

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
“GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI**



**Studii și cercetări privind îmbunătățirea proprietăților anti-  
scânteie ale unor componente din echipamentele de muncă  
folosite în atmosfere potențial explozive**

**Rezumatul tezei de doctorat**

**Doctorand**

**Ing. Romeo-Gabriel CHELARIU**

**Conducător de doctorat**

**Prof. univ. dr. ing. Costică BEJINARIU**

**Conducător de doctorat (Cotutelă)**

**CS I dr. habil. ing. Gabriel Dragoș VASILESCU**

**IAȘI, 2024**

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI**  
**R E C T O R A T U L**

Către

---

---

Vă facem cunoscut că, în ziua de 30 septembrie 2024 la ora 10:00 în Amfiteatrul T2 al Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**“Studii și cercetări privind îmbunătățirea proprietăților anti-scânteie ale unor componente din echipamentele de muncă folosite în atmosfere potențial explozive”**

elaborate de domnul **CHELARIU Romeo Gabriel** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- |                                                                                                                                                                                        |                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. <b>BUJOREANU Leandru-Gheorghe</b> , Prof. univ. dr. ing.<br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași                                                                        | președinte                          |
| 2. <b>BEJINARIU Costică</b> , Prof. univ. dr. ing.<br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași                                                                                 | conducător de doctorat              |
| <b>VASILESCU Gabriel-Dragoș</b> , CS I dr. habil. ing.<br>INCD INSEMEX Petrosani - Institutul Național de Cercetare<br>Dezvoltare pentru Securitate Minieră și Protecție Antiexplozivă | conducător de doctorat,<br>Cotutelă |
| 3. <b>GHIBAN Brândușa</b> , Prof. univ. dr. ing.<br>Universitatea Națională de Știință și Tehnologie<br>POLITEHNICA București                                                          | referent oficial                    |
| 4. <b>ANTONIAȘ Vasile Iulian</b> , Prof. univ. dr. ing.<br>Universitatea Națională de Știință și Tehnologie<br>POLITEHNICA București                                                   | referent oficial                    |
| 5. <b>CIMPOEȘU Ramona</b> , Conf. univ. dr. ing.<br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași                                                                                   | referent oficial                    |

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

**RECTOR,**  
Prof. univ. dr. ing. **Dan CAȘCAVAL**

**Secretar universitate,**  
Ing. **Cristina NAGÎȚ**

## **CUPRINS**

|                                                                                                                                                                                                   |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCERE                                                                                                                                                                                       | 6/6   |
| CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR ALIAJELOR ANTI-SCÂNTEIE CU APLICAȚII ÎN MEDII EXPLOZIVE                                                                                              | 8/6   |
| 1.1. Materiale care nu produc scânteii                                                                                                                                                            | 8/6   |
| 1.2. Medii explozive periculoase în industrie                                                                                                                                                     | 11/8  |
| 1.3. Accidente provocate de scânteii de frecare                                                                                                                                                   | 13/9  |
| 1.4. Scânteii reci și cele mai bune practici pentru a evita exploziile                                                                                                                            | 13/9  |
| 1.5 Aliajele CuTi o alternativă pentru aliajele CuBe                                                                                                                                              | 14/9  |
| 1.6. O analiză concisă a reglementărilor privind organizarea activităților de intervenție și salvare la unitățile industriale cu potențial pericol de emisii de gaze toxice/explozive/inflamabile | 17/10 |
| CAPITOLUL 2. PRINCIPALELE OBIECTIVE ALE TEZEI DE DOCTORAT                                                                                                                                         | 20/10 |
| CAPITOLUL 3. MATERIALE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE                                                                                                                                                 | 24/12 |
| 3.1. Stabilirea compoziției chimice a aliajelor Cu-Ti cu ajutorul programului ThermoCalc                                                                                                          | 24/12 |
| 3.2 Elaborarea aliajelor experimentale pe bază de CuAlBe și CuTi                                                                                                                                  | 31/15 |
| 3.3. Analiza proprietăților mecanice                                                                                                                                                              | 34/17 |
| 3.4. Procedura generală de testare a materialelor anti-scânteie                                                                                                                                   | 37/17 |
| 3.5. Metodologia experimentală                                                                                                                                                                    | 43/19 |
| CAPITOLUL 4. REZULTATE EXPERIMENTALE OBTINUTE DIN ANALIZA ALIAJELOR CuAlBe                                                                                                                        | 45/19 |
| 4.1. Analiza chimică și structurală a aliajelor experimentale CuAlBe obținute prin turnare clasică                                                                                                | 45/19 |
| 4.2. Analiza fazelor aliajelor experimentale prin difracție de raze X (XRD)                                                                                                                       | 51/23 |
| 4.3. Rezistența la coroziune electro-chimică a aliajelor CuAlBe analizate în teza de doctorat                                                                                                     | 53/23 |

|                                                                                                                                      |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.1. Comportamentul aliajelor experimentale pe bază de CuAlBe într-o soluție salină NaCl 3.5%                                      | 53/23      |
| 4.3.2. Rezistența la coroziune electro-chimică în soluție salină NaCl 0.9%                                                           | 59/24      |
| 4.4 Proprietățile mecanice ale aliajelor experimentale CuAlBe                                                                        | 62/26      |
| 4.4.1. Analiza caracteristicilor aliajelor experimentale prin indentare                                                              | 62/26      |
| 4.4.2. Rezultatele testelor de zgâriere                                                                                              | 65/28      |
| 4.5. Evaluarea optică a suprafețelor probelor de CuAlBe după testul de rezistență la solicitări dure de uzură în atmosferă explozivă | 69/29      |
| Concluzii parțiale                                                                                                                   | 74/-       |
| <br>CAPITOLUL 5. ANALIZA ALIAJELOR CuTi PROPUSE CA ALTERNATIVĂ PENTRU ALIAJELE ANTI-SCÂNTEIE EXISTENTE                               | <br>75/31  |
| 5.1. Analiza structurală, chimică și fazică a aliajelor experimentale CuTi                                                           | 75/31      |
| 5.2. Rezistența la coroziune electro-chimică a aliajelor CuTi                                                                        | 85/33      |
| 5.3. Proprietățile mecanice ale aliajului Cu <sub>2</sub> (3)Ti                                                                      | 93/36      |
| 5.3.1. Analiza microdurității și a coeficientului de frecare a aliajelor Cu <sub>2</sub> Ti și Cu <sub>3</sub> Ti                    | 94/36      |
| 5.3.2. Analiza probelor de CuTi după testele de uzură severă pentru producerea de scântei cauzatoare de explozii                     | 100/40     |
| Concluzii parțiale                                                                                                                   | 104/41     |
| <br>CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI PERSPECTIVELE LUCRĂRII                                                 | <br>106/42 |
| <br>BIBLIOGRAFIE                                                                                                                     | <br>109/43 |
| <br>LISTĂ DE LUCRĂRI                                                                                                                 | <br>122/48 |

## **Lista abrevierilor**

AGG: creștere anormală a grăunților

APFIM: Microscopie ionică cu sondă atomică

BCC: Cub cu volum centrat

CoF – coeficient de frecare

DSC: calorimetrie diferențială de baleiaj

$E_{\text{corr}}$  – potențialul de coroziune

EDAX: spectroscopia de radiații X cu dispersie după energie

FCC: Cub cu fețe centrate

hcp: Structură hexagonală compactă

HR: laminare la cald

HR+WQ: laminare la cald + tratamentul termic de călire

ISCIR: Inspekția de Stat pentru Controlul Cazanelor, Recipientelor sub Presiune și Instalațiilor de Ridicat

ISU: Inspectoratul pentru Situații de Urgență

SPSU: Servicii private pentru situații de urgență

LRO: Ordonare pe distanțe lungi

NDT: testare nedistructivă

OM: microscopie optică

PB-ZAF: Parametrii de bază: Număr atomic/Absorbție/Fluorescență

SEM: microscopie electronică de baleiaj

SRO: Ordonarea pe distanțe scurte

## **INTRODUCERE**

Potențialul exploziv al mediilor de lucru în prezența scânteilor este foarte mare în unele aplicații specifice cum ar fi cele pentru exploatarea petrolului sau mediile gazoase naturale sau chiar în unele medii din agricultură ce implică morile de cereale. Utilizarea materialelor metalice care nu produc scântei în aceste medii devine extrem de importantă. Daunele produse de o explozie pot fi mai mari de mii de ori decât costul elementelor metalice care nu produc scântei. Pe lângă utilajele de lucru și intervenție realizate din materiale anti-scânteie și în cazul angrenajelor de lucru, care pot produce scântei în timp, se recomandă utilizarea materialelor metalice speciale. Cel mai folosit material pentru angrenaje este oțelul și în acest caz poate fi înlocuit cu un material anti-scânteie neferos (aliaje pe bază de cupru de exemplu CuAlBe și CuTi ) pentru a reduce posibilitatea producerii de scântei. În această teză s-a analizat posibilitatea înlocuirii aliajelor consacrate CuBe pentru elemente anti-scânteie cu o variantă nouă de aliaj CuAlBe sau CuTi și analiza chimică, structurală și a proprietăților de rezistență la coroziune și a celor mecanice a noilor compoziții chimice.

## **CAPITOLUL 1.**

### **STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR ALIAJELOR ANTI-SCÂNTEIE CU APLICAȚII ÎN MEDII EXPLOZIVE**

Necesitatea reducerii frecvenței exploziilor și a incendiilor instantanee, la locul de muncă, este explicată prin considerente umanitare și economice. Considerațiile umanitare sunt evidente: exploziile și incendiile pot provoca răni extrem de grave și decese. Înlăturarea surselor de scântei (electrice sau mecanice) provocatoare de explozii poate reduce substanțial riscul deflagrațiilor în special în mediile propice acestora.

#### **1.1. Materiale care nu produc scântei**

Scântele electrice și mecanice reprezintă principala sursă de aprindere în diferite situații din depozitele de mașini și producție (Bond, 1991). Pentru a micșora intensitatea formării scânteilor, sistemele sunt de obicei realizate din materiale metalice care nu produc scântei sau se folosesc materiale nemetalice dacă aplicațiile o acceptă. O caracteristică pentru toate aliajele neferoase aplicate în medii cu potențial exploziv este aceea că prezintă o conductivitate termică ridicată. Materialele Cu-Al, oțelurile inoxidabile, aliajele pe bază de Cu, Ag, Al și oțelul galvanizat sunt puține materiale care nu au făcut scântei sau au scântei reci. Pe lângă șansele mai mici de a produce scântei, aceste aliaje sunt, de asemenea, mai rezistente la coroziune, permițând o activitate mai lungă în diferite medii gazoase sau lichide. Datorită rezistenței lor mai mici în comparație cu oțelurile, trebuie efectuate periodic verificări ale elementelor care nu produc scântei pentru a determina gradul de deteriorare a materialului. În prezent, aceste verificări pot fi realizate cu ușurință folosind camere de supraveghere cu programe de recunoaștere adecvate. Pentru diferite aplicații în care nu este necesară o rezistență specifică, materialele nemetalice sunt de obicei aplicate în sisteme care funcționează în posibile medii de explozie (Rankine, 1968). Aceste materiale au la bază materiale plastice, lemn, polimeri termoplastici, piele dar și materiale metalice speciale în general, la momentul actual pe bază de Cu-Be etc. Deși caracteristicile și proprietățile cărora li se datorează formarea și creșterea scânteilor nu sunt cu adevărat cunoscute, există puține materiale metalice care se

presupune că nu produc scânteii. Aceste materiale au la bază sisteme binare Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Ni, Cu-Al, Cu-Be și aliaje pe bază de Ti, de asemenea, sisteme ternare ale combinațiilor lor (Britton, 2022). Aceste materiale prezintă caracteristici mecanice mai reduse decât materialele Fe-C, dar le pot înlocui în foarte multe aplicații. Desigur, rezistența acestor materiale este la valori mai mici, dar cu un design geometric adecvat și procesele de prelucrare pot înlocui cu succes oțelurile sau fontele. Materialele pe bază de Al se încadrează, de asemenea, sub acest standard, dar până în prezent nu sunt disponibile dovezi de confirmare că aluminiul este un material fără scânteii (Kalyanam, 1991). Pentru a vă asigura că un material este denumit astfel fără scânteii, nu este suficient a se folosi un aliaj moale. Dacă se consideră că procedura de apariție a scânteilor este legată de îndepărtarea părților materialelor în timpul contactului mecanic, atunci ductilitatea materialului trebuie considerată mai mult decât rezistența sa mecanică la alungire. Aluminiul rămâne din nou un candidat calificat pentru includerea pe lista materialelor care nu produc scânteii (Huang, 2020).

Nichelul și aliajele sale în timpul testului cu scânteii, generează o dungă portocalie ondulată de scânteii cu volum redus și se susține că ar putea deveni un material fără scânteii, dar aceste caracteristici nu sunt pe deplin justificate. Într-un proces de creare a scânteii, a fost analizată aprinderea gazului, alimentarea cu gaz aeronautic, parafină și ulei preîncălzit datorită unei aprinderi prin scânteie prin arderea diferitelor materiale peste „piatră”. Materialele aplicate au fost Al, Ti Mg, Cr-Mo și oțel inoxidabil. Toate materialele, cu Al, pot declanșa un mediu exploziv. Testele experimentale au fost propuse pentru a declanșa o combinație de 7% CH<sub>4</sub>-aer pentru a analiza căldura la partea superioară a suprafeței materialului inițial pentru a produce scânteii. Suprafața de 3x2 mm x mm este necesară pentru a declanșa o combinație gazoasă la o temperatură de 1300 °C, în același timp aria solicitată se reduce la 2x1,5 mm pătrați la o temperatură de 1550 °C. Scăderea temperaturii sursei sub 1100 °C necesită o suprafață de 2x10 mm<sup>2</sup> sau mai mult (Bruce, 2001).

Pentru alame și bronzuri (aliaje pe bază de Cu) se iau în considerare comportamentele lor fără scânteii, o caracteristică importantă diferită este conductivitatea termică impresionantă. Cu și aliajele pe bază de Cu au o compoziție chimică și o distribuție bună a structurii și de cele mai multe ori sunt materiale monofazate. De obicei, aceste materiale nu se transformă prin tratamente termice, iar proprietățile principale pot fi modificate prin deformare plastică la rece sau la cald. Oricum folosind Be (beriliu) ca elemente însoțitoare între 0,6 și 3 %, aliajele de Cu prezintă o durificare a materialelor prin formarea de precipitate. Aliajul Cu-Be este de obicei aliat cu Be până la o limită de 3-4 % dar procesul de prelucrarea a acestora prin diferite metode poate introduce elemente de contaminare în atmosfera de lucru și poate deveni dăunătoare lucrătorilor din domeniu. OSHA - Administrația pentru Sănătate și Securitate în Muncă a stabilit o limită de 1,95 g/m<sup>3</sup> de Be în atmosfera lucrului din depozit pentru un timp de activitate de 7-10 h, deoarece Be este apreciat ca periculos pentru oameni (Earley, 2020). Aliajele de Cu cu procente mari de Be pot provoca boli, iar contactul pentru o perioadă lungă de timp cu astfel de medii poate provoca dureri de cap și amețeli.

Protecția împotriva exploziilor este deosebit de importantă pentru siguranță, deoarece exploziile pun în pericol și sănătatea lucrătorilor din cauza efectelor necontrolate ale flăcărilor și presiunii, a prezenței unor produși de reacție nocivi și a consumului de oxigen din aerul înconjurător respirat de lucrători. Aliajul CuAlBe este propus ca o soluție pentru actuatorile mecanice, cum ar fi angrenajele, care funcționează în medii cu atmosferă posibil explozivă. Fabricat din aliaj de bază CuBe și aluminiu pur într-un cuptor cu inducție, materialul prezintă grăunți mari în stare turnată. După laminarea la cald (600 de secunde la 900 °C) a lingourilor, s-a observat o mică variație a compoziției chimice bazată pe oxidarea materialului, apariția unor mici fisuri pe margini și o orientare preferențială a grăunților de-a lungul direcției de laminare (Singh, 2020).

## 1.2. Medii explozive periculoase în industrie

Protecția împotriva exploziilor este de o importanță deosebită pentru siguranță, deoarece exploziile pun în pericol viața și sănătatea lucrătorilor datorită efectelor necontrolate ale flăcărilor și presiunii, prezenței produselor de reacție nocive și consumului de oxigen în aerul ambiant respirat de lucrători. O explozie are loc atunci când un combustibil amestecat cu aer (adică o cantitate suficientă de oxigen) atinge limitele de explozie în prezența unei surse de aprindere. Dacă se poate forma un mediu exploziv periculos, sunt necesare măsuri de protecție împotriva exploziilor. În primul rând, trebuie încercată evitarea formării mediilor explozive. În continuare, în tabelul 1.1, sunt câteva exemple de situații potențial explozive în diverse medii industriale (HG 752, 2023).

Dacă formarea de medii explozive periculoase poate fi evitată, cu siguranță, nu este necesară nicio acțiune suplimentară. În multe cazuri, nu este posibilă evitarea atmosferelor explozive sau a surselor de aprindere la un nivel suficient de siguranță. În astfel de cazuri, trebuie luate măsuri pentru limitarea efectelor exploziilor la un nivel acceptabil. În timpul incendiilor pot apărea explozii.

Tabelul 1.1. Exemple de situații potențial explozive din diferite sectoare

|                                                                                     | Sector                               | Exemple de riscuri                                                                                                                                                                                                                                             | Referințe            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
|   | Industria chimică                    | Industria chimică folosește numeroase procese de transformare și prelucrare a substanțelor combustibile gazoase, lichide și solide. Aceste procese pot genera amestecuri explozive.                                                                            | Lerena, 2010         |
|  | Depozite și construcții civile       | Depozitele pot produce gaze inflamabile. Pentru a preveni emisia lor necontrolată și pentru a se aprinde, sunt necesare măsuri tehnice de amploare. Gazele inflamabile din diverse surse se pot acumula în tuneluri, subsoluri etc., care sunt slab ventilate. | NP 018-97, 2023      |
|  | Producători de energie               | Posibile pulberi de aprindere/combinații gazoase care pot apărea în industria transporturilor, prepararea sau uscarea cărbunelui sub formă de bulgări (aceste materiale nu sunt explozive în combinație cu aerul atmosferic).                                  | DIRECTIVE 2014/34/EU |
|  | Mărci de purjare cu H <sub>2</sub> O | O sursă de posibilă atmosferă de aprindere este reprezentată de compușii de fermentație eliberați în așteptarea epurării apei uzate                                                                                                                            | Sekiguchi, 2020      |
|                                                                                     | Distribuția compușilor gazoși        | Se pot forma amestecuri explozive gaz/aer în cazul scurgerilor de gaze naturale.                                                                                                                                                                               | Lerena, 2010         |
|  | Procesarea lemnului                  | Prelucrarea lemnului creează praf de lemn care poate fi exploziv sau poate forma amestecuri periculoase                                                                                                                                                        | Quirino, 2023        |
|  | Ateliere de pictură                  | Excesul de vopsea cu pulverizare care se formează în cabinele de vopsea în timpul lăcuirii suprafețelor cu pistolul de pulverizare, precum și vaporii de solvenți îndepărtați pot genera medii explozive.                                                      | D.G.P.S.I.- 2004     |



În unele cazuri, exploziile sunt urmate de incendii în alte cazuri are loc doar explozia. Pentru a preveni, potrivit prevederilor art. 7 alin. (3) din Legea nr. 319/2006 și asigurând protecția împotriva exploziilor, angajatorul trebuie să ia măsuri tehnice și/sau organizatorice adecvate naturii operațiunii, în ordinea priorității și cu respectarea următoarelor principii de bază (319/2006):

- a) analiza posibilului aspect de aprindere în medii explozive;
- b) dacă nu este posibilă prevenirea formării atmosferelor de explozie, a devenit necesară utilizarea materialelor care nu produc scânteii pentru a evita posibilitatea de aprindere; și
- c) limitarea efectelor nocive ale unei explozii în scopul asigurării sănătății și securității lucrătorilor.

### **1.3. Accidente provocate de scânteii de frecare**

În multe incidente din industrie principala problemă a fost apariția și evoluția scânteilor prin frecare. De cele mai multe ori nu s-a făcut o analiză completă a procesului de apariție a scânteilor. Există puțini factori care trebuie luați în considerare, cum ar fi gradul de frecare a două sau mai multe materiale în contact, intensitatea impactului și valoarea șocului și pot deveni importanți și influenți pentru atmosfera în care lucrează (DIRECTIVE 89/391/EEC, 2006). Se poate considera că angrenajele, în special cele cu sarcină mare prezintă riscuri mari de a porni și de a răspândi scânteii în funcția de contact. O industrie cu risc ridicat de explozie este cea a producției de gaze naturale și a transportului și a prelucrării combustibililor. Un exemplu, (Candido, 2020), menționează un incendiu în timpul manipulării echipamentelor pentru prepararea combustibilului. Scânteile provocate în lucrul manual la un motor metallic, de către o sculă grea de asemenea metalică. În raportul final nu au existat sugestii de utilizare a sculelor care nu produc scânteii. Observațiile s-au făcut asupra sculei și principalele concluzii s-au concentrat pe utilizarea echipamentului. O soluție mai bună poate fi utilizarea unui material fără scânteii cu proprietăți mecanice similar (Directive 1999/92/EC, 1999).

### **1.4. Scânteii reci și cele mai bune practici pentru a evita exploziile**

Contrar credinței populare, procesul de non-scânteii nu neagă complet crearea de scânteii. În unele cazuri, astfel de echipamente pot genera „scânteii reci”. În acest caz, pe baza unei cantități reduse de căldură, nu sunt capabile să aprindă un incendiu. Aceste scânteii sunt considerate sigure pentru mediile de lucru. O scânteie pentru a fi periculoasă trebuie să aibă o temperatură ridicată și să existe o anumită perioadă de timp pentru a începe arderea unui compus inflamabil (SR EN 1127-1, 2011). Respectarea celor mai bune practici pentru echipamentele neexplozive împotriva scânteilor poate asigura că proprietățile lor de a nu produce scânteii sunt bine întreținute. O concluzie generală este că astfel de echipamente vor fi amplasate într-o locație diferită de materialele pe bază de Fe. Mai mult, elementele trebuie ținute departe de alte substanțe și cu siguranță nu în contact direct cu acetilena, deoarece există posibilitatea de a crea materiale foarte volatile și periculoase. În orice caz, foarte important este procesul de aerisire care poate preveni formarea de compuși periculoși din „aglomerarea” sau acumularea în jurul elementelor care produc scânteii (Darabont, 2017).

### **1.5. Aliajele CuTi o alternativă pentru aliajele CuBe**

Aliajele CuTi sunt analizate din ce în ce mai mult ca materiale conductoare cu o rezistență foarte ridicată pentru aplicații precum arcuri conductoare, interconexiuni, materiale anti-scânteie etc., înlocuind în esență seria de aliaje convenționale CuBe. Această încercare de

înlocuire a liajelor pe bază de CuBe a fost pornită în mare măsură de recunoașterea pericolelor pentru sănătate asociate cu producția metalurgică a aliajelor pe bază de Be. Aliajele CuBe sunt considerate aliaje elastice tipice și sunt utilizate în general pentru aplicații speciale pentru proprietăților lor de înaltă performanță (Al-Haidary, 2017, Nagel, 2018), cu toate acestea, toxicitatea și costul ridicat al Be restrâng foarte mult aplicațiile în viitor (Zhang, 2019). În ultimele decenii, multe studii au fost efectuate pentru a găsi un substitut bun pentru aliajele CuBe, iar aliajelor CuTi le-a fost acordată o mare atenție (Cui, 2020). În plus, Ti-ul aliat cu Cu a prezentat mai multe caracteristici unice, inclusiv rezistență bună, biocompatibilitate puternică și rezistență acceptabilă la coroziune și, prin urmare, aliajele Ti-Cu au fost identificate ca un nou biomaterial antibacterian (Mahmoudi, 2022).

#### **1.6. O analiză concisă a reglementărilor privind organizarea activităților de intervenție și salvare la unitățile industriale cu potențial pericol de emisii de gaze toxice/explozive/inflamabile**

Angajații care lucrează cu materiale provocatoare de atmosfere explozive sau cu proprietăți deflagratoare sunt supuse unei arii ridicate de riscuri. În general, aceste riscuri apar datorită unei incinte înconjurătoare dăunătoare pentru salariații care realizează activități de serviciu în astfel de situații. De obicei mediile de lucru pentru care angajații trebuie să fie pregătiți în mod special sunt cele cu toxicitate ridicată, cele private de O<sub>2</sub>, cele ce pot provoca o explozie sau foarte aprinzătoare. Pentru fiecare caz dintre acestea sunt probleme individuale care trebuie recunoscute, apreciate și abordate în mod particular deoarece în aceste cazuri există o posibilitate ridicată de provocare a incidentelor cu repercusiuni dramatice. Evaluarea principalelor standarde de desfășurare a activităților de serviciu în aceste cazuri impune trebuința folosirii unor materiale noi, specializate și inteligente care să prevină apariția scânteielor calde provocatoare de explozii.

Tot personalul angajat care realizează diverse operațiuni în medii cu substanțe posibil explozive sunt pasibile de numeroase tipuri de amenințări. În general, aceste riscuri se datorează ambianței nocive pentru angajați în care au loc activitățile de serviciu (Directiva 89/391; Directiva 1999/92/EC). Individual, acestea sunt caracterizate de riscuri solitare care trebuie recunoscute, estimate și rezolvate corect sau va crește probabilitatea apariției unor incidente la muncă cu urmări drastice (Directiva 2014/34/EU).

## **CAPITOLUL 2.**

### **PRINCIPALELE OBIECTIVE ALE TEZEI DE DOCTORAT**

În lucrarea de doctorat am realizat o serie de studii și cercetări privind îmbunătățirea proprietăților anti-scânteie ale unor componente din echipamentele de muncă folosite în atmosfere potențial explozive. Un caz particular, ar fi roților dințate folosite la sistemele de angrenare din cadrul morilor de măcinare.

#### **Obiectivele și perspectivele lucrării**

În această lucrare propun identificarea unor soluții pentru creșterea gradului de siguranță a elementelor metalice care lucrează în medii posibil explozive. Acest lucru se poate realiza prin utilizarea unor materiale metalice care produc scânteii reci sau o cantitate foarte mică de scânteii, în general materiale metalice neferoase, sau prin folosirea unor straturi subțiri ceramice sub forma unor acoperiri a elementelor metalice feroase clasice.

Tema abordată are caracter multidisciplinar necesitând ample cunoștințe de ingineria materialelor, fizică, chimie și analiză experimentală permițând contribuții proprii în toate domeniile marcate de prezența aliajelor cu o scânteiere redusă, a metodelor de depunere a materialelor metalice și a aplicațiilor efective a produselor finite pentru protecția muncitorilor și a echipamentelor.

Scopul principal al lucrării este de determinare a materialelor corespunzătoare utilizării în medii posibil explozive și de eliminare a posibilității apariției scânteielor în timpul procesului de lucru. Se propune obținerea unor materiale experimentale pe bază de cupru din sistemele Cu-Al-Be și Cu-Ti (aliaje propuse pentru industria aeronautică) și care au fost testate pentru obținerea roților dințate la care se va adăuga, în procente reduse, beriliu pentru a scădea intensitatea scânteilor produse de aliaj. Aliajele vor fi obținute prin turnare clasică într-un cuptor cu inducție cu atmosferă controlată. Pentru investigarea aliajelor experimentale se va folosi: microscopul electronic de baleiaj, SEM VegaTescan LMH II, detector de electroni secundari SE, analiză 2D și 3D structurală, dimensionare, variație a intensității luminoase și alte aplicații experimentale a softului specializat VegaTescan pe semnalul preluat sau microscopie optică, analiză chimică prin EDAX (echipament EDAX de la Bruker cu moduri de operare PB-ZAF, automatic sau element list sau moduri specializate de analiză Line, Point sau Mapping), spectroscopie cu scânteie (Foundry Master cu medierea a trei puncte de analiză) sau difracție de raze X (XRD X'PERT PRO MRD). Softul de achiziție: X'pert Data Collection, iar pentru interpretare X'pert High Score Plus., Scan- Continuous: Start Angle: 20 și End Angle: 120, pas: 0,0131303, timp: 61, viteza de scanare: 0,05471, număr de pași: 7616, 45 KV, 40 mA, (Tub anodic X-ray: Cu) și calorimetrie cu scanare diferențială (DSC Netzsch, Phoenix 204, viteză de încălzire 10 K/min, atm. de Ar).

Principalele obiective ale lucrării sunt:

- elaborarea unor aliaje neferoase pentru realizarea roților dințate care să nu producă scânteii calde;
- caracterizarea structurală, chimică, mecanică și termică a aliajelor experimentale;
- caracterizarea capacității de scânteiere a acestora;
- stabilirea condițiilor de lucru în siguranță a roților dințate metalice în medii posibil explozive.

În tabelul 2.1 sunt prezentate principalele aliaje experimentale analizate în teza de doctorat.

Tabelul 2.1. Denumirile principalelor aliaje experimentale investigate în teza de doctorat

| Aliaj experimental | Denumire în teză | Compoziția chimică (wt%) | Stare                        | Capitol |
|--------------------|------------------|--------------------------|------------------------------|---------|
| CuAlBe             | Aliaj 1a         | Cu-8.5wt%Al-0.8wt%Be     | Turnat/laminat               | Cap. 4  |
|                    | Aliaj 2a         | Cu-8.4wt%Al-0.4wt%Be     | Turnat/laminat               | Cap. 4  |
|                    | Aliaj 2b         | Cu-10.4wt%Al-0.5wt%Be    | Turnat/laminat/laminat+călit | Cap. 4  |
|                    | Aliaj 3          | Cu-10.3wt%Al-5.2wt%Be    | Turnat/laminat/laminat+călit | Cap. 4  |
| CuTi               | Cu2Ti            | Cu -2.1 wt% Ti           | Turnat/laminat               | Cap. 5  |
|                    | Cu3Ti            | Cu ~ 2.7 wt% Ti          | Turnat/laminat               | Cap. 5  |

### CAPITOLUL 3.

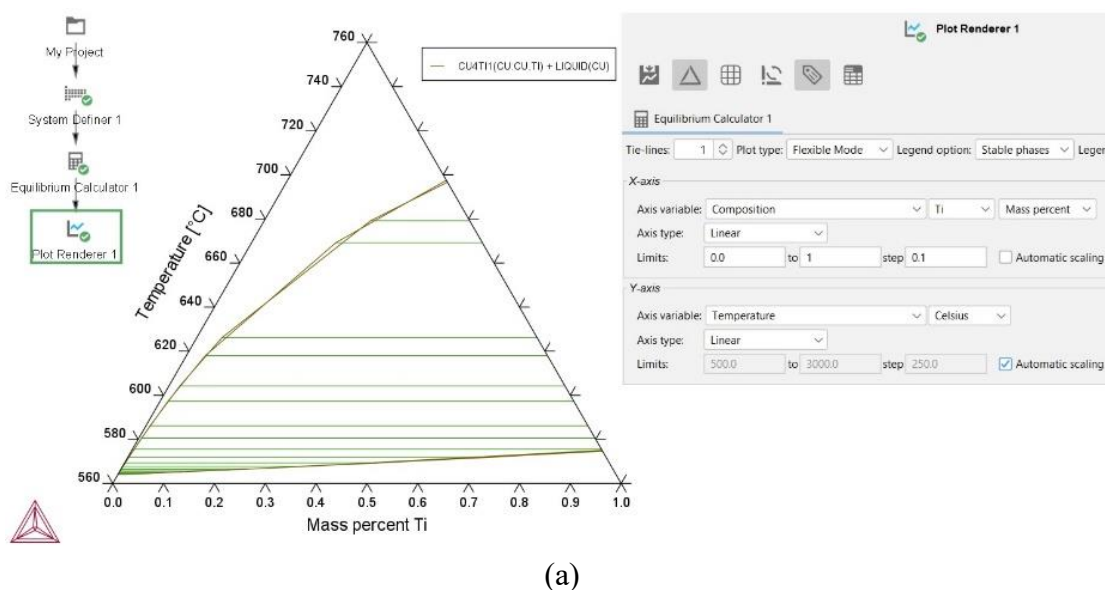
## MATERIALE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE

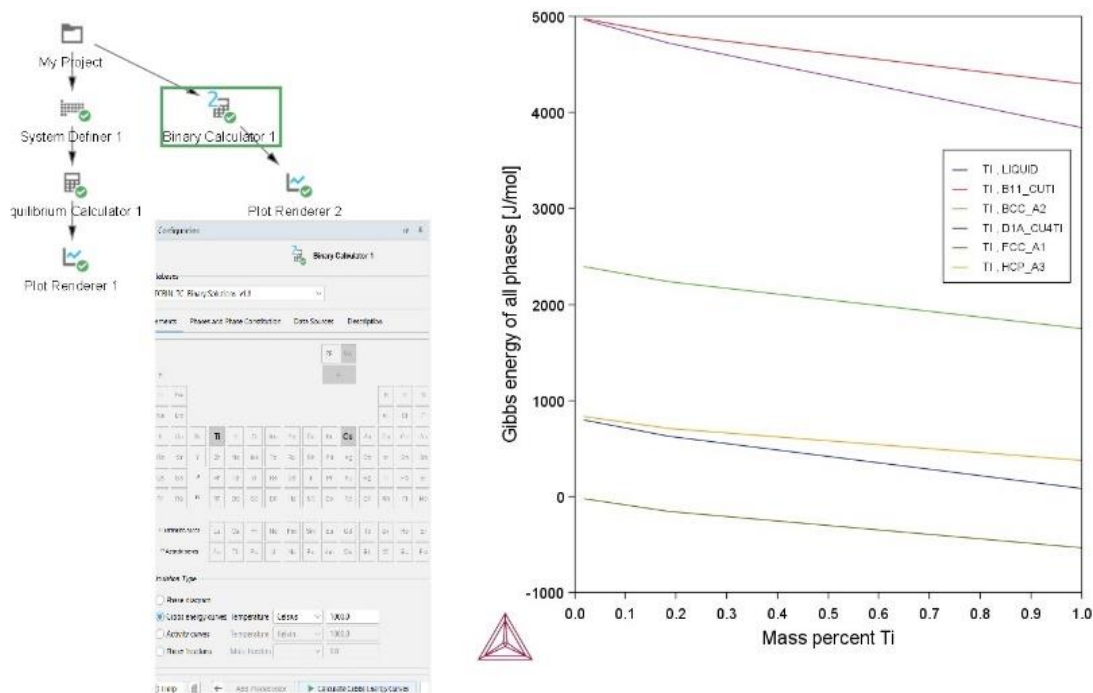
### 3.1. Stabilirea compoziției chimice a aliajelor CuTi cu ajutorul programului ThermoCalc

Bazele de date termodinamice și cinetice din cadrul metodei ThermoCalc sau CalPHAD sunt utile pentru proiectarea și dezvoltarea aliajelor în general și de Cu și Ti în special (Zhang, 2022), iar parametrii termodinamici fiabili ai sistemelor relevante pot fi evaluați mai întâi dacă sunt necesari. Wang și colab. au realizat o modelare termodinamică a sistemului Cu–Ti iar în Fig. 3.1 este prezentată diagrama de faze calculată împreună cu entalpiile de amestec a fazei lichide la 1450 °C și entalpiile de formare a compușilor intermetalici la 25 °C (Wang, 2011).

Având în vedere informațiile experimentale anterioare anului 1983 (Kalinin, 1960), Murray a revizuit critic echilibrul de faze ale sistemului Cu-Ti (Murray, 1983). Diagrama de fază stabilă Cu-Ti conținea șase compuși intermetalici  $\beta$ -  $\text{TiCu}_4$ ,  $\text{TiCu}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{Cu}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{Cu}_4$ ,  $\text{CuTi}$  și  $\text{CuTi}_2$  și patru faze ale soluției Lichid (L), fcc-A1 (Cu), bcc-A2 ( $\beta\text{Ti}$ ) și hcp-A3 ( $\alpha\text{Ti}$ ). După aceea, Eremenko și colab. au studiat intervalul de omogenitate și temperatura de topire congruentă a CuTi prin metalografie, raze X difracție de raze X (XRD) și analiză termică diferențială (DTA) (Eremenko, 1988). Taguchi ș.a. au analizat difuzia reacției dintre Cu și Ti de la 690 la 870 °C. Principalele structuri cristaline și modele termodinamice ale tuturor fazelor din sistemul Cu-Ti, conform literaturii de specialitate sunt date în tabelul 3.1 (Taguchi, 1990).

Parametrii de analiză utilizați au luat în calcul procentele de masă, fracția molară și energia Gibbs caracteristice sistemului Cu-Ti. Au fost proiectate în programul de analiză a fazelor aliajelor ThermoCalc două sisteme de calcul, figura 3.2 a) pentru procentul de masă și figura 3.2 b) pentru analiza energiei libere Gibbs (valoarea termodinamică a sistemului, care furnizează energia necesară de transformare).





(b)

Figura 3.2. Setarea parametrilor de analiză a sistemului CuTi în programul specializat ThermoCalc  
(a) variația posibilității formării unor faze și a unor compuși în funcție de variația procentuală a Titanului și (b) variația posibilității formării unor faze și a unor compuși în funcție de variația procentuală a Titanului și a energiei Gibbs

Programul este folosit pentru a determina dacă o reacție este spontană într-un proces termodinamic. Mai simplu spus, reacțiile spontane sunt cele care se întâmplă în mod natural în timpul încălzirii sau răcirii unor aliaje în timp ce reacțiile nespontane sunt cele care nu se întâmplă. Când se folosește expresia „în mod natural” facem referire la o reacție care poate avea loc într-un sistem dat fără influența sau aportul unui flux net de energie care se găsește liber din mediul înconjurător.

În cadrul metodei de analiză folosind programul ThermoCalc, au fost efectuate mai multe calcule termodinamice ale sistemului Cu-Ti ce au fost confirmate de rezultatele prezentate în literatura de specialitate (Kumar, 1996; Turchanin, 2004). S-au luat în considerare toate fazele stabile, precum și solubilitatea foarte ridicată a compușilor  $TiCu_4$  și  $CuTi$  și s-a realizat o modelare termodinamică completă a sistemului, figura 3.2 (a) ce confirmă rezultatele prezentate de Kumar ș.a. obținute folosind programul CALPHAD (Kumar, 1996). Diagramele din figura 3.3 au fost obținute cu ajutorul modelului din figura 3.2 (a) iar cele din figurile 3.4 și 3.5 cu modelul din figura 3.2 (b). În legenda figurii 3.2 (a) sunt date toate posibilitățile propuse de programul ThermoCalc și condițiile de temperatură în care acestea se pot forma ținând cont în primul rând de fracția molară de Ti.

În cadrul sistemului Cu-Ti fazele se formează în general în ordinea:  $TiCu_4$ ,  $TiCu_2$ ,  $Ti_3Cu_4$ ,  $CuTi$  și  $CuTi_2$ , de la un procentaj masic foarte mare a Cu, colțul din stânga al diagramei din figura 3.2 (a) până la capătul bogat în Ti, iar dimensiunile lor sunt în general mai mici de  $5\mu m$ , chiar dacă difuzia este permisă pentru un timp de expunere de cel puțin 60 de minute (Zhang, 2008). Pentru aplicațiile propuse în această teză, respectiv un aliaj anti-scânteie, ne-am propus concentrarea atenției asupra unui aliaj  $CuTi$  cu un procentaj de masă de Ti de până la 4%. Compoziția chimică a fost aleasă pe baza studiului literaturii de specialitate și a energiei libere Gibbs a fazelor, figura 3.3 (d).

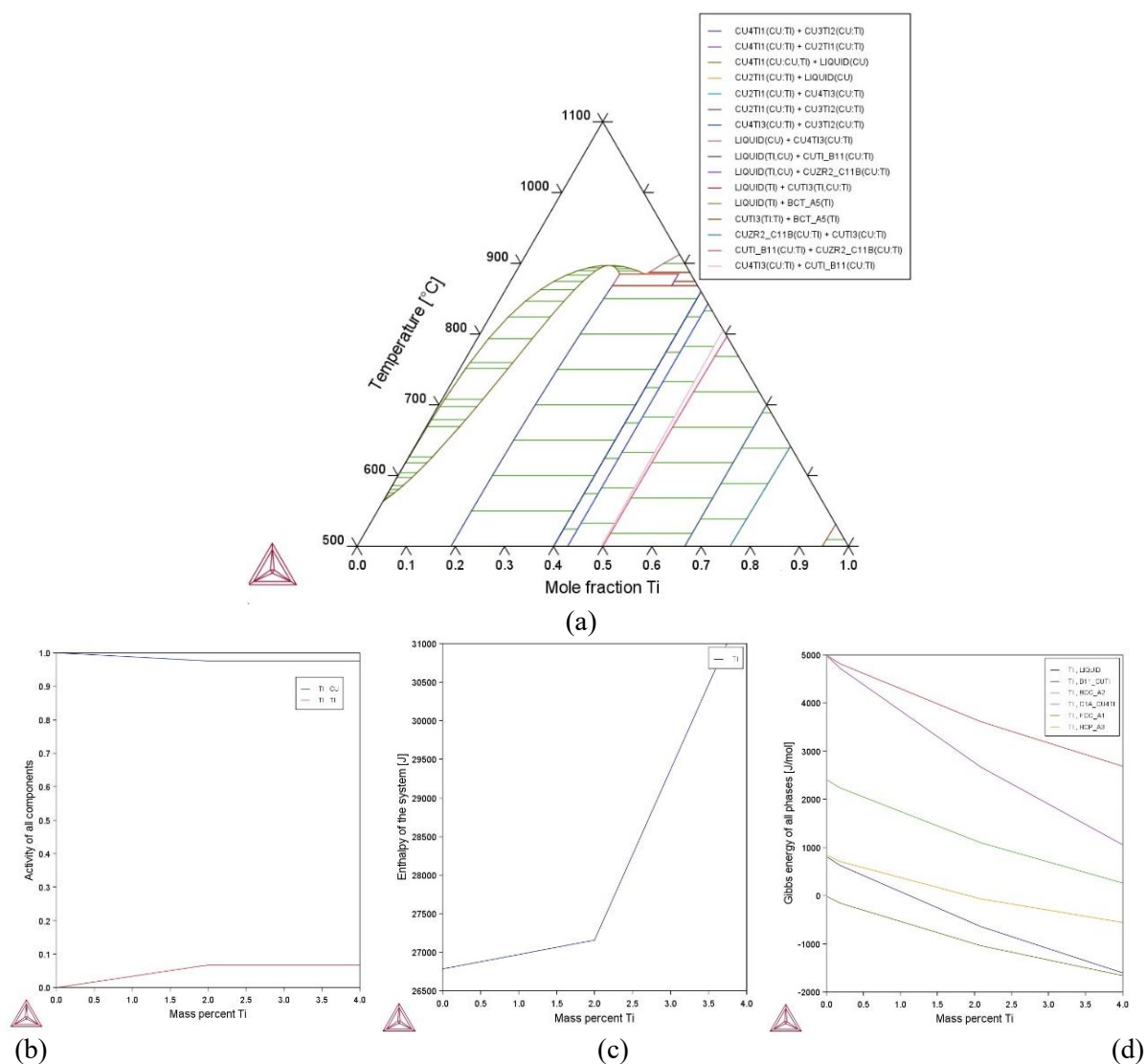


Figura 3.3. Diagramele realizate în programul ThermoCalc pentru sistemul CuTi

(a) diagrama compuşilor care se pot forma în sistemul Cu-Ti în funcţie de variaţia temperaturii şi a fracţiei molare a Titanului de la 0 la 1, (b) variaţia activităţii componentelor sistemului Cu-4wt%Ti în funcţie de procentul de masă a Ti, (c) variaţia entalpiei sistemului Cu-4wt%Ti în funcţie de procentul de masă a Ti şi (d) variaţia energiei libere Gibbs a sistemului Cu-4wt%Ti în funcţie de procentul de masă a Ti

Din analiza variaţiilor activităţii ccomponentelor, a energiei libere a sistemului şi a energiei Gibbs a fazelor specifice, prezentate în figura 3.4, propun realizarea unui aliaj de Cupru cu 2-4 wt% Ti deoarece această compoziţiei chimică se regăseşte într-un domeniu bun de activitate fazică, figura 3.4 (a), o energie foarte ridicată a sistemului de aliaje, figura 3.4 (b) şi la un nivel suficient de ridicat al energiei libere Gibbs pentru formarea unor compuşii care vor favoriza proprietăţile mecanice ale aliajului cum ar fi duritatea acestora.

Fazele se formează de-a lungul gradientului de difuzie şi creşterea lor este guvernată de interdifuzia Cu şi Ti în matricea celuilalt, figura 3.4 (a). Morfologia lor este destul de uniformă şi este determinată în continuare de căile difuziei (Nikolaenko, 1998). Cu toate acestea, datorită prezenţei Cu lichid, viteza de reacţie a acestei reacţii este cu câteva ordine mai mare decât cea dintr-un cuplu de difuzie, ceea ce poate permite fazelor prezente în acest studiu să se formeze în grăunţi semnificativ mai mari (Taguchi, 1990). Spre deosebire de graniţele

aproape paralele, morfologia corespunzătoare a fazelor curente nu urmează niciun model specific, deoarece fazele  $\text{CuTi}_2$  sunt aproape întotdeauna înfășurate de omologii  $\text{CuTi}$  și  $\text{Ti}_3\text{Cu}_4$ .

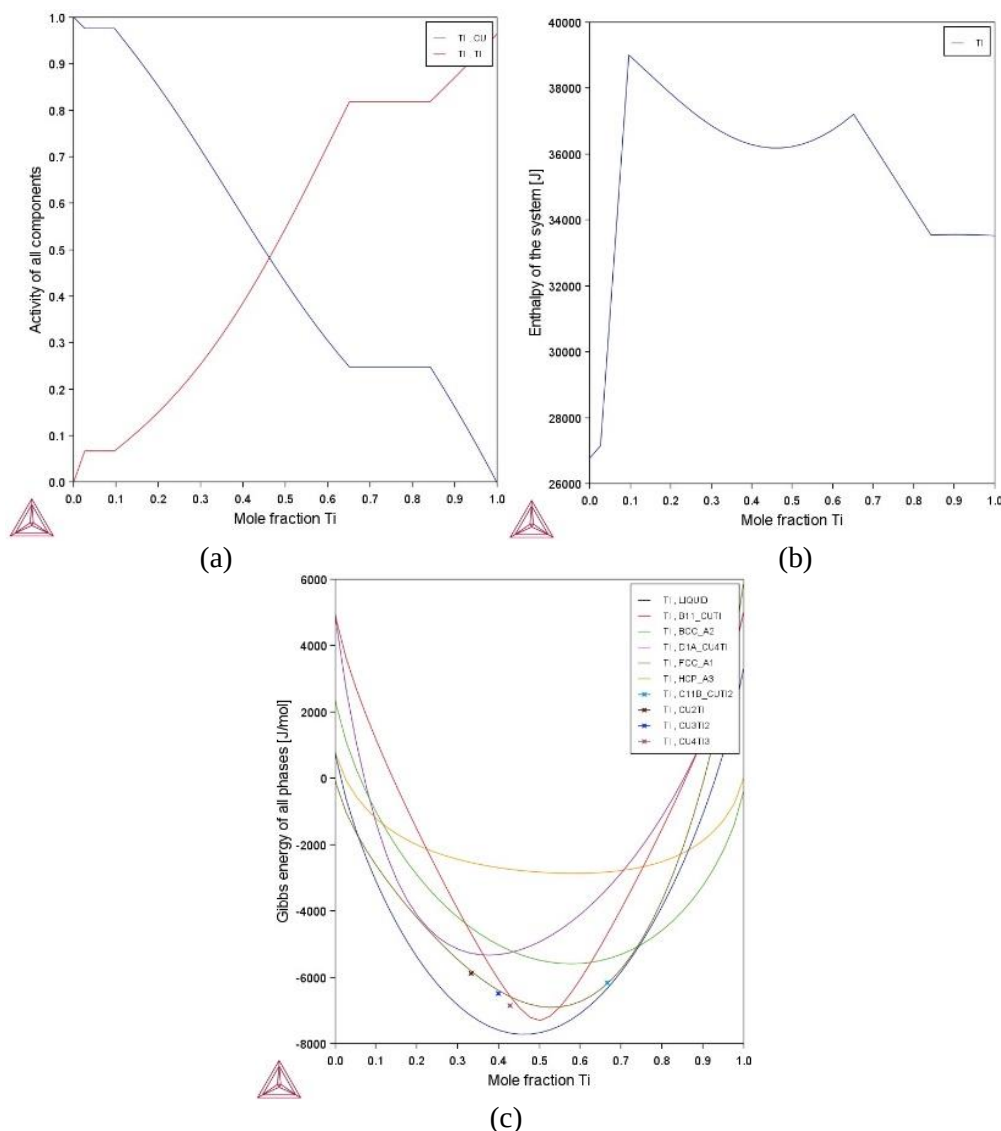


Figura 3.4. Simularea unor variații în sistemul Cu-Ti în funcție de fracția molară de Ti (a) activitatea componentelor Cu și Ti, (b) entalpia sistemului CuTi și (c) energia Gibbs caracteristică componentelor principale ale sistemului CuTi

Pentru aliajul propus (Cu-(3-4)wt%Ti) se ia în considerare formarea unui aliaj care va avea următoarele faze în stare turnată:  $\text{Cu} + \beta\text{-TiCu}_4$ .

### 3.2. Elaborarea aliajelor experimentale pe bază de CuAlBe și CuTi

Folosind aliajul principal CuBe (4%wtBe) și Al de înaltă puritate, obținem un aliaj CuAlBe (~10wt%Al și ~2wt%Be) într-un cuptor electric la 1150 °C folosind un creuzet ceramic, figura 3.5 (a). S-au obținut lingouri omogene, fără defecte de suprafață, cu diametrul de 10 mm și lungimea de 100 mm într-o formă de turnare metalică. Lingourile de CuAlBe au fost tratate termic la 800 °C timp de zece minute și laminate la cald folosind o laminor, figura 3.5 (b). Gradul de reducere a fost de ~10% din diametrul inițial până la obținerea plăcilor cu lungimea de 16-18 mm și grosimea de 2-3 mm. Fiecare etapă de reducere a fost mai întâi însoțită de încălzirea materialului la 800 °C.

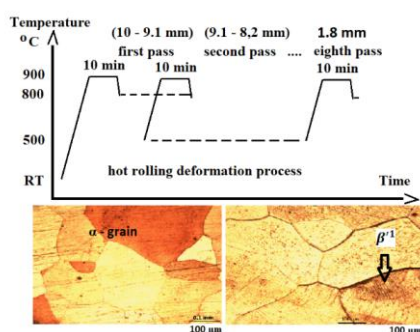




(a)

(b)

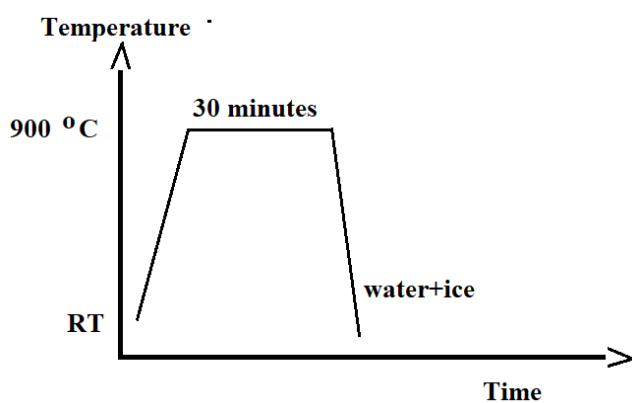
Figura 3.5. (a) Echipament de elaborare, un cuptor electric, (b) sistem de laminare la cald de laborator pentru plăci CuAlBe.



(a)



(b)



(c)



Figura 3.6. Diagrama schematică a procesului de laminare la cald a CuAlBe și microstructura (microscopie optică) înainte și după deformare în a), imaginea materialului înainte - ca lingou și după laminarea la cald ca placă în b) și diagrama tratamentului termic final al materialului laminat în c)

Se observă pentru proba cu mai mult Be o structură policristalină a aliajului la temperatura camerei de tip austenită și după laminare zone înguste cu martensită indusă prin tensiune. Structural se observă o creștere anormală a grăunților prin laminare, semnalată și în alte lucrări de specialitate (Cimpoesu, 2015), o orientare a structurii în direcția laminării și apariția martensitei indusă de tensiuni  $\beta'1$ , figura 2.



Aliajele Cu-Ti au fost obținute prin topirea cuprului pur și a Titanului de înaltă puritate (99,99 %) cu ajutorul unui cuptor electric la 1100 °C. Aliajele denumite Aliaj 1 respectiv Aliaj 2 au compoziția chimică: Cu: ~98 wt% și Ti: ~2 wt%. Lingourile (cu diametrul de 10 mm și lungimea de 100 mm) au fost laminate la cald, s-a folosit echipamentul din figura 3.5 (b), folosind un cuptor de laborator cu rezistență electrică pentru încălzire și un echipament de laminare. Au fost obținute benzi cu grosimea de 3 mm și lungimea de 160 mm. Nu au fost observate fisuri longitudinale; integritatea materialului nu a fost afectată de procesul termomecanic aplicat.

După laminarea la cald, materialele au fost tratate termic prin călire cu apă + gheață, figura 3.6 (c) - schemă. Rolul tratamentului termic ulterior (călire în soluție) este de a forma faza martensitică pentru aliajele CuAlBe și, pentru a efectua un tratament termic de îmbătrânire la aliajele Cu-Ti.

### 3.3. Analiza proprietăților mecanice

Proprietățile mecanice ale materialelor, sub formă de plăci, au fost determinate utilizând un echipament de laborator Tribometru: CETR-UMT2 (Bhaumik, 2022).

### 3.4. Procedura generală de testare a materialelor anti-scânteie

Procedura descrie modul de efectuare a încercării de acceptare a materialelor de protecție împotriva scânteilor destinate utilizării în atmosfere cu risc de explozie în cadrul grupului de încercări pentru verificarea comportării materialelor și echipamentelor.

Prezenta procedură se aplică în cadrul laboratoarelor pentru efectuarea încercării de acceptare a materialelor de protecție împotriva scânteilor destinate utilizării în atmosfere cu risc de explozie.

Referințele normative utilizate în realizarea prezentei proceduri au fost extrase din următoarele standarde: Standardul român STAS 10449-86 (Echipamente electrice pentru atmosfere potențial explozive "Încercări de impact și frecare") și standardul SR EN ISO/IEC 17025:2018, Cerințe generale privind competența laboratoarelor de încercări și etalonări (SR EN ISO/IEC 17025:2018).

Principalii termeni cu care se lucrează în această procedură de testare sunt: *scânteie de fricțiune* - particulă incandescentă dintr-un material, desprinsă ca urmare a unei frecări (sau loviri); *scânteie nepericuloasă* - scânteie de fricțiune (sau impact) care nu aprinde amestecul exploziv în condiții de încercare prescrise; *carcasă* - înveliș protector sau parte componentă a echipamentelor în contact cu amestecul exploziv în zona de lucru; *acoperiri de protecție la scânteie de fricțiune* (sau impact) - acoperiri de protecție care asigură funcționarea fără pericol a echipamentelor în cazul producerii scânteilor de fricțiune (sau impact).

Există două proceduri generale implementate în România pentru testarea materialelor anti-scânteie, prezentate în continuare.

*Încercarea la fricțiune*: încercarea la fricțiune pentru acceptarea materialelor de protecție antiscânteie destinate utilizării în atmosfere cu pericol de explozie se efectuează în condiții de laborator și constă în simularea pe standuri speciale a procesului de formare a scânteilor generate prin frecări accidentale sau tehnologice în amestecuri explozive de gaz.

*Încercarea la impact*: încercarea la impact se efectuează în condiții de laborator și constă în simularea pe standuri speciale a procesului de formare a scânteilor generate prin impacturi accidentale sau tehnologice.

Simularea se face pe un stand de încercare special, în care se generează un impact între o placă ruginită înclinată față de verticală la 350° și eșantionul de încercat.

Forma greutateii se alege în funcție de destinația materialului utilizat în construcția echipamentului. Pentru încercarea la impact, parametrii  $m$  respectiv  $h$  se stabilesc de comun acord între părți, sau conform reglementărilor aplicabile.

Rezultatele încercării la impact, proba de material testat având forma din figura 3.11 (b), (materialul testat a trecut sau nu încercarea) sunt exprimate prin: apariția sau nu a aprinderii în primele 10 încercări în amestecul exploziv sau numărul de aprinderi în următoarele 32 de încercări în amestecul exploziv îmbogățit cu oxigen sau cu o energie dublă de impact. Încercarea de impact se efectuează în condiții de laborator și constă în simularea pe standuri speciale a procesului de formare a scânteilor generate de impacturile accidentale sau tehnologice. Simularea se face pe un stand de încercare special, în care se generează un impact între o placă ruginită înclinată față de verticală și proba care urmează să fie testată. Energia de impact este determinată cu ajutorul sistemului digital de determinare a înălțimii de cădere și de calcul al energiei de impact. Pentru calcularea energiei de impact, sistemul digital utilizează relația 3.1:

$$E = m \times g \times h \text{ [J]} \quad (3.1)$$

unde  $m$  este masa de cădere în [kg],  $g$  - accelerația gravitațională în [ $\text{m/s}^2$ ] și  $h$  este înălțimea de cădere în [m]. Forma greutateii este aleasă în funcție de destinația materialului utilizat în construcția echipamentului (Chelariu, 2021).

Experimentele de rezistență la frecare, pentru a nu produce scântei fierbinți care pot aprinde o atmosferă explozivă, au fost realizate la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare în Siguranța Minelor și Protecție la Explozie – INSEMEX Petroșani pe baza standardului de teste de impact și frecare. Materialele experimentale au fost pregătite și atașate pe plăcile de oțel, vezi Figura 3.13 (a), având o zonă centrală pentru uzura în atmosferă explozivă. Experimentul a fost realizat cu elemente de uzură din oțel, vezi Figura 3.13(a), iar contactul, repetat de 16000 de ori, a fost între elementul de oțel și plăcile CuAlBe. Pentru testele de impact s-au pregătit bile rotunde de oțel și s-au fixat plăci de CuAlBe pe partea exterioară, vezi Figura 3.13 (b), pentru a fi expuse la șoc cu o placă de oțel.



Fig. 3.13. Elemente pregătite pentru încercările la frecare în a) și la impact în b) în atmosferă explozivă.

Plăcile pentru testul de impact au fost deformate la cald drept pe bila de oțel și atașate mecanic pe bilă. Zona expusă va intra în contact cu o placă masivă de oțel într-o atmosferă explozivă pentru a observa formarea scânteilor fierbinți și capacitatea lor (sau nu) de a aprinde o atmosferă explozivă.

Experimentele au fost efectuate în conformitate cu legile și reglementările privind sănătatea și securitatea în muncă pentru a elimina toate riscurile și pericolele care pot afecta resursa umană în timpul procedurilor experimentale (Bejinariu, 2017).

### 3.5. Metodologia experimentală

Analiza microstructurală a fost realizată prin microscopie optică cu un microscop optic Zeiss cu cameră optică MotiCam la temperatura camerei ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ). Pentru analiza microstructurală, probele au fost șlefuite cu hârtie SiC până la o granulație de 2400 și lustruite mecanic folosind o suspensie apoasă de alumină ( $1-0,3\ \mu\text{m}$ ). Atacul chimic a fost efectuat cu o soluție apoasă de clorură de fier ( $\text{FeCl}_3$ ) timp de 10 s (Cimpoeșu, 2023).

Analize cu microscopul electronic de baleiaj (SEM) VegaTescan LMH II au fost realizate pentru analiza microstructurală, analiza defectelor materialelor obținute, analiza stării suprafeței aliajelor după testele de rezistență la uzură, după testele de rezistență la coroziune și după testele pentru determinarea proprietăților mecanice (Hopulele, 2009).

Testele NDT a fost făcut după topirea aliajelor folosind lichide penetrante fluorescente. Compoziția chimică a fost determinată după turnarea aliajelor experimentale și după testul de electro-coroziune cu un detector EDS de la Bruker X-Flash în modurile Automatic, listă de elemente, Mapping, Line și point fiecare în funcție de tipul de investigație realizat. Microstructura a fost determinată după șeluire până la 2000 cu hârtie SiC, lustruită cu soluție de alumină și gravare chimică cu  $\text{FeCl}_3$  timp de 2-5 secunde (Munteanu, 2008).

Pentru analiza rezistenței la coroziune, electro-chimică, a fost utilizat un sistem electrochimic VoltaLab 21 (PGP201-Potențiostat economic), echipat cu un software de achiziție și procesare a datelor VoltaMaster 4. Sistemul de analiză a coroziunii constă dintr-o celulă electrochimică cu trei electrozi, unul de calomel saturat ca electrod de referință, un electrod de platină folosit ca electrod auxiliar și un electrod de lucru alcătuit din proba de testat și un sistem de prindere din Teflon cu ajutorul căruia este expusă electrolitului o anumită suprafață din probă. Proba supusă procesului de coroziune electro-chimică a fost șlefuită, curățată și spălată cu apă distilată înainte de experiment. Ca soluția de electrolit a fost utilizată  $\text{NaCl}$  0,9%, la temperatura camerei. Curbele de polarizare liniară au fost realizate pentru o viteză de scanare a potențialului electrodului  $dV/dt = 0,5\ \text{mV/s}$ , iar curbele de polarizare ciclică cu o viteză de  $10\ \text{mV/s}$  (Cimpoeșu, 2023).

## CAPITOLUL 4.

### REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE DIN ANALIZA ALIAJELOR CuAlBe

Pentru aliajele CuBe folosite în aplicațiile anti-scânteie am propus o alternativă cu aditivi de aluminiu în vederea îmbunătățirii proprietăților acestora și a utilizării lor sub forma de elemente de acționare cum ar fi roțile dințate.

#### 4.1. Analiza chimică și structurală a aliajelor experimentale CuAlBe obținute prin turnare clasică

Aliajele experimentale au fost obținute din Cu de înaltă puritate (99,995%), aliaj CuBe (Be 4%wt) și aluminiu de înaltă puritate (99,00%). Pe lângă elementele principale prin analiză prin spectroscopie de radiații X cu dispersie după energie, tabelul 4.1, am identificat și urme de Fe, Si și Mg a căror procentaje însumate nu au depășit 0.2 wt%.

Tabelul 4.1. Compoziția chimică a aliajelor experimentale CuAlBe.

| Compoziția chimică | Cu % |      | Al % |      | Be % |     | Altele % |
|--------------------|------|------|------|------|------|-----|----------|
|                    | wt   | at   | wt   | at   | wt   | at  | wt%      |
| Aliaj 1a           | 90.5 | 78   | 8.5  | 17.2 | 0.8  | 4.8 | 0.2      |
| Aliaj 2a           | 91.0 | 79.2 | 8.4  | 17.3 | 0.4  | 2.5 | 0.2      |

St. dev.: Cu:  $\pm 1.5$ ; Al:  $\pm 0.5$ ; Be:  $\pm 0.05$ .

Din analiza literaturii de specialitate și pornind de la aliajele cunoscute CuBe (1-2 % Be) pentru aplicații anti scânteii și CuAl (aprox. 10% Al) pentru diverse elemente structurale, s-a urmărit obținerea unui aliaj CuAlBe pentru a înlocui 1-2 % Al cu Be (Venugopal, 2017).

Încălcătura a fost topită într-un cuptor cu inducție într-un creuzet ceramic și retopită, la 1100 °C într-un cuptor electric de laborator pentru a asigura omogenitatea chimică și structurală a aliajului și pentru a elimina defectele de turnare, detalii în Figura 4.1 cu maparea elementelor pe o suprafață de 1 mm<sup>2</sup>. Compoziția chimică medie a aliajelor, după 3 determinări pe o suprafață de 1 mm<sup>2</sup>, este prezentată în tabelul 4.1.

Aliajele experimentale au fost tratate termic prin încălzire la 850 °C și răcire în apă și au fost, de asemenea, laminate la cald prin încălzire la 900 °C și laminare în conformitate cu schema din capitolul 3, obținându-se astfel din lingouri cu un diametru de 10 mm și o lungime de 100 mm, plăci cu o grosime de 1,5 - 2 mm și lungimi de 180 mm.

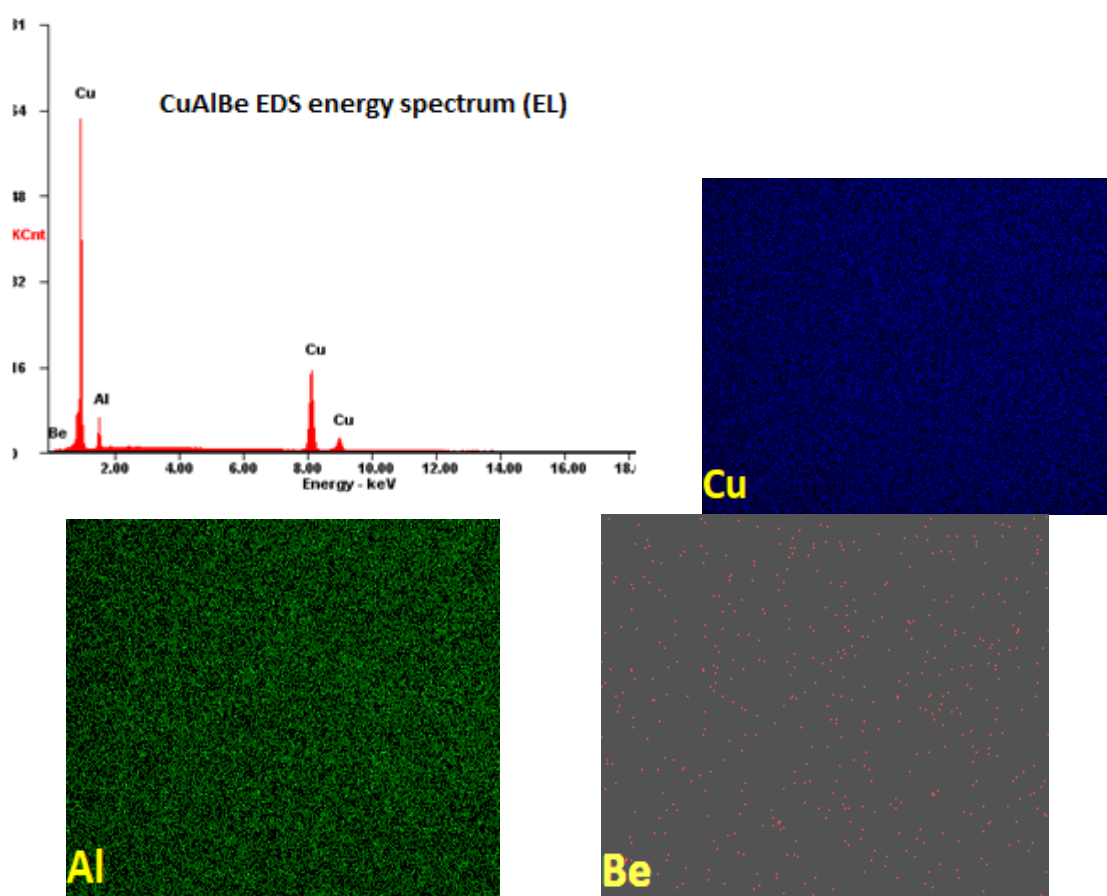


Figura 4.1. Spectrul EDS al probei CuAlBe și maparea elementelor principale (Cu, Al și Be)

Aliajele experimentale au fost curățate în camera cu ultrasunete înainte de analiza NDT (teste nedestructive de suprafață) printr-un test hidrofil post emulsione. În acest scop, am folosit o soluție penetrantă de nivel 4 de sensibilitate ultra-înaltă și un emulgator hidrofil în concentrație de 5%. S-au folosit pulberi uscate pentru un contrast mai bun, care amplifică localizarea porilor. Etapele utilizate pentru fiecare etapă au fost următoarele: timp de păstrare a penetrantului 20 min, timpul de emulgator 2 min și timpul de revelator 10 min. Piese au fost inspectate sub lumină UV cu o intensitate de 3800 μW/cm<sup>2</sup> măsurată la 38 cm distanță de becul lămpii (Panaghie, 2021). După etapa de topire/turnare materialele au fost analizate, la suprafață, cu lichide penetrante fluorescente pentru a observa dacă pe aliaj apar goluri, fisuri

sau găuri. În figura 4.2 se poate observa o suprafață curată pentru toate cele trei aliaje experimentale, ceea ce înseamnă că s-a obținut un material omogen.

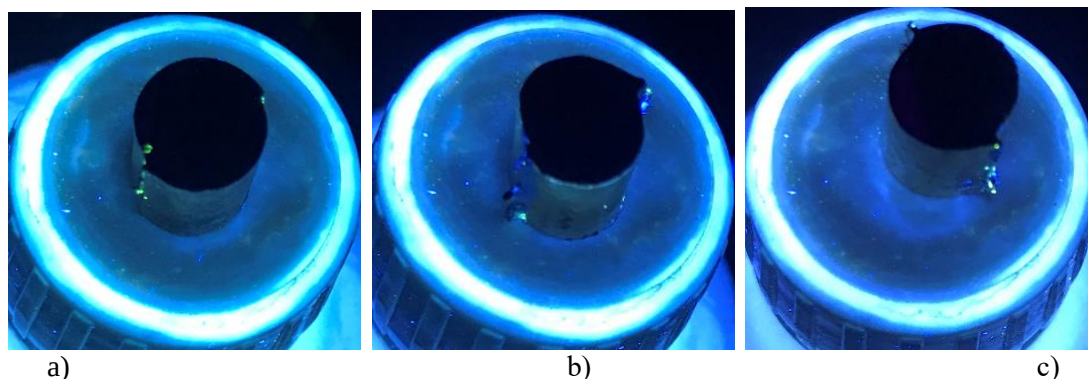


Figura 4.2. Rezultate NDT a) aliajul 1, b) aliajul 2 și c) aliajul 3 după cinci operații de retopire

Prin analiza compoziției chimice elementele cuprul, aluminiul și beriliul au fost identificate calitativ în spectrul energetic din figura 4.3. O analiză generală a distribuției elementului chimic, figura 4.3, prezintă un material chimic omogen fără aglomerări specifice sau suprafață epuizată în unele dintre elementele chimice.

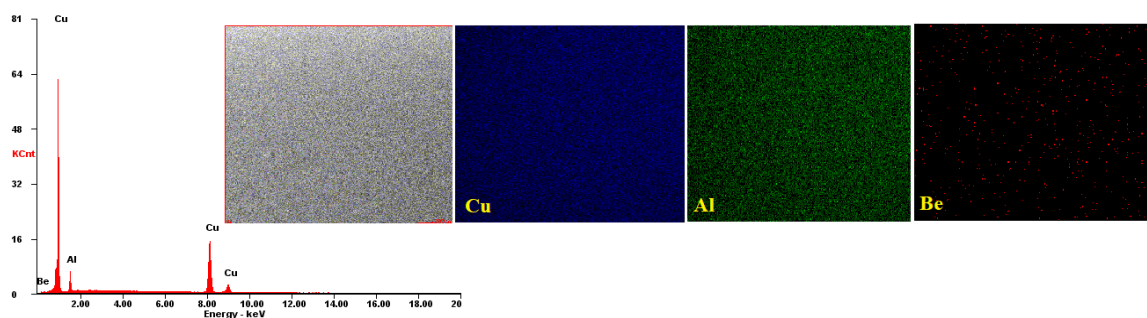


Figura 4.3 Determinarea compoziției chimice, spectrul de energie și distribuția elementelor principale

Analiza chimică cantitativă, în % de masă și procente atomice, tabelul 4.2, prezintă diferențele obținute în compoziția chimică, denumite, aliaje experimentale: Aliaj 1a, Aliaj 2b și Aliaj 3. Primele două aliaje luate în considerare pentru analiză au procente adecvate de Cu și Be cu diferențe între Al și aliaje 2 față de 3 are procente adecvate de Al și Cu și procente de masă diferite de Be. Se urmărește influența elementelor de adiție (Al și Be) la matricea Cu asupra rezistenței la electro-coroziune.

Tabelul 4.2. Compoziția chimică (o medie a 5 determinări cu ajutorul detectorului EDS din zone diferite ale materialelor experimentale)

| Elemente chimice | Aliaj 1a |       | Aliaj 2b |       | Aliaj 3 |       |
|------------------|----------|-------|----------|-------|---------|-------|
|                  | wt%      | at%   | wt%      | at%   | wt%     | at%   |
| Cu               | 90,71    | 78,0  | 89,12    | 76,21 | 84,47   | 58,06 |
| Al               | 8,5      | 17,22 | 10,41    | 20,97 | 10,32   | 16,7  |
| Be               | 0,79     | 4,78  | 0,47     | 2,82  | 5,21    | 25,24 |

Microstructura aliajelor evidențiată prin microscopie optică în figura 4.4, prezintă o structură de granulație mare pentru toate cazurile. Grăunții sunt mari, de sute de micrometri în toate cazurile. Limitele de grăunți par groase și prezintă precipitate. În cazul aliajului 1a, figura



4.4 a), se pot observa plăci de tip martensitic. În special, în cazul primului aliaj și parțial în cel de-al treilea, putem observa o răspândire omogenă a precipitatelor de  $\text{CuAl}_2$  (Montecinos, 2014). Compușii grosieri sunt situați la limitele de grăunți și la limitele comune de grăunți, locuri reprezentând cele mai ușoare locuri de nucleare. Grăunțele mai mic prezintă un relief structural mai fin. Zonele adecvate limitelor cu precipitate prezintă o lipsă de compuși în principal pe matricea Cu-Al (Song, 2006).

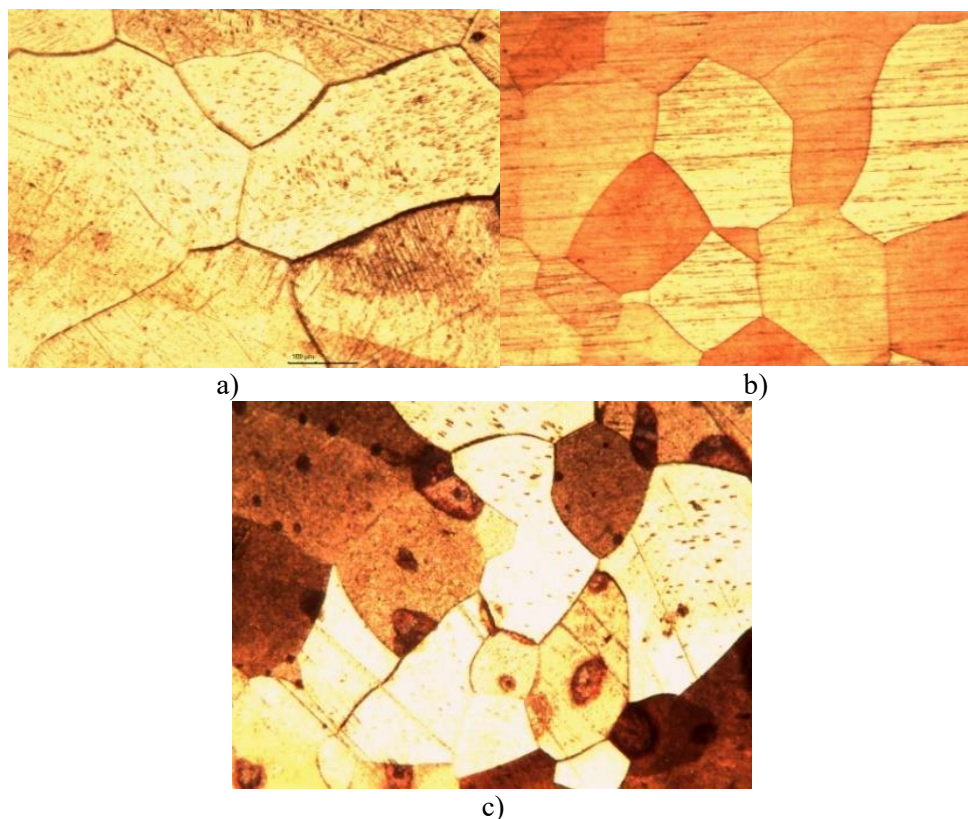


Figura 4.4. Micrografii optice ale structurii aliajelor (atac chimic  $\text{FeCl}_3$ )  
a) aliajul 1a, b) aliajul 2b și c) aliajul 3

Diferențele de compoziție chimică bazate pe prezența precipitatelor între limitele de grăunți sunt un factor important și predominant în rezistența la electrocoroziune a aliajelor atunci când diferența de potențial dintre aceste două zone va crea micropile în soluție de electrolit. Pe structura celui de-al treilea aliaj, figura 4.4 c), răspândirea precipitațiilor este mai omogenă, nu numai la limitele grăunților, ci și în interiorul grăunților (Chelariu, 2022).

O creștere anormală a dimensiunii grăunților (AGG) are loc după procesul de laminare la cald comparativ cu b) și c)) pentru ambele stări ale materialului (HR și HR+WQ). Acest fenomen a fost raportat de da Mota Candido et al (da Mota Candido, 2020) într-un studiu anterior, pentru un aliaj policristalin Cu-Al-Be laminat la cald.

Deformarea plastică indusă a materialului în timpul laminării la cald (trecerea probei dintr-un lingou cu diametrul de 8,5 mm și lungimea de 100 mm într-o placă cu grosimea de 2,5 mm, lățimea de 15 mm și lungimea de 140 mm prin 6 treceri) reprezintă motivul procesului de recrystalizare dinamică (Biswas, 2021). Conform lui Oliveira ș. a. în timpul procesului de recrystalizare prin tratament termic + deformare, un întreg grup nou de grăunți se dezvoltă și are loc o contribuție energetică mare în timpul deformării structurii turnate, de exemplu, intersecțiile grăunților, alunecarea sau autoblocarea liniilor de deformare, trasee similare traversate de procesul de alunecare și, în unele cazuri, în apropierea zonelor de limită a grăunților (Montecinos, 2011). Creșterea anormală a stadiului granulelor cauzată de deformare în procesul de laminare la cald este legată de procedura de relocare a limitelor granulelor care

transformă (înghit) sub-grăunții formați în timpul etapei de încălzire. În plus, viteza de expansiune a grăunților crește cu gradul (mai mare este mai mare) de dezorientare a granulelor mici (Montecinos, 2008).

#### 4.2. Analiza fazelor aliajelor experimentale prin difracție de raze X (XRD)

În stare turnată, faza principală este cea martensitică, figura 4.6, și este formată din faza ortorombică (18R-  $\beta 1'$ ) și cu fracțiuni reduse de sistem monoclinic (2H-  $\gamma 1'$ ) la unghiurile  $2\Theta$  de 33 și 47 (Chelariu, 2024a).

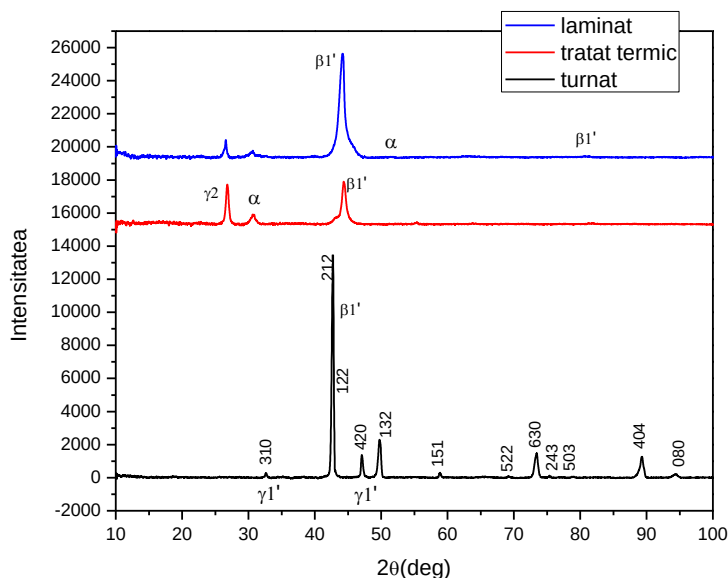


Figura 4.6. Modele XRD ale aliajului CuAlBe (aliajul 1a) în diferite stări: turnat, tratat termic și laminat la cald

Prin tratamentul termic, în plus față de apariția vârfului martensit mare și drept la unghiul  $2\Theta$  de aproximativ 44 caracteristic fazei  $\beta 1'$  ( $\text{Cu}_3\text{Al}$ ) datorită precipitării, o degradare a transformării martensitice este de asemenea vizibilă în proba laminată la cald, în primul rând datorită încălzirii acesteia la 900 °C înainte de deformarea plastică prin precipitarea compușilor  $\gamma 2$  ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ) și a fazei  $\alpha$  (cu un conținut mai scăzut de Al) prin apariția vârfurilor  $2\Theta$  de la valorile 27 și respectiv 31.

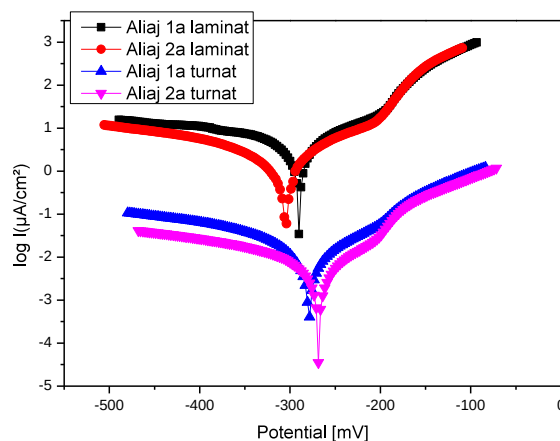
După laminare, aliajul, figura 4.6, se găsește într-o stare de tip monocristalin cu un grad redus de policristalinitate, fază amorfă redusă sau defecte. Singurul vârf mare care apare este cel cu planul (120) care indică o fază martensitică  $\beta 1'$ . Alături de acest vârf, la dreapta sa, mai apare un vârf  $\alpha$  (200) în jurul valorii  $2\Theta$  de 50° și unul tot de martensită  $\beta 1'$  (042) în jurul unghiului  $2\Theta$  de 80° (Li, 2021).

#### 4.3. Rezistența la coroziune electro-chimică a aliajelor CuAlBe analizate în teza de doctorat

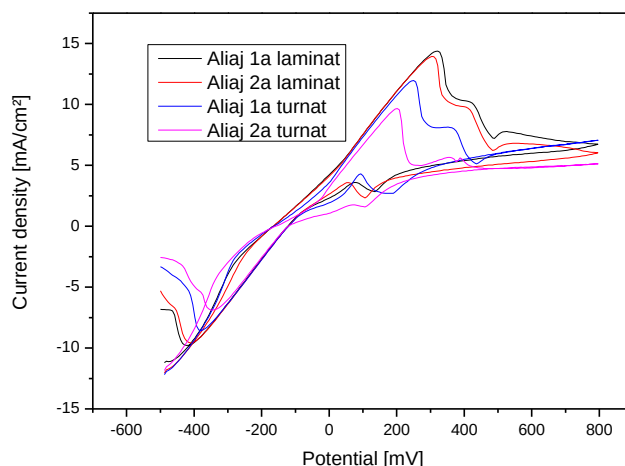
##### 4.3.1. Comportamentul aliajelor experimentale pe bază de CuAlBe într-o soluție salină NaCl 3.5%

Comportamentul diferit al aliajelor CuAlBe în soluții clorurate se datorează în principal microstructurii și fazelor componente ale acestora. În probele cu faza  $\gamma 2$ , are loc o dizolvare a precipitatelor, protejând astfel matricea de soluția solidă și reducând procesul de

desalinizare a acestora. Pe de altă parte, precipitatele cu un conținut mai mare de Cu,  $\alpha$ , și prezintă o stabilitate mai mare la coroziune.



(a)



(b)

Figura 4.7. Rezultatele potențimetriei liniare și ciclice. (a) diagrama Tafel și (b) densitatea curentului în funcție de potențial.

Potențimetria liniară (curbele Tafel din figura 4.7 a)) arată comportamente similare ale celor 4 probe, grupate două câte două în funcție de starea lor: turnate sau laminate la cald și tratate termic. Potențialul la care are loc repasivarea este cuprins în intervalul 180-200 mV/SCE pentru probele turnate și 160-180 mV/SCE pentru probele laminate. Potențimetria ciclică înregistrată și interpretată în funcție de densitatea curentului potențial, figura 4.7 b), arată un comportament de coroziune prin pitting a suprafeței aliajului. Curbele arată, de asemenea, zone de pasivare a suprafeței prin formarea de oxizi de cupru, care formează în general un strat protector pe suprafață.

#### 4.3.2. Rezistența la coroziune electro-chimică în soluție salină NaCl 0.9%

Apariția fenomenului de coroziune este legată de formarea și stabilitatea acestui film; dacă filmul nu este format sau este distrus, metalul este corodat, fie generalizat - pe toată suprafața, fie localizat (fisuri, fisuri, coroziune prin pitting). Rezultatele obținute pentru cele trei aliaje sunt prezentate în Tabelul 4.5.



Analiza diagramei de coroziune ciclică, figura 4.10 b), arată caracterul general al coroziunii. Nu există variații ale densității curentului cu potențial. Au existat perioade scurte de pasivare după formarea oxizilor de Cu. Al treilea aliaj prezintă o viteză de coroziune mai mică pe an, mai puțin de jumătate în comparație cu primul aliaj. Acest aliaj prezintă cel mai mare procent de Be și aproximativ zece procente de aluminiu (Alfantazi, 2009).

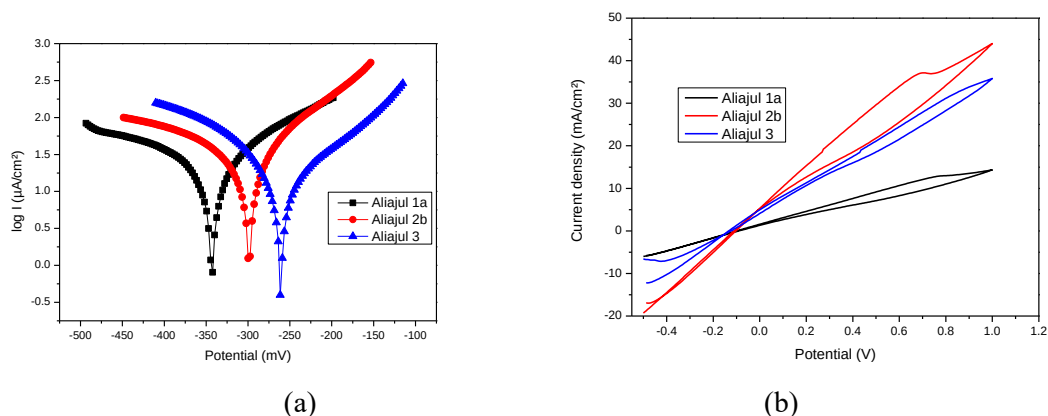


Figura 4.10. Variații electrochimice a) Diagrama Tafel și b) voltamograme ciclice

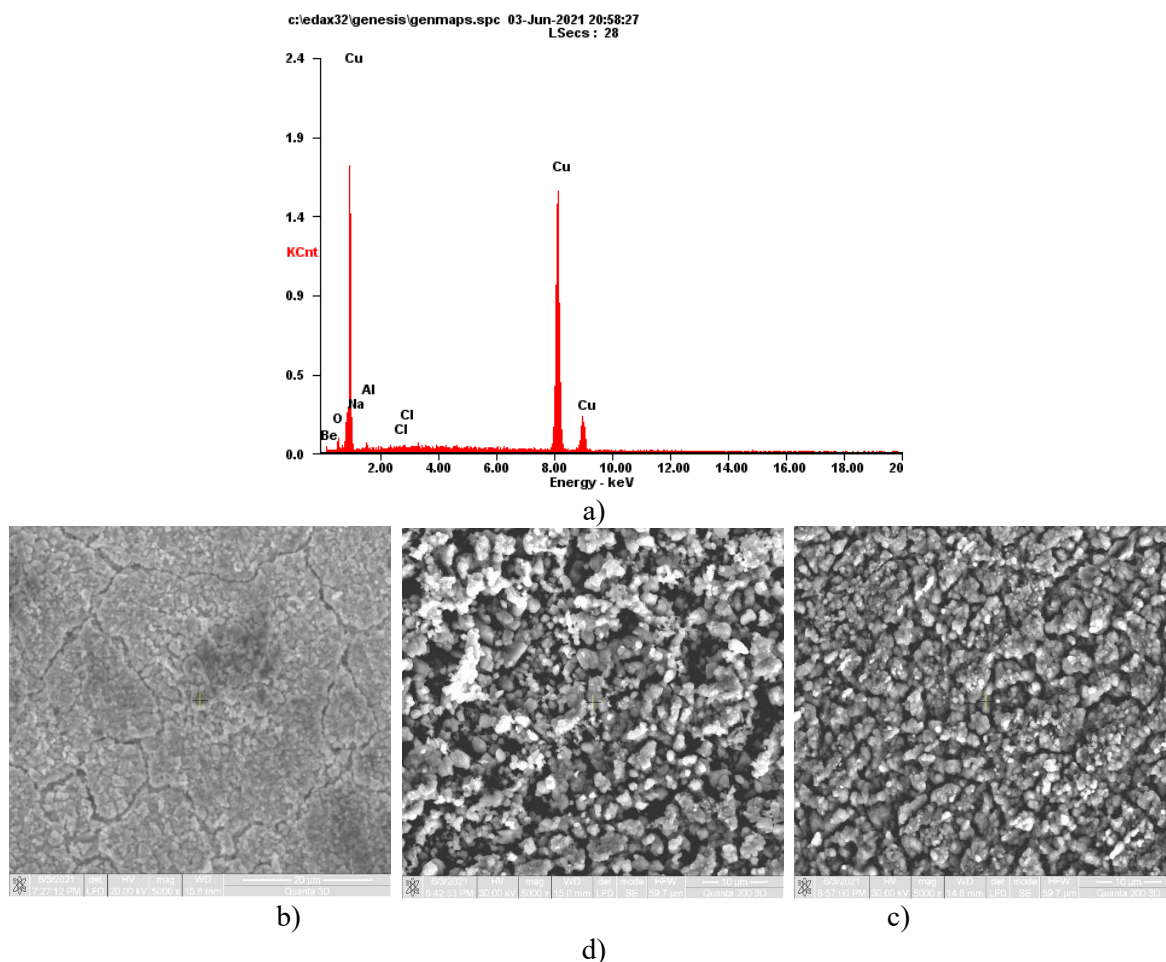


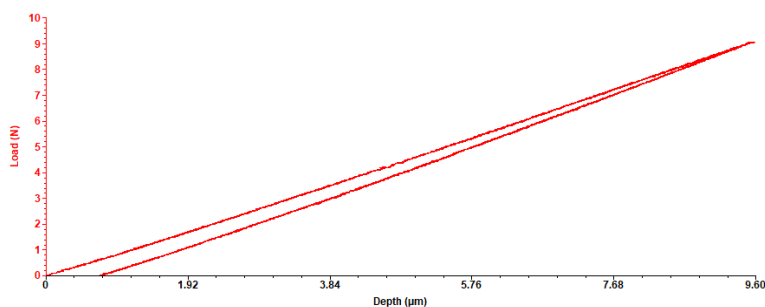
Figura 4.11. Prezentarea suprafeței aliajelor după testul de coroziune electrochimică a) spectrul energetic b) aliajul 1, c) aliajul 2 și d) aliajul 3

În urma testelor de electro-coroziune în soluție de electrolit de sare, s-a observat un strat roșcat pe suprafața aliajelor. Determinarea compoziției chimice identifică pe lângă elementele pe bază: Cu, Al și Be, de asemenea, puține elemente noi din soluția de electrolit de sare, în special oxizi – roșii și săruri precum NaCl care trec de la soluție la suprafața aliajului în timpul testelor de electro-coroziune, prezența lor calitativă a fost determinată prin analiza EDS și observată în spectrul energetic din figura 4.11 a) (Chmielová, 2003). În toate cazurile, suprafața a fost acoperită cu un oxid roșu, oxid de cupru, cu morfologii diferite, figura 4.11 b)-d). În cazul primul aliaj stratul care acoperă suprafața urmează poziționarea grăunților cu diferențe în limite. Pentru celelalte două aliaje, 2 respectiv 3, stratul este format din mulți oxizi mici cu forme rotunde și dreptunghiulare.

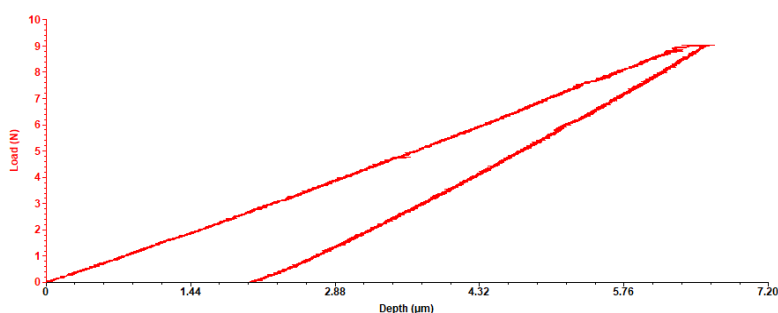
#### 4.4. Proprietățile mecanice ale aliajelor experimentale CuAlBe

##### 4.4.1. Analiza caracteristicilor aliajelor experimentale prin indentare

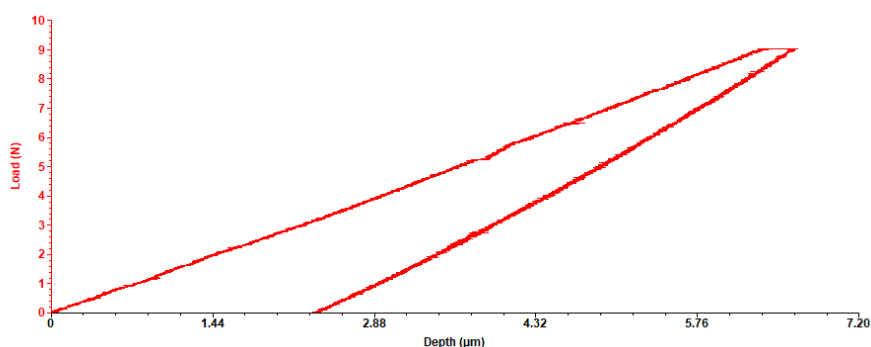
Modulul de elasticitate (E) a fost estimat din curbele de deplasare în sarcină (fig. 4.12) utilizând metoda Oliver și Pharr. Proprietățile mecanice prezintă variații între starea de laminare la cald și cea de călire cu apă pe baza transformării parțiale a austenitei în martensită. În comparație cu starea topită, proprietățile mecanice variază pe baza raportului dintre fenomenele de creștere anormală a granulelor și eliminarea unor defecte tipice de turnare.



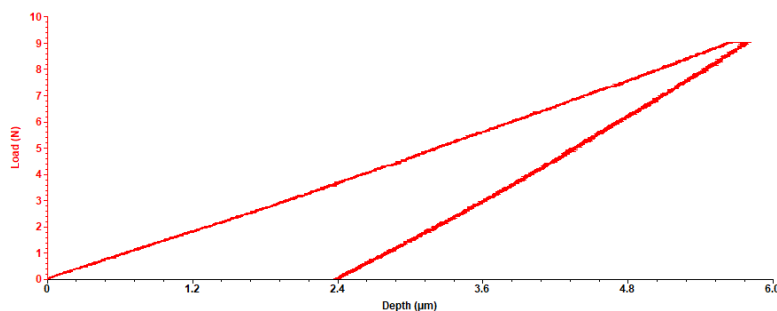
a)



b)



c)



d)

Figura 4.12. Grafice de indentare pentru probele CuAlBe (1a și 2a) a) proba 1a laminată la cald, b) proba 2a laminată la cald, c) proba 1 laminată la cald tratată termic (stinsă cu apă) și d) proba 2a laminată la cald și tratată termic (calire cu apă)

Din curbele de încărcare, figura 4.12, proprietățile mecanice ale materialelor sunt prezentate în tabelul 4.6. Pentru a stabili omogenitatea proprietăților pe întregul material, au fost efectuate cinci determinări în zone diferite (punctul 1-5).

Diferențele dintre starea HR și WQ în ceea ce privește proprietățile mecanice, în special modulul Young la indentare (GPa) este dat de prezența unei stări mai martensitice în probele WQ (se știe că modulul elastic al fazei A-austenită și M-martensită pentru un aliaj CuAlBe este de 75.000 MPa și, respectiv, 35.000 MPa (Singh, 2020)).

Tabelul 4.6. Proprietățile mecanice ale aliajelor experimentale CuAlBe în stare laminată la cald și tratată termic, obținute din testele de indentare (Chelariu, 2023)

| Material     | Zona analizată | Modul de indentare Young [GPa] | Duritatea [GPa] | Rigiditatea de contact [N/μm] | Sarcina maximă [N] | Deplasare maximă [μm] | Adâncime de contact [μm] | Zona de contact [μm <sup>2</sup> ] |
|--------------|----------------|--------------------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------------|------------------------------------|
| CuAlBe_WQ 1a | Zona 1         | 13.96                          | 2.13            | 1.1                           | 9.05               | 9.58                  | 3.41                     | 4248.61                            |
|              | Zona 2         | 14.21                          | 2.16            | 1.11                          | 9.03               | 9.46                  | 3.36                     | 4183.68                            |
|              | Zona 3         | 14.06                          | 2.15            | 1.10                          | 9.03               | 9.52                  | 3.38                     | 4207.26                            |
|              | Zona 4         | 14.06                          | 2.15            | 1.10                          | 8.98               | 9.49                  | 3.35                     | 4171.78                            |
|              | Zona 5         | 13.82                          | 2.11            | 1.09                          | 9.02               | 9.63                  | 3.44                     | 4279.40                            |
|              | <b>Media</b>   | <b>14.02</b>                   | <b>2.14</b>     | <b>1.10</b>                   | <b>9.02</b>        | <b>9.53</b>           | <b>3.38</b>              | <b>4218.15</b>                     |
| CuAlBe_WQ 2a | Zona 1         | 27.75                          | 2.01            | 2.22                          | 9.02               | 6.66                  | 3.61                     | 4495.87                            |
|              | Zona 2         | 25.42                          | 2.16            | 1.97                          | 9.02               | 6.79                  | 3.38                     | 4183.62                            |
|              | Zona 3         | 23.47                          | 2.21            | 1.79                          | 9.03               | 7.05                  | 3.27                     | 4079.49                            |
|              | Zona 4         | 20.58                          | 2.18            | 1.58                          | 8.99               | 7.56                  | 3.30                     | 4112.85                            |
|              | Zona 5         | 17.41                          | 2.16            | 1.41                          | 9.02               | 8.43                  | 3.65                     | 4539.79                            |
|              | <b>Media</b>   | <b>22.92</b>                   | <b>2.14</b>     | <b>1.79</b>                   | <b>9.02</b>        | <b>7.29</b>           | <b>3.44</b>              | <b>4282.32</b>                     |
| CuAlBe_HR 1a | Zona 1         | 30.65                          | 1.90            | 2.38                          | 9.02               | 6.65                  | 3.81                     | 4743.19                            |
|              | Zona 2         | 30.12                          | 2.15            | 2.33                          | 9.03               | 6.29                  | 3.38                     | 4205.28                            |
|              | Zona 3         | 29.60                          | 2.12            | 2.30                          | 9.04               | 6.36                  | 3.42                     | 4260.12                            |
|              | Zona 4         | 28.49                          | 2.05            | 2.26                          | 9.04               | 6.55                  | 3.55                     | 4416.16                            |
|              | Zona 5         | 28.40                          | 2.14            | 2.20                          | 9.01               | 6.45                  | 3.37                     | 4202.27                            |
|              | <b>Media</b>   | <b>29.450</b>                  | <b>2.07</b>     | <b>2.29</b>                   | <b>9.024</b>       | <b>6.46</b>           | <b>3.50</b>              | <b>4365.40</b>                     |
| CuAlBe_HR 2a | Zona 1         | 37.16                          | 2.09            | 2.89                          | 9.03               | 5.81                  | 3.47                     | 4321.45                            |
|              | Zona 2         | 37.44                          | 2.29            | 2.78                          | 9.04               | 5.60                  | 3.16                     | 3934.70                            |
|              | Zona 3         | 40.1                           | 2.341           | 2.95                          | 9.01               | 5.380                 | 3.086                    | 3847.94                            |
|              | Zona 4         | 40.22                          | 2.48            | 2.87                          | 9.05               | 5.29                  | 2.93                     | 3652.13                            |
|              | Zona 5         | 42.16                          | 2.48            | 2.87                          | 9.02               | 5.27                  | 2.911                    | 3631.16                            |
|              | <b>Media</b>   | <b>39.42</b>                   | <b>2.34</b>     | <b>2.87</b>                   | <b>9.03</b>        | <b>5.47</b>           | <b>3.11</b>              | <b>3877.47</b>                     |

#### 4.4.2. Rezultatele testelor de zgâriere

Din punctul de vedere al comportamentului mecanic, Cu, CuBe și majoritatea aliajelor pe bază de Cupru sunt materiale elasto-plastice. La tensiuni mici, probele prezintă o zonă elastică liniară, iar pentru sarcini mai mari decât tensiunea de curgere, acestea intră în deformare plastică ireversibilă cu limite largi de deformare. Experimentele de rezistență la zgâriere pentru cele două probe arată rezultate apropiate, figura 4.13 și tabelul 4.7, indiferent de procentul de Be utilizat. Variațiile înregistrate au fost  $F_x$  (forța de rezistență a materialului la forța de zgâriere), CoF (coeficientul de frecare) și AE (emisie acustică: reprezintă apariția propagării undulațiilor acustice (elastice) în materiale solide) pe o distanță de 10 mm.

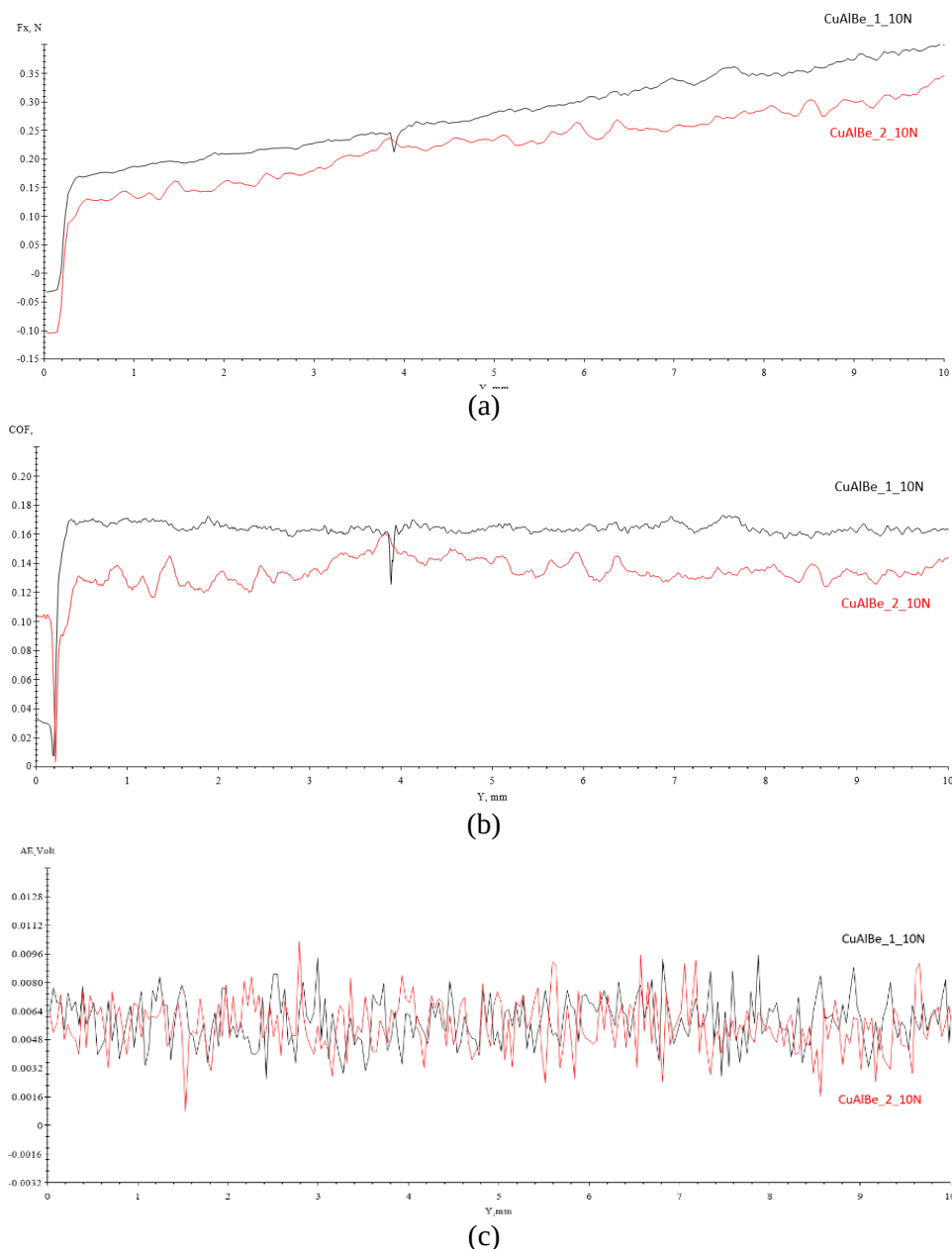


Figura 4.13. Variații ale forței de reacție a suprafeței aliajului în stare turnată în (a) ale coeficientului de frecare (CoF) în (b) și ale emisiei acustice (AE) în (c).

CoF arată variații mici ale suprafeței care se pot datora limitelor de grăunți, zonelor de martensită induse de tensiuni sau diferiților compuși metalici cu un coeficient de fricțiune

mai mic în comparație cu soluția solidă pe bază de cupru (Hrituc, 2024). Zonele de martensită indusă de tensiuni (M) sau martensită reziduală sunt mai moi din punct de vedere al durității și rigidității în comparație cu restul materialului care se găsește în stare austenitică. Coeficientul de frecare este ușor mai mare pentru aliajul 1, figura 8 (b), pe baza procentului mai mic de Be din aliaj și a unei microdurități mai scăzute datorită numărului foarte mic de compuși intermetalici cu Be.

Tabelul 4.7. Proprietățile mecanice ale aliajelor în stare turnată (medie).

| Material      | F <sub>x</sub><br>[N] | AE<br>[V] | COF<br>[-] | F <sub>r</sub><br>[N] | F <sub>z</sub><br>[N] |
|---------------|-----------------------|-----------|------------|-----------------------|-----------------------|
| CuAlBe_1a_10N | 0.043                 | 0.0058    | 0.179      | 1.043                 | 5.24                  |
| CuAlBe_2a_10N | 1.71                  | 0.006     | 0.274      | 1.713                 | 5.47                  |

Din variațiile emisiei acustice, figura 8 c), nu s-au observat consecințe ale propagării fisurilor sau ale deformării plastice a materialului datorate îmbătrânirii, gradientilor de temperatură sau solicitărilor externe (Canbay, 2019). Din valorile determinate în urma testului de zgâriere, tabelul 4.7, se observă un coeficient de frecare mai mare al probei 2, a aliajului cu un procent mai mare de Be în masă. Acest lucru arată că prezența Be într-un procent mai mare favorizează formarea martensitei induse de tensiuni, o fază care este mai moale decât austenita  $\beta$ , fapt care conduce la o creștere a coeficientului de frecare al aliajului. Valorile emisiilor acustice sunt foarte apropiate, iar forma curbelor de variație confirmă policristalinitatea aliajelor și existența diferitelor faze și/sau compuși cu rigiditate diferită (Wasmer, 2009).

#### **4.5 Evaluarea optică a suprafețelor probelor de CuAlBe după testul de rezistență la solicitări dure de uzură în atmosferă explozivă**

Protecția împotriva exploziilor este luată în considerare din ce în ce mai mult cu cât exploziile pun în pericol existența și integritatea angajaților pe baza consecințelor accidentale ale incendiilor și presiunii, a posibilității de apariție a compușilor de proces periculoși și din cauza utilizării de O<sub>2</sub> din împrejurimi, atmosfera respirată de muncitori. O deflagrație are loc atunci când un combustibil de tip gazos amestecat cu aer (o cantitate minimă de O<sub>2</sub>) ajunge în limitele unui cuptor electric în prezența unei surse de aprindere.

Pornind de la faptul că bronzurile cu Be sunt destinate fabricării de scule dure care nu scânteie (ciocane, dalte, clești etc.) utilizate în rafinării, în industria chimică și în mine, rulmenți speciali, piese supuse uzurii, roți dințate, came, arcuri spiralate inox, arcuri lamelare supuse uzurii, piese pentru ceasuri antimagnetice, burduf și diafragme în instrumente de masură și automatizări, electrozi de sudare sub presiune (acestea conțin și Co), contacte electrice și lame de arc în circuitele electrice. Autorii propun un aliaj Cu-Al-Be ca soluție potrivită pentru realizarea unor elemente, de exemplu roți dințate, care funcționează în atmosferă explozivă și efectuează, de asemenea, un lucru mecanic în timpul funcționării. În urma testelor experimentale (uzură dură care urmează producerea scânteilor în timpul contactului cu metalele) suprafața plăcilor prezintă o îndepărtare a stratului de oxizi de pe suprafață, figura 4.15 (a) și (b). Cele mai afectate plăci au fost cele din centru, unde acțiunea contrapartidă din oțel a fost mai intensă, Figura 4.15 (b).

Nu au fost observate pete de uzură pe suportul de oțel al plăcilor, ceea ce înseamnă că întreaga zonă de contact a fost realizată între plăcile CuAlBe și elementele de uzură din oțel, vezi Figura 4.15 (a) și (b). În cazul plăcilor plasate central, vezi Figura 4.15 (b), pot fi observate fisuri mari pe zona de uzură.

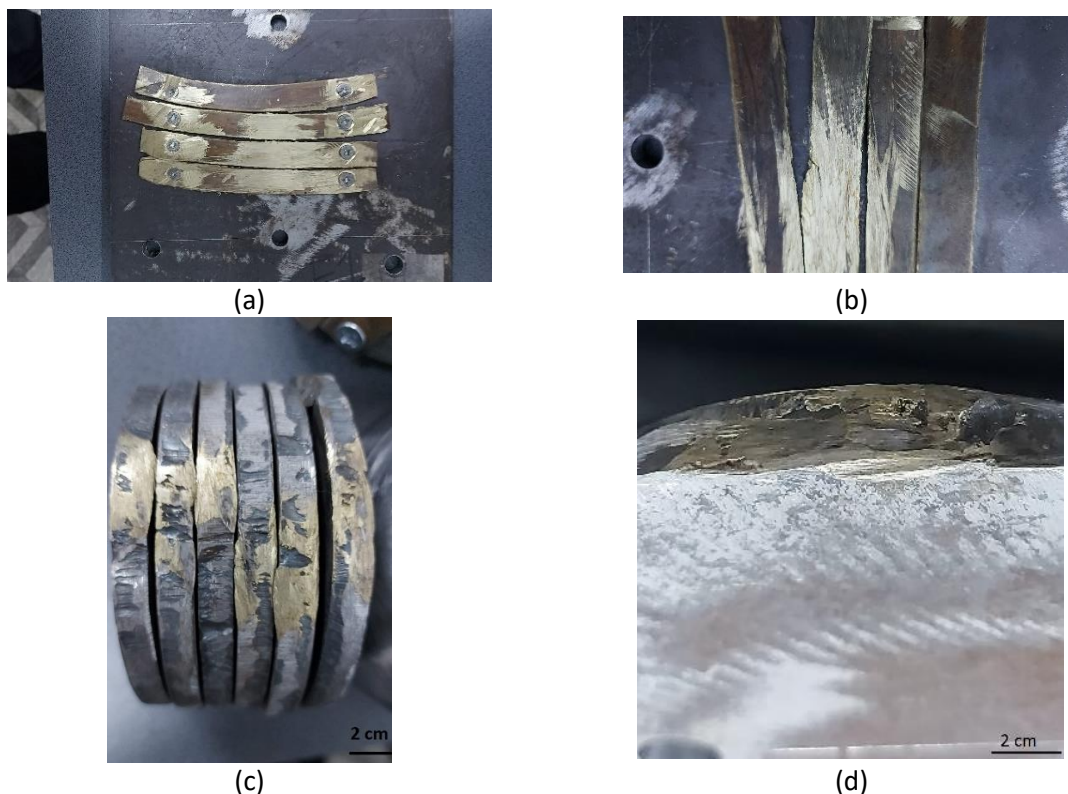


Figura 4.15. Plăci uzate după testul de rezistență la uzură, (a) un prim set de plăci - CuAlBe aliajul 1a, (b) al doilea - CuAlBe aliajul 1b set de plăci CuAlBe, (c) și (d) elemente de oțel utilizate pentru uzura forțată a plăcilor CuAlBe.

Materialul mai moale, CuAlBe, este observat pe elementele de oțel omoloage, vezi Figura 4.15 (c) și (d), confirmând aspectul dur al testului de uzură care îndepărtează materialul de pe plăci. Nicio condiție mai grea nu poate fi considerată în funcția unui element CuAlBe în atmosferă explozivă.

În Figura 4.16 este prezentată o imagine optică a zonei uzate. Se pot observa suprapuneri de materiale din cauza uzurii materialelor dure. Nu au fost identificate fisuri sau pori în această zonă.



Fig. 4.16 Imagine optică a suprafeței uzate.

Principalele concluzii ale testelor de uzură în atmosferă explozivă au fost rezumate în tabelul 4.9 de către specialiștii de la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare în Siguranța Minelor și Protecție la Explozie – INSEMEX Petroșani.

Aliajele CuAlBe pot prezenta, la temperatura camerei, un comportament pseudoelastic (De Oliveira, 2010). Curba de histerezis este asociată cu disiparea energiei mecanice în căldură. Datorită acestor caracteristici, aceste aliaje pot fi utilizate ca elemente de amortizare a tensiunilor externe. Caracterul anti-scânteii pe care îl prezintă aceste aliaje, datorită caracteristicilor lor, se poate datora și acestei capacități ridicate de a absorbi tensiunile mecanice și, prin urmare, de a nu provoca scânteii fierbinți.

Scânteile rezultate în urma procesului de frecare sunt considerate inofensive (perechea de materiale testată a trecut sau nu testul) dacă:

- nu are loc aprindere în timpul primelor 16.000 de frecări în amestecul exploziv;
- nu au loc mai mult de 8 aprinderi în următoarele 16.000 de frecări în amestecul exploziv îmbogățit cu oxigen până la 25%;

Tabel 4.9. Rezultate după încercarea de frecare în atmosferă explozivă.

| Nr. crt. | Tipul eșantionului | Amestec exploziv (10% H <sub>2</sub> ) or 6,5%CH <sub>4</sub> | Pereche de materiale   | Apariția aprinderii în timpul primelor 16 000 de cicluri de frecare în amestec exploziv (DA / NU) | Apariția aprinderii în timpul primelor 16 000 de cicluri de frecare în amestec exploziv îmbogățit cu O <sub>2</sub> până la 25% (DA / NU) |
|----------|--------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | Samples CuAlBe_1   | 10% H <sub>2</sub>                                            | F1- CuAlBe_1 and steel | NU                                                                                                | NU                                                                                                                                        |
| 2        | Samples CuAlBe_2   | 10%H <sub>2</sub>                                             | F1- CuAlBe_2 and steel | NU                                                                                                | NU                                                                                                                                        |

În concluzie, având în vedere rezultatele testelor prezentate mai sus precum și condițiile de testare, materialele testate (probele F1) sunt considerate materiale care nu produc scânteii.

## CAPITOLUL 5.

### ANALIZA ALIAJELOR CuTi PROPUSE CA ALTERNATIVĂ PENTRU ALIAJELE ANTI-SCÂNTEIE EXISTENTE

Aliajele CuTi propuse cu compozițiile chimice Cu-2wt%Ti și Cu-3wt%Ti obținute prin turnare clasică au fost stabilite pe baza analizei diagramelor Cu-Ti cu ajutorul programului ThermoCalc în capitolul 3.

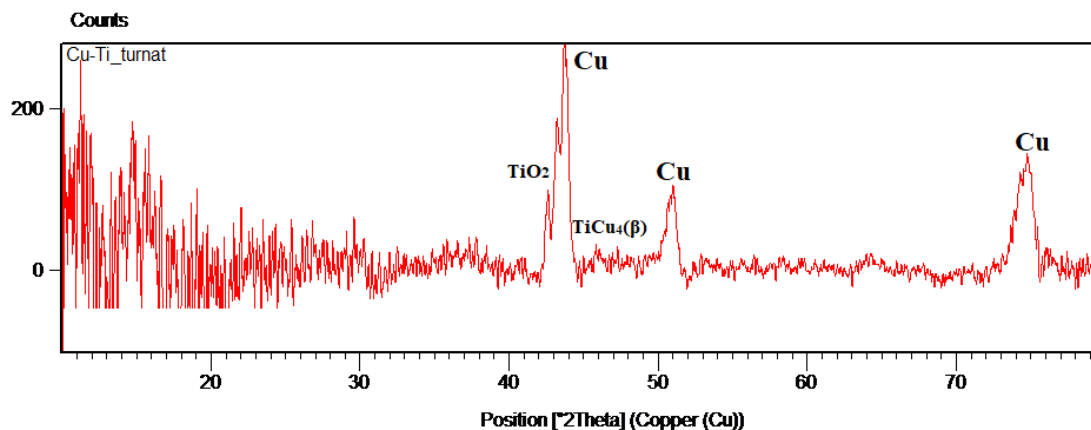
#### 5.1 Analiza structurală , chimică și fazică a aliajelor experimentale CuTi

Solubilitatea maximă a titanului în cupru la o temperatură de 885 °C este de 8% at. (Figura 3.1 (a) - diagrama de faze). Fazele intermediare metastabile cu structura ordonată pot avea originea înainte de precipitarea fazei de echilibru  $\beta$ -TiCu<sub>4</sub>. Reacțiile peritectice care apar între punctul de topire al particulelor de fază de TiCu și temperatura de transformare eutectică conduc la posibilitatea formării fazelor intermetalice Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, TiCu<sub>2</sub> și TiCu<sub>4</sub>. Mai mult, două tipuri de faze de echilibru TiCu<sub>4</sub> apar în aliajele CuTi – una stabilă și una metastabilă. Faza  $\alpha$  TiCu<sub>4</sub> poate fi transformată în faza  $\beta$ - TiCu<sub>4</sub> după un tratament de îmbătrânire îndelungată (chiar și la temperatură scăzută). De asemenea este posibilă transformarea fazei  $\beta$

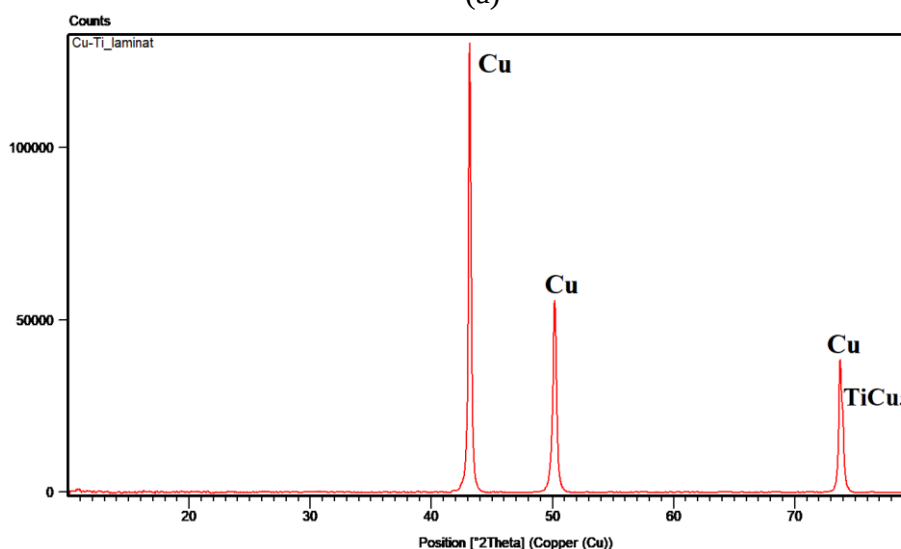


în timpul răcirii în cea stabilă  $\alpha$  dacă se folosesc temperaturi reduse de solidificare/răcire (Batra, 2005; Jiang, 2019).

Analizele au fost realizate pe aliajul Cu-3(wt%)Ti denumit în continuare Cu3Ti. În literatura de specialitate opt compuși intermetalici ( $\text{TiCu}_4$ ,  $\text{TiCu}_3$ ,  $\text{TiCu}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{Cu}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{Cu}_4$ ,  $\text{CuTi}$ ,  $\text{CuTi}_2$  și  $\text{CuTi}_3$ ) au fost identificați în sistemul Cu–Ti (Taguchi, 1990).



(a)



(b)

Figura 5.1. Spectrele XRD caracteristice aliajului Cu3Ti  
a) stare turnată și b) stare laminat la cald (900°C)

Modelele de difracție ale acestor zone în stadiul de probe laminate indică doar apariția tensiunilor periodice în rețea cristalină care au fost induse de particulele coerente de faze intermetalice și de re-ordonarea structurii în zonele mai bogate în titan fapt posibil doar prin atingerea compoziției chimice relevante. Morfologia microstructurii aliajelor principale turnate este omogenă de tip dendritică, ilustrată în figura 5.2 (a). Folosind o matriță de turnare din oțel de scule, s-a obținut o omogenizare îmbunătățită a aliajului, rezultând o distribuție aleatoare a Titanului în matricea de cupru. În microstructură predomină o morfologie dendritică. O cantitate mare de fază  $\beta$  de echilibru poate fi observată în structura iar acest lucru se datorează vitezei de solidificare relativ reduse.

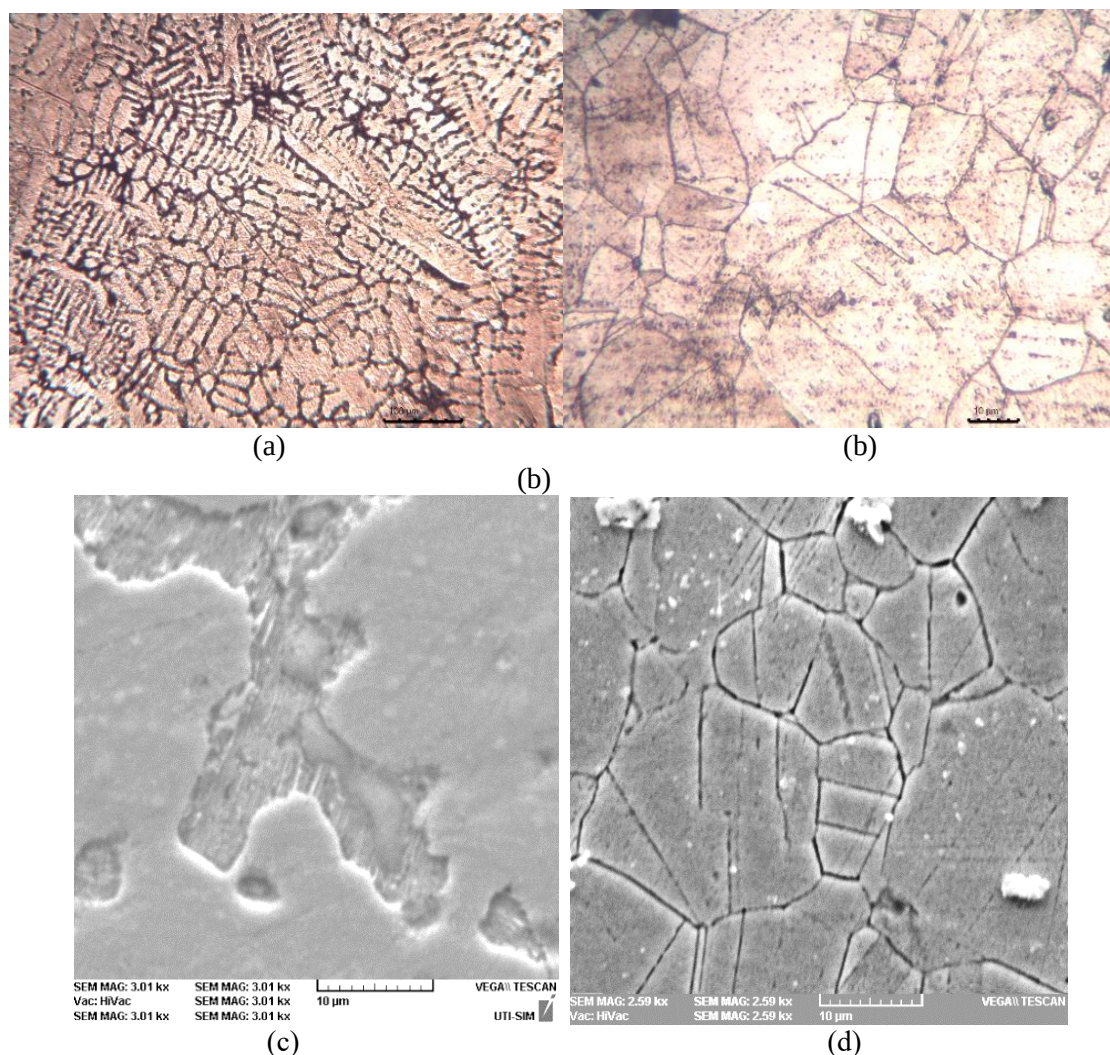


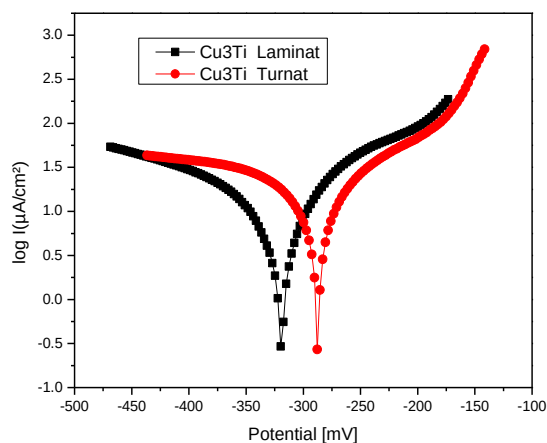
Figura 5.2. Analiza aliajului Cu<sub>3</sub>Ti prin microscopie optică (a) turnat, (b) laminat și microscopie electronică (c) turnat, (d) laminat

Faza de echilibru în sistemul Cu-Ti este în general formată din Widmanstatten clasic sau precipitare celulară. Reacția de precipitare celulară sau „discontinuu” joacă un rol central în supraîmbătrânirea acestor aliaje de înaltă rezistență. Cinetica de creștere a microconstituentului celular este guvernată de o energie de activare mai mică de jumătate din energia de activare pentru difuzia în rețea a Ti în Cu. O caracteristică comună a acestor aliaje este prezența distribuției lamelare intermetalice, precum și a gradientului de-a lungul potențialelor chimice Cu/Ti, care dictează că reacțiile sunt guvernate pur de difuzia în fază solidă (Ramesh, 2020). În plus, datorită vitezei de difuzie scăzute, grosimile fiecărei lamele sunt limitate la câțiva microni, figura 5.2 (c) chiar dacă timpul de difuzie este suficient de lung.

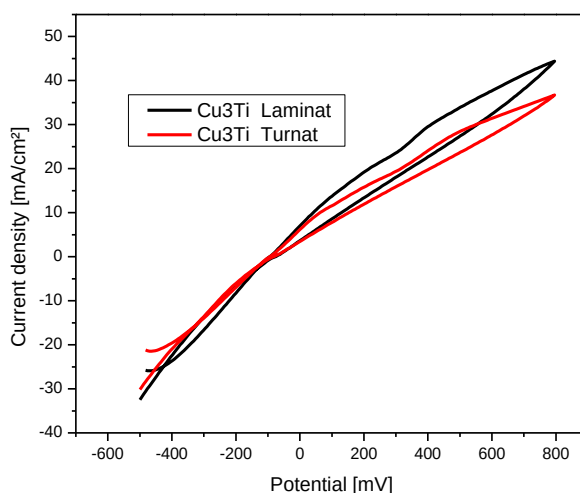
## 5.2. Rezistența la coroziune electro-chimică a aliajelor CuTi

Testele s-au realizat într-o soluție salină cu NaCl 3,5% realizată în laborator pentru analiza comportamentului în posibile medii cu atmosferă sărată sau în diverse soluții de electrolit cu salinitate ridicată cum ar fi mediul marin. Curbele de polarizare potențiodinamică a Cu-3%wt Ti în soluție de electrolit salină sunt prezentate în Figura 5.8, iar densitățile

curentului de coroziune și potențialul de coroziune, obținute prin extrapolarea Tafel, sunt raportate în tabelul 5.2. Din analiza curbelor se observă că nu există o diferență mare între comportamentul celor două stări diferite a aliajului în rezistența la coroziune iar curbele sunt aproape suprapuse. În figura 5.9 sunt prezentate prin microscopie optică suprafețele probelor experimentale supuse testelor de rezistență la coroziune electro-chimică. Pe aria expusă soluției de electrolit se observă formarea unui strat de compuși de coroziune de culoare verde închis care acoperă toată suprafața intrată în contact cu soluția de electrolit.



(a)



(b)

Figura 5.8. Comportamentul la coroziune electro-chimică  
a) Diagrama Tafel și b) potențiometrie ciclică

Zone, mici și într-un procentaj redus, de culoare albastră de pe micrografii indică prezența clorurii de cupru în combinație cu oxidul și hidroxidul de cupru. Studiile au arătat că în soluțiile neutră de cloruri produsul de coroziune dominant pe suprafața cuprului este  $CuCl$ , care în cele din urmă se transformă în  $Cu_2O$ , care se oxidează în  $Cu(OH)_2$ ,  $Cu_2(OH)_3Cl \times Cu(OH)_2$  (Kear, 2004).





Figura 5.9. Microscopii optice ale suprafeței probelor după testul de rezistență la coroziune electro-chimică a) stare turnată și b) stare laminată

Stratul format prin coroziunea suprafeței, figurile 5.9 și 5.10 , nu s-a îndepărtat prin curățare la ultrasunete având o aderență ridicată la substrat. Din imaginile SEM prezentate în figura 5.10 se observă că stratul format pe suprafață nu este unul compact ci este format din mai mulți compuși crescuți din interacțiunea aliajului CuTi cu soluția de electrolit (apă salină).

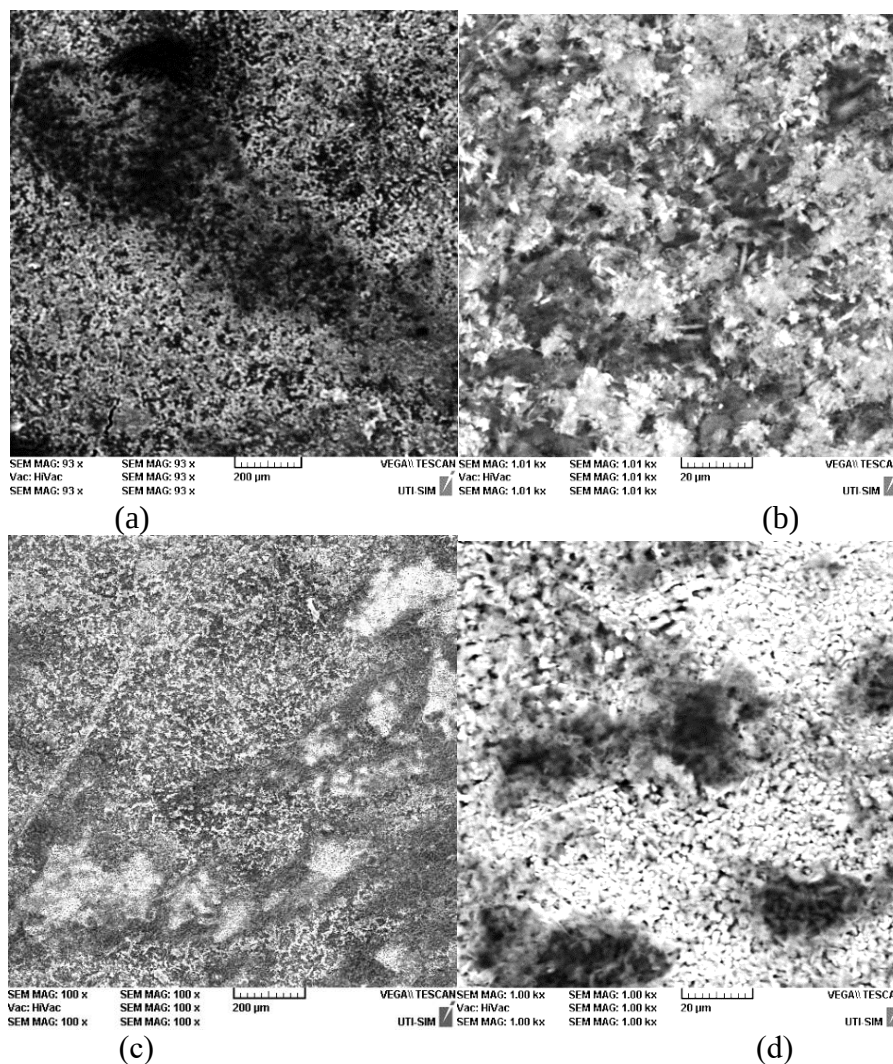


Figura 5.10. Imagini SEM ale suprafeței aliajelor experimentale după testul de rezistență la coroziune electro-chimică a aliajului turnat: a) 100x și b) 1000x și a aliajului laminat: c) 100x și d) 1000x

Suprafața a fost acoperită cu produse de coroziune, care au fost compuse în principal din cloruri, așa cum se observă din figurile 5.11, 5.13 și 5.14. Prezența puternică a clorurilor s-a datorat soluției utilizate ca electrolit, care era compusă dintr-un conținut ridicat de componente pe bază de clorură (NaCl). Coroziunea este uniformă, iar ambele suprafețe sunt acoperite de produși de coroziune. La suprafață, figurile 5.9 și 5.10, nu s-au observat fenomene de coroziune localizate.

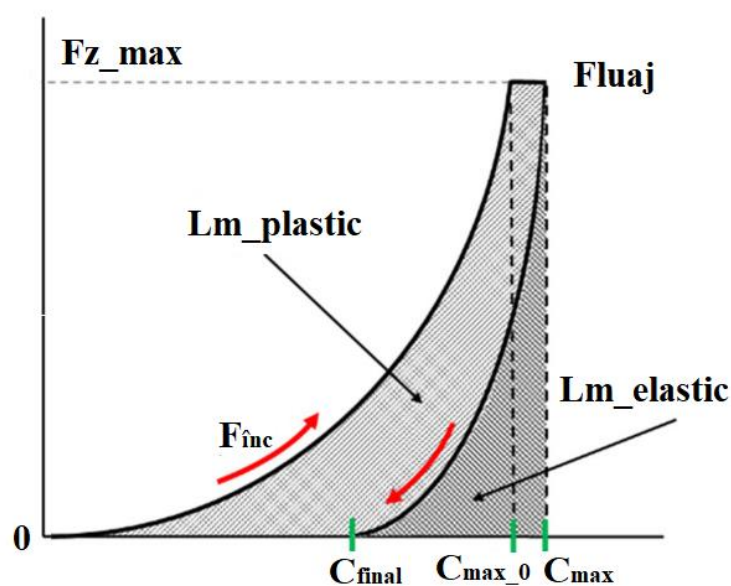
### 5.3. Proprietățile mecanice ale aliajului Cu<sub>2</sub>(3)Ti

Alierea cuprului cu diverse elemente, în acest caz, titanul se realizează și pentru modificarea proprietăților mecanice a Cu-ului pur care sunt relativ reduse. Pentru aliajele propuse pentru aplicații industriale diferite de cele electrice sau electronice alierea cuprului este absolut necesară. În acest subcapitol am urmărit și analizat câteva caracteristici mecanice ale aliajelor Cu<sub>2</sub>Ti și Cu<sub>3</sub>Ti cât și starea suprafeței aliajelor după testele de producere a scânteilor calde în atmosferă explozivă.

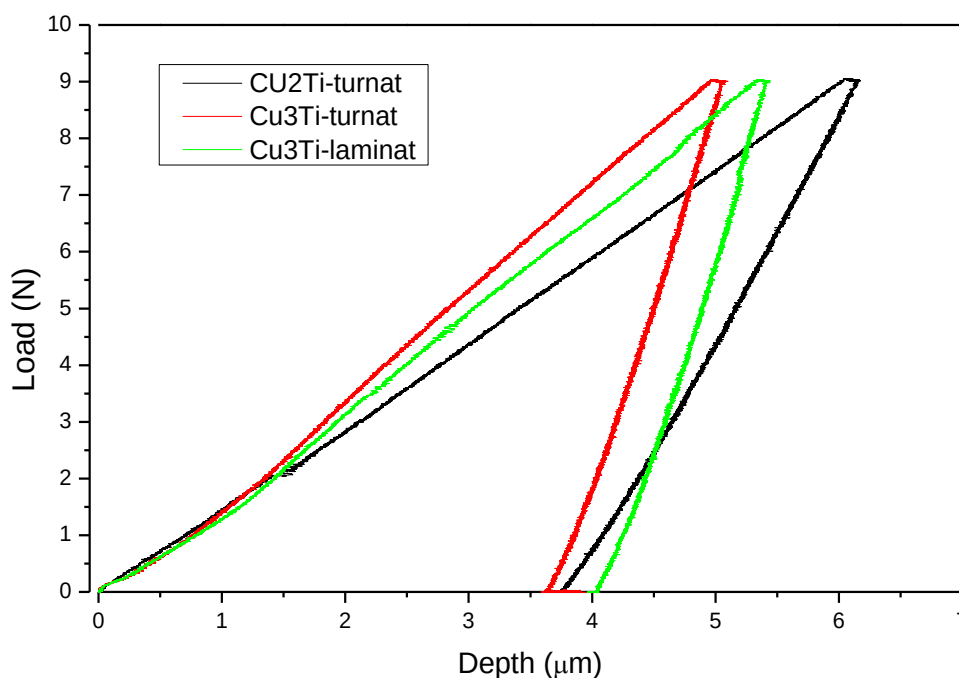
#### 5.3.1. Analiza microdurității și a coeficientului de frecare a aliajelor Cu<sub>2</sub>Ti și Cu<sub>3</sub>Ti

În graficul din figura 5.15 (a), este prezentată schematic o reprezentare a întregului lucru mecanic în timpul procedurii de indentare. Porțiunea din suprafața de sub zona de fluaj dintre  $C_{\max\_0}$  și  $C_{\max}$  cuantifică partea de energie disipată în timpul aplicării constante a sarcinii maxime  $Fz_{\max}$ . Timpul de aplicare a forței depinde de procedurile de testare a durității conform parametrilor prezentați în capitolul 3.

Curbele de încărcare-descărcare sunt similare ca alură pentru aliajele investigate cu diferențe la valorile obținute datorită răspunsului pe care l-au acestea. Din graficile prezentate în figura 5.15 (b) se pot observa, în toate cazurile valori mai mari ale suprafețelor reprezentative lucrului mecanic plastic comparativ cu cele ale alucrului mecanic elastic. În ceea ce privește palierul de fluaj valorile au o tendință descrescătoare de la Cu<sub>2</sub>Ti turnat la Cu<sub>3</sub>Ti turnat și la Cu<sub>2</sub>Ti laminat (valorile orientative preluate de pe graficile de încărcare –descărcare au fost de 126 nm la 115 nm respectiv 108 nm).



(a)



(b)

Figura 5. 15. Reprezentarea schematică a componentelor plastice, elastice și de fluaj ale indentării pentru curbele de indentare (încărcare/descărcare) în funcție de forța aplicată și de deplasare în (a) și în (b) curbele experimentale de micro-indentare a aliajelor Cu2Ti turnat, Cu3Ti turnat și Cu3Ti laminat

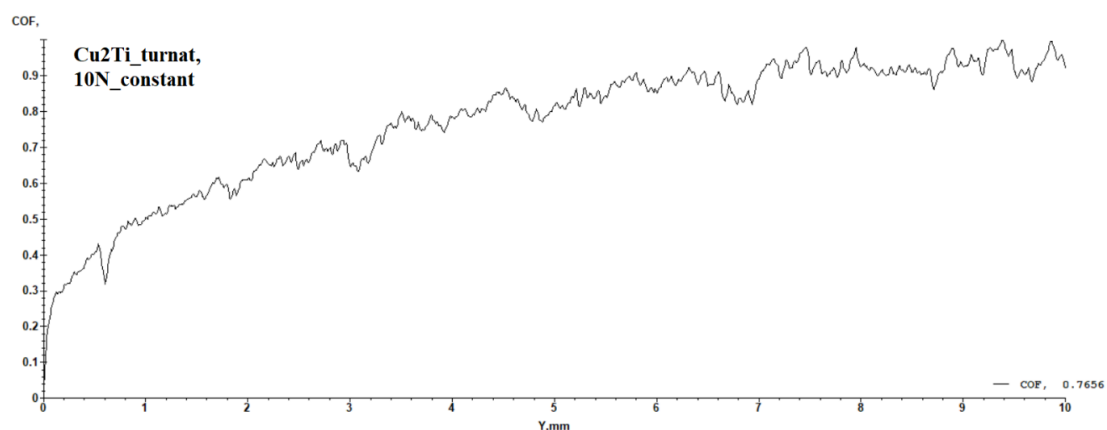
În general, se crede că există o relație liniară între duritate și rezistență (Luo, 2019), prin urmare, atunci când conținutul de Ti crește, duritatea aliajelor crește, de asemenea, brusc. Cu toate acestea, trebuie remarcat faptul că acești factori care cresc rezistența și duritatea vor avea, fără îndoială, un efect negativ asupra plasticității.

Odată cu creșterea deformației prin laminare, duritatea, modulul de elasticitate și rigiditatea de contact cresc în timp ce adâncimea de contact și suprafața de contact variază ușor. Acest lucru se datorează în principal unui număr mare de structuri de deformare generate în timpul laminării, și anume grăunții sunt alungiți de-a lungul direcției de deformare și unii dintre ei sunt zdrobiți și își reduc dimensiunile în micro-cristale. În timpul deformării plastice a grăunților, sursele de dislocare din grăunți încep să alunece și se înmulțesc de-a lungul unui anumit plan cristalin, rezultând un număr mare de centre de dislocare.

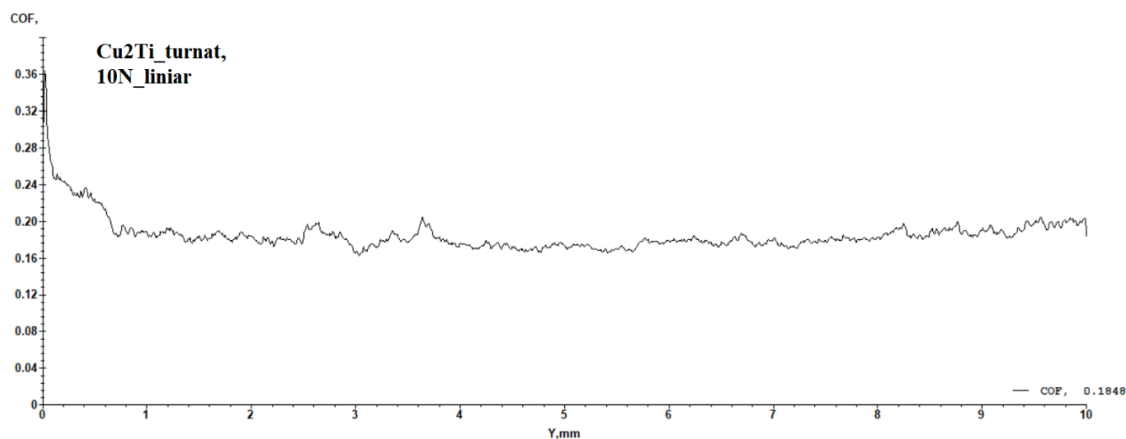
Sub acțiunea forței exterioare, acumularea de zone de dislocare pe limita grăunților generează un câmp de tensiuni și activează sursele de dislocare din grăunții adiacenți fapt ce conduce la rafinarea acestora. În al doilea rând, la procesul de deformare prin laminare apare deformarea cauzată de mișcarea de dislocare odată cu creșterea deformației de procesare. Creșterea rezistenței la deformare este proporțională cu densitatea de dislocații. Pentru aliajul Cu2Ti pe lângă efectul de ecruisare prin deformare faza precipitată și eutecticul format se vor împărți în mai multe părți fapt ce conduce la creșterea rigidității aliajului. Deasemenea, unele defecte, cum ar fi porozitatea, dispar după deformarea prin laminare, morfologia și distribuția incluziunilor sau a fazelor fragile poate fi îmbunătățită, iar distribuția grăunților este mai uniformă, ceea ce poate îmbunătăți și proprietățile mecanice. Testele de zgâriere au fost realizate pentru determinarea unui coeficient de frecare (COF) caracteristic materialelor investigate, figura 5.16.

Tabel 5.4. Principalele caracteristici mecanice extrase din testul de indentare (au fost realizate 5 indentări în diverse zone de pe suprafață și mediate în linia a șasea iar în paranteze este dată deviația standard)

| Aliaj /zonă/propietate |          | Modulul lui Young de indentare (GPa) | Duritate (GPa) | Adâncime a de contact | Rigiditate a de contact (N/μm) | Suprafața de contact (μm <sup>2</sup> ) |
|------------------------|----------|--------------------------------------|----------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|
| Cu2Ti_turnat           | 1        | 65.9                                 | 1.56           | 4.7                   | 5.9                            | 5773                                    |
|                        | 2        | 40.11                                | 1.7            | 4.3                   | 3.6                            | 5312                                    |
|                        | 3        | 45.14                                | 1.8            | 4.1                   | 3.9                            | 5072                                    |
|                        | 4        | 56.1                                 | 1.6            | 4.44                  | 5                              | 5519                                    |
|                        | 5        | 57.3                                 | 1.6            | 4.5                   | 5.1                            | 5547                                    |
|                        | M(StDev) | 52.91(±9.2)                          | 1.7(±0.1)      | 4.4(±0.2)             | 4.7(±0.8)                      | 5445(±237)                              |
| Cu3Ti_turnat           | 1        | 107.5                                | 1.68           | 4.3                   | 9.1                            | 5371                                    |
|                        | 2        | 80.5                                 | 1.77           | 4.1                   | 6.8                            | 5100                                    |
|                        | 3        | 73.6                                 | 1.93           | 3.8                   | 5.9                            | 4665                                    |
|                        | 4        | 107.7                                | 1.6            | 4.5                   | 9.3                            | 5633                                    |
|                        | 5        | 111.75                               | 1.56           | 4.7                   | 9.7                            | 5787                                    |
|                        | M(StDev) | 96.2(±15.9)                          | 1.7(±0.1)      | 4.3(±0.3)             | 8.2(±1.5)                      | 5311(±399)                              |
| Cu2Ti_laminat          | 1        | 116.6                                | 1.59           | 4.58                  | 10                             | 5679                                    |
|                        | 2        | 74.3                                 | 1.76           | 4.1                   | 6.3                            | 5122                                    |
|                        | 3        | 115.3                                | 1.52           | 4.8                   | 10.1                           | 5926                                    |
|                        | 4        | 74.2                                 | 1.52           | 4.7                   | 6.7                            | 5909                                    |
|                        | 5        | 59.8                                 | 1.7            | 4.3                   | 5.2                            | 5294                                    |
|                        | M(StDev) | 88(±23.4)                            | 1.6(±0.1)      | 4.5(±0.3)             | 7.7 (±2)                       | 5586(±325)                              |



(a)



(b)



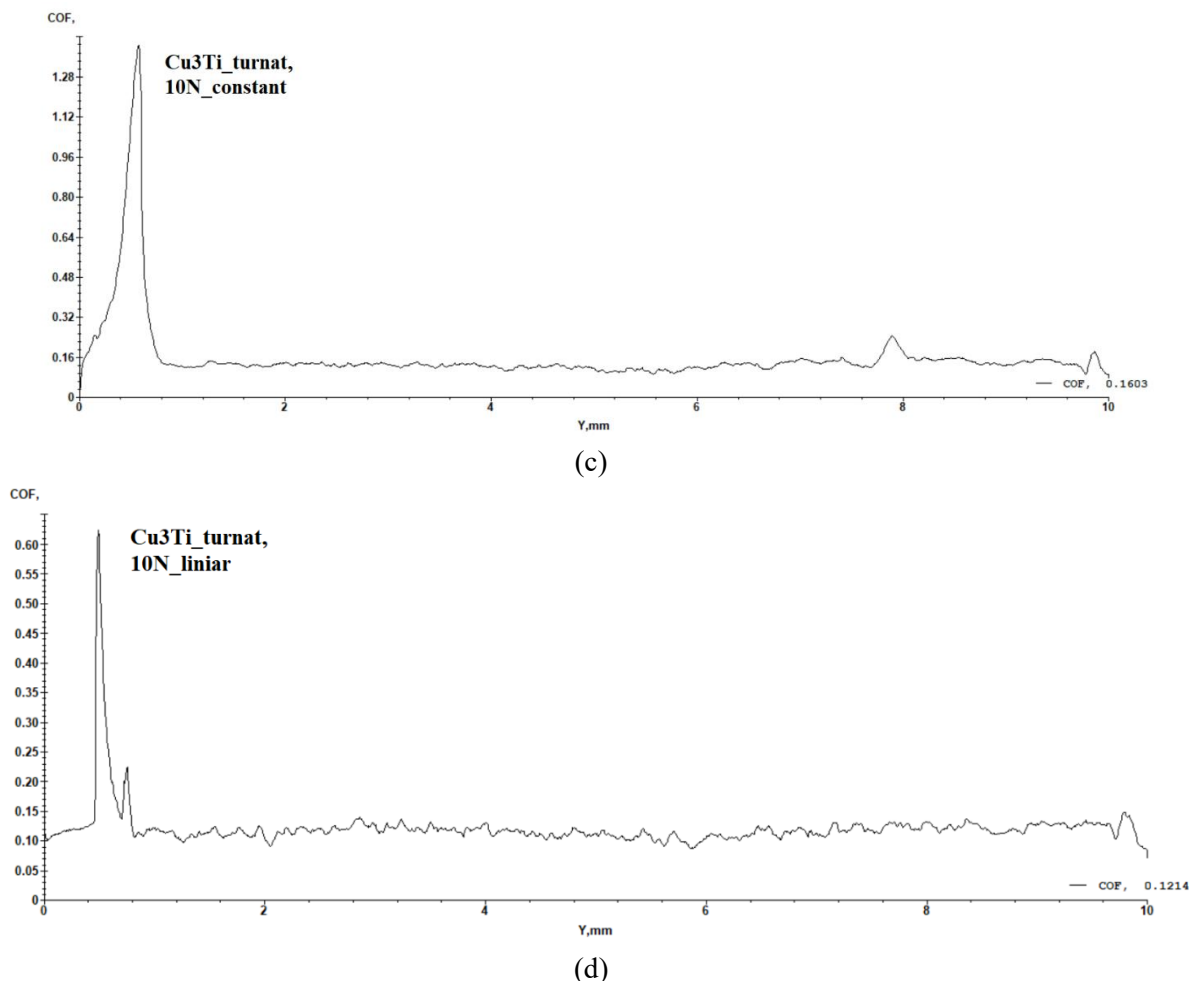


Figura 5.16 Variația coeficientului de frecare (COF) (a) și (b) pentru Cu2Ti și (c) și (d) pentru Cu3Ti

Au fost aplicate două tipuri de solicitări, valorile obținute pentru coeficientul de frecare, emisia acustică și forța de frecare fiind prezentate în tabelul 5.5, respectiv cu forță constantă (în cazul acestui mod de solicitare suportul se va deplasa în sus și în jos după cum este necesar pentru a menține o forță constantă.) și cu forță liniară (atunci când este selectat acest mod de solicitare o forță liniară ( $F_z$ ) este aplicată în funcție de timp, valoarea forței se va schimba liniar de la valoarea inițială setată de utilizator până la valoarea finală în funcție de durata experimentului; acest mod de solicitare este adesea folosit pentru determinarea sarcinii critice).

Tabel 5.5. Valorile parametrilor COF, AE și Ff pentru probele experimentale

| Aliaj/caracteristică |              | COF  | AE    | Ff   |
|----------------------|--------------|------|-------|------|
| Cu2Ti_turnat         | 10N_constant | 0.77 | 0.008 | 7.7  |
|                      | 10N_liniar   | 0.18 | 0.002 | 1.01 |
| Cu3Ti_turnat         | 10N_constant | 0.16 | 0.001 | 1.6  |
|                      | 10N_liniar   | 0.12 | 0.009 | 0.64 |

Cel mai ridicat coeficient de frecare l-a prezentat aliajul turnat Cu2Ti pentru o solicitare constantă la 10 N. În cazul aliajului Cu3Ti la care s-a observat o creștere a rigidității se observă o scădere semnificativă a coeficientului de frecare și a forței de frecare indiferent

de tipul de solicitare care a fost aplicat. Din punct de vedere al producerii scânteilor se pot urmări materialele cu un coeficient de frecare mai redus dar formarea unor scânteii calde nu depinde doar de acest aspect.

### 5.3.2. Analiza probelor de Cu-Ti după testele de uzură severă pentru producerea de scânteii cauzatoare de explozii

Aliajele CuTi sub formă de plăci prinse pe un suport de oțel au fost supuse unui test de rezistență la uzură forțată, test descris în capitolul 3, pentru un număr de 16000 de cicluri. Uzura materialelor s-a desfășurat într-o incintă cu potențial exploziv între aliajele CuTi și un suport cu mai multe plăci din oțel carbon. În urma procesului de frecare, figura 5.17 (a)-(f), plăcile de CuTi au suferit diverse forme de uzură, de la oxidarea locală a aliajului la înlăturarea de material atât pe direcția de uzură cât și pe direcția perpendiculară acesteia. O parte dintre plăcuțele de CuTi au fost deformate plastic în urma impactului iar altele au fost deteriorate aproape de distrugerea integrală a plăcii. Nu s-au format scânteii calde în timpul procesului de uzură deci concluzia principală a testului de rezistență la uzură a fost că acest aliaj poate fi considerat unul anti-scânteie pentru aplicații industriale în atmosfere posibil explozive.

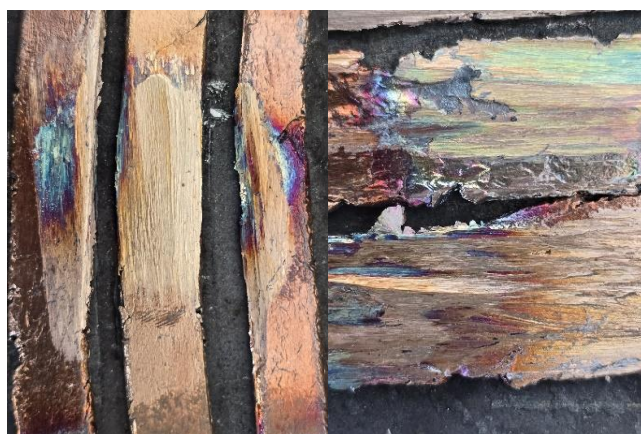
Uzura elementelor din oțel se poate observa din figurile 5.17 (g) – (i) din care se observă o trecere a aliajului CuTi pe suportul de oțel prin uzura agresivă care a avut loc cât și ciobirea oțelului în unele zone în urma testelor.



(a)



(b)



(c)

(d)



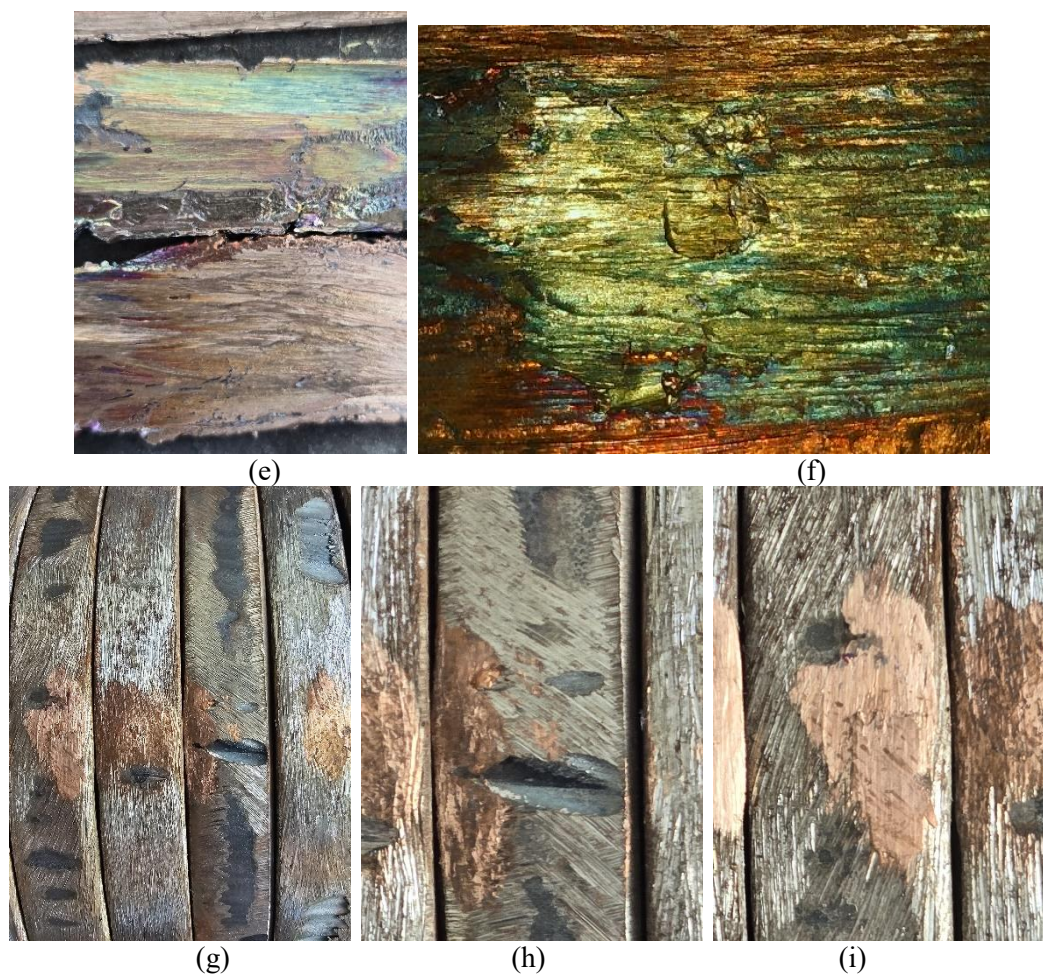


Figura 5.17. Imagini ale suprafețelor plăcilor de CuTi după testul de uzură severă (16000 de contacte) pentru producerea de scânteie cauzatoare de explozii (a) benzile de CuTi după uzură pe sistemul de fixare, (b) cele 6 plăci de CuTi laminat după uzura severă (câte trei din fiecare aliaj de Cu<sub>2</sub>Ti respectiv Cu<sub>3</sub>Ti), (c) zone diferite de uzură pe plăci, (d) – (f) detalii ale zonelor uzate diferit, (g) – (i) detalii cu plăcile de oțel utilizate pentru uzura aliajului Cu-Ti

Testele au fost efectuate în condiții de uzură avansate simulând toate tipurile de contact, de la un contact fin la început și până la un contact intens la final acoperind majoritatea situațiilor de exploatare a aliajelor în condiții experimentale.

### Concluzii parțiale

Am obținut prin turnare clasică două aliaje experimentale Cu-Ti cu o omogenitate chimică și structurală foarte bună. Pentru aliajul Cu<sub>2</sub>Ti s-a observat o bună solubilizare a titanului în matricea de cupru și formarea unui eutectic pe bază de soluție solidă și faza  $\beta$ -TiCu<sub>4</sub>. Crescând procentajul de Titan de la 2 la 3 wt% s-a format în aliaj și compusul intermetalic TiCu<sub>4</sub> pe lângă eutecticul observat și în cazul aliajului Cu<sub>2</sub>Ti. Chiar dacă pe XRD s-a identificat și formarea compusului TiCu<sub>3</sub> acesta nu a fost confirmat prin testele EDS iar starea sa metastabilă va conduce la transformarea acestuia în compusul intermetalic TiCu<sub>4</sub>. Titanul a fost identificat solubilizat în matricea de Cupru și în compuşii intermetalici (cu precădere TiCu<sub>4</sub>) poziționați în apropierea limitelor dintre grăunți.

Aliajele Cu-Ti reprezintă o soluție bună pentru aplicațiile care se desfășoară în medii posibil explozive deoarece au trecut cu succes testele de rezistență la uzură prin efectuarea a 16000 de solicitări în două tipuri de atmosfere explozive fără să producă scânteie caldă cauzatoare de explozii. Prin creșterea procentului de masă de la 2 la 3 % Ti în cupru s-a observat

o creștere a durității și în special a modulului de indentare a lui Young în principal pe baza formării compușilor pe bază de Titan în special  $TiCu_4$ . Prin laminarea aliajului s-a durificat matricea prin formarea unui număr mai mare de limite dintre grăunți și prin formarea unui număr mai mare de compuși intermetalici, de dimensiuni mai mici comparativ cu starea turnată, distribuți omogen în matricea de cupru cu titan solubilizat.

## CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI PERSPECTIVELE LUCRĂRII

În urma analizei rezultatelor experimentale câteva concluzii generale care au fost structurate:

- condițiile speciale de lucru necesită reguli speciale de lucru și utilizarea materialelor adecvate. Selectarea materialelor cu calități deosebite poate aduce o contribuție substanțială la îmbunătățirea condițiilor de muncă, reducerea riscului de explozie sau asigurarea vieții lucrătorilor care lucrează în zone cu atmosfere potențial explozive;
- aliajele din sistemele CuAlBe și CuTi reprezintă o soluție potrivită pentru elementele metalice care sunt propuse pentru aplicații în atmosfere explozive și pot asigura o gamă largă de cerințe la acest nivel;
- s-au realizat prin turnare clasică mai multe aliaje experimentale pe bază de CuAlBe și CuTi pe baza unor rețete noi;
- ambele tipuri de aliaje pot fi prelucrate prin procedee termo-mecanice specifice;
- ambele tipuri de aliaje pot fi durificate prin aliere, tratament termic sau procesare termo-mecanică;
- experimentele de uzură pronunțată efectuate prin 16 000 de cicluri și care au inclus transferul de material de pe aliajele testate (CuAlBe și CuTi) **NU** au produs scânteii calde care să provoace explozii, indiferent de rețetele testate ale aliajelor;
- aliajele CuAlBe (cu aproximativ 2,1 GPa) prezintă o duritate mai mare față de aliajele Cu-Ti (aprox. 1,7 GPa). În ceea ce privește modulul de indentare Young (elasticitate) aliajele Cu-Ti prezintă valori de câteva ori mai ridicate față de aliajul CuAlBe;
- în afară de aliajul  $Cu_2Ti$  turnat toate celelalte rețete de aliaje CuAlBe și CuTi prezintă coeficienți de frecare (COF) apropiați ca valoare (aproximativ  $\sim 0,2$ );
- ambele aliaje pe bază de Cupru (CuAlBe și CuTi) prezintă un comportament similar în soluțiile saline de electrolit în care au fost testate (3,5 % NaCl) formând un strat pe suprafață parțial protector de compuși de reacție alcătuit din oxizi, cloruri și săruri. Dacă la aliajele pe bază de CuAlBe curentul de coroziune se modifică substanțial prin prelucrarea mecanică de laminare (o scădere de aproximativ 10 ori față de aliajul turnat) la aliajele CuTi această diferență este mult mai mică. Aliajele CuTi turnate prezintă o rezistență mai ridicată la coroziunea electro-chimică față de cele de CuAlBe turnate dar o rezistență de polarizare mai mică față de cea a aliajelor CuAlBe laminate.

### Contribuții principale la teza de doctorat:

- identificarea unor noi rețete de aliaje anti-scânteie (patru) pe bază de CuAlBe și CuTi;

- realizarea de epruvete experimentale din aliaje CuAlBe și CuTi pentru testele de producere de scântei cauzatoare de explozii în atmosferă posibil explozivă atât pentru testele de impact cât și pentru testele de uzură;
- identificarea și confirmarea ca materiale anti-scânteie a două rețete de aliaj CuAlBe;
- identificarea și confirmarea ca aliaje anti-scânteie a două rețete de aliaj CuTi;
- obținerea unui aliaj CuTi durificat prin aliere chimică și deformare plastică.

### **Perspectivelor tezei de doctorat**

Din analiza rezultatelor lucrării de doctorat se pot urmări în continuare, pentru cercetare sau pentru mediul industrial, următoarele perspective:

- implementarea aliajelor anti-scânteie cercetate în teza de doctorat în aplicații practice (scule anti-scânteie, roți dințate, angrenaje, elemente de contact în industria energetică etc.) în domenii în care se lucrează în medii cu atmosfere posibil explozive;
- prelucrarea termo-mecanică a aliajelor CuAlBe pentru obținerea unor proprietăți specifice superioare;
- exploatarea efectului de memorie a formei și a caracteristicilor anti-scânteie a aliajelor CuAlBe în aplicații industriale;
- obținerea și analiza unor sisteme noi de aliaje pe bază de Cu-Ti prin aliere sau prelucrare termo-mecanică sau durificarea aliajelor Cu-Ti prin aliere chimică și procesare termo-mecanică pentru aplicații speciale;
- analiza influenței descoperirii spinodale asupra proprietăților aliajelor pe bază de CuTi.

### **BIBLIOGRAFIE**

- Albuquerque, V. H. C. De, Melo, T. A. de A., Gomes, R. M., Lima, S. J. G. De, Tavares, J. M. R.S., Grain size and temperature influence on the toughness of a CuAlBe shape memory alloy, Mater. Sci. Eng. A 528, 459–466 (2010).
- Alexandru, A., Metalurgie Fizică 2: Difuzia Și Autodifuzia, Metalurgia Fizică A Deformării Plastice, Transformări În Stare Solidă Materiale Metalice Tehnice, Tehnopress, 2005, ISBN 973-702-180-0 , Iași.
- Alfantazi, A.M., Ahmed, T.M., Tromans, D., Corrosion behaviour of copper alloys in chloride media, Mater. Des. 30, 2425–2430 (2009).
- Al-Haidary, J.T., Mustafa, A.M., Hamza, A.A., Effect of Heat Treatment of Cu-Al-Be Shape Memory Alloy on Microstructure, Shape Memory Effect and Hardness, 2017, J. Mat. Sci. Eng., 6, 6.
- Andrusca, L., Goanta, V., Barsanescu, P.D., Savin, A., Experimental characterization of materials subjected to combined loading conditions, 2016, Mater. sci. eng., 147, 012092.
- Bansal M., Sindhu N., Anand S., Structural And Model Analysis Of A Composite Material Differential Gearbox Assembly, Ijesrt International Journal Of Engineering Sciences & Research Technology, 2016

- Batra, I. S., Laik, A., Kale, G. B., Dey, G. K. Şi Kulkarni, U. D., "Microstructure and properties of a Cu-Ti-Co alloy," *Mater. Sci. Eng., A* 402, 118–125 (2005).  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.015>
- Bejinariu, C., Darabont, D.C., Baciuc, E.R., Ionita, I., Sava, M.A.B., Baciuc, C., Considerations on the Method for Self Assessment of Safety at Work, 2017, *Environ. Eng. Manag. J.*, 16, 1395–1400.
- Biswas, S., Gautam, P.C., Shukla, A.J. şi Chouhan, D.K., Dynamic Recrystallization and its Effect on Microstructure and Texture Evolution in Magnesium Alloys, *Encyclopedia of Smart Materials*. 2022 : 476–481., 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-815732-9.00016-4
- Bond, J., Sources of ignition: Flammability characteristics of chemicals and chemical products, Butterworth-Heinemann, Oxford, England, 1991.
- Britton L.G., Willey R.J., Pros and cons of non-sparking tools, 2022, process safety Progress, DOI: 10.1002/prs.12347.
- Canan, A.C., Oktay, K., Ünlü, N., Özkul, I., Study on Basic Characteristics of CuAlBe Shape Memory Alloy, 2020, *Braz. J. Phys.*, 51, 13-18.
- Canbay ş.a., Investigation of varied quenching media effects on the thermodynamical and structural features of a thermally aged CuAlFeMn HTSMA, 2019, *Phys. B. Cond. Matt.*, 557, 117–125.
- Candido, D.M., Ferreira de Oliveira, G.V., Brito, D., Evaristo Caluête, I.C.A., R., da Silva Andrade, B.H, Guedes de Lima Cavalcante, D., *Mat. Res.*, 2020, 23 (1).
- Carcea I., Roman C., Chelariu, R., - *Ingineria Proceselor Metalurgice*, Ed. Performantica, Iaşi, 2006.
- Carcea, I., Gherghe, M., *Aliaje neferoase de turnătorie*, Ed. PIM, 2006.
- Chmielová, M., Seidlerová, J., Weiss, Z., X-ray diffraction phase analysis of crystalline copper corrosion products after treatment in different chloride solutions, *Corros. Sci.* 45, 883–889 (2003).
- Chvistov, K.V., Copper-Titanium Solid Solutions Are a New Generation of High-Strength Age-Hardening Alloys, *Usp. Fiz. Met.*, 2005, 6(1), p 55–103.
- Cimpoesu, N., 2010, Cercetări asupra proprietăţilor de frecare internă a unor aliaje cu memoria formei, Teza de doctorat, Iasi, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi".
- Cimpoesu, N., Paleu, V., Panaghie, C., Roman A.M., Cazac, A.M., Cioca, L.I., C. Bejinariu, S.C. Lupescu, M. Axinte, M. Popa, G. Zegan, Mechanical Properties and Wear Resistance of Biodegradable ZnMgY Alloy, 2024, *Metals* 14:1-15, DOI: 10.3390/met14070836
- Cui, Z., Huang, L., Meng, X., Lei, Q., Xiao, Z., Li, Z., Research progress of ultrahigh strength copper-titanium alloys, *Metall. Eng.* 7 (2020) 121–129.
- D.G.P.S.I.-2004 - Dispoziţii generale privind reducerea riscurilor de incendiu generate de încărcări electrostatice
- da Mota Candido, G.V. , de Oliveira, D.F., Brito, ICA, Caluêtec, R.E., Henrique da Silva Andrade, B., de Lima Cavalcante, D.G., Effect of Hot Rolling on the Thermomechanical Properties of a Superelastic Cu-Al-Be-Cr Alloy, *Materials Research*. 2020; 23(1): 20190542.
- Darabont, D.C., A.E. Antonov, C. Bejinariu, Key elements on implementing an occupational health and safety management system using ISO 45001 standard. In 8th International Conference on Manufacturing Science and Education (MSE 2017) - Trends in New Industrial Revolution, Bondrea, I., Simion, C., Inta, M., Eds., E D P Sciences: Cedex A, 2017, Vol. 121, p. UNSP 11007.
- Darabont, D.-C., Moraru, R.I., Antonov, A.E., Bejinariu, C., Managing new and emerging risks in the context of ISO 45001 standard, *Qual.-Access Success* 18, 11–14 (2017).



- Directiva Consiliului 89/686/CEE din 21 decembrie 1989 privind armonizarea legislației statelor Membre referitoare la echipamentul individual de protecție, amendată prin Directivele 93/68/CEE, 93/95/CEE și 96/58/EC.
- Directive 1999/92/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 1999 on minimum requirements for improving the safety and health protection of workers potentially at risk from explosive atmospheres. Official Journal No. L 023, 2000-01-28, 57-64 (Directiva 1999/92/CE a Parlamentului European și Consiliului din 16 Dec 1999 privind cerințele minime de îmbunătățire a protecției sănătății și securității muncitorilor aflați în potențial risc de atmosferă explozivă)
- DIRECTIVE 2014/34/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 26 February 2014 on the harmonisation of the laws of the Member States relating to equipment and protective systems intended for use in potentially explosive atmospheres.
- DIRECTIVE 89/391/EEC of the European Council of 12 June 1989 on the introduction of measures to encourage improvements in the safety and health of workers at work / Legea nr. 319 din 14 iulie 2006 - Legea securității și sănătății în muncă Publicat în Monitorul Oficial, Partea I nr. 646 din 26/07/2006
- Doerner, M. F., Nix, W. D., A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, J. Mater. Res., 1 (4) (1988), pp. 601–609.
- Dziadon, A., Konieczny, M., Structural transformations at the Cu-Ti interface during synthesis of copper-intermetallics layered composite, Kovove. Mater 42 (2004) 42–50. <http://www.kovmat.sav.sk/abstract.php?rr=42&cc=1&ss=42>.
- Gâdea S., Geru N., Murguleț N., Oprea F. - Manualul inginerului metalurg, Ed. Tehnică, București, 1982.
- Hanoz, D., Settini, A.G., Pezzato, L. și Dabala, M, Effect of Precipitation Hardening on Corrosion Resistance of Cu-4.5 wt.%Ti, JMEPEG (2021) 30:1306–1317, <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05353-0>.
- Hautcoeur, A., Eberhardt, A., Patoor, E., Berveiller, M., Thermomechanical behaviour of monocrystalline Cu-Al-Be shape memory alloys and determination of the metastable phase diagram, 1995, J. Phys. IV C2 (5), 459–464.
- HG 1058 din 9 august 2006 privind cerințele minime pentru îmbunătățirea securității și protecția sănătății lucrătorilor care pot fi expuși unui potențial risc datorat atmosferelor explozive.
- HG 461, 2006 pentru modificarea Hotărârii Guvernului nr.752/2004 privind stabilirea condițiilor pentru introducerea pe piață a echipamentelor și sistemelor protectoare destinate utilizării în atmosfere potențial explozive.
- HG 752 din 14 mai 2004 (reactualizată în 2023) privind Stabilirea condițiilor pentru introducerea pe piață a echipamentelor și sistemelor protectoare destinate utilizării în atmosfere potențial explozive.
- HG 809, 2005 pentru modificarea Hotărârii Guvernului nr. 115/2004 privind stabilirea cerințelor esențiale de securitate ale echipamentelor individuale de protecție și a condițiilor pentru introducerea lor pe piață.
- HG 891, 2004 privind stabilirea unor măsuri de supraveghere a pieței produselor din domeniile reglementate prevăzute de Legea nr. 608/2001 privind evaluarea conformității produselor, publicată în Monitorul Oficial nr. 620, 2004.
- Hrituc, A., Ermolai, V., Mihalache, AM., Andrusca, L., Dodun, O., Nagît, G., Boca, MA., Slatineanu, L., Compressive Behavior of Some Balls Manufactured by 3D Printing from Ceramic-Polymer Composite Materials, 2024, Micromachines, 15, 1.

- HSG 103, 2003, Manual explosion protection-„Protecting your process.d 52. Safe handling of combustible dusts: Precautions against explosions, HSE Books, ISBN 978 0 7176 2726 4.
- Huang, L., Cui, Z., Meng, X., Zhang, X., Zhang, X., Song, X., Tang, N., Xiao, Z., Lei, Q. and Li, Z., “Effects of microelements on the microstructure evolution and properties of ultrahigh strength Cu–Ti alloys,” *Mater. Sci. Eng., A* 823, 141581 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141581>
- Huang, L.D., Yan, C., Zhou, Y., Yan, W., Multi-directional forging and aging treatment effects on friction and wear characterization of aluminium-bronze alloy, 2020, *Mater. Charact.* 167, 110511.
- Huang, X., G. Xie, X. Liu, H. Fu, L. Shao, and Z. Hao, “The influence of precipitation transformation on Young’s modulus and strengthening mechanism of a Cu–Be binary alloy,” *Mater. Sci. Eng., A* 772, 138592 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138592>
- I7—2011 Normativ pentru proiectarea, execuția și exploatarea instalațiilor electrice aferente clădirilor, M.Of. Nr. 802 bis/14.XI.2011.
- Jia, Y., Li, L., Liao, X., Xin, Z., Li, Y., Zhang, Y., Li, Z., Pang, Y., Yi, J., Effects of thermo-mechanical processing on microstructure and properties of Cu-0.9Hf alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 1003, 2024, 175574.
- Jiang, Y., Li, Z., Xiao, Z., Xing, Y., Zhang, Y., and M. Fang, “Microstructure and properties of a Cu–Ni– Sn alloy treated by two-stage thermomechanical processing,” *JOM* 71, 2734–2741 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03606-5>
- Kalinin, K.P., Spiridonov, M.Z., Studying the properties of copper–titanium alloys, *Tr. Gos. Nauchn.-Issled. Proektn. Inst. Obrab. Tsvetn. Met.* 18 (1960) 46–57.
- Kalyanam, S., Sankaran, P.N, Accidental histories in composite propellant processing and safety measures, Report No. ISRO-SHAR-TR-08–059-91 (Shar Centre, Sriharikota, India, 1991).
- Kear, G., Barker, B.D., Walsh, F.C., Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corros. Sci.* 46, 109–135 (2004).
- Koike, K. , Clarke, K. D., și Clarke, A. J., “Microstructural evolution and mechanical properties of heavily cold-rolled and subsequently annealed Cu–3 wt % Ti alloys with nano-lamellar structure,” *JOM* 71, 4789– 4798 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03838-5>
- Konovalihin, S.V., Chuev, I.I. , Guda, S.A., Kovalev, D.Yu , Estimation of enthalpy of formation of TiCu by density-functional method, *Phys. Met. Metallogr.* 121 (2020) 1188–1292.
- Krishnamoorthy, V; John, AA; Paleu, V., Mapping Acoustic Frictional Properties of Self-Lubricating Epoxy-Coated Bearing Steel with Acoustic Emissions during Friction Test, 2024, *TECHNOLOGIES* 12 (3)
- Legea nr. 319 din 14 iulie 2006 Legea securității și sănătății în muncă
- Lerena, P., Georg Suter, G., Tools to assess the explosion risks in the chemical, pharmaceutical and food industry , *Health & Environmental Research Online (HERO)* , 2010, Vol. 19, 243-248, Institute for the Promotion of Safety and Security, WRO1055.5.27, CH-4002 Basel, Switzerland, <http://www.aidic.it/CISAP4/webpapers/32Lerena.pdf>
- Li, C., Wang, X., B. Li, J. Shi, Ya. Liu, and P. Xiao, “Effect of cold rolling and aging treatment on the microstructure and properties of Cu–3Ti–2Mg alloy,” *J. Alloys Compd.* 818, 152915 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152915>
- Montecinos, S P. Klímek, M. Sláma, S. Suarez, S. Simison, Corrosion behavior of a  $\beta$  CuAlBe shape memory alloy containing stress induced martensite, *Appl. Surf. Sci.* 466, 165–170 (2019).

- Montecinos, S., A. Cuniberti, Thermomechanical behavior of a CuAlBe shape memory alloy, J. Alloy. Compd. 457, 332–336 (2008).
- Montecinos, S., Cuniberti, A., Effects of grain size on plastic deformation in a  $\beta$  CuAlBe shape memory alloy, Mater. Sci. Eng. A 600 (2014) 176–180.
- Montecinos, S., S.N. Simison, Study of the corrosion products formed on a multiphase CuAlBe alloy in a sodium chloride solution by micro-Raman and in situ AFM measurements, Appl. Surf. Sci. 257, 7732–7738 (2011).
- Montecinos, S., Simison, S., Corrosion behavior of Cu-Al-Be shape memory alloys with different compositions and microstructures, 2013, Corros. Sci., 74, 387–395.
- Nagarjuna, S., și Srinivas, M., “Grain refinement during high temperature tensile testing of prior cold worked and peak aged Cu–Ti alloys: Evidence of superplasticity,” Mater. Sci. Eng., A 498, 468–474 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.08.029>
- Nagarjuna, S., și Srinivas, M., “High temperature tensile behaviour of a Cu–1.5 wt % Ti alloy,” Mater. Sci. Eng., A 335, 89–93 (2002). [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(01\)01945-1](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(01)01945-1)
- Nagel, N., Beryllium and copper-beryllium alloys, ChemBioEng Rev. 5 (2018), 30–33.
- Nikolaenko, I.V., Beloborodova, E.A., Batalin, G.I., Frumina, N.I. și Zhuravlev, V.S.: Z. Fiz. Khim., 1983, vol. 57, pp. 1154–55.
- NORMATIV din 15 februarie 2005 pentru proiectarea, executarea, exploatarea, dezafectarea și postutilizarea stațiilor de distribuție carburanți la autovehicule (revizuire și comasare cu NP 004/1-99)
- NP 018-97, 2023 Proiectarea, execuția, exploatarea și postulizarea punctelor de desfacere a buteliilor cu GPL la consumatori
- NP 099-04 Normativ din 15 februarie 2005 pentru proiectarea, executarea, verificarea și exploatarea instalațiilor electrice în zone cu pericol de explozie. (revizuire ID 17-1986) .
- Ochoa, M., Rodríguez, M.A., Farina, S.B., Corrosion of high purity copper in solutions containing NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaHCO<sub>3</sub> at different temperatures, Procedia Materials Science 9 ( 2015 ) 460 – 468.
- Oliver, W. C., Pharr, G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res., 7 (6) (1992), pp. 1564–1583.
- Prandtl, L., Proc. 1st Int. Cong. App. Mech., Delft, (1924), pp. 41–54.
- Quirino R.L., Richa, L., Petrissans, A., Teixeira, P.R., Durrell, G., Hulette, A., Colin, B., and Petrissans, M., Comparative Study of Atmosphere Effect on Wood Torrefaction, Fibers 2023, 11(3), 27; <https://doi.org/10.3390/fib11030027>.
- Ramesh S., și Nayaka, H. S., Investigation of Tribological and Corrosion Behavior of Cu-Ti Alloy Processed by Multiaxial Cryoforging, J. Mater. Eng. Perform., 2020, 29(5), p 3287–3296.
- Schiavi A, Origlia C, Germak A, Prato A, Genta G. Indentation Modulus, Indentation Work and Creep of Metals and Alloys at the Macro-Scale Level: Experimental Insights into the Use of a Primary Vickers Hardness Standard Machine. Materials (Basel). 2021 May 28;14(11):2912. doi: 10.3390/ma14112912. PMID: 34071508; PMCID: PMC8198155.
- Sekiguchi, K., Yasui F., Fujii, E., Capturing of gaseous and particulate pollutants into liquid phase by a water/oil column using microbubbles, Chemosphere, Vol. 256, 2020, 126996
- SR EN 1127-1 : 2011 Atmosfere explozive. Prevenirea și protecția la explozii. Partea 1: Concepte fundamentale și metodologie .
- SR EN ISO/IEC 17025:2018, Cerințe generale privind competența laboratoarelor de încercări și etalonări.

- Su, Y.-R., Wu, T.-H., Cheng, I.-C., Synthesis and catalytical properties of hierarchical nanoporous copper from  $\theta$  and  $\eta$  phases in CuAl alloys, *J. Phys. Chem. Solids* 151, 109915 (2021).
- Taguchi, O., Iijima, Y., Hirano, K., Reaction diffusion in the Cu-Ti system, *J. Jpn. Inst. Met.* 54 (1990) 619–627.
- Tanahashi, M., Miura, J., Iwadachi, T., Nojiri, K., T. Fujisawa, and C. Yamauchi, “Oxidation behavior of molten Cu–Be binary and Cu–Be–X (X = Ca or Zr) ternary alloys at 1423 K (1150°C) under controlled oxygen partial pressure,” *Metall. Mater. Trans. B* 48, 554–563 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0849-9>
- Vrsalović, L., Gudić, S., Gracić, D., Smoljko, I., Ivanić, I., Kliškić, M., Oguzie, E.E., Corrosion Protection of Copper in Sodium Chloride Solution using Propolis, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 2102 – 2117, doi: 10.20964/2018.02.71.
- Wei, P., Jie, L., Thermodynamics of Ti in Cu–Ti alloy investigated by the EMF method, *Mater. Sci. Eng. A* 269 (1999) 104–110.
- Yamane, T., Nakajima, S., Araki, H., Minamino, Y., Saji, S., Takahashi, J., Miyamoto, Y., Partial phase diagrams of the titanium-rich region of the Ti–Cu system under high pressure, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 162–164.
- Zaharia, M.G., Stanciu, S., R. Cimpoesu, I. Ionita, N. Cimpoesu, Preliminary results on effect of H<sub>2</sub>S on P265GH commercial material for natural gases and petroleum transportation, *Appl. Surf. Sci.* 438, 20–32 (2018).
- Zeng, C., Zhan, B., Ettefagh, A. H. , Wen, H., H. Yao, W.J. Meng, S. Guo, Mechanical, thermal, and corrosion properties of Cu-10Sn alloy prepared by laser-powder-bed-fusion additive manufacturing, *Additive Manufacturing* 35, 101411(2020).
- Zheng, Y., Zhao, H., Zhu, S., La, P., Zhan, F., Zhu, M., Sheng, J., și Liu, H., “Effect of rolling deformation on microstructure and properties of Cu–Ni–Mo alloy prepared by aluminothermic reaction,” *Mod. Phys. Lett. B* 35, 2150510 (2021). <https://doi.org/10.1142/s0217984921505102>

## LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE

Drd. CHELARIU Romeo -Gabriel

### *I. Lucrări publicate în reviste indexate Web of Science cu factor de impact*

1. **Chelariu, R.G.**, Cimpoesu, R., Jurca, A.M., Popa, C.M., Benchea, M., Badarau, G., Istrate, B., Cazac, A.M., Cimpoesu, N., Pintilie, D.-D., Vasilescu, G.D., Bejinariu, C. *Analysis of Chemical, Microstructural and Mechanical Properties of a CuAlBe Material Regarding Its Role as a Non-Sparking Material*. *Materials (MATERIALS)*, Volume 17. Issue 10. Article Number 2220. DOI: 10.3390/ma17102220. Published 2024-05. Indexed 2024-06-07. Document Type Article. Language English. Accession Number WOS: 001231779300001. PubMed ID 38793287. eISSN 1996-1944. IDS Number SA6N1., IF 2023: 3.1, Q1.
2. **Chelariu, R.G.**, Cimpoesu, N., Paraschiv, P., Prisecariu, B.A., Rusu, I., Știrbu, I., Sandu, G.I., Benchea, M., Bejinariu, C. *Structural and Mechanical Properties of hot rolled CuAlBe non-spark alloy*. (2024) *Archives of Metallurgy and Materials*, 69 (1), pp. 263-

268. DOI: 10.24425/amm.2024.147817. Published 2024. Indexed 2024-05-21. Document Type Article. Language English. AccessionNumber WOS:001220480900009. ISSN 1733-3490. eISSN 2300-1909. IDS Number QJ3Z1. IF 2023: 0.7, Q4.

3. **Chelariu, R.G.**, Cimpoesu, N., Birnoveanu, T.I., Istrate, B., Baci, C., Bejinariu, C. *Obtaining and analysis of a new aluminium bronze material using induction furnace.* (2022) Archives of Metallurgy and Materials, Volume 67. Issue 4. Page 1251-1257. DOI 10.24425/amm.2022.141049. Published 2022. Indexed 2022-12-17. Document Type Article. Language English. Accession Number WOS:000890623500007. ISSN 1733-3490. eISSN 2300-1909. IDS Number 6P0JW. IF 2023: 0.7, Q4.

## II. Lucrări publicate în reviste indexate BDI

### Scopus

4. **Chelariu, R.G.**, Benchea, M., Cimpoeșu, R., Rusu, O., Manole, V., Burduhos-Negris, D.P., Cimpoeșu, N., Bejinariu, C. *Structural and mechanical characterization of as-cast CuAlBe alloy.* (2023) Materials Today: Proceedings, 72, pp. 594-599. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.10.106. Document Type: Article. Publication Stage: Final. Source: Scopus.

### MATEC Web of Conferences

5. **Chelariu, R.G.**, Cimpoeșu, N., Cazac, A.M., Bernevig, M.A., Bejinariu, C. *Optical evaluation of the surfaces of the CuAlBe samples after the test of resistance to harsh wear stresses in an explosive atmosphere.* 11th International Symposium on Occupational Health and Safety (SESAM 2023), Bucuresti, Romania, October 18th 2023. MATEC Web of Conferences, Volume 389, 2024, Article Number 00067 (2024). Published online: 10 January 2024. DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/202438900067>.
6. **Chelariu, R.G.**, Bejinariu, C., Bernevig, M.A., Toma, S.L., Cazac, A.M., Cimpoesu, N. *Analysis of non-sparking metallic materials for potentially explosive atmospheres.* 10th International Conference on Manufacturing Science and Education – MSE 2021, Sibiu, Romania, June 2-4, 2021. MATEC Web of Conferences, Volume 343, Article Number 10014 (2021). Published online: 04 August 2021. DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134310014>.

### Ulrich's Database

7. **Chelariu, R.G.**, Badarau, G., Cimpoesu, N., Bejinariu, C. *A concise analysis of the regulations on the organisation of intervention and rescue activities at industrial establishments with potential danger of toxic, explosive, flammable gas emissions.* Buletinul Institutului Politehnic din Iași publicat de Editura POLITEHNIUM din Iași, Volumul 69 (73), Numărul 1-4, Secția Știința și Ingineria Materialelor, 2023, pp 211-220, ISSN 1453-1690.

### III. Comunicări științifice la conferințe naționale sau internaționale

8. **Chelariu, R.G.**, Cimpoesu, R., Benchea, M., Burduhos Nergis, D.P., Istrate, B., Cazac, A.M., Cimpoesu, N., Badarau, G., Bejinariu, C., Jurca, A.M., Popa, C.M. *Evaluation of new non-sparking material based on CuAlBe*. 13th International Conference on Materials Science and Engineering – BraMat 2024, March 13 - 16, 2024, Brasov, Romania.
9. **Chelariu, R. G.**, Cimpoesu, N., Vizureanu, P., Bejinariu, C. *Hard friction testing of the sparking characteristics of a CuAlBe alloy in an explosive atmosphere*. Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, Romania, Faculty of Materials Science and Engineering, 41 Prof. D. Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania. Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, Romania. 6th International Conference of the Doctoral School. May 17 - 19, 2023, Iași, România.
10. **Chelariu, R.G.**, Cimpoeșu, N., Cazac, A.M., Bernevig, M.A., Bejinariu, C. *Optical evaluation of the surfaces of the CuAlBe samples after the test of resistance to harsh wear stresses in an explosive atmosphere*. 11th International Symposium on Occupational Health and Safety (SESAM 2023), Bucuresti, Romania, October 18th 2023.
11. **Chelariu, R. G.**, Rusu, I., Bejinariu, C. *Non-spark metallic materials for applications in explosive environments*. Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, Romania, Faculty of Materials Science and Engineering, 41 Prof. D. Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania. Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, Romania. 5th International Conference of the Doctoral School. May 18 - 20, 2022, Iași, România.
12. **Chelariu, R.G.**, Cimpoeșu, R., Rusu, O., Manole, V., Burduhos-Negris, D.P., Cimpoeșu, N., Bejinariu, C., Benchea, M. *Structural and mechanical characterization of CuAlBe alloy*. 12th International Conference on Materials Science and Engineering – BraMat 2022.
13. **Chelariu, G. R.**, Istrate, B, Cimpoeșu, N, Paraschiv, P, Prisecariu, B. A., Rusu, O, Bejinariu, C. *Structural and Chemical Modification of Hot Rolled CuAlBe Alloy*. Gheorghe Asachi University of Iasi. EUROINVENT ICIR 2022. International Conference on Innovative Research Iasi, 26th–27th of May 2022.
14. **Chelariu, R.G.**, Bejinariu, C., Bernevig, M.A., Toma, S.L., Cazac, A.M., Cimpoesu, N. *Analysis of non-sparking metallic materials for potentially explosive atmospheres*. 10th International Conference on Manufacturing Science and Education – MSE 2021 Sibiu, Romania, June 2-4, 2021. MATEC Web of Conferences, Volume 343, Article Number 10014 (2021). Published online: 04 August 2021. DOI: <https://doi.org/10.1051/matecconf/202134310014>.
15. **Chelariu, R. G.**, Cimpoeșu, N., Birnoveanu, T. I., Istrate, B., Baci, C., Bejinariu, C. *Obtaining and analysis of a new aluminium bronze material using induction furnace*. International Conference on Innovative Research, Iasi, 20th–21st of May 2021.