultimele decenii, atât din perspectivă științifică, cât și în ceea ce privește potențialul lor aplicativ. Proprietățile deosebite ale acestor materiale au stat la baza extinderii domeniilor de utilizare, favorizând dezvoltarea unor aplicații variate și inovatoare. În funcție de compoziția lor chimică le întâlnim în întrebuințări ce necesită proprietăți de exploatare dintre cele mai diverse: de la componente în micro mecanică de precizie (care trebuie sa aibă valori ridicate de rezistență mecanică, ductilitate, rezistență la coroziune, rezistență la uzare, la vibrații), la componente electronice (ce implică proprietăți magnetice și electrice specifice) ori componentele aerospațiale (care trebuie să reziste la temperaturi și presiuni extreme), sisteme de securitate, aplicații medicale chiar și industria echipamentelor sportive (de la crosele de golf până la rachetele de tenis).

În acest sens utilizarea sticlelor metalice la fabricarea componentelor din compozitele cu matrice polimerică ranforsate cu particule sau benzi a reprezentat o nouă direcție de succes în vederea îmbunatățirii comportamentului acestora în diferitele aplicații în care sunt utilizate.

Chiar dacă extinderea formelor sub care se pot obține structurile amorfe a înregistrat un salt spectaculos de la benzi și fire, la rod-uri și „bulk-uri”, limitările dimensionale datorate procedeelor de elaborare reprezintă în continuare un

BUPT

impediment major în diversificarea utilizărilor acestor materiale în domenii unde proprietățile lor ar contribui la îmbunătățirea relevantă a caracteristicilor produsului. Lucrarea de față are ca scop lărgirea spectrului aplicativ al acestor aliaje metalice amorfe apelându-se la variate modalități de fabricare care aparțin conceptului de fabricare aditivă hibridă (Hybrid Additive Manufacturing).

Fabricarea aditivă hibridă reprezintă de fapt o dezvoltare a metodelor de fabricare aditivă (Additive Manufacturing).

Fabricarea aditivă, întâlnită frecvent sub denumirea de imprimare 3D („Printing 3D"), are ca principiu de realizare a unui obiect construcția strat cu strat pornind direct de la un model CAD. Aceste tehnici permit crearea de geometrii complexe fără pierderi de material. Aspectele negative privind rugozitatea suprafeței, tensiunile reziduale și proprietățile mecanice mai scăzute afectează performanțele acestei metode.

Fabricarea aditivă hibridă a materialelor constă în introducerea pe ciclul de fabricație a metodelor convenționale de fabricație combinându-le cu tehnicile de fabricare aditivă în vederea îmbunătățirii și calității produselor de complexitate ridicate și cu performanțe superioare.

Cercetările din lucrarea de față s-au axat pe familia de aliaje neferoase Cu-Sn-Ni-P.

Noi tehnologii din domeniile informaticii și electronicii, precum și cele din industria auto, aeronautică și industria aerospațială au relevat rolul și importanța noilor familii de aliaje neferoase. Dintre aliajele de cupru solicitate în aceste domenii cel mai performant este aliajul de înaltă rezistență și elasticitate Cu-Be. Limitările datorate toxicității și costurilor ridicate a condus la dezvoltarea unor noi familii cu proprietăți apropiate dintre care se detașează familia de aliaje Cu-Ni-Sn. Cel mai reprezentativ aliaj Cu–15Ni–8Sn are proprietăți elastice excepționale, rezistență mecanică și duritate foarte bună, rezistență la uzare și la coroziune.

La anumite compoziții chimice și procedee tehnologice de elaborare aceste aliaje prezintă o capacitate ridicată de formare de structuri amorfe (GFA - Glass Forming Ability).

Astfel, sticlele metalice pe bază de Cu–Ni-Sn–P pot fi obținute relativ ușor sub diverse forme, precum fire, benzi sau chiar produse masive cu grosimi de 1–3 mm, prin turnarea topiturii în matrițe corespunzătoare. Urmare a proprietăților sale deosebite în stare amorfă (conductivitate electrică și termică excelente, rezistență

BUPT

mecanică, rezistență la coroziune și uzare ridicate etc.), ele se pot folosi cu succes pe scară largă în industria aerospațială, industria electronică și mecanică.

Extinderea domeniilor de aplicare a aliajelor Cu-Ni-Sn-P este dependentă de dezvoltarea de noi soluții tehnologice și procedee de fabricare -în strînsă corelare cu optimizarea compoziției chimice -care să conducă la obținerea stării amorfe și/sau la conservarea ei într-o serie de aplicații specifice.

BUPT

2. STADIUL ACTUAL

2.1 Aliaje metalice amorfe

Structurile dezordonate, în special cele amorfe, prezintă în continuare un potențial excepțional de dezvoltare în special în cel al aplicațiilor în noile domenii de vârf ale industriei. Deși din punct de vedere al producerii ele au ajuns deja la a 3-a generație, iar unele dezvoltări ale acestora, ca de exemplu ca structuri nanoporoase dealiate, și-au găsit aplicații în domeniul microelectronici, senzoristică etc. se consideră că există încă un uriaș potențial tehnologic nevalorificat odată cu implementarea unor noi tehnologii de fabricație.

Un aliaj amorf reprezintă, în general, din punct de vedere structural, un material monofazic (structură amorfă 100%). Aliajele metalice amorfe, care sunt caracterizate printr-o lipsă a aranjamentului atomic pe distanțe mari, prezintă o limită de elasticitate ridicată, rezistență mecanică excelentă, termoplasticitate ridicată și bună rezistență la coroziune. După descoperirea aliajelor amorfe, acum mai bine de 60 de ani, interesul pentru astfel de materiale a crescut simțitor, chiar dacă dimensiunile geometrice obținute, limitate de conservarea structurii amorfe, au reprezentat un impediment.[1], [2], [3], [4]

În ultimii ani, prin dezvoltarea unor noi tehnologii, un număr mare de compoziții metalice pe bază de Zr, Mg, La, Ti, Fe, Cu și Ni au putut fi realizate sub formă de aliaje amorfe masive (BMG – Bulk Metallic Glasses) cu dimensiuni ce pot ajunge la grosimi de câțiva centimetri.[2], [5]

Aliajele metalice amorfe obținute prin răcirea ultrarapidă a topiturilor sunt denumite sticle metalice. Prin această solidificare rapidă, atomii din structură sunt blocați în configurația lor din starea lichidă și se evită astfel formarea unui aranjament ordonat în spațiu. Totuși, pe distanțe interatomice mici, se poate observa o anumită dispunere ordonată a atomilor. În ultimii ani, aceste aliaje au cunoscut o extindere semnificativă a utilizării în multiple sectoare industriale, printre care se numără industria aerospațială, industria auto, precum și domeniile ingineriei electrice și electronice.[6]

2.1.1 Capacitatea de amorfizare

Una dintre cele mai mari provocări în obținerea aliajelor amorfe masive este determinată de capacitatea acestora de a forma o structură amorfă, o proprietate cunoscută sub denumirea de capacitate de amorfizare (glass forming ability, GFA) [7].

BUPT

Această capacitate este esențială pentru dezvoltarea de materiale metalice cu proprietăți funcționale îmbunătățite, iar o înțelegere aprofundată a mecanismelor implicate în formarea structurii amorfe reprezintă un pas fundamental în progresul acestui domeniu. Capacitatea de amorfizare desemnează ușurința cu care un lichid metalic poate fi răcit într-un mod care împiedică nucleerea și creșterea fazelor cristaline. Aceasta este influențată în mod decisiv de compoziția chimică a aliajului, precum și de metodele și condițiile tehnologice aplicate în procesul de solidificare. [8].

În contextul devitrifierii, capacitatea de amorfizare a unui sistem poate fi evaluată fie prin intermediul vitezei critice de răcire (Rc), fie prin dimensiunea maximă a probei amorfe obținute (Dmax). O valoare mai redusă a vitezei critice de răcire sau un diametru maxim mai mare al eșantionului amorf reflectă o capacitate superioară de formare a fazei amorfe. Cu toate acestea, determinarea experimentală precisă a vitezei de răcire este dificil de realizat, iar valoarea dimensiunii maxime obținute este influențată semnificativ de tehnologia de elaborare utilizată [9].

Studiile anterioare s-au concentrat în principal asupra identificării factorilor structurali și termodinamici care influențează formarea fazei amorfe în condiții de răcire rapidă. Cu toate acestea, influențele de ordin cinetic ale procesului au fost în mare parte neglijate. În plus, criteriile propuse în literatura de specialitate sunt adesea dificil de aplicat în practică, ceea ce limitează eficiența lor ca instrumente predictive pentru selecția compozițiilor chimice optime în vederea obținerii structurii amorfe.

Ulterior, analiza capacității de amorfizare a diverselor aliaje a fost extinsă prin luarea în considerare a unor parametri cinetici, precum rata de nucleație, viteza de creștere a cristalelor și dinamica transformărilor de fază. Aceste abordări au condus la progrese semnificative în înțelegerea mecanismelor fizice implicate în formarea aliajelor amorfe masive. Printre aspectele studiate se numără procesele de cristalizare, influența elementelor de aliere, comportamentul reologic al topiturii (în special vâscozitatea acesteia), precum și mecanismele de formare a structurii amorfe la scară macro- și microscopică. [10], [11].

Pe baza temperaturilor caracteristice și a altor proprietăți fizice ale aliajelor amorfe, au fost propuși o serie de parametri suplimentari pentru evaluarea capacității de amorfizare. Un exemplu notabil este temperatura redusă de tranziție vitroasă, Trg (definită ca raportul dintre temperatura de tranziție vitroasă, Tg, și temperatura de topire, Tl, introdusă de Turnbull). Cu toate acestea, este important de subliniat că acest parametru a fost inițial conceput pentru sisteme monoatomice, ceea ce îi reduce

BUPT

relevanța în cazul aliajelor multicomponent. Într-o abordare ulterioară, cercetările realizate de Lu au evidențiat că raportul invers, Tl/Tg, prezintă o corelație mai fidelă cu capacitatea de amorfizare în cazul sistemelor multicomponent, oferind astfel un criteriu mai adecvat pentru evaluarea potențialului de formare a sticlei metalice. [12], [13]

Unul dintre criteriile frecvent utilizate pentru evaluarea capacității de amorfizare este cel propus de Inoue, care a formulat un set de reguli empirice menite să favorizeze formarea aliajelor amorfe masive. Aceste patru reguli – ce includ existența a cel puțin trei componente, diferențe semnificative între razele atomice ale elementelor constituente, entalpia de amestec negativă și o structură complexă a rețelei atomice – contribuie la identificarea compozițiilor cu un potențial ridicat de formare a fazei amorfe. Aplicarea acestor criterii oferă un cadru util pentru proiectarea și selecția aliajelor cu o bună capacitate de formare a sticlei metalice: [14]

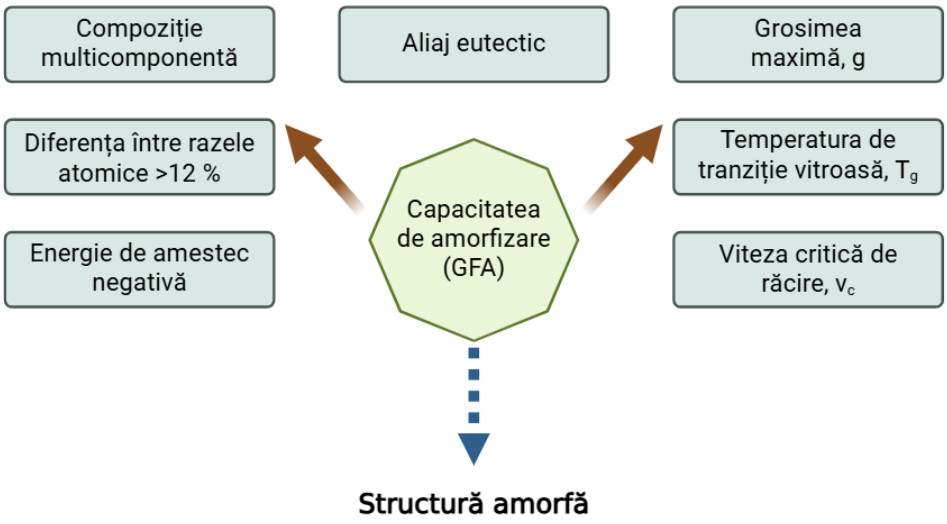


Fig. 2.1. Parametrii care influențează capacitatea de amorfizare

- Compoziție multicomponentă: Aliajul trebuie să conțină cel puțin trei elemente. Creșterea numărului de componente favorizează formarea structurii amorfe.

BUPT

- Diferențe mari de dimensiune atomică: Elementele componente ale aliajului trebuie să prezinte diferențe semnificative de dimensiune atomică, de aproximativ 12%, pentru a descuraja formarea ordinii cristaline.
- Energie de amestec negativă: Principalele elemente ale aliajului trebuie să aibă o energie de amestec negativă, ceea ce stabilizează starea amorfă.
- Comportament eutectic: Aliajul ar trebui să prezinte un punct eutectic, favorizând astfel solidificarea rapidă fără cristalizare.

Pentru a se forma o structură amorfă, este necesar ca energia liberă a acesteia să fie mai mică decât cea a fazei cristaline. Această scădere a energiei libere poate fi realizată fie prin creșterea entropiei de fuziune, fie prin reducerea entalpiei de fuziune. Entropia de fuziune poate fi crescută prin includerea unui număr mai mare de elemente în compoziția aliajului. Un al doilea criteriu esențial în formarea structurii amorfe se referă la aspectele topologice. În acest sens, elementele componente ale aliajelor amorfe masive trebuie să prezinte diferențe semnificative în ceea ce privește dimensiunile atomice, aspect care contribuie la frustrarea ordonării cristaline și favorizează stabilizarea stării amorfe. [14]

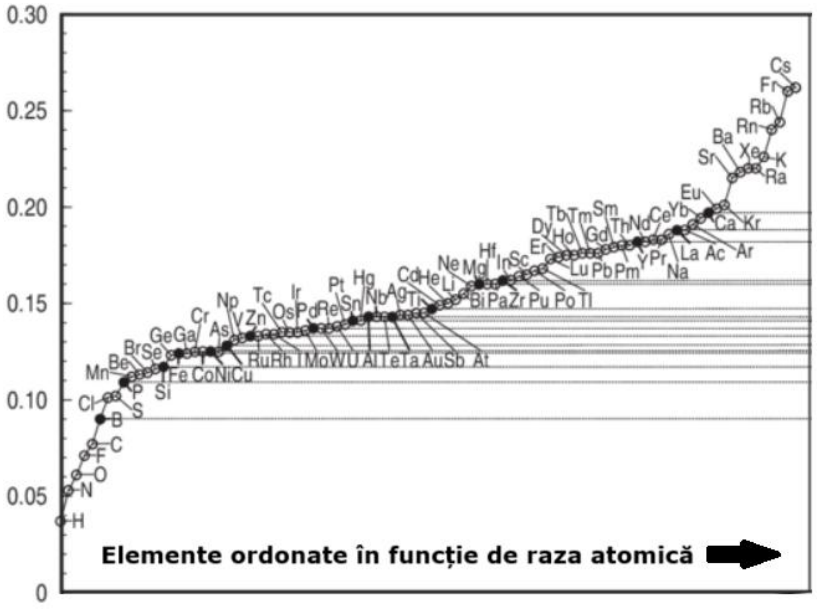


Fig. 2.2. Razele atomice ale principalelor elemente utilizate în obținerea sticlelor metalice masive

BUPT

Diferențele semnificative dintre dimensiunile atomice ale elementelor constituente, corelate cu entalpia negativă de amestec, favorizează formarea unor clustere ordonate de scurtă rază. Această organizare locală conduce la o densitate crescută de atomi distribuiți aleator în lichidul subrăcit, ceea ce are drept consecință o energie interfacială mai mare la frontiera lichid–solid și o reducere a difuziei atomice. Acești factori contribuie în mod esențial la inhibarea cristalizării și la stabilizarea structurii amorfe.

Un alt parametru important în evaluarea capacității de formare a fazei amorfe este reprezentat de diametrul maxim al probelor amorfe care pot fi obținute prin solidificare. În condițiile în care probe cu diametre variabile sunt răcite plecând de la aceeași temperatură de topire, rata de răcire în zona centrală scade odată cu creșterea dimensiunii probei. Prin urmare, aliajele care pot forma structuri amorfe la diametre mari indică o capacitate ridicată de formare a sticlei metalice. Aceasta reflectă posibilitatea obținerii fazei amorfe chiar și la viteze de răcire relativ scăzute, ceea ce permite elaborarea de eșantioane de dimensiuni semnificative.

2.1.2 Metode și procedee de obținere

Schema clasică a itinerariului tehnologic pentru obținerea produselor cu structură amorfă din topituri (sticle metalice) este ilustrată în figura 2.3.

BUPT

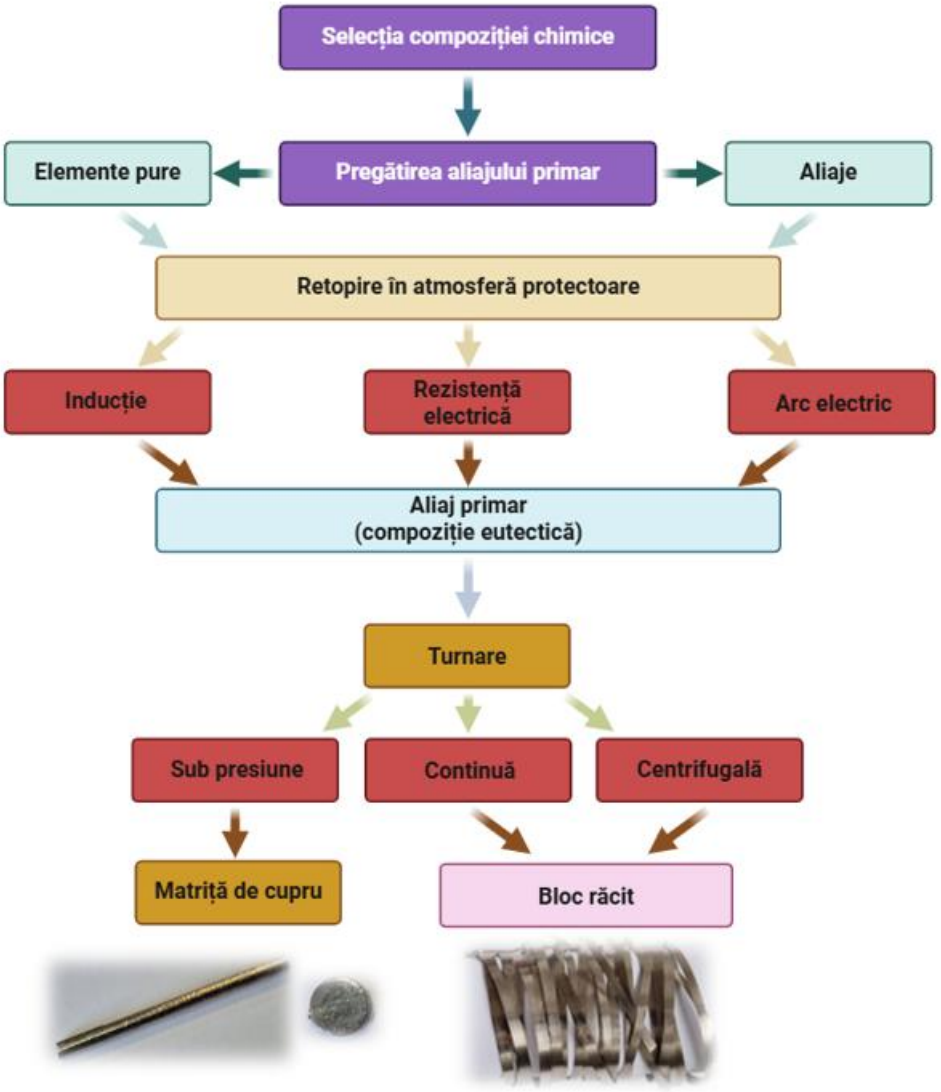


Fig. 2.3. Reprezentare schematică a itinerarului tehnologic de elaborare a produselor din aliaje amorfe, cu evidențierea principalelor procedee de topire și turnare

Aliajele metalice amorfe pot fi obținute printr-o gamă largă de metode și procedee tehnologice. Printre cele mai utilizate se numără alierea mecanică, solidificarea rapidă din topitură, iradierea, implantarea de ioni, prelucrarea cu laser, depunerea prin metode PVD și CVD, depunerea electrolitică, pulverizarea termică, precum și aplicarea unor presiuni ridicate. Indiferent de metoda utilizată, scopul comun constă în

BUPT

creșterea energiei libere a sistemului (prin creșterea temperaturii, a presiunii sau prin introducerea energiei mecanice), urmată de răcirea rapidă a materialului pentru conservarea fazei metastabile sau utilizarea acestei stări ca etapă intermediară în obținerea microstructurii și proprietăților dorite.

Producerea aliajelor metalice prin solidificare din fază lichidă, utilizând metode desfășurate în regim continuu, a cunoscut progrese semnificative în ultimele decenii. Aceste tehnici permit obținerea unor produse cu proprietăți omogene, dimensiuni controlate și geometrii adaptate cerințelor aplicațiilor industriale. Deși vitezele de răcire caracteristice acestor metode (în jur de 10^4-10^6 $K \cdot s^{-1}$) sunt mai scăzute comparativ cu cele din procesarea convențională cu răcire ultrarapidă, ele sunt adesea suficiente pentru obținerea fazei amorfe în cazul multor sisteme de aliaje.

Un aspect critic în elaborarea fibrelor sau benzilor amorfe în regim continuu este stabilizarea jetului lichid înainte de solidificare. Aliajele care pot fi trase cu ușurință din topitură prezintă, în general, o vâscozitate ridicată și o tensiune superficială scăzută, caracteristici care contribuie la menținerea coerenței jetului metalic. În schimb, aliajele cu vâscozitate redusă și tensiune superficială mare tind să genereze instabilități în jet, favorizând fragmentarea acestuia în picături și împiedicând astfel formarea continuă a produsului amorf.

Procedeul Melt-spinning

Procedeul Melt-spinning este o metodă utilizată pentru solidificarea rapidă a anumitor aliaje, în principal pentru a obține benzi metalice amorfe sau așa-numitele "sticle metalice", care nu pot fi fabricate folosind procese convenționale de turnare continuă. În funcție de condițiile de centrifugare, se pot obține structuri amorfe datorate vitezelor de răcire extrem de ridicate. În acest proces, mai întâi un aliaj este topit în interiorul unui creuzet și apoi cu ajutorul unui gaz inert, topitura este evacuată printr-o duză situată în partea inferioară a creuzetului direct pe rola de răcire, fabricată din cupru sau aliaje de cupru, unde se solidifică instantaneu (figura 2.4).

BUPT

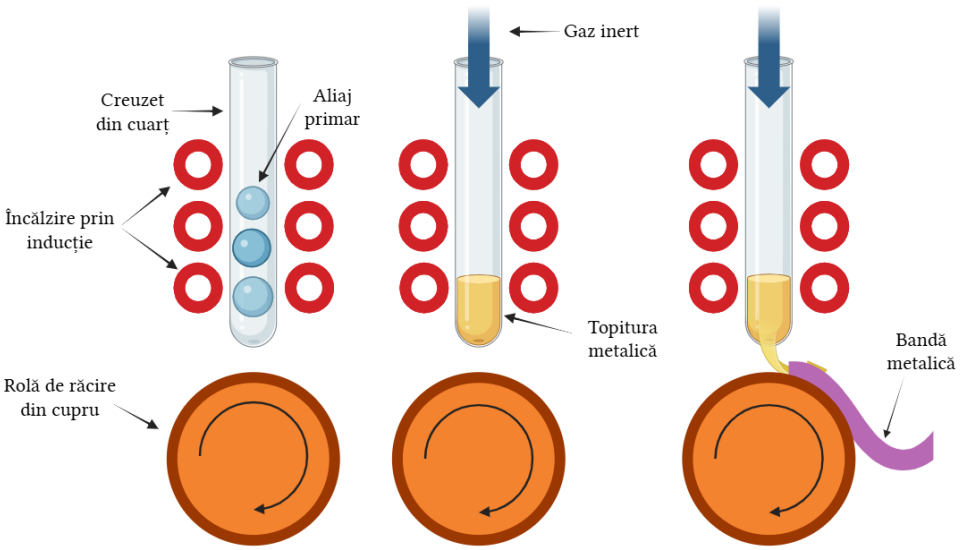


Fig. 2.4. Demonstrație grafică a etapelor parcurse în cadrul procedeului Melt Spinning[15]

Acest procedeu este unul extrem de complex în care viteza de rotație a rolei de răcire, presiunea de evacuare a topiturii, distanța duză-rolă de răcire și temperatura de topire sunt cei mai importanți parametri. Cu toate acestea, există și alți parametri care pot afecta structura și calitatea suprafeței finale, precum geometria duzei, rugozitatea suprafeței roții, dacă procesul este efectuat în aer sau în vid și chiar tipul de gaz utilizat pentru evacuarea topiturii.[15]

Metoda de solidificare între două role

În această metodă, ilustrată în figura 2.5, jetul de topitură este forțat să treacă între două role aflate în rotație. La contactul cu suprafața rolelor, topitura este răcită rapid, ceea ce conduce la formarea unei benzi cu grosime uniformă.

BUPT

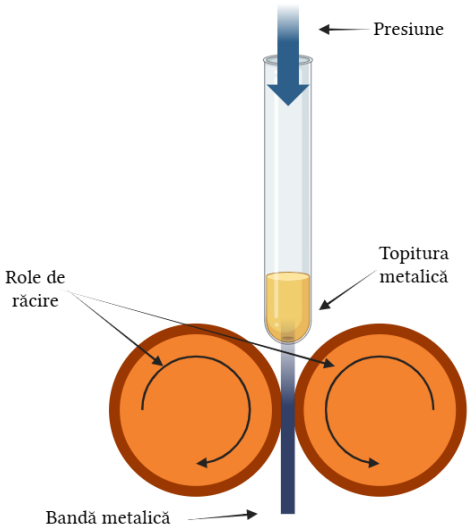


Fig. 2.5. Schema de principiu a metodei de solidificare între două role

O condiție esențială pentru obținerea cu succes a benzilor metalice amorfe prin metode de solidificare rapidă este sincronizarea vitezei de ieșire a jetului lichid din orificiul creuzetului cu viteza de solidificare. Pentru elaborarea benzilor cu dimensiuni foarte reduse, se utilizează role de răcire presate între ele, ceea ce asigură un contact termic eficient. Suprafețele acestor role trebuie să prezinte o duritate ridicată și să fie rectificate cu precizie înaltă, pentru a permite formarea unor benzi cu grosimi uniforme și constante.

Timpul de contact al topiturii cu suprafața de răcire este extrem de scurt, iar ulterior banda metalică continuă procesul de răcire în aer, prin radiație și convecție. Pe parcursul acestei metode de solidificare rapidă, banda poate suferi deformări atât în timpul solidificării, cât și în etapa de răcire ulterioară, ca urmare a solicitărilor mecanice de compresiune. Aceste tensiuni interne pot conduce, în unele cazuri, la apariția de fisuri pe suprafața benzii.

.

Metoda planar flow casting

Obținerea aliajelor amorfe la scară industrială este posibilă doar prin utilizarea procedeelor continue de răcire rapidă (figura 2.6.). În cadrul acestor tehnologii, aliajul primar, inițial cu structură cristalină și compoziție chimică optimizată pentru amorfizare, este topit prin inducție într-un creuzet realizat din cuarț. Topitura astfel

BUPT

obținută este apoi forțată să treacă prin fanta unei duze de ejectare, depunându-se pe suprafața unui cilindru aflat în rotație.

Contactul direct al jetului lichid cu suprafața rece a cilindrului în mișcare determină solidificarea ultrarapidă a aliajului, favorizând formarea structurii amorfe sub formă de bandă metalică subțire.

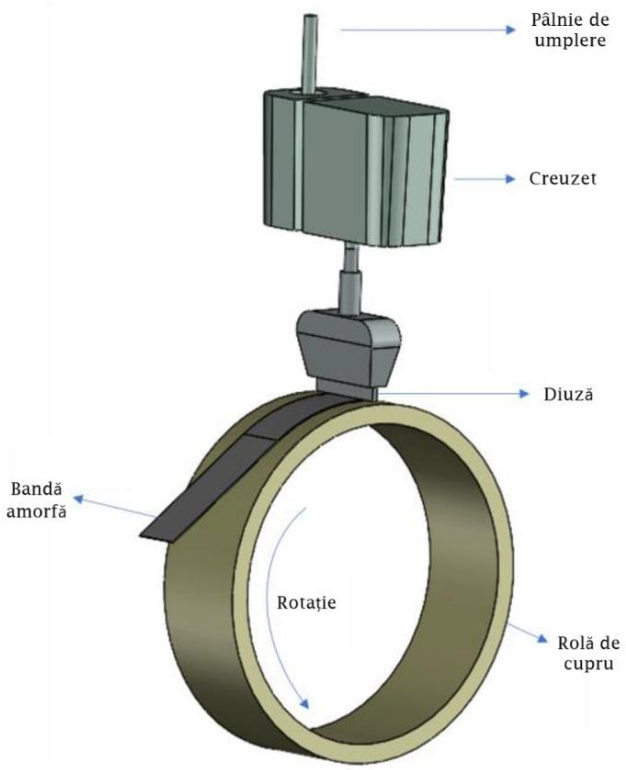


Fig. 2.6. Schema de principiu a metodei planar flow casting[16]

În această metodă, duza de ejectare este poziționată la o distanță foarte mică față de suprafața de răcire — de obicei sub un milimetru — ceea ce permite constrângerea mecanică eficientă a băii metalice și contribuie la reducerea perturbațiilor în timpul solidificării. Răcirea ultrarapidă a topiturii pe suprafața unui cilindru aflat în mișcare de rotație permite atingerea unor performanțe tehnologice remarcabile. Prin această tehnică pot fi obținute benzi metalice amorfe cu lățimi mari (între 20 și 100 mm), în condiții de randament ridicat și stabilitate.

BUPT

2.1.3 Proprietățile aliajelor metalice amorfe

Aliajele metalice amorfe se disting printr-un set de proprietăți mecanice excepționale, dificil de regăsit în alte clase de materiale. Absența structurii cristaline conduce la o rezistență mecanică ridicată, o magnetizare ușoară, o atenuare redusă a undelor acustice, precum și la o rezistivitate electrică crescută. De asemenea, omogenitatea structurală, asociată cu o compoziție chimică optimă, conferă acestor materiale o rezistență remarcabilă la coroziune. În contrast cu aliajele cristaline, unde solubilitatea elementelor este strict limitată, sticlele metalice permit o solubilitate aproape nelimitată a componentelor chimice. Această caracteristică stă la baza unor comportamente electronice atipice la temperaturi joase, specifice acestor materiale și greu de reprodus în alte sisteme.

Prezența legăturilor interatomice de natură metalică în structura acestor aliaje conferă proprietăți distincte față de sticlele nemetalice, printre care se numără ductilitatea și rezistența ridicată la rupere, fără manifestarea comportamentului fragil caracteristic materialelor casante. Datorită acestor caracteristici deosebite, aliajele amorfe masive au găsit aplicabilitate într-un spectru larg de domenii industriale și tehnologice.

Proprietăți mecanice

Proprietățile mecanice ale materialelor reprezintă un criteriu fundamental în selecția și proiectarea acestora pentru aplicații inginerești, influențând în mod direct performanța și fiabilitatea componentelor. Materialele metalice convenționale, caracterizate printr-o structură cristalină, își datorează comportamentul mecanic în principal prezenței dislocațiilor, densității acestora, precum și mobilității lor în rețea. Dislocațiile constituie defecte liniare care facilitează deformarea plastică, dar totodată limitează rezistența mecanică reală, aceasta fiind semnificativ inferioară valorii teoretice estimată pentru rețeaua cristalină ideală. În contrast, aliajele amorfe masive (Bulk Metallic Glasses – BMGs), datorită structurii lor dezordonate la scară atomică și, implicit, absenței dislocațiilor, prezintă o rezistență mecanică remarcabil de ridicată. Această clasă de materiale este caracterizată printr-o rezistență la curgere ce depășește frecvent 1 GPa, atât în cazul formelor subțiri (benzi) cât și al probelor masive, conferindu-le un potențial deosebit pentru aplicații structurale avansate. [17], [18]

BUPT

Deformarea plastică este concentrată în benzi de forfecare puternic localizate, similară oarecum cu deformarea plastică caracteristică materialelor metalice cu structură cristalină. În cazul aliajelor cu structură cristalină există anumite restricții impuse alunecării în cristale, aceste restricții lipsind in cazul aliajelor metalice amorfe [17].

Aliajele amorfe masive prezintă, în general, o performanță superioară în ceea ce privește rezistența la oboseală față de aliajele cristaline, atunci când sunt supuse solicitărilor ciclice de amplitudine ridicată. Totuși, această performanță devine inferioară în cazul sarcinilor ciclice cu amplitudine scăzută. În absența concentratorilor de tensiune, aceste materiale pot rezista la aproximativ 600 de cicluri până la apariția ruperii, în condițiile unor solicitări ciclice cu amplitudinea variind între 0 și 0,99·σf (unde σf desemnează limita de rezistență la rupere). În aceleași condiții de încărcare, oțelurile cu proprietăți mecanice similare cedează mult mai devreme, uneori după doar câteva cicluri.[17].

Diferențele de comportament la oboseală pot fi explicate prin caracterul predominant elastic al sticlelor metalice, care permit deformări elastice până în proximitatea limitei de rupere. Această particularitate face dificilă apariția deformării plastice locale, fenomen esențial pentru inițierea fisurilor de oboseală.

Modulul de elasticitate Young al aliajelor metalice amorfe este, în general, cu 20–40% mai mic comparativ cu același material aflat în stare cristalină. Această reducere se datorează structurii dezordonate a stării amorfe, care determină o rezistență mai scăzută la forfecare interatomică și influențează negativ rigiditatea rețelei atomice.

Proprietăți magnetice

Proprietățile magnetice au un rol esențial în contextul aplicațiilor din industria electrică și electronică. Studiile experimentale efectuate asupra aliajelor amorfe masive și a benzilor amorfe au evidențiat diferențe reduse între comportamentele magnetice ale acestora, în special în ceea ce privește proprietățile influențate de relaxarea structurală, cum ar fi magnetostricțiunea și câmpul coercitiv.

Deși structura amorfă este definită prin absența ordonării periodice la nivel atomic, aceasta nu împiedică formarea unei ordonări magnetice, în cadrul căreia momentele magnetice se pot alinia aproximativ paralel. Ca urmare, materialul poate

BUPT

prezenta o magnetizare spontană intensă, ce poate fi indusă de câmpuri magnetice de intensitate foarte redusă, de ordinul câtorva A/m.

Proprietățile magnetice ale aliajelor amorfe — atât cele intrinseci (precum momentul magnetic de saturație *Ms*, temperatura Curie *Tc*, magnetostricțiunea λ), cât și cele extrinseci (câmpul coercitiv *Hc*, raportul *Mr/Ms*, permeabilitatea magnetică μ și pierderile magnetice *W* în funcție de frecvență) — pot fi modificate semnificativ prin adaosuri controlate de elemente de aliere, în funcție de raza atomică și configurația electronică a acestora.

Numeroase studii au vizat optimizarea compoziției aliajelor amorfe în vederea obținerii unei magnetizări de saturație comparabile cu cea a aliajelor cristaline convenționale, menținând totodată avantajele caracteristice materialelor amorfe, precum câmpul coercitiv scăzut, pierderile reduse prin histerezis și permeabilitatea magnetică ridicată.[18]

Proprietăți electrice

Aliajele metalice amorfe prezintă o rezistivitate electrică ridicată la temperaturi obișnuite, însă la temperaturi foarte scăzute acestea pot trece în starea de supraconductivitate. Tranziția către starea supraconductoare este bine definită și are loc într-un interval foarte restrâns, de aproximativ 0,1 K.

Rezistivitatea electrică a aliajelor amorfe se caracterizează prin două aspecte principale: o valoare relativ ridicată, în jurul a 10^{-4} Ω·cm, și un coeficient de temperatură al rezistivității redus la temperatura camerei, care poate varia ca semn în funcție de compoziția aliajului. Structura dezordonată a acestor materiale determină o rezistivitate electrică aproape dublă față de cea a aliajelor cristaline corespunzătoare.

Comportamentul rezistivității în funcție de temperatură și compoziție în aliajele amorfe este similar cu cel observat în aliajele lichide, putând fi explicat pe baza teoriei lui Ziman, care a fost inițial dezvoltată pentru metalele lichide.[19]

Proprietăți chimice

Structura amorfă și omogenitatea chimică ridicată a sticlelor metalice favorizează formarea spontană a unui film pasiv continuu și stabil, conferindu-le o rezistență excepțională la coroziune. În contrast cu materialele cristaline, în care procesele de coroziune sunt adesea inițiate la nivelul defectelor structurale (precum

BUPT

limitele de grăunte, dislocațiile sau zonele de segregare a impurităților), aliajele metalice amorfe sunt lipsite de astfel de imperfecțiuni, ceea ce le conferă o stabilitate chimică superioară în medii corozive.[17]

În mod particular, aliajele amorfe pe bază de fier, care conțin peste 8% crom, manifestă o rezistență la coroziune remarcabilă, superioară chiar oțelurilor inoxidabile austenitice de tip Cr-Ni. Această performanță este amplificată de prezența unor metaloizi, precum fosforul (P) sau carbonul (C), care, deși au o solubilitate limitată în rețelele cristaline, pot fi încorporați în cantități semnificative în rețeaua amorfă, contribuind astfel la creșterea stabilității chimice globale a aliajului. Structura monofazică de tip soluție solidă omogenă caracteristică acestor materiale permite formarea unui film de pasivare uniform și dens, cu condiția ca în compoziția sticlei metalice să fie incluse elemente pasivante precum Al, Cr, Ti sau Zr. În plus, filmele de pasivare formate pe suprafața aliajelor amorfe prezintă o concentrație mai mare de element protector (de exemplu, crom) comparativ cu cele formate pe aliaje cristaline cu compoziții chimice similare, ceea ce explică performanțele lor superioare în medii agresive.[17]

Determinarea comportamentului la coroziune al acestor aliaje este esențială în vederea utilizării lor în aplicații expuse la factori de mediu severi, cum ar fi temperaturi ridicate, atmosfere oxidante sau medii acide și saline. Rezistența lor ridicată la coroziune devine deosebit de relevantă în aplicații biomedicale, decorative sau oriunde aspectul și integritatea suprafeței sunt critice. Datorită omogenității chimice și absenței microstructurii, aliajele metalice amorfe demonstrează un comportament superior comparativ cu materialele cristaline în ceea ce privește rezistența la coroziune, aspect confirmat prin teste electrochimice specializate.[17]

Proprietăți termice

Densitatea aliajelor metalice amorfe, pentru aliajele cu componenți metalici, precum și cele ce conțin componenți nemetalici este cu 1-2 % mai redusă decât a aliajelor cu structură cristalină. Această modificare mică de volum ce însoțește transformarea sticlă-material cristalin în sistemele metalice este în contrast cu modificarea mare de volum (~10%) la tranziția sticlă-cristal în aliajele metalice. În sistemele metalice modificarea de volum este mică chiar și în procesul de cristalizare a topiturii (4%)

BUPT

poate fi redusă la ~1% la tranziția vitroasă (transformarea topiturii în sticlă) datorită contracțiilor termice accentuate în lichidul subrăcit în comparație cu faza cristalină.

Proprietățile termice specifice acestor tipuri de aliaje sunt legate de structura lor cu împachetare atomică compactă ce le deosebește de sticlele nemetalice cu structură necompactă.

Determinarea proprietăților termice ale aliajelor amorfe oferă informații valoroase privind procesul de relaxare structurală. Coeficientul de dilatare termică (CDT) a fost măsurat pentru diferite stări ale materialului: starea complet amorfă, starea amorfă relaxată structural, starea de lichid subrăcit, precum și pentru starea cristalină.

Determinarea coeficientului de dilatare termică (CDT) se realizează, în mod obișnuit, prin intermediul metodei dilatometrice, recunoscută pentru precizia și reproductibilitatea rezultatelor obținute. În funcție de disponibilitatea echipamentelor și de caracteristicile specifice ale probei analizate, pot fi aplicate și alte tehnici complementare de evaluare a acestui parametru.[17]

2.1.4 Aplicații

Datorită proprietăților remarcabile enunțate în capitolul precedent și procesabilitatea facilă în regiunea de lichid subrăcit — aliajele amorfe prezintă un potențial semnificativ de utilizare în aplicații structurale diverse.

În continuare se face o prezentare foarte succintă a unor aplicații semnificative.

a) Materiale compozite cu matrice sau element de ranforsare din aliaje metalice amorfe

Un domeniu larg de utilizare al aliajelor metalice amorfe îl constituie folosirea acestora în componența materialelor compozite fie ca matrice, fie ca element de ranforsare (fibre, benzi, pulberi). În figura 2.7 sunt prezentate două materiale compozite cu matrice amorfă și materialul de ranforsare sub formă de fibre.

BUPT

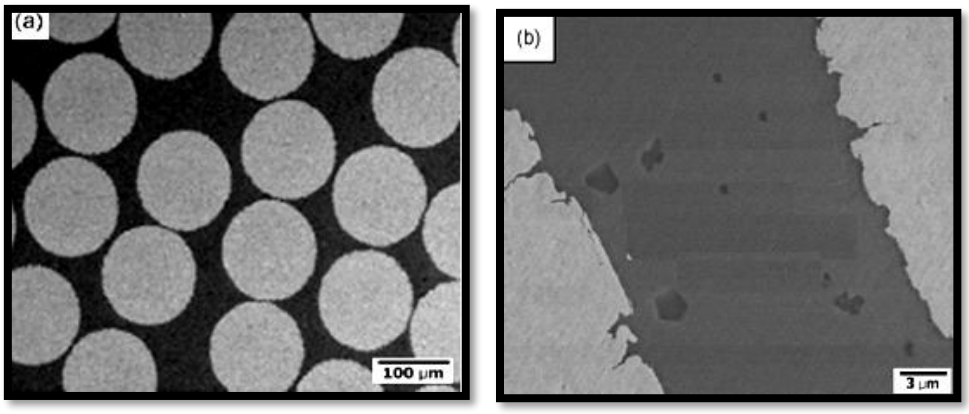


Fig. 2.7. Matrice amorfă cu insertie de fibre (a,b)

În figura 2.8 este reprezentată schematic structura unui material compozit armat cu particule amorfe (FeCo) și matrice de Aluminiu (Al 6061).

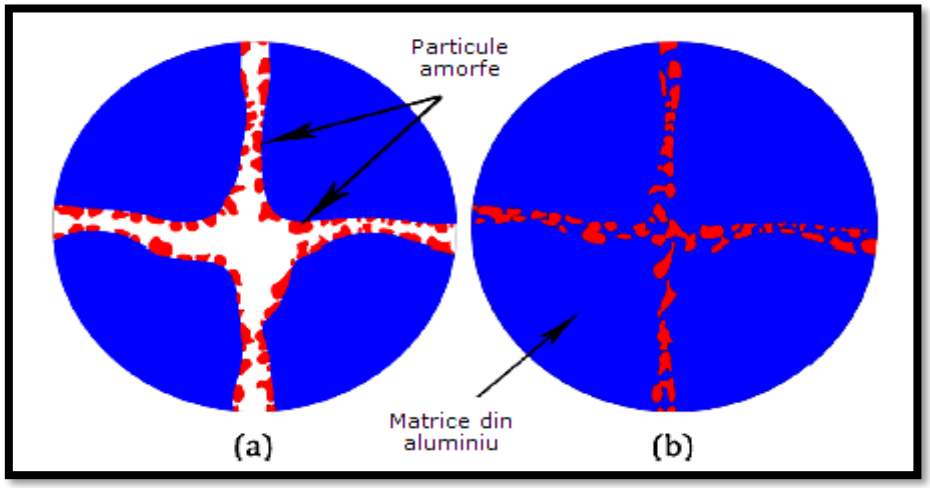


Fig. 2.8. Reprezentarea schematică a particulelor folosite:
a) înainte de sinterizare b) după sinterizare

Aceste materiale compozite armate cu particule din aliaje cu structură amorfă și matrice din aluminiu pot fi folosite la diverse ansamble sau subansamble ușoare cu rezistență ridicată. Un avantaj major îl reprezintă utilizarea aliajelor amorfe ca fibre durificatoare. Forma de bandă este mai potrivită deoarece permite și o ranforsare transfersală prin modul de orientare, în timp ce fibrele cresc rezistența mecanică doar

BUPT

în direcție longitudinală. Acestea pot fi folosite la piese ce lucrează la presiuni ridicate sau la curgerea fluidelor. Pot fi folosite și la ranforsarea betonului mărind rezistența mecanică la rupere de aproximativ 3 ori.

Un interes deosebit îl constituie folosirea benzilor amorfe la obținerea curelelor de transmisie și armarea anvelopelor pentru autovehicule. În vederea utilizării aliajelor amorfe ca materiale de inserție, trebuie luat în considerare faptul că materialele compozite au comportament imprevizibil. Calitatea materialelor compozite este dependentă în mare măsură de modul de fabricare și de calitatea interfeței dintre matrice și materialul de ranforsare.

b) Micro-componente din construcția senzorilor și debitmetrelor

Senzorii de presiune utilizați în sistemele de injecție au ca scop principal reducerea consumului de carburant și a emisiilor poluante ale autovehiculelor. Dacă în cazul oțelului inoxidabil SUS 630, limita de curgere este de aproximativ 1200 MPa, iar modulul Young este de circa 200 Gpa, pentru aliajele amorfe pe bază de cupru, precum sistemele Cu-Zr și Cu-Zr-Al, limita de curgere poate atinge valori semnificativ mai ridicate, de obicei în intervalul 1300–1700 MPa.

Această rezistență mecanică superioară, combinată cu o duritate mare și o rezistență bună la coroziune, conferă aliajelor amorfe pe bază de cupru un potențial ridicat pentru aplicații ce necesită durabilitate și rezistență excepțională. Astfel, aliajele amorfe masive pe bază de Cu sunt foarte potrivite pentru fabricarea senzorilor de presiune cu sensibilitate crescută.

c) Articole sportive

Datorită proprietăților mecanice remarcabile, aliajele amorfe masive pe bază de zirconiu (Zr) au fost utilizate în fabricarea unor echipamente sportive și industriale variate, cum ar fi crosele de golf, rachetele de tenis, bâte de baseball și softball, schiuri și snowboarduri, componente pentru biciclete, echipamente de pescuit, precum și în aplicații marine[20].

Aliajele amorfe masive sunt, în general, fabricate sub formă de roduri sau plăci. În figura 2.9 sunt ilustrate crosele de golf realizate din aliaje amorfe masive pe bază de zirconiu.[21]

BUPT



Fig. 2.9. Crosele de golf confecționate din aliaje amorfe masive pe bază de zirconiu

În vederea obținerii unui produs de dimensiuni controlate dintr-un aliaj amorf pe bază de zirconiu, a fost dezvoltată și implementată o metodă de turnare de tip „mold-clamp". Această tehnică a permis fabricarea unei plăci cu dimensiunile de 250 × 220 × 3 mm dintr-un aliaj cu compoziția chimică $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$[20].

Comparativ cu aliajele pe bază de titan, aliajele amorfe masive au demonstrat performanțe superioare în aplicații dinamice, cum ar fi transferul de energie la impact. Astfel, în cazul materialelor amorfe masive, mingea a parcurs o distanță totală de 225 m, în timp ce pentru aliajele de titan această distanță a fost de doar 213 m. Aceste diferențe se explică prin proprietățile mecanice superioare ale aliajelor amorfe: de exemplu, deformația elastică specifică este de cel puțin două ori mai mare comparativ cu cea a aliajelor cristaline, iar modulul de elasticitate poate fi de până la patru ori mai ridicat.

Astfel, în cazul aliajelor amorfe masive, aproximativ 99% din energia de impact generată de capul crosei este transmisă mingii, spre deosebire de doar 70% în cazul aliajelor pe bază de titan[14]. Compania Liquidmetal Technologies denumește această eficiență ridicată în transferul energiei „transfer pur de energie". Valorificând aceste proprietăți, compania a dezvoltat o gamă de produse sportive performante, incluzând bâte de baseball, rachete de tenis și alte echipamente sportive. De exemplu, rachetele de tenis HEAD Radical Liquidmetal (figura 2.10) oferă un control îmbunătățit și reduc semnificativ vibrațiile resimțite în timpul jocului.

BUPT



Fig. 2.10. Rachetă de tenis confecționată din aliaje amorfe [21]

d) Micro-componente mecanice de precizie ridicată

Aliajele amorfe masive reprezintă materiale ideale pentru realizarea componentelor cu geometrii reduse, datorită omogenității lor remarcabile, menținută chiar și la scară nanometrică, ca urmare a absenței structurii cristaline. Această caracteristică structurală conferă acestor materiale proprietăți deosebite, care le recomandă în mod special pentru aplicații din domeniul microcomponentelor [14].

Un avantaj major al acestor aliaje constă în capacitatea de obținere directă a formei finale a piesei, fără a fi necesare etape suplimentare de prelucrare mecanică, ceea ce reduce semnificativ costurile și timpul de fabricație. Mai mult, aliajele amorfe masive prezintă o excelentă capacitate de umplere a matrițelor, fapt ce permite realizarea unor piese de dimensiuni extrem de mici și cu detalii fine, într-o manieră reproductibilă.

Un exemplu relevant în acest sens îl reprezintă roțile dințate solare, care sunt în mod tradițional fabricate prin asamblarea a cinci componente distincte, fiecare fiind prelucrată individual. Prin utilizarea aliajelor amorfe masive, este posibilă obținerea acestor componente într-o singură etapă de turnare, simplificând considerabil procesul de fabricație și crescând precizia dimensională a piesei finite.

BUPT

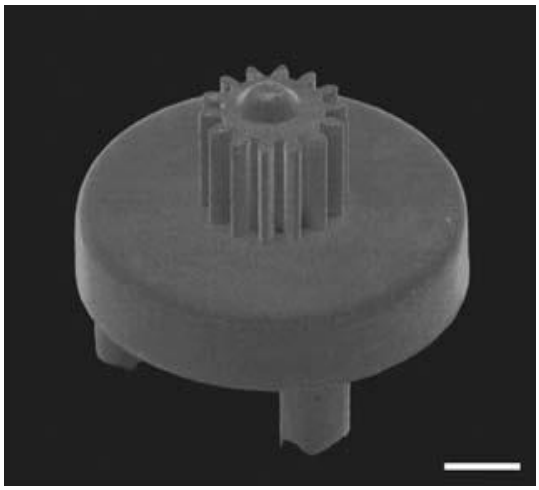


Fig. 2.11. Suprafața exterioară a roții dințate solare, realizată din aliaj amorf masiv $Ni_{53}Nb_{20}Zr_8Ti_{10}Co_6Cu_3$ a fost obținută prin turnare în matriță, iar topirea aliajului s-a efectuat prin arc electric [22]

Roata dințată solară realizată din aliaj amorf masiv $Ni_{53}Nb_{20}Zr_8Ti_{10}Co_6Cu_3$ este prezentată în figura 2.11. Aceasta este compusă dintr-o micro-roată, o placă de transport și trei pini. Diametrul exterior al roții dințate este de 0,65 mm, având 14 dinți și un modul de 0,04. Micro-roata este montată pe o placă transportoare cu diametrul de 1,7 mm, iar în partea inferioară a plăcii sunt poziționați trei pini, fiecare având diametrul de 0,30 mm și lungimea de 0,45 mm.

Micromotoarele sunt utilizate într-o varietate de domenii inginerești, iar dezvoltarea tehnologică a condus la o nevoie constantă de miniaturizare a componentelor. Astfel, dimensiunile minime ale motoarelor au scăzut de la 12 mm în 1985, la 7 mm în anul 2000, ajungând la 2,4 mm în 2005. În general, microcomponentele cu geometrii complexe sunt fabricate prin tehnici precum litografia, microprelucrarea sau gravarea chimică și ionică [8].

În figura 2.12 a sunt prezentate imagini ale roților dințate fabricate din aliaje amorfe masive pe bază de nichel, după 2500 de ore de încercări de durabilitate (echivalentul a 1,875 miliarde de rotații). În contrast, figura 2.12 b ilustrează roțile dințate fabricate din oțel carbon, după doar 8 ore de utilizare (echivalentul a 6 milioane de rotații). Roțile din oțel carbon prezintă deteriorări semnificative ale dinților, chiar și după un timp scurt de funcționare. În schimb, roțile confecționate din

BUPT

aliaje amorfe masive mențin integritatea dinților în condiții foarte bune, chiar și după 2500 de ore de funcționare continuă[14].

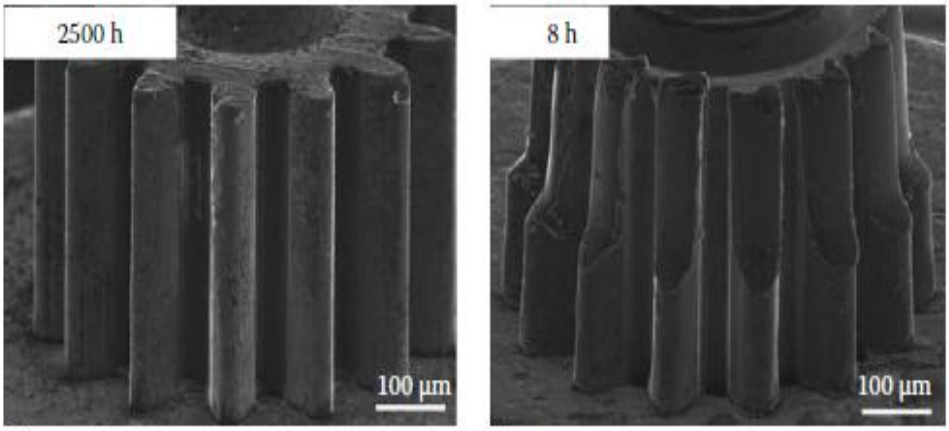


Fig. 2.12. Imagini obținute cu microscopul optic în regim de baleaj pentru: a) roțile dințate fabricate din aliaje amorfe masive, după 2500 de ore de utilizare; b) roțile dințate fabricate din oțel carbon, după 8 ore de utilizare [14]

2.2 Structuri nanoporoase

Structurile nanoporoase reprezintă o clasă distinctă de materiale caracterizate printr-o rețea tridimensională de pori a căror dimensiune se situează, în general, sub 100 nm. Aceste structuri se disting printr-o suprafață specifică extrem de ridicată, o porozitate accentuată și o distribuție controlată a dimensiunilor porilor, ceea ce le conferă proprietăți fizico-chimice unice. Materialele nanoporoase pot fi sintetizate dintr-o gamă variată de substanțe, inclusiv metale (de exemplu, aurul și aluminiul poros), silicați (precum silicea mezoporoasă), polimeri și materiale hibride metal-organice

Structurile nanoporoase pot fi clasificate în funcție de dimensiunea porilor în microporoase (sub 2 nm), mezoporoase (2–50 nm) și macroporoase (>50 nm). În funcție de compoziție, acestea se împart în materiale anorganice (cum ar fi silicea și metalele), organice (polimeri) și hibride. Metodele de sinteză pot include procese chimice umede (sol-gel, auto-asamblare), tehnici electrochimice (de exemplu, anodizarea aluminiului pentru obținerea oxidului de aluminiu poros), metode fizice (depunere cu fascicul de electroni sau ionizare) și tehnici de replicare pe bază de șabloane.

BUPT

Una dintre cele mai relevante exemple pentru fabricarea structurilor nanoporoase este anodizarea controlată a aluminiului, care permite obținerea unei rețele ordonate de pori cilindrici, dispuși hexagonal. Această metodă este extrem de versatilă și permite controlul fin al parametrilor precum diametrul porilor, adâncimea și distribuția lor spațială.

Datorită raportului ridicat suprafață/volum și porozității mari, materialele nanoporoase prezintă caracteristici favorabile pentru aplicații în domenii precum stocarea și livrarea controlată a medicamentelor, separări moleculare, senzori chimici, cataliză, ingineria țesuturilor și, nu în ultimul rând, dispozitive micro- și nano-electromecanice (MEMS/NEMS).

De exemplu, silicea mezoporoasă este studiată intens pentru aplicații în medicina personalizată, datorită capacității sale de a încărca și elibera controlat medicamentele. În domeniul catalizei, rețelele nanoporoase asigură un transport eficient al reactanților către situsurile active, contribuind la îmbunătățirea randamentului proceselor chimice.

În același timp, aluminiul anodizat poros este utilizat pe scară largă ca șablon pentru sinteza nanostructurilor, datorită arhitecturii sale bine definite. Aceste structuri pot fi funcționalizate chimic pentru aplicații în microfluidică sau ca substraturi pentru creșterea celulară, în contextul ingineriei tisulare.

În ciuda progreselor semnificative, cercetarea în domeniul structurilor nanoporoase se confruntă cu o serie de provocări. Printre acestea se numără dificultatea obținerii unor structuri perfect ordonate pe arii mari, limitările în ceea ce privește scalabilitatea proceselor de fabricație și stabilitatea termică sau chimică a materialelor în anumite medii de utilizare.

O direcție emergentă este integrarea materialelor nanoporoase cu alte nanomateriale (de exemplu, nanoparticule metalice sau grafen) pentru a crea sisteme funcționale avansate, capabile să răspundă la stimuli externi. De asemenea, există un interes crescând pentru dezvoltarea de metode de sinteză ecologice, cu impact redus asupra mediului, în conformitate cu principiile chimiei verzi.

În concluzie, structurile nanoporoase reprezintă o platformă promițătoare pentru dezvoltarea de soluții inovatoare în numeroase domenii tehnologice și biomedicale. Capacitatea de a controla arhitectura la scară nanometrică deschide oportunități semnificative în proiectarea materialelor cu funcționalitate adaptivă și performanță superioară. [23], [24], [25]

BUPT

2.2.1 Materiale nanoporoase obținute prin dealierea aliajelor metalice amorfe

Procesul de dealiere este o reacție electrochimică în care elementele chimice mai puțin nobile dintr-un aliaj sunt îndepărtate sau dizolvate prin utilizarea unei soluții de acid oxidant. Prin acest proces de dizolvare se obține un material nanoporos. Această structură nanoporoasă constă în mare parte din elemente nobile și nu prezintă rezistență mecanică. Procesul de dealiere se referă la îndepărtarea selectivă a unuia sau mai multor elemente mai puțin nobile dintr-un aliaj prin mecanismul de coroziune. Din acest motiv, procesul de dezaliere este considerat a fi o metodă distructivă din domeniul electrochimic. Până în prezent, acest proces a fost utilizat pentru a produce structuri poroase metalice, cum ar fi Au, Ag, Pt, Cu și alte aliaje și soluții solide și sticle metalice [26], [27], [28], [29], [30], [31]. Pentru a asigura formarea unei structuri poroase continue, cantitatea elementului/elementelor nobile ar trebui să fie cuprinsă între 20–45 at% [32], [33]. Alți parametri importanți, care joacă un rol crucial în timpul procesului de dealiere includ potențialul critic de coroziune, compoziția aliajului, pH-ul și, de asemenea, temperatura electrolitului[34].

Principalele avantaje ale precursorilor amorfi în comparație cu sistemele de aliaje cristaline includ faptul că posedă compoziție omogenă și fază monolitică [35], au fost produse mii de sticle metalice, care asigură precursori multipli de dealiere [9] și, de asemenea, majoritatea aliajelor amorfe conțin mai mult de trei metale diferite în compoziția lor, ceea ce permite formarea aliajelor nanoporoase cu elemente multiple [36]. În timpul procesului de dealiere a aliajelor amorfe, nu există limite de granulație și structură cristalină care să ofere centre active pentru procesul de dealiere. Prin urmare, poate apărea o modificare a mecanismului de dezaliere care oferă acces la morfologii și proprietăți avansate ale materialelor finale.

În ceea ce privește mecanismul de formare a metalelor poroase atunci când se utilizează precursori amorfi, în literatura de specialitate sunt prezentate diverse detalii, inclusiv coeficienții de difuzie ai elementelor care formează așa numitele structurile ligamentare (figura 2.13) [37], [38].

BUPT

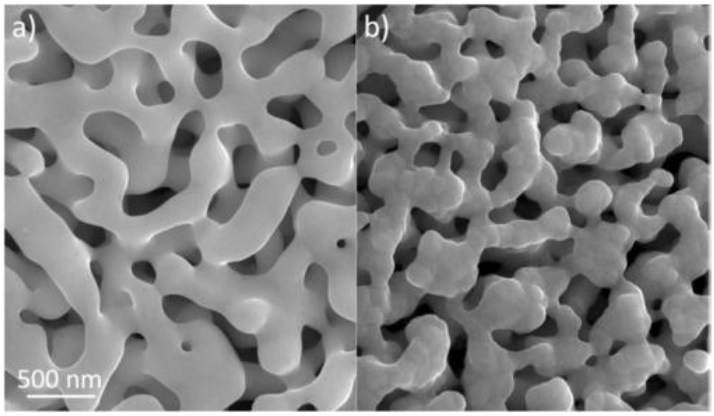


Fig. 2.13. Imagine de aproape a ligamentelor și porilor obținută prin dealierea a) aliajului cristalin Au31Cu41Zn12.8Mn15.2 și b) aliajului amorf Au40Cu28Ag7Pd5Si20[39]

Deși majoritatea studiilor arată că datorită dizolvării selective a aliajelor amorfe structura poroasă rezultată este nanocristalină, există și suficiente exemple în literatura de specialitate care relevă conservarea structurii amorfe după procesul de dealiare a sticlelor metalice obținute [40], [41].

Conform lui Rizzi et al. [38], s-a reușit obținerea de Au nanoporos prin dealierea electrochimică a $Au_{40}Cu_{28}Ag_7Pd_5Si_{20}$. Condițiile adecvate de potențial și temperatură de dealiere au fost stabilite din curbele de polarizare, iar dealierea a fost efectuată la potențialul critic de 1,05 V în trei electroliți diferiți: 1M HNO_3, 1M $HClO_4$ și 1M H_2SO_4. Materialul rezultat după 6 ore de dealiere a fost constituit din ligamente din Au pur și pori. Morfologia a fost determinată de SEM: ligamente de aproximativ 100 nm au fost observate și dimensiunea lor apare puțin mai mare (130 nm) atunci când se utilizează HNO_3 (figura 2.14).

BUPT

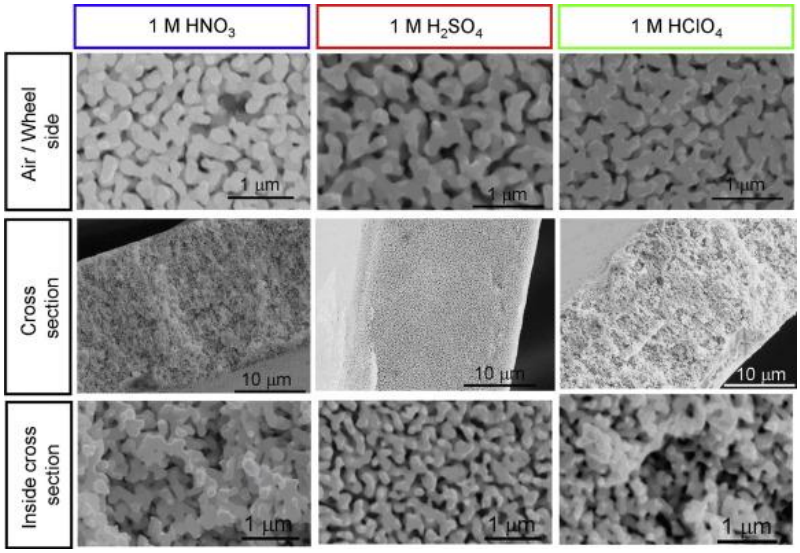


Fig. 2.14. Imagini SEM ale probelor din aliajul $Au_{40}Cu_{28}Ag_7Pd_5Si_{20}$ dealiate în 1M H2SO4, 1M HClO4 și 1M HNO3 [38]

Un fenomen interesant, care merită atenție, este formarea foarte rapidă a porilor care apare în câteva secunde în întregul volum al unor benzi metalice amorfe (40–50 µm), realizată prin dizolvare selectivă [42]. Acest proces rapid nu poate fi explicat nici prin difuzie volumetrică, nici prin difuzie de suprafață ca etapă determinantă a vitezei. Numai dizolvarea este un proces similar în viteză și probabil determină rata globală de formare a structurii poroase. Se poate anticipa că, datorită îndepărtării elementelor mai puțin nobile din aliaj, volumul liber pentru elementele mai nobile crește, astfel încât interacțiunile interatomice puternice dintre ele au ca rezultat formarea instantanee a materialului poros.

2.3 Fabricarea aditivă hibridă

2.3.1 Definire și concepte

Rajurkar et al. (1999) au definit "prelucrarea hibridă" ca o combinație de două sau mai multe procese de îndepărtare a materialului [43]. Cu toate acestea, această definiție a fost criticată pentru că este prea vagă, deoarece multe metode de fabricație conventionala implică în mod inerent mai multe procese. Pentru a rafina această definiție, Kozak și Rajurkar (2000) au subliniat că procesele de prelucrare hibridă ar trebui să prezinte caracteristici de performanță care sunt semnificativ diferite de cele

BUPT

ale proceselor individuale atunci când sunt efectuate separat[44]. Aspinwall et al. (2001) au clarificat și mai mult conceptul, afirmând că prelucrarea hibridă implică aplicarea independentă a mai multor procese pe o singură mașină, în timp ce aplicarea simultană ar trebui să fie numită "asistată" [45]. Această distincție a fost importantă în delimitarea a ceea ce constituie producția hibridă. În paralel cu aceste evoluții în prelucrare, comunitatea de formare a metalelor a început să folosească termenul "hibrid" pentru a descrie procesele care combină diferite tehnici de formare, cum ar fi extrudarea și formarea electromagnetică [46]. Acest lucru indică faptul că conceptul de hibridizare câștiga teren în diferite discipline de producție. La începutul anilor 2010, înțelegerea producției hibride s-a extins pentru a include procese dincolo de prelucrare. Nau et al. (2011) au propus că producția hibridă ar trebui să cuprindă utilizarea simultană a diferitelor forme de energie în aceeași zonă de procesare [47]. Acest lucru a condus la o definiție propusă de Academia Internațională de Inginerie de Producție (CIRP), care a descris producția hibridă ca implicând interacțiunea simultană și controlată a mecanismelor de proces și/sau a surselor de energie care afectează semnificativ performanța procesului. Zhu et al. au propus la rândul lor două definiții ale producției hibride: o definiție limitată care se concentrează pe procesele concurente din aceeași zonă de procesare și o definiție amplă care cuprinde combinația proceselor de fabricație stabilite într-o nouă configurație [48]. Definiția limitată subliniază efectul sinergic al combinării proceselor in situ, în timp ce definiția amplă evidențiază beneficiile abordărilor combinate inovatoare față de metodele convenționale. Lauwers et al. (2014) au revizuit aceste definiții și au clasificat producția hibridă în două grupuri principale [49]. Primul grup (etichetat "I") se aliniază cu definiția limitată, conținând procese care combină sursele de energie/instrumentele pentru un efect sinergic. Acest grup este împărțit în procese asistate (I.A) și procese mixte (I.B). Al doilea grup (etichetat "II") corespunde definiției ample, în care procesele acționează separat, dar sunt combinate pentru a spori eficiența și productivitatea. Au apărut noi rute de producție hibridă care combină fabricarea aditivă cu fabricarea convențională. Acest lucru necesită o modificare a clasificării inițiale a lui Lauwers et al. pentru a include noi subgrupuri (II.A și II.B) (figura 2.15). Subgrupa II.A se referă la aplicarea controlată a proceselor pe materii prime prelucrate în principal, în timp ce II.B, denumită fabricație aditivă hibridă (HAM), implică aplicarea proceselor pe materiale depuse aditiv. Viziunea generală a acestei noi clasificări urmărește să îmbunătățească aplicabilitatea fabricației aditive prin

BUPT

depășirea limitărilor sale, cum ar fi productivitatea scăzută și problemele de calitate a suprafeței, adăugând în același timp flexibilitate proceselor tradiționale de fabricație. Evoluția definiției producției hibride reflectă o înțelegere tot mai mare a complexităților și sinergiilor implicate în combinarea diferitelor procese de fabricație. Conceptul s-a mutat de la un accent îngust pe prelucrare la o perspectivă mai largă care cuprinde diverse tehnici de fabricație, deschizând calea pentru abordări inovatoare care valorifică punctele forte atât ale metodelor aditive, cât și ale metodelor tradiționale [50].

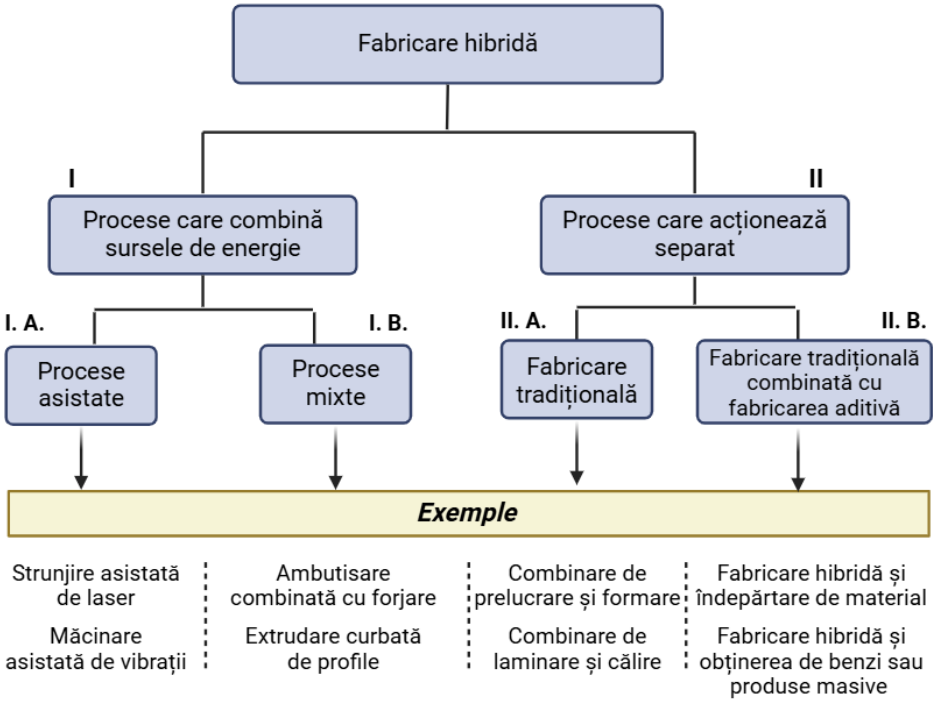


Fig. 2.15. Clasificarea proceselor de fabricație hibridă a metalelor (MAM) cu aplicare pe scară largă în construcția de piese metalice tridimensionale

Fabricarea aditivă hibridă a metalelor combină metodele convenționale de fabricație cu tehnicile de fabricare aditivă pentru a îmbunătăți producția de componente metalice complexe. Prin această combinare se dorește depășirea limitărilor individuale și obținerea avantajelor intrinseci [51], [52].

Fabricarea aditivă, cunoscută în mod obișnuit sub numele de imprimare 3D, construiește obiecte strat cu strat pornind direct de la un model CAD. Aceste tehnici

BUPT

permit crearea de geometrii complexe și reduce risipa de material în comparație cu metodele convenționale de fabricație. Cu toate acestea, pot apărea provocări precum rugozitatea suprafeței, tensiunile reziduale și proprietățile mecanice limitate în piesele metalice obținute prin aceste metode.

Pentru a depăși aceste provocări, au fost dezvoltate sisteme de producție hibride. Aceste sisteme integrează procese de fabricare aditivă cu tehnicile convenționale, cum ar fi strunjirea, frezarea sau chiar forjarea. Abordarea hibridă permite prelucrarea in situ în timpul procesului aditiv, rezultând o calitate îmbunătățită a suprafeței, precizie dimensională și performanță mecanică [53], [54].

Evoluția fabricării aditive hibride a metalelor a fost determinată de progresele atât în zona de hardware, cât și în software. Inovațiile în tehnologiile laser și cu fascicul de electroni, precum și dezvoltarea de mașini CNC în mai multe axe, au extins capacitățile sistemelor hibride. În plus, îmbunătățirile aduse software-ului în proiectarea asistată de calculator (CAD) și în cea de fabricare asistată de calculator (CAM) au facilitat integrarea perfectă a tehnicilor aditive și convenționale.

Aplicațiile în care se utilizeaza fabricarea aditivă hibridă a metalelor acoperă diverse industrii, cum ar fi cea aerospațială, auto, medicală și scule. În industria aerospațială, de exemplu, producția hibridă este utilizată pentru a produce componente ușoare, de înaltă rezistență, cu geometrii complexe, care sunt dificil de realizat doar prin metodele convenționale. În domeniul medical, permite fabricarea de implanturi personalizate cu finisaje precise ale suprafeței, îmbunătățind biocompatibilitatea și rezultatele pacienților [52], [55], [56].

În ciuda avantajelor sale, AM metalic hibrid se confruntă cu provocări care necesită cercetare și dezvoltare ulterioară. Acestea includ optimizarea parametrilor de proces pentru a asigura o calitate constantă, dezvoltarea de noi materiale compatibile cu sistemele hibride și reducerea costurilor de producție pentru a spori competitivitatea cu metodele tradiționale de fabricație.

Fabricarea aditivă metalică hibridă reprezintă un progres semnificativ în producția de piese metalice complexe, combinând punctele forte ale tehnicilor de fabricație aditivă și tradiționale. Cercetările și dezvoltările tehnologice continuă să-i extindă capacitățile și aplicațiile, poziționându-l ca o abordare transformatoare în producția modernă.

BUPT

2.3.2 Clasificarea proceselor și tehnicilor de fabricare aditivă hibridă

Procesele de fabricare aditivă hibridă a metalelor pot fi clasificate pe baza secvenței și nivelului de integrare al operațiunilor aditive și substractive, astfel:

- **Procese hibride secvențiale**: În aceste procese, fabricarea aditivă și convențională se realizează în etape separate. O componentă este construită mai întâi folosind tehnici aditive și apoi transferată pe o mașină tradițională pentru operațiuni de finisare. Deși această abordare permite finisaje de înaltă calitate, poate implica timpi de producție mai lungi din cauza necesității de transfer și realiniere a pieselor.
- **Procese hibride integrate**: Aceste procese implică integrarea perfectă a operațiunilor aditive și convenționale într-o singură configurație de mașină. Această integrare permite prelucrarea in situ în timpul construcției, rezultând o precizie îmbunătățită și un timp de producție redus. Sistemele hibride integrate sunt deosebit de benefice pentru producerea de geometrii complexe care necesită prelucrare precisă în etapele intermediare de fabricație [50], [57].

O altă clasificare a fabricației aditive a metalelor se referă la modul în care se obțin piesele, astfel: fabricație aditivă directă (I) și indirectă (II).



Fig. 2.16. Clasificarea fabricației aditive cu identificarea adecvării sale directe și indirecte pentru construirea de piese metalice

BUPT

I. Fabricație aditivă directă (Direct Metal Additive Manufacturing - DMAM) se referă la obținerea piesei finale realizate direct prin adăugarea de material strat cu strat. Acesta cuprinde patru tehnici principale utilizate în prezent pentru fabricarea componentelor metalice: *Binder Jetting (BJ), Powder Bed Fusion (PBF), Sheet Lamination (SL) și Direct Energy Deposition (DED).*

1. Tehnica Binder Jetting

În Binder Jetting (figura 2.17), un adeziv lichid este aplicat pe un pat de pulbere metalică folosind o imprimantă cu jet. Acest proces construiește produsul strat cu strat, platforma de construcție fiind coborâtă după formarea fiecărui strat. Rezultatul este un "produs verde" caracterizat printr-o rezistență scăzută și o densitate relativă de aproximativ 60%.

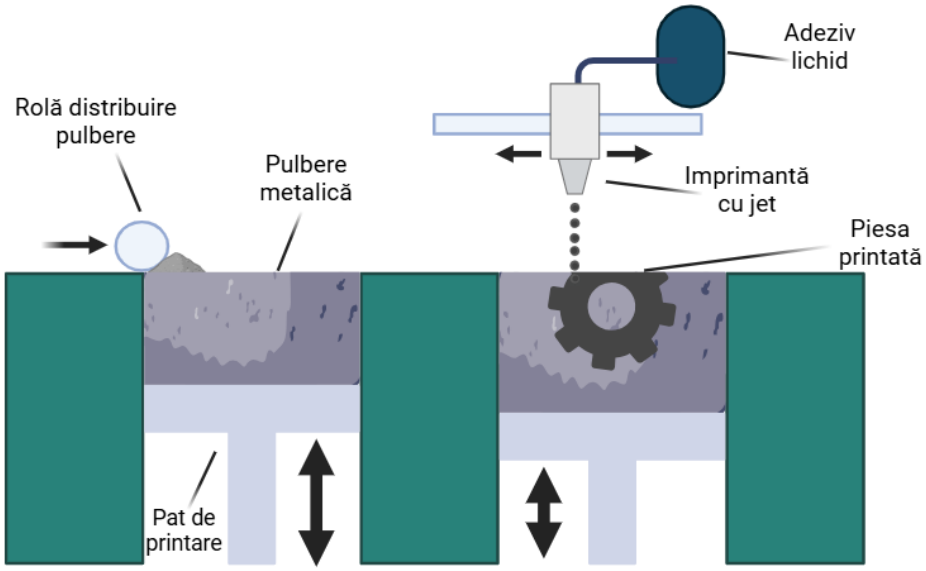


Fig. 2.17. Reprezentare schematică a metodei Binder Jetting

După aceasta, produsul este supus unui proces de încălzire într-un mediu controlat pentru a elimina adezivul și a sinteriza particulele de pulbere împreună, rezultând o componentă metalică complet densă. Cu toate acestea, procesul de

BUPT

sinterizare poate duce la contracție dimensională și pierdere de precizie, care sunt limitări semnificative ale acestei metode [58].

2. Tehnica Sheet Lamination

Sheet lamination (laminarea tablei) implică asamblarea de foi metalice subțiri, care sunt lipite strat cu strat folosind diverse tehnici, cum ar fi lipirea adezivă, sudarea cu ultrasunete sau sudarea prin frecare. După ce straturile sunt îmbinate, structura rezultată este de obicei prelucrată pentru a obține forma dorită [59]. Recent, sudarea prin frecare a fost legată de o nouă categorie de MAM directă cunoscută sub numele de fabricație aditivă bazată pe frecare (FBAM), care utilizează materii prime metalice, altele decât foile pentru construcții cu mai multe straturi. Această categorie include tehnici precum Additive Friction Stir (AFS) și Friction Surfacing (FS). AFS folosește o unealtă tubulară neconsumabilă pentru a genera căldură, permițând consolidarea pulberii metalice prin deformare plastică. FS, dezvoltat inițial pentru acoperirea suprafeței, folosește o tijă metalică rotativă apăsată pe un substrat pentru a crea straturi succesive (figura 2.18).

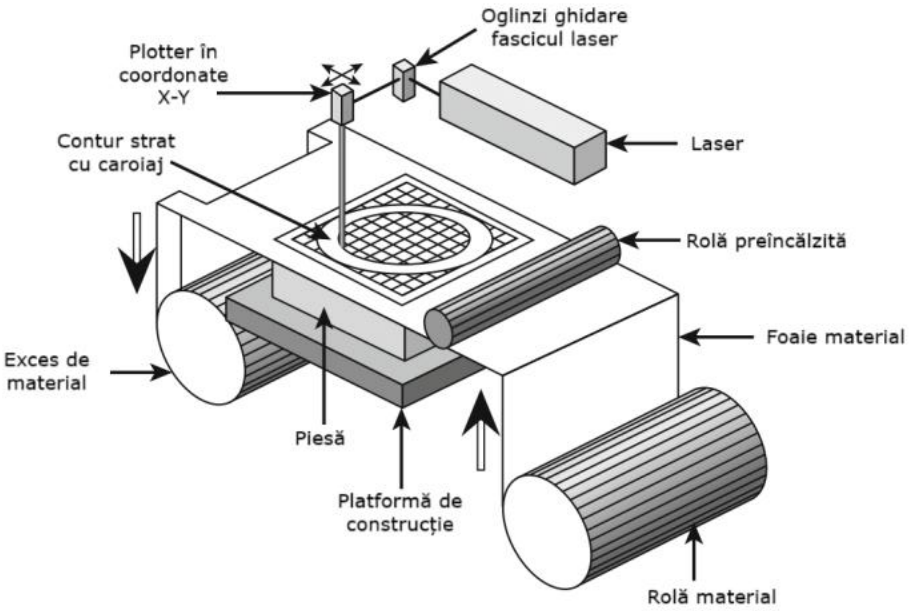


Fig. 2.18. Reprezentarea schematică a tehnicii Sheet lamination

BUPT

3. Tehnica Powder Bed Fusion

Powder Bed Fusion este o metodă care construiește piese metalice prin tăierea geometriei dorite în straturi și adăugarea unui strat de pulberi la un moment dat folosind o sursă de energie termică focalizată (figura 2.19). Similar cu tehnica Binder Jetting (BJ), pulberea rămâne statică în timpul procesului, dar în loc să folosească un liant lichid, PBF fuzionează particulele de pulbere prin energie termică, rezultând o parte solidă [60].

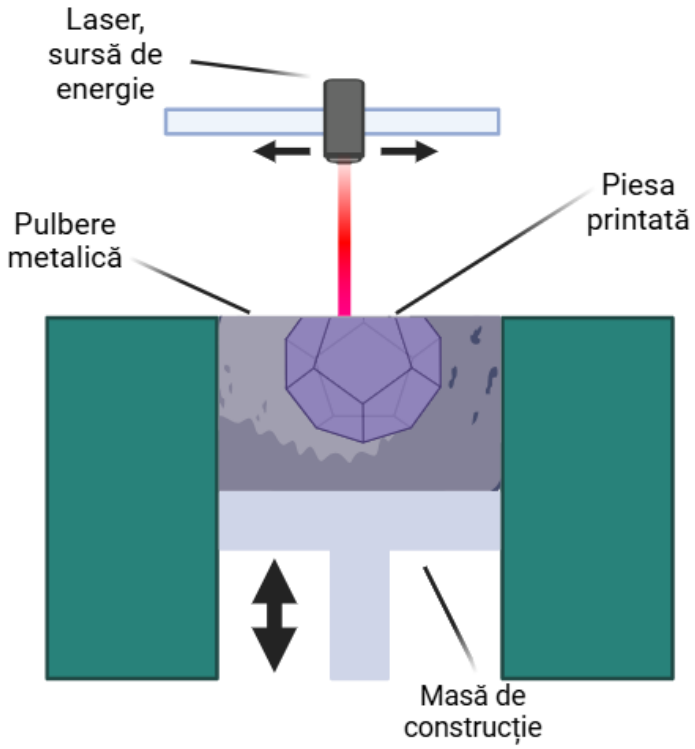


Fig. 2.19. Reprezentarea schematică a tehnicii Powder bed fusion

Depunerea directă de energie, pe de altă parte, implică alimentarea cu pulbere sau sârmă printr-o duză pe piesa construită, unde este topită de o sursă de energie termică focalizată. Această tehnică elimină nevoia de lianți și diferă de PBF prin faptul că materia primă este topită în timpul depunerii, mai degrabă decât să rămână statică [61]. În timp ce Binder Jetting și Sheet Lamination au aplicații comerciale limitate, atât fuziunea cu pat de pulbere, cât și *depunerea directă de*

BUPT

energie sunt aplicabile pe scară largă în producția de piese metalice tridimensionale [62].

4. Depunerea directă de energie (Directed Energy Deposition - DED) acoperă o gamă largă de terminologie, precum modelarea aproape de forma finală cu laser, fabricarea cu lumină direcționată, depunerea directă a metalului, acoperirea cu laser 3D. Este un proces de imprimare mai complex utilizat în mod obișnuit pentru repararea sau adăugarea de material suplimentar la componentele existente [63] O mașină DED tipică constă dintr-o duză montată pe un braț cu mai multe axe, care depune materialul topit pe suprafața specificată, unde se solidifică. Procesul este similar în principiu cu extrudarea materialului, dar duza se poate deplasa în mai multe direcții și nu este fixată pe o axă specifică. Materialul, care poate fi depus din orice unghi datorită mașinilor cu 4 și 5 axe, este topit la depunere cu un laser sau un fascicul de electroni. Procesul poate fi utilizat cu polimeri, ceramică, dar este de obicei utilizat cu metale, sub formă de pulbere sau sârmă. Aplicațiile tipice includ repararea și întreținerea pieselor structurale. [63], [64]

II. Fabricarea aditivă indirectă a metalelor constă în faptul că piesele nu sunt realizate direct prin imprimare în forma lor finală. Inițial se crează o matriță, care este apoi utilizată într-un proces de fabricație clasică (cum ar fi turnarea de exemplu), pentru a se obține piesa finală.

Sunt tehnici principale utilizate în mod obișnuit pentru producția de polimeri și componente polimerice, care sunt de obicei compuse din amestecuri de metale și/sau pulberi ceramice cu polimeri. Aceste tehnici *includ VAT photo-polymerization (VP), material jetting (MJ) și extrudarea materialului (ME)*. Utilizarea acestor metode pentru crearea de piese metalice pure sau aliate este destul de limitată.

1. VAT photo-polymerization

Această tehnică implică crearea de obiecte tridimensionale prin întărirea și lipirea selectivă a rășinilor lichide, cunoscute sub numele de fotopolimeri, printr-un proces de polimerizare activat de lumină, adesea folosind lumina ultravioletă (figura 2.20). Această categorie include metode bazate pe laser, cum ar fi stereolitografia (SLA) și procesarea directă a luminii (DLP). SLA construiește piese strat cu strat folosind straturi individuale de fotopolimer, în timp ce DLP construiește modele

BUPT

bidimensionale complete cu un mecanism de reacoperire integrat [65]. O variantă specializată, litografia cu doi fotoni, permite fabricarea de înaltă precizie prin inducerea polimerizării numai în zona de suprapunere a două fascicule laser [66]. Cu toate acestea, costul ridicat al fotopolimerilor în comparație cu termoplasticele și integritatea lor structurală limitată, care poate duce la degradare și deformare în timp, sunt dezavantaje semnificative.

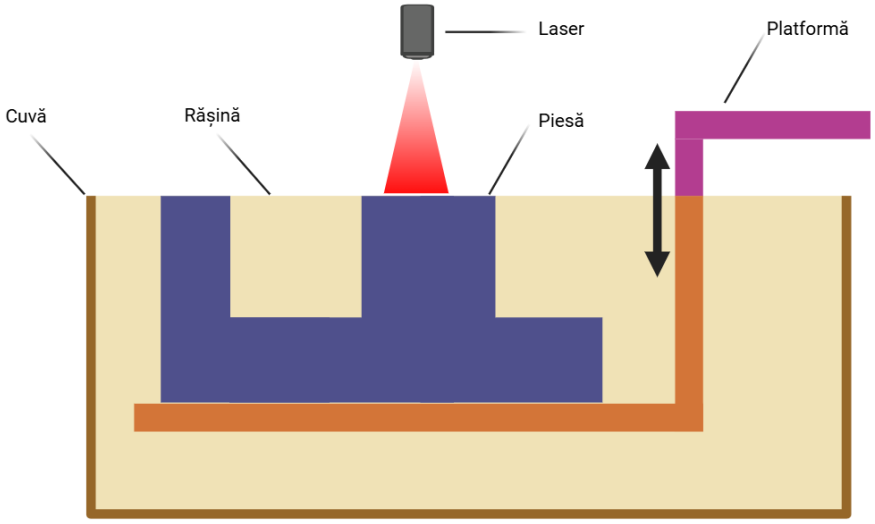


Fig. 2.20. Reprezentare schematică a tehnicii VAT

2. Material Jetting

Material Jetting produce componente prin depunerea picăturilor de rășină fotopolimerică lichidă strat cu strat folosind capete de imprimare în stil jet de cerneală, care sunt ulterior întărite și lipite prin expunerea la lumina ultravioletă (figura 2.21) [67].

BUPT

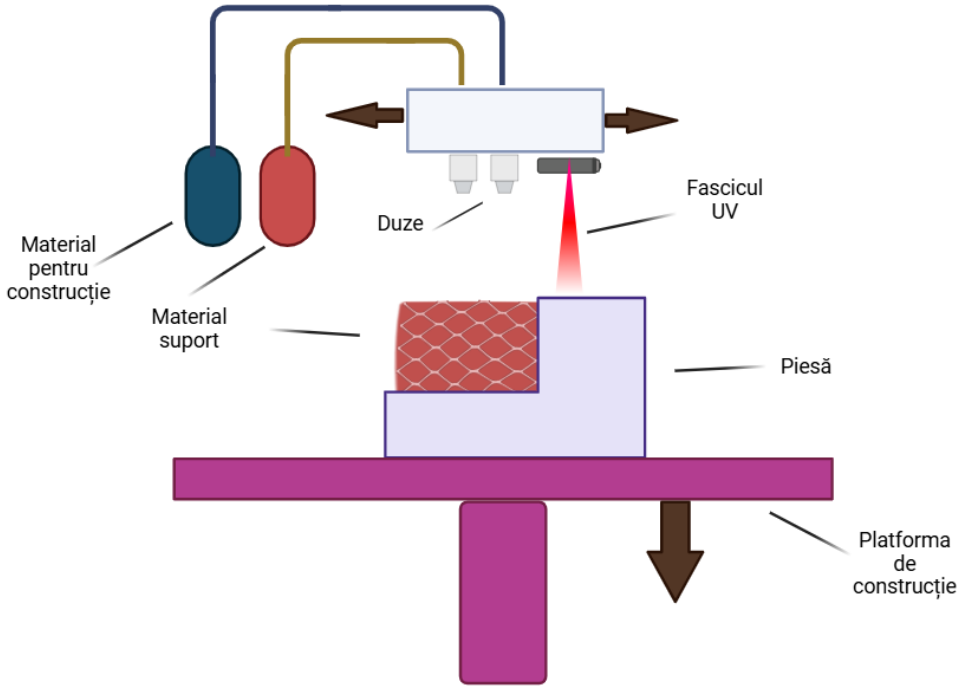


Fig. 2.21. Reprezentare schematică a tehnicii Material Jetting (MJ)

Această tehnică folosește o tehnologie similară cu cea a capului de imprimantă. Cu toate acestea, în timp ce jetting-ul de liant aplică un adeziv lichid pe un pat de pulbere, jetul de material depune direct materialele de construcție pe piesa construită. Procesele bazate pe jet de material sunt cunoscute pentru precizia și capacitatea lor de a obține suprafețe netede cu detalii fine. Cu toate acestea, aplicarea lor este constrânsă de costul fotopolimerilor, limitările de rezistență mecanică și restricțiile de dimensiune din cauza timpilor lungi de procesare. Aceste provocări pot fi atenuate prin utilizarea mai multor capete de imprimare, în procesul numit "drop-on-demand" (DOD), care utilizează un cap pentru materialul de construcție și altul pentru o structură de suport dizolvabilă, facilitând proiectarea tridimensională [68].

3. Extrudarea materialului

Metoda implică depunerea strat cu strat a polimerilor termoplastici pentru a construi piese tridimensionale prin împingerea materialului printr-o duză încălzită într-un flux continuu [69]. În metoda de fabricare a filamentelor topite (FFF), extrudarea

BUPT

materialului este executată folosind filamente care sunt acționate de roți într-un lichefier și apoi prin duză pentru depunere. Această tehnică este eficientă pentru prelucrarea unei game largi de materiale termoplastice, cu condiția ca filamentele de materie primă să poată fi înfășurate în mod adecvat și să fie suficient de rigide pentru a fi împinse de roțile motoare.

Modelarea prin depunere fuzionată (Fused Deposition Modeling - FDM) este un alt proces semnificativ în această categorie. În timp ce procesele de extrudare a materialelor pot să nu se potrivească cu viteza sau acuratețea altor tehnici de fabricație aditivă, acestea sunt utilizate pe scară largă pentru producția economică de prototipuri datorită costului redus al materialelor termoplastice precum nailonul și ABS. [70], [71]

Mașina de printat utilizată pentru această metodă constă, de obicei, din două duze, una pentru materialul piesei și cealaltă pentru materialul suport, care este mai ieftin și poate fi îndepărtată de piesă fără a deteriora suprafața. În timpul acestui proces, un fir de material topit, de obicei dintr-un filament de plastic, este depus pe un substrat cu ajutorul unui cap mobil. Filamentul este împins dintr-o rolă în camera de imprimare, unde se încălzește la o temperatură puțin peste punctul său de topire în duza de imprimare. După atingerea temperaturii dorite, materialul topit este extrudat prin duză pe un pat de imprimare și răcit până când se solidifică și formează un strat (figura 2.22). Patul de imprimare poate fi, de asemenea, încălzit dacă materialul utilizat pentru imprimarea 3D necesită un proces lent de răcire. După depunerea primului strat, materialul de construcție se solidifică și apoi platforma sau patul de imprimare este coborât cu cantitatea de grosime a unui strat și următorul strat este depus. Procesul continuă până la finalizarea piesei. [71]

BUPT

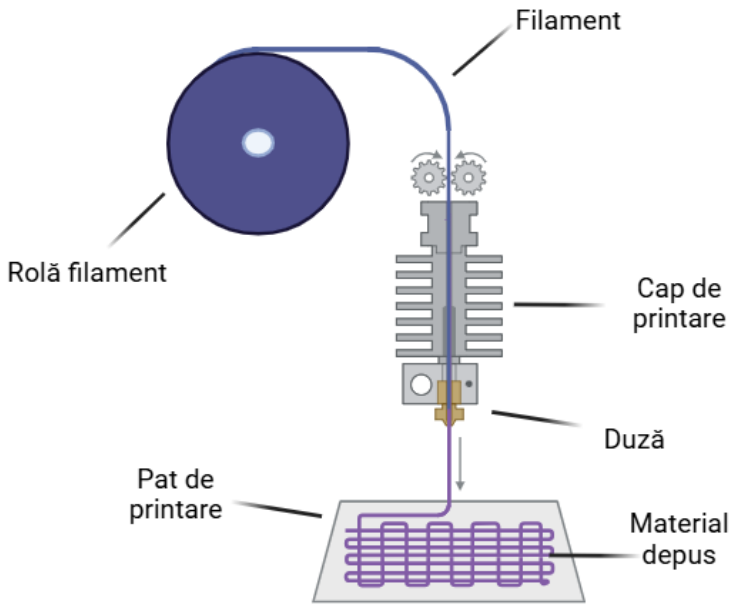


Fig. 2.22. Reprezentare schematică a tehnicii FDM

Fused deposition modelling implică fabricarea separată prin depunerea materialului strat cu strat. Aceasta diferă de procesele tradiționale, cum ar fi procesele substractive (frezare sau găurire), procesele formative (turnare sau forjare) și procesele de îmbinare (sudare sau fixare).[72]

Unul dintre principalele avantaje ale FDM față de fabricarea tradițională este că acest tip de proces nu necesită instrumente speciale. Timpul, banii și efortul care ar fi cheltuite în mod normal pentru echiparea liniei de producție și configurarea unui proces de asamblare sunt reduse semnificativ atunci când se construiește un prototip. O reprelucrare a designului poate fi programată ușor și rapid în mașină, în timp ce linia tradițională de asamblare ar necesita mult timp pentru retehnologizarea liniei, ceea ce ar fi o pierdere de timp, material și forță de muncă. Un alt avantaj cheie al FDM în comparație cu multe procese tradiționale de producție este că este incredibil de eficient din punct de vedere al resurselor. Tehnologia FDM lasă o amprentă de mediu mai mică. Tot materialul care trece prin extruderul imprimantei este utilizat pentru asamblarea efectivă a produsului. De exemplu, procesul de turnare prin injecție necesită, de obicei, utilizarea de materiale suplimentare pentru umplerea matriței sau procesele de asamblare a tablei perforate necesită o bucată întreagă de

BUPT

tablă și taie forme în ea, lăsând o mulțime de resturi. Chiar dacă materialul uzat este reciclat, acesta adaugă timp și forță de muncă suplimentară procesului de fabricație. În plus, deoarece gama de filamente este extinsă, companiile pot schimba materialele ușor și economic. De asemenea, companiile pot alege să tipărească simultan o multitudine de materiale. Acest lucru face posibilă imprimarea modelelor complexe, deoarece capul de imprimare suplimentar este utilizat pentru materiale suport, cum ar fi HIPS sau PVA. De asemenea, este posibilă imprimarea cu o multitudine de culori. În plus, în comparație cu alte tehnici de imprimare, tehnologia FDM nu necesită aproape nici o postprocesare, produsul final este rapid gata de utilizare.[73]

Metoda fused deposition modelling este o tehnologie revoluționară gata să schimbe producția și o varietate de alte industrii, dar implementarea tehnologiei este în fază incipientă. Există multe provocări în aplicarea FDM. Când vine vorba de producția în masă, modelarea depunerii fuzionate este relativ lentă. Chiar dacă nu există un timp de schimbare între rundele de producție, producția este redusă în comparație cu timpii tradiționali de producție în masă. Producția tradițională va fi preferată, cu excepția cazului în care timpii de producție ai proceselor de imprimare 3D vor fi îmbunătățiți atunci când sunt necesare cantități mari. [74]

Există însă câteva dezavantaje în ceea ce privește calitatea pieselor fabricate. Trebuie efectuate cercetări și dezvoltări pentru a îmbunătăți finisarea suprafeței pieselor, proprietățile mecanice și reproductibilitatea proceselor. FDM oferă economii semnificative de costuri în comparație cu producția tradițională. FDM generează mai puține deșeuri de materiale, fără costuri de prelucrare, serii de producție mai mici, personalizare la scară largă și elimină timpul de execuție.[70], [71]

Deoarece tehnica FDM construiește piese prin adăugarea de material strat cu strat, spre deosebire de tehnologiile tradiționale care generează o cantitate semnificativă de deșeuri materiale, volumul de deșeuri este minim având un impact pozitiv asupra mediului.

BUPT

Tehnici de fabricare aditivă hibridă a metalelor

În prezent, se folosesc mai multe tehnici de fabricare, care combină metodele tradiționale de prelucrare cu cele alternative din domeniul fabricării aditive. Această îmbinare de metode poartă denumirea de fabricare aditivă hibridă a metalelor. Cele mai des întâlnite metode includ tehnicile Powder Bed Fusion și Directed Energy Deposition, combinate cu metodele tradiționale [75], [76].

Tehnica Powder Bed Fusion (PBF) folosește un laser sau un fascicul de electroni pentru a topi selectiv pulberea metalică strat cu strat, permițând obținerea de geometrii complexe care sunt greu de obținut prin metodele tradiționale. Eficiența tehnicii PBF crește semnificativ în momentul în care în cadrul instalației este integrat și un procedeu substractiv, precum strunjirea sau frezarea. Acest lucru conduce la îmbunătățirea calității suprafețelor și creșterea preciziei dimensionale, două capitole la care tehnicile de fabricare aditivă au probleme [77], [78].

Conform Cortina et al. [75] combinarea tehnicii Directed Energy Deposition (DED) cu tehnici tradiționale conduce la rezultate spectaculoase în ceea ce privește calitatea suprafețelor, precum și în îmbunatățirea proprietăților mecanice. Tehnica DED se bazează pe focalizarea unei energii termice asupra unei pulberi metalice [63], [79]. Tehnica este un proces de imprimare mai complex utilizat în mod obișnuit pentru repararea sau adăugarea de material suplimentar la componentele existente, ceea ce o face potrivită pentru componentele de înaltă performanță. Combinarea cu tehnicile tradiționale conduce la optimizarea general a performanțelor componentelor obținute[80], [81].

În plus, fabricarea hibridă care combină Selective Laser Melting (SLM) cu presarea isostatică la cald (hot isostatic pressing HIP), a arătat câteva plusuri în ceea ce privește propeitățile mecanice ale produselor finale [82], [83]. Această combinație a condus la eliminarea prezenței porilor și îmbunătățirea integrității suprafețelor, caracteristici care sunt importante pentru componentele utilizate în aplicații de siguranță maximă [84].

2.3.3 Metode de fabricare aditivă

De mai bine de 25 de ani, tehnologiile additive manufacturing (AM) au pătruns în lumea fabricației de produse complexe. La inceput aceste tehnologii erau cunoscute sub denumirea de prototipare rapidă, deoarece crearea de obiecte se realiza strat-cu-strat folosind proiectarea asistată de calculator.

BUPT

Prototiparea rapidă era folosită de ingineri pentru a obține informații despre modele si prototipuri. Cu toate că procesul nu era rapid, s-a dovedit a fi avantajos din mai multe puncte de vedere, în principal se poate menționa realizarea de produse de complexitate deosebită într-un interval de timp relative redus și cu costuri reduse. Printarea 3D ofera posibilitatea de a crea aproape orice geometrie, lucru dificil de obținut folosind metodele tradiționale de fabricare.

Odată cu începerea noului mileniu, o gamă variată de materiale a inceput să fie folosită pentru aceste procedee alternative. Tehnologiile acestea au început să fie folosite nu doar pentru prototipare, ci și pentru fabricare datorită îmbunătățirilor aduse proceselor, materialelor, soft-urilor și controlului.

În prezent, materiale precum polimerii, metalele, ceramicele și compozitele pot fi procesate cu ușurintă folosind tehnicile 3D. Prin comparație cu celelalte procedee de fabricație din trecut, printarea 3D a prezentat o evoluție mai bună.

Până acum, companiile produceau piese de schimb la scară ridicată, le depozitau și livrau în funcție de cerere. Acum însă, cu ajutorul metodelor alternative din domeniul AM ei pot fabrica piesele la cerere.[72], [85], [86]

În comparatie cu metodele tradiționale de fabricare, ce presupun îndepărtarea de material pentru a ajunge la forma finală a produsului, AM permite obținerea de produse finale prin adăugarea de material. Acest lucru conduce la reducerea consumului de materie primă și o mai mare precizie.

AM dă posibilitatea de inovare în ceea ce privește design-ul produselor și face posibilă obținerea de obiecte prietenoase cu mediul inconjurător.[72], [86]

Unul din principalele avantaje ale AM îl reprezintă faptul că, spre deosebire de tehnologiile tradiționale, nu necesită scule speciale. Toate costurile și timpul investit pentru a aranja o linie de producție sunt semnificativ reduse. Un alt avantaj major îl reprezintă consumul eficient de resure. Additive Manufacturing are o amprentă redusă asupra mediului înconjurător. Totodată oferă posibilitatea de geometrii complexe și producerea de obiecte care mai de care mai sofisticate. Indiferent de complexitatea produsului final, costurile de producție rămân scăzute.

AM este un domeniu revoluționar, ce are ca scop schimbarea metodelor de fabricație și a diferitelor industrii, dar tehnologiile din acest domeniu sunt încă în faza de început. Sunt multe obstacole care încă trebuiesc depășite.

Când vine vorba de producția de masă, AM se dovedește a fi o tehnologie lentă. Cu toate că nu se pierde timp între ciclurile de producție, AM depășește ca timpi

BUPT

de producție metodele tradiționale de fabricație. Limitările se văd la dimensiunile finale ale diferitelor piese, care sunt limitate la dimensiunile echipamentului de printare. Chiar dacă metodele din domeniul AM sunt din ce în ce mai utilizate de către producători, încă mai prezintă destule dezavantaje cu privire și la calitatea pieselor finale. Cercetări și îmbunătățiri trebuiesc făcute pentru a crește proprietățile mecanice ale produselor și gradul de reproductibilitate al proceselor.

Principalele metode din domeniul fabricării aditive sunt:

1. Sinterizarea selectivă cu laser este una din primele tehnologii din domeniul AM. Procedeul folosește puterea unui fascicul laser pentru a sinteriza pulberea metalică și se bazează pe principiul depunerii de material strat cu strat. Pulberea rămasă netopită servește ca și material suport pentru piesa ce urmează a fi creată.

În SLS, un laser este în general utilizat pentru a construi o piesă folosind o metodă strat-cu-strat dintr-un pat fin de pulbere. Sinterizarea pulberilor fine are loc sub acțiunea unui fascicul laser de mare putere. Fasciculul laser de scanare este controlat printr-un sistem de deviere pentru construirea fiecărui strat; această deviere și control al fasciculului laser este guvernată de o secțiune transversală corespunzătoare calculată dintr-un model CAD predefinit. Următorul strat este apoi construit prin depunerea și împrăștierea pulberii pe stratul prelucrat anterior, iar acest ciclu continuă până la finalizarea produsului. Straturile sunt solidificate în timpul procesului SLS pentru a genera o formă specifică, așa cum este descris de modelul 3D predefinit. Sistemul de depunere a pulberilor din SLS este în general compus dintr-o rolă sau o racletă, ceea ce permite SLS să depună straturi succesive de pulbere cu o grosime cuprinsă între 20-150 μm. Depunerea pulberii se efectuează, în general, într-o atmosferă inertă (de exemplu, argon, azot) pentru a evita orice contaminare a mediului și oxidarea nedorită a pulberilor în timpul procesului de sinterizare. Imprimantele SLS găzduiesc o varietate de lasere în configurațiile lor, de exemplu, laser CO2, laser Nd: YAG pompat cu lampă sau diodă, laser cu disc sau fibră etc. Patul de pulbere nesinterizat susține piesa fabricată în timpul procesului SLS, permițând o producție fără suport. O caracteristică promițătoare a SLS este utilizarea eficientă a pulberii, deoarece pulberea rămasă netopită poate fi reciclată. Cu toate acestea, studiile anterioare au menționat o finisare slabă a suprafeței și inexactități dimensionale ale pieselor fabricate prin procesul SLS, care necesită tratamente costisitoare postprocesare, cum ar fi prelucrarea, tratamentele termice, lustruirea etc.

BUPT

Microstructurile structurilor poroase pot fi controlate prin optimizarea parametrilor critici de procesare ai SLS, precum puterea laserului, temperatura patului, viteza de scanare cu laser etc.[87]

2. Metoda FDM (fused deposition modelling) este o altă tehnică utilizată în mod frecvent în ultimii ani. Această metodă folosește un filament de material polimeric sau compozit care este topit și extrudat cu ajutorul unui cap de printare. Materialul este depus strat cu strat pe o masă de printare. Avantajul acestei metode îl reprezintă faptul că nu sunt necesare prelucrări ulterioare ale pieselor, dar are marele dezavantaj al timpului ridicat pentru realizarea produsului final.

3. Topirea selectivă cu laser (SLM-Selective Laser Melting) este o altă metodă din domeniul AM dezvoltată pentru a topi pulberile metalice folosind puterea unui laser. Pulberea metalică este complet topită datorită energiei termice induse de unul sau mai mulți fasciculi laser. Produsul astfel rezultat va avea o porozitate foarte scăzută, ceea ce îl face potrivit pentru o gamă largă de aplicații. Topirea selectivă cu laser (SLM) este o tehnologie de imprimare 3D relativ mai nouă și dezvoltată în 1995 de oamenii de știință germani. În timpul procesului de imprimare, fasciculul laser topește și fuzionează diferite pulberi metalice împreună. Pe măsură ce fasciculul laser lovește un strat subțire de material, acesta îmbină selectiv sau sudează particulele împreună. După un ciclu complet de imprimare, imprimanta adaugă un nou strat de material deasupra celui anterior. Obiectul este apoi coborât cu cantitatea exactă a grosimii unui singur strat. Când procesul de imprimare este finalizat, se va îndepărta manual pulberea neutilizată de pe masa de lucru. Principala diferență între SLM și SLS este că SLM topește complet pulberea, în timp ce în SLS utilizează doar pulbere parțial topită sau sinterizată. În general, produsele finale SLM tind să fie mai puternice, deoarece au mai puțini pori sau nu au deloc. O utilizare obișnuită pentru imprimarea SLM este cu piese 3D care au structuri complexe, geometrii și pereți subțiri. Industria aerospațială utilizează imprimarea 3D SLM în unele dintre proiectele sale de pionierat. Acestea sunt de obicei cele care se concentrează pe piese precise, durabile și ușoare. SLM este destul de răspândit acum în industria aerospațială și ortopedică medicală. Cei care investesc în imprimante 3D SLM includ cercetători, universități, dezvoltatori de pulberi metalice și alții, care sunt dornici să exploreze întreaga gamă și potențialul viitor al fabricării aditivilor metalici.

BUPT

2.4 Aliaje neferoase pe bază de Cu-Ni-Sn

2.4.1 Aliaje cristaline din familia Cu-Ni-Sn

Sunt printre cele mai interesante grupe de aliaje neferoase atât din punct de vedere morfologic-structural, cât și urmare al unui potențial economic deosebit. Alierea suplimentară cu elemente chimice precum Si, Ti și mai ales P conduce la îmbunătățirea proprietăților.

Analizând microstructura aliaje binare de bază se pot face următoarele remarci.

Sistemul Cu-Ni (figura 2.23) prezintă o solubilitate completă a componentelor, formând o soluție solidă continuă pe întreg domeniul compozițional. De asemenea, se constată că temperatura de topire a aliajului crește odată cu creșterea conținutului de nichel.

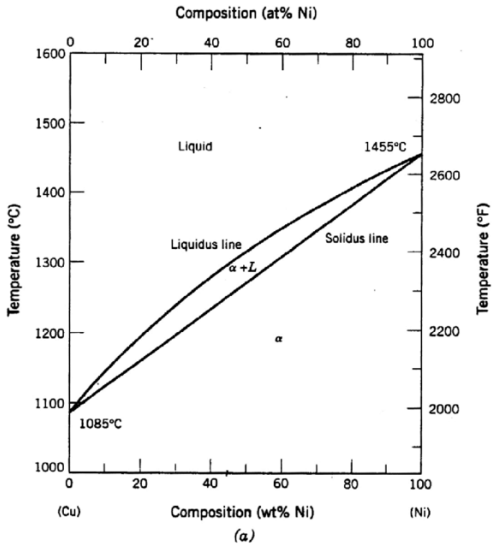


Fig. 2.23. Diagrama de fază Cu-Ni [88]

Sistemul de aliaje Cu-Sn (figura 2.24) prezintă o reacție eutectică situată la compoziția de 99,3% Sn. Conform diagramei de echilibru, solubilitatea maximă a staniului în cupru atinge valoarea de 15,8% la 520 °C. La temperaturi ambientale, soluția solidă α, în care staniul este dizolvat în cupru, rămâne stabilă până la o concentrație de aproximativ 10% Sn. Pentru conținuturi de staniu mai mari de 8%, în timpul solidificării are loc o segregare pronunțată, ceea ce conduce la formarea

BUPT

compusului intermetalic β (Cu_5Sn), de natură electronică. Pe măsură ce temperatura scade, această fază suferă transformări secvențiale, conducând la un amestec de faze α + γ (prin reacția eutectoidă ce are loc la 586 °C), iar ulterior la formarea fazei δ ($Cu_{31}Sn_{18}$). Transformarea fazei α în faza ε, posibilă la temperaturi sub 350 °C, necesită condiții de răcire extrem de lente, dificil de obținut în practică.

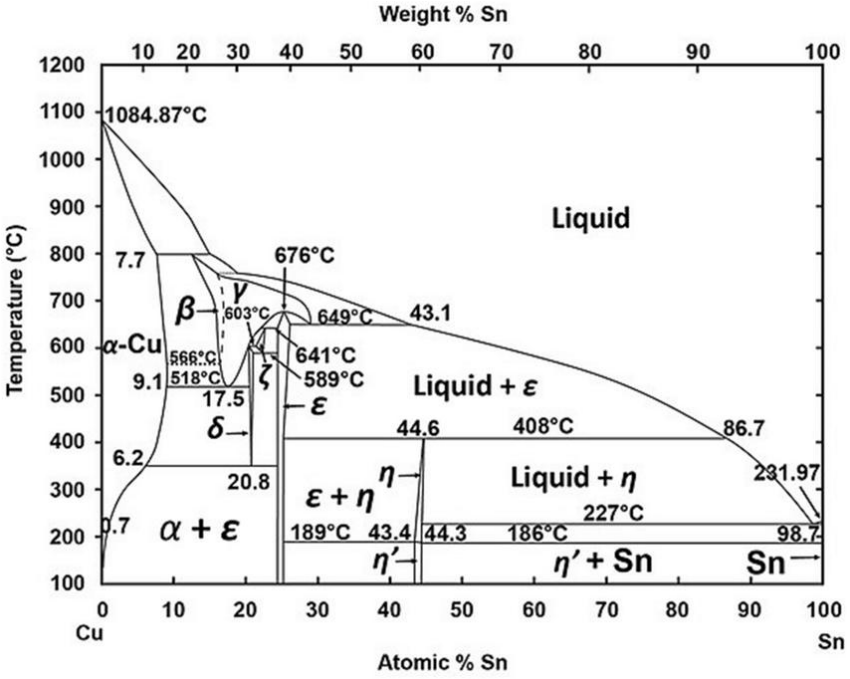


Fig. 2.24. Diagrama de fază Cu-Sn [89]

Sistemul Cu-P (figura 2.25) prezintă două reacții eutectice, corespunzătoare concentrațiilor de 15,7% atomice și, respectiv, 49% atomice de fosfor. De asemenea, se observă o solubilitate redusă a P în Cu, de maxim 3,5% at. P la 714 °C. Este de remarcat și prezența compușilor Cu_3P și CuP_2.

BUPT

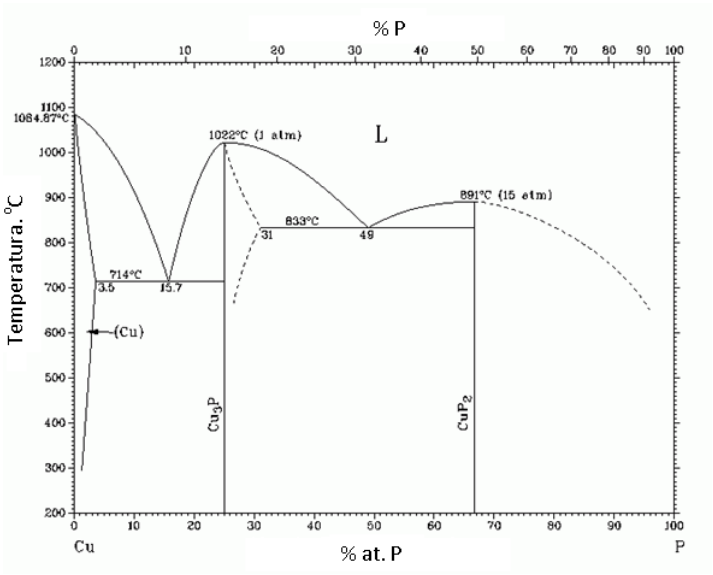


Fig. 2.25. Diagrama de fază Cu-P [90]

Analiza structurală pe diagrama de fază ternară a Cu–Ni–Sn cu conținutul de Ni de 15% (figura 2.26) indică faptul că la o concentrație de 8% Sn la temperaturi sub 1150 °C se separă din faza lichidă faza α (CFC) a cărei conținut crește pe măsură ce temperatura scade.

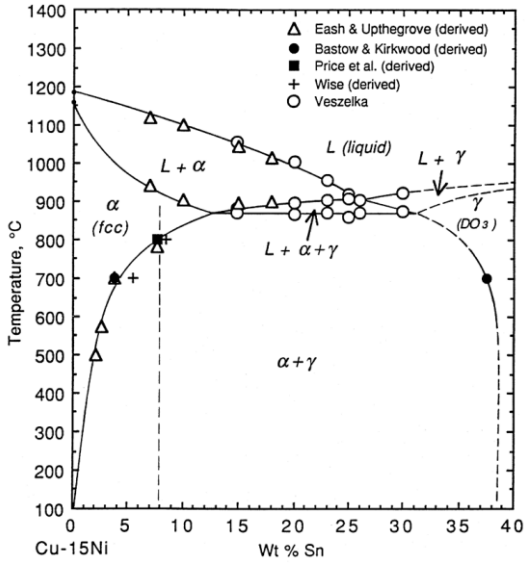


Fig. 2.26. Diagrama de echilibru Cu-15%Ni-Sn [91]

BUPT

La temperaturi sub linia de echilibru (in jurul a 800^{0}C) atomii de Sn precipită continuu sub forma unei soluții solide γ în faza α Prezența fazei γ influențează proprietățile în special cele de rezistență a aliajului.

Piesele din aceste aliaje se pot obține atât prin tehnologiile clasice turnarea continuă, metalurgia pulberilor, cât și prin tehnologii modern cum ar fi solidificarea rapidă și turnarea în vid.

Îmbunătățirea spectaculoasă a proprietăților se poate face prin deformare plastic la rece si tratamente termice.

În cazul aliajului Cu–15Ni–8Sn, tratamentul termic constă dintr-o călire la 850 ^{0}C cu răcire în apă urmată de o revenire medie la 350 ^{0}C. Finisarea granulației si precipitarea fină și uniformă dispersată a fazei secundare conduce astfel la valori ale durității de 30-34 HRC si O rezistentă mecanică în jurul a 900 MPa.

În concluzie, aliajele cristaline din familia Cu-Ni-Sn sunt apreciate atât pentru proprietățile lor de elasticitate și conductivitate electrică ridicate, dar au și rezistență mecanică, rezistență la uzură și coroziune ridicată, având utilizări multiple în industria electronică, aerospațială, echipamente grele, produse petrochimice, robotică etc.

2.4.2 Aliaje metalice amorfe pe bază de Cu-Ni-Sn-(P)

Aliajele amorfe pe bază de cupru reprezintă o categorie specială de materiale metalice, caracterizate printr-o structură atomică dezordonată, lipsită de periodicitate pe termen lung. Această organizare amorfă este obținută prin solidificare rapidă, proces ce inhibă formarea rețelei cristaline specifice metalelor convenționale și menține configurația haotică a lichidului metalic în stare solidă. Obținerea cu succes a unei astfel de structuri amorfe impune viteze de răcire extrem de ridicate, de ordinul 10^5 până la 10^6 $K \cdot s^{-1}$, în funcție de compoziția aliajului.

Dintre sistemele metalice capabile să formeze sticlă metalică, sistemele pe bază de cupru se remarcă printr-o combinație de proprietăți mecanice excelente, conductivitate termică și electrică relativ ridicată (comparativ cu alte sticle metalice), precum și printr-o bună rezistență la coroziune. Cuprul pur, însă, nu are capacitatea de a forma sticlă, motiv pentru care trebuie aliat cu elemente care favorizează formarea stării amorfe. Alegerea acestor elemente se face pe baza diferențelor de rază atomică, afinitate chimică și tendință de a forma compuși intermetalici complecși, factori care contribuie la inhibarea nucleației cristaline în timpul răcirii.

BUPT

În cazul aliajelor amorfe pe bază de cupru, cele mai eficiente sisteme sunt cele multicomponente, în special cele care includ nichel, staniu și fosfor. Sistemul Cu–Ni–Sn–P este un exemplu notabil, demonstrând o bună capacitate de vitrificare (GFA – glass forming ability) și proprietăți funcționale excelente. În acest sistem, fiecare element contribuie strategic la stabilizarea structurii amorfe și la obținerea unor performanțe superioare. Cuprul, ca element de bază, asigură conductivitate și o bună comportare la solicitări dinamice. Nichelul crește rezistența mecanică și stabilizează rețeaua atomică. Staniul îmbunătățește rezistența la coroziune, dar contribuie și la formarea unei topologii dezordonate care descurajează cristalizarea. Fosforul joacă un rol esențial în obținerea stării amorfe, reducând semnificativ energia liberă a sistemului și favorizând menținerea stării lichide în timpul răcirii accelerate.
Un exemplu reprezentativ este aliajul $Cu_{60}Ni_{10}Sn_{20}P_{10}$, care s-a obținut sub formă de benzi subțiri utilizând metoda melt spinning.

Din punct de vedere al proprietăților, aceste aliaje amorfe prezintă o duritate ridicată, depășind adesea 500 HV, comportament elastic extins și o rezistență mecanică ce poate atinge 1500–2000 MPa. Spre deosebire de aliajele cristaline, care au o separare clară între domeniul elastic și cel plastic, sticlele metalice pot susține deformații elastice mult mai mari înainte de apariția ruperii. Un alt avantaj major îl constituie rezistența excepțională la coroziune, în special în medii acide sau saline, comportament asociat structurii compacte și lipsei granițelor de cristal sau a defectelor liniare (cum ar fi dislocațiile) care, în mod obișnuit, acționează ca puncte de inițiere a coroziunii în metalele convenționale.

Pe lângă rezistența la uzură și duritatea superioară, aliajele amorfe pe bază de cupru prezintă și o stabilitate termică remarcabilă. Temperaturile de tranziție vitroasă (Tg) și cele de cristalizare (Tx) sunt suficient de ridicate pentru a permite utilizarea materialului în aplicații în care sunt prezente solicitări termice moderate. În general, diferența dintre Tg și Tx, cunoscută sub denumirea de interval de stabilitate supercooled liquid region (ΔTx), este un indicator important pentru procesabilitate și stabilitate structurală. În sistemul Cu–Ni–Sn–P, ΔTx poate depăși 60–80 °C, ceea ce permite deformarea termoplastică controlată și prelucrarea ulterioară fără risc de cristalizare spontană.

BUPT

Tabel 1. Comparație proprietăți diferite aliaje

Aliaj	Comp. tipică	ρ (g/cm³)	Rezistență la tracțiune (MPa)	Duritate (HV)	Def. elastică (%)	Tg (℃)	ΔTx (℃)
Cu–Ni–Sn–P (amorfe)	$Cu_{60}Ni_{10}Sn_{20}P_{10}$	8,2–8,3	1700-1900	510-535	1,5-1,7	390	70-80
Zr-Ti-Cu-Ni-Be (BMG)	Vitreloy	6,0-6,2	1800-2000	500-550	1,8-2,0	345	50-60
Fe-Si-B-Nb-Cu (amorfe)	Finemet	7,3-7,5	1200-1300	400-450	1,0-1,2	280	30-40
Cu-15Ni-8Sn (cristalin)	α + γ	8,8-8,9	850-950	320-350	0,4-0,6	-	-
Al 7075 (cristalin)	Al-Zn-Mg-Cu	2,8	550-600	160-180	0,3-0,5	-	-

Aplicațiile acestor aliaje amorfe sunt multiple și extrem de variate. În industria electronică, ele pot fi utilizate pentru realizarea de substraturi, contacte și conectori cu performanțe electrice excelente și durabilitate ridicată. În domeniul biomedical, aliajele amorfe pe bază de cupru sunt cercetate pentru utilizare în implanturi, instrumente chirurgicale și dispozitive ortopedice, datorită biocompatibilității bune și rezistenței la coroziune. În industria aerospațială și auto, aceste materiale sunt atractive pentru componente ușoare, rezistente și fiabile, ce trebuie să funcționeze în condiții extreme de solicitare mecanică și termică. De asemenea, comportamentul tribologic superior le recomandă pentru aplicații în sisteme de frecare, angrenaje de precizie, rulmenți sau componente de suspensie.

Procesarea acestor aliaje se realizează prin tehnologii avansate, adaptate pentru a menține structura amorfă: solidificare rapidă pentru piese subțiri, turnare în matrițe metalice pentru geometrii mai mari, precum și tehnologii de depunere în vid pentru straturi subțiri. De asemenea, metalurgia pulberilor, combinată cu presarea izostatică la cald sau cu sinterizarea prin scânteie (spark plasma sintering), permite obținerea de piese complexe fără pierderea caracterului amorf.

Aliajele amorfe pe bază de cupru, în special cele din sistemul Cu–Ni–Sn–P, reprezintă un domeniu promițător în dezvoltarea de materiale avansate, cu performanțe remarcabile în aplicații inginerești de înaltă tehnologie. Combinația dintre

BUPT

rezistență mecanică ridicată, comportament elastic extins, stabilitate termică și rezistență la coroziune le transformă într-o alternativă viabilă la aliajele convenționale, în special în aplicații unde fiabilitatea, durabilitatea și miniaturizarea sunt esențiale.

2.4.3 Aliajele metalice amorfe pe bază de Cu dealiate

Pentru a putea produce materiale poroase stabile mecanic pe bază de cupru, conținutul său în aliajul amorf inițial s-a dovedit a fi într-un interval relativ larg, de la 20 la 50% [23], [92], [93], [94], [95]. Faptul că aliajele amorfe pot fi obținute cu un conținut de cupru atât de diferit și că structurile poroase rezultate sunt stabile mecanic oferă șansa de a influența morfologia și dimensiunea porilor prin compoziția chimică a aliajului de bază. Relația clară dintre compoziția precursorului amorf și morfologia produsului poros final a fost evidențiată de mai multe studii, de exemplu, într-o serie de aliaje amorfe Mg-Cu-Y s-a demonstrat că dealiarea chimică a dus la structuri poroase uniforme de Cu cu ligamente și dimensiuni ale porilor în creștere (de la 30 la 60-80-100 nm) atunci când conținutul de Cu a fost crescut de la 20 la 40% [96], [97]. O altă metodă eficientă de influențare a dimensiunii porilor și ligamentelor în raport cu compoziția aliajelor precursoare, include utilizarea sticlelor metalice care conțin cantități mici de metale care afectează ratele de difuzie, formarea fazelor și microstructura structurilor poroase [96], [97]. Astfel, adăugarea unor cantități reduse de Ni în precursorul amorf suprimă creșterea structurii nanoporoase. Acest lucru se explică prin scăderea vitezei de difuzie a suprafeței atomilor de Cu din cauza atomilor de Ni relativ imobili [35].

Dealierea chimică a aliajelor Cu-Mg-Ca în condiții de coroziune liberă a fost investigată pentru diferite compoziții [92]. Pentru unele aliaje precursoare, un cupru continuu, pur, cu structură nanoporoasă, poate fi obținut prin dealierea în soluție de H2SO4 0,04M. Structuri nanoporoase superficiale din cupru cu dimensiuni poroase extrem de fine au fost obținute și prin dealierea în apă pură și soluții de NaOH 0,1M. A fost investigată dealiarea aliajelor amorfe și parțial cristaline, obținându-se compozite nanoporoase/cristaline bifazice cu microstructuri în dependență de starea aliajului precursor. Dizolvarea rapidă a Mg și Ca face ca sistemul Cu-Mg-Ca să fie un candidat ideal pentru obținerea structurilor nanoporoase de cupru cu proprietăți diferite în funcție de diferiți factori, cum ar fi compoziția aliajului, procesul de răcire. Sticlele metalice sau parțial amorfe Cu-Mg-Ca prezintă o strălucire metalică argintie/aurie (în funcție de conținutul de cupru) după producție. Cu toate acestea,

BUPT

ele sunt extrem de afectate de coroziune. Ele corodează aproape complet după câteva luni păstrate în condiții ambientale, devenind mai întâi negricioase și în cele din urmă sfărâmate (figura 2.27). Temperaturile scăzute de tranziție vitroasă implică, de asemenea, o stabilitate structurală scăzută împotriva îmbătrânirii și cristalizării la temperatura camerei.

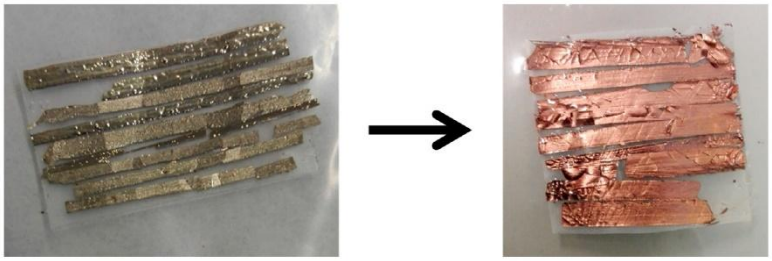


Fig. 2.27. Exemple de aspect extern al benzilor CuMgCa înainte și după dealierea chimică în 0,04M H2SO4 timp de 30 min.[92]

BUPT

3. SCOP, OBIECTIVE, PROGRAM EXPERIMENTAL

Scopul acestei teze îl reprezintă dezvoltarea aplicațiilor unor familii de aliaje metalice neferoase amorfe la realizarea de componente pentru echipamente electronice, senzori, piese supuse la solicitări complexe utilizând metode de fabricare aditivă hibridă.

În vederea realizării scopului principale obiective urmărite sunt:

- elaborarea aliajelor metalice amorfe pe bază de Cu-Ni-Sn-P cu proprietăți îmbunătățite prin alierea suplimentară cu Ga sub formă de benzi, rod-uri și discuri;
- obținerea de structuri nanoporoase sub forme de rod-uri, benzi scurte din Cu-Ni-Sn-P-Ga prin procesul de dealiere și obținerea de pulberi prin măcinare;
- realizarea de compozite cu matrice polimerică ranforsate cu particule sau benzi de Cu-Ni-Sn-P-Ga;
- caracterizarea lor din punct de vedere al proprietăților morfologice, fizice, mecanice, chimice;
- dezvoltarea de noi aplicații a acestor materiale apelându-se la variate modalități de realizare care aparțin conceptului de fabricare aditivă hibridă în domenii unde proprietățile lor contribuie la îmbunătățirea relevantă a caracteristicilor produsului.

Programul experimental, descris schematic în figura 3.1, se va axa astfel pe cercetările orientate atât pentru obținerea sub diferite forme ori integrate în alte compoziții a aliajelor amorfe Cu-Sn-Ni-P, caracterizarea lor din punct de vedere structural, fizic, mecanic, chimic, cât și utilizarea lor la realizarea unor componente, supuse unor solicitări complexe, produse prin metode specifice fabricației aditive hibride.

BUPT

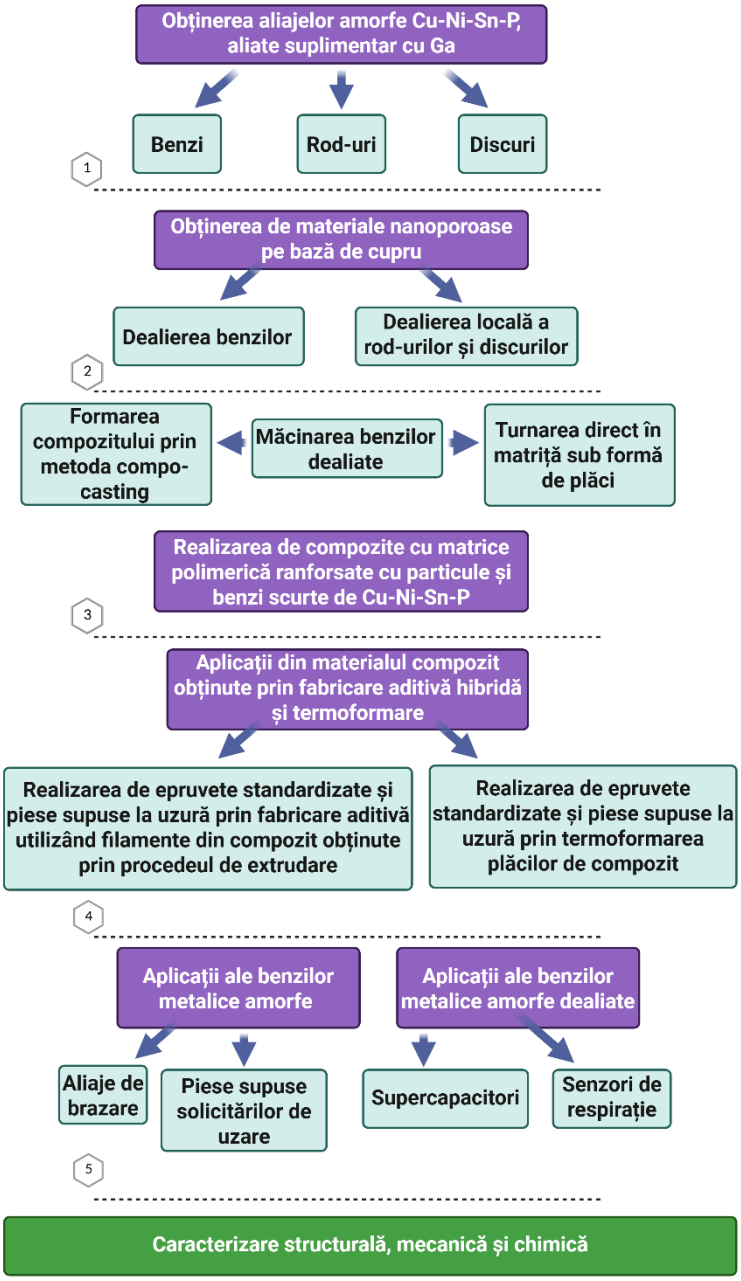


Fig. 3.1. Programul experimental

4. ECHIPAMENTE ȘI METODOLOGIA PENTRU EXPERIMENTE ȘI TESTARE

4.1 Echipamente pentru programul experimental

Experimentările efectuate în vederea realizării obiectivelor asumate au necesitat echipamente și aparatură specifice, precum:

- Instalație de topire prin inducție;
- Moară planetară pentru măcinarea benzilor metalice (Planetary Ball Mill, XQM);
- Instalație amestecare/omogenizare (Mixer de laborator, Rheomix R3000p/R3010p);
- Extrudor filament material compozit (aparat EvoFill);
- Echipament fabricare aditivă (Creality CR-10 Mini);
- Echipament pentru termoformare (Wickert WLP);
- Echipament pentru dealiere.

4.1.1 Echipamente și metodologia pentru elaborarea aliajelor primare

Elaborarea aliajului primar a fost realizată într-o instalație cu încălzire prin inducție, disponibilă în dotarea Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației. Această instalație este compusă dintr-un generator de curent de medie frecvență de tip CTC, la care este conectat un transformator, a cărui secundară este legată la un inductor realizat din țeavă de cupru.



Fig. 4.1. Instalația cu încălzire prin inducție pentru elaborarea aliajului primar

BUPT

Elaborarea aliajelor primare utilizând materii prime cu puritate ridicată, deși asigură un control strict al compoziției chimice și permite obținerea unor proprietăți materialice superioare, este adesea dificil de justificat din punct de vedere economic și operațional. Costurile de producție asociate sunt semnificativ mai mari, iar procesul implică provocări tehnice importante.

Un aspect cheie este complexitatea amestecării pulberilor elementelor pure. Parametrii critici ai preparării, precum presiunea, temperatura și durata necesară pentru atingerea stării aliate dorite, sunt dificil de gestionat cu precizia necesară pentru a garanta omogenitatea aliajului și absența defectelor structurale. Această lipsă de control fin poate compromite calitatea finală a materialului, contracarând avantajele potențiale ale utilizării materiilor prime pure.

Generatorul de frecvență utilizat este unul electronic de tip GSMF 10 A 8000 cu o frecvență fixă de 8kH și puterea de 10 kW.

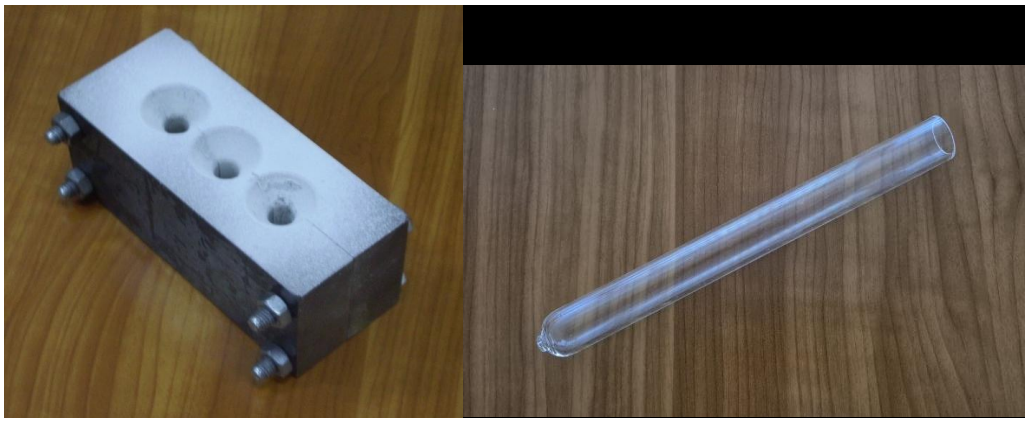


Fig. 4.2. Matrița de turnare și creuzetul de cuarț pentru obținerea aliajelor primare

Pentru unele aliaje primare s-a optat tehnica de retopire în vid cu arc electric. Au fost produse aliaje primare folosind instalația Arc Melter AM 500, care permite topirea, alierea și turnarea metalelor în atmosferă controlată, ideal pentru aplicații de cercetare și dezvoltare.

BUPT



Fig. 4.3. Instalația de retopire în vid cu arc electric AM 500

Are o capacitate de topire de până la 500 grame și o temperatură de operare de aproximativ 3500 ℃ în atmosferă protejată cu argon. Instalația este prevăzută cu o cameră de vid cu pereți dubli, răcită cu apă, asigurând astfel un mediu de vid înalt, până la 10^{-5} mbar.



Fig. 4.4. Elemente chimice plasate în matrița instalației de topire cu arc

BUPT

4.1.2 Instalația și metodologia pentru elaborarea aliajelor metalice amorfe sub formă de benzi, roduri, discuri

Una dintre metodele de răcire rapidă a topiturii, care permite obținerea aliajelor metalice amorfe sub formă de benzi, este metoda melt-spinning. Această tehnică constă în răcirea rapidă a topiturii pe suprafața unei role de cupru aflate în mișcare de rotație.

Există diverse variante ale acestei metode, dintre care procedeul de răcire ultrarapidă pe suprafața exterioară a unei role rotative se remarcă prin performanțe superioare, permițând obținerea produselor sub forme variate — benzi, fire sau folii — cu dimensiuni diferite, la un randament ridicat și cu reproductibilitate corespunzătoare.

Elaborarea aliajelor amorfe sub formă de benzi a fost realizată pe o instalație de răcire rapidă a topiturii, bazată pe metoda melt-spinning, din dotarea Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației.



Fig. 4.5. Instalație de elaborare a aliajelor amorfe prin metoda melt-spinning

BUPT

Instalația este compusă din rola de răcire, sistemul de lăgăruire, transmisia mecanică, un motor electric de acționare, un sistem de deplasare verticală a inductorului și creuzetului, un inductor, un creuzet din cuarț, un generator de medie frecvență, un tablou de comandă și o butelie de argon. Generatorul electronic utilizat este de tip GSMF 10 A 8000, funcționând la o frecvență fixă de 8 kHz și având o putere de 10 kW.

Inductorul de topire este dimensionat în funcție de diametrul creuzetului utilizat și permite deplasarea verticală de apropiere sau depărtare față de rolă, precum și înclinarea în planul de rotație al rolei de răcire în intervalul ±30°.

Creuzetul de topire trebuie să reziste la temperaturi ce depășesc punctul de topire al aliajului primar, să suporte șocuri termice și diferențe mari de temperatură pe lungime, să asigure o bună etanșeitate, să fie compatibil cu sistemul pneumatic și să fie prevăzut cu o duză pentru ejectarea topiturii.

Sistemul mecanic de deplasare a creuzetului include un dispozitiv ce permite mișcarea verticală împreună cu inductorul, ghidat pe două coloane prevăzute cu bucșe cu bile și acționat printr-un mecanism șurub-piuliță cu bile. Acest dispozitiv asigură poziționarea precisă a inductorului și creuzetului față de rola de răcire în timpul încălzirii și topirii. Sistemul mecanic mai permite deplasarea pe verticală doar a creuzetului în inductor pentru apropierea sau depărtarea duzei de ejectare a creuzetului față de rola de răcire, în funcție de presiunea metalului topit. Creuzetul și inductorul pot fi poziționate manual pe orizontală, pentru alinierea corectă față de centrul rolei de răcire. Sistemul de deplasare a rolei asigură rotația acesteia cu o turație reglabilă, prin intermediul unui motor electric de curent continuu SMU 750, alimentat de un variator electronic de tensiune și echipat cu un tahogenerator pentru măsurarea precisă a turației. Gama de reglaj a turației, controlată prin potențiometru, variază între 0 și 3000 rotații pe minut.

Transmiterea mișcării către axul rolei se realizează printr-o transmisie cu curea sincronă, ce previne alunecările la pornire sau la schimbarea vitezei.

Pentru a obține benzi cu grosime uniformă, soluția constructivă elimină sursele de vibrații, permițând deplasarea creuzetului pe toate direcțiile necesare pentru reglaj, cu excepția poziționării inițiale, care este efectuată prin deplasarea suportului rolei.

BUPT

Tehnologia de elaborare a benzilor cuprinde următoarele etape:

- Debitarea barelor din aliajul primar la lungimi de maxim 40 mm;
- Introducerea aliajului primar în creuzet și fixarea acestuia;
- Încălzirea inductivă și topirea aliajului primar;
- Aducerea rolei de răcire la turația dorită;
- Poziționarea creuzetului deasupra rolei de răcire;
- Aplicarea suprapresiunii de gaz inert asupra topiturii din creuzet și evacuarea topiturii prin orificiul duzei pe suprafața rolei de răcire.

Creuzetul reprezintă componenta cea mai sensibilă a instalației, fiind necesar să reziste la temperaturi ridicate, de aproximativ 1200 °C, și să suporte șocuri termice repetate. Creuzetul folosit este din cuarț, sub formă de tub, prevăzut la capăt cu un orificiu de 1 mm. Sistemul mecanic de poziționare a creuzetului este alcătuit dintr-un dispozitiv de deplasare pe verticală. Creuzetul poate fi ajustat fin cu ajutorul unui șurub micrometric, această reglare fiind esențială în timpul procesului de turnare. Sistemul pneumatic este format din tubul de argon, un rezervor de joasă presiune (0–2 bar) și dispozitivul de conectare la creuzet.

Pentru obținerea aliajelor amorfe masive sub formă de roduri, a fost aleasă metoda turnării topiturii într-o matriță de cupru. Comparativ cu metodele convenționale de turnare, această metodă asigură viteze mai mari de solidificare, deoarece căldura este disipată rapid prin matriță. Un exemplu de matriță pentru obținerea aliajelor amorfe masive sub forme de bare cu secțiune circulară este prezentat în figura 4.6.



Fig. 4.6. Matrița din cupru pentru obținerea aliajelor amorfe masive sub formă de roduri

BUPT

4.1.3 Echipament și metodologia pentru măcinarea benzilor metalice

Măcinarea benzilor metalice, în vederea amestecării ulterioare cu materialul polimeric, s-a efectuat pe o moară planetară Planetary Ball Mill, XQM-0.4A. Este un echipament de laborator compact și eficient, utilizat pentru măcinarea fină, amestecarea și dispersia materialelor, ajungând până la scară nanometrică. Este ideală pentru cercetare, dezvoltare de noi produse și producție în loturi mici.

Moara cu bile planetară XQM-0.4A (figura 4.7) este un sistem de măcinare de laborator care utilizează un principiu de funcționare bazat pe forțele centrifuge și Coriolis. Esențial, unitatea centrală a morii se rotește într-o direcție, în timp ce cuvele de măcinare, montate excentric pe un disc, se rotesc simultan în direcția opusă. Această mișcare combinată generează forțe extrem de mari de impact, frecare și forfecare asupra bilelor de măcinare și, implicit, asupra materialului de prelucrat. Rezultatul este o măcinare eficientă și omogenă a particulelor, depășind limitările morilor tradiționale.



Fig. 4.7. Moara planetară de măcinat XQM-0.4A

Echipamentul dispune de un volum total de 0.4 Litri, distribuit în patru cuve de măcinare, ceea ce permite prelucrarea simultană a mai multor probe sau optimizarea procesului prin utilizarea diferitelor materiale de cuve/bile.

Capacitatea sa de măcinare este remarcabilă, atingând dimensiuni finale ale particulelor de până la 0.1 μm (100 nanometri). Această performanță o califică pentru aplicații în nanotehnologie, chimie, farmacie și metalurgie pulberilor.

BUPT

4.1.4 Echipament și metodologia pentru obținerea compozitului polimeric

Metoda pe care am folosit-o este Ex-Situ. Aceasta înseamnă că prepararea și prelucrarea materialelor componente au avut loc în afara condițiilor finale de operare sau a mediului de sinteză a compozitului. Materialele compozite au fost obținute prin incorporarea benzilor metalice amorfe $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ într-o matrice polimerică pe bază de acid-polilactic PLA.

Compocasting-ul este o metodă prin care în stare lichidă particulele de ranforsare sunt adăugate la o topitură de altă natură, în curs de solidificare. În timpul procesului are loc agitarea puternică a componentelor. Se realizează astfel fixarea mecanică a particulele și se preconizează eliminarea segregației gravitaționale a acestora și aglomerarea lor.

În cadrul programului experimental s-a folosit mașina de amestecat Rheomix R3000p/R3010p (figura 4.8). Mașina este prevăzută cu o cameră de amestecare încălzită electric și răcită cu aer. Are un volum al camerei de 625 cm3, cu un cuplu cuprins între 300 și 450 Nm. Poate încălzi până la o temperatură de 450 ℃.



Fig. 4.8. Mașină de amestecat Rheomix R3000p/R3010p

BUPT

4.1.5 Echipament și metodologia pentru extrudarea filamentelor

Procesul de extrudare începe cu alimentarea instalației cu amestecul compozit obținut în procesul de amestecare. Materialul compozit se deplasează de la gura de încărcare la duza extruderului și cu ajutorul șurubului extruderului, materialul este împins. Materialul este încălzit din cauza frecării generate între țeavă și suprafața șurubului, dar și datorită faptului că instalația este prevăzut cu o zonă de încălzire. Când materialul atinge punctul de topire, acesta este împins înainte la matrița de extrudare și copiază forma canalului de curgere al matriței. Filamentul rezultat este înfășurat în jurul bobinei.



Fig. 4.9. Extruderul FelFil evo

Extruderul Felfil Evo (figura 4.9) operează pe principiul extrudării cu un singur șurub, un proces fundamental în ingineria polimerilor. Materialul solid (granule de polimer sau compozit pre-amestecat) este alimentat într-un cilindru încălzit, unde un șurub rotativ îl transportă, topește și omogenizează, forțându-l ulterior printr-o filieră (duză) pentru a forma un profil continuu, cel mai adesea un filament.

Acesta are o viteză medie de extrudare de 100-150 grame/oră, cu un debit de 1.15 m/minut. Temperatura maximă de operare este de 250°C, controlată de trei cartușe de încălzire de 40W fiecare, și setată printr-un buton rotativ. Extruderul este compatibil cu o gamă largă de materiale, incluzând PLA, ABS, HIPS, PETG, PA (Nylon 6 și 12), PMMA, HDPE, LDPE, TPU, TPE, PVA. Poate produce filamente cu diametre între 0.5 mm și 1.75 mm. Motorul permite o gamă de turații de la 0 la 9 rpm, influențând presiunea materialului și, implicit, diametrul filamentului. Rezervorul are un volum de 1 litru.

BUPT

4.1.6 Echipament și metodologia pentru fabricarea aditivă

O imprimantă 3D este un echipament care realizează un obiect fizic pornind de la un model digital tridimensional, prin depunerea strat cu strat a unor materiale subțiri.

În prezentul studiu, s-a folosit o mașină de printare Creality CR-10 Mini este o imprimantă 3D de tip FDM (Fused Deposition Modeling) pentru desktop (figura 4.10).

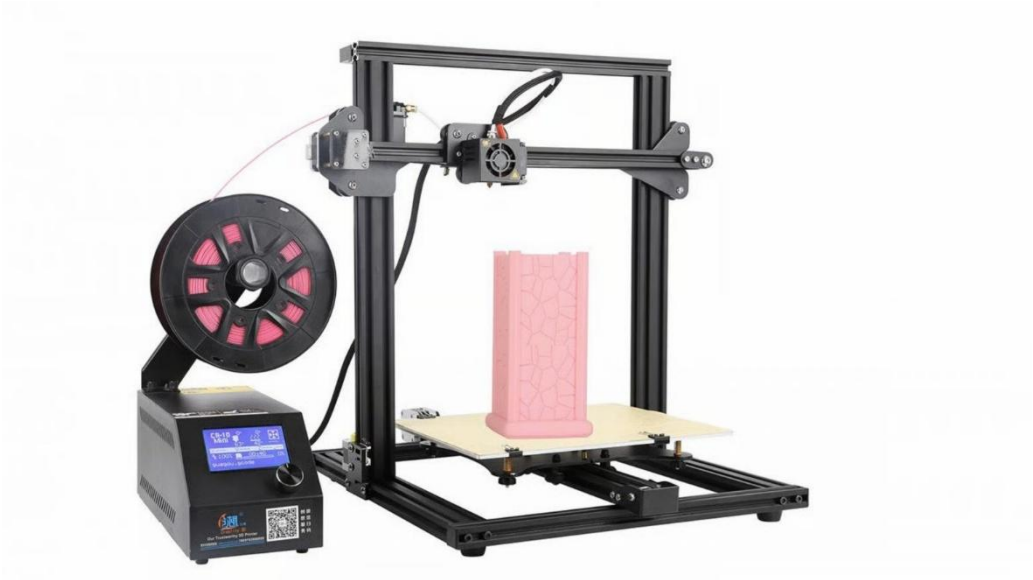


Fig. 4.10. Mașină de printare Creality CR-10 Mini

Oferă un volum de construcție generos de 300 x 220 x 300 mm. Acesta este semnificativ mai mare decât multe imprimante entry-level și permite imprimarea de obiecte destul de mari. Utilizează filament de 1,75 mm și este, în general, compatibilă cu o gamă largă de materiale, precum PLA, ABS, PETG, TPU și filamente speciale, cum ar fi cele cu cupru, fibră de carbon, fibră de sticlă. Este prevăzut cu un pat de aluminiu încălzit, cu grosimea de 3 mm, ceea ce este crucial pentru o bună aderență a materialului. Diametrul duzei variază între 0,4 și 0,8 mm. Viteza de imprimare variază între 30-100 mm/s, cu o viteză maximă potențială de până la 200 mm/s (deși aceasta vine adesea cu un compromis în calitatea imprimării). Temperatura de topire poate fi reglată până la aproximativ 300 ℃.

BUPT

4.1.7 Echipament și metodologia pentru termoformare

Termoformarea este un proces de modelare termomecanică utilizat cu precădere în prelucrarea materialelor plastice. Procesul presupune încălzirea materialului până la o temperatură specifică, la care devine maleabil, și apoi este modelat conform formei impuse de mulaj sau matriță. După formare, materialul este răcit pentru a-și păstra forma finală. Procesul implică un transfer controlat de căldură și presiune, iar comportamentul materialului în timpul termoformării este influențat de proprietățile sale reologice, de uniformitatea temperaturii și de geometria matriței. Termoformarea este utilizată pe scară largă în industrii precum ambalajele, domeniul medical, automotive sau construcții, datorită eficienței procesului, costurilor reduse comparativ cu alte metode de formare și versatilității geometrice oferite. Controlul precis al parametrilor tehnologici este esențial pentru a evita defectele și pentru a obține produse cu proprietăți mecanice și estetice corespunzătoare aplicației finale.



Fig. 4.11. Echipamentul de termoformare Wickert WLP

În cadrul programului experimental, s-a folosit o presă hidraulică de laborator Wickert, model WLP (figura 4.11), destinată prelucrării termice și hidraulice la scară redusă, cu control precis al temperaturii și presiunii. Echipamentul este prevăzut cu platane încălzite, manometre analogice și un panou de control care reglează parametrii procesului. Temperatura maximă de lucru poate ajunge până la 500 °C, iar distribuția termică este extrem de uniformă, cu o abatere de până la ±0,3 K. Presa este prevăzută cu sistem hidraulic cu piston vertical, control electronic al ciclurilor de presare și posibilitatea de răcire rapidă cu apă sau ulei.

BUPT

4.1.8 Metodologia pentru dealierea benzilor amorfe

Dealierea este o reacție electro-chimică în care elementele mai puțin nobile dintr-un aliaj sunt îndepărtate sau dizolvate prin utilizarea unei soluții acide oxidante. Prin acest proces de dizolvare se obține un material nanoporos format în mare măsură din elemente nobile și care nu prezintă rezistență mecanică.[98], [99]

Procesul de dealiere se referă la îndepărtarea selectivă a unuia sau a mai multor elemente mai puțin nobile dintr-un aliaj prin intermediul unui mecanism de corodare. Din acest motiv, dealierea este considerată ca fiind o metodă distructivă din domeniul electro-chimiei, care conduce la defecte de material precum fisurarea coroziunii la solicitare.

Prin dezvoltarea rapidă și concentrarea studiilor pe domeniul nano, din ce în ce mai multă atenție este acordată obținerii structurilor metalice nanoporoase cu aplicații în diverse domenii. Până în prezent, procesul de dealiere a fost folosit pentru producerea materialelor metalice poroase, precum Au, Pt, Ag, Cu, dar și a aliajelor din diferite sisteme, incluzând soluții solide, compuși intermetalici și sticle metalice. Dintre toate materialele metalice cu structură nanoporoasă, aurul nanoporos obținut din dealierea Ag-Au a prezentat cele mai bune caracteristici.[99], [100], [101]

Dealierea electrochimică a fost prima tehnică folosită pentru obținerea materialelor nanoporoase. Tehnica se bazează pe diferențele de potențial dintre două elemente care formează aliajul de bază. Spre exemplu, argintul poate fi dizolvat dintr-un aliaj Ag-Au pentru a forma aur nanoporos, deoarece argintul este mult mai ușor de oxidat decât aurul.

Toate metodele de dealiere, fiecare cu plusurile și minusurile aferente, pot fi utilizate împreună cu additive manufacturing pentru a obține un control mai bun asupra formei finale și a microstructurii materialelor. Datorită stabilității structurale, materialele dealiate s-au dovedit a fi extrem de versatile pentru diferite ramuri ale industriei.

În ultimii ani s-au făcut progrese în utilizarea dealierii și a metodelor alternative din domeniul manufacturării aditive (AM) pentru a obține structuri poroase. Totodată, se urmărește utilizarea sinterizării și topirii cu laser pentru a induce formarea porilor chiar în timpul procesului de imprimare, astfel încât materialul obținut să fie deja dealiat înainte de a părăsi incinta de printare. Chiar dacă metoda SLM (Selective Laser Melting) aduce noi provocări procesului de dealiere, ea promite

BUPT

obținerea de metale nanocompozite care îmbină avantajele microstructurii dealiate cu flexibilitatea imprimării 3D.[102]

Metoda folosită în cadrul experimentărilor este o dealiere electrochimică prin imersarea benzilor metalice amorfe într-o soluție de H_2SO_4 de concentrație 1M, pH 0.

4.2 Echipamente și aparatură pentru caracterizarea structurală și determinarea proprietăților mecanice și chimice

În vederea caracterizării din punct de vedere structural și al proprietăților mecanice și chimice s-au utilizat:

- Difractometru de raze X (xPert Powder3 Panalytical);
- Instalație pentru analiza termică simultană (STA 449 F1 Jupiter, Netzsch);
- Microscop electronic de scanare (SEM - Quanta FEG 250 FEI);
- Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX - Quanta FEG 250 FEI);
- Microscop optic (Olympus BX51M);
- Microdurimetru Vickers (Volpert Micro-Vickers Hardness Tester);
- Nanoindentor (Anton Paar Step 500);
- Echipament pentru încercarea la tracțiune (aparat Zwick Roell Z005);
- Echipament pentru încercarea la compresiune (aparat LBG TC100);
- Echipament pentru încercarea la uzare (Pin-on-disk tribometer TR-20 micro).

4.2.1 Analiza de difracție cu raze X

Difracția cu raze X este o tehnică rapidă, indispensabilă, utilizată de obicei pentru caracterizarea nedistructivă a filmelor subțiri, identificarea fazelor și cuantificarea materialelor pure, a amestecurilor simple, precum și a materialelor policristaline pe baza structurii lor cristaline. Mai mult, această tehnică a fost utilizată pentru a studia structurile amorfe și nanocristaline ale materialelor investigate.

Testul de difracție cu raze X se bazează pe o interferență constructivă între un specimen cristalin și un fascicul de raze X, care sunt generate dintr-un tub catodic. În timpul testului, proba este iradiată cu raze X care sunt difractate la diferite unghiuri determinate de planurile atomice ale specimenului. Intensitatea și distanța dintre fasciculele difractate sunt unice, variind de la un material la altul.

BUPT

În studiul de față, investigațiile XRD au fost efectuate folosind un sistem X'Pert Powder 3 Panalytical (figura 4.12). Dispozitivul reprezentat în este echipat cu un goniometru vertical de înaltă rezoluție și un anod de cupru, care este unul dintre cele mai comune materiale țintă pentru difracția monocristalină, atingând un max. 3 kW și 60 kV.



Fig. 4.12. Difractometru cu raze X - X'Pert Powder 3 Panalytical

4.2.2 Analiza termică simultană

Analiza termică simultană (DSC) constă în încălzirea sau răcirea unei probe de testare și a unui material de referință în condiții identice și înregistrarea oricăror diferențe de temperatură dintre cele două. DSC poate identifica modificări ale materialului în care nu apar pierderi de masă, cum ar fi topirea sau modificările structurii cristaline. Proba este plasată în vas și, ca referință, de obicei un vas gol, este supusă simultan aceleiași rutine de timp/temperatură programată. O curbă DSC normală constă din porțiuni liniare plasate diferit de abscisă datorită capacităților

BUPT

termice și conductivităților termice diferite ale probei de testat și ale materialului de referință. [103]

În analiza termică, pierderea de greutate poate fi determinată în funcție de temperatură sau timp. Tehnicile comune de analiză termică includ analiza termogravimetrică (TGA), analiza termică diferențială (DTA), analiza termomecanică, calorimetria diferențială de scanare și analiza mecanică dinamică.[103]

TGA se bazează pe o măsurare precisă a greutății unei probe pentru a măsura modificările fizice sau chimice ale unui material. Metoda necesită o balanță cu precizie ridicată. Proba este plasată într-un creuzet termorezistent într-o atmosferă care poate fi interactivă precum oxigenul sau azotul și inertă precum heliul sau argonul. Materialul este încălzit cu o viteză constantă de încălzire într-un mod controlat folosind un cuptor programabil.[104]

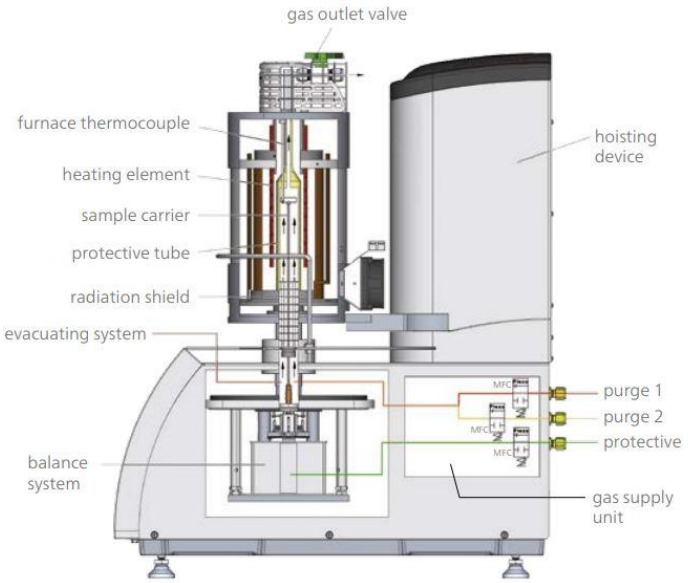


Fig. 4.13. STA 449 F1 Jupiter

În studiul de față, măsurătorile DSC au fost efectuate folosind un instrument STA 449 F1 Jupiter® de la Netzsch (figura 4.13), pentru a determina comportamentul termic al probelor, precum și temperatura de topire a materiei prime.

BUPT

4.2.3 Microscopia electronică de scanare

Un microscop electronic de scanare (SEM) este un instrument extrem de performant utilizat într-un număr mare de domenii de cercetare și în știința materialelor. Materialele compacte, acoperirile, probele umede și uscate, compoziția chimică sau cristalografia pot fi analizate folosind un SEM.

Prezentul program experimental a fost realizat folosind un microscop electronic de scanare Quanta FEG 250 FEI (figura 4.14).



Fig. 4.14. Microscopul electronic de scanare Quanta FEG 250 FEI

4.2.4 Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie

Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX) este o metodă de analiză care poate fi cuplată cu mai multe aplicații, inclusiv SEM, TEM și STEM.

EDX, atunci când este combinat cu microscoape electronice, poate oferi analize elementare pe zone mici de câțiva nanometri. Efectul fasciculului de electroni asupra suprafeței și penetrarea în adâncimea particulei produce raze X caracteristice elementelor găsite pe și în apropierea suprafeței probei. În EDX, se poate determina compoziția elementară a punctelor individuale sau se poate cartografia distribuția ariei elementelor, folosind capacitatea de scanare a microscopului electronic.[105]

BUPT

În cadrul programului experimental s-a folosit microscopul electronic de scanare Quanta FEG 250 FEI Inspect-S, echipat cu modulul EDAX Ametek Element. Software-ul EDX este capabil să efectueze analize calitative, de suprafață, de scanare liniară, semicantitative punctuale și de cartografiere.

4.2.5 Microdurimetru Vickers

Microdurimetrul Vickers este un instrument precis utilizat pentru a determina duritatea materialelor la scară microscopică. Principiul său de funcționare se bazează pe capacitatea materialului de a rezista la deformarea plastică permanentă sub o sarcină controlată, măsurând dimensiunea amprentei rezultate.



Fig. 4.15. Microdurimetru Volpert Micro-Vickers

În cadrul programului experimental, încercările de duritate s-au realizat pe un echipament Volpert Micro-Vickers (figura 4.15).

4.2.6 Nanoindentor

Pentru a evalua duritatea, modulul elastic care poate duce la alte proprietăți mecanice, a fost utilizată o platformă de testare mecanică a suprafeței Anton Paar Step 500 cu un tester de nanoindentare NHT³ (figura 4.16). Are avantajul pentru măsurători rapide de îndată ce proba a fost plasată, indentatorul se poate schimba cu ușurință și măsurarea forței poate ajunge la 500 mN. Probele sunt montate pe o

BUPT

suprafață mobilă care permite urmărirea zonei investigate pe tot parcursul măsurătorilor succesive de nanoindentare.

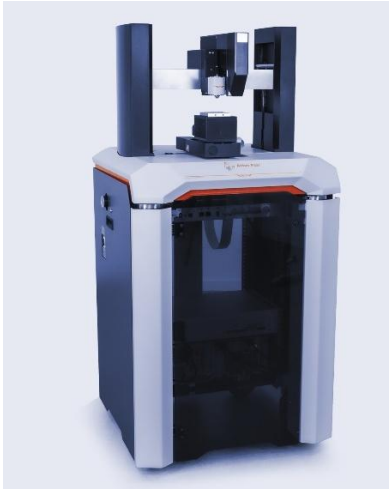


Fig. 4.16. Echipamente de nanoindentare

Metoda Oliver și Pharr reprezintă una dintre cele mai utilizate și fiabile tehnici pentru determinarea proprietăților mecanice la scară nanometrică, în special în cadrul analizelor de nanoindentare. Această metodă se bazează pe analiza curbei sarcină–adâncime obținută în timpul procesului de încărcare și descărcare a unui vârf de indenter asupra suprafeței unui material, având ca scop extragerea unor parametri esențiali precum duritatea și modulul de elasticitate.

4.2.7 Instalația de încercare la tracțiune

Testul de tracțiune este frecvent utilizat pentru a determina proprietățile mecanice ale materialelor și pentru a prezice comportamentul unui material sub forme de încărcare.

De obicei, principala problemă a unui material este rezistența acestuia și aceasta poate fi măsurată în termeni de tensiunea necesară pentru a provoca deformarea plastică sau tensiunea maximă pe care materialul o poate suporta. De asemenea, este important a se determina ductilitatea materialului, care este o măsură a cât de mult poate fi deformat înainte de fracturare.

BUPT

În cadrul programului experimental s-au efectuat teste de tracțiune pe filamentele de material polimeric ranforsat cu benzile metalice amorfe care au fost dealiate și apoi măcinate. Testele s-au efectuat pe un echipament Zwick Roell Z005. Echipamentul de tracțiune ZwickRoell Z005 este o mașină universală de testare a materialelor, extrem de versatilă și precisă, utilizată pentru o gamă largă de aplicații în cercetare, dezvoltare și controlul calității. Face parte din seria de mașini de testare de banc (table-top machines), are o capacitate maximă de forță de 5 kN. Aceasta o face potrivită pentru testarea unei varietăți de materiale, de la cele moi la cele cu o rigiditate medie.

4.2.8 Instalația pentru încercarea la compresiune

Încercarea la compresiune este o metodă fundamentală de testare mecanică utilizată pentru a determina rezistența și comportamentul la deformare al materialelor atunci când sunt supuse unor forțe de strângere (compresive) care tind să le scurteze sau să le stivească. Este un test complementar încercării la tracțiune și este esențial pentru înțelegerea modului în care materialele reacționează sub sarcini de compresiune în diverse aplicații inginerești.

Încercarea la compresiune s-a efectuat pe probe printate 3D prin metoda FDM, pentru această încercare folosindu-se un echipament LBG TC100. LBG TC100 este o mașină universală de încercări electromecanică computerizată, produsă de compania italiană LBG S.r.l. Are o capacitate maximă de forță de 100 kN (kilonewtoni) Această capacitate o face potrivită pentru testarea unei game largi de materiale, de la metale la materiale plastice și compozite. Este o mașină cu două coloane, cu o traversă mobilă acționată de șuruburi cu bile preîncărcate și cu joc zero, asigurând precizie și mișcare lină. Fiind o mașină universală de testare, poate efectua o varietate de teste mecanice pe materiale

4.2.9 Echipament pentru încercarea la uzare

Încercarea la uzare de tip pin-on-disk este una dintre cele mai utilizate metode experimentale pentru evaluarea comportamentului la uzură al materialelor, datorită simplității sale, reproductibilității ridicate și posibilității de a simula condiții reale de contact. Această metodă implică contactul dintre un eșantion sub formă de pin, de obicei de secțiune circulară și cu capăt sferic sau plat, și un disc plan rotativ

BUPT

realizat dintr-un material definit. În timpul testului, pinul este presat cu o forță normală constantă asupra discului, în timp ce acesta din urmă se rotește la o viteză angulară prestabilită. Mișcarea relativă dintre suprafețele de contact generează un regim de frecare care conduce, în timp, la uzura suprafețelor implicate.

Măsurătorile obținute în urma testului pin-on-disk permit determinarea unor parametri esențiali pentru caracterizarea tribologică a materialului, cum ar fi rata de uzură, coeficientul de frecare și volumul de material pierdut. În general, volumul de uzură este determinat prin măsurători profilometrice ale traseului uzat de pe disc sau prin pierderea de masă a pinului. De asemenea, condițiile experimentale, precum sarcina aplicată, viteza de rotație, natura mediului (uscat, umed sau cu lubrifiant), rugozitatea suprafețelor sau temperatura, pot fi ajustate pentru a simula cât mai fidel scenariile de funcționare ale componentelor reale.

Această încercare este deosebit de utilă în studiile comparative ale materialelor noi sau tratate superficial, deoarece permite evidențierea influenței compoziției chimice, a microstructurii sau a tratamentelor termice și de suprafață asupra comportamentului la uzare.



Fig. 4.17. Tribometru DUCOM TR-20 Micro

Pentru realizarea încercării la uzare, s-a utilizat echipamentul DUCOM TR-20 Micro (figura 4.17) din dotarea departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației. Pe parcursul investigării comportamentului la uzură, pot fi variați următorii parametri de lucru: sarcina normală F [N], rotația probei n [rot/min], diametrul D

BUPT

[mm] al traseului de uzură, timpul de testare t [min] și distanța totală de alunecare d [m]. În funcție de viteza liniară și de raza traseului de uzură, se poate calcula viteza relativă dintre bilă și probă, v [cm/s]. Dispozitivul este echipat cu un senzor care permite înregistrarea coeficientului de frecare dintre bilă și probă pe întreaga durată a testului.

4.2.10 Echipament pentru determinarea coroziunii

Testarea la coroziune este un proces esențial pentru evaluarea durabilității și comportamentului materialelor atunci când sunt expuse la medii agresive, cum ar fi umiditatea, sărurile, acizii sau alți agenți chimici. Scopul acestor teste este de a simula condițiile reale de funcționare pentru a determina cât de rezistent este un material la degradarea cauzată de coroziune. Aceste evaluări sunt importante în numeroase domenii, de la construcții și transporturi până la industria chimică sau medicală, pentru a preveni defectele premature și a crește siguranța și fiabilitatea produselor.

Coroziunea electrochimică este un proces complex care implică transferul de electroni între un metal și mediul său înconjurător, în prezența unui electrolit. Acest tip de coroziune are loc atunci când există o diferență de potențial între două zone ale aceluiași metal sau între două metale diferite, conectate printr-un mediu conductiv (de obicei o soluție apoasă cu ioni). Zona cu potențial mai mic devine anodul, unde metalul se oxidează și eliberează electroni, în timp ce zona cu potențial mai mare devine catodul, unde au loc reacții de reducere.

Procesul implică două reacții principale: una anodică, unde metalul se transformă în ioni, și una catodică, în care electronii eliberați sunt consumați, de obicei prin reducerea oxigenului dizolvat în apă. În acest mod, metalul este erodat treptat și pot apărea produse de coroziune vizibile, cum ar fi rugina în cazul fierului.

Coroziunea electrochimică este influențată de factori precum compoziția metalului, pH-ul mediului, concentrația ionilor, temperatura și prezența oxigenului. Ea poate fi evaluată prin metode specifice, cum ar fi curbele de polarizare, măsurători de potențial de coroziune sau tehnici de impedanță electrochimică, care oferă informații despre rata de coroziune și mecanismele implicate.

Măsurătorile s-au realizat într-o celulă electrochimică cu trei electrozi: electrod de lucru, electrod de referință electrod saturat de calomel și electrod auxiliar, cu ajutorul unui potențiostat/galvanostat Autolab 302N.

BUPT

5. EXPERIMENTĂRI ŞI REZULTATE

5.1 Alegerea domeniului compoziţional

S-a arătat că aliajele cristaline din familia Cu-Ni-Sn sunt recomandate pentru rezistența mecanică, rezistență la uzare și coroziune ridicată, având utilizări multiple înînclusiv în robotică, industria electronică, aerospațială.

Obținerea aliajelor amorfe din această familie este condiționată pe lângă constringerile tehnologice și de o compoziție chimică favorabilă ce constă din introducereai metaloizilor, cel mai utilizat fiind fosforul.

S-au obținut astfel inclusiv în cadrul laboratorului nostru [106] sticle metalice Cu-Ni-Sn-P cu proprietăți mecanice imbunătățite sub forme de benzi, fire și bare subțiri prin turnare în matrițe metalice cu conductivitate ridicată.

În vederea lărgirii gamei dimensionale a acestor aliaje s-a recurs la alierea suplimentară cu Galiu. Acesta este un metal intrebuintat in obtinerea structurilor amorfe datorită caracteristicii sale de a creste capacitatea de amorfizare.

Galiul are un punct de topire foarte scăzut. Adăugarea sa într-un aliaj tinde să reducă temperatura generală de topire, ceea ce permite răcirea rapidă a aliajului fără cristalizare și totodată favorizează formarea unei structuri amorfe în timpul solidificării. Galiul afectează negativ mobilitatea atomică locală a altor elemente, întrerupând ordinea cristalină. Astfel, împiedică formarea rețelelor cristaline regulate și stabilizează starea de sticlă metalică (amorfă). În starea lichidă, galiul formează legături direcționale (uneori parțial covalente), ceea ce contribuie la o topologie atomică dezordonată — esențială pentru evitarea nucleației cristaline. Galiul este adăugat în concentrații mici (1–5%) pentru a promova formarea stării amorfe, el poate influența comportamentul magnetic prin modificarea structurii de bandă electronica și este considerat biocompatibil în doze mici, fiind uneori adăugat în materiale amorfe destinate implanturilor.[107]

Având în vedere cerințele specifice pentru un aliaj amorf și dorința de a obține o temperatură de topire cât mai scăzută, precum și un interval de solidificare restrâns, s-a optat pentru următoarea compoziție chimică a aliajului primar: $\mathbf{Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{14-x}Ga_x}$. S-au pregatit 3 variante de aliaje.

BUPT

Tabel 2. Variantele de aliaje

Nr	x	Aliaj
1	0	$Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{14}$
2	4	$Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$
3	6	$Cu_{75}Ni_6Sn_5P_8Ga_6$

Pentru elaborarea aliajului primar s-au avut la dispoziție ca materii prime după cum urmează:

- Cu pur 99,9%;
- CuP sub formă de tije – Cu 93%, P 7%;
- Ni pur 99,9%;
- Sn pur 99,9%;
- Ga pur 99,9%.

5.2 Obținerea aliajelor metalice amorfe

5.2.1. Elaborarea sub forme de benzi, roduri, discuri

Elaborarea aliajului primar

Prima etapă în procesul de fabricație constă din obtinerea aliajului primar (master alloy). Ea a fost realizată utilizând instalația dezvoltată în laboratoarele proprii.

Procesul tehnologic cuprinde următoarele etape: tăierea barelor de aliaj primar în segmente de până la 40 mm, plasarea acestora în creuzet și fixarea acestuia, încălzirea aliajului prin inducție, reglarea vitezei rolei de răcire, poziționarea creuzetului deasupra rolei, aplicarea unei suprapresiuni de gaz inert asupra topiturii și ejectarea acesteia prin orificiul duzei pe suprafața rolei de răcire

După cântărire, materiile prime au fost introduse într-un creuzet de alumină și supuse unui proces de topire și retopire de cinci ori (fig. 5.1), pentru a asigura o omogenizare cât mai bună a aliajului.

BUPT



Fig. 5.1. Topirea materiilor prime

Turnarea aliajului primar s-a efectuat într-o matriță metalică, rezultând bare cu diametrul de ϕ10 mm. (Fig. 5.2)



Fig. 5.2. Forma de turnare a aliajului primar și aliajul primar solidificat

Obtinerea aliajelor amorfe sub forme de benzi

S-a aplicat metoda „melt-spinning” aceasta constând în răcirea ultrarapidă a topiturii pe suprafața unui cilindru aflat în mișcare de rotație.

Încercările s-au efectuat pe toate cele trei tipuri de aliaje Cu-Ni-Sn-P-Ga.

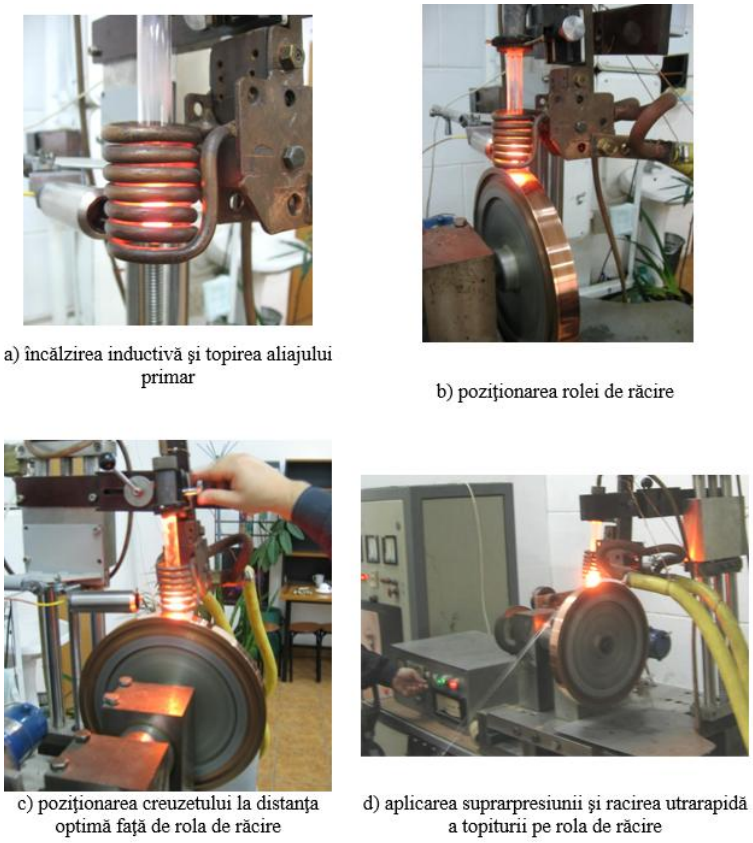
Pe baza experimentărilor anterioare privind elaborarea benzilor prin răcire ultrarapidă a topiturii [108], [109], [110], s-au determinat ca optimi următorii parametrii:

- temperatura topiturii: 800 ℃;
- turația rolei de răcire: 4200 rot/min;

BUPT

- suprapresiunea aplicată topiturii: 0,3 atm;
- distanța duză-suprafața rolei de răcire: h = 0,6 – 0,8 mm;
- unghiul de înclinare a creuzetului față de verticală: 8º.

Pentru aplicația de față s-a folosit un creuzet din cuarț, echipat în partea inferioară cu un orificiu circular de ejectare, având un diametru de 0,7 mm. Procesul de elaborare a aliajului sub formă de benzi este ilustrat în figura 5.3.



a) încălzirea inductivă şi topirea aliajului primar

b) poziţionarea rolei de răcire

c) poziţionarea creuzetului la distanţa optimă faţă de rola de răcire

d) aplicarea suprarpresiunii şi racirea utrarapidă a topiturii pe rola de răcire

Fig. 5.3. Procesul de elaborare a aliajului sub formă de bandă

S-au obținut benzi continue, cu uniformitate geometrică, având grosimea de 25 μm și lățimea de 1,5 mm. Aspectul macroscopic al acestor benzi este prezentat în figura 5.4.

BUPT



Figura 5.4. Imagine macroscopică benzi metalice

Realizarea aliajelor metalice amorfe masive (Bulk Metallic Glasses - BMG) sub formă de rod-uri (bare) și discuri a necesitat utilizarea unor matrițe de turnare proiectate în acest scop, executate din aliaje Cu-Cr, și prevăzute cu sistem de răcire suplimentară. Matrițele sunt formate din două jumătăți simetrice care sunt ținute în poziție cu ajutorul a patru șuruburi (figura 5.5, respectiv figura 5.6).



Fig. 5.5. Matrița din cupru pentru obținerea aliajelor amorfe masive sub formă de discuri

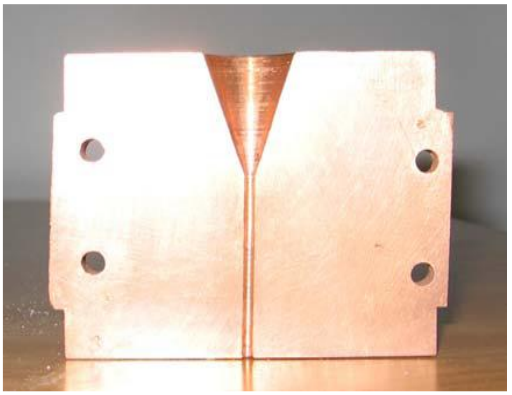


Fig. 5.6. Matrița din cupru pentru obținerea aliajelor amorfe masive sub formă de roduri

BUPT

Au fost supuse încercarilor aliajele aliate suplimentar cu 4 % și 6 % Ga.

Pentru încălzirea și topirea aliajului, a fost folosită aceiași instalație ca și în cazul benzilor. Aliajele topite au fost ejectate într-o matrițe.

Rezultatul a fost obținerea unor roduri cu diametre de la 1 mm, 2 mm, respectiv 3 mm și discururi de grosimi de 1mm și diametru de 10 mm (fig. 5.7).

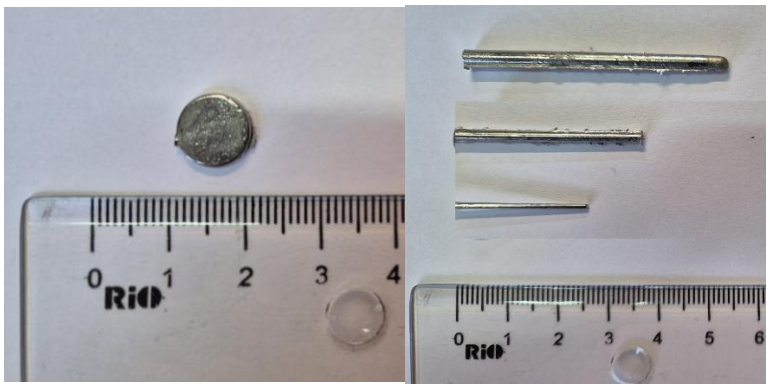


Fig. 5.7. Imagini macroscopice ale rodurilor metalice, respectiv discului metalic

5.2.2. Caracterizarea structurală

Structura aliajelor primare $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{14-x}Ga_x$.

Structura a fost examinată prin difracția cu raze X utilizând difractometrul DRON 3. Difractograma rezultată atestă prezența soluției solide pe bază de cupru și a unor compuși chimici și intermetalici ai Cu, Ni, Sn și P (figura 5.8, pentru aliajul $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{14}$). Spectrul EDAX determinat pe microscopul electronic cu baleiaj de tipul FEI INSPECT-S, (figura 5.9) certifică prezența elementelor componente ale aliajului. Determinarea proporției masice și atomice a elementelor componente arată faptul că nu au existat pierderi semnificative prin oxidare ale acestora. Prin urmare, compoziția chimică a aliajului primar este foarte apropiată de compoziția chimică propusă.

BUPT

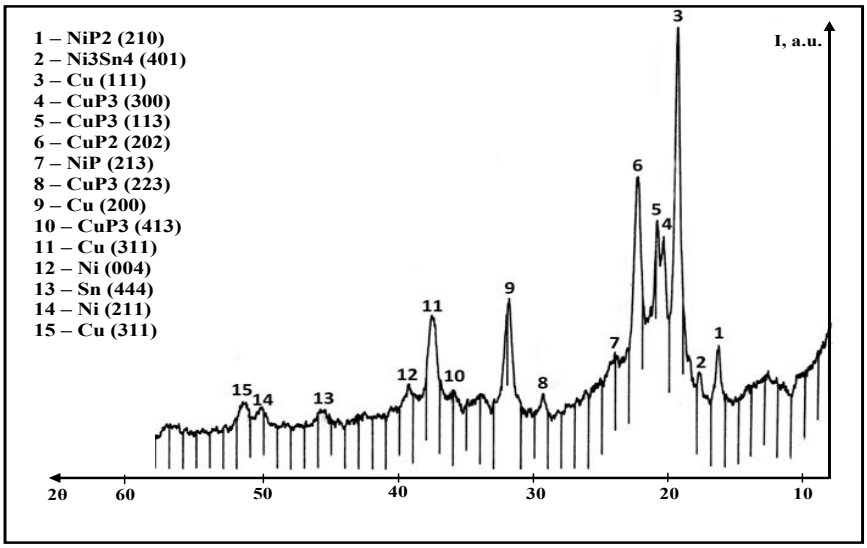
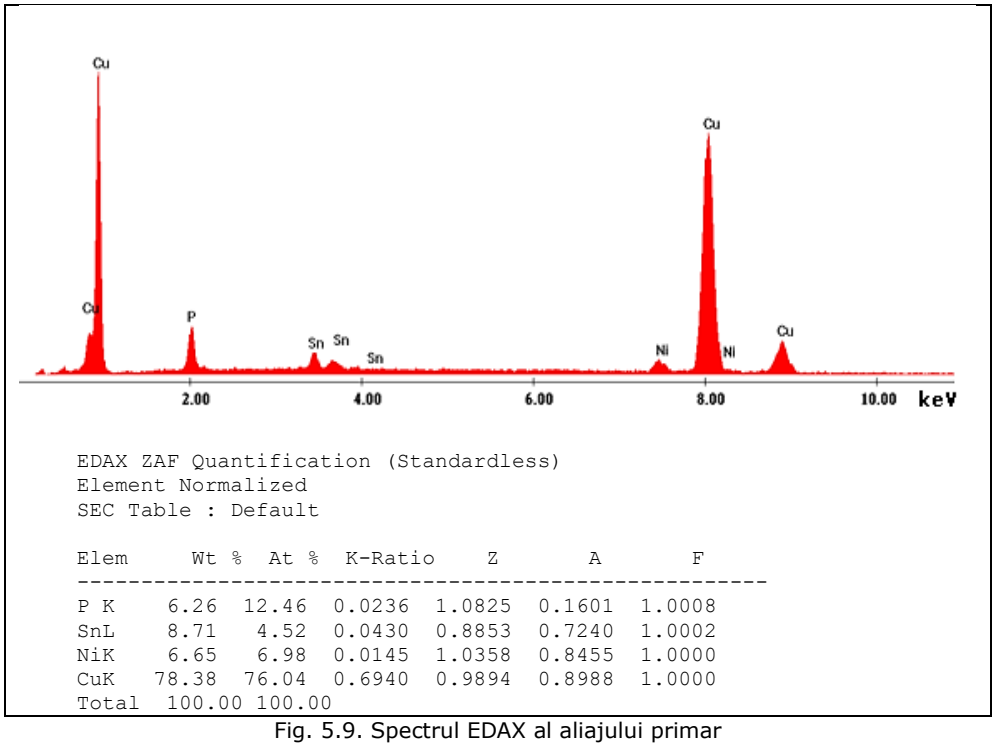


Fig. 5.8. Difractograma aliajului primar



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
P K	6.26	12.46	0.0236	1.0825	0.1601	1.0008
SnL	8.71	4.52	0.0430	0.8853	0.7240	1.0002
NiK	6.65	6.98	0.0145	1.0358	0.8455	1.0000
CuK	78.38	76.04	0.6940	0.9894	0.8988	1.0000
Total	100.00	100.00				

Fig. 5.9. Spectrul EDAX al aliajului primar

BUPT

Structura benzilor elaborate

Caracterizarea stării structurale s-a efectuat în mod similar apelându-se la analiza prin difracție de raze X cu ajutorul difractometrului xPert Powder3 Panalytical, utilizând următorii parametrii: tensiunea aplicată: U = 45 kV, intensitatea curentului: I = 40 mA, anticatod de Cu, $\lambda_{k\alpha Cu}$ = 0,54 Å, viteza de deplasare a tubului de raze X: vd = 2°/min. Spectrul de difracție pentru toate aliajele elaborate (Fig. 5.10) confirmă structura amorfă a aliajului elaborate evidențiind absența maximelor clare de difracție, caracteristice materialelor cristaline.

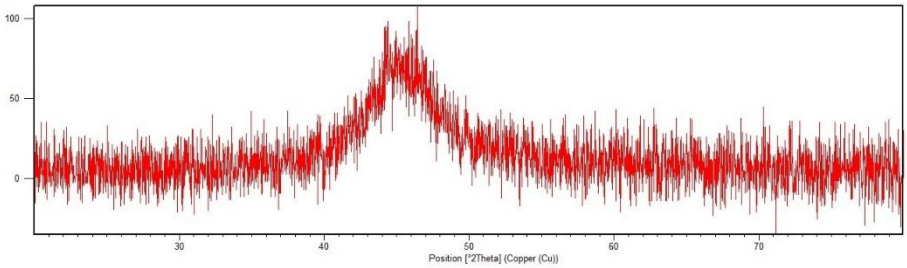


Figura 5.10. Spectrul de difracție al benzilor metalice $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$

Structura amorfă este indicată de vârful difuz găsit între 40 și 50 de grade. Viteza ridicată de răcire asigurată de rola de răcire din cupru în timpul procesului de elaborare contribuie la formarea acestei structuri.

Pentru confirmarea compoziției chimice a aliajului elaborat, s-a realizat analiza EDAX cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj FEI INSPECT-S. Spectrul EDAX, prezentat în figura, evidențiază prezența elementelor componente ale aliajului. (figura 5.11)

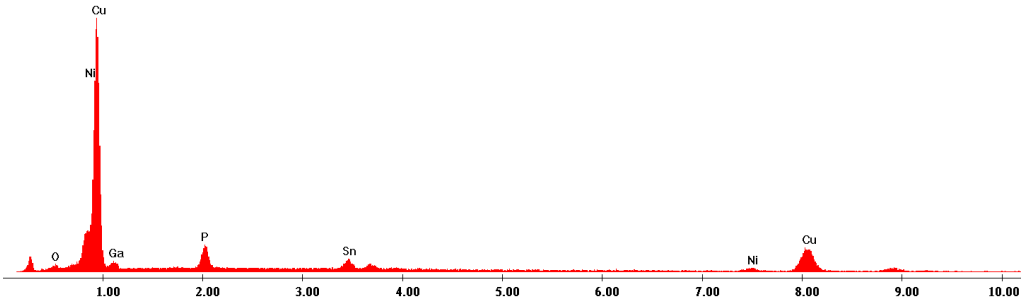


Fig. 5.11 Spectrul EDX al aliajului sub formă de bandă $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$

BUPT

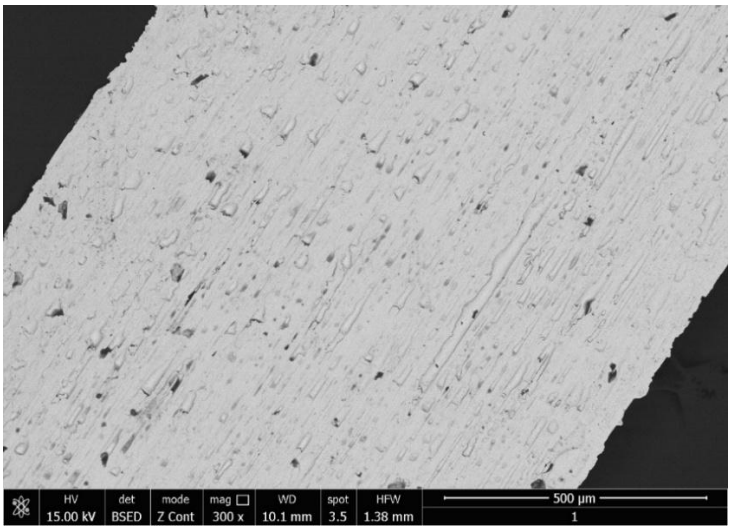


Fig. 5.12. Imagine SEM a benzi metalice $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$

O imagine SEM a microstructurii benzilor este prezentată în figura 5.12.

Structura rodurilor si discurilor elaborate

Analiza cu difracția de raze X pe probele obținute a relevat stări structurale distincte.

În cazul aliajalui $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ investigațiile au certificat structura amorfă pentru discuri și barele cu diametre de 1 mm și 2 mm și partial amorfe pentru cele cu diametrele de 3 mm (figura 5.13).

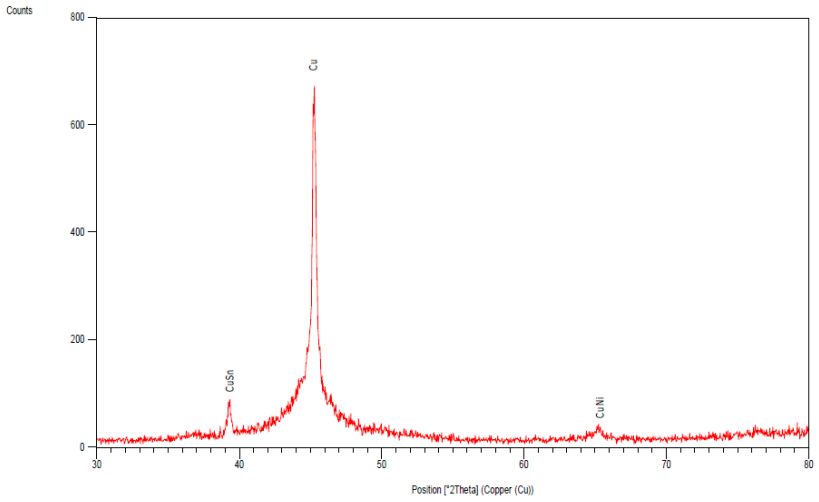


Figura 5.13. Spectrul de difracție al rodului $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ de 3mm

BUPT

Pentru barele din aliajul $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_8Ga_6$ difractogramele atestă prezența unei structuri cristaline la barele de 2 și 3 mm diametre (figura 5.14).

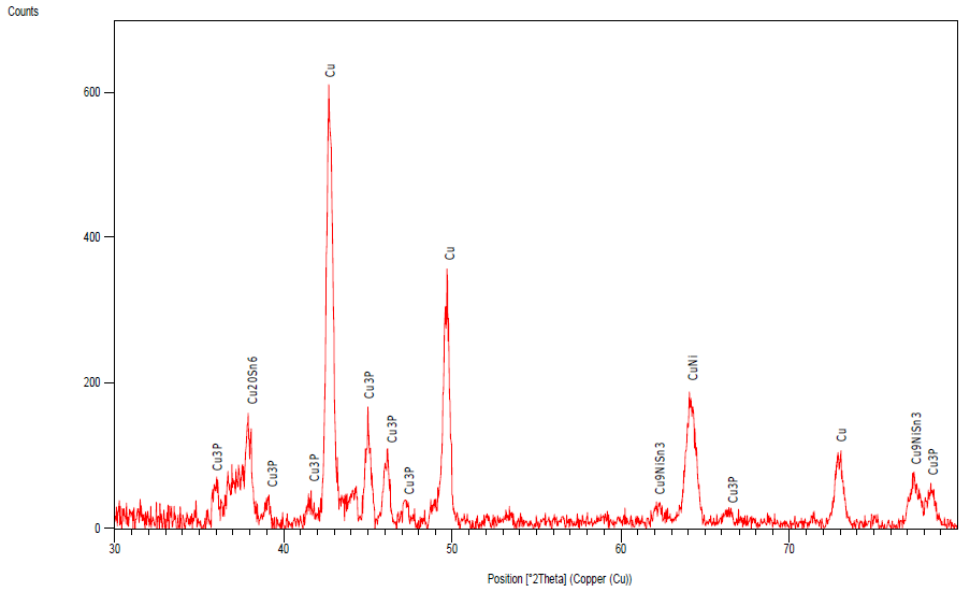


Figura 5.14. Spectrul de difracție al rodului $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_8Ga_6$ de 3mm

5.2.3 Concluzii

S-au elaborat, din cele 3 compoziții chimice, din familia $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{14-x}Ga_x$, aliaje primare, atât pe instalația de topire prin inducție, cât și pe instalația de retopire în vid cu arc electric.

Prin turnare s-a obținut aliajul primar sub formă de bare cu diametrul de 10 mm.

Pentru obținerea benzilor s-a aplicat metoda melt-spinning. S-au obținut benzi continue cu uniformitate geometrică cu lățimi de 1,5 mm și grosimi de 25 microni.

Urmare a alierii suplimentare cu Ga, s-au elaborat aliaje amorfe $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ și $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_8Ga_6$ masive sub formă de roduri cu diametre de 1 mm, 2 mm și 3 mm, și discuri cu grosimi de 1 mm și diametre 10 mm. S-au utlizat în acest sens matrițe de turnare proiectate pentru acest scop.

Aliajele primare elaborate prezintă o structură cristalină evidențiată prin difracția cu raze X. Investigațiile EDAX certifică prezența elementelor chimice componente și a concentrațiilor propuse.

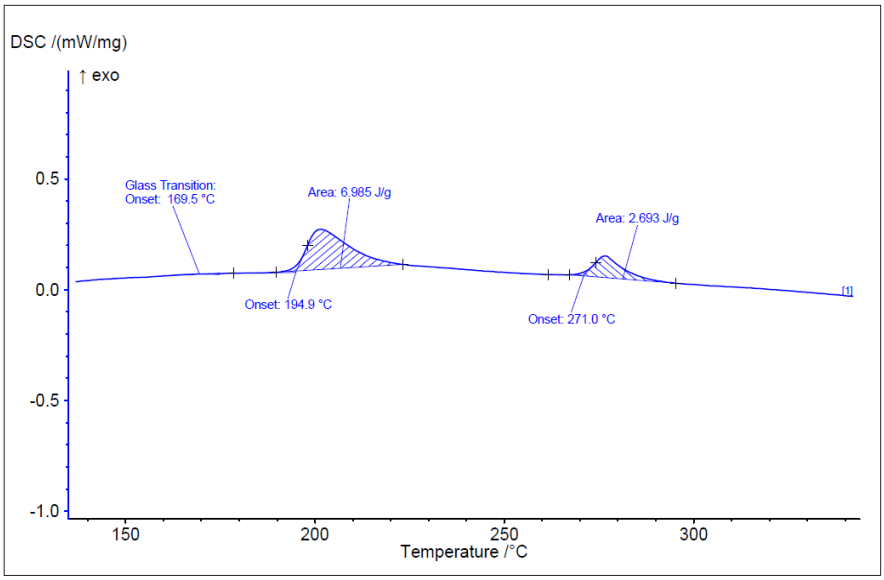
BUPT

Pentru toate cele 3 tipuri de aliaje amorfe elaborate sub formă de benzi s-a evidențiat prin analiza cu difracție cu raze X o structură amorfă. În cazul obținerii aliajelor amorfe masive, analiza cu difracție de raze X a arătat structuri diferite. Astfel, în cazul rodurilor de 1 și 2 mm, și a discurilor obținute din aliajul $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ se certifică o structură amorfă. Pentru roduri de diametru de 3 mm din același aliaj și rodurile de 1 mm din aliajul $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_8Ga_6$, structura este parțial amorfă, prezentând picuri specifice unor compuși cristalini.

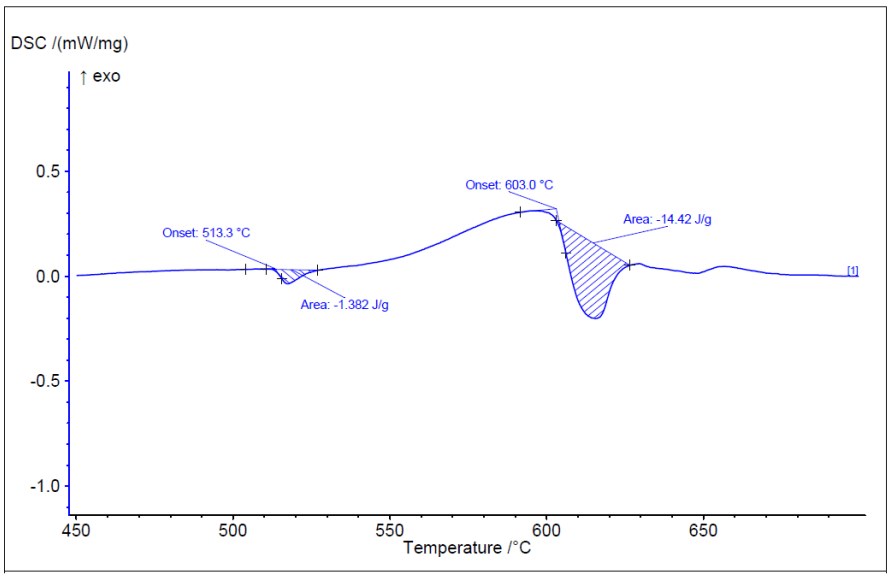
O creștere suplimentară a propoției galiului în detrimentul fosforului nu este benefică pentru obținerea aliajelor amorfe masive. Se concluzionează că aliajul $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ aliat suplimentat cu 4% galiu conduce la creșterea capacității de amorfizare și va fi utilizat în experimentările pentru dezvoltarea aplicațiilor. Pentru caracterizarea completă a acestui aliaj s-a determinat stabilitatea termică și parametrii specifici.

În vederea deterrminării stabilității termice si a parametrilor specifici temperatura de tranziție vitroasă T_g, și temperatura de cristalizare T_x s-a apelat la calorimetria diferențială de scanare (DSC). S-a utilizat un aparat Netzsch STA 441 Jupiter. Temperatura de tranziție vitroasă T_g, temperatura de cristalizare T_x și temperatura de topire T_m au fost determinate ca temperaturi de debut ale vârfurilor, în timpul încălzirii unei probe care cântărea aproximativ 10 mg cu o viteză de 20 K · min^{-1} sub un debit de azot purificat la un debit de 40 ml · min^{-1}.

BUPT



a)



b)

Figura 5.15. Curbe DSC: a) cristalizarea; b) topirea

BUPT

Figura 5.15 arată curbele DSC ale benzilor metalice $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ pentru cristalizare (a) și pentru topire (b). Primul eveniment este temperatura de tranziție vitroasă care este Tg = 169,5 °C, urmată de o cristalizare în două etape a fazei amorfe, prima începe la Tx1 = 194,9 °C și cealaltă la Tx2 = 271 °C. Regiunea suprarăcită ΔTx definită ca diferența dintre temperaturile de cristalizare și de tranziție vitroasă s-a dovedit a fi de 25,4 °C, ceea ce indică o bună capacitate de formare a sticlei. Entalpiile de cristalizare ΔH au valorile de 6,9 J/g, respectiv 2.6 J/g. Curbele DSC arată două procese endotermice care marchează topirea probei (fig. b). Primul proces începe la T_m1 = 513 °C, iar al doilea la T_m2 = 603 °C. Entalpiile de topire au valorile de 1,3 J/g, respectiv 14,4 J/g. Se remarcă faptul că acest aliaj posedă o temperatură scăzută de topire.

5.3 Obținerea aliajelor nanoporoase

Așa cum s-a arătat, pentru obținerea aliajelor nanoporoase cel mai utilizat proces este cel de dizolvare selectivă urmare a unei reacții electrochimice numită și dealiere.

5.3.1 Dealierea benzilor, rodurilor si discurilor metalice amorfe

Benzile metalice $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ obținute au fost ulterior supuse unui tratament de dealiere în soluții acide oxidante pentru a îndepărta selectiv nichelul din compoziție și a obține o structură nanoporoasă. Pentru această etapă, au fost utilizate trei soluții acide diferite, și anume acid sulfuric (H_2SO_4), acid clorhidric (HCl) și acid fluorhidric (HF). De asemenea, au fost utilizate diferite condiții de expunere, variind timpul de expunere, temperatura soluției și concentrațiile soluției.



Figura 5.16. Procesul de dealiere al benzilor metalice amorfe

BUPT

Procesul de dealiere (figura 5.16) efectuat în soluție de H2SO4 la o concentrație de 1M la 25 °C timp de 60 de minute conduce la cele mai bune rezultate. Un număr mare de nanopori, distribuiți uniform pe suprafața panglicilor pe bază de Cu, au fost obținuți în comparație cu alte soluții de tratament.

În cazul dealierii rodurilor și discului metalic, probele din compoziția $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ au fost supuse unei soluții de H_2SO_4 1M la o temperatură de 55°C, timp de 336 ore (14 zile). Probele analizate includ trei roduri de diametre 1 mm, 2 mm și 3 mm, precum și un disc metallic de diametru 10 mm.

5.3.2 Caracterizarea structurală

Structura benzilor metalice amorfe dealiate

Microstructura și compoziția chimică a benzilor cu compoziția $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ după procesul de dealiere au fost investigate folosind analiza SEM și EDX.

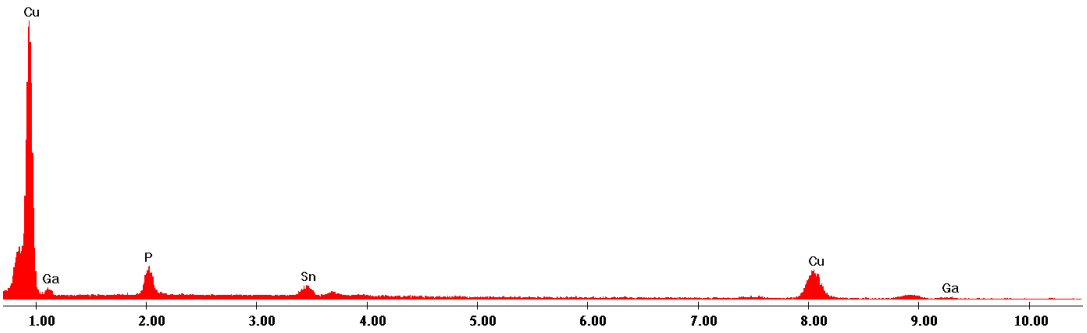


Fig. 5.17. Spectrul EDX după dealiere

După cum se poate observa din spectrul EDX prezentat în figura 5.17, după efectuarea procesului de dealiere în soluția H_2SO_4, nichelul a fost complet îndepărtat din compoziția inițială.

Imaginile SEM prezentate în figura 5.18 relevă o structură foarte poroasă, cu porii variind la scară nanometrică (aproximativ 100nm), uniform distribuiți în structura benzii metalice amorfe.

BUPT

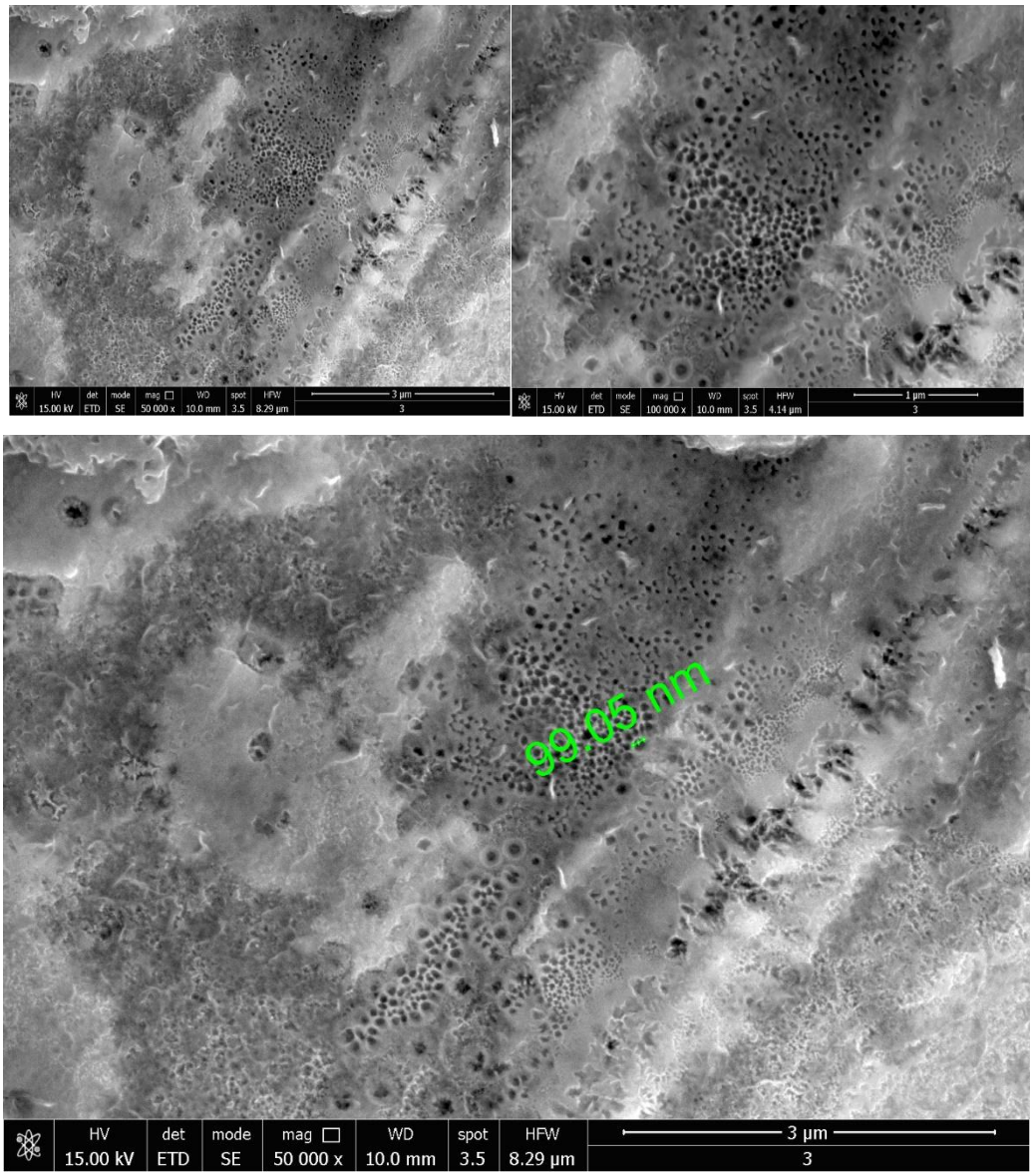


Fig. 5.18 Imagini SEM cu structura nanoporoasă a benzilor metalice amorfe obținută în urma dealierii

BUPT

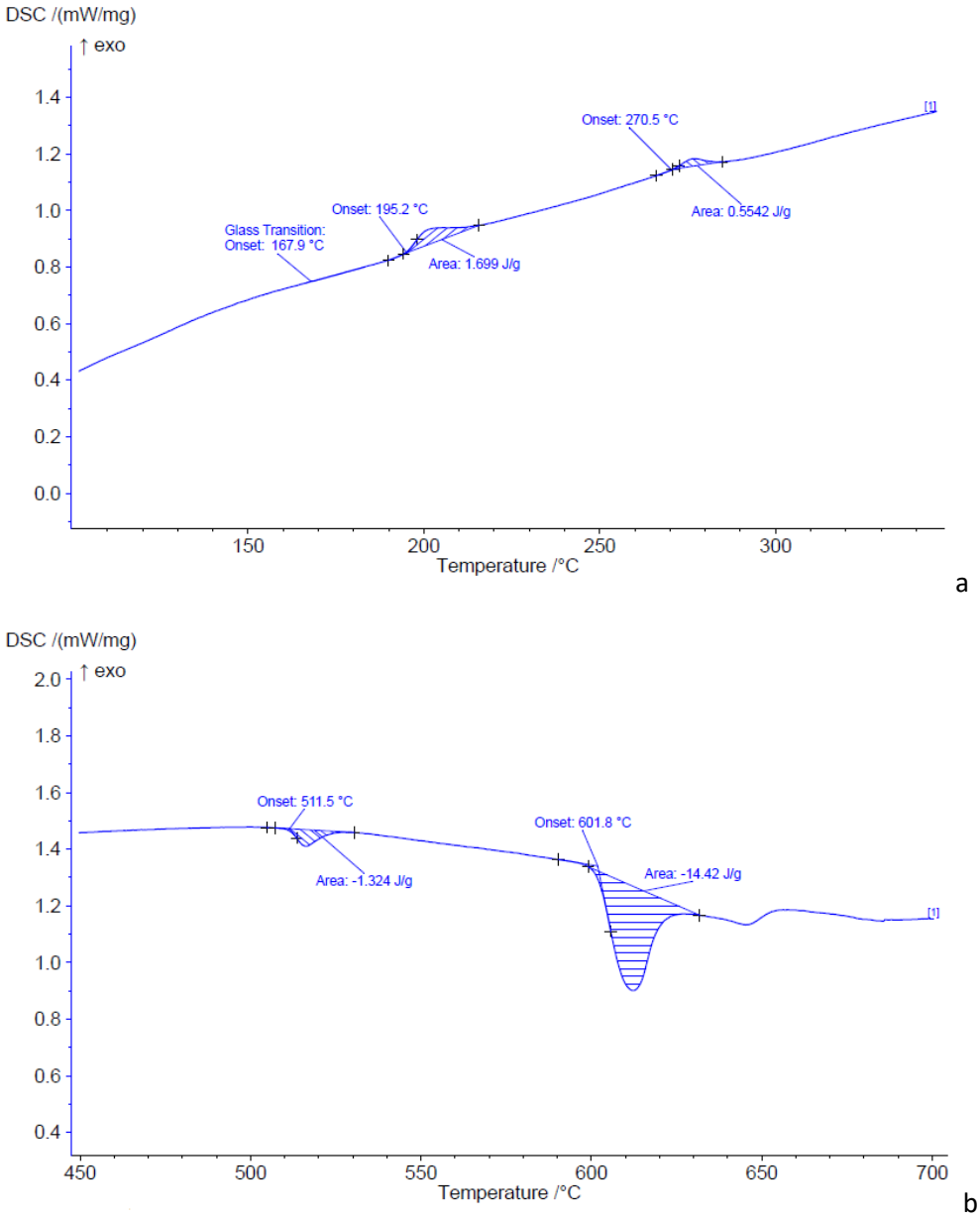


Fig. 5.19. Curbe DSC banda dealiată: a) cristalizarea; b) topirea

Figura 5.19 prezintă curbele DSC pentru banda dealiată $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$, evidențiind procesele de cristalizare (a) și topire (b). Primul eveniment observat este tranziția vitroasă, care are loc la temperatura Tg = 167,9 °C. Ulterior, faza amorfă

BUPT

suferă o cristalizare în două etape: prima începe la T_{x1} = 195,2 °C, iar cea de-a doua la T_{x2} = 270.5 °C. Intervalul de suprarăcire, ΔTx, definit ca diferența dintre prima temperatură de cristalizare și temperatura de tranziție vitroasă, are valoarea de 27,3 °C. Entalpiile de cristalizare ΔH au valorile de 1,6 J/g, respectiv 0.5 J/g. Curbele DSC corespunzătoare topirii (fig. b) evidențiază două procese endotermice distincte, primul debutând la T_{m1} = 511.5 °C și al doilea la T_{m2} = 601.8 °C. Entalpiile de topire au valorile de 1,3 J/g, respectiv 14.4 J/g.

Comparând comportamentul termic al benzii amorfe și al benzii dealiate, se observă diferențe semnificative în ceea ce privește energia implicată în procesele de transformare. Ambele prezintă o tranziție vitroasă și o cristalizare în două etape, însă valorile entalpiilor de cristalizare sunt considerabil mai mici în cazul benzii dealiate, ceea ce indică o cantitate mai redusă de fază amorfă și un grad mai ridicat de cristalinitate.

Regiunea de suprarăcire este puțin mai largă în cazul benzii dealiate, ceea ce ar putea sugera o ușoară îmbunătățire a stabilității fazei amorfe rămase, însă valoarea scăzută a entalpiei de cristalizare sugerează că acest efect este limitat. În ceea ce privește topirea, ambele materiale prezintă procese endotermice similare ca temperatură și intensitate, cu aceleași valori pentru entalpiile de topire. Totuși, valorile mai scăzute ale entalpiilor de cristalizare pentru banda dealiată sugerează că această probă conține mai puțină fază amorfă.

Structura rodurilor și discurilor metalice amorfe dealiate

În urma dealierii se constată o pierdere de masă la toate probele într-un interval cuprins între 4 și 14%. (tabelul 3)

Tabel 3. Pierderile de masă în urma dealierii

Nr	Turnat masa [mg]	Masa după dealiere [mg]	Procent [%]
Rod 1 mm	0,1451	0,1248	14
Rod 2 mm	0,5609	0,5289	6
Rod 3 mm	1,8452	1,6976	8
Disc	0,8614	0,829	4

BUPT

Se observă că în urma dealierii, soluția a primit o tentă albăstruie, fapt ce se datorează eliminării nichelului din compoziția chimică a probelor. Investigațiile microscopice asupra secțiunilor transversale ale rodurilor relevă următoarele aspecte:

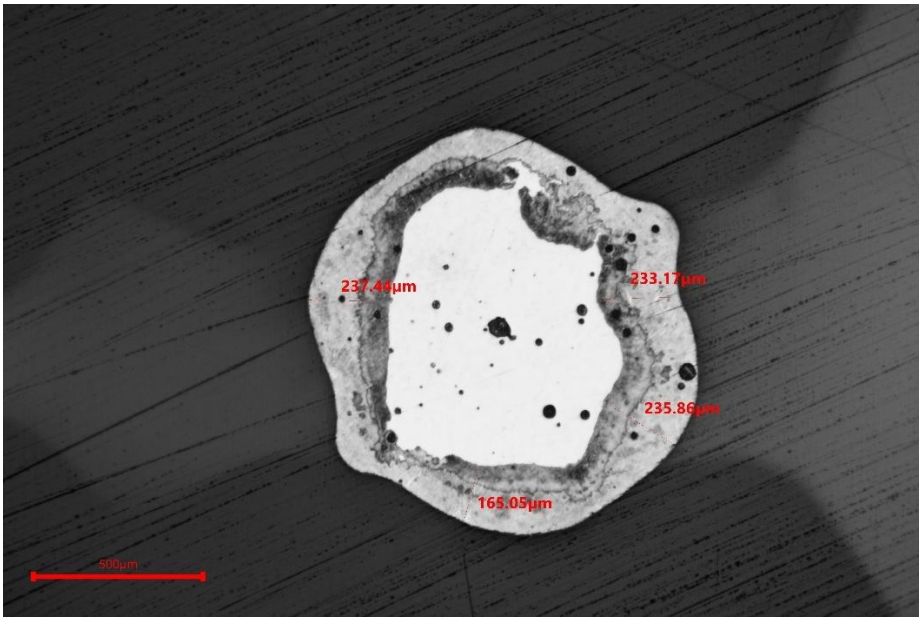


Fig.5.20. Imagine microscop rod 1 mm

În figura 5.20, imaginea evidențiază o zonă centrală relativ intactă, înconjurată de o zonă poroasă cu atac evident. Se observă grosimi diferite ale stratului afectat de dealiere, cu valori între 165,05 µm și 237,44 µm. Acest comportament indică o eterogenitate a atacului chimic, probabil cauzată de microsegregații sau variații de fază în materialul de bază. Pierderea semnificativă a materialului pe margini poate semnala o dizolvare preferențială a fazelor bogate în nichel, coroborată cu tenta albăstruie observată în soluție.

BUPT

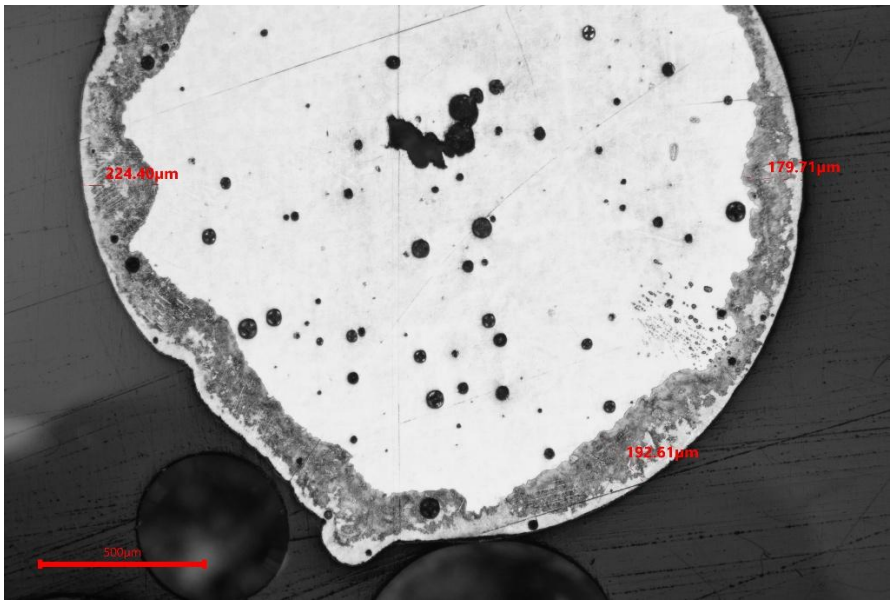


Fig.5.21. Imagine microscop rod 2 mm

În cazul rodului de 2 mm (fig. 5.21) se observă că această secțiune prezintă un strat atacat vizibil, dar mai omogen decât în cazul rodului de 1 mm. Grosimile măsurate variază între 179,71 µm și 224,40 µm. Prezența numeroaselor pori sugerează un mecanism de dealiere accentuat, cu eliminarea locală a nichelului. Aceasta este susținută de formarea tentelor albăstrui în soluția de reacție. Marginile probei sunt afectate în mod evident, dar stratul interior pare a rămâne relativ intact, indicând o difuziune limitată a reacției în profunzime

BUPT

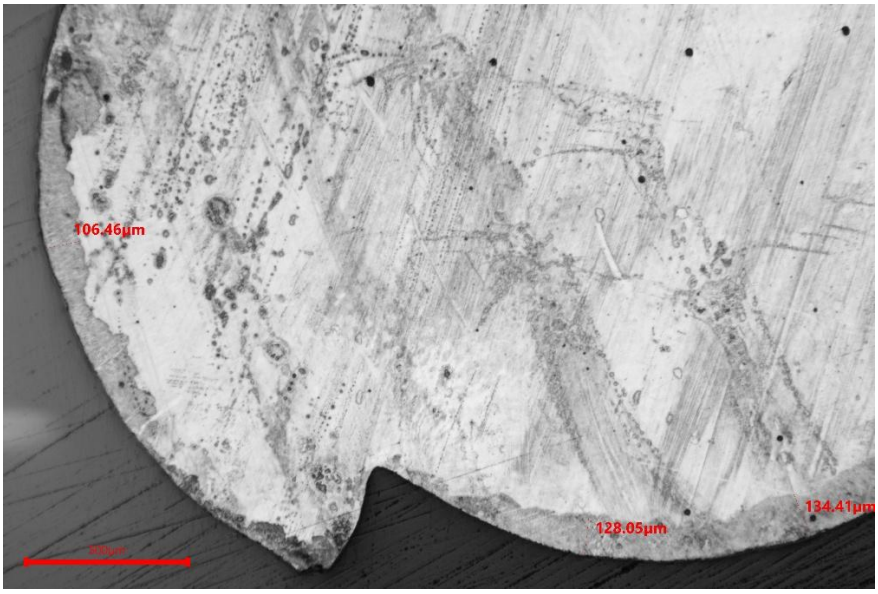


Fig.5.22. Imagine microscop rod 3 mm

În cazul probei cu cel mai mare diametru (fig. 5.22), grosimea stratului afectat este mai mică (între 106,46 µm și 134,41 µm). Această observație confirmă ipoteza că volumul crescut de material oferă o barieră suplimentară la penetrarea soluției acide, conducând la o degradare mai superficială.

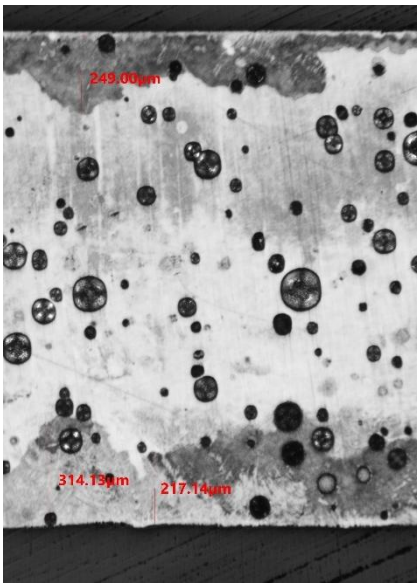


Fig. 5.23. Imagine microscop disc

BUPT

Stratul atacat observat în secțiunea transversală a discului metalic (fig. 5.23) prezintă o grosime semnificativă, variind între 217,14 μm și 314,19 μm, fiind astfel cel mai extins dintre toate probele analizate. De asemenea, marginea stratului atacat are o morfologie ușor neregulată.

5.3.3. Concluzii

Pentru a se obține o structură nanoporoasă, benzile metalice amorfe $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ au fost supuse unui proces de dealiere în soluții acide oxidante pentru îndepărtarea selectivă a nichelului. În mod similiar, și rodurile și discurile din același aliaj au fost supuse aceluiași proces la o temperatură mai ridicată și durate mai mari. Analizele EDX completate cu cele SEM confirmă eliminarea Ni din compoziție și obținerea unei structuri poroase cu diametre ale porilor în apropiere de 100 nm. Investigațiile au arătat și faptul că benzile dealiate prezintă o cantitate mai scăzută de fază amorfă și un grad mai ridicat de cristalinitate.

Analizele microscopice efectuate pe secțiunile transversale ale rodurilor și discurilor arată o zonă poroasă la suprafața probelor cu grosimi cuprinse între 165 și 237 μm. Tenta albăstruie a soluției de reacție utilizată la dealiere certifică dizolvarea fazelor bogate în nichel. În cazul barelor de 3 mm, grosimea stratului afectat este mai redusă datorată barierei suplimentare la penetrare a soluției acide de către volumul probei de material crescut.

5.4 Obținerea particulelor și benzilor scurte

5.4.1 Măcinarea benzilor amorfe

Moara cu bile planetară XQM-0.4A utilizată este un echipament ce dispune de un volum total de 0.4 Litri, distribuit în patru cuve de măcinare, ceea ce permite prelucrarea simultană a mai multor probe sau optimizarea procesului prin utilizarea diferitelor materiale de cuve/bile. Flexibilitatea este sporită de compatibilitatea cu cuve de diverse dimensiuni, de la 50 ml la 200 ml, oferind o adaptabilitate la volumul specific al probei. Capacitatea maximă de încărcare a materialelor este un parametru critic, recomandarea generală fiind de a nu depăși o treime din volumul fiecărei cuve pentru o măcinare eficientă și pentru a preveni supraîncărcarea. Vitezele de rotație ale discului principal variază între 45 și 435 rpm, iar vitezele de rotație ale cuvelor ating 90 până la 870 rpm, menținând un raport constant de 1:2 (revoluție:rotație).

BUPT

Acest control precis al vitezei este vital pentru optimizarea procesului de măcinare în funcție de duritatea materialului, dimensiunea particulelor țintă și sensibilitatea probei la căldură.

Capacitatea sa de măcinare este remarcabilă, atingând dimensiuni finale ale particulelor de până la 0.1 μm (100 nanometri). Această performanță o califică pentru aplicații în nanotehnologie, chimie, farmacie și metalurgie pulberilor.

Măcinarea s-a efectuat pe o cantitate de 20 grame benzi metalice amorfe, pentru 24 de ore. Moara planetară fiind prevăzută cu bile de măcinare din carbură de wolfram.

5.4.2 Caracterizarea structurală a benzilor metalice măcinate

Pulberile obținute prin măcinarea benzilor dealiate $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ au fost investigate utilizând microscopul electronic cu baleiaj.

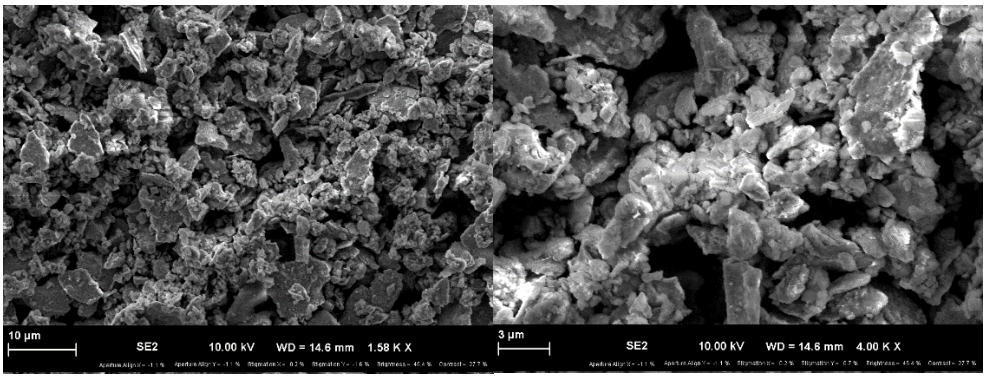


Fig. 5.24. Imagini SEM cu morfologia pulberilor măcinate

Din imaginile SEM prezentate în figura 5.24, morfologia pulberilor este caracterizată printr-o formă neregulată, cu particule având contururi colțuroase și suprafețe rugoase. Această morfologie este tipică pentru pulberile obținute prin măcinare mecanică intensă, unde procesele de fracturare domină asupra celor de deformare plastică. Particulele nu prezintă forme sferice sau ordonate, ci mai degrabă aspecte fragmentate, ceea ce indică o rupere casantă a materialului în timpul măcinării.

BUPT

Compoziția chimică a fost determinată prin analiza EDX, evidențiind elementele caracteristice aliajului, precum și prezența oxigenului, atribuit formării oxidului de cupru ca urmare a procesului de dealiere.

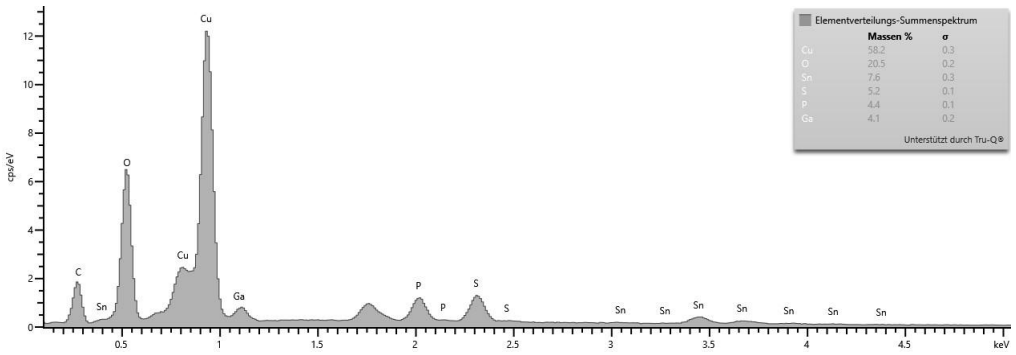


Fig. 5.25. spectru EDX – compoziția chimică în urma dealierii

Distribuția elementelor în cadrul probei a fost analizată prin tehnica de mapare (elemental mapping), iar rezultatele sunt ilustrate în figura de mai jos. Hărțile de distribuție obținute evidențiază repartiția elementelor constitutive la nivel microscopic.

BUPT

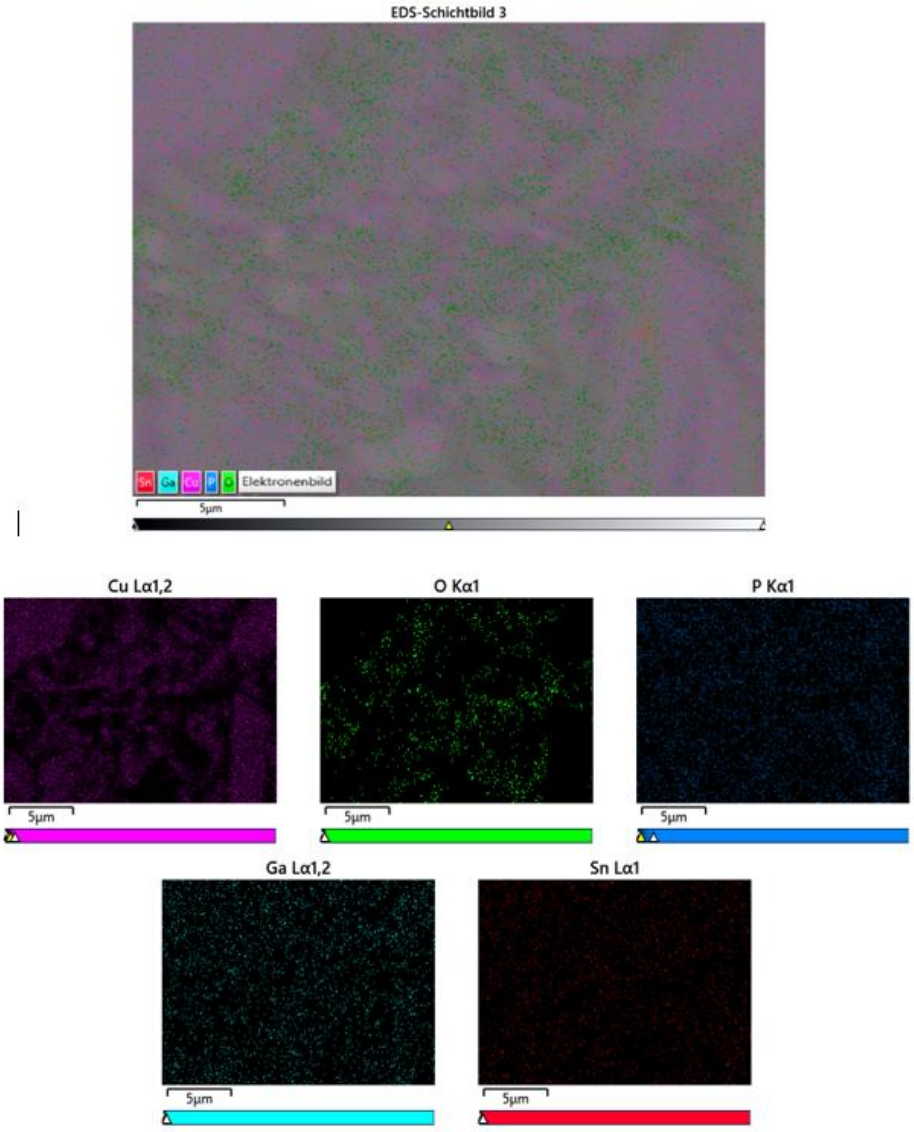


Fig. 5.26. Hărțile de distribuție a elementelor constitutive la nivel microscopic

BUPT

5.5 Realizarea compozitului prin metoda compo-casting

O fixare mecanică corespunzătoare a particulelor de ranforsare în matrice - asigurându-se astfel transferul de sarcină la interfața matrice-particulă, distribuția uniformă a acestora în masa polimerică sunt esențiale pentru realizarea unui compozit performant. Metoda Compocasting asigură bune condiții de incorporare a particulelor în starea semisolidă a matricei conducând la o mai bună umectabilitate între matrice și particulele de armare.

O îmbunătățire considerabilă a performanțelor mecanice a compozitelor se poate obține cu particule de ranforsare cu un anumit grad de porozitate, un exemplu elocvent fiind în aces caz încorporarea particulelor și benzilor scurte din aliaje metalice amorfe dealiate.

5.5.1 Optimizarea parametrilor

Pentru a umple eficient nanoporii unui aliaj metalic dealiat cu un polimer, este esențial să se adapteze vâscozitatea polimerului astfel încât acesta să poată pătrunde complet în rețeaua poroasă a ranforsantului. Determinarea vâscozității necesare se poate face teoretic și/sau experimental, în funcție de geometria și dimensiunea porilor.

Parametrii cheie sunt reprezentați de dimensiunea porilor (r), tensiunea superficială a polimerului topit (γ), unghiul de contact (θ) dintre polimerul topit și suprafața metalului, presiunea aplicată (sau cea capilară) și temperatura procesului (T).

Determinarea vâscozității unui lichid reprezintă un aspect esențial în caracterizarea comportamentului său reologic, fiind relevantă într-o gamă largă de aplicații industriale și științifice. Una dintre metodele indirecte, dar eficiente, de evaluare a vâscozității constă în analiza procesului de pătrundere capilară a lichidului într-un mediu poros, pe baza ecuației Washburn.[111]

Ecuația Washburn descrie dinamica înaintării unui lichid nevolatil într-un tub capilar (sau într-un mediu poros modelabil ca o rețea de capilare cilindrice), sub acțiunea forțelor de tensiune superficială și în absența presiunii externe.

$$L^2 = \frac{r\,\gamma\cos\theta}{2\eta}\cdot t$$

BUPT

Unde:

- L = adâncimea de penetrare a polimerului în pori;
- r = raza porului;
- γ = tensiunea superficială a polimerului topit;
- θ = unghiul de contact între PLA și aliajul metalic;
- η = vâscozitatea polimerului topit;
- t = timpul de penetrare

Această relație permite determinarea vâscozității prin măsurarea experimentale a lungimii de penetrare în funcție de timp, cunoscând ceilalți parametri. Avantajul metodei Washburn constă în simplitatea experimentului și aplicabilitatea sa în cazul lichidelor dificil de analizat prin metode convenționale de reometrie, precum și în studiul comportamentului lichidelor în structuri poroase (hârtie, ceramică, polimeri etc.). Relația matematică exprimă faptul că lungimea parcursă de lichid într-un capilar crește proporțional cu rădăcina pătrată a timpului, presupunând că lichidul este newtonian, că fluxul este laminar și că pătrunderea se produce în absența unei presiuni externe aplicate. Prin intermediul acestei ecuații, se pot determina parametri esențiali precum vâscozitatea dinamică a lichidului sau capacitatea de umezire a unei suprafețe solide. De asemenea, ecuația este utilizată pentru a analiza comportamentul lichidelor în structuri poroase, prin echivalarea acestor medii cu rețele de capilare cilindrice.

Pentru determinarea prin calcul a parametrilor procesului s-a ales dimensiunea porilor de aproximativ 99 nm măsurată pe benzile amorfe dealiate obținute. Pentru calculul vâscozității folosim temperatura de procesare pentru PLA la 200 ℃.

Tabel 4. Parametrii aleși pentru calculul vâscozității

Diametru pori (r)	99 nm -> r = 49.5 · 10^{-9} m
Tensiunea superficială PLA (γ)	35 · 10^{-3} N·m^{-1}
Unghiul de contact (θ)	cos 30º = 0.87
Timp dorit pentr umplere (t)	600 s
Temperatură procesare (T)	200 ℃
Adâncime estimată (L)	1·10^{-6} m

BUPT

Calculul vâscozității folosind ecuația Washburn va fi astfel:

$$\eta = \frac{r\,\gamma\cos\theta\ \cdot t}{2\,L^2}$$

$$\eta = \frac{(49{,}5\ \cdot 10^{-9})\cdot(35\ \cdot\ 10^{-3})\cdot(0{,}87)\cdot 600}{2\cdot(1\cdot 10^{-6})^2}$$

$$\eta = \frac{(49{,}5)(35)(0{,}87)(600)\cdot 10^{-12}}{2\cdot 10^{-12}}$$

$$\eta = \frac{905.347{,}5\ \cdot 10^{-12}}{2\cdot 10^{-12}}$$

$$\eta = 452{,}7\ Pa\ \cdot s$$

În urma calculului rezultă că vâscozitatea necesară este de aproximativ 450 Pa·s pentru ca PLA topit la 200 ℃ să poată pătrunde în porii de 99 nm într-un strat poros de 1 μm adâncime în 10 minute. Vâscozitatea reală a PLA topit este cuprinsă între 100 și 250 Pa·s, ceea ce înseamnă că PLA are o vâscozitate mai mică decât pragul calculat de 450 Pa·s. Astfel polimerul are vâscozitatea ideală pentru a pătrunde în porii de 99 nm.

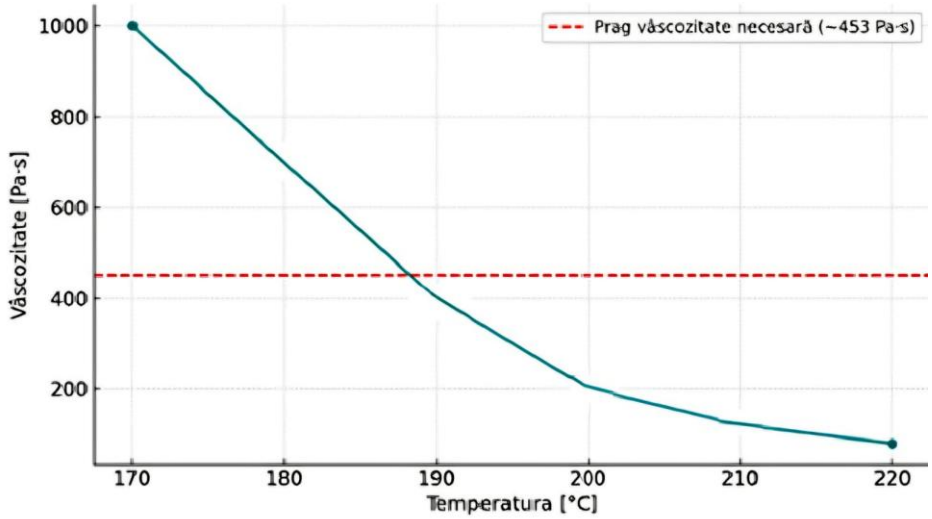


Fig. 5.27. Curba vâscozității PLA în funcție de temperatură

În figura 5.27 este prezentată curba vâscozității PLA în funcție de temperatură. Se poate observa faptul că la 180 ℃, vâscozitatea fiind în jurul valorii

BUPT

de 700 Pa · s, se situează peste pragul necesar, ceea ce ar conduce la o infiltrare lentă în porii de 99 nm. La 200 ℃, vâscozitatea scade la aproximativ 200 Pa · s, rezultând într-o infiltrație eficientă. Peste 210 ℃, cu toate că vâscozitatea scade și mai mult și infiltrația s-ar produce și mai rapid, apare riscul degradării termice în cazul în care PLA este menținut un timp îndelungat la acea temperatură.

5.5.2 Fabricarea compozitului

S-au efectuat experimentări preliminare în vederea stabilirii proporției optime a particulelor ranforsante în compozit. Din motive de constrângeri tehnologice pentru obținerea filamentelor necesare fabricării aditive, concentrația masică în particule s-a ales de 10%.

Pentru fiecare experiment în parte s-a utilizat:

- 90 g de granule de acid polilactic (PLA);
- 10 g de pulberi și benzi metalice scurte din $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$, în calitate de material ranforsant;
- n = 20 rpm;
- T - temperatura de lucru – 200 ℃;
- t - durata procesului - 20 min;

După amestecare s-au extras sub diferite forme pentru a putea fi mărunțite în vederea ușurării procesului de extrudare.

Stabilitatea termică a compozitelor (fig. 5.28) a fost confirmată prin analiză termogravimetrică efectuată pe analizorul termogravimetric STA 449 F1 Jupiter, care a indicat că descompunerea matricei a avut loc între 280 și 300 ℃, cu descompunere completă la 420°C. Masa reziduală, compusă în principal din particulele și benzile scurte amorfe dealiate, a validat incorporarea și stabilitatea acestora în compozit.

BUPT

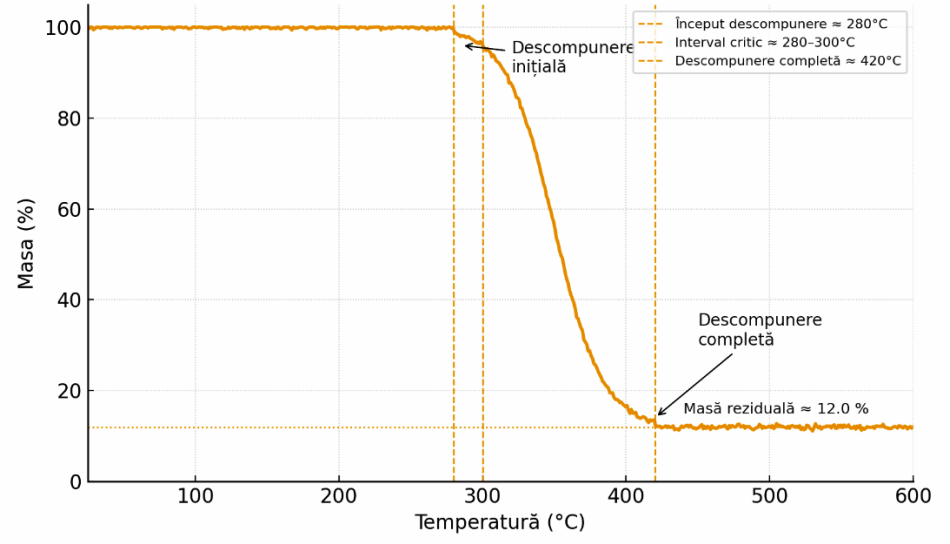


Fig.5.28. Curba TG pentru materialul compozit

5.6 Obținerea filamentelor prin extrudarea materialului compozit

Materialul compozit, reprezentat de matricea polimerică de PLA și ranforsat cu 10% pulberi și benzi scurte din aliajul $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$, obținut prin metoda compo-casting a fost mai apoi mărunțit pentru a putea fi introdus în echipamentul de extrudare în vederea obținerii filamentului necesar fabricării aditive prin metoda FDM.



Fig. 5.29. Procesul de mărunțire a materialului compozit

BUPT

Materialul compozit a fost introdus în echipamentul de extrudare, prin gura de încărcare, iar cu ajutorul șurubului melcat prevăzut cu o zonă de încălzire a fost extrudat prin duza echipamentului.

Tabel 5. Parametrii procesului de extrudare

Temperatura de extrudare [℃]	195
Viteza de rotație a șurubului melcat [rpm]	5
Diametru duză [mm]	1,75
Diametru filament obținut [mm]	1,3 – 1,5

În urma procesului de extrudare, s-a obținut un filament cu un diametru ușor variabil cuprins între 1,3 – 1,5 mm, ceea ce îl face potrivit pentru utilizarea mai departe în procesul de fabricare aditivă prin metoda FDM, care are nevoie de filament de material cu un diametru de până la 1,75 mm.



Fig. 5.30. Imagine macroscopică cu filamentul obținut

BUPT

Analiza macroscopică relevă prezența ranforsantului în matricea polimerică. Se poate observa ranforsarea cu particule și benzi metalice scurte.

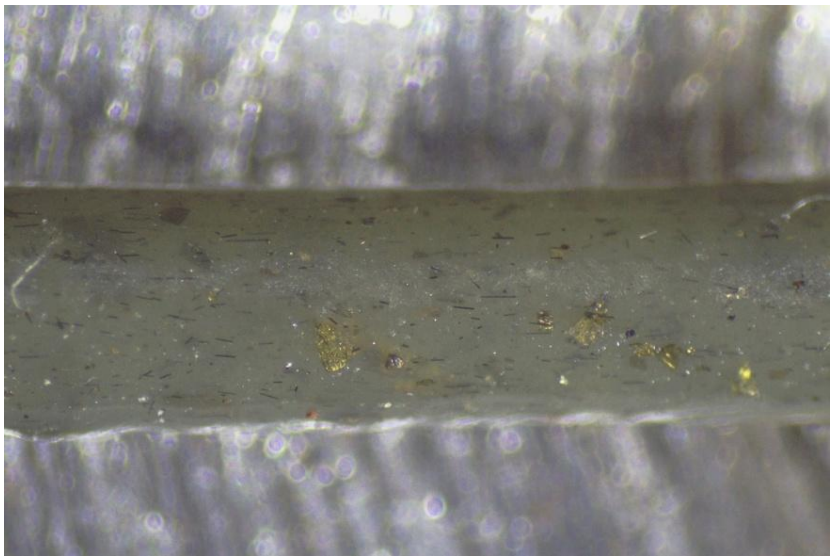


Fig. 5.31. Filament material compozit

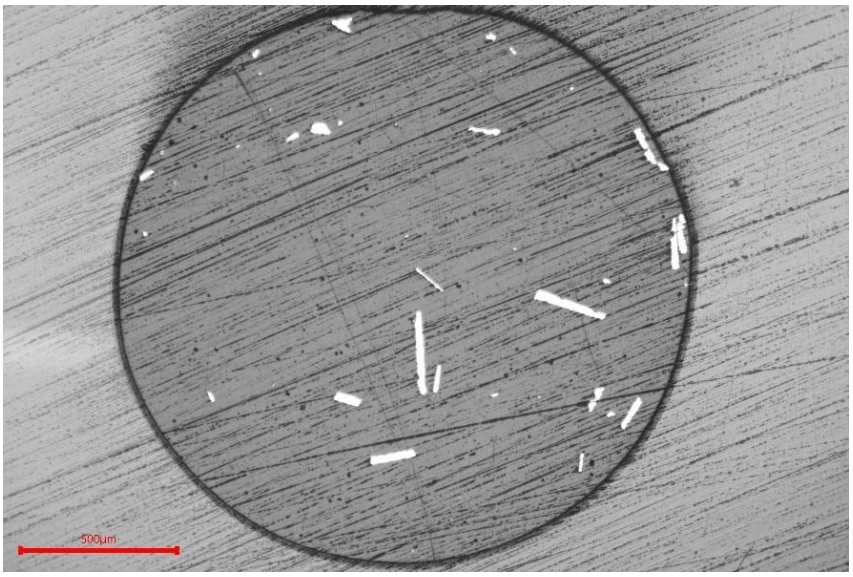


Fig. 5.32 Imagine microscop optic filament material compozit

BUPT

În figura 5.32 este prezentată o imagine optică a unei secțiuni transversale a filamentului compozit pe bază de PLA ranforsat cu 10% fază metalică amorfă dealiată $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$, introdusă sub formă de pulberi și benzi scurte. Deși particulele sunt bine încorporate în volumul polimeric, distribuția acestora nu este omogenă, fiind evidente aglomerări locale și regiuni în care numărul particulelor este redus sau chiar absent. Acest aspect poate fi atribuit unei dispersii incomplete în timpul procesului de amestecare (compo-casting).

Analiza morfologică a structurii compozitului, realizată prin examinarea imaginilor microscopice în diferite zone ale probei cu ajutorul programului de analiză a imaginii ImageJ, a evidențiat o distribuție relativ uniformă a fazei metalice în matricea polimerică. Distribuția aliajului pe bază de Cu, sub formă de benzi subțiri și particule fine, se încadrează între 8 și 12%, ceea ce confirmă o omogenitate corespunzătoare a amestecului. Aceste rezultate sugerează că procesul de preparare și extrudare a materialului a fost adecvat, asigurând o dispersie eficientă a fazei metalice în matricea de PLA, fapt care poate contribui la îmbunătățirea proprietăților mecanice și funcționale ale filamentului obținut.

BUPT

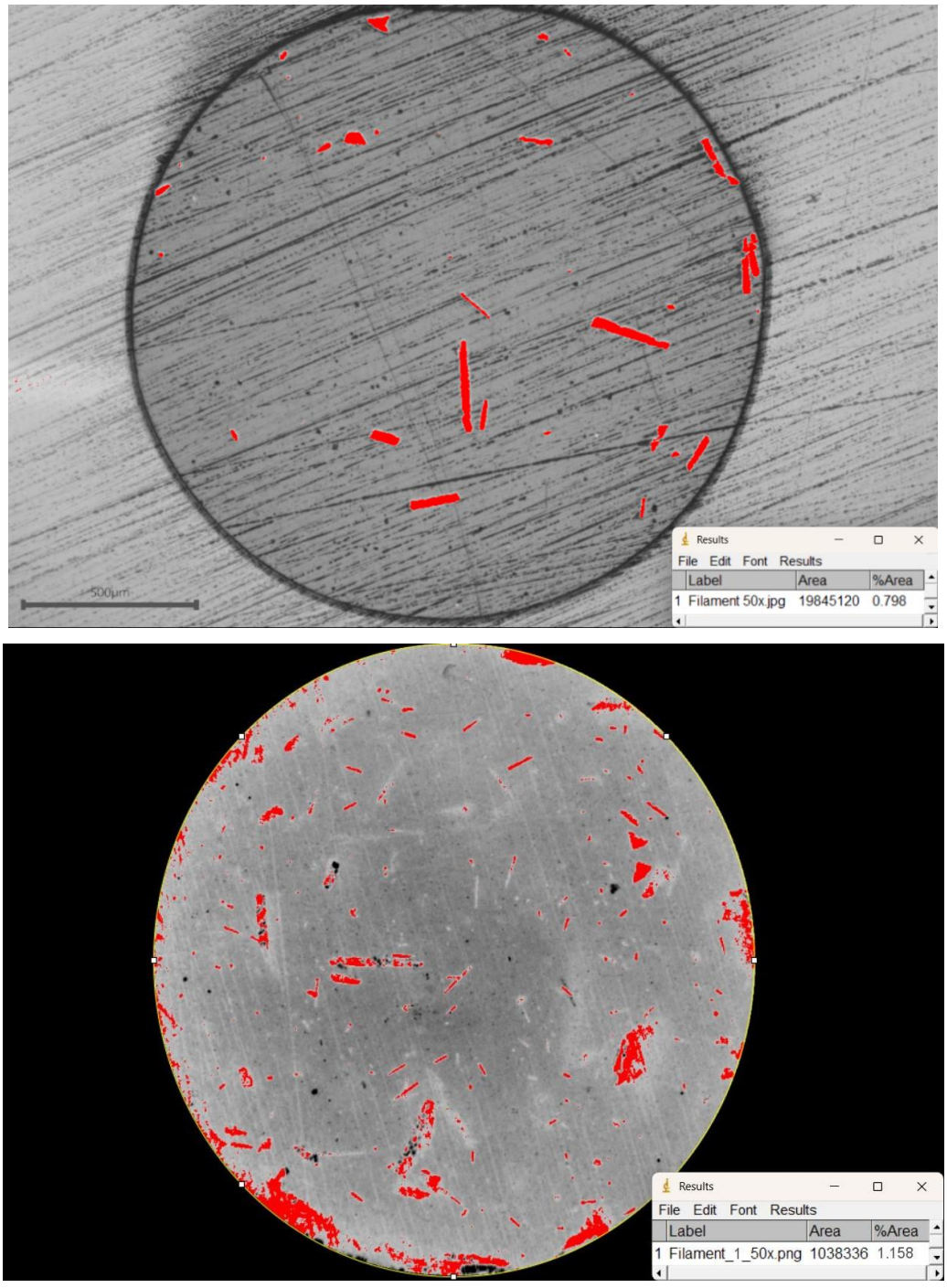


Fig. 5.33 Distribuția benzilor scurte/particulelor în filamentul compozit

BUPT

Distribuția uniformă a fazei metalice în matricea de PLA contribuie la o transferare eficientă a eforturilor mecanice între componente, ceea ce poate conduce la creșterea rigidității, rezistenței la tracțiune și a stabilității dimensionale a filamentului compozit. În plus, prezența particulelor și benzilor subțiri de aliaj pe bază de Cu favorizează o mai bună disipare a căldurii în timpul procesului de imprimare 3D, reducând riscul de deformare termică și îmbunătățind calitatea depunerii straturilor. Astfel, structura omogenă obținută are un impact pozitiv atât asupra performanței mecanice, cât și asupra stabilității termice a materialului final.

Rezultatele obținute evidențiază faptul că adăugarea unui procent de 10% aliaj amorf pe bază de Cu dealiat în matricea de PLA conduce la formarea unui compozit omogen, cu o distribuție uniformă a fazei metalice între 8 și 12%. Această omogenitate este esențială pentru asigurarea unui comportament mecanic și termic stabil, favorizând o bună coeziune între componentele sistemului și o procesabilitate optimă în aplicații de imprimare 3D. În ansamblu, structura obținută confirmă eficiența metodei de preparare și relevă potențialul ridicat al compozitelor PLA–Cu pentru dezvoltarea de materiale funcționale avansate.

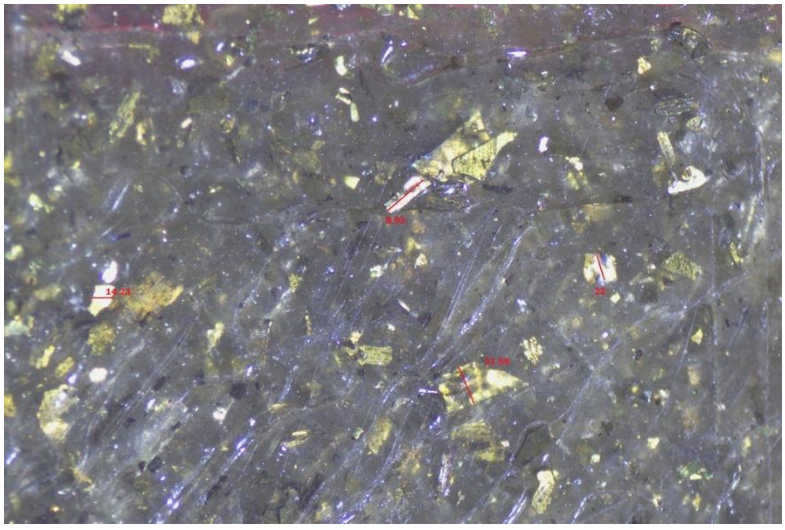


Fig. 5.34. Dimensiunea pulberilor, respectiv benzilor scurte din matricea polimerică

BUPT

În figura 5.34 se pot observa dimensiunile pulberilor și benzilor scurte de aliaj amorf $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ introduse în matricea polimerică de PLA. Se remarcă particule cu dimensiuni cuprinse între aproximativ 8 μm și 22 μm, majoritatea prezentând forme neregulate și margini ușor conturate. Acest interval dimensional este optim pentru a asigura o bună interfață de transfer de sarcină între faza ranforsantă și matricea de tip PLA, contribuind astfel la îmbunătățirea proprietăților mecanice ale compozitului rezultat. De asemenea, dimensiunile reduse ale acestor faze metalice favorizează menținerea caracterului procesabil al filamentului în timpul printării 3D.

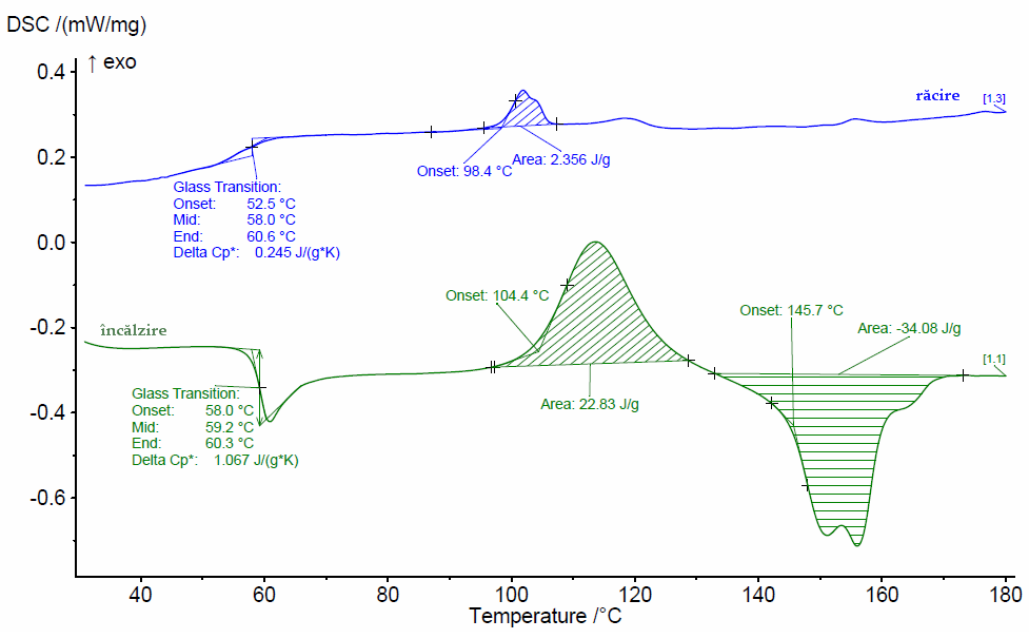


Fig.5.35. Curbe DSC filament material compozit

Curbele DSC pentru filament la încălzire și răcire (figura 5.35) evidențiază comportamentul termic al matricei polimerice.

La încălzire, tranziția vitroasă apare în intervalul 58,0 °C – 60,3 °C, cu un maxim la 59,2 °C și o capacitate calorică ΔCp de 1,067 J/g*K. Acest salt termic indică mobilizarea lanțurilor polimerice, dar valoarea ridicată a ΔCp sugerează o fază amorfă semnificativă, posibil influențată de prezența materialului metalic care poate limita

BUPT

ordonarea lanțurilor în starea solidă. La temperatura de 104,4 °C apare o reacție exotermă pronunțată, corespunzătoare cristalizării, cu o entalpie de 22,83 J/g. Acest fenomen indică faptul că în timpul procesului de răcire anterioară, cristalizarea a fost incompletă, iar faza metalică ar fi putut acționa ca un nucleator parțial. Picul endoterm de la 145,7 °C, cu entalpia de -34,08 J/g, corespunde topirii fracțiunii cristaline formate. Energia mare asociată topirii sugerează dezvoltarea unor regiuni cristaline stabile, facilitate de interacțiunile la interfața dintre PLA și ranforsantul sub formă de pulberi și benzi scurte.

La răcire, tranziția vitroasă este înregistrată la o temperatură mai scăzută, între 52,5 °C și 60,6 °C, cu o capacitate calorică ΔCp de 0,245 J/g*K, indicând o structură mai rigidă sau o mobilitate moleculară redusă a matricei polimerice după răcire, influențată de prezența materialului metalic care limitează relaxarea lanțurilor. În același timp, reacția de cristalizare exoterma la 98,4 °C are o entalpie redusă (2,356 J/g), ceea ce arată o capacitate slabă de cristalizare în timpul răcirii. Aceasta poate fi explicată prin faptul că particulele metalice perturbă procesul de organizare cristalină, comportament tipic pentru sisteme ranforsate în care faza anorganică interferează cu auto-organizarea lanțurilor polimerice în timpul solidificării.

5.7 Realizarea pieselor prin fabricare aditivă și termoformare

În cazul fabricării aditive s-a apelat la metoda depunerii cu filament (FDM), folosindu-se filamentul obținut prin procesul de extrudare.

Pentru procesul de imprimare s-a utilizat software-ul CAD SolidWorks în vederea proiectării probelor. Modelele 3D au fost ulterior salvate cu extensia STL, înainte de a fi importate în software-ul de imprimare. Software-ul folosit pentru imprimarea probelor a fost Ultimaker Cura. Acest program generează automat codurile G necesare pentru realizarea procesului de imprimare. Codurile G generate sunt transmise către imprimanta 3D Creality CR-10 Mini prin intermediul unei conexiuni Wi-Fi.

BUPT

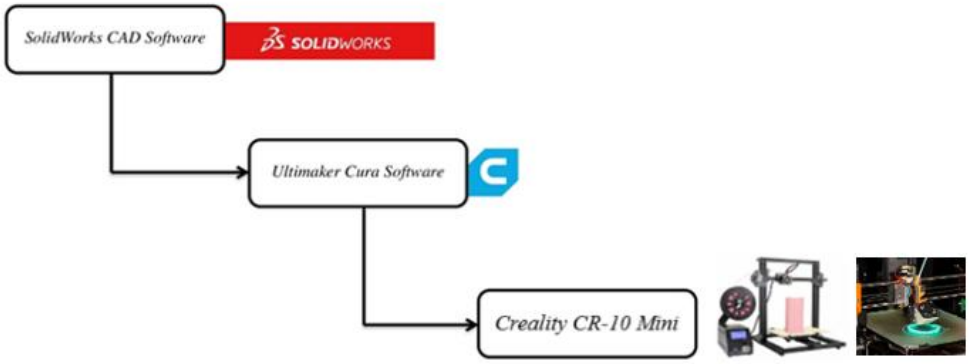


Fig.5.36. Etapele procesului de fabricare aditivă

Pentru printarea 3D a materialului compozit, s-a optat la o înălțime a stratului depus de 0,2 mm. Densitatea de umplere a fost aleasă la 75%, ceea ce a dus la un model de umplere rectiliniu, cu un unghi de umplere de 60º. Viteza de imprimare a fost setată la 40 mm · s^{-1}. Temperatura duzei utilizată în timpul procesului de imprimare a fost de 210 ºC, iar temperatura patului de imprimare a fost setată la 60 ºC. Toți parametrii de imprimare sunt specificați în Tabelul 6.

Tabel 6. Parametrii utilizați pentru fabricarea aditivă

Nr.	***Parametrii***	***Valori***
1	Înălțime strat [mm]	0,2
2	Densitate umplere [%]	75
3	Model umplere	Rectiliniu
4	Temperatura duzei [℃]	210
5	Temperatura patului de imprimare	60

Imprimanta este prevăzută cu o platformă modulară care permite schimbarea capului de printare cu un cap de lucru rotativ care dă posibilitatea șlefuirii probei după

BUPT

încheierea procesului de printare 3D. Piesa rezultată rămâne fixată pe masa instalației, iar prin schimbarea capului de lucru se poate continua finisarea piesei.

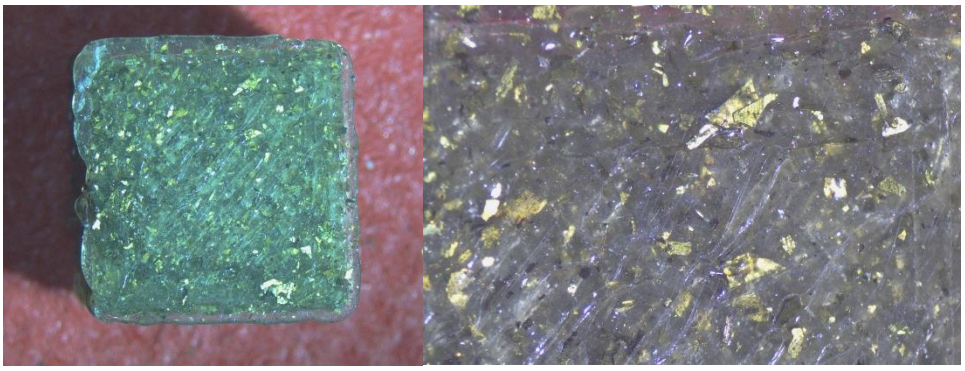


Fig.5.37. Imagini macroscopice cu distribuția particulelor și benzilor scurte în proba printată 3D

În imaginile macroscopice, se poate observa distribuția particulelor și benzilor scurte în proba imprimată 3D.

Prin procesul de termoformare s-au realizat epruvete sub formă de discuri (fig. 5.38) din material compozit realizat prin metoda compo-casting. Materialul compozit, alcătuit dintr-o matrice de acid polilactic (PLA) și pulbere metalică amorfă pe bază de cupru, a fost introdus într-o matriță preîncălzită și supus unui tratament termic la o temperatură de 170 °C. În vederea unui studiu comparativ s-a fabricat și o probă numai din materialul polimeric.



Fig.5.38. Probe obținute prin termoformare: stânga - material compozit; dreapta – PLA

BUPT

Pentru a facilita formarea completă a pieselor în matriță și pentru a asigura o densitate uniformă, s-a aplicat o presiune de aproximativ 10 MPa. În urma aplicării temperaturii și presiunii menționate, s-au obținut piesele din figura, cu o geometrie circulară, având un diametru de 30 mm și o grosime de 5 mm.

5.8 Încercări mecanice

În vederea determinării proprietăților mecanice ale aliajelor elaborate s-au efectuat încercări de duritate, nanoindentare, tracțiune și compresiune.

5.8.1 Duritatea

Aliajele din familia Cu-Ni-Sn-P-(Ga) prezintă proprietăți de rezistență ridicate atât în stare cristalină, cât și amorfă.

Tabel 7. Valorile durității pentru cele 3 variante de aliaje obținute sub diferite forme

Probă	**$Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{14}$**	**$Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$**	**$Cu_{75}Ni_6Sn_5P_8Ga_6$**
Aliaj primar	478	480	475
Bandă	505	515	512
Rod 1 mm	-	505	516
Rod 2 mm	-	503	505
Rod 3 mm	-	502	503
Disc	-	503	490

Se observă (tabelul 7) faptul că durităţile acestor familii de aliaje sunt ridicate, certificând faptul că această familie de aliaje prezintă proprietăți de rezistență dintre cele mai ridicate dintre aliajele neferoase. Totodată, se observă că starea amorfă induce o ușoară creștere a durității.

5.8.2 Nanoindentarea

În cadrul programului experimental au fost efectuate încercări de nanoindentare pentru a avea o evaluare mai completă a proprietățile mecanice.

BUPT

Testele au fost realizate folosind un nanoindentator NHT Antonn Parr iar pentru interpretarea datelor s-a utilizat metoda Oliver & Pharr.

Toate testele au folosit o funcție de încărcare liniară cu o sarcină maximă de 40 mN, o viteza de încărcare/descărcare de 80 mN/min și o mentinere de 10 secunde la sarcina maximă. Distanța și viteza de apropiere au fost setate la 3000 nm și, respectiv, 2000 nm/min, cu o viteză de retragere de 2000 nm/min și o retragere a mesei Z de 1500 μm. S-a utilizat o rigiditate de 500 μN/μm și capacitatea elastică a penetratorului între 0,727 și 0,757 mm/N. Ajustarea la descărcare a fost calculată între 40% și 98%.

Încercări pe benzile amorfe $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$

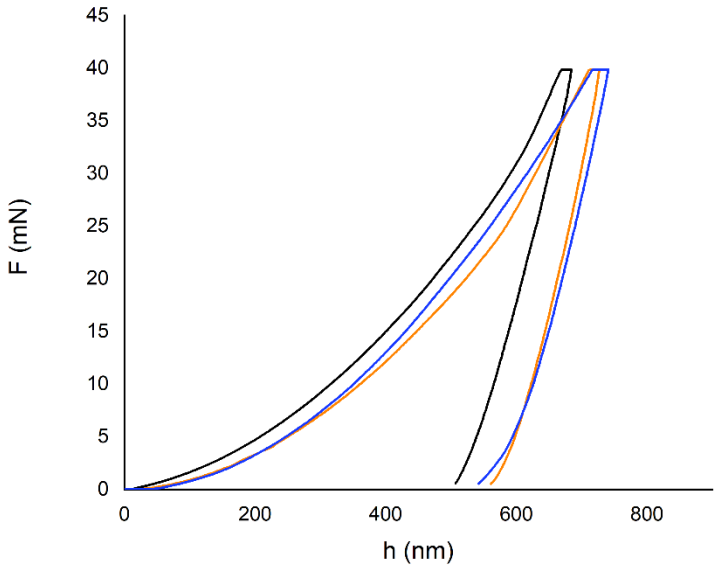


Fig. 5.39. Curbă încărcare-descărcare pe benzile amorfe $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$

În tabelul 8 sunt trecture principalele caracteristici obținute în urma nanoindentării. Valorile durității de indentare (HIT) au variat de la 4000 MPa la 6300 MPa, indicând un grad de variabilitate a rezistenței materialului la deformarea plastică la scară nanometrică. Încercarea numărul 1 a arătat o duritate mai mare în comparație cu celelalte două. Valorile durității Vickers (HVIT) au urmat o tendință similară.

BUPT

Modulul de indentare (EIT), reprezentând rigiditatea materialului, a variat între 78,404 GPa și 89,335 GPa. Încercarea numărul 2 a prezentat cel mai mare EIT, sugerând un răspuns puțin mai rigid în acea locație specială de indentare. Valorile modulului redus (E_r) au arătat o tendință similară.

Tabel 8. Valorile obținute la nanoindentarea benzilor amorfe $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$

Proprietatea	**Test 1**	**Test 2**	**Test 3**
Duritatea (HIT)	5362.4 MPa	6306 MPa	4020.3 MPa
Modulul de elasticitate (EIT)	79.04 GPa	89.335 GPa	78.404 GPa
Modulul de elasticitate redus (E_r)	86.857 GPa	98.171 GPa	86.159 GPa
Duritatea Vickers (HVIT)	496.61	584	372.32
Adâncimea de contact (h_c)	576.58 nm	643.59 nm	644.18 nm
Adancimea maximă de pătrundere (h_{max})	686.46 nm	728.22 nm	741.60 nm
Rigiditatea (S)	0.2789 mN/nm	0.3477 mN/nm	0.3084 mN/nm

Adâncimile maxime de indentare (hmax) au fost cuprinse între 686,46 nm și 741,60 nm, în timp ce adâncimile de contact (hc) au fost între 576,58 nm și 644,18 nm.

Valorile rigidității (S) au variat de la 0,2789 mN/nm la 0,3477 mN/nm, reflectând rezistența materialului la deformarea elastică în timpul fazei inițiale de descărcare.

Procentul deformării plastice efectuate în timpul indentării (CIT) a variat de la 2,80% la 4,03%.

BUPT

Variațiile observate în duritate și modulul elastic în cele trei teste ar putea fi atribuite eterogenității inerente adesea prezente în materialele amorfe la scară nanometrică. Factori precum variațiile densității de împachetare atomică locală sau concentrațiile de tensiune localizate pot influența răspunsul mecanic al materialului. Valorile CIT relativ scăzute sugerează că materialul prezintă un răspuns predominant elastic la nanoindentare, care este caracteristic aliajelor metalice amorfe.

În figura 5.40 se poate observa urma lăsată de penetrator pe suprafața probei.

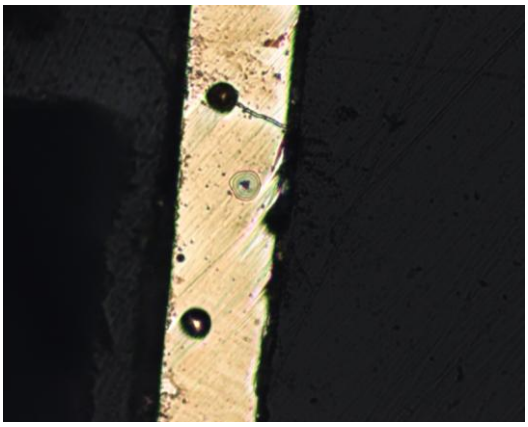


Fig. 5.40. Urma lăsată de penetrator pe suprafața probei

Încercările pe benzile metalice amorfe $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ dealiate (figura 5.41)

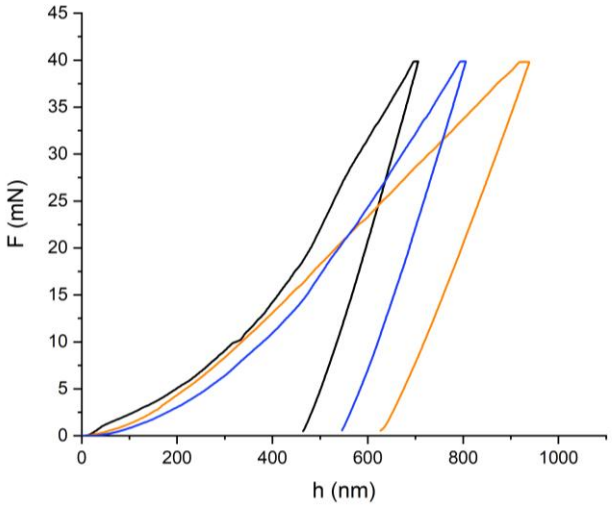


Fig. 5.41. Curbă încărcare-descărcare bandă metalică $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ dealiată

BUPT

Valorile durității de indentare (HIT) pentru banda dealiată au variat de la 3600 MPa la 4600 MPa. Testul 2 arată cea mai mare duritate, în timp ce Testul 3 are cea mai mică. Valorile durității Vickers (HVIT) arată aceeași tendință (tabelul 9).

Modulul de elasticitate (EIT) a variat de la 44.221 GPa la 56.287 GPa, demonstrând o gamă de rigiditate în materialul dealiat. Testul 1 prezintă cel mai mare EIT, iar Testul 3 cel mai scăzut. Modulul redus (E_r) urmează un model similar.

Adâncimile maxime de pătrundere (hmax) au variat de la 706,07 nm la 806,24 nm, iar adâncimile de contact (hc) au fost între 491,44 nm și 613,55 nm.

Valorile rigidității (S) au variat de la 0,1471 mN/nm la 0,1867 mN/nm, indicând variații în răspunsul elastic al materialului.

Procentul deformării plastice efectuate în timpul indentării este relativ scăzut, variind de la 2,15% la 3,08%.

Tabel 9. Valorile obținute la nanoindentarea benzilor amorfe $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ dealiate

Proprietatea	**Test 1**	**Test 2**	**Test 3**
Duritatea (HIT)	4546.6 MPa	3668.9 MPa	3665.1 MPa
Modulul de elasticitate (EIT)	56.287 GPa	47.717 GPa	44.221 GPa
Modulul de elasticitate redus (E_r)	61.854 GPa	52.436 GPa	48.594 GPa
Duritatea Vickers (HVIT)	421.07	339.78	339.43
Adâncimea de contact (h_c)	531.14 nm	491.44 nm	613.55 nm
Adancimea maximă de pătrundere (h_{max})	706.07 nm	711.24 nm	806.24 nm
Rigiditatea (S)	0.1867 mN/nm	0.1471 mN/nm	0.1713 mN/nm

BUPT

Procesul de dealiere pare să fi influențat semnificativ rezultatele nanoindentării în comparație cu banda aflată în stare originală.

În general, banda dealiată prezintă o reducere atât a durității, cât și a modulului de elasticitate în comparație cu banda originală. Acest lucru sugerează că dealierea prin modificările microstructurale, cum ar fi porozitatea crescută sau modificări ale legăturii atomice, afectează rezistența materialului la deformare.
Gama mai largă de valori de duritate și modul din proba dealiată indică o eterogenitate crescută a proprietăților mecanice. Dealierea este un proces care poate crea microstructuri complexe, inclusiv regiuni nanoporoase sau variații compoziționale, care pot duce la variații ale răspunsului mecanic local.

Formarea nanoporilor prin dealiere explica valorile mai mici ale durității și modulului. În figura 5.42 se observă urma lăsată de penetrator. Porii reduc suprafața portantă și pot facilita deformarea. Valorile scăzute CIT sugerează din nou un răspuns predominant elastic, chiar și după dealiare.

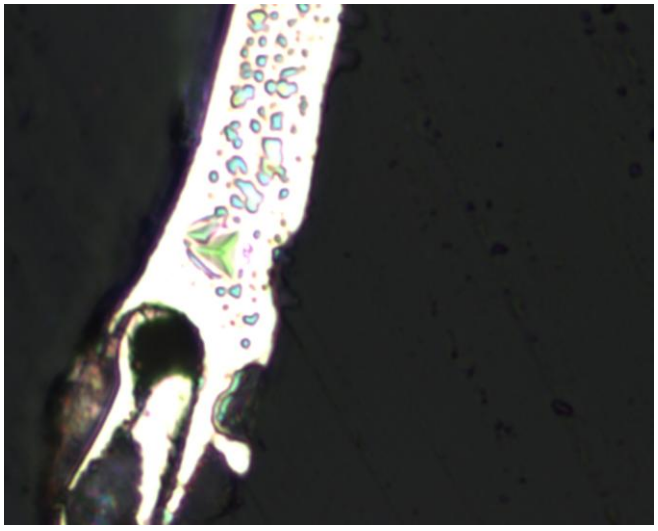


Fig. 5.42. Urma lăsată de penetrator pe suprafața probei

Încercări pe proba printată 3D din PLA

Într-o primă etapa s-au investigat proprietățile mecanice ale matricei polimerice. Curba încărcare-descărcare pentru proba printată 3D din matricea polimerică PLA rezultată în urma nanoindentarii este prezentată în figura 5.43, iar valorile caracteristicilor obținute sunt trecute în tabelul 10.

BUPT

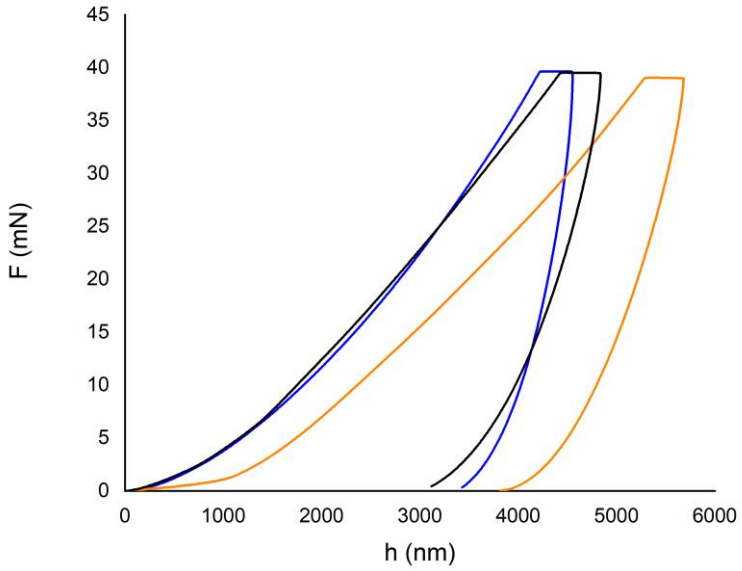


Fig. 5.43. Curbă încărcare-descărcare probă printată 3D din PLA

Valorile durității de indentare (HIT) variază de la 59,329 MPa la 87,184 MPa, arătând o anumită variabilitate, dar indicând în general că PLA este un material relativ moale.

Modulul de elasticitate (EIT) variază de la 1,5632 GPa la 3,649 GPa, reflectând natura vâscoelastică inerentă a PLA.

Valorile modulului redus (E_r) sunt puțin mai mari decât modulul de elasticitate, așa cum era de așteptat, și urmează o tendință similară.

Variabilitatea observată a durității și modulului în cadrul probelor de PLA sugerează că, chiar și într-un material "simplu", variațiile locale ale densității, cristalinității sau orientării moleculare pot influența răspunsul la nanoindentare.

Valorile relativ scăzute ale durității și modulului confirmă faptul că PLA este un polimer moale în comparație cu materialele metalice și ceramice. Acest lucru evidențiază nevoia de armare pentru a-și îmbunătăți performanța mecanică pentru aplicații structurale.

BUPT

Tabel 10. Valorile obținute la nanoindentarea probei printate 3D din PLA

Proprietatea	**Test 1**	**Test 2**	**Test 3**
Duritatea (HIT)	87.184 MPa	67.308 MPa	59.329 MPa
Modulul de elasticitate (EIT)	3.649 GPa	2.1736 GPa	1.5632 GPa
Modulul de elasticitate redus (E_r)	4.0049 GPa	2.3886 GPa	1.7144 GPa
Duritatea Vickers (HVIT)	8.948	6.883	6.071
Adâncimea de contact (h_c)	3167.3 nm	3277.5 nm	3809.8 nm
Adancimea maximă de pătrundere (h_{max})	3270.8 nm	3383.6 nm	4519.8 nm
Rigiditatea (S)	0.0549 mN/nm	0.035 mN/nm	0.024 mN/nm

Diferența dintre modulul de indentare și modulul redus, împreună cu intervalul de valori, reflectă natura vâscoelastică a PLA, unde răspunsul mecanic este dependent de timp. Nanoindentarea, în timp ce măsoară proprietățile elastice, este influențată de acest comportament.

În cazul incercării de nanoindentare pe compozitul cu matrice polimerică PLA ranforsat cu particule din aliajul amorf $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ curba de încărcare-descărcare (figura 5.44) și valorile determinate (tabelul 11) furnizează următoarele aspecte:

BUPT

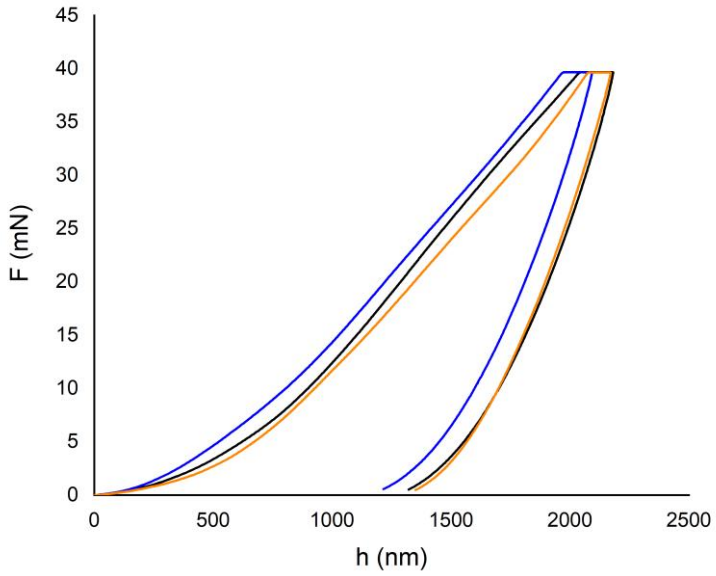


Fig. 5.44. Curbă încărcare-descărcare probă printată 3D din material compozit

Valorile durității de indentare (HIT) variază de la 1158 MPa la 1241 MPa. Modulul de elasticitate se situează în jurul a 8.000 GPa. Adâncimea maximă de indentare (hmax) este raportată cu valori în jur de 2000 nm. Valorile rigidității (S) sunt sunt în jur de 0,17 mN/nm. Procentul de deformare plastica efectuată în timpul indentării (CIT) variază de la 4,97% la 7,75%.

Adăugarea de pulbere din banda dealiată la matricea PLA a dus la o gamă largă de răspunsuri mecanice, evidențiind comportamentul complex al compozitului.

Tabel 11. Valorile obținute la nanoindentarea materialului compozit printat 3D

Proprietatea	**Test 1**	**Test 2**	**Test 3**
Duritatea (HIT)	1241 Mpa	1158.37 Mpa	1195.88 Mpa
Modulul de elasticitate (EIT)	7.603 Gpa	7.353 Gpa	7.4721 Gpa

BUPT

Proprietatea	Test 1	Test 2	Test 3
Modulul de elasticitate redus (E_r)	8.35 Gpa	8.0803 Gpa	8.2111 Gpa
Duritatea Vickers (HVIT)	114.93	110.45	112.24
Adâncimea de contact (h_c)	1521.62 nm	1855.88 nm	1753.06 nm
Adancimea maximă de pătrundere (h_{max})	1791.15 nm	2187.07 nm	2097.79 nm
Rigiditatea (S)	0.170 Mn/nm	0.165 Mn/nm	0.168 Mn/nm

Variația valorilor durității și modulului sugerează o oarecare neomogenitate în materialul compozit. Acest lucru se poate datora dispersiei neuniforme a pulberii de panglică, variațiilor de dimensiune și formă a particulelor sau diferențelor de legătură la interfața dintre matricea PLA și armătură. Valorile CIT sugerează o combinație de deformare elastică și plastică în timpul indentării. Valorile relativ scăzute indică faptul că materialul se deformează predominant elastic.

5.8.3 Încercarea de tracțiune și compresiune

Au fost efectuate teste mecanice de tracțiune cvasi-statice pentru a caracteriza proprietățile mecanice ale filamentelor brute. În prezent nu sunt disponibile standarde specifice pentru testarea filamentului. Filamentele au fost testate în condițiile elaborate având un diametru de 1,3 mm. Pentru a obține reproductibilitatea rezultatelor, au fost testate patru eșantioane de 70 mm lungime.

Testele de tracțiune cvasi-statice au fost efectuate pe mașina de încercare cu o forță de 1 Kn la temperatura camerei sub control al deplasării și cu o viteză de 5 mm/min.

BUPT

În figura 5.45. sunt prezentate curbele tensiune-deformație obținute în urma testelor mecanice de tracțiune. Curbele prezintă o regiune elastică liniară inițială, caracteristică comportamentului izotrop al materialelor plastice în fazele incipiente ale deformării.

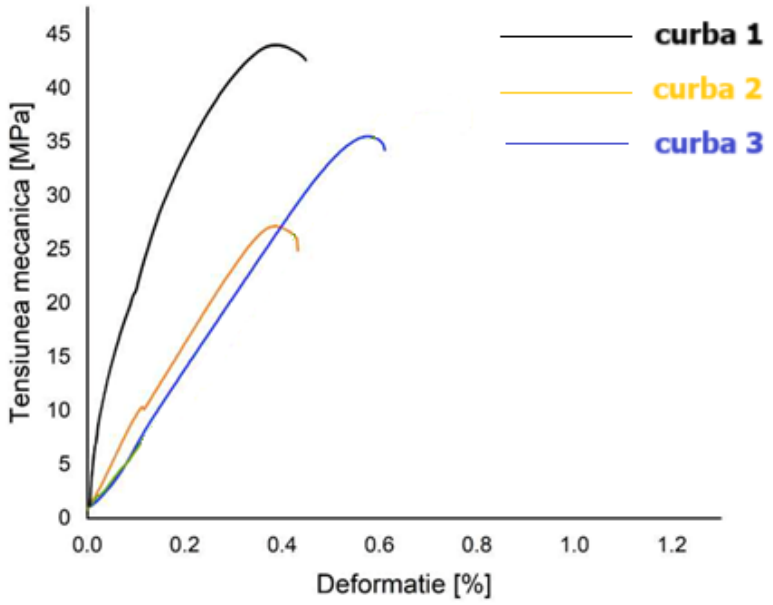


Fig. 5.45. Curba tensiune-deformatie pentru filament din material compozit

Curba 1 are rezistența la tracțiune de aproximativ 44 Mpa. Deformația la rupere este redusă, situându-se în jurul valorii de 0,4%, ceea ce indică un comportament fragil și rigid. Regiunea elastică are o pantă abruptă, sugerând un modul de elasticitate ridicat și, implicit, o rigiditate superioară față de celelalte epruvete. Acest comportament este caracteristic unui material rigid și casant, posibil un compozit cu un conținut foarte scăzut și bine dispersat de pulbere metalică, unde ranforsarea contribuie la rigiditate fără a compromite semnificativ caracteristicile mecanice inițiale ale polimerului.

Se observă și o scădere notabilă a rezistenței la tracțiune, în cazul curbei 2, cu un vârf în jur de 27 Mpa. În același timp, deformația la rupere este ușor mai mare,

BUPT

ajungând la aproximativ 0,45%. Rigiditatea materialului este vizibil mai mică. Acest profil poate indica un compozit cu o interfață slabă între fazele polimerice și metalice, unde particulele nu contribuie eficient la transferul de sarcină și, dimpotrivă, pot acționa ca inițiatori de fisuri, reducând performanța mecanică generală. Dispersia neuniformă sau aderența deficitară la interfață ar putea explica aceste rezultate.

Curba 3 se remarcă printr-o rezistență intermediară, în jur de 36 Mpa, dar ceea ce o diferențiază este deformația la rupere semnificativ mai mare, de aproximativ 0,6%. Rigiditatea se situează între primele două cazuri, sugerând un echilibru între flexibilitate și rezistență. Acest comportament poate fi asociat cu o formulare a compozitului în care pulberea metalică este suficient de bine dispersată pentru a contribui la absorbția energiei, fără a compromite drastic integritatea structurală a materialului.

Aceste rezultate subliniază complexitatea interacțiunii dintre pulberile metalice amorfe dealiate și matricea de PLA. În timp ce există o posibilă reducere a rezistenței la tracțiune față de PLA-ul pur, cel mai notabil aspect este potențialul de a crește semnificativ ductilitatea materialului compozit. Această creștere a deformației, în special dacă este însoțită de o menținere acceptabilă a rezistenței, este un rezultat promițător, indicând o îmbunătățire a tenacității materialului.

Comportamente similare au fost evidențiate și în literatura de specialitate. De exemplu, în revizuirea realizată de Zaaba și Ismail (2020), este subliniat faptul că umplerea materialelor termoplastice cu particule de cupru poate modifica semnificativ proprietățile mecanice, electrice și termice ale acestora, în funcție de distribuția, morfologia și proporția de umplutură metalică. În cazul compozitelor pe bază de polipropilenă sau poli(etilen tereftalat), s-a observat că adaosul de pulbere de cupru, în concentrații moderate, poate contribui la o îmbunătățire a ductilității și la reducerea fragilității, fără o scădere drastică a rezistenței la tracțiune.

Mai mult, autorii notează că particulele de cupru pot acționa ca puncte de inițiere a micro-deformațiilor plastice în matricea polimerică, ceea ce facilitează disiparea energiei mecanice sub sarcină. Acest mecanism este în concordanță cu observațiile noastre privind creșterea deformației maxime la compozitele cu pulberi metalice amorfe. Deși în unele cazuri (precum la conținuturi mai mari de cupru sau la dispersii neuniforme) poate apărea o scădere a rezistenței mecanice, acest compromis este adesea acceptabil în aplicații unde o tenacitate mai mare este esențială.

BUPT

În concluzie, observațiile experimentale actuale sunt susținute de concluziile din literatura de specialitate, sugerând că includerea unor umpluturi metalice – precum cuprul – poate juca un rol favorabil în ajustarea echilibrului dintre rigiditate și ductilitate în materialele compozite termoplastice.[112]

Pentru a evalua comportamentul mecanic la compresiune al compozitului imprimat 3D, au fost realizate încercări, atât pe compozitul format din PLA ranforsat cu 10% pulberi și benzi scurte din aliaj metallic amorf dealiat, cât și pe o probă din PLA pur, ambele fiind fabricate în aceleași condiții (densitate 70%, temperatură 210°C).

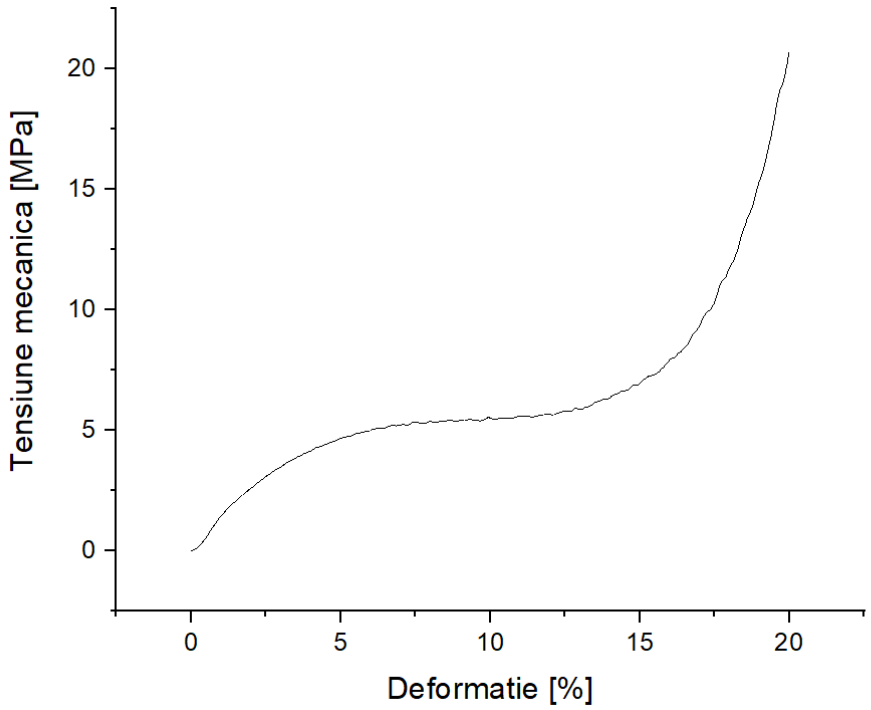


Fig. 5.46. Curba tensiune-deformatie pentru materialul compozitul printat 3D

Curba de compresiune a compozitului realizat din PLA și 10% ranforsant (fig. 5.45) începe cu o creștere rapidă a tensiunii, ceea ce indică o rigiditate inițială specifică materialului. În primele procente de deformație apare o zonă concavă, tipică materialelor imprimate 3D prin FDM, explicată prin compactarea golurilor interne rezultate din structura poroasă. Pe măsură ce deformația avansează, în jurul valorii

BUPT

de 5-15% apare o regiune de platou, în care tensiunea rămâne aproape constantă. Acest comportament semnalează colapsul controlat al pereților celulelor interne și absorbția energiei prin deformări succesive ale microstructurii.

Valoarea tensiunii în această fază este relativ scăzută, în jur de 5-6 Mpa, reflectând faptul că materialul imprimat prin FDM are o rezistență mai slabă la compresiune decât la tracțiune. Acest lucru se datorează în principal porozității interne și aderenței imperfecte. După aproximativ 15% deformație, tensiunea începe să crească din nou, semnalând tranziția către densificarea materialului. Golurile structurale sunt aproape eliminate, iar sarcina este preluată de masa solidă a compozitului, ceea ce determină o creștere rapidă a tensiunii până la valori de aproximativ 20 Mpa, fără ca proba să cedeze.

Comportamentul observat este influențat de parametrii de imprimare, cum ar fi densitatea de umplere de 70%, temperatura de 210°C. Anizotropia imprimării și distribuția neuniformă a ranforsantului contribuie la apariția unor puncte slabe care afectează performanța mecanică. Ranforsantul, deși crește rigiditatea generală și contribuie la îmbunătățirea proprietăților la tracțiune, nu își manifestă efectul pozitiv în regiunea de platou. Aceasta se explică prin faptul că, în faza de colaps intern, mecanismele dominante țin mai mult de comportamentul structural decât de proprietățile intrinseci ale materialului ranforsat.

Abia după densificarea completă, când porozitatea dispare aproape total, contribuția ranforsantului devine semnificativă. În ansamblu, compozitul prezintă un comportament caracteristic unui material celular, capabil să suporte deformații mari fără rupere, însă cu valori ale tensiunii mai scăzute decât în cazul tracțiunii. Acest contrast reflectă clar influența arhitecturii interne asupra performanței la compresiune.

BUPT

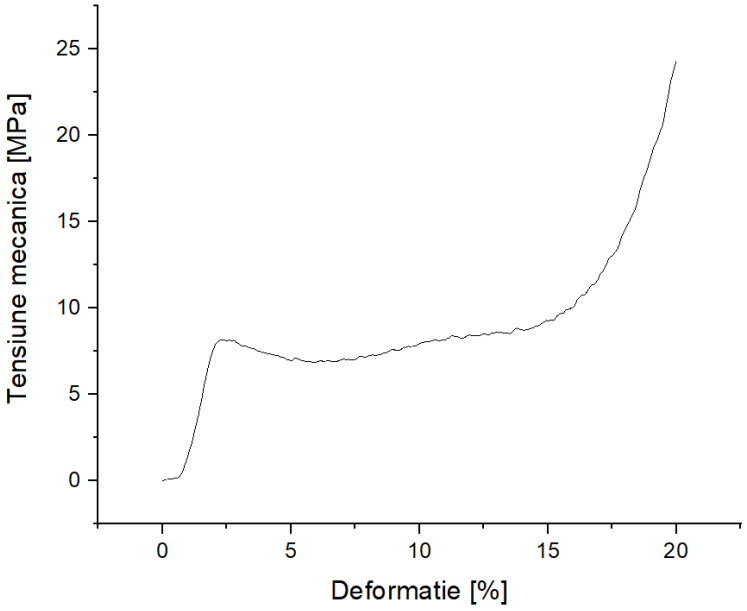


Fig. 5.47. Curba tensiune-deformație materialul polimeric PLA

Curba de compresiune a probelor realizate din PLA pur (fig. 5.47) prezintă un comportament apropiat cu cel observat la compozitul ranforsat, însă cu unele diferențe notabile. Inițial, tensiunea crește rapid odată cu aplicarea sarcinii, atingând un vârf de aproximativ 8,5 Mpa în primele 2% de deformație. Această creștere este asociată cu rigiditatea structurii intacte și cu închiderea inițială a microgolurilor. După acest punct, curba intră într-o regiune de platou care se întinde până în jurul valorii de 15% de deformație. În această zonă, tensiunea se stabilizează la valori de aproximativ 6,5–7 Mpa, indicând colapsul progresiv și controlat al structurii interne poroase.

Energia mecanică aplicată în acest interval este absorbită prin flambajul și deformarea pereților interni ai celulelor, fără o creștere semnificativă a tensiunii. Această capacitate de absorbție este caracteristică materialelor celulare și reflectă eficiența structurii în disiparea eforturilor mecanice. După pragul de 15% deformație, curba urcă din nou rapid, semnalând începutul procesului de densificare, moment în care golurile interne au fost în mare parte eliminate. Materialul devine mai compact, iar eforturile aplicate sunt preluate de masa solidă a materialului, ceea ce determină o creștere a tensiunii până la valori de aproximativ 24 Mpa la 20% deformație.

BUPT

Comparativ cu compozitul (tabelul 12), PLA-ul pur atinge valori mai mari atât în regiunea de platou, cât și în etapa de densificare. Acest comportament sugerează că, în condițiile date de imprimare, materialul pur are o structură internă mai coerentă și mai capabilă să suporte eforturi de compresiune. Deși contrar așteptărilor, absența pulberii metalice pare să conducă la o performanță mai bună în compresiune, cel mai probabil datorită unei mai bune omogenități a materialului. Astfel, PLA-ul pur prezintă o rezistență superioară la compresiune în comparație cu compozitul, în ciuda lipsei unui ranforsant, ceea ce subliniază influența critică a calității structurii interne asupra comportamentului mecanic.

Tabel 12. Valori încercarea la compresiune

Caracteristică	**PLA + Ranforsant**	**PLA Pur**
Tensiune în Platou (aprox.)	5-6 MPa	6.5-7 MPa
Tensiune la 20% Deformație (aprox.)	20 MPa	24 MPa
Forma curbei	Similară, cu platou pronunțat	Similară, cu platou pronunțat

În concluzie, testele de compresiune evidențiază că adăugarea de ranforsant nu aduce o îmbunătățire clară a performanței mecanice. Dimpotrivă, PLA-ul pur pare să se comporte mai bine la compresiune.

Literatura de specialitate confirmă aceste observații. De exemplu, într-un studiu publicat de Ranaiefar et al. (2024), s-au testat comparativ mai multe compozite FDM bazate pe PLA ranforsate cu diverse pulberi metalice (inclusiv cupru, bronz și oțel inoxidabil), iar rezultatele au arătat că rezistența la compresiune a acestora a fost în general mai mică decât a specimenelor de PLA pur. Autorii au atribuit acest comportament microstructurii neomogene, slabei coeziunii la interfața polimer-metal și nivelului crescut de defecte structurale generate în timpul printării. De exemplu, în cazul compozitului PLA+Cu, tensiunea maximă în compresiune a fost semnificativ mai mică decât în cazul PLA-ului simplu, deși s-a observat o rigiditate inițială mai mare – un comportament similar cu cel raportat în studiul de față.

BUPT

Aceste constatări subliniază faptul că, deși adaosul de particule metalice poate crește rigiditatea și proprietățile mecanice în tracțiune, în compresiune beneficiile devin evidente abia după faza de densificare, iar până atunci colapsul microstructurii dominate de porozitate și anizotropie structurală reduce semnificativ performanța. Prin urmare, pentru aplicații unde compresiunea este dominantă, utilizarea PLA-ului pur ar putea fi mai avantajoasă decât formulările compozite cu particule metalice. [113]

5.8.4 Concluzii

La încercarea de duritate s-a evidențiat faptul că starea amorfă induce o ușoară creștere a proprietăților de rezistență.

Încercările de nanoindentare pe benzile metalice amorfe relevă valori ale durităților de indentare de peste 4000 MPa, iar cele ale durității Vickers în jur de 500. Variațiile de duritate și modul de elasticitate se atribuie eterogenității inerente la scară nanometrică în materialele amorfe. În cazul benzilor dealiate se observă o reducere semnificativă a durității și modulului de elasticitate, urmare a modificărilor structurale (parțial cristalizată) și a porozității ridicate, ceea ce poate afecta utilizarea aliajelor nanoporoase în anumite aplicații. Proprietățile mecanice determinate prin nanoindentare în cazul matricei polimerice relevă valorile scăzute de duritate și modul de elasticitate, acesta nefiind utilizabil pentru aplicații structurale. În cazul ranforsării matricei polimerice PLA cu particule și benzi scurte din aliajul amorf se constată o îmbunătățire spectaculoasă a durității și modulului de elasticitate și un comportament complex (combinații de deformări elastice și plastice în timpul încercării) al compozitului la solicitările mecanice.

Încercările la tracțiune efectuate pe materialul compozit denotă specificitatea comportamentului la solicitări a acestui material și complexitatea interacțiunii dintre pulbere și matricea de PLA. Comportamentul mecanic diferă în funcție de concentrația și distribuția materialului ranforsant. La concentrații ușor mai scăzute compozitul prezintă o rigiditate ridicată, iar în cazul unei foarte bune dispersii a pulberilor metalice, poate conduce la creșterea ductilității și îmbunătățirea tenacității.

Încercările de compresiune au relevat rezistența scăzută a compozitului comparativ cu matricea polimerică datorită omogenității superioare a acestuia.

BUPT

5.9 Încercarea la coroziune

Aliajele amorfe manifestă în general o rezistență superioară la coroziune datorită structurii lor atomice dezordonate, ce nu prezintă defectele tipice materialelor cristaline, precum limitele grăunți și dislocațiile. Această omogenitate structurală reduce riscul apariției coroziunii localizate, precum coroziunea intergranulară sau de tip pitting. În plus, compoziția chimică aleasă favorizează formarea unor straturi pasive compacte și stabile, care protejează eficient suprafața. Rezistența la coroziune a probei bandă amorfă $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ și a aliajului primar (master alloy) a fost evaluată electrochimic prin trasarea curbelor de polarizare potentiodinamică, într-o soluție de 3,5% NaCl ca mediu coroziv, la temperatura ambiantă. Măsurătorile s-au realizat într-o celulă electrochimică cu trei electrozi: electrod de lucru (proba testată cu o suprafață expusă de 1 cm^2), electrod de referință electrod saturat de calomel (SCE) și electrod auxiliar (Pt), cu ajutorul unui potențiostat/galvanostat Autolab 302N, la o viteză de scanare de 1 mV s^{-1}. Prin înregistrarea densității curentului în funcție de potențial s-au obținut informații privind potențialul de coroziune (E_{corr}), densitatea curentului de coroziune (i_{corr}) precum și comportamentul la pasivare al probelor. În figura 5.48 sunt ilustrate curbele de polarizare potențiodinamică obținute pentru aliajul master și pentru banda amorfă în intervalul de potențial cuprins între −0,7 V și +0,3 V vs. SCE.

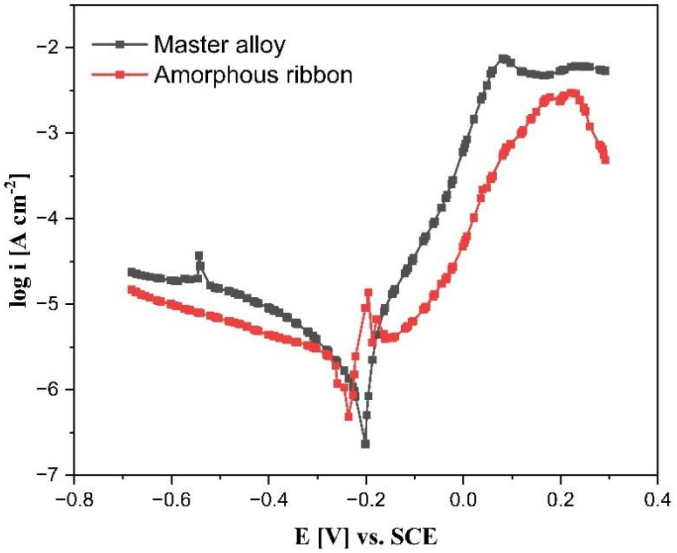


Fig. 5.48. Analiza comportamentului electrochimic

BUPT

Analiza comparativă a comportamentului electrochimic al celor două probe evidențiază o rezistență superioară la coroziune în cazul benzii amorfe. Din punct de vedere termodinamic, conform tabelului 13, banda amorfă prezintă un potențial de coroziune (E_{corr}), situat în jurul valorii de −0,20 V vs. SCE, apropiat de cel al aliajului master. Potențialul de coroziune depinde în principal de natura elementelor chimice de la suprafața metalului și de reacțiile electrochimice care au loc în mediul coroziv. Deoarece ambele probe testate (banda amorfă și aliajul master) au compoziție chimică identică ($Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$), acestea au valori similare ale potențialului de coroziune, întrucât specia metalică ce intră în contact cu mediul coroziv este aceeași. Din punct de vedere cinetic, densitatea curentului de coroziune (i_{corr}), estimată prin metoda extrapolării Tafel, este mai mică pentru banda amorfă ($i_{corr} \approx 1{,}58$ μA cm^{-2}) decât pentru aliajul master ($i_{corr} \approx 6.3$ μA cm^{-2}), ceea ce sugerează o rată de coroziune inferioară și o stabilitate chimică mai bună a benzii amorfe. Totodată, în regiunea pasivă, banda amorfă prezintă valori de curent mai reduse, indicând formarea unui strat de pasivare mai eficient și mai stabil în timp comparativ cu aliajul master. Curba corespunzătoare aliajului master indică o pasivare mai puțin stabilă, cu o creștere pronunțată a densității de curent la potențiale mai pozitive, ceea ce ar putea indica procese de dizolvare activă sau perforare localizată a stratului oxidic format anterior. Comportamentul electrochimic îmbunătățit al benzii amorfe poate fi atribuit structurii sale omogene, lipsită de granițe între grăunții cristalini, ce limitează difuzia ionilor agresivi și reduc probabilitatea apariției de microcelule galvanice. De asemenea, distribuția uniformă a elementelor de aliere în rețeaua amorfă contribuie la formarea unui strat de pasivare continuu și aderent.

Tabel 13. Valorile obținute în urma coroziunii

Probă	**E_{corr} [mV] vs SCE**	**i_{corr} (μA/cm²)**	**Rata de coroziune (mm/an)**
Master alloy	200	6,3	≈ 0,068 mm/an
Bandă amorfă $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$	230	1,58	≈ 0,017 mm/an

BUPT

Banda amorfă de aliaj $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ prezintă o rezistență semnificativ îmbunătățită la coroziune în comparație cu aliajul de bază (master alloy), conform testelor electrochimice efectuate în soluție de NaCl 3,5% la temperatura ambiantă. Curbele de polarizare evidențiază o densitate de curent de coroziune mai redusă și o zonă pasivă mai stabilă pentru banda amorfă, indicând formarea unui film protector subțire și compact. Structura amorfă, omogenă și lipsită de limite de grăunți, reduce inițierea și propagarea coroziunii localizate. De asemenea, elementele de aliere (Ni, Ga, P) contribuie la îmbunătățirea pasivării, făcând acest aliaj o opțiune atractivă pentru aplicații în medii saline agresive.

BUPT

6. APLICAȚII

6.1 Aplicații ale benzilor metalice amorfe

În cadrul colectivului de Știința materialelor de la facultatea de mecanică s-au obținut, în teza de doctorat elaborată de C. Stoian și coordonată de prof.dr.ing. Viorel-Aurel Șerban,[106] benzi metalice amorfe cu compoziția $Cu_{75}Ni_7Sn_5P_{13}$ obținute sub formă de benzi continue cu grosime de 25 μm. O parte din acele rezultate sub prezentate în cele ce urmează. Aceste benzi metalice s-au dovedit a fi aliaje de brazare extrem de eficiente pentru realizarea de îmbinări capilare de înaltă calitate. Structura amorfă, lipsită de grăunți cristalini și faze intermetalice, a contribuit esențial la comportamentul excelent în procesul de brazare, indiferent de tipul materialului de bază utilizat (cupru, oțel inoxidabil sau combinații între acestea).

Comportamentul în procesul de brazare prin rezistență a evidențiat capacitatea aliajului amorf de a se topi rapid, fără să afecteze termic semnificativ materialul de bază. Acest comportament este vizibil în cazul platbenzilor de cupru (figura 6.1 a), unde s-a obținut o structură monofazică continuă, fără porozități sau incluziuni (figura 6.1 b), la curenți de 300–400 A și timpi de brazare de 20–25 s. De asemenea, rezultatele obținute la încercările de forfecare confirmă formarea unor îmbinări mecanic robuste, în care ruperea s-a produs în cupru, și nu în zona de îmbinare.[106]

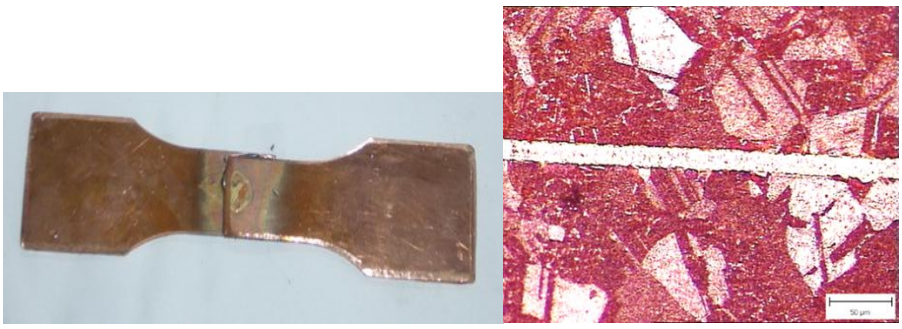


Fig.6.1 Imagini ale brazări platbenzilor de cupru cu aliajul de brazare amorf $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{14}$ a)aspectul macroscopic al îmbinării b) aspectul microscopic [106]

În cazul îmbinărilor inox-inox, aliajul Cu–Ni–Sn–P s-a comportat la fel de favorabil. Analizele structurale au relevat o bună umectare a rostului capilar, însoțită de formarea unei zone monofazice cu aspect dendritic, caracteristic solidificării rapide.

BUPT

Spectrele EDX au arătat o difuzie evidentă a Fe și Cr în aliajul de brazare, ceea ce a contribuit la îmbunătățirea aderenței la oțelul inoxidabil.

Banda amorfă $Cu_{75}Ni_7Sn_5P_{13}$ s-a dovedit a fi un aliaj de brazare extrem de versatil, capabil să realizeze îmbinări metalice omogene, curate și rezistente, în condiții tehnologice variate (rezistență, inducție) și pentru perechi de materiale diverse. Proprietățile sale remarcabile – temperatură scăzută de topire, comportament autofluxant, structură monofazică stabilă – o recomandă pentru aplicații în electrotehnică, sisteme de transfer termic, construcții de echipamente speciale și în general oriunde este necesară o îmbinare fiabilă și neafectată structural.

6.2 Aplicații ale materialelor nanoporoase

6.2.1 Aplicații ale benzilor dealiate total ca senzori de respirație

Senzorii de respirație, sunt folosiți adesea la detectarea unor gaze specifice din respirația umană sau animală (ex: CO2, vapori de apă, compuși organici volatili - COV-uri, sau chiar amoniac în anumite condiții patologice). Aliajele amorfe dealiate, având structuri nanoporoase cu o suprafață specifică mare, ar fi ideale pentru senzoristică datorită numărului mare de situri active.

Una dintre aplicațiile promițătoare ale benzilor metalice dealiate este utilizarea acestora în senzori de respirație, demonstrată prin testarea lor cu un senzor bazat pe electrozi interdigitați din aur pentru monitorizarea respirației. Au fost testate benzi dealiate în soluție de H_2SO_4 la diferite concentrații: 0.5M, 1M și 2M.

Pentru a stabili sensibilitatea unui senzor, se efectuează de obicei un test de răspuns la stimuli controlați, care implică următorii pași esențiali:

Se aplică senzorului un flux controlat de gaz (în cazul de față, aer sau respirație umană) cu și fără prezența unei componente de interes (de exemplu, umiditate, dioxid de carbon, vapori). Se înregistrează curentul generat în timp real, de obicei la polarizare constantă. Se alternează prezența și absența stimulului (ex: flux de respirație vs pauză), pentru a observa clar diferențele de răspuns. Răspunsul senzorului este caracterizat prin creșterea intensității curentului atunci când este expus la stimul, față de curentul de bază (linia de bază). În figurile 6.1, 6.2, 6.3 sunt prezentate variația intensitate – timp pentru benzile metalice amorfe din $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ dealiate în 0.5M, 1M și 2M.

BUPT

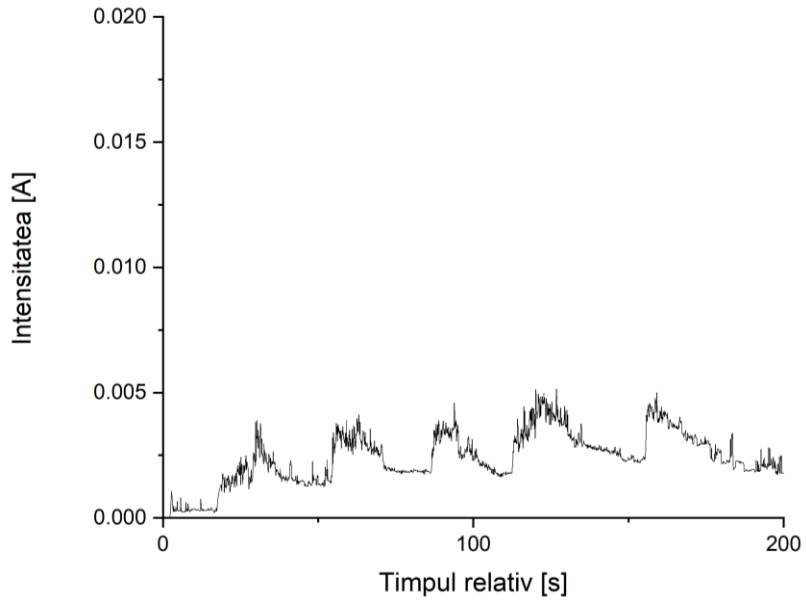


Fig. 6.1. variația intensitate – timp pentru benzile metalice amorfe din $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ dealiate în 0.5M H_2SO_4

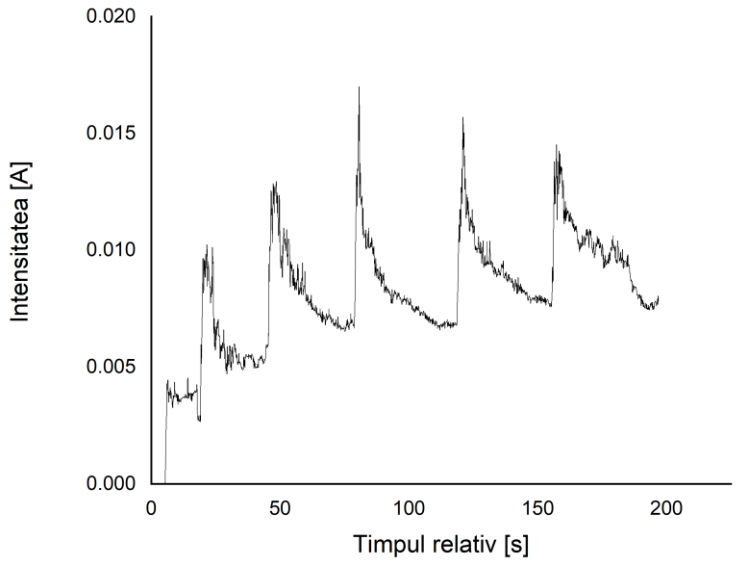


Fig. 6.2. variația intensitate – timp pentru benzile metalice amorfe din $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ dealiate în 1M H_2SO_4

BUPT

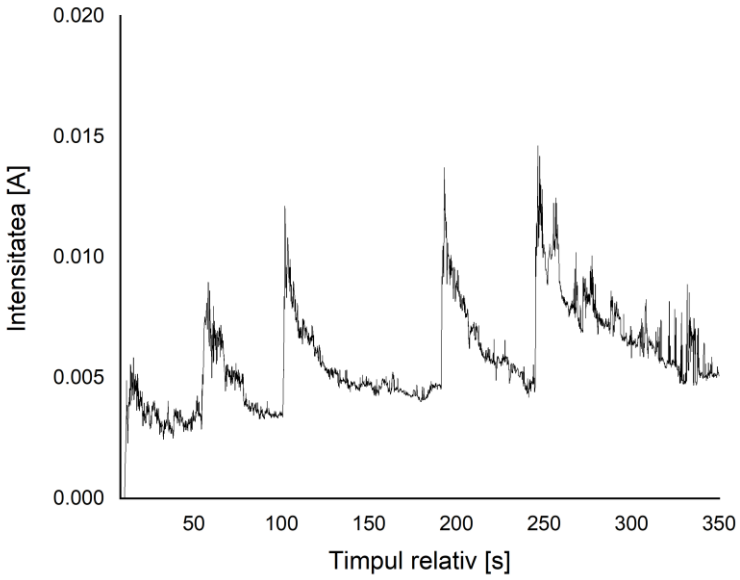


Fig. 6.3. variația intensitate – timp pentru benzile metalice amorfe din $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ dealiate în 2M H_2SO_4

Fiecare vârf observat în grafice corespunde unui eveniment de respirație controlată. Intensitatea măsurată, exprimată în amperi (A), reflectă răspunsul electric al senzorului la prezența gazelor din respirație. Modificările de curent indică activarea senzorului în urma contactului cu gazele țintă.

La banda dealiată în 0.5M se observă o succesiune de răspunsuri distincte, în care curentul crește brusc la fiecare eveniment și apoi revine treptat spre un nivel de bază apropiat de zero. Primul vârf este mai mic, urmat de o creștere în înălțimea vârfurilor, după care ultimele două scad din nou. Această variație reflectă o perioadă de stabilizare a senzorului, modificări ale volumului sau compoziției gazului respirat ori o recuperare incompletă între impulsuri. Nivelul de bază rămâne aproape zero, cu o ușoară creștere inițială, din cauza acomodării senzorului în mediul de măsurare.

În cazul benzii dealiate în 1M H_2SO_4 răspunsurile inițiale sunt foarte pronunțate, unele depășind 0.018A ceea ce sugerează un răspuns deosebit de puternic al senzorului. Cu toate acestea, se observă o scădere rapidă și accentuată a intensității

BUPT

vârfurilor, ceea ce indică o desensibilizare accelerată. Nivelul de bază este mai ridicat decât în celelalte cazuri, dar are o tendință descrescătoare pe parcursul măsurătorii.

Banda dealiată în concentrația de 2M H_2SO_4, prezintă răspunsuri mai mari decât în cazul benzii dealiate în 0.5M și mai mici decât în cazul 1M, atingând valori de până la 0.015 A. Un aspect notabil este scăderea treptată a înălțimii vârfurilor, de la valori maxime spre aproximativ 0.004 A, sugerând o oboseală a senzorului, epuizarea siturilor active sau contaminarea suprafeței.

Analiza răspunsului senzorului de respirație în funcție de concentrația soluției de H_2SO_4 utilizate pentru dealierea benzilor evidențiază o influență semnificativă a acestui parametru asupra performanței. Banda dealiată în soluție de 0.5M H_2SO_4 generează un răspuns slab, caracterizat prin curenți de intensitate redusă și semnale puțin evidente. În cazul dealierii în 2M H_2SO_4, răspunsul senzorului este mai clar și mai stabil, însă valorile curentului nu ating nivelurile înregistrate pentru banda dealiată în 1M H_2SO_4. Cea mai ridicată sensibilitate este observată la aceasta din urmă concentrație, unde curentul înregistrat este cel mai intens, iar vârfurile sunt bine definite.

Procesul de dealiere contribuie semnificativ la creșterea sensibilității senzorului, iar concentrația optimă pentru obținerea performanței maxime este de 1M H_2SO_4.

6.2.2 Aplicații ale benzilor metalice dealiate ca supercapacitori

În mod interesant, compoziția chimică Cu-Ni-Sn-P și-a demonstrat recent versatilitatea prin extinderea aplicabilității sale și în domenii emergente, precum stocarea electrochimică a energiei. Astfel, un studiu recent realizat de Nicolaescu et al. (2025)[114] a explorat utilizarea acestor aliaje amorfe drept precursori pentru fabricarea de electrozi destinați supercapacitorilor, printr-un proces controlat de dealiere în mediu acid.[114]

Procesul de dealiere aplicat asupra benzilor amorfe Cu-Ni-Sn-P-(Ga) a condus la formarea unor structuri cu porozitate ridicată (nanoporous copper – NPC) și la dezvoltarea unei faze secundare amorfe pe bază de pirofosfat de staniu ($Sn_2P_2O_7$), cu proprietăți pseudocapacitive. Această arhitectură hibridă, alcătuită din cupru poros, oxid de cupru și $Sn_2P_2O_7$, oferă o combinație avantajoasă de conductivitate electrică,

BUPT

stabilitate chimică și capacitate de intercalare a ionilor, caracteristici esențiale pentru materialele active în supercapacitori.

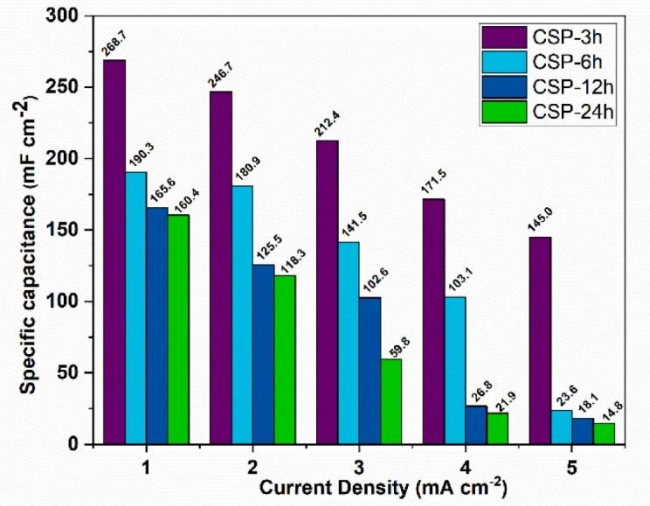


Fig. 6.4. Capacitatea specifică versus rata de scanare potențială a electrozilor CSP[114]

Rezultatele electrochimice (figura 6.4) au arătat că electrozii obținuți din aliajele parțial dealiate au atins valori ridicate ale capacității electrice pe suprafață, cu o capacitate maximă de 269 mF/cm² la o viteză de scanare de 5 mV/s, ceea ce plasează acest material în rândul celor promițătoare pentru aplicații în supercapacitori. Mai mult, studiile de stabilitate ciclică au evidențiat rate de retenție peste 100 % după 500 de cicluri, semn al activării progresive a suprafețelor active în timpul utilizării. De asemenea, au fost fabricate dispozitive simetrice CSP//CSP, care au confirmat comportamentul pseudocapacitiv și stabilitatea pe termen lung în configurație reală de celulă electrochimică.

Această extindere a domeniilor de aplicabilitate ale aliajelor Cu-Ni-Sn-P de la procesele clasice de îmbinare prin brazare către domeniul energiei verzi subliniază încă o dată importanța studierii și optimizării materialelor amorfe. Versatilitatea structurală, posibilitatea de funcționalizare prin tratamente chimice și compatibilitatea cu alte procese recomandă aceste materiale pentru dezvoltări viitoare în tehnologii sustenabile, inclusiv supercapacitori, baterii sau convertoare de energie.

Cercetările recente demonstrează că aliajele metalice amorfe utilizate tradițional ca materiale de brazare nu sunt doar materiale pasive de îmbinare, ci pot deveni

BUPT

componente active într-un spectru larg de aplicații funcționale, cu impact direct asupra eficienței energetice și a sustenabilității proceselor industriale.

6.2.3 Aplicații ale rodurilor și discului dealiate local

Rodurile și discurile din aliaj Cu-Ni-Sn-P-(Ga), supuse unui proces de dealiere locală la suprafață, pot fi utilizate cu succes în aplicații tribologice avansate, datorită modificărilor microstructurale și chimice care apar în stratul superficial. Dealierea locală conduce la formarea unei suprafețe poroase, cu o topografie rugoasă și o compoziție chimică variată, capabilă să reducă frecarea și să crească rezistența la uzură în condiții de solicitare mecanică intensă.

Această structură poroasă poate acționa ca un rezervor pentru lubrifianți solizi sau lichizi, facilitând distribuția uniformă a acestora în timpul contactului mecanic. De asemenea, elementele prezente în aliaj, precum Sn și P, contribuie la formarea unor faze dure și rezistente la uzură, iar Cu asigură o bună conductivitate termică, ajutând la disiparea eficientă a căldurii generate în timpul frecării. Prin urmare, aceste materiale pot funcționa fără lubrifiere externă în medii solicitante, precum cele întâlnite în industria aerospațială, auto sau în aplicații mecanice de precizie.

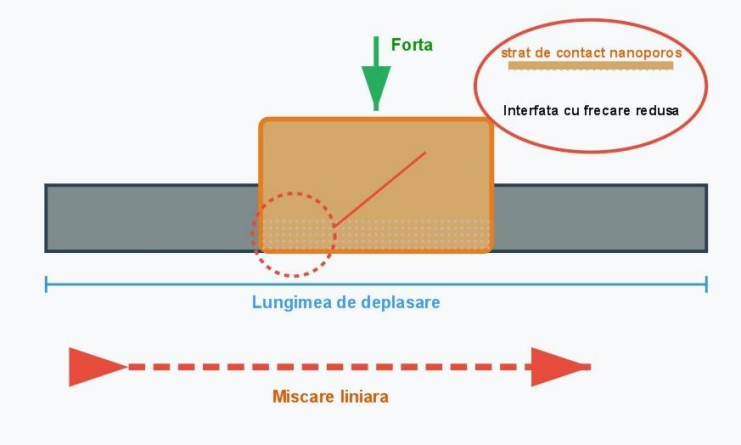


Fig. 6.5. Ghidaj liniar

BUPT

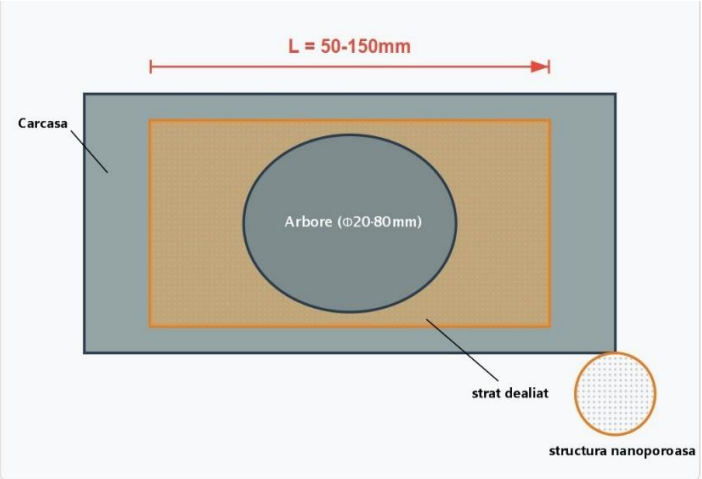


Fig. 6.6. Bucșă autolubrifiantă

Un exemplu concret îl reprezintă utilizarea unor discuri din Cu-Ni-Sn-P-(Ga) dealiate ca suprafețe de contact în sisteme de frânare pentru echipamente de laborator sau mecanisme miniaturizate, unde frecarea controlată este esențială și spațiul pentru lubrifiere convențională este limitat. De asemenea, aceste materiale pot fi folosite ca elemente de alunecare (glisiere sau bucșe) în mecanisme rotative sau liniare din domeniul roboticii, unde combinația între duritate, conductivitate și comportament tribologic favorabil este critică pentru performanță și durabilitate.

Un alt caz relevant este cel al rulmenților hibrizi, în care un inel sau un element de rotație este realizat dintr-un astfel de material poros, capabil să asigure un coeficient de frecare redus chiar și în condiții de funcționare intermitentă sau sub sarcini variabile.

Prin controlul gradului de dealiere și al distribuției porozității, aceste roduri și discuri pot fi proiectate astfel încât să ofere performanță optimizată în funcție de aplicația tribologică țintă, devenind alternative competitive la materialele clasice sinterizate sau tratate superficial prin alte metode convenționale.

Rodurile și discurile din aliaj Cu-Ni-Sn-P-(Ga), dealiate local la suprafață, prezintă un potențial ridicat și pentru utilizarea ca electrocatalizatori, datorită combinației dintre structura poroasă generată prin dealiere și compoziția chimică activă. Procesul de dealiere îndepărtează selectiv anumite elemente din aliaj, de obicei Ni și parțial Sn sau Ga, rezultând o structură superficială poroasă cu morfologie controlabilă la scară nanometrică. Această modificare structurală crește semnificativ

BUPT

suprafața specifică a materialului, favorizând apariția unui număr mare de situri active, ceea ce face ca rodurile și discurile din aliaj Cu-Ni-Sn-P-(Ga), dealiate local, să fie candidați excelenți pentru aplicații electrocatalitice.

Un exemplu aplicativ este utilizarea acestor discuri ca electrozi de lucru în celule de electroliză pentru generarea hidrogenului din apă. Suprafața activă crescută permite obținerea unui curent mai mare la o tensiune aplicată mai mică, contribuind la creșterea eficienței energetice a procesului. De asemenea, acești electrozi pot fi integrați în pile de combustie cu metanol direct (DMFC), unde catalizează reacția de oxidare a metanolului, oferind o alternativă rentabilă și sustenabilă la electrozii bazați pe metale nobile precum platina.

6.3 Aplicații ale compozitului

Caracteristicile tribologice ale pieselor obținute prin termoformare (coeficientul de frecare și uzura în condiții uscate) au fost determinate utilizând metoda pin-on-disk, conform standardului ASTM G99. Pentru acest test specific a fost utilizat un tribometru TR-20 Micro de la Ducom.

Probele din PLA, respectiv material compozit PLA+pulbere metalică și benzi scurte din aliajul metallic amorf $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ au fost montate și fixate în echipamentul de testare TR-20, utilizând o configurație de tip bilă-pe-disc. Parametrii de testare aleși pentru determinările experimentale au fost: F = 10 N, t = 60 min, D = 10 mm, n = 300 rot · min^{-1}, d = 565,5 m. Contra-piesa a fost o bilă din oțel 100Cr6 cu diametrul de 6 mm. Testele au fost efectuate în condiții de mediu identice, la o temperatură ambientală medie de 25°C și o umiditate de aproximativ 85–90% (figura 6.7).

Ulterior, cu ajutorul unui profilometru optic, s-a determinat, în secțiune transversală, profilul traseului de uzură pentru fiecare probă (figura 6.8 și 6.9), iar pe baza profilului măsurat s-a estimat pierderea de material, utilizată ulterior pentru calculul ratei de uzură. Măsurarea profilului de uzură a fost realizată cu un profilometru optic 3D produs de Ducom – Materials Characterization Systems. Pe baza profilului și a diametrului traseului de uzură, s-a calculat volumul de material pierdut în urma testului de uzură. Pentru un volum mai mare de material pierdut, se atribuie o rezistență mai scăzută la uzură.

BUPT



Fig. 6.7. Imagini macroscopice ale urmelor de uzură pentru probele testate

Curbele de uzură prezentate evidențiază o diferență clară între comportamentul materialului PLA simplu și cel al compozitului PLA ranforsat cu pulberi și benzi scurte din aliaj metalic amorf dealiat $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$. Curba neagră, aferentă PLA-ului simplu, indică o uzură accentuată pe parcursul timpului, cu o evoluție în trepte și oscilații pronunțate, semn că materialul suferă degradări rapide și poate fi sensibil la variații de sarcină sau condiții de frecare instabile. În schimb, curba portocalie, asociată materialului ranforsat, arată o creștere mai lentă și mai lină a uzurii, cu fluctuații reduse, ceea ce sugerează un comportament mai stabil în regim de lucru. Diferența de performanță între cele două materiale confirmă faptul că introducerea particulelor și fibrelor scurte din aliaj amorf contribuie semnificativ la îmbunătățirea durabilității și la reducerea uzurii, făcând ca materialul compozit să fie o alegere mai potrivită pentru aplicații solicitante.

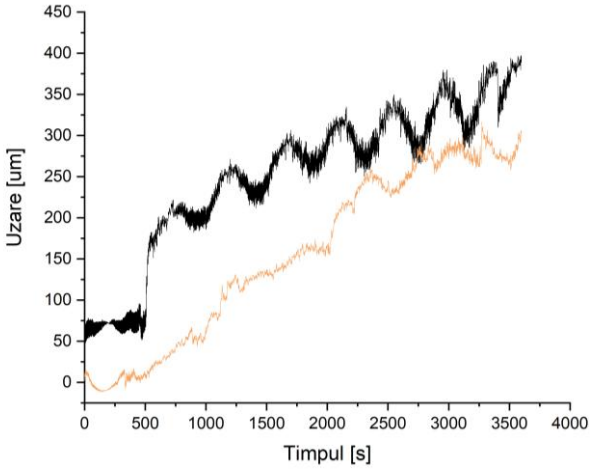


Fig. 6.8. Curbele de uzură pentru probele termoformate: negru – PLA; portocaliu – material compozit

BUPT

În cazul curbei aferente materialului polimeric PLA obținut prin fabricare aditivă cu metoda FDM, uzura inițială crește rapid până la ~300 μm, dar apoi scade și se stabilizează în jur de 250–300 μm. Acest comportament poate indica formarea unei pelicule de transfer sau compactarea/deformarea stratificată a materialului printat. Comportamentul este diferit față de celelalte două materiale: deși inițial uzura este mare, stabilizarea ulterioară arată o rezistență relativ bună în regim staționar. Totuși, comparativ cu compozitul, PLA printat 3D are o uzură mai mare pe termen lung decât materialul ranforsat.

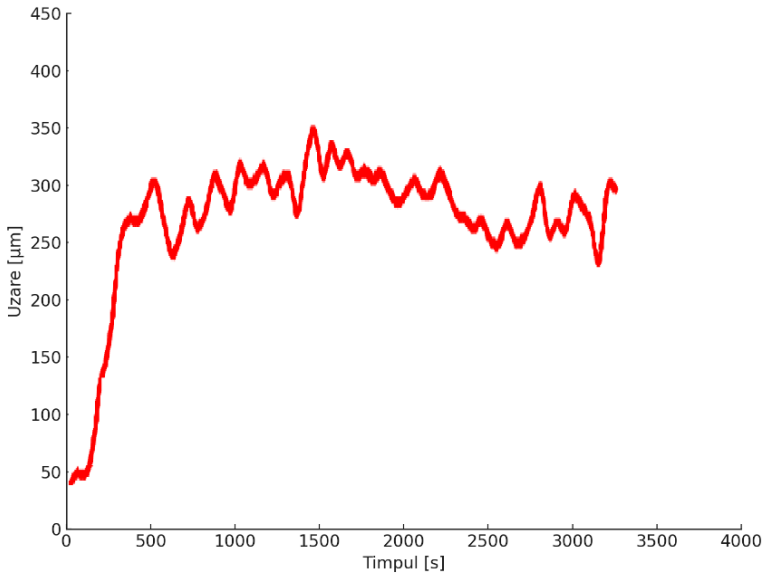


Fig. 6.9. Curba de uzură pentru proba de PLA printată 3D

BUPT

7. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PROPRII

Scopul acestei teze a fost obținerea unui nou aliaj amorf Cu-Ni-Sn-P prin alierea suplimentară cu Ga sub formă de benzi, roduri și discuri care ulterior să constituie suportul obținerii de materiale nanoporoase, compozite, piese realizate prin diverse tehnologii și procedee aferente, conducând astfel la extinderea aplicațiilor acestor aliaje.

Cercetările efectuate în acest scop condus la următoarele concluzii:

1. S-au elaborat prin turnare sub formă de bare cu diametrul de 10 mm aliaje primare master alloy din familia $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{14-x}Ga_x$, cu x=0,2,4 atât pe instalația de topire prin inducție, cât și pe instalația de retopire în vid cu arc electric.

Aliajele primare prezintă o structură cristalină evidențiată prin difracția cu raze X. Investigațiile EDAX certifică prezența elementelor chimice componente și a concentrațiilor propuse.

2. Au fost obținute aliaje amorfe neferoase din familia $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{14-x}Ga_x$, cu caracteristici îmbunătățite urmare a alierii cu Ga, sub formă de benzi, roduri și discuri, obținute prin tehnica melt-spinning, respective turnarea în matriță. Prin adăugarea suplimentară de 4% Ga s-a crescut capacitatea de amorfizare, fiind posibilă realizarea rodurilor de diametre până la 2 mm și discuri de grosimi de 1 mm.

Pentru toate cele 3 tipuri de aliaje amorfe elaborate sub formă de benzi s-a evidențiat prin analiza cu difracție cu raze X o structură amorfă. În cazul obținerii aliajelor amorfe masive, analiza cu difracție de raze X a arătat structuri diferite. Astfel, în cazul rodurilor de 1 și 2 mm, și a discurilor obținute din aliajul $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ se certifică o structură amorfă. Pentru roduri de diametru de 3 mm din același aliaj și rodurile de 1 mm din aliajul $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_8Ga_6$, structura este parțial amorfă, prezentând picuri specifice unor compuși cristalini.

O creștere suplimentară a proporției galiului în detrimentul fosforului nu este benefică pentru obținerea aliajelor amorfe masive. Se concluzionează că aliajul $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ aliat suplimentat cu 4% galiu conduce la creșterea capacității de amorfizare și va fi utilizat în experimentările pentru dezvoltarea aplicațiilor. Pentru

BUPT

caracterizarea completă a acestui aliaj s-a determinat stabilitatea termică și parametrii specifici.

3. S-au creat materiale nanoproase printr-un proces de dealiere a benzile metalice amorfe $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$ în soluții acide oxidante pentru îndepărtarea selectivă a nichelului. În mod similiar, și rodurile și discurile din același aliaj au fost supuse aceluiași proces la o temperatură mai ridicată și durate mai mari. Analizele EDX completate cu cele SEM confirmă eliminarea Ni din compoziție și obținerea unei structuri poroase cu diametre ale porilor în apropiere de 100 nm. Investigațiile au arătat și faptul că benzile dealiate prezintă o cantitate mai scăzută de fază amorfă și un grad mai ridicat de cristalinitate.

4. S-au obtinut pe aliaje amorfe masive strucuri nanoporoase locale Analizele microscopice efectuate pe secțiunile transversale ale rodurilor și discurilor arată o zonă poroasă la suprafața probelor cu grosimi cuprinse între 165 și 237 μm. Tenta albăstruie a soluției de reacție utilizată la dealiere certifică dizolvarea fazelor bogate în nichel. În cazul barelor de 3 mm, grosimea stratului afectat este mai redusă datorată barierei suplimentare la penetrare a soluției acide de către volumul probei de material crescut.

5. S-au realizat compozite cu matrice polimerică si particule și benzi scurte amofe din aliajul amorf $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$. Utilizarea metodei compocasting asigură o distribuție uniformă a ranforsantului în matrice.

6. În urma procesului de extrudare, s-a obținut un filament cu un diametru ușor variabil cuprins între 1,3 – 1,5 mm, ceea ce îl face potrivit pentru utilizarea mai departe în procesul de fabricare aditivă prin metoda FDM.

7. S-au realizat probe din compozit prin parcurgerea etapelor de fabricatie specifice fabricatiei aditive hibride ce include pe lângă fabricarea aditivă procedere specifice fabricatii traditionale (turnarea continuă, măcinare, compocasting, extrudare, șlefuire): Fabricarea aditivă s-a efectuat prin metoda depunerii cu filament (FDM), utilizând filamentul obținut prin procesul de extrudare. Prin procesul de termoformare s-au realizat epruvete sub formă de discuri din material compozit realizat prin metoda compo-casting.

8. Încercările mecanice efectuate au relevat:

Prin încercarea de duritate s-a evidențiat faptul că starea amorfă induce o ușoară creștere a proprietăților de rezistență.

BUPT

Încercările de nanoindentare pe benzile metalice amorfe relevă valori ale durităților de indentare de peste 4000 MPa, iar cele ale durității Vickers în jur de 500. Variațiile de duritate și modul de elasticitate se atribuie eterogenității inerente la scară nanometrică în materialele amorfe. În cazul benzilor dealiate se observă o reducere semnificativă a durității și modulului de elasticitate, urmare a modificărilor structurale (parțial cristalizată) și a porozității ridicate, ceea ce poate afecta utilizarea aliajelor nanoporoase în anumite aplicații. Proprietățile mecanice determinate prin nanoindentare în cazul matricei polimerice relevă valorile scăzute de duritate și modul de elasticitate, acesta nefiind utilizabil pentru aplicații structurale. În cazul ranforsării matricei polimerice PLA cu particule și benzi scurte din aliajul amorf se constată o îmbunătățire spectaculoasă a durității și modulului de elasticitate și un comportament complex (combinații de deformări elastice și plastice în timpul încercării) al compozitului la solicitările mecanice.

Încercările la tracțiune efectuate pe materialul compozit denotă specificitatea comportamentului la solicitări a acestui material și complexitatea interacțiunii dintre pulbere și matricea de PLA. Comportamentul mecanic diferă în funcție de concentrația și distribuția materialului ranforsant. La concentrații ușor mai scăzute compozitul prezintă o rigiditate ridicată, iar în cazul unei foarte bune dispersii a pulberilor metalice, poate conduce la creșterea ductilității și îmbunătățirea tenacității.

Încercările de compresiune au relevat rezistența scăzută a compozitului comparativ cu matricea polimerică datorită omogenității superioare a acestuia.

9. Întrebuințarea benzile metalice amorfe cu compoziția $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{14}$ obținute sub formă de benzi continue cu grosime de 25 μm, ca aliaje de brazare. Structura amorfă, lipsită de grăunți cristalini și faze intermetalice, a contribuit esențial la realizarea de îmbinări capilare de înaltă calitate indiferent de tipul materialului de bază utilizat.

10. Realizarea de senzori de respirație, pe bază de benzi metalice dealiate demonstrată prin testarea lor cu un senzor bazat pe electrozi interdigitați din aur pentru monitorizarea respirației. Procesul de dealiere contribuie semnificativ la creșterea sensibilității senzorului, iar concentrația optimă pentru obținerea performanței maxime este de 1M H_2SO_4.

11. Utilizarea benzilor amorfe Cu-Ni-Sn-P–(Ga) dealiate ca materiale active pentru supercapacitori . Procesul de dealiere aplicat a condus la formarea unor structuri cu porozitate ridicată și la dezvoltarea unei faze secundare amorfe pe bază de pirofosfat de staniu ($Sn_2P_2O_7$), cu proprietăți pseudocapacitive. Această arhitectură hibridă,

BUPT

alcătuită din cupru poros, oxid de cupru și $Sn_2P_2O_7$, oferă o combinație avantajoasă de conductivitate electrică, stabilitate chimică și capacitate de intercalare a ionilor, caracteristici esențiale pentru materialele active în supercapacitori.

12. Realizarea compozitului prin incorporarea particulelor și fibrelor scurte din aliaj amorf contribuie semnificativ la îmbunătățirea durabilității și la reducerea uzurii, făcând ca materialul compozit să fie o alegere mai potrivită pentru aplicații solicitante. Curbele de uzură evidențiază o diferență clară între comportamentul materialului PLA simplu și cel al compozitului PLA ranforsat cu pulberi și benzi scurte din aliaj metalic amorf dealiat $Cu_{75}Ni_6Sn_5P_{10}Ga_4$. Curba aferentă PLA-ului simplu, indică o uzură accentuată pe parcursul timpului, cu o evoluție în trepte și oscilații pronunțate, semn că materialul suferă degradări rapide și poate fi sensibil la variații de sarcină sau condiții de frecare instabile. În schimb, curba asociată materialului compozit, arată o creștere mai lentă și mai lină a uzurii, cu fluctuații reduse, ceea ce sugerează un comportament mai stabil în regim de lucru

Prin studiile și cercetările efectuate în cadrul acestei teze, s-au adus următoarele contribuții originale:

- obținerea aliajelor metalice neferoase amorfe pe bază de Cu-Ni-Sn-P-Ga sub formă de roduri, discuri, benzi, particule cu caracteristici îmbunătățite urmare a alierii cu Ga;
- efectuarea de investigații mecanice, chimice și structurale detaliate asupra aliajelor și produselor obținute (analize XRD, DSC, SEM, micro-Vickers, nanoindentare, teste de coroziune și încercări la tracțiune, compresiune) care au certificat proprietăți ce le fac utilizabile in diferite domenii;
- dezvoltarea unor procedee tehnologice specifice fabricatiei aditive hibride prin includerea în ciclul de fabricație a produselor obținute, a metodelor compo-casting, extrudare, fabricație aditivă, termoformare;
- determinarea prin calcul a parametrilor procesului de fabricare a compozitelor cu matrice polimerică și ranforsant nanoporos;
- realizarea de senzori de „respirație ” prin dealierea aliajelor amorfe elaborate;
- fabricarea de compozite cu matrice polimerică din PLA ranforsate cu particule și benzi scurte utilizate la fabricarea de piese cu rezistență mecanică și la uzare prin procedee specifice fabricației aditive hibride.

BUPT

În urma experimentărilor efectuate și a rezultatelor obținute s-au conturat noi direcții de cercetare în acest domeniu:

1. Elaborarea de noi compoziții chimice cu capacitate ridicată de amorfizare în vederea diversificării producerii de aliaje amorfe masive (a treia generație de aliaje amorfe).

2.Îmbunătățirea caracteristicilor compozitelor polimerice ranforsate cu particule și benzi scurte pentru lărgirea câmpului aplicativ prin dezvoltarea de tehnologii și echipamente noi de fabricare.

BUPT

BIBLIOGRAFIE

[1] F. C. Li *et al.*, "Amorphous–nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications," *Mater. Today Adv.*, vol. 4, p. 100027, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.mtadv.2019.100027.

[2] H. Gleiter, "Nanocrystalline materials," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 4, pp. 223–315, Jan. 1989, doi: 10.1016/0079-6425(89)90001-7.

[3] K. S. Kumar, H. Van Swygenhoven, and S. Suresh, "Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys11The Golden Jubilee Issue—Selected topics in Materials Science and Engineering: Past, Present and Future, edited by S. Suresh," *Gold. Jubil. Issue Sel. Top. Mater. Sci. Eng. Past Present Future*, vol. 51, no. 19, pp. 5743–5774, Nov. 2003, doi: 10.1016/j.actamat.2003.08.032.

[4] C. Suryanarayana and A. Inoue, "Metallic Glasses," 2012. doi: 10.1002/14356007.a16_335.pub2.

[5] M. L. Trudeau and J. Y. Ying, "Nanocrystalline materials in catalysis and electrocatalysis: Structure tailoring and surface reactivity," *Sel. Pap. TMS-AIME Symp. Struct. Prop. Nanophase Mater.*, vol. 7, no. 1, pp. 245–258, Jan. 1996, doi: 10.1016/0965-9773(95)00308-8.

[6] A. M. Glezer and N. A. Shurygina, *Amorphous-nanocrystalline alloys*. CRC Press, 2017.

[7] J. Xiong, S.-Q. Shi, and T.-Y. Zhang, "Machine learning prediction of glass-forming ability in bulk metallic glasses," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 192, p. 110362, May 2021, doi: 10.1016/j.commatsci.2021.110362.

[8] D. Buzdugan, C. Codrean, M. Vodă, and V. A. Șerban, "Establishing the Glass Forming Ability of Ferromagnetic Bulk Amorphous Alloys Using a Mathematical Model Based on the Chemical Composition," *Solid State Phenom.*, vol. 188, pp. 11–14, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.188.11.

[9] W. H. Wang, C. Dong, and C. H. Shek, "Bulk metallic glasses," *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 44, no. 2, pp. 45–89, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.mser.2004.03.001.

[10] M. L. F. Nascimento, L. A. Souza, E. B. Ferreira, and E. D. Zanotto, "Can glass stability parameters infer glass forming ability?," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, no. 40, pp. 3296–3308, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.013.

[11] Y. Li, S. C. Ng, C. K. Ong, H. H. Hng, and T. T. Goh, "Glass forming ability of bulk glass forming alloys," *Scr. Mater.*, vol. 36, no. 7, pp. 783–787, Apr. 1997, doi: 10.1016/S1359-6462(96)00448-4.

[12] Z. P. Lu, H. Tan, S. C. Ng, and Y. Li, "The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses," *Scr. Mater.*, vol. 42, no. 7, pp. 667–673, Mar. 2000, doi: 10.1016/S1359-6462(99)00417-0.

[13] Z. P. Lu, Y. Li, and S. C. Ng, "Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 270, no. 1, pp. 103–114, May 2000, doi: 10.1016/S0022-3093(00)00064-8.

BUPT

[14] C. Suryanarayana and A. Inoue, *Bulk Metallic Glasses (2nd ed.)*. CRC Press, 2017.

[15] A. A. Shirzadi, T. Kozieł, G. Cios, and P. Bała, "Development of Auto Ejection Melt Spinning (AEMS) and its application in fabrication of cobalt-based ribbons," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 264, pp. 377–381, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2018.09.028.

[16] W. Feng *et al.*, "Effect of Pouring Techniques and Funnel Structures on Crucible Metallurgy: Physical and Numerical Simulations," *Materials*, vol. 17, no. 19, 2024, doi: 10.3390/ma17194920.

[17] C. Codrean, V. A. Serban, and D. Utu, *Amorphous and nanocrystalline alloys*. VDM Verlag Dr. Mueller Aktiengesellschaft&Co. KG, 2009.

[18] N. I. Borgardt, B. Plikat, M. Seibt, and W. Schröter, "Analysis of high resolution transmission electron microscope images of crystalline–amorphous interfaces," *Ultramicroscopy*, vol. 90, no. 4, pp. 241–258, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0304-3991(01)00153-X.

[19] T. Lin, X. F. Bian, and J. Jiang, "Relation between calculated Lennard-Jones potential and thermal stability of Cu-based bulk metallic glasses," *Phys. Lett. A*, vol. 353, no. 6, pp. 497–499, May 2006, doi: 10.1016/j.physleta.2006.01.012.

[20] H. Kakiuchi, A. Inoue, M. Onuki, Y. Takano, and T. Yamaguchi, "Application of Zr-Based Bulk Glassy Alloys to Golf Clubs," *Mater. Trans.*, vol. 42, no. 4, pp. 678–681, 2001, doi: 10.2320/matertrans.42.678.

[21] "Liquidmetal." Accessed: May 22, 2025. [Online]. Available: https://www.liquidmetal.com/

[22] M. Ishida *et al.*, "Wear resistivity of super-precision microgear made of Ni-based metallic glass," *Proc. 12th Int. Conf. Rapidly Quenched Metastable Mater.*, vol. 449–451, pp. 149–154, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.02.300.

[23] M. H. Lee and D. J. Sordelet, "Nanoporous metallic glass with high surface area," *Scr. Mater.*, vol. 55, no. 10, pp. 947–950, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.07.024.

[24] "(PDF) ChemInform Abstract: Nanoporous Metals: Fabrication Strategies and Advanced Electrochemical Applications in Catalysis, Sensing and Energy Systems," *ResearchGate*, doi: 10.1039/c2cs35210a.

[25] Q. Sang, S. Hao, J. Han, and Y. Ding, "Dealloyed nanoporous materials for electrochemical energy conversion and storage," *EnergyChem*, vol. 4, no. 1, p. 100069, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.enchem.2022.100069.

[26] D. V. Pugh, A. Dursun, and S. G. Corcoran, "Formation of nanoporous platinum by selective dissolution of Cu from Cu0.75Pt0.25," *J. Mater. Res.*, vol. 18, no. 1, pp. 216–221, Jan. 2003, doi: 10.1557/JMR.2003.0030.

[27] F. U. Renner, Y. Gründer, P. F. Lyman, and J. Zegenhagen, "In-situ X-ray diffraction study of the initial dealloying of Cu3Au(001) and Cu0.83Pd0.17(001)," *Ninth Int. Conf. Surf. X-Ray Neutron Scatt.*, vol. 515, no. 14, pp. 5574–5580, May 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.003.

BUPT

[28] J. R. Hayes, A. M. Hodge, J. Biener, A. V. Hamza, and K. Sieradzki, “Monolithic nanoporous copper by dealloying Mn–Cu,” *J. Mater. Res.*, vol. 21, no. 10, pp. 2611–2616, Oct. 2006, doi: 10.1557/jmr.2006.0322.

[29] C. Zhao, Z. Qi, X. Wang, and Z. Zhang, “Fabrication and characterization of monolithic nanoporous copper through chemical dealloying of Mg–Cu alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 9, pp. 2120–2125, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.05.043.

[30] Z. Zhang, Y. Wang, Z. Qi, W. Zhang, J. Qin, and J. Frenzel, “Generalized Fabrication of Nanoporous Metals (Au, Pd, Pt, Ag, and Cu) through Chemical Dealloying,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 29, pp. 12629–12636, Jul. 2009, doi: 10.1021/jp811445a.

[31] Y.-W. Lin, C.-C. Tai, and I.-W. Sun, “Electrochemical Preparation of Porous Copper Surfaces in Zinc Chloride-1-ethyl-3-methyl Imidazolium Chloride Ionic Liquid,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 6, p. D316, Apr. 2007, doi: 10.1149/1.2724154.

[32] Y. Ding and Z. Zhang, “Nanoporous Metals,” in *Springer Handbook of Nanomaterials*, R. Vajtai, Ed., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 779–818. doi: 10.1007/978-3-642-20595-8_21.

[33] H.-J. Qiu, L. Peng, X. Li, H. T. Xu, and Y. Wang, “Using corrosion to fabricate various nanoporous metal structures,” *Corros. Sci.*, vol. 92, pp. 16–31, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.12.017.

[34] K. Sieradzki, N. Dimitrov, D. Movrin, C. McCall, N. Vasiljevic, and J. Erlebacher, “The Dealloying Critical Potential,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 8, p. B370, Jul. 2002, doi: 10.1149/1.1492288.

[35] X. Luo, R. Li, L. Huang, and T. Zhang, “Nucleation and growth of nanoporous copper ligaments during electrochemical dealloying of Mg-based metallic glasses,” *Corros. Sci.*, vol. 67, pp. 100–108, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2012.10.010.

[36] Z. Deng, C. Zhang, and L. Liu, “Chemically dealloyed MgCuGd metallic glass with enhanced catalytic activity in degradation of phenol,” *Intermetallics*, vol. 52, pp. 9–14, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.intermet.2014.03.007.

[37] R. Li, N. Wu, J. Liu, Y. Jin, X.-B. Chen, and T. Zhang, “Formation and evolution of nanoporous bimetallic Ag-Cu alloy by electrochemically dealloying Mg-(Ag-Cu)-Y metallic glass,” *Corros. Sci.*, vol. 119, pp. 23–32, May 2017, doi: 10.1016/j.corsci.2017.02.017.

[38] P. Rizzi, F. Scaglione, and L. Battezzati, “Nanoporous gold by dealloying of an amorphous precursor,” *SI ISMANAM 2012*, vol. 586, pp. S117–S120, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.029.

[39] F. Scaglione, F. Celegato, P. Rizzi, and L. Battezzati, “A comparison of de-alloying crystalline and amorphous multicomponent Au alloys,” *Intermetallics*, vol. 66, pp. 82–87, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.intermet.2015.06.022.

BUPT

[40] R. Jiang *et al.*, "Highly efficient amorphous np-PdFePC catalyst for hydrogen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 328, p. 135082, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135082.

[41] S. Wang, C. Zhang, H. Li, and L. Liu, "Enhanced electro-catalytic performance of Pd-based amorphous nanoporous structure synthesized by dealloying Pd32Ni48P20 metallic glass," *Intermetallics*, vol. 87, pp. 6–12, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.intermet.2017.04.002.

[42] L. Mihaylov, A. Inoue, L. Lyubenova, D. Nihtianova, and T. Spassov, "Nanoporous metallic structures by de-alloying bulk glass forming Zr-based alloys," *Intermetallics*, vol. 98, pp. 148–153, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.intermet.2018.05.002.

[43] K. P. Rajurkar, D. Zhu, J. A. McGeough, J. Kozak, and A. De Silva, "New Developments in Electro-Chemical Machining," *CIRP Ann.*, vol. 48, no. 2, pp. 567–579, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0007-8506(07)63235-1.

[44] J. Kozak and K. P. Rajurkar, "Hybrid machining process evaluation and development," presented at the Proceedings of 2nd international conference on machining and measurements of sculptured surfaces, Keynote Paper, Krakow, 2000, pp. 501–536.

[45] D. K. Aspinwall, R. C. Dewes, J. M. Burrows, M. A. Paul, and B. J. Davies, "Hybrid High Speed Machining (HSM): System Design and Experimental Results for Grinding/HSM and EDM/HSM," *CIRP Ann.*, vol. 50, no. 1, pp. 145–148, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0007-8506(07)62091-5.

[46] A. Jäger, D. Risch, and A. E. Tekkaya, "Thermo-mechanical processing of aluminum profiles by integrated electromagnetic compression subsequent to hot extrusion," *Spec. Issue Impulse Form.*, vol. 211, no. 5, pp. 936–943, May 2011, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2010.06.016.

[47] B. Nau, A. Roderburg, and F. Klocke, "Ramp-up of hybrid manufacturing technologies," *Prod. Netw. Sustain.*, vol. 4, no. 3, pp. 313–316, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.cirpj.2011.04.003.

[48] Z. Zhu, V. G. Dhokia, A. Nassehi, and S. T. Newman, "A review of hybrid manufacturing processes – state of the art and future perspectives," *Int. J. Comput. Integr. Manuf.*, vol. 26, no. 7, pp. 596–615, Jul. 2013, doi: 10.1080/0951192X.2012.749530.

[49] B. Lauwers, F. Klocke, A. Klink, A. E. Tekkaya, R. Neugebauer, and D. Mcintosh, "Hybrid processes in manufacturing," *CIRP Ann.*, vol. 63, no. 2, pp. 561–583, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.cirp.2014.05.003.

[50] J. P. M. Pragana, R. F. V. Sampaio, I. M. F. Bragança, C. M. A. Silva, and P. A. F. Martins, "Hybrid metal additive manufacturing: A state–of–the-art review," *Adv. Ind. Manuf. Eng.*, vol. 2, p. 100032, May 2021, doi: 10.1016/j.aime.2021.100032.

[51] M. Askari *et al.*, "Additive manufacturing of metamaterials: A review," *Addit. Manuf.*, vol. 36, p. 101562, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101562.

BUPT

[52] B. Barroqueiro, A. Andrade-Campos, R. A. F. Valente, and V. Neto, “Metal Additive Manufacturing Cycle in Aerospace Industry: A Comprehensive Review,” *J. Manuf. Mater. Process.*, vol. 3, no. 3, 2019, doi: 10.3390/jmmp3030052.

[53] J. Blindheim, T. Welo, and M. Steinert, “Investigating the Mechanics of Hybrid Metal Extrusion and Bonding Additive Manufacturing by FEA,” *Metals*, vol. 9, no. 8, 2019, doi: 10.3390/met9080811.

[54] D. D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, and R. Poprawe, “Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 57, no. 3, pp. 133–164, May 2012, doi: 10.1179/1743280411Y.0000000014.

[55] W. E. Frazier, “Metal Additive Manufacturing: A Review,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 6, pp. 1917–1928, Jun. 2014, doi: 10.1007/s11665-014-0958-z.

[56] A. Cohen, R. Chen, U. Frodis, M. Wu, and C. Folk, “Microscale metal additive manufacturing of multi-component medical devices,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 16, no. 3, pp. 209–215, Jan. 2010, doi: 10.1108/13552541011034889.

[57] S. Hasanov *et al.*, “Review on Additive Manufacturing of Multi-Material Parts: Progress and Challenges,” *J. Manuf. Mater. Process.*, vol. 6, no. 1, 2022, doi: 10.3390/jmmp6010004.

[58] M. Ziaee and N. B. Crane, “Binder jetting: A review of process, materials, and methods,” *Addit. Manuf.*, vol. 28, pp. 781–801, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.05.031.

[59] H. A. Derazkola, F. Khodabakhshi, and A. Simchi, “Evaluation of a polymer-steel laminated sheet composite structure produced by friction stir additive manufacturing (FSAM) technology,” *Polym. Test.*, vol. 90, p. 106690, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106690.

[60] V. Bhavar, P. Kattire, V. Patil, S. Khot, K. Gujar, and R. Singh, *A review on powder bed fusion technology of metal additive manufacturing*. 2014.

[61] A. Saboori, D. Gallo, S. Biamino, P. Fino, and M. Lombardi, “An Overview of Additive Manufacturing of Titanium Components by Directed Energy Deposition: Microstructure and Mechanical Properties,” *Appl. Sci.*, vol. 7, no. 9, 2017, doi: 10.3390/app7090883.

[62] T. DebRoy *et al.*, “Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 92, pp. 112–224, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.

[63] I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, “Directed Energy Deposition Processes,” 2015, pp. 245–268. doi: 10.1007/978-1-4939-2113-3_10.

[64] W. Ji, R. Zhou, P. Vivegananthan, M. See Wu, H. Gao, and K. Zhou, “Recent progress in gradient-structured metals and alloys,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 140, p. 101194, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.pmatsci.2023.101194.

[65] G. A. Appuhamillage, N. Chartrain, V. Meenakshisundaram, K. D. Feller, C. B. Williams, and T. E. Long, “110th Anniversary: Vat Photopolymerization-Based

BUPT

Additive Manufacturing: Current Trends and Future Directions in Materials Design," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 33, pp. 15109–15118, Aug. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b02679.

[66] D. Oran *et al.*, "3D nanofabrication by volumetric deposition and controlled shrinkage of patterned scaffolds," *Science*, vol. 362, no. 6420, pp. 1281–1285, Dec. 2018, doi: 10.1126/science.aau5119.

[67] Y. L. Yap, C. Wang, S. L. Sing, V. Dikshit, W. Y. Yeong, and J. Wei, "Material jetting additive manufacturing: An experimental study using designed metrological benchmarks," *Precis. Eng.*, vol. 50, pp. 275–285, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.precisioneng.2017.05.015.

[68] Z. Li, L. Hou, W. Zhang, and L. Zhu, "Preparation of PDMS microfluidic devices based on drop-on-demand generation of wax molds," *Anal. Methods*, vol. 6, no. 13, pp. 4716–4722, 2014, doi: 10.1039/C4AY00798K.

[69] J. Gonzalez-Gutierrez, S. Cano, S. Schuschnigg, C. Kukla, J. Sapkota, and C. Holzer, "Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives," *Materials*, vol. 11, no. 5, 2018, doi: 10.3390/ma11050840.

[70] I. Gibson *et al.*, *Additive manufacturing technologies*, vol. 17. Springer, 2021.

[71] N. Guo and M. C. Leu, "Additive manufacturing: technology, applications and research needs," *Front. Mech. Eng.*, vol. 8, no. 3, pp. 215–243, Sep. 2013, doi: 10.1007/s11465-013-0248-8.

[72] A. Gebhardt and J. S. Heotter, *Additive Manufacturing. 3D Printing for Prototyping and Manufacturing*. Hanser Gardner Publications, 2016.

[73] M. Attaran, "The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing," *Bus. Horiz.*, vol. 60, no. 5, pp. 677–688, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.bushor.2017.05.011.

[74] N. Boubekri and M. Alqahtani, "Economics of additive manufacturing," *Int J Adv Mech Automob Eng*, vol. 2, pp. 12–14, 2015.

[75] M. Cortina, J. Arrizubieta, J. Ruiz, E. Ukar, and A. Lamikiz, *Latest Developments in Industrial Hybrid Machine Tools That Combine Additive and Subtractive Operations*. 2018. doi: 10.20944/preprints201811.0349.v1.

[76] M. Sun and E. Toyserkani, "A Novel Hybrid Ultrasound Abrasive-Driven Electrochemical Surface Finishing Technique for Additively Manufactured Ti6Al4V Parts," *Inventions*, vol. 9, p. 45, Apr. 2024, doi: 10.3390/inventions9020045.

[77] David Sommer, Simon Hornung, Cemal Esen, and Ralf Hellmann, "Optimization of mechanical properties of additive manufactured IN 718 parts combining LPBF and in-situ high-speed milling," presented at the Proc.SPIE, Mar. 2024, p. 128760E. doi: 10.1117/12.3000952.

[78] K. Nyamuchiwa, R. Palad, J. Panlican, Y. Tian, and C. J. Aranas, "Recent Progress in Hybrid Additive Manufacturing of Metallic Materials," *Appl. Sci.*, vol. 13, p. 8383, Jul. 2023, doi: 10.3390/app13148383.

BUPT

[79] F. Kim and S. Moylan, “Literature Review of Metal Additive Manufacturing Defects,” May 2018, doi: 10.6028/NIST.AMS.100-16.
[80] W. Yue, Y. Zhang, Z. Zheng, and Y. Lai, “Hybrid Laser Additive Manufacturing of Metals: A Review,” *Coatings*, vol. 14, p. 315, Mar. 2024, doi: 10.3390/coatings14030315.
[81] S. Mak, K. Tam, C. Yung, and W. Yau, “Hybrid Metal 3D Printing for Selective Polished Surface,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 1027, pp. 136–140, Apr. 2021, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1027.136.
[82] A. Mehmeti *et al.*, “The Effect of Hot Isostatic Pressing on Surface Integrity, Microstructure and Strength of Hybrid Metal Injection Moulding, and Laser-Based Powder Bed Fusion Stainless-Steel Components,” *Appl. Sci.*, vol. 11, p. 7490, Aug. 2021, doi: 10.3390/app11167490.
[83] Y. Kayacan and A. Üzün, “Investigation of a hybrid manufacturing method involving selective laser melting and sintering,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 40, Feb. 2024, doi: 10.1177/02670836241232244.
[84] A. P. Kumar, “Impact crushing response of additively manufactured hybrid metal-composite structures – A state of the art review,” *Funct. Compos. Struct.*, vol. 5, Sep. 2023, doi: 10.1088/2631-6331/acfa7f.
[85] A. Gebhardt, *Understanding Additive Manufacturing. Rapid Prototyping - Rapid Tooling - Rapid Manufacturing*, 1st ed. HANSER-GARDEN PUBLICATION, 2011.
[86] T. S. Srivatsan and T. S. Sudarshan, *Additive Manufacturing: Innovations, Advances, and Applications*. CRC Press, 2016.
[87] K. S. Munir, Y. Li, and C. Wen, “1 - Metallic scaffolds manufactured by selective laser melting for biomedical applications,” in *Metallic Foam Bone*, C. Wen, Ed., Woodhead Publishing, 2017, pp. 1–23. doi: 10.1016/B978-0-08-101289-5.00001-9.
[88] Y. Zhang *et al.*, “Microstructures and properties of high-entropy alloys,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, pp. 1–93, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
[89] H. K. Kannojia and P. Dixit, “A review of intermetallic compound growth and void formation in electrodeposited Cu–Sn Layers for microsystems packaging,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 6, pp. 6742–6777, Mar. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05412-9.
[90] J. Miettinen, “Thermodynamic description of Cu□Sn□P system in the copper-rich corner,” *Calphad*, vol. 25, no. 1, pp. 67–78, Mar. 2001, doi: 10.1016/S0364-5916(01)00031-1.
[91] L. Guo *et al.*, “A Review of Cu–Ni–Sn Alloys: Processing, Microstructure, Properties, and Developing Trends,” *Materials*, vol. 16, no. 1, 2023, doi: 10.3390/ma16010444.
[92] W. Ben Mbarek, E. Pineda, L. Escoda, J. J. Suñol, and M. Khitouni, “Dealloying of Cu-Mg-Ca Alloys,” *Metals*, vol. 8, no. 11, 2018, doi: 10.3390/met8110919.
[93] Z. Dan, F. Qin, A. Makino, Y. Sugawara, I. Muto, and N. Hara, “Fabrication of nanoporous copper by dealloying of amorphous Ti–Cu–Ag alloys,” *SI ISMANAM 2012*, vol. 586, pp. S134–S138, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.087.

BUPT

[94] Z. Dan, F. Qin, S. Yamaura, Y. Sugawara, I. Muto, and N. Hara, “Dealloying behavior of amorphous binary Ti–Cu alloys in hydrofluoric acid solutions at various temperatures,” *J. Alloys Compd.*, vol. 581, pp. 567–572, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.07.144.

[95] X. Yue *et al.*, “Three-dimensional nanoporous copper with tunable structure prepared by dealloying titanium–copper–cobalt metallic glasses for supercapacitors,” *Micro Nano Lett.*, vol. 15, no. 5, pp. 283–286, Apr. 2020, doi: 10.1049/mnl.2019.0627.

[96] Q. Li *et al.*, “Fabrication and photocatalytic properties of nano CuS/MoS2 composite catalyst by dealloying amorphous Ti–Cu–Mo alloy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 467–468, pp. 221–228, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.10.139.

[97] J. I. Hyun, K. H. Kong, W. C. Kim, W. T. Kim, and D. H. Kim, “Formation of nanoporous Cu-Ag by dealloying Mg-Cu-Y-Ag amorphous alloys and its electrocatalyst oxidation property,” *Intermetallics*, vol. 110, p. 106488, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.intermet.2019.106488.

[98] R. C. Newman, “2.05 - Dealloying,” in *Shreir’s Corrosion*, B. Cottis, M. Graham, R. Lindsay, S. Lyon, T. Richardson, D. Scantlebury, and H. Stott, Eds., Oxford: Elsevier, 2010, pp. 801–809. doi: 10.1016/B978-044452787-5.00031-7.

[99] J. Brock and O. S. Zaroog, “Copper Alloys: Corrosion,” in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2017. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.02892-7.

[100] Y. Ding, “Dealloyed Nanoporous Metals for Catalysis,” in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.03801-7.

[101] Z. Wang *et al.*, “Dealloying of Cu-Based Metallic Glasses in Acidic Solutions: Products and Energy Storage Applications,” *Nanomaterials*, vol. 5, pp. 697–721, Jun. 2015, doi: 10.3390/nano5020697.

[102] A. Chuang and J. Erlebacher, “Challenges and Opportunities for Integrating Dealloying Methods into Additive Manufacturing,” *Materials*, vol. 13, no. 17, 2020, doi: 10.3390/ma13173706.

[103] M. Liță, *Metode de investigatie în știința materialelor*. Timișoara: Editura Politehnica, 2009.

[104] T. Hatakeyama and F. X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science, 2nd Edition*. Wiley.

[105] R. W. Welker, “Chapter 4 - Size Analysis and Identification of Particles,” in *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, R. Kohli and K. L. Mittal, Eds., Oxford: William Andrew Publishing, 2012, pp. 179–213. doi: 10.1016/B978-1-4377-7883-0.00004-3.

[106] C. Stoian, “DEZVOLTAREA ALIAJELOR DE BRAZARE AMORFE PE BAZĂ DE CUPRU UTILIZATE PENTRU ÎMBINĂRI CU-CU/INOX,” Politehnica Timisoara, 2014.

BUPT

[107] S. C. Gad, “Gallium,” in *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, P. Wexler, Ed., Oxford: Academic Press, 2014, pp. 691–692. doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00847-2.

[108] C. Codrean, “Cercetăriprivind procesul de lipire tare cu aliaje amorfe a oțelurilor inoxidabile și refractare,” 2005.

[109] C. Codrean and V. A. Serban, “Elaborarea aliajelor din familia Ni-Cr-Fe-Si-B sub formă de benzi prin răcirea ultrarapidă a topiturii,” *Mater. Avansate Procesare Și Caracterizare*, pp. 87–90, 2003.

[110] V. A. Șerban, C. Codrean, D. Uțu, and C. Opriș, “Amorphous alloys for brazing copper based alloys,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 144, no. 1, p. 012098, Jan. 2009, doi: 10.1088/1742-6596/144/1/012098.

[111] E. W. Washburn, “The Dynamics of Capillary Flow,” *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 3, pp. 273–283, Mar. 1921, doi: 10.1103/PhysRev.17.273.

[112] N. F. Zaaba, H. Ismail, and A. M. Saeed, “A Review: Metal Filled Thermoplastic Composites,” *Polym.-Plast. Technol. Mater.*, vol. 60, no. 10, pp. 1033–1050, Jul. 2021, doi: 10.1080/25740881.2021.1882489.

[113] M. Ranaiefar, M. Singh, J. A. Salem, and M. C. Halbig, “Compressive Properties of Additively Manufactured Metal-Reinforced PLA and ABS Composites,” *Polymers*, vol. 16, no. 14, 2024, doi: 10.3390/polym16142008.

[114] M. Nicolaescu *et al.*, “Fabrication and performance evaluation of the NPC/amorphous-Sn2P2O7 by dealloying of CuNiSnP alloy for supercapacitor application,” *Sustain. Energy Technol. Assess.*, vol. 80, p. 104383, Aug. 2025, doi: 10.1016/j.seta.2025.104383.

BUPT