

UNIVERSITATEA POLITEHNICA BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

Nr. Decizie.....din.....

TEZĂ DE DOCTORAT

Rezumat

STUDII ȘI CERCETĂRI ASUPRA UNOR ALIAJE CU ENTROPIE
ÎNALTĂ REZISTENTE LA TEMPERATURI ÎNALTE

Doctorand: **Ing. Olaru Mihai Tudor**

Conducător științific: **Prof. Univ. Dr. Ing. Mihail Târcolea**

BUCUREȘTI 2020

Cuprins

Introducere	4
Capitolul I. Studiu teoretic privind sinteza și caracteristicile aliajelor cu entropie înaltă.....	5
I.1. Definirea aliajelor cu entropie înaltă	5
I.2. Considerații termodinamice și cinetice	7
I.3. Efecte specifice HEA.....	8
I.4. Microstructura și formarea fazelor în aliajele cu entropie înaltă	10
I.5. Metode de obținere aliaje cu entropie înaltă	11
I.5.1. Topire în cuptor cu inducție.....	11
I.5.2. Topire cu arc electric în vid	12
I.5.3. Topire în cuptor cu levitație.....	12
I.5.4. Metalurgia pulberilor	13
I.6. Aplicații ale aliajelor cu entropie înaltă	13
I.6.1. Aliaje cu entropie înaltă pentru motoare cu reacție. Situația actuală.....	14
I.6.2. Aliaje cu entropie înaltă pentru camere de ardere. Situația actuală.....	17
Capitolul II. Lucrări experimentale de proiectare a aliajelor HEA rezistente la temperaturi înalte.....	18
II.1. Influența elementelor de aliere în aliajele cu entropie înaltă	18
II.2. Criterii specifice de selecție a aliajelor cu entropie înaltă	19
II.3. Selecția aliajelor cu entropie înaltă rezistente la temperaturi înalte utilizând softuri de modelare termodinamică și criterii specifice HEA	20
II.4. Modelarea structurii aliajelor HEA în funcție de concentrația elementelor de aliere ..	22
Capitolul III. Lucrări experimentale de obținere a aliajelor cu entropie înaltă	23
III.1. Obiectivele și metodologia cercetării experimentale.....	23
III.2. Lucrări de elaborare – turnare aliaje HEA selectate.....	24
III.3. Îmbunătățirea caracteristicilor aliajelor HEA obținute prin tratamente termice....	25
III.3.1. Efectul tratamentelor termice asupra microstructurii aliajelor HEA	25
III.3.2. Lucrări experimentale de tratamente termice	26
Capitolul IV. Caracterizarea aliajelor HEA obținute	26
IV.1. Metode de caracterizare ale aliajelor cu entropie înaltă	26
IV.2. Caracterizarea aliajelor elaborate pentru palete de turbină	27
IV.2.1. Caracterizarea fizico – chimică și structurală.....	27
IV.2.2. Caracterizări mecanice la tracțiune	29
IV.3. Caracterizarea aliajelor elaborate pentru camere de ardere.....	32

IV.3.1. Caracterizarea fizico – chimică și structurală.....	32
IV.3.2. Caracterizări mecanice de deformare plastică.....	37
IV.3.3. Caracterizarea rezistenței la oxidare	38
Capitolul V. Concluzii. Contribuții personale. Perspective de continuare a cercetărilor	41
Diseminarea rezultatelor	44
Bibliografie	45

Cuvinte Cheie: HEA, aliaje cu entropie înaltă, entropie, temperaturi înalte, turbine motoare, termocentrale

Introducere

Transportul și generarea de energie electrică sunt două mari domenii de interes pe plan mondial din perspectiva creșterii eficienței proceselor care stau la baza acestora. Deși recent se pune accentul pe realizarea unor noi tehnologii cu impact mai redus asupra mediului înconjurător, procesele de ardere a combustibilului fosil reprezintă încă baza generatoarelor de energie: fie generatoare de energie electrică sau energie necesară transportului.

Obiectivul tezei de doctorat îl reprezintă obținerea unor noi seturi de aliaje cu entropie înaltă special proiectate pentru aplicații în sisteme care necesită materiale rezistente la temperaturi înalte. Utilizarea unor noi materiale cu proprietăți îmbunătățite pentru fabricarea paletelor de turbină a motoarelor cu reacție și a camerelor de ardere din termocentralele pe bază de combustibili fosili, ajută la creșterea temperaturii de ardere din aceste sisteme și implicit la creșterea randamentului, dar și la scăderea consumului de combustibil necesar și impactului asupra mediului înconjurător.

Teza de doctorat este structurată pe cinci capitole după cum urmează:

Capitolul 1 oferă un fundament teoretic în domeniul aliajelor cu entropie înaltă și include efectele specifice aliajelor cu entropie înaltă, modul de formare a acestora precum și proprietăți ale unor aliaje studiate în literatură și modalități de obținere ale acestora. De asemenea sunt prezentate aplicațiile țintă unde aceste aliaje pot aduce îmbunătățiri.

Capitolul 2 prezintă lucrări de proiectare și modelare ale unor compoziții de aliaje cu entropie înaltă care vor fi studiate mai târziu în capitolul 3. În acesta sunt incluse studiul influențele unor elemente de aliere și sunt prezentate criteriile de selecție ale aliajelor cu entropie înaltă care ajută la identificarea caracteristicilor finale ale aliajelor Capitolul include modelarea influenței elementelor Nb, Mo și W în sistemele de aliaje destinate fabricării paletelor turbinelor pentru motoare cu reacție precum și influența elementelor Al și Zr în sistemul de aliaj ales pentru fabricarea tablelor camerelor de ardere a termocentralelor. Sunt prezentate diagramele de fază ale aliajelor precum și diagramele de solidificare și modelarea precipitațiilor ce pot apărea ca urmare a tratamentelor termice

Capitolul 3 prezintă modul de obținere în cuptor cu inducție ale aliajelor studiate și tratamentele termice aplicate probelor de aliaje obținute pentru îmbunătățirea caracteristicilor fizico – chimice și mecanice.

Capitolul 4 prezintă caracterizarea fizico-chimică a eșantioanelor HEA obținute pentru cele două aplicații selectate precum și teste mecanice, teste de deformare plastică și oxidare. Sunt interpretate și comparate rezultatele analizelor.

Capitolul 5 Concluzionează rezultatele obținute în partea experimentală. Acesta conține comparații ale rezultatelor obținute în procesul de modelare termodinamic cu rezultatele obținute experimental. De asemenea prezintă o comparație între proprietățile fizico-chimice ale probelor de aliaje obținute. Acest capitol cuprinde prezentarea contribuțiilor personale asupra cercetărilor în domeniul aliajelor cu entropie înaltă și indică direcțiile de continuare a cercetărilor proprii în domeniu. În final se propune continuarea caracterizării probelor de aliaje obținute în prezenta lucrare.

La sfârșitul tezei de doctorat sunt prezentate articolele și lucrările publicate de către autor în domeniul aliajelor cu entropie înaltă și sursele bibliografice utilizate în studiul teoretic.

Capitolul I. Studiu teoretic privind sinteza și caracteristicile aliajelor cu entropie înaltă

Prima lucrare asupra aliajelor cu entropie înaltă a fost făcută în anul 1981 de către profesor Brian Cantor împreună cu studentul sau Alain Vincent. Ei au elaborat mai multe amestecuri de aliaje echiatomice cu diferite componente în proporții egale. S-a observat că doar un singur aliaj $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}$ formează o singură fază de soluție solidă cu structură de tip CFC. Studii similare pe o gamă mai largă de aliaje au fost repetate împreună cu studentul său Peter Knight, la universitatea Oxford în 1998. El a obținut unele rezultate asemănătoare dar și rezultate noi publicate într-o teză la Oxford.

Profesor J.W. Yeh a cercetat în mod independent domeniul aliajelor multicomponente încă din 1995. Bazat pe propriul concept referitor la factorul entropiei înalte de amestecare, care joacă un rol important în reducerea numărului de faze în astfel de aliaje și se obțin proprietăți avantajoase, el a supervizat pe studentul la master K.H. Huang în 1996 pentru a începe cercetarea și a vedea posibilitatea elaborării și analizării aliajelor cu entropie înaltă. Au fost elaborate aproximativ 40 de aliaje multicomponente cu 5-9 componente, prin topire în cuptor arc electric. Au fost investigate microstructura, duritatea și rezistența la coroziune a aliajelor obținute în stare turnată și a celor tratate termic. Yeh a prezentat „conceptul HEA” în revista „Advance Engineering Materials” în anul 2003. În mai 2004, a fost publicată lucrarea intitulată „Nanostructured high-entropy alloys with multiprincipal elements—novel alloy design concepts and outcomes”, fiind primul care clarifica conceptul de HEA prin furnizarea de rezultate experimentale și teorie relevantă [1].

Deoarece combinațiile de compoziții și procesele de obținere a aliajelor cu entropie înaltă sunt numeroase, iar fiecare aliaj rezultat are o microstructură și proprietăți individuale, spre a fi identificate și înțelese munca de cercetare este cu adevărat nelimitată. Devine foarte important de luat în considerare conceptele de bază privind HEA de la bun început, acestea incluzând originea entropiei înalte, clasificare, definiție, notație, compoziție și cele patru efecte de bază ale aliajelor cu entropie înaltă.

I.1. Definirea aliajelor cu entropie înaltă

Fiecare aliaj cu entropie înaltă este constituit din mai multe elemente, de multe ori cinci sau mai multe elemente în raport echiatomic sau aproape echiatomic, împreună cu o proporție minoră de alte elemente. Principiul de bază din spatele aliajelor cu entropie înaltă este că, în mod semnificativ, entropiile ridicate de amestecare favorizează stabilitatea fazelor de soluții solide în defavoarea compușilor intermetalici, în special la temperaturi ridicate. Această îmbunătățire le permite să fie ușor sintetizate, procesate, analizate, manipulate și utilizate. Într-un sens larg, HEA sunt definite ca aliaje care conțin cel puțin cinci elemente principale de aliere, fiecare având un procent atomic dintre 5% și 35%. Procentul atomic al fiecărui element minor de aliere, dacă acesta există, este deci mai mic de 5% [2].

Denumirea de aliaje cu entropie înaltă (high entropy alloys – HEA) provine din termodinamica statistică, unde ecuația lui Boltzmann [3, 4] poate fi folosită pentru calcularea entropiei configuraționale a unui sistem:

$$\Delta S_{mix} = k \ln w \quad (I.1)$$

unde k este constanta lui Boltzmann iar w este numărul de moduri în care energia disponibilă poate fi amestecată sau împărțită între particulele aceluiași sistem.

Tabelul I.1. Entropiile configuraționale ale aliajelor echiatomice cu până la 13 elemente constituente [5]

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ΔS_{mix}	0	0,6 9R	1,1 R	1,39 R	1,61 R	1,79 R	1,95 R	2,08 R	2,2 R	2,3 R	2,4 R	2,49 R	2,57 R

Tabelul I.1 prezintă entropiile de configurație ale aliajelor echiatomice în funcție de creșterea numărului de componente în raport cu constanta gazelor R . Valoarea entropiei se mărește odată cu creșterea numărului de elemente constituente. Din regula lui Richards $\Delta H_f/T_m = \Delta S_f \sim R$, fluctuația entropiei per mol, ΔS_f la trecerea din faza solidă în lichidă în timpul topirii este aproximativ $1R$, iar variația entalpiei sau căldura latentă per mol, ΔH_f , poate fi aproximată ca fiind RT_m , unde T_m reprezintă temperatura punctului de topire. Deoarece ΔH_f poate fi considerată ca o energie necesară pentru a distruge aproximativ $1/12$ din toate legăturile din solid, entropia de amestecare de R/mol într-o soluție solidă dezordonată este destul de mare pentru a reduce energia liberă de amestecare (Gibbs) ΔG_{mix} , deoarece $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$. De exemplu, valoarea la 1000K este $RT = 8,314 \text{ kJ/mol}$. De asemenea, un gaz monoatomic ideal are o energie cinetică sau o energie internă de $1,5RT$. Prin urmare, scăderea energiei libere determină ca faza de soluție solidă să aibă o capacitate sporită de a concura cu compușii intermetalici, care, de obicei, au ΔS_{mix} mult mai scăzut din cauza naturii lor ordonate. Asta înseamnă că tendința de formare a stării de amestecare a elementelor constituente va fi crescută odată cu creșterea entropiei de amestecare, în special la temperaturi înalte. Se poate observa în tabelul I.1 și figura I.1 că entropia de configurație a unui aliaj ternar echiatomic este deja ușor mai mare ca $1R$ și cea a aliajului cu cinci elemente este mai mare decât $1R$ cu 61% . Mai mult decât atât, formarea entalpiilor a doi compuși intermetalici cu legătură puternică, NiAl și TiAl, divizați de punctele de topire, ajung la valori de $1,38R$ și respectiv $2,06R$. Astfel, este potrivit să credem că un ΔS_{mix} cu valoarea de $1R$ este suficient de mare pentru a se împotrivi ordonării perechilor atomice cu energii de legătură puternice la temperaturi înalte. ΔS_{mix} de $1,5R$ este recomandat a fi tratat ca o graniță între aliajele de înaltă și medie entropie. În plus, $1R$ este recomandat a fi limita de frontieră pentru aliajele cu entropie medie și mică, pentru o entropie de amestecare mai mică ca $1R$ este de așteptat să aibă o energie mai scăzută pentru a concura cu acele energii de legătură puternice. Aceleași efecte similare de entropie sunt de așteptat și în cazul polimerilor și a ceramicelor. Numărul mare de componente în ceramice și polimeri conduce la obținerea unui efect mai ridicat al entropiei amestecului. Ceramicile pot fi grupate în trei categorii: cu entropie joasă, medie și înaltă (High entropy ceramics – HEC). Similar, polimerii de asemenea pot fi grupați în trei categorii similare. În trecut, limitele de frontieră din domeniul aliajelor au fost stabilite ca $0,69$ și respectiv $1,61R$, și astfel se observă diferențele în figura 4A. Aceasta se datorează faptului că limitele anterioare se bazează pe numărul principal de elemente, adică 2 și respectiv 5.

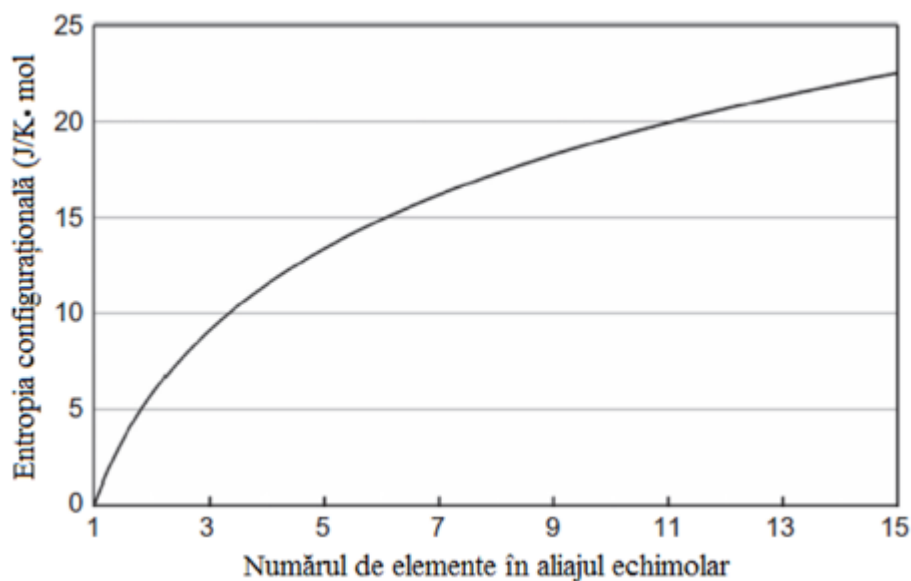


Figura I.1. Entropia de amestecare în funcție de numărul de elemente din aliajele echiatomice în starea de soluție solidă dezordonată [5].

I.2. Considerații termodinamice și cinetice

Pentru obținerea unui aliaj cu entropie înaltă, o problemă dificilă este anticiparea stabilității fazelor apărute în funcție de temperatură și compoziție.

Conform regulilor lui Hume-Ruthery, diferența dintre dimensiunile atomilor (δ) și entalpia de amestecare (ΔH_{mix}) sunt doi factori dominanți. Pentru un aliaj HEA, cei doi factori sunt definiți astfel:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N C_i \left(1 - r_i / (\sum_{i=1}^N C_i r_i)\right)^2} \quad (I.2)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{AB}^{mix} C_i C_j \quad (I.3)$$

unde r_i este raza atomică al i -lea component din sistem și ΔH_{AB}^{mix} este entalpia de amestecare pentru elementele binare A și B. Este cunoscut faptul că mărimea atomică a unui element este afectată de către atomii înconjurători.

Legea de formarea a fazelor a lui Gibbs, determină gradele de libertate (F) a unui sistem în timp ce își menține echilibrul între un număr de faze (P) care conține un anumit număr de componente (C), în condiții de presiune constantă poate fi exprimată ca:

$$P+F = C+1 \quad (I.4)$$

Legea lui Gibbs prezintă astfel numărul maxim de faze posibile într-un sistem cu C componente în echilibru. Aceasta indică faptul că sistemele condensate (sistem care nu prezintă fază gazoasă) nu poate avea mai mult de $C+1$ faze în echilibru. Astfel, sistemele binare, ternare, cuaternare și cu cinci elemente nu pot avea mai mult de 3, 4, 5 și respectiv 6 faze de echilibru.

Este important de reținut că numărul de faze observat în aliajele HEA este semnificativ mai mic decât numărul maxim de faze ce se anticipează folosind legea lui Gibbs sugerând că o entropie configurațională mare în aceste tipuri de aliaje îmbunătățește solubilitatea reciprocă în vederea formării fazelor de soluție solidă (dezordonată sau parțial ordonată) și astfel restricționează formarea unui număr mare de faze. Mai mult decât atât, difuzia atomilor este de așteptat a fi scăzută și, prin urmare, formarea unui număr de faze este constrâns cinetic în astfel de aliaje. Astfel, observarea puținelor faze în aliajele HEA nu este datorată numai entropiei mare de configurație a acestor aliaje, dar și datorită difuziei scăzute în aceste aliaje multicomponente. Aceste fenomene sunt adesea folosite pentru controlul microstructurii și proprietăților materialului.

1.3. Efecte specifice HEA

Există mulți factori care afectează microstructura și proprietățile aliajelor cu entropie înaltă. Dintre acestea, patru efecte de bază sunt de o importanță majoră. Deoarece HEA conțin cel puțin cinci elemente în proporții majore, iar aliajele convenționale sunt bazate pe unul sau două elemente metalice majoritare în proporții, există diferențe între efecte de bază ale celor două categorii. Cele patru efecte de bază ale aliajelor cu entropie înaltă sunt: *efectul entropiei înalte*, *deformarea severă a rețelei cristaline*, *difuzia lentă* și *efectul de cocktail*. În termodinamica sistemului, efectul de entropie înaltă poate interfera cu formarea fazelor complexe. Din punct de vedere al structurii, deformarea severă a rețelei cristaline poate altera într-o mare măsură caracteristicile aliajului. În cadrul proprietăților, efectul de cocktail aduce exces cantităților anticipate de regula amestecului, datorită interacțiunilor reciproce ale atomilor diferiți și produce deformarea rețelei cristaline.

Efectul entropiei înalte

Efectul entropiei înalte are o deosebită importanță deoarece îmbunătățește mecanismul de formare al soluțiilor solide și face microstructura mult mai simplă decât ar fi de așteptat. Pe bazele conceptelor metalurgiei fizice este previzibil ca în astfel de aliaje să aibă loc multe interacțiuni între diferiți atomi ai elementelor și astfel se ajunge la formarea diferitelor tipuri de faze binare, ternare, compuși cuaternari, și/sau faze segregate. Astfel, aceste aliaje ar avea o structură complicată nu numai dificil de analizat, dar de asemenea și fragilă prin natura sa. Aceasta de fapt, neglijează efectul entropiei înalte de amestecare.

Deoarece energia liberă Gibbs de amestecare, ΔG_{mix} este $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$, unde ΔH_{mix} și ΔS_{mix} sunt entalpia respectiv entropia de amestecare, conținutul mare de elemente ar scădea energia liberă Gibbs, în special la temperaturi ridicate contribuind la un ΔS_{mix} mai mare.

Într-un aliaj în stare solidă, starea de echilibru este cea care are cea mai mică energie liberă de amestecare în conformitate cu a doua lege a termodinamicii. Există trei posibile categorii de stări care intră în competiția pentru echilibru: faze elementare, compuși intermetalici și faze de soluție solidă sub punctul de topire inferior. Faza elementară este soluția solidă terminală bazată pe un singur element metalic. Compusul intermetalic este un compus stoichiometric care are o super rețea cristalină specifică, cum ar fi NiAl (structura B2) și Ni₃Ti (structura D0₂₄). Soluția solidă este faza cu amestecare completă sau semnificativă a tuturor elementelor într-o structură CVC, CFC sau HC. Fazele intermetalice sau fazele intermediare

bazate pe compuși intermetalici sunt de asemenea considerate soluții solide, dar sunt soluții solide parțial ordonate [6, 7]. În astfel de faze, diferitele elemente constituente tind să ocupe diferite locuri în structura rețelei cristaline.

Din analiza literaturii se sugerează că ΔS_{mix} în aliajele HEA poate fi suficientă pentru a destabiliza 5-10% din compușii intermetalici (cei cu entalpiile de formare cele mai mici) la temperatura camerei. O cantitate suplimentară de 30-55% de compuși ordonați poate fi suprimate în HEA la o temperatură de 1500K. Aproximativ 50% din compușii intermetalici pot fi stabili la 300K, dar instabili la 1500K. De asemenea s-a subliniat faptul că acest efect oferă o nouă abordare pentru controlul microstructurii (prin dizolvarea particulelor și precipitarea lor ulterioară controlată) și proprietăților aliajelor cu entropie înaltă prin durificarea particulelor.

Diferența dintre dimensiunile atomice dintre elementele unui aliaj HEA influențează și stabilitatea fazelor de soluție solidă dezordonată din cauză deformării rețelei cristaline și astfel contribuie la energia potențială a entalpiei de amestec și a energiei libere de amestec Gibbs. Pe de altă parte, există o varietate de structuri care se formează preferențial sub influența diferenței de dimensiuni atomice mari.

Deformarea severă a rețelei cristaline

Deoarece matricea multicomponentă a fiecărei faze de soluție solidă din aliajele cu entropie înaltă (HEA) este o matrice de tip solut în întregime, fiecare atom este înconjurat de diferite alte tipuri de atomi și astfel matricea suferă o deformare a rețelei cristaline și apar tensiuni în principal ca urmare a diferențelor de mărime atomică. Rețeaua cristalină medie există și poate fi determinată prin difracție de raze X. Pe lângă diferența de dimensiune atomică, energiile de legătură diferite și structura cristalină a elementelor influențează și mai mult deformarea rețelei cristaline luând în considerare atomii asimetrici învecinați.

Efectul difuziei lente

În transformările de fază controlate de difuzie, formarea de noi faze necesită difuzia comună a mai multor tipuri de atomi pentru a realiza împărțirea compoziției în HEA. Așa cum s-a explicat, un HEA conține în principal o soluție solidă dezordonată și/sau o soluție solidă ordonată. Matricele lor ar putea fi considerate un solut integral. Ca urmare, difuzia unui atom într-o matrice de solut ar fi foarte diferită față de cea din matricea unui aliaj convențional. O vacanță în matricea solut este de fapt înconjurată de atomii diferitelor elemente pe toată durata difuziei. Difuzia lentă și energia mare de activare în aliajele HEA se datorează variației mari a energiei de potențial a rețelei între spațiile acesteia. Aceste spații abundente pot împiedica difuzia atomilor și duc la efectul de difuzie lentă.

Difuzia lentă ar putea afecta germinarea fazei, creșterea și distribuția precum și morfologia unei noi faze prin transformare de fază cu difuzie controlată. De asemenea, aceasta oferă și diverse avantaje asupra controlului microstructurii și proprietăților: ușurința în obținerea stării de suprasaturare și ai precipitațiilor fini, crește temperatura de recristalizare,

scade viteza de creștere al grăuntelui, reduce viteza de creștere a particulei și crește rezistența la fluaj. Prin urmare, difuzia lentă este un aspect în general pozitiv pentru îmbunătățirea proprietăților aliajelor HEA. De exemplu precipitarea fină și structura grăuntelui pot îmbunătăți tenacitatea și rezistența. Rezistența îmbunătățită la fluaj poate prelungi durata de viață a pieselor folosite la temperaturi înalte [8].

Efectul de cocktail

În aliajele cu entropie înaltă, efectul de cocktail este folosit pentru consolidarea proprietăților a cel puțin cinci elemente majore. Deoarece aliajul ar putea avea o singură fază, două faze, trei faze sau mai multe în funcție de compoziție și procesele de prelucrare, toate proprietățile sunt contribuția fazelor constituente. Aceasta se referă la dimensiunea fazei în aliaj, distribuția, limitele și proprietățile fiecărei faze. Mai mult decât atât, fiecare fază este o soluție solidă multicomponentă care poate fi privită ca un compozit la scară atomică. Proprietățile sale compozite nu provin numai din caracteristicile de bază ale elementelor, dar și din interacțiunile reciproce între toate elementele, ca și din efectul de deformare în exces a rețelei cristaline. Interacțiunea reciprocă și deformarea rețelei ar aduce cantități în exces față de cele anticipate de regula de amestecare. În ansamblu, efectul de cocktail variază de la efectul compozitului multicomponent la scară atomică, la efectul compozitului multifazic la scară micro și macro.

I.4. Microstructura și formarea fazelor în aliajele cu entropie înaltă

În 1920, Hume-Rothery a identificat factorii care influențează formarea compușilor și controlul comportării aliajului. Acesta a identificat legătura dintre solubilitate și factori ca: mărimea atomică, structura cristalină, valența și electronegativitatea a două componente dintr-un aliaj. În ciuda unui număr mare de cercetători care au încercat să abordeze această problemă a solubilității, simplitatea și generalitatea legilor lui Hume Rothery au devenit una dintre cele mai importate fundamente în știința materialelor [9]. Legile lui Hume Rothery într-o soluție solidă alcătuită din două elemente sunt:

1. Diferența de mărime atomică dintre solut și solvent nu trebuie să depășească 15%. Pentru o solubilitate completă, diferența trebuie să fie mai mică de 8%.
2. Structurile cristaline ale celor două elemente trebuie să fie compatibile.
3. Solubilitatea extinsă apare atunci când solventul și solutul au aceeași valență.
4. Cele două elemente ar trebui să aibă electronegativitate similară pentru a se evita formarea de compuși intermetalici.

Conceptul de elaborare a aliajelor HEA este bazat pe principiul entropiei de configurație dat de $\Delta S_{mix} = -R \sum X_i \ln X_i$ per mol. Aliajele non-echiatomice au o entropie configurațională mai mică deoarece compoziția lor derivă din cea a aliajelor echiatomice. Aceasta implică faptul că tendința de formare a soluției solide ar fi mai mare în aliajele HEA echiatomice. Cu toate acestea, mulți cercetători își bazează studiile pe aceste aliaje non-echiatomice. În primul rând,

diferența dintre entropia configurațională a aliajelor HEA echiatomice și non-echiatomice nu este foarte mare. De exemplu, entropia configurațională de amestecare ΔS_{mix} a aliajului cu șase componente AlCoCrCuFeNi este 1,93R, în timp ce ΔS_{mix} în aliajul Al_{0,2}CoCrCuFeNi este 1,78R. În al doilea rând, multe aliaje HEA non-echiatomice au prezentat proprietăți mecanice superioare corespunzătoare aliajelor HEA echiatomice. În al treilea rând, este interesant de determinat efectul diferitelor elemente de aliere asupra structurii și proprietăților aliajelor. Yeh [10] a studiat efectul aluminiului în aliajele turnate Al_xCoCrCuFeNi și a arătat cum adaosul de aluminiu în cantități mici (0,5% at.) într-un aliaj formează o structură cristalină de tip CFC, dar la creșterea cantității de aluminiu, acesta favorizează formarea unei faze cu structură de tip CVC. Acest lucru ajută la elaborarea de aliaje HEA cu o microstructură și proprietăți bine stabilite.

I.5. Metode de obținere aliaje cu entropie înaltă

Entropia înaltă a aliajului în stare lichidă poate facilita formarea de faze cu entropie înaltă. Cu toate acestea, cinetica joacă un rol important în formarea fazelor. Microstructura aliajului poate fi controlată prin rata de răcire, tipul de procesare la care este supus și deformarea plastică în combinație cu diferite tratamente termice. Astfel, proprietățile aliajului pot fi optimizate prin controlarea parametrilor de proces.

I.5.1. Topire în cuptor cu inducție

Încălzirea prin inducție electromagnetică are la baza efectul Joule al curenților induși ca urmare a pătrunderii câmpului electromagnetic într-un material conductor situat într-un câmp magnetic variabil în timp. Orice corp conductor de curent electric se încălzește prin efect Joule atunci când este parcurs de un curent electric. În cazul încălzirii prin inducție electromagnetică, materialul conductor se amplasează într-un câmp magnetic variabil în timp, creat de o bobină parcursă de un curent electric alternativ. Introducând un corp din material conductor în interiorul bobinei parcurse de curent alternativ, fluxul magnetic variabil ce traversează materialul induce tensiuni electromotoare ce determină apariția unor curenți turbionari.

Avantaje:

- se obțin temperaturi foarte ridicate în toată masa metalului, ca urmare a unei concentrări mari de putere direct în acesta;
- ca urmare a amestecului (agitației) intens a băii metalice topite sub acțiunea forțelor electrodinamice, se produce uniformizarea temperaturilor, se elimină supraîncălzirile locale și se reduc în consecință pierderile de metal (0,5 ... 0,8 %);
- se obțin metale sau aliaje foarte pure, șarja fiind ferită de acțiunea chimică a electrozilor cuptoarelor cu arc, sau a combustibilului de la cuptoarele cu flacără; topirea este posibilă în vid sau atmosfere controlate;
- zgomotul de funcționare are valori mici, sub (70 – 80 dB) ;
- poluarea mediului ambiant este foarte redusă, cantitatea prafului fiind de ordinul 0,5 kg/t față de cuptoarele cu arc, unde avem 5 – 8 kg/t;
- reglajul automat al puterii este ușor de realizat;

- în comparație cu cuptoarele de inducție cu canal cele cu creuzet au construcție mai simplă, solicitări termice și mecanice mai reduse, cuptorul cu creuzet poate fi golit complet după fiecare șarjă;
- Start mai rapid de la rece. Puterea maximă a sursei de alimentare este disponibilă instantaneu, reducând considerabil timpul necesar pentru a ajunge la temperatura de lucru;
- Flexibilitate. Nu este necesară o șarja de metal topit pentru inițierea începerea procesului de topire, această caracteristică facilitând pornirile repetate la rece și schimbările frecvente ale compoziției aliajului;
- Necesari mai scăzuți de materiale refractare. Datorită dimensiunii compacte și vitezei ridicate de topire, cuptoarele cu inducție necesită mult mai puține materiale refractare comparativ cu echipamentele care utilizează diverși combustibili.

Dezavantaje:

- Antrenarea zgurii în șarjă;
- Solicitarea mecanică puternică a căptușelii creuzetului, datorită agitației intense a băii topite;
- Costul ridicat datorat surselor de alimentare (în general sunt generatoare, dacă nu se lucrează cu frecvența industrială) și a bateriilor de condensatoare necesare.

I.5.2. Topire cu arc electric în vid

Topirea în vid cu arc electric are câteva caracteristici importante cum ar fi: îndepărtarea incluziunilor nemetalice și eliminarea gazelor din topitură, densitate ridicată a aliajului cu structura grăunților dorită și macrosegregare scăzută. Temperatura ridicată și presiunea scăzută de lucru (10^{-2} ÷ 10^{-4} torr) facilitează eliminarea gazelor blocate în materialul metalic, dar în același timp favorizează apariția procesului de evaporare a elementelor cu presiune ridicată de vapori. Structura grăunților lingourilor obținute prin acest proces constă în grăunți cu formă columnară pentru lingouri cu diametru mic sau, în cazul lingourilor cu diametru mare, într-o combinație de grăunți cu aspect columnar și echi axial. Această tehnică este folosită la topirea elementelor cu puncte de topire ridicate; totuși, în cazul elementelor cu temperatură de topire scăzută și presiune de vapori ridicată cum ar fi Mg, Zn, Mn, Al, această tehnică nu asigură un control foarte precis al compoziției. Pentru elemente cu temperatură de topire scăzută, o alternativă o reprezintă topirea în cuptor cu rezistență electrică sau în cuptorul cu inducție. De asemenea, din perspectiva fabricării la nivel industrial, cuptorul cu arc electric în vid nu reprezintă cea mai bună alegere din cauza limitării formei și volumului creuzetului de topire și costului ridicat de fabricare [11].

I.5.3. Topire în cuptor cu levitație

Principiul de funcționare a tehnicii de topire în levitație are la bază efectul electromagnetic. Un conductor plasat în câmpul electromagnetic de frecvență înaltă se comportă ca un material diamagnetic în câmpul magnetic permanent. Acesta este împins în zona unde câmpul magnetic este cel mai slab din cauza interacțiunii dintre câmpul extern și curenții induși intern în conductor. În același timp curenții Eddy încălzesc și topesc materialul. Pentru ca fenomenul de levitație să apară este necesar să se creeze un gradient, iar valoarea componentei magnetice a câmpului să compenseze greutatea materialului.

Topirea în levitație oferă multe avantaje în comparație cu tehnicile clasice. Principalele avantaje sunt: mediul de topire curat și temperaturile ridicate pe care le poate atinge acest echipament. Metalul topit nu intră în contact cu pereții creuzetului care este principala sursă de contaminare cu oxizi, carbon sau sulf. Contaminarea este accentuată de forțele de agitare produse de câmpul electromagnetic inductiv. În cazul topirii în levitație, aceste forțe de agitare sunt benefice întrucât produc agitarea topiturii și amestecarea componentelor aliajului, rezultând un lingou omogen și de puritate înaltă [12].

I.5.4. Metalurgia pulberilor

Cu ajutorul acestei metode se pot obține materiale complexe cu performanțe superioare care să corespundă exigențelor sporite ale industriei moderne. Alierea mecanică permite obținerea de pulberi metalice compozite, deosebit de greu sau imposibil de realizat prin alte procedee. Astfel, prin acest procedeu se pot obține faze amorfe, compuși intermetalici la temperatura camerei, pulberi nanocristaline, alierea de metale nemiscibile sau sinteza unor carburi sau nitruri la temperaturi joase.

Față de procedeele de fabricație curente, procedeul de fabricare prin aliere mecanică oferă următoarele avantaje[13]:

- posibilitatea obținerii de pulberi compozite cu caracteristici speciale, cum ar fi:
 - grad de dispersie al fazelor secundare foarte mare;
 - grad de amorfizare ridicat; granulație foarte mică (micronică, submicronică sau chiar nanometrică);
 - grad de solubilitate al elementelor deosebit de ridicat, ceea ce permite o creștere semnificativă a solubilității reciproce a elementelor procesate;
- pulberea înmagazinează energie, aceasta fiind utilizată în procesul de sinterizare rezultând o scădere a temperaturilor de sinterizare, față de utilizarea pulberilor ca atare;
- în timpul procesului de aliere mecanică se inițiază procese de difuzie în stare solidă între particulele de material procesat, ceea ce permite obținerea la temperatura camerei de produși interstițiali, carburi, nitruri, siliciuri, etc.
- se îmbunătățesc proprietățile de presabilitate și de sinterizabilitate, prin creșterea suprafeței specifice de contact dintre elementele procesate și activarea difuziei între elemente.

Procesul de aliere mecanică este influențat de anumiți factori care joacă un rol deosebit de important în fabricarea materialelor omogene. Se știe că proprietățile pulberii măcinate, cum ar fi distribuția dimensiunii de particule, gradul de dezordine sau amorfizare și stoechiometria finală, depind de condițiile de măcinare [14].

I.6. Aplicații ale aliajelor cu entropie înaltă

Deși multe aplicații folosesc în prezent aliaje convenționale, există în permanență o cerere mare de materiale cu performanțe sporite. Există câteva criterii care conduc inițiativa de dezvoltare și îmbunătățire a materialelor: cerințele pieței și competiția, curiozitatea cercetării, miniaturizarea, multifuncționalitatea, consecințele asupra mediului și creșterea duratei de

serviciu. În tabelul I.2. sunt prezentate o serie de aplicații avansate unde o îmbunătățire a performanțelor actualelor materiale este necesară :

Tabelul I.2. Aplicații unde este necesară îmbunătățirea performanțelor materialelor [5]

Aplicație	Proprietăți necesare
Materiale pentru motoare	Sunt necesare materiale cu rezistență mai mare la temperaturi ridicate, oxidare, coroziune la cald, fluaj
Materiale nucleare	Materiale cu rezistență mare la temperaturi ridicate, rezistență la acțiunea radiațiilor
Materiale pentru scule	Rezistență ridicată la temperatura camerei și temperaturi înalte, rezistență la uzură, la impact, coeficient de frecare redus, rezistență la coroziune și oxidare
Camere de ardere	Rezistență ridicată la temperaturi înalte, la uzură, coroziune și oxidare
Structuri maritime	Rezistență la coroziune și eroziune în apă salină
Transport ușor	Rezistență specifică crescută, duritate ridicată, rezistență la oboseală, fluaj și proprietăți de deformare plastică
Acoperiri funcționale pentru forme și scule	Duritate ridicată la temperaturi înalte, rezistență la coroziune și uzură, coeficient de frecare scăzut

Aliajele cu entropie înaltă prezintă mecanisme de durificare cu soluții solide mult diferite față de aliajele convenționale. De obicei aliajele HEA au puncte de topire ridicate, iar rezistența ridicată la curgere poate fi menținută până la temperaturi foarte ridicate.

Caracteristica esențială a aliajelor cu entropie înaltă este capacitatea acestora de a dezvolta proprietățile mecanice ridicate la temperaturi înalte. Aceste proprietăți recomandă materialele HEA pentru aplicațiile industriale în care condițiile severe de lucru sunt de importanță majoră.

Cele mai folosite elemente la realizarea aliajelor HEA, datorită proprietăților lor sunt: Al, Co, Cr, Fe, Mn și Ni. Aluminiul este folosit pentru conductivitatea termică, maleabilitate, densitate redusă și deoarece formează cu alte elemente aliaje ușoare dar rezistente. Cobaltul este folosit în special pentru rezistență la temperaturi înalte, duritate și rezistență la coroziune. Cromul are efecte anticorozive rezistente la temperaturi înalte. Manganul prezintă o rigiditate crescută, rezistență la uzură și duritate. Nichelul are o rezistență foarte bună la coroziune, proprietate care se menține și la temperaturi foarte înalte.

I.6.1. Aliaje cu entropie înaltă pentru motoare cu reacție. Situația actuală

Motorul cu reacție (figura I.2.) este unul dintre componentele esențiale ale unei aeronave, afectând în mod semnificativ performanțele acesteia. Un exemplu relevant îl constituie obținerea unei economii de combustibil de 50% în cazul unei aeronave Boeing 787, comparativ cu aparatele similare de zbor din generațiile anterioare. Aproximativ jumătate din această economie se datorează îmbunătățirilor realizate în cazul materialelor metalice utilizate în

construcția motorului. Cealaltă jumătate se datorează utilizării titanului și materialelor compozite în fuzelaj și contribuției aerodinamicii îmbunătățite [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

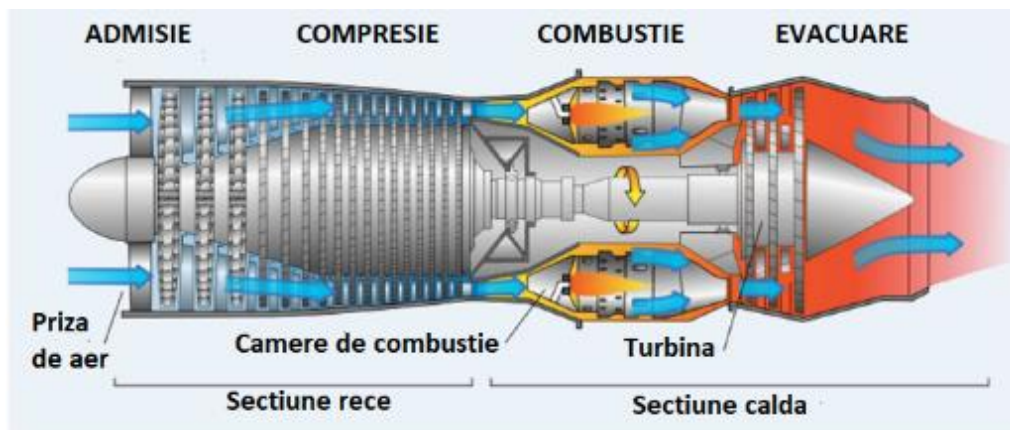


Figura I.2. Schema și principiul de operare al motorului cu reacție.

Pentru atingerea unor temperaturi ridicate de operare și a unei greutate mai scăzute a turbinelor moderne se utilizează aliaje avansate înalt performante (figura I.3).

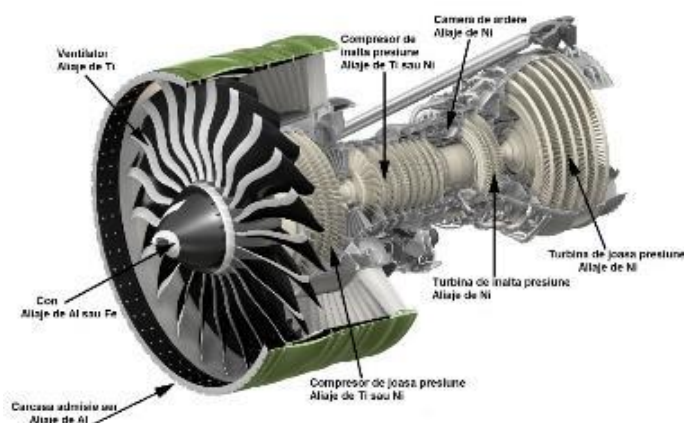


Figura I.3. Materialele utilizate în prezent în motoarele cu turbină.

În prezent se lucrează intensiv la dezvoltarea de noi motoare cu putere mai ridicată pentru aeronave, în scopul creșterii randamentului acestora. Aerul din camera de compresie de înaltă presiune este comprimat și mai mult, conducând la creșterea temperaturii acestuia și a presiunii la care este supusă. În cazul unui motor de tip Rolls Royce Trent CMF Leap X, temperatura poate depăși 1300°C la sfârșitul procesului de compresie. Aceste temperaturi depășesc cu mult temperaturile maxime de serviciu ale aliajelor de titan (600°C) și ale oțelurilor înalt aliate (450°C). Totodată, la temperaturi ce depășesc 600°C, stratul protector de oxid, care se formează pe suprafața componentelor de titan, reacționează cu oxigenul și carbonul din atmosfera de ardere, conducând la creșterea durității și la fragilizarea acestuia.

Turbinele utilizează o parte cât mai mare din energia gazelor aflate la temperatura înaltă și presiune ridicată, care părăsesc camera de combustie, pentru angrenarea axului compresorului și pentru generarea de energie electrică pentru alte componente ale aeronavei. Date fiind condițiile de funcționare a turbinei, care supun lamele unei temperaturi foarte ridicate, au fost adoptate o serie de măsuri pentru prelungirea duratei de utilizare a acestora, cum ar fi utilizarea unor materiale cu rezistența mecanică ridicată la temperaturi înalte, proiectarea unor lame prevăzute cu canale de răcire cu aer sau protejarea acestora cu acoperiri

funcționale cu rol de bariere termice. Cu toate acestea, unul dintre factorii care limitează în mod semnificativ durata de viață a lamelor de turbină este ruperea la oboseală, rezultată în urma tensiunilor dinamice ridicate cauzate de vibrațiile și rezonanța apărute în timpul ciclurilor de funcționare a motoarelor, care dezvoltă turații ce depășesc 10.000 de rotații pe minut.

În prezent, pentru secțiunile din motorul cu turbină aflate la temperaturile cele mai ridicate se utilizează superaliajele de nichel datorită proprietăților superioare de rezistență la fluaj și la oboseală la temperaturi ridicate. Cel mai des folosit tip de superaliaje este INCONEL 718, un aliaj durificat prin precipitare utilizat pentru aplicații la temperaturi ridicate [20,21]. Acesta conține proporții semnificative de Fe, Nb și Mo și cantități minore de Al și Ti. Inconel 718 îmbină o bună rezistență la coroziune chimică și proprietăți mecanice ridicate cu o sudabilitate excelentă și este utilizat pe scară largă în turbine cu gaz, motoare de rachete, lame de turbină și în matrițe de extrudare. Ni și Cr contribuie la rezistența la coroziune chimică a acestui material. C este de asemenea adăugat pentru a precipita sub formă de carburi MC ($M = Ti$ sau Nb). Mo este de asemenea utilizat în mod frecvent ca element de aliere în aliajul Inconel 718 pentru a crește rezistența mecanică prin durificarea cu soluție solidă.

Superaliajele pe bază de cobalt nu sunt la fel de rezistente precum cele pe bază de nichel, dar își păstrează rezistența mecanică până la temperaturi mai ridicate [16,18]. Capacitatea de a-și păstra proprietățile mecanice la temperaturi ridicate se datorează în mare parte distribuției carburilor metalice refractare (combinații de carbon și metale cum ar fi Mo și W), care tind să se acumuleze la limitele de grăunți. Această rețea de carburi consolidează limitele de grăunți și aliajul devine stabil până la temperaturi apropiate de punctul de topire.

Alte materiale studiate pentru producerea lamelor turbinelor sunt compușii intermetalici, aliajele Mo-Si-B și aliajele bazate pe metale platinice [16].

TiAl este considerat ca fiind compusul intermetalic cu cel mai mare grad de maturitate tehnologică pentru aplicații în domeniul motoarelor cu turbină. Cu toate acestea, punctul său de topire modest (1500°C) îl împiedică să fie utilizat la temperatură ridicată și îl limitează la turbina de joasă presiune și la componentele statice ale motorului. NiAl prezintă o serie de proprietăți atractive pentru motoarele cu reacție, cum ar fi un punctul de topire ridicat (1650°C), o bună conductivitate termică, o densitate scăzută și o bună rezistență intrinsecă la oxidare. Prin aliere cu Ta sau Cr pot fi obținute proprietăți îmbunătățite de rezistență mecanică la temperaturi mai mari de 1000°C . Au fost realizate cu succes piese din aliaje bazate pe acest intermetalic printr-o varietate de procese industriale (turnare sub presiune, metalurgia pulberilor, extrudare la cald și turnare prin injecție) și au fost realizate deja teste în aplicații ca părți statice pentru turbine staționare.

Aliajele Mo-Si-B prezintă o excelentă rezistență la fluaj la temperaturi ridicate, rezistență excelentă la curgere și rezistență excelentă la oxidare la temperaturi de peste 1000°C . Printre neajunsurile lor se numără rezistența la oxidare mai mică decât cea dorită la temperaturi intermediare, rezistența scăzută la oboseală, rezistența redusă la impact și rezistența redusă la rupere.

Aliajele bazate pe metale platinice (PGM) prezintă rezistență excelentă la oxidare, cu conținuturi reduse de elemente de aliere. Majoritatea aliajelor au rezistențe reduse atât la rupere cât și la curgere, densitate foarte mare și costuri ridicate. Aliajele pe baza de Ir prezintă o rezistență foarte ridicată, dar nu mai posedă rezistența la oxidare a aliajelor metalelor platinice din cauza gradului ridicat de aliere.

I.6.2. Aliaje cu entropie înaltă pentru camere de ardere. Situația actuală.

În prezent, preocuparea majoră pe plan mondial o reprezintă dezvoltarea de noi surse de generare a energiei cu influențe minore asupra mediului înconjurător (reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră) și eficiență crescută. Astfel se pune accent pe sursele de energie alternative (energie solară, eoliană, etc). Deși au fost făcute progrese în domeniul generării de energie alternativă, principala sursă de energie rămâne arderea combustibilului fosil. Combustibilul fosil este pe primul loc în Europa dar și în lume la generarea de energie în principal prin arderea cărbunelui pulverizat. Astăzi producția de energie electrică bazată pe combustibili fosili generează peste 80% din necesarul planetei și se preconizează că va rămâne lider cu o cotă de peste 50% din capacitatea de generare a energiei până în 2035.

Pentru creșterea randamentului termocentralelor electrice bazate pe arderea combustibililor fosili, creșterea simultană a presiunii și a temperaturii cu 4MPa, respectiv 30°C se materializează prin creșterea randamentului termic cu aproximativ 5 puncte procentuale [22]. Această metodă de creștere este grevată de o serie de restricții de ordin tehnologic. Principala restricție în calea creșterii presiunii și temperaturii inițiale este dată de rezistența mecanică a componentelor circuitului termic. În cazul utilizării unor oțeluri feritice obișnuite, limitele maxime sunt de 20MPa, respectiv 570°C. Introducerea unor oțeluri puternic aliate de tip feritic/martensitic sau austenitic, permite realizarea unor unități energetice cu parametrii supracritici. În acest caz presiunea poate trece de 30MPa, iar temperatura poate atinge 600°C.

Pentru camerele de ardere ale supraîncălzitoarelor și reîncălzitoarelor, unde temperatura ajunge la peste 650°C, sunt necesare materiale care au o rezistență ridicată la temperaturi înalte, rezistență bună la coroziune/oxidare, rezistență la oboseală termică și o comportare bună la sudare. Oțelurile martensitice sau feritice sunt des folosite, dar acestea sunt limitate din punct de vedere al rezistenței la temperatură înaltă (aproximativ 590°C) și nu au o rezistență bună la coroziune în contact cu focul sau în cazul folosirii cărbunilor bogați în sulf. De asemenea, pereții camerelor de ardere ai cărbunilor trebuie să aibă o duritate și o rezistență la uzură ridicată la temperatură înaltă deoarece prin pulverizarea cărbunilor, pereții camerei de ardere sunt supuși unor contacte dure cu particulele de cărbuni. Pentru rotoarele turbinelor se folosesc materiale ca: oțeluri forjate aliate cu CrMoV sau 12% Cr, AISI 422SS, oțeluri aliate cu CrMoVWNbN. Superaliajele oferă o alternativă pentru oțelurile aliate cu 12%Cr pentru fabricarea paletelor de turbine deși sunt de obicei folosite în cazul turbinelor motoarelor cu gaz [23, 24].

Majoritatea superaliajelor bazate pe Ni au rezistența ruperii la fluaj superioară aliajelor feritice cu 12%Cr. Totuși, coeficientul de dilatare termică al superaliajelor pe bază de Ni este în general superior față de cel al oțelului cu 12%Cr, ceea ce reduce considerabil gama de superaliaje potrivite în acest caz. În plus superaliajele sunt materiale cu costuri ridicate de fabricare și procese tehnologice complexe [25, 26].

Capitolul II. Lucrări experimentale de proiectare a aliajelor HEA rezistente la temperaturi înalte

Pentru determinarea compozițiilor aliajelor cu entropie înaltă pentru aplicațiile selectate au fost luate în considerare câteva metode de selecție a elementelor componente bazate pe: influența elementelor de aliere, criteriile structurale, termodinamice și cinetice specifice de selecție HEA.

II.1. Influența elementelor de aliere în aliajele cu entropie înaltă

Cele mai studiate aliaje cu entropie înaltă au la bază sistemul CoCrFeNi la care se adaugă Al, Ti sau Cu. Variația conținutului de aluminiu în aliaj determină schimbări ale microstructurii și rețelei cristaline. După cum a fost prezentat anterior în lucrare, odată cu creșterea conținutului de aluminiu, structura cristalină a aliajului se transformă din cubic cu fețe centrate într-o combinație de cubic cu fețe centrate și cubic cu volum centrat continuând cu transformarea completă a structurii cristaline integral în cubică cu volum centrat [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33].

Transformări similare ale structurilor și fazelor au fost observate și în alte aliaje compuse din sisteme similare. Un sistem de aliaj similar studiat conține cupru și a fost prezentat în lucrări științifice de către Wu [34], Yeh [27], Tung [35] și Tong [30, 32]. Adiția de cupru în sistem întârzie tranziția structurii cristaline de la CFC la CVC, aceasta având loc la un conținut de aluminiu $Al_{1.8}$. Zhang și col. au examinat sistemul CoCrFeNiTiAl_x și au obținut rezultatele așteptate în cazul variației conținutului de Al rezultând într-o tranziție de structură CFC în CVC. Această tranziție a fost explicată prin eficiența de împachetare a celor două structuri cristaline, CFC cu o eficiență de împachetare de 74% comparativ cu eficiența de împachetare a CVC de 68% [33].

Studii similare au fost efectuate asupra variației titanului în compoziția sistemelor AlCoCrFeNiTi_x, CoCrCuFeNiTi_x și Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x [36,37,38]. Un studiu efectuat de Zhou și colab. [36] prezintă efectul variației conținutului de Ti în aliajul AlCoCrFeNiTi_x. Prezența titanului în aliaj nu a influențat structura CVC a aliajului dar s-a constatat apariția unor noi faze, inclusiv o fază Laves, odată cu creșterea conținutului de Ti.

Chen și colab. [38] a studiat acest sistem de aliaj cu adiția de Al_{0.5} rezultând Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x. S-a constatat că structura cristalină a suferit o transformare dintr-o singură fază CFC atunci când $x=0$, într-o structură dublă de CFC + CVC și structuri intermetalice de Ti când conținutul de titan a crescut la $x=2$, Eficiența de împachetare a atomilor sugerează o favorizare a structurii CVC proporțional cu creșterea de atomi cu dimensiuni mari determinată de eficiența de împachetare scăzută a atomilor. Acesta nu este singurul factor care influențează transformarea de fază din acest aliaj. Se poate observa că totuși mai există un conținut de fază CFC prezent atunci când $x=2$ și Al_{0.5}. Acest fenomen sugerează că entalpiile de amestecare dintre elemente contribuie la stabilizarea fazei. Odată cu creșterea conținutului de Ti se formează faze CVC ordonate și dezordonate și faze intermetalice ceea ce sugerează că Ti nu stabilizează faza CVC așa cum o face Al. Aliajul dezvoltă două tipuri de faze dendritice indiferent de conținutul de Ti. Compoziția dendritelor primare este destul de apropiată de compoziția nominală, exceptând Cu care se găsește în proporție mai scăzută [79]. Prin creșterea conținutului de Ti se observă cum Cu este îndepărtat în regiunea interdendritică.

Acest lucru a fost atribuit entalpiei de amestecare pozitive pe care cuprul o are cu celelalte elementele din sistemul de aliaj, în comparație cu titanul care are o entalpie de amestecare negativă. Astfel rezultă favorizarea segregării cuprului în regiunea interdendritică și o atracție a titanului în dendrite.

În aliajele cu entropie înaltă, creșterea conținutului de titan are un efect de durificare a structurii dar în același timp scade semnificativ proprietățile ductile [36,37]. Studii similare asupra proprietăților ductile ale aliajelor AlCoCrFeNiTi_x și CoCrCuFeNiTi_x în funcție de conținutul de Ti au fost publicate de Zhou [36] și Wang [37].

În literatura de specialitate sunt publicate studii care prezintă încercări de producere a aliajelor cu entropie înaltă folosind sistemul CoCrFeNi la care sunt adăugate diferite elemente de aliere precum: Nb, V, Mn, Ag, Au [39,40,41,42,43]. Studiul lui Ma și Zhang [40] prezintă influența Nb asupra sistemului AlCoCrFeNiNb_x . La un conținut de $\text{Nb}_{0.1}$ sunt observate formațiuni de faze tip Laves.. În aceasta se observă formarea unei singure faze CVC și a fazei Laves. Microstructura prezintă o structura dendritică tipică cu structură CVC și regiuni interdendritice. Cu creșterea conținutului de Nb, crește și regiunea interdendritică alcătuită dintr-o fază CVC și o fază Laves [40].

Efectul conținutului de vanadiu microstructurii și proprietăților mecanice ale aliajului $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiV}_x$ a fost studiat de către Chen și colab. [43]. Rezultatele analizei DRX indică prezența unei faze cu structură CFC în cazul V_0 respectiv $V_{0.2}$ care se transformă într-o fază cu structură CVC la conținut $V_{0.4}$. La un conținut $V_{2.0}$ se observă prezența a două faze cu structură CFC, respectiv CVC. Totodată la $V_{0.6} - V_{1.0}$ apare o a treia fază de tip σ care are aceeași structură cu o fază de tip NiCoCr echimolar. Duritatea maximă a aliajului a fost măsurată în zona unde este prezentă faza CVC. La scăderea conținutului de V a fost constatată o scădere a durității aliajului. A fost constatat același mecanism de durificare prin transformarea fazei CFC în fază CVC.

II.2. Criterii specifice de selecție a aliajelor cu entropie înaltă

Conform celor mai recente evaluări, criteriile pentru formarea soluțiilor solide simple în aliajele cu entropie ridicată conțin următoarele condiții:

- Entropia configurațională de amestecare (ΔS_{mix}), trebuie să fie mai mare decât $11 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$;
- Entalpia de amestec (ΔH_{mix}) a aliajului trebuie să fie între -11.6 kJ/mol și 3.2 kJ/mol [44];
- Criteriul diferenței razei atomice (δ), care afirmă că soluțiile solide se formează preponderent pentru valori mai mici de $6,6\%$ și se formează numai soluții solide pentru valori mai mici de 4% ;
- Parametrul derivat Ω , care include influența ΔS_{mix} și ΔH_{mix} [45], și care este considerat numai împreună cu δ . Dacă $\Omega > 1,1$ și $\delta < 3,6\%$ se formează numai soluții solide, dacă $1,1 < \Omega < 10$ și $3,6\% < \delta < 6,6\%$ se formează soluții solide și compuși intermetalici, și dacă $\Omega > 10$ se formează numai soluții solide;
- Diferența de electronegativitate $\Delta\chi$ (după Allen) a diverselor elemente ale aliajului trebuie să fie cuprinsă între 3 și 6% pentru a se forma doar soluții solide;

- Concentrația electronilor de valență (VEC-Valence Electron Concentration), care dă indicații asupra tipului de soluție solidă care se poate forma: pentru $VEC < 6,87$ soluție solidă cubică cu volum centrat, pentru $6,87 < VEC < 8$ se formează structură mixtă CVC și CFC, iar pentru $VEC > 8$ soluție solidă cubică cu fețe centrate;
- Criteriul PSFE care exprimă conținutul de elemente care pot forma faze intermetalice sigma. Dacă $PSFE > 40\%$ at. faza sigma este prezentă cu siguranță, dacă 25% at. $< PSFE < 40\%$ at. este posibil ca faza sigma să nu poată fi prezentă în structură, iar dacă $PSFE < 20\%$ at. faza sigma nu ar trebui să fie prezentă în structura aliajului. Calculul PSFE se realizează prin dublarea procentului atomic al elementelor care intră în alcătuirea perechilor sigma $A_{50}B_{50}$. [46,47];
- Influența entalpiei de formare a compușilor intermetalici prin calculul factorului k_1^{CF} . Acesta trebuie să fie mai mare decât raportul valoric dintre entalpiile de formare a compușilor intermetalici și cele de amestec pentru a forma numai soluții solide [48]:

II.3. Selecția aliajelor cu entropie înaltă rezistente la temperaturi înalte utilizând softuri de modelare termodinamică și criterii specifice HEA

Pentru proiectarea aliajelor HEA destinate utilizării în aplicații la temperaturi înalte au fost luate în considerare câteva aspecte care au o puternică influență asupra caracteristicilor finale ale aliajelor. Pentru determinarea cât mai exactă a unor sisteme și „compoziții de aliaje cu entropie înaltă care să satisfacă cerințele aplicațiilor selectate au fost cercetată influența unor elemente de aliere care pot fi incluse în compoziția aliajului dar și a unor metode de post-procesare prin tratamente termice a eșantioanelor obținute în vederea îmbunătățirii caracteristicilor fizico-chimice și mecanice.

Punctul de pornire pentru proiectarea aliajelor HEA1 și HEA2 a fost aliajul Cantor FeCrMnNiCo care a fost îndelung studiat în literatură. Acesta conține elemente cu proprietăți utile în aplicațiile la temperatura înaltă. Din aceasta compoziție a fost înlocuit cobaltul, care este un element critic și conferă o rezistență scăzută la temperaturi înalte. În locul acestuia au fost adăugate Mo, Nb și W care au avantajele unei bune rezistențe la oxidare, sunt elemente refractare și formează soluții solide stabile.

Calculul criteriilor termodinamice specifice HEA a condus la selecția unor compoziții de aliaje cu proprietăți specifice aplicației la temperaturi înalte. Chiar dacă aliajele HEA1 și HEA2 prezintă entropia configurațională de amestecare ΔS_{mix} mai mică decât 11 J/mol·K această diferență nu este mare. În același timp, pentru aceleași compoziții au fost obținute diferențe de mărimi atomice δ sub media aritmetică a celorlalte compoziții calculate respectiv sub 5,85% pentru HEA1 și sub 4,49% în cazul HEA2 ceea ce facilitează formarea numai a soluțiilor solide. De asemenea, valorile parametrului derivat Ω sunt cele mai mici rezultate în urma calculelor. Valoarea parametrului $\Delta\chi$ este de cea mai redusă în cazul aliajelor HEA1 și HEA2, dar nu suficientă pentru a se încadra între 3 și 6%. În cazul entalpiei de amestecare ΔH_{mix} valorile calculate pentru toate aliajele se încadrează în intervalul de -11kJ/mol și 3,2 kJ/mol. Rezultatele calculului concentrației de electroni de valență (VEC) indică formarea unor structuri de tip CFC+CVC în aliajul HEA1, iar în cazul HEA2 acesta va avea o singură fază de

tip CVC. Criteriul PSFE calculat al aliajului HEA1 este 55, iar pentru HEA2 este tot 55. Compoziția nominală a aliajelor selectate în urma calculului criteriilor termodinamice specifice HEA sunt prezentate în tabelul II.1.

Tabelul II.1. Compoziția nominală a aliajelor selectate pentru motoare cu reacție

Aliaj	Compoziție	Elemente constituențe					
		Cr	Fe	Ni	Nb	Mo	W
HEA1	% gr.	25	25	35	5		10
	% at.	29,44	27,41	36,52	3,29		3,32
HEA2	% gr.	25	25	35		5	10
	% at.	29,47	27,44	36,55		3,19	3,33

Modelarea termodinamică a acestor aliaje s-a realizat utilizând software-ul ThermoCalc Pro și MatCalc. Aceasta indică formarea unor structuri de echilibru prin prezența în proporție mare a fazei ductile CFC, chiar și la temperatura camerei. Structura aliajului prezintă un număr ridicat de faze intermetalice dure, dar în proporție scăzută, ceea ce prin combinație cu faza moale CFC poate produce un aliaj ușor prelucrabil la temperatura camerei. Aliajele prezintă o temperatura înaltă de topire, ceea ce conferă stabilitate ridicată la temperaturile dezvoltate într-un motor cu reacție (900-1200°C).

Diagramele de neechilibru de tip Scheil-Gulliver au arătat, la ambele aliaje, o solidificare rapidă a fazei intermetalice gama prim la o proporție superioară față de cea de echilibru. În mod similar apare și solidificarea fazei CFC dar după apariția fazei gama prim. De asemenea se observă apariția unei faze de neechilibru de tip CVC, în proporție redusă la sfârșitul procesului de solidificare. Astfel, este posibil ca aliajul turnat să prezinte o duritate superioară structurii optimizate la echilibru datorită prezentei în proporție mai mare a fazei gama prim.

Precipitarea fazei gama prime a fost studiată cu modulul de tratament termochimic al softului MatCalc. Rezultatele obținute evidențiază o recristalizare mai rapidă a fazei gama în aliajul HEA2, la temperaturi de tratament de până la 800°C. La 1000°C se observă absența fazei precipitate gama prim pentru aliajul HEA1, în timp ce aliajul HEA2 prezintă o valoare ridicată pentru proporția de precipitat gama prim. Acest lucru indică potențialul de dezvoltare a unor proprietăți de rezistență mecanică superioară la temperaturi înalte pentru aliajul HEA2.

Sistemul de aliaj pentru fabricarea tablelor camerelor de ardere a termocentralelor a avut ca punct de plecare același aliaj Cantor FeCrMnNiCo ca și în cazul aliajelor pentru palete de turbine. Deoarece cobaltul are o rezistență scăzută la temperaturi înalte, acesta a fost înlocuit cu Al și Zr. Aluminiul este folosit pentru a controla proporția de faze CFC și CVC din aliaj conform capitolului II.1. Zirconiu conferă aliajului o rezistență sporită la temperaturi înalte dar și o rezistență mai bună la oxidare la temperaturi înalte.

Calculul criteriilor termodinamice specifice HEA a condus la selectarea unor aliaje care se încadrează în limita valorilor ΔS_{mix} și ΔH_{mix} . Valoarea diferenței de rază atomică pentru aliajul HEA3 sugerează posibilitatea apariției unor compuși intermetalici, în schimb pentru aliajul HEA4 indică formarea preponderent a soluțiilor solide. Parametrul derivat Ω informează cu privire la formarea numai a soluțiilor solide în ambele aliaje. În schimb, limita valorii diferenței de electronegativitate, unde se pot forma numai soluții solide, este depășită cu 1-2% în ambele aliaje. Conform VEC în aliaje se vor obține un duplex de structuri cristaline CVC și CFC. Valoarea calculată al criteriului PSFE pentru aliajul HEA3 este 44 iar pentru aliajul HEA4 este 47. Aceste valori indică probabilitate mare ca faza sigma să fie prezentă în aceste

aliaje. Compozițiile nominale ale aliajelor selectate în urma procesului de calcul al criteriilor specifice HEA sunt prezentate în tabelul II.2.

Tabelul II.2. Compoziția nominală a aliajelor selectate camere de ardere

Aliaj	Compoziție	Elemente constituente					
		Al	Cr	Fe	Mn	Ni	Zr
HEA3	% gr.	3,26	20,98	22,53	22,16	23,68	7,36
	% at.	6,66	22,22	22,22	22,22	22,22	4,44
HEA4	% gr.	2,28	22,03	23,66	23,27	24,86	3,86
	% at.	4,65	23,25	23,25	23,25	23,25	2,32

Modelarea termodinamica a diagramei de echilibru a aliajelor HEA3 și HEA4 s-a realizat utilizând software-ul MatCalc. Aceasta indică formarea unor structuri de tip CFC și CVC dar și a unor faze intermetalice în proporție scăzută. În cazul aliajului HEA3 se observă apariția fazei gama prim în proporție scăzută până la temperatura de 750°C dar și a unei faze intermetalice NiAl care dispare după temperatura de 900°C. Se observă constituirea a două faze cubice CFC respectiv CVC. Aceasta din urmă are proporții ridicate la temperatura de aproximativ 1100°C. Conform diagramei de echilibru a aliajului HEA4 acesta prezintă o temperatură de topire mai ridicată decât aliajul HEA3, dar și o proporție de fază cu structură CFC mai mare, care se menține în proporție mare până la temperatura de 1150°C. Diagrama Scheil de solidificare a aliajelor indică ordinea fazelor solidificate începând cu CVC A2 urmată de faza CFC A1. Faza CVC A2 se solidifică în aliajul HEA3 la temperatura de 1320°C respectiv 1310°C în aliajul HEA4. Faza CFC A1 se solidifică la temperatura de 1090°C în aliajul HEA3 respectiv 1170°C în aliajul HEA4.

În urma modelării proceselor de tratamente termice la temperatura de 700°C se observă precipitarea unei fracții de fază nouă de tip sigma în aliajul HEA3 cu proporții reduse, dar și a fazei NiAl. De asemenea în cazul aliajului HEA4 se observă precipitarea unei faze de tip sigma, dar cu proporții mai mari în comparație cu aliajul HEA3 și de asemenea se observă precipitarea fazei NiAl.

II.4. Modelarea structurii aliajelor HEA în funcție de concentrația elementelor de aliere

Pentru un control mai precis al fazelor care pot apărea în sistemele de aliaje selectate, au fost realizate modelări cu ajutorul programului MatCalc pentru stabilirea influenței elementelor de aliere adăugate la sistemul Cr-Fe-Mn-Ni. Deoarece a fost folosită baza de date pentru nichel, unele rezultate au putut fi obținute numai în condiții de temperatură înaltă dar au putut fi folosite pentru a determina un spectru de faze posibile în aliaje.

Aliajul HEA1 are ca elemente de aliere niobiul și wolframul. La temperatura camerei, o concentrație de 5 %gr. niobiu stabilizează o proporție ridicată de fază γ' și o proporție scăzută de fază Laves. La 1000°C sunt prezente fazele CFC A1 în proporție majoritară și faza Laves. Concentrația de 10% gr. wolfram la temperatura de 1000°C conduce la apariția fazei majoritare de tip CFC A1 și a unor proporții reduse de faze Delta, Laves și CVC A2.

Aliajul HEA2 are ca elemente de aliere molibdenul 5% gr. și wolframul 10% gr. În cazul molibdenului, la 1000°C acesta favorizează apariția fazei majoritare CFC A1 dar și fazei cu proporții mai reduse γ' . Concentrația de 10% gr. wolfram indică apariția fazelor CFC A1 și γ' .

Aliajele HEA3 și HEA4 au ca elemente de aliere aluminiul și zirconiu. Concentrația de aluminiu folosită a fost aleasă luând în considerare influența pe care o are acest element asupra structurii aliajului. În capitolele anterioare a fost evidențiat faptul că o concentrație mică de aluminiu conduce la formarea unei structuri de tip CFC, dar la valori ale concentrației peste limita critică, acesta favorizează apariția unui duplex de structuri CFC+CVC și în final stabilizează structura CVC integrală. Astfel, deoarece pentru producerea tablelor de termocentrale este nevoie ca aliajul folosit să aibă proprietăți ductile, a fost folosită o concentrație de 3,26% gr. aluminiu în cazul HEA3, iar apoi această valoare a fost redusă la 2,28% gr. în cazul aliajului HEA4 deoarece s-a dorit creșterea proprietăților ductile ale aliajului în stare turnată. La aceste valori, se remarcă apariția a celor două faze principale CFC A1 și CVC A2 în proporții apropiate.

Concentrația de zirconiu din aliajele HEA3 și HEA4 a fost aleasă pentru a conferi aliajului o duritate ridicată, rezistență la oxidare la temperaturi ridicate dar și o ductilitate bună pentru a putea fi procesat. Inițial a fost aleasă o concentrație de 7,36% gr. de zirconiu în aliajul HEA3, dar apoi aceasta a fost scăzută la 3,86% gr. pentru diminuarea fazei dure CVC A2 și creșterea fazei ductile CFC A1.

Capitolul III. Lucrări experimentale de obținere a aliajelor cu entropie înaltă

III.1. Obiectivele și metodologia cercetării experimentale

Cercetările experimentale urmăresc atingerea scopului principal al lucrării de doctorat prin realizarea următoarelor obiective specifice:

- Obținerea de aliaje HEA. Elaborarea și turnarea în cuptor cu inducție în vid a compozițiilor de aliaje HEA rezultate în urma procesului de modelare cu ajutorul software-urilor specifice ThermoCalc și MatCalc.
- Stabilizarea termodinamică a structurii și îmbunătățirea caracteristicilor fizico-chimice ale aliajelor.
- Caracterizarea fizico-chimică a eșantioanelor obținute.
- Testarea proprietăților mecanice.

III.2. Lucrări de elaborare – turnare aliaje HEA selectate

Elaborarea aliajelor cu entropie înaltă s-a realizat într-un cuptor cu inducție de tip Linn MFG-30 în vid și cu atmosferă inertă (Ar). Principalele caracteristici ale cuptorului de topire în inducție sunt prezentate în tabelul III.1.

Tabelul III.1. Caracteristici cuptor topire inducție Linn MFG-30

Frecvență generator:	Putere generator:	Capacitate creuzet cuptor	Atmosferă de lucru
15 KHz	30 kW	max. 2 litri	- vid 10^{-2} - 10^{-3} bar - argon < 1 bar

Pentru elaborarea aliajelor este necesară pregătirea cuptorului de topire în inducție în vederea asigurării calității rezultatelor obținute. Aceasta a fost realizată conform următorilor pași:

1. Verificare stare cuptor de topire inducție; 2. Curățare/degresare incinta de lucru; 3. Pregătire creuzet ceramic cuptor; 4. Topirea/Elaborarea aliajului HEA.

Pentru elaborarea aliajelor s-au utilizat ca materii prime metale primare care au fost pregătite prin debitări la dimensiuni necesare alcătuirii șarjelor și prin curățiri – degresări; au fost determinate prin analize chimice, compozițiile metalelor introduse în procese. Elaborările s-au efectuat la temperaturi foarte înalte, de $1550 \div 1850^{\circ}\text{C}$ în creuzet de zirconie sub vid de 10^{-2} bar.

Experimentările de elaborare s-au efectuat în condiții de laborator. Mărimea șarjelor a fost de 300g din fiecare tip de aliaj. Compozițiile nominale ale aliajelor sunt prezentate în concentrații masice în tabelul III.2.

Tabelul III.2. Compoziția nominală a aliajelor elaborate

Aliaj	Compoziție	Elemente componente														
		Al	Cr	Fe	Mn	Ni	Nb	Zr	Mo	W						
HEA1	% gr.	3,26	25	25	22,16	35	5	7,36	5	10						
	% at.		29,44	27,41		36,52	3,29			3,32						
HEA2	% gr.		25	25		35	3,19			5	10					
	% at.		29,47	27,44		36,55				3,33						
HEA3	% gr.		6,66	20,98		22,53				22,16	23,68	4,44	3,86	2,32		
	% at.		2,28	22,22		22,22				22,22	22,22					
HEA4	% gr.		4,65	22,03		23,66				23,31	24,86	2,32			3,86	2,32
	% at.		23,25	23,25		23,25				23,25						

Parametrii principali ai procesului de elaborare/topire sunt prezentați în tabelul III.3. Aceștia sunt specifici fiecărei etape tehnologice: - topirea aliajului este caracterizată de temperatura și durata de menținere; - solidificarea și cristalizarea sunt caracterizate de viteza de răcire determinată la rândul ei de forma de turnare aleasă. După elaborare, aliajul topit a fost turnat într-o cochila cilindrică de cupru sau grafit, cu amprenta golului $\varnothing 50\text{mm} \times 200\text{mm}$, amplasată în incinta vidată a cuptorului.

Tabelul III.3. Parametri procesului de topire/turnare

Nr. Șarjă	Aliaj	Topire/elaborare			
		Temperatura de menținere, °C	Timp de menținere, min	Forma de turnare	V_{solid} , °C/h
1	HEA1	1850	8-10	Cupru	10^2
2	HEA2	1850	8-10		10^2
3	HEA3	1550	5-7		10^2
4	HEA4Cu	1550	5-7		10^2
5	HEA4Gr	1550	5-7	Grafit	50

III.3. Îmbunătățirea caracteristicilor aliajelor HEA obținute prin tratamente termice

Rolul tratamentelor termice este acela de a modifica starea structurală și de tensiuni interne a semifabricatelor sau pieselor cu scopul asigurării condițiilor tehnice și economice de prelucrare până la forma finală, precum și a prescripțiilor de durabilitate și siguranță în exploatare a produselor.

III.3.1. Efectul tratamentelor termice asupra microstructurii aliajelor HEA

Efectul tratamentelor termice asupra aliajelor cu entropie înaltă și stabilitatea lor structurală la temperaturi ridicate nu au fost studiate foarte amănunțit. Miracle și colab. [49] sugerează tratamente termice îndelungate la temperaturi înalte sunt necesare pentru obținerea unor structuri de soluții solide omogene. Un studiu efectuat de Zhang și colab. [50] asupra sistemului AlCoCrCuFeNi pune în evidență influența unui tratament termic de două ore la 1000°C asupra microstructurii și proprietăților mecanice ale aliajului în stare turnată. indică prezența unei faze majoritare de tip CVC și a unei faze minoritare cu structura CFC în aliajul în stare turnată. După tratamentul termic se observă apariția unei cristaline majoritare cu structura CFC alături de o fază minoritară cu structură CFC. Acesta transformare poate fi atribuită vitezei mari de răcire la turnarea aliajului, rezultând într-o structură CVC suprasaturată.

Zhang și Fu [51] au studiat efectul tratamentelor termice la 1000°C timp de 2 ore asupra aliajului $Al_xCoCrFeNiTi$. Evoluția microstructurii de la stadiul de turnată la cea de tratată termic se concretizează prin reducerea fazei interdendritice în toate compozițiile. A treia fază prezentă în aliajul turnat, cu conținut de $Al_{0.5}$ și $Al_{1.0}$, dispare în după procesul de tratament termic. Analizele DRX și EDX relevă similarități în structurile cristaline și segregări de elemente în spațiul interdendritic [51].

Efectul tratamentului termic de îmbătrânire timp de 4 ore la diferite temperaturi asupra durității aliajului AlCrCuFeNiTi a fost studiat de Pi și colab. [52]. Conform analizei DRX structura aliajului în stare turnată prezintă trei faze: două faze CVC și o fază intermetalică de tipul Fe_2Ti .

III.3.2. Lucrări experimentale de tratamente termice

Lucrările de tratament termic de recoacere-omogenizare a aliajelor rezultate din procesul de elaborare/turnare au avut loc în cadrul Institutului de Cercetare-Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare – IMNR, Laboratorul de Materiale și Tehnologii noi și în cadrul Institutului de Metale și Tehnologie din Ljubljana, Slovenia.

Tratamentul termic de recoacere-omogenizare al aliajelor a avut loc într-un cuptor electric, LHT 04/17 Nabertherm GMBH, cu atmosferă controlată și temperatura maximă de lucru de 1750°C și într-un cuptor de presiune joasă IPSEN VTTC-324R cu temperatura maximă de lucru de 1270°C .

Etapele și parametri procesului de tratament termic, corespunzătoare fluxului tehnologic sunt:

- Încărcare șarjă pentru tratament termic
- Închidere și Vidare incintă (în cazul tratamentelor termice efectuate sub vid)
- Încălzirea eșantionului până la temperatura de tratament aleasă (600 ÷ 1100°C) cu o viteză de 10°C/min, sub purjare continuă de gaz inert (argon) sau în vid.
- Menținerea eșantionului HEA la temperatura dorită de omogenizare (600 ÷ 1100°C) un timp de 10 ÷ 50 de ore, sub atmosferă inertă de Ar sau vid.
- Răcirea în cuptor la temperatura camerei (2°C/min în atmosferă inertă, 0,5°C/min în vid).

Capitolul IV. Caracterizarea aliajelor HEA obținute

IV.1. Metode de caracterizare ale aliajelor cu entropie înaltă

Compoziția chimică a aliajelor rezultate a fost analizată cu ajutorul unui aparat ICP-OES. Pentru evaluarea microstructurii aliajelor au fost folosite metode de investigare prin microscopie optică și microscopie electronică (SEM). Pentru o mai bună evaluare a probelor, suprafața probelor a fost atacată cu o soluție chimică de atac specifică. Structura cristalină a fazelor constituente în aliajele elaborate vor fi studiate cu ajutorul unui difractometru de raze X. Pentru o mai bună identificare a compoziției fazelor din aliaj a fost folosită și analiza de tip EDS pe suprafață și localizată în puncte. Pentru determinarea punctelor de topire a aliajelor și transformările de faze la temperatură a fost folosită metoda de analiză termică diferențiată (ATD) și calorimetrică diferențiată (DSC) pentru aliajele destinate fabricării tablelor pentru termocentrale.

IV.2. Caracterizarea aliajelor elaborate pentru palete de turbină

IV.2.1. Caracterizarea fizico – chimică și structurală

Au fost realizate caracterizări chimice și microstructurale pentru aliaje selectate din sistemele Ni-Cr-Fe-W-Nb – HEA1, Ni-Cr-Fe-W-Mo – HEA2.

Pentru a evidenția omogenitatea aliajului, probele pentru analiza chimică au fost prelevate din diverse zone ale eșantionului. Rezultatele prezentate în tabelul IV.1. reprezintă media acestor determinări.

Tabelul IV.1. Compoziția chimică a aliajelor elaborate

Eșantion	Compoziție chimică, % gr.									
	Al	Cr	Fe	Mo	Nb	Ni	Ta	Ti	W	Zr
HEA1	0,067	25	26	0,058	4,12	35,8	0,026	0,038	8	0,026
HEA2	0,063	21	25,5	4,42	<0,005	34,5	<0,005	0,022	9	0,022

Analiza chimică a aliajelor elaborate prin inducție indică o compoziție apropiată de cea nominală cu câteva diferențe minore în concentrație. Cele mai mari diferențe au fost observate la elementele greu fuzibile cum ar fi W, Nb și Mo, care necesită o temperatura de topire ridicată și un timp de menținere mai îndelungat.

Analiza morfologică a probelor HEA1 și HEA2 preparate prin topire și turnare în cuptor cu inducție a fost studiată prin microscopie optică și electronică (figura IV.1 , figura IV.2). Acestea prezintă o structură dendritică cu suprafață mare și spații interdendritice mici, bine delimitate, cu aspect dur. Analiza EDS de tip mapping și punctuală asupra probei HEA1 indică compoziția fazei dendritice, care este majoritar alcătuită din Cr, Fe și Ni cu mici conținuturi de Nb și W.

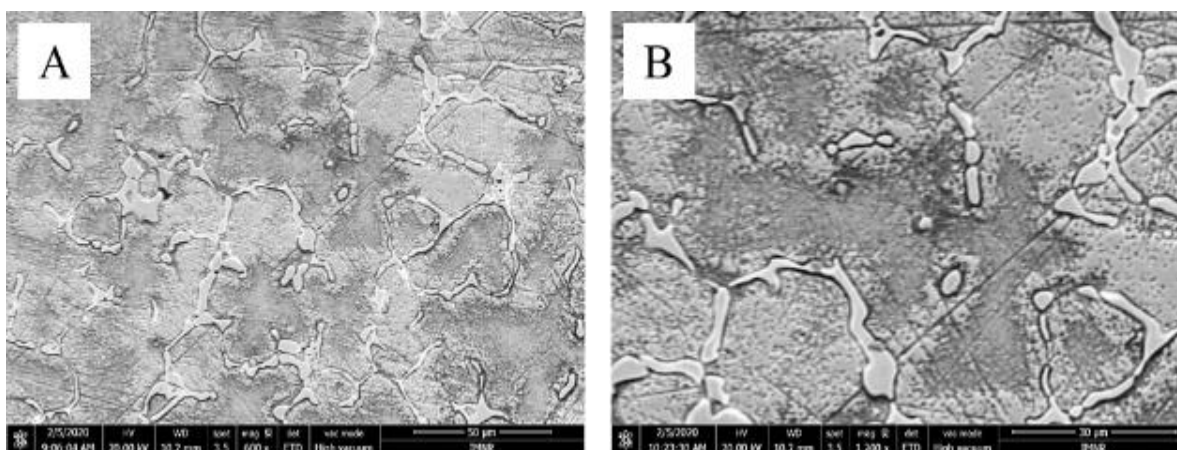


Figura IV.1. Analiza SEM a aliajului HEA1. A. mărire 600×; B. mărire 1200×

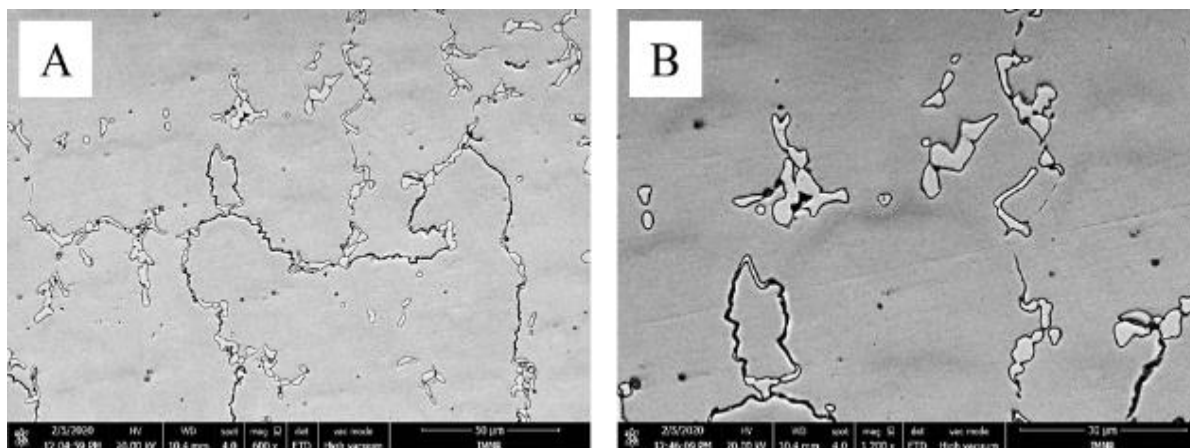


Figura IV.2. Analiza SEM a aliajului HEA2. A. mărire 600×; B. mărire 1200×

Conform analizei EDS punctuale în faza interdendritică se regăesc toate elementele prezente în aliaj în proporții similare. Totuși conform analizei EDS de tip mapping, faza interdendritică este alcătuită din Nb și W în proporții ridicate. De asemenea se poate observa prezența wolframului în toate fazele notate. Analiza EDS a aliajului HEA2 prezintă o distribuție a elementelor similară cu cea a aliajului HEA1. Faza dendritică este alcătuită majoritar de Cr, Fe, Ni, iar în faza interdendritică sunt prezente toate elementele componente ale aliajului, cu o concentrație redusă pentru Mo. De asemenea, analiza EDS de tip mapping indică o distribuție a wolframului în toată masa aliajului dar și o distribuție omogenă a cromului în aliaj. Segregările de elemente ca Mo, Nb și W în zona interdendritică pot fi datorate temperaturilor mari de topire ale acestora și timpului scăzut de menținere la temperatura de topire a aliajului în timpul elaborării.

Rezultatele analizelor de raze X (tabelul IV.2) asupra probelor HEA1 și HEA2 indică prezența soluțiilor solide tipice aliajelor cu entropie înaltă. Aliajul HEA1 prezintă o sigură fază de soluție solidă A1 cu structura CFC. Aceasta poate fi pusă pe seama conținutului ridicat de Ni care favorizează apariția structurii de tip CFC. HEA2 prezintă o fază de soluție solidă A2 CVC și o fază de soluție solidă tip A1 CFC. La fel ca și în cazul HEA1, apariția fazei A1 cu structura CFC este favorizată de conținutul ridicat de Ni din aliaj. Apariția fazei de soluție solidă A2 cu structură CVC poate fi datorată prezenței molibdenului.

Tabelul IV.2. Rezultatele analizei difracție de raze X a aliajelor HEA1 și HEA2

Nume Compus	Referinta PDF	Sistem	Grup spatial	a
HEA1				
Soluție solidă A1	00-047-1417	CFC	Fm-3m (225)	3.6133 Å
HEA2				
Soluție solidă A1	00-047-1417	CFC	Fm-3m (225)	3.6022 Å
Soluție solidă A2	04-018-6601	CVC	Im-3m (229)	3.1222 Å

IV.2.2. Caracterizări mecanice la tracțiune

Duritatea aliajelor elaborate a fost analizată cu ajutorul unui durimetru Vickers folosind o forță de 2N, un timp de indentare de 2s și o viteză de indentare de 0,6 N/s. Rezultatele prezentate în tabelul IV.3 sunt media aritmetică a 3 măsurători.

Tabelul IV.3. Duritatea aliajelor HEA1 și HEA2 înainte și după tratament termic în vid

Aliaj	Zona	
	Margine	Centru
Stare turnată		
HEA1	299 HV	242 HV
HEA2	196 HV	227 HV
Tratate termic 50h la 800°C în vid		
HEA1	289 HV	282 HV
HEA2	305 HV	308 HV

Testele mecanice au fost realizate de către partenerul Institute of Metals and Technology (IMT) din Slovenia în cadrul proiectului Mera.Net HEAMODELL. Probele pentru testare au fost pregătite prin procese mecanice de strunjire sub jet de agent de răcire pentru a nu afecta proprietățile fizice ale suprafeței. De asemenea probelor li s-au aplicat filet la ambele capete pentru a putea fi prinse de cele două capete la aparatului de tracțiune. Rezultatele testelor la tracțiune a probelor de aliaj HEA1 și HEA2 netratate termic sunt prezentate în figurile IV.3 și IV.4 și tabelele IV.4 și IV.5. Pentru a spori proprietățile mecanice ale aliajelor turnate, au fost aplicate tratamente termice la temperatura de 800°C timp de 50 de ore. Rezultatele testelor mecanice la tracțiune pentru probele tratate termic sunt prezentate în figurile IV.5 și IV.6 și în tabelele IV.6 – IV.7.

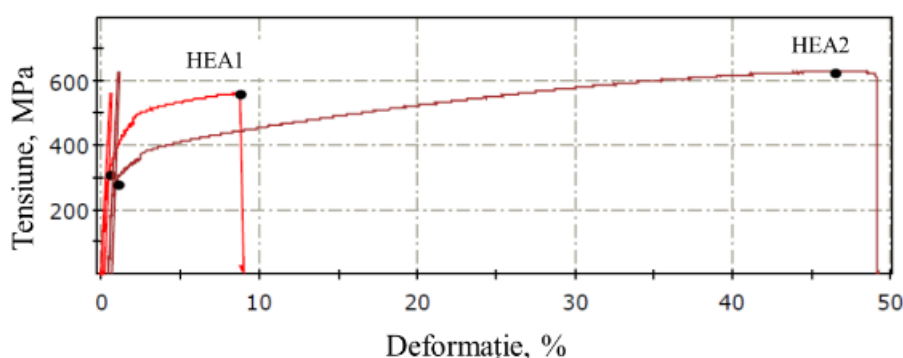


Figura IV.3. Diagrama tensiune-deformație la tracțiune la temperatura camerei (25°C).

Tabelul IV.4. Rezultatele testelor la tracțiune la temperatura camerei (25°C)

Nr. Crt.	Proba	Diametru (mm)	Suprafata (mm ²)	Limita de curgere	Rezistența la rupere R _M (MPa)	Alungire A (%)	Modul (GPa)
----------	-------	---------------	------------------------------	-------------------	---	----------------	-------------

				R_{p0,2} (MPa)			
1	HEA1	3,99	12,50	312	561	9,3	107
2	HEA2	3,98	12,44	280	627	37,6	119

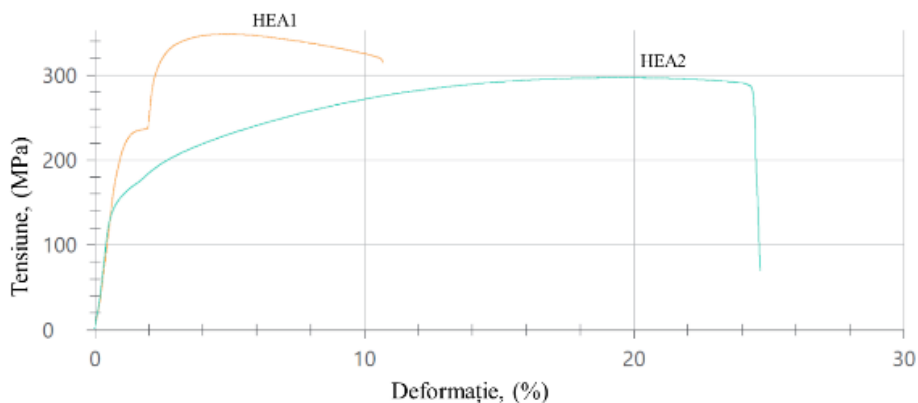


Figura IV.4. Diagrama tensiune-deformație la tracțiune la 800°C

Tabelul IV.5. Rezultatele testelor la tracțiune la 800°C

Nr. Crt.	Proba	Diametru (mm)	Suprafata (mm ²)	Limita de curgere R _{p0,2} (MPa)	Rezistenta la rupere R _M (MPa)	Alungire A (%)
1	HEA1	3,97	12,38	216	349	12,3
2	HEA2	3,98	12,44	147	297	28,7

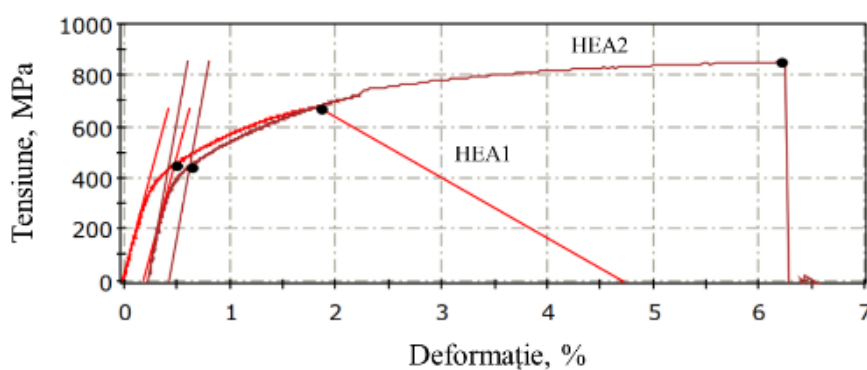
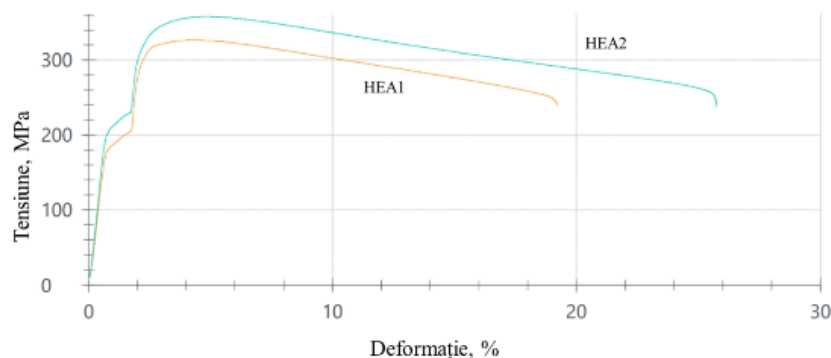


Figura IV.5. Diagrama tensiune-deformație la tracțiune la temperatura camerei a eșantioanelor HEA1 și HEA2 după tratamentul termic în vid.

Tabelul IV.6. Rezultatele testelor la tracțiune la temperatura camerei (25°C) a probelor HEA1 și HEA2 după tratamentul termic în vid

Nr. Crt.	Proba	Diametru (mm)	Suprafata (mm ²)	Limita de curgere R _{p0,2} (MPa)	Rezistenta la rupere R _M (MPa)	Alungire A (%)	Modul (GPa)
1	HEA1	3,97	12,38	450	674	1,8	154
2	HEA2	4,0	12,57	445	852	5,5	228

**Figura IV.6.** Diagrama tensiune-deformație la tracțiune la 800°C pentru aliajele HEA1 și HEA2 tratate termic în vid**Tabelul IV.7.** Rezultatele testului la tracțiune la 800°C pentru aliajele HEA1 și HEA2 tratate termic în vid

Nr. Crt	Proba	Suprafata (mm ²)	Limita de curgere R _{p0,2} (MPa)	Rezistenta la rupere R _M (MPa)	Alungire A (%)
1	HEA1	12,44	184	327	24,1
2	HEA2	12,55	207	358	32,7

Se poate observa ca probele tratate termic au o rezistență mecanică superioară în comparație cu cele netratate, atât valoarea la curgere cât și cea la rupere. Rezistența mecanică a aliajelor se menține ridicată și la 800°C. Alungirea aliajului HEA1 este considerabil mai mică decât cea a aliajului HEA2, în probele netratate. După tratament termic alungirile relative ale aliajelor se apropie considerabil. La temperatura de lucru de 800°C, alungirea relativă a probelor crește cum era de așteptat, ceea ce va îmbunătăți și rezistența la fluaj. În mod surprinzător alungirea relativă a aliajului HEA1 este superioară aliajului HEA2 în condițiile în care aliajul HEA2 are o rezistență mecanică mai ridicată.

IV.3. Caracterizarea aliajelor elaborate pentru camere de ardere

IV.3.1. Caracterizarea fizico – chimică și structurală

În urma topirii în cuptor cu inducție a aliajelor HEA3, HEA4, HEA4Cu și HEA4Gr au fost obținute lingouri compacte din care s-au prelevat probe din cele 3 zone (baza, zona de mijloc și zona superioară) pentru a fi analizate din punct de vedere chimic. Rezultatul analizelor chimice (tabelul IV.8) a evidențiat o distribuție relativ omogenă în întreg volumul lingourilor. În urma retopirii aliajului HEA3, a fost obținut proba HEA3R în care distribuția elementelor ca: Fe, Ni, Zr a fost uniformizată ajungând mai aproape de compoziția nominală a aliajului.

Tabelul IV.8. Compoziția chimică a aliajelor obținute (medie a celor 3 zone examinate chimic)

Aliaj	Stare	Al	Cr	Fe	Mn	Ni	Zr	Forma turnare
HEA3	Topit	3,72	20,35	23,47	21,41	22,39	6,24	Cupru
HEA3R	Retopit	3,98	21,70	22,42	22,07	23,11	6,44	
HEA4Cu	Topit	2,53	22	23,88	23,66	24,89	3,02	
HEA4Gr	Topit	2,52	21,17	23,71	23,37	25,61	3,60	Grafit

Studiul microscopic al probelor în stare turnată și atacate cu o soluție de HF, HNO₃ și H₂O, pune în evidență prezența unor structuri dendritice tipice acestor aliaje cu zone interdendritice în care este prezent eutecticul format din soluții solide. De asemenea se observa apariția unui compus dur cu dimensiuni micronice apărut în prima fază a cristalizării, Comparând aliajul HEA3 în stare turnată cu aliajul HEA3R (HEA3 retopit) se poate observa că dendritele alungite cu brațe laterale relativ scurte și-au redus dimensiunile crescându-se astfel zonele interdendritice. În microstructura aliajelor HEA4Cu și HEA4Gr care au avut condiții de răcire diferite se observă diferențe în proporția fazei dendritice, dar și în forma acesteia. Datorită vitezei de răcire mai mari în cazul aliajului HEA4Cu, acesta are o structură dendritică cu dimensiuni mai mici, ușor orientată și cu brațe secundare mari.

Analiza SEM a probelor în stare turnată este prezentată în figura IV.7. Se poate observa prezența a două faze principale în aliajele HEA3, HEA3R și prezența a trei faze principale în aliajele HEA4Cu iar în proba HEA4Gr zona interdendritică este alcătuită din două faze. De asemenea în proba HEA3 se pot observa prezența unor formațiuni dure care sunt identificate prin analiza EDS ca fiind compuși pe bază de Zr.

Aplicarea tratamentelor termice asupra aliajelor HEA3, HEA4Cu și HEA4Gr (figura IV.8) a condus la un proces de rafinare al structurii prin care au fost diminuate zonele dendritice dar și cele interdendritice. Astfel duritatea aliajelor a crescut semnificativ conform rezultatelor analizelor de duritate din tabelul IV.10. Figura IV.9 pune în evidență morfologia probelor HEA3Cu și HEA3Gr tratate termic la 700°C timp de 20 de ore. Analiza SEM indică o diminuare a rafinare a regiunilor dendritice și interdendritice dar și o schimbare în proporțiile celor două faze interdendritice.

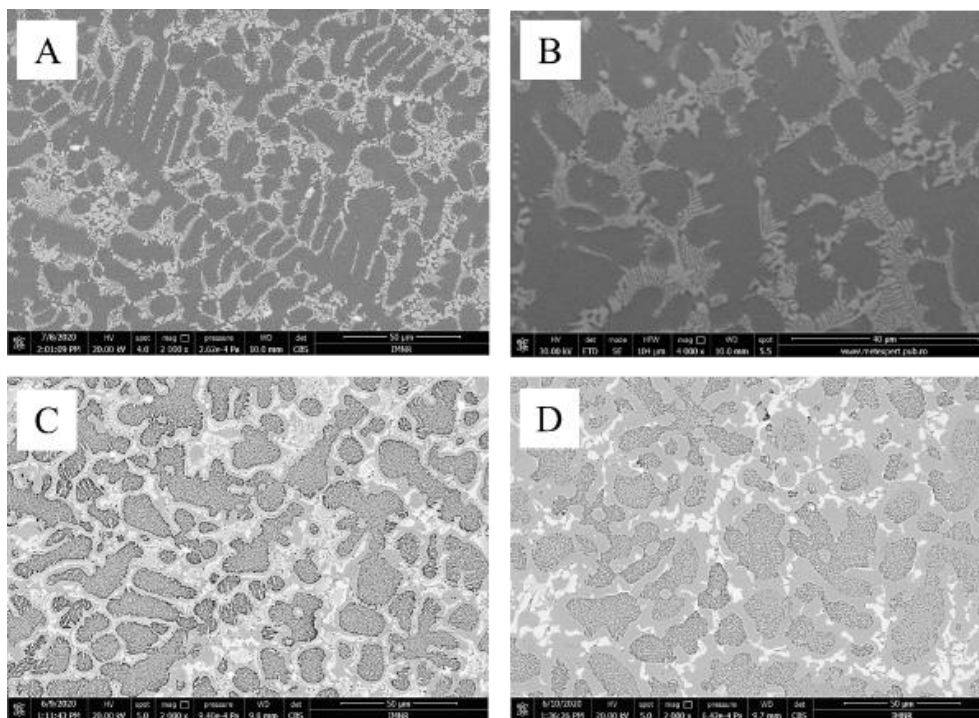


Figura IV.7. Analiza SEM a aliajelor în stare turnată. A. Aliaj HEA3; B. Aliaj HEA3R; C. Aliaj HEA4Gr; D. Aliaj HEA4Cu

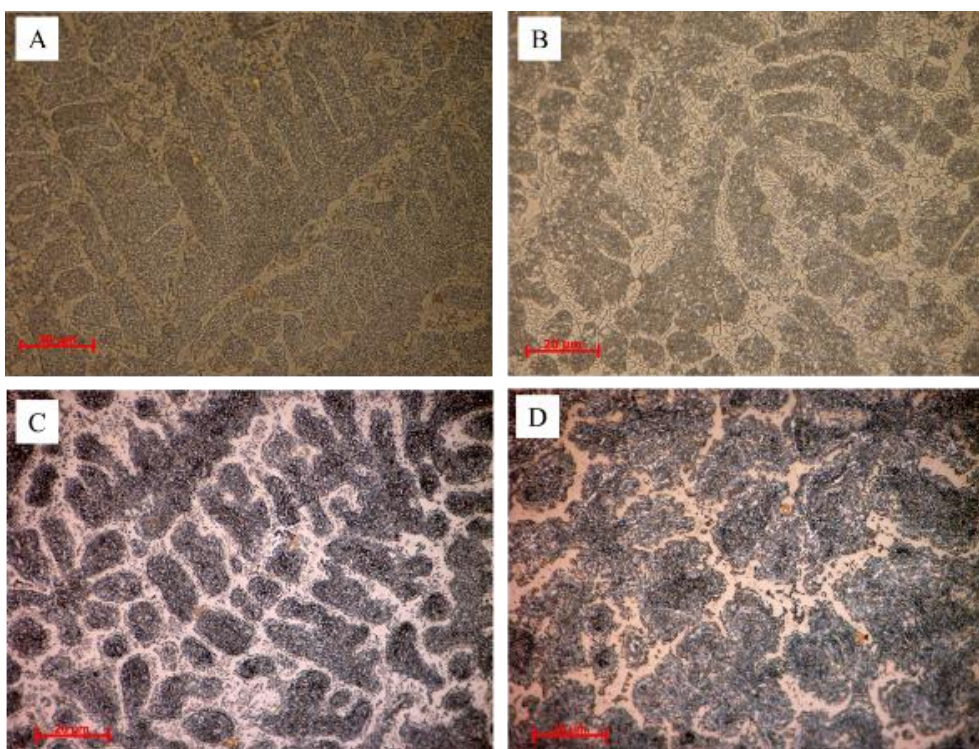


Figura IV.8. Selecție micrografii aliaj HEA3 și HEA4Cu/Gr după procesul de tratament termic. A – HEA3 tratat 50 de ore la 700°C, B – HEA3 tratat 50 de ore la 800°C, C – HEA4Gr tratat 20 de ore la 700°C, D – HEA4Cu tratat 20 de ore la 700°C.

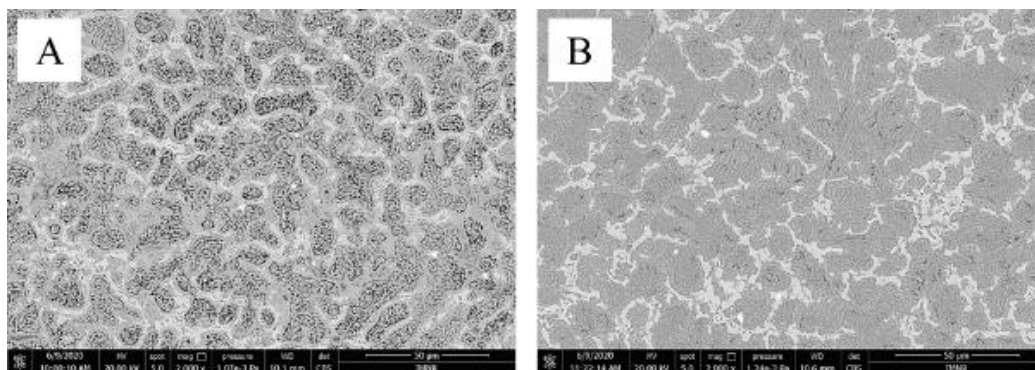


Figura IV.9. Analiza SEM a aliajelor tratate termic 20 de ore la 700°C. A. Aliaj HEA3Gr; B. Aliaj HEA3Cu.

Conform analizei EDS de tip mapping, în aliajul HEA3 regiunea dendritică este alcătuită predominant din Fe, Cr, Mn iar Zr, Al și Ni se regăsesc preponderent în zona interdendritică împreună cu mici cantități de Mn. După procesul de retopire, distribuția elementelor se modifică prin redistribuirea unor mari cantități de Ni în regiunea interdendritică și prin scăderea proporției de Al conform analizei EDS punctuale. De asemenea, prezența compușilor duri de Zr este diminuată după procesul de retopire. Analiza EDS a aliajelor HEA4Cu și HEA4Gr de tip mapping și punctuală scoate în evidență regiuni dendritice bogate în Cr, Mn și Fe și regiuni interdendritice formate preponderent din Al, Zr și Ni. Conform analizei SEM și analizei EDS punctuale regiunea interdendritică este alcătuită din două faze distincte cu conținuturi majoritare de Zr, Mn, Ni și respectiv Cr, Fe, Mn și Ni.

Tabelul IV.9. Rezultatele difractometriei de raze X asupra probelor de aliaj HEA

Proba aliaj	Denumire compus	Conținut (%)	Parametru rețea (Å)	Dimensiune cristalit (nm)
HEA3	Soluție solidă A2	68	2,88	17
	Soluție solidă C15	23	6,88	16
	Soluție solidă A12	9	8,9	15
HEA4Cu	Soluție solidă A1	63	3,64	14
	Soluție solidă A2	29	2,89	17
	Soluție solidă C15	8	6,91	14
HEA4Gr	Soluție solidă A1	52	3,63	14
	Soluție solidă A2	36	2,88	17
	Soluție solidă C15	12	6,90	15
HEA3 TT 20h/700°C	Soluție solidă A2	25	2,909	29
	Soluție solidă sigma	48	8,811	46
	Soluție solidă C15	27	6,872	26
HEA4Cu TT 20h/700°C	Soluție solidă A2	26	-	-
	Soluție solidă sigma	67	-	-
	Soluție solidă C15	7	-	-
HEA4Gr TT 20h/700°C	Soluție solidă A2	31	-	-
	Soluție solidă sigma	62	-	-
	Soluție solidă C15	7	-	-
HEA3 TT 50h/700°C	Soluție solidă A2	7	2,911	29
	Soluție solidă sigma	56	8,815	55
	Soluție solidă C15	37	6,874	39

Fazele constituente ale aliajelor studiate pentru aplicații în termocentrale rezultate în urma analizei DRX sunt prezentate în tabelul IV.9. Rezultatele analizei DRX sunt în concordanță parțială cu cele obținute în capitolul 2.3. Analiza indică prezența unor faze de soluții solide de tip A1 – CFC, A2 – CVC, faze cu structură cubică de tip Laves C15 și faza sigma. Se observă diferențe majore în proporțiile fazelor A1 și A2 în aliajele HEA3Cu și HEA3Gr din cauza vitezelor de răcire diferite. Astfel, faza A2 cu structură cristalină CVC este prezentă în conținut mai mare în aliajul HEA4Gr, ceea ce influențează favorabil valoarea durității acestuia. Acest efect de durificare se observă și în aliajul HEA3 care are un conținut de aproximativ 68% fază A2 iar duritatea acestuia este de 558HV. După corelarea rezultatelor analizei DRX cu cea EDS se poate afirma că faza A1 este prezentă interdendritic, faza A2 este prezentă dendritic, faza A12 este prezentă interdendritic în cantități mici în aliajul HEA3, faza C15 este prezentă interdendritic în cantități mici, iar faza sigma apare după tratamentele termice în locul fazei CFC A1. Faza C15 este în principal compusă din Zr și Ni dar și mici conținuturi de Mn. Faza sigma care apare în urma tratamentelor termice ajută la creșterea durității aliajelor conform încercărilor la duritate. Aceasta poate fi identificată în interiorul dendritelor datorită concentrației mari de Cr și Fe dar și prezenței manganului.

Analiza DTA pentru aliajul HEA3 (figura IV.10.a) a evidențiat prezența mai multor vârfuri până la temperatura de 1100°C. Primul vârf arată eliminarea umidității din probă. Cele două vârfuri din intervalul 200-300°C sunt caracteristice unor schimbări abrupte în compoziția unor faze intermetalice de tipul gama prim și Ni7Me. În intervalul 600-700°C apare o transformare de fază din sigma (faza intermetalica) în soluții solide cubic cu volum centrat (CVC-A2) și cubic cu fețe centrate (CFC-A1). În jurul temperaturii de 1000°C fazele pe bază de NiAl și CFC-A1 se transformă în CVC-A2, care va fi predominantă în sistem.

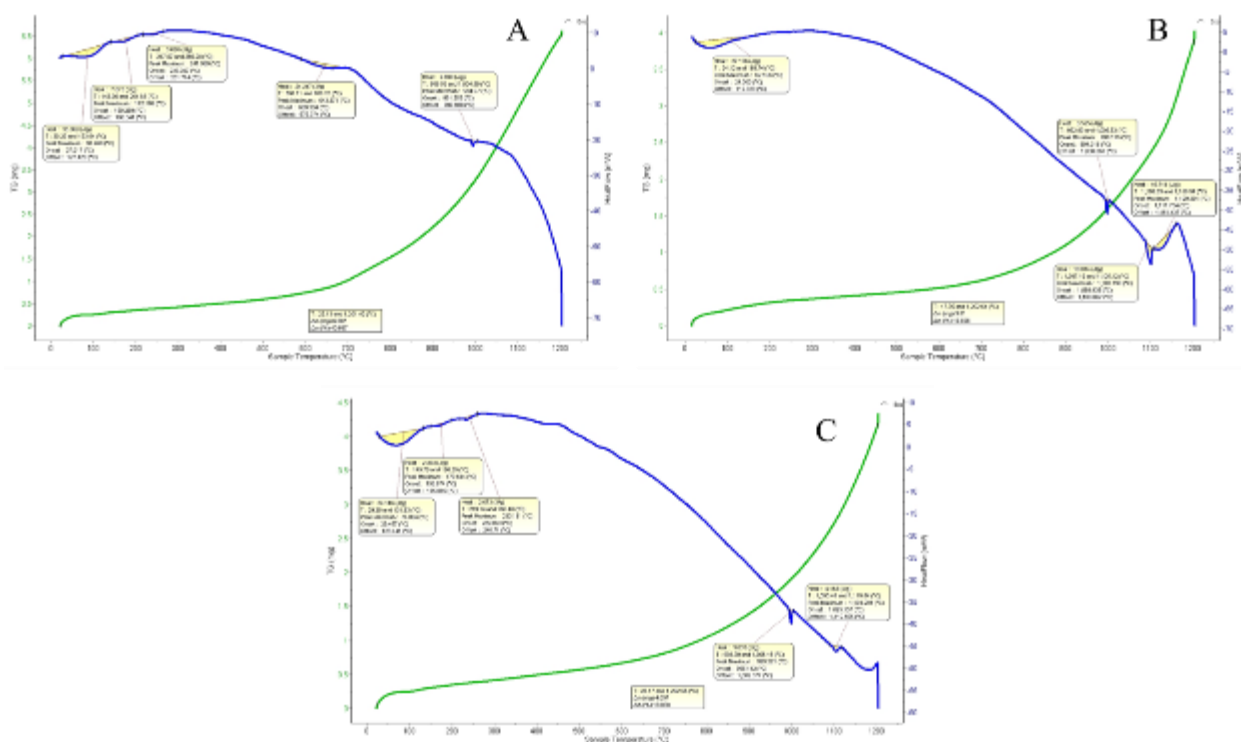


Figura IV.10. Analiza termică a aliajelor în stare turnată. A – HEA3; B – HEA4Cu; C – HEA4Gr.

Aliajul HEA4 turnat în forme de cupru sau grafit prezintă curbe similare la analiza DTA (figurile IV.10.b și c). Deosebirea majoră o reprezintă topirea aliajelor, unde proba turnată în forma din cupru prezintă un vârf mult mai accentuat datorită stabilității termodinamice scăzute a structurii aliajului. În mod similar cu proba HEA3, ambele curbe prezintă vârfurile de început, caracteristice eliminării umidității. Proba turnată în grafit (figura IV.10.c) prezintă două vârfuri accentuate în intervalul 200-300°C, care corespund formării fazelor CFC-A1 și NiAl. În jurul temperaturii de 1000°C, ambele curbe prezintă un vârf caracteristic transformării din CFC-A1 în CVC-A2.

Tratamentul termic aplicat probelor de aliajelor studiate a sporit duritatea cu un procentaj între 50-100%. Valoarea maximă atinsă la indentare a fost de 1022HV în cazul aliajului HEA3 pentru probele tratate 20 ore respectiv 50 de ore la temperatura de 700°C.

Valorile măsurate ale durităților aliajelor preparate sunt prezentate în tabelul IV.10 și sunt media aritmetică a 3 măsurători.

Tabelul IV.10. Rezultatele testelor de duritate ca medie între cele 3 indentații/probă

HEA3		
Temperatura Tratament	Durata Tratament	Duritate Finală
<i>Topit</i>		558,1 HV
<i>Retopit</i>		569,9 HV
700°C	10 ore	926,9 HV
	20 ore	1005,6 HV
	50 ore	1022,3 HV
800°C	20 ore	932,2 HV
	50 ore	841,8 HV
900°C	20 ore	929,1 HV
1100°C		369 HV
HEA4Cu		
<i>Topit</i>		358,2 HV
700°C	20 ore	809 HV
HEA4Gr		
<i>Topit</i>		388,4 HV
700°C	20 ore	802,4 HV

Valoarea durității probei HEA3R împreună cu analiza SEM confirmă efectul pozitiv pe care îl are procesul de retopire, prin înglobarea în structurile prezente a compușilor duri de Zr. Duritățile aliajelor HEA4Cu și HEA4Gr în stare turnată, dar și după tratamentul termic de 20 de ore la temperatura de 700°C, sunt apropiate ca valoare dar nu la fel de ridicate în comparație cu proba HEA3. Această diferență poate fi pusă pe seama scăderii conținutului de Al care influențează conținutul de fază dură de tip CVC. De asemenea, scăderea conținutului de Zr participă la scăderea durității aliajului. Totuși în mod automat scăderea conținutului de Zr influențează și rezistența aliajului la temperaturi ridicate.

În urma experimentărilor de tratament termic a fost observat comportamentul aliajului HEA3 la diferite temperaturi. Duritatea aliajului are un trend crescător cu trecerea timpului în timpul tratamentului termic la 700°C, ajungând până la o duritate de 1022HV. La temperatura de 800°C duritatea crește după un tratament de 20 de ore până la valoarea de 932HV, dar aceasta capătă un trend descrescător după un tratament termic de 50 de ore, iar valoarea

măsurată a fost de 841HV. Figura IV.11 indică tratamentul termic optim pentru creșterea durtății ca fiind acela de 50 de ore la temperatura de 700°C.

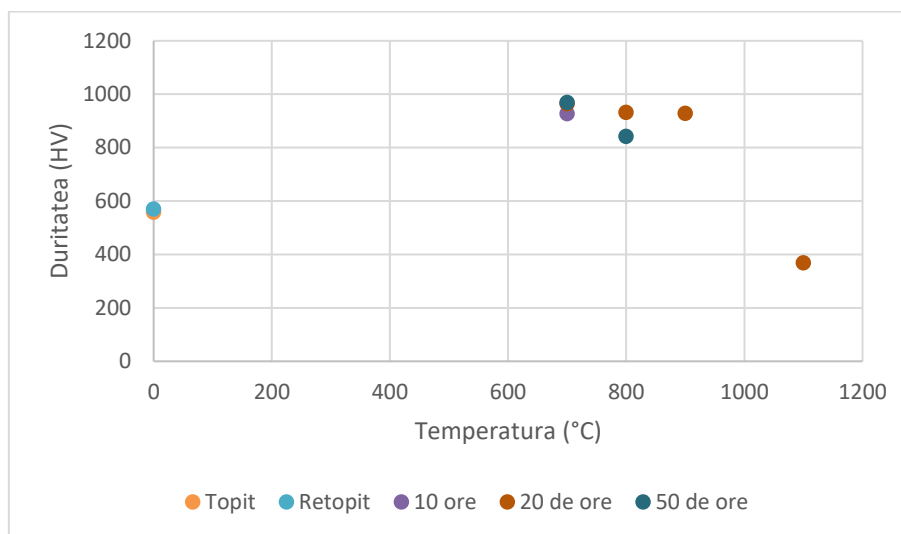


Figura IV.11. Duritățile măsurate ale aliajului HEA3 după diferite tratamente termice

IV.3.2. Caracterizări mecanice de deformare plastică

Aliajul HEA4 a fost topit și turnat în formă de cupru respectiv grafit în cuptor cu inducție în vid. După răcire, lingoul sub formă cilindrică a fost feliat cu disc abraziv pentru prelevare de probe sub forma de semi-elipsă. Câte o probă din fiecare șarja a fost deformată plastic cu un laminor Mario de Maio model LQR 92, quattro reversibil. Procesul de laminare s-a desfășurat treptat, după fiecare trecere a probei laminate printre tamburii laminorului, distanța dintre aceștia a fost micșorată cu 0.5mm.

Deoarece aliajele de tip HEA au o duritate ridicată, s-a apelat la o încălzire în prealabil a probelor deformate, la o temperatură de 650°C. Această încălzire are rolul de a înmuia structura aliajului și favorizează procesul de deformare, ajutând la menținerea integrității probei supuse procesului de laminare. De asemenea, pentru studii detaliate asupra proprietăților ductile ale aliajului elaborat, 2 probe au fost forjate la cald (650°C) cu ajutorul unei prese hidraulice de 100TF.

Procesul de laminare a probei, turnate în forma de cupru, a redus înălțimea probei cu aproximativ 13.5% iar în cazul probei turnate în formă de grafit cu aproximativ 11,5%. Procesul de laminare nu a deformat piesa în totalitate, ci doar pe axele x și y a acesteia însă pe fețele probelor laminate au apărut fisuri adânci care creșteau la fiecare trecere a probelor prin laminor.

Forjarea a redus mai mult înălțimea probelor în comparație cu procesul de laminare. Astfel în cazul probei de aliaj turnat în forma de cupru, înălțimea a fost redusă cu aproximativ 49,3%, iar în cazul celei turnate și răcite în formă de grafit, înălțimea a fost redusă cu aproximativ 24%. Totuși, procesul de forjare la cald a afectat și celelalte dimensiuni ale probelor, suprafețele având diferențe mari înainte și după procesul de forjare.

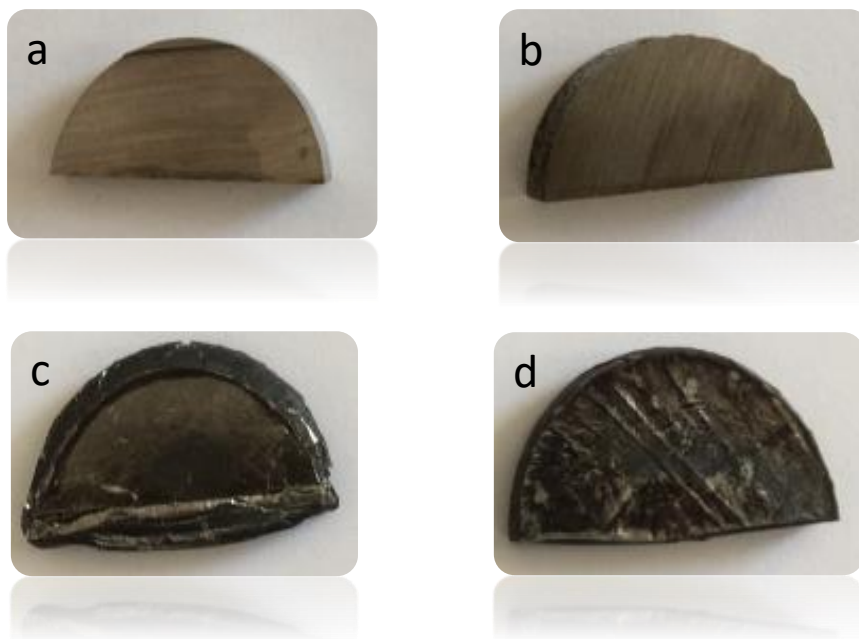


Figura IV.12. Probe de aliaj HEA4Cu și HEA4Gr înainte și după procesul de forjare
A –HEA4Cu; B – HEA4Gr; C – HEA4Cu forjat; D – HEA4Gr forjat.

Tabelul IV.11. Duritatea aliajelor după procesul de deformare plastică

Aliaj	Proces deformare	Duritate
HEA4Cu	Laminare	419 HV
	Forjare	433 HV
HEA4Gr	Laminare	432 HV
	Forjare	486 HV

Analiza microstructurală după procesul de laminare indică structură dendritică ușor mai finisată în comparație cu cea rezultată din procesul de topire-turnare, cu o ușoară alungire și orientare a dendritelor în sensul direcției de laminare. În cazul eșantioanelor de aliaj deformate plastic prin forjare HEA4Cu și HEA4Gr se observă o ușoară creștere în volum a dendritelor, dar și o alungire a lor în cazul aliajului HEA4Cu. De asemenea se remarcă o creștere a durității probelor după deformarea plastică fapt ce arată prezența stării de ecrusare (tabelul IV.11).

IV.3.3. Caracterizarea rezistenței la oxidare

Pentru testarea preliminară a rezistenței la oxidare la temperaturi înalte, probele de aliaj destinate fabricării camerelor de ardere a termocentralelor au fost tratate termic 30 de ore în cuptorul Navertherm LHT 04/17 la temperatura de 700°C în atmosfera camerei. Probele au fost debitate în forma triunghiulară de diferite mărimi cu suprafețe cuprinse între 2,33 și 6,08 cm². Acestea au fost finisate cu hârtie abrazivă pe bază de SiC și curățate în baie de ultrasunete în acetonă. Viteza de încălzire a cuptorului a fost de 20°C/min iar răcirea s-a efectuat în cuptor cu o viteză de aproximativ 2°C/min. Evaluarea rezistenței la oxidare s-a realizat prin măsurarea variației de masă a probelor în urma tratării termice, după o curățare cu peria de sârmă. Masa

probelor a fost determinată cu o balanță analitică tipul OHAUS modelul Adventure Pro cu limita de detecție de până la patru zecimale (10^{-4} grame).

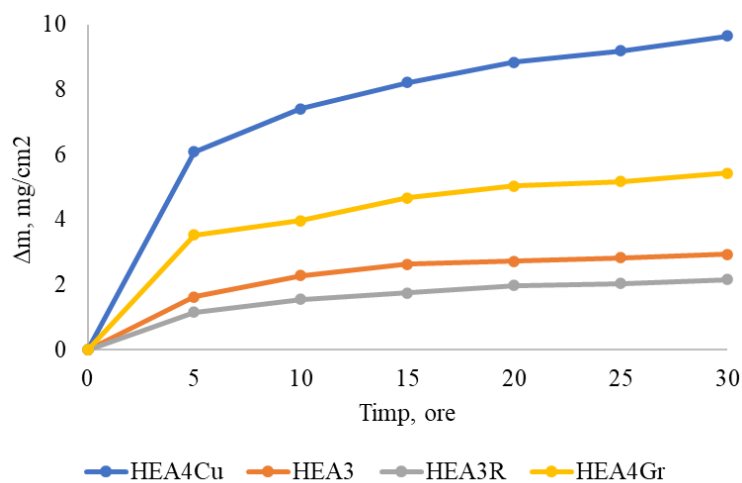


Figura IV.13. Pierderea de masă în urma procesului de oxidare

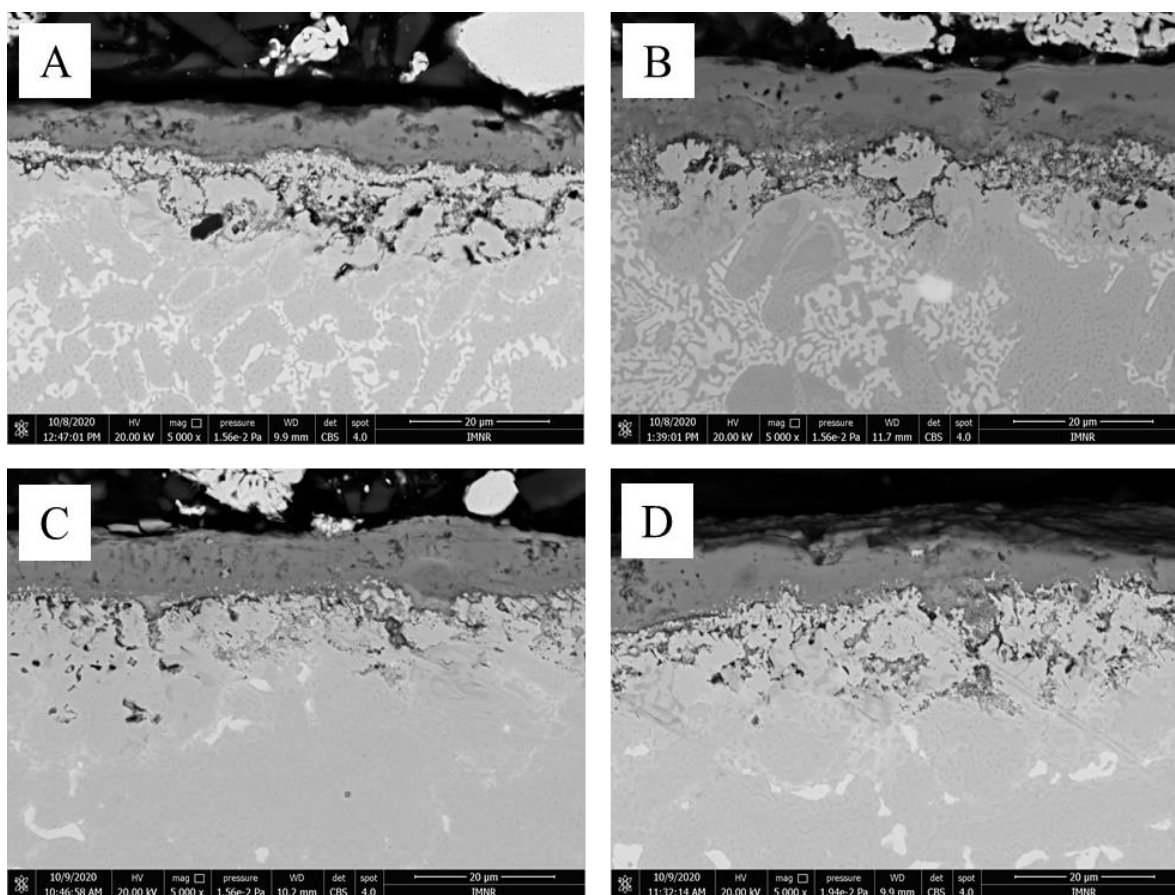


Figura IV.14. Analiza SEM a probelor HEA în urma procesului de oxidare la 30 de ore în aer A – HEA3; B – HEA3R; C – HEA4Cu; D – HEA4Gr

Analiza stratului de oxid format a fost analizat prin SEM și EDS (figurile IV.14 – IV.15). Se poate observa o densitate ridicată de mangan în zona oxidului și o proporție ridicată de Al în zona imediat următoare în masa aliajului. De asemenea se observă pătrunderea oxidării în zona interdendritică în cele patru aliaje, mai accentuată în cazul aliajului HEA4Gr. Pentru determinarea grosimii stratului de oxid format în urma tratamentului termic, au fost realizate 10 măsurători pe întreaga suprafață a probelor. Media acestor măsurători sunt prezentate în tabelul 3.14. Se observă o corelație între grosimea stratului de oxid și analiza gravimetrică a pierderii de masă. Stratul de oxid mai subțire format în cazul aliajelor HEA3 și HEA3R poate fi determinat de conținutul mai mare de Al și Zr din masa acestor aliaje.

Tabelul IV.12. Grosimea stratului de oxid format în urma procesului de oxidare

Denumire Probă	Grosime strat, μm
HEA3	7,5972
HEA3R	7,4398
HEA4Cu	11,9078
HEA4Gr	9,993

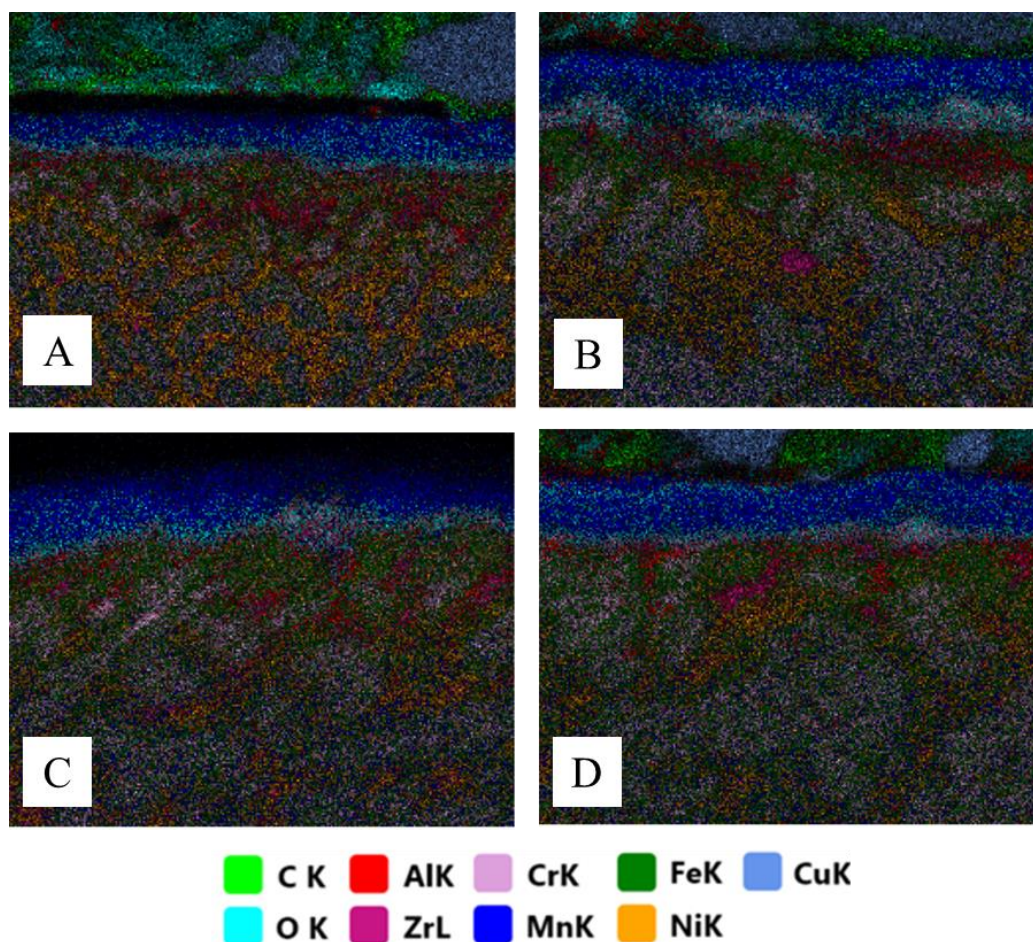


Figura IV.15. Analiza EDS de tip mapping a probelor HEA în urma procesului de oxidare la 30 de ore în aer A – HEA3; B – HEA3R; C – HEA4Cu; D – HEA4Gr

Capitolul V. Concluzii. Contribuții personale. Perspective de continuare a cercetărilor

Concluzii

- Elementele de aliere au o importanță deosebită asupra proprietăților aliajelor cu entropie înaltă. Elementele des utilizate în practică sunt: Al, Cr, Fe, Ni și Co. Elementele adăugate pentru a mări rezistența mecanică și la oxidare, precum și temperatura de topire sunt: Ti, Zr, Ta, Nb, Mo, W. De asemenea, menținerea unei densități reduse este foarte importantă în aplicațiile aeronautice.
- Studiul aliajelor Cr-Fe-Ni-Nb-W – HEA1, Cr-Fe-Ni-Mo-W – HEA2 și Al-Cr-Fe-Ni-Zr – HEA3/HEA4, cu ajutorul criteriilor termodinamice și cinetice, a evidențiat caracterul de entropie înaltă al acestora, cu potențial de formare a unor structuri complexe mixte pe bază de soluții solide (cubică cu volum centrat) și compuși intermetalici.
- Procesul de modelare a aliajelor HEA1 și HEA2 a anticipat corect fazele apărute în urma procesului de turnare (CFC A1 și CVC A2). În privința aliajelor HEA3 și HEA4 procesul de modelare a anticipat formarea fazelor CFC A1, CVC A2 și Sigma în aliaje.
- Rezistența mecanică la rupere a aliajelor HEA1 și HEA2 a fost sporită după tratamentul termic în vid la temperatura de 800°C timp de 50 de ore. Aceasta a crescut la temperatura camerei cu aproximativ 20,14% în cazul aliajului HEA1 respectiv 35,88% pentru aliajul HEA2. Rezistența mecanică la temperatura de 800°C a scăzut cu 6,3% pentru aliajul HEA1 și a crescut cu 20,53% în cazul aliajului HEA2.
- Deși aliajele au fost obținute prin topire în cuptor cu inducție, proces specific pentru obținerea compozițiilor omogene, analizele chimice realizate prin ICP-OS arată necesitatea procesului de retopire a aliajului. Aliajele retopite prezintă o omogenitate chimică superioară.
- În același timp, microscopia optică și electronică realizată pe aliajele turnate și retopite relevă o finisare avansată a structurii aliajelor retopite precum și o distribuție uniformă a fazelor componente în volumul de aliaj.
- Analizele fizico-chimice ale probelor de aliaj HEA3 și HEA4 elaborate în cuptor cu inducție în vid indică o schimbare a proprietăților aliajelor în funcție de conținutul de Al și Zr din acestea. Astfel, la un conținut de Al 6,66%at respectiv 4,44%at Zr, aliajul HEA3 prezintă o duritate în stare turnată de 558,1 HV și este alcătuit în proporție majoritară din faza A2 cu structură cristalină CVC cu adaosuri mai scăzute de faze C15 Laves și A12. După tratamentul termic la 700°C timp de 20 de ore, duritatea măsurată prezintă o creștere cu 447,5HV, respectiv 80,18%. În cazul aliajului HEA4 care are un conținuturi reduse de Al 4,65%at respectiv 2,32% Zr, duritatea măsurată a acestuia în stare turnată este de 358,2HV HEA4Cu și 388,4HV pentru HEA4Gr. Aliajele prezintă în proporție majoritară o fază de tip soluție solidă A1 cu structura CFC și conținuturi mai scăzute de faza A2 și C15 Laves. După același tratament termic duritatea acestora crește cu 450,8HV – 414HV respectiv 125,85% - 106,59%.
- Cele mai bune rezultate au fost obținute după tratamentele termice. Valoarea maximă fiind 1022 HV pentru aliajul HEA3 tratat termic la 700°C timp de 50 de ore. De asemenea s-a obținut duritatea de 1005 HV în cazul aliajului HEA3 tratat la temperatura

de 700°C timp de 20 de ore, ceea ce înseamnă că tratamentul termic are randamentul maxim la mențineri de 20 de ore.

- În cazul unor tratamente termice la temperaturi mai mari (1100°C) aliajul HEA3 prezintă o scădere a durității ajungând la valori chiar sub a celor specifice aliajului turnat.
- În cazul aliajului HEA3, prin corelarea datelor DRX și EDS se poate pune în discuție formarea structurii dendritice majoritar din faza A2 (Cr, Fe, Ni). Totodată se poate interpreta asocierea fazelor de soluție solidă A2 și C15 determinate prin DRX cu eutecticul identificat prin microscopie optică și electronică.
- În proba aliajului HEA3 apar compuși duri care pot fi justificați de concentrarea puternică a zirconiului, după cum se poate observa în analiza EDS.
- Prin modificarea compoziției chimice se pot controla/îmbunătăți proprietățile de deformabilitate ale aliajelor HEA. Astfel, după scăderea conținutului de Al și Zr, analiza DRX indică apariția unei faze de soluție solidă de tip A1 cu structura CFC ductilă.
- În urma procesului de laminare și forjare la cald, aliajul HEA4 nu prezintă modificări majore ale microstructurii. Datorită cantității mai ridicate de soluție solidă tip A1 CFC, aliajul HEA4Cu a avut o deformabilitate mai ridicată decât HEA4Gr. Astfel înălțimea probei HEA4Cu a fost redusă cu 49,3% în comparație cu reducerea de 24% a înălțimii aliajului HEA4Gr
- Analiza DRX asupra probelor tratate termic confirmă rezultatele calculului criteriul PSFE de apariție al fazelor de tip sigma în aliajele HEA3 și HEA4.
- Procesele de testare a rezistenței la oxidare sugerează că un conținut mai ridicat de aluminiu și zirconiu crește rezistența la oxidare a aliajului HEA. Astfel aliajele HEA3 și HEA3R au obținut cele mai bune rezultate în urma oxidării.
- Creșterea conținutul de Al și Zr influențează în mod pozitiv proprietățile la oxidare ale aliajelor dar au o influență negativă în cazul proprietăților de deformare plastică.

Contribuții personale

- Abordarea a trei noi sisteme de aliaj HEA: Cr – Fe – Ni – Nb – W – HEA1, Cr – Fe – Ni – Mo – W – HEA2, și Al – Cr – Fe – Mn – Ni – Zr – HEA3 și HEA4 pentru studierea proprietăților fizico-chimice și mecanice. Au fost calculate criteriile termodinamice specifice HEA: entropia de amestec, entalpia de amestec, diferența de rază atomică, diferența de electronegativitate, concentrația electronilor de valență,
- A fost realizat studiul influenței elementelor de aliere Al și Zr în sistemul Al – Cr – Fe – Mn – Ni – Zr în vederea obținerii unor aliaje cu proprietăți fizice compatibile cu procesele de prelucrare a tablelor. De asemenea s-a studiat influența elementelor Nb și Mo în sistemul Cr-Fe-Ni-Me_x-W asupra rezistenței la tracțiune.
- Au fost realizate modelări termodinamice și cinetice cu ajutorul softurilor MatCalc și Thermocalc pentru aliajele:
 - Cr_{2.94}Fe_{2.74}Ni_{3.65}Nb_{0.32}W_{0.33} – HEA1,
 - Cr_{2.94}Fe_{2.74}Ni_{3.65}Mo_{0.31}W_{0.33} – HEA2,

- $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeMnNiZr}_{0.2}$ – HEA3 și
- $\text{Al}_{0.2}\text{CrFeMnNiZr}_{0.1}$ – HEA4,

în vederea obținerii fazelor constituente ale aliajelor, a fazelor precipitate în urma tratamentelor termice, dar și pentru a studia influența elementelor de aliere.

- A fost realizat modelul experimental de obținere a aliajelor cu entropie înaltă în cuptor cu inducție și tratarea termică a acestora pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice.
- A fost studiată influența temperaturii de tratament termic asupra microstructurii și proprietăților mecanice a aliajelor $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeMnNiZr}_{0.2}$ – HEA3 și $\text{Al}_{0.2}\text{CrFeMnNiZr}_{0.1}$ – HEA4.
- S-au realizat tratamente termice în vid pentru îmbunătățirea caracteristicilor mecanice ale aliajelor HEA1 și HEA2, care s-au materializat printr-o creștere a rezistenței mecanice la tracțiune.
- Au fost realizate studii de oxidare pe toate cele 4 probe de HEA destinate fabricării camerelor de ardere a termocentralelor.

Perspective de continuare a cercetărilor

Studiile efectuate pentru dezvoltarea de noi aliaje cu entropie înaltă pentru aplicații la temperaturi înalte vor fi continuate pe două direcții:

1. Dezvoltarea de aliaje HEA destinate acoperirilor cu filme subțiri rezistente la temperaturi înalte a pieselor motoarelor cu reacție și a pieselor camerelor de ardere din termocentrale.
2. Dezvoltarea de aliaje HEA proiectate special pentru tehnica de fabricare aditivă SEBM cu pat de pulbere.

De asemenea, se vor continua cercetările asupra proprietăților mecanice a aliajelor studiate în prezenta lucrare prin teste la tracțiune, fluaj, cavitație și uzură și asupra influenței elementelor de aliere corelate cu proprietățile mecanice rezultate. Totodată se vor face studii de coroziune și oxidare la temperaturi ridicate. În cadrul studiilor se vor folosi programe de modelare termodinamică și cinetică, iar rezultatele vor fi puse în practică prin elaborare în vid în cuptor cu inducție, cuptor cu levitație și cuptor cu arc electric.

Diseminarea rezultatelor

Articole publicate în reviste de specialitate

Articole publicate în reviste cotate ISI

- Mitrica, D.; Badea, I.C.; **Olaru, M.T.**; Serban, B.A.; Vonica, D.; Burada, M.; Geanta, V.; Rotariu, A.N.; Stoiciu, F.; Badilita, V.; Licu, L. *Modeling and Experimental Results of Selected Lightweight Complex Concentrated Alloys, before and after Heat Treatment*. *Materials* 2020, 13, 4330, <https://doi.org/10.3390/ma13194330>
- **Mihai Tudor Olaru, Mihail Tarcolea**, Dumitru Mitrica, Marian Burada, Daniela Dumitrescu, Cristina Banica, Beatrice Carlan, *Influence of heat treatment on $Al_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{0.5}TiZr_{1.5}Nb_{1.5}$ high entropy alloy*, U.P.B. Scientific Bulletin Series B, vol. 82, no. 2 (2020). Emerging Sources Citation Index (Web of Science).
- **M. T. Olaru**, D. Mitrica, V. Soare, I. Constantin, M. Burada, D. Dumitrescu, A. Caragea, B. A. Carlan, C. I. Banica, F. Stoiciu, V. Badilita, V. Geanta, R. Stefanoiu, “*Synthesis and characterization of high entropy alloys for high temperature applications*”, U.P.B. Scientific Bulletin Series B, vol. 81, no. 2 (2019), 249-256. Emerging Sources Citation Index (Web of Science)
- Mitrica D., **Olaru M. T.**, Dragut V., Predescu C., Berbecaru A., Ghita M., Carcea I., Burada M., Dumitrescu D., Șerban (Cârlan) B. A., Banica C. I., *Influence of composition and as – cast structure on the mechanical properties of selected high entropy alloys*, *Materials Chemistry and Physics*, 242, 2020, 122555, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122555>
- D. Mitrica, V. Soare, I. Constantin, M. Burada, **M. Olaru**, V. Badilita, V. Soare, F. Stoiciu, G. Popescu, and I. Carcea, *Influence of the Heat Treatment Processes on the Properties of High Entropy Alloys Based on Al-Cr-Fe-Mn-Ni System*, *Materials Performance and Characterization* 6, no. 5 (2017): 823-836. Emerging Sources Citation Index (Web of Science), <https://doi.org/10.1520/MPC20170018>
- G. Popescu , B. Ghiban, C. A. Popescu, L. Roșu, R. Trușcă, I. Carcea, V. Soare, D. Dumitrescu, I. Constantin, **M. T. Olaru**, B. A. Cârlan, *New TiZrNbTaFe high entropy alloy used for medical applications*, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 400 (2018), 022049, doi:10.1088/1757-899X/400/2/022049
- B Ghiban, G Popescu, C Lazar, L Rosu, I Constantin, **M Olaru**, B Carlan, *Corrosion behaviour in human stimulation media of a high entropy titan-based alloy*, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 374 (2018), 012004, doi:10.1088/1757-899X/374/1/012004

Articole publicate în reviste fără cotație ISI

- V. Soare, D. Mitrica, I. Constantin, **M. T. Olaru**, V. Soare, B. A. Carlan, M. Ghita, G. Popescu, I. Carcea, *Influenta condițiilor de turnare asupra microstructurii și proprietăților aliajelor cu entropie înaltă din sistemul Al-Cr-Fe-Mn-Ni-Zr*, Revista de Turnătorie, nr 4, 2018, pag 18-33, CZU 621.74 (051) ISSN 1224 – 21 – 44.

Cereri brevete

- Aliaj cu entropie înaltă pentru aplicații la temperaturi înalte și procedeu de obținere”, Mitrica Dumitru, **Olaru Mihai**, Piticescu Radu Robert, Burada Marian, Dumitrescu Daniela Violeta, Șerban (Cârlan) Beatrice Adriana, Enache Gabriel, cerere OSIM, cu numărul A00590/24.09.2019.
- “Procedeu de obținere aliaj cu entropie înaltă, prelucrabil și cu duritate ridicată, pentru fabricarea de role de laminor”, D. Mitrica, V. Soare, A. Caragea, **M. Olaru**, I. Carcea, R. Chelariu, M. Gherghe, M. Sarghi, G. Popescu, I. Csaki, RO20160000942
- „Aliaje Sb-Te-Zn-Sn cu proprietăți termoelectrice și procedeu de obținere”, M. Burada, I. Constantin, D. Mitrică, **M. Olaru**, D. Dumitrescu, V. Soare, M. Ghiță, V. Drăguț, RO20170000906 20171108
- „Filme subțiri din aliaje Sn-Ni pentru anozii utilizați în baterii litiu-ion și procedeu de obținere”, M.L. Soare, M. Burada, I. Constantin, **M. Olaru**, A. Sobetkii, P. Capota, A. N. Lupu, D. V. Drăguț, RO20170001059 20171208

Bibliografie

- [1] Murty, B.S. & Yeh, Jien-Wei & Ranganathan, Srinivasa. (2014). A Brief History of Alloys and the Birth of High-Entropy Alloys. 10.1016/B978-0-12-800251-3.00001-8.
- [2] Jien-Wei Yeh, Swe-Kai Chen, Su-Jien Lin, Jon-Yiew Gan, Tsung-Shune Chin, Tao-Tsung Shun, Chun-Huei Tsau, and Shou-Yi Chang “Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes”, *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, issue 5, 2004.
- [3] Gaskell DR “Introduction to the thermodynamics of materials”, 3rd edn. Taylor & Francis Ltd, Washington, DC, pp 80–84, 1995.
- [4] Swalin RA “Thermodynamics of solids”, 2nd edn. Wiley, New York, pp 35–41, 1972.
- [5] B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan, „High entropy alloys”, 2014, ISBN:9780128002513
- [6] Cullity, B.D., Stock, S.R., “Elements of X-Ray Diffraction”, Prentice Hall, New Jersey, USA, 2001.
- [7] Reed-Hill, R.E., Abbaschian, R., “Physical Metallurgy Principles”, PWS Publishing, Boston, USA, 1994.

- [8] Yeh JW. Recent progress in high-entropy alloys. Presentation at Changsha meeting; 2011.
- [9] Massalski, T.B., “Phase diagrams in materials science”, Metall. Trans. A 20A, 1295_1323, 1989.
- [10] Yeh, J.W., Chen, S.K., Lin, S.J., Gan, J.Y., Chin, T.S., Shun, T.T., et al., “Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes”, Adv. Eng. Mater. 6, 299_303, 2004.
- [11] International Iron and Steel Institute. Committee on Technology, “The Electric Arc Furnace”, The Institute, 1981
- [12] Annie Gagnoud, Jacqueline Etay, Marcel Garnier, “The levitation melting process using cold crucible technique”, The Iron and Steel Institute of Japan, 1987
- [13] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling”, Progress in Materials Science, vol. 46, 1-184, 2001
- [14] F.H. Froes, *Structural Applications of Mechanical Alloying*, Ed: F.H. Froes and J.J. deBarbadillo, Proceedings of an ASM Intern. Confer., Myrtle Beach, South Carolina, 27-29 March 1990
- [15] A. Essienubong, O. Ikechukwu, P. O. Ebunilo, E. Ikpe, „Material Selection for High Pressure (HP) Turbine Blade of Conventional Turbojet Engines”, American Journal of Mechanical and Industrial Engineering, vol. 1, no. 1 (2016), 1-9.
- [16] J. C. Zhao, J. H. Westbrook, „Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines”, MRS BULLETIN, 2003, 622-626.
- [17] R. Schafrik, R. Sprague, “Saga of Gas Turbine Materials: Part III”, Advanced Materials and Processes, vol. 162 (2004), 27–30.
- [18] F. Campbell, „Manufacturing Technology for Aerospace Structural Material”, Elsevier London, 2006.
- [19] R. Flack, „Fundamental of Jet Propulsion with Applications. Chapter 8: Axial Flow Turbines”, Cambridge University Press, New York, 2005.
- [20] R. Agarwal, „Recent Advances in Aircraft Technology”, InTech, Rijeka, Croatia, 2012.
- [21] K. A. Christofidou, N. G. Jones, E. J. Pickering, R. Flacau, M. C. Hardy, H. J. Stone, „The microstructure and hardness of Ni-Co-Al-Ti-Cr quinary alloys”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 688 (2016), 542-552.
- [22] Maziasz, P. & Wright, Ian & Shingeldecker, J. & Gibbons, T. & Romanosky, R.” Defining the Materials Issues and Research for Ultra-Supercritical Steam Turbines”. Proceedings of the 4th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants. 2005.
- [23] R. Viswanathan, J.F. Henry, J. Tanzosh, G. Stanko, J.P. Shingledecker, and B. Vitalis, “Materials for Ultrasupercritical Coal Fired Power Plant Boilers,” Proceedings of the 29th Internat. Conf. on Coal Utilization and Fuel Systems, held April 18-23, 2004 in Clearwater, FL, Coal Technology Association, Gaithersburg, MD 20878.
- [24] R. Blum and R.W. Vanstone, “Materials Development for Boilers and Steam Turbines

Operating at 700°C,” in Parsons 2003 – Engineering Issues in Turbine Machinery, Power Plant and Renewables, Institute for Materials, Minerals and Mining, Maney Publishing, London, England, 2003, p. 489-510.

[25] I.G. Wright, P.J. Maziasz, F.V. Ellis, T.B. Gibbons, and D.A. Woodford, “Materials Issues for Turbines for Operations in Ultra-Supercritical Steam,” Proceedings of the 29th Internat. Conf. on Coal Utilization and Fuel Systems, held April 18-23, 2004 in Clearwater, FL, Coal Technology Association, Gaithersburg, MD 20878.

[26] P.J. Maziasz, I.G. Wright, J.P. Shingledecker, T.B. Gibbons, and R.R. Romanosky, “Defining the Materials Issues and Research Needs for Ultra-Supercritical Steam Turbines,” Proc. 4th Internat. Conf. Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, EPRI Conference, ASM-International, Materials Park, OH (2005) pp. 602-622.

[27] Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J., Chen S.K., “*High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation*”, Mater. Sci. Forum. 560, 1–9, 2007.

[28] Wu J.M., Lin S.J., Yeh J.W., Chen S.K., Huang Y.S., Chen H.C., “*Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminium content*”, Wear. 261, 513–519, 2006.

[29] Zhou Y.J., Zhang Y., Wang Y.L., Chen G.L., “*Microstructure and compressive properties of multicomponent Al_x(TiVCrMnFeCoNiCu)100–x high-entropy alloys*”, Mater. Sci. Eng. A. 454–455, 260–265, 2007.

[30] Tong C.J., Chen Y.L., Yeh J.W., Lin S.J., Chen S.K., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y., “*Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements*”, Metall. Mater. Trans. A. 36, 881–893, 2005.

[31] Wang W.R., Wang W.L., Wang S.C., Tsai Y.C., Lai C.H., Yeh J.W., “*Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi highentropy alloys*”, Intermetallics. 26, 44–51, 2012.

[32] Tong C.J., Chen M.R., Yeh J.W., Lin S.J., Chen S.K., Shun T.T., Chang S.Y., “*Mechanical performance of the Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements*”, Metall. Mater. Trans. A. 36, 1263–1271, 2005.

[33] Zhang K.B., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Wang W.M., Wang H., Wang Y.C., Zhang Q.J., Shi J., “*Microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiTiAl_x highentropy alloys*”, Mater. Sci. Eng. A. 508, 214–219, 2009.

[34] Wu J.M., Lin S.J., Yeh J.W., Chen S.K., Huang Y.S., Chen H.C., “*Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminium content*”, Wear. 261, 513–519, 2006.

[35] Tung C.C., Yeh J.W., Shun T., Chen S.K., Huang Y.S., Chen H.C., “*On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system*”, Mater. Lett. 61, 1–5, 2007.

[36] Zhou Y.J., Zhang Y., Wang Y.L., Chen G.L., “*Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties*”, Appl. Phys. Lett. 90, 2007.

[37] Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G.L., “*Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys*”, Intermetallics. 15, 357–362, 2007.

- [38] Chen M.R., Lin S.J., Yeh J.W., Chen S.K., Huang Y.S., Tu C.P., *Microstructure and properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNiTix (x = 0-2.0) high-entropy alloys*, Mater. Trans. 47, 1395–1401, 2006.
- [39] Hsu C.Y., Sheu T.S., Yeh J.W., Chen S.K., “*Effect of iron content on wear behavior of AlCoCrFexMo0.5Ni high-entropy alloys*”, Wear. 268, 653–659, 2010.
- [40] Ma S.G., Zhang Y., “*Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy*”, Mater. Sci. Eng. A. 532, 480–486, 2012.
- [41] Wang F.J., Zhang Y., “*Effect of Co addition on crystal structure and mechanical properties of Ti_{0.5}CrFeNiAlCo high entropy alloy*”, Mater. Sci. Eng. a-Structural Mater. Prop. Microstruct. Process. 496, 214–216, 2008.
- [42] Li B.S., Wang Y.P., Ren M.X., Yang C., Fu H.Z., *Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy*, Mater. Sci. Eng. A. 498, 482–486, 2008.
- [43] Chen M.R., Lin S.J., Yeh J.W., Chuang M.H., Chen S.-K., Huang Y.-S., “*Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high-entropy alloy*”, Metall. Mater. Trans. A. 37, 1363–1369, 2006.
- [44] GUO S., HU Q., Ng C. and LIU C. T., More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase. Intermetallics 41, 96–103 (2013).
- [45] YANG X. and ZHANG Y., “Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys”, Materials Chemistry and Physics, Vol. 132, No 2-3, 2012, pp233–238.
- [46] M.-H. Tsai, K.-C. Chang, J.-H. Li, R.-C. Tsai, and A.-H. Cheng, “A second criterion for sigma phase formation in high-entropy alloys,” *Mater. Res. Lett.*, vol. 3831, no. April, pp. 1–6, 2015.
- [47] M. H. Tsai, J. H. Li, A. C. Fan, and P. H. Tsai, “Incorrect predictions of simple solid solution high entropy alloys: Cause and possible solution,” *Scr. Mater.*, vol. 127, pp. 6–9, 2017.
- [48] Senkov, O. N. & Miracle, D. B., “A new thermodynamic parameter to predict formation of solid solution or intermetallic phases in high entropy alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 658, 2016, pp. 603–607.
- [49] Miracle DB, Miller JD, Senkov ON, Woodward C, Uchic MD, Tiley J “Exploration and development of high entropy alloys for structural applications”, *Entropy* 16:494–525, 2014.
- [50] Zhang, K.B., Fu, Z.Y., Zhang, J.Y., Shi, J., Wang, W.M., Wang, H., et al., “Annealing on the structure and properties evolution of the CoCrFeNiCuAl high-entropy alloy”, *J. Alloys Compd.* 502, 295_299, 2010.
- [51] Zhang K., Fu Z., “*Effects of annealing treatment on phase composition and microstructure of CoCrFeNiTiAlx high-entropy alloys*”, Intermetallics. 22, 24–32, 2012.
- [52] Pi J.H., Pan Y., Zhang L., Zhang H., “*Microstructure and property of AlTiCrFeNiCu high-entropy alloy*”, *J. Alloys Compd.* 509, 5641–5645, 2011.