



ACADEMIA ROMÂNĂ
Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu”

TEZĂ DE DOCTORAT
REZUMAT

STUDIUL ECHILIBRELOR DE FAZĂ ÎN SISTEME DE
NANOALIAJE

Conducător Științific,
CS I Dr. Tănăsescu Speranța Valeria

Doctorand,
Milea Ion Alexandru

BUCUREȘTI
2015

CUPRINS

Partea I STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR.....	1
Capitolul 1 INTRODUCERE.....	2
Capitolul 2 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND NANOALIAJELOR OBȚINUTE PRIN METODE DE NE-ECHILIBRU.....	7
2.1 Nanoaliaje: caractere generale, metode de sinteză.....	7
2.2 Echilibre de faze. Diagrame de echilibru.....	17
2.3 Efectul dimensiunilor grăunților cristalini și al prezenței interfețelor asupra proprietăților termodinamice, expansiunii termice și proprietăților electrice.....	34
2.4 Termodinamica aliajelor în sistemul Ag-Cu.....	39
2.5 Necesitatea unor contribuții suplimentare în domeniu.....	45
Partea a II-a PARTEA EXPERIMENTALĂ.....	46
Capitolul 3 MATERIALE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE DE CARACTERIZARE.....	47
3.1 Materiale.....	47
3.2 Sinteza materialelor.....	48
3.3 Tehnici experimentale de caracterizare	49
Partea a III-a CONTRIBUȚII PROPRII	59
Capitolul 4 STUDIUL FAZELOR MICRO ȘI NANOSTRUCTURATE OBȚINUTE PRIN ALIEREA MECANICĂ A PULBERILOR DIN SISTEMUL AG-28%CU.....	60
4.1 Caracterizarea structurală, morfologică și de suprafață a pulberilor micro și nanocristaline.....	60
4.2 Studiul echilibrelor de fază în sistemele microstructurate și nanostructurate de Ag-28%Cu.....	68
4.3 Evoluția expansiunii termice a sistemului Ag-28%Cu.....	83
4.4 Determinarea proprietăților electrice utilizând măsurători de spectroscopie de impedanță.....	85
4.5 Corelații între proprietățile termodinamice, expansiunea termică și proprietățile electrice.....	87
4.6 Concluzii parțiale. Contribuții originale.....	89
Capitolul 5 STUDIUL FAZELOR MICRO ȘI NANOSTRUCTURATE OBȚINUTE PRIN ALIEREA MECANICĂ A PULBERILOR DIN SISTEMUL AG-50%CU.....	91
5.1 Măsurători prin difracție de raze X.....	91
5.2 Studiul echilibrelor de fază în sistemele microstructurate și nanostructurate de Ag-50%Cu.....	93
5.3 Evoluția expansiunii termice a sistemului Ag-50%Cu.....	99
5.4 Determinarea proprietăților electrice utilizând măsurători de spectroscopie de impedanță.....	101
5.5 Concluzii parțiale. Contribuții originale.....	102
CAPITOLUL 6 CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	104
Perspective de extindere și continuare a cercetărilor.....	107
BIBLIOGRAFIE.....	108
Lista lucrărilor publicate în legătură cu tematica tezei.....	118
Lista comunicărilor orale/poster prezentate la manifestări științifice naționale/internaționale.....	118

CUVINTE CHEIE: Nanoaliaje, Calorimetrie de cădere, Echilibre de fază

INTRODUCERE

Reducerea dimensiunii particulelor și posibilitatea de obținere a unor aliaje la scară nanometrică a condus la o îmbunătățire remarcabilă a proprietăților deschizând oportunități pentru aplicații tehnologice în cele mai diverse domenii: electronică, cataliză, dispozitive magnetice, optoelectronice etc. Aceste noi proprietăți datorate efectului unic al nanostructurii ridică noi întrebări - importante atât din punct de vedere fundamental, cât și aplicativ - privitoare la relația dintre compoziție, structură și proprietăți.

Unul dintre factorii cheie responsabili pentru înțelegerea modificărilor proprietăților fizice și chimice asociate cu creșterea raportului suprafață/volum la scară nanometrică este modificarea parametrilor energetici. În literatura de specialitate există puține date privind proprietățile termodinamice ale acestor sisteme, majoritatea informațiilor bazându-se în general pe calcule teoretice.

Ag-Cu este unul dintre sistemele considerate de referință pentru sistemele clasice de aliaje. Este cunoscut faptul că Ag și Cu sunt mutual nemiscibile în stare solidă în condiții de echilibru și prezintă entalpie de amestecare pozitivă pe domenii largi de temperatură și compoziție. Însă utilizând tehnici de ne-echilibru cum sunt răcirea rapidă din topitură, depunerea din stare de vapori, procesarea în plasmă sau alierea mecanică se pot obține faze metastabile ale acestui nanoaliaj, însă fiecare dintre aceste metode își va pune amprenta asupra proprietăților nanosistemului rezultat. Pentru sistemul Ag-Cu nu există date experimentale privind funcțiile termodinamice relevante pentru evaluarea termodinamică a proceselor care însoțesc formarea fazelor de nanoaliaje asociate cu o metodă de procesare specifică, iar studiile existente privind stabilitatea termică se referă la domenii de compoziții și de temperatură limitate.

În scopul aducerii unor contribuții originale la tematica propusă, în cadrul tezei se realizează un studiu termodinamic sistematic al echilibrului fazelor micro și nanostructurate în sisteme Ag-Cu sintetizate prin aliere mecanică în condiții de procesare diferite (timpi de aliere diferiți). Pentru studiu au fost selectate două compoziții situate în zone distincte ale diagramei de faze a sistemului Ag-Cu și anume: compoziția **72%Ag - 28% Cu** corespunzătoare eutecticului și compoziția **50% Ag - 50% Cu**. Studiul este efectuat pe baza unei abordări complexe termodinamice, luându-se în considerare următoarele aspecte: influența parametrilor de sinteză asupra mărimilor termodinamice; corelarea mărimilor termodinamice cu structura, compoziția (raportul Ag/Cu), expansiunea termică și cu proprietățile electrice în domenii largi de temperatură; identificarea parametrilor energetici care favorizează stabilitatea fazelor nanostructurate.

Obiectivele urmărite în vederea realizării scopului propus sunt:

1. **Caracterizarea structurală și morfologică a pulberilor obținute prin aliere mecanică.** În vederea determinării gradului de aliere a metalelor Ag și Cu, cât și a dimensiunii de particule și cristalitelor s-au efectuat măsuratori de difracție de raze X (DRX, microscopie electronică de baleiaj (SEM) și de spectroscopie a electronilor induși prin radiație X (XPS). Analiza DRX s-a efectuat atât la temperatura camerei, cât și prin încălzirea in situ a probei pentru determinarea fazelor constitutive și a transformărilor prin care trec acestea la încălzire.
2. **Studiul termodinamic și termochimic al echilibrelor de fază în sistemele 72%Ag - 28% Cu și 50%Ag - 50%Cu obținute prin aliere mecanică.** Pentru obținerea parametrilor termodinamici în condiții izoterme (entalpie relativă, capacitate calorică, entropie relativă și energie liberă Gibbs) s-a

utilizat metoda calorimetriei de cădere. Comportarea termochimică la încălzire s-a analizat utilizându-se tehnica DSC. Aceste măsurători au permis evidențierea influenței dimensiunii particulelor și a parametrilor de sinteză asupra comportamentului termodinamic și termochimic al nanomaterialelor studiate.

3. **Studiul expansiunii termice și al proprietăților electrice în sistemele 72%Ag - 28% Cu și 50%Ag - 50%Cu obținute prin aliere mecanică.** În funcție de temperatură s-au determinat următoarele caracteristici ale materialelor: coeficientul de expansiune termică, conductivitatea și rezistivitatea electrică.

4. **Studiul corelațiilor compoziție-structură-proprietăți și evidențierea rolului parametrilor energetici în controlul stabilității materialelor la scară nanometrică.**

Structura tezei:

Teza de doctorat este structurată în 6 capitole incluse în 3 părți distincte:

Partea I: Stadiul actual al cercetărilor (capitolele 1 și 2)

Partea a II-a: Partea experimentală (capitolul 3)

Partea a III-a: Contribuții originale (capitolele 4, 5 și 6)

Teza se încheie cu referințele bibliografice, lista lucrărilor ISI publicate în domeniu și lista comunicărilor susținute.

În **Capitolul 1, Introducere**, după o scurtă prezentare a importanței domeniului abordat, sunt evidențiate scopul, obiectivele specifice și structura tezei.

Capitolul 2 cuprinde o descriere a stadiului actual al cercetărilor în domeniul nanoaliajelor, insistându-se asupra posibilității de obținere a fazelor metastabile în condiții de neechilibru. Pe baza cercetării bibliografice, sunt abordate principalele aspecte teoretice și experimentale privind rolul parametrilor energetici în înțelegerea și controlul stabilității materialelor nanostructurate și în special a nanoaliajelor. Totodată se identifică necesitatea unor contribuții în acest domeniu.

Capitolul 3 conține prezentarea materialelor studiate împreună cu descrierea metodei de sinteză și a metodelor și tehnicilor experimentale de caracterizare fizico-chimică utilizate (DRX, XPS, SEM, DSC, TMA, calorimetrie de cădere), insistându-se asupra metodelor de caracterizare termodinamică și termochimică.

Capitolul 4 cuprinde contribuțiile originale privind rezultatele experimentale obținute în urma studiului efectuat asupra sistemului cu compoziția eutecticului **72%Ag - 28% Cu**. Pulberile s-au caracterizat structural și morfologic, s-a studiat stabilitatea termodinamică a fazelor micro și nanostructurate, s-au făcut determinări de expansiune termică și proprietăți electrice.

Capitolul 5 cuprinde contribuțiile originale privind rezultatele experimentale obținute în urma studiului efectuat asupra sistemului cu compoziția **50%Ag - 50%Cu**. Au fost analizate structura, stabilitatea termodinamică, expansiunea termică și proprietățile electrice ale fazelor micro și nanostructurate.

Capitolul 6 conține concluziile finale rezultate din studiul prezentat.

CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A SISTEMELOR DE PULBERI NANOMETRICE Ag - 28%Cu și Ag-50%Cu

Utilizând tehnica Brokhaven 9Plus/BI-MAS s-a determinat faptul că numai probele măcinate timp de 80 de ore prezintă dimensiuni nanometrice ale particulelor.

Măsurătorile de spectroscopie XPS au înregistrat spectrele de înaltă rezoluție de fotoelectroni ale celor mai proeminente tranziții XPS pentru C1s, O1s, Ag3d, Cu2p și CuLMM. Energiile de legătură în cazul Ag3d și Cu2p sunt atribuite aliajului Ag-Cu.

Utilizând măsurători de difracție de raze X (DRX) s-a analizat structura aliajului Ag-Cu măcinat 80 de ore cu compoziție echiatomică și eutectică. În ambele cazuri cea mai intensă linie de difracție asociată Ag este deplasată față de poziția liniei de difracție a Ag pur, ceea ce indică obținerea soluției solide Ag-Cu_{ss}. S-a calculat de asemenea dimensiunea medie a cristalitelor atât la temperatura camerei, cât și în urma încălzirii in situ până la 973 K. Variația cu temperatura a dimensiunii cristalitelor nu este monotonă. Până la 503 K se observă tendința de stabilizare a dimensiunii cristalitelor. După această temperatură, dimensiunea cristalitelor crește cu temperatura. Tot în urma analizei DRX s-a observat experimental faptul că parametrul de rețea pentru concentrații mai bogate în Cu tinde către valori mai mari.

STUDIUL TERMODINAMIC AL ECHILIBRULUI FAZELOR MICRO ȘI NANOSTRUCTURATE ÎN SISTEME METASTABILE DE PULBERI Ag-Cu SINTETIZATE PRIN ALIERE MECANICĂ

Sistemul Ag - 28%Cu

Pentru studiul termodinamic s-au utilizat tehnica calorimetriei diferențiale în regim dinamic (DSC) și calorimetria de cădere în regim izoterm.

1. Studiul comparativ al diagramelor DSC ale unor pulberi procesate în condiții diferite (timp de măcinare diferiți) a evidențiat următoarele efecte termice:

- Efectul relaxării microstresului la temperaturi scăzute, în jur de 450-480 K, efect specific doar sintezei prin aliere mecanică. Acest efect este mai evident în cazul probei măcinate 80 de ore.

- Semnalele largi exoterme între 480 și 973 K specifice fenomenului de separare a fazelor și creșterii grăunților. Pentru prima dată în cadrul acestei teze s-a făcut o distincție între domeniile de temperatură în care au loc aceste fenomene prin coroborarea rezultatelor DSC și XRD.

- Pentru prima dată în cadrul acestei teze s-a observat experimental deplasarea punctului de topire către temperaturi mai joase, odată cu scăderea dimensiunii particulelor.

2. Efectele termice evidențiate din curbele DSC au fost evaluate utilizând tehnica **calorimetriei de cădere** în regim izoterm și s-au observat următoarele aspecte:

- Variația entalpiei relative cu temperatura nu este monotonă, efectele termice evidențiate cu tehnica DSC s-au obținut și în cazul calorimetriei de cădere. Pentru prima dată în literatură s-au raportat incremenții de entalpie ai sistemului Ag-28%Cu pentru probe procesate în condiții diferite (timp de măcinare diferiți) (Fig. 1).

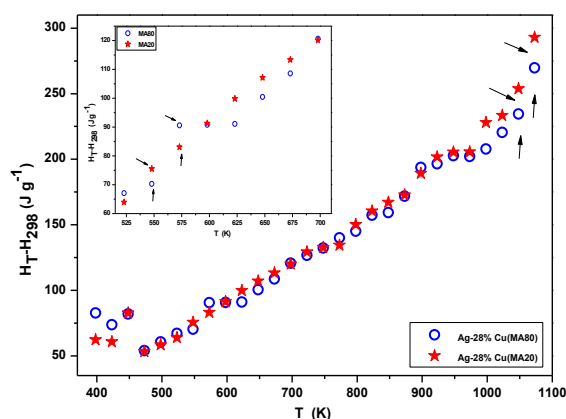


Fig. 1 Variația cu temperatura a entalpiei relative pentru proba microstructurată Ag-28%Cu(MA20) și proba nanostructurată Ag-28%Cu(MA80)

- S-au determinat funcțiile termodinamice: căldura specifică, entropia relativă și funcția energiei Gibbs și s-a determinat experimental entalpia de formare a unui aliaj Ag-28%Cu utilizând metoda sintezei directe (în calorimetru). Valoarea obținută de -48.14 J/g indică faptul că procesul de formare a unui nanoaliaj în condițiile alierii mecanice este posibil.

- Valorile mai mari ale entalpiei și căldurii specifice la temperaturi joase, în jur de 400-450 K sunt explicate de structura nanocristalină generată prin măcinarea cu bile. Valorile mari ale entropiei în intervalul 473-548 K sunt caracteristice pentru gradul mare de dezordine prezent la limitele grăunților (Fig. 2).

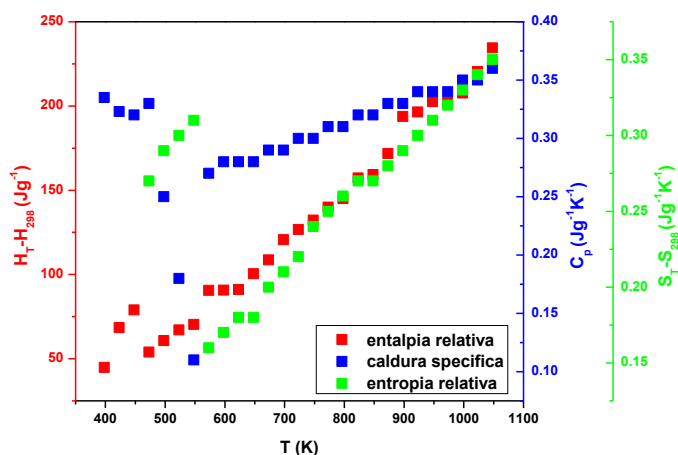


Fig. 2 Dependența de temperatură a incrementelor de entalpie, a căldurii specifice și a entropiei relative pentru proba Ag-28%Cu(MA80)

- În domeniul de temperatură caracteristic creșterii grăunților (573-1048 K), căldura specifică a pulberilor nanometrice, măcinate timp de 80 ore are un comportament diferit față de cea a pulberilor micrometrice (Fig. 3). Astfel, o primă caracteristică este aceea că până la 673 K, căldura specifică a probei Ag-28%Cu(MA80) este mai mare decât a probelor microstructurate. O a doua caracteristică a variației căldurii specifice a pulberilor nanometrice este faptul că aceasta prezintă o dependență slabă de temperatura în comparație cu variația căldurii specifice a probelor micrometrice.

Această diferență de comportament poate fi explicată prin particularitățile procesului de creștere a grăunților în cazul materialelor nanocristaline; scăderea energiei interfaciale ca și stresul rețelei în cristalitele cu dimensiuni nanometrice joacă un rol esențial în controlul stabilității nanostructurii.

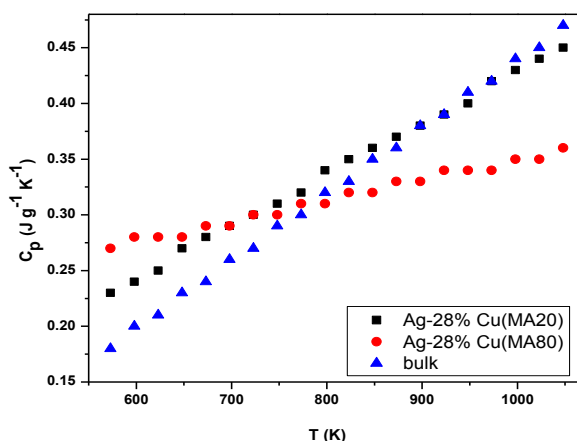
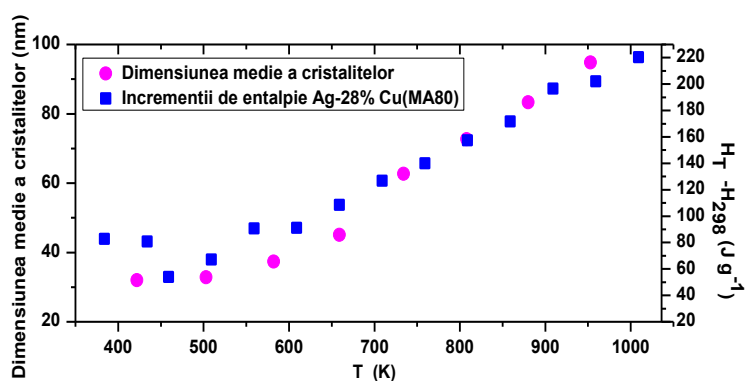


Fig. 3 Dependența de temperatură a căldurii specifice în domeniul de temperatură caracteristic creșterii grăunților. Compară pulberile cu dimensiuni nanometrice și cele microstructurate.

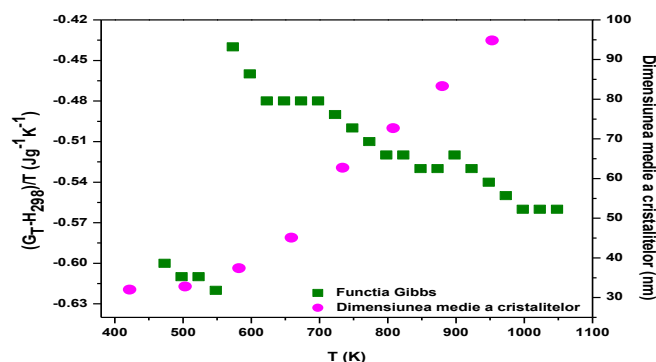
- Valorile mai mici ale energiei libere peste 548 K arată tendința de stabilizare termodinamică a structurii după eliminarea microstresului din rețea și separarea fazelor.

INFLUENȚA DIMENSIUNII CRISTALITELOR ASUPRA EVOLUȚIEI PROPRIETĂȚILOR TERMODINAMICE

Rezultatele obținute utilizând calorimetria de cădere au fost corelate cu rezultatele obținute prin difracție de raze X. S-a observat o variație neobișnuită a dimensiunii cristalitelor la încălzire. Până la temperaturi în jur de 500-550 K, dimensiunea medie a cristalitelor depinde foarte puțin de temperatură. În același timp, atât entalpia relativă cât și funcția Gibbs prezintă valori minime la aceste temperaturi, valori corelate cu dimensiunea medie a cristalitelor (Fig. 4a și 4b). Acest studiu arată că materialele nanocristaline pot prezenta fenomenul de stabilizare a dimensiunii cristalitelor până la temperaturi mai ridicate, temperatura de început a creșterii grăunților și energia de activare a acestui fenomen având valori mai mari decât în cazul materialelor convenționale cu aceeași compoziție.



(a)



(b)

Fig. 4 Variația dimensiunii medii a cristalitelor și a entalpiei relative (a), respectiv a energiei libere (b) în funcție de temperatură pentru proba Ag-28%Cu(MA80)

Sistemul Ag - 50%Cu

Măsurătorile DSC au pus în evidență și în cazul unui sistem cu concentrație mai mare în Cu efectele termice asociate relaxării microstresului, separării fazelor și creșterii grăunților, cu precizarea că efectul de separare a fazelor în cazul probei mai bogate în Cu începe la temperaturi mai scăzute.

Ca și în cazul probei cu compoziția eutecticului au fost determinați parametri termodinamici: entalpia relativă, căldura specifică, entropia relativă și funcția energiei Gibbs.

Prin comparație cu sistemul cu compoziția eutectică s-au observat următoarele:

- Proba cu conținut ridicat de Cu are o entalpie mai mare pe tot domeniul de temperatură (Fig. 5).
- Ca și în cazul compoziției Ag-50%Cu entalpia relativă și căldura specifică prezintă valori ridicate la temperaturi scăzute, rezultat explicat prin dezordinea caracteristică nanostructurii (Fig. 5 și Fig. 6).
- Valorile entropiei pe tot domeniul de temperatură în cazul ambelor concentrații sunt mai mari pentru probe nanostructurate decât pentru probe microstructurate.
- Minimul energiei libere este deplasat către temperaturi mai scăzute în cazul probei cu compoziție echiatomică spre deosebire de proba cu compoziție scăzută în Cu. În domeniul de temperatură asociat creșterii grăunților valorile energiei libere sunt apropiate (Fig. 7).

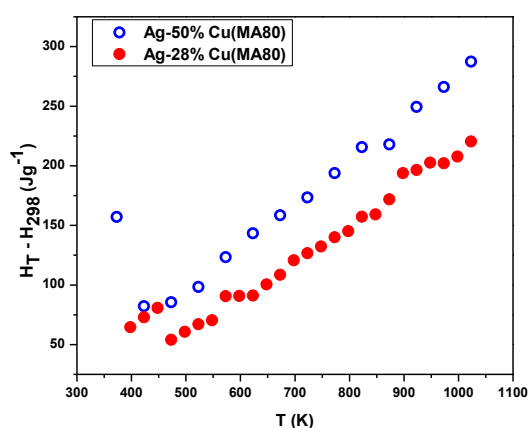


Fig. 5 Influența compoziției asupra entalpiei relative a două probe măcinată 80 de ore, dar având compoziții diferite: Ag-50%Cu(MA80) și Ag-28%Cu(MA80)

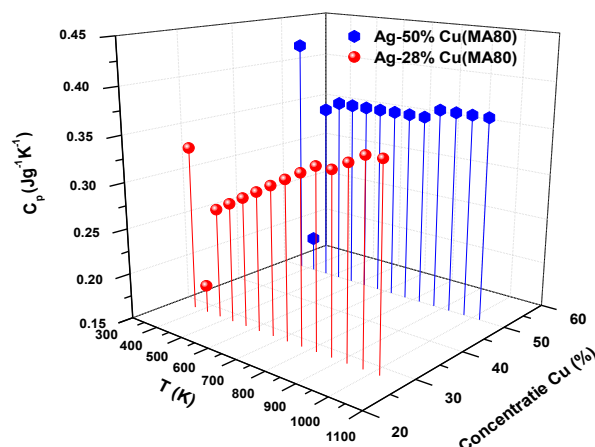


Fig. 6 Variația căldurii specifice cu temperatura pentru probe cu compoziții diferite Ag-50%Cu(MA80) și Ag-28%Cu(MA80)

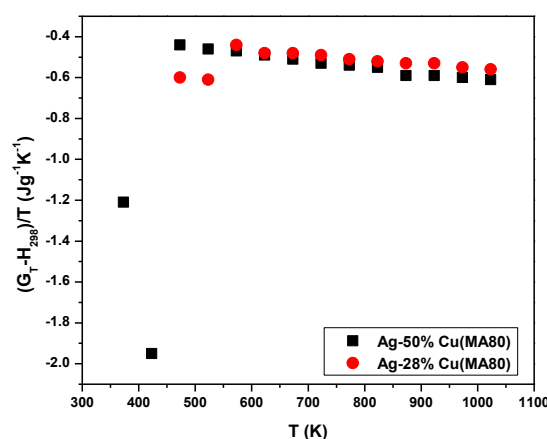


Fig. 7 Evoluția energiei libere Gibbs a probelor Ag-50%Cu(MA80) și Ag-28%Cu(MA80)

Rezultatele obținute în studiul comparativ al proprietăților termodinamice ale probelor nanostructurate de compoziții diferite arată că efectul compoziției asupra mărimilor termodinamice este mai important la temperaturi mai joase, înainte de începerea procesului de creștere a grăunților. Concluzia este importantă pentru selectarea și optimizarea materialelor în vederea aplicațiilor practice.

CORELATII ÎNTRE PROPRIETĂȚILE TERMODINAMICE, EXPANSIUNEA TERMICĂ ȘI PROPRIETĂȚILE ELECTRICE

- Au fost efectuate pentru prima dată măsurători de expansiune termică în aliaje Ag-Cu și s-au făcut determinări ale coeficientului de expansiune termică în domeniul de temperatură asociat cu domeniul de stabilitate termodinamică și de stabilizare a dimensiunii cristalitelor. Coeficientul de expansiune termică determinat pentru probele având dimensiuni nanometrice Ag-28%Cu(MA80) și Ag-50%Cu(MA80) este $44 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectiv $39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Aceste valori sunt de aproximativ 2,5 ori mai mari decât valoarea obținută pentru probe de dimensiuni micrometrice ($18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), confirmând ipotezele datelor teoretice, ca și unele rezultate raportate în literatură pentru o serie de materiale metalice și aliaje cu structuri nanometrice.
- Măsurătorile de rezistivitate electrică au arătat că variația rezistivității relative cu temperatura este dependentă atât de dimensiunea cristalitelor, cât și de concentrația Cu. Până la temperaturi apropiate de 600 K, rezistivitățile relative ale celor două probe descresc. La 580 K proba nanometrică Ag-50%Cu prezintă un minim al rezistivității relative, după care începe să crească, având un comportament similar cu al filmelor Cu(Ag) bogate în Cu sau al Cu pur micrometric. Rezistivitatea relativă a probei nanometrice Ag-28%Cu continuă să scadă până la aprox. 800 K după care rămâne la o valoare aproape constantă până la 1000 K.
- În figurile 8 și 9 este evidențiată corelația între dimensiunea medie a cristalitelor, expansiunea termică, proprietățile electrice și energia liberă. Domeniul de temperatură în care valorile energiei libere sunt minime indică domeniul de temperatură în care dimensiunea cristalitelor este aproape constantă și procesul de creștere a grăunților este inhibat. În același domeniu de

temperatură expansiunea termică a probelor nanostructurate rămâne aproape constantă, iar rezistivitatea electrică scade. Când dimensiunea cristalitelor crește, energia liberă tinde către valorile corespunzătoare materialelor microstructurate, iar rezistivitatea tinde către o valoare constantă.

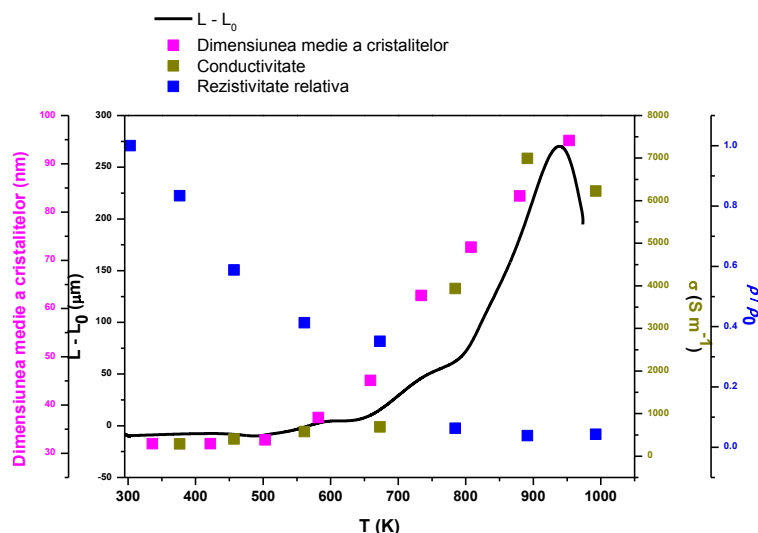


Fig. 8 Corelații între dimensiunea medie a cristalitelor, expansiune termică, conductivitate și rezistivitatea relativă în cazul probei Ag-28% Cu(MA80)

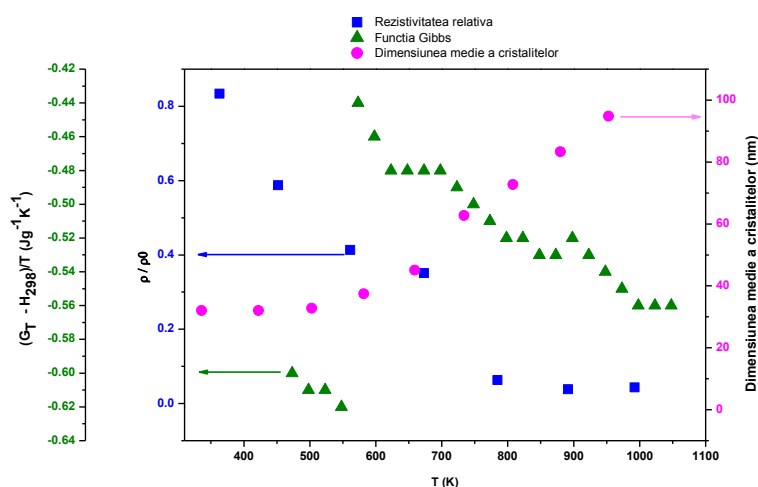


Fig. 9 Corelații între energia liberă, rezistivitatea electrică și dimensiunea medie a cristalitelor în cazul probei Ag-28%Cu(MA80)

Astfel, proprietățile termodinamice nu doar că pot explica procesul de creștere a grăunților, dar pot fi utilizate și pentru a explica variația proprietăților observată experimental într-un domeniu larg de temperatură.

CONCLUZII

Studiul a condus la următoarele concluzii și contribuții originale:

- Pentru prima dată s-a studiat **comportarea termodinamică** a fazelor micro și nanostructurate cu compoziția 72%Ag - 28%Cu corespunzătoare eutecticului într-un **domeniu larg de temperatură** prin cuplarea **măsurătorilor calorimetrice în regim dinamic (DSC) și izoterm** (calorimetrie de cădere).
- Au fost determinate pentru prima dată **funcțiile termodinamice** (entalpia relativă, căldura specifică, entropia relativă și funcția energiei Gibbs) relevante pentru **evaluarea termodinamică** a proceselor care însoțesc **formarea și transformarea fazelor** de nanoaliaje
- Au fost determinate **corelațiile** existente între **compoziție, structură și comportarea termodinamică**. Cu ajutorul mărimilor termodinamice s-au **evidențiat transformările** legate de **procesele de microrelaxare, separare a fazelor și creșterea grăunților**.
- Pentru prima dată au fost efectuate **măsurători de expansiune termică** în aliaje Ag-Cu și s-au făcut determinări ale **coeficientului de expansiune termică** în domeniul de temperatură asociat cu domeniul de stabilitate termodinamică și de stabilizare a dimensiunii cristalitelor
- Pentru prima dată s-a studiat **corelația** dintre **parametri energetici** care controlează **procesul de creștere a cristalitelor** în probele de nanoaliaje și **proprietățile electrice și expansiunea termică**.

Rezultatele obținute au importanță atât din punct de vedere fundamental, cât și prin posibilitatea de a fi utilizate în aplicații specifice:

- ❖ Studiul efectuat în cadrul tezei a evidențiat noi aspecte legate de stabilitatea termodinamică a materialelor investigate, comportamentul termodinamic fiind explicat nu numai prin schimbările structurale obținute ca urmare a metodei de sinteză, ci și prin faptul că parametrii energetici sunt extrem de sensibili la variația dimensiunii particulelor.
- ❖ Înțelegerea rolului parametrilor energetici în controlul stabilității materialelor nanostructurate este esențială atât din punct de vedere fundamental, cât și din punctul de vedere al posibilității de a găsi noi căi de modificare controlată a proprietăților.
- ❖ Identificarea condițiilor de stabilitate termodinamică cu consecințe asupra procesului de creștere a grăunților are o importanță deosebită pentru aplicațiile în care menținerea structurii nanocristaline până la temperaturi mai ridicate este esențială.
- ❖ Înțelegerea corelațiilor structură-proprietăți permite explorarea unor posibilități noi de producere a materialelor nanocristaline prin procese de ne-echilibru - așa cum este alierea mecanică.

Listă lucrări ISI publicate în domeniul tezei

1. A. Milea, O. Gîngu, S. Preda, G. Sima, C. Nicolicescu, S. Tănăsescu, *Thermodynamic measurements on Ag-28% Cu nanopowders processed by mechanical alloying route*, J. Alloy. Compd., 629, 2015, 214-220; F.I. 2.726
2. O. Gîngu, P. Rotaru, A. Milea, A. Marin, C. Nicolicescu, G. Sima, S. Tănăsescu, *In-situ synthesis of AgCu/Cu₂O nanocomposite by mechanical alloying: The effect of the processing on the thermal behavior*, Thermochim. Acta, 606, 2015, 1-11; F.I. 2.105
3. S. Tănăsescu, A. Milea, O. Gîngu, F. Maxim, C. Hornoiu, S. Preda, G. Sima, *A correlation between thermodynamic properties, thermal expansion and electrical resistivity of Ag-28% Cu nanopowders processed by the mechanical alloying route*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, DOI: 10.1039/C5CP01390A; F.I. 4.198

Lista comunicărilor orale/poster prezentate la manifestări științifice naționale/internaționale:

Comunicări orale:

- ☐ Alexandru Milea, Oana Gîngu, Petre Rotaru, Speranța Tănăsescu, *Thermodynamic data of the Ag-Cu nanoalloys processed by mechanical alloying route*, 22th Symposium of Thermal Analysis and Calorimetry, 12 February 2013, Bucharest
- ☐ Alexandru Milea, Oana Gîngu, Anca Sofronia, Florentina Maxim, Speranta Tanasescu, *Termodinamica nanoaliajelor Ag-Cu sintetizate prin metoda de aliere mecanica*, A 12-a editie a Seminarului National de Nanostiinta si Nanotehnologie, Biblioteca Academiei Romane, 16 mai 2013, Bucuresti

Comunicări sub formă de poster:

- ☐ Speranța Tănăsescu, Oana Gîngu, Petre Rotaru, Alexandru Milea, Andreea Neacșu, *Thermodynamic data of the Ag-Cu nanoalloys processed by mechanical alloying route*, COST Action MP0903 NANOALLOY, November 19-21, 2012, Antalya, Turcia
- ☐ Speranța Tănăsescu, Oana Gîngu, Petre Rotaru, Alexandru Milea, *Thermodynamic and thermomechanical measurements on Ag-Cu nanopowders processed by mechanical alloying route*, COST Action MP0903 NANOALLOY, Final Conference, April 5-9, 2014, Santa Margherita Ligure, Spain
- ☐ Alexandru Milea, Oana Gîngu, Petre Rotaru, Speranța Tănăsescu, *Thermodynamic data of the Ag-Cu nanoalloys processed by mechanical route*, International Conference of Physical Chemistry ROMPHYSICHEM15, Septembrie 11-13, 2013, București, România.