

RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI Nr. 2/14.09.2018

Contractul nr.: 35N/2018

Proiectul: PN18240101 - Materiale avansate pentru aplicatii diverse - inginerie electrica, energie, sanatate

Faza: nr. 2 - Realizarea si caracterizarea ME de materiale avansate obtinute in Ob. 1 - Ob. 5

Termen: 14.09.2018

1. Obiectivul proiectului:

Obiectivul principal al proiectului consta in dezvoltarea si investigarea unor materiale avansate pentru aplicatii diverse. In vederea indeplinirii acestuia, **obiectivele generale ale proiectului sunt:**

Obiectiv 1 - Realizarea de noi acoperiri functionale, cu protectie antiuzura pe baza de TiAl/TiAlN depuse pe substrat de otel, Responsabil obiectiv: Dr. Ing. Magdalena Valentina Lungu

Obiectiv 2 - Realizarea unor acoperiri functionale cu proprietati magnetice, rezistive si/sau conductive, Responsabil obiectiv: Dr. Ing. Delia Patroi

Obiectiv 3 - Realizarea unui dispozitiv rezistiv cu efect de auto-reglare termica, pe baza de compozite polimerice conductive, Responsabil obiectiv: Dr. Ing. Alina Caramitu

Obiectiv 4 - Realizarea unor nanopulberi magnetice oxidice utilizate in aplicatii medicale, Responsabil obiectiv: Dr. Ing. Gabriela Georgescu

Obiectiv 5 - Realizarea unor structuri bioceramice cu forme complexe pe baza de fosfați de calciu pentru aplicații medicale in chirurgia osului cranian, Responsabil obiectiv: Dr. Ing. Dorinel Talpeanu

Obiectivele generale ale proiectului au in vedere si:

- Diseminarea pe scara larga a rezultatelor proiectului;
- Cresterea gradului de vizibilitate stiintifica a Institutului si a echipei de lucru;
- Dezvoltarea unei mape de produse marca fabricat in Romania pentru aplicatii imediate pe piata;
- Cresterea numarului de colaborari directe in cadrul proiectelor nationale/internationale;
- Cresterea gradului de expertiza stiintifica a echipei de lucru;
- Protectia cunostintelor industriale prin elaborare de cereri de brevet de inventie nationale;
- Dezvoltarea competitivitatii economiei romanesti prin inovare, in domeniul stiintei si ingineriei materialelor in vederea cresterii calitatii unor produse destinate ingineriei electrice, industriei energetice, si a ingineriei mecanice;
- Cresterea calitatii vietii si a sperantei de viata prin implementarea biomaterialelor cercetate in clinicile medicale de diagnoza imagistica neinvaziva pentru investigarea si diagnosticarea tumorilor maligne si in sectiile de neurologie si chirurgie ale spitalelor din sistemul national sanitar.

2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului proiectului:

- Studii documentare: 5;
- Planuri de experimentare: 5;
- Modele experimentale: minim 5;
- Modele experimentale optimizate: minim 5;
- Modele functionale: minim 1;
- Rapoarte de incercari: minim 8;
- Articole stiintifice transmise spre publicare in reviste indexate ISI/BDI: minim 5;
- Articole stiintifice in curs de publicare/publicate in reviste indexate ISI/BDI: minim 2;
- Participari la manifestari tehnico-stiintifice nationale si internationale din domeniul proiectului: minim 2;
- Lucrari comunicate la manifestari tehnico-stiintifice nationale si internationale din domeniul proiectului: minim 2;
- Documentatie tehnologica (fise tehnice de produs): minim 5;
- Cereri de brevete de inventie nationale inregistrate la OSIM: minim 2.

3. Obiectivul fazei: Realizarea si caracterizarea ME de materiale avansate obtinute in Ob. 1 - Ob. 5:

- Obiectiv 1** - Realizarea si caracterizarea min. 1 ME de pulberi compozite pe baza de Ti-Al cu 25-50 % at. Al, restul % Ti, min. 1 ME de tinta/catod din TiAl cu 25-50 % at. Al, restul % Ti si min. 1 ME de acoperire din TiAl/TiAlN;
- Obiectiv 2** - Realizarea si caracterizarea a min. 2 ME de ținte multielement pe bază de FeNiAlCoCu cu adaosuri de alte elemente (Nb, Si, Ti, B, S etc) si a min. 1 ME de acoperire cu proprietati magnetice;
- Obiectiv 3** - Realizarea si caracterizarea unui dispozitiv rezistiv cu efect de auto-reglare termica, pe baza de compozite polimerice conductive;
- Obiectiv 4** - Realizarea si caracterizarea a min. 1 ME de nanopulberi magnetice oxidice utilizate in aplicatii medicale;
- Obiectiv 5** - Realizarea si caracterizarea a min. 1 ME de precursor ceramic (pulbere ceramică HAp - fază unică hidroxiapatită și grad de cristalinitate ridicat) prin sinteză în fază solidă si structuri bioceramice cu forme complexe pe baza de fosfați de calciu pentru aplicații medicale in chirurgia osului cranian.

4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului Fazei 2/2018:

- Obiectiv 1** - minim 1 ME de pulberi compozite din Ti-Al cu 25-50% at. Al, restul % Ti nedopat sau dopat cu max. 5% Me (Me = Ni, Cr, Si, Nb, Co, Zr, W, Mo, V sau Ta);
- minim 1 ME de tinta/catod din TiAl cu 25-50% at. Al, restul % Ti nedopat sau dopat cu maxim 5 % Me (Me = Ni, Cr, Si, Nb, Co, Zr, W, Mo, V sau Ta);
- minim 1 ME de acoperire din TiAl/TiAlN.
- Obiectiv 2** - minim 2 ME de ținte multielement pe bază de FeNiAlCoCu cu adaosuri de alte elemente (Nb, Si, Ti, B, S etc) ;
- minim 1 ME de acoperire multielement cu proprietăți magnetice;
- participare la o manifestare științifică (minim o lucrare);
- Obiectiv 3** - minim 1 ME dispozitiv rezistiv cu efect de auto-reglare termica, pe baza de compozite polimerice conductive si caracterizarea acestora din punct de vedere structural dielectric si functional;
- Obiectiv 4** - minim 1 ME de nanomaterial oxidic magnetic (γ -Fe₂O₃); caracterizarea ME de nanomaterial oxidic magnetic prin analize FT-IR, XRD (identificare de faze si dimensiune de cristalit), SEM (morfologie si dimensiuni nanoparticule), EDX (determinare compozitie chimica); Caracterizare magnetica a ME de nanomaterial oxidic magnetic prin VSM.
- Obiectiv 5** - minim 1 ME de precursor ceramic (pulbere ceramică HAp - fază unică hidroxiapatită și grad de cristalinitate ridicat) prin sinteză în fază solidă; realizare și caracterizare precursori ceramici HAp cu substituții de ioni de Zn²⁺ de tipul Zn_x-HAp, pentru îmbunătățirea caracteristicilor antimicrobiene; elaborare și caracterizare mase ceramice HAp de turnare-studii de reologie; elaborare și caracterizare ME de implant cranian realizat prin tehnica de turnare la cald sub presiune.

5. Rezumatul fazei:

In Faza 2/14.09.2018 a proiectului PN 18240101/2018 au fost prevazute si efectuate activitati de cercetare industriala care au implicat realizarea si caracterizarea modelelor experimentale (ME) de materiale avansate obtinute in Obiectivele Ob. 1 - Ob. 5. De asemenea au fost realizate activitati de diseminare pe scara larga a rezultatelor proiectului.

Raportul stiintific si tehnic in extenso contine informatii asupra metodelor de realizare si investigare ME/MF de materiale avansate pentru aplicatii diverse - inginerie electrica, energie, inginerie mecanica si sanatare, care au fost definite in cadrul celor 5 obiective Ob. 1 - Ob. 5 care constituie obiectivele de interes ale acestui proiect CDI.

In cadrul **Obiectivului 1** au fost efectuate activitati de cercetare industriala, care au constatat in realizarea si caracterizarea ME de pulberi compozite din Ti-Al, realizarea si caracterizarea ME/MF de tinte de pulverizare din pulberi de Ti, Al si Ti-Al prin tehnici ale metalurgiei pulberilor si experimentari preliminare de realizare acoperiri antiuzura din TiAlN depuse pe substrat de otel.

Au fost realizate 2 ME de amestecuri de pulberi compozite (PC) microcristaline pe baza de TiAl, notate ME1 - PC din pulberi Ti-Al 50-50 % at. si ME2 - PC din pulberi Ti-Al 75-25 % at. Pulberile de Ti, Al si Ti-Al elaborate au fost caracterizate din punct de vedere structural, fizic, chimic si termic.

ME de tinte de pulverizare s-au realizat in vid prin procedeul sinterizarii in plasma cu scanteie (SPS) a unor pulberi comerciale de Ti si Al si de pulberi compozite pe baza de Ti-Al 75-25 % at. elaborate in cadrul proiectului. Cele 3 ME de tinte de pulverizare (TP) realizate prin procedeul SPS din pulbere de Ti (ME1 - TP), pulbere de Al (ME2 - TP) si din pulbere compozita Ti-Al 75-25 % at. (ME3 - TP) au fost caracterizate din punct de vedere structural, fizic, chimic, electric, termic si mecanic. Parametrii de procesare prin SPS a celor 3 ME de tinte din Ti, Al si Ti-Al utilizate ca materiale de depunere a acoperirilor antiuzura au fost stabiliti corespunzator, astfel incat au fost obtinute tinte sinterizate foarte dense si omogene, cu proprietati mecanice imbunatatite. Tinta de pulverizare din pulberi compozite pe baza de Ti-Al 75-25 % at. a fost selectata ca model functional (MF) pentru efectuarea experimentarilor preliminare de realizare straturi subtiri protectoare antiuzura din TiAl/TiAlN prin procedee PVD de tip pulverizare catodica cu magnetron in curent continuu (DC) si in radiofrecventa (RF), utilizand instalatii de vid de depunere straturi subtiri din dotarea INCIE ICPE-CA si din dotarea SC MGM STAR CONSTRUCT SRL, fiind realizate ME de depuneri de TiAlN pe substrat din otel, siliciu si sticla optica Shott prin colaborare cu SC MGM STAR CONSTRUCT SRL, Drd. Fiz. Arcadie Sobetkii, potential beneficiar industrial al rezultatelor proiectului. Au fost realizate 8 ME de acoperiri antiuzura (ME1 - AA...ME8 - AA) pe baza de TiAlN depuse pe substrat de otel de scule marca C120, siliciu si sticla optica Schott prin pulverizare cu magnetron in DC si in RF a unor tinte din Ti-Al 75-25 % at. (elaborata in cadrul proiectului prin procedeul SPS) si o tinta comerciala din Ti-Al 50-50 % grav., fiind astfel demonstrata functionalitatea tinte din Ti-Al 75-25 % at., care devine model functional (MF), deoarece s-a utilizat cu succes in instalatii de depunere in vid in DC si in RF. ME de acoperiri antiuzura pe baza de TiAlN realizate urmeaza sa fie investigate si optimizate in faza urmatoare a proiectului.

Rezultatele obtinute pentru ME de pulberi compozite pe baza de Ti-Al, ME/MF de tinte de pulverizare din Ti, Al si Ti-Al 75-25 % at. si ME de acoperiri antiuzura din TiAlN recomanda utilizarea acestor materiale si depuneri in aplicatii antiuzura, cum ar fi scule de prelucrare si taiere, matrite si dispozitive utilizate in industria metalurgica si mecanica, etc.

Avand in vedere cele de mai sus se constata faptul ca Obiectivul 1 a fost indeplinit si depasit din punct de vedere al ME/MF propuse, fiind obtinute 2 ME de pulberi compozite pe baza de Ti-Al 50-50 % at. si 75-25 % at., 3 ME de tinte pulverizare din Ti, Al si Ti-Al 75-25 % at., 1 MF de tinta de pulverizare din Ti-Al 75-25 % at. si 8 ME de acoperiri pe baza de TiAlN.

In cadrul **Obiectivului 2** au fost efectuate activitati de cercetare industriala, care au constatat in realizarea si caracterizarea ME de tinte de pulverizare din aliaje FeCoNiAlCu si de experimentari preliminare de realizare ME de materiale avansate sub forma acoperiri cu proprietati magnetice.

ME de tinte au fost aliaje din sistemul FeCoNiAlCu cu adaosuri de alte elemente (Si, Ti, S) in patru variante compositionale. ME sub forma de tinte au fost investigate din punct de vedere morfo-structural (microscopie optica, microscopie electronica de baleiaj, SEM, difractometrie de raze X, XRD) si chimic (compozitia chimica prin XRF), fizic (densitate hidrostatica), mecanic (duritate Vickers), termic (dilatometrie) si magnetic. Pentru ME de aliaje pe baza de *FeCoNiAlCu*, respectiv pentru ME de tinte, obtinute prin debitare si rectificare, au fost vizate urmatoarele caracteristici importante pentru utilizarea lor ca MF in sisteme de depunere fizica din faza de vapori (PVD):

- omogenitatea compositionala chimica;
- omogenitatea microstructurala;
- duritate apropiata aliajelor turnate de tip Alnico (520-700 HV);
- densitate apropiata aliajelor turnate de tip Alnico ($6.9-7.3 \text{ g/cm}^3$);
- coeficient de dilatare apropiat aliajelor turnate de tip Alnico ($(11.5-13) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)
- proprietati magnetice inferioare magnetilor permanenti Alnico (caracteristici magnetic moi).

Au fost realizate experimentari preliminare de obtinere de acoperiri pe baza de FeCoNiAlCu pe un sistem RF sputtering, in colaborare cu SC MGM STAR CONSTRUCT SRL, potential beneficiar al cercetarilor in cadrul proiectului. De asemenea, au fost realizate experimentari preliminare de obtinere de acoperiri pe baza de FeCoNiAlCu pe substraturi de MgO (110), prin utilizarea unui sistem PLD, in colaborare cu IRCER/UMR CNRS 7315 - Institut de Recherche sur les Céramiques, Limoges, Franta in cadrul facilitatii CARMALIM. Pentru evaluarea acoperirilor realizate s-a tinut cont de evaluarea urmatoarelor proprietati care influenteaza comportamentul magnetic si structural al acestora: aderența la substrat, porozitatea si transferul stoichiometric raportat la compozitia tinte.

Avand in vedere cele de mai sus se constata faptul ca Obiectivul 2 a fost indeplinit si depasit din punct de vedere al ME/MF propuse, fiind obtinute 4 ME de tinte de pulverizare din aliaje FeCoNiAlCu, 2 ME de acoperire cu proprietati magnetice si 1 MF de tinta. Pentru determinarile coeficientului de dilatare termica a fost emis un raport de incercari, RI 3/5.09.2018.

In cadrul **Obiectivului 3 "Dispozitiv rezistiv cu efect de auto-reglare termică, pe bază de compozite polimerice conductive, obținut prin procesare cu radiații ionizante"** au fost realizate activitati de obtinere ME de dispozitiv rezistiv cu efect de auto-reglare termică, pe bază de compozite polimerice conductive prin extrudare si injectie si apoi tratate cu radiatii ionizante si caracterizarea acestora din punct de vedere structural, dielectric si prin teste functionale.

Rezultatele obținute în cadrul acestei faze la Obiectivul nr 3 au constatat în obținerea a 13 ME prin injectie, extrudare si operatiile combinate - injectie, extrudare si presare. Aceste ME au fost materiale compozite polimerice cu matricea de HDPE (pudră și granula) și diferite materiale de ranforsare, cum ar fi negrul de fum și grafitul în scopul obținerii un material compozit polimeric conductiv din care să se poată realiza dispozitivul care face obiectul prezentului obiectiv. Din punct de vedere electric si termoelectric cele mai bune proprietăți s-au obținut la receptura R2, care a fost aleasa ca varianta optima raportat la domeniul de utilizare urmarit. La aceasta receptura au fost realizate teste funcționale. Au fost întocmite 4 rapoarte de încercari ME: RI 18/30.08.2018 (masuratori dielectrice), RI 19/03.09.2018 (teste functionale), RI 20/04.09.2018 (iradiere cu radiatii gama) si RI 21/04.09.2018 (analiza SEM).

Avand in vedere cele de mai sus se constata faptul ca Obiectivul 3 a fost indeplinit si depasit din punct de vedere al ME/MF propuse, fiind obtinute 13 ME si 1 MF de dispozitiv rezistiv cu efect de auto-reglare termică, pe bază de compozite polimerice conductive. În următoarea etapă ne-am propus realizarea unui model optimizat de dispozitiv rezistiv cu efect de auto-reglare termică, pe bază variantei optime aleasa de material compozit polimeric conductiv, prin procesare cu radiații ionizante.

In cadrul **Obiectivului 4** au fost efectuate activitati de cercetare industriala, care au constatat in realizarea si caracterizarea ME de nanoparticulele de oxid de fier de tipul maghemită.

Metodele de preparare ale nanoparticulelor reprezintă una din cele mai importante provocări privind mărimea și forma particulelor, intervalul de distribuție a mărimii, chimia suprafeței particulelor și ca o consecință, proprietățile lor magnetice. Pentru aplicatiile medicale interesează în mod deosebit metodele capabile să conducă la producerea de nanoparticule magnetice de maghemită $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu un spectru limitat al mărimii particulelor. Acestea pot avea formă sferică atunci când se prepară prin chimia umedă. Nanoparticulele de oxid de fier de tipul maghemită sunt cel mai des utilizate în domeniul biologic, acestea putând prezenta biocompatibilitate și toxicitate redusă.

Scopul Obiectivului 4 al prezentei etape de cercetare a constatat în realizarea modelului experimental de nanomaterial oxidic magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), în acest sens fiind preparate nanopulberi magnetice de oxid de fier in cinci sisteme diferite de sinteză si caracterizate fizico-chimic:

- sistemul I de sinteza $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - NH_4OH - H_2O , în care particula magnetică se formează prin coprecipitare chimică modificata;
- sistemul II de sinteza $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - HCl - NH_4OH - H_2O (metoda coprecipitarii);
- sistemul III de sinteza $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - EG - PVP - CH_3COONa (metoda poliol);
- sistemul IV de sinteza $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - CON_2H_4 - EtOH (metoda descompunerii termice);
- sistemul V de sinteza $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - PVP - H_2O (metoda sol-gel);

Aceste sinteze au fost realizate cu scopul obtinerii unei metode simple si eficiente de preparare a unei nanopulberi pure de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. In sinteze s-au variat următorii parametri de sinteză: natura sarii de Fe (cloruri, azotat), natura agentului de precipitare/complexare (amoniac, uree), raportul molar sare de Fe(II) - Fe(III) - reactiv de precipitare/complexare, conditii de uscare, de spalare, temperaturi de calcinare. Toate variantele de nanopulberi magnetice de oxid de fier obtinute au fost caracterizate preliminar prin difracție cu raze X (XRD), microscopie de baleiaj (SEM) si magnetometrie cu proba vibranta (VSM).

Rezultatele preliminare au aratat ca metoda de sinteza poliol, realizata in sistemul (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - EG - PVP - CH_3COONa , poate conduce la obtinerea unor nanoparticule de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de forma sferica si dimensiuni necesare pentru aplicatii medicale si in consecinta acest nanomaterial oxidic magnetic a fost ales ca model experimental. ME a fost caracterizat: spectral (Raman, FTIR), termogravimetric (TG-DTA), difractometric (XRD), morfologic (SEM), compozitional (EDX), dimensional (DLS) si din punct de vedere al proprietatilor magnetice (VSM).

Avand in vedere cele de mai sus se constata faptul ca Obiectivul 4 a fost indeplinit din punct de vedere al ME propuse, fiind obtinut 1 ME de nanopulbere de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de forma sferica, cu dimensiunea nanoparticulelor sub 15 nm.

Principalele obiective indeplinite in cadrul **Obiectivului 5** au constat în realizarea a 5 ME de pulberi ceramice, precursor hidroxiapatită (HAp) cu substituții de ioni de Zn^{2+} de tipul Zn_x -HAp cu $x = 0.1, 0.25, 0.3, 0.5$ și 1.5 , pentru îmbunătățirea caracteristicilor antimicrobiene, prin sinteză în fază solidă și caracterizarea acestora, elaborarea și caracterizarea ME de mase ceramice HAp de turnare, realizare studii de reologie, precum și elaborarea ME de implant cranian prin tehnica de turnare la cald sub presiune și caracterizarea acestuia.

Au fost realizate 5 ME de pulberi ceramice, precursor HAp ($HAp, Zn_x HAp$) prin sinteză în fază solidă codificate $0.1Zn-HAp, 0.25Zn-HAp, 0.3Zn-HAp, 0.5Zn-HAp$ și $1.5Zn-HAp$. ME de pulberi ceramice elaborate au fost caracterizate din punct de vedere structural, fizic și chimic (identificare de faze și dimensiune de cristalit prin analize XRD, determinare densitate liber varsată, morfologie, dimensiuni particule și compoziție chimică prin analize SEM/EDS). În vederea realizării ME de masă de turnare a fost proiectată compoziția și proprietățile barbotinelor ceramice pentru turnarea la cald sub presiune. Cercetările au vizat studiul influenței precursorului ceramic HAp/ $Zn_x HAp$ în realizarea de mase ceramice HAp de turnare la cald sub presiune, stabilirea raportului optim HAp-liant și influența adaosurilor (plastifiant, dispersant, agent porogen) asupra reologiei maselor de turnare. De asemenea, au fost efectuate experimentări preliminare de realizare ME de structuri ceramice complexe prin tehnica de turnare sub presiune la cald, fiind demonstrat caracterul pseudoplastic al maselor ceramice HAp elaborate, specific unei barbotine de turnare la cald sub presiune. Pe baza parametrilor tehnologici proiectați au fost realizate experimentări de elaborare a 8 ME de implant cranian prin tehnica de turnare la cald sub presiune. ME elaborate au fost caracterizate compozițional și microstructural, rezultatele măsurătorilor validând tehnologia de elaborare (turnare la cald sub presiune).

Având în vedere cele de mai sus se constată faptul că Obiectivul 5 a fost îndeplinit și depășit din punct de vedere al ME propuse, fiind obținute 13 ME de pulberi ceramice și de structuri ceramice complexe pe bază de fosfați de calciu.

Diseminarea rezultatelor proiectului pe scară largă s-a realizat prin transmiterea unui abstract la o manifestare internațională (1st International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT and 4th International Workshop on Materials under Extreme Conditions SUPERMAT, 14-16 November 2018, Bucharest, Romania), publicarea a 2 abstracte, participarea și comunicarea a 2 postere la o conferință internațională (18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 10-13 July 2018, Constanta, Romania) și actualizarea paginii web a proiectului.

În urma îndeplinirii obiectivelor Ob. 1 - Ob. 5 și activităților prevăzute în Faza 2/14.09.2018 a proiectului CDI NUCLEU PN 18240101/2018 s-au obținut următoarele **rezultate**: 46 modele experimentale (13 ME/Ob. 1, 6 ME/Ob. 2, 13 ME/Ob. 3, 1 ME/Ob. 4, 13 ME/Ob. 5), 3 modele funcționale (1 MF/Ob. 1, 1 MF/Ob. 2, 1 MF/Ob. 3), 4 rapoarte de încercări, o participare la manifestări tehnico-stiințifice naționale și internaționale din domeniul proiectului, 2 lucrări comunicate la manifestări tehnico-stiințifice naționale și internaționale din domeniul proiectului, 3 abstracte transmise spre publicare în Book of Abstracts a 2 conferințe internaționale, din care 2 abstracte publicate, pagina web a proiectului actualizată și raportul de fază.

6. Rezultate, stadiul realizării obiectivului fazei și concluzii

6.1. Rezultate obținute:

6.1.1. Rezultate obținute/Obiectiv 1:

În cadrul Obiectivului 1 al Fazei 2/14.09.2018 la PN 18240101/2018 au fost realizate următoarele modele experimentale (ME):

- 2 ME de amestecuri de pulberi compozite (PC) microcristaline pe baza de TiAl obținute prin macinare mecanică, notate ME1 - PC din pulberi Ti-Al 50-50 % at. și ME2 - PC din pulberi Ti-Al 75-25 % at.;
- 3 ME de tinte de pulverizare (TP) realizate prin procedeul SPS din pulbere de Ti (ME1 - TP), pulbere de Al (ME2 - TP) și din pulbere compozită Ti-Al 75-25 % at. (ME3 - TP);
- 8 ME de acoperiri antiuzură (ME1 - AA...ME8 - AA) pe baza de TiAlN depuse pe substrat de oțel de scule marca C120, siliciu și sticle optice Schott prin pulverizare cu magnetron în DC și în RF a unor tinte din Ti-Al 75-25 % at. și Ti-Al 50-50 % grav., fiind astfel demonstrată funcționalitatea tinte din Ti-Al 75-25 % at. realizată prin procedeul SPS, care devine model funcțional (MF), deoarece s-a utilizat cu succes în instalații de depunere în vid în DC și în RF.

Pulberile initiale de Ti si Al si ME de pulberi compozite de Ti-Al elaborate au fost investigate din punct de vedere structural, fizic, chimic si termic. Dimensiunea de cristalit medie a pulberilor de Ti si Al si a pulberilor compozite de Ti-Al a fost inclusa in intervalul 36 - 43 nm. Densitatea liber varsata a pulberilor compozite pe baza de Ti-Al a variat intr-un interval strans ($1,29 - 1,36 \text{ g/cm}^3$), crescand cu cresterea continutului de Ti. Rezultatele obtinute prin spectrometrie XRF pentru compozitia chimica a pulberilor de Ti si Al si a pulberilor compozite pe baza de Ti-Al au confirmat prezenta si puritatea elementelor initiale (99,91 % pentru Ti, 99,55% pentru Al). Prin analiza SEM s-a remarcat o structura omogena a pulberilor initiale de Ti, Al si Ti-Al, formata din particule cu structura alungita si suprafata neregulata.

ME de tinte de pulverizare din Ti, Al si Ti-Al elaborate prin procedeul SPS cu d x h de 50,8 mm x 2,2 - 3 mm (Fig. 1.1) au fost investigate din punct de vedere structural, fizic, chimic, termic, mecanic si functional. In urma caracterizarilor ME de tinte elaborate s-a constatat ca tintele din Ti, Al si Ti-Al sinterizate prin SPS sunt foarte dense si omogene, cu proprietati mecanice imbunatatite.



Fig. 1.1. ME de tinte de pulverizare realizate prin SPS din pulberi de: (a) Ti, (b) Al, (c)Ti-Al 75-25 % at.

ME de tinte de pulverizare realizate prin procedeul SPS din pulberi de Ti, Al si Ti-Al 75-25 % at. si slefuite mecanic au un aspect metalic, uniform si omogen, fara defecte (fisuri, crapaturi). In ME de tinta realizata prin SPS din pulbere compozita de Ti-Al 75-25 % at. s-a identificat prin analiza XRD faza AlTi_3 cu structura cristalina hexagonala si faza TiAl cu structura cristalina tetragonala, cu dimensiunea de cristalit medie de 20,6 nm. Prin analiza SEM s-a remarcat o structura omogena a tintelor de Ti, Al si Ti-Al, fara porozitate vizibila la nivelul de marire prezentat.

ME de acoperiri antiuzura pe baza de TiAlN (Fig. 1.2) au fost realizate din MF de tinte de pulverizare din Ti-Al 75-25 % at. si dintr-o tinta comerciala din Ti-Al 50-50 % grav. si urmeaza sa fie investigate si optimizate in faza urmatoare a proiectului.

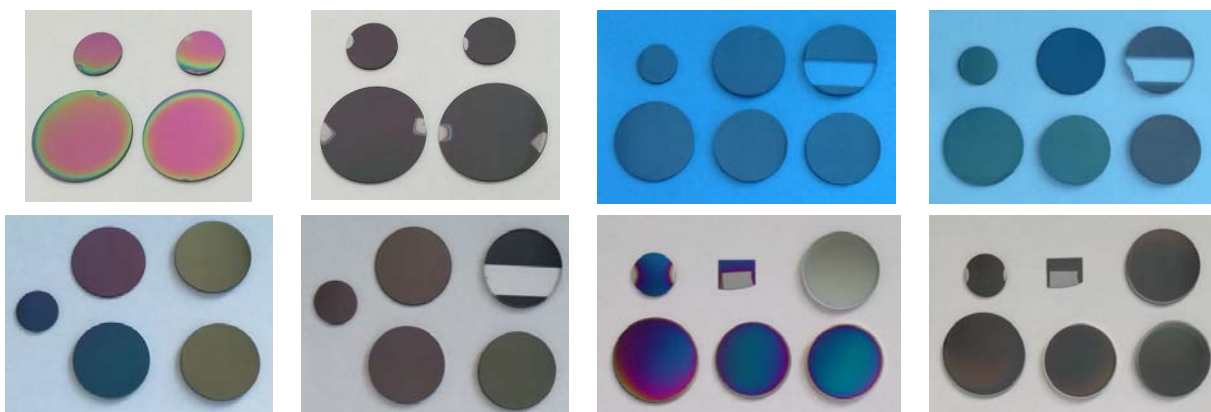


Fig. 1.2. Aspectul ME1 - AA...ME8 - AA de acoperiri pe baza de TiAlN.

Rezultatele obtinute pentru ME de pulberi compozite pe baza de Ti-Al, ME/MF de tinte de pulverizare din Ti, Al si Ti-Al 75-25 % at. si ME de acoperiri antiuzura din TiAl/TiAlN sunt incurajatoare pentru folosirea acestor materiale si depuneri in aplicatii antiuzura, cum ar fi scule de prelucrare si taiere, matrite si dispozitive utilizate in industria metalurgica si mecanica, etc.

6.1.2. Rezultate obtinute/Obiectiv 2:

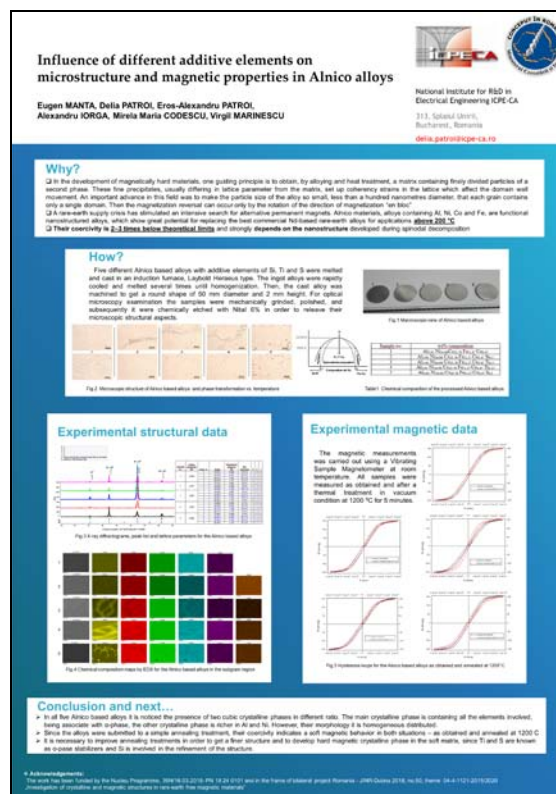
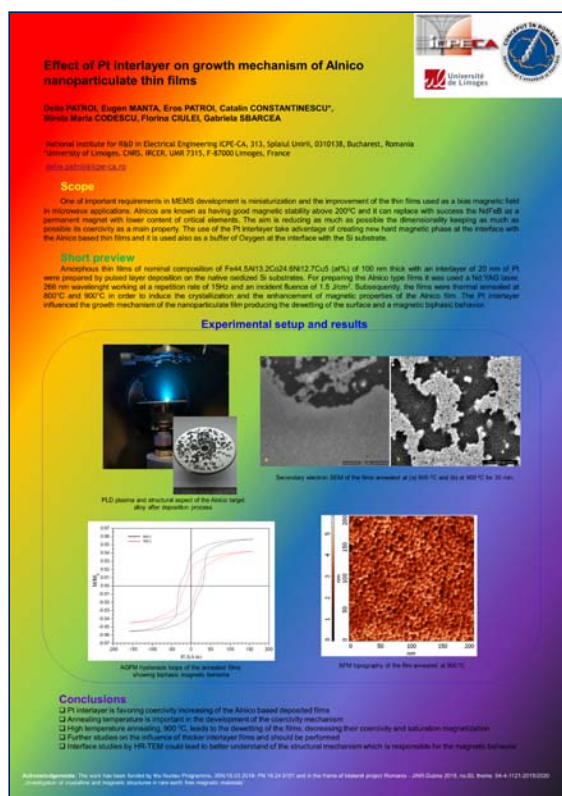
Pentru Ob.2 au fost obtinute 4 ME de tinta multielement din sistemul FeCoNiAlCu (Fig. 2.1) si 2 ME de acoperire cu proprietati magnetice. Pentru determinarile coeficientului de dilatare termica a fost emis un raport de incercari, RI 3/5.09.2018.



Fig. 2.1. ME sub forma de tinte pe baza de FeCoNiAlCu.

Rezultatele proiectului au fost diseminate pe scara larga prin participarea la 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, prin doua prezentari poster:

- (1) Delia Patroi, Eugen Manta, Eros Patroi, Catalin Constantinescu, Mirela Maria Codescu, Florina Ciulei, Gabriela Sbarcea „Effect of Pt interlayer on growth mechanism of Alnico nanoparticulate thin films”, 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 10-13 July 2018, Constanta, Romania, prezentare poster
- (2) Eugen Manta, Delia Patroi, Eros-Alexandru Patroi, Alexandru Iorga, Mirela Maria Codescu, Virgil Marinescu, „Influence of different additive elements on microstructure and magnetic properties in Alnico alloys”, 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 10-13 July 2018, Constanta, Romania, prezentare poster



6.1.3. Rezultate obtinute/Obiectiv 3:

In cadrul Obiectivului 3 al Fazei 2/2018 au fost obtinute 13 ME de dispozitive rezistive cu efect de auto-reglare termică, pe bază de compozite polimerice conductive, cu urmatoarele metode de obtinere:

- 3 ME obtinute prin injectie din topitura (A0, A1 si A2);
- 5 ME obtinute prin presare (P11, P12, P13, P14, P15);
- 5 ME obtinute prin extrudare si injectie (R0, R1, R2, R3 si R4).

Materiile prime utilizate pentru obținerea acestor ME au fost: polimerii utilizați ca matrice de bază (granule de HDPE Tipelin 1100J si pulbere HDPE de tip ELTEX A3180PN1852 si ranforsantul constituit din grafit (pulbere) de tip CR 10 cu granulatia intre 10 si 30 μm , negru de fum (pulbere) tip FEF (Fast Extruding Furnace) si negru de fum conductor de tip Ketjen Black EC 300J pentru supracapacitori, iar agentii de compatibilizare utilizati au fost: etilenvinilacetat (EVA), stabilizatori fenolici si ulei hidraulic. La receptura Ex-04-T2 (R4) s-au realizat 2 tipuri de ME pentru 2 si 3 treceri prin extruder –pentru a urmări omogenizarea.

Caracterizarea structurala a fost realizata cu ajutorul microscopului de baleiaj SEM in conformitate cu PI-16/2015, elaborata de INCIE ICPE-CA. S-au realizat analize structurale cu diferite magnificatii (1000x, 5000x si 20.000x) pentru materialele R1, R2, R3 si R4, precum si la pulberile conductive (negru de fum NDF conductor de tip Ketjen Black EC 300J, grafit CR 10, FEF). In Fig. 3.1 au fost prezentate spre exemplificare micrografiile pentru R2. In urma acestor analize a fost observata structura aciculara a grafitului CR10 si sfericitatea particulelor de negru de fum fata de cele de grafit.

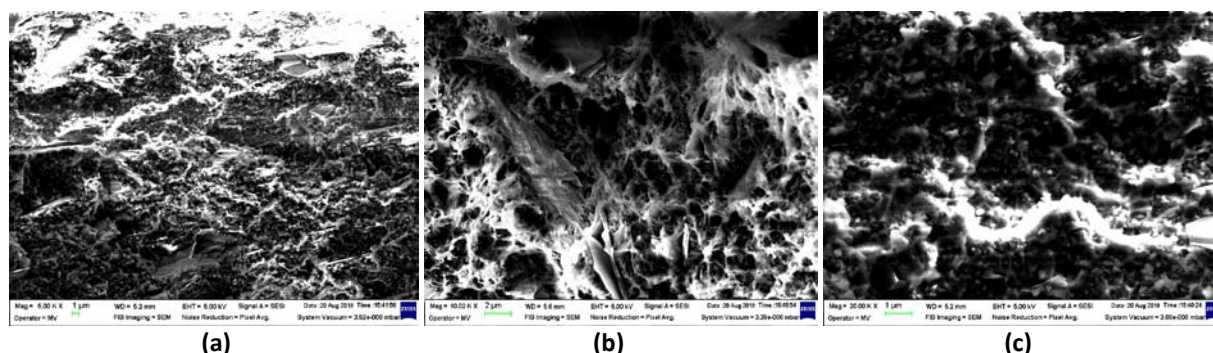


Fig. 3.1. Micrografii SEM pentru Ex2 (R2) (a) 5000x, (b) 10.000 x si (c) 20.000x

Din micrografiile realizate se observa distributia particulelor de ranforsant conductive in interiorul matricei polimerice. Se constata ca in cazul materialul R2 structura are un aspect omogen. Particulele de ranforsant conductive sunt preluate in totalitate in masa polimerului.

Caracterizarea dielectrica s-a realizat cu analizorul de impedanță SOLARTRON la frecvente mici (1-100 Hz). S-a constatat că se poate face o clasificare din punct de vedere al conductivității electrice astfel: $\sigma_{R0} < \sigma_{P11} < \sigma_{P12} < \sigma_{A0} < \sigma_{P13} < \sigma_{P14} < \sigma_{P15} < \sigma_{A1} < \sigma_{R4-2\text{ treceri}} < \sigma_{A2} < \sigma_{R1} < \sigma_{R4-3\text{ treceri}} < \sigma_{R3} < \sigma_{R2}$ (Fig. 3.2). Din datele experimentale obtinute se observa ca cea mai mare conductivitate electrica o prezinta R2. In Tabelul 3.1 a fost prezentat intervalul in care se incadreaza conductivitatea electrica la frecvente mici a recepturilor R1 - R4, care au prezentat rezultate promitatoare. In Tabelul 3.2. a fost prezentat intervalul conductivitatilor electrice la frecvente mari, pentru recepturile R1 - R3. S-a constatat ca cea mai mare conductivitate o prezinta R2 atat in cazul frecventelor mici, cat si in cazul frecventelor mari.

Tabelul 3.1. Intervalul de conductivitate electrica la frecvente mici.

Receptura	R1	R2	R3	R4
Intervalul conductivitatii electrice (S/m)	3,18E-11	3,94E-11	3,83E-11	2,03E-11
	5,30E-10	1,43E-09	9,38E-10	4,08E-10

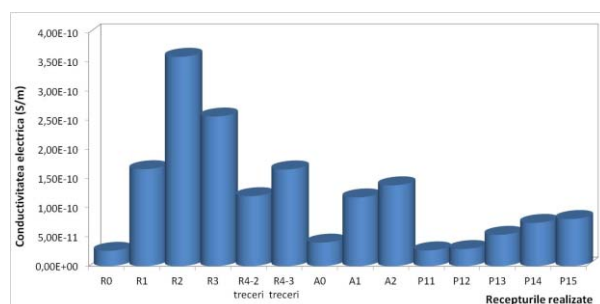


Fig. 3.2. Variatia conductivitatii electrice pentru recepturile studiate.

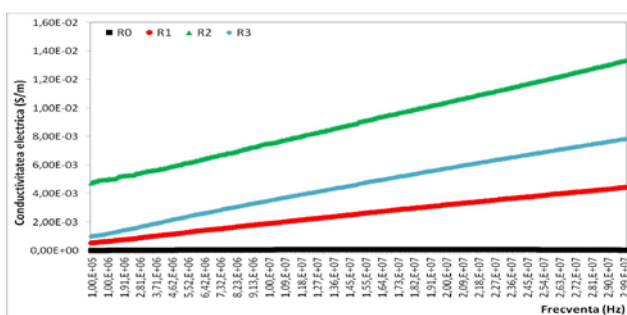


Fig. 3.3. Variatia conductivitatii electrice la frecvente mari pentru recepturile R1, R2 si R3.

Tabelul 3.2. Intervalul de conductivitate electrica la frecvente mari.

Receptura	R1	R2	R3
Intervalul conductivitatii electrice (S/m)	5,40E-04	4,82E-03	1,02E-03
	4,42E-03	1,33E-02	7,81E-03

În urma caracterizării dielectrice s-a ales varianta R2 pentru testarea funcționalității materialului ca rezistență cu efect de auto-reglare termică care prezintă conductivitatea electrică cea mai mare. Proba de material compozit a fost expusă unei tensiuni electrice U , cu o valoare definită, între doi electrozi aflați în contact cu proba. Tensiunea este furnizată de un auto-transformator cuplat la rețea. Temperatura probei a fost măsurată cu un termometru de contact. După determinarea valorii inițiale $T(0\text{ V})$ s-a reglat tensiunea aplicată pe electrozii probei la una dintre valorile fixate pentru experimentare, anume 25 V, 50 V, 75 V și 100 V. Toate măsurătorile s-au efectuat începând cu tensiunea cea mai mică (25 V), celelalte măsurători fiind efectuate după revenirea sistemului la temperatura de echilibru în absența tensiunii. În Fig. 3.4. a fost prezentată variația parametrului $\Delta T(U)$ la tensiunea aplicată, în Fig. 3.5 a fost prezentată variația parametrului $\Delta T(U)$ cu variația tensiunii la electrozi pentru materialul Ex-02-T2R (R2 iradiat) și în Fig. 3.6 a fost prezentată variația parametrului $\Delta T(U)$ la tensiunea aplicată la electrozi pentru Ex-02-T2 (R2) (neiradiat și iradiat).

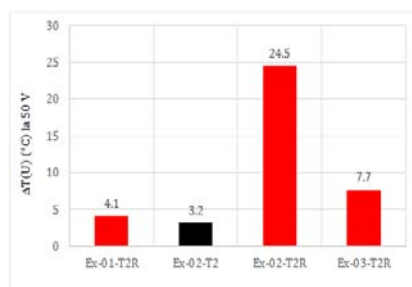


Fig. 3.4. Variația parametrului $\Delta T(U)$ la tensiunea aplicată

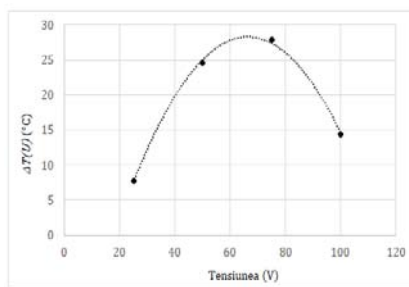


Fig. 3.5. Variația parametrului $\Delta T(U)$ cu variația tensiunii la electrozi pentru materialul Ex-02-T2R

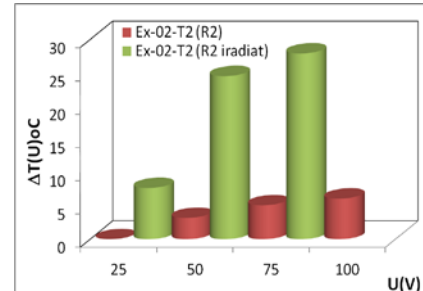


Fig. 3.6 Variația parametrului $\Delta T(U)$ la tensiunea aplicată la electrozi pentru Ex-02-T2 (R2) (neiradiat și iradiat)

6.1.4. Rezultate obținute/Obiectiv 4:

În cadrul Fazei a 2-a a proiectului/Obiectiv 4 s-a realizat și caracterizat un model experimental de nanomaterial oxidic magnetic de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) cu utilizare în aplicații medicale.

- ✓ În acest scop s-au preparat nanopulberi magnetice de oxid de fier în cinci sisteme diferite de sinteză:
 - sistemul I de sinteză $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, în care particula magnetică se formează prin coprecipitare chimică modificată;
 - sistemul II de sinteză $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (metoda coprecipitarii);
 - sistemul III de sinteză $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{EG} - \text{PVP} - \text{CH}_3\text{COONa}$ (metoda poliol);
 - sistemul IV de sinteză $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{CON}_2\text{H}_4 - \text{EtOH}$ (metoda descompunerii termice);
 - sistemul V de sinteză $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - \text{PVP} - \text{H}_2\text{O}$ (metoda sol-gel);
- ✓ S-au variat următorii parametri de sinteză:
 - natura sării de Fe (cloruri, azotat);
 - natura agentului de precipitare/complexare (amoniac, uree);
 - raportul molar sare de Fe(II) - Fe(III) - reactiv de precipitare/complexare;
 - condițiile de uscare, de spălare;
 - temperaturile de calcinare.
- ✓ Nanopulberile magnetice de oxid de fier obținute în cele cinci sisteme au fost caracterizate din punct de vedere structural (XRD), morfologic (SEM) și magnetic (VSM); Rezultatele preliminare au arătat că metoda de sinteză poliol, realizată în sistemul (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{EG} - \text{PVP} - \text{CH}_3\text{COONa}$, poate conduce la obținerea unor nanoparticule de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de formă sferică și dimensiuni necesare pentru aplicații medicale și în consecință acest nanomaterial oxidic magnetic a fost ales ca model experimental.
- ✓ Modelul experimental a fost caracterizat spectral (Raman, FTIR), termogravimetric (TG-DTG), difractometric (XRD), morfologic (SEM), compozițional (EDX), dimensional (DLS) și din punct de vedere al proprietăților magnetice (VSM);
- ✓ Difractograma de raze X a modelului experimental a indicat prezența unor interferențe caracteristice maghemitei $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d = 2.5192 \text{ \AA}$). S-a obținut maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu structura cristalină cubică, cu parametrul de celulă $a = b = c = 8,3552$, valoare în acord cu valoarea teoretică de $8,3457 \text{ \AA}$. Dimensiunea medie a cristalitelor calculată cu formula Debye Scherrer a fost de 10 nm ;

- ✓ Dovezi în plus ale formării maghemitei au fost date de spectrele Raman și FTIR;
- ✓ Din analiza spectrului Raman s-a putut observa prezența a două picuri caracteristice maghemitei $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: la 689 cm^{-1} și respectiv 1371 cm^{-1} , ceea ce este în concordanță cu datele de literatură;
- ✓ Spectrul FTIR a pus în evidență existența în regiunea $490\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ a unei benzi largi, cu structură multiplică, cu maxime la cca. $672, 639, 576$ și 546 cm^{-1} . Aceste picuri pot fi atribuite vibrației Fe-O din $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
- ✓ Analiza SEM a evidențiat formarea unor nanoparticule de maghemita de formă sferică și cu dimensiuni cuprinse în intervalul $9,89 - 15\text{ nm}$;
- ✓ Din analiza elementală (EDX) reiese prezența doar a elementelor Fe, O din $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și respectiv a elementului C datorat urmelor de compus organic (PVP) utilizat în sinteză;
- ✓ Modelul experimental a prezentat o comportare feromagnetică la temperatura camerei $M_s = 51.59\text{ emu/g}$, $M_r = 14.96\text{ emu/g}$, $H_c = 251\text{ Oe}$;
- ✓ Analizând distribuția prin măsuratori de împrăștiere dinamică a luminii (DLS) s-a constatat că maximum de nanoparticule de maghemita se situează în jurul dimensiunii de $28,40\text{ nm}$.

6.1.5. Rezultate obținute/Obiectiv 5:

Elaborarea și caracterizare ME a presupus parcurgerea următoarelor etape:

- elaborare precursor ceramic HAp cu/fără substituții de ioni Zn^{2+} ;
- elaborare mase ceramice de turnare la cald sub presiune pe bază de HAp;
- caracterizări probe ceramice (precursori) și barbotine ceramice HAp;
- elaborare ME de implant cranian (turnare la cald sub presiune) și caracterizarea acestuia.

Prin metoda co-precipitării pentru sinteza HAp modificată cu ioni antimicrobieni de Zn^{2+} au fost elaborate 5 ME de compuși de substituție de tipul $\text{Zn}_x\text{-HAp}$, cu valori ale fracției de substituție $x = 0.1, 0.25, 0.30, 0.5$ și 1.5 , notate 0.1Zn-HAp , 0.25Zn-HAp , 0.3Zn-HAp , 0.5Zn-HAp și 1.5Zn-HAp . Metoda de sinteză permite elaborarea cu randamente mari a compusului HAp, cu bună stoechiometrie (fără prezența fazei secundare $\beta\text{-TCP}$) și un grad ridicat de cristalinitate. Pulberile ceramice elaborate au fost caracterizate din punct de vedere morfo-structural și compositional prin analize SEM/EDS, DRX, FT-IR și al proprietățile fizice (densitate, porozitate, contractie, vascozitate). ME au fost evaluate (rezultate preliminare) din punct de vedere compositional și al caracteristicilor fizice (contractie, densitate pe crud și pe produs sinterizat) și teste specifice de biocompatibilitate și rezistență la infecții.

În Fig. 5.1 sunt prezentate difractogramele compuşilor ceramici elaborați, remarcându-se puritatea compuşilor, singurul compus detectat fiind HAp, fără alți compuși secundari (impurități).

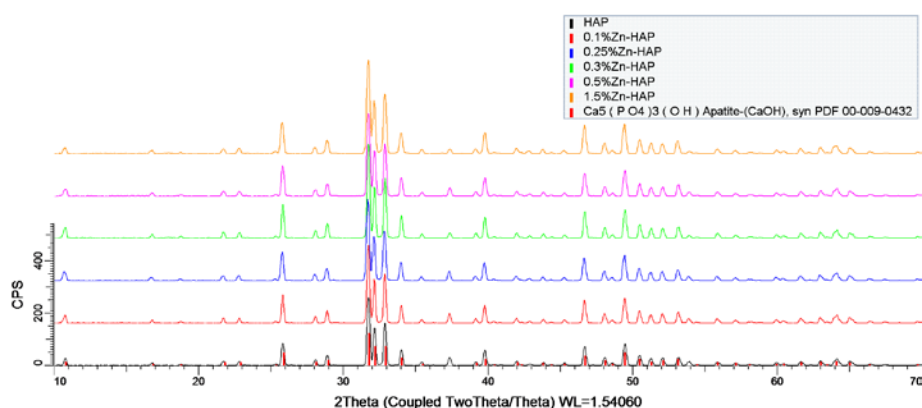


Fig. 5.1. Difractogramele compuşilor de substituție $\text{Zn}_x\text{-HAp}$.

Măsurătorile microstructurale (SEM) au permis evaluarea dimensională a precursorilor ceramici HAp/ $\text{Zn}_x\text{-HAp}$, a morfologiei, cât și a nivelului de micro/macroporozitate și a gradului de interconectare. Analiza EDS a pus în evidență atât prezența ionului de Zn^{2+} , cât și cantitatea dozată (de substituție).

În cadrul cercetărilor asupra ME de implant cranian elaborat prin tehnica de turnare sub presiune la cald cu 5 %, respectiv 10 % adaos de agent porogen și sinterizat la diferite temperaturi s-a urmărit influența adaosului de material porogen asupra gradului de porozitate, o condiție esențială pentru aplicațiile biomedicale. ME de produse ceramice HAp sinterizate în domeniul de temperatură $1250 - 1300^\circ\text{C}$ timp de 2 - 4 h din amestecuri de turnare cu 5% și respectiv 10% adaos de porogen (fracție granulometrică $200 - 400\text{ }\mu\text{m}$) au avut valori medii ale densității aparente, ρ_a de $1,70 - 1,91\text{ g/cm}^3$, respectiv $1,64 - 1,79\text{ g/cm}^3$ și ale porozității aparente, P_a de $38,10 - 43,12\text{ }\%$, respectiv $37,22 - 43,84\text{ }\%$.

Adaosul de porogen a avut ca efect o diminuare a valorilor densitatii și ale rezistenței mecanice, comparativ cu produsele fără porogen. Creșterea temperaturii de sinterizare a dus la creșterea densității atât a probelor cu un conținut de 5% material porogen cât și a celor cu 10% material porogen.

Analizele SEM ale probelor de ME de produse ceramice pe baza de HAp sinterizate au relevat o structură omogenă, cu microporozitate uniform distribuită în toată masa cu micropori interconectați între ei.

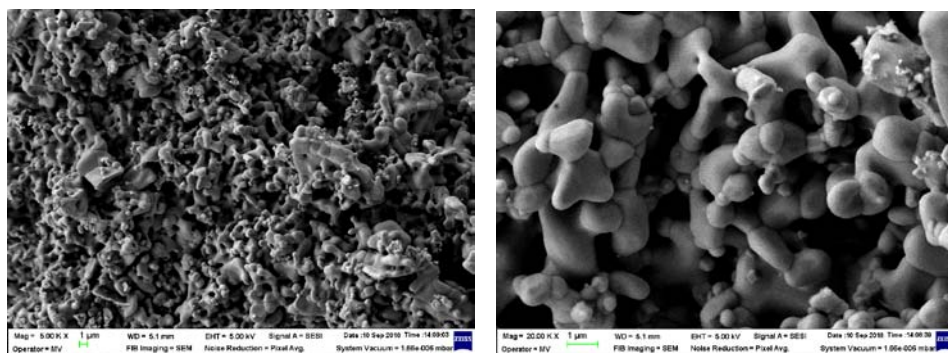


Fig. 5.2. Imagini SEM ale unui ME de produs ceramic sinterizat pe baza de HAp, cu 5% adaos de agent porogen.

Compușii pe bază de Zn-HAp au prezentat o activitate antimicrobiană similară în ceea ce privește compoziția. Dacă pentru tulpina *Staphylococcus aureus* valoarea concentrației minime inhibitorii (CMI) este de 2,5 mg/mL, pentru tulpinile *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli* și *Pseudomonas aeruginosa*, CMI este 1,25 mg/mL, cu excepția compusului 0,5% Zn-HAp care este activ la concentrația $\geq 2,5$ mg/mL. S-a demonstrat că o concentrație de 0,625 mg/mL are activitate antifungică asupra *Candida albicans* și *Candida parapsilosis*. Concentrațiile necesare pentru eradicarea biofilmului sunt egale sau mai mari decât CMI.

6.2. Stadiul realizării obiectivului fazei

6.2.1. Stadiul realizării obiectivului fazei/Obiectiv 1:

Scopul Obiectivului 1 al Fazei 2/2018 a fost realizarea a minim 1 ME de pulberi compozite din Ti-Al cu 25-50 % at. Al, restul % Ti nedopat sau dopat cu max. 5% Me (Me = Ni, Cr, Si, Nb, Co, Zr, W, Mo, V sau Ta), minim 1 ME de tinta/catod din TiAl cu 25-50 % at. Al, restul % Ti nedopat sau dopat cu max. 5 % Me (Me = Ni, Cr, Si, Nb, Co, Zr, W, Mo, V sau Ta) și minim 1 ME de acoperire din TiAl/TiAlN.

A fost prezentată metoda de realizare pulberi compozite din Ti-Al cu 25-50% at. Al, restul % Ti, metoda de realizare tinte de pulverizare din Ti, Al și Ti-Al prin SPS și metoda PVD de realizare acoperiri TiAl/TiAlN prin pulverizare catodica cu magnetron în DC și în RF, fiind selectați corespunzător parametrii de procesare a ME elaborate. De asemenea au fost descrise metodele de investigare a ME de pulberi compozite prin metoda Hall, analize XRD, SEM/EDS, spectrofotometrie WDXRF și analize termice DSC, metodele de investigare a ME/MF de tinte de determinare a densității prin metoda lui Arhimede, analize XRD, analize EDX/spectrofotometrie WDXRF, metoda curentilor turbionari, metoda „flash”, teste mecanice de indentare instrumentată și de determinare a rezistenței la tracțiune și la îndoire/rupere prin metoda în 3 puncte.

În urma experimentărilor au fost obținute și caracterizate 2 ME de pulberi compozite Ti-Al 50-50 % at. și 75-25 % at., 3 ME de tinte pulverizare din Ti, Al și Ti-Al 75-25 % at., 1 MF de tinta de pulverizare din Ti-Al 75-25 % at. și 8 ME de acoperiri pe baza de TiAlN depuse pe substrat de oțel, siliciu și sticlă optică Shott, astfel încât Obiectivul 1/Faza 2 a fost îndeplinit și depășit din punct de vedere al ME/MF propuse.

Diseminarea pe scară largă a rezultatelor proiectului s-a făcut printr-un abstract transmis spre publicare în Book of Abstract a unei conferințe internaționale (1st International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT and 4th International Workshop on Materials under Extreme Conditions SUPERMAT, 14-16 November 2018, Bucharest, Romania: M.V. Lungu, E. Enescu, D. Tâlpeanu, A. Sobetkii, A.A. Sobetkii, D. Pătroi, S. Mitrea, V. Marinescu, N. Stancu, M. Lucaci, I. Ion, M. Marin, E. Manta, A. Brătulescu, Fast consolidation of Ti, Al and Ti-Al powders by spark plasma sintering to obtain highly dense sputtering targets for thin films deposition), lucrarea în extenso urmând să fie publicată într-o revistă ISI/BDI. De asemenea s-a actualizat pagina web a proiectului.

6.2.2. Stadiul realizării obiectivului fazei/Obiectiv 2:

Scopul obiectivului 2 îl reprezintă dezvoltarea și investigarea unor acoperiri funcționale cu proprietăți magnetice, rezistive și/sau conductive în perspectiva de dezvoltare a caracteristicilor de material sau chiar a dezvoltării de noi aplicații în domeniul ingineriei electrice.

Avand in vedere cele de mai sus (pct. 6.1.2) se constata faptul ca Obiectivul 2 a fost indeplinit si depasit, fiind obtinute 4 ME de de ținte multielement pe bază de FeNiAlCoCu cu adaosuri de alte elemente (Nb, Si, Ti, B, S etc) si 2 ME de acoperire multielement cu proprietati magnetice. Pentru determinarile coeficientului de dilatare termica a fost emis un raport de incercari, RI 3/5.09.2018.

Rezultatele proiectului au fost diseminate pe scara larga prin participarea la 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, prin doua prezentari poster.

6.2.3. Stadiul realizarii obiectivului fazei/Obiectiv 3:

In cadrul acestei faze au fost obtinute un numar de 13 modele experimentale, prin injectie, extrudare si operatiile combinate - injectie, extrudare si presare, care au fost caracterizate din punct de vedere dielectric. In urma acestei caracterizari a fost aleasa ca varianta receptura R2 care a prezentat performantele cele mai bune raportat la domeniul de utilizare urmarit. La aceasta receptura au fost realizata o caracterizare prin teste funcționale.

Au fost puse la punct proceduri de obținere a compozitelor cu conținut mare de șarjă conductoare carbonică, pentru recepturi pe bază de pudră polimerică și respectiv peleți. Elementul tehnologic principal în ambele cazuri îl constituie pre-amestecarea componentelor înaintea procesării pe extruder.

Valorile conductivității electrice au fost influențate atât de natura șarjei conductoare, de natura matricei polimerice, cât și de modalitatea de dispersare, omogenitatea mai mare obținută la amestecarea pe extruder și, complementar, pe mașina de injecție, influențând favorabil proprietățile dielectrice. În cazul presării directe din amestec de pulberi (polimer + material carbonic), proprietățile conductoare au fost slabe, chiar la concentrații mari de material conductor, deoarece nu s-a putut realiza contactul electric continuu între particulele conductoare în topitura în lipsa unei amestecări mecanice (particulele de negru de fum rămân izolate de „insule” de polimer izolator). In cadrul experimentarilor, s-a dovedit faptul ca materialul grafitic CR10 poate fi o soluție viabilă pentru realizarea de rezistente cu autoreglare termică.

Avand in vedere cele de mai sus (pct. 6.1.3) se constata faptul ca Obiectivul 3 a fost indeplinit si depasit din punct de vedere al ME/MF propuse, fiind obtinute 13 ME si 1 MF de dispozitiv rezistiv cu efect de auto-reglare termică, pe bază de compozite polimerice conductive. Pentru caracterizarea ME (structurale, dielectrice, termoelectrice si de iradiere) au fost emise 4 rapoarte de incercari: RI 18/30.08.2018 (masuratori dielectrice), RI 19/03.09.2018 (teste functionale), RI 20/04.09.2018 (iradiere cu radiatii gama) si RI 21/04.09.2018 (analiza SEM).

6.2.4. Stadiul realizarii obiectivului fazei/Obiectiv 4:

Avand in vedere cele de mai sus (pct. 6.1.4) se constata faptul ca Obiectivul 4 a fost indeplinit, fiind obtinut 1 ME de nanomaterial oxidic magnetic (γ -Fe₂O₃), care a fost caracterizat prin analize FT-IR, XRD (identificare de faze si dimensiune de cristalit), SEM (morfologie si dimensiuni nanoparticule), EDX (determinare compozitie chimica) si din punct de vedere magnetic prin VSM.

6.2.5. Stadiul realizarii obiectivului fazei/Obiectiv 5:

În cadrul Obiectivului 5/Faza 2 a proiectului principalele obiective propuse și realizate au constatat în:

- realizare de 5 ME de pulberi ceramice, precursor HAp (HAp, Zn_x HAp) prin sinteză în fază solidă;
- caracterizare ME de pulberi ceramice din punct de vedere compozițional/structural (identificare de faze și dimensiune de cristalit prin analize XRD), fizic (determinare densitate liber varsată, morfologie și dimensiuni particule prin analize SEM/EDS);
- realizare ME de masă de turnare, proiectare compoziție și proprietăți barbotine ceramice pentru turnarea la cald sub presiune;
- studiul influenței precursorului ceramic HAp/Zn_x HAp în realizarea de mase ceramice HAp de turnare la cald sub presiune; stabilirea raportului optim HAp - liant și influența adaosurilor (plastifiant, dispersant, agent porogen) asupra reologiei maselor de turnare;
- experimentări preliminare de realizare ME de structuri ceramice complexe obținute prin tehnica de turnare sub presiune la cald;
- s-a determinat și demonstrat caracterul pseudoplastic al maselor ceramice HAp elaborate, specific unei barbotine de turnare la cald sub presiune;
- au fost realizate experimentări de elaborare 8 ME de implant cranian prin tehnica de turnare la cald sub presiune, conform parametrilor tehnologici proiectați.
- ME de implant cranian au fost caracterizate compozițional și microstructural, rezultatele măsurătorilor validând tehnologia de elaborare (turnare la cald sub presiune).

Având în vedere cele de mai sus, se constata faptul ca Obiectivul 5 a fost indeplinit si depasit din punct de vedere al ME propuse, fiind obtinute 13 ME.

6.3. Concluzii:

În urma îndeplinirii obiectivelor Ob. 1 - Ob. 5 și a activităților prevăzute în Faza 2/14.09.2018 a proiectului CDI NUCLEU PN 18240101/2018 s-au obținut următoarele **rezultate**: 46 modele experimentale (13 ME/Ob. 1, 6 ME/Ob. 2, 13 ME/Ob. 3, 1 ME/Ob. 4, 13 ME/Ob. 5), 3 modele funcționale (1 MF/Ob. 1, 1 MF/Ob. 2, 1 MF/Ob. 3), 4 rapoarte de încercări, o participare la manifestări tehnico-stiințifice naționale și internaționale din domeniul proiectului, 2 lucrări comunicate la manifestări tehnico-stiințifice naționale și internaționale din domeniul proiectului, 3 abstracte transmise spre publicare în Book of Abstracts, din care 2 abstracte publicate, pagina web a proiectului actualizată și raportul de fază.

În vederea **diseminării pe scară largă a rezultatelor** obținute în cadrul contractului PN 18240101/2018 și a **creșterii vizibilității internaționale a proiectului**, au fost realizate următoarele:

- **un abstract transmis spre publicare** în Abstract Books al Conferinței 1st International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT and 4th International Workshop on Materials under Extreme Conditions SUPERMAT, 14-16 November 2018, Bucharest, Romania: M.V. Lungu, E. Enescu, D. Tălpeanu, A. Sobetkii, A.A. Sobetkii, D. Pătroi, S. Mitrea, V. Marinescu, N. Stancu, M. Lucaci, I. Ion, M. Marin, E. Manta, A. Brătulescu, Fast consolidation of Ti, Al and Ti-Al powders by spark plasma sintering to obtain highly dense sputtering targets for thin films deposition.
- **2 abstracte publicate** în Book of Abstracts, 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 10-13 July 2018, Constanta, Romania (cf. lucrărilor comunicate).
- **Comunicari: 2 postere:**
 - (1) D. Patroi, E. Manta, E. Patroi, C. Constantinescu, M. M. Codescu, F. Ciulei, G. Sbarcea „Effect of Pt interlayer on growth mechanism of Alnico nanoparticulate thin films”, 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 10-13 July 2018, Constanta, Romania, Book of abstracts, S1 P61, pag. 73, prezentare poster
 - (2) E. Manta, D. Patroi, E.-A. Patroi, A. Iorga, M. M. Codescu, V. Marinescu, „Influence of different additive elements on microstructure and magnetic properties in Alnico alloys”, 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 10-13 July 2018, Constanta, Romania, Book of abstracts, S1 P29, pag. 53, prezentare poster
- **Participari la manifestări tehnico-stiințifice din domeniile proiectului: o participare** la 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 10-13 July 2018, Constanta, Romania.
- **Actualizarea paginii web a proiectului** cu informații neconfidențiale despre activitățile și rezultatele proiectului: <http://www.icpe-ca.ro/proiecte/proiecte-nationale/nucleu/nucleu-2018.htm>

Activitățile de cercetare industrială preconizate în faza următoare a proiectului constau în activități de realizare și caracterizare modele experimentale (ME) optimizate și modele funcționale (MF) de materiale avansate pe baza de TiAl/TiAlN (materiale compozite, tinte de pulverizare și acoperiri nanostructurate antiuzură depuse pe substrat din oțel), acoperiri funcționale cu proprietăți magnetice, rezistive și/sau conductive, dispozitiv rezistiv cu efect de auto-reglare termică, pe bază de compozite polimerice conductive, nanopulberi magnetice oxidice utilizate în aplicații medicale, structuri bioceramice cu forme complexe pe baza de fosfați de calciu pentru aplicații medicale în chirurgia osului cranian, însoțite de activități de diseminare pe scară largă a rezultatelor proiectului și activități de protecție a drepturilor de proprietate industrială.

În concluzie, toate obiectivele Ob. 1 - Ob. 5 ale proiectului Nucleu PN 18240101/2018 preconizate în Faza 2/14.09.2018 au fost îndeplinite, fiind create condițiile pentru continuarea cercetărilor prevăzute în planul de realizare a proiectului.

DIRECTOR GENERAL,
Dr. Ing. Nicolaie Sergiu

DIRECTOR ECONOMIC,
Ec. Mariana Cirstea

DIRECTOR DE PROGRAM,
Dr. Ing. Georgeta Alecu

RESPONSABIL DE PROIECT,
Dr. Ing. Magdalena Valentina Lungu