UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

STUDII ŞI CERCETĂRI PRIVIND REZISTENȚA LA COROZIUNE ÎN MEDII AGRESIVE A UNOR ALIAJE CU ENTROPIE RIDICATĂ ȘI CONȚINUT VARIABIL DE MOLIBDEN

Coordonator ştiinţific:
Prof. Habil.Dr.Ing. Ioana Csaki

Autor:
Ing. Elena Laura GEAMBAZU

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	**Prof. Dr. Ing. Radu Ştefănoiu** Universitatea Politehnica din București
Conducător științific	**Prof. Habil. Dr. Ing. Ioana Csaki** Universitatea Politehnica din București
Referenți științifici	**Prof. Dr. Ing. Valeriu Gabriel Ghica** Universitatea Politehnica din București
	Prof. Dr. Ing. Costică Bejinariu Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iaşi
	CS. I Dr. Ing. Amalia Soare Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice, Ramnicu Valcea

Bucureşti 2021

CUPRINS

PROIECTUL PROGRAMULUI DE CERCETARE ŞTIINŢIFICĂ ÎN VEDEREA REALIZĂRII TEZEI DE DOCTORAT CU TITLUL: 4

„Studii și cercetări privind rezistența la coroziune în medii agresive a unor aliaje cu entropie ridicată și conținut variabil de molibden” **..... 4**

INTRODUCERE 6

PARTEA I: STUDIU TEORETIC ASUPRA ALIAJELOR CU COMPOZIŢIE COMPLEXĂ PENTRU UTILIZAREA ÎN MEDIU GEOTERMAL 8

CAPITOLUL I - Stadiul actual privind energia geotermală şi materialele utilizate în această industrie 8

1.1. Utilizarea energiei geotermale la nivel global 8

1.2. Potenţial energetic geotermal al României 9

1.3. Impactul aburului şi fluidelor geotermale asupra echipamentelor utilizate în staţiile geotermale 10

1.4. Forme de coroziune geotermală 12

CAPITOLUL II - Consideraţii teoretice asupra aliajelor cu entropie ridicată 18

2.1. Noţiuni generale 18

2.2. Stadiul actual al cercetărilor privind obţinerea aliajelor cu entropie ridicată 24

2.3. Îmbunătăţirea aliajului cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_x$ prin varierea conţinutului Molibden 28

CAPITOLUL III - Procesul alierii mecanice în cazul morilor planetare de tip Pulverisette 32

3.1. Fundamentele alierii mecanice 32

3.2. Variabilele procesului de aliere mecanică 34

CAPITOLUL IV - Depunerea în straturi prin metoda depunerii electrice prin scânteiere (ESD) 38

4.1. Noţiuni fundamentale 38

4.2. Variabilele procesului de depunere de straturi prin metoda ESD 40

PARTEA II – STUDIU TERMODINAMIC PRIVIND ALIAJELE CU ENTROPIE RIDICATĂ DIN SISTEMUL CoCrFeNiMo CU CONŢINUT VARIABIL DE MOLIBDEN 42

CAPITOLUL V - Calcule termodinamice teoretice pentru aliajele cu entropie ridicată 42

5. 1. Noţiuni teoretice 42

5. 2. Calcule termodinamice teoretice 43

PARTEA III - STUDII ŞI CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII 51

CAPITOLUL VI - Elaborarea aliajului cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$ 51

6.1. Elaborarea aliajului cu entropie ridicată CoCrFeNiMo prin metoda fazei lichide 51

5.1.1. Rezultate experimentale 54

5.2. Elaborarea aliajului cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$ prin metoda alierii mecanice 56

5.2.1. Rezultate experimentale 59

CAPITOLUL VII - Caracterizarea pulberilor metalice 62

7.1. Distribuţia granulometrică a aliajului cu entropie ridicată obţinut 62

7.2. Caracterizarea aliajului cu entropie ridicată obţinut prin metoda alierii mecanice 64

CAPITOLUL VIII - Procesul de compactizare şi sinterizarea aliajului cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$ 67

8.1. Calcule teoretice pentru presare HEA 67

8.2. Rezultate experimentale obţinute prin varierea parametrilor de presare 68

8.3. Consolidarea probelor presate prin sinterizare în cuptor 70

CAPITOLUL IX - Depunerea de straturi subţiri de $CoCrFeNiMo_{0,85}$ aliaj cu entropie ridicată prin metoda ESD 79

9.1. Depunerea ESD a aliajului cu entropie ridicată CoCrFeNiMo cu electrozi obţinuţi prin metoda fazei lichide. 79

9.2. Depunerea ESD a aliajului cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$ cu electrozi obţinuţi prin metoda fazei solide. 83

CAPITOLUL X – Testări mecanice şi chimice realizate pe stratul de $CoCrFeNiMo_{0,85}$ aliaj cu entropie ridicată obţinut prin tehnica ESD ..... Error! Bookmark not defined.

10.1. Testări mecanice realizate pe acoperirea HEA 90

10.1.1. Rezultatele măsurătorilor rugozităţii a straturilor depuse 90

10.1.2. Rezultatele măsurătorilor durităţii Vickers a probelor obţinute 91

10.1.3. Testarea adeziunii straturilor depuse prin metoda smulgerii (Pull-off Testing) 92

10.1.3.1. Modul de lucru şi descrierea metodei de testare 92

10.1.3.2. Rezultate experimentale 94

10.2. Testarea rezistenţei la coroziune pentru acoperirea de $CoCrFeNiMo_{0.85}$ obţinută prin tehnica ESD 95

Capitolul XI- Eficienţa economică a depunerii de straturi prin metoda ESD în cazul centralelor geotermale 99

Capitolul XII 103

Concluzii finale şi contribuţii originale 103

12.1 CONCLUZII GENERALE 103

12.2. CONTRIBUŢII ORIGINALE 105

12.3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ 106

BIBLIOGRAFIE 107

DISEMINAREA REZULTATELOR 115

Cuvinte cheie: aliaje cu entropie ridicată, mediul geotermal, rezistentă la coroziune, metalurgia pulberilor, aliere mecanică, depunere electrică prin scânteiere, acoperiri.

INTRODUCERE

„Energia geotermală este energia stocată sub formă de căldură sub stratul solid al suprafeței terestre” (Directiva RES 2009/28/CE). Avantajele sunt în principal reprezentate de temperaturile şi presiunile ridicate obţinute, fiind posibilă alimentarea cu energie electrică şi energie termică a locuinţelor, instituţiilor, dar şi a spaţiului public, reprezentând un procent ridicat din energia consumată în mai multe zone ale lumii. Dezavantajele captării acestui tip de energie regenerabilă, sunt datorate agresivităţii mediului, echipamentele din centralele geotermale fiind grav afectate.

Factorii agresivi principali sunt coroziunea, abraziunea şi eroziunea, aceştia conducând în timp la efecte negative ireversibile asupra echipamentelor. Aceşti factori sunt determinaţi în primul rând de compoziţia aburului şi a fluidelor geotermale, fiind compuse în principal din H_2S şi CH_3, care împreună cu presiunea, temperaturile ridicate şi particulele abrazive, rezultă în costuri ridicate de întreţinere, reparaţii şi înlocuiri ale diverselor piese metalice.

În acest sens, studiile şi cercetările au fost îndreptate spre această problemă, încercându-se găsirea unor soluţii viabile de prelungire a timpului de lucru a pieselor afectate, atât prin înlocuirea sau repararea lor, cât şi prin acoperirea acestora cu materiale cu având astfel posibilitatea elaborării unor aliaje cu spectru larg de microstructuri şi proprietăţi.

J. W. Yeh, menţionează în lucrarea “Recent Progress in High-Entropy Alloys” [1], principalele aspecte urmărite pentru obţinerea aliajelor în cercetare, acestea fiind duritatea, rezistenţa la uzură, rezistenţa la coroziune în medii agresive, rezistenţa la temperaturi ridicate, densitate mică, dar ţi posibilitatea reciclării, obţinerii de aliaje prietenoase cu mediul înconjurător şi combinaţii ale acestora.

Materialele pentru acoperiri funcţionale, scule, motoare, domeniul nuclear, etc., necesită îmbunătăţiri, chiar dacă acestea îndeplinesc o mare parte din condiţiile anterior menţionate. [1]

În acest sens, aliajele cu elemente principale multiple au fost studiate, devenind astfel o soluţie cu potenţial ridicat atât pentru mediu comercial, cât şi pentru mediul academic.

Aliajele cu entropie ridicată pot reprezenta o soluţie în acest sens, datorită proprietăţilor unice şi superioare, pe care acestea le manifestă. HEA sunt în principal caracterizate de cele 4 efecte specifice precum efectul entropiei înalte, efectul distorsiunii severe de reţea, efectul de fuziune lentă şi efectul de “cocktail”. [1]

Scopul acestei teze doctorale, este de a obţine un aliaj cu entropie ridicată, cu proprietăţi superioare, cu o rezistenţă ridicată la coroziune şi alţi factori agresivi, ce poate reprezenta o variantă de îmbunătăţire a echipamentelor aflate deja în lucru, dar cu costuri minime, comparativ cu soluţiile deja existente.

Această teză doctorală, are dedicat primul capitol studiului literar referitor situaţiei geotermale atât la nivel local, cât şi internaţional, prezentând locaţiile de interes în care această redusă este utilizată. De asemenea este prezentat efectul pe care aburul geotermal îl are asupra echipamentelor din acele locaţii.

Studiile referitoare subiectului, au început în cadrul masteratului, unde în lucrarea de disertaţie cu titlul “Studii şi cercetări privind rezistenţa la coroziune în mediu geotermal al aliajului cu entropie ridicată CoCrFeNiMo”, am prezentat rezultatele promiţătoare obţinute în cazul procesării în fază lichidă şi testarea in situ, într-o staţie geotermală a aliajului CoCrFeNiMo. Aceste experimentări au condus la aprofundarea subiectului şi la încercarea de

a obţine proprietăţi îmbunătăţite, dar cu costuri reduse pentru piesele aflate in lucru, afectate de mediul geotermal.

Primele încercări au constat în obţinerea unor electrozi din aliajul obţinut prin prelucrare mecanică şi depunere de straturi prin metoda ESD, iar stratul obţinut a fost analizat, rezultatele fiind favorabile.

Costurile ridicate de producţie pentru aliajul CoCrFeNiMo prin metoda fazei lichide, au determinat utilizarea altor metode de obţinere şi procesare, dar prin care performanţele să nu fie afectate.

Pentru această lucrare, a fost studiată opțiunea procesării acestui tip de aliaj prin metoda fazei solide, folosind o moară mono-planetară cu bile. În urma obţinerii aliajului cu entropie ridicată, acesta a fost caracterizat din punct de vedere metalurgic, pentru a putea stabilii atât gradul de aliere şi omogenitatea, dar şi posibilitatea procesării ulterioare a acestuia.

Pentru obţinerea electrozilor de depunere, materialul sub formă de pulbere a fost presat şi consolidat prin sinterizare în cuptor, iar apoi piesa brută, debitată şi prelucrată mecanic sub formă de electrod cu dimensiunile dorite.

Stratul de depunere a fost obţinut prin depunere electrică prin scânteiere (ESD) a aliajului cu entropie ridicată, pe un substrat de oţel inoxidabil 316 L, în atmosferă protectoare de Argon iar rezultatele analizelor prezentate.

Acoperirile obţinute prin tehnica de depunere electrică prin scânteiere au fost analizate din punct de vedere mecanic şi chimic.

Am decis realizarea unui test de adeziune a stratului la substrat, pentru care am lucrat la conceperea unui dispozitiv de testare, din cât mai puţine resurse, ce este adaptabil într-o anumită măsură şi în cazul probelor cu dimensiunile variabile. Rezultatele obţinute au fost relevante şi promiţătoare, deoarece stratul depus nu a suferit modificări sau exfolieri.

Din punct de vedere economic, am realizat calcule pentru costul de producţie al acoperirilor prin tehnica de depunere electrică prin scânteiere (Electro Spark Deposition) pentru care am avut ca şi costuri de referinţă preţul de achiziţie al unei pale de turbină geotermală, dar şi costurile de întreţinere pentru centrala geotermală *Hellisheiði* din Islanda.



Reykjavik, Islanda, 2018

PARTEA I: STUDIU TEORETIC ASUPRA ALIAJELOR CU COMPOZIŢIE COMPLEXĂ PENTRU UTILIZAREA ÎN MEDIU GEOTERMAL

1.1. Utilizarea energiei geotermale la nivel global

Energia geotermală este un tip de energie regenerabilă, care prezintă un interes important, datorită fiabilităţii, durabilităţii, costurilor reduse si eficienţei energetice [2].

Această resursă nepoluantă şi ecologică, este bazată pe obţinerea de ,,căldură naturală'' din interiorul pământului şi poate fi captată din rezervoare de apă subterană sau roci şi prin conducţie/convecţie [3].

Din datele furnizare de Global Geothermal Alliance (GGA), putem observa o creştere continuă a capacităţii de producţie de energie, aşa cum este prezentat în figurile următoare.

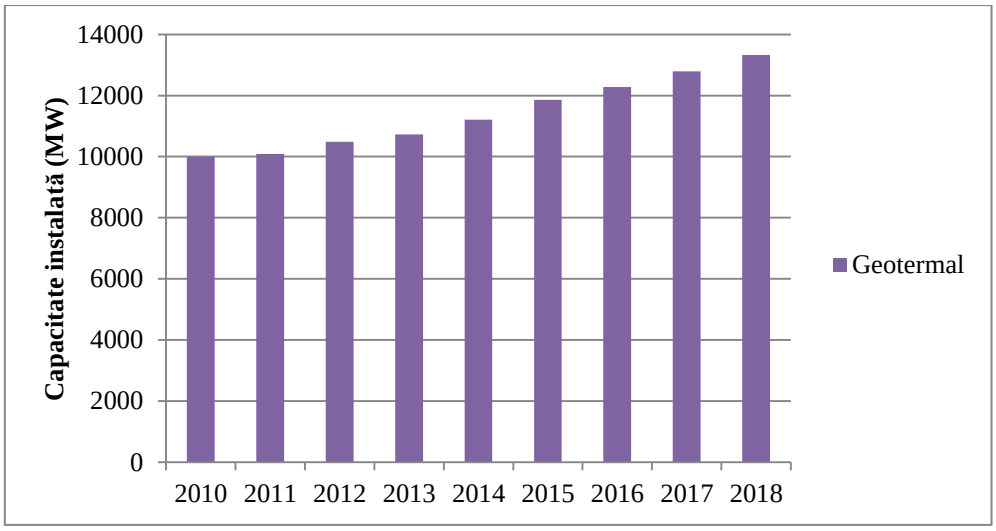


Fig. 1.1. *Creşterea capacităţii termice instalate în ultimii ani la nivel global conform cu datele publicate de IRENA*

1.2. Potenţial energetic geotermal al României

Temperatura surselor hidro-geotermale, la nivel naţional, este cuprinsă între 25°C şi 115 °C, iar exploatarea zăcămintelor geotermale a început în anul 1962. Cele mai adânci foraje se afla în zona capitalei şi ajung la adâncimi de 3300 m.

În tabelul următor sunt prezentate date curente privind utilizarea energiei geotermale în România [4,5].

În cursul ultimilor 25 de ani, s-a încercat exploatarea experimentală a zăcămintelor, prin forarea a circa 100 de sonde, iar utilizarea energiei geotermice extrase este în proporţiile următoare [6]:

Tabel 1.1. Aplicaţii ale energiei geotermale la nivel naţional [4]

Localizare	Temperaturi	Sonde forate	Energie termica	Utilizări
Municipiul Oradea	75 °C – 105 °C	12 – 11 sonde de producţie şi o sondă de injecţie	cca. 100.000 Gcal/an	15% din necesarul de energie termică al populaţiei Municipiului Oradea. Principalii beneficiari sunt universităţi, spital, hoteluri, bazin olimpic, etc.
Municipiul Beiuş	70 °C – 84 °C	2 sonde de apă geotermală	25.000 Gcal/an	Singurul oraş din tară, ce se bazează aproape în totalitate pe energie termică provenită din sisteme geotermale, pentru încălzirea locuinţelor
Localitatea Livada	90°C	sondă cu un debit artezian de 12 - 20l/s	8.585 Gcal/an	Prima seră din România cu roşii în sistem bio-ecologic, cu o producţie de 800t/an
Perimetrul Săcuieni	80 °C	6 sonde de producţie	90.000 Gcal/an	Încălzirea spaţiilor, balneologie, sere, ferme zootehnice şi acvacultură,
Perimetrul Ciumeghiu	92 °C	1 sondă	16000 Gcal/an	Sere
Perimetrul Cighid	85 °C	1 sondă	10.400 Gcal/an	Încălzirea Spaţiilor

Diferitele forme de coroziune geotermală sunt cauzate în principal de contactul direct dintre fluidele şi aburul geotermal cu tubulatura folosită, părţi componente şi echipamente. Studiile au ca bază informaţii publicate de reprezentanţii staţiilor geotermale din mai multe zone de activitate [7-11].

Coroziunea uniformă poate fi descrisă ca o reacţie chimică sau electrochimică, ce are loc pe toată suprafaţa expusă, afectând astfel grosimea materialului folosit, aşa cum se poate observa în figura 1.4 [12, 13].



Fig. 1.2. *Coroziune uniformă (stânga) observată pe teul unei sonde geotermale. Zgârieturile adânci (dreapta) de pe peretele robinetului principal indică fenomenul de eroziune-coroziune. Proba din imagine este proprietatea lui Chris Morris (Energy Ltd)*

Metoda curent utilizată pentru prelungirea timpului de funcţionare a echipamentelor atacate de coroziunea uniformă în cazul celor manufacturate din oţelurilor carbon, este prin soluţii de acoperire parţială temporară prin stratificare. Cu toate acestea, pagubele pot progresa într-un ritm constant sau accelerat (fig.1.3)



Fig. 1.3. *Secțiune transversală a peretelui condensatorului unei centrale geotermale, fabricat din oțel-carbon. Peretele a fost perforat din cauza coroziunii şi a fost peticit de 3 ori cu plăci de oțel. Poza din dreapta arată cele 4 straturi văzute din lateral. Probele din imagini sunt proprietatea lui Chris Morris (Energy Ltd).*

Efectul de eroziune – coroziune, apare la mişcarea relativă dintre fluidele corozive şi materialele metalice imersate în acele fluide, acesta fiind un tip de coroziune accelerată.



Fig. 1.4. *Fenomenul de eroziune-coroziune apărut la zona de îndoire a unei țevi din oțel moale, țeava ce transporta apa colectată din carcasei turbinei. Proba din imagine este proprietatea lui Chris Morris (Energy Ltd)*



Fig. 1.5. *Daunele create de eroziune-coroziune asupra unor probe, cauzate de acțiunea fluidului geotermal acid, de mare viteza. Proba din imagine este proprietatea lui Chris Morris (Energy Ltd)*



Fig. 1.6. *Eroziunea provocată de picăturile de apa pe pala unei turbine geotermale, produsă din otel inoxidabil 410. Proba din imagine este proprietatea lui Chris Morris (Energy Ltd)*

Materialele metalice sau non metalice, pot fi folosite ca şi materiale înlocuitoare în cazul anumitor părţi componente, ce au contact direct cu acest mediu coroziv sau ca şi acoperiri. Prin acoperire, costurile sunt reduse, cu eficienţă înaltă, această metodă reprezentând o soluţie inclusiv în cazul reparaţiilor necesare [14, 15].

Aburul geotermal este în principal compus din H_2S şi CO_2, iar în combinaţie cu particule abrazive, presiune şi temperaturi ridicate produc o uzură accelerată a componentelor ce au contact direct cu mediul. Deoarece costurile de mentenanţă şi timpul necesar pentru transportul şi reparaţiile realizate, afectează eficienţa de lucru, au condus în timp, la cercetări îndelungate, pentru a obţine un material potrivit acestui mediu, cu proprietăţi superioare, această soluţie contribuind şi din punct de vedere economic.

1.3. Consideraţii teoretice asupra aliajelor cu entropie ridicată

Aliajele cu entropie ridicată sau aliajele multicomponente (HEA) pot fi definite ca aliaje alcătuite din 5 sau mai multe materiale metalice, obţinute prin diferite tehnici metalurgice, cu efecte distinctive şi proprietăţi remarcabile, unde fiecare element constituent

îşi aduce aportul în mod egal în aliajul final. Comparativ, aliajele convenţionale, sunt în general alcătuite din unul sau două componente principale, selectate în funcţie de proprietăţile specifice, unde sunt adăugate alte componente de aliere, având ca scop îmbunătăţirea continuă a proprietăţilor.

Aceste aliaje relativ noi în domeniul metalurgiei sunt intens studiate şi reprezintă un punct de interes major în metalurgia actuală. Primele cercetări şi teorii privind obţinerea unui aliaj cu compoziție echimolară, prin amestecarea mai multor elemente metalice şi evitarea conceptului de element de bază au fost descrise în urmă cu aproximativ un deceniu, denumirea de "high entropy alloys" fiind dată de către Yeh şi colab. [16, 17] sugerând astfel conceptul de entropie configurațională ridicată a amestecării aleatorii a elementelor din aceste aliaje [16-22].

Literatura [17, 18] prezintă aliajul cu entropie ridicată, ca un aliaj ce poate fi modelat într-o solutie ideală, aşa cum este ilustrat în figura 1, entropia configurațională a amestecării pe mol fiind exprimată prin ecuaţia 1.

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^{n} c_i \ln c_i \qquad (1)$$

O entropie mai ridicată poate fi obţinută în cazul aliajelor multicomponente creşterea entropiei de mixare fiind direct proporţională cu ln *n*, posibilitatea formării soluţiilor solide crescând, conform ecuaţiei 1.

Aliajele cu entropie ridicată, aşa cum au fost propuse pentru prima dată de Yeh et.all. [23,24], au fost compuse dintr-o serie de elemente în proporţii echimolare sau aproape echimolare, având ca şi bază conceptul de entropie configuraţională înaltă, ce favorizează formarea de soluţii solide cu o fază, două faze sau cu mai multe faze.

Recent, în cazul aliajelor cu entropie ridicată ce au ca bază CrCoNi, Gludonatz et.all. [25] au raportat proprietăţi superioare, precum rezistenţa înaltă la rupere a aliajului Contor atât la temperaturi criogenice, cât şi la temperatura camerei, dar a fost raportată şi o rezistenţă ridicată la radiaţii comparativ cu elementele pure [26].

Aliajele cu entropie ridicată pot fi analizate urmărind efectele lor specifice, care contribuie la numărul mare de cercetări şi studii pe aceste materiale în prezent, aceste efecte fiind efectul de entropie înaltă, efectul distorsiunii severe de reţea, efectul ,,cocktail'' şi efectul difuziei lente [23].

PARTEA II – STUDIU TERMODINAMIC PRIVIND ALIAJELE CU ENTROPIE RIDICATĂ DIN SISTEMUL CoCrFeNiMo CU CONŢINUT VARIABIL DE MOLIBDEN

2.1. Calcule termodinamice teoretice pentru aliajele cu entropie ridicată

Aliajele cu entropie ridicată îsi au proprietăţile unice datorită formării de soluţii solide multicomponente, conform cu literatura de specialitate [27-32].

Conform datelor publicate de Zhang et.al [32] pentru a putea caracteriza caracterul colectiv al elementelor constituente din aliajele cu entropie ridicată au fost folosiţi trei parametrii şi anume entalpia de amestec (ΔHmix), entropia de amestec (ΔSmix) şi diferenţa de dimensiune atomică (δ), iar acestea sunt definite de următoarele ecuaţiile 2, 3 si 4.

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i\neq j}^{N} \Omega_{ij}\, c_i\, c_j \tag{2}$$

unde Ω_{ij}= 4 Δ_{mix}^{AB}, iar Δ_{mix}^{AB} este entalpia de amestec a perechilor a aliajelor de tip AB în stare lichidă.

Gama perechilor de forţe de interacţiune chimică va tinde către o creştere o dată cu creşterea numărului de constituenţi, rezultând în interacţiuni chimice puternice pentru reducerea entalpiei.

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^{n} c_{\,i} \cdot \ln c_i \tag{3}$$

unde n este numărul de elemente, R este constanta gazelor iar c_i este concentrația elementului i.

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \tag{4}$$

Unde n este numărul de elemente, r_i este raza atomică a elementului i iar c_i este concentrația acestuia, iar $\bar{r}$ este determinat de ecuaţia 5.

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^{n} R_{\,i} \cdot c_i \tag{5}$$

În lucrarea publicată de Sheng G. et al. [27] a fost luată în considerare electronegativitatea χ, pornind de la ecuaţia Pauling, fiind definită ca

$$\chi = \sum_{i=1}^{n} E_{\,i} \cdot c_i \tag{6}$$

Parametrul concentraţiei electronilor de valenţă (VEC), determină stabilitatea fazelor compuşilor intermetalici. Conform datelor publicate de G. Sheng et al.[27], atunci când valoarea calculată VEC este sub 6, este favorizată formarea de faze CFC în abundenţă. Dacă valoarea obţinută este de peste 8, vor fi predominante fazele CVC. Atunci când valoarea VEC este cuprinsă în intervalul 6-8 va fi prezent un amestec de faze CFC şi CVC conform teoriei. Vec-ul este definit de ecuaţia 7.

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^{n} VEC_{\,i} \cdot c_i \tag{7}$$

Unde n este numărul de elemente, VEC_i este VEC-ul elementului i iar c_i este concentrația acestuia.

Influenţa cantităţii de Molibden asupra temperaturii de topire asupra aliajului final, a fost determinată prin ecuaţia .

$$T_m = \sum_{i=1}^{n} c_i \cdot T_i \quad (8)$$

Unde T_i este temperatura de topire a elementului i. Iar parametrul derivat Ω este calculat cu ecuaţia 9.

$$\Omega = \frac{T_m \cdot \Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix} \cdot 1000} \quad (9)$$

Acest studiu termodinamic a fost realizat cu scopul selectării celor mai potrivite compoziţii din punct de vedere termodinamic aliaje din sistemul CoCrFeNiMo, ce ar putea fi utilizate pentru aplicaţii în mediul geotermal.

Aliajele pentru acel tip de mediu trebuie să fie rezistente la coroziune, iar o altă condiţie este aceea de a putea fi prelucrate uşor în urma compactizării, pentru a putea obţinere electrozi pentru depunere de straturi.

Proprietăţile elementelor constituente aliajelor cu entropie ridicată studiate sunt prezentate în tabelul 2.1., în care au fost luate în considerare numărul atomic, raza atomică, electronegativitatea elementară, VEC-ul şi temperatura de topire

Tabel.2.1. Proprietăţile elementelor constituente aliajelor cu entropie ridicată

Element	Nr. atomic	R (Å)	Electronegativitate	VEC	T_{topire}
Co	27	1.670	1.88	9	1495
Cr	24	1.850	1.66	6	1857
Fe	26	1.720	1.83	8	1535
Ni	28	1.620	1.91	10	1453
Mo	42	2.010	2.16	6	2617

Pentru această lucrare calculele termodinamice au fost realizate pentru aliajele cu entropie ridicată din sistemul CoCrFeNiMo cu conţinut variabil de molibden pentru a putea observa influenţa pe care molibdenul o are asupra aliajului final. Concentraţia elementelor pentru este prezentată în tabelul următor

Tabel.2.2. Concentraţia elementelor pentru aliajele din sistemul CoCrFeNiMo

Elemente constituente	Co [% at.]	Cr [% at.]	Fe [% at.]	Ni [% at.]	Mo [% at.]
$CoCrFeNiMo_{0,5}$	0,225	0,225	0,225	0,225	0,1
CoCrFeNiMo0,85	0,2075	0,2075	0,2075	0,2075	0,17
CoCrFeNiMo	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$CoCrFeNiMo_{1,5}$	0,175	0,175	0,175	0,175	0,3
$CoCrFeNiMo_2$	0,15	0,15	0,15	0,15	0,4

Rezultatele calculelor termodinamice comparative, realizate anterior pentru cele 5 aliaje propuse, sunt prezentate în tabelul urmator

Tabel 2.3. Rezultatele comparative ale calculelor pentru aliajele cu entropie ridicată din sistemul CoCrFeNiMo cu conţinut variabil de molibden

	$CoCrFeNiMo_{0,5}$	$CoCrFeNiMo_{0,85}$	CoCrFeNiMo	$CoCrFeNiMo_{1,5}$	$CoCrFeNiMo_2$
VEC	8.0250	7.8675	7.8000	7.5750	7.3500
$\bar{r}$	1.7445	1.7652	1.7740	1.8035	1.8330
δ	6.8847	7.6761	7.9287	8.4824	8.6743
χ	1.8540	1.8778	1.8880	1.9220	1.9560
ΔS_{mix}	13.0695	13.3501	13.3744	13.1404	12.5048
ΔH_{mix}	-4.9523	-4.7283	-4.6240	-4.2403	-3.8010
T_m	1961.20	2033.44	2064.40	2167.60	2270.80
Ω	-5.1758	-5.7413	-5.9711	-6.7173	-7.4706

În urma calculului concentraţiei electronilor de valenţă, am decis selectarea aliajelor CoCrFeNiMo cu valoarea calculată de 7,8 şi $CoCrFeNiMo_{0,85}$ cu valoarea calculată de 7,86, deoarece acestea au valori foarte apropiate, iar în ambele cazuri, vom avea un amestec de faze CFC şi CVC conform literaturii [27]. Avantajul prezenţei acestor faze într-un aliaj, constă în creşterea ductilităţii acestuia, dar şi a rezistenţei .[27].

PARTEA III - STUDII ŞI CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII

3.1. Elaborarea aliajului cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_X$

3.1.1. Elaborarea aliajului cu entropie ridicată CoCrFeNiMo prin metoda fazei lichide

Pentru elaborarea aliajului cu entropie ridicată CoCrFeNiMo, studiile şi experimentările iniţiale au fost realizate pe aliajul obţinut în fază lichidă.

Faza experimentală de elaborare şi testare în mediul geotermal a aliajului cu entropie ridicată CoCrFeNiMo, prin metoda fazei lichide, a fost realizată în perioada pregătirii lucrării de disertaţie, cu titlul „Studii şi cercetări privind rezistenţa la coroziune în mediu geotermal al aliajului cu entropie ridicată CoCrFeNiMo". Rezultatele au fost diseminate în cadrul conferinţei "International Scientific Conference on Advances in Mechanical Engineering" 12-14 October 2017, Debrecen, Ungaria, lucrarea având titlul „High Entropy Alloys In Geothermal Environment" [33].

Majoritatea aliajelor cu entropie ridicată, sunt obţinute folosind metoda fazel lichide, prin inducţie sau solidificare Bridgman [34], dar acestea se pot obţine şi prin prelucrare în fază gazoasă sau prelucrare în stare solidă. [34-38].

Aliajul cu entropie ridicată CoCrFeNiMo a fost obţinut prin retopire cu arc în vacuum, în incinta laboratorului ERAMET, JK 001. Pentru aceste experimente au fost folosite materiale cu o puritate ridicată, în stare turnată, compoziţia aliajului fiind prezentată în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Compoziţia aliajului CoCrFeNiMo

	at%	M	M*at%	W%	m,[g]
Co	20	58.933	1178660	24	6
Cr	20	51.996	1039920	21	5.25
Fe	20	55.847	1116940	22	5.5
Ni	20	58.693	1173860	24	6
Mo	20	95.940	1918.8	9	2.25

Pentru obţinerea aliajului, a fost folosită matriţă din cupru, cu alveole în formă de disc. Retopirea materialului a fost realizată de 5 ori, pentru a obţine o mai buna omogenitate a materialului. Probele finale au avut forma unor „ bănuţi" cu greutatea finală de 25 g/ probă.

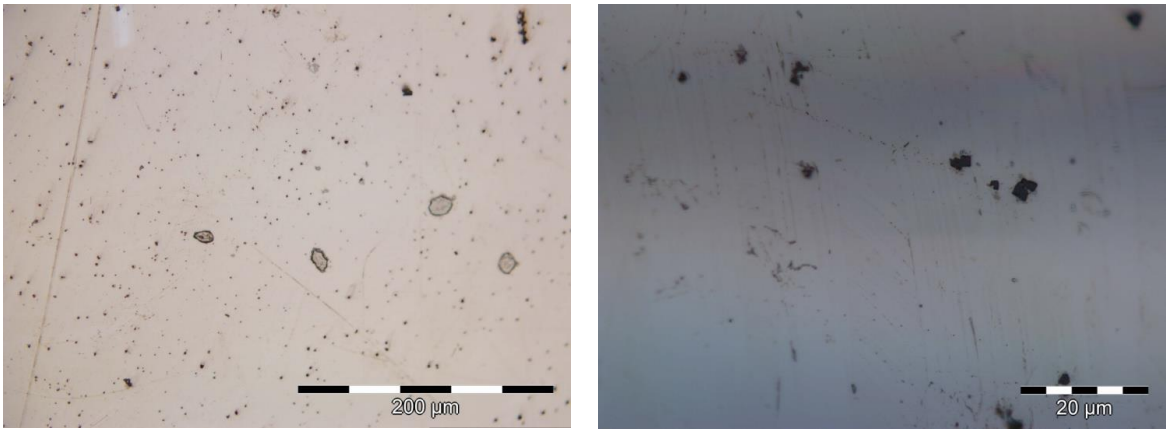


Fig. 3.1 *Imagini obţinute prin microscopie optică la diferite măriri.*

Probele au fost ţinute în mediu coroziv pentru o perioada de 30 de zile. După această perioadă, pe suprafaţa probelor de HEA, s-a putut observa o depunere a unui film subţire, de culoare alb-cenuşiu (figura 3.2). Macroscopic, a fost observat şi faptul că la suprafaţa probelor este prezentă o coroziune selectivă, datorată în principal metodei de obţinere.

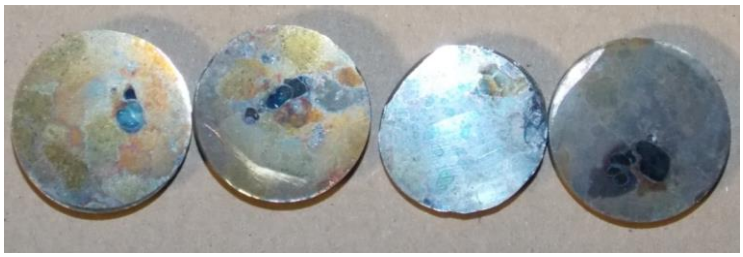


Fig. 3.2. *Probele de CoCrFeNiMo după expunere*

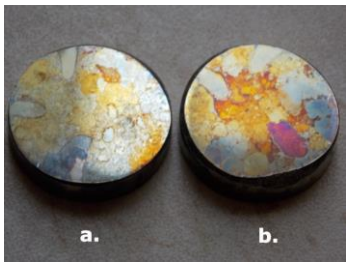


Fig.3.3. *a. Proba înainte de curăţare; b. Proba după curăţare*

Probele au fost curăţate atât mecanic cât şi chimic, făcut în conformitate cu standardul de curăţare pentru teste de coroziune ASTM_G4_Conduction, rezultatele preliminare fiind unele favorabile, după calculul ratei de coroziune. Acest calcul a fost realizat pentru o perioadă de expunere de 720 de ore cu K 87600 mm/an, cu densitatea de 8.42751 g/cm3 (tabelul 3.2) [33].

Tabel 3.2. Rata de coroziune a aliajului cu entropie ridicată CoCrFeNiMo pentru o perioadă de 30 de zile, în abur geotermal.

HEA	Nr. Probă	A suprafata [cm2]	W pierderea de masa [g]	Rata de coroziune (K*W)/(A*T*D) [mm/an]
CoCrFeNiMo	1	16.15130482	0.00037	0.000330725
	2	16.43522469	0.00044	0.0003865
	3	13.68792547	0.00031	0.000326961

Rezultatele au arătat o pierdere de masă de aproximativ 0,00233%, acesta fiind un rezultat promiţător. Imaginile microscopice de suprafaţă sunt prezentate în figura 3.4 .

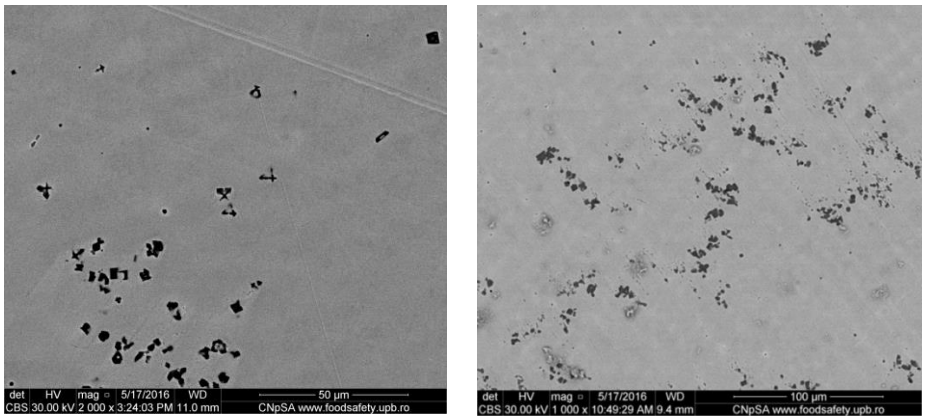


Fig. 3.4. *Microstructura investigată cu ajutorul microscopului electronic*

În cazul microstructurii investigate cu ajutorul microscopului electronic, a putut fi observată oxidarea de suprafaţă. Am observat că structura nu a fost afectată, efectele aburului fiind prezente doar la suprafaţa probelor [33].

3.1.2. Elaborarea aliajului cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$ prin metoda alierii mecanice

În urma rezultatelor obţinute prin aceste prime experimente, următorul pas a fost identificarea unei metode eficiente, cu costuri reduse, având ca rezultat final un material rezistent în condiţii agresive.

Pentru obţinerea aliajului printr-o metodă cu costuri reduse alierea mecanică sau alierea din stare solidă, a fost folosită, deoarece se poate obţine un grad mare de aliere, dar şi o foarte bună omogenitate în toată masa.

Pulberile metalice de Cobalt, Crom, Fier, Nichel şi Molibden au o puritate foarte ridicată, de aproximativ 99%, iar dimensiunile de particule sunt de aproximativ 63 μm.

Dimensiunile sunt apropiate, toate fiind la nivel micrometric, pentru a avea o eficienţă mai mare a timpului necesar alierii mecanice, dar şi un grad de aliere ridicat.

Am decis adăugarea unui agent de control în compoziţie, cu scopul efectuării unei măcinări umede, având avantajul obţinerii unui grad înalt de aliere, dar şi a evitării temperaturilor foarte ridicate din interiorul incintei, ce induc astfel sudarea materialului de pereţii incintei. Agentul de control sau PCA folosit este N-Heptan. Acesta acţionează ca un lubrifiant atât pentru bile şi incintă, cât şi pentru pulbere, evaporându-se pe parcursul măcinării, dar şi pe parcursul următoarelor procese unde temperatura este ridicată, temperatura de fierbere a N-Heptan-ului fiind de 98,42 °C.

Pe parcursul procesului, la intervale de timp regulate, au fost luate probe şi au fost analizate prin microscopie electronică - SEM, dar şi prin analiză EDS. pentru a decide timpul necesar obţinerii aliajului cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$.

În figura 3.5, este prezentată analiza microscopică a pulberii omogenizate în moara planetară cu bile, pentru 10 minute. Analiza ESD confirmă compoziţia iniţială, iar pic-urile indică prezenţa individuală a materialelor pure componente. De asemenea se poate observa absenţa oxigenului, dar şi a altor tipuri de impurităţi.

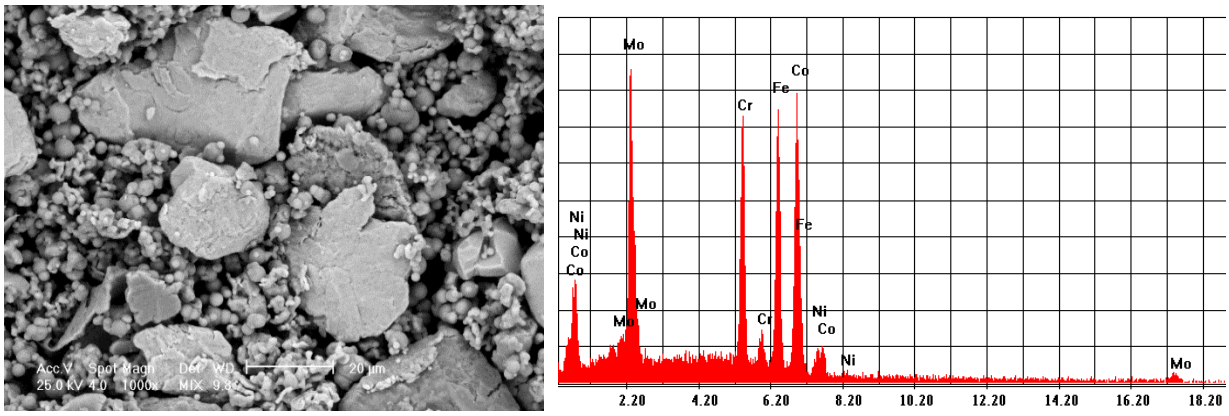


Fig. 3.5. *Analize SEM şi ESD ale amestecului omogenizat de* $CoCrFeNiMo_{0,85}$

După un timp efectiv de măcinare de 150 de minute, a fost luată următoarea probă, iar în figura 3.6, se poate observa stadiul incipient al alierii mecanice, prin aglomerarea particulelor şi reducerea dimensională a acestora. Componenţa amestecului este confirmată, fără prezenţa oxigenului şi fără impurităţi.

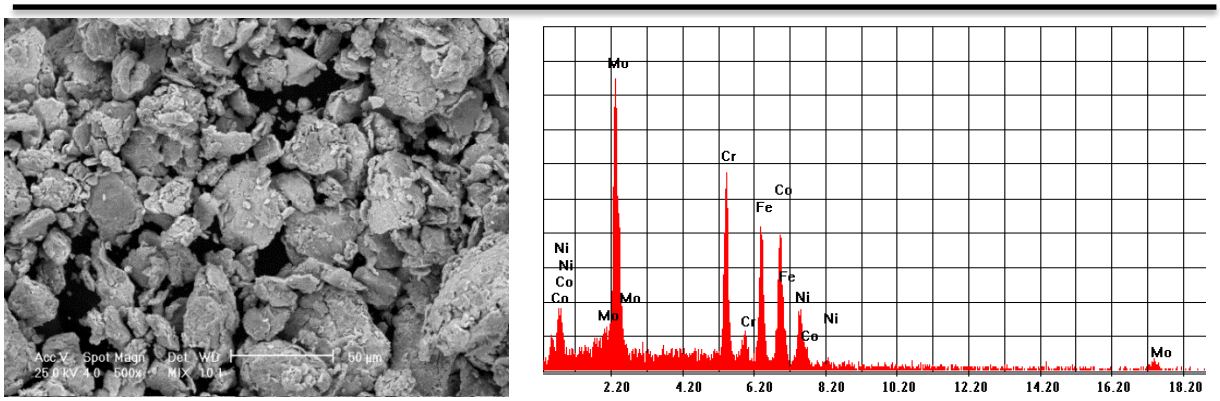


Fig. 3.6. *Analize SEM şi ESD după un timp de măcinare efectiv al amestecului $CoCrFeNiMo_{0,85}$ de 150 de minute*

În figura 3.7., se poate observa uniformizarea dimensională a particulelor şi începutul alierii mecanice, după un timp de măcinare efectiv de 225 minute. În continuare, nu există impurificări ale materialului cu oxigen.

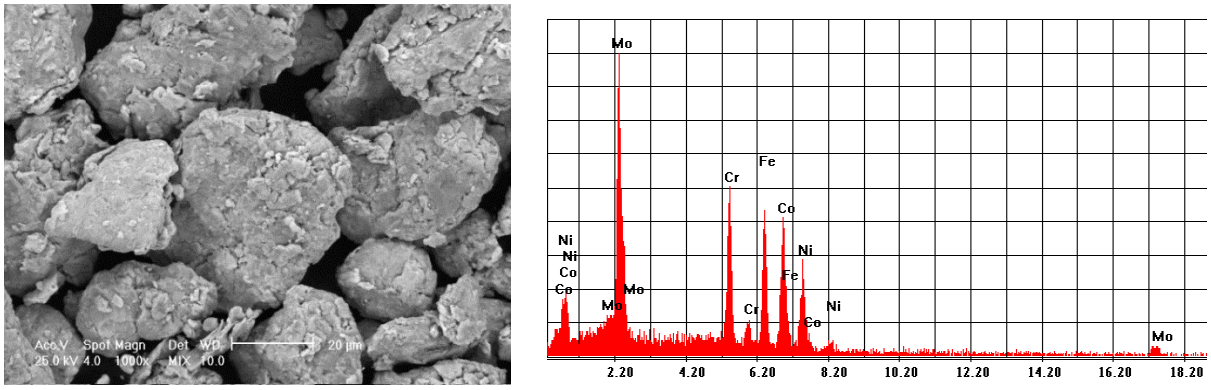


Fig. 3.7*. Analize SEM şi ESD după un timp de măcinare efectiv al amestecului $CoCrFeNiMo_{0,85}$ de 225 de minute*

În figura 3.8., sunt prezentate analizele amestecului după un timp efectiv de măcinare de 300 de minute. Analizele indică creşterea gradului de aliere şi omogenizare.

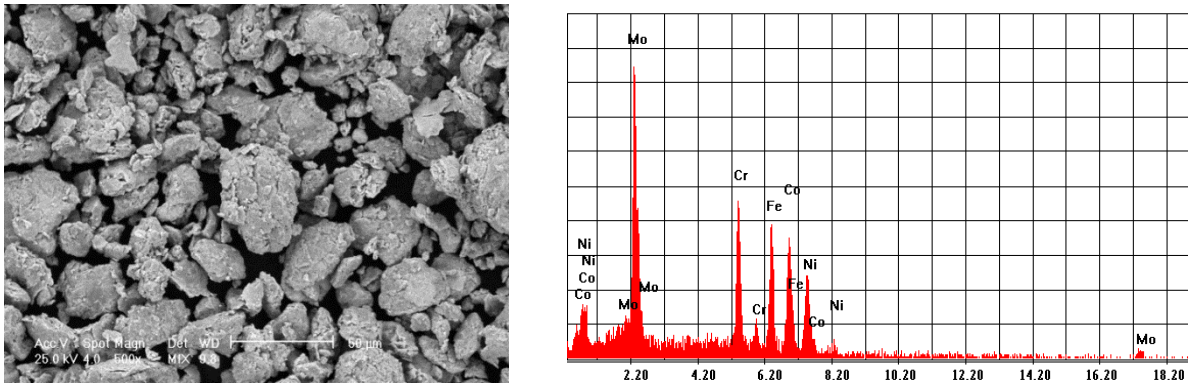


Fig. 3.8. *Analize SEM şi ESD după un timp de măcinare efectiv al amestecului $CoCrFeNiMo_{0,85}$ de 300 de minute*

Analizele SEM şi EDS ale amestecului $CoCrFeNiMo_{0,85}$ după un timp efectiv de măcinare de 375 de minute sunt prezentate în figura 3.9. Acestea indică un grad de aliere aproape complet şi lipsa oxigenului din amestec.

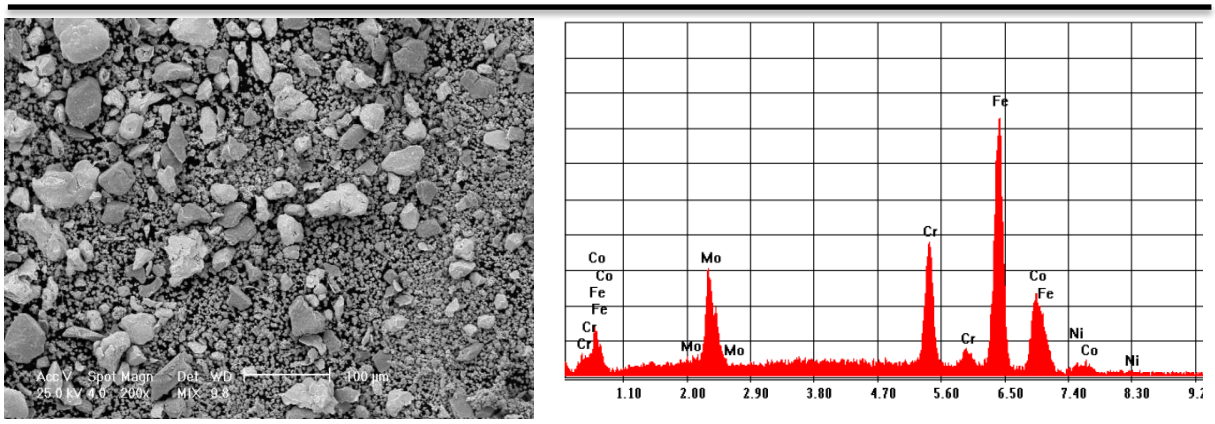


Fig. 3.9. *Analize SEM şi ESD după un timp de măcinare efectiv al amestecului $CoCrFeNiMo_{0,85}$ de 375 de minute*

În figura 3.10 sunt prezentate rezultatele analizei microscopice efectuate după un timp de măcinare efectiv de 450 de minute. Acestea indică obţinerea unui grad înalt de aliere, într-un timp relativ scurt.

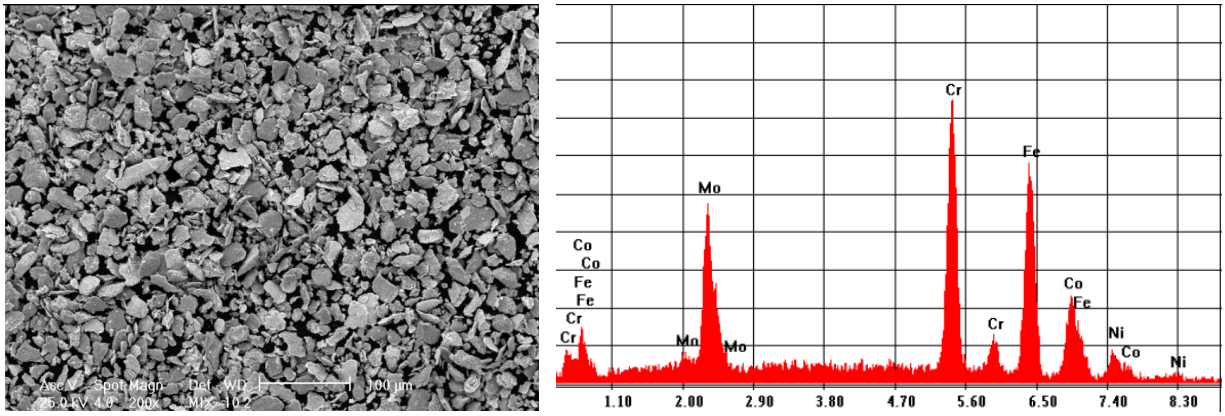


Fig. 3.10. *Analize SEM şi ESD după un timp de măcinare efectiv al amestecului $CoCrFeNiMo_{0,85}$ de 450 de minute*

Analiza ESD confirmă compoziţia iniţială, fără urme de oxigen sau alte tipuri de contaminări. Pulberea metalică este omogenizată în toată masa, iar particulele metalice au dimensiunea redusă. Agentul de control adăugat iniţial a fost consumat pe parcursul procesului, nefiind prezent în compoziţia finală [39, 40].

În concluzie aliajul cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$ a fost obţinut prin procesul de aliere mecanică şi poate fi procesat ulterior.

Experimentele iniţiale, au constat în caracterizarea pulberilor constituente ale aliajului cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$, iar rezultatele sunt prezentate în tabelul următor

Tabelul 3.3. Caracterizarea pulberilor metalice constituente HEA

Material Metalic	**Dimensiunea de particule medie (µm)**	**Densitate stare vărsata (g/cm3)**	**Densitate stare tasată (g/cm3)**	**Densitate de împachetare (%)**	**Viteza de curgere (g/s)**	**Unghi taluz**
Nichel	37	4,54	5,1	89,0	12,19	17,74
Molibden	44	4,16	4,63	89,8	9,61	21,8
Cobalt	74	2,08	2,6	80,0	0,57	34,21
Fier	96,5	3,12	4,05	77,0	0,85	9,64
Crom	31,5	2,45	3,2	76,6	1,2	31,79

Rezultatele obţinute în urma caracterizării pulberii obţinute prin aliere mecanică sunt prezentate în tabelul următor:

Tabel. 3.4. Caracterizarea pulberii de $CoCrFeNiMo_{0,85}$ aliaj cu entropie ridicată, obţinută prin procesul de aliere mecanică

Tipul pulberii	CoCrFeNiMo HEA
Echipament utilizat	Pâlnie de tip Carney
Viteza de curgere	4.33 g/s
Denistate în stare liber vărsată (ρ_{lv})	3,57 g/cm^3
Densitate în stare tasată (ρ_t)	4.41 g/cm^3
Densitatea de împachetare	81 %
Unghi taluz	19.79°

Folosind pâlnia Carney a fost determinată viteza de curgere, aceasta având valoarea de 4.43 g/s, acest lucru indicând faptul ca această pulbere poate fi folosită pentru acoperiri şi prin alte proceduri cum ar fi **H**igh **V**elocity **O**xygen **F**uel.

În figura 3.11, este prezentată grafic diferenţa vitezei de curgere a pulberilor înainte şi după alierea mecanică.

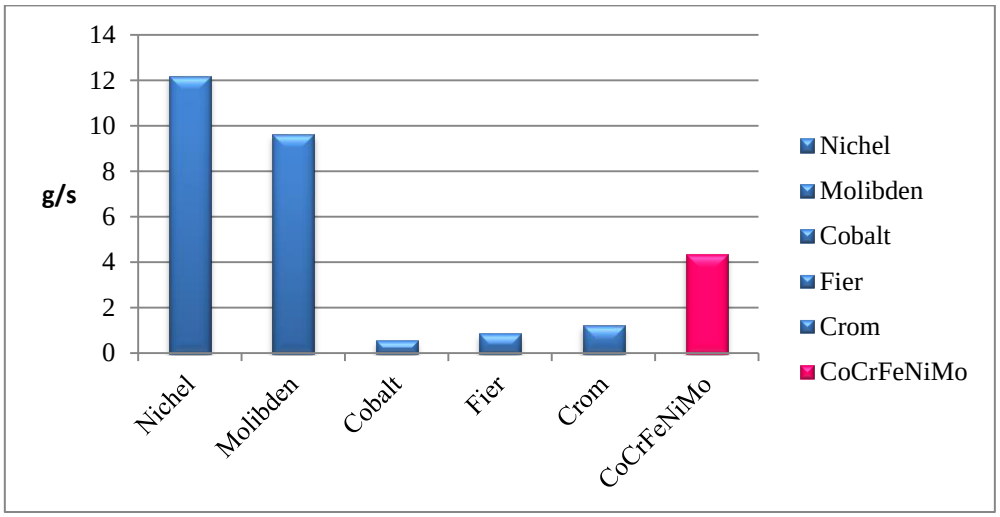


Fig7.4. *Viteza de curgere a pulberilor înainte şi după aliere*

Densitatea în stare liber vărsată obţinută experimental, are valoarea de 3,57 g/cm^3, iar densitatea în stare tasată are valoarea de 4.41 g/cm^3.

Densitatea de împachetare, reprezintă raportul dintre densitatea în stare liber vărsată şi densitatea în stare tasată obţinute şi are valoarea de 81%, o valoare foarte bună pentru această pulbere. Densitatea de împachetare, indică abilitatea pulberii de a fi ulterior procesată prin compactizare şi sinterizare.

3.2. Procesul de compactizare şi sinterizarea aliajului cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$

Pentru probele M_P1-M_P4 am adăugat ca şi liant acidul stearic, în proporţie de 2%, iar pentru proba M_P5 nu am folosit liant, materialul fiind în starea iniţială, obţinută în urma alierii mecanice.

Omogenizarea pulberilor metalice cu liantul ales, a fost efectuată în moara planetară cu bile. Am utilizat bile şi incintă din oţel inoxidabil, parametrii procesului de omogenizare fiind 220 RPM, cu un raport de 5:1 BPR, cu timpul de omogenizare efectiv de 15 min.

Curbele de compresibilitate pentru aliajul cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$, sunt prezentate în figura 3.12. În urma graficului obţinut, se poate observa comportamentul materialului în timpul presării, variaţiile privind deplasarea pistonului fiind relativ mic, neinfluențând astfel rezultatele finale.

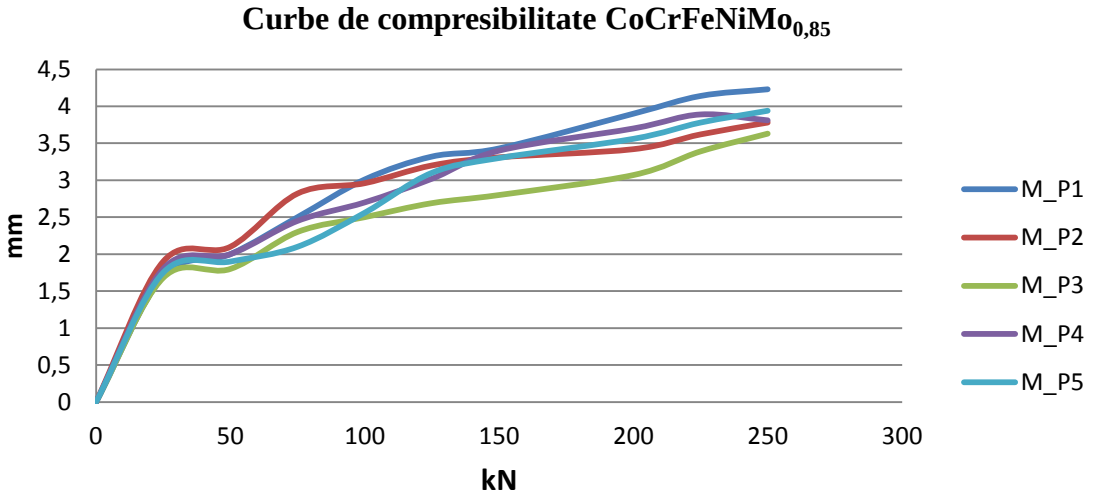


Fig.3.12. *Curbele de compresiune rezultate pentru cele 5 încercări*

Sinterizarea a fost realizată sub atmosferă de argon, pentru evitarea oxidării din timpul procesului. Rata de creştere a temperaturii din timpul procesului de sinterizare a fost de 10 °C/min.

Tabelul 3.5. Parametrii tratamentului termic de sinterizare

	Temperatura de sinterizare (°C)	Menţinere (min)	Răcire
Dewaxing	550	60	-
M_P1	800	60	în aer
M_P2	950	60	în aer
M_P3	1100	60	în aer
M_P4	1100	60	în cuptor
M_P5	1100	60	în cuptor

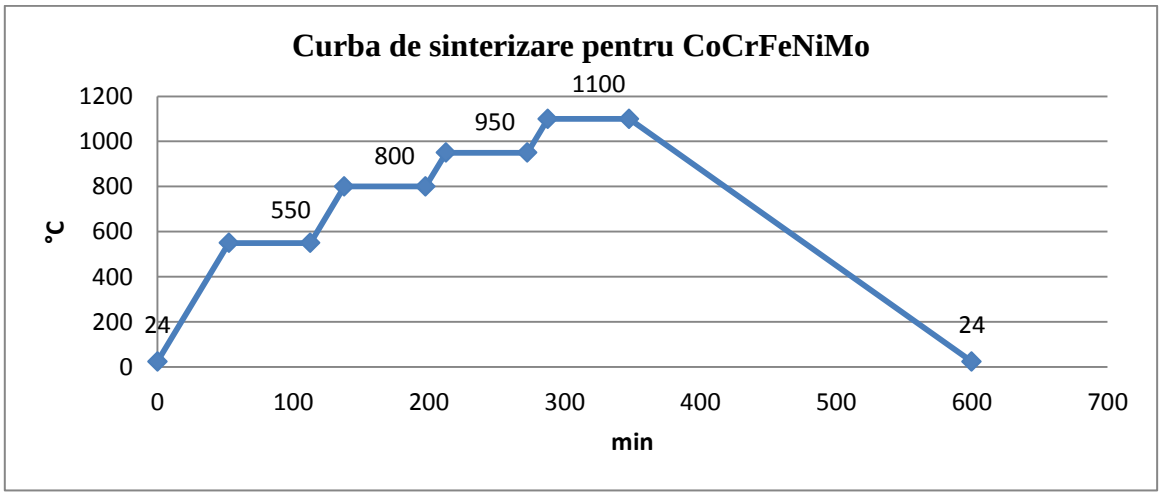


Fig. 3.13. *Curba de sinterizare pentru aliajul cu entropie ridicată* $CoCrFeNiMo_{0,85}$

În urma sinterizării, probele au fost caracterizate, iar date sunt prezentate în tabelul următor.

Tabelul 3.6. Date privind caracterizarea probelor obţinute în urma procesului de sinterizare

Denumire Probe	H(mm)	Dia.(mm)	Masa (g)	Volum (cm^3)	ρ (g/cm^3)	Porozitate %
M_P1	5,02	25,3	15	2,523682	5,9436964	32,91539047
M_P2	5,25	25,7	15,44	2,723425	5,66933166	36,01205797
M_P3	4,95	25,82	14,41	2,591836	5,55976486	37,24870356
M_P4	4,95	25,84	14,65	2,595853	5,64361691	36,30229226
M_P5	5,04	26,2	14,46	2,717209	5,32163756	39,93637069

În urma tratamentului termic de sinterizare, probele prezintă un strat de oxid la suprafață. Probele au fost apoi pregătite metalografic, prin metode metalurgice clasice.

Graficul comparativ al densităţilor obţinute în urma presării probelor, dar şi după procesul de sinterizare este prezentat în figura 3.14, iar în figura 3.15 este prezentată diferenţa de porozitate.

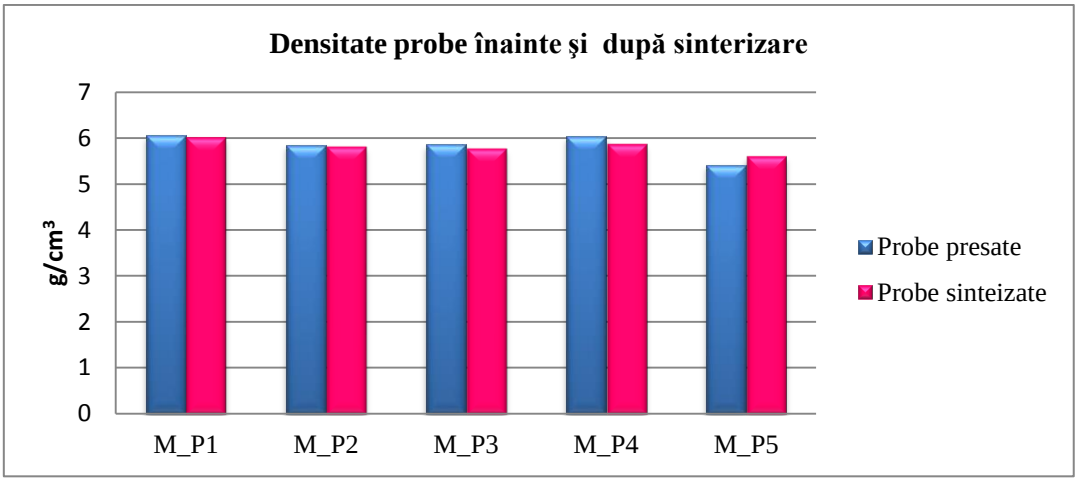


Fig. 3.14. *Densitatea probelor obţinute înainte şi după sinterizare*

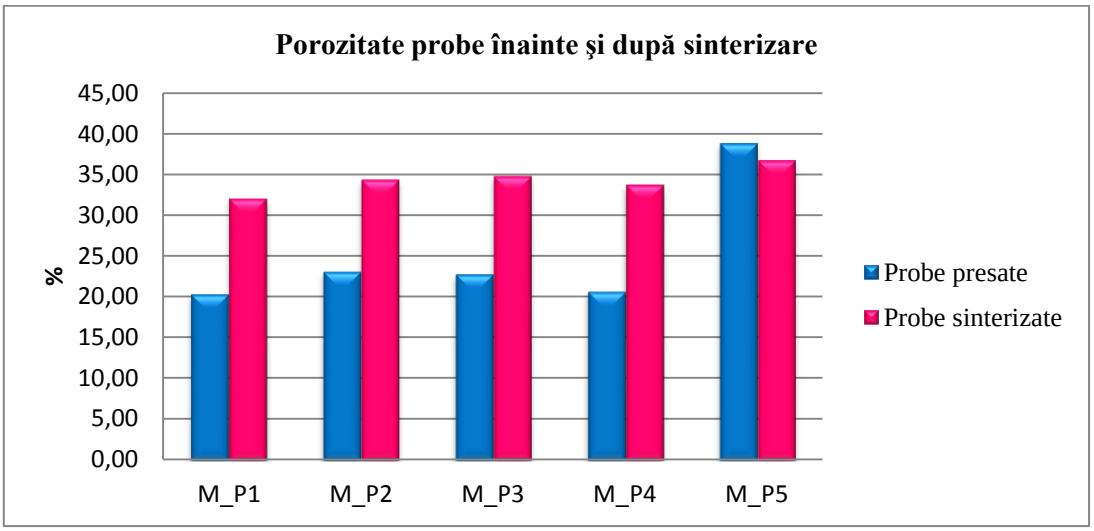


Fig.3.15. *Porozitatea probelor obţinute înainte şi după sinterizare*

În figura 3.16 sunt prezentate rezultatele analizelor pentru proba M_P4. Această probă a fost sinterizată folosind aceeaşi parametrii precum în cazul probei M_P3, dar răcirea a fost făcută în cuptor în atmosferă de argon. În structura probei se poate observa o compactizare mai bună comparativ cu proba anterioară, unde nu sunt prezente goluri sau pori. Proba aceasta a fost ulterior debitată şi nu au existat probleme de integritate.

Rezultatele analizelor EDS pentru suprafaţă şi pentru zona gri deschis confirmă compoziţia, fără prezenţa impurităţilor sau oxizilor ce ar fi putut apărea în timpul procesului de sinterizare în cuptor.

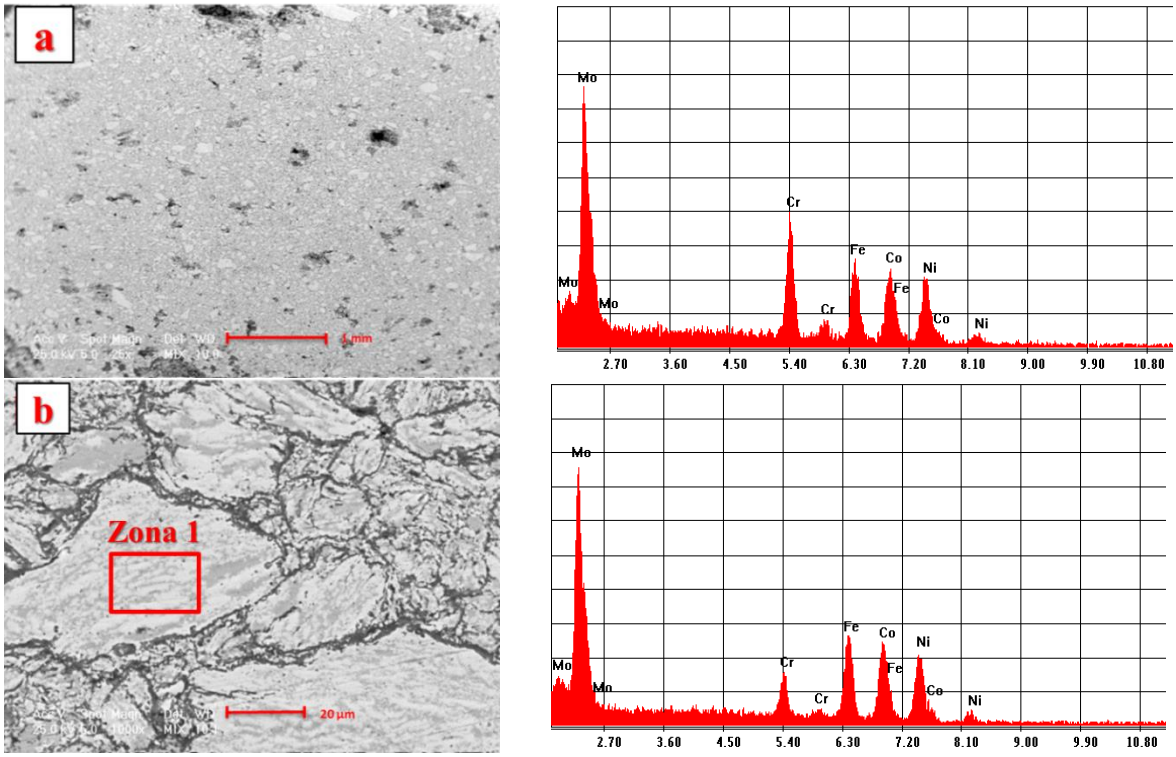


Fig.3.16. *Analiza microstructurală SEM şi analiza EDS M_P4 după sinterizare a)suprafaţă b) zona 1*

3.3.1.Depunerea de straturi subţiri de $CoCrFeNiMo_{0,85}$ aliaj cu entropie ridicată prin metoda ESD

Pentru obţinerea electrozilor cu dimensiunile specifice utilizării acestora pentru depunerea ESD, materialul bulk a fost procesat mecanic, prin metode de obţinere metalurgice clasice.

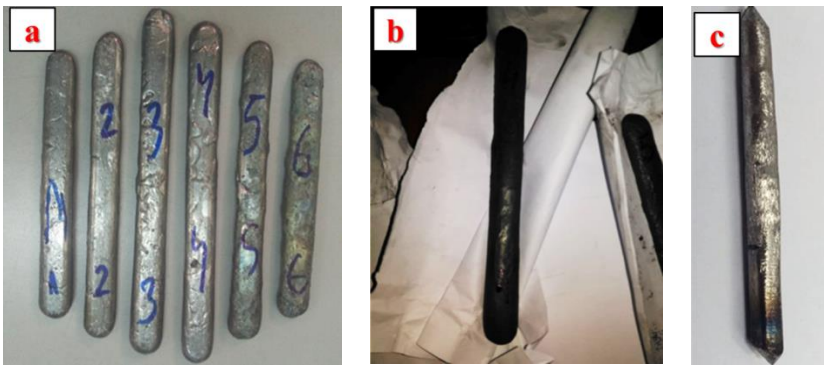


Fig. 3.17*.a). Probele după topire b). Probele după tratamentul termic de detensionare c). Electrodul obţinut*

Obţinerea stratului a fost realizată, utilizând parametrii de depunere prezentaţi în tabelul următor:

Tabel.3.7. Parametrii folosiţi pentru depunerea electrică prin scânteiere cu electrod obţinut prin metoda fazei lichide

Material de depus	Substrat	Capacitanţă	Tensiunea	Frecvenţa	Atmosferă
HEA CoCrFeNiMo	Oţel - carbon	40μF	100 V	4	Argon (3 l/min)

Depunerea se realizează în atmosferă de Argon, pentru a nu se forma oxizi la suprafaţă, iar mişcarea trebuie să fie continuă, pentru a obţine un strat uniform.

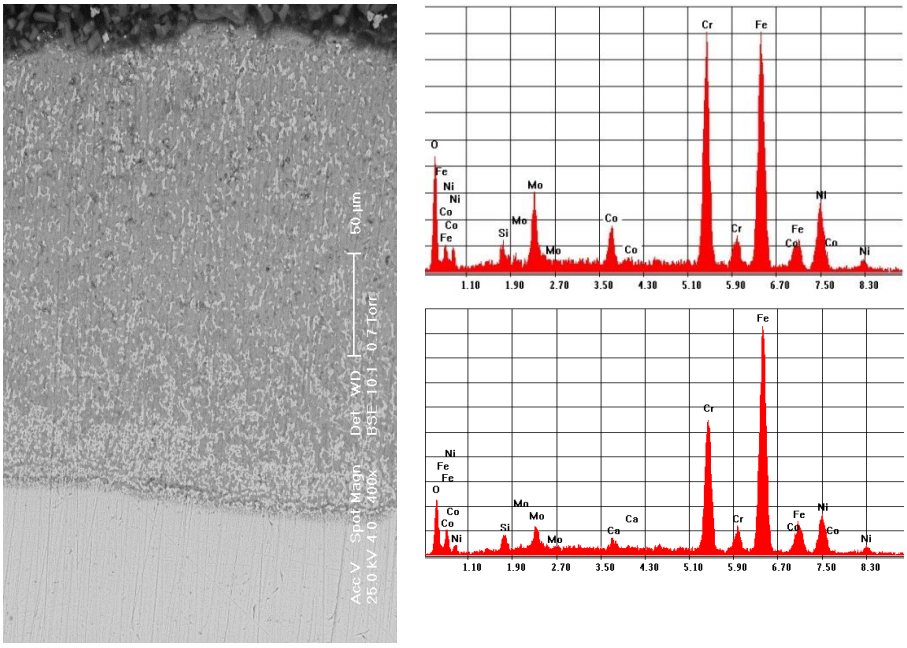


Fig. 3.18. *Rezultatele analizelor pentru secţiunea transversală a stratului obţinut.*

Pentru obţinerea unei analize microstructurale a stratului depus, proba a fost debitată transversal şi analizată din punct de vedere compoziţional şi structural. Rezultatele analizelor microscopice sunt prezentate în figura 3.18. Se poate observa stratul depus uniform şi omogen pe toata suprafaţa substratului şi o bună aderenţă a stratului depus la substrat.

Rezultatele analizei EDS confirmă compoziţia aliajului hiperentropic folosit, dar şi faptul că în timpul depunerii nu au apărut oxizi sau alte tipuri de contaminări nedorite aşa cum se poate observa în figura 3.18.

În figura 3.18, rezultatele analizelor au confirmat compoziţia stratului obţinut, ce are o adeziune bună la substrat, este compact şi nu prezintă pori sau defecte [41,42].

3.3.2. Depunerea ESD a aliajului cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$ cu electrozi obţinuţi prin metoda fazei solide.

Acoperirea pentru acest experiment, a fost realizată pe un substrat din oţel inoxidabil, pregătit prin sablare cu nisip, pentru a creşte rugozitatea şi eliminarea impurităţilor şi curăţarea acestuia cu alcool cu puritate înaltă. În urma selecţiei materialului final, proba a fost

debitată şi prelucrată mecanic, în vederea obţinerii unui electrod, folosit ulterior pentru depunerea electrică prin scânteiere. Electrodul obţinut este prezentat în figura următoare.

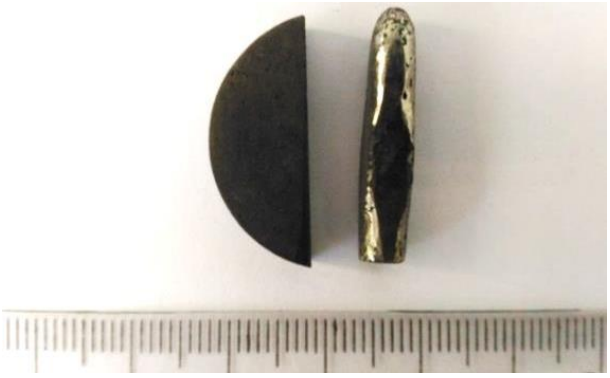


Fig. 3.19. *Electrod din HEA $CoCrFeNiMo_{0,85}$ obţinut pentru depunerea electrică prin scânteiere*

Apariţia fenomenelor de forfecare, frecare, dar şi a temperaturii ridicate din timpul procesului de depunere electrică prin scânteiere, electrodul confecţionat prin prelucrare mecanică, are nevoie de rezistenţă ridicată. Zona de selecţie pentru electrod, este reprezentată de zona de mijloc a probei, obţinând astfel maximul de lungime posibil.

Optimizarea procesului de depunere, constă în definitivarea formei finale, pentru o depunere eficientă şi o rezistenţă mecanică ridicată a electrodului.

Tabel.3.8. Parametrii depunerii electrice prin scânteiere cu electrod obţinut prin metoda fazei solide pe un substrat de oţel inoxidabil

Material de depus	**Substrat**	**Capacitanţă**	**Tensiunea**	**Frecvenţa**	**Atmosferă**
HEA $CoCrFeNiMo_{0,85}$	Oţel inoxidabil 316 L	20µF	100 V	200Hz	Argon (3 l/min)

Acoperirea a fost realizată prin depuneri succesive de straturi subţiri, cu scopul obţinerii unui strat uniform, cu aplicatorului electric miniatural [39].

Depunerea s-a realizat sub atmosferă de argon, pe tot parcursul procesului, astfel reducând nivelul oxidării din timpul procesului.

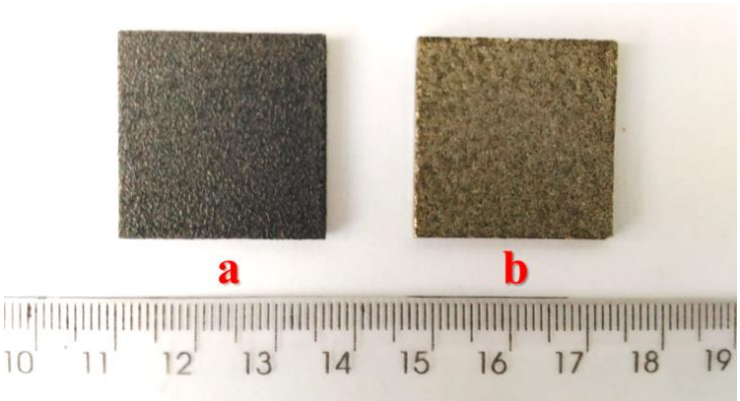


Fig.3.20. *Depunere de straturi subţiri a) cu electrod din aliaj obţinut prin aliere mecanică b) cu electrod obţinut prin topire cu arc în vacuum*

În figura 3.20, sunt prezentate rezultatele analizelor SEM de suprafaţă, realizate cu două tipuri de senzori, dar şi imagini topografice la diferite mărimi.

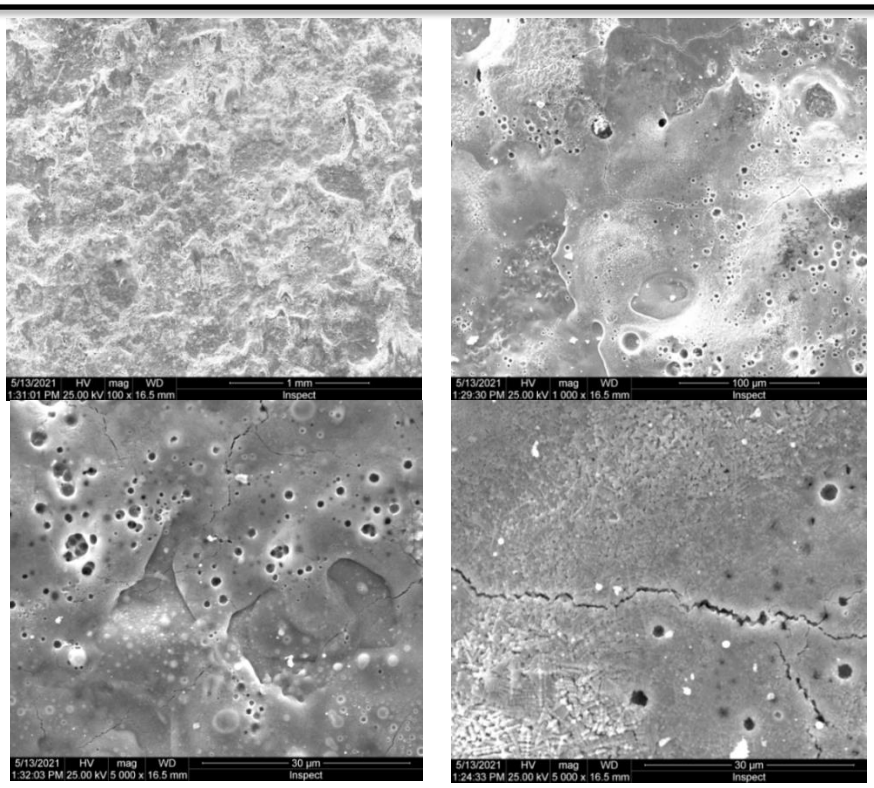


Fig. 3.21. *Rezultatele analizelor SEM şi topografia suprafeţei stratului depus ESD*

Pe suprafaţa analizată a fost observat un platou omogen, cu zone în care există topiri incomplete zonale, ce pot fi cauzate de temperatura din timpul procesului de depunere sau a răcirii rapide. În figura 3.21., poate fi observat un strat uniform, topografia suprafeţei prezentând un anumit grad de rugozitate.

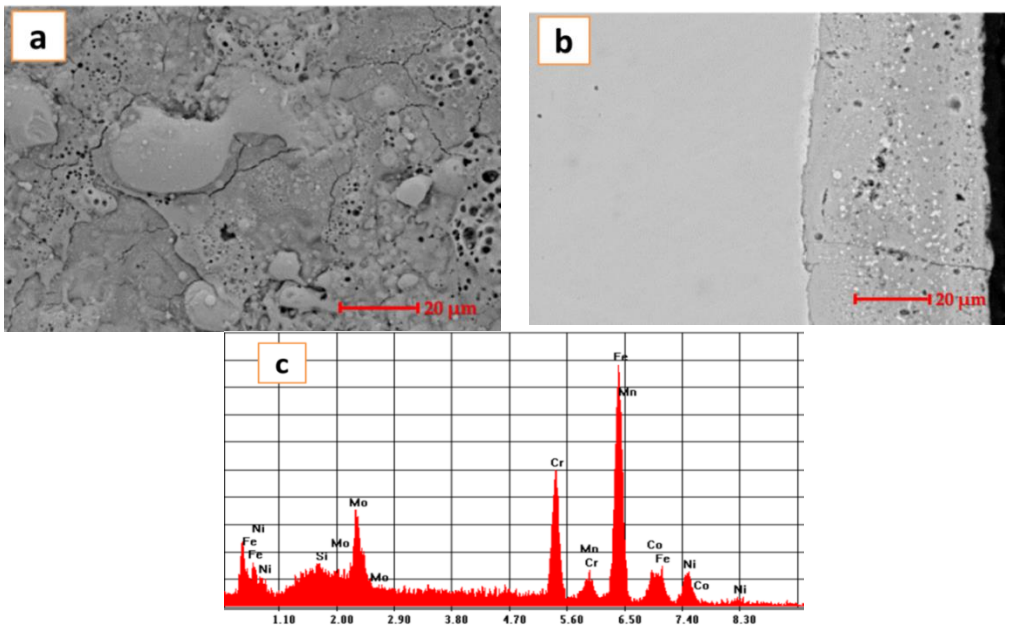


Fig.3.22. *Rezultatele analizelor a secţiunii transversale a probei de oţel inoxidabil acoperită cu* $CoCrFeNiMo_{0.85}$ *HEA pentru (a) imagine SEM a suprafeţei depuse (b) imagine SEM a secţiunii trasversale (c) rezultatele analizei EDS*

Rezultatele analizelor microstructurale SEM şi EDS pentru sunt prezentate în figura 3.22. În urma rezultatelor obţinute prin microscopie optică, grosimea de strat este confirmată, iar analiza EDS confirmă lipsa contaminării ce ar fi putut fi prezentă în timpul procesului de depunere[40].

Rezultatele analizelor obţinute în secţiunea transversală a probei depuse confirmă porozitatea de suprafaţă, dar prezintă un strat compact, omogen şi cu o adeziune bună în structură. Din analiza EDS a putut fi observată o interferenţă a stratului cu substratul.

Deşi stratul din $CoCrFeNiMo_{0.85}$ HEA a fost obţinut prin aliere mecanică, presare clasică şi sinterizare în cuptor, urmată de prelucrarea mecanică a electrodului, nu sunt prezenţi pori în zona interfeţei dintre strat şi substrat.

3.4. Testări mecanice şi chimice realizate pe stratul de $CoCrFeNiMo_{0,85}$ aliaj cu entropie ridicată obţinut prin tehnica ESD

3.4.1. Rezultatele măsurătorilor rugozităţii a straturilor depuse

În urma depunerii ESD am realizat o analiză a rugozităţii suprafeţei acoperite pentru a determina calitatea stratului depus prin compararea diferenţelor de nivel din diferite zone ale probei.

Media rugozităţii pentru zonele analizate este cuprinsă între 4,62 µm şi 6,05 µm. Deşi depunerea electrică prin scânteiere este un proces realizat manual, diferenţele apărute în topografia de suprafaţă nu sunt notabile. O altă influenţă majoră este dată de forma electrodului, de tipul aplicatorului, dar şi de modul de utilizare al echipamentului.
Din punct de vedere calitativ, am obţinut un strat omogen, uniform, şi fără defecte majore de suprafaţă.

3.4.2. Rezultatele măsurătorilor durităţii Vickers a probelor obţinute

Testarea durităţii Vickers a substratului din oţel inoxidabil 316 L, probei presate şi sinterizate în cuptor de $CoCrFeNiMo_{0,85}$ şi a stratului depus din acelaşi aliaj prin tehnica de depunere ESD a fost folosit echipamentul Shimadzu Vickers hardness device (Shimadzu, Columbia, USA) cu sarcina de testare de 0,98 N. Pentru fiecare probă testată au fost făcute 10 măsurători în puncte diferite, iar valoarea medie obţinută a fost calculată.

În urma calculării mediei măsurătorilor durităţii, am putut observa o valoare mai mare obţinută pentru aliajul cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$ sub formă sinterizată, comparativ cu substratul din oţel inoxidabil, deşi rezultatele caracterizării probei sinterizate prezintă o uşoară porozitate în structură.

Valoarea medie a durităţii măsurate a stratului depus este de 185,5 HV. Această valoare ar fi putut fi influenţată atât de grosimea stratului depus, cât şi de rugozitatea suprafeţei. De asemenea indică o mai mică posibilitate de formare a microfisurilor de suprafaţă, specifice depunerii electrice prin scânteiere.

3.4.3. Testarea adeziunii straturilor depuse prin metoda smulgerii (Pull-off Testing)

Pentru realizarea testului de adeziune prin smulgere, am folosit ca şi adeziv, răşină epoxidică de tip comercial, bicomponentă, cu rezistenţa adezivă de aproximativ 21 MPa.

Rezultatele obţinute în urma testării adeziunii sunt corelate cu graficele de încarcare generate de echipamentul utilizat şi sunt prezentate în figura 3.23.

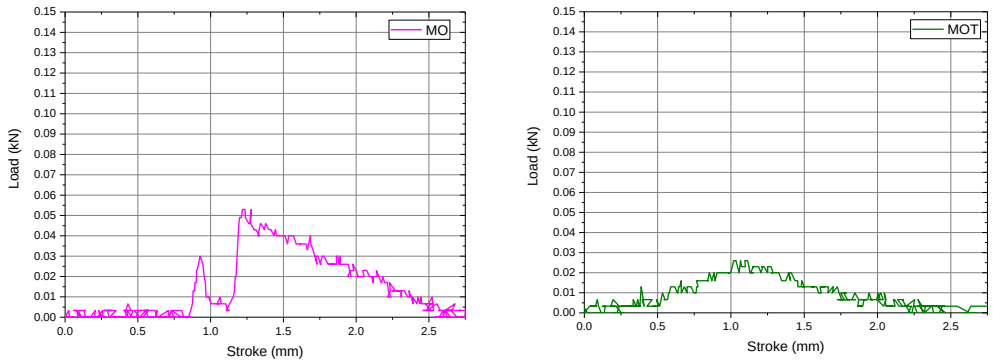


Fig. 3.23. *Grafice de încărcare din timpul testării adeziunii*

Din graficele de încercare prezentate în figura 3.23 poate fi observat momentul cedării rășinii epoxidice, acesta fiind şi momentul în care este aplicată cea mai mare forţă de tragere din timpul încercării. Conform rezultatelor obţinute, nu există ruperi coezive sau adezive în timpul procesului pentru ambele tipuri de probe, indicând o adeziune mai bună a stratului la substrat comparativ cu adeziunea răşinii la substrat. Forţa maximă la care a cedat adezivul a fost de 0,67 MPa pentru electrodul obţinut din materialul topit şi 0,33 MPa pentru electrodul obţinut prin aliere mecanică şi compactizare.

3.4.4.Testarea rezistenţei la coroziune pentru acoperirea de $CoCrFeNiMo_{0.85}$ obţinută prin tehnica ESD

Rezistența la coroziune acoperirii de $CoCrFeNiMo_{0.85}$ obținută prin tehnica de depunere electrică prin scânteiere a fost determinată prin tehnica polarizării liniare cu echipamentul Potenţiostat/Galvanostat. Testele au fost realizate într-o celulă electrochimică, echipată cu un electrod saturat de calomel (SCE) fiind electrod de referinţă, electrodul de înregistrare fiind un electrod din platină, iar proba testată au reprezentat electrodul de lucru. Parametrii de lucru au constat în mediul de soluţie salină cu o concentraţie de 3,5% NaCl la temperatura de 25 ± 0,5 ° C pe o durată de 6 ore [39].

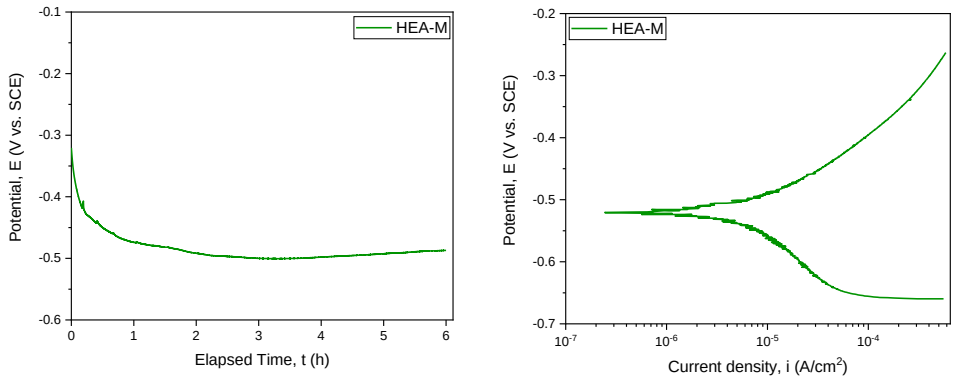


Fig.10.8. *Evoluția potențialului în circuit deschis (a) și graficele Tafel (b) pentru acoperirea CoCrFeNiMo0.85 aliaj cu entropie ridicată obținută prin tehnica de depunere ESD*

Parametrii testării electrochimice sunt prezentaţi în tabelul 3.9 şi au fost determinaţi pentru caracterizarea rezistenţei la coroziune a probei acoperite conform cu ASTM G5-

94(2011) [43], unde E_{oc} reprezintă potenţialul de circuit deschis, E_{corr} este potenţialul de coroziune şi densitatea curentului de coroziune este I_{corr} [39].

Testarea rezistenţei la polarizare a fost realizată conform ecuaţiei Stern-Geary [44], iar ecuaţia 10 este prezentată

$$R_p = \frac{1}{2.3}\frac{\beta_a|\beta_c|}{\beta_a + |\beta_c|}\frac{1}{I_{corr}} \tag{10}$$

unde, β_a—panta curbei anodice
β_c—panta curbei catodice
i_{corr}—densitatea curentului de coroziune ($\mu A/cm^2$)

Iar rata de coroziune a fost calculată conform cu ASTM G102-89 (2004) prin ecuaţia următoare

$$CR = K_i \frac{i_{corr}}{\rho} EW \tag{11}$$

unde, CR – rata de coroziune (mm/an)

K_i—3.27×10^{-3}
ρ – densitatea materialului (g/cm^3)
EW – greutatea echivalentă (g)

Tabel 3.9. Parametrii testării electrochimice pentru acoperirea de $CoCrFeNiMo_{0.85}$ HEA în soluție salină la temperatura camerei

Proba	**E_{oc} (mV)**	**E_{cor} (mV)**	**i_{corr} ($\mu A/cm^2$)**	**β_c (mV)**	**β_a (mV)**	**Rp ($k\Omega x cm^2$)**	**CR (mm/year)**
HEA $CoCrFeNiMo_{0.85}$	-487	-520	0.0011	222.53	140.09	33.980	0.00016

Din rezultatele testării la coroziune în soluţie salină a probei acoperită cu strat HEA prin tehnica ESD a rezultat o rată de coroziune de 0.00016 mm/an indicând astfel că materialul este potrivit mediilor agresive precum cel geotermal. Rezultatele analizelor microstructurale SEM şi EDS pentru proba înainte de testare şi după testarea la coroziune sunt prezentate în figura 3.25.

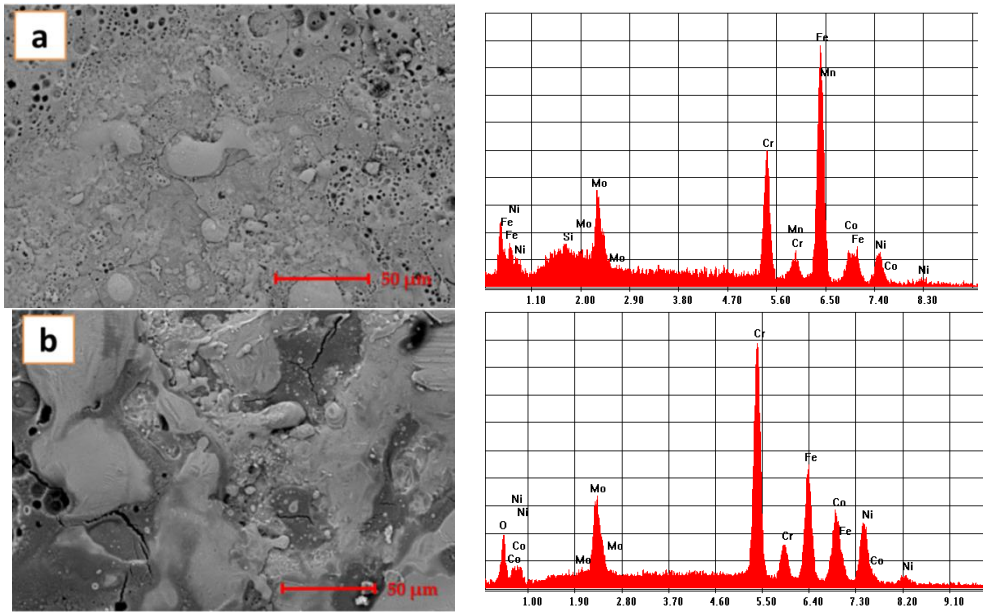


Fig.3.25. *Acoperirea de $CoCrFeNiMo_{0.85}$ HEA a) înainte şi b) după expunerea la mediu coroziv*

Rezultatele prezintă o serie de pori şi stropi cauzate de tehnica de depunere ESD folosită pentru aplicarea de straturi, dar porii sunt prezenţi doar în stratul superficial, structura nefiind afectată. Din cauza posibilităţii formării de structuri CVC pentru acest aliaj confom calculelor VEC, porii sunt prezenţi, chiar dacă prin aplicarea de straturi succesive de material s-a obţinut un strat omogen. Se poate observa de asemenea un strat de pasivare, ce a putut fi creat din segregarea cromului conform cu rezultatele analizei EDS.

Prin compararea rezultatelor, cu testările anterioare [45], deşi E_{oc} are valoarea electronegativiţăţii mai mare decât cea a aliajului obţinut prin procesare în stare lichidă, valoarea rata de coroziune pentru acoperirea de $CoCrFeNiMo_{0.85}$ HEA testată a fost mai mică, datorită faptului că un film protector a fost format pe suprafaţa probei analizate, acoperirea nefiind afectată la fel de mult de mediul coroziv.

Valoarea mare a electronegativităţii pentru potențialul în circuit deschis a putut fi cauzată de porii existenţi pe suprafaţa acoperirii, datorită faptului că pasivarea s-a produs într-o perioadă de timp îndelungată.

În concluzie, conform valorilor calculelor pentru cazul testării la coroziune a acoperirii de $CoCrFeNiMo_{0.85}$ aliaj cu entropie ridicată obţinută prin tehnica de depunere ESD a rezultat într-o rată mică de coroziune de 0.00016 mm/an ceea ce indică faptul că acest aliaj ar putea fi folosit ca şi acoperire protectoare împotriva coroziunii în medii agresive.

3.5. Eficienţa economică a depunerii de straturi prin metoda ESD în cazul centralelor geotermale

Într-un articol publicat de Almar Gunnarsson et.al. [46], este analizat efectul pe care aburul geotermal îl are asupra turbinelor, ce generează curent electric, din staţiile geotermale.

Costurile de întreţinere sunt direct influenţate de factori precum coroziunea, eroziunea, abraziunea şi depuneri, datorită impurităţilor din componenţa aburului geotermal folosit [47], rezultând că pentru o perioadă de 15-20 de ani, pot ajunge până la 20 mil USD [48], pentru centrala geotermală *Hellisheiði,* Islanda, unde sunt instalate 7 turbine de acest fel [46].

În cazul de faţă, am propus ca acoperirea bordului de atac al palelor de turbină geotermală, să fie realizată pe o suprafaţa cu lăţime de 20 mm, pe toată lungimea. Lungimea am stabilit-o ca fiind media aritmetică a dimensiunilor existente pentru 50 HZ, prezentată în ecuaţia 12.

$$L_m = \frac{L_1 + L_2 + L_3 + L_4 + L_5 + L_6}{6} \cong 581\ mm \tag{12}$$

$$S = 581\ mm * 20\ mm = 11620\ mm^2 = 116{,}2\ cm^2$$

De unde rezultă că pentru acoperirea unei pale de turbină geotermală cu lungime medie de 581 mm avem costul de 54,9 €.

În concluzie, ţinând cont de preţul de achiziţie, menţionat anterior, al unei pale de turbină noi, şi anume 1.164,00 €, rezută că prin acoperirea bordului de atac, pentru evitarea apariţia defectelor datorate mediului agresiv sau rectificările respectiv reparaţiile locale, ar putea diminua costurile de mentenanţă.

CONCLUZII GENERALE

Studiile pentru această teză au fost concentrate pe obţinerea unui aliaj cu proprietăţi superioare pentru medii intens corozive şi costuri relativ mici de fabricaţie, ce poate fi folosit ca acoperire pentru echipamentele şi instalaţiile aflate deja în uz.

Conform literaturii şi rapoartelor prezentate în decursul anilor, industria geotermală este într-o continuă dezvoltare, datorită resurselor bogate cantitativ, cu o răspândire importată pe glob, furnizând servicii cu costuri reduse utilizatorilor finali. Deşi sunt asociate beneficii majore acestui tip de energie, procesele de extracţie şi de prelucrare a resursei geotermale, ce se produc într-un mediu agresiv, conduc la costuri ridicate de întreţinere şi reparaţii frecvente.

Aburul geotermal este în principal compus din H_2S şi CO_2, iar în combinaţie cu particule abrazive, presiune şi temperaturi ridicate produc o uzură accelerată a componentelor ce au contact direct cu mediul. Deoarece costurile de mentenanţă şi timpul necesar pentru transportul şi reparaţiile realizate, afectează eficienţa de lucru, au condus în timp, la cercetări îndelungate, pentru a obţine un material potrivit acestui mediu, cu proprietăţi superioare, această soluţie contribuind şi din punct de vedere economic.

Pentru aceasta lucrare am propus obţinerea aliajului cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$ prin metoda procesării în stare solidă, ulterior compactizat şi prelucrat în electrozi pentru obţinerea de acoperiri destinate utilizării în mediul geotermal. Aliaje cu entropie ridicată sunt intens studiate şi reprezintă un punct de interes major în metalurgia actuală datorită proprietăţilor superioare comparativ cu aliajele clasice şi a efectelor lor specifice.

În urma calculului concentraţiei electronilor de valenţă, am decis selectarea aliajelor CoCrFeNiMo cu valoarea calculată de 7,8 şi $CoCrFeNiMo_{0,85}$ cu valoarea calculată de 7,86, deoarece acestea au valori foarte apropiate, iar în ambele cazuri, vom avea un amestec de faze CFC şi CVC conform literaturii. Avantajul prezenţei acestor faze într-un aliaj, constă în creşterea ductilităţii acestuia, dar şi a rezistenţei.

Reprezentările grafice ale calculelor termodinamice, arată valori apropiate obţinute, ce sunt cuprinse în intervalele din literatură, pentru aliajele $CoCrFeNiMo_{0,85}$ şi CoCrFeNiMo, acestea fiind selectate pentru a realiza experimentările propuse.

Pentru elaborarea aliajului cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_x$, studiile şi experimentările iniţiale au fost realizate pe aliajul obţinut în fază lichidă. Rezultatele analizelor pe probele testate in situ pentru o perioadă de 30 de zile au prezentat o rată de coroziune de aproximativ 0,00034 mm/an, structura probelor nefiind afectată, efectele aburului fiind prezente doar la suprafaţa probelor. Rezultatele favorabile obţinute au condus la testarea materialului în stare turnată în soluţie cu 3,5 % NaCl la temperatura camerei, unde a fost calculată o rată de coroziune de 0,0072 mm/ am, fiind o valoare mai mică prin comparaţie cu rezultatele cu rezultatele pentru oţelul inoxidabil testat în aceleaşi condiţii. În urma rezultatelor obţinute prin aceste prime experimente, am obţinut electrozi prin prelucrarea mecanică a probelor şi acoperit substraturi de oţel inoxidabil în vederea testării.

În urma obţinerii stratului de aliaj cu entropie ridicată CoCrFeNiMo, prin metoda prezentată, acesta a fost analizat din punct de vedere microstructural. Din analiza microstructurii a stratului depus, a putut fi observată o depunere omogenă, cu un anumit grad de rugozitate, ce nu afectează eficienţa sau utilitatea stratului depus. Rezultatele analizelor microscopice pentru secţiunea transversală prezintă o bună aderenţă a stratului depus la substrat.

Rezultatele analizei EDS confirmă compoziţia aliajului hiperentropic folosit, dar şi faptul că în timpul depunerii nu au apărut oxizi sau alte tipuri de contaminări nedorite.

Din analizele microstructurale şi rezultatele analizei EDS, am observat obţinerea unei depuneri omogene.

Considerând a acest material ar fi potrivit pentru utilizarea în mediul geotermal, am decis ca pentru reducerea costurilor, producerea aliajului cu entropie ridicată prin procesare în stare solidă.

Pornind de la materialele metalice sub formă de pulbere cu o puritate foarte ridicată de Co, Cr, Fe, Ni şi Mo, am aliat mecanic în mediu umed şi atmosferă de Argon, obţinând astfel după 30 h timp de aliere, aliajul cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$. Rezultatele microstructurale SEM şi EDS prezintă un grad de aliere ridicat şi o omogenizare bună în toată masa. Nu au fost prezente contaminări ale materialului, iar conţinutul de oxigen este minim.

Din caracterizarea pulberii, au rezultat unghiul taluz cu valoarea. 19.79° viteza de curgere 4,33g/s şi raportul de împachetare 81 %, indicând astfel posibilitatea compactizării ulterioare şi prelucrării mecanice sub formă de electrozi.

Aliajul cu entropie ridicată a fost presat cu forţa de 25 tf şi sinterizat în cuptor, probele finale având porozitatea cuprinsă între 20,41% şi densitatea 6,057 g/cm3 până la porozitate 38,85% şi densitatea 5,41 g/cm3, valori obţinute în funcţie de parametrii folosiţi în timpul experimentărilor.

Rezultatele analizelor realizate pe proba sinterizată prezintă o compactizare bună, fiind create punţi între particule. Din rezultatele calculelor densităţilor teoretice obţinute înainte sinterizare şi după sinterizarea în cuptor, rezultatele au arătat că valoarea minimă a porozităţii a fost obţinută pentru proba M_P1 cu porozitate de 32,07%, urmată de proba M_P4 cu porozitate 33,74%. Cea mai mare valoare a porozităţii a fost obţinută pentru proba M_P5 şi anume 36,7%. Această valoare poate fi influenţată de lipsa liantului din timpul presării, ţinând cont că au fost folosiţi aceeaşi parametrii de sinterizare, dar şi aceeaşi catitate de material, în cazul ambelor probe M_P4 şi M_P5.

Deşi proba M_P1 a avut valoarea cea mai mică a porozităţii şi cea mai apropiată de densitatea teoretică a aliajului $CoCrFeNiMo_{0,85}$, parametrii tratamentului de sinterizare nu au fost îndeajuns pentru obţinerea unei probe consolidate suficient, ce poate fi procesată ulterior.

Decizia finală, a fost de a continua experimentările cu proba M_P4, aceasta fiind consolidată suficient pentru o bună manipulare şi prelucrare mecanică în electrozi, pentru tehnica depunerii electrice prin scânteiere. În urma debitării acestei probe, nu au existat ruperi sau crăpături, fiind potrivită procesului de prelucrare mecanică ulterioară sub formă de electrozi pentru depunere.

Pentru depunerea electrică prin scânteiere, am obţinut electrozi prin prelucrare mecanică, având dimensiunile şi forma în concordanţă cu aplicatorul utilizat şi cu metoda de depunere. Substratul din oţel inoxidabil 316 L a fost pregătit anterior depunerii prin sablare cu nisip şi curăţare cu alcool de puritate ridicată. Depunerea a fost realizată prin aplicarea de straturi succesive, în atmosferă de Argon, scopul fiind reprezentat de obţinerea de acoperiri cu o rezistenţă crescută în medii intens corozive.

Rezultatele microstructurale pe suprafaţă, dar şi în secţiune, prezintă un strat uniform, fără defecte majore şi cu o omogenitate bună, cu mici porozităţi de suprafaţă. Zona de interfaţă dintre strat şi substrat nu a prezentat fisuri, crăpături sau pori.

Rezultatele analizelor mappingu-lui şi EDS confirmă compoziţia aliajului şi procentual, cantităţile materialelor elementare. Am observat o depunere omogenă în care particulele sunt distribuite relativ uniform, în care nu a fost evidenţiată o separare pe componente sau pe compuşi pe toată suprafaţa analizată. Deşi depunerea stratului s-a realizat în atmosferă de Argon, oxigenul este prezent în compoziţie, dar cantitatea acestuia nu

afectează funcţionalitatea acoperii. Topografia prezintă fisuri mici de suprafaţă, specifice acestui tip de depunere, unde răcirea este foarte rapidă.

Prin această metodă de depunere, am obţinut o adeziune bună, testată prin metoda testării la smulgere, unde nu au existat exfolieri sau separări ale stratului. Comportamentul elastic şi momentul cedării rășinii epoxidice în timpul testării rezultă în o adeziune mai bună a stratului la substrat comparativ cu cea a rășinii la substrat confirmată de diagrama încărcare - descărcare.

Testarea la coroziune a fost realizată în soluţie cu 3,5 % NaCl la temperatura camerei. Valoarea calculată a ratei de coroziune de 0,00016 mm/an, indică o rezistenţă la coroziune foarte bună în mediu salin a stratului.

Eficienţa economică a metodei propuse, a fost calculată ţinând cont de valoare de piaţă a unei pale de turbină pentru mediul geotermal. Calculele teoretice au demonstrat că pentru acoperirea unei pale de turbină geotermală cu lungime medie de 581 mm avem costul de 54,9 €.

În concluzie, ţinând cont de preţul de achiziţie, al unei pale de turbină noi, şi anume 1.164,00 €, rezută că prin acoperirea bordului de atac, pentru evitarea apariţia defectelor datorate mediului agresiv sau rectificările respectiv reparaţiile locale, ar putea diminua costurile de mentenanţă.

CONTRIBUŢII ORIGINALE

Am realizat o meta analiză a aliajelor cu entropie ridicată cu rezistenţă înaltă la coroziune, evidenţiind metodele de procesare şi proprietățile ce pot fi obţinute.

Am obţinut prin două metode de elaborare aliaje din sistemul $CoCrFeNiMo_x$ şi anume CoCrFeNiMo prin metoda elaborării în stare lichidă şi $CoCrFeNiMo_{0,85}$ prin metoda elaborării din stare solidă.

Am efectuat studiu termodinamic pentru aliajele din sistemul CoCrFeNiMo cu conţinut variabil de molibden investigate.

Am dezvoltat un nou tip de acoperiri realizate din CoCrFeNIMo şi $CoCrFeNiMo_{0,85}$ prin tehnica de depunere electrică prin scânteiere.

Metoda de procesare a aliajului cu entropie ridicată şi tehnica de depunere au fost realizate în urma meta analizei sus menţionate realizate pe studii recente din domeniu, dar şi în urma realizării calculelor termodinamice specifice aliajelor studiate.

Am determinat parametrii pentru alierea mecanică în moara mono-planetară, pentru a obţine un grad de aliere înalt şi o omogenizare bună.

Am studiat evoluţia gradului de aliere pentru aliajul cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$ aliat mecanic.

Am determinat curba de presare pentru aliajul CoCrFeNiMo0,85 deoarece în literatura de specialitate nu erau date disponibile privind parametrii de procesare ai materialului ales sub formă de pulbere metalică, presarea probelor a fost alcătuită din multe încercări până la obţinerea unui rezultat bun. Pentru aceste presări am variat atât parametrii precum avansul sau forţa de presare, matriţa (pentru a varia diametrul probei finale), cât şi liantul.

Am studiat şi optimizat forma finală a electrozilor utilizaţi în procesul depunerii electrice prin scânteiere pentru a evita ruperea acestora în timpul depunerii.

Un alt element de originalitate, a fost manufacturarea dispozitivului pentru testarea rezistenţei la adeziune. Am reuşit obţinerea unui dispozitiv adaptabil mai multor dimensiuni de probe, printr-un principiu simplu şi cu costuri reduse.

Am obţinut o acoperire omogenă, a cărei adeziune a fost testată şi cu o rezistenţă la coroziune înaltă, ce poate fi utilizată cu succes pentru acoperirea palelor de turbină ce lucrează în mediul geotermal.

Am realizat calcule economice pentru obţinerea de acoperiri din aliajul $CoCrFeNiMo_{0,85}$ cu scopul îmbunătăţirii suprafeţei de contact a palelor de turbine geotermale.

PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

Perspectivele de dezvoltare ulterioară constau în îmbunătăţirea procesului de depunere pentru a obţine straturi cu o grosime cât mai uniformă. Ţinând cont că acesta este un proces realizat manual, aceasta va reprezenta o reală provocare. Dimensiunea şi forma stratului, vor putea fi îmbunătăţite şi prin optimizarea parametrilor de depunere.

Voi testa probele depuse cu aliaj cu entropie ridicată $CoCrFeNiMo_{0,85}$ prin metoda depunerii electrice prin scânteiere la mai multe teste de adeziune. Deşi rezultatele obţinute în urma testului la smulgere au fost de dorit, doresc descoperirea punctului în care aceste straturi vor dezvolta ruperi adezive şi coezive.

Doresc, de asemenea, testarea straturilor depuse in situ, pentru o mai bună acurateţe a rezultatelor la coroziune, ţinând cont că destinaţia finală a straturilor este mediul geotermal. Rezultatele obţinute în mediul geotermal a probelor de CoCrFeNiMo obţinute prin metoda procesării în stare lichidă au fost promiţătoare, acestea rezultând continuarea experimentărilor pentru obţinerea aliajului printr-o metodă diferită de procesare în cadrul acestei teze doctorale.

BIBLIOGRAFIE

[1] J.W. Yeh, Recent pogress in high-entropy alloys, European Journal of Control, Vol. 31, Issue 6, 2006, pp. 633-648

[2] N. E. Bassam, P. Maegaard, M. L. Schlichting, Distributed Renewable Energies for Off-Grid Communities, Elsevier, 2013, pp. 185-192

[3] T. Agemar, J. Weber, R. Schulz, Deep geothermal energy production in Germany. Energies Vol.7, 2014, pp. 4397–4416.

[4] R. Călburean, Valorificarea apelor geotermale în zona de nord-vest a României, Workshop „Valorificarea resurselor de energie regenerabilă și crearea unui mediu de viață ecologic în conformitate cu tendințele actuale din țările UE”, Cluj-Napoca, România, 2012

[5] V. Ghergheleş, Energia viitorului. Surse regenerabile, Mediamira, 2006.

[6] M. Roşca, Geothermal energy use in Romania, Renexpo International Conference, Budapesta, 2007.

[7] D. W. Walsh, S. Lockwood, D.P. Werner, S. Paakkonen, D. H. Pope, Effects of welding on the susceptibility of materials to microbiologically influenced corrosion in geothermal applications, Geothermal Resources Council – Transactions, Vol.16. 1992, pp.377–383.

[8] D. Shannon, Corrosion of iron-base alloys versus alternate materials in geothermal brines - Report, Richland, WA (United States), 1977.

[9] W. Braithwaite, K. Lichti, Surface corrosion of metals in geothermal fluids at Broadlands, Geothermal scaling and corrosion, STP717, 1980, pp. 81–112.

[10] K. A. Lichti, S. J.Swann, S. P. White, N. Sanada, Y. Kurata, H. Nanjo et al. Corrosion in Volcanic gases, Procceedings with NEDO international geothermal symposium; 1997.
[11] A. Keserović, R. Bäßler, Material evaluation for application in geothermal systems in Indonesia, Corrosion, 2013.
[12] P. Ellis, C. Smith, R. Keeney, D. Kirk, M. Conover, Corrosion reference for geothermal downhole materials selection, Energy Research Abstracts, 1983.
[13] N. Mundhenk, P. Huttenloch, T. Kohl, H. Steger, R. Zorn, Laboratory and In-situ corrosion studies in geothermal environments, GRC Trans, Vol. 36, 2012, pp.1101–1105.
[14] J. Nogara, S. J. Zarrouk, Corrosion in geothermal environment: Part 1: Fluids and their impact, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 82, 2018, pp.1333–1346
[15] J. Nogara, S. J. Zarrouk, Corrosion in geothermal environment Part 2: Metals and alloys, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 82, 2018, pp.1347–1363
[16] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, High-entropy alloy: challenges and prospects, Materials Today, Vol. 19, Issue 6, 2016.
[17] J.W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, Advanced Engineering Materials, Vol. 6, Issue 5, pp. 299-303
[18] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B.Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, Materials Science and Engineering: A, Vol. 375–377, 2004, pp. 213-218
[19] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule, Scripta Materialia, Vol. 104, 2015, pp. 53-55
[20] Y. Zhang, Microstructures and properties of high entropy alloys, Progress in Material Science, Vol. 61, 2014, pp. 1-93.
[21] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George, R. O. Ritchie, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications, Science, Vol. 345, Issue 6201, 2014, pp. 1153-1158.
[22] M.A. Hemphill, et al. Acta Mater. 60 (16) (2012) 5723. M. A. Hemphill, T. Yuan, G. Y. Wang, J. W. Yeh, C. W. Tsai, A. Chuang, P. K. Liaw, Fatigue behavior of Al0.5CoCrCuFeNi high entropy alloys, Acta Materialia, Vol. 60, Issue 16, 2012, pp. 5723-5734.
[23] Z. Li, S. Zhao, R. O. Ritchie, M. A. Meyers, Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys, Progress in Materials Science, Vol. 102, 2019, pp. 296–345
[24] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun,. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, Advanced Engineering Materials, Vol. 6, 2004, pp. 299–303.
[25] B. Cantor, Multicomponent and high entropy alloys, Entropy, Vol. 16, 2014, pp. 4749–4768.
[26] S. Ranganathan, Alloyed pleasures: multimetallic cocktails, Current Science, Vol. 85, 2003, pp. 1404–1406.
[27] S. Guo, C. T. Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, Progress in Natural Science: Materials International, Vol. 21, 2011, pp. 433−446
[28] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, Advanced Engineering Materials, Vol. 6, 2004, pp. 299−303.
[29] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, Materials Science and Engineering A,, Vol. 375−377, 2004, pp. 213−218.
[30] W. H. Wu, C. C. Yang, J. W. Yeh, Industrial development of high-entropy alloys, Annales De Chimie-Science Des Materiaux, Vol. 31, 2006, pp.737−747.
[31] J. W. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, Annales De Chimie-Science Des Materiaux, Vol. 31, 2006, pp. 633−648.
[32] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys, Advanced Engineering Materials, Vol. 10, 2008, pp. 534−538.

[33] L. E. Geambazu, C. A. Manea, I. CSAKI, S. N. Karlsdóttir, High Entropy Alloys in Geothermal Environment, International Scientific Conference On Advances In Mechanical Engineering, Hungary, 2017, pp. 158-161
[34] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys, Progress in Materials Science, Vol. 61, 2014, pp. 17–26
[35] K. M. Youssef, A. J. Zaddach, C. I. Niu, D. L. Irving, C. C. Koch, A Novel Low-Density, High-Hardness, High-entropy Alloy with Close-packed Single-phase Nanocrystalline Structures, Materials Research Letters, Vol. 3, 2014, pp. 95–99.
[36] J. W. Wang, W. Weimin; H. Wang, J. Zhang,Y. Wang, F. Zhang, Z. Fu, Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering,. Intermetallics, Vol. 56, 2015, pp. 24–27.
[37] Y. Zou, H. Ma, R. Spolenak, Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales, Nature Communications, Vol 6, 2015, pp. 7748-7756.
[38]. C. Z. Yao, P. Zhang, M. Liu, G. R. Li, J. Q. Ye, P. Liu, Y. X. Tong, Electrochemical preparation and magnetic study of Bi–Fe–Co–Ni–Mn high-entropy alloy, Electrochimica Acta, Vol. 53, 2008, pp. 8359–8365
[39] L. E. Geambazu, C. M. Cotruţ, F. Miculescu, I. Csaki, Mechanical alloyed CoCrFeNiMo0.85 high entropy alloy for corrosion resistance coatings, Materials, Vol. 14, Issue 14, 2021
[40] L. E. Geambazu, R. Ciocoiu, F. Miculescu, I. Csaki, Coatings Of CoxCrFeMoNi High Entropy Alloy Produced By Electro Spark Deposition Technique, University Politehnica Of Bucharest Scientific Bulletin Series B-Chemistry And Materials Science, Vol. 83, Issue 1, 2021, pp. 165-174.
[41] I. Csáki, S. N. Karlsdottir, R. Stefanoiu, L. E. Geambazu, F. Miculescu, A. I. Thorlaksson, A. A. V. Motoiu, Mechanically alloyed CoCrFeNiMo high entropy alloy behavior in geothermal steam, NACE - International Corrosion Conference Series, Vol. 2019, 2019.
[42] S. N. Karlsdottir, L. E. Geambazu, I. Csaki, A. I. Thorhallsson, R. Stefanoiu, F. Magnus, C. Cotrut, Phase evolution and microstructure analysis of CoCrFeNiMo high-entropy alloy for electro-spark-deposited coatings for geothermal environment, Coatings, Vol. 9, Issue 6, 2019.
[43] ASTM G5-94(2011)e1, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011
[44] M. A Stern, method for determining corrosion rates from linear polarization data, Corrosion, Vol. 14, 1958, 60–64.
[45] Y. J. Xie, M. C. Wang, Isothermal oxidation behavior of electrospark deposited MCrAlX-type coatings on a Ni-based superalloy. Journal of Alloys Compd., Vol. 480, 2009, pp. 454–461.
[46] A. Gunnarsson, A. Elisson, M. Jonsson, R. Unnthorsson, Specified Maintenance Of Steam Turbines In Geothermal Power Plants, Proceedings of the ASME 2013 Power Conference, POWER2013, USA, 2013
[47] S. Thorhallsson, Common problems faced in geothermal generation and how to deal with them, Proceedings of the Workshop for Decision Makers on Geothermal Projects and Management Naivasha, 2005.
[48] Orkuveita Reykjavikur, https://www.or.is/, 2012.

DISEMINAREA REZULTATELOR

Articole publicate in reviste cotate Web of Science in domeniul tezei de doctorat

1. **Geambazu L. E.**, Cosmin C. M., Miculescu F., Csaki I., Mechanical alloyed $CoCrFeNiMo_{0.85}$ high entropy alloy for corrosion resistance coatings, Materials, Volume 14, Issue 14, July 2021
2. Thorhallssona A. I., Csáki I., **Geambazu L. E.**, Magnusc F., Karlsdottir S. N., Effect of Alloying Ratios and Cu-Addition on Corrosion Behaviour of CoCrFeNiMo High-Entropy Alloys in Superheated Steam Containing CO2, H2S and HC, Corrosion Science, Volume 178, January 2021, 109083
3. Fanicchia, F., Csaki, I., **Geambazu, L.E**., Begg, H., Paul, S., Effect of microstructural modifications on the corrosion resistance of $CoCrFeMo_{0.85}Ni$ compositionally complex alloy coatings, Coatings, Volume 9, Issue 11, 2019, Article number 695
4. Karlsdottir, S.N., **Geambazu, L.E**., Csaki, I., Thorhallsson, A.I., Stefanoiu, R., Magnus, F., Cotrut, C., Phase evolution and microstructure analysis of CoCrFeNiMo high-entropy alloy for electro-spark-deposited coatings for geothermal environment, Coatings, Volume 9, Issue 6, 1 June 2019, Article number 406

Articole publicate in reviste indexate Web of Science in domeniul tezei de doctorat

1. **Geambazu L. E.**, Ciocoiu R., Miculescu F., Csaki I., Coatings Of $Co_xCrFeMoNi$ High Entropy Alloy Produced By Electro Spark Deposition Technique, University Politehnica Of Bucharest Scientific Bulletin Series B-Chemistry And Materials Science, Volume: 83, Issue: 1, Pages: 165-174, 2021
2. Serghiuta, S., Csaki, I., Karlsdóttir, S.N., **Geambazu, L.E**., Manea, C.A., Multi-component alloy synthetized by a powder metallurgy route, UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, Volume 80, Issue 1, 2018, Pages 163-172 Articol

Articole publicate in reviste indexate Web of Science in domenii conexe tezei de doctorat

1. Manea C.A., **Geambazu L.E.**, Bololoi R.V., Mateş I., Miculescu F., Sohaciu M.G., Csaki I., Microstructure characterization of HfNbTaTiZr High Entropy Alloy Processed in Solid State, in IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, vol. 916, 2020
2. Manea, C.A., Csaki, I., **Geambazu, L.E**., Miculescu, F., Petrescu, M.I., Fanicchia, F., Sohaciu, M., Rosu, L., HfNbTaTiZr high entropy alloy processed by mechanical alloying, UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, Volume 81, Issue 3, 2019, Pages 201-208- Articol
3. **Geambazu, L.E.,** Manea, C.A., Csaki, I., Miculescu, F., $Al_{0.5}CrCoFeNi$ high entropy alloy for Geothermal Environment, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Volume 572, Issue 1, 2 August 2019, Article number 012073

Articole publicate in reviste BDI în domeniul tezei de doctorat:

1. Csáki, I., Karlsdottir, S.N., Stefanoiu, R., **Geambazu, L.E.**, Miculescu, F., Thorlaksson, A.I., Motoiu, A.V., Mechanically alloyed CoCrFeNiMo high entropy alloy behavior in geothermal steam, NACE - International Corrosion Conference Series, Volume 2019-March, 2019, Article number 13239, Nashville; United States; 24 March 2019 – Conferinţă
2. Csáki, I., Stefanoiu, R., Karlsdottir, S.N., **Geambazu, L.E**. , Corrosion behavior in geothermal steam of CoCrFeNiMo high entropy alloy, NACE - International Corrosion Conference Series Volume 2018-Phoenix; United States, April, 2018 – Conferinţă
3. Csáki, I., Karlsdottir, S.N., Serghiuţă, S., Popescu, G., Buzatu, M., **Geambazu, L.E**., Manea, C.A., CoCrFeNiMo high entropy alloy produced by solid state processing, Key Engineering MaterialsVolume 750 KEM, 2017, Pages 15-19

Articole publicate in reviste neindexate în domeniul tezei de doctorat:

1. **Geambazu L.E.**, Manea C. A., Csaki I., Karlsdóttir S. N., High Entropy Alloys in Geothermal Environment, In Proceeding of International Scientific Conference On Advances In Mechanical Engineering 12-14 October 2017, Debrecen, Hungary, pg 158-161

Colaborator contracte de cercetare cu participare internațională

1. H2020 EU project GeoHex-advanced material for cost-efficient and enhanced heat exchange performance for geothermal application (Grant agreement 851917).
2. H2020 EU project Geo-Coat: Development of novel and cost-efective corrosion resistant coatings for high temperature geothermal applications. Call H2020-LCE-2017-RES-RIA-TwoStage (Project No. 764086).

Colaborator contracte de cercetare cu participare națională

1. Fondul Social European – POCU „Sisteme de învăţare bazate pe muncă prin burse antreprenor pentru doctoranzi şi postdoctoranzi (SIMBA)”, Programul Operational Capital Uman, Contract nr. 51668/09.07.2019, cod SMIS 124705.