

TITLUL TEZEI

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnica Timișoara

în domeniul de doctorat Ingineria Materialelor

autor ing. Sebastian AMBRUȘ

conducător științific Prof.univ.dr.ing. Viorel-Aurel ȘERBAN

luna Iulie anul 2025

Capitolul 1 Introducere

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 să 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 croșetele 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 îmbunătățirii 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 procedeele de elaborare reprezintă în continuare un 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-și la variate modalități de fabricare care aparțin conceptului de fabricare aditivă hibridă (Hybrid Additive Manufacturing).

Fabricare 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-Ni-Sn-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 amorfă (GFA - Glass Forming Ability).

Astfel, sticlele metalice pe bază de Cu-Sn-Ni-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 mecanică, rezistență la coroziune și uzare ridicate etc.), ele se pot folosi cu succes pe scară largă în industria aerospațială, industria electronică și mecanică.

Capitolul 2 Stadiul actual

Aliajele metalice amorfă

Structurile dezordonate, în special cele amorfă, 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 microelectronicii, senzorială 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 amorfă, 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 amorfă, acum mai bine de 60 de ani, interesul pentru astfel de materiale a crescut simțitor, chiar dacă dimensiunile geometrice obținute, limitate de conservarea structurii amorfă, au reprezentat un impediment.[1], [2], [3], [4]

În ultimii ani, prin dezvoltarea unor noi tehnologii, un număr mare de aliaje metalice pe bază de Zr, Mg, La, Ti, Fe, Cu și Ni au putut fi realizate sub formă de bare amorfă cu dimensiuni cuprinse între câțiva milimetri și câțiva centimetri.[2], [5]

Aliajele metalice amorfă 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]

Capacitatea de amorfizare

Una dintre cele mai mari provocări în obținerea aliajelor amorfă 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]. Această capacitate este esențială pentru dezvoltarea de materiale metalice cu proprietăți funcționale îmbunătățite, iar o înțelegere aprofundată a mecanismelor implicate în formarea structurii amorfă 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 nuclearea 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 (R_c), fie prin dimensiunea maximă a probei amorfă obținute (D_{max}). 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 amorfă. 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 amorse 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 structurilor amorse.

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 amorse 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 amorse la scară macro- și microscopică. [10], [11].

Pe baza temperaturilor caracteristice și a altor proprietăți fizice ale aliajelor amorse, au fost propuși o serie de parametri suplimentari pentru evaluarea capacității de amorfizare. Un exemplu notabil este temperatura redusă de tranziție vitroasă, T_{rg} (definită ca raportul dintre temperatura de tranziție vitroasă, T_g , și temperatura de topire, T_l , introdusă de Turnbull. Cu toate acestea, este important de subliniat că acest parametru a fost inițial conceput pentru sisteme monoatomice, ceea ce îi reduce relevanța în cazul aliajelor multicomponent. Într-o abordare ulterioară, cercetările realizate de Lu au evidențiat că raportul invers, T_l/T_g , 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 amorse masive. Aceste patru reguli – ce includ existența a cel puțin trei componente, diferențe semnificative între razele atomice ale elementelor constitutive, entalpia de amestec negativă și o structură complexă a rețelei atomice – contribuie la identificarea compozițiilor cu un potențial ridicat de formare a fazei amorse. Aplicarea acestor criterii oferă un cadru util pentru proiectarea și selecția aliajelor cu o bună capacitate de formare a sticlei metalice: [14]

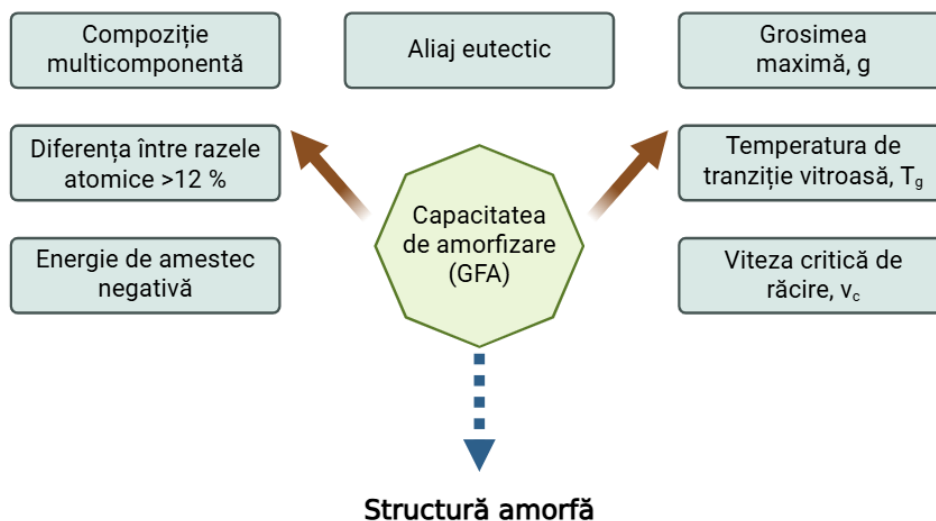


Figura 1 Parametrii care influențează capacitatea de amorfizare

Metode și procedee de obținere

Schema unui itinerar tehnologic pentru obținerea produselor cu structură amorfă este ilustrată în figura următoare:

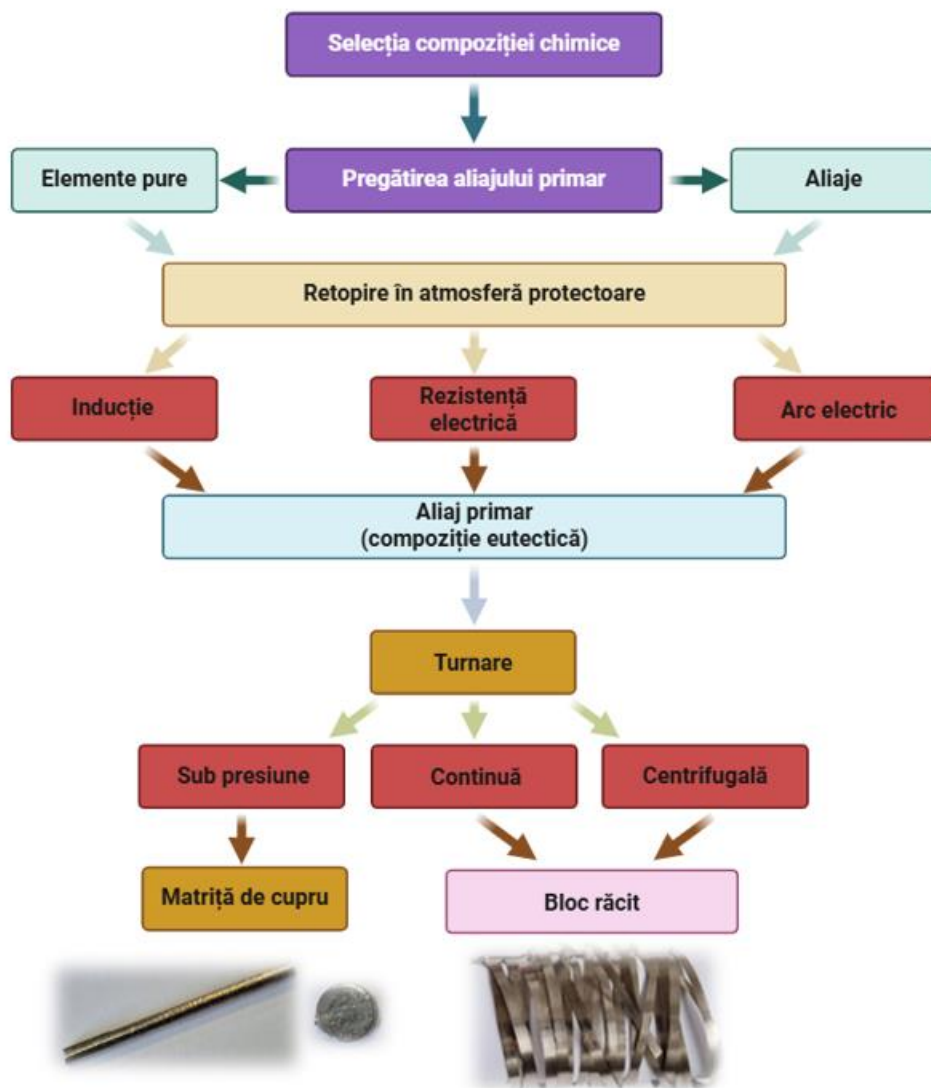


Figura 2 Reprezentare schematică a itinerarului tehnologic de elaborare a produselor din aliaje amorse, cu evidențierea principalelor procedee de topire și turnare

Aliajele metalice amorse 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 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.

Metode continue pentru obținerea aliajelor metalice amorse sub formă de benzi

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 (aproximativ 10^6 K/s) 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 amorse 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, unde se solidifică instantaneu.

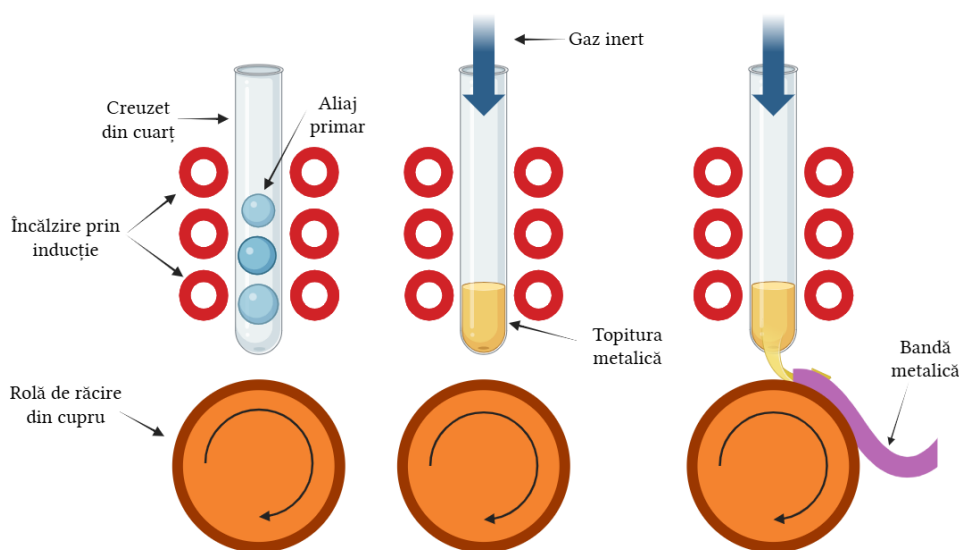


Figura 3 Demonstrație grafică a etapelor parcurse în cadrul procedurii Melt Spinning[15]

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 forma, uniformitatea, dimensiunea grăunților 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 alăturată, jetul de topitură este forțat să treacă între două role aflate în rotație. La contactul cu suprafețele reci ale rolor, topitura este răcită rapid, ceea ce conduce la formarea unei benzi cu grosime uniformă.

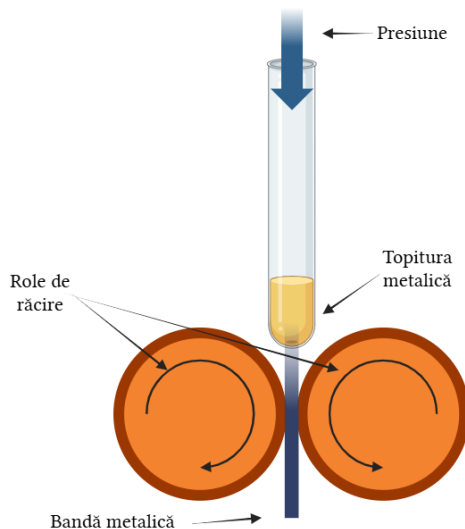


Figura 4 Schema de principiu a metodei de solidificare între două role

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 procedeelelor continue de răcire rapidă (figura X). 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 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.

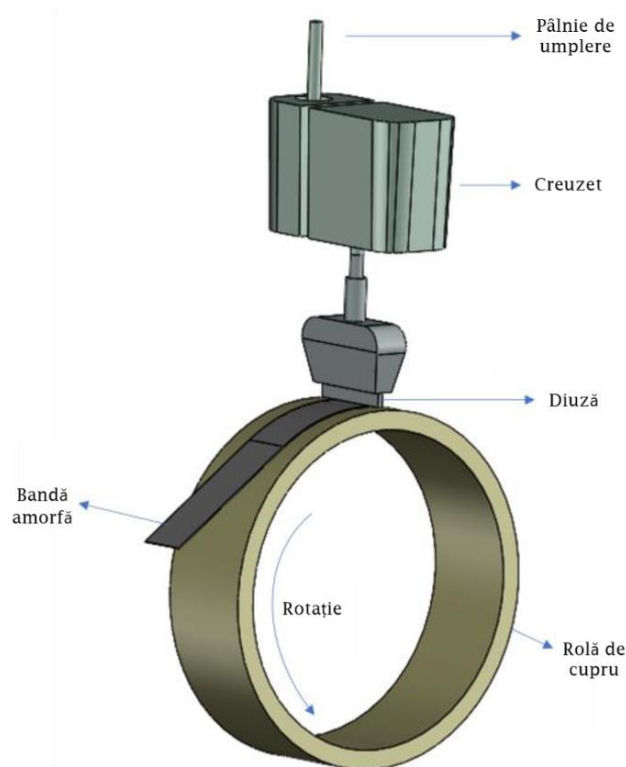


Figura 5 Schema de principiu a metodei planar flow casting[16]

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 amorse cu lățimi mari (între 20 și 100 mm), în condiții de randament ridicat și stabilitate.

Proprietățile aliajelor metalice amorse

Aliajele metalice amorse 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 amorse masive au găsit aplicabilitate într-un spectru larg de domenii industriale și tehnologice.

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 silica 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 silica 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.

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, silica 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. [17], [18], [19]

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 unui sau mai multor elemente mai puțin nobile dintr-un aliaj prin mecanismul de coroziune. Din acest motiv, procesul de dealiere 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 [20], [21], [22], [23], [24], [25]. Pentru a asigura formarea unei structuri poroase continue, cantitatea elementului/elementelor nobile ar trebui să fie cuprinsă între 20–45 at% [26], [27]. 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 [28].

Principalele avantaje ale precursorilor amorfii în comparație cu sistemele de aliaje cristaline includ faptul că posedă compoziție omogenă și fază monolitică [29], au fost produse mii de sticle metalice, care asigură precursori multipli de dealiere [9] și, de asemenea, majoritatea aliajelor amorse conțin mai mult de trei metale diferite în compoziția lor, ceea ce permite formarea aliajelor nanoporoase cu elemente multiple [30]. În timpul procesului de dealiere a aliajelor amorse, 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 dealiere 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 amorfii, în literatura de specialitate sunt prezentate diverse detalii, inclusiv coeficienții de difuzie ai elementelor care formează așa numitele structurile ligamentare [31], [32].

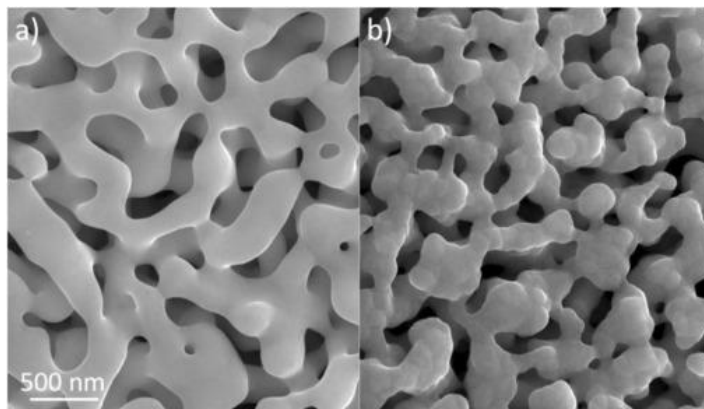


Figura 6 Imagine de aproape a ligamentelor și porilor obținută prin dealierea a) aliajului cristalin $\text{Au}_{31}\text{Cu}_{41}\text{Zn}_{12.8}\text{Mn}_{15.2}$ și b) aliajului amorf $\text{Au}_{40}\text{Cu}_{28}\text{Ag}_7\text{Pd}_5\text{Si}_{20}$ [33]

Deși majoritatea studiilor arată că datorită dizolvării selective a aliajelor amorse structura poroasă rezultată este nanocristalină, există și suficiente exemple în literatura de specialitate care relevă conservarea structurii amorse după procesul de dealiere a sticlelor metalice obținute [34], [35].

Fabricarea aditivă hibridă

Inițial, Rajurkar et al. (1999) au definit "prelucrarea hibridă" ca o combinație de două sau mai multe procese de îndepărtare a materialului [36]. Cu toate acestea, această definiție a fost criticată pentru că este prea vagă, deoarece multe metode de fabricație conventională 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 ale proceselor individuale atunci când sunt efectuate separat [37]. 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" [38]. 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 [39]. Acest lucru indică faptul că conceptul de hibridizare câștigă 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 [40]. 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 contribuit la discurs oferind 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 [41]. 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 [42]. 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). 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 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. Discursul 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 [43].

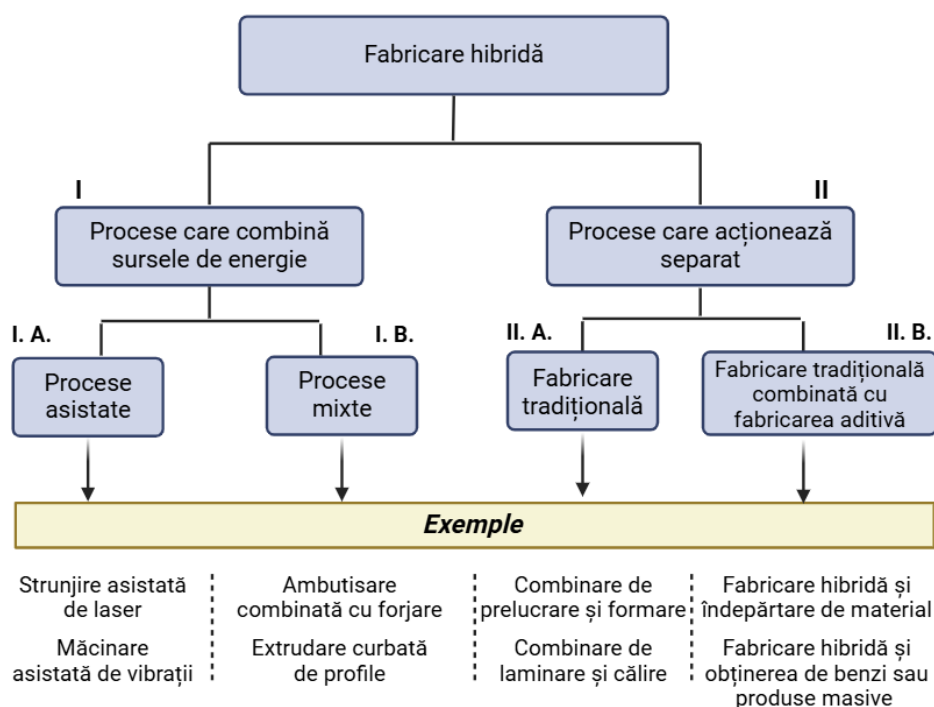


Figura 7 Clasificarea proceselor de fabricație aditivă a metalelor (MAM) cu aplicare pe scară largă în construcția de piese metalice tridimensionale

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 combinație se dorește depășirea limitărilor individuale și obținerea avantajelor intrinseci [44], [45].

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 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 [46], [47].

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 utilizează 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 [45], [48], [49].

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.

Capitolul 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 aliere 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 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.

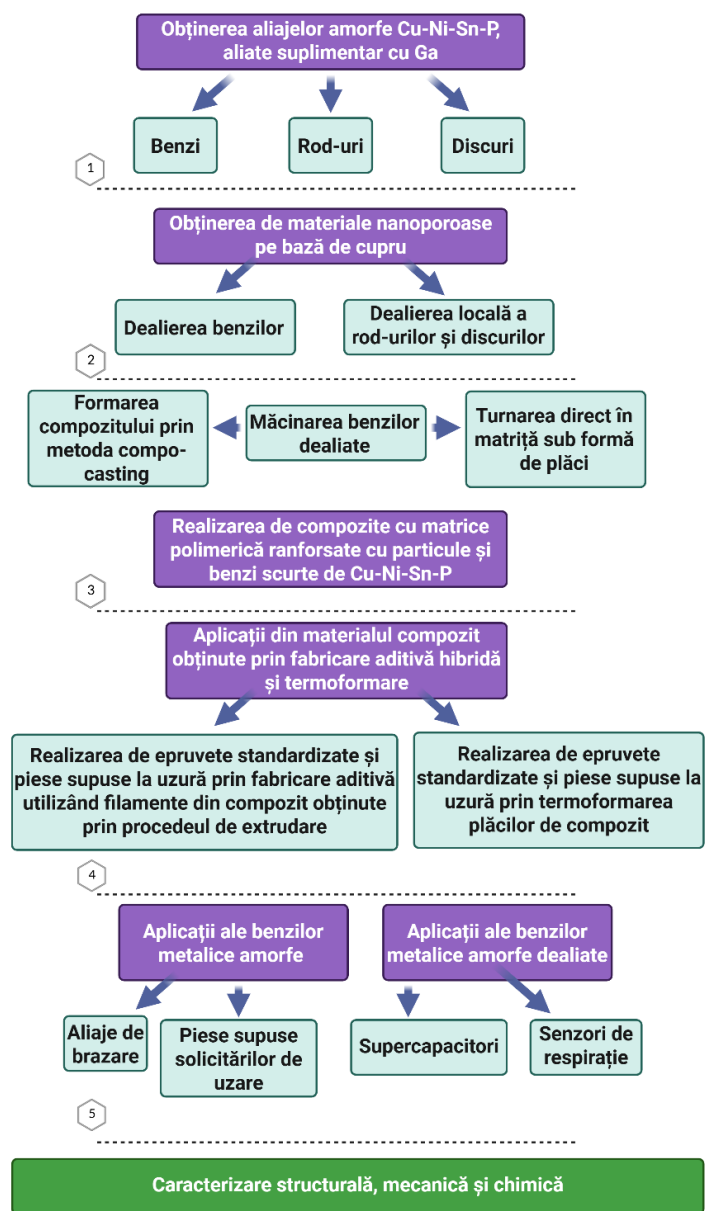


Figura 8 Programul experimental

Capitolul 4 Echipamente și metodologia pentru experimente și testare

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.

Echipamente și aparatură pentru caracterizarea structural 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).

Capitolul 5 Experimentări și rezultate

Alegerea domeniului compozițional

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 înclusiv în robotică, industria electronică, aerospațială.

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

S-au obținut astfel inclusiv în cadrul laboratorului nostru [50] sticle metalice Cu-Ni-Sn-P cu proprietăți mecanice îmbunătățite 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 întrebuintat în obținerea structurilor amorfe datorită caracteristicii sale de a crește 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.

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: **Cu₇₅Ni₆Sn₅P_{14-x}Ga_x**. S-au pregătit 3 variante de aliaje.

Tabel Variantele de aliaje

Nr	x	Aliaj
1	0	$\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{14}$
2	4	$\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$
3	6	$\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_8\text{Ga}_6$

Obținerea aliajelor metalice amorfe

Elaborarea sub forme de benzi, roduri, discuri

Elaborarea aliajului primar

Prima etapă în procesul de fabricație constă din obținerea 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 alumina și supuse unui proces de topire și retopire de cinci ori, pentru a asigura o omogenizare cât mai bună a aliajului.



Figura 9 Topirea materiilor prime

Turnarea aliajului primar s-a efectuat într-o matriță metalică, rezultând bare cu diametrul de $\phi 10$ mm.



Figura 10 Forma de turnare a aliajului primar și aliajul primar solidificat

Obținerea 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 [51], [52], [53], s-au determinat ca optimi următorii parametri:

- temperatura topiturii: 800 °C;
- turația rolei de răcire: 4200 rot/min;
- 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: 8°.

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.



Figura 11 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 12. Matrița din cupru pentru obținerea aliajelor amorfe masive sub formă de discuri

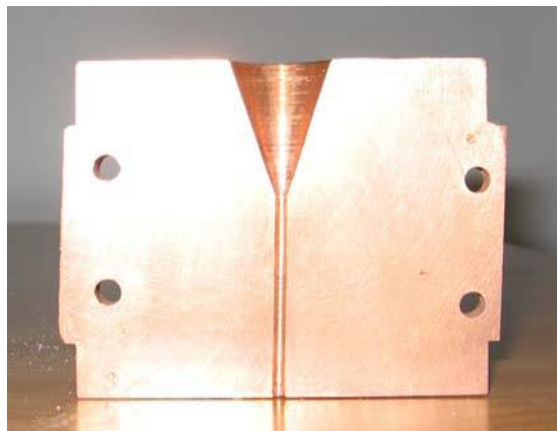


Figura 13. Matrița din cupru pentru obținerea aliajelor amorfe masive sub formă de roduri

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

Pentru încălzirea și topirea aliajului, a fost folosită aceeași 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).

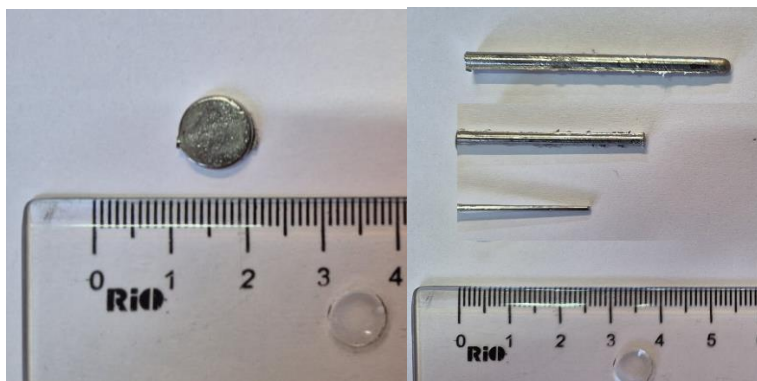


Figura 14. Imagini macroscopice ale rodurilor metalice, respectiv discului metallic

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

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 $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$ se certifică o structură amorfă. Pentru roduri de diametru de 3 mm din același aliaj și rodurile de 1 mm din aliajul $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_8\text{Ga}_6$, 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 $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$ 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 determinării stabilității termice și 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 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ sub un debit de azot purificat la un debit de $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

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.

Dealiera benzilor, rodurilor și discurilor metalice amorfе

Benzile metalice $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{16}\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$ 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.

Procesul de dealiere efectuat în soluție de H_2SO_4 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 $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{16}\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$ 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.

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 amorfе.

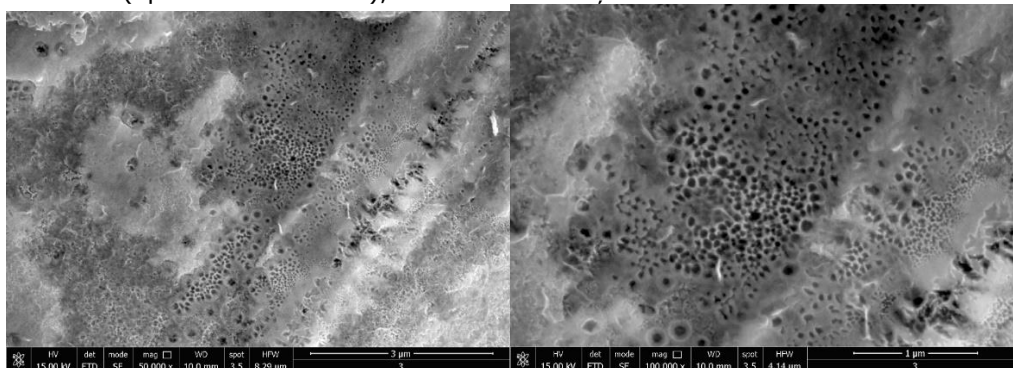


Figura 15. Imagini SEM cu structura nanoporoasă obținută în urma dealierii

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 albastruie 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.

Caracterizarea structurală a benzilor metalice măcinate

Pulberile obținute prin măcinarea benzilor dealiate $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{16}\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$ au fost investigate utilizând microscopul electronic cu baleiaj.

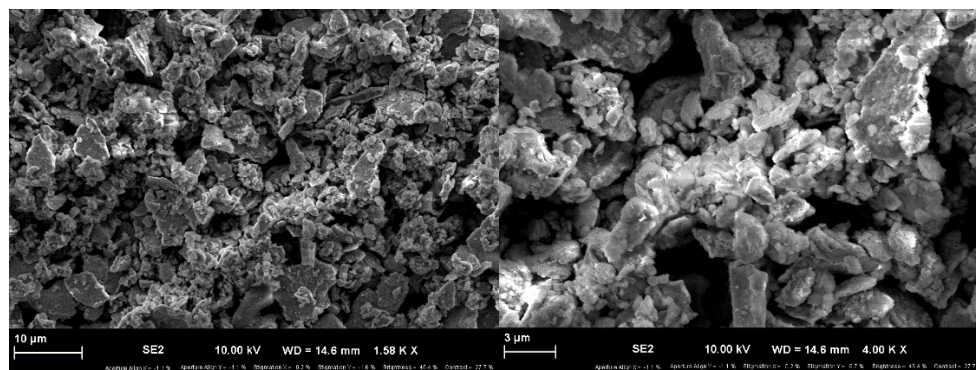


Figura 16. Imagini SEM cu morfologia pulberilor măcinate

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.

Realizarea compozitului prin metoda compo-casting

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.

Ecuția 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.

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

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

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 °C.

Calculul vâscozității folosind ecuația Washburn va fi astfel:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{r \gamma \cos \theta \cdot t}{2 L^2} \\ \eta &= \frac{(49,5 \cdot 10^{-9}) \cdot (35 \cdot 10^{-3}) \cdot (0,87) \cdot 600}{2 \cdot (1 \cdot 10^{-6})^2} \\ \eta &= \frac{(49,5)(35)(0,87)(600) \cdot 10^{-12}}{2 \cdot 10^{-12}} \\ \eta &= \frac{905.347,5 \cdot 10^{-12}}{2 \cdot 10^{-12}} \\ \eta &= 452,7 \text{ Pa} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

În urma calculului rezultă că vâscozitatea necesară este de aproximativ 450 Pa·s pentru ca PLA topit la 200 °C 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.

Obținerea filamentelor prin extrudarea materialului compozit

Materialul compozit, reprezentat de matricea polimerică de PLA și ranforsat cu 10% pulberi și benzi scurte din aliajul $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$, 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. 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.



Figura 17. Imagine macroscopică cu filamentul obținut

Realizarea pieselor prin fabricare aditivă și termoformare

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 60°. Viteza de imprimare a fost setată la $40 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Temperatura duzei utilizată în timpul procesului de imprimare a fost de 210 °C, iar temperatura patului de imprimare a fost setată la 60 °C.



Figura 18. Imagine macroscopică cu distribuția particulelor și benzilor scurte în proba printată 3D

Prin procesul de termoformare s-au realizat epruvete sub formă de discuri (fig. 5.36) 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.



Figura 19. Probe obținute prin termoformare: stânga - material compozit; dreapta - PLA

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.

Duritatea

Aliajele din familia Cu-Ni-Sn-P-(Ga) prezintă proprietăți de rezistență ridicate atât în stare cristalină, cât și amorfă. Duritățile 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, starea amorfă induce o ușoară creștere a durității.

Nanoindentarea

În cadrul programului experimental au fost efectuate încercări de nanoindentare pentru a avea o evaluare mai completă a proprietăților mecanice. Testele au fost realizate folosind un nanoindentator NHT Antonn Parr iar pentru interpretarea datelor s-a utilizat metoda Oliver & Pharr.

Încercări pe benzile amorfe $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$

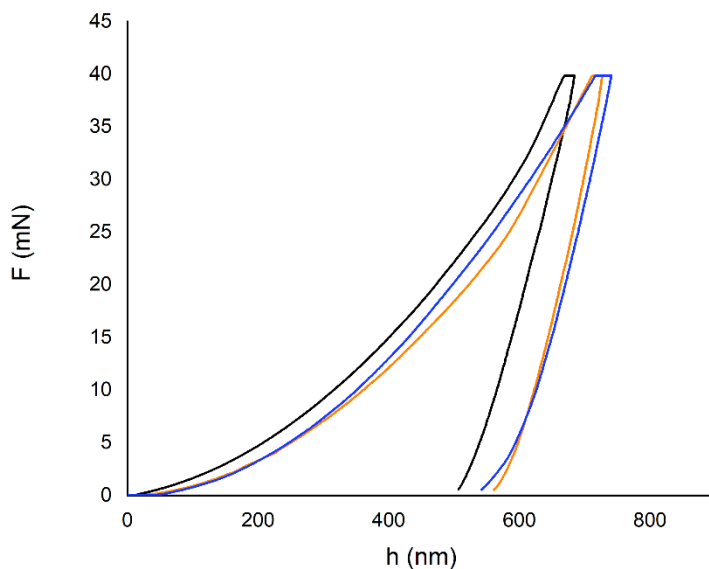


Figura 20. Curbă încărcare-descărcare pe benzile amorfe $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$

Încercările pe benzile metalice amorfe $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$ dealiate

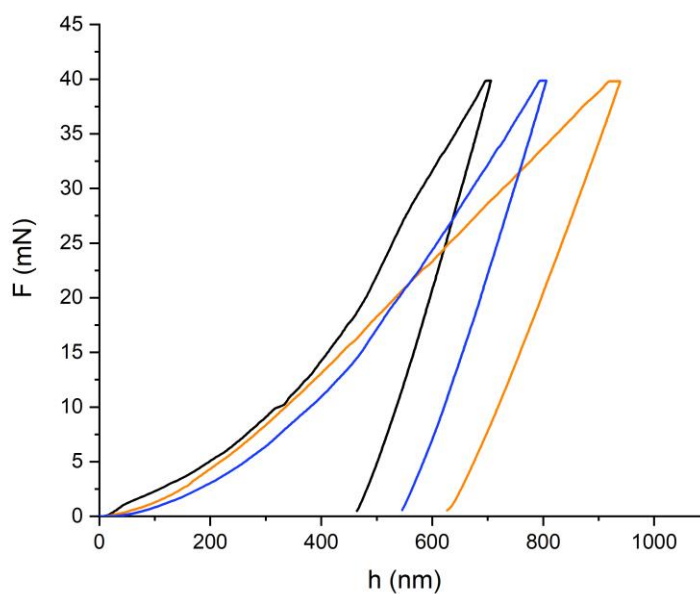


Figura 21. Curbă încărcare-descărcare bandă metalică $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$ dealiată

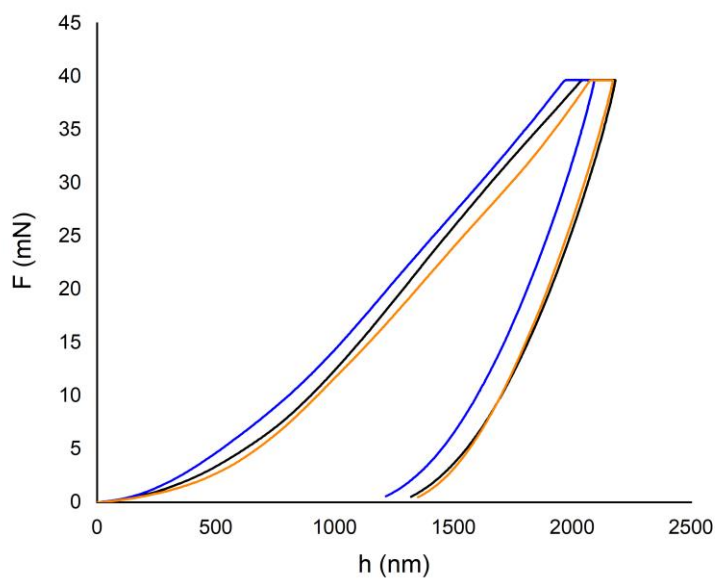


Figura 22. Curbă încărcare-descărcare probă printată 3D din material compozit

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 modului 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 modului de elasticitate și un comportament complex (combinații de deformări elastice și plastice în timpul încercării) al compozitului la sollicitările mecanice.

Încercarea de tracțiune și compresiune

Au fost efectuate teste mecanice de tracțiune cvasi-stactice 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.

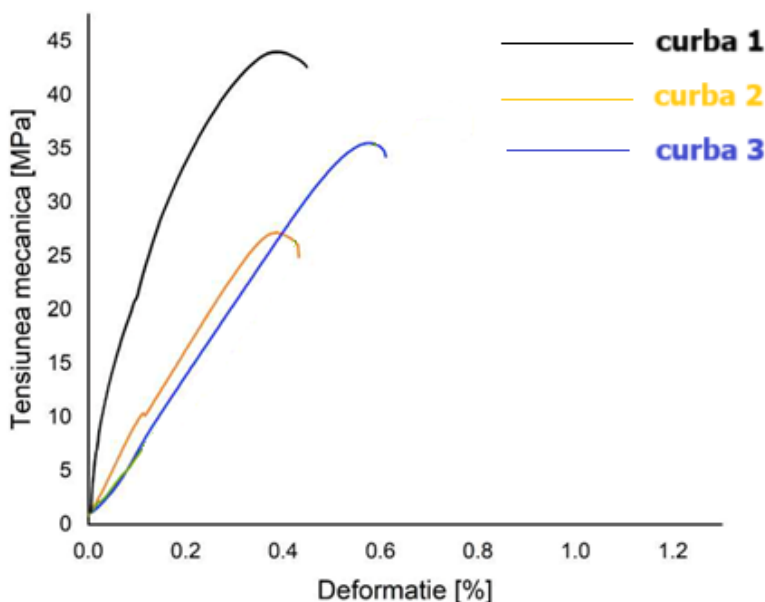


Figura 23. Curba tensiune-deformație pentru filament din material compozit

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, 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.

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 metalic amorf dealiat, cât și pe o probă din PLA pur, ambele fiind fabricate în aceleași condiții (densitate 70%, temperatură 210°C).

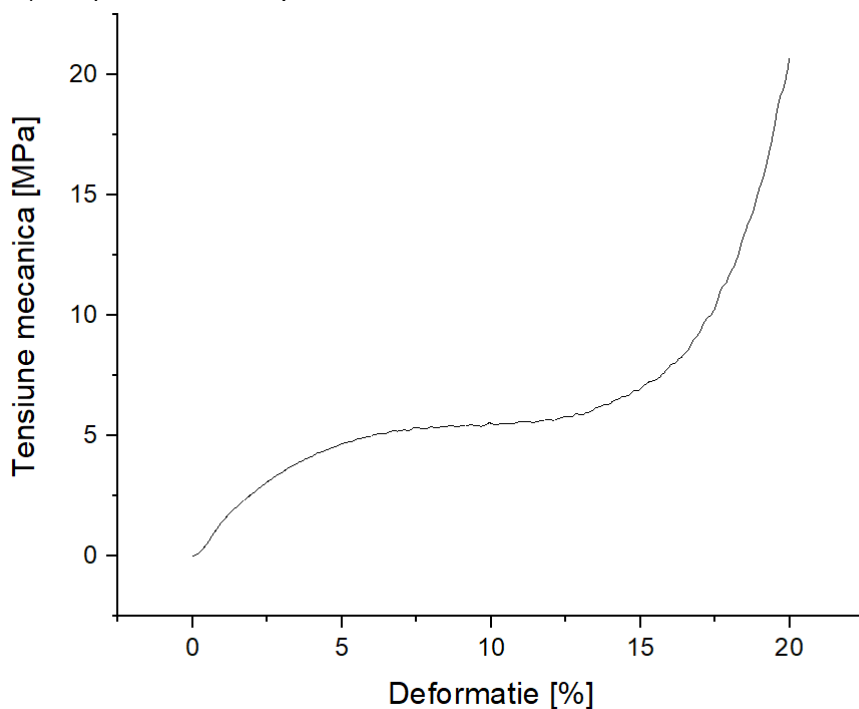


Figura 24. Curba tensiune-deformație pentru materialul compozitul printat 3D

Curba de compresiune a compozitului realizat din PLA și 10% ranforsant (fig. 5.44) 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 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.

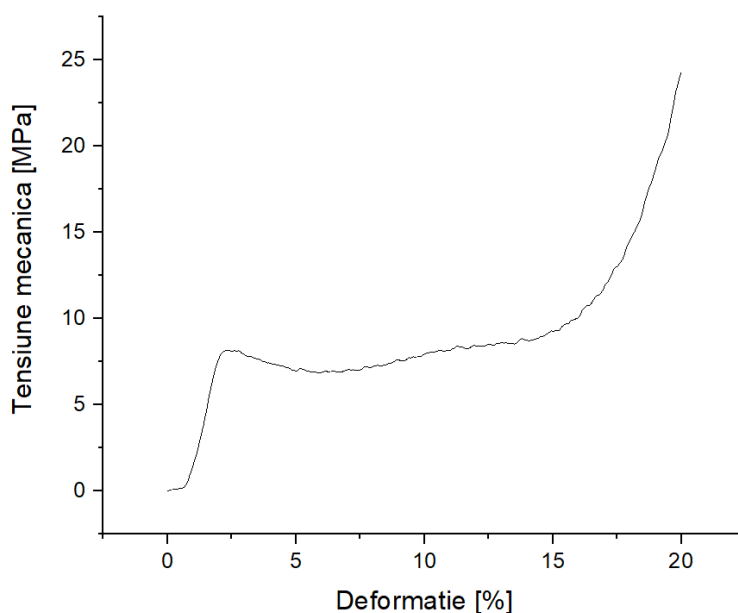


Figura 25. Curba tensiune-deformație materialul polimeric PLA

Curba de compresiune a probelor realizate din PLA pur (fig. 5.45) prezintă un comportament similar 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.

Încercarea la coroziune

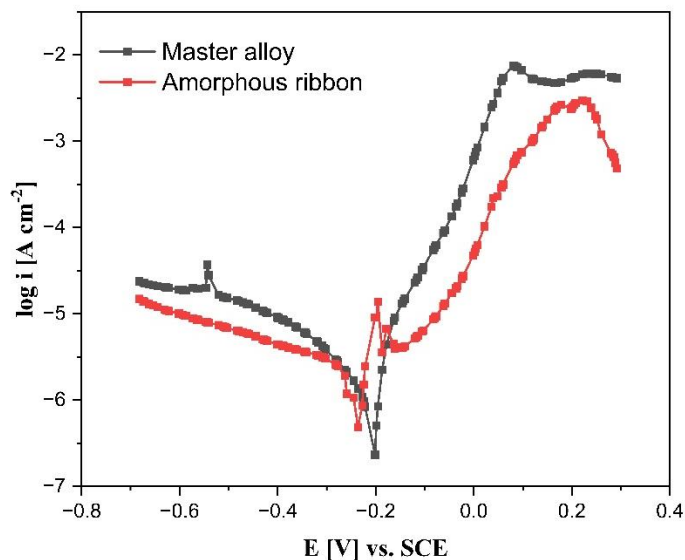


Figura 26. Analiza comportamentului electrochimic

Banda amorfă de aliaj $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$ 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.

Capitolul 6 Aplicații

Aplicații ale benzilor metalice amorse

Benzile metalice amorse cu compoziția $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_7\text{Sn}_5\text{P}_{13}$ obținute sub formă de benzi continue cu grosime de 25 μm , 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, unde s-a obținut o structură monofazică continuă, fără porozități sau incluziuni, 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.

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: CO_2 , vapori de apă, compuși organici volatili - COV-uri, sau chiar amoniac în anumite condiții patologice). Aliajele amorse dealiate, având structuri nanoporoase cu o suprafață specifică mare, ar fi ideale pentru senzorialitate 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.

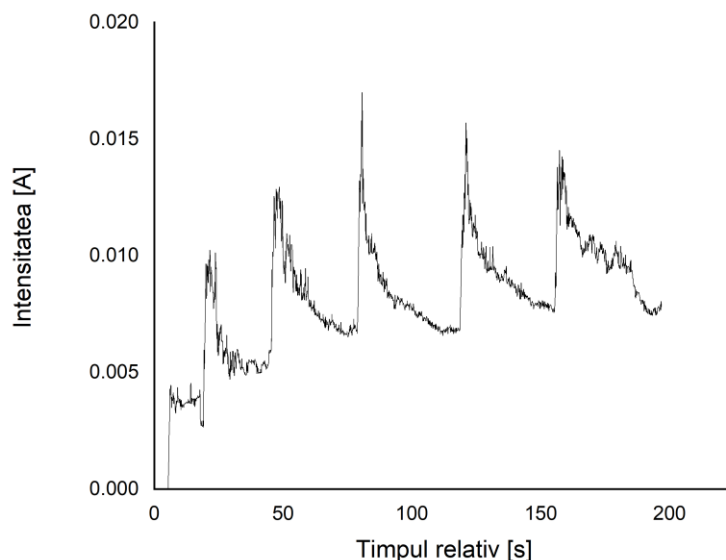


Figura 27. variația intensitate – timp pentru benzile metalice amorse din $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$ dealiate în 1M H_2SO_4

În cazul benzii dealiate în 1M H₂SO₄ 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 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.

Aplicații ale benzilor metalice dealiate ca supercapacitori

Aliajele amorfe pe bază de Cu-Ni-Sn-P-(Ga) sunt bine cunoscute pentru proprietățile lor remarcabile, care includ o bună umectare a materialelor de bază, rezistență crescută la oxidare și stabilitate dimensională în timpul procesului de încălzire. Aceste caracteristici le recomandă pentru utilizări industriale în procesele de brazare, în special pentru îmbinarea materialelor metalice sensibile sau poroase, cum este cazul schimbătoarelor de căldură sau convertizoarelor catalitice. Prin natura lor amorfă, aceste aliaje permit formarea unor straturi de legătură uniforme, cu grosime redusă, fără formarea de faze intermetalice nedorite sau microstructuri fragile.

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. 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 (Sn₂P₂O₇), cu proprietăți pseudocapacitive. Această arhitectură hibridă, alcătuită din cupru poros, oxid de cupru și Sn₂P₂O₇, oferă o combinație avantajoasă de conductivitate electrică, stabilitate chimică și capacitate de intercalare a ionilor, caracteristici esențiale pentru materialele active în supercapacitori.

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.

Aplicații ale compozitului

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 Cu₇₅Ni₆Sn₅P₁₀Ga₄. 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.

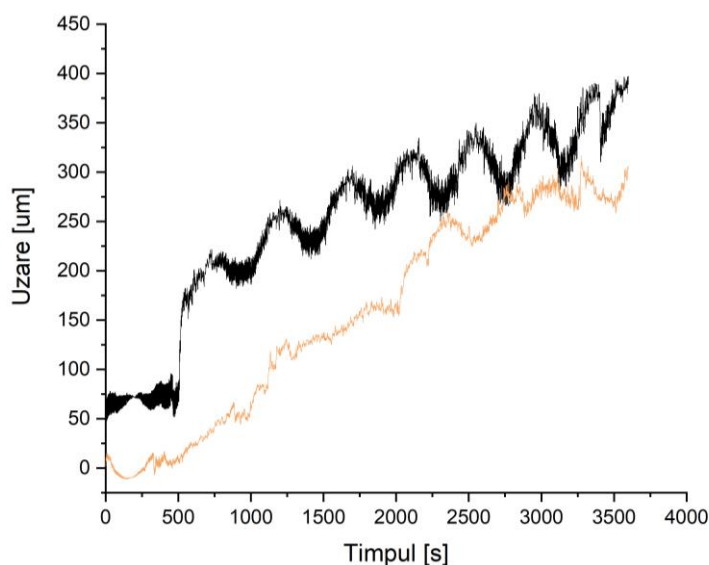


Figura 28. Curbele de uzură pentru probele termoformate: negru – PLA; portocaliu – material compozit

Capitolul 7 Concluzii și contribuții proprii

Cercetările experimentale 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 $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{14-x}\text{Ga}_x$, 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 amorse neferoase din familia $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{14-x}\text{Ga}_x$, cu caracteristici îmbunătățite urmare a alierii cu Ga, sub formă de benzi, roduri și discuri, obținute prin tehnica melt-spinning, respective turnarea în matrită. 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 amorse elaborate sub formă de benzi s-a evidențiat prin analiza cu difracție cu raze X o structură amorfă. În cazul obținerii aliajelor amorse masive, analiza cu difracție de raze X a arătat structuri diferite.
3. S-au creat materiale nanoporoase printr-un proces de dealiere a benzile metalice amorse $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$ în soluții acide oxidante pentru îndepărtarea selectivă a nichelului. În mod similar, 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 obținut pe aliaje amorse masive structuri 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 .
5. S-au realizat compozite cu matrice polimerică și particule și benzi scurte amorse din aliajul amorf $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$. 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 produse din compozit prin fabricării aditivă prin metoda depunerii cu filament (FDM), utilizand 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.

Încercările de nanoindentare pe benzile metalice amorse 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 amorse. În cazul benzilor dealiate se observă o reducere semnificativă a durității și modului 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 modului 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 benzilor metalice amorse cu compoziția $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{14}$ 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 amorse 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 amorse pe bază de pirofosfat de staniu ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), cu proprietăți pseudocapacitive. Această arhitectură hibridă, alcătuită din cupru poros, oxid de cupru și $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 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 $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_6\text{Sn}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_4$. 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 amorphe 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 în diferite domenii;
- dezvoltarea unor procedee tehnologice specifice fabricației 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 amorphe 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.

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 amorphe masive (a treia generație de aliaje amorphe).
2. Îmbunătățirea caracteristicilor compozitelor polimerice ranforsate cu particule și benzi scurte pentru lărgirea câmpului aplicativ prin dezvoltarea de tehnologii și echipamente noi de fabricare.

Bibliografie selectivă

- [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.
- [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] M. H. Lee and D. J. Sordellet, "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.
- [18] "(PDF) ChemInform Abstract: Nanoporous Metals: Fabrication Strategies and Advanced Electrochemical Applications in Catalysis, Sensing and Energy Systems," *ResearchGate*, doi: 10.1039/c2cs35210a.
- [19] 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.
- [20] D. V. Pugh, A. Dursun, and S. G. Corcoran, "Formation of nanoporous platinum by selective dissolution of Cu from Cu_{0.75}Pt_{0.25}," *J. Mater. Res.*, vol. 18, no. 1, pp. 216–221, Jan. 2003, doi: 10.1557/JMR.2003.0030.
- [21] 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 Cu_{0.83}Pd_{0.17}(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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.

- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] C. Stoian, "DEZVOLTAREA ALIAJELOR DE BRAZARE AMORFE PE BAZĂ DE CUPRU UTILIZATE PENTRU ÎMBINĂRI CU-CU/INOX," Politehnica Timisoara, 2014.
- [51] C. Codrean, "Cercetări privind procesul de lipire tare cu aliaje amorfe a oțelurilor inoxidabile și refractare," 2005.
- [52] 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.
- [53] V. A. Șerban, C. Codrean, D. Uțu, and C. Opreș, "Amorphous alloys for brazing copper based

