

**CERCETĂRI PRIVIND PROCESAREA, CARACTERIZAREA  
ȘI DOMENIILE DE APLICARE ALE ALIAJELOR AMORFE DE  
DIFERITE FORME PE BAZĂ DE Cu-Zr-Al-Ag**

**Teză de doctorat – Rezumat**

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnică Timișoara

în domeniul de doctorat Ingineria Materialelor

**autor ing. Hididis Petru**

conducător științific Prof.univ.dr.ing. Viorel Aurel Șerban

luna 11 anul 2024

Introducere

Teza de doctorat are ca punct de plecare studiul aliajelor metalice cu structură amorfă, denumite (în cazul obținerii lor prin răcirea unei topituri) și sticle metalice. Spre deosebire de materialele cristaline tradiționale, aliajele amorfe prezintă o aranjare atomică parțial haotică, conferindu-le, în funcție de compoziția lor, un set unic de proprietăți, precum rezistență mecanică ridicată, duritate mare, rezistență la coroziune îmbunătățită sau proprietăți magnetice, electrice deosebite etc. Investigarea acestor materiale este într-o continuă dezvoltare [1] și odată cu avansul tehnologic, numărul domeniilor de aplicare a început să crească [2]. Aliajele cu structură amorfă pe bază de Cu-Zr și Cu-Zr-Al au atras o atenție semnificativă în ultimii ani datorită combinației lor remarcabile de proprietăți mecanice, chimice și termice [3-5]. Unul dintre cele mai notabile atribute ale acestor aliaje este limita lor elastică ridicată, care le permite să reziste la deformări substanțiale fără deteriorare permanentă, o caracteristică cheie pentru aplicațiile care necesită durabilitate și rezistență ridicate. În plus, natura lor amorfă oferă o rezistență superioară la coroziune, o proprietate critică pentru dispozitivele și componentele biomedicale, aspect ce le recomandă și în domeniile industriale corozive. Prezintă, de asemenea, o capacitate excelentă de amorfizare (termenul în engleză “glass forming ability”), ceea ce înseamnă că pot fi procesate în forme complexe cu ușurință, un avantaj semnificativ pentru fabricarea componentelor cu geometrii complicate.

**Capitolul 1 Scopul tezei**

**Context**

În tehnologiile de vârf sunt folosite materiale cu puritate tehnică ridicată pentru a obține aliaje metalice cu structură amorfă [6, 7]. Certitudinea unei astfel de structuri este dată și de atmosfera controlată în care se produc: argon și vid, pentru a preveni contaminarea în timpul procesului. Astfel obținerea aliajelor metalice amorfe necesită condiții de preparare extrem de precise.

O motivație majoră a acestei teze privind obținerea aliajelor metalice amorfe pe bază de Cu-Zr este costul ridicat de producție datorat procesului de fabricare. Condițiile de

producție, esențiale pentru obținerea acestor aliaje speciale de înaltă calitate, cresc semnificativ costul total de producție. În consecință, utilizarea lor are loc într-un număr redus de industrii.

Teza constă în obținerea unor aliaje amorfă, cu elementele chimice principale Cu-Zr, folosind elemente cu puritate tehnică medie (cu niveluri de puritate de obicei între 99,0% și 99,9%) și utilizând procedee curențe de elaborare destinate acestui scop. Prin introducerea suplimentară a noi elemente chimice: Al și Ag, se urmărește îmbunătățirea capacității de amorfizare și posibilitatea menținerii proprietăților dorite ale acestor aliaje, cum ar fi rezistența lor ridicată, rezistența la coroziune. Reducerea dependenței de elemente de înaltă puritate ar putea avea un impact economic substanțial scăzând costurile materialelor. Procesul de producție devine astfel mai accesibil pentru aplicațiile industriale la scară largă. Utilizând pentru producere o instalație cu un sistem simplificat de protecție cu argon, care este mai ușor de întreținut și oferă totuși un mediu suficient de inert pentru multe procese metalurgice, procesul de producție se simplifică, menținând în același timp calitatea aliajelor amorfă rezultate.

Alierea aliajelor ternare Cu-Zr cu Al și Ag îmbunătățește proprietățile mecanice și termice și totodată contribuie la prevenirea defectelor ce pot să apară în material. Totodată alierea cu Ag îmbunătățește domeniul plastic al aliajului datorită îmbunătățirii ductilității [8]. În plus, argintul îmbunătățește stabilitatea aliajului în timpul răcirii, sporind capacitatea de amorfizare și unele proprietăți termice [9-11]. Un alt atribut al Ag este faptul că îmbunătățește, conductibilitatea electrică și termică, făcând aliajul mai potrivit pentru aplicații care necesită atât rezistență mecanică, cât și transfer eficient de energie.

## **Motivația**

Prin urmare, scopul acestei teze este de a obține aliaje metalice cu structură amorfă pe bază de Cu-Zr-Al -Ag din elemente chimice de puritate tehnică medie, cu proprietăți specifice, care să favorizeze utilizarea lor într-un număr mai mare de aplicații.

Obiectivele principale sunt:

- Producerea aliajelor pe bază de Cu-Zr și Cu-Zr-Al cu structură amorfă prin aliere cu Ag ( $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_x$ , unde  $x= 0, 5$  și  $10$ ) sub formă de benzi și sub formă de bare (rod-uri)
- Caracterizarea din punct de vedere structural și al proprietăților , mecanice și chimice
- Dezvoltarea de aplicații în domeniul producției de compozite și alte aplicații precum nanostructurile poroase

În consecință, programul experimental este axat pe cercetări care vizează atât obținerea sticlelor metalice Cu-Zr-Al, aliate suplimentar cu Ag, din elemente chimice cu puritate tehnică medie, investigarea proprietăților mecano-chimice ale acestora și integrarea lor în aplicații, precum compozite sau chiar structuri nanoporoase folosind tehnologiile identificate și dezvoltate în cadrul tezei.

## **Capitolul 2 Stadiul actual**

Materialele cu o structură amorfă oferă o înțelegere distinctivă a modului în care o structură lichidă care nu este într-o fază de echilibru formează un produs final în diferite stări structurale. Prin oprirea bruscă a procesului de cristalizare în timpul răcirii, se conservă (îngheață) starea structurală a fazei lichide, adică starea amorfă. De aceea aliajele amorfă metalice obținute prin „înghețarea” structurii topiturii (fazei lichide) se mai numesc sticle metalice. Interesul pentru obținerea acestor sticle metalice sub forma unor „produse” de

dimensiuni mari, a cunoscut o dezvoltare impresionantă în ultimele decenii datorită aplicabilității lor în continuă expansiune. Proprietățile lor mecanice sunt principalul factor care le promovează ca materiale unice. Modulul Young scăzut, limita de curgere bună, limita de deformare elastică considerabilă, rezistența la coroziune sunt factori care au ridicat interesul pentru aplicarea acestor produse în diferite domenii.

Compoziția chimică poate fi calibrată în funcție de scopul și aplicabilitatea produsului final. Produsele biomedicale trebuie să fie biocompatibile cu corpul uman, componentele aero-spațiale trebuie să reziste la schimbări de temperaturi și presiuni extreme, produsele pentru industria auto sunt supuse unui interval mare de vibrații. Pentru verificarea succesului fiecărui produs se fac teste mecanice, termodinamice, teste de coroziune. Pentru a preveni deteriorările, anumite elemente de aliere sunt adăugate la compoziția chimică nominală. Studiile tehnice în vederea realizării unei îmbinări între aliaje amorfe cu grosimea nu mai mare de 60 μm sunt în continuă dezvoltare. Metoda de îmbinare prin sudare permite crearea de produse sub forme variate și complexe, crescând astfel și mai mult, aplicabilitatea în industrie.

Prin procesul de dealiare sunt create structuri nanoporoase ce conțin rețele în interiorul materialului, iar acestea conferă aliajelor proprietăți noi și distincte. Dealierea este un proces selectiv în care elementele din compoziția materialului sunt dizolvate. Aliajele pe bază de Cu sunt cunoscute pentru comportamentul lor favorabil de dealiare, deoarece creează structuri nanoporoase datorită compușilor intermetalici și morfologiei modificate ce permit distribuție uniformă a nanoporilor [12]. Acest proces promițător a deschis calea către aplicații în crearea de suprafețe superhidrofobe cu aplicabilitate în separarea apei și a uleiului [13].

### **Capacitatea de amorfizare a sticlei**

Capacitatea de amorfizare a sticlei ("glass forming ability" notată și GFA) arată tendința unei topituri de a se vitrifica și exprimă capacitatea acesteia de a suprima nuclearea cristalelor. Determinarea acestui parametru prezintă avantajul unui mod mai ușor și mai rapid de a găsi și proiecta noi compoziții de aliaje care sunt predispuse să formeze structuri amorfe. Primele aliaje pe bază de Cu-Zr cu o capacitate ridicată de amorfizare au fost identificate pe sistemele de aliaje Cu-Zr-Ti [14] și Cu-Zr-Al [15]. Deoarece vâscozitatea și timpul de relaxare sunt interconectate și depind de timp, un timp de relaxare rapid ridicat al unei topituri poate depăși starea de echilibru, neavând suficient timp pentru a se adapta la noile condiții. Când se aplică o viteză mare de răcire (aproximativ  $10^4$ - $10^6$  K/s pentru sticlele metalice), atomii nu au suficient timp pentru a forma o rețea cristalină, astfel lichidul cade în dezechilibru [16].

Capacitatea de amorfizare a unei topituri este evaluată prin viteza critică de răcire. Această viteză reprezintă viteza minimă de răcire care este necesară pentru a menține topitura într-o stare amorfă pentru a evita cristalizarea și este destul de anevoios de determinat. Au fost propuși parametrii pentru evaluarea capacității de amorfizare care au devenit utilizați pe scară largă:

- Temperatura de tranziție sticloasă redusă (Reduced glass transition temperature):  
 $T_{rg} = T_g / T_l$
- Regiunea lichidă suprarăcită (Supercooled liquid region)  $\Delta T_{xg} = T_x - T_g$
- Parametrul  $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$

(unde  $T_g$  este temperatura de tranziție vitroasă,  $T_x$  temperatura de cristalizare, iar  $T_l$  reprezintă temperatura lichidus)

În anumite condiții când un lichid subrăcit aflat în regiunea de tranziție este supus variațiilor de temperatură, se produce o modificare dependentă de timp a volumului și a entalpiei și rearanjarea atomică. Acest proces a fost numit relaxare structurală.

Timpul de relaxare are o influență puternică asupra modului de formare a sticlei, deoarece este dependent de temperatură și, dacă nu este corelat cu atenție, poate apare devitrificarea în urma dezvoltării nucleelor preexistente. Problemele apărute în aria aliajelor amorfe sunt datorate dependenței de temperatură a timpului mediu de relaxare și sunt legate de ordinea la distanță intermediară a aranjamentului spațial al atomilor [17].

Graficul Angell, reprezentat în figura 1, este o modalitate de a compara dependența de temperatură a vâscozității pentru diferite aliaje capabile să formeze o structură amorfă. Logaritmul vâscozității este reprezentat în funcție de  $T_g/T$ . Graficul arată o gamă de comportament: de la „puternic” (strong) la fragil, pentru mai multe aliaje metalice, dar și aliaje organice și silicate.

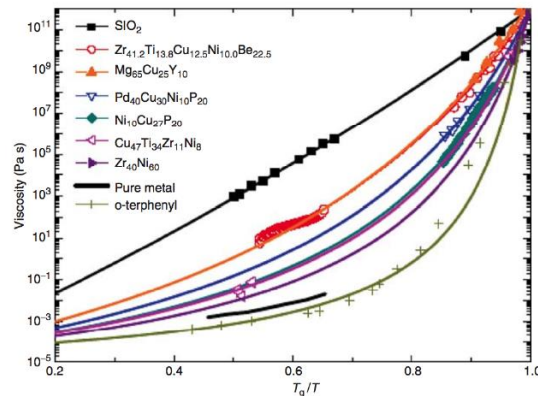


Fig. 1: Graficul Angell

Proprietățile elastice ar trebui privite ca un parametru al fragilității. O densitate mare menține configurația de legătură și astfel previne redistribuirea atomilor, ceea ce duce la un coeficient al lui Poisson scăzut și o tendință mare a aliajului de a se vitrifica. Figura 2 arată corelația dintre rata critică și raportul lui Poisson pentru sticlele oxidice, BMG și sticlele metalice convenționale [18].

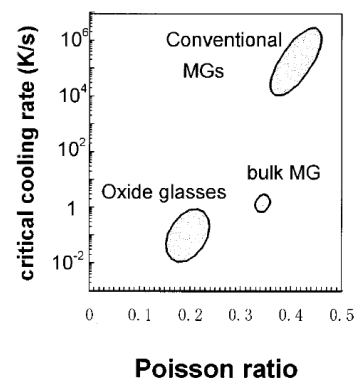


Fig. 2: Relația rata de răcire și coeficientul lui Poisson

### Categoriile de aliaje amorfe

Aliajele amorfe pot fi clasificate în diferite categorii, în funcție de compoziția lor elementară și de mecanismele care duc la formarea structurilor lor dezordonate. O clasificare comună, așa cum este descrisă de H. S. Chen în lucrarea sa despre sticlele metalice, împarte aliajele amorfe binare în următoarele categorii [19]:

- Aliaje metalice Nobel, cu 10-30%: P, B, Si, C
- Metal de tranziție: Zr, Nb, Ta, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Pd

- Metale din grupa IIA: Mg, Ca, Be

Tabel 1 Categoriile și sisteme de aliaje:

Categorie	Sistem	Interval de compoziție x
Aliaje metalice Nobel	$Au_{100-x}Si_x$	18.6-30
	$Pd_{100-x}Si_x$	15-23
	$Ni_{100-x}P_x$	8.6-26.2
	$Fe_{80}B_{20}$	
Metal de tranziție	$Zr_{100-x}Ni_x$	20-40
	$Zr_{100-x}Cu_x$	40-75
	$Zr_{72}Co_{28}$	
	$Nb_{60}Rh_{40}$	
Metale din grupa IIA	$Mg_{60}Sb_{40}$	
	$Mg_{65}Cu_{35}$	

### Aliaje pe bază de Cu-Zr

Aliajele Cu-Zr în stare de echilibru prezintă deosebiri spectaculoase față de structurile amorse datorită capacității lor de a forma compuși intermetalici bine definiți, cu aranjamente atomice distincte.

O serie de faze intermetalice pot duce la crearea de faze cristaline în cadrul aliajului Cu-Zr. Cu structura lor atomică regulată și ordonată, ele sunt stabile la compoziții și temperaturi specifice. Pentru sistemul Cu-Zr, fazele cristaline cu impact sunt:

- $B2\ CuZr$
- $CuZr_2$
- $Cu_{10}Zr_7$

Observând această limitare a compoziției specifice pentru materialele metalice amorse masive, aliajele Cu-Zr pot fi aliate cu diferite elemente. Această aliere poate ajuta și îmbunătăți anumite caracteristici precum: rezistență, ductilitate și stabilitate termică. Aliajele ternare Cu-Zr-Al au principalul avantaj de a îmbunătăți capacitatea de amorfizare a sticlei, datorită regiunii lichide suprarăcite și poziției  $T_g$  față de temperatura lichidus  $T_l$ . Odată cu adăugarea de Al, fazele cristaline ar trebui să ocolească formarea fazelor intermetalice, datorită formării legăturilor Al-Cu și Al-Zr. Aceste legături s-au dovedit că îmbunătățesc, de asemenea și capacitatea de formare a sticlei [20].

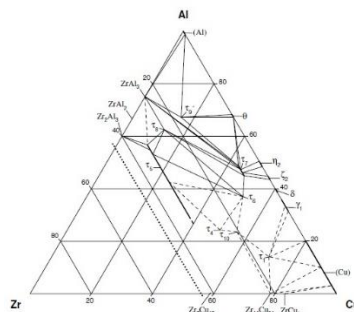


Fig. 3: Diagrama ternară Cu-Zr-Al la 500 °C

Apelând la diagrama ternară (Fig.3) Wang și colab. au stabilit că aliajul cu cea mai mare capacitate de formare a sticlei este  $Cu_{58.1}Zr_{35.9}Al_6$ . Criteriile liniilor de „cluster” au fost utilizate pentru a determina o compoziție specifică din diagrama ternară: al treilea element al

compoziției este legat la o compoziție de grup binar. Argumentul este că odată cu adăugarea de Al,  $T_x$  a crescut ceea ce duce la un grup Cu-Zr mai stabil și mai îmbunătățit și, de asemenea,  $T_g$  este crescut, ceea ce duce la o vâscozitate mai mare care contribuie la reducerea vitezei de răcire a fazele cristaline.

### Aspecte fundamentale ale metodei de fabricare

Pentru a obține sticle metalice, solidificarea rapidă a topiturii trebuie să respecte două principii:

- Procesul de solidificare trebuie să asigure o viteză de răcire mai mare decât viteza critică care să evite cristalizarea
- Procesul de solidificare trebuie să permită răcirea aliajului până când se atinge o temperatură sub temperatura de recrystalizare a aliajului

Pentru a obține solide amorfe folosind răcirea rapidă a topiturii, sunt necesare viteze de răcire mai mari de  $10^4$ - $10^6$  K/s. Aceste viteze se obțin dacă se asigură o valoare suficient de mare pentru coeficientul termic la interfața topitură -mediu de răcire și dacă grosimea solidului este suficient de mică pentru ca căldura să poată fi eliminată într-un interval de timp foarte scurt (pentru a evita cristalizarea).

Pentru a produce sticle metalice la scară largă, este necesar să se utilizeze procedee continue de răcire a topiturii. Aceste tehnici au avantajul de a obține produse prin turnare directă și nu prin prelucrarea semifabricatelor. Una dintre cele mai utilizate tehnici care oferă cantități mari de produse finite este tehnica de filare prin topire (Melt spinning). Este utilizat pe scară largă în laboratoare și unități de producție devenind „un standard” pentru producerea aliajelor amorfe [21].

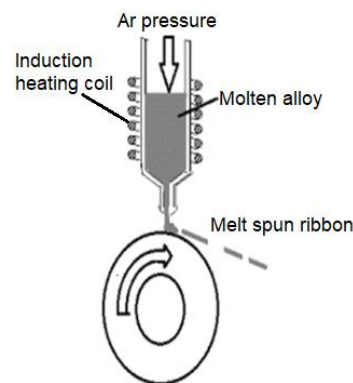


Fig. 4: Tehnica de filare prin topire (Melt spinning)

Aliajul primar (master alloy), cu o compoziție chimică favorabilă amorfizării și obținut în prealabil prin turnare clasică, este topit în creuzet și forțat prin aplicarea unei presiuni să treacă prin fanta de evacuare a creuzetului și să ia contact cu suprafața rolei de răcire aflată în rotație cu o viteză care să asigure formarea continuă a benzilor cu structură amorfă. Este necesar să existe o viteză constantă a jetului de aliaj topit.

### Aplicații ale aliajelor metalice cu structură amorfă

Se cunosc o multitudine de utilizări ale acestor aliaje datorită proprietăților lor specifice. Un exemplu întâlnit în mod curent este un senzor utilizat ca dispozitiv biomedical pentru măsurarea diferitelor funcții fiziologice (de exemplu observarea mișcărilor articulare). Este alcătuit dintr-o bandă metalică amorfă de grosimi micrometrice (în jur de 30  $\mu$ m) care

prezintă magnetostricțiune ridicată.

În cazul aliajelor studiate în teză, cele pe bază de Cu- Zr, ele au fost utilizate sub formă de benzi în realizarea senzorilor de presiune pentru industria auto (fig.5). Avantajul lor este dimensiunea mică, sensibilitatea ridicată și rezistența la presiune mult mai mare, care nu a putut fi atinsă pentru diafragmele din oțel inoxidabil.



Fig. 5: Senzori de presiune

Industria auto a folosit aliaje amorfe, implementându-le în produse care folosesc caracteristicile arcului. Un exemplu concret sunt arcurile de supape care implementează astfel de produse, iar prin utilizarea aliajelor amorfe este posibilă scăderea greutateii motorului și în consecință, reducerea consumului de combustibil.

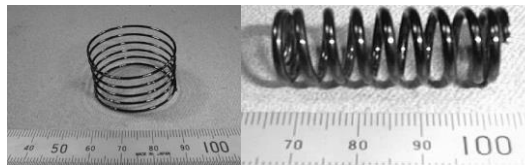


Fig. 6: Arcuri de supape

Aliajele amorfe s-au dovedit avantajoase în echipamente sportive, cum ar fi crosele de golf și rachete de tenis. Crosele de golf din sticle metalice masive datorită capacității lor de a maximiza coeficientul de restituție (“coefficient of restitution”) la impactul dintre crosă și minge, prezintă performanțele superioare. Comparativ cu capetele croșelor de golf pe bază de Ti, croșele cu capete din aliaj amorf au prezentat un coeficient semnificativ mai mare, extinzând distanța de zbor a mingii cu aproximativ 13 metri.

Industria aerospațială a implementat aliaje amorfe pentru a acoperi voeturile de la bordurile de atac (acele elemente ce modifică forța de portanță). În mod tradițional, aceste piese sunt obținute prin procese de fabricație complexe. Rezistența și duritatea mai mare a sistemelor pe bază de sticle metalice pot fi utile pentru aceste acoperiri din aplicațiile aerospațiale.

### Capitolul 3 Metodologie și procedee experimentale

#### Echipamente de investigare

În acest capitol sunt prezentate echipamentele utilizate pentru analize și investigații.

Pentru a produce materiale s-au folosit:

- Instalație pentru retopire cu arc în vid (AM 500)
- Echipament pentru producerea aliajelor metalice amorfe
- Echipament sudură cu ultrasunete
- Echipament sudură în puncte

Pentru investigații:

- Difracție cu raze X (X'Pert<sup>3</sup> Powder, Philips)
- Microscop confocal cu scanare laser (VK-X260K, Keyence)
- Microscop electronic prin baleiaj (FEI Inspect-S)
- Microdurimetrul Vickers (ZHV<sub>μ</sub>-M, ZwickRoell)
- Instalație pentru analiză calorimetrică diferențială (STA 449F1, Netzsch)
- Nanoindentor (NHT3, Anton Paar)
- Spectroscopie în ultraviolet-vizibil (UV-Vis-NIR Lambda 950)

Pentru evaluarea rezultatelor s-au folosit următoarele software-uri:

- STA 449 F1 Netzsch Data collector
- X' pert data collector, XRD Philips
- X' pert highscore plus, PANalytical
- TestXpert ZHV<sub>μ</sub>
- Microsoft office package
- Anton Paar AP Connect

### Obținerea aliajelor primare

În producerea aliajelor metalice sub formă de benzi și tije (rod-uri) sunt necesare parcurgerea a două etape principale.

Prima etapă constă în elaborarea aliajelor primare (master alloy). Pe baza analizelor efectuate s-a stabilit ca se vor studia experimental aliajele pe bază de Cu-Zr-Al cu adaosuri suplimentare de Ag. Compozițiile chimice urmărite sunt  $Cu_{50-x}Zr_{45}Al_5Ag_x$ , unde  $x=0$  sau 5 sau 10. Materiile prime utilizate sunt de puritate tehnică medie sub forma de sârme (Cu, Al), pulbere (Zr) și bare Ag (granule).

Pentru o șarjă de aliaj primar cantitățile necesare de elemente chimice sunt precizate în tabelul 2.

Tabel 2 Cantitățile elementelor chimice utilizate la obținerea unei șarje de aliaj primar

Compoziție chimică	Cu (g)	Zr (g)	Al (g)	Ag (g)
$Cu_{50}Zr_{45}Al_5$	4.28	5.53	0.18	-
$Cu_{45}Zr_{45}Al_5Ag_5$	3.74	5.37	0.18	0.71
$Cu_{40}Zr_{45}Al_5Ag_{10}$	3.23	5.22	0.17	1.37

După cântărire și amestecarea acestora într-un creuzet, cu ajutorul instalației de topire cu arc în vid aliajul a fost elaborat și turnat sub formă de discuri cilindrice „butoni” (Fig 7). După răcire, aliajele primare au fost extrase și cântărite. În ceea ce privește masa, eficiența acestei metode a variat între 92,45% și 100%.



Fig 7: Aliaje primare

### Obținerea benzilor

Elaborarea propriu-zisă a benzilor cu structură amorfă a reprezentat etapa a doua a procesului. Benzile au fost obținute pe echipamentul pentru producerea metalice amorfă



(“melt spinning”) realizat în cadrul departamentului de Ingineria Materialelor și a Fabricației. Principalii parametri utilizați pentru a obține benzile sunt prezentați în tabelul 3.

Tabel 3 Parametrii utilizați pentru obținerea benzilor din aliaje metalice amorfe

Parametrii	Valoare	Unitate
Presiune argon	500-600	mbar
Viteză rotație rolă de cupru	2000	rpm
Distanță Creuzet-Rolă	0.4-1	mm
Greutate aliaje primare	20	g



Fig. 8: Benzi amorfe

### Obținerea barelor (rod-urilor)

Aliajele primare topite prin inducție au fost ejectate într-o matriță confecționată din Cu sau Cu-Cr (care are posibilitatea de a fi răcită suplimentar). Matrița este realizată din două jumătăți simetrice care sunt fixate cu ajutorul șuruburilor. S-au obținut bare a căror diametre au variat între 1 și 3 mm (figura 9).



Fig. 9: Bară obținută prin extrudarea topiturii într-o matriță de Cu

## Capitolul 4 Metode de investigare și caracterizare

În cadrul acestui capitol se prezintă investigațiile efectuate pentru caracterizarea aliajelor obținute. S-a investigat structura acestora cu ajutorul difractometriei cu raze X, morfologia cu ajutorul microscopului electronic iar proprietățile termice cu ajutorul calorimetriei diferențiale. Proprietățile mecanice au fost determinate cu ajutorul microdurimetrului, echipamentului de nanoindentare, instalației de tracțiune. Proprietățile chimice au fost evaluate prin măsurarea conductivității unei cantități de apă deionizată în care au fost imersate probe pentru diferite perioade de timp la temperatură ridicată.

### Caracterizarea aliajelor primare, benzilor, barelor

În cazul aliajelor primare, structura cristalină a fost confirmată cu ajutorul difracției cu raze X, iar microscopul electronic a arătat absența porilor. Acest lucru arată că metoda retopirii cu arc în vid produce cu succes aliaje primare.

Structura amorfă a benzilor a fost confirmată utilizând difracția cu raze X. În cazul compoziției care nu conține Ag s-au observat pe difractograme vârfuri ce corespund unor faze cristaline.

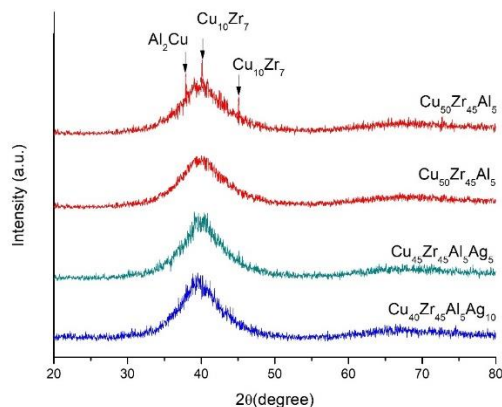


Fig. 10: Difractometrie cu raze X pe benzi

Cu ajutorul calorimetriei diferențiale s-au calculat parametri  $T_{rg}$ ,  $\Delta T_{xg}$  și  $\gamma$  utilizând formulele de calcul enunțate mai sus. Acești parametri au arătat că benzile care conțin Ag au valori mai ridicate pentru  $\gamma$ , lucru ce arată o capacitate de amorfizare mai bună comparativ cu cele care nu conțin Ag.

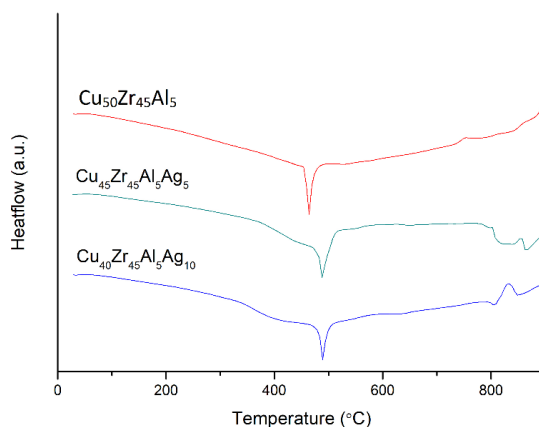


Fig. 11: Calorimetrie difențială a benzilor

Pentru bare, nu a fost observată structura amorfă decât în cazul concentrației cea mai mare de Ag, la fel și difractometria, nu sugerează o temperatură de tranziție sticloasă.

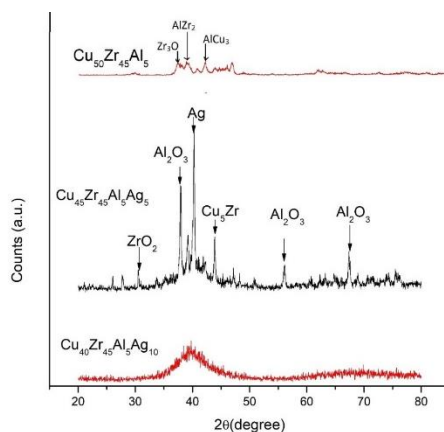


Fig. 12: Difractometrie cu raze X pe bare

Prin metoda retopirii cu arc în vid s-au obținut cu succes aliaje primare. Structura

amorfa a benzilor a fost confirmată cu ajutorul difractometriei cu raze X, iar cu ajutorul calorimetriei diferențiale și prin calculul parametrilor de evaluare a capacității de amorfizare s-a confirmat o capacitate superioară la benzile care conțin Ag. Benzile cu compoziția  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$  au valori scăzute ale  $T_x$  sugerând o stabilitate termică mai scăzută. Pentru a obține structură amorfă în cazul barelor este necesară fie creșterea concentrației de argint, fie creșterea ratei de răcire.

### Caracterizarea proprietăților mecanice: Duritatea și nanoindentarea

Acest subcapitol are ca scop evaluarea caracteristicilor de duritate ale probelor. Determinarea durității a fost efectuată folosind testele de duritate micro-Vickers pe echipamentul Shimadzu HMV 2T, respectând standardele DIN EN ISO 6507 și ASTM E384. Testerul de nanoindentare care a fost folosit pentru investigarea probelor pentru acest studiu a fost furnizat de departamentul de Ingineria Materialelor și a Fabricației și a fost un aparat Anton Paar Step 500 cu un tester de nanoindentare NHT<sup>3</sup>. Acesta din urmă a fost aplicat doar pe benzi.

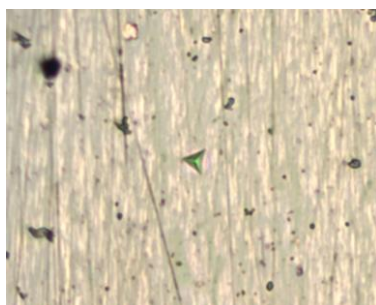


Fig. 13: Amprenta indector Berkovich

S-au observat valori mai ridicate de duritate în cazul probelor cu compoziția chimică  $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$ . Cu ajutorul nanoindectorului, s-a determinat modulul de elasticitate prin metoda de calcul a lui Oliver-Pharr de analiză a pantei curbei de descărcare a indectorului. S-au făcut mai multe măsurători pentru a avea o fiabilitate statistică. Nu au apărut fisuri în jurul indentărilor, indicând rezistența și uniformitatea materialului sub sarcina aplicată.

Tabel 4 Rezultate medii micro-Vickers și nanoindentare

Probă	Aliaje primare Micro-Vickers (HV)	Benzi Micro- Vickers (HV)	Bare Micro- Vickers (HV)	Benzi Nanoindentare (HV)	Benzi Modul elasticitate (GPa)
$\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$	605.6		686	593.1185	95.27
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$	519.2	577.6	644	570.1087	94.08791
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$	404	485.4	519.2	532.3969	92.91182

Proba  $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$ , cu cea mai mare duritate și modul de elasticitate, demonstrează o rezistență superioară la deformare. Proba  $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$  prezintă, de asemenea, o performanță mecanică puternică, deși ușor mai mică comparativ cu compoziția Ag10. În schimb, proba  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$ , a prezentat cea mai scăzută duritate și modul de elasticitate.

## Caracterizarea proprietăților mecanice: Încercarea la tracțiune

Încercarea la tracțiune a benzilor metalice amorfe se confruntă cu mari dificultăți datorită formei și proprietăților lor distinctive. O problemă majoră a reprezentat-o sistemul de prindere a probelor în bacuri, fără a induce fisurări sau deformări nedorite. Acest aspect ar putea compromite acuratețea măsurărilor.

Pentru a face față acestei provocări, în cadrul Departamentului de Mecanică și Rezistența materialelor s-a dezvoltat un sistem de prindere inovativ. Această soluție inovatoare de fixare a asigurat o prindere sigură și fermă a benzilor, fără a le deteriora, permițând rezultate mai precise și mai fiabile ale încercărilor de tracțiune. Soluția pentru prinderea benzilor este prezentată în figura 14.



Fig. 14: Metodă prindere benzi

O altă problemă la încercarea la tracțiune a reprezentat-o suprafața și marginile benzilor care datorită tehnologiei de elaborare prezintă neregularități și mici defecte.

În timpul încercărilor benzilor, s-a observat că multe probe au cedat în zonele cu neregularități ale marginilor benzilor ori în defecte de suprafață. Soluția adoptată a fost o acoperire a benzilor cu un strat de rășină epoxidică (Epoxy BK) pentru a netezi neregularitățile suprafeței și a umple orice micro-pori. Această abordare a îmbunătățit stabilitatea mecanică a probelor în timpul testării. Cele trei compoziții chimice au fost testate pentru fiecare probă împreună cu o referință de probă de rășină pură. Procesul de realizare a acoperirii a constat în turnarea rășinii peste benzi, care au fost plasate într-o matriță de silicon (figura 15) care împiedică scurgerea rășinii. După turnarea rășinii, matrița a fost poziționată cu atenție într-o cameră de vid, pentru a preveni alte defecte de material. Următorul pas a fost extragerea probelor din matriță.

Tabel 5 Rezultate rezistență la rupere benzi înainte și după acoperite cu un strat de rășină

Probă	Benzi Rm (MPa)	Benzi acoperite Rm (MPa)
$\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$	1029.26	1978.12
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$	1009.17	1473.6

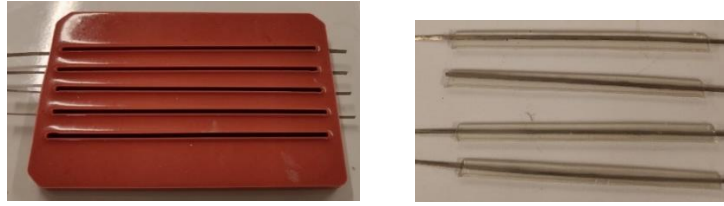
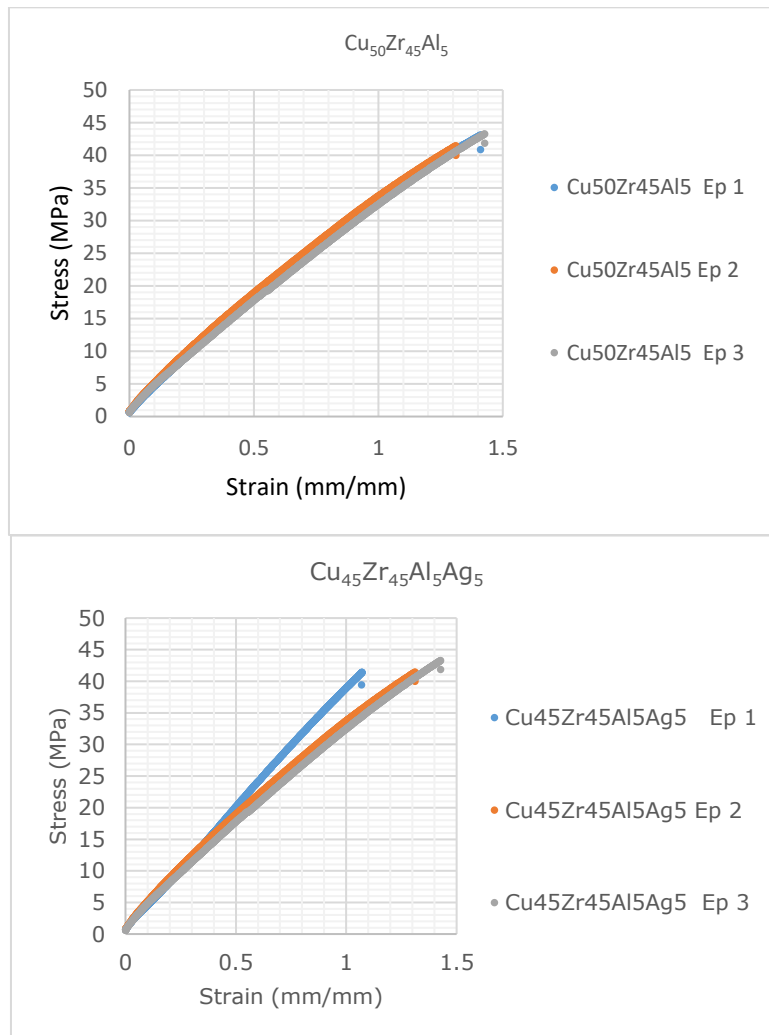


Fig. 15: Matriță pentru acoperire benzi și benzi acoperite cu rășină epoxidică

S-au comparat rezultatele la tracțiune ale benzilor neacoperite cu cele asupra cărora s-a despus stratul de rășină. În figura 16 sunt reprezentate curbele de tracțiune ale benzilor acoperite cu rășină epoxidică. S-au observat valori mai bune pentru modulul de elasticitate: pentru proba cu Ag 5% (înainte de aplicarea stratului de rășină) valoarea modulului era 30872 MPa iar după aplicarea stratului valoarea era  $1,544 \cdot 10^5$  MPa; au apărut rezultate mai bune și pentru alungire: pentru proba cu Ag 5% (înainte de aplicarea stratului de rășină) alungirea era 0,027% iar după aplicarea stratului valoarea a devenit 1,3%.



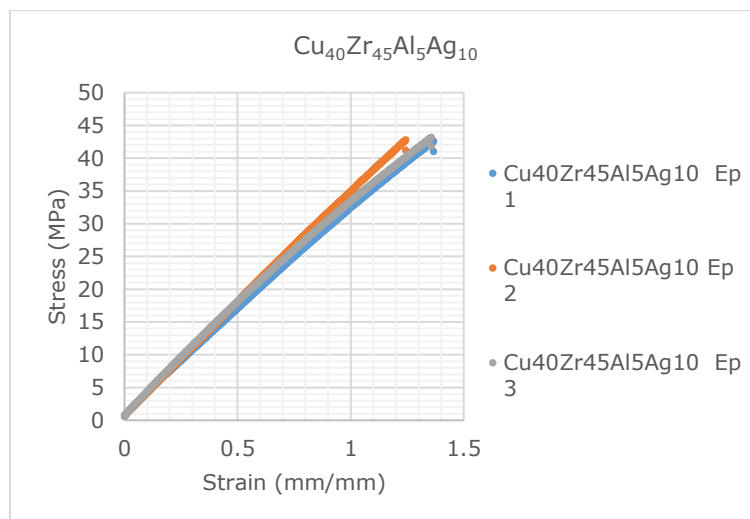


Fig. 16: Curbe de tracțiune a benzilor acoperite cu un strat de rășină

Aplicând o metodă de estimare propusă de Jones [22]: metoda ecuațiilor micromecanicii, s-a dorit evaluarea modulului de elasticitate și rezistența mecanică a benzilor acoperite cu stratul de rășină. Această metodă ține cont de deformarea egală a matricei și benzilor și folosește formula care ține cont de contribuția fiecărui component în funcție de procentul său volumic. Acest lucru permite astfel izolarea și evaluarea mai precisă a rezistenței benzilor, cu alte cuvinte reflectă strict comportamentul mecanic al acestora. S-a obținut valoarea rezistenței de rupere la tracțiune ( $R_m$ ) în cazul probei cu Ag 10% ca fiind 1978,12 MPa. Putem concluda că această metodă de estimare permite determinarea proprietăților mecanice ale benzilor metalice amorfe eliminând efectul acoperirii cu stratul de rășină.

### Analiza comportamentului la deformare a benzilor amorfe

Următorul pas a fost determinarea și evaluarea comportamentului benzilor la deformare atunci când sunt supuse nanoindentării. S-a evaluat comportamentul la deformare în zona indentorului Berkovich. Aplicând schema de calcul bazată pe adâncimea de penetrare s-a putut determina adâncimea efectivă rămasă după retragerea indentorului. Aceste date, corelate cu duritatea materialului, contribuie la calculul unui raport final  $h_f/h_{max}$  care arată că benzile au un comportament rigid-plastic (a rigid-plastic behavior).

Tabel 6 Raport adâncimea de indentare reziduală și adâncimea maximă de indentare

Parameter	$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$	$\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$	$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$
$h_f/h_{max}$ (nm)	0.776070848	0.784860419	0.791926277

În timp ce nanoindentarea oferă măsurători precise localizate ale durității, nu oferă direct proprietăți mecanice macroscopice. Pentru a depăși acest lucru, se propune un model analitic pentru determinarea limitei de curgere a materialelor folosind datele de la nanoindentare și aplicând relația lui Tabor [23]. S-au determinat valori apropiate celor rezultate de la tracțiune. Acest lucru este în concordanță cu constatările stabilite că nanoindentarea oferă măsurători fiabile ale modulului de elasticitate și limitei de curgere, în special în materiale precum aliajele amorfe.

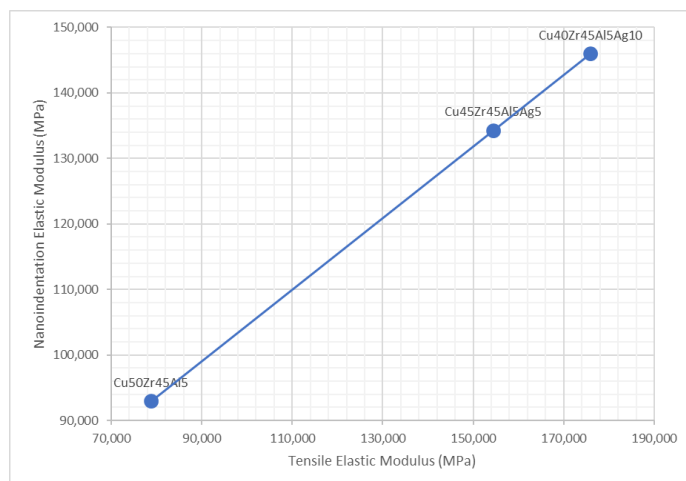


Fig. 17: Comparația modului de elasticitate obținut din nanoindentare și încercări de tracțiune

Valorile modului de elasticitate obținute prin nanoindentare și încercări de tracțiune nu prezintă diferențe semnificative (după cum se poate observa în figura 17). Modelul analitic utilizat în această lucrare, bazat pe relația Tabor și ajustat pentru aria de contact reală și parametrii adâncimii de indentare, oferă o predicție eficientă a limitei de curgere și a modului de elasticitate. Totodată oferă o perspectivă mai profundă asupra modului în care modificările compoziționale influențează mecanismele de deformare.

### Caracterizarea proprietăților chimice

Pentru evaluarea proprietăților chimice s-a recurs la procedura care evaluează descărcarea ionilor din benzi într-un recipient cu apă deionizată. Obiectivul acestei evaluări este de a măsura conductivitatea apei deionizate, în care s-au imersat benzile. Această măsurare a conductivității oferă indicii asupra cantității de ioni eliberați în soluție, ceea ce poate reflecta stabilitatea chimică a materialului. Testul a fost efectuat pe două perioade de timp: 24 ore și 168 ore la 80 °C. Probele au fost scufundate într-un recipient de sticlă borosilicată cu capac din polipropilenă, în care se afla apă deionizată. Măsurătorile au fost efectuate folosind un tester de conductivitate portabil. Pe măsură ce ionii se scurg în apă, conductivitatea crește iar acest lucru poate duce la degradarea materialului. Conductivitatea a fost măsurată atât la începutul testului cât și la sfârșitul testului.

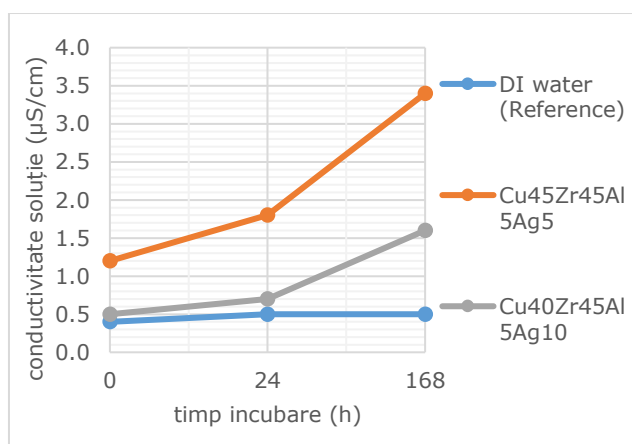


Fig. 18: Evaluarea la coroziune a benzilor

Probele de  $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$  au avut o degradare vizibilă după 24 de ore, dar după 168 de ore proba aproape s-a dezintegrat. Absența defectelor vizibile în proba  $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$  poate fi atribuită rezistenței îmbunătățite la coroziune și integrității structurale a aliajului.

## Capitolul 5 Aplicații ale aliajelor amorfe pe bază de Cu-Zr-Al(-Ag)

### Aplicații în fabricarea compozitelor

S-au efectuat studii pe compozite care au o matrice de rășină acrilică și de silicon, iar ranforsantul au fost benzile metalice amorfe elaborate.

A fost realizată o matriță folosind tehnologia de imprimare 3D (conform standardului DIN ISO 527-4) pentru a ține într-o poziție fixă benzile amorfe și peste care s-a turnat matricea polimerică. Acest lucru a permis o desprindere sigură din matriță și a împiedicat interacțiunea la nivel chimic între matriță și rășină.



Fig. 19: Probă de tracțiune a unui compozit ranforsat cu benzi amorfe

Rășina acrilică a fost selectată datorită proprietăților bune de: rezistență la tracțiune și a modului de elasticitate. Pentru a evalua eficacitatea acestei armături, au fost produse compozite care au fost armate cu două sau trei benzi (cu compoziția chimică  $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$  și  $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$ ). În plus, a fost produsă o probă de referință de rășină acrilică fără armătură. S-au obținut rezultate pozitive comparativ cu compozite armate cu 2 benzi. Dar la o analiză mai atentă s-au observat bule de aer în jurul benzilor iar în unele cazuri din lipsă de aderență, armătura a alunecat din matrice în momentul ruperii la tracțiune. De aceea, compozitele au fost introduse într-o cameră de vid pentru a elimina potențiale defecte. Astfel, s-a obținut curba de tracțiune (figura 20) pentru compozite ranforsate 3 benzi. Se observă un comportament la tracțiune mai bun față de referință. Acest rezultat confirmă faptul că benzile au caracter ranforsant, oferind valori mai ridicate față de referință.

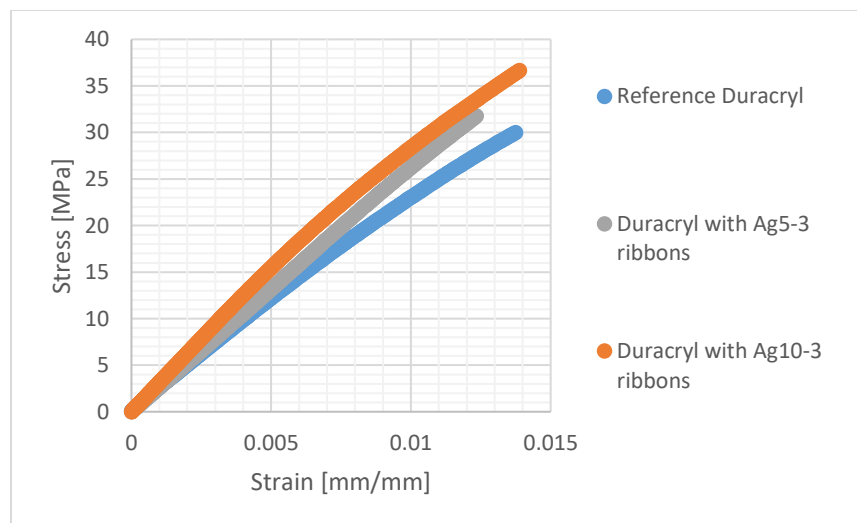


Fig. 20: Curba de tracțiune pentru compozite ranforsate cu 3 benzi



Testele de tracțiune au fost efectuate și pe compozite care au o matrice de silicon. Ca ranforsant au fost utilizate benzi amorse introduse sub formă împletită după cum se poate vedea în figura 21, dar și bandă simplă dispusă de-a lungul probei. Scopul acestor teste a fost de a determina dacă adăugarea de benzi, independent de compoziția lor, ar putea îmbunătăți proprietățile mecanice ale compozitului.



Fig. 21: Benzi împletite folosite ca armătură în matricea de silicon

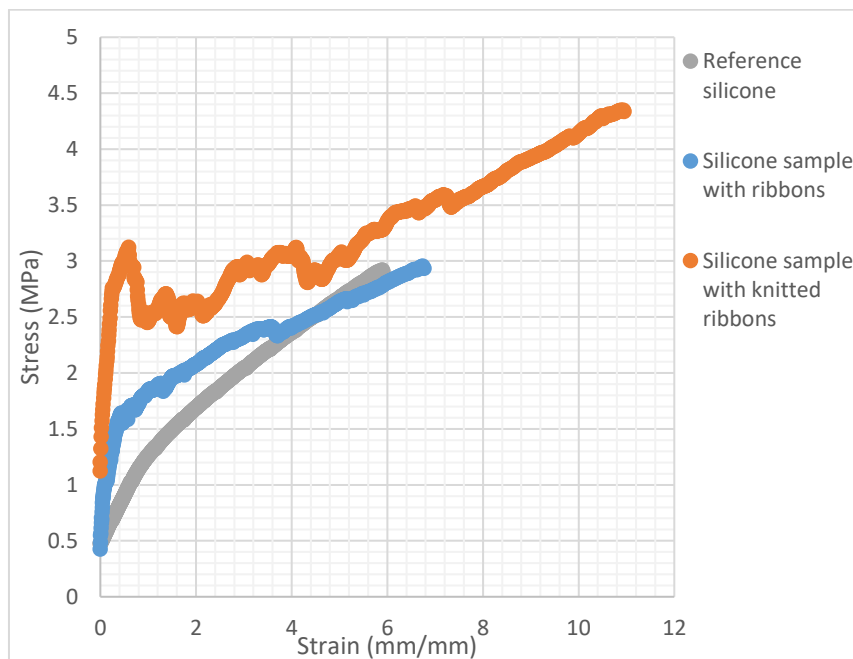


Fig. 22: Curba de tracțiune compozite cu matrice de silicon ranforsată cu benzi

În cazul compozitelor cu matricea polimerică din rășina acrilică s-a observat o creștere a modului de elasticitate. Efectul armării cu 3 benzi și îmbunătățirea procesului de elaborare a compozitelor în camera de vid a dus la valori mai ridicate ale tensiunii mecanice cât și a alungirii relative. Compozitele cu matrice de silicon, armate cu benzi împletite, prezintă o rezistență mecanică la rupere mai bună (figura 22), indicând o îmbunătățire a proprietăților mecanice.

### **Aplicații și utilizări ale benzilor ca îmbinări sudate sau încorporate în structuri funcționale**

#### **Îmbinarea benzilor amorse elaborate prin sudare**

Pentru a debloca întregul potențial al materialelor amorse în aplicațiile de inginerie, nevoia de tehnologii inovatoare de îmbinare a acestora a devenit din ce în ce mai evidentă. De aceea în acest subcapitol s-a realizat un studiu comparativ al diferitelor metode de sudare a benzilor pentru a vedea care metoda oferă cele mai bune rezultate în condițiile conservării structurii amorse.

Tehnicile de sudare asupra cărora s-au realizat studiile experimentale au fost :

- Sudare cu fascicul de electroni (EBW)
- Brazarea electrică prin presiune în puncte (ERSB)
- Sudură în puncte prin rezistență electrică (RSW)
- Sudură cu ultrasunete (UW)
- Sudură în puncte (SW)

Echipamentele de sudură cu ultrasunete și sudură în puncte au fost furnizate de Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale (ISIM), respectiv departamentul de Ingineria Materialelor și a Fabricației.

Sudura cu ultrasunete a oferit rezultate promițătoare pentru a îmbina aliaje metalice amorse. S-au făcut încercări pentru a ajunge la parametrii optimi care au oferit rezultate satisfăcătoare (presiune sonotrodei asupra probelor, timpul de sudură). Cu ajutorul microscopului electronic s-a confirmat reușita îmbinării benzilor (figura 23), iar difractometria cu raze X arată că structura amorfă s-a păstrat în zona sudurii (figura 24).

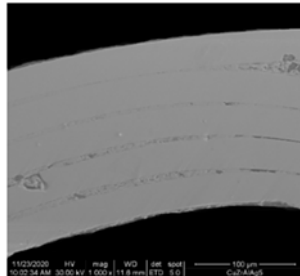


Fig. 23: Sudura cu ultrasunete asupra benzilor

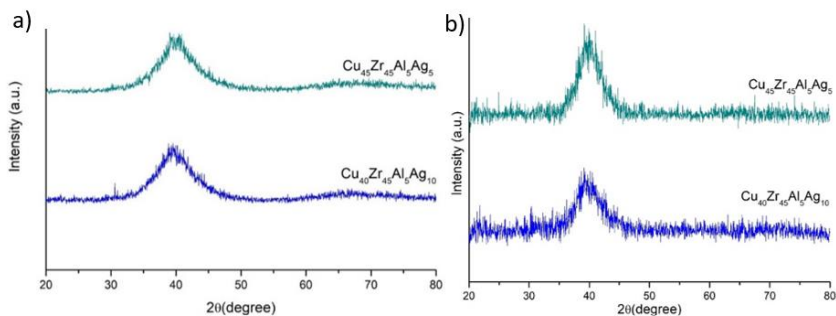


Fig. 24: Difractometrie cu raze X înainte de sudură (stânga), după sudură (dreapta)

Investigarea suprafețelor benzilor supuse la sudură în puncte, utilizând microscopul electronic prin baleiaj arată că acestea s-au sudat (figura 25) iar difractometria cu raze X în zona sudurii arata ca structura amorfă s-a păstrat (figura 26).

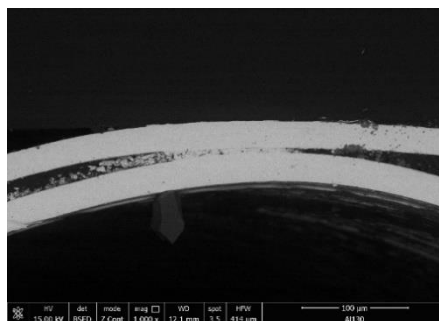


Fig. 25: Zonă îmbinată a benzilor prin sudură în puncte

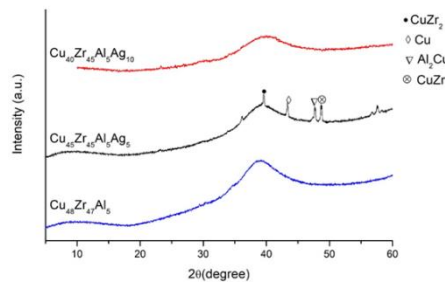


Fig. 26: Difractometrie cu raze X în zona îmbinată a benzilor

Sudura cu ultrasunete nu a afectat structural benzile iar calorimetria diferențială corespunde unei stări structurale amorse. Sudarea în puncte este o metodă promițătoare pentru îmbinarea benzilor: EDX confirmă păstrarea compoziției chimice și XRD arată păstrarea structurii amorse. Microscopia electronică oferă cea mai bună metodă de evaluare a zonei îmbinate, deoarece la nivel macroscopic acestea pot da impresia unei îmbinări reușite. Ambele metode UW și RSW au avut un impact termic minim asupra benzilor, așa cum este indicat de profilele temperatură DSC.

### Aplicații ale benzilor metalice amorse Cu-Zr-Al-Ag ca structuri nanoporoase

S-a urmărit utilizarea benzilor metalice amorse în aplicații ca structuri nanoporoase. Obținerea unor straturi nanoporoase se poate face prin mai multe procedee. În cazul de față benzile au fost supuse procesului de dealiere. Prin dealierea în acid fluorhidric (HF) anumite elemente din compoziția chimică se dizolvă, iar acest lucru duce la crearea unor structuri nanoporoase. În termeni practici, benzile nanoporoase sintetizate prin dealiere pot prezenta un spectru larg de proprietăți care le face aplicabile într-o serie de aplicații. O astfel de aplicație se referă la studiul aderenței picăturilor de apă la suprafața benzilor.

Benzile au fost dealiate în HF de diferite concentrații molare: 0.5M, 0.4M, 0.3M, 0.2M, 0.1M, 0.05M și 0.01M iar timpul de imersare a variat între 2, 5, 10 și 20 de min, urmând ca un capăt să fie fixat pe un suport. Imaginile SEM și analiza EDX demonstrează dizolvarea selectivă a elementelor de aliere, în special Al și Zr, ducând la formarea porilor.

Aplicația a urmărit a demonstra ca această structură nanoporoasă susține o picătură de apă depusă pe suprafața inferioară a benzii împotriva forței gravitaționale.

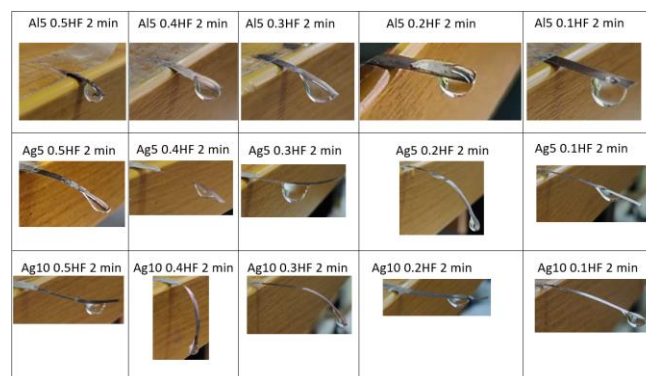


Fig. 27: Exemplu de picătură aplicată pe benzi

Picătura a fost monitorizată pentru a vedea unde pe suprafața benzii aderă, cât timp aderă și dacă după aplicarea de mici șocuri, aderă în continuare pe bandă.

Testarea de evaluare a adeziunii apei arată că o creștere a concentrației de HF și a duratei duce la creșterea aderenței picături și îndoirea benzilor.

Prin optimizarea condițiilor de dealiere, structurile nanoporoase ar putea fi utilizate în diverse industrii în scopul de protecție a suprafețelor, auto-curățare și îmbunătățire a aderenței.

Tot în acest subcapitol, s-a investigat dacă benzile dealiate în HF oferă o posibilă soluție de separare a apei dintr-un amestec de ulei și apă. S-au utilizat 2 tipuri de uleiuri: casnic și din industria auto, și s-au utilizat benzi dealiate în HF de 0.5M. Deoarece dealierea benzilor în HF creează o structură poroasă, acestea au fost folosite ca metodă de filtrare pentru cele două medii. Pentru evaluare eficienței de filtrare s-a folosit spectroscopie UV-VIS. S-a măsurat spectrul de absorbție al apei filtrate; acesta a fost comparat cu spectrul al unei mostre de referință (apă care nu a trecut prin procesul de filtrare).

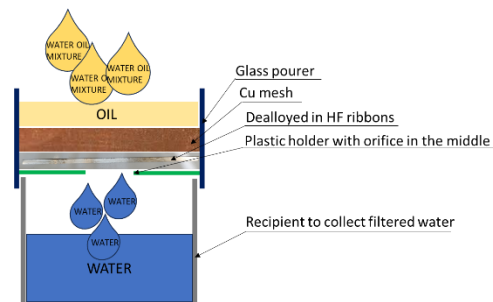


Fig. 28: Reprezentare schematică a metodei de separare a apei dintr-un amestec apă-ulei utilizând benzi dealiate

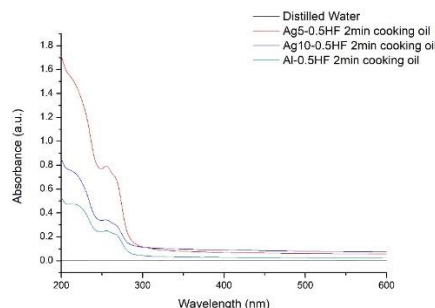


Fig. 29: Spectroscopie UV-VIS

S-a arătat că aliajul Cu-Zr-Al-Ag cu 10% Ag a prezentat în mod constant cele mai scăzute vârfuri de absorbție (conform investigațiilor UV-VIS), indicând performanțe superioare de filtrare în special pentru uleiurile de automobile.

## Capitolul 6 Concluzii, direcții viitoare

### Concluzii

În acest ultim capitol sunt prezentate concluziile generale, contribuțiile personale și posibile direcții următoare.

Cercetările din cadrul acestei teze au avut ca punct de plecare obținerea de aliaje metalice cu structură amorfă din elemente de puritate tehnică medie, în atmosferă necontrolată, sub formă de benzi și bare, urmărindu-se apoi caracterizarea lor structurală, determinarea proprietăților mecanice, chimice și unele aplicații posibile.

În baza rezultatelor obținute se poate ajunge la următoarele concluzii:

- Viteza de răcire, viteza rolei și presiunea de ejectare a topiturii în timpul

procesului de elaborarea a benzilor, alături de compoziția chimică, au un impact direct asupra structurii și calității

- Alierea suplimentară cu Ag (cu 10%) a aliajelor pe baza de Cu-Zr-Al a căror elemente chimice componente au o puritate tehnică medie este o condiție necesară pentru favorizarea obținerii structurii amorfe
- Analiza difractometriei cu raze X a confirmat natura amorfă a benzilor și barelor pentru aliajul  $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$
- Rezultatele testelor de tracțiune ale benzilor au fost influențate de neregularitățile suprafeței, care au acționat ca locuri de inițiere pentru fisuri (amorse de rupere), conducând la o rezistență mecanică scăzută la tracțiune
- Soluția adoptată de a acoperi benzile cu un strat foarte subțire de rășină epoxidică (Epoxy BK) a condus la „eliminarea” amorsoarelor de rupere existente și o distribuție mai uniformă a tensiunilor. Aplicând ecuațiile micro-mecanicii și relațiile Kelly-Davies pentru determinarea  $R_m$  în cazul compozitelor (în cazul de față banda este armătura, stratul de acoperire fiind matricea) au rezultat valori ridicate ale rezistenței la rupere similare cu cele existente în literatura de specialitate.
- Aliajul  $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$  a prezentat o rezistență superioară la coroziune
- Încorporarea benzilor în matricea de rășină acrilică îmbunătățește rigiditatea și rezistența mecanică a compozitului astfel format doar în condițiile unei pregătiri atente a inserției benzilor pentru a se evita scăderea aderenței bandă -matrice și a unui volum minim de fibre din sticle metalice de min 2%.
- Sudarea prin puncte (metodele UW și RSW) s-a dovedit a fi o metodă eficientă de îmbinare a benzilor pe bază de Cu-Zr, oferind îmbinări puternice, fără deteriorare termică semnificativă în zona îmbinărilor conservându-se astfel structura amorfă a benzilor
- Aliajele amorfe Cu-Zr-Al-Ag pot forma structuri nanoporoase prin procese de dealiere în HF cu aplicabilitate legată de aderență. Testele de umectare arată că atât concentrațiile cât și duratele mai mari de HF conduc la creșterea aderenței picăturilor de apă și la îndoirea benzilor. Acest lucru sugerează că modificarea suprafeței are un impact asupra umectabilității și proprietăților funcționale ale benzilor cu aplicații în scopuri de protecție a suprafețelor, auto-curățare
- O altă aplicație a benzilor ca structuri nanoporoase dezvoltată în teză se referă la capacitatea lor de filtrare. Diferențele de performanță de filtrare dintre benzile în cazul celor trei tipuri de aliaje pe bază de Cu-Zr-Al-Ag evidențiază impactul compoziției aliajului asupra eficienței de filtrare și afectează capacitatea materialului de a filtra diferite tipuri de uleiuri din apă. Benzile care conțin 10% argint au demonstrat cea mai bună eficiență la filtrarea uleiurilor aspect demonstrat prin spectroscopie UV-Vis

Se consideră ca și contribuții personale

- obținerea de aliaje metalice cu structură amorfă pe bază de Cu-Zr-Al sub formă de benzi și bare, utilizând ca materii prime elemente chimice de puritate medie, prin aliere suplimentară cu 10 % Ag
- caracterizarea structurală, din punct de vedere mecanic (tracțiune, duritate) și chimic (teste de coroziune) a benzilor și barelor (rodurilor) obținute; proprietățile obținute sunt apropiate sticlelor metalice pe bază de Cu-Zr sau Cu-Zr-Al obținute din elemente chimice de înaltă puritate
- promovarea ca și procedură inovatoare pentru fixarea benzilor și eliminarea efectului de amorsă de rupere datorată neregularităților marginilor la încercarea de

- tracțiune, care a condus la reducerea semnificativă a erorilor de măsurare
- implementarea cu rezultate remarcabile a îmbinărilor benzilor metalice amorfe prin sudarea în puncte
  - procesarea benzilor metalice amorfe pe baza de Cu-Zr-Al-Ag prin dealiere ca structuri nanoporoase pentru aplicații inovatoare: aderența apei la suprafața benzilor, filtrarea amestecurilor ulei-apă

### Direcții viitoare

Studiile teoretice și experimentale efectuate au deschis noi direcții de cercetare viitoare, dintre care se consideră mai relevante :

- Obținerea de noi familii de aliaje amorfe folosind în continuare ca materii prime elemente chimice de puritate medie prin identificarea de noi elemente de aliere sau combinații care îmbunătățesc capacitatea de formare a sticlei, stabilitatea termică și proprietățile mecanice chimice și fizice ale aliajelor.
- Explorarea integrării aliajelor metalice amorfe sub diferite forme (în procente scăzute) în realizarea de compozite hibride cu matrice polimerică sau ceramică pentru anumite aplicații specifice.
- Dezvoltarea de noi aplicații ale benzilor și rodurilor amorfe, în domenii precum cataliza proceselor de hidrogenare, oxidare etc. ca structuri nanoporoase cu o porozitatea fină, controlată create prin dealiere.

### Bibliografie selectivă:

1. Li, L., et al., *Recent Advances of Amorphous Nanomaterials: Synthesis and Applications*. Chinese Journal of Chemistry. **n/a**(n/a).
2. Guo, T., et al., *Amorphous materials emerging as prospective electrodes for electrochemical energy storage and conversion*. Chem, 2023. **9**(5): p. 1080-1093.
3. Cao, X. and M. Sun, *Molecular dynamics simulation of minor Zr addition on short and medium-range orders of Cu-Zr metallic glass*. J Mol Model, 2022. **28**(10): p. 324.
4. Kbirou, M., et al., *Structural Correlation of the Glass-Forming Ability in a Cu–Zr-Based Metallic Glass: A Molecular Dynamics Study*. physica status solidi (b), 2024. **261**(8): p. 2400100.
5. Prabhu, Y., et al., *Crystallization kinetics and nanoindentation studies of Cu<sub>46</sub>Zr<sub>40</sub>Ti<sub>8.5</sub>Al<sub>5.5</sub> glassy alloy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2024. **625**: p. 122753.
6. Wang, Q., et al., *Composition optimization of the Cu-based Cu–Zr–Al alloys*. Intermetallics, 2004. **12**(10-11): p. 1229-1232.
7. Jiang, S.-S., et al., *A CuZr-based bulk metallic glass composite with excellent mechanical properties by optimizing microstructure*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018. **483**: p. 94-98.
8. Gammer, C., et al., *Influence of the Ag concentration on the medium-range order in a CuZrAlAg bulk metallic glass*. Sci Rep, 2017. **7**: p. 44903.
9. Li, B., et al., *Effects of Ag substitution for Fe on glass-forming ability, crystallization kinetics, and mechanical properties of Ni-free Zr–Cu–Al–Fe bulk metallic glasses*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **827**: p. 154385.
10. Bokas, G.B., et al., *Microalloying effects in ternary Cu-Zr-X (X = Be, Mg, Al, Si, P, Nb, Ag) icosahedral clusters and super-clusters from Density Functional Theory computations*. Polyhedron, 2017. **133**: p. 1-7.
11. Louzguine-Luzgin, D.V., et al., *Glass-forming ability and differences in the crystallization behavior of ribbons and rods of Cu<sub>36</sub>Zr<sub>48</sub>Al<sub>8</sub>Ag<sub>8</sub> bulk glass-forming alloy*. Journal of

- Materials Research, 2011. **24**(5): p. 1886-1895.
12. Dan, Z., et al., *Fabrication of nanoporous copper by dealloying of amorphous Ti–Cu–Ag alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **586**: p. S134-S138.
  13. Zhou, Y., et al., *Fabrication of Superhydrophobic Porous Brass by Chemical Dealloying for Efficient Emulsion Separation*. Molecules, 2023. **28**(18): p. 6509.
  14. Zhang, T., K. Kurosaka, and A. Inoue, *Thermal and Mechanical Properties of Cu-Based Cu-Zr-Ti Bulk Glassy Alloys*. Materials Transactions - MATER TRANS, 2001. **42**: p. 2042-2045.
  15. Inoue, A. and W. Zhang, *Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk glassy alloys*. Materials Transactions, 2002. **43**(11): p. 2921-2925.
  16. Greer, A.L. and E. Ma, *Bulk Metallic Glasses: At the Cutting Edge of Metals Research*. MRS Bulletin, 2011. **32**(8): p. 611-619.
  17. Angell, C.A., *Spectroscopy simulation and scattering, and the medium range order problem in glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1985. **73**(1): p. 1-17.
  18. Wang, W.-H., et al., *Elastic constants and their pressure dependence of Zr<sub>41</sub>Ti<sub>14</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>9</sub>Be<sub>22.5</sub>C1 bulk metallic glass*. Applied Physics Letters, 1999. **74**(13): p. 1803-1805.
  19. Chen, H.S., *Glassy metals*. Reports on Progress in Physics, 1980. **43**(4): p. 353.
  20. Kaban, I., et al., *Atomic structure and formation of CuZrAl bulk metallic glasses and composites*. Acta Materialia, 2015. **100**: p. 369-376.
  21. Cosmin Codrean, V.-A.S., *Metale amorfe si Nanocristaline*. 2007: Editura Politehnica.
  22. Jones, R.M., *Mechanics Of Composite Materials*. 2nd Edition ed, ed. C. Press. 2018: Boca Raton.
  23. Zhang, P., S.X. Li, and Z.F. Zhang, *General relationship between strength and hardness*. Materials Science and Engineering: A, 2011. **529**: p. 62-73.