



UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN BUCUREȘTI  
FACULTATEA ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR  
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR



# REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

**Previzionarea și optimizarea caracteristicilor superaliajelor cu bază Ni avansate, prin metode computaționale**

**Conducător de doctorat: Prof. Dr. Ing. Mihai Ovidiu COJOCARU**

**Autor: Ing. Mihaela Raluca CONDRUZ**

## COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof.habil dr.ing. Iulian Vasile ANTONIAC	de la	Univ. Politehnica din București
Conducător de doctorat	Prof.dr.ing. Mihai Ovidiu COJOCARU	de la	Univ. Politehnica din București
Referent	Prof.dr.ing. George ARGHIR	de la	Univ. Tehnică din Cluj Napoca
Referent	Prof.dr.ing. Ioan GIACOMELLI	de la	Univ. „Transilvania” din Brașov
Referent	Conf.dr.ing. Mihai BRÂNZEI	de la	Univ. Politehnica din București

BUCUREȘTI  
2020

## CUPRINS

	<b>T*</b>	<b>R**</b>
MULȚUMIRI	3	3
INTRODUCERE	4	4
CAPITOLUL 1. ASPECTE GENERALE PRIVIND FABRICAȚIA ADITIVĂ DIN PULBERI METALICE	6	5
CAPITOLUL 2. METODE ȘI ECHIPAMENTE UTILIZATE PENTRU FABRICAREA ȘI CARACTERIZAREA SUPERALIAJULUI IN 625 FABRICAT ADITIV	50	5
CAPITOLUL 3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE	67	7
3.1. Cercetări experimentale privind pulbera de IN 625 și evoluția caracteristicilor acesteia în timp	67	7
3.2. Dezvoltarea microstructurii în materialul IN 625 fabricat prin metoda SLM	75	9
3.2.1. Cristalizarea superaliajului	75	9
3.2.2. Analiza influenței variațiilor compoziționale asupra temperaturilor de transformare și a dezvoltării fazelor	77	10
3.3. Influența parametrilor procesului SLM asupra caracteristicilor IN 62	93	15
3.3.1. Iterația I – influența parametrilor asupra gradului de densificare	93	15
3.3.2. Iterația II – influența VED asupra gradului de densificare	96	15
3.3.3. Iterația III – influența VED și a strategiei de scanare asupra caracteristicilor materialului	100	17
3.3.4. Investigații privind anizotropia microstructurală și influența asupra proprietății mecanice la tracțiune	109	21
3.4. Influența expunerii la temperaturi ridicate asupra comportamentului la oxidare al superaliajului IN 625 fabricat prin metoda SLM	119	25
3.4.1 Cercetări experimentale privind cinetica procesului de oxidare	121	26
3.4.2. Caracterizarea stratului de oxid dezvoltat	123	26
3.4.3. Cercetări experimentale privind influența expunerii la temperaturi ridicate asupra rezistenței la tracțiune	132	28
CONCLUZII GENERALE	135	29
CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI ORIGINALE	136	30
DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRII	138	32
BIBLIOGRAFIE	140	34

\*T – teză

\*\*R - rezumat

**Cuvinte cheie:** fabricație aditivă, superaliaje cu bază Ni, SLM, computational, CAFÉ, CALPHAD, previzionarea fazelor, optimizarea caracteristicilor, densitate de energie volumică, oxidare izotermă, segregare, pulberi recirculate, microstructura, strategie de scanare

## MULȚUMIRI

Cu prilejul finalizării stagiului doctoral doresc să îmi exprim recunoștința față de persoanele care m-au ajutat și sprijinit pe parcursul întregului stagiu și la realizarea acestei teze.

Doresc în primul rând să mulțumesc conducătorului de doctorat, Dlui. Prof. Dr. Ing. Mihai Ovidiu COJOCARU de la Universitatea Politehnica din București, Facultatea Știința și Ingineria Materialelor, Departamentul Știința Materialelor Metalice, Metalurgie Fizică, pentru sprijinul acordat pe parcursul anilor de studiu și redactarea tezei.

Cu multă recunoștință, sincere mulțumiri Dlui. Director Științific al INCDTurbomotoare COMOTI, Dl. Dr. Ing. Gheorghe MATACHE, atât pentru îndrumarea acordată pe parcursul efectuării cercetărilor și redactării prezentei lucrări, cât și pentru sprijinul material acordat, fără de care cercetările nu ar fi fost posibile. Mulțumiri speciale Dlui. Dr. Ing. Cristian PUȘCAȘU de la INCDTurbomotoare COMOTI, Departamentul de Componente Speciale Turbomotoare. Laborator de Încercări Fizico-Mecanice, pentru sprijinul acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a stagiului doctoral.

De asemenea, doresc să mulțumesc colegilor din cadrul Departamentului de Componente Speciale Turbomotoare. Laborator de încercări fizico-mecanice atât pentru ajutorul acordat la realizarea cercetărilor experimentale cât și pentru suportul moral: Drd. Ing. Alexandru PARASCHIV, Ing. Tiberius FRIGIOESCU, Ing. Teodor BADEA, Ec. Andreea DEUTSCHLANDER, Dr. Ing. Adina TOMA, Ing. Mihaela GRIGORESCU, Tehn. Dănuț ANTONESCU.

Doresc să mulțumesc familiei pentru încurajarea, susținerea și răbdarea de care au dat dovadă pe întreaga perioadă a stagiului doctoral.

Mulțumesc pentru susținerea financiară oferită de proiectele desfășurate în cadrul INCDTurbomotoare COMOTI:

- „Assessments to Prepare and De-Risk Technology Developments - Developing Metal Additive Manufacturing Expertise to meet the Requirements of Space Industry”, acronim SPARK, contract nr. 4000126703/19/NL/BJ/va finanțat de Agenția Spațială Europeană – ESA;
- „Cercetări teoretice și experimentale privind mecanismele de răspuns a materialelor anizotrope la solicitări termice și/sau mecanice”, ctr. 7N/2018 din cadrul Programul Nucleu aferent anului 2018 (denumire program: „Cercetări teoretice și experimentale pentru creșterea performanțelor sistemelor de propulsie aeriene și terestre”, acronim TURBO 2020+) finanțat de Ministerul Cercetării și Inovării;
- „Cercetări teoretice și experimentale privind optimizarea performanțelor materialelor refractare, rezistente la temperaturi ridicate, realizate prin procese inovative”, ctr. 2N/2019 din cadrul Programului Nucleu 2019-2022 (denumire program: „Cercetări avansate asupra sistemelor de propulsie și mașinilor paletate rotative, acronim TURBOPROP) finanțat de Ministerul Educației și Cercetării.

## INTRODUCERE

Prezenta lucrare abordează două domenii de interes pentru comunitatea științifică și industrială, anume previzionarea și optimizarea caracteristicilor superaliajelor cu bază nichel prin intermediul metodelor computaționale și fabricarea acestora prin tehnologii avansate.

În prezent, la nivel mondial cercetările din domeniul științei materialelor se concentrează pe caracterizarea materialelor fabricate aditiv în vederea validării și introducerii acestei tehnologii în domenii industriale de vârf, precum domeniul aerospațial sau aeronautic. Cu toate că, prima metodă de fabricație aditivă a fost dezvoltată în anii 1980 și ulterior au fost dezvoltate multiple alte metode, integrarea tehnologiei în domeniile menționate nu a fost posibilă deoarece nu au fost depășite limitările induse de acest proces tehnologic.

Principalele provocări identificate în cazul tehnologiei de fabricație aditivă a produselor metalice sunt legate de calitatea și integritatea materialului rezultat, dorindu-se obținerea de materiale caracterizate de un nivel de densificare cât mai ridicat concomitent cu un nivel anizotropic cât mai redus. Pentru atingerea acestor obiective, comunitățile științifice internaționale investesc din ce în ce mai mult în domeniul cercetării materialelor metalice fabricate aditiv. Acest fapt este demonstrat de evoluția acestei tehnologii, fiind înregistrată o evoluție de tip ascendent. În Raportul Wohlers din 2019 [0] au fost prezentate previziuni conform cărora valoarea tuturor produselor și serviciilor din domeniul fabricației aditive va ajunge în anul 2020 la 15,8 miliarde de dolari, urmând ca până în 2022 să se atingă valoarea de 23,9 miliarde de dolari, respectiv 35,6 miliarde de dolari în 2024.

La nivel mondial cercetările din domeniul fabricației aditive sunt limitate la un număr restrâns de materiale metalice, deoarece costurile de producție ale materiei prime sunt ridicate și nu toate materialele metalice se pretează acestei tehnologii. De asemenea, ținând cont de costurile generale pe care le presupune realizarea unui produs fabricat aditiv din materiale metalice, utilizarea acestei tehnologii se justifică doar dacă produsul este caracterizat de o complexitate ridicată și nu poate fi produs prin metode de fabricație convenționale. În general produsele destinate fabricației aditive sunt prototipuri, piese unicate sau destinate domeniilor de vârf.

Printre materialele metalice destinate fabricației aditive se numără superaliajele cu bază Ni. Această categorie de aliaje este caracterizată de faptul că poate rezista la solicitări mecanice pe parcursul funcționării în medii extreme (la temperaturi ridicate, în medii corozive/oxidante). Până relativ recent, produsele realizate din superaliaje cu bază Ni au fost fabricate utilizând procese convenționale precum: forjarea (superaliaje forjate), turnare convențională (superaliaje cu structură cristalină echiastă), turnare și solidificare direcțională (superaliaje cu structură cristalină columnară sau monocristalină) și metode specifice metalurgiei pulberilor (superaliaje sinterizate).

În ultimele două decenii cercetările au fost îndreptate către realizarea produselor din superaliaje prin tehnologia avansată de fabricație aditivă, prin metodele ce utilizează ca materie primă pulberi metalice. Materialele metalice fabricate aditiv se evidențiază prin caracteristicile induse de procesul de fabricație, prezentând caracteristici mecanice superioare materialelor fabricate prin metode convenționale. Cercetările în domeniu au condus la identificarea unui număr ridicat de factori care pot influența semnificativ caracteristicile materialelor metalice fabricate aditiv, începând de la caracteristicile materiei prime, la multitudinea de parametri de proces, până la condițiile de post procesare.

În contextul actual, activitatea de cercetare științifică a tezei a fost direcționată către fabricația aditivă a superaliajului cu bază Ni, IN 625, superaliaj destinat realizării componentelor motoarelor cu turbină cu gaze. Ținând cont că realizarea de noi produse fără metode de planificare și calcul asistat de calculator nu este posibilă, iar metodele computaționale existente au fost dezvoltate pentru previzionarea diferitelor caracteristici ale produselor fabricate prin metode convenționale justifică necesitatea realizării de studii privind capabilitățile modelelor de calcul adaptate produselor fabricate aditiv. Aceste raționamente stau la baza obiectivului general al tezei.

Obiectivul general al tezei a fost de a integra într-un mod inovativ calcule analitice și termodinamice bazate pe metoda CALPHAD în cazul superaliajului IN 625, cu instrumente bazate pe

modelul automat celular cu elemente finite (CAFE) adaptat materialelor fabricate aditiv pentru previzionarea și optimizare caracteristicilor microstructurale ale acestuia și cu cercetări experimentale.

Având în vedere stadiul actual al cercetării în domeniul superaliajelor cu bază Ni fabricate aditiv, pentru atingerea obiectivului general al tezei au fost stabilite o serie de obiective specifice:

1. determinarea caracteristicilor materiei prime utilizate pentru procesul de fabricație aditivă și analiza influenței procesului de recirculare asupra caracteristicilor acesteia;
2. previzionarea și optimizarea caracteristicilor microstructurale ale materialului IN 625 fabricat aditiv utilizând metode computaționale;
3. validarea experimentală a rezultatelor obținute prin metode computaționale;
4. determinarea influenței densității de energie volumice asupra gradului de densificare al materialului IN 625 fabricat prin metoda SLM;
5. determinarea influenței anizotropiei microstructurale a materialului IN 625 fabricat aditiv asupra caracteristicilor mecanice determinate prin încercarea la tracțiune;
6. evaluarea comportamentului materialului IN 625 fabricat aditiv prin metoda SLM în urma expunerii la temperaturi ridicate într-un mediu oxidant.

Pentru atingerea obiectivelor a fost elaborată o metodologie de cercetare, care să integreze metode, tehnici și programe noi și cât mai variate care să fie aplicate pentru previzionarea, optimizarea și caracterizarea materialului IN 625 fabricat prin metoda avansată, specifică tehnologiei de fabricație aditivă. Rezultatele obținute pe baza metodelor computaționale au fost comparate cu rezultate experimentale obținute atât pe parcursul stagiului doctoral cât și cu rezultate obținute de alți cercetători.

## **CAPITOLUL 1. ASPECTE GENERALE PRIVIND FABRICAȚIA ADITIVĂ DIN PULBERI METALICE**

În Capitolul 1 este prezentat stadiul actual al cercetării în domeniul tehnologiei de fabricație aditivă din pulberi metalice. În acest capitol sunt descrise metodele specifice tehnologiei de fabricație aditivă, limitările metodei de topire selectivă cu laser (aplicată în cadrul cercetărilor experimentale), prezentarea stadiului actual în domeniul superaliajelor cu bază Ni destinate fabricației aditive, dar și prezentarea stadiului actual în domeniul metodelor computaționale utilizate la nivel internațional pentru previzionarea caracteristicilor materialelor metalice fabricate aditiv.

## **CAPITOLUL 2. METODE ȘI ECHIPAMENTE UTILIZATE PENTRU FABRICAREA ȘI CARACTERIZAREA SUPERALIAJULUI IN 625 FABRICAT ADITIV**

În Capitolul 2 sunt prezentate programele, materialele, metodele și echipamentele utilizate pentru realizarea cercetărilor prin metode computaționale și a cercetărilor experimentale. În cadrul lucrării s-a urmărit realizarea de cercetări prin metode computaționale și experimentale în domeniul fabricației aditive a materialului IN 625 din pulberi metalice.

Cercetările experimentale au fost demarate de la studiul caracteristicilor materiei prime și analiza evoluției caracteristicilor acesteia în timp. Ulterior cercetările au fost continuate cu determinarea caracteristicilor materialului fabricat aditiv prin metoda SLM, combinând metode computaționale utilizând programele software Pandat<sup>TM</sup> și ANSYS Additive Suite, modulul Additive Science (Microstructure) cu cercetări experimentale realizate asupra materialului IN 625 fabricat aditiv utilizând echipamentul Lasertec 30 SLM produs de DMG MORI și pulbere achiziționată de la LPW Technology Ltd.

În cadrul cercetărilor experimentale s-a pus accent pe analiza modului în care se formează microstructura materialului, dezvoltarea fazelor, dar și influența pe care o au parametrii procesului de fabricație asupra caracteristicilor materialului.

În Figura 2.13 este prezentată o schemă conform căreia au fost realizate cercetările pe parcursul tezei.

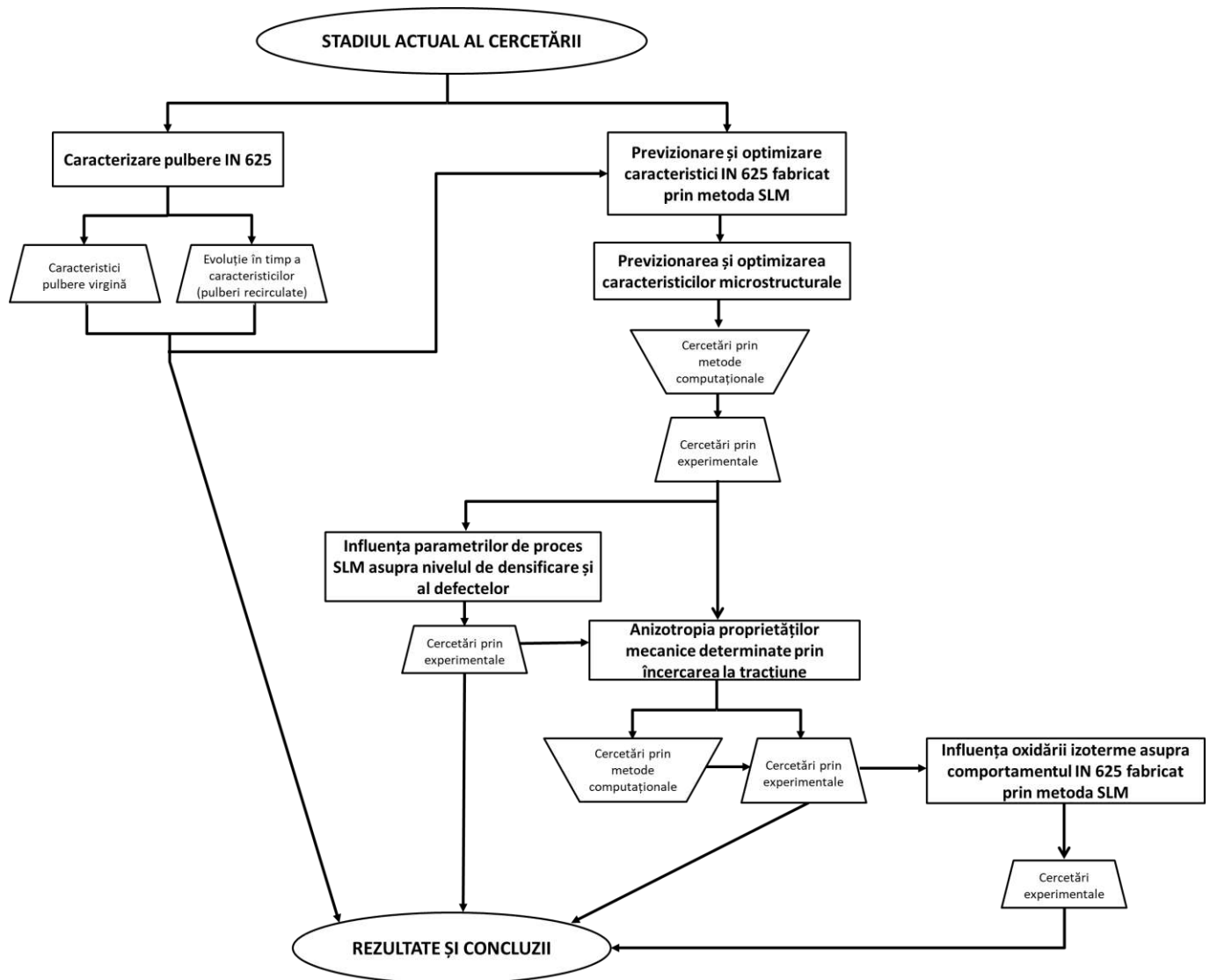


Figura 2.13. Schema cercetărilor

## CAPITOLUL 3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

### 3.1. Cercetări experimentale privind pulberea de IN 625 și evoluția caracteristicilor acesteia în timp

Pentru atingerea obiectivului cercetării, au fost determinate caracteristicile lotului de pulbere utilizat pentru fabricarea aditivă a tuturor epruvetelor, lotul UK81572. Caracteristicile au fost analizate atât la momentul achiziției, anterior demarării experimentelor (analiza caracteristicilor pulberilor virgine) cât și ulterior utilizării și recirculării acestora (analiza caracteristicilor pulberilor recirculate). Monitorizarea caracteristicilor pulberilor a fost realizată pe parcursul unei perioade de 17 luni, perioadă în care au fost realizate multiple cicluri de fabricație, conform datelor prezentate în Tabelul 3.1. La sfârșitul celor 17 luni s-a estimat că pulberea a fost recirculată de aproximativ 26 de ori.

Tabelul 3.1. Pulberi utilizate pentru analize

Tipul pulberii	Cod	Observații
Pulbere virgină	V	-
	R1	Prelevată ulterior finalizării a 4 cicluri de fabricație
Pulbere recirculată	R2	Prelevată ulterior finalizării a 19 cicluri de fabricație
	R3	Prelevată ulterior finalizării a 28 cicluri de fabricație
	R4	Prelevată ulterior finalizării a 37 cicluri de fabricație
	R5	Prelevată ulterior finalizării a 48 cicluri de fabricație
	R6	Prelevată ulterior finalizării a 95 cicluri de fabricație

Caracteristicile investigate au fost:

- Caracteristici fizice:
  - o Morfologia particulelor de pulbere;
  - o Calitatea suprafeței particulelor de pulbere;
  - o Evoluția dimensională a particulelor de pulbere;
  - o Distribuția granulometrică a pulberilor;
- Caracteristici tehnologice:
  - o Densitatea aparentă;
  - o Densitatea de scuturare (densitate în stare tasată);
  - o Proprietăți reologice – determinate prin estimarea fluabilității pulberilor pe baza vitezei de curgere, raportul lui Hausner, indexul Carr și unghiul de taluz natural.

Experimental s-a constatat că pulberea virgină se încadrează în intervalul granulometric precizat în specificația tehnică și este conformă cu recomandările producătorului echipamentului Lasertec 30 SLM. Cu toate acestea, pe măsură ce pulberea a fost recirculată, s-a produs o îngustare a domeniului în care se înscriu valorile medii ale  $D_{90}$ ,  $D_{50}$  și  $D_{10}$ , fapt care demonstrează că pe parcursul fiecărui proces de fabricație se diminuează numărul particulelor de la limita superioară a intervalului granulometric, aceste particule fiind fie topite, fie acoperite cu stropi de material topit (formând particule satelit) și nu mai pot trece de ochiurile sitei echipamentului. Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute de alți autori ce au realizat studii privind caracteristicile pulberilor metalice destinate fabricației aditive, anterior și ulterior reciclării acestora [126, 129, 240, 241].

Cu toate că experimental a fost înregistrată o reducere a intervalului în care se încadrează valorile medii ale  $D_{90}$ ,  $D_{50}$  și  $D_{10}$ , aceasta nu este considerată semnificativă, valoarea  $D_{90}$  reducându-se doar cu 10%

în comparație cu valoarea înregistrată în cazul pulberii virgine, respectiv 5% în comparație cu valoarea minimă recomandată de producătorul DMG MORI.

Morfologia particulelor de pulbere virgînă este specifică pulberilor obținute prin topire în cuptor cu vid și ulterior atomizării cu gaz, particulele fiind caracterizate în mare parte de o morfologie sferică regulată, cu suprafață netedă, dar și de particule sferice ce prezintă particule satelit rezultate în urma procesului de atomizare (Figura 3.4).

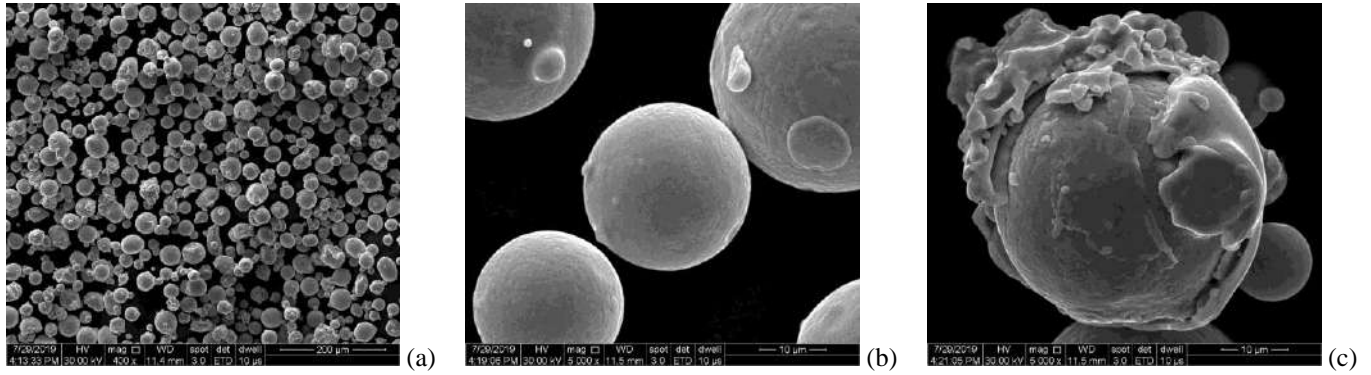


Figura 3.4. Imagini SEM reprezentative cu particule de pulbere virgînă de IN 625: a) particule de pulbere - ordin de mărire 400x; b) particulă sferică de pulbere - ordin de mărire 5000x; c) particulă sferică cu particule satelit - ordin de mărire 5000x

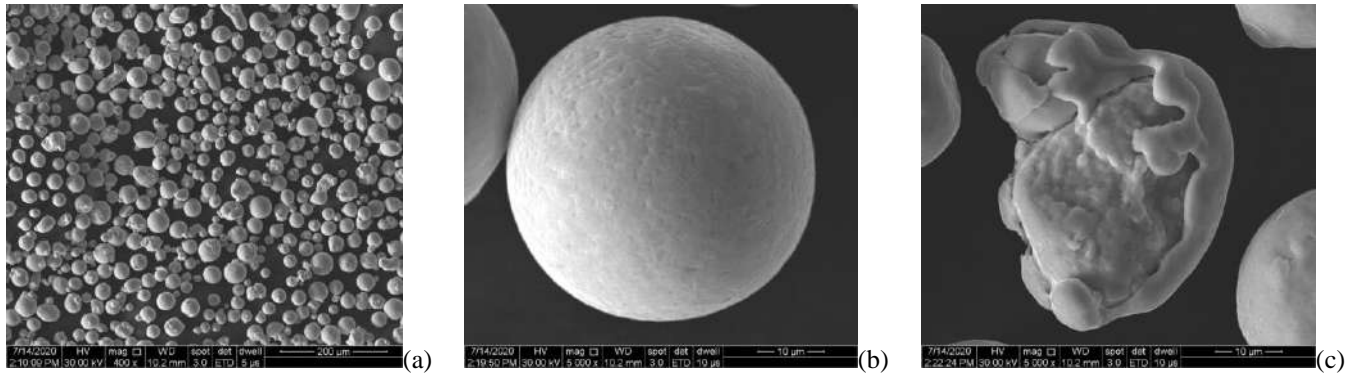


Figura 3.5. Imagini SEM reprezentative cu particule de pulbere recirculată de IN 625 (ulterior a 95 de cicluri de fabricație): a) particule de pulbere - ordin de mărire 400x; b) particulă sferică de pulbere - ordin de mărire 5000x; c) particulă sferică cu particule satelit - ordin de mărire 5000x

În urma analizei imaginilor SEM s-a constatat că nu sunt diferențe semnificative între morfologia particulelor de pulbere virgînă și cea a particulelor de pulbere recirculată. Particulele recirculate sunt caracterizate de o morfologie sferică, se observă și particule cu sateliți rezultați fie în urma atomizării, fie în urma desprinderii de stropi din topitura metalică pe parcursul procesului SLM (Figura 3.5). Pe lângă aceste particule cu sateliți, se observă și particule cu formă alungită. Analiza dimensională a pulberilor a demonstrat că atât particulele de pulbere virgînă, cât și cele de pulbere recirculată prezintă deviații de la circularitatea ideală, deviații cu atât mai accentuate cu cât pulberea este mai recirculată.

Pulberile recirculate prezintă valori superioare atât a densității aparente în stare liber vărsată cât și a celei în stare tasată în comparație cu pulberile virgine, acest lucru putând fi datorat morfologiei particulelor de pulbere. În plus, în cazul pulberilor recirculate au fost observate și multe particule de dimensiuni reduse (<10 μm) - stropi solidificați ce acoperă golurile dintre particulele de dimensiuni mai mari.

În mod similar densității, o creștere a valorilor RH și C a fost identificată pe măsură ce pulberea este recirculată, dar valorile determinate se regăsesc în intervalele acceptate regăsite în literatura de specialitate



( $RH < 1,25$ ;  $C < 15$ ), demonstrând că pulberile nu prezintă forțe de atracție coezivă foarte mari dar prezintă o bună capacitate de a se așeza sub formă de straturi compacte.

Nu au fost observate diferențe semnificative privind viteza de curgere a pulberilor virgine și a celor recirculate, ambele tipuri de pulbere având valori de aproximativ 8 s/150g ( $\pm 0,2$  s), valori conforme specificației tehnice a pulberii ( $< 10$  s/150 g). Unghiul de taluz natural determinat pentru cele două tipuri de pulbere prezintă valori sub  $40^\circ$  ce indică o bună capacitate de curgere a pulberii [121].

### 3.2. Dezvoltarea microstructurii în materialul IN 625 fabricat prin metoda SLM

#### 3.2.1. Cristalizarea superaliajului

Microstructura materialului IN 625 fabricat aditiv s-a format în urma germinării eterogene la interfața particule de pulbere/material suport - topitură și a creșterii de-a lungul direcției unde este înregistrat gradientul termic cel mai ridicat. Procesul de creștere se finalizează ulterior creșterii tuturor germenilor de la nivelul ultimului strat depus. Datorită unui raport grad de subrăcire – viteză de solidificare ridicat, structura dezvoltată în materialul IN 625 fabricat aditiv prezintă o morfologie celulară în anumite zone și dendritică în alte zone. Se pot observa detalii microstructurale în imaginile SEM de electroni retroîmprăștiați prezentate în Figura 3.12, dar și în imaginile de microscopie optică prezentate în Figura 3.13.

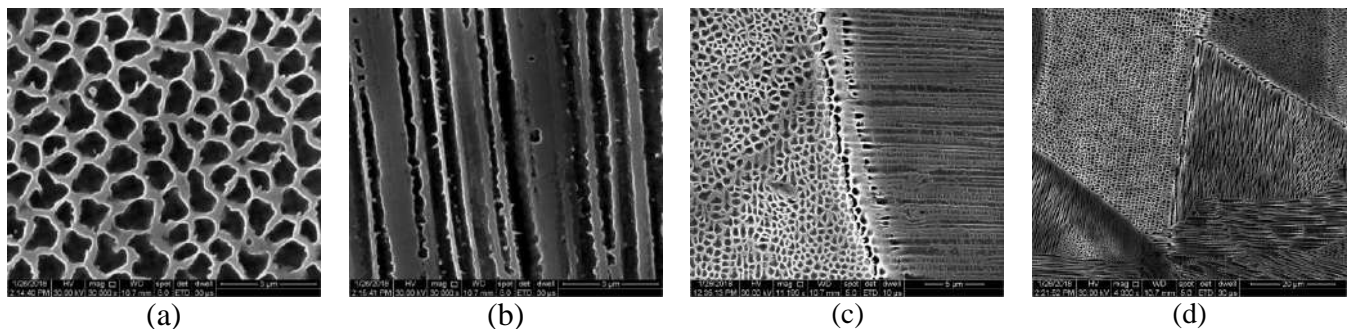


Figura 3.12. Imagini SEM ce prezintă detalii microstructurale ale materialului IN 625 fabricat prin metoda SLM în stare brut printată: a) structură celulară; b) dendrite; c) ZIT ce delimitează două straturi; d) structură cu morfologie columnară și celulară

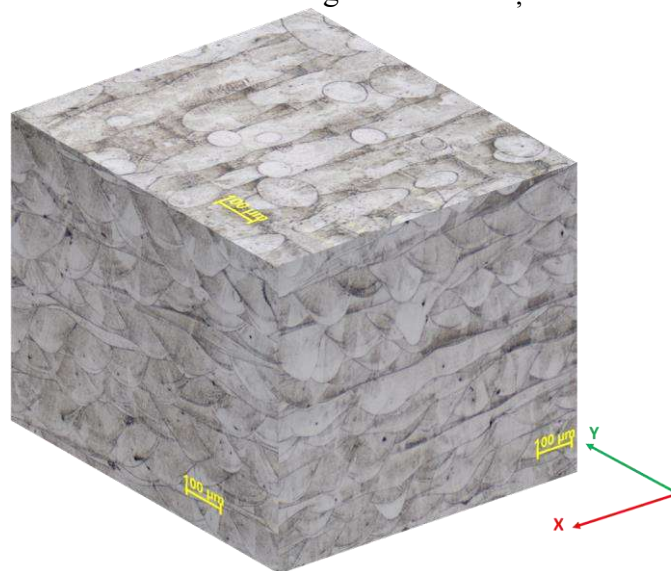


Figura 3.13. Prezentare 3D a caracteristicilor microstructurale ale superaliajului IN 625 fabricat aditiv prin metoda SLM în stare brut printată (ordin de mărime 100x)

Microstructura materialului IN 625 fabricat aditiv este similară microstructurii întâlnite în cazul pieselor sudate, putându-se observa limita straturilor depuse și zona influențată termic - ZIT (întâlnită și în cazul structurilor sudate). În imaginile de microscopie optică, vedere în planurile YOZ și XOZ, se observă că straturile depuse seamănă cu cordoanele de sudură cu aspect de solzi de pește, iar în planul XOY se observă trecerile laserului și urme ale topiturii.

### 3.2.2. Analiza influenței variațiilor compoziționale asupra temperaturilor de transformare și a dezvoltării fazelor

Calcululele termodinamice au fost realizate în vederea determinării influenței proporției principalelor elemente de aliere ale superaliajului IN 625 asupra temperaturilor de transformare și a fazelor dezvoltate. Cercetările au fost realizate utilizând programul **Pandat™** (Computherm LLC.) cu baza de date PanNi2020\_TH (din dotarea INCDTurbomotoare COMOTI), program ce are la bază metoda CALPHAD.

Prin varierea concentrației elementelor de aliere în intervalul acceptat de standard pentru superaliajul IN 625, conform matricii cu trei factori și trei nivele aplicată (matrice  $3^3$ , conținut de Cr = 20 – 23 %mas., conținut de Mo = 8 – 10 %mas., conținut de Nb = 3,15 – 4,15 %mas., unde 0 este concentrația minimă a elementului, 1 este concentrația medie a elementului, 2 este concentrația maximă a elementului), temperatura liquidus se modifică. Această temperatură este cuprinsă în intervalul 1392,2°C - 1377,6°C (14,6°C), iar valorile temperaturii liquidus calculate în funcție de matricea predefinită sunt prezentate în Tabelul 3.5.

Nu doar temperatura liquidus este influențată de proporția celor trei elemente de aliere, acestea au o influență semnificativă și asupra temperaturii solidus. Temperatura solidus variază în intervalul 1350,5°C - 1323°C (27,5°C) conform datelor prezentate în Tabelul 3.6.

Tabelul 3.5. Variația temperaturii liquidus în funcție de concentrația elementelor de aliere Cr, Mo, Nb

Mo	Nb	Cr		
		0	1	2
0	0	<b>1392,2°C</b>	1389,3°C	1386,3°C
0	1	1388,0°C	1385,1°C	1382,0°C
0	2	1383,8°C	1380,8°C	1377,7°C
1	0	1392,1°C	1389,2°C	1386,2°C
1	1	1387,8°C	1385,0°C	1382,0°C
1	2	1383,5°C	1380,7°C	1377,7°C
2	0	1391,8°C	1389,1°C	1386,2°C
2	1	1387,6°C	1384,8°C	1381,9°C
2	2	1383,3°C	1380,5°C	<b>1377,6°C</b>
<b>IN 625 (SLM)</b>		<b>T<sub>L</sub> = 1386°C</b>		

Tabelul 3.6. Variația temperaturii solidus în funcție de proporția elementelor de aliere Cr, Mo, Nb

Mo	Nb	Cr		
		0	1	2
0	0	<b>1350,5°C</b>	1346,3°C	1341,9°C
0	1	1342,2°C	1337,9°C	1333,4°C
0	2	1333,8°C	1329,4°C	1325,0°C
1	0	1349,5°C	1345,3°C	1341,1°C
1	1	1341,1°C	1336,8°C	1332,6°C
1	2	1332,6°C	1328,3°C	1324,0°C
2	0	1348,5°C	1344,4°C	1340,3°C
2	1	1339,9°C	1335,8°C	1331,6°C
2	2	1331,3°C	1327,2°C	<b>1323,0°C</b>
<b>IN 625 (SLM)</b>		<b>T<sub>S</sub> = 1339°C</b>		

Valorile obținute pentru temperaturile liquidus și solidus determinate sunt apropiate de valorile obținute experimental de Cieslak et.al. [247] pentru diferite variații compoziționale ale aliajul IN 625 obținut prin metode convenționale.

În ceea ce privește calculele termodinamice realizate în cazul compoziției chimice specifice a materialului utilizat pentru fabricația aditivă, au fost previzionate o temperatură liquidus  $T_L = 1386^\circ\text{C}$  și două temperaturi solidus, una aferentă solidificării în condiții de echilibru ( $T_S = 1339^\circ\text{C}$ ), respectiv una mult subapreciată aferentă solidificării în condiții de ne-echilibru ( $T_S = 1195^\circ\text{C}$ ) – Figura 3.23.

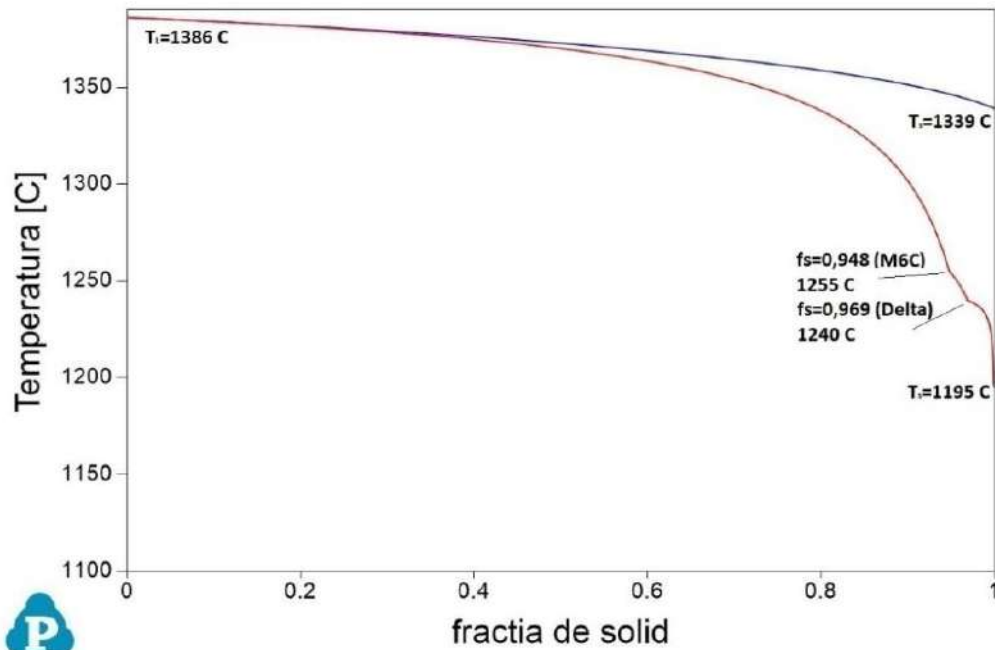


Figura 3.23. Curbele de solidificare rezultate utilizând compoziția chimică specifică materialului destinat fabricației aditive

De asemenea se previzionează formarea fazei  $\gamma$ , urmată de faza  $\delta$  (la o fracție de solid  $f_s = 0.969$ , respectiv  $T = 1240^\circ\text{C}$ ) și carburile primare de tip  $M_6C$  (la  $f_s = 0.948$ , respectiv  $T = 1255^\circ\text{C}$ ). Un avantaj al

utilizării metodei Scheil pentru previzionarea solidificării aliajului îl reprezintă faptul că permite analizarea modului în care se redistribuie elementele de aliere în fața frontului de solidificare (Figura 3.24).

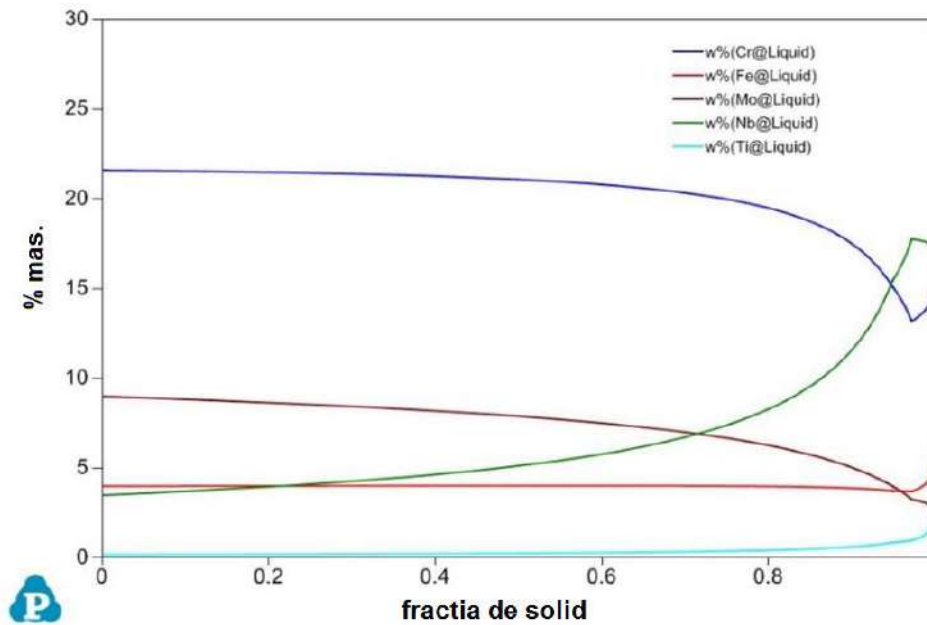


Figura 3.24. Previzionarea redistribuirii elementelor de aliere în fața frontului de solidificare

Diagrama rezultată în urma analizei redistribuirii elementelor în fața frontului de solidificare arată faptul că Nb prezintă cea mai mare tendință de redistribuire în faza lichidă, astfel segregând preferențial în spațiile interdendritice la finalizarea procesului de solidificare.

Pentru a confirma această ipoteză au fost realizate analize compoziționale în microvolum, prin metoda EDS, într-o zonă cu structură celulară. Determinările au fost realizate atât în centrul celulelor cât și în zona intercelulară (Figura 3.25). Pe baza compozițiilor chimice medii realizate a fost calculat coeficientul de repartiție  $K_s$  pentru elementele principale identificate în cazul acestui superaliaj (Tabelul 3.8).

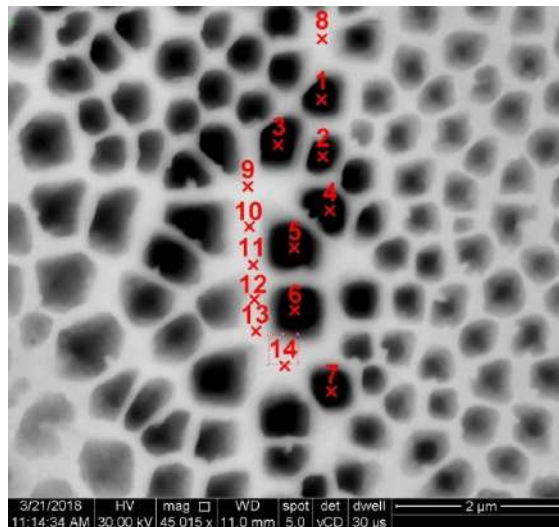


Figura 3.25. Microvolum de analiză cantitativă EDS în celule și în spațiile intercelulare

Tabelul 3.8. Concentrația elementelor de aliere în celule și spațiile intercelulare

Punct	Compoziția chimică, [%mas.]						
	Nb	Mo	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
1	2.55	6.73	0.17	22.36	3.86	0.1	64.12
2	2.25	5.86	0.17	22.41	3.76	0.11	65.34
3	2.56	6.94	0.16	22.3	3.9	0.11	63.9
4	3.14	7.49	0.17	22.15	3.88	0.11	62.9
5	2.43	6.06	0.17	22.5	4.04	0.1	64.58
6	2.36	6.35	0.17	22.29	3.91	0.11	64.69
7	2.97	7.5	0.18	21.88	3.96	0.11	63.27
<b>Media</b>	<b>2.61</b>	<b>6.70</b>	<b>0.17</b>	<b>22.27</b>	<b>3.90</b>	<b>0.11</b>	<b>64.11</b>
8	4	9.53	0.17	21.42	3.72	0.1	60.84
9	4.39	10.21	0.17	21.11	3.76	0.1	60.04
10	4.27	10.64	0.16	20.77	3.66	0.09	60.13
11	3.99	9.53	0.18	21.15	4	0.1	60.84
12	3.72	9.21	0.17	21.75	3.97	0.1	60.9
13	4.94	10.99	0.18	20.94	3.69	0.09	58.88
14	4.01	9.79	0.18	21.28	3.89	0.1	60.55
<b>Media</b>	<b>4.19</b>	<b>9.99</b>	<b>0.17</b>	<b>21.20</b>	<b>3.81</b>	<b>0.10</b>	<b>60.31</b>
<i>Ks experimental</i>	<i>0.62</i>	<i>0.67</i>	<i>1.00</i>	<i>1.05</i>	<i>1.02</i>	<i>1.10</i>	<i>1.06</i>
<i>Ks computațional</i>	<i>0.42</i>	<i>1.18</i>	<i>0.40</i>	<i>1.03</i>	<i>0.99</i>	<i>0.94</i>	<i>1.01</i>

Coeficienții de repartiție  $K_s$  determinați experimental demonstrează că elementele Nb și Mo au tendința puternică de a segrega în zona intercelulară chiar și în cazul unei răcirii foarte rapide cum are loc atunci când materialul este fabricat aditiv, făcând ca materialul să fie anizotrop. Analiza coeficienților de repartiție indică faptul că elementele Cr, Co și Ni prezintă valori ușor supraunitare demonstrând o tendință mai accentuată de segregare în centrul celulelor, în timp ce Ti și Fe pot fi considerate neutre, având coeficienți foarte apropiați de unitate.

Comparând coeficienții  $K_s$  determinați experimental și cei previzionați de Pandat<sup>TM</sup> se constată limitarea pe care o prezintă acest program, previzionând corect modul de segregare al elementelor Nb, Cr, Fe, Co și Ni, dar apreciind greșit modul în care segrega elementele Mo și Ti. Acest lucru este justificat de proporțiile în care aceste elemente se regăsesc în superaliajul IN 625 (conținut ridicat de Mo, conținut redus de Ti).

Calcululele termodinamice realizate pentru previzionarea fracției fazelor dezvoltate utilizând compoziția chimică a materialului destinat fabricației aditive evidențiază faptul că în condiții considerate de echilibru (condiții favorabile precum cele înregistrate în cazul turnării, unde viteza de solidificare este considerată a fi redusă), în IN 625 se pot dezvolta mai multe faze. În primul rând se dezvoltă faza principală  $\gamma$  care se regăsește în proporție de 100% până la aproximativ 1120°C, ulterior precipitând carburile primare  $M_6C$ .

La temperaturi mai reduse (aproximativ 960°C) se reduce fracția de fază  $\gamma$ , având loc transformări în stare solidă și precipită faza  $\delta$ . Pe lângă fazele menționate, poate precipita faza  $\sigma$  și compușii topologic compacti, precum Laves (notați cu P\_phase în diagrama din Figura 3.27). De asemenea, o reducere a temperaturii (aproximativ 800°C) poate conduce la transformarea carburilor primare  $M_6C$  în carburi de tipul  $M_{23}C_6$ . Faza  $\gamma$ , carburile și fazele topologic compacte (Laves) au fost identificate și de alți autori în cazul cercetărilor privind superaliajul IN 625 obținut prin metode convenționale [247, 251, 252].

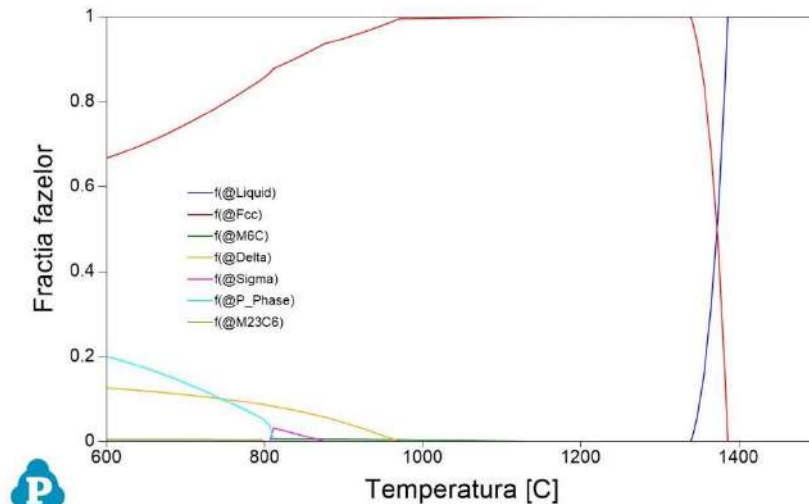


Figura 3.27. Previzionarea evoluției fracției fazelor dezvoltate în IN 625 fabricat convențional

Condițiile de solidificare întâlnite în cazul materialului IN 625 fabricat aditiv sunt diferite, intervalul de solidificare este foarte redus, materialul topindu-se și solidificându-se foarte rapid. Din acest motiv materialul fabricat neconvențional, nu prezintă transformări în stare solidă. Exceptând faza  $\gamma$ , direct din lichid mai pot precipita carburile primare  $M_6C$ , dar în proporții foarte reduse (sub 1%). Astfel, distribuția fazelor în materialul IN 625 fabricat aditiv, este prezentată în Figura 3.28.

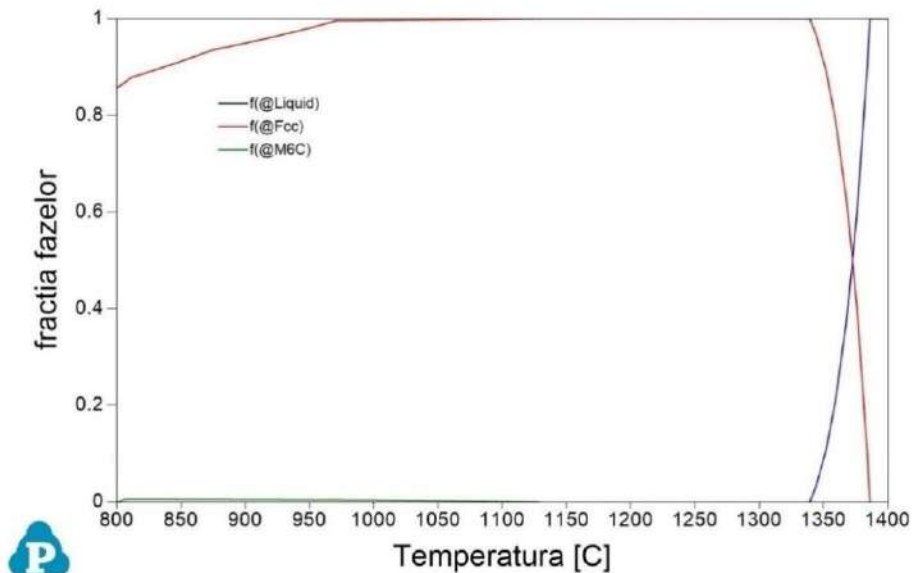


Figura 3.28. Evoluției fracției fazelor dezvoltate în IN 625 fabricat aditiv în stare brut printată

Cu toate acestea, în urma aplicării tratamentelor termice (recoaceri la temperatura de 875°C, respectiv călire de punere în soluție la 1000°C) este posibilă precipitarea fazei  $\delta$ . Funcționarea la temperaturi ridicate a materialului poate conduce la transformarea carburilor primare  $M_6C$  în carburi complexe de tipul  $M_{23}C_6$ . Experimental, pe baza analizei microscopice, s-au observat diferite morfologii în IN 625, în stare brut printată, fapt ce a condus la presupunerea că s-au format diferite faze pe parcursul procesului de solidificare. Deși microstructura materialului în stare brut printată prezintă diferite morfologii, în urma solidificării, prin analiza EDS s-a constatat că s-a format o singură fază - soluția solidă  $\gamma$ . Diferențele morfologice sunt cauzate de parametrii procesului de fabricație aplicați. Pentru a confirma această concluzie parțială a fost realizată și analiza de difracție de radiații X.



Analiza difractometrică a evidențiat faptul că faza majoritară este faza  $\gamma$  ce cristalizează în sistemul CFC având un parametru de rețea  $a = 3,601 \text{ \AA}$ , iar proporția de faze secundare înregistrată în cazul materialului fabricate aditiv în stare brut printată este sub 1%.

Rezultatele obținut experimental în urma difracției de radiații X sunt în conformitate cu rezultatele obținute în urma calculelor termodinamice realizate cu programul Pandat<sup>TM</sup>. În urma tuturor cercetărilor realizate s-a constatat că materialul IN 625 fabricat aditiv prin metoda SLM este caracterizat de o puternică anizotropie microstructurală în stare brut printată.

### 3.3. Influența parametrilor procesului SLM asupra caracteristicilor IN 625

Cercetările experimentale privind influența parametrilor procesului SLM asupra caracteristicilor superaliajului IN 625 au fost realizate utilizând o metodă iterativă ce a presupus realizarea de epruvete pe parcursul a mai multor cicluri de fabricație și analiza acestora.

#### 3.3.1. Iterația I – influența parametrilor asupra gradului de densificare

Cercetările experimentale au fost demarate utilizând parametrii de proces considerați optimi de producătorul echipamentului, DMG MORI, pentru materialul în cauză. A fost realizat primul lot de epruvete prismatice cu dimensiunea  $15 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ . Epruvetele au fost fabricate aplicând o strategie de scanare la  $90^\circ$  cu schimbarea direcției de scanare cu  $90^\circ$  ulterior depunerii unui strat. Imagini reprezentative cu epruvetele prismatice pe parcursul procesului de fabricație și ulterior finalizării procesului SLM sunt prezentate în Figura 3.34.

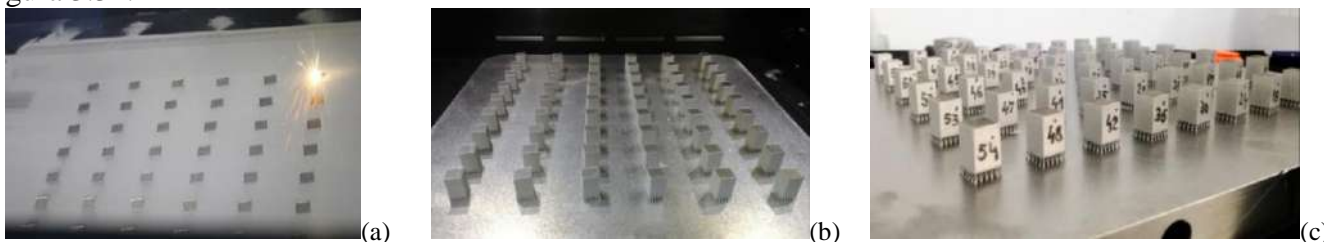


Figura 3.34. Imagini reprezentative cu epruvetele realizate în cazul Iterației nr. 1: a) imagine din timpul procesului de fabricație; b, c) epruvete din IN 625 fabricate aditiv

Ulterior finalizării procesului SLM epruvetele au fost desprinse mecanic de pe placa de construcție, materialul suport fiind de asemenea înlăturat mecanic (prin șlefuire pe hartie abrazivă). Densitatea epruvetelor fabricate pe parcursul Iterației nr. 1 a fost cuprinsă în intervalul  $8430 - 8450 \text{ Kg/m}^3$ , ceea ce reprezintă densități relative cuprinse în intervalul  $99,29\% - 99,53\%$ . Cu toate că au fost înregistrate diferențe între valorile densității epruvetelor, diferența dintre acestea este mai redusă decât intervalul de repetabilitate  $r = 0,025 \text{ g/cm}^3$  acceptat în standardul *SR EN ISO 3369:2010* [236]. Cercetări experimentale privind nivelul de densificare al materialului IN 625 fabricat aditiv au fost realizate de Gao et.al. [254] și Terris et.al. [255], obținând diferite valori ale densității relative cuprinse în intervalul  $95,5 - 99,8\%$ .

#### 3.3.2. Iterația II – influența VED asupra gradului de densificare

În acest caz, experimentele au fost realizate având la bază ideea susținută de mai mulți autori conform căreia există o legătură între valoarea densității de energie volumică (VED) transmisă pulberii metalice și densitatea materialului fabricat aditiv. Astfel, au fost definite nouă valori diferite ale densității de energie volumice pe baza unui model simplificat (matrice simplificată cu trei parametrii – putere laser, viteză de scanare, distanța între două linii de scanare succesive și trei nivele).

Epruvetele au fost așezate sub forma a șase grupuri compuse din câte nouă epruvete prismatice, epruvetele fiind realizate utilizând parametrii specifici fiecărui caz în parte. Fiecare epruvetă corespunzătoare aceleiași valori VED a fost poziționată identic pentru fiecare grup în parte (Figura 3.36) și toate grupurile au fost așezate în partea de sus a plăcii de lucru. Pentru această iterație a fost aplicată strategia de scanare la  $90^\circ$  cu schimbarea direcției de scanare la  $90^\circ$ .

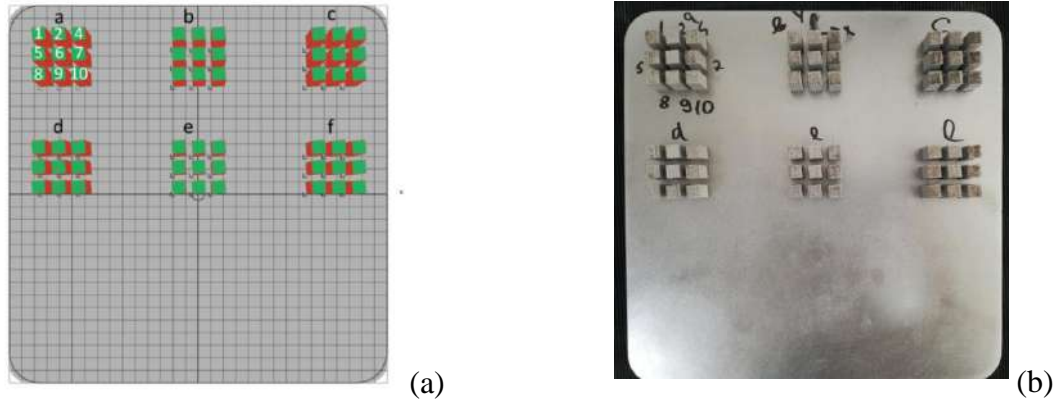
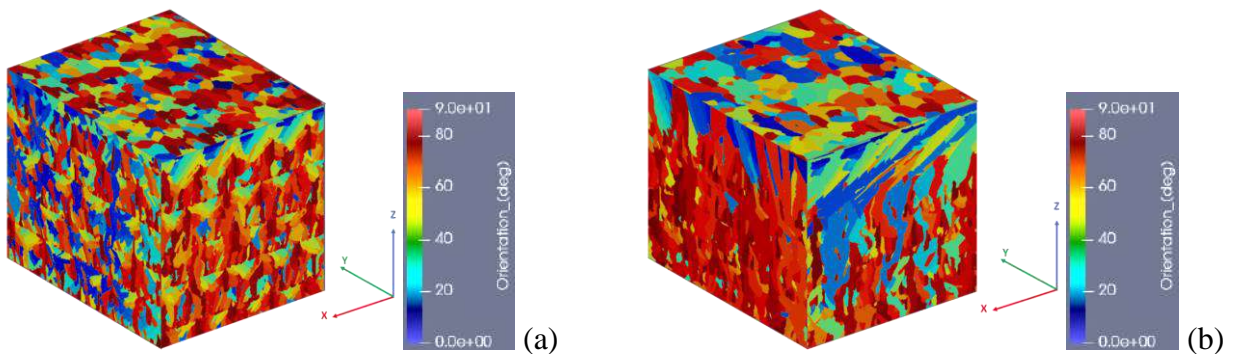


Figura 3.36. Dispunerea epruvetelor în cazul Iterației nr. 2: a) imagine RDesigner; b) dispunerea epruvetelor pe placa de construcție

Analizând rezultatele s-a constatat că utilizarea unei valori VED de  $39 \text{ J/mm}^3$  asigură cele mai slabe rezultate, cele mai reduse valori ale densității au fost înregistrate în cazul grupului A (nivelul de densificare relativă fiind chiar sub 99%). Celelalte valori VED asigură obținerea de nivele de densificare relativă mai ridicate de 99% și în limitele intervalului de repetabilitate impus de standard.

Pentru această matrice a fost realizată o analiza microstructurală cu elemente finite utilizând programul ANSYS Additive Suite, modulul Additive Science (Microstructure), ediția R1/2020. Acest program are la bază metoda automat celulară cu elemente finite și poate furniza informații orientative cu privire la modul în care se dezvoltă microstructura unui material fabricat aditiv.

Rezultatele simulărilor microstructurale au arătat că microstructura materialului este texturată și că este puternic influențată de VED. S-a observat că atât dimensiunea grăunților echiacși cât și dimensiunea grăunților columnari crește pe măsură ce crește valoarea VED (Figura 3.38.).





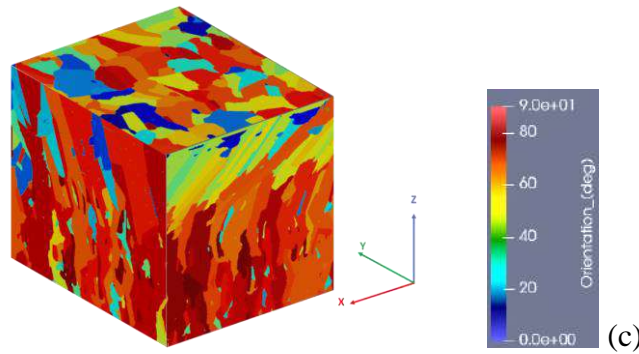


Figura 3.38. Imagini reprezentative cu microstructura texturată a materialului fabricat aditiv rezultată în urma utilizării a trei valori ale densității de energie volumică: a) 39 J/mm<sup>3</sup>; b) 69 J/mm<sup>3</sup>; c) 97 J/mm<sup>3</sup>

Utilizând valorile vitezei de răcire determinate prin metode computaționale și valorile distanței dintre brațele dendritelor principale ( $\lambda_1$ ) determinate experimental a fost analizată evoluția acestui parametru morfologic. În literatura de specialitate este specificat faptul că în funcție de viteza de răcire,  $\lambda_1$  poate să aibă diferite valori, de exemplu în cazul pieselor turnate de dimensiuni mari unde viteza de răcire este cuprinsă în intervalul  $10^{-4} - 10^{-2}$  K/s  $\lambda_1 = 200 - 5000 \mu\text{m}$ , în timp ce în cazul topirii cu laser/fascicul de electroni unde viteza de răcire este cuprinsă în intervalul  $10^3 - 10^9$   $\lambda_1 = 0,5 - 5 \mu\text{m}$  [257].

Experimental, s-a constatat că valoarea  $\lambda_1$  este dependentă de densitatea de energie volumică, iar imagini SEM reprezentative cu structura dendritică identificată în materialul IN 625 fabricat aditiv utilizând diferite valori VED sunt prezentate în Figura 3.40.

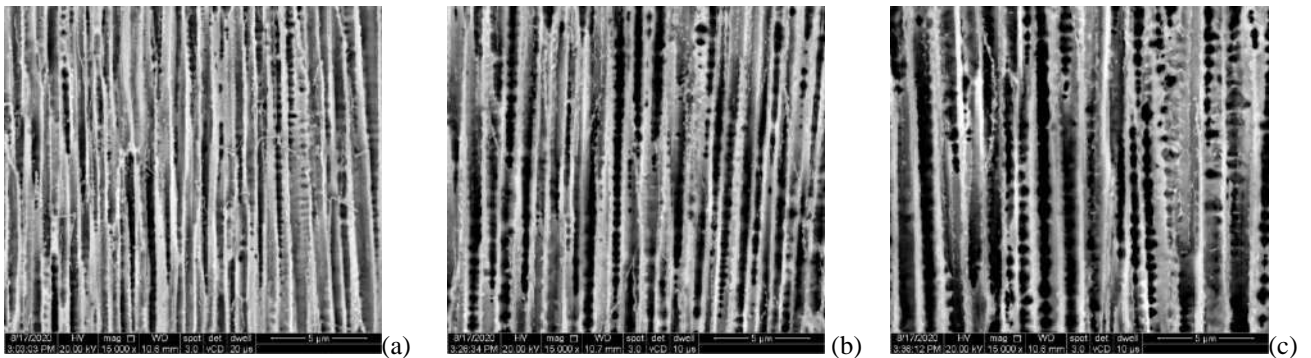


Figura 3.40. Imagini SEM reprezentative cu microstructura dendritică identificate în materialul IN 625 fabricat aditiv: a) VED = 39 J/mm<sup>3</sup>; b) VED = 69 J/mm<sup>3</sup>; c) VED = 97 J/mm<sup>3</sup>

### 3.3.3. Iterația III – influența VED și a strategiei de scanare asupra caracteristicilor materialului

Pornind de la rezultatele înregistrate în cazul Iterației nr. 2, aceeași matrice simplificată a fost utilizată pentru a realiza un nou lot de epruvete, de această dată aplicând o strategie de scanare la 67°.

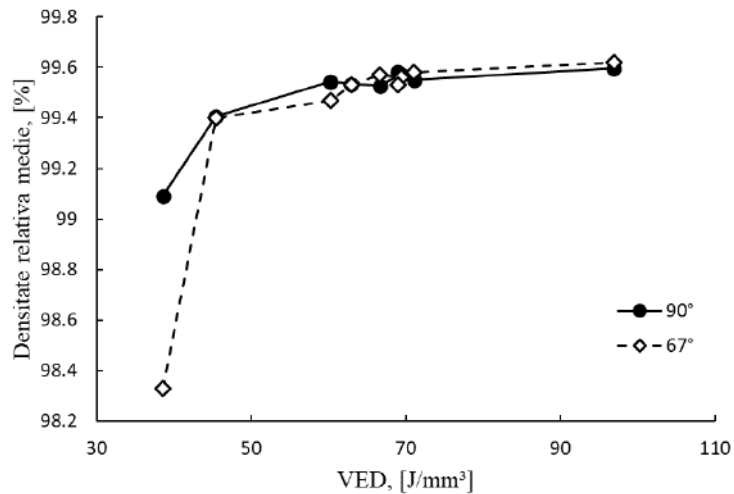


Figura 3.42. Reprezentare comparativă a densității relative medii determinată în cazul celor două interații (strategie de scanare la 90° și 67°), în funcție de densitatea de energie volumică

Cele mai bune valori ale densității relative au fost înregistrate la cea mai ridicată valoare VED - 97 J/mm<sup>3</sup> (densitate relativă 99,60% pentru strategia de scanare la 90°, densitate relativă 99,62% strategie de scanare la 67°). Cele mai reduse valori ale densității relative au fost înregistrate la cea mai mică valoare VED – 39 J/mm<sup>3</sup> (densitate relativă 99,09% pentru strategia de scanare la 90°, densitate relativă 98,33% pentru strategia de scanare la 67°). Dintre cele două strategii de scanare, strategia de scanare la 67° asigură atât cea mai redusă valoare a densității relative cât și cea mai ridicată valoare a densității relative.

Nivelul redus de densificare înregistrat la valori reduse VED se datorează faptului că materialul nu a fost consolidat corespunzător, fiind identificate defecte LOF în suprafața epruvetelor. Proporția în care se regăsesc aceste defecte se reduce pe măsură ce crește valoarea VED (Figura 3.43).

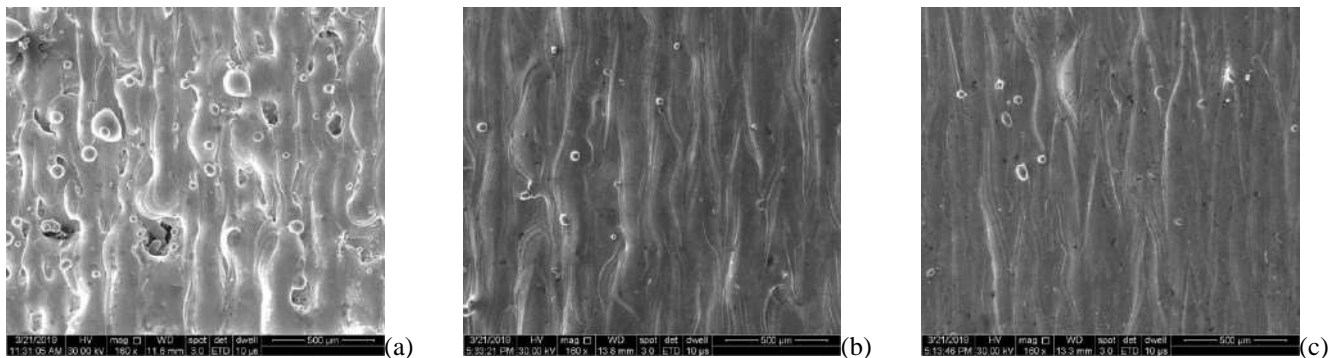


Figura 3.43. Influența VED asupra defectelor LOF: a) VED – 39 J/mm<sup>3</sup>; b) VED – 69 J/mm<sup>3</sup>; c) VED – 97 J/mm<sup>3</sup>

Pe lângă defectele LOF, anumite combinații de parametri conduc la o instabilitate a topiturii metalice ceea ce face ca pe parcursul procesului de scanare să se desprindă stropi din topitură. Acești stropi pot antrena în anumite cazuri și particule de pulbere de la nivelul patului de pulbere, se atașează de suprafețele laterale ale epruvetelor și se solidifică în această zonă. Producerea acestor fenomene duce la creșterea rugozității materialului (Figura 3.44).

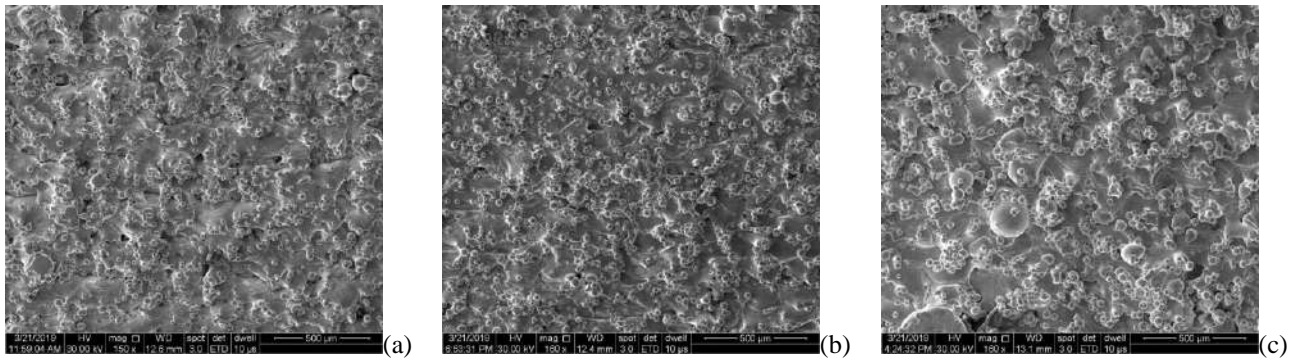


Figura 3.44. Influența VED asupra stropilor: a) VED – 39 J/mm<sup>3</sup>; b) VED – 67 J/mm<sup>3</sup>; c) VED – 97 J/mm<sup>3</sup>

Experimental s-a constatat că rugozitatea suprafețelor crește concomitent cu creșterea valorii VED. Valori ridicate VED asigură cea mai ridicată rugozitate a suprafeței. Analizând rezultatele în funcție de strategia de scanare aplicată se constată că strategia de scanare la 67° se obțin rugozități superioare în comparație cu rugozitatea determinată în cazul lotului fabricat aplicând strategia de scanare la 90° (Figura 3.45).

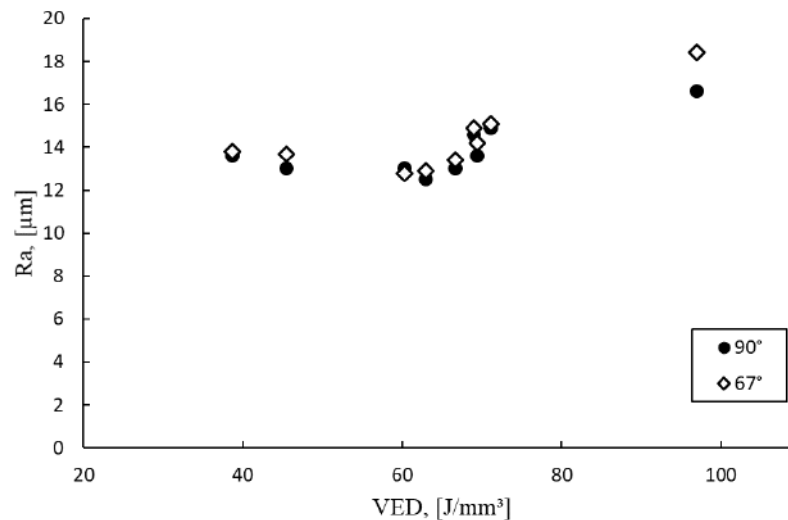


Figura 3.45. Evoluția rugozității medii a suprafețelor laterale ale epruvetelor în funcție de densitatea de energie volumică

Având în vedere că lotul fabricat aplicând strategia de scanare la 67° prezintă un nivel mai ridicat al defectelor de suprafață, au fost realizate analize suplimentare pentru identificarea altor tipuri de defecte ce apar în cazul acestor epruvete. Astfel au fost realizate determinări ale nivelului porozității și analize dimensionale.

Rezultatele obținute în cazul porozității demonstrează faptul că VED are o influență semnificativă asupra nivelului porozității (Figura 3.46). Pe măsură ce valoarea VED crește, gradul de pori se diminuează. Utilizând valori VED reduse se produce o creștere bruscă a porozității în principal din cauza defectelor LOF.

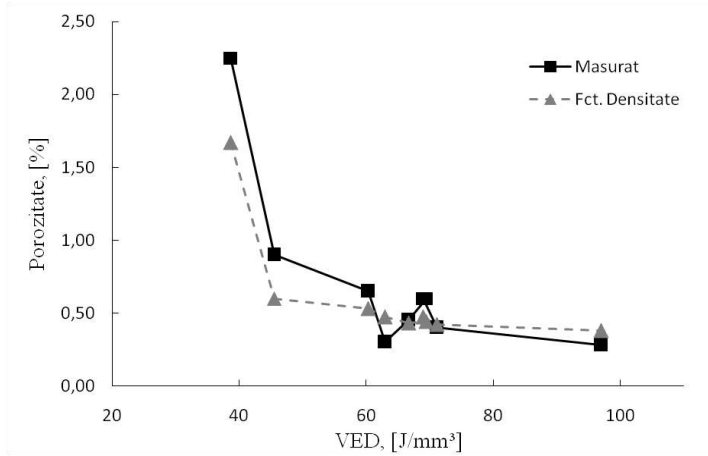


Figura 3.46. Evoluția rugozității raportată la densitatea de energie volumică

Exceptând defectele de suprafață precum stropii și LOF, s-a constatat că în planul XOY, epruvetele s-au deformat la nivelul marginilor (muchiilor) și colțurilor, astfel suprafața de sus a tuturor epruvetelor acestui lot a fost scanată 3D în vederea determinării influenței parametrilor procesului asupra gradului de deformație. Pe măsură ce crește valoarea densității de energie volumică crește și lățimea zonei deformate din apropierea marginilor epruvetelor. Variația lățimii deformate este prezentată grafic în Figura 3.50. Pe lângă zona deformată din apropierea marginilor, a fost înregistrată și o creștere a înălțimii colțurilor și a muchiilor (Figura 3.51), de asemenea dependentă de valoarea VED.

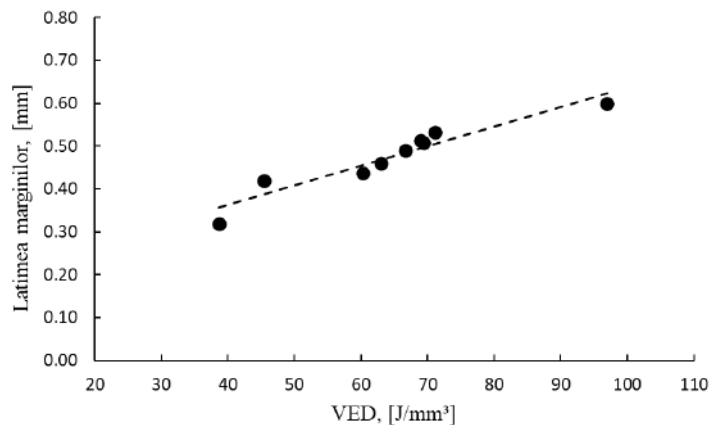


Figura 3.50. Variația lățimii deformate de la nivelul marginilor, raportată în funcție de VED

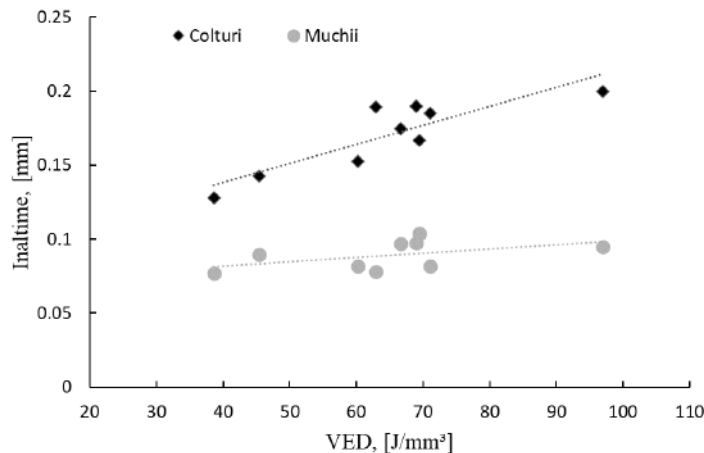


Figura 3.51. Variația înălțimii la nivelul colțurilor și muchiilor raportată în funcție de VED

Utilizând valori VED mari (putere laser ridicată, viteză de scanare redusă) se produce o cantitate mare de căldură, topitura devine instabilă și este împinsă către zonele laterale ale epruvetelor. Pe măsură ce crește energia, nivelul de deformare al suprafeței crește. Pentru a asigura un echilibru între toate fenomenele ce apar și pentru menținerea stabilității topiturii ar trebui să fie utilizate puteri laser în domeniul 250 – 320 W și viteze de scanare 0,6-0,8 m/s.

În mod similar rezultatelor înregistrate în cazul simulărilor microstructurale cu elemente finite realizate în cazul lotului de epruvete realizate aplicând o strategie de scanare la  $90^\circ$ , s-a constatat că și în cazul aplicării unei strategii de scanare la  $67^\circ$  microstructura este texturată și puternic influențată de valoarea densității de energie volumică. Prin metode computaționale s-a constatat că atât dimensiunea grăunților echiaciși cât și dimensiunea grăunților columnari crește pe măsură ce crește valoarea densității de energie volumică (Figurile 3.52).

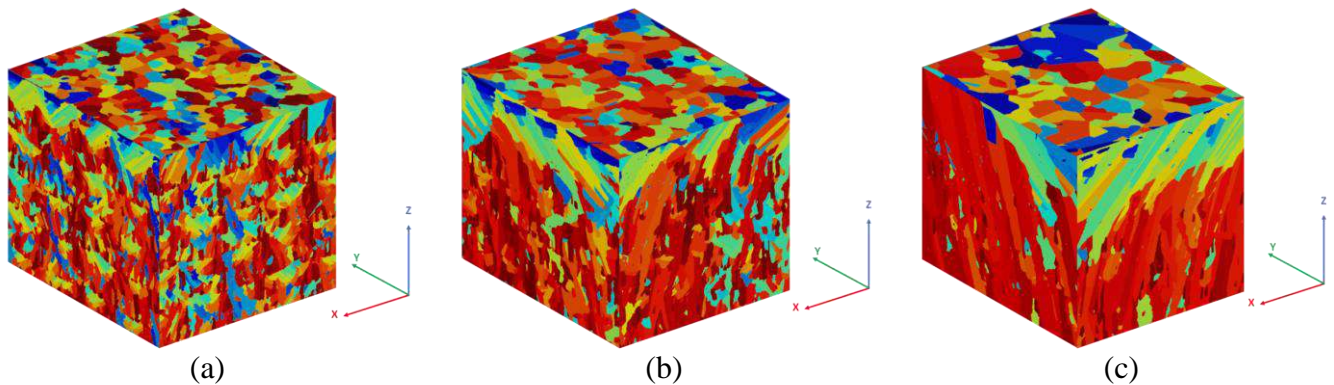


Figura 3.52. Imagini reprezentative cu microstructura texturată a materialului fabricat aditiv utilizând strategia de scanare la  $67^\circ$ , microstructură rezultată în urma aplicării a trei valori VED: a)  $39 \text{ J/mm}^3$ ; b)  $69 \text{ J/mm}^3$ ; c)  $97 \text{ J/mm}^3$

Strategia de scanare la  $67^\circ$  asigură obținerea unor valori  $\lambda_1$  mai reduse în comparație cu strategia de scanare la  $90^\circ$ . S-a constatat că  $\lambda_1$  respectă relațiile  $\lambda_1=153,88 \cdot (R)^{0,378}$  (pentru materialul fabricat aplicând strategia de scanare la  $90^\circ$ ) și  $\lambda_1=151,98 \cdot (R)^{0,385}$  (pentru materialul fabricat aplicând strategia de scanare la  $67^\circ$ ). Relațiile obținute sunt apropiate de relația teoretică  $\lambda_1=ct \cdot (R)^{(0,3 \pm 0,03)}$ , dar și de relația obținută de Matache et.al. [216]  $\lambda_1=151,98 \cdot (R)^{0,34}$  pentru un superaliaj cu bază Ni fabricat prin metode convenționale.

### 3.3.4. Investigații privind anizotropia microstructurală și influența asupra proprietății mecanice la tracțiune

Anizotropia microstructurală a fost evidențiată atât experimental prin analize de microscopie optică cât și prin metode computaționale (Figura 3.57). Având în vedere limitările programului software, au fost realizate simulări în cazul epruvetelor fabricate paralel cu axa OZ, aplicând parametrii de proces: distanța între două straturi succesive  $0.11 \mu\text{m}$ , grosime de strat  $40 \mu\text{m}$ , putere laser 250 W, viteza de scanare 750 mm/s, temperatura plăcii de construcție  $80^\circ\text{C}$ , dimensiune fascicul laser  $80 \mu\text{m}$  și cele două strategii de scanare: la  $90^\circ$ ,  $67^\circ$  cu schimbarea direcției de scanare la  $90^\circ$ .

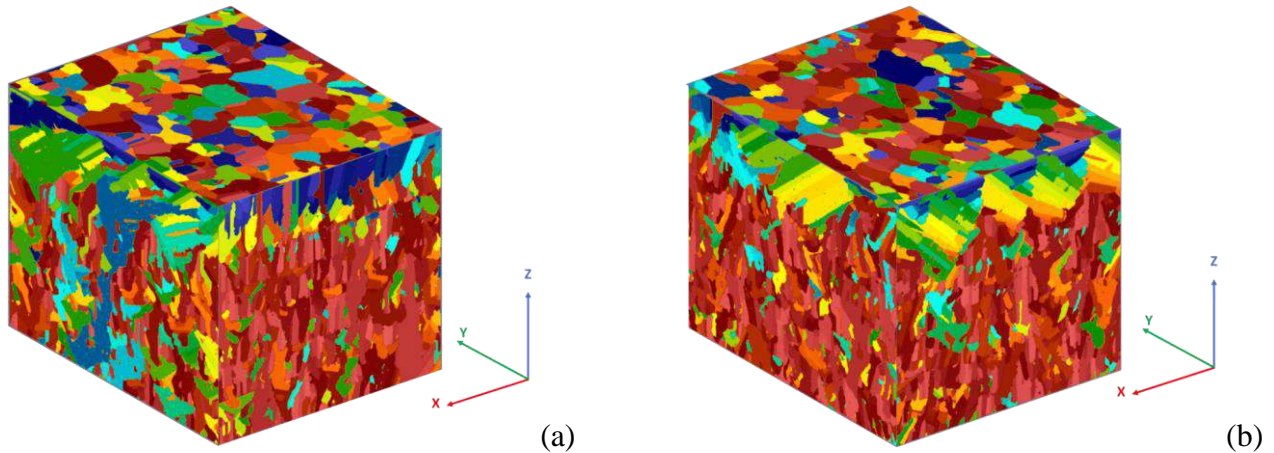


Figura 3.57. Microstructura materialului fabricat aditiv rezultată în cazul aplicării unei strategii de scanare la  $90^\circ$  (a), respectiv  $67^\circ$  (b)

Analizând imaginile prezentate în Figura 3.57 se poate observa că aplicând strategia de scanare la  $90^\circ$  se obțin grăunți columnari, vedere în planurile XOZ și YOZ, dispuși pe mai multe straturi, iar în planul XOY se obțin grăunți echiacși. Se poate observa clar că strategia de scanare influențează modul în care se dezvoltă microstructura în stare brut printată. Aceste deosebiri morfologice sunt datorate diferențelor înregistrate în cazul gradientul termic și vitezei de răcire. Programul software previzionează în cazul aplicării strategiei de scanare la  $90^\circ$  o viteză de răcire de 470.161 K/s și un gradient termic de 4.409.697 K/m, în timp ce în cazul aplicării strategiei de scanare la  $67^\circ$  o viteză de răcire de 505.644 K/s și un gradient termic de 5.392.682 K/m.

Experimental este dificilă analiza morfologică a grăunților în stare brut printată, astfel s-a optat pentru analiza microscopică a materialului fabricat aditiv ulterior tratării termice (recoacere de detensionare -  $870^\circ\text{C}/1\text{h}$ , răcire în aer, călire de punere în soluție -  $1000^\circ\text{C}/1\text{h}$ , răcire în ulei). Aplicând aceste tratamente termice se vizează detensionarea materialului având în vedere că pe parcursul procesului de fabricație sunt induse tensiuni interne semnificative și se dorește îmbunătățirea prelucrabilității materialul (IN 625 fabricat aditiv prezintă o ductilitate redusă în stare brut printată și este dificil de prelucrat prin așchiere).

În urma aplicării tratamentului termic stabilit, are loc o recrystalizare a materialului și se observă asemănarea rezultatelor experimentale cu cele obținute prin metode computaționale (Figura 3.59). Grăunți columnari ce se întind pe mai multe straturi au fost identificați în cazul ambelor strategii de scanare aplicate.

În imaginile de microscopie optică din Figura 3.59 se pot observa grăunți columnari dispuși pe mai multe straturi (vedere în planele YOZ și XOZ) și grăunți echiacși în planul XOY, pentru epruvetele fabricate utilizând ambele strategii de scanare.

În urma tratamentului termic, pe lângă o recrystalizare a microstructurii s-au observat și defecte de împachetare (macles de recoacere și de creștere). Astfel de defecte au fost identificate și de alți cercetători atât în cazul materialului fabricat prin metode convenționale cât și în cazul materialului fabricat aditiv [97, 260, 261].



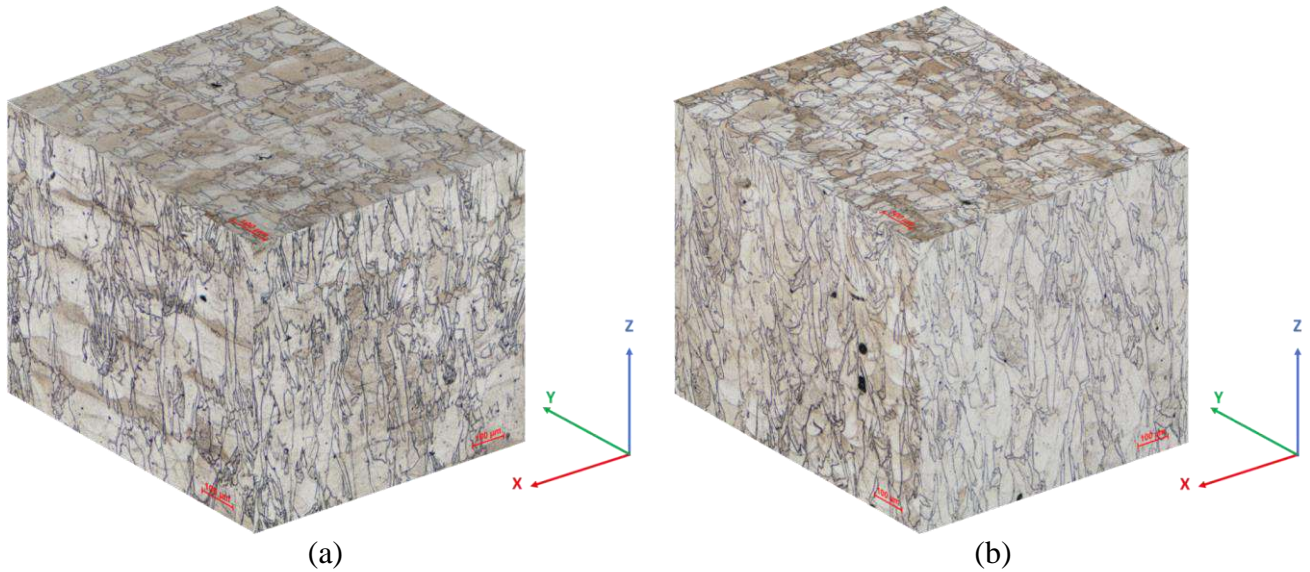
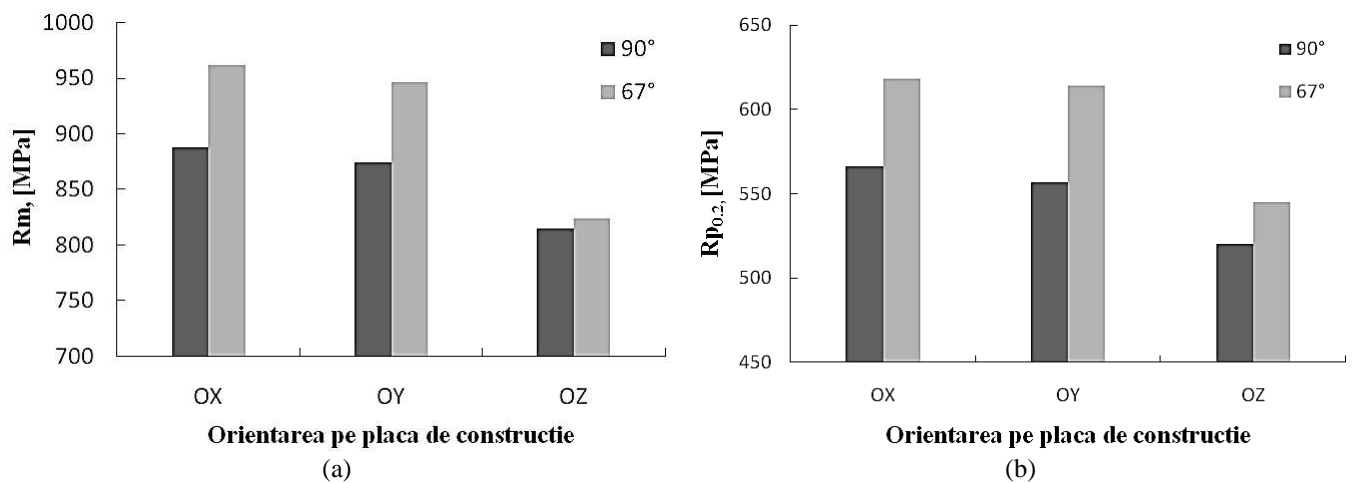


Figura 3.59. Imagini cu microstructura materialului IN 625 fabricat aditiv în stare tratată termic, strategie de scanare: a) 90°; b) 67°

Anizotropia microstructurală se menține chiar și după aplicarea tratamentelor termice, iar conform datelor identificate în literatura de specialitate această anizotropie se perpetuează și în cazul proprietăților mecanice. Astfel, au fost fabricate loturi de epruvete destinate încercării mecanice la tracțiune, epruvete construite paralel cu axele OX, OY și OZ, aplicând cele două strategii de scanare la 90° și 67° cu schimbarea direcției de scanare la 90°.

În urma încercărilor mecanice la tracțiune s-a constatat că toate valorile medii obținute pentru  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ ,  $Z$  și  $A_5$ , indiferent de strategia de scanare aplicată sau de orientarea la care au fost realizate epruvetele, sunt superioare valorilor minime acceptate de standardele în vigoare atât pentru IN 625 fabricat prin metode convenționale ( $R_m = 485$  MPa,  $R_{p0,2} = 275$  MPa,  $Z$  și  $A_5$  30% conform ASTM B443 [239]) cât și prin metode pe pat de pulbere ( $R_m = 758$  MPa,  $R_{p0,2} = 379$  MPa,  $Z$  și  $A_5$  30% conform ASTM F3056 [98]).

Analiza comparativă a rezultatelor în funcție de orientarea pe placa de construcție este prezentată în Figura 3.63.



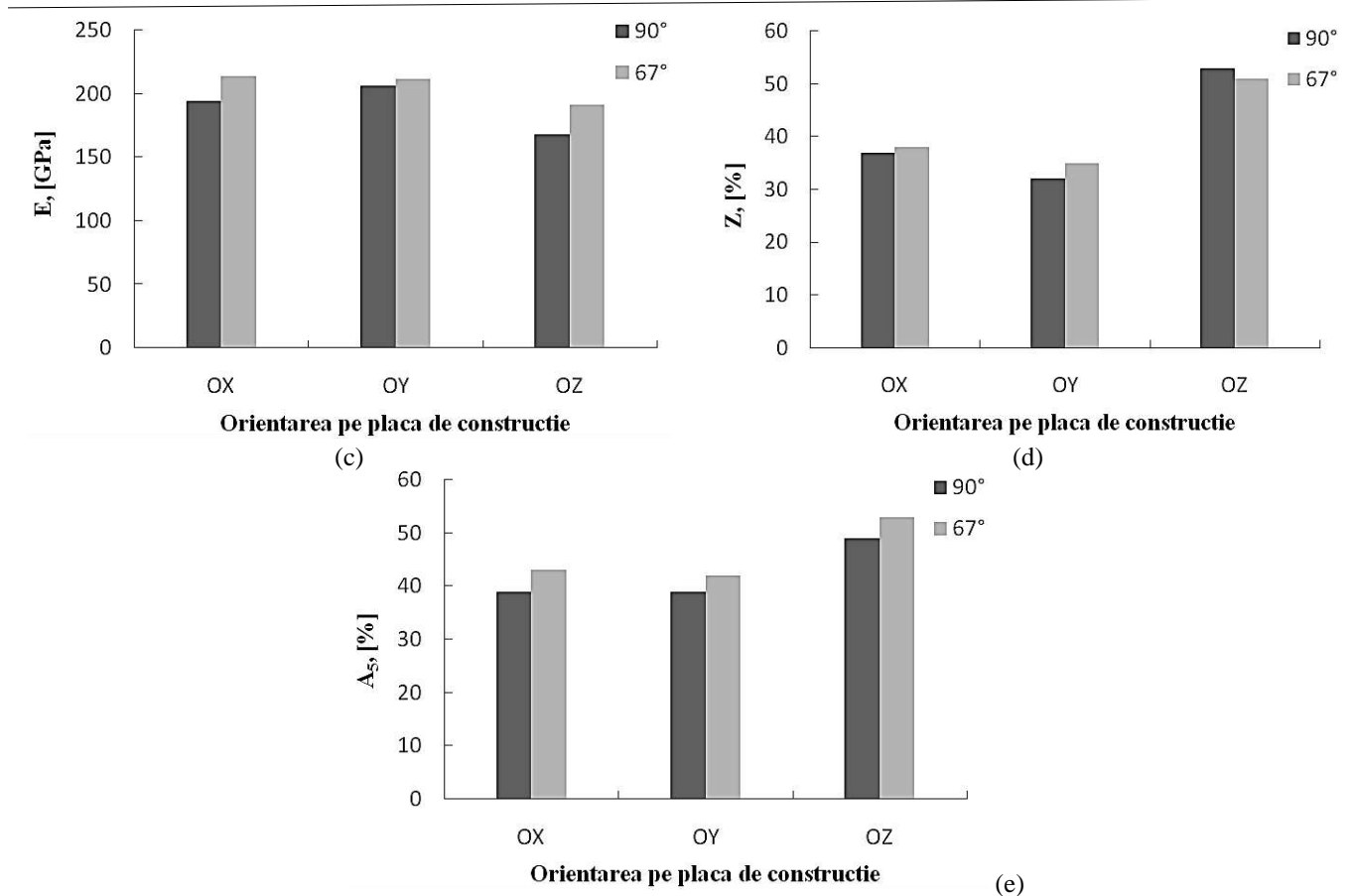
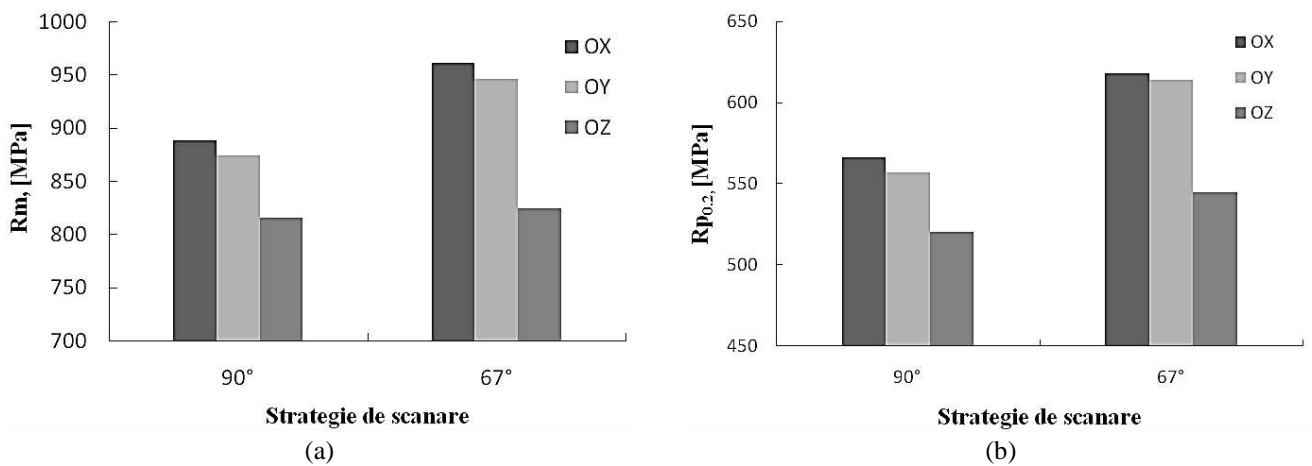


Figura 3.63. Rezultatele încercării mecanice la tracțiune în funcție de orientarea pe placa de construcție a epruvetelor pentru: a)  $R_m$ ; b)  $R_{p0,2}$ ; c)  $E$ ; d)  $Z$ ; e)  $A_5$

Analizând graficele din Figura 3.63 s-a constatat că orientarea pe placa de construcție influențează în mod semnificativ rezistența mecanică la tracțiune a materialului IN 625 fabricat prin metoda SLM. Epruvetele fabricate în poziție verticală (paralel cu axa OZ) au cele mai slabe performanțe mecanice la tracțiune, în timp ce epruvetele fabricate în planul XOY prezintă rezistențe mecanice superioare celor fabricate în poziție verticală. Între epruvetele fabricate paralel cu axa OX și OY nu au fost observate diferențe semnificative. Aceeași tendință a fost înregistrată și în cazul valorilor  $R_{p0,2}$  și  $E$ . Epruvetele fabricate în poziție verticală prezintă cele mai ridicate valori ale găturii și alungirii la rupere. Analiza comparativă a rezultatelor este prezentată grafic în Figura 3.64.





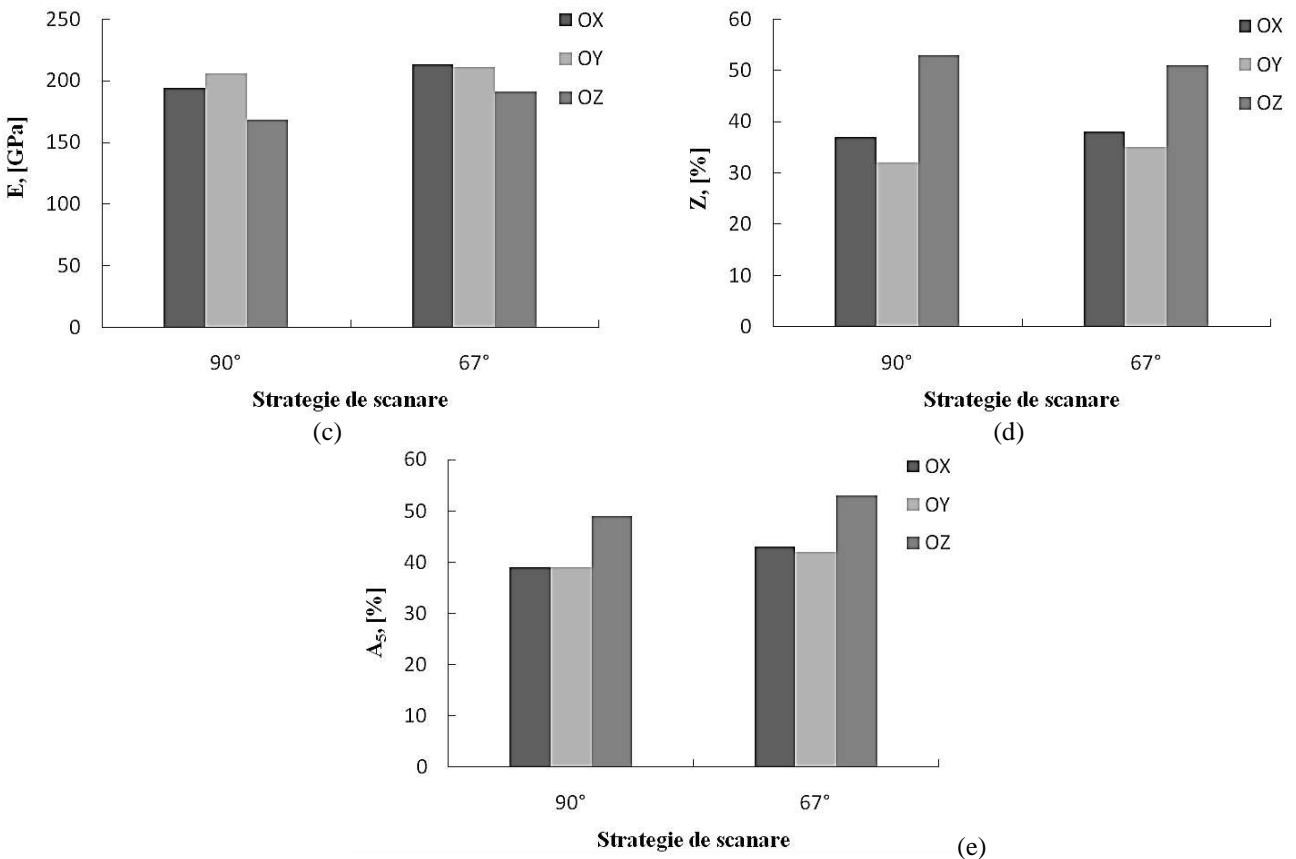


Figura 3.64. Rezultatele încercării mecanice la tracțiune în funcție de strategia de scanare aplicată pentru: a) Rm; b) Rp0,2; c) E; d) Z; e) A5

Strategia de scanare influențează caracteristicile mecanice, cele mai ridicate valori ale rezistenței la rupere și ale limitei de curgere fiind înregistrate în cazul epruvetelor fabricate aplicând o strategie de scanare la 67°. Strategia de scanare la 90° asigură cele mai reduse performanțe mecanice la tracțiune la temperatura camerei, indiferent de orientarea pe placa de construcție a epruvetelor.

Valorile înregistrate indică nivelul destul de pronunțat al anizotropiei materialului fabricat paralel la axele OX sau OY raportată la materialul fabricat în poziție verticală. Acest caracter anizotrop este cauzat de direcția pe care se aplică forța la nivelul grăunților materialului (Figura 3.65).

În cazul epruvetelor fabricate pe direcția OZ sarcina este aplicată paralel cu direcția pe care cresc grăunții columnari, în timp ce în cazul epruvetelor fabricate pe direcția OX, respectiv OY, solicitarea mecanică se produce perpendicular pe direcția de creștere a grăunților columnari.

Superaliajul IN 625 fabricat aditiv prin metoda SLM s-a rupt într-un mod complex, fiind o combinație între rupere ductilă și rupere fragilă. Au fost identificate zone mat fibroase specifice ruperii ductile și zone cristalin strălucitoare specifice ruperii fragile. Aceste rezultate sunt în conformitate cu cele obținute de alți autori în cazul aceluiași material în stare tratată [262].

### 3.4. Influența expunerii la temperaturi ridicate asupra comportamentului la oxidare al superaliajului IN 625 fabricat prin metoda SLM

Materialul IN 625 este un material ce în mod uzual este utilizat pentru fabricarea componentelor turbomotoarelor ce funcționează în mod curent la temperaturi de până la 900°C și pentru perioade scurte de timp la temperaturi superioare, în medii oxidante. Având în vedere aceste raționamente este absolut necesară studierea comportamentului materialului fabricat aditiv în urma expunerii la temperaturi ridicate în medii

oxidante și realizarea unui studiu comparativ între modul în care se comportă materialul obținut prin metode convenționale și cel obținut prin metode avansate. Cercetările privind influența expunerii la temperaturi ridicate asupra comportamentului la oxidare al IN 625 fabricat prin metoda SLM au fost realizate la două valori ale temperaturii (900°C, 1050°C) pe parcursul a 96 h. Investigațiile realizate pentru determinarea influenței expunerii prelungite la temperaturi ridicate a materialului IN 625 fabricat aditiv au constat în:

- fabricarea de epruvete
- realizarea de cercetări experimentale privind cinetica procesului de oxidare;
- realizarea de cercetări experimentale pentru caracterizarea stratului de oxid dezvoltat;
- realizarea de cercetări experimentale privind influența expunerii la temperaturi ridicate asupra rezistenței la tracțiune.

### 3.4.1 Cercetări experimentale privind cinetica procesului de oxidare

Analiza creșterii masice a epruvetelor expuse la temperaturi ridicate a evidențiat faptul că procesul de oxidare la ambele temperaturi respectă o lege parabolică. IN 625 oxidat la temperatura de 1050°C prezintă o creștere masică mult mai ridicată în comparație cu materialul oxidat la temperatura de 900°C

Cu toate că materialul oxidat la temperatura de 900°C urmează o lege parabolică, la durate de expunere mai mari de 24 h, procesul pare a fi mai mult liniar. Această observație este în concordanță cu rezultatele obținute de alți cercetători în cazul unor superaliaje cu bază Ni expuse la diverse procese de oxidare, acestea respectând o lege sub-parabolică la temperaturi de până la 900°C și o lege parabolică la temperaturi superioare [147, 264-266].

### 3.4.2. Caracterizarea stratului de oxid dezvoltat

Analiza EDS realizată la nivelul suprafețelor epruvetelor oxidate a demonstrat că ulterior celor 96 h de expunere la temperaturi ridicate se formează în mare parte un strat de oxid de crom. În urma analizei realizate pe probele oxidate la 900°C se constată că pe lângă O și Cr au fost identificate și urme de Mo, Nb și Fe, în timp ce doar urme de Nb și Fe au fost identificate în suprafața probelor oxidate la 1050°C (Figura 3.72).

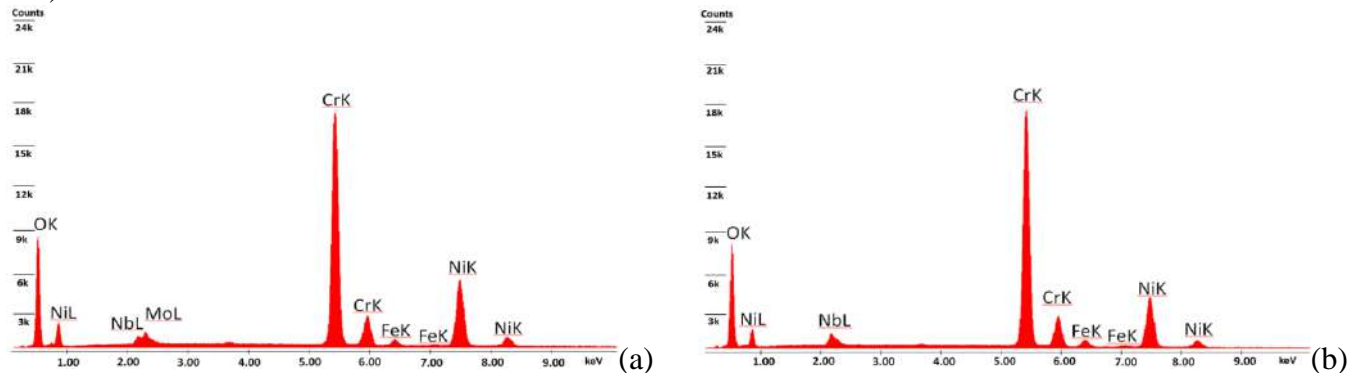


Figura 3.73. Spectrele EDS obținute în suprafața epruvetelor oxidate la 900°C (a), respectiv 1050°C (b) [263]

Pentru a determina ce elemente chimice reacționează cu oxigenul pe parcursul difuziei în materialul de bază și dacă se produce o reducere a metalului la nivelul suprafeței epruvetelor a fost realizată analiza EDS în secțiunea epruvetelor oxidate, la nivelul a patru microzone (trei la nivelul stratului de oxid și una la nivelul materialului de bază, sub interfața material – strat de oxid).

Analiza compozițională cantitativă a arătat că după primele 24 h, în cazul oxidării la 900°C, stratul de oxid conține pe lângă Cr, diferite alte elemente precum Ni, Nb, Mo și Fe, în diferite cantități. Astfel, s-a

concluzionat că stratul de oxid constă într-un oxid de crom și alți spineli sau alte tipuri de oxizi ce conțin aceste elemente.

Au fost înregistrate diferențe între compozițiile chimice determinate în cazul oxidării la temperatura de 900°C și la 1050°C. La temperatura de 1050°C, în suprafața epruvetelor nu au fost identificate cantități semnificative de Mo și Fe, dar pe lângă Cr s-au observat cantități reduse de Nb și Ni. Oxidarea la temperaturi ridicate asigură formarea în principal a oxidului de crom începând încă de la primele cicluri de expunere.

Pentru identificarea repartiției elementelor de aliere sub formă de oxizi sau alte faze, ambele tipuri de epruvete oxidate au fost analizate prin metoda difracției de raze X.

Oxidarea izotermă la 900°C și 1050°C pentru perioade scurte de timp promovează precipitarea fazei  $\delta$  ((Mo, Nb)Ni<sub>3</sub>) (fază previzionată și în urma calculului termodinamic), un compus intermetalic bogat în Ni (MoNi<sub>4</sub>) și carburi complexe ((Cr, Fe, Mo etc.)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>). Stratul de oxid format în primele 24 h la 900°C este compus în mare parte din Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, urmat de spinelul (Ni,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, în timp ce la 1050°C este compus din spinelul (Ni,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, urmat de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Oxidarea la temperaturi mai ridicate asigură și formarea unui oxid ce are o structură similară rutilului (((Cr<sup>+3</sup>(Nb,Ta)<sup>+5</sup>)<sub>(1-x)/2</sub>, (Ti<sup>+4</sup>)<sub>x</sub>)O<sup>-2</sup><sub>2</sub>).

Faze secundare precum  $\delta$ , compușii intermetalici bogați în Ni și carburi complexe au fost identificate și de alți autori [259, 260, 270, 271].

Expunerea pe durate de timp îndelungate la 900°C conduce doar la dizolvarea carburilor complexe, faza  $\gamma$  și  $\delta$  fiind încă prezente împreună cu MoNi<sub>4</sub>, în timp ce expunerea la temperaturi ridicate pentru perioade îndelungate conduce la dizolvarea fazei  $\delta$ , MoNi<sub>4</sub> și a carburilor.

Prin analiză de microscopie optică au fost evidențiate modificările microstructurale produse în urma expunerii materialului la temperaturi ridicate (Figurile 3.76, 3.77).

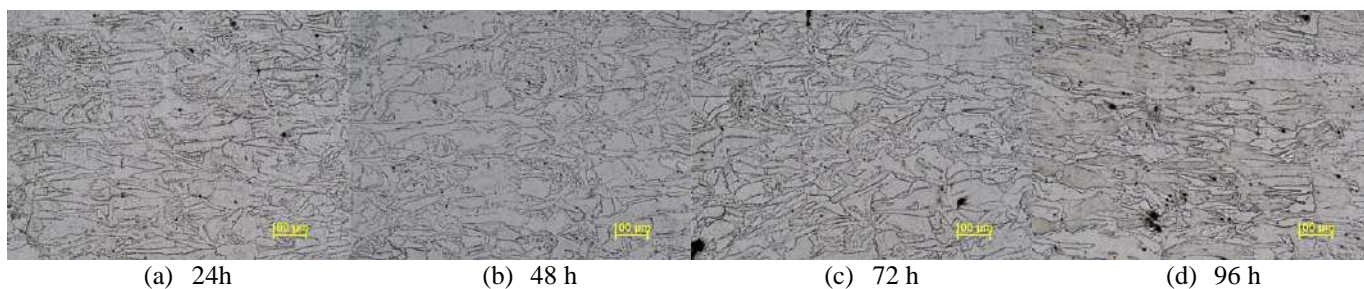


Figura 3.76. Imagini de microscopie optică ce evidențiază microstructura superaliajului IN 625 fabricat prin metoda SLM ulterior expunerii la temperatura de 900°C (vedere în planul XOZ)

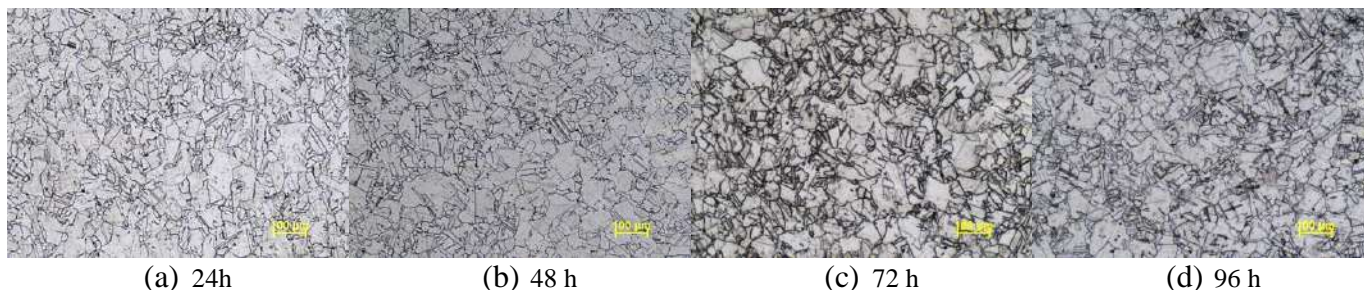


Figura 3.77. Imagini de microscopie optică ce evidențiază microstructura superaliajului IN 625 fabricat prin metoda SLM ulterior expunerii la temperatura de 1050°C (vedere în planul XOZ)

Expunerea la temperatura de 900°C conduce la o recrystalizare a materialului și formarea unei structuri similare celei observate în cazul aplicării tratamentului termic prestabilit pentru IN 625 fabricat aditiv. Microstructura nu se modifică pe parcursul celor 96 h de expunere la 900°C deoarece temperatura este cuprinsă în intervalul de temperatură în care se poate realiza tratamentul termic.

Analiza microscopică realizată în același plan în cazul epruvetelor oxidate la 1050°C demonstrează că s-a produs o recristalizare a materialului, grăunții columnari s-au transformat în grăunți echiacși. Morfologia grăunților echiacși formați în primele stadii de oxidare izotermă la temperatura de 1050°C nu se modifică ulterior creșterii duratei de expunere, singura diferență observată constând în numărul maclelor, expunerea prelungită conduce la creșterea numărului acestora.

Evoluția morfologică a stratului de oxid în timp a fost evaluată pe baza analizei microscopice SEM și s-a constatat că straturile de oxid dezvoltate la cele două temperaturi ridicate prezintă morfologii diferite. Oxidul format la 900°C este caracterizat de o morfologie mult mai angulară în comparație cu morfologia mult mai rotunjită a oxidului format la 1050°C. În plus, stratul de oxid format pe parcursul procesului de oxidare la 1050°C pare mai poros în comparație cu oxidul format la temperaturi mai joase, acesta fiind mai compact.

Evoluția stratului de oxid în urma expunerii la temperaturi ridicate a fost evaluată pe baza măsurării grosimii de strat. În urma măsurărilor s-a constatat că grosimea stratului de oxid urmărește o lege parabolică în funcție de timp. Diferențe semnificative au fost observate între grosimile de strat formate la cele două temperaturi. Grosimea stratului format la 1050°C este aproape dublă comparată cu grosimea oxidului format la 900°C.

Grosimea stratului de oxid crește rapid pe parcursul primelor 24 h de expunere, ulterior creșterea se produce într-un ritm mai puțin alert. Pe parcursul duratei de expunere între 24 h – 96 h, grosimea stratului de oxid format la 900°C este mai redusă în comparație cu grosimea stratului format la 1050°C.

După cum s-a observat în cazul analizelor de creștere masică și a evoluției grosimii, oxidarea pe perioade mai lungi de 72 h la 1050°C conduce la o reducere a grosimii oxidului, împreună cu o reducere a masei epruvetelor. Această reducere se datorează exfolierii stratului de oxid. La temperatura de 1050°C, începând cu durata de expunere de 72 h, stratul de oxid a început să se exfolieze, fapt ce nu a fost identificat în cazul epruvetelor oxidate la 900°C, oxidul format fiind mult mai dens și distribuit mult mai uniform decât oxidul format la temperaturi superioare. Un comportament similar a fost raportat de N'dah et.al. [268] în cazul oxidării la temperatura de 900°C timp de 50 h a materialului IN 625 obținut prin metode convenționale.

Goluri și pori au fost identificați la nivelul stratului de oxid format la 1050°C, defecte observate și de alți cercetători în cazul superaliajului IN 625 obținut prin metode convenționale [268, 278]. Ulterior efectuării celui de-al 10-lea ciclu de oxidare a fost înregistrată o reducere masică a epruvetelor, aceasta fiind datorată desprinderii stratului de oxid în mai multe zone. Un comportament similar a fost identificat și de alți autori [265, 267, 277]. Cu toate acestea, procesul de difuzie a oxigenului în material a continuat, fiind înregistrată o nouă creștere masică a epruvetelor pe parcursul următoarelor cicluri de oxidare.

### *3.4.3. Cercetări experimentale privind influența expunerii la temperaturi ridicate asupra rezistenței la tracțiune*

În stare brut printată materialul fabricat aditiv paralel cu axa OX prezintă o valoare  $R_m = 900$  MPa,  $R_{p0,2} = 595$  MPa,  $Z = 20\%$ ,  $A_5 = 27\%$ . Analizând comparativ rezultatele obținute în cazul epruvetelor fabricate paralel cu axa OX în stare brut printată cu cele obținute în cazul epruvetelor fabricate paralel cu axa OX dar ulterior aplicării tratamentelor termice și prelucrării prin așchiere s-a constatat că rezistența la rupere și limita de curgere nu sunt influențate semnificativ de aplicarea celor două cicluri de tratament termic. Diferențe semnificative sunt observate în cazul alungirii la rupere și al găturii, în stare brut printată aliajul prezintă valori mai reduse în comparație cu valorile înregistrate ulterior aplicării tratamentului termic, aplicarea ciclurilor de tratament termic crescând ductilitatea materialului.

Expunerea repetată la temperatura de 900°C nu influențează semnificativ rezistența la rupere la tracțiune și limita de curgere a superaliajului IN 625 fabricat aditiv prin metoda SLM. Având în vedere că microstructura materialului nu se modifică pe parcursul celor 96 h de expunere la 900°C nu au fost

înregistrate nici modificări semnificative în ceea ce privește caracteristicile mecanice determinate prin încercarea la tracțiune.

Dacă în cazul expunerii repetate la temperatura de 900°C modificările nu sunt majore, situația este diferită în cazul expunerii materialului la temperaturi superioare. Expunerea timp de 24 h la 1050°C conduce la o reducere bruscă a  $R_m$  și  $R_{p0,2}$  cu 10% (de la 900 MPa la 807 MPa), respectiv 39% (de la 595 MPa la 362 MPa). Ulterior materialul nu mai înregistrează modificări semnificative ale valorilor  $R_m$  și  $R_{p0,2}$ . În ceea ce privește  $Z$  și  $A_5$ , expunerea la temperatura de 1050°C timp de 24 h conduce la creșterea acestor valori (o creștere cu 60% a fost înregistrată în cazul  $Z$  – de la 20% la 33%, respectiv o creștere cu 63% în cazul  $A_5$  – de la 27% la 44%), urmând ca apoi să nu se producă modificări semnificative. Reducerea rezistenței la rupere la tracțiune și a limitei de curgere în urma expunerii timp de 24 h la 1050°C sunt rezultatul modificării morfologiei grăunților, rezistența ridicată a materialului fabricat aditiv paralel cu axa OX fiind datorată aplicării solicitării perpendicular pe direcția de creștere a grăunților columnari, iar expunerea la temperaturi ridicate modifică morfologia grăunților.

## CONCLUZII GENERALE

În cadrul tezei au fost realizate cercetări teoretice și experimentale privind *previzionarea și optimizarea caracteristicilor superaliajului cu bază Ni, IN 625*, realizat prin tehnologia avansată de *fabricație aditivă, metoda topirii selective cu laser* din pulberi metalice.

► Cercetările experimentale vizând evoluția în timp a caracteristicilor pulberii din IN 625 ca urmare a recirculării acesteia, au condus la concluzia că nu se produc modificări semnificative ale caracteristicilor fizice și tehnologice ale pulberii, toate rezultatele obținute susținând ipoteza că pulberea de IN 625 destinată fabricației aditive poate fi utilizată/ reutilizată pe parcursul mai multor cicluri de fabricație. Sortarea granulometrică efectuată între ciclurile de utilizare nu influențează caracteristicile produselor procesate prin această metodă de fabricație.

► Utilizând programul software Pandat™, ce are la bază metoda CALPHAD, au fost realizate calcule termodinamice în sisteme multicomponente. S-a ajuns la concluzia că, modificarea conținutului principalelor elemente de aliere ale superaliajului IN 625-Nb, Mo, Cr, influențează semnificativ temperaturile de transformare și proporția fazelor acestuia (chiar în limitele acceptate de standard pentru acest material). Rezultatele obținute prin derularea acestui program pentru IN 625 obținut prin metode convenționale au fost extrapolate pentru situația fabricației aditive.

► Atât prin metode computaționale cât și experimental a fost demonstrată tendința elementelor de aliere de a segrega preferențial chiar și în cazul solidificării foarte rapide a materialului fabricat aditiv și a fost previzionată proporția fazelor rezultate în material în stare brut printată;

► Prin metode computaționale au fost previzionate fazele secundare ce pot precipita în urma funcționării la temperaturi ridicate a unor componente realizate din IN 625 fabricat aditiv sau în urma expunerii materialului la temperaturi ridicate, fapt care a fost confirmat în urma cercetărilor experimentale realizate pentru analiza influenței expunerii la temperaturi ridicate asupra comportamentului materialului fabricat aditiv.

► Utilizând atât programul software ANSYS Additive Suit (ce are la bază metoda automat celulară cu elemente finite), cât și metode experimentale, au fost evidențiate aspecte microstructurale specifice materialelor fabricate aditiv și a fost demonstrată anizotropia microstructurală a materialului IN 625 obținut utilizând diferiți parametri de proces SLM.

► Experimental a fost demonstrat faptul că parametrii procesului SLM influențează în mod semnificativ caracteristicile superaliajului IN 625, iar parametrul densitate de energie volumică (VED) poate fi utilizat pentru controlul/dirijarea caracteristicilor acestui material, valorile VED având o influență semnificativă asupra nivelului de densificare a materialului, asupra distanței dintre brațele dendritelor și a defectelor interne și externe.

► S-a ajuns la concluzia că pentru obținerea unor produse fabricate aditiv, cu grade maxime de densificare și proporție minimă de defecte, utilizând metoda topirii selective cu laser sunt necesare puteri ale laserului în domeniul 250 ÷ 320 W și viteze de scanare între 0,6-0,8 m/s.

► Cercetările experimentale au demonstrat că materialul IN 625 fabricat prin metoda SLM prezintă o rezistență la rupere la tracțiune superioară aceluiași material fabricat prin metode convenționale. Pentru obținerea materialului IN 625 cu o rezistență la rupere la tracțiune cât mai ridicată piesele trebuie să fie poziționate pe placa de construcție astfel încât să permită o formare preferențială a microstructurii raportată la o anumită direcție, iar solicitarea mecanică ulterioară să se producă perpendicular pe direcția de creștere a grăunților columnari.

► Rezultatele obținute în urma cercetărilor realizate pentru determinarea influenței expunerii la temperaturi ridicate într-un mediu oxidant asupra comportamentului superaliajului IN 625 fabricat aditiv au evidențiat faptul că nu există diferențe semnificative între comportamentul materialului fabricat aditiv și cel fabricat prin metode convenționale.

Concluzia generală în ceea ce privește aplicarea metodelor computaționale pentru previzionarea și optimizarea caracteristicilor superaliajelor cu bază nichel fabricate prin metode avansate precum tehnologia de fabricație aditivă, este că la momentul actual programele ce utilizează astfel de metode nu sunt suficient de avansate, dar pot oferi informații orientative cu privire la dezvoltarea fazelor și a microstructurii. Cercetări experimentale suplimentare trebuie să fie realizate astfel încât bazele de date existente utilizate de programele software să fie adaptate materialelor fabricate aditiv și noi baze de date trebuie să fie dezvoltate pentru mai multe tipuri de aliaje destinate fabricației aditive. Cu toate acestea, avantajele metodelor computaționale sunt cât se poate de evidente, acestea putând reduce mult atât timpul de optimizare al caracteristicilor materialelor fabricate aditiv cât și pierderile materiale.

## CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI ORIGINALE

Pentru dezvoltarea stadiului actual al tehnicii în domeniul superaliajelor cu bază Ni fabricate aditiv prin metoda SLM și a metodelor computaționale destinate previzionării și optimizării caracteristicilor materialelor fabricate aditiv, am avut următoarele contribuții personale:

1. Am realizat cercetări în literatura de specialitate ce au permis identificarea stadiului actual al tehnicii în domeniul fabricației aditive și a metodelor computaționale utilizate pentru previzionarea și optimizarea caracteristicilor materialelor metalice fabricate prin metode avansate precum metoda SLM. Cercetările realizate au condus la elaborarea unui plan de lucru și a unei metodologii ce au implicat două metode computaționale consacrate în domeniul previzionării și optimizării structurii materialelor metalice fabricate prin metode convenționale și metode de analiză uzuale ce au fost aplicate pentru caracterizarea materialului IN 625 fabricat aditiv.

2. Combinarea calculelor termodinamice în sisteme multicomponente cu previzionarea formării microstructurii în materialele fabricate aditiv prin metoda cu elemente finite automat celulară și cu cercetări experimentale reprezintă o abordare originală utilizată pentru atingerea obiectivelor tezei, fiind o noutate la nivel național și o prioritate a comunității științifice internaționale.

3. Reciclarea pulberilor metalice destinate fabricației aditive este un subiect disputat la nivel internațional, subiect abordat și în cadrul tezei de doctorat. Vizând analiza evoluției în timp a caracteristicilor pulberii din IN 625 în urma recirculării acesteia, am definitivat o metodă de evaluare a acestor caracteristici îmbinând metode specifice metalurgiei pulberilor cu programe software de analiză destinate prelucrării imaginilor la microscop, ce au permis evidențierea faptului că pulberea din IN 625 destinată fabricației aditive poate fi utilizată/ reutilizată pe parcursul mai multor cicluri de fabricație fără a-i fi modificate caracteristicile.

4. Într-un mod original am îmbinat un model statistic (matricea  $3^3$ ) cu metoda computațională CALPHAD, în vederea determinării influenței concentrației principalelor elemente de aliere ale superaliajului IN 625-Nb, Mo, Cr asupra temperaturilor de transformare și proporția fazelor acestuia. Rezultatele obținute pentru IN 625 fabricat prin metode convenționale au fost extrapolate pentru situația fabricației aditive.

5. În urma calculelor termodinamice realizate am identificat o limitare a bazei de date termodinamice a programului Pandat<sup>TM</sup> (PanNi2020\_TH) în ceea ce privește analiza tendinței de segregare a elementelor de aliere Mo, Ti.

6. Într-un mod original am îmbinat un model statistic simplificat cu cercetările computaționale cu elemente finite ce au la bază metoda celular automată și cu cercetările experimentale, rezultatele acestor cercetări evidențiind anizotropia microstructurală a materialului IN 625 fabricat aditiv prin metoda SLM.

7. Am demonstrat experimental că parametrul densitate de energie volumică - VED poate fi utilizat pentru controlul/dirijarea caracteristicilor superaliajului IN 625 fabricat aditiv.

8. Am restrâns intervalul principalilor parametri ai procesului de fabricație aditivă prin metoda topirii selective cu laser – SLM în ceea ce privește puterea laser și viteza de scanare la intervalul 250 – 320 W, respectiv 0,6-0,8 m/s. Diferite combinații de valori cuprinse în intervalele optimizate pot fi aplicate pentru obținerea materialului IN 625 utilizând echipamentul Lasertec 30 SLM cu grade maxime de densificare și o proporție minimă de defecte.

9. Prin metode computaționale și experimental am demonstrat că atât în stare brut printată cât și în urma post procesării prin tratare termică, materialul IN 625 realizat prin metoda SLM este caracterizat de o anizotropie microstructurală accentuată ce se perpetuează asupra rezistenței mecanice la tracțiune.

10. În urma încercării mecanice la tracțiune a materialului IN 625 fabricat utilizând două strategii de scanare și trei direcții de construcție a epruvetelor, am demonstrat că epruvetele fabricate în poziție verticală prezintă cele mai slabe rezistențe mecanice la tracțiune indiferent de strategia de scanare aplicată. Cu toate acestea, materialul fabricat aditiv utilizând echipamentul Lasertec 30 SLM prezintă valori superioare atât performanțelor materialului fabricat prin metode convenționale cât și valorii minime impuse de standardul pentru materialul fabricat aditiv.

11. Am realizat cercetări experimentale privind influența expunerii materialului IN 625 fabricat aditiv la temperaturi ridicate similare celor în care funcționează acesta în practică (componente ale motoarelor cu turbină cu gaze) și a fost analizat comportamentul materialului în urma expunerii. Cercetările privind influența oxidării izoterme asupra caracteristicilor materialului reprezintă un subiect de interes pentru comunitatea științifică internațională și au fost realizate într-un mod original. Rezultatele obținute au evidențiat faptul că nu există diferențe semnificative între comportamentul materialului fabricat aditiv și cel fabricat prin metode convenționale.

Rezultatele și contribuțiile originale obținute în cadrul tezei au fost utilizate pentru realizarea unor lucrări științifice ce au fost/vor fi publicate în jurnale de specialitate. De asemenea, rezultatele cercetărilor au fost diseminate în cadrul unor manifestări științifice.

Rezultatele obținute în cadrul acestei teze stau la baza unor viitoare direcții de cercetare în vederea aprofundării cunoștințelor din domeniul materialelor metalice fabricate aditiv și din domeniul fabricației aditive a componentelor cu geometrie complexă ce funcționează în condiții severe.



## DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRII

Diseminarea rezultatelor cercetării efectuate pe parcursul stagiului doctoral a fost realizată prin publicarea de lucrări științifice în jurnale de specialitate și prin participarea la comunicări științifice.

### Lucrări publicate în jurnale cotate ISI

1. **CONDRUZ M.R.**, MATACHE G., PARASCHIV A., BADEA T., BĂDILIȚĂ V., High temperature oxidation behavior of Selective Laser Melting manufactured IN 625, *Metals* 2020, 10, 668, ISSN 2075-4701, 2020 (factor de impact 2,259)
2. **CONDRUZ M.R.**, MATACHE G., PARASCHIV A., PUSCASU C., „Homogenization heat treatment and segregation analysis of equiaxed CMSX-4 superalloy for gas turbine components”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 134, Issue 1, pp. 443-453, Springer Netherlands, 2018 (factor impact 2.471)

### Lucrări publicate în jurnale indexate ISI

1. **CONDRUZ M.R.**, MATACHE G., PARASCHIV A., Characterization of IN 625 recycled powder used for selective laser melting, *Manufacturing Review*, Vol. 7, 5, 2020,
2. **CONDRUZ M.R.**, MATACHE G., PARASCHIV A., Computational and experimental microstructure characterization of Selective Laser Melted IN 625 –UPB Scientific Bulletin, Series B, Vol 82, Issue 2, 2020
3. MATACHE G., VLADUT M., PARASCHIV A., **CONDRUZ M.R.**, Edge and corner effects in selective laser melting of IN 625 alloy, *Manufacturing Review*, Vol. 7, 8, 2020, <https://doi.org/10.1051/mfreview/2020008>
4. **CONDRUZ M.R.**, DUMITRESCU O., FRIGIOESCU T., CARLANESCU R., DUMITRU C., GHINEA A., Solidification Simulation and Casting of an Impeller Designed for a Thermochemical Treatment Furnace – lucrare acceptată pentru publicare in AIP Conference Proceedings la data de 05.09.2020

### Lucrări publicate în jurnale indexate în baze de date internaționale

1. **CONDRUZ M.R.**, PARASCHIV A., PUȘCAȘU C., Heat treatment influence on hardness and microstructure of ADAM manufactured 17-4 PH, *Jurnalul Științific Turbo*, Vol. 5, nr. 2, ISSN 2559-608X, ISSN-L 1454-2897, 2018
2. MATACHE G., PARASCHIV A., PUȘCAȘU C., **CONDRUZ R.**, Simulation Segregation in CMSX-4 Superalloy: Experiments and Simulation Predictions, *Jurnalul Științific Turbo*, Vol. 4, nr. 1, pp. 11-14, ISSN 2559-608X, ISSN-L 1454-2897, 2017

### Lucrări comunicate la manifestări științifice

1. 4<sup>th</sup> Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 28-31 August 2017, Chisinau, Moldova – sesiunea poster: **CONDRUZ M.R.**, MATACHE G., PARASCHIV A., PUSCASU C. “Homogenization Heat Treatment and Segregation Analysis of Equiaxed CMSX-4 Superalloy for Gas Turbine Components”
2. The 1<sup>st</sup> International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering – EmergeMAT, 14-16 noiembrie 2018, Bucuresti, Romania – sesiunea poster: PARASCHIV A., MATACHE G. **CONDRUZ M.R.** “Effect of laser scanning speed on microstructure and mechanical properties of selective laser melted Inconel 625”
3. 11<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Engineering, BRAMAT 2019, 13-16 martie 2019 – sesiunea poster: **CONDRUZ M.R.**, MATACHE G., PARASCHIV A. “Properties evaluation of SLM Manufactured Inconel 625”



4. The 2<sup>nd</sup> International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering – EmergeMAT, 6-8 noiembrie 2019, Bucuresti, Romania - **CONDRUZ M.R.**, MATAACHE G., PARASCHIV A. "Characterization of IN 625 Recycled Metal Powder used for Selective Laser Melting; MATAACHE G., VLADUT M., PARASCHIV A., **CONDRUZ M.R.** Edge and corner effects in selective laser melting of IN 625 alloy
5. 12th Conference of the Euro-American Consortium for Promoting the Application of Mathematics in Technical and Natural Sciences – AMiTaNS 20, 24-29 June 2020, Albena, Bulgaria - **CONDRUZ M.R.**, DUMITRESCU O., FRIGIOESCU T., CARLANESCU R., DUMITRU C., GHINEA A., „Solidification Simulation and Casting of an Impeller Designed for a Thermochemical Treatment Furnace”

Pe lângă lucrările realizate utilizând rezultatele cercetării, pe parcursul stagiului doctoral au fost realizate și publicate și alte lucrări științifice în domeniul științei materialelor.

### Lucrări publicate în jurnale cotate ISI

1. **CONDRUZ M.R.**, PUSCASU C., VOICU L.R., VINTILA I.S., PARASCHIV A., MIREA D.A., „Fiber reinforced composite materials for proton radiation shielding”, Materiale Plastice, Vol. 55, nr. 1, 2018, (factor impact 1.248)
2. **CONDRUZ M.R.**, VINTILAS.I., PARASCHIV A., PUSCASU C., DUMITRU F., Mechanical Property Evolution of Polymeric Composite Immersed in Jet Fuel, Acta Physica Polonica A, Vol. 135, No.5, pp. 965-967, 2019, (factor de impact 0.556)
3. MIHALACHE R., **CONDRUZ M.R.**, VINTILA I.S., VILAG V., STANCIU V., Centrifugal rotor blade: design and manufacturing using advanced composites, Revista de Materiale, nr. 4, 2018 (factor de impact 0,661)
4. **CONDRUZ M.R.**, MALAEL I., VINTILA I.S., PUSCAS CERNAT M, Manufacturing of advanced composite wind turbine blades for counter rotating vertical wind turbine, Materiale Plastice, Vol 57, Issue 2, 2020 (factor impact 1.393).

### Lucrări publicate în jurnale indexate ISI

1. **CONDRUZ M.**, PARASCHIV A., PUSCASU C., VINTILA I.S., „Tensile behavior of humid aged advanced composites for helicopter external fuel tank development”, MATEC Web of Conferences, Vol. 155, 2018, <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814502004>

### Lucrări publicate în jurnale indexate în baze de date internaționale

1. **CONDRUZ M.R.**, VOICU L.R., PUSCASU C., VINTILA I.S., SIMA M., DEACONU M., DRAGASANU L., „Composite material designs for lightweight space packaging structures”, Vol. 10, Issue 1, pp. 13-25, 2018, DOI: 10.13111/2066-8201.2018.10.1.3
2. **CONDRUZ M.R.**, PARASCHIV A., VINTILA I.S., SIMA M., DEUTSCHLANDER A., DUMITRU F., Evaluation of Low Velocity Impact Response of Carbon Fiber Reinforced Composites, Key Engineering Materials, Vol. 779, pp. 3-10, 2018, ISSN: 1662-9795, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.779.3
3. **CONDRUZ M.R.**, PARASCHIV A., DEUTSCHLANDER A., MINDRU I., "Assessment of GFRP Mechanical Properties in Order to Determine Suitability for UAV Components", Key Engineering Materials, pp. 57-66, 2020, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.834.57
4. **CONDRUZ M.R.**, VINTILĂ I.S., „Carbon Nanotube and Nanoclay Based Polymeric Composites – Recent Achievements and Future Development Directions”, Jurnalul Științific Turbo, Vol. 4, nr. 1, pp. 19-22, ISSN 2559-608X, ISSN-L 1454-2897, 2017
5. **CONDRUZ M.R.**, VINTILA S., PARASCHIV A., „Evaluation of mechanical properties of carbon

nenotube reinforced composites”, Jurnalul Științific Turbo, Vol. 4, nr. 2, pp. 19-24, ISSN 2559-608X, ISSN-L 1454-2897, 2017

6. VINTILA I.S., **CONDRUZ M.R.**, SANDU C., SERBESCU H., On the Development of a Space Satellite Mirror with Intrinsic Self-Healing Properties, Materials Science Forum, Vol. 962, pp. 194-201 doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.962.194

7. SIMA M., **CONDRUZ M.R.**, STĂNICĂ C., „Calculation of the Delamination Yield Index”, Jurnalul Științific Turbo, Vol. 4, nr. 1, pp. 15-18, ISSN 2559-608X, ISSN-L 1454-2897, 2017

8. VINTILA S., **CONDRUZ R.**, PARASCHIV A., „Self-healing efficiency for fiber reinforced polymer composites”, Jurnalul Științific Turbo, Vol. 4, nr. 2, pp. 14-18, ISSN 2559-608X, ISSN-L 1454-2897, 2017

9. FRIGIOESCU T.F., **CONDRUZ M.R.**, PARASCHIV A., BADEA T.A., ZAMFIR L.C., IONICA I., System and method designed for TBC Degradation Detection, Jurnalul Științific Turbo, Vol. 7, nr. 1, 2020, pp. 73-78

10. BADEA T.A., PARASCHIV A., **CONDRUZ M.R.**, FRIGIOESCU T.F., ZAMFIR L.C., IONICA I., Isothermal oxidation behavior and thermal shock resistance of thermal barrier coatings, Jurnalul Științific Turbo, Vol. 7, nr. 1, 2020, pp. 65-72

11. FRIGIOESCU T.F., PARASCHIV A., **CONDRUZ M.R.**, BADEA T.A., ZAMFIR L.C., IONICA I., Finite Element Analysis on Temperature distribution of Thermal Barrier Coatings, Jurnalul Științific Turbo, Vol. 7, nr. 1, 2020, pp. 101-107

### Lucrări publicate în proceeding-ul unor conferințe

1. VINTILĂ I.S., **CONDRUZ M.R.** FUIOREA I., MĂLĂEL I., SIMA M., Composite Wind Turbine Blade using Prepreg Technology, 6th CEAS Conference Proceeding (Ed. B. Gherman), pp. 5-14, 2017, ISBN: 978-973-0-25597-3

## BIBLIOGRAFIE

### Bibliografie Selectivă

[0] Wohlers Report 2019, Wohlers Associates, Colorado, USA, 2019

[97] J.A. Gonzalez, J. Mireles, S.W. Stafford, M.A. Perez, C.A. Terrazas, R.B. Wicker, Characterization of Inconel 625 fabricated using powder-bed-based additive manufacturing technologies, Journal of Materials Processing Technology, 264, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.08.031>, 2019, pp. 200-210

[98] ASTM F3056-14, Standard Specification for Additive Manufacturing Nickel Alloy (UNS N06625) with Powder Bed Fusion

[121] J.H. Tan, W.L.E. Wong, K. W. Dalgarno, An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in selective laser melting process, Additive Manufacturing, 18, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.10.011>, 2017, pp. 228-255

[126] G. Jacob, C. Brown, A. Donmez, S. Watson, J. Slotwinski, Effects of powder recycling on stainless steel powder and built material properties in metal powder bed fusion processes, NIST Advanced Manufacturing Series 100-6, <https://doi.org/10.6028/NIST.AMS.100-6>, 2017

[129] H.P. Tang, M. Qian, N. Liu, X.Z. Zhang, G.Y. Yang, J. Wang, Effect of Powder Reuse Times on Additive Manufacturing of Ti-6Al-4V by Selective Electron Beam Melting, JOM, 67, <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1300-4>, 2015, pp. 55-563

[216] G. Matache, D.M. Stefanescu, C. Puscasu, E. Alexandrescu, A. Buhrig-Polaczek, Investigation of solidification microstructure of single crystal CMSX-4 superalloy – experimental measurements and

- modelling predictions, *International Journal of Cast Metals Research*, 28 (6), <http://dx.doi.org/10.1179/1743133615Y.0000000021>, 2015, pp. 323-336
- [236] SR EN ISO 3369 - Materiale metalice sinterizate impermeabile si aliaje dure sinterizate. Determinarea Densitatii
- [239] ASTM B443 – Standard Specification for Nickel-Chromium-Molybdenum-Columbium Alloy and Nickel-Chromium-Molybdenum-Silicon Alloy Plate, Sheet, and Strip
- [240] P.E. Carrion, A. Soltani-Tehrani, N. Phan, N. Shamsaei, Powder Recycling Effects on the Tensile and Fatigue Behavior of Additively Manufactured Ti-6Al-4V Parts, *JOM*, 71 (3), <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3248-7>, 2019, pp. 963-973
- [241] J.A. Slotwinski, E.J. Garboczi, P.E. Stutzman, C.F. Ferraris, S.S. Watson, M.A. Peltz, Characterization of Metal Powder Used for Additive Manufacturing, *Journal of Research*, <http://dx.doi.org/10.6028/jres.119.018>, 2014, pp.460-493
- [247] M.J. Cieslak, T.J. Headley, T. Kollie, A.D. Romig Jr., A Melting and Solidification Study of Alloy 625, *Metallurgical Transactions A*, 19A, 1988, pp. 2319-2331
- [251] J.N DuPont, Solidification of an Alloy 625 Weld Overlay, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27A, 1996, pp. 3612-3620
- [252] S. Barella, A. Gruttadauria, C. Mapelli, D. Mombelli, P. Taiana, M. Bosatra, A. Morini, Solidification microstructure of centrifugally cast Inconel 625, *China Foundry*, 14 (4), DOI: 10.1007/s41230-017-7017-y, 2017, pp. 304-312
- [254] Y. Gao, M. Zhou, Superior Mechanical Behavior and Fretting Wear Resistance of 3D-Printed Inconel 625 Superalloy, *Applied Sciences*, 8 (12), <https://doi.org/10.3390/app8122439>, 2018,2439
- [255] T. Terris, F. Adamski, P. Peyre, C. Dupuy, Influence of SLM process parameters on Inconel 625 superalloy samples, *Proceedings of Lasers in Manufacturing Conference 2017*, Munchen, Germany, 2017 [https://www.wlt.de/lim/Proceedings2017/Data/PDF/Contribution110\\_final.pdf](https://www.wlt.de/lim/Proceedings2017/Data/PDF/Contribution110_final.pdf)
- [257] D.M. Stefanescu, Cresterea celulara si dendritica, in *Stiinta si Ingineria solidificarii pieselor turnate*, Ed. Agir, 2007, pp. 207-258
- [259] *Heat Treater's Guide, Practices and Procedures for Nonferrous Alloys*, H. Chandler Ed., ASM, Materials Park, Ohio, 1996, pp. 88-97
- [260] F. Tehovnik, J. Burha, B. Podgornik, M. Godec, F. Vode, Microstructural evolution of Inconel 625 during hot rolling, *Materials and technology*, 49(5), doi:10.17222/mit.2015.274, 2015, pp. 801-806
- [261] K. Amato, J. Hernandez, L. Murr, E. Martinez, S. Gaytan, P.W. Shindo, Comparison of Microstructures and Properties for a Ni-Base Superalloy (Alloy 625) Fabricated by Electron and Laser Beam Melting, *Journal of Materials Science Research*, 1(2), <http://dx.doi.org/10.5539/jmsr.v1n2p3>, 2012, pp. 3-41
- [262] M.A. Anam, Microstructure and mechanical properties of selective laser melted superalloy Inconel 625, *Electronic Theses and Dissertation*, Paper 3029, University of Louisville, 2018
- [263] M.R. Condruz, G. Matache, A. Paraschiv, T. Badea, High Temperature Oxidation Behavior of Selective Laser Melting Manufactured IN 625, *Metals*, 2020, 10, 668, doi:10.3390/met10050668
- [264] Y.J. Kang, S. Yang, Y.K. Kim, B. AlMangour, K.A. Lee, Effect of post-treatment on the microstructure and high-temperature oxidation behaviour of additively manufactured Inconel 718 alloy, *Corrosion Science*, 158, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.06.030>, 2019, 108082
- [265] H. Buscail, R. Rolland, C. Issartel, F. Rabaste, F. Riffard, L. Aranda, M. Vilasi, Effects of water vapour on the oxidation of a nickel-base 625 alloy between 900 and 1100°C, *Journal of Material Science*, 46, DOI 10.1007/s10853-011-5544-2, 2011, pp. 5903-5915
- [266] A. Chyrkin, P. Huczowski, V. Shemet, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Sub-Scale Depletion and Enrichment Processes During High Temperature oxidation of the Nickel Base Alloy 625 in the Temperature Range 900 - 1000°C, *Oxidation of Metals*, 75, DOI 10.1007/s11085-010-9225-3, 2011, pp. 143-166

- [267] J. Colas, L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, Oxidation in Air at 1400 K and Optical Properties of Inconel 625, FeCrAlloy and Kanthal Super ER, *Oxidation of Metals*, 93, <https://doi.org/10.1007/s11085-020-09959-6>, 2020, pp. 355-370
- [268] E. N'dah, M.P. Hierro, K. Borrero, F.J. Perez, Study of the Cyclic Oxidation Resistance of Superalloy IN-625: Lifetime Predicted by COSP-Modelling Program, *Oxidation of metals*, 68 (1/2), DOI 10.1007/s11085-006-9048-4, 2007, pp. 9-21
- [270] L. Kumar, R. Venkataramani, M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S.P. Garg, Studies on the Oxidation Behavior of Inconel 625 Between 873 and 1523 K, *Oxidation of Metals*, 45, <https://doi.org/10.1007/BF01046827>, 1996, pp. 221–244.
- [271] A. Encinas-Orpesa, G.L. Drew, M.C. Hardy, A.J. Leggett, J.R. Nichollas, N.J. Simms, Effects of Oxidation and Hot Corrosion in a Nickel Disc Alloy, in *Superalloys 2018*; Reed, R.C., Green, K.A., Caron, P., Gabb, T.P., Fahrman, M.G., Huron, E.S., Woodard, S.A. Ed.; TMS: Pittsburg, Pennsylvania, 2008, pp. 609–618
- [277] H. Kitaguchi, Microstructure-Property Relationship in Advanced Ni-Based Superalloys, In *Metallurgy—Advances in Materials and Processes*; Y. Pardhi, Ed., IntechOpen: Rijeka, Croatia, <http://dx.doi.org/10.5772/2852>, 2012; pp. 19–42.
- [278] D.M. Gorman, R.L. Higginson, H. Du, G. McColvin, A.T. Fry, R.C. Thomson, Microstructural Analysis of IN617 and IN 625 Oxidised in the Presence of Steam for use in Ultra-Supercritical Power Plant, *Oxidation of Metals*, 79, <https://doi.org/10.1007/s11085-012-9342-2>, 2013, pp. 553–566