I.O.S.U.D. UNIVERSITATEA DIN PITEŞTI

Scoala Doctorală Interdisciplinară Domeniul de doctorat: Ingineria Materialelor



CERCETĂRI PRIVIND OBȚINEREA PRIN ALIERE MECANICĂ A UNOR MATERIALE PENTRU REACTOARE NUCLEARE DE GENERAȚIE NOUĂ

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducator de doctorat Prof. Univ. Dr. Ing. Mărioara ABRUDEANU

> Doctorand Ing. Mădălina Gabriela STĂNCIULESCU

> > Pitești 2021

Mulțumiri

Doresc să le adresez mulțumiri tuturor oamenilor minunați care m-au îndrumat pe întreg parcursul realizării acestei teze de doctorat.

Deosebită recunoștință îi datorez d-nei Prof. Univ. Dr. Ing. Mărioara Abrudeanu în calitate de coordonator științific, pentru efortul depus, pentru profesionalism și pentru răbdarea de care a dat dovadă în îndrumarea pe parcursul elaborării tezei de doctorat.

Mulțumesc în mod deosebit echipei de la CRC&D-Auto pentru timpul prețios acordat în realizarea unui număr foarte mare de analize de caracterizare necesare în realizarea tezei.

Deosebită recunoștință le datorez d-lui. Prof. Dr. Andrei Gălățanu și d-nei Dr. Magdalena Gălățanu de la Institutul de Fizica Materialelor Măgurele pentru sprijinul necondiționat acordat în realizarea acestei lucrări.

De asemenea, doresc să mulțumesc doamnei Prof. Habil. PhD. Eng. Ioana Csaki și echipei dumneaei de la Universitatea Politehnică București pentru sprijinul acordat în realizarea experimentelor de aliere mecanică.

Doresc să mulțumesc colegilor de la ICN, Alice Dinu, Mioara Deaconu, Maria Mihalache și Irina Sturzeanu pentru sprijinul acordat.

Și nu în ultimul rând, mulțumesc familiei mele pentru susținerea și răbdarea de care au dat dovadă și, astfel, le dedic această teză.

CUPRINS	
LISTA DE ABREVIERI	Error! Bookmark not defined.
LISTĂ DE FIGURI	Error! Bookmark not defined.
LISTĂ DE TABELE	Error! Bookmark not defined.
LISTĂ DE LUCRARI	Error! Bookmark not defined.
REZUMAT	Error! Bookmark not defined
INTRODUCERE	Errorl Bookmark not defined
	Errorl Bookmark not defined
STADIOL ACTUAL AL CENCETARIEOR FRIVIND ODJIN	Errorl Bookmark not defined
1.1 Pagetografo puelogra da figiuna da Congratia IV	Errori Bookmark not defined.
1.1. Reactoarele nucleare de lisiurie de Generație IV	Enor: Bookinark not denned.
not defined.	
1.2.1. Otelurile feritice/martensitice cu activare redusa	Error! Bookmark not defined.
1.2.2. Oţelurile ODS	Error! Bookmark not defined.
1.2.3. Influența compoziției chimice asupra microstructuri	i otelurilor ODSError! Bookmark
not defined.	
 1.2.4. Proprietățile mecanice ale oțelurilor de tip ODS 	Error! Bookmark not defined.
1.3. Concluzii	Error! Bookmark not defined.
1.4. Obiectivele specifice tezei	
1.5. Planul de cercetare experimentală	
CAPITOLUL II	Error! Bookmark not defined.
MATERIALE SI TEHNICI EXPERIMENTALE	Error! Bookmark not defined.
2.1. Materiale studiate	Error! Bookmark not defined.
2.2 Tehnici experimentale	Error! Bookmark not defined.
2.2.1 Tehnici de elaborare	Error! Bookmark not defined
2 2 1 1 Alierea mecanică	Error! Bookmark not defined
2.2.1.2. Sinterizarea asistată în câmp electric	Errorl Bookmark not defined
2.2.1.2. Onterizarea asistata in camp electric	Error! Bookmark not defined.
2.2.1.5. Haldmente termite	Error! Bookmark not defined.
2.2.2.1 Diffractio do radiatij V	Error! Bookmark not defined.
2.2.2.1. Dill'acția de laulații A	Error! Bookmark not defined.
	Error! Bookmark not defined.
	Error! Bookmark not defined.
2.2.2.4. Fluorescența de radiații X	Error! Bookmark not defined.
2.2.2.5. Analiza dimensiunii de particulă	Error! Bookmark not defined.
2.2.2.6. Analiza microdeformațiilor în rețea și a dimensiur	nii de cristalit Error! Bookmark not
defined.	
2.2.2.7. Determinarea microdurității Vickers	Error! Bookmark not defined.
2.2.2.8. Analiza termică diferențială	Error! Bookmark not defined.
2.3. Concluzii	Error! Bookmark not defined.
Capitolul III	Error! Bookmark not defined.
CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA SI	CARACTERIZAREA ALIAJELOR
DE TIP ODS	Error! Bookmark not defined.
3.1. Obtinerea aliajelor bază Fe-Cr-W prin procedeul de	aliere mecanică si caracterizarea
acestora	Error! Bookmark not defined.
3 1 1 Aliaiele bază Fe-Cr cu un continut de 3% W	Error! Bookmark not defined.
3 1 1 1 Aliaiul 14Y3W	Error! Bookmark not defined
3 1 1 2 Aliajul Fe14Cr3W	Frror! Bookmark not defined
3113 Determinarea evolutiei dimensiunii de cristalit	si a deformatiilor în procesul MA
o. 1. 1.0. Determinarea evoluției unitensiurili de clistalit	Friori Bookmark not defined
3 1 2 Aliaiele bază Eo Cr au un continuit de 20/11/	Errori Bookmark not defined
2.1.2. Aliajele baza l'e-ol ou un conjunut de 27010	planotară Dulvariaatta 7 Errer
o. r.o. otabilirea mecanismului de allere mecanica în moara	
DUOKINARK NOT GETINEG.	
3.2. Analiza termica a pulperilor allate mecanic utilizand ter	moanalizorul SETARAM .Error!

 3.2.1 Calibrarea instalației
3.5.1. Ruta de obținere a aliajulul de baza Fe14Crw și a aliajulul 14YW11ODS sub forma de pulbere
3.5.2. Rută de obținere a aliajului de bază Fe14CrW și a aliajului 14YWTi ODS sub formă
compactăError! Bookmark not defined.
3.6. Concluzii Error! Bookmark not defined.
CAPITOLUL IV Error! Bookmark not defined.
CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII PROPRII ȘI PERSPECTIVEError! Bookmark not
lefined.
4.1. Concluzii generale defined.
4.2. Contribuții proprii Error! Bookmark not defined.
4.3. Perspective Error! Bookmark not defined.
BIBLIOGRAFIE Error! Bookmark not defined.

LISTĂ DE LUCRARI

Articole reviste cotate ISI:

- 1. **Mădălina Stănciulescu**, Marioara Abrudeanu, Catalin Ducu, Adriana Gabriela Plaiasu, *Chemical Redistribution and Microstructural Evolution of ODS Fe-Cr Powders During Mechanical Alloying*, Revista de Chimie (Bucuresti) 69, nr.2, 2018;
- Mădălina Stănciulescu, Mărioara Abrudeanu, Andrei Gălătanu, Paula Cârlan, Maria Mihalache, Dissolution Behavoiur of Alloying Elements Into Vanadium Matrix During Mechanical Alloying, Revista de Chimie (Bucuresti) 68, nr. 5, 2017;

Publicații în volume/conferințe internaționale

- **3.** Mădălina Stănciulescu, Mărioara Abrudeanu, Tiberiu Meleg, Maria Mihalache, Mariea Deaconu, *Thermal analysis of Fe-Cr ODS Powders Prepared by Mechanical Alloying*, The International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education NUCLEAR 2017, Pitesti, Romania, 24-26 mai 2017, ISSN 2066-2955, pag.154-161;
- 4. **Mădălina Stănciulescu**, Mărioara Abrudeanu, Catalin Ducu, Gabriela Plaiasu, *Microstructural evolution and chemical redistribution in Fe-Cr-W-Y*₂ O_3 *powders prepared by mechanical milling*, 6th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2016, Bucuresti, Romania, 09-12 noiembrie 2016;
 - 5. **Mădălina Stănciulescu**, Mărioara Abrudeanu, Paula Carlan, Maria Mihalache, *Investigation on mechanical alloying process for ODS alloys fabrication*, International Conference 'Progress in Cryogenics and Isotopes Separation'- ICSI 2016, Calimanesti-Caciulata, Romania, 19-21 octombrie 2016;
 - 6. **Mădălina Stănciulescu**, Mărioara Abrudeanu, Paula Carlan, Maria Mihalache, *Optimisation of the mechanical alloying process for ODS ferritic steels for Generation IV reactors application*, The International Conference on Sustainable Development through

Nuclear Research and Education - NUCLEAR 2016, Pitesti, Romania, 18-20 mai 2016, ISSN 2066-2955, pag. 236-242, (INIS-RO-0009, ref. 48103687, issue 50);

- 7. Paula Cârlan, Irina Paraschiv, Alice Dinu, Mădălina Stănciulescu, Grigore Bucşă, Marius Olteanu, Ion Voica, R. Stelian, Degradation tests for C32/40 concrete used for perimetral wal, reactor base and components of Cernavodă NPP containment, under thermal stress conditions and linear degradation, The International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education NUCLEAR 2016, Pitesti, Romania, 18-20 mai 2016, ISSN 2066-2955, pag. 150-157;
- 8. Mădălina Stănciulescu, Paula Carlan, Mărioara Abrudeanu, A. Galatanu, Maria Mihalache, G. Bucsa, *Investigation on mechanical alloying process for V-Cr-Ti alloys*, The International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education NUCLEAR 2015, Pitesti, Romania, 27-29 mai 2015, ISSN 2066-2955, pag. 131-137 (INIS-RO-0006, ref.48094906, issue 48);
- 9. Alice Dinu, Marian Mincu, **Mădălina Stănciulescu**, Diana Diniași, *Characterization of corrosion deposits on components of CANDU steam generators*, The International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education NUCLEAR 2015, Pitesti, Romania, 27-29 mai 2015, **ISSN 2066-2955**, pag. 231-237;
- Marin Dincă, Alice Dinu, Mădălina Stănciulescu, Dragoş Mandescu, Study on archaeological objects by neutron imaging, XRD and XRF, The International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education - NUCLEAR 2015, Pitesti, Romania, 27-29 mai 2015, ISSN 2066-2955, pag. 197-204;
- 11. **Mădălina Stănciulescu**, Alice Dinu, Iulia Dumitrescu, Doru Benga, Marin Mincu, Fabrication of metallic Mo targets for technetium generator, The International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education - NUCLEAR 2013, Pitesti, Romania, 28-30 mai 2014, **ISSN 2066-2955**;
- 12. **Mădălina Stănciulescu**, Alice Dinu, Ion Furtună, A study on Ur-Zr-Er metallic alloy, The International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education NUCLEAR 2013, Pitesti, Romania, 22-24 mai 2013, **ISSN 2066-2955**, pag. 134-142;
- 13. Alice Dinu, I. Chicinas, L. Velciu, D. Ionescu, **Mădălina Stănciulescu**, *Stress Corrosion Cracking Initiation of Oxidized Incoloy 800 in Caustic Environment*, The International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education NUCLEAR 2013, Pitesti, Romania, 22-24 mai 2013;
- 14. Alice Dinu, M. Mincu, **Mădălina Stănciulescu**, Diana Dinias, *Grazing incidence X-ray diffraction characterization of corrosion deposits on components* of CANDU steam generators, The International Symposium on Nuclear Energy SIEN 2013, Bucharest, Romania, 10-14 noiembrie 2013;
- 15. **Mădălina Stănciulescu**, Alice Dinu, Maria Mihalache, *Microstructural characterization of oxide layers formed on carbon steels in secondary circuit conditions of CANDU Reactors*, The International Conference 'Progress in Cryogenics and Isotopes Separation' ICSI 2012, Calimanesti-Caciulata, Romania, 25-26 octombrie, 2012;
- 16. Alice Dinu, **Mădălina Stănciulescu**, *Crystallographic texture of Zircaloy-4 claddings,* The International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education - NUCLEAR 2012, Pitesti, Romania, 16-18 mai 2012;
- 17. **Mădălina Stănciulescu**, Alice Dinu, *X-ray diffraction A complex method for material characterization*, The International Conference 'Progress in Cryogenics and Isotopes Separation'- ICSI 2011, Calimanesti-Caciulata, Romania, 26-28 octombrie 2011;
- 18. Alice Dinu, Maria Mihalache, Marian Pantaru, Miora Tacica, Mădălina Stănciulescu, Mechanical behaviour of Incoloy 800 alloy in the specific conditions for CANDU NPP steam generator, The International Conference 'Progress in Cryogenics and Isotopes Separation' - ICSI 2011, Calimanesti-Caciulata, Romania, 26-28 octombrie 2011;

19. D. Ohai, Dumitra Lucan, **Mădălina Stănciulescu**, *Vanadium alloys – An opportunity for GEN 4 Reactors*, The International Conference 'Progress in Cryogenics and Isotopes Separation' - ICSI 2011, Calimanesti-Caciulata, Romania, 26-28 octombrie 2011.

INTRODUCERE

Provocarea de a acoperi necesarul de energie în continuă creștere și de a scădea consumul de combustibili fosili a condus la creșterea interesului internațional pentru sistemele nucleare avansate, incluzând atât reactoarele nucleare de fisiune, cât și cele de fuziune.

Reactoarele nucleare avansate (Generație IV) vizează creșterea eficienței termice prin extinderea intervalului temperaturii de operare. Temperatura de operare ridicată, iradierea cu neutroni de energie mare, mediu coroziv și necesitatea unei durate de viață prelungite impun provocări noi și complexe în ceea ce privește știința materialelor. Astfel, este necesar să se dezvolte materiale performante rezistente în aceste condiții extreme de funcționare.

Teza de doctorat cu titlul —*Cercetări privind obținerea prin aliere mecanică a unor materiale pentru reactoare nucleare de generație nouă* sintetizează rezultatele proprii efectuate pe perioada elaborării tezei de doctorat în vederea obținerii unor materiale nucleare avansate. Tema tezei este încadrată într-un domeniu de mare actualitate la ora actuală, dezvoltarea de materiale nucleare care să reziste în condițiile de funcționare ale rectoarelor nucleare de nouă generație, domeniu ce se înscrie pe linia priorităților de cercetare națională și internațională.

Obiectivul principal al acestei lucrări îl reprezintă fabricarea unui aliaj bază Fe-Cr-W durificat prin dispersii oxidice de tip Y_2O_3 (ODS) și stabilirea influenței metodelor de procesare asupra proprietăților și microstructurii aliajului final. Toate acestea reprezintă contextul în care s-au desfășurat cercetările experimentale proprii ale prezentei teze de doctorat.

Deși un număr extrem de mare de materiale au fost analizate în scopul folosirii lor ca materiale de structură pentru reactoarele de Generație IV, evoluția acestor materiale în timpul procesării și influența parametrilor de procesare asupra microstructurii, încă necesită mulți ani de cercetare și dezvoltare.

Din multitudinea de materiale de tip Fe-Cr-W ODS care ar putea fi utilizate în condițiile extreme de funcționare ale sistemelor nucleare de generație nouă, studiile experimentale realizate în actuala lucrare s-au axat pe dezvoltarea unor materiale cu conținut de 14%Cr, 2%W, 0,5%Ti și 0,3%Y₂O₃, materiale cu proprietăți remarcabile și o arie vastă de aplicabilitate la temperature ridicate.

Rezultatele obținute pot contribui la optimizarea procesului de fabricație a aliajelor de tip ODS cu proprietăți mecanice excelente la temperature înalte și flux ridicat de neutroni rapizi (10KeV÷20MeV).

Cercetările din cadrul tezei au urmărit mai multe direcții de studiu :obținerea aliajelor Fe-Cr-W și Fe-Cr-W-Ti-Y₂O₃ prin aliere mecanică și caracterizarea microstructurii în timpul procesului MA, aplicarea unor tratamente termice care să conducă la o aliere completă a elementelor de bază și obținerea unor aliaje compacte care să poată fi caracterizate din punct de vedere microstructural. Acestea sunt în strânsă legătură cu progresele cercetării și dezvoltării de materiale nucleare resistente în condițiile extreme de funcționare ale reactorilor de Generație IV și realizează o conexiune interdisciplinară cu un grad de complexitate sporit.

Lucrarea cuprinde două părți și este organizată în cinci capitole ce prezintă cercetările efectuate și rezultatele acestora, o secțiune introductivă și o secțiune de concluzii generale.

PARTEA I a lucrării cuprinde capitolul I ce prezintă câteva considerații generale privind reactoarele de Generație IV și materialele candidate pentru a fi utilizate în condițiile dure de funcționare ale acestora. Acest capitol se constituie din noțiunile fundamentale privind obținerea aliajelor de tip ODS, prezentarea stadiului actual al cercetărilor în domeniul obținerii acestor aliaje prin procedeul de aliere mecanică urmată de sinterizarea asistată în câmp electric, importanța acestor aliaje în energetica nucleară și proprietățile mecanice dezvoltate în funcție de compoziția chimică și parametrii de procesare. De asemenea, în acest capitol sunt prezentate obiectivele urmărite în prezenta lucrare și planul experimental propus.

În PARTEA II a lucrării sunt cuprinse capitolele II, III și IV. Acestea se constituie din contribuțiile originale care se regăsesc în tema tezei și care au rezultat din cercetările experimentale

proprii privind aplicarea unor procedee de elaborare a aliajelor ternare Fe-Cr-W și Fe-Cr-W cu adiție de Ti și dispersii oxidice de tip Y_2O_3 , urmate de caracterizarea materialelor obținute din punct de vedere al compoziției și microstructurii. Descrierea programului experimental și prezentarea rezultatelor experimentale sunt organizate pe capitole, după cum urmează:

Capitolul II - MATERIALE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE prezintă materialele și tehnicile utilizate pentru atingerea obiectivelor propuse.

În primul rând au fost analizate pulberile elementale utilizate din punct de vedere al compoziției, structurii și proprietăților termice. Aceste proprietăți sunt importante în cazul materialelor structurale, iar posibilitatea de a controla aceste proprietăți conduce la oportunitatea dezvoltării unor materiale performante pentru a fi utilizate în construcția reactoarelor de Generație IV.

Având în vedere că cea mai utilizată metodă de fabricare a aliajelor de tip ODS este alierea mecanică, aceasta a fost prezentată din punct de vedere al importanței parametrilor de proces și mediului de măcinare asupra proprietăților materialelor, dar au fost prezentate și avantajele și dezavantajele acesteia.

Sinterizarea asistată în câmp electric este tratamentul termic de compactare utilizat în elaborarea aliajelor propuse în această lucrare și a fost descris pe scurt în acest capitol.

De asemenea, în procesul de elaborare a aliajelor au fost folosite tratementele termice în atmosferă controlată și s-a prezentat modul de realizare a acestora.

Tot în acest capitol sunt prezentate, prin prisma documentării teoretice, materialele utilizate, echipamentele folosite și tehnicile de analiză alese în cercetările experimentale: microscopia electronică de baleiaj (SEM), spectroscopia de raze X cu dispersie după energie (EDS), difracția de radiații X (XRD) și analizele termice (TGA, DSC, DTA). Metodele de caracterizare și analiză utilizate în partea experimentală a acestei lucrări sunt clasificate în funcție de scopul urmărit.

Capitolul III - CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA ALIAJELOR DE TIP ODS prezintă studiile proprii, rezultatele obținute, interpretarea lor cât și concluziile privind tehnicile abordate în obținerea și caracterizarea aliajelor sistemului Fe-Cr-W cu și fără adiție de Ti și Y₂O₃. Astfel, cercetările experimentale proprii înteprinse privind obținerea prin aliere mecanică și tratamente termice a aliajelor și caracterizarea acestora au fost efectuate pe baza unui plan de cercetare bine stabilit. Aliajele obținute prin metoda metalurgiei pulberilor, au fost caracterizate prin XRD, SEM/EDX, DSC, MO, ATD și TG. Toate aceste analize au permis determinarea microstructurii, compoziției de fază, morfologiei și a transformărilor de faza ce apar în aliajele Fe-Cr-W și Fe-Cr-W ODS investigate. De asemenea, a fost evaluată influența compoziției materialelor și a parametrilor de procesare asupra morfologiei și compoziției de fază a aliajelor ternare rezultate prin aliere mecanică.

Capitolul III este structurat în șase subcapitole astfel:

- *Subcapitolul 3.1* prezintă obținerea aliajelor studiate prin procedeul de aliere mecanică și scoate în evidentă modificările microstructurale ce apar în material în timpul procesării. De asemenea, este prezentată influența parametrilor de aliere și a compoziției materialului asupra procesului de fabricație și a structurii finale a aliajului. Pe baza analizelor realizate s-a stabilit un mecanism calitativ al procesului de aliere mecanică în moara planetară de tip Pulverisette 7.

- În *subcapitolul 3.2* sunt analizate proprietățile termice ale aliajelor obținute prin aliere mecanică. Analiza termică diferențială și analiza calorimetrică diferențială dinamică sunt tehnicile utilizate pentru a studia transformările de fază ce apar în materiale la încălzirea până la 1200°C în atmosferă de argon, dar și evoluția oxizilor și nitrurii ce precipită datorită contaminării cu O₂ și N₂ în timpul procesului MA.

Analiza termogravimetrică pune în evidență variația masei probelor cu temperatura.

- S-a studiat și influența tratamentelor termice la 850, 1000 și 1200°C asupra compoziției și microstructurii aliajelor. Rezultatele sunt prezentate în *subcapitolul 3.3* și pun în evidență faptul că pulberile au suferit o contaminare în timpul procesului de aliere mecanică, însă odată cu

creșterea temperaturii la care se realizează tratamentul termic apare o degazare a pulberilor, iar condițiile stabilite în acest studiu pot fi utilizate în procesele de degazare realizate înainte de compactarea materialului. De asemenea, s-a arătat faptul că tratamentele termice aplicate ajută la o aliere completă a elementelor de bază în cazul aliajelor de tip Fe-Cr-W studiate prin activarea difuziei complete a W în rețeaua FeCr, obținând astfel un aliaj sub formă de pulbere . Astfel, s-a stabilit temperatura necesară pentru difuzia completă a W în rețeaua FeCr.

- În *subcapitol 3.4* este prezentată obținerea aliajelor de tip Fe-Cr-W și Fe-Cr-W ODS compacte prin procedeul de sinterizare asistată în câmp electric. În acest subcapitol s-au stabilit parametrii de proces pentru sinterizarea pulberilor și s-au obținut probele compacte cu compozițiile Fe-14%Cr-2%W (Fe14CrW) și Fe-14Cr-2%W-0.5%Ti-0.3% Y₂O₃ (14YWTi ODS) care au fost caracterizate din punct de vedere microstructural și al compoziției și pentru care s-a determinat densitatea și microduritatea Vickers.

În urma desfășurării activităților stabilite în programul experimental, în *subcapitolul 3.5* se propune un model experimental pentru: obținerea aliajelor Fe14CrW și 14YWTi sub formă de pulbere și un model pentru obținerea acestor aliaje sub formă compactă.

Capitolul III se încheie cu *subcapitolul 3.6* ce cuprinde principalele concluzii care rezultă din analiza datelor experimentale obținute.

Capitolul IV- CONCLUZII. CONTRIBUȚII PROPRII ȘI PERSPECTIVE prezintă concluziile generale deduse din rezultatele cercetărilor efectuate cu evidențierea elementelor de noutate, contribuțiile originale privind elaborarea și derularea programului experimental, direcțiile de perspectivă pentru continuarea cercetărilor în acest domeniu.

CAPITOLUL I STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND OBȚINEREA ALIAJELOR DE TIP ODS

Creșterea necesarului de energie în lumea întreagă a condus la stabilirea unor noi obiective în ceea ce privește dezvoltarea reactoarelor nucleare. Astfel, s-a luat în calcul dezvoltarea unor noi sisteme de reactoare avansate care să aibă o eficiență mai mare prin creșterea gradului de ardere al combustibilului nuclear. Acest lucru impune o temperatură de operare ridicată, iradierea cu neutroni de energie mare, mediu coroziv și necesitatea unei durate de viață prelungite ceea ce înseamnă provocări noi și complexe în ceea ce privește știința materialelor. Astfel, este necesar să se dezvolte materiale performante, rezistente în aceste condiții dure de funcționare.

Oțelurile ODS prezintă rezistență excelentă la temperaturi ridicate, stabilitate și rezistență la expansiune termică, rezistență la iradiere și au fost dezvoltate ca materiale potențiale pentru aceste aplicații.

Aliajele ODS se obțin prin procedeul de aliere mecanică. Alierea mecanică este un procedeu versatil de obținere a materialelor avansate, ce nu pot fi sintetizate prin tehnici convenționale de aliere datorită diferenței mari între temperaturile de topire și/sau densitățile acestora. Aceasta, deoarece, MA este o tehnică de procesare în stare solidă și astfel nu există limitările impuse de diagramele de fază.

MA este influențată de câțiva factori ce joacă un rol esențial în fabricarea materialelor omogene. Este cunoscut faptul că proprietățile pulberilor măcinate (ca produs final) precum distribuția dimensiunii de particulă, gradul de dezordine sau amorfizare, și stoichiometria finală depind de parametrii de măcinare (viteza de măcinare, raportul bile:pulbere, agentul de control al procesului, timpul de măcinare). Astfel, controlul condițiilor de măcinare este foarte important în obținerea unor aliaje de calitate.

Avantajul principal al alierii mecanice este că se pot obține aliaje cu structuri nanometrice, ceea ce conduce la îmbunătățirea proprietăților mecanice. Însă, cum produsul final este o pulbere aliată, este necesară consolidarea în componente compacte cu densitate și integritate adecvată prin tehnici ce permit menținerea microstructurii și fazelor obținute în procesul de aliere mecanică.

Principalele concluzii derivate din studiul stadiului actual al cercetărilor privind obținerea unor aliaje ODS prin procedeul de aliere mecanică și sinterizare asistată în câmp electric, sunt următoarele:

Tendința actuală este de a dezvolta oțeluri ODS 12-14%Cr pentru a obține o structură complet feritică ce prezintă proprietăți mecanice excelente la temperaturi înalte. Aceste oțeluri permit extinderea temperaturii de operare a reactoarelor la 750-800°C.

De asemenea, adiția unui procent de 2-3% W în matricea Fe-(12-14%)Cr îmbunătățește rezistența oțelurilor ODS la temperaturi înalte fără a introduce faze Laves fragile în structura acestora.

Proprietățile mecanice extraordinare ale oțelurilor de tip ODS se datorează nanoclusterilor de oxid foarte stabili, cu o dimensiune mai mică de 5nm, însă structura acestor nanoclusteri nu a fost clarificată și rămâne una dintre cele mai importante probleme științifice în ceea ce privește cercetarea materialelor nucleare avansate. Dispersiile oxidice de dimensiuni nano, cu o densitate numerică și o fracție volumică mai mare, se consideră a avea cea mai mare contribuție la îmbunătățirea durabilității, rezistenței la fluaj și rezistenței la iradiere la temperaturi ridicate. Acestea sunt stabile termodinamic și reprezintă obstacole ce împiedică deplasarea dislocațiilor.

Nu s-a stabilit, încă, foarte clar mecanismul de formare al nanoparticulelor oxidice. Y_2O_3 se poate dizolva în matrice în timpul procesării prin MA și precipită în timpul procesului de consolidare, însă s-a demonstrat și existența dispersiilor oxidice în pulberile MA. Astfel, compoziția chimică și structurile locale și cristaline ale nanoparticulelor disperse rămân un subiect deschis în studiul aliajelor de tip ODS.

Un lucru este clar în ceea ce privește oxizii Y_2O_3 , aceștia au cea mai mare eficiență în creșterea rezistenței materialelor. Adiția de Ti este foarte importantă pentru rafinarea particulelor disperse de oxid. Studii TEM au arătat că se pot forma cel puțin două tipuri de particule nano: nano-aglomerate nestoichiometrice complexe de tip Fe-Cr-Y-Ti-O (d~2nm) și/sau oxizi complecși de dimensiuni nano (d~5-15nm) de tip $Y_2Ti_2O_7$ și chiar Y_2TiO_5 .

Caracterizarea microstructurii sistemelor bine controlate de aliaje ODS în diferite etape ale procesării va ajuta la evaluarea mecanismului de formare a nanoparticulelor, și va permite un control mai bun al condițiilor de procesare.

Sinterizarea asistată în câmp electric (SPS) este o metodă ce face posibilă sinterizarea materialelor dificil de obținut prin procedeele convenționale precum sinterizarea fără aplicarea unei presiuni sau presarea izostatică la cald. Tehnica SPS aduce numeroase îmbunătățiri în sinteza și procesarea materialelor avansate, în special prin sinterizarea rapidă cu controlul limitei de grăunți și gradientului de temperatură, putând fi obținute aliaje cu structuri nanometrice și cu densitatea peste 99% din densitatea teoretică.

Această tehnică a fost folosită recent pentru consolidarea unor diferite tipuri de oțeluri de tip ODS, însă există puține rezultate în ceea ce privește proprietățile mecanice ale oțelurilor ODS fabricate prin tehnica SPS.

Objectivele specifice tezei

Cerințele dure privind funcționarea reactoarelor avansate au condus la o colaborare la nivel mondial în dezvoltarea materialelor de tip ODS care să prezinte un echilibru între proprietățile mecanice, fizice și radiologice. Provocările semnificative în dezvoltarea practică a oțelurilor feritice de tip ODS au fost abordate de numeroși cercetători în ultimii ani (Kurtz, 2009).

Prin tematica tezei se dorește să se aducă un aport concret în ceea ce privește obținerea materialelor de tip ODS prin procedeul de aliere mecanică urmat de sinterizarea asistată în câmp electric.

Obiectivul general al tezei de doctorat este obținerea unor aliaje ODS care au ca bază sistemul ternar Fe-Cr-W pentru a fi utilizate în construcția reactoarelor de generație nouă. În

procesul de elaborare s-a propus o primă etapă de aliere mecanică a pulberilor urmată de tratamente termice cu scopul de a avea o difuzie completă a wolframului în soluție solidă și de a obține probe compacte din pulberea aliată.

Objectivele specifice au fost:

- Stabilirea caracteristicilor pulberilor și a parametrilor optimi de aliere mecanică ce conduc la o dizolvare cât mai avansată a elementelor de aliere Cr și W în rețeau Fe.
- Investigarea evoluției microstructurii și compoziției de fază a pulberilor în timpul procesului de aliere mecanică în moara planetară cu bile.
- Stabilirea parametrilor de tratament și determinarea efectelor tratamentelor termice asupra procesului de difuzie a W în soluție solidă. De asemenea, s-a urmărit influența tratamentelor termice asupra microstructurii și compoziției pulberilor aliate mecanic.

Pulberile aliate mecanic au fost tratate termic și în scopul eliminării microtensiunilor din rețea și au fost evidențiate modificările microstructurale la temperaturi înalte. Prin analize termice diferențiale în atmosferă de argon s-a examinat stabilitatea termică a structurilor formate în timpul MA. S-a arătat că microstructura și compoziția de fază a unor aliaje MA s-a modificat, apărând transformări de fază datorită activității microstructurale activată termic.

S-au realizat tratamente termice la 850°C, 1000°C și 1200°C pentru a stabili compoziția fazică a pulberilor la aceste temperaturi și pentru a stabili temperatura la care aceste materiale încep să se topească.

Consolidarea pulberilor aliate mecanic prin sinterizare asistate în câmp electric. După această etapă s-a realizat caracterizarea probelor compacte obținute din punct de vedere microstructural și al compoziției chimice.

Planul de cercetare experimentală

Etapele stabilite pentru programul experimental au fost:

- Obținerea prin aliere mecanică a unor pulberi cu compoziții din sistemul Fe-Cr-W ce constituie baza pentru aliajele vizate a fi utilizate în construcția reactoarelor de noua generație. Evidențierea efectului parametrilor de aliere mecanică asupra morfologiei particulelor. Caracterizarea chimică și microstructurală a pulberilor obținute după alierea mecanică.
- 2. Adiția Ti și a Y₂O₃ în structura aliajului Fe-Cr-W. Evidențierea efectului elementelor adăugate asupra procesului de aliere mecanică. Caracterizarea chimică și microstructurală a pulberilor obținute după alierea mecanică și în timpul procesului.
- 3. Evidențierea efectelor tratamentelor termice la temperaturi înalte și stabilirea influenței acestora asupra compoziției și microstructurii pulberilor aliate mecanic.
- 4. Compactarea pulberilor prin sinterizare asistată în câmp electric și caracterizarea chimică și microstructurală a materialului obținut.



Fig. 1. 1. Schema planului experimental

CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL II -MATERIALE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

Acest capitol cuprinde descrierea detaliată a materialelor studiate în această lucrare, incluzând, materia primă, metodele de obținere, echipamentele și tehnicile utilizate, ele reprezentând o parte esențială a acestei lucrări. Materialele obținute pot avea comportări diferite datorită variației compoziției și metodelor de procesare. De asemenea, informațiile complete despre originea materialelor de bază și a metodelor de obținere sunt importante, și este necesar să fie discutate înainte de orice concluzie. Metodele de analiză și tehnicile de caracterizare a materialelor constituie elemente esențiale în determinarea relației dintre procesare, structură și proprietăți pentru orice domeniu al științei materialelor. Acestea furnizează date despre comportarea și proprietățile materialelor. De asemenea, detalii privind echipamentele utilizate sunt importante la fel ca și tehnicile de caracterizare.

Cap III. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA ALIAJELOR DE TIP ODS

3.1.1. Obținerea aliajelor bază Fe-Cr-W prin procedeul de aliere mecanică și caracterizarea acestora

Pentru a analiza procesul de aliere mecanică al pulberilor ternare Fe-Cr-W și Fe-Cr-W cu adiție de Ti și Y₂O₃ și pentru a optimiza parametrii de aliere astfel încât să se obțină soluția solidă Fe-Cr-W într-un timp scurt, s-au realizat încercări prin varierea parametrilor de măcinare, a compoziției materialelor și a agentului de control utilizat (PCA) (Stanciulescu M., 2016).

Scopul procesului de aliere este acela de a obține soluția solidă Fe-Cr-W în care să avem o dispersie omogenă de oxid de Y_2O_3 sau Y-Ti-O. Pentru optimizarea energiei de aliere în vederea obținerii aliajului, energie definită ca eficiența ciocnirilor bilă-bilă și bilă-perete bol, trebuie să se țină seamă de viteza de rotație și de supraîncălzirea pulberii în timpul măcinării, atunci când mediul de aliere rămâne constant. Astfel, pentru a controla efectul căldurii generate în timpul procesului, alierea mecanică se realizează în cicluri formate din timpi de aliere și timpi de răcire. În acest studiu s-a utilizat un ciclu aliere-răcire de 5min - 10min pentru a răci pulberea și a evita sudarea excesivă a acesteia de bilele și vasul de aliere.

Studiul privind obținerea aliajelor ternare Fe-Cr-W cu adiție de 0,5Ti și 0,3Y₂O₃ a avut mai multe etape.

În prima etapă a procesului de aliere mecanică s-au utilizat compozițiile: Fe-14%Cr-3%W-0,3%Y₂O₃ (notat 14Y3W) și Fe-14%Cr-3%W (notat Fe14Cr3W) având ca scop:

- stabilirea parametrilor de aliere mecanică optimi în vederea obținerii aliajelor ternare Fe-Cr-W cu și fără adiție de oxid de Y.

-stabilirea influenței parametrilor de aliere mecanică asupra gradului de aliere al pulberilor, morfologiei și compoziției acestora;

-stabilirea influenței elementelor de aliere asupra procesului MA;

- optimizarea compoziției elementale a pulberilor inițiale în vederea obținerii unor aliaje bază Fe-Cr-W cu caracteristici specifice utilizării acestora în construcția reactoarelor nucleare de generație nouă.

Pentru procesul de aliere s-a plecat de la pulberile elementale de Fe, Cr, W și Y_2O_3 și s-a utilizat moara planetară cu bile Pulverisette 7 care are posibilitatea de a măcina concomitent în două boluri cu un volum de 80ml. Este important de specificat faptul că pentru aceste aliaje s-a utilizat pulbere de W cu dimensiunea de particulă mai mică de 1µm.

Analizele de difracție de radiații X au pus în evidență faptul că după 78h MA la 250rpm Fe și Cr se aliază complet, însă W intră parțial în rețeaua FeCr. De asemenea, prin prelungirea timpului de aliere intensitatea picuri DRX scade și lățimea unghiulară crește datorită creșterii defectelor în rețea, dar și a scăderii dimensiunii de cristalit.

Conform analizelor DRX, se pare că energia de impact provenită din coliziunea bilelor până la 32h măcinare determină în principal deformarea și rafinarea pulberilor nu și alierea acestora. La aproximativ 32h de măcinare începe și procesul de aliere datorat în principal creșterii procesului de difuzie care este favorizat de creșterea defectelor din rețea. Prin prelungirea procesului de măcinare, după 50h, particulele ajung la o formă echiaxială și au dimensiunea principală sub 5µm. Astfel, poate fi concluzionat că între 32h și 50h de măcinare, procesele de sudare la rece și fragmentare ajung la un punct de echilibru. Continuarea procesului de măcinare conduce la obținerea unei pulberi de dimensiuni nanometrice extrem de aglomerate.

Având în vedere că 78h de măcinare nu sunt suficiente pentru o disoluție completă a wolframului în matricea α -FeCr, este necesară modificarea parametrilor de aliere mecanică fie prin creșterea vitezei de rotație, a raportului bile/pulbere și/sau timpului de aliere, fie prin scăderea cantității de pulbere procesată.

Ca și o concluzie generală a studiilor initiale privind procesul de aliere mecanică se poate afirma faptul că în cazul procesării materialului Fe-14Cr-3W-0,3Y₂O₃ prin MA utilizând o viteză de rotație de 250 rpm, timp de 78h permite obținerea unei pulberi omogene, însă timpul de aliere nu este suficient pentru alierea completă a wolframului cu fierul și cromul.

De asemenea, s-a pus în evidență faptul că agentul de control al procesului (polyvinyl alcool) poate contamina pulberea și mai ales s-a constatat că, fiind un produs solid, nu se elimină ușor din probe, astfel s-a renunțat la utilizarea polyvinyl alcoolului în procesul de aliere mecanică.

Având în vedere rezultatele obținute pentru pulberea 14Y3W, dar și faptul că în procesul de aliere este importantă realizarea alierii elementelor principale Fe-Cr-W, s-a stabilit un nou set de parametrii pentru fabricarea aliajului Fe-14Cr-3W (Fe14Cr3W).

Deoarece oxidul de ytriu nu a putut fi studiat prin tehnicile DRX, SEM-EDX și pentru a studia influența sa asupra procesului de aliere mecanică s-a preferat ca în această etapă să se studieze compoziția de bază Fe-14Cr-3W. Acest material a fost procesat atât la 250rpm cât și la 350rpm pentru a arăta influența vitezei de aliere mecanică asupra gradului de aliere al elementelor Fe și Cr și a morfologiei particulelor în timpul procesului de aliere mecanică.

Ca și în cazul materialului analizat anterior, spectrele DRX sunt caracterizate de cele trei picuri (110), (200) și (211) specifice la α -FeCr și patru picuri caracteristice elementului W rămas nealiat în material. Prelungirea timpului de aliere conduce la distorsionarea rețelei cristaline și scăderea dimensiunii cristalitelor.

Materialul pulverulent inițial Fe-14Cr-3W, considerat materialul de bază în acest studiu, a fost procesat la diferite viteze de aliere, însemnând 350 rpm și 250rpm, pentru 48h și respectiv 50h. Din punct de vedere al modificărilor morfologice, pulberile măcinate trec prin aceleași etape ca și amestecul 14Y3W în timpul alierii mecanice. De asemenea, deși s-a crescut viteza de rotație la 350rpm, wolframul s-a aliat parțial cu Fe și Cr.

Având în vedere rezultatele obținute în cadrul analizelor privind procesul de aliere mecanică s-a stabilit faptul că un procent de 3% W este greu de introdus în rețeaua Fe-Cr prin alierea mecanică în moară planetară cu bile datorită disoluției mai lente a W în rețeaua Fe în comparație cu cea a Cr. Astfel, se propune micșorarea concentrației de W pentru a obține aliaje de tip ODS cu adiție de wolfram prin procedeul de aliere mecanică într-o moară planetară cu bile de dimensiuni reduse. De asemenea, se recomandă utilizarea unei pulberi elementale de W cu dimensiuni în domeniul nanometric pentru a favoriza omogenizarea și difuzia mai rapidă a acestui element în rețeaua Fe-Cr, dar și aplicarea setului de parametrii MA care a condus la cele mai bune rezultate în ceea ce privește formarea soluției solide Fe-Cr-W.

3.1.2. Determinarea evoluției dimensiunii de cristalit și a deformațiilor în procesul MA

Așa cum s-a specificat în subcapitolul anterior, analiza profilului liniilor de difracție pentru pulberile aliate mecanic arată că un timp de aliere prelungit rezultă în lățirea picurilor de difracție și deplasarea lor către unghiuri 2 Θ mai mici față de poziția specifică picurilor α -Fe(Fig. 3.1). Acest lucru indică o creștere a solubilității solide a elementelor solute în matricea α -Fe, deformarea rețelei, cât și reducerea graduală a dimensiunii de cristalit.

Pentru a demonstra acest lucru, s-a realizat analiza spectrelor de difracție prin metoda Warren-Averbach cu programul X'Powder. Din analiza Warren-Averbach a spectrelor achiziționate la diferite ore ale procesului de aliere mecanică pentru materialul 14Y3W rezultă că dimensiunea de cristalit scade și microdeformația rețelei crește odată cu creșterea timpului de aliere mecanică. Variația dimensiunii de cristalit calculată prin această metodă pentru diferiți timpi de aliere este prezentată în Fig. 3.2a. De asemenea, variația microdeformației rețelei cu timpul de aliere este ilustrată în Fig. 3.2b.



Fig. 3. 1 Modificarea profilului liniei de difracție maxime a matricii Fe cu creșterea timpului de aliere mecanică

Așa cum s-a sugerat anterior, energia de impact a coliziunii bilelor până la 32h de măcinare, a condus la deformarea și rafinarea particulelor nu și la aliere. De asemenea, scăderea bruscă a dimensiunii de cristalit între 0 h și 32h de măcinare sugerează o rafinare severă în acest interval al timpului de măcinare, în timp ce reducerea dimensiunii de cristalit între 32 și 78h arată că în această perioadă de măcinare deformarea rețelei se apropie de un nivel maxim, alierea fiind fenomenul dominant.



Fig. 3. 2 Variația a) dimensiunii de cristalit și b) microdeformației rețelei cu timpul de aliere pentru 14Y3W

În literatură (Dousti, 2013) (Mihalache V., 2019) se sugerează că în alierea mecanică a diferite sisteme de aliaje metalice, variația dimensiunii de cristalit are, de obicei, sens invers față de variația densității de dislocații. În plus, pe baza teoriei difuziei, energia de deformare, care este funcție de densitatea de dislocații, este principala forță motrice termodinamică pentru difuzie în timpul MA, iar centrele de dislocație și limitele de grăunți sunt canale ce accelerează difuzia în alierea mecanică. Astfel, după 32h MA, energia stocată și structura distorsionată a particulelor favorizează procesul de aliere.

Poate fi concluzionat că variațiile identificate prin DRX în microstructura pulberilor în timpul MA sunt în concordanță cu modificările morfologice și compoziționale ale pulberilor analizate prin SEM-EDX.

De asemenea, ar trebui menționat că datorită dimensiunilor mici de particulă (nanometrică) și a procentului de 0,3%Y₂O₃, caracteristicile particulelor de oxid pe durata alierii mecanice nu au putut fi determinate prin tehnicile de analiză utilizate în acest studiu. Totuși este cunoscut faptul că particulele de oxid au o influență importantă asupra modificării dimensiunii de cristalit, densității de dislocații, energiei de deformare stocate, solubilității și evoluției microstructurale a pulberilor în procesul de aliere mecanică (Dousti B., 2013).

3.1.3. Aliajele bază Fe-Cr cu un conținut de 2%W

Având în vedere rezultatele obținute în studiul anterior privind procesul de aliere mecanică al amestecurilor 14Y3W și Fe14Cr3W, s-a trecut la o nouă etapă a procesului de aliere mecanică. Studiile realizate anterior în cadrul tezei, dar și alți autori (Dousti, 2013) (Mihalache V., 2019) arată că procesele de aliere mecanică utilizate în fabricarea aliajelor de tip Fe-ODS necesită timpi de aliere lungi și o energie mare, iar compoziția și microstructura pulberilor MA pot varia de la un lot la altul în funcție de parametrii de proces, condițiile de aliere și gradul de contaminare fie de la instrumentele de aliere, fie din aerul ce pătrunde în boluri în timpul procesului.

În cea de-a doua etapă a studiului privind s-au realizat s-a luat în calcul faptul că:

- o creșterea a vitezei de măcinare de la 250rpm la 350rpm accelerează procesul de aliere a elementelor de bază Fe-Cr-W;
- un procent de 3% W este difícil de introdus în rețeaua Fe-Cr și astfel în această etapă se utilizează 2%W;
- un timp lung de aliere permite difuzia unei cantități mai mari de W în rețeaua Fe-Cr;
- utilizarea unei dimensiuni de particulă în domeniul nano pentru elementul W poate conduce la omogenizarea și difuzia accelerată a acestuia în rețeaua FeCr și astfel se folosește W de 80nm în locul W mai mic de 1µm;
- polyvinyl alcoolul contaminează pulberile semnificativ cu C şi O deoarece este o pulbere și eliminarea rapidă din materialele procesate este dificilă, astfel în procesul de aliere se utilizează alcool anhidru.
- un procent de 0,3Y₂O₃ nu poate fi determinat prin analiza cu tehnicile convenționale DRX și SEM-EDX.
- raportul bile-pulbere mai mare conduce la o creștere a energiei în procesul de aliere mecanică.

În plus, față de modificarea compozițoeo și dimensiunii particulelor de W, s-au realizat modificări în ceea ce privește procesul de aliere mecanică prin stabilirea unor noi parametri de aliere care să permită obținerea aliajelor propuse. S-au utilizat diferiți timpi de aliere pentru a stabili timpul de aliere maxim necesar în vederea obținerii aliajului Fe-Cr-W.

Alcoolul anhidru s-a adăugat pentru a evita sudarea la rece în exces și pentru a reduce procesul de oxidare al pulberilor. De asemenea, acest PCA este eliminat ușor din pulberea aliată prin menținerea materialului procesat la uscat câteva zile într-o boxă cu atmosferă controlată de Ar.

În acest subcapitol este prezentată evoluția compoziției considerată matrice Fe-14%Cr-2%W în timpul procesului de aliere mecanică prin extragerea și analizarea unei cantități mici de pulbere la 10, 30, 48, 64 și 80 h. Scopul principal este acela de a obține soluția solidă Fe-Cr-W într-un timp de aliere cât mai scurt.

Pulberea de Fe cu o dimensiune de particulă mai mare decât a celorlalte elemente a făcut posibilă observarea evoluției morfologiei mixului de particule în timpul procesului. Aceasta este prezentată în Fig.3.3a-f. În procesul de aliere particulele elementelor ductile Fe și W (Cr este un element fragil) sunt supuse în mod repetat deformării plastice severe, sudării la rece, fragmentării și re-sudării. Raportul dintre procesul de fragmentare și ce de sudare depinde de condițiile de aliere și de etapele de aliere (Stanciulescu, 2018).

Ca și în cazul pulberilor studiate anterior, în stadiile inițiale ale măcinarii, 0-30h (Fig. 3.3ac), datorită coleziunii bilelor, particulele ductile tind să se aplatizeze (vezi particulele de Fe). Prin continuarea procesului de aliere, se obțin particule cu formă lamelară care se sudează între ele formând structuri lamelare ce sunt supuse în mod continuu procesului de fragmentare (Fig. 3.3. b,c). Formarea acestor structuri lamelare este necesară pentru avansarea procesului de aliere al elementelor, deoarece în acest stadiu, deformarea plastică severă crește procesul de difuzie al elementelor de aliere în rețeaua Fe.



Fig. 3. 3. Micrografiile SEM ale materialului Fe14CrW inițial (a), după: 10 (b), 30 (c), 48 (d), 64 (e) și 80 (f) ore de aliere (măriri x800 ÷20.0k)

Prin creșterea timpului de aliere la 48h (Fig. 3.3d) procesele de deformare și sudare împreună cu dispersiile solide conduc la durificarea materialului ceea ce determină creșterea procesului de fragmentare a structurii acestuia reducându-se drastic dimensiunea particulelor. În acest stadiu al alierii particulele se aglomerează formând clusteri (Fig.3.3d), ceea ce sugerează că încă există un proces intens de fragmentare.

Continuarea procesului MA până la 64-80h (Fig.3.3e-f) conduce la atingerea unui echilibru între sudare și fragmentare, fiind promovată formarea de particule compozite cu suprafețe de legătură sudate aleatoriu.

În starea de echilibru microstructurile sunt rafinate până la dimensiuni nanometrice (Fig.3.3f) ceea ce determină aglomerarea lor sub formă de clusteri (Canakci, 2012). Efectele modificări morfologiei particulelor asupra procesului de omogenizare poate fi mai bine înțeles dacă se compară compoziția pulberilor în diferitele stadii ale procesului de aliere.

Hărțile elementale realizate prin analize EDX (Fig.3.4) pun în evidență zone bogate în Cr și W până la 64h MA, însă după 80h de aliere pulberea este omogenă

Compoziția chimică a pulberii după 80h de aliere mecanică este dată în Tabelul 3.1. După cum se poate observa în acest tabel, valorile procentuale ale compoziției chimice sunt apropiate de cele așteptate Fe-14%Cr-2%W.

Element	%maså	Wt% Sigma
Cr	14.80	0.02
Fe	83.53	0.04
W	1.66	0.05

Tabelul 3. 1 Compoziția chimică a pulberii Fe14CrW după 80h de aliere

Diagramele de difracție ale pulberii Fe14CrW aliată 10, 30, 48, 64 și 80h sunt prezentate în Fig. 3.5. Aceste spectre sunt caracterizate de cele trei picuri (110), (200) și (211) specifice rețelei bcc a α -Fe (specifice și rețelei α FeCr), dar și de cele patru picuri specifice W care rămâne parțial nealiat. Liniile de difracție ale Fe și Cr sunt foarte apropiate în spectrul de difracție, iar elementul Cr este vizibil ca un "umăr" al picului Fe (evidențiat cu săgeți în Fig.3.5) până la 30h de aliere.

Picurile Cr nu mai apar separate în spectrul de difracție după 48h de aliere mecanică, ceea ce înseamnă că între 30h și 48h de aliere Cr a intrat în rețeau Fe. Totuși picurile specifice W sunt separate în spectru și la 80h MA, însă intensitatea lor scade, sugerând că în procesul de aliere mecanică are loc alierea completă a Fe-Cr și alierea parțială a W. Acest comportament pune încă odată în evidență faptul că disoluția W în matricea Fe este foarte dificilă ceea ce întârzie procesul de formare a soluției solide Fe-Cr -W chiar și la timpi foarte lungi de aliere și concentrații mici de W, chiar și atunci când se utilizează particule nanometrice.



Fig. 3. 4. Hărțile EDX ale Fe, Cr, W în pulberea Fe14CrW aliată mecanic între 0-80h (mărire x800 ÷10.0k)



Fig. 3. 5. Spectrele DRX ale pulberii Fe14CrW între 0- 80h MA

De asemenea, analiza spectrelor DRX arată, ca și în studiul anterior, o lărgire unghiulară a picurilor și o scădere a intensității acestora odată cu creșterea timpului de aliere. Așa cum au arătat analizele Warren-Averbach, acest lucru este atribuit defectelor induse de procesul de aliere și reducerii dimensiunii de cristalit (Stanciulescu, 2018)

Analiza DRX combinată cu analizele SEM -EDX realizate pe compozițiile de tip Fe-Cr-W ne sugerează faptul că o perioadă de 80h de aliere mecanică este suficient de lungă pentru a obține alierea completă a Fe și Cr și pentru obținerea unei microstructuri omogene a materialului și o distribuție fină a particulelor, însă wolframul este parțial introdus în rețeaua Fe-Cr. Astfel, pentru obținerea soluției Fe-Cr-W complet aliate în timpul procesului de aliere mecanică este necesară fie creșterea timpului de aliere sau a energiei, fie utilizare unui alt instrument de măcinare.

Creșterea timpului de aliere nu este soluția ideală deoarece s-a dovedit că un timp de aliere îndelungat conduce la un nivel ridicat de contaminare.

Utilizarea unor instrumente de măcinare din carbura de wolfram (WC) permite creșterea energiei de măcinare, dar poate apărea o contaminare a pulberii cu carbură de wolfram.

Utilizarea unor boluri de dimensiuni mari (> 250ml) ar crește energia de aliere însă moara planetară Pulverisette 7 nu permite folosirea unor boluri de măcinare cu dimensiuni mai mari de 80ml.

Astfel, ca soluție alternativă la procesul de aliere mecanică un timp îndelungat este activarea difuziei accelerate a wolframului în rețeaua Fe-Cr în pulberile aliate prin aplicarea unor tratamente termice ulterioare măcinării.

3.1.4. Stabilirea mecanismul de aliere mecanică în moara planetară Pulverisette 7

Din analizele DRX coroborate cu investigațiile SEM-EDX pentru pulberile studiate în diferitele stadii ale procesului de aliere mecanică și considerând diferitele procese ce apar în timpul alierii mecanice a aliajelor 14Y3W, Fe14Cr3W și Fe14CrW, s-a stabilit că procesul de aliere mecanică se poate împărții în mai multe stadii. Se poate sugera că în primele etape ale procesului, până la 32h, măcinarea a presupus deformarea, sudarea și resudarea particulelor, formându-se în sistem doar un volum foarte mic de soluție solidă Fe-Cr, în timp ce alierea completă a fierului cu cromul are loc în ultimele etape ale măcinării, între 50 și 80h MA. După timpi lungi de aliere, datorită atingerii unui echilibru între procesele de sudare și fragmentarea apare și rafinarea pulberilor la nivel de particule cu dimensiuni nanometrice.

În plus, se poate propune un mecanism calitativ pentru a prezenta diferitele stadii ale procesului de aliere în cazul materialelor studiate. Acest mecanism demonstrează că procesul de aliere mecanică consta în principal din cinci stadii:

- I. Aglomerarea particulelor elementale și formarea clusterilor ce prezintă o particulă de Fe în mijloc;
- II. Deformarea particulelor ductile și aplatizarea acestora ;
- III. Particulele lamelare încep să e sudeze formând structuri lamelare, care captează particulele fragile între ele și odată cu creșterea timpului de aliere aceste structuri se fragmentează;
- IV. Rafinarea structurilor lamelare și resudarea aleatorie a structurilor fragmentate ;
- V. Sudarea și fragmentarea ating o stare de echilibru, promovând formarea particulelor compozite în domeniul nano. În acest stadiu amestecul de pulbere este omogen, cu particule echiaxiale de aliaj Fe-Cr și parțial W.

Ilustrarea schematică a celor cinci stadii în evoluția microstructurală în procesul de aliere mecanică este prezentată în Fig.3.6.



Fig. 3. 6. Ilustrarea schematică a evoluției microstructurii pulberilor în timpul procesului de aliere mecanică, bazat pe stadiile I-V descrise în text (Stanciulescu, 2018)

3.2. Analiza termică a pulberilor aliate mecanic utilizând termoanalizorul SETARAM

Proprietățile termice ale materialelor sunt importante în înțelegerea transformărilor de fază ce pot apărea în timpul încălzirii acestora într-un anumit interval de temperatură, iar acestea pot fi studiate utilizând metode de analiză presum : calorimetria diferențială (DSC -Differential Scanning Calorimetry), analiza termică diferențială (ATD sau DTA -Differențial Thermal Analysis) și termogravimetria (TG). În funcție de transformările ce apar în probă, graficele DSC/ATD prezintă picuri exotermice și/sau endotermice în funcție de absorbția sau desorbția căldurii în/din probă, iar analiza termogravimetrică arată variația masei probei în timpul tratamentului termic.

Acest tip de analiză permite stabilirea temperaturilor la care apar anumite tranfomări de fază precum traziții $\alpha \rightarrow \gamma$, formarea oxizilor și precipitarea carburilor, iar pentru consolidarea aliajelor de tip ODS obținute prin metalurgia pulberilor, un proces necesar este înlăturarea oxizilor ce acoperă suprafața pulberilor inițiale, dar și a compușilor ce contaminează materialul în timpul procesului de aliere mecanică.

Procesarea oțelurilor ce conțin elemente de aliere cu o afinitate crescută pentru oxigen, precum Cr, reprezintă o provocare ce necesită cunoașterea în detaliu a proceselor chimice ce apar în timpul procesului de sinterizare.

Contaminarea aliajului apare în timpul alierii mecanice datorită pătruderii aerului în bolurile de măcinare în timpul procesului de aliere mecanică, atunci când moara planetară se află în afara unei boxe cu atmosferă controlată. Azotul și oxigenul sunt absorbite pe suprafața pulberilor supuse unui proces de fragmentare și resudare continuă, iar apoi sunt difuzate în golurile interstițiale rămânând în soluția solidă sau sunt blocate la nivelul defectelor microstructurale și la nivelul legăturilor dintre grăunți. Datorită faptului că în timpul procesării se generează în mod continuu o dezordine la nivel atomic și se formează grăunți nanostructurați, elementele de contaminare sunt

absorbite în pulbere în cantități peste limitele de solubilitate ale acestora în aliajul respectiv (Wendel, 2020).

Astfel, scopul analizelor termice diferențiale este:

- determinarea transformărilor de fază ce apar în materiale la încălzirea între 25-1200°C și a temperaturilor la care acestea apar;
- determinarea variației de masă în timpul încălzirii la temperaturi între 25-1200°C
- stabilirea influenței elementelor de aliere asupra modificărilor microstructurale ce apar în timpul încălzirii;
- stabilirea influenței timpului de aliere asupra modificărilor microstructurale ale aliajelor studiate în timpul încălzirii.

3.2.1. Analiza prin calorimetrie diferențială dinamică (DSC)

Analiza DSC s-a utilizat pentru a examina caracteristicile termice ale pulberilor aliate mecanic, pentru identificarea fazelor de impurități datorate contaminarii și determinarea evoluției acestora cu creșterea temperaturii. De asemenea, prin utilizarea pulberilor aliate mecanic aceeași perioada de timp, dar care au compoziții diferite, se urmărește și influența elementelor de aliere asupra comportării materialului la încălzirea până la 1200°C.

Analiza prin calorimetrie diferențială a fost realizată pe pulberile: Fe14Cr, Fe14CrW, 14YW și 14YWTi cu un conținut de 2%W măcinate 64h sau 80h.

În Fig. 3.7 sunt prezentate curbele DSC pentru probele analizate. Se poate observa că sunt puse în evidență 4 evenimente majore care apare la încălzirea materialelor. Aceste evenimente sunt atribuite următoarelor modificări ce apar în aliaje:

- 1. Relaxarea rețelei cristaline, urmată de creșterea grăunților, oxidarea pulberilor și precipitarea CrN;
- 2. Tranziția magnetică a fierului (temperatura Curie) ;
- 3. Transformarea $\alpha \rightarrow \gamma$ a matricii FeCr;
- 4. Descompunerea oxizilor bogați în Cr și a nitrurii;

Temperaturile la care apar cele patru evenimente sunt prezentate în Tabelul 3.2.

Nr.	Codificare	Timp aliere, h	Poziția picului, [°C]			
	probă		1	2	3	4
1	Fe14Cr		488	783	987	1075
2	Fe14CrW	80	499	781	945	1093
3	14YW		515	772	937	1103
4	14YWTi		508	795	938	1010

Tabelul 3. 2 Datele extrase din curbele DSC pentru aliajele Fe14Cr, Fe14CrW, 14YW și 14YWTi

Picul exoterm prezent în intervalul de temperatură 275-675°C se datorează stării de nonechilibru a probelor, aceasta fiind determinată de procesul de aliere mecanică. Acest pic constă în eliberarea de energie în timpul încălzirii datorită proceselor de relaxare a rețelei, revenire și creștere a grăunților (Alleg, 2013). De asemenea, la începutul procesului de încălzire se pierde și apa din probe. Acest lucru este confirmat și de pierderea de masă rezultată în urma analizelor termogravimetrice prezentate în următoarele capitole.

Această teorie, pe lângă rezultatele din literatura de specialitate (Mihalache, 2016), este confirmată și de analizele DSC realizate pe aceleași tipuri de probe care au fost încălzite de 2 ori consecutiv în aceleași condiții (fără să fie scoase din aparat și reintroduse pentru a doua încălzire).

În plus față de evenimentele prezentate mai sus, în intervalul de temperatură 275-675°C apare și oxidarea pulberilor, iar această oxidare este o reacție exotermică ce contribuie la evenimentul 1 în curbele DSC.



Fig. 3. 7. Curbele DSC ale pulberilor Fe14Cr, Fe14CrW, 14YW, 14YWTi aliate mecanic 80h

Relaxarea rețelei materialului analizat este o consecință a tratamentului de revenire din afara stării de echilibru (generate de prelucrarea la rece în timpul alierii mecanice) prin încălzirea la 1200°C, însemnând rearanjarea atomilor, relaxarea tensiunilor la limitele de grăunți și creșterea grăunților (Canakci, 2012), (Azzaza, 2015). Cu alte cuvinte, această relaxare constă în eliberarea de energie prin procesul de revenire și fuzionarea subgrăunților. Rezultate similare privind procesul de revenire au fost raportate în literatură (Wendel J. M., 2020) pentru pulbere de bcc-Fe, unde entalpia maximă stocată este legată de procesele de revenire (care se manifestă ca o reacție exotermă în analizele DSC în intervalul de temperatură 560-850°C.

Totuși, relaxarea rapidă a tensiunii și constantei de rețea a aliajului Fe-Cr până la temperatura de 675°C este însoțită de creșterea fazei cu structură fcc-CrN și a oxizilor de Fe și Fe-Cr. Mihalache V. (Mihalache, 2016) a arătat că picul specific procesului de relaxare și creștere a CrN lipsește în cazul analizei DSC a unor probe măcinate un timp foarte îndelungat, deși prezența precipitatelor CrN a fost determinată prin DRX. Acest lucru sugerează faptul că relaxarea rețelei, însoțită de creșterea fazei CrN a început în timpul alierii mecanice, însă în studiul de față nu s-a determinat existența acestei faze în pulberile aliate mecanic.

După cum s-a specificat anterior, în timpul alierii mecanice aerul poate să pătrundă în bolurile de măcinare atunci când moara nu este plasată într-o boxă cu atmosferă controlată. Astfel, elementele N₂ și O₂ sunt absorbite pe suprafața particulelor și difuzează în golurile interstițiale rămânând în soluție solidă sau sunt blocate la nivelul defectelor structurale și la nivelul limitelor de grăunți. Deoarece distorsionarea rețelei este generată în mod continuu în timpul alierii mecanice, atomii de oxigen și azot sunt absorbiți în material peste limita de solubilitate a acestora (Muramatsu, 2005) (Raju, 2009).

Aceste ipoteze vor fi susținute și de analizele TG și de tratamentele termice combinate cu analize DRX .

În Fig. 3.7 se poate observa că la temperaturi între 772-795°C este pus în evidență un eveniment endotermic (pic 2) care este atribuit transformării magnetice a fierului ceea ce înseamnă că acesta trece din stare magnetică în stare paramagnetică Această transformare apare la temperatura de 770 °C în diagrama de stabilitate a Fe și este cunoscută ca temperatura Curie, fiind apropiată de temperatura de tranziție feromagnetică a unor oțeluri Fe-Cr similare din punct de vedere al compoziției (Raju, 2009).

Picul endotermic 3 apare la temperaturi între 937-987°C cu o variație ușoară a temperaturii între pulberile de diferite compoziții. Aceasta este atribuit transformării de fază ferită-austenită $(\alpha \rightarrow \gamma)$ ce corespunde temperaturii de 912°C în cazul fierului pur. Această temperatură este dependentă de conținutul de Cr din aliajele Fe-Cr conform diagramei de stabilitate termodinamică

Fe-Cr.Temperatura de transformare $\alpha \rightarrow \gamma$ este influențată de timpul de aliere deoarece acesta determină gradul de aliere dintre elementele Fe și Cr, dar și gradul de contaminare al pulberilor procesate, însemnând conținutul de N₂ și O₂. Este cunoscut faptul că azotul este un element ce stabilizează austenita și astfel extinde domeniul austenitic (adică austenita poate să apară într-un interval de temperaturi ușor diferit de cel din diagrama de fază). În cazul unui timp de aliere îndelungat, transformarea ferită-austenită se deplasează către un domeniu de temperaturi mai scăzute datorită creșterii concentrației de azot (peste limita de solubilitate de 0,1% în Fe la temperatura camerei) în probă, astfel aliajele analizate în acest studiu prezintă această transformare, deși acest tip de aliaje, cu un conținut de 14% Cr ar trebui să fie în afara buclei γ .

Evenimentul 4 din curbele DSC apare la aproximativ 1100°C și este specific descompunerii CrN și a oxizilor Fe-Cr. De obicei reacția de descompunere este o reacție endotermă deoarece ruperea legăturilor chimice necesită un consum de energie.

În Fig. 3.7 se poate observa că entalpia de reacție a transformării $\alpha \rightarrow \gamma$ și a reacției de descompunere în cazul probelor Fe14Cr și Fe14CrW este mai mare decât în cazul pulberilor cu adiție de Ti și Y₂O₃. Astfel, este posibil ca acești compuși, în special Y₂O₃, să conducă la o stabilizare a structurii materialelor în timpul tratamentelor termice, ceea ce se traduce printr-o entalpie de formare mică. Cu alte cuvinte cu cât entalpia de formare este mai mică cu atât specia chimică este mai stabilă.

Această analiză ne arată că proprietățile termice ale materialului studiat sunt influențate de compoziția chimică a acestuia.



Fig. 3. 8. Curbele DSC ale pulberii 14YWTi aliată mecanic timp de 64 și 80h

Au fost comparate și curbele DSC (Fig. 3.8) ale pulberii 14YWTi aliată mecanic perioade diferite (64h și 80h) și s-a constatat că acestea prezintă aceleași caracteristici termice. Diferența constă în faptul că pulberea măcinată un timp mai îndelungat prezintă o deplasare a picului endotermic specific fazei austenitice către temperaturi mai joase datorită contaminării mai pronunțate, dar și o entalpia de reacție mai mică. O entalpie de reacție mai mică este echivalentă cu o cantitate mai mică de substanță formată ceea ce poate însemna un grad de aliere mai ridicat al pulberii 14YWTi măcinate 80h, ceea ce s-a arătat și prin analizele de difracție de radiații X pe pulberile aliate mecanic.

Proba 14YW tratată termic prin metoda DSC a fost analizată prin difracție de radiații X în vederea determinării compușilor din probă (Fig.3.9). Se poate observa că aliajul Fe-Cr prezintă o contaminare de aproximativ 2% cu Cr₂FeO₄ și Cr₂O₃. Acest lucru ne sugerează faptul că procesul de degazare nu a fost complet și o cantitate mică de oxizi stabili bază Cr rămâne în probă. De asemenea, un aspect foarte important este acela că picurile specifice W nu se mai disting în difractogramă. Acest lucru însemna că W a difuzat complet în rețeaua FeCr după tratamentul termic aplicat. O altă posibilitate era ca W să formeze precipitate de tipul carburii de wolfram sau faze Laves, însă astfel de compuși nu au fost determinați în urma analizei prin difracție.



Fig. 3.9. Spectrul de difracție al probei 14YW măcinată 80h și analizată prin DSC

Pulberea tratată termic prin DSC a fost supusă și analizei SEM-EDX. S-a observat că zona de suprafață a probei analizate prin DSC s-a compactat și este un material topit, iar partea internă este o pulbere recristalizată. Hărțile de distribuție a elementelor pun în evidență faptul că la suprafața probei avem o concentrație mai mare de O₂ în comparație cu interiorul probei (Fig.3.10).



Fig. 3. 10. Harta de distribuție a elementelor pentru proba 14YWTi după analiza DSC între 25-1200°C

3.2.3 Analiza termică diferențială (ATD)

Pentru a completa analizele DSC s-au realizat analize ATD pe probe cu aceeași compoziție Fe-14%Cr-2%W-0,5%Ti-0,3%Y₂O₃ (14YWTi), dar măcinate diferite perioade de timp (16h, 32h, 48h, 64h, 80h). Prin aceste analize s-a dorit punerea în evidență a influenței timpului de aliere mecanică asupra transformărilor de fază ce pot să apară în pulberile aliate mecanic, spre deosebire de analizele DSC realizate pentru compoziții diferite și același timp de aliere care arată influența compoziției asupra comportălii aliajelor la încălzirea până la 1200°C.

Analizele ATD (Fig. 3.11) au pus în evidență 5 evenimente similare celor ce apar în analizele DSC, însemnând :

1. Revenirea rețelei cristaline și creșterea grăunților, însoțită de precipitarea CrN și a oxizilor de Fe și Fe-Cr;

- 2. Reducerea oxidului Fe₃O₄ (magnetita) la FeO, un oxid mai stabil la temperaturi înalte;
- 3. Transformarea magnetică a Fe;
- 4. Transformarea austenitică $\alpha \rightarrow \gamma$ a matricii FeCr;
- 5. Descompunerea oxizilor bogați în Cr și a compusului CrN.



Fig. 3. 11. Curbele ATD ale pulberilor 14YWTi obținute prin aliere mecanică la diferiți (16h-80h) timpi (intervalul 200-1200°C)

Temperaturile la care apar cele 5 evenimente sunt prezentate în Tabelul 3.3.

La începutul procesului de încălzire are loc o revenire a rețelei materialelor ce se manifestă într-un pic exotermic extins între 200-580°C (picul 1), și presupune (ca și în cazul analizelor DSC) relaxarea tensiunilor interne, rearanjarea atomilor și creșterea subgrăunților (eliberarea energiei stocate în timpul alierii mecanice).

Nr.	Materiale	Timp de	Greutate	Poziția maximului, (°C)				
		aliere, (h)	probă, (mg)	1	2	3	4	5
1	Fe	Pur	184.68	350	577	766	922	-
		as-						
		received						
2		16h	148.06	380	586	767	883	-
3		32h	195.17	500	-	768	818	990
4	14YWTi	48h	196.45	478	-	766	854	969
5		64h	173.55	480	-	769	871	1050
6		80h	197.96	475	-	770	-	-

Tabelul 3. 3. Date extrase din curbele ATD pentru materialul 14YWTi măcinat diferite ore

În curbele ATD ale fierului pur și pulberii aliate 16h apare un eveniment endotermic (picul 2) la temperatura de aproximativ 580 °C. Această reducere este în concordanță cu diagrama de stabilitate termodinamică a oxizilor de Fe în funcție de conținutul de O_2 și reprezintă reducerea Fe₃O₄ => FeO care apare la 570°C. De obicei, reacțiile de reducere sunt reacții endotermice deoarece se utilizează energie pentru a rupe legăturile chimice și acesta este și cazul reducerii Fe₃O₄ => FeO. Magnetita din probă provine fie din oxidarea Fe la temperaturi joase, fie din reducerea hematitei, Fe₂O₃, oxid prezent pe suprafața tuturor pulberilor de Fe utilizate în

metalurgia pulberilor. Acest oxid este redus prin tratarea termică între 300-500°C (Wendel J. M., 2020). Picul 2 nu este prezent în cazul pulberilor aliate mecanic un timp îndelungat probabil datorită faptului că începe procesul de aliere între Fe și Cr și formarea oxizilor de Cr. Acest lucru este posibil deoarece Cr are o afinitate mai mare pentru O_2 decât Fe, favorizând formarea oxizilor stabili bogați în crom.

Ca și în analizele DSC transformarea magnetică a α -Fe apare la aproximativ 770°C pentru toate probele analizate (evenimentul 3).

În cazul analizelor ATD, transformarea $\alpha \rightarrow \gamma$ (evenimentul 4) apare la temperaturi între 818-922°C. În această analiză entalpia de reacție a transformării $\alpha \rightarrow \gamma$ este una mică, mai greu de identificat, și se manifestă la temperaturi ușor diferite de la o probă la alta datorită condițiilor de aliere mecanică diferite (timp de aliere diferit). De asemenea, transformarea austenitică este influențată de conținutul de N₂ din aliajele Fe-Cr. Deși aliajele Fe-14%Cr sunt aliaje cu structură feritică, deci se situează în afara buclei γ , conținutul crescut de azot, dar și gradul de aliere al elementelor Fe și Cr conduc la o deplasare a acestei transformări către temperaturi mai scăzute. În plus, se poate observa că în cazul pulberilor aliate un timp îndelungat tranformatea $\alpha \rightarrow \gamma$ nu mai apare în curba ATD, acest lucru confirmând faptul că aliajul 14YWTi măcinat 80h are o structură stabilă.

Curbele ATD prezintă un pic endotermic în jurul temperaturii de 1100°C (picul 5) și, așa cum va arăta analiza prin DRX a pulberilor tratate termic la 850°C, 1000°C și 1200°C (prezentate în subcapitolul (3.3) acesta este asociat descompunerii oxizilor de Fe și oxizilor Fe-Cr.

Din moment ce efectul entalpiei asociate acestui pic este mic datorită fracției volumetrice mici de nitrură, un pic proeminent nu este foarte vizibil în graficul ATD atunci când apare reacția de descompunere a nitrurii, însă ar putea fi observat mai bine dacă s-ar folosi o viteză de încălzire mai mică (Saharuddin, 2016).

În concluzie, rezultatele analizelor ATD sunt în concordanță cu cele obținute prin analize DSC și susțin ideea că evoluția microstructurală a pulberilor în timpul tratamentelor termice este influențată de parametrii de aliere mecanică, de gradul de aliere dintre elementele de baza Fe și Cr, dar și de gradul de contaminare al pulberilor în timpul procesării. Din moment ce entalpia de reacție a acestui pic este mică datorită fracției volumice mici de nitrură, în curbele ATD nu se observă un pic intens în cazul reacției de descompunere. Această reacție se manifestă lent și este mai bine evidențiat la utilizarea unei viteze de analiză mai scăzută (Raju, 2009), dar și în cazul analizelor DSC prezentate anterior Fig.3.7

3.2.4 Analiza termogravimetrică (TG)

Curbele termogravimetrice sunt prezentate în Fig. 3.12 și sunt în concordanță cu analizele ATD și DSC. Aceste curbe pun în evidență o pierdere de masă pentru toate pulberile în domeniul de temperaturi joase și aceasta reprezintă pierderea de apă și PCA din material la încălzire. Aceasta pierdere de masă este urmată de un câștig de masă până la aproximativ 1000°C în cazul pulberilor aliate mecanic 16, 32 și 48h acest câștig în greutate fiind legat de oxidarea pulberilor și precipitarea nitrurii. După această temperatură pulberea suferă o ușoară pierdere de masă.

Pulberile aliate mecanic 64h au o evoluție similară cu a celor aliate un timp mai scurt, dar doar până la temperatura de aproximativ 580°C. După încălzirea peste această temperatură pierderea de masă este mult mai mare decât în cazul pulberilor analizate anterior. Pierderea de masă este în strânsă legătură cu procesul de aliere mecanică, adică depinde de gradul de contaminare în timpul procesării datorită absorbției N₂ și O₂ din aer, aceasta fiind mai ridicată în cazul pulberilor aliate un timp mai îndelungat.

De asemenea, s-a arătat în literatura de specialitate (Wendel J. M., 2020) că temperatura de reducere a oxizilor este influențată de compoziția pulberilor și că oxizii spinelici Fe-Cr, care sunt mult mai stabili decât cei de Fe, se reduc la temperaturi peste 920°C și că pierderea de masă atinge

un maxim la temperaturi între 1100-1150°C, acolo unde este posibilă difuzia rapidă a oxigenului către suprafață și degazarea probei.



Fig. 3.12 Analiza TG pentru pulberile 14YWTi aliată între 16-80h

Saharuddin (Saharuddin, 2016) a arătat că adiția Cr influențează proprietățile de reducere ale oxizilor de Fe prin creșterea gradului de reducere a oxizilor de Fe la temperaturi mai joase. Aceste rezultate sunt în concordanță cu analizele TG care arată un comportament extrem de diferit în cazul materialelor procesate 64 și 80h unde avem o pierdere de masă bruscă peste 580°C (temperatura de reducere Fe₃O₄ =>FeO). De asemenea, pierderea de masă în cazul pulberilor aliate o perioadă îndelungată este pusă în evidență și prin analizele DRX care arată că reducerea oxizilor este aproape completă după un tratament termic în Ar la 1200°C (subcapitolul 3.3). Prin această analiză s-a determinat că în pulberea tratată termic se mai găsește doar un conținut scăzut de Cr₂FeO₄, iar pentru eliminarea acestui este necesară utilizare unui gaz ce ajută la reducerea compusului precum hidrogenul.

3.3. Influența tratamentelor termice la 850°C, 1000°C și 1200°C asupra caracteristicilor pulberilor MA

Pentru a analiza modificările structurale și de compoziție la încălzirea pulberilor aliate mecanic s-au realizat tratamente termice la trei temperaturi prin care pulberile au trecut și în cadrul analizelor DSC și ATD (850, 1000 și 1200°C). Astfel, tratamentele termice în cuptorul Degussa au ca scop:

- Stabilirea gradului de contaminare a pulberii în timpul procesului de aliere mecanică în funcție și timpul de aliere;
- Stabilirea influenței temperaturii asupra difuziei W în rețeaua αFeCr. Tratamentele termice pot fi o soluție la obținerea alierii complete a elementelor în cazul aliajelor bază Fe-Cr-W aliate mecanic, astfel se urmărește temperatura la care are loc difuzia completă a W în rețeau Fe-Cr;

Pentru tratamentele termice s-au utilizat pulberile 14YW și 14YWTi aliate mecanic 80h și respectiv 64h și 80h.

Pentru tratamentele termice cu ajutorul cuptorului Degussa s-a utilizat viteza de încălzire de 10°C/min până la temperaturile maxime de 850°C, 1000°C și respectiv 1200°C cu menținere de 5min, iar atmosfera în cuptor a fost una protectoare de argon. Pentru a menține, pe cât posibil fazele formate în timpul încălzirii, răcirea a fost una rapidă.

Analiza de DRX a pulberilor aliate mecanic și tratate termic la 850°C, 1000°C și 1200°C pune în evidență evoluția compoziției materialului la creșterea temperaturii (Fig.3.13). Prin analiza DRX se confirmă contaminarea pulberilor cu O_2 și N_2 în timpul alierii mecanice, fiind determinați oxizii Fe_{0.952}O, Cr₂FeO₄ (sistem cubic) și compusul CrN. Acesți compuși s-au format datorită

activării termice, contaminanții fiind greu de determinat în pulberile MA prin metodele convenționale de analiză. În plus, Mihalache (Mihalache, 2016) a raportat faptul că relaxarea matricei Fe-Cr până la temperatura de 800°C este însoțită de precipitarea fazei CrN, compus ce este prezent și în proba tratată la temperatura de 850°C în acest studiu. Astfel, prezența oxizilor și a nitrurii în pulberea tratată termic la 850°C confirmă afirmația referitoare la contribuția acestor reacții exotermice la picul exotermic 1 prezent în curbele ATD și DSC.



Fig. 3.13. Suprapunerea spectrelor de difracție pentru pulberile 14YW 80h tratate termic la 850, 1000 și 1200°C

După tratamentul termic la 1000°C (Fig.3.16), în proba 14YW_80h apar compușii : Cr_2FeO_4 , (cubic), $Cr_{1.7}Fe_{1.3}O_4$ și CrN, oxidul $Fe_{0.952}$ ne mai fiind prezent îm probă după acest tratament. De asemenea, se poate observa că W nu se mai distinge în difractogramă (Fig.3.16) ca și element separat. Acest lucru înseamnă că W difuzează complet în rețeaua Fe-Cr sau formează compuși ai wolframului (carburi, etc.). Prin analizele DRX nu s-au identifica compuși pe bază de W, astfel putem afirma faptul că în cazul pulberii 14YW aliată 80h și tratată termic la 1000°C cu menținere 5min la această temperatură se obține difuzia completă a W în rețeaua Fe-Cr . Acest lucru a fost pus în evidență și prin analizele DRX pe pulberea tratată prin DSC.

Creșterea temperaturii la 1200°C pentru tratamentul termic al probei 14YW_80h, conduce la simplificarea spectrului de difracție (Fig.3.16) prin reducerea numărului și cantității de oxizi la aproximativ 2% (Cr₂FeO₄) și descompunerea compusului CrN prin eliberarea O₂ și respectiv N₂ din probă. Analiza DRX a pulberii 14YW este în concordanță cu datele din literatura de specialitate (Mihalache V., 2019) și cu analizele DSC și ATD care reflectă o relaxare a rețelei materialelor atunci când pulberea aliată mecanic este tratată termic în intervalul de temperatură 250-580°C, dar și faptul că în intervalul de temperatură 1000°C-1200°C compusul CrN și oxizii de Fe se descompun complet, iar oxizii Fe-Cr rămân la suprafața particulelor în cantități mici.

Fig. 3.14 prezintă evoluția compoziției pulberii 14YWTi_80h în timpul încălzirii, unde se poate observa că unii compuși ce se formează la 850° C își schimbă stoichiometria sau se descompun la peste 1000°C. De asemenea, procentul de oxid scade odată cu creșterea temperaturii datorită degazării. Prin comparație cu analiza DRX pe proba 14YW putem observa că în cazul pulberii 14YWTi cantitatea de oxizi ce se formează în timpul încălzirii este mai mică. Acest lucru poate însemna că după adiția Ti și Y₂O₃ și alierea materialului 80h se obține o structură mai stabilă a aliajului. Acest lucru s-a observat și în cazul probelor 14YWTi aliate 80h și analizate prin metodele DSC și ATD.

Compararea spectrelor achiziționate după alierea mecanică și după tratamentele termice la diferite temperaturi pune în evidență relaxarea rețelei cristaline a aliajului procesat, dar și formarea soluției solide Fe-Cr-W prin difuzia completă a W în rețeaua Fe-Cr la temparatura de 850°C (Fig.3.14).



Fig. 3. 14 Suprapunerea spectrelor de difracție pentru pulberile 14YWTi_80h tratate termic la 850, 1000 și 1200°C

Analiza de fază arată că la 850°C se formează compusul CrN și oxizii Fe_{0,952}O și Cr₂FeO₄, de asemenea picul maxim specific W nu mai apare în spectrul de difracție. Astfel, în cazul materialului 14YWTi aliat 80h și tratat termic la 850°C pentru 5 minute se obține difuzia completă a W în rețeaua Fe-Cr.

După aplicarea tratamentului termic la 1000°C, compușii Fe_{0,952}O și CrN nu mai sunt prezenți în spectru, însă se formează oxidul $Cr_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ ce cristalizează în sistem tetragonal. Acest rezultat confirmă analizele prin ATD și DSC în care avem un pic endotermic asociat descompunerii CrN la temperaturi între 970-1050°C și respectiv 1010-1103°C.

Prin creșterea temperaturii la 1200°C, în material rămâne stabil compusul Cr_2FeO_4 în concentrație de aproximativ 2% . Afinitatea ridicată a Cr pentru oxigen și stabilitatea termică ridicată a oxizilor compuși cu Cr fac dificilă degazarea completă a pulberilor la încălzirea în atmosferă de Ar.

Tratamentele termice în atmosferă de Ar și relaxarea matricei feritice determină creșterea difuziei oxigenului către suprafața particulelor unde are loc oxidarea Fe și Cr datorită concentrației ridicate de oxigen în această zonă. S-a arătat (Kim JH., 2014) că oxizii de Fe și Cr ajung la saturație la aproximativ 940°C, sugerând faptul că acești oxizi sunt distribuiți preponderent la suprafața particulelor, ceea ce implică o supraestimare a cantității de oxizi prin analizele DRX realizate.

Această idee a fost pusă în evidență și prin analize SEM-EDX. Hărțile de distribuție a elementelor pentru proba 14YWTi_80h după tratamentele termice la 1000°C (Fig. 3.15), pe care se formează o crustă de material topit la suprafață, arată că zona topit este bogată în O₂.



Fig. 3. 15 Imaginea SE (stânga sus) și harta de distribuție ale elementelor (dreapta) în pulberea 14YWTi _80h tratată termic la 1000°C

De asemenea, proba 14YWTi_80h a fost analizată prin microscopie electronică de baleiaj pentru stabilirea variației dimensiunii și morfologiei pulberii tratate termic la diferite temperaturi (Fig. 3.16). La creșterea temperaturii de la 850°C (Fig.3.16a) la 1200°C (Fig. 3.16c), particulele încep să cristalizeze și să crească în dimensiune, iar de la 1000°C (Fig. 3.16b) încep să se topească în zona de suprafață. Astfel, se poate presupune că oxigenul din pulbere migrează către suprafața probei și formează oxizi, iar la creșterea temperaturii tratamentului termic particulele încep să se topească.



 Website BD details
 Website

Contaminarea în timpul procesului de aliere mecanică poate fi considerabilă, în special atunci când timpul de aliere este lung. Aceasta poate proveni din mediul de măcinare, de la instrumentele de măcinare și din atmosfera de măcinare. Cum pulberile aliate și instrumentele de măcinare au elemente similare, contaminarea cu impurități de substituție precum Fe și Cr se așteaptă să fie scăzută, însă contaminarea cu impurități interstițiale poate juca un rol important în microstructura aliajelor. Analizele de difracție după tratamentele termice au aratat o contaminare în special cu O₂ și N₂. Deoarece nu s-a găsit o cantitate mare de carburi și nitruri în probe se poate spune că avem o contaminare redusă cu C și N₂, însă conținutul substanțial de oxizi arată o contaminare crescută cu oxigen. Deși s-au folosit medii de măcinare de puritatea foarte ridicată tot a apărut contaminarea cu oxigen deoarece moara planetară a lucrat în afara unei boxe cu atmosferă controlată.

Având în vedere rezultatele obținute se propune o degazare a pulberilor înainte de aplicarea procesului de sinterizare, în funcție de instrumentele de procesare utilizate și mediul de aliere. Această degazarea se poate realiza la temperaturi maxime între 920-1200°C în Ar, acolo unde are loc descompunerea oxizilor de Cr și eliminarea O_2 din probă, însă aceasta este incompletă și astfel este recomandată utilizarea unui gaz reducător precum hidrogenul.

West (West, 2006) a arătat că o degazare eficientă și completă a pulberilor se poate realiza în recipiente de oțel, în vid de 10⁻³-10⁻⁴Pa, timp de 2-4h la 650-850°C sau în recipiente de oțel la 400°C conform studiilor.

De asemenea, aceste analize au arătat aplicarea unui tratament termic la temperatura de 850°C pentru 5minute permite obținerea unei soluții solide de tip Fe-Cr-W.

3.4. Obținerea probelor compacte prin sinterizare asistata în câmp electric și caracterizarea acestora

Procesul de sinterizare asistată în câmp electric a avut ca scop:

- Difuzia completă a wolframului în rețeaua FeCr prin aplicarea tratamentului termic de sinterizare peste temperatura de 850°C (conform rezultatelor obținute în urma tratamentelor termice în cuptorul Degussa) și
- Obținerea unor compacte de aliaj care să poată fi caracterizat din punct de vedere al microstructurii și compoziției.

Pentru stabilirea parametrilor utilizați în sinterizarea materialelor bază Fe-Cr-W s-au luat în considerație rezultatele obținute în urma tratamentelor termice și s-au făcut încercări de compactare la temperaturi maxime de sinterizare între 850 și 1150°C.

Având în vedere că la sinterizarea prin SPS se creează o depresiune în incinta de sinterizare, care permite degazare pulberilor, dar și faptul că acest tip de procesare permite "spargerea" oxizilor de la suprafața pulberilor, în cadrul acestui studiu nu s-a luat în calcul degazarea anterioară sinterizării pulberilor.

Pentru a putea calcula cantitatea de pulbere necesară pentru sinterizarea unei probe cu diferite compoziții s-a calculat densitatea teoretică pentru cele două compoziții : 7,9908 g/cm³ pentru Fe14CrW și 7,9583 g/cm³ pentru 14YWTi.

Pentru sinterizarea pulberilor s-au utilizat matrițe de grafit. Matrițele au fost executate în atelierul INCDFM Măgurele utilizând un strung CNC și o freză CNC .

3.4.1. Obținerea și caracterizarea aliajului Fe14CrW

Pentru obținerea aliajului Fe-14%Cr-2%W s-a realizat alierea mecanică a elementelor întro moară planetară cu bile de tip PM400 Retch. Parametrii de aliere sunt:timp de măcinare 53h (aliere efectivă) în cicluri de 5 min aliere + 10 min pauză de răcire, viteza de rotație 400rpm, PCA 2ml de alcool etilic anhidru la 5 g de pulbere, raportul bile-pulbere de 10:1 și atmosferă de Ar.

După aliere pulberea este introdusă în glovebox (30ppm O_2 + 0.5ppm H_2O), se desfac bolurile și se lasă la uscat pulberea pt cateva zile.

Sinterizarea s-a realizat prin SPS utilizând echipamentul HPD50. Parametrii de sinterizare sunt: T_{max} de 910°C și P_{max} 45MPa cu palier de 5min, E_{max} = 4,33 V și I_{max} = 1,81 KA și atmosferă de argon (flux continuu).

După alierea mecanică, pulberea a fost analizată prin difracție de radiații X (Fig. 3.17) și sa obsevat că și în acest caz wolframul este parțial aliat în rețeaua Fe-Cr.

De asemenea, pulberea aliată este foarte fină având dimensiuni de particulă în domeniul nano. Aceste pulberi sunt pirofore și nu pot fi manipulate în aer.



Fig. 3.17. Spectrul de difracție al pulberii Fe14CrW măcinată 53h în moara PM400

După procesul de aliere s-au făcut încercări de sinterizare a pulberi la temperaturi maxime între 850 -1150°C. În cazul sinterizării la 1150°C proba s-a topit și a distrus matrița, astfel s-a scăzut temperatura de sinterizare.

Pentru obținerea unor probe cu dimensiunile 33x12x2mm sunt necesare aproximativ 6,2g de pulbere aliată mecanic.După sinterizări s-au obținut probe compacte ce necesită a fi șlefuite/rectificate pentru îndepărtarea zonei afectate de interacțiunea acesteia cu matrița.

Densitatea obținută pentru probele de aliaj Fe-14%Cr-2%W, sinterizate la 910°C și 45MPa a fost determinată prin metoda lui Arhimede și s-au obținut valori peste 90% din densitatea teoretică. Valoarea medie a celor trei probe fiind de 7,396 g/m³.

Analiza prin difracție (Fig. 3.18) pune în evidență faptul că W rămas liber în materialul aliat mecanic difuzează complet în rețeaua Fe-Cr formând aliajul ternar Fe-Cr-W după aplicarea tratamentului de sinterizare. Astfel, sinterizarea asistată în câmp electric a permis obținerea aliajului ternar Fe-Cr-W vizat în obiectivul tezei.

Fazele Fe-Cr-W cu concentrații mici de W nu sunt prezente în baza de date ICDD PDF+ 2021, iar cea mai apropiată fază de spectrul experimental obținut și fitat cu programul PDXL 2 (Rigaku) prin metoda Rietveld este faza Fe_{0.9}Cr_{0.1} având fișa numărul 01-077-7599. Dimensiunea parametrului de rețea pentru proba sinterizată este de 2,882Å. Dimensiunea de cristalit determinată prin analiza spectrului de difracție este de 615Å, iar microdeformația de 0,48%.

Analiza de fază arată că proba prezintă o contaminare cu C, în material precipitând compusul Cr_7C_3 care se formează sub 850° atunci când concentrația de C >1%. Carbonul difuzează în material din matriță în timpul procesului de sinterizare. De asemenea, pe suprafața probei se formează oxidul Cr_2O_3 cu structură hexagonală, acesta fiind un oxid protector ce se formează rapid pe suprafața oțelurilor. Compușii Cr_2O_3 și Cr_7C_3 au fost puși în evidență și de Mihalache V. (Mihalache V, 2019) pentru aliajul Fe14%Cr0,4%Ti0,25%Y₂O₃ (MA 23h) sinterizat prin SPS între 550°C și 1000°C.

S-a realizat analiza prin XRF a probelor Fe14CrW sinterizate prin SPS. Prin această analiză s-a determinat concentrația elementelor în trei puncte de pe probă, vând o medie de 84,39%Fe, 13,68%Cr și 1,613%W. Valorile elementelor Fe și Cr sunt apropiate de cele adaugate în amestec, iar W are o concentrație mai mică decât cea inițială, dar valorile concentrațiilor sunt similare în cele trei puncte măsurate, astfel proba prezintă o compoziție omogenă. Astfel, analiza XRF pune în evidență obținerea unei compoziții omogene și o concentrație a elementelor apropiată de cea vizată.



Fig. 3. 18. Spectrul de difracție al probei Fe14CrW sinterizată prin SPS la 910°C

Pentru aliajul Fe14CrW s-a realizat analiza microdurității Vickers utilizând un durimetru cu vârf piramidal de diamant. S-a măsura microduritate pe o probă în 5 puncte utilizând 1Kgf și un timp de menținere de 10 sec. Valoarea medie măsurată a microdurității este de 643,85 HV.

Duritatea materialului este influențată de timpul de aliere și de prezența carburilor care precipită în material, dar și de porozitatea rămasă în material după sinterizare. Imaginea SEM a probei Fe14CrW sinterizată și rectificată este prezentată în Fig.3.19, unde se pot observa pori semnalizați prin săgeți ce afectează microduritatea și densitatea compactului.



Fig. 3. 19. Imaginea SEM realizată pe proba compactă Fe14CrW după tratamentul SPS

Pentru aliajul Fe14%Cr3%W0,4%Ti0,25%Y₂O₃ Mihalache V. (Mihalache V., 2019) a obținut o duritate Vickers (100g aplicate pentru 5 sec) de 1050 HV pentru pulberea aliată mecanic 70h și 1293HV pentru cea aliată 100h, ambele materiale fiind sinterizate la 1100°C prin metoda SPS și conținând carburi de tip M_7C_3 .

Cantitatea mai mare de azot rămasă în pulberea aliată 100h a condus la creșterea microdurității și a afectat compresibilitatea rezultând o densitate mai mică decât în cazul pulberii aliate 70h, astfel s-a obținut o densitate de 7,44 g/cm³ și respectiv 7,80 g/cm³ pentru un timp de aliere mai scurt. De asemenea, Mihalache V. (Mihalache V, 2019) a arătat că agentul de control al procesului MA influențează densitatea și microduritatea compactelor obținute pentru aliajul Fe14%Cr0,4%Ti0,25%Y₂O₃ măcinat 23h și sinterizat la 900°C și 48MPa prin SPS, obținând o densitate de 87%DT și o microduritatea de 603 HV pentru pulberea stocată în Ar 17zile după procesul MA și menținută pentru 2h în aer uscat. Tot în acest studiu s-a arătat că cea mai mare densitate și duritate s-a obținut pentru probele sinterizate la 1100°C și 48MPa însemnând 99,30%DT și respectiv 921 HV, iar pentru cea sinterizată la 900°C sunt comparabile și valorile determinate în acest studiu pentru compactele Fe14CrW.

Fu J. (Fu J, 2019) a observat că duritatea probelor de aliaj Fe-9%Cr-1%W ODS variază fiind mai mare pe margini, peste 600 HV, și mai mică în zona centrală a probelor, între 450-550 HV, datorită contaminării cu carbon din matriță și precipitării carburilor de tip M₂₃C₆.

Analiza EDX este prezentată în Tabelul 3.4 concentrația masică a elementelor Fe, Cr și W fiind apropiată de cea a pulberilor elementale mixate inițial.

Iabelul 3.4. Analiza EDX a probei Fe14Crw						
Element	Fe%	Cr%	W%			
Concentrația	83,74	14,32	1,95			
Sigma	0,06	0,03	0,06			

Tabelul 3.4. Analiza EDX a probei Fe14CrW

Harta de distribuție a elementelor s-a determinat prin analize EDX (Fig.3.20) și pune în evidență faptul că elementele Fe, Cr și W sunt uniform distribuite în probă. Această analiză fiind în concordanță cu rezultatele obținute prin XRF care au arătat că probele prezintă o compoziție omogenă.



Fig. 3. 20 Harta de distribuție a elementelor pentru proba Fe14CrW după SPS

3.4.2. Obținerea aliajului și caracterizarea aliajului 14YWTi

Setul de probe de aliaj 14YWTi s-a realizat de asemenea în două etape: alierea mecanică a pulberilor elementale și sinterizarea acestora prin SPS. Este important de specificat că s-a utilizat pulbere de W cu dimensiunea de 80nm.

Pentru alierea mecanică s-a utilizat o moară planetară tip Pulverisette 6 cu un singur bol de capacitate 500ml. Avantajul acestui tip de moară este acela că se poate procesa o cantitate mai mare de pulbere într-o singură șarjă. Astfel, s-au procesat 100g de pulbere, iar parametrii de alierea utilizați sunt: timpul de aliere 40h (efective) în cicluri de 5min MA + 15min pauză (480 de cicluri), viteza de rotație 350 rpm, raportul bile-pulbere de 10:1, PCA 2% n-heptan și atmosferă de Ar.

Pentru sinterizare s-a utilizat echipamentul HDP50. Parametrii de sinterizare: T_{max} de sinterizare 910°C și P_{max} 55MPa cu un palier de 7min, $I_{max} = 1,63$ KA și $E_{max} = 3,9$ V și atmosferă de Ar (purjate continua).

Analiza de fază a pulberii 14YWTi (Fig.3.21) s-a realizat după ce spectrul a fost fitat cu programul PDXL 2 (Rigaku) prin metoda Rietveld. Pentru analiza de fază calitattivă s-a utilizat baza de date ICDD PDF 4+ 2021. Se poate observa W nu este complet aliat după 40h de măcinare (în spectru este vizibil picul cu intensitate maxim la 2Θ =40,27°, fișa 04-016-3405), însă alierea Fe cu Cr este completă (fișa 01-077-7599). Dimensiunea de cristalit după 40h MA în moara Pulverisette 6 este mică având 94Å, iar rețeaua materialului este extrem de distorsionată, având microdeformația de 1,242%.



Fig. 3.21. Spectrul de difracție al probei 14YWTi după MA

Dimensiunea parametrului de rețea pentru pulberea aliată mecanic este de 2.8773Å. Comparând cu dimensiunea de cristalit a pulberii de Fe precursoare se observă o diminuare extremă a dimensiunii de cristalit de la 782Å la 94Å și o creștere a microdeformației de la 0,044% la 1,242%. De asemenea, dimensiunea parametrului de rețea a crescut de la 2,8676Å pentru Fe pur la 2.8773Å pentru pulberea MA și se observă o deplasare a liniilor de difracție către unghiuri 20 mai mici (Fe 44,52°, 64,80° și 82,21°, iar FeCr 44,46°, 64,75° și 81,94°), acestea fiind o consecință a alierii.



Fig. 3.22.Imaginea SEM-BSE a pulberii 14YWTi după 40h aliere mecanică (diferite măriri)

Imaginile SEM prezintă microstructura pulberilor care au dimensiuni în domeniul micro (Fig. 3.22). De asemenea, realizarea analizei prin BSE permite punerea în evidență a W care este element greu și particulele apar de culoare albă (indicate cu săgeți). Acesta pare a fi omogen distribuit în pulbere, iar la acest lucru a contribuit faptul că s-a folosit pulbere de W de 80nm.

Analiza dimensiunii particulelor de pulbere după MA ne arată că acestea sunt distribuite în intervalul 0,1 -13,9 µm și au o dimensiune medie de 7.2µm. Astfel, alierea pulberii pentru 40h în moara Pulverisette 6 nu este suficientă pentru obținerea unei dimensiuni de particule în domeniul nanometric.

Densitatea probelor obținute s-a determinat cu ajutorul unei balanțe analitice prin metoda lui Arhimede utilizând apă distilată care are temperatura de 25°C. Pentru acest material s-a obținut o densitate mai mare de 87% din densitata teoretică. Valoarea medie a densității celor 8 probe fiind de 7,065g/m³.

S-a realizat analiza prin XRF a probelor 14YWTi sinterizate prin SPS. Această analiză măsoară concentrația de elemente în trei puncte de pe probă, iar valorile medii ale concentrațiilor au fost de 83,41%Fe, 14,35%Cr, 1,427%W, 0,567%Ti și 0,243%Y. Valorile concentrațiilor elementelor de bază Fe, Cr sunt apropiate de cele nominale și similare în cele trei puncte măsurate, astfel proba este omogenă. Wolframul prezintă o concentrație mai mică decât cea inițială în cazul acestor probe, dar este omogen distribuit în probă. Acesta este un element ductil și o parte din cantitate se pierde în timpul alierii prin lipirea de instrumentele de măcinare.

Analiza DRX (Fig.3.23) confirmă alierea completă a Fe-Cr-W și în cazul aliajului 14YWTi. De asemenea, s-a pus în evidență precipitarea carburii $Cr_{23}C_6$. Această carbură se formează sub 850° atunci când concentrația de C <1%, iar carbonul provine, de asemenea, din matrița de sinterizare. Analiza de fază s-a realizat după fitarea spectrului cu programul PDXL 2 utilizând metoda Rietveld, iar fișele pentru compușii Fe-Cr și $Cr_{23}C_6$ sunt 01-077-7599, respectiv 04-007-5437. După sinterizare dimensiunea de cristalit a crescut până la 308Å, iar microdeformația rețelei s-a redus la jumătate, 0,566Å, în comparaței cu valorile determinate în cazul pulberii aliate mecanic, astfel apare o relaxare a rețelei în urma tratamentului termic de sinterizare . Parametrul de rețea pentru pulberea sinterizată este de 2,877Å, iar faza teoretică Fe_{0,9}Cr_{0,1} (01-077-7599) are parametrul de rețea de 2,871Å



Fig. 3.23. Spectrul de difracție al probei 14YWTi sinterizată prin SPS la 910°C

În cazul aliajelor cu adiție de Y₂O₃ și Ti nu se distinge în difractogramă prezența autenitei, rezultat ce este în concordanță cu analizele DSC și ATD în care nu aparea această fază sau avea o entalpie de formare foarte mică în urma tratamentului termic al pulberilor 14YWTi și 14YW aliate un timp îndelungat. Acest lucru sugerează faptul că avem o rețea feritică stabilizată de dispersiile oxidice.



Fig. 3. 24. Imaginea SEM realizată pe proba compactă 14YWTi după tratamentul SPS. Porii sunt marcați cu săgeți albastre. Săgețiele duble indică nanoparticule ce se aranjează în linie sugerând că acestea blochează limitele de grăunți sau dislocațiile

Proba sinterizată 14YWTi a fost analizată prin SEM-EDX. În Fig.3.24 este prezentată micrografia probei după rectificare și curățare într-o moară cu ioni de Ar și se poate observa că aceasta prezintă o porozitate ridicată, porii fiind indicați cu săgeți albastre. Marcate cu săgeți duble, albe, sunt particule nanometrice ce se așează în linie sugerând faptul că acestea blochează limitele

de grăunți sau dislocațiile și pot reprezenta fie precipitate de carburi $Cr_{23}C_7$, fie dispersii oxidice de tip Y_2O_3 sau Y-O-Ti.

Concentrațiile elementelor Fe, Cr, W și Ti au fost determinate și prin EDX (Tabelul 3.5) și sunt apropiate de cele determinate prin XRF și de procentul inițial al amestecului, însă cantitatea de Y este dificil de determinat datorită faptului că s-a introdus doar 0,3% Y₂O₃.

Fig. 5. 5. Analiza EDX a probel 141 w11								
Element	Fe%	Cr%	W%	Ti%	Y%			
Concentrația	82,64	15,01	1,73	0,54	0,07			
Sigma	0,07	0,03	0,06	0,01	0,04			

ig. 3. 5. Analiza EDX a probei 14YWTi

Distribuția elementală este prezentată în Fig.3.25 și această analiză confirmă faptul că elementele sunt uniform distribuite în probă.



Fig. 3.25. Harta de distribuție a elementelor pentru proba 14YWTi după SPS

Pentru aliajul 14YWTi s-a realizat analiza microdurității Vickers utilizând un durimetru cu vârf piramidal de diamant. S-a măsura microduritate pe o probă în 5 puncte utilizând 1Kgf și un timp de menținere de 10 sec. Valoarea medie măsurată este de 494,27 HV. Materialul 14YWTi are duritatea mai mică decât Fe14CrW datorită unei porozități mai ridicate a compactului. Această porozitate diferită se datorează faptului că pulberea a avut dimensiuni în domeniul µm după alierea mecanică, în comparație cu pulberea Fe14CrW care a avut dimensiunea de particulă în domeniul nm, astfel obținându-se o compactare mai ridicată la sinterizare. Acestă difență de dimensiune de particulă este dată de timpul de aliere mecanică, pulberea Fe14CrW fiind măcinată 53h, în comparație cu 40h pentru pulberea 14YWTi.

3.5. Stabilirea modelului experimental de obținere a aliajelor Fe-Cr-W și Fe-Cr-W ODS cu aplicații în reactoarele de generație nouă

În ultima etapa a proiectului s-a definitivat optimizarea procedeelor de obținere a aliajelor Fe-Cr-W și Fe-Cr-W ODS, rezultatele prezentate în cadrul tezei constituid o validare a modelelor experimentale realizate, acestea fiind comparabile cu rezultatele experimentale obținute în cadrul altor studii ce au avut ca scop dezvoltarea aliajelor de tip ODS.

Având în vedere că cele două materiale vizate s-au obținut sub formă de pulbere și compacte utilizând două căi diferite, s-au propuns două rute de elaborare a materialelor Fe-14%Cr-2%W (Fe14CrW) și Fe-14%Cr-2%W-0,5%Ti-0,3%Y₂O₃ ODS (14YWTi ODS) și anume:

- Ruta de obținere a aliajelor sub formă de pulbere;
- Ruta de obținere a aliajelor sub formă de compacte.

3.5.1. Rută de obținere a aliajului de bază Fe14CrW și a aliajului 14YWTi ODS sub formă de pulbere

În urma desfășurării activităților stabilite în programul experimental se propune un model experimental pentru: obținerea aliajelor Fe-14%Cr-2%W și Fe-14%Cr-2%W-0,5%Ti-0,3%Y₂O₃

ODS sub formă de pulbere.

Procesul de obținere a aliajelor propuse sub formă de pulbere prezintă patru etape principale: stabilirea necesității, alegerea compoziției aliajului, stabilirea parametrilor de process în alierea mecanică și aplicarea unui tratament termic pentru difuzia completă a W în rețeaua FeCr.

În prima fază se stabilește pentru ce condiții de funcționare se dorește utilizarea materialului în vederea stabilirii compoziției acestora, iar în funcție de compoziție se stabilesc parametrii de aliere mecanică și parametrii tratamentului termic ce trebuie aplicat în vederea obținerii disoluției complete a W în rețeaua Fe-Cr.

În Fig. 3.26 prezintă aspectele ce se urmăresc în fiecare etapă a procesului de obținere și caracterizare a aliajelor propuse. După fiecare etapă a procesului de obținere se realizează caracterizarea materialelor din punct de vedere al morfologiei și compoziției.

Studiul realizat în această lucrare a arătat că în urma procesului de aliere mecanică se obține o pulbere omogenă, având loc alierea completă a Fe cu Cr și alierea parțială a W deoarece acestă prezintă o viteză de disoluție mai mică decât cea a cromului în rețeaua Fe.

Creșterea timpului de aliere mecanică ar ajuta la obținerea alierii complete a elementelor Fe-Cr-W însă acest lucru conduce la o contaminare excesivă a aliajului și astfel s-a ales ca soluție complementară la aliere mecanică prelungită aplicarea unui tratament termic la 850°C care să permit difuzia complete a W în rețeaua Fe-Cr.



Fig. 3.26 Aspectele procesului de obținere a aliajelor Fe14CrW și 14YWTi ODS pulverulente

3.5.2. Rută de obținere a aliajului de bază Fe14CrW și a aliajului 14YWTi ODS sub formă compactă

În urma desfășurării activităților stabilite în programul experimental se propune un model experimental pentru: obținerea aliajelor Fe-14%Cr-2%W și Fe-14%Cr-2%W-0,5%Ti-0,3%Y₂O₃ compacte.

Obținerea aliajelor compacte presupune realizarea a patru etape de process: stabilirea necesității, alegerea compoziției aliajului, stabilirea parametrilor de process în alierea mecanică și aplicarea unui tratament termic de sinterizare pentru difuzia completă a W în rețeaua FeCr și

obținerea unor compacte cu densitate ridicată. Ca și în cazul aliajelor pulverulente, în prima fază se stabilește pentru ce condiții de funcționare se dorește utilizarea materialului în vederea stabilirii compoziției acestora, iar în funcție de compoziție se stabilesc parametrii de aliere mecanică și parametrii de sinterizare în vederea obținerii unor aliaje cu densitate ridicată și care să permită difuzia completă a W în rețeaua Fe-Cr.

În Fig.3.27 prezintă aspectele ce se urmăresc în fiecare etapă a procesului de obținere și caracterizare a aliajelor propuse. După fiecare etapă a procesului de obținere se realizează caracterizarea materialelor obținute din punct de vedere al densității, microdurității, morfologiei și compoziției.



Fig. 3.27. Aspectele procesului de obținere a aliajelor Fe14CrW și 14YWTi ODS compacte

Prima etapă în dezvoltarea aliajelor compacte și pulverulente este comună, fiind necesară realizarea procesului de aliere mecanică în vederea obținerii unei pulberi omogene, alierea completă a Fe cu Cr și alierea parțială a W.

În cazul aliajelor compacte este necesară realizarea sinterizării pulberilor MA la temperaturi peste 850°C pentru a realiza difuzia complete a W în rețeaua FeCr, însă pentru obținerea unor aliaje cu densitate și duritate ridicate se propun temperature mai mari de sinterizare în funcție de timpul de aliere mecanică utilizat.

În studiul de față s-a arătat că în cazul pulberilor aliate mecanic care au dimensiuni de particule în domeniul nanometric s-a obținut o densitate și o duritate mai mare decât în cazul pulberilor MA cu dimensiunea particulelor în domeniul micrometric, atunci când sinterizarea s-a realizat la aceeași temperatură. Astfel, în stabilirea parametrilor optimi ai procesului de sinterizare trebuie să se țină seamă de caracteristicile pulberilor obținute în procesul de aliere mecanică.

4. CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII PROPRII ȘI PERSPECTIVE

4.1. Concluzii generale

Dezvoltarea sistemelor energetice avansate de Generație IV a determinat reconsiderarea criteriilor de securitate nucleară și de siguranță în exploatare, ceea ce a condus la necesitatea utilizării unor noi materiale structurale care să reziste în condițiile extreme de funcționare ale acestor reactoare nucleare.

Oțelurile de tip ODS cu matrice feritică sunt materiale potențiale pentru aplicații în reactoarele avansate de fuziune și fisiune nucleară. Aceste oțeluri prezintă rezistență excelentă la temperaturi ridicate, stabilitate și rezistență la expansiune termică, rezistență la iradiere.

Având în vedere tendințele actuale în ceea ce privește dezvoltarea materialelor nucleare și dezvoltarea demonstratorului ALFRED în Romania, această teză și-a propus obținerea unor materiale de tip ODS prin procedeul de aliere mecanică urmat de tratamente termice de sinterizare asistată în câmp electric (SPS).

Documentarea și cercetările întreprinse în cuprinsul tezei au contribuit la stabilirea stadiului de dezvoltare al aliajelor de tip ODS, prezentarea neajunsurilor în ceea ce privește fabricarea lor și obținerea unor aliaje ce pot fi utilizate pentru studiul comportării acestora în diverse medii de testare relevante pentru reactoarele de Generație IV, în special reactorul ALFRED.

Aliajele bază Fe-Cr-W și aliajele Fe-Cr-W ODS studiate în teză au fost obținute prin **procedeul de aliere mecanică** a pulberilor elementale într-o moară planetară cu bile și tratarea termică a pulberilor aliate. Analizele prin difracție de radiații X și microscopie electronică de baleaj cuplată cu EDX au demonstrat faptul că morfologia și compoziția pulberilor trece prin mai multe stadii în procesul de aliere. Astfel, s-a stabilit un mecanism calitativ pentru a prezenta diferitele stadii ale procesului de aliere în cazul materialelor studiate.

Stadiile prin care trece pulberea în procesul de aliere mecanică sunt:

- 1. Aglomerarea particulelor elementale și formarea clusterilor ce prezintă o particulă de Fe de dimensiuni mari în centru;
- 2. Deformarea particulelor ductile sub formă de plachete și fragmentarea celor fragile (10h);
- 3. Sudarea particulelor deformate și formarea structurilor lamelare ce captează particule fragile între ele. Formarea acestor structuri are un rol foarte important în procesul de aliere permitând accelerarea procesului de difuzie și inițierea alierii compușilor. Prin continuarea procesului de aliere aceste structuri se fragmentează (30h);
- 4. Rafinarea structurilor cu compoziție internă stratificată și resudarea aleatorie a structurilor fragmentate (50h);
- 5. Procesele de sudarea și fragmentare ating o stare de echilibru, promovând formarea particulelor compozite ce sunt rafinate la dimensiuni în domeniul nanometric. În acest stadiu amestecul de pulberi este omogen, cu particule echiaxiale de aliaj Fe-Cr și parțial W (80h).

Deși pulberile elementale au fost aliate într-o moară planetară de energie înaltă timp de 80h, wolframul a fost aliat parțial cu Fe și Cr în urma procesului de aliere mecanică, deoarece wolframul are o viteză de disoluție mai mică decât cea a Cr în rețeaua Fe.

De asemenea, în procesul de aliere mecanică are loc distorsionarea rețelei cristaline a materialelor prin creșterea defectelor și a deformațiilor în rețea ceea ce favorizează disoluția elementelor de aliere în rețeaua Fe. De asemenea, în timpul MA are loc o scădere graduală a dimensiunii de cristalit.

Pulberile aliate mecanic au fost analizate prin dilatometrie termică pentru a stabili proprietăților termice ale acestora, transformările de fază ce apar prin încălzirea până la 1200°C, dar și a gradului de contaminare în timpul procesului de aliere.

Tratamentele termice la 850°C, 1000°C și 1200°C în cuptorul Degussa au fost realizate pentru a pune în evidență compoziția chimică a pulberilor la diferite temperaturi și pentru a stabili temperatura la care W difuzează complet în rețeaua Fe-Cr. Evoluția compoziției și microstructurii

pulberilor tratate termic prin metodele dilatometrice și prin tratamentele termice clasice până la temperatura de 1200°C a fost următoarea:

- 1. **Analizele termice diferențiale** au pus în evidență cinci sau partru evenimente majore ce apar în pulberile aliate mecanic, în funcție de timpul de aliere și gradul de aliere al pulberilor, iar acestea sunt:
 - La începutul procesului de încălzire (până la aproximativ 580°-670°C) are loc o relaxare a rețelei distorsionate a materialului care este însoțită de formarea unor oxizi de Fe şi Fe-Cr şi de precipitarea CrN;
 - In cazul pulberii de Fe şi a pulberilor aliate un timp scurt (16h) apare o reducere a oxidului Fe₃O₄ → FeO la 580°C, descompunere ce apare în diagrama de echilibru Fe-O la 570°C;
 - Al treilea eveniment major este reprezentat de transformarea magnetică a Fe la temperatura de aproximativ 770°C şi nu pare ca poziția sa să fie influențată semnificativ de timpul de aliere, ci de faptul că pulberea a fost aliată mecanic, având în vedere că în diagrama de fază această transformare apare la temperatura de 770°C;
 - ➤ Cea mai importantă transformare ce apare în timpul tratamentelor termice prin DSC şi ATD este tranziția de fază α→γ. Temperatura la care apare această transformare depinde de compoziția pulberii, gradul de aliere şi nivelul de contaminare al acesteia. În cazul pulberilor de tip 14YWTi aliate un timp îndelungat, s-a constatat că entalpia de reacție a tranziției γ→α este mică în comparație cu cea a celorlalte pulberi studiate și aceasta cel mai probabil se datorează faptul că aceste aliaje au o structură mai stabilă datorită dispersiilor oxidice.
 - Descompunerea oxizilor de Fe şi Fe-Cr la temperaturi înalte (între 970-1150°C) prin creşterea difuziei O₂ către suprafața pulberilor şi degazarea acestuia. În cazul analizelor termice diferențiale în atmosferă de Ar, degazarea se face parțial şi în probe mai râmâne un procent de aproximativ 2% oxizi Cr₂FeO₄ şi Cr₂O₃, care sunt oxizi mai stabili la temperaturi înalte. La aceste temperaturi apare şi descompunerea compusului CrN care nu a fost determinat în compoziția probelor analizate prin DRX după tratamentele DSC.

Analiza DRX pe proba 14YW, aliată 80h și tratată prin metoda DSC până la 1200 °C, cu menținere 5min, arată că wolfram a difuzat complet în rețeaua Fe-Cr în timpul tratamentului termic. Acest rezultat a condus la ideea utilizării tratamentelor termice în completarea procesului de aliere mecanică în vederea obținerii difuziei complete a W în rețeaua FeCr.

2. Analizele termogravimetrice realizate pe pulberea 14YWTi aliată mecanic arată că la temperaturi mici avem o pierdere a apei și a agentului de control utilizat în procesul MA, urmată de un câștig de masă asociat oxidării inițiale, iar la temperaturi ridicate se observă din nou o pierdere de masă datorită degazării pulberilor MA.

Pulberile aliate un timp îndelungat prezintă un comportament diferit față de cele aliate un timp mai scurt atunci când discutam de variația masei probelor în timpul încălzirii până la 1200°C. La temperaturi peste 580°C pulberea aliată 64-80h pierde brusc din greutate deoarece are loc reducerea oxizilor de Fe, iar apoi la temperaturi peste 920°C se reduc oxizii Fe-Cr spinelici care sunt mai stabili și care ating o descompunere masivă la temperaturi între 1100-1150°C acolo unde este posibilă difuzia rapidă a oxigenului către suprafață și degazarea probei. De asemenea, s-a determinată că la peste 1000°C are loc și descompunerea CrN.

3. **Tratamentele termice** în cuptorul cu atmosferă controlată Degussa susțin rezultatele obținute prin analizele ATD, DSC și TG.

Analizele DRX și SEM-EDS au pus în evidență că pulberile prezintă o contaminare cu O₂ și N₂ în timpul procesului de aliere mecanică. Încălzirea pulberilor la 850°C ajută la formarea oxizilor și nitrurii, fiind determinați compușii : Cr₂FeO₄, Cr_{1.7}Fe_{1.3}O₄, Fe_{0.95}O și CrN. Odată cu creșterea temperaturii la 1000°C oxidul de Fe se reduce, de asemenea și nitrura de crom.

Tratamentul termic al pulberilor la 1200°C conduce la o degazarea aproape completă, în material râmând un procent de aproximativ 2% de oxid Cr_2FeO_4 .

Tratamentele termice în cuptorul Degussa întăresc rezultatele obținute în urma analizelor prin metodele DSC și ATD și susțin necesitatea degazării pulberilor aliate mecanic înainte de compactarea acestora, în funcție de procesul de sinterizare ce urmează a fi aplicat pulberii pentru obținerea compactelor.

Tratamentele termice au avut ca scop și determinarea temperaturii la care are loc difuzia complete a W în rețeaua FeCr. Analizele DRX pe pulberile tratate termic la diverse temperaturi pun în evidență o difuzie completă a wolframului în rețeau Fe-Cr la 850°C cu menținere de 5 min în cazul aliajul 14YWTi și o difuzie completă prin tratarea la 1000°C cu menținere 5min pentru pulberea 14YW.

Sinterizarea asistată în câmp electric a permis obținerea unor probe compacte de Fe14CrW și 14YWTi ODS la temperatura de 910°C și presiune 45MPa și, respectiv 55 MPa. De asemenea, în urma tratamentelor termice de sinterizare la 910 °C s-a obținut difuzia completă a W în rețeaua Fe-Cr, fiind obținută soluția solidă Fe-Cr-W. În stabilirea parametrilor de sinterizare s-a ținut seamă de faptul că pentru difuzia completă a W în rețeaua FeCr este necesară utilizarea unei temperaturi de sinterizare mai mare de 850°C, dar și de dimensiunea particulor aliajului obținut prin aliere mecanică, deoarece materialele nanometrice au o compactare mai bună decât cele micrometrice.

Pentru probele compactate s-au determinat densități peste 90%DT pentru materialul Fe-14%Cr-2%W și respectiv 87%DT pentru Fe-14%Cr-2%W-0,5%Ti-0,3Y₂O₃, iar microduritățile Vicker au fost de 643,85 HV și respectiv 494,27 HV. Aceste două caracteristici ale probelor compacte au depins de dimensiunea particulelor pulberilor MA, care a influențat gradul de compactare a materialului și astfel porozitatea remanentă.

Analizele microstructurale arată că s-au obținut doua aliaje omogene, cu compoziții foarte apropiate de compozițiile vizate, iar analiza DRX pune în evidență formarea soluției solide Fe-Cr-W, în cazul ambelor compoziții. Analiza de fază pune în evidență precipitarea carburilor de Cr în cazul ambelor probe, având compusul Cr_7C_3 în proba Fe14CrW și compusul $C_{23}Cr_6$ pentru aliajul 14YWTi, în funcție de concentrația de C din probe. Apariția carburilor se datorează difuziei C din matrița de sinterizare în material. De asemenea, în cazul aliajului Fe14CrW s-a determinat existența oxidul protector Cr_2O_3 format pe suprafața probei.

Studiile realizate și rezultatele obținute în programul experimental al tezei au condus la stabilirea unor metode de fabricare a aliajelor Fe14CrW și 14YWTi ODS în funcție de starea finală a aliajului, însemnând pulbere sau compact.

Obținerea aliajelor Fe14CrW și 14YWTi sub formă pulverulentă presupune aliere mecanică a amestecului de pulberi inițial și aplicarea unor tratamente termice pentru difuzia completă a W în rețeau FeCr.

Cea de-a doua metodă are ca scop fabricarea aliajelor Fe14CrW și 14YWTi compacte și implică alierea mecanică a amestecului de pulberi elementare urmată de sinterizarea asistată în câmp electric în vederea obținerii difuziei complete a W în rețeaua FeCr și compactării pulberilor pentru atingerea unei densități apropiată de densitatea teoretică a materialului.

4.2. Contribuții proprii

- S-a spus la punct un procedeu elaborare a aliajelor de tip ODS din sistemul Fe-Cr-W prin aliere mecanică urmată de tratamente termice și tratamente de sinterizare asistată în câmp electric.
- S-a studiat influența compoziției materialului, mărimii particulelor și parametrilor de aliere mecanică asupra microstructurii și compozitiei aliajului obținut, stabilindu-se parametrii care conduc la o microstructură cu compactare înaltă și o bună distribuție a elementelor componente în aliaj.
- S-a studiat comportarea aliajelor obținute prin aliere mecanică la temperaturi înalte cu ajutorul termoanalizorului SETARAM.

- S-a studiat influența tratamentelor termice în atmosfera inerta asupra structurii şi compozitie aliajelor.
- O parte importantă a tezei se referă la fabricarea unor probe compacte prin procedeul de sinterizare asistată în câmp electric, un proces utilizat mai nou în obținerea aliajelor de tip ODS și care a necesitat stabilirea unui set de parametrii care să conducă obținerea unui aliaj cu caracteristicile impuse.
- Rezultatele obținute furnizează date importante legate de obținerea aliajelor ODS și evoluția microstructurală în timpul procesului de aliere mecanică si sinterizare, acestea putând fi incluse în bazele de date internationale.
- S-au propus două metode de obținere a aliajelor Fe-Cr-W şi Fe-Cr-W ODS în funcție de scopul urmărit : obținerea aliajelor sub formă de pulbere sau sub formă de compacte.

4.3. Perspective

Având în vedere rezultatele obținute în cadrul Programului de Cercetare al tezei și previziunea realizării demonstratorului ALFRED în România, perspectivele aplicării acestora pot fi structurate astfel:

Creșterea capacității de obținerea a unor aliaje de tip ODS în cadrul Institutelor de Cercetare din România pentru a facilita accesul la acest tip de materiale care încă se produc în canțități mici și sunt dificil de procurat pentru a fi studiate;

- Probele obținute pot fi analizate și testate în medii specifice reactoarelor de Generație IV. Aici se ia în calcul testarea în condițiile de funcționare ale reactorului ALFRED;
- Analiza influenței metodei de sinterizare SPS asupra proprietăților materialelor de tip ODS nu este intens studiată. Astfel, testarea acestor probe ar contribui la baza de date privind avantajele/dezavantajele utilizării acestei noi tehnici de compactare în fabricarea aliajelor durificate prin dispersii oxidice.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Alleg, S. S. (2013). *Thermal Stability of the Nanostructured Powder Mixtures Prepared by Mechanical Alloying*. Application of Calorymetry in a Wide Context, Chapter 2.
- Azzaza, S. A.-J. (2015). Microstructure characterization and thermal stability of the ball milled iron powders. J. Thermal. Anal. Calorim, 119, 1037-1056.
- Boulnat, X. M.-E. (fără an). Microstructure evolution in nano-reinforced ferritic steel processed by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45A.
- Boulnat, X. P.-E. (2014). Microstructure evolution in nano-reinforced ferritic steel processed by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Metallurgical and Materials Transactions A*, *45A*, 1485-1497.
- Canakci, A. O. (2012). Modeling the influence of a process control agent on the properties of metal matrix composite powders using artificial neural networks. *Powder Technol.*, 228, 26-35.
- Dousti B., M. R. (2013). Microstructural evolution and chemical redistribution in Fe-Cr-W-Ti Y2O3 nanostructurated powders prepared by ball milling. *J. of Alloys and Compounds*, 577, 409-416.
- Dousti, B. M. (2013). Microstructural evolution and chemical redistribution in Fe-Cr-W-Ti -Y2O3 nanostructurated powders prepared by ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 409-416.
- Fu J, B. J. (2019). *Effect of mechanical alloying and spark plasma sintering on the microstructure and mechanical properties of ODS Eurofer*. Materials and Design.
- Kim JH., B. T. (2014). Effect of processing condition on the microstructural and tensile properties of 12Cr-based oxide dispersion strengthened alloys. *J. Nucl. Mater*, 449, 300-306.

- Kim, I.-S. O.-Y.-H. (2000). Effect of oxide species and thermomechanical treatments on the strength properties of mechanically alloyed Fe-17% Cr ferritic ODS materials. *Metals and Materials*, 6(6), 513-518.
- Kim, J. B. (2010). Tensile fracture characteristics of nanostructured ferritic alloy 14YWT. J. Nucl. Mater., 407, 143.
- Marcia, E. ,.-J. (2021). Effect of mechanical alloying on the microstructural evolution of ferritic ODS steel with (Y-Ti-Al-Zr) addition processed by Spark Plasma Sintering (SPS). *Nucl. Eng. Technol.*, *53*, 2582-2590.
- Mihalache M., W. M. (2019). The quality of Fe14Cr ODS powder alloys during milling and upon heating and its impact on the mechanical properties of consolidated steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50A, 3282-3294.
- Mihalache V, M. I. (2019). Effect of the process control agent in the ball-milled powders and SPSconsolidation temperature on the grain refinement, density and Vickers hardness of Fe14Cr ODS ferritic alloys. *Powder Technology*, 347, 103-113.
- Mihalache, V. (2016). Theramal analysis of ball-milled Fe-14Cr-3W-0.4Ti-0.25Y2O3 ferritic steel powder. J. Therm. Anal. Calorim., 124, 1179.
- Muramatsu, Y. W. (2005). Gas Contamination due to Milling Atmosphere of Mechanical Alloying and Its Effect on Impact Strength. *Mater. Trans, 46*(3), 681-686.
- Rajan, K. S. (2012). Hot hardness behaviour of ultrafine grained ferritic oxide dispersion strengthened alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Materials Science & Engineering*, A558, 492-496.
- Raju, S., (2009). Measurement of transformation temperatures and specific heat capacity of tungsten added reduced activation ferritic-martensitic steel. *J. Nucl. Mater.*, *389*, 385-393.
- Saharuddin, T., (2016). Influence of chromium on the reduction behavior of ferric oxide by using carbon monoxide: temperature programmed reduction and kinetic studies. *Malaysian J. Analytical Sci.*, 20(3), 531-538.
- Stanciulecu, M. A. (2017). Dissolution behaviour of alloying elements into vanadium matrix during mechanical milling. *Rev. Chim.*, 1109-1113.
- Stanciulescu M, A. M. (2017). Thermal analysis of Fe-Cr ODS powders prepared by mechanical alloying. ISSN 2066-2955 Proceeding of NUCLEAR 2017: The 10th Annual international Conf. on Sustainable Development Throuth Nuclear Research and Education. Pitesti, Romania.
- Stanciulescu M., C. P. (2016). Optimisation of the mechanical alloying process for ODS ferritic steels for Generation IV reactors application. ISSN 2066-2955 Proceedings of Nuclear 2016 The 9th Annual International Conf. on Sustainable Development Throuth Nuclear Research and Education. Pitesti.
- Stanciulescu, M. A. (2018). Chemical Redistribution and Microstructural Evolution of ODS Fe-Cr Powders During Mechanical Alloying. *Rev. Chim*, 69(2), 495-498.
- Wendel, J. M. (2020). Oxide reduction and oxygen removal in water-atomized iron powder: a kinetic study. J. Therm. Anal. Calorim., 142, 309-320.
- Wendel, J. M. (2020). Reduction of surface oxide layers on water-atomized iron and steel powder in hydrogen: Effect of alloying elements and initial powder state. *Thermochimica Acta*, 692, 178713.