

MATERIALE METALICE AMORFE MASIVE DUALE PE BAZĂ DE ZIRCONIU ȘI FIER CU PROPRIETĂȚI MAGNETICE MOI

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR
de către

Ing. Dacian-Ioan TOȘA

Conducător științific: prof.univ.dr.ing. Viorel-Aurel Șerban
Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. Daniel Munteanu
prof.univ.dr.ing. Ion Mitelea
conf.univ.dr.fiz. Aurel Ercuța

Ziua susținerii tezei: 15.09.2015

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 2. Chimie | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 3. Energetică | 12. Ingineria sistemelor |
| 4. Ingineria Chimică | 13. Inginerie energetică |
| 5. Inginerie Civilă | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 6. Inginerie Electrică | 15. Ingineria materialelor |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 16. Inginerie și Management |
| 8. Inginerie Industrială | 17. Arhitectură |
| 9. Inginerie Mecanică | 18. Inginerie civilă și instalații |

Universitatea Politehnica din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2015

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele din perioada stagiului de doctorat realizat în cadrul Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației, Facultatea de Mecanica din cadrul Universității Politehnica Timișoara.

Deoarece o astfel de cercetare științifică implică atât un efort individual susținut, cât și sprijinul unei echipe, doresc să multumesc în mod deosebit conducătorului de doctorat, Prof.Univ.Dr.Ing. Viorel-Aurel Șerban și colectivului dumnealui, pentru îndrumarea, consilierea și suportul acordat pe tot parcursul perioadei de pregătire și cercetare științifică. Perseverența, atmosfera academică axată pe performanța și îndeplinirea de obiective au fost elemente decisive pentru finalizarea cu succes a acestei lucrări.

De asemenea mulțumiri se cuvin referenților, membri ai comisiei de doctorat, Prof.Univ.Dr.Ing. Daniel Munteanu de la Universitatea Transilvania din Brasov, Prof.Univ.Dr.Ing. Ion Mitelea, de la Universitatea Politehnica Timișoara, și Conf.Univ.Dr. Aurel Ercuta de la Universitatea de Vest Timișoara pentru promptitudinea cu care au răspuns solicitării de a realiza recenzia lucrării și de a mă onora cu prezența la susținerea tezei, precum și domnului Prof.Univ.Dr.Ing. Inocențiu Maniu, de la Universitatea Politehnica Timișoara, pentru amabilitatea de a prezida comisia de susținere publică a tezei.

Mulțumesc de asemenea comisiei de îndrumare și întregului colectiv din cadrul Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației din Facultatea de Mecanică pentru opiniile și recomandările utile care au ajutat la ajustarea formei finale a conținutului științific al prezentei lucrări.

Aduc mulțumiri familiei pentru liniștea, înțelegerea și susținerea cu care m-au încurajat în toată perioada elaborării și redactării prezentei lucrări.

MULȚUMIRI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul parțial din grantul strategic POSDRU/159/1.5/S/137070 (2014) din cadrul Ministerului Educației Naționale, România, co-finanțat din Fondul Social European - Investește în oameni, în cadrul Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

Mulțumiri se cuvin Institutului "Leibniz-Institute for Solid State and Materials Research (IFW) Dresden", Institute for Complex Materials din Germania, care pe perioada stagiului de practică mi-a asigurat materiile prime și echipamentele necesare pentru etapa experimentală, Institutului de Cercetări pentru Energii Regenerabile din Timișoara (ICER) din cadrul Universității Politehnica Timișoara unde s-au efectuat analizele structurale prin microscopie electronică de baleiaj și Universității de Vest din Timișoara, Laboratorul de Corp Solid de la Facultatea de Fizică în cadrul căruia s-au efectuat determinările proprietăților magnetice.

As dori să mai mulțumesc coordonatorului de doctorat Prof. Univ. Dr. Ing. Viorel-Aurel Șerban și întreg colectivului, precum și coordonatorului de stagiu Prof. Univ. Dr. Ing. Mihai Stoica, din partea cărora am beneficiat de toată susținerea. Și nu în ultimul rând doresc să mulțumesc familiei pentru liniștea, înțelegerea și suportul cu care m-au încurajat în toată perioada elaborării și redactării prezentei lucrări.

TOȘA, Dacian-Ioan

Materiale metalice amorfe masive duale pe bază de zirconiu și fier cu proprietăți magnetice moi

Teze de doctorat ale UPT, Seria 15, Nr. 19, Editura Politehnica, 2015, 144 pagini, 160 figuri, 26 tabele.

ISSN:2285-1720

ISSN:2285-1720

ISBN: 978-606-554-992-0

Cuvinte cheie: aliaje metalice amorfe masive duale, benzi metalice amorfe, pulberi metalice amorfe, presare la cald

Rezumat,

În capitolul întâi sunt redate considerațiile generale privind aliajele metalice amorfe masive. Capitolul al doilea cuprinde o sinteză privind materialele metalice amorfe masive duale. Materialele metalice amorfe masive cu faze duale sunt caracterizate prin prezența a două faze metalice cu structuri amorfe distincte, prezentând o reunire de proprietăți specifice fiecărei faze componente și astfel atrăgând un mare interes în perspectivele obținerii de noi materiale. În capitolul al treilea sunt definite scopul și obiectivele cercetării. Scopul lucrării îl reprezintă realizarea unor materiale amorfe masive cu faze duale pe bază de Zr și Fe din familiile Zr-Cu-Ni-Al-Ti respectiv Fe(Co,Mo,Cr-Al)-B-Si-P-C. Capitolul al patrulea se referă la cercetările experimentale privind elaborarea materialelor amorfe masive duale pe bază de zirconiu și fier cu proprietăți magnetice moi. În capitolul al cincilea sunt prezentate caracterizările structurale ale aliajelor metalice elaborate, prin investigații structurale efectuate prin difracție cu raze X, microscopie electronică de baleiaj (SEM), analiză calorimetrică diferențială (DSC). În capitolul al șaselea sunt prezentate proprietățile mecanice și magnetice ale aliajelor elaborate. Capitolul al șaptelea prezintă concluziile finale, contribuțiile originale și formulează perspectiva privind direcțiile de cercetare în tematica ce face obiectul tezei de doctorat.

CUPRINS

CAPITOLUL 1. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND ALIAJELE AMORFE MASIVE.....	8
1.1 Definirea aliajelor metalice amorfe.....	8
1.2 Structura aliajelor metalice amorfe.....	9
1.3 Termodinamica și cinetica formării structurii amorfe.....	10
1.3.1 Tranziție vitroasă.....	10
1.3.2 Factori ce determină capacitatea de amorfizare.....	12
1.3.2.1 Factori termodinamici.....	12
1.3.2.2 Factori cinetici.....	13
1.4 Aliajele metalice amorfe masive.....	15
1.4.1 Definirea aliajelor metalice amorfe masive.....	15
1.4.2 Familii de aliaje amorfe masive.....	17
1.4.3 Metode de obținere a aliajelor amorfe masive.....	19
1.4.3.1 Metoda turnării în matrită – Turnarea sub presiune înaltă	19
1.4.3.2 Procedeele turnării prin aspirație.....	19
1.4.3.3 Procedeele turnării cu capac.....	20
1.4.3.4 Metoda turnării și topirii prin arc electric.....	21
1.4.3.5 Metoda turnării libere.....	21
1.5 Aliaje metalice amorfe masive pe bază de Zr și Fe.....	22
1.5.1 Aliajele amorfe masive pe bază de zirconiu.....	22
1.5.2 Aliajele amorfe masive pe bază de fier.....	23
1.5.3 Proprietățile aliajelor metalice amorfe masive.....	25
1.5.3.1 Proprietăți mecanice.....	25
1.5.3.2 Proprietăți chimice.....	29
1.5.3.3 Proprietăți fizice.....	30
CAPITOLUL 2. MATERIALELE METALICE AMORFE MASIVE DUALE.....	35
2.1 Prezentare generală.....	35
2.1.1 Definire.....	35
2.1.2 Capacitatea de amorfizare.....	35
2.1.3 Familii de aliaje metalice amorfe masive duale.....	37
2.1.4 Metode de obținere a materialelor metalice amorfe masive duale.....	39
2.1.4.1 Obținerea benzilor metalice amorfe prin metoda Melt Spinning	42
2.1.4.2 Obținere a pulberilor metalice amorfe.....	42
2.2 Metode de obținere a materialelor metalice amorfe masive duale.....	45
2.2.1 Presarea la cald.....	45
2.2.2 Sinterizarea în plasmă cu scânteie (SPS).....	47
2.3 Aplicații.....	51
2.3.1 Aplicații ale aliajelor metalice amorfe masive.....	51
2.3.2 Aplicații ale materialelor metalice amorfe masive cu faze duale.....	56
CAPITOLUL 3. SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII...	58
CAPITOLUL 4. ELABORAREA MATERIALELOR AMORFE MASIVE DUALE PE BAZĂ DE ZIRCONIU ȘI FIER CU PROPRIETĂȚI MAGNETICE MOI.....	59
4.1 Alegerea compozițiilor chimice.....	59
4.1.1 Alegerea compoziției chimice a aliajelor pe bază de Fe.....	59

4.1.2 Alegerea compozitiei chimice a aliajelor pe baza de Zr.....	61
4.2 Tehnologia elaborarii aliajelor metalice amorfe duale.....	61
4.2.1 Elaborarea pulberilor metalice amorfe pe baza de Fe.....	61
4.2.1.1 Elaborarea aliajelor primare și a benzilor pe bază de Fe.....	62
4.2.1.2 Măcinarea benzilor metalice amorfe pe baza de Fe.....	65
4.2.2 Elaborarea pulberilor metalice amorfe pe bază de Zr.....	68
4.2.2.1 Elaborarea aliajelor primare și a benzilor pe bază de Zr.....	68
4.2.2.2 Măcinarea benzilor metalice amorfe pe baza de Zr.....	69
4.2.2.3 Măcinarea benzilor metalice amorfe pe bază de Zr în regim criogenic.....	73
4.2.3 Elaborarea materialelor amorfe cu faze duale prin presare la cald....	74
4.2.3.1 Determinarea parametrilor presării la cald.....	74
4.2.3.2 Amestecarea pulberilor.....	75
4.2.3.3 Presarea la cald a pulberilor metalice amorfe pe bază de Zr și Fe.....	76
CAPITOLUL 5. CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A MATERIALELOR ELABORATE.....	80
5.1 Caracterizarea aliajelor primare pe bază de Fe.....	80
5.1.1 Analiză structurală prin difracție de raze X.....	80
5.1.2 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	82
5.2 Caracterizarea structurala a benzilor metalice pe baza de Fe.....	83
5.2.1 Analiza structurală prin difracție de raze X.....	83
5.2.2 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC).....	85
5.3 Caracterizarea structurală a pulberilor metalice obținute prin măcinările benzilor amorfe din aliajul pe bază de Fe.....	86
5.3.1 Analiza structurală prin difracție de raze X.....	86
5.3.2 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC).....	87
5.3.3 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) ale pulberilor amorfe pe bază de Fe.....	90
5.4 Caracterizarea structurală a benzilor metalice pe bază de Zr.....	91
5.4.1 Analiza structurală prin difracție de raze X.....	91
5.4.2 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC).....	91
5.5 Caracterizarea structurală a pulberilor metalice obținute prin măcinările benzilor amorfe din aliajul pe bază de Zr.....	93
5.5.1 Analiza structurală prin difracție de raze X.....	93
5.5.2 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC).....	93
5.6 Caracterizarea structurală a pulberilor metalice pe bază de Zr și Fe obținute prin atomizare cu gaz inert.....	94
5.6.1 Analiza structurală prin difracție de raze X a pulberilor metalice pe bază de Zr și Fe.....	94
5.6.2 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC) a pulberilor metalice pe bază de Zr și Fe.....	96
5.6.3 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) ale pulberilor amorfe pe bază de Zr și Fe.....	97
5.7 Caracterizarea structurală a materialului metalic amorfe masive pe bază de Zr obținut prin presare la cald.....	99
5.7.1 Analiza structurală prin difracție de raze X.....	99
5.7.2 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	100

5.8 Caracterizarea structurală a materialelor metalice amorfe masive duale pe bază de Zr și Fe obținute prin presare la cald utilizând pulberi obținute prin două procedee tehnologice diferite.....	101
5.8.1 Analiza structurală prin difracție de raze X pentru pulberile metalice amorfe pe bază de Zr și Fe după amestecare.....	101
5.8.2 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC) pentru pulberile metalice amorfe pe bază de Zr și Fe după amestecare.....	101
5.8.3 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) pentru pulberile metalice amorfe pe baza de Zr și Fe după amestecare.....	102
5.8.4 Analiza structurală prin difracție de raze X pentru materialul metalic amorf masiv dual.....	105
5.8.5 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC) pentru materialul metalic amorf masiv dual.....	106
5.8.6 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) pentru materialul metalic amorf masiv dual.....	107
5.9 Caracterizarea structurală a materialelor metalice masive duale cu o fază amorfă pe bază de Zr și o fază nanocristaline pe bază Fe utilizând pulberi obținute prin procedeul de atomizare cu gaz.....	111
5.9.1 Analiza structurală prin difracție de raze X.....	111
5.9.2 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	111
5.10 Concluzii privind caracterizarea materialelor elaborate	116
CAPITOLUL 6. ÎNCERCĂRI MECANICE ȘI DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE.....	118
6.1 Determinarea proprietăților mecanice.....	118
6.1.1 Generalități.....	118
6.1.2 Determinarea durității.....	118
6.1.3 Determinarea rezistenței la compresiune.....	121
6.1.4 Concluzii la determinarea proprietăților mecanice	122
6.2 Determinarea proprietăților magnetice.....	123
6.2.1 Metoda și aparatura.....	123
6.2.2 Rezultatele măsurărilor.....	127
6.2.3 Concluzii la determinarea proprietăților magnetice	130
CAPITOLUL 7. CONCLUZII, CONTRIBUȚII PROPRII ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE.....	131
7.1 Concluzii finale.....	131
7.2 Contribuții proprii.....	134
7.3 Direcții viitoare de cercetare.....	135
Bibliografie.....	136

CAPITOLUL 1. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND ALIAJELE AMORFE MASIVE

1.1 Definirea aliajelor metalice amorfe

Aliajele metalice amorfe sunt acele materiale cu un aranjament atomic care se caracterizează printr-o ordonare a atomilor la scurtă distanță, iar pe distanțe lungi se caracterizează printr-o lipsă a acesteia, în comparație cu structura cristalină a unui material metalic care prezintă o ordonare a atomilor atât la distanțe scurte cât și la lungă distanță după cum este ilustrat mai jos în figura 1.1.

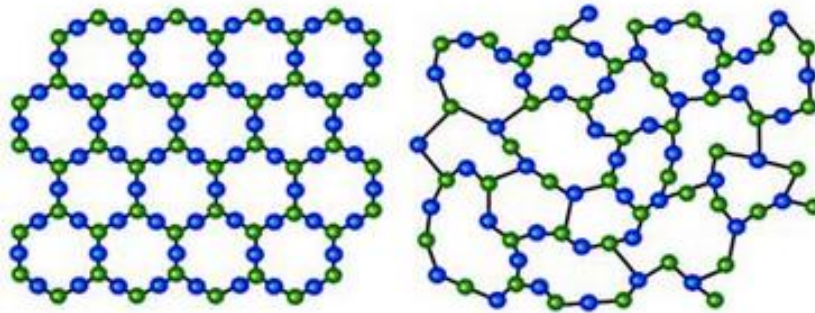


Figura 1.1 Structura solidelor cristaline (stânga) și amorfe (dreapta), prelucrat din [3]

Primul **aliaj metalic amorf** a fost elaborat de către profesorul Pol Duwez, profesor emerit în fizica aplicată și știința materialelor, împreună cu echipa sa în Caltech, la Institutul de Tehnologie din California, USA în anul 1960. Astfel, prima sticlă metalică a avut următoarea compoziție chimică $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ și a fost realizată folosind o tehnică nouă și anume solidificarea ultrarapidă a topiturii.

Prin dezvoltarea unor noi tehnici de solidificare ultrarapidă, profesorul Pol Duwez împreună cu echipa sa de cercetare au obținut viteze de răcire a topiturii de ordinul a 10^5 - 10^6 K/s, acestea ducând la dobândirea unor efecte structurale spectaculoase în cazul materialelor metalice, după cum urmează: extensia solubilității în stare solidă de până la câteva sute de ori mai mare decât cele indicate de diagramele de echilibru fazic, finisarea granulației materialului solidificat la scară micro și nanometrică a structurilor, formarea de structuri cvasicristaline, suprimarea cristalizării în timpul solidificării cu formare de faze amorfe și implicit obținerea sticlei metalice [1][2].

Absența cristalinității în aliajele metalice amorfe conduce la o asociere de proprietăți mecanice: ductilitate și duritate, neîntâlnite în materialele metalice cristaline. În pofida acestei durități extreme, aliajele metalice amorfe sunt materiale tenace și nu fragile, ruperea lor fiind precedată de deformări plastice considerabile. Structura omogenă a metalelor amorfe le conferă rezistență la coroziune comparabilă în unele cazuri cu a platinei și o rezistență la oboseală superioară aliajelor cristaline.

Problema de bază în ceea ce privește omogenitatea structurală a aliajelor amorfe este dacă aceste materiale conțin sau nu defecte punctiforme de tipul

vacanțelor. Studii comparative efectuate prin metoda anihilării pozitronilor în aliajele cristaline și amorfe au arătat că defectele la scară atomică de tipul vacanțelor lipsesc în aliajele metalice amorfe, chiar și în cele deformat plastic [4].

1.2 Structura aliajelor metalice amorfe

Structura amorfă se caracterizează prin lipsa ordinii la lungă distanță în aranjamentul spațial al atomilor. De asemenea, ordinea la scurtă distanță și lipsa ordinii la lungă distanță caracterizează atât lichidele cât și solidele amorfe.

Pentru caracterizarea structurală a metalelor amorfe s-au dezvoltat două modele structurale, unul dintre aceste modele îl reprezintă modelul distribuției întâmplătoare ale unității moleculare care are la bază principiul conform căruia atomii de metaloid sunt înconjurați de atomi de metal, dispuși într-o configurație geometrică de prismă triunghiulară. Dezavantajul acestui model reiese din faptul că prisma triunghiulară este un element de construcție la un număr mare de compuși chimici cristalini, ceea ce face să nu apară diferențe semnificative între structurile diverselor aliaje metalice amorfe, mult mai elocvent fiind modelul Bernal-Finney.

Bernal-Finney construiește un alt model de împachetare densă din sfere rigide și spițe, în care lungimea spițelor corespunde funcției de distribuție a atomilor în argon lichefiat. Modelul acesta este descris ca o asamblare de goluri poliedrice în a căror vârfuri sunt plasați atomii considerați sfere rigide[1].

Aceste ansamble, denumite poliedrele lui Bernal sunt ilustrate în figura 1.2. Luând în considerare algoritmul compresiunii gazelor, Finney a distribuit static „n” sfere și apoi pe cele suprapuse le-a deplasat până când ele au devenit tangente. Densitatea finală de împachetare pentru un număr finit de sfere este cuprinsă între 63 și 66% [1].

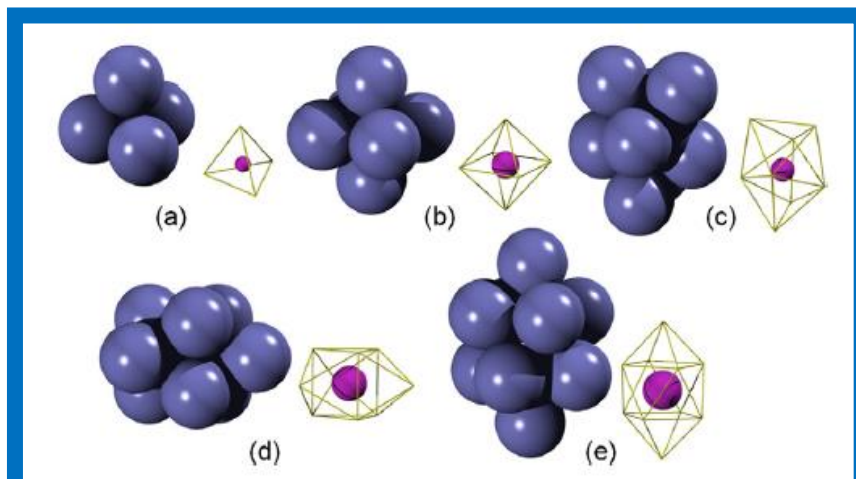


Figura 1.2 Forme ale golurilor poliedrice ale lui Bernal: Tetraedru (a); Octaedru (b); Prisma trigonală (c); Antiprisma arhimedică (d); Dodecaedru tetragonal (e), prelucrat din [5]

În cazul structurilor amorfe masive, configurațiile atomice diferă în funcție de tipul aliajului amorf masiv.

Inoue clasifică aliajele metalice masive în trei tipuri și anume:

- aliaje Metal-Metal
- aliaje Metal-Metaloid
- aliaje de tip Paladiu-Metaloid

Configurațiile atomice sunt diferite între aceste trei tipuri de aliaje metalice amorfe masive după cum se observă și în figura 1.3. Conform lui Inoue, structura pentru aliajele pe bază de Zr, Hf și Ti este formată dintr-un cluster icosaedric (poliedru cu 20 fețe) după cum se poate observa din figura 1.4, față de aliajele pe bază de Fe, Co și Ni care formează o structură trigonală, iar aliajele amorfe masive pe bază de Pd nu îndeplinesc cele trei reguli empirice propuse de Inoue [5][6].

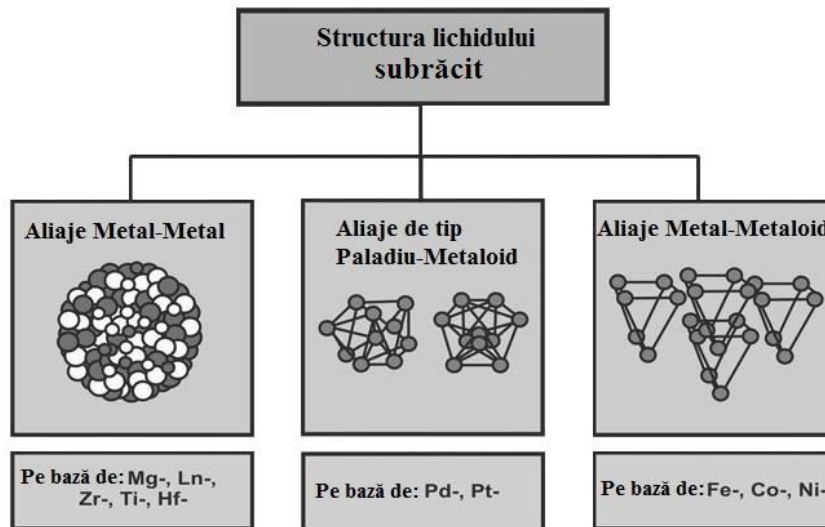


Figura 1.3 Clasificarea aliajelor metalice masive după structura atomică, prelucrat din [6]

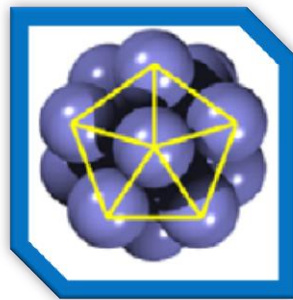


Figura 1.4 Cluster icosaedric, prelucrat din [5]

1.3 Termodinamica și cinetica formării structurii amorfe

1.3.1 Tranziție vitroasă

În principiu este posibil ca toate solidele cristaline să fie trecute în stare vitroasă, dacă acestea pot fi aduse în stare topită și apoi răcite cu o viteză care să nu permită cristalizarea (aranjarea structurii).

Starea vitroasă reprezintă răcirea suficient de rapidă (subrăcirea) a topiturii, astfel se întrerupe echilibrul termodinamic intern al procesului de ordonare al atomilor în rețele cristaline stabile și conduce la formarea stării vitroase.

Subrăcirea este întreruperea echilibrului termodinamic intern al procesului de ordonare în modificările cristaline stabile, (prin creșterea vâscozității, mobilitatea elementelor structurale scade) și conduce la formarea stării vitroase în care se păstrează doar ordinea apropiată [1].

Aliajele metalice amorfice masive prezintă în general o stabilitate termică ridicată, datorită unui domeniu larg subrăcit, ΔT_x , definită ca diferența dintre temperatura de cristalizare și temperatura de tranziție vitroasă ($\Delta T_x = T_x - T_g$). De observat faptul că temperatura de cristalizare nu este un parametru termodinamic, cum este temperatura de topire a unui aliaj, ci este o valoare cinetică. La răcirea topiturii apar două tipuri posibile de transformări, cristalizarea și tranziția vitroasă. Acestea sunt evidențiate prin modul de variație al vâscozității (η) și timpul de relaxare structurală (τ) în funcție de temperatură, unde timpul de relaxare structurală reprezintă timpul mediu necesar pentru rearanjarea pozițiilor atomice în lichid [1].

După cum putem observa și în figura 1.5 de mai jos, avem următoarele situații:

- cristalizarea prezintă o creștere bruscă a vâscozității la temperatura de fuziune T_f succedată de o variație monotonă, curba notată cu litera (a).
- evitarea cristalizării sau tranziția vitroasă prezintă o vâscozitate și un timp de relaxare structurală ce cresc continuu, în mod accelerat odată cu scăderea temperaturii, curba notată cu litera (b).

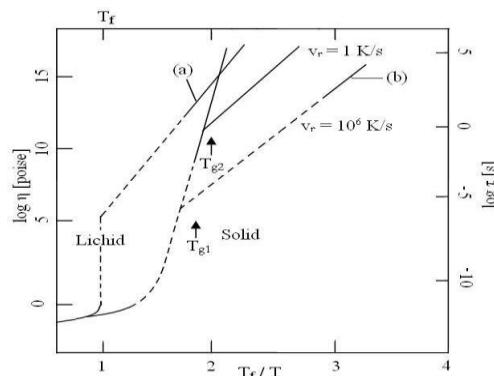


Figura 1.5 Variația vâscozității și a timpului de relaxare cu temperatura pentru un aliaj metalic și un aliaj metalic amorf masiv din sistemul Pd-Cu-Si; Unde (a) este cristalizarea și (b) este tranziția vitroasă, prelucrat din [1]

Așa cum se poate remarca și în figura 1.5, o răcire rapidă, cu o viteză de $v_r = 10^6$ K/s conduce la formarea unei sticle metalice care se rigidizează la temperatura T_{g1} mai mare ca temperatura T_{g2} , care corespunde vitezei de răcire de aproximativ 1 K/s. De asemenea la temperatura de tranziție vitroasă T_{g1} timpul de relaxare structurală este mai mic cu aproximativ 6 ordine de mărime decât cel corespunzător T_{g2} .

La o subrăcire corespunzătoare temperaturii T_g , timpul de relaxare structurală atinge o valoare la care mișcările atomice devin atât de lente încât configurația spațială a atomilor în spațiu nu se mai modifică. Această temperatură T_g se numește **temperatură de tranziție vitroasă**.

Temperatura de tranziție vitroasă depinde de viteza de răcire care este aplicată materialului sau aliajului topit și nu reprezintă o constantă a lui [1][2].

1.3.2 Factori ce determină capacitatea de amorfizare

Sticlele metalice sunt influențate atât de factorii termodinamici, care influențează starea lichidă în raport cu fazele cristaline, cât și factorii cinetici care au rolul de a inhiba cristalizarea [1].

1.3.2.1 Factori termodinamici

Temperatura de transformare fazică. Un important parametru îl reprezintă temperatura redusă de tranziție, T_{rg} , definită ca raportul dintre temperatura de tranziție vitroasă T_g , și temperatura de fuziune a aliajului, T_f . Tendința de formare a sticlelor metalice este favorizată de o valoare ridicată a lui T_{rg} .

În principiu este posibil ca toate solidele cristaline să fie trecute în stare vitroasă, dacă acestea pot fi aduse în stare topită și apoi răcite cu o viteză care să nu permită cristalizarea (aranjarea structurii).

Temperatura de tranziție vitroasă depinde de viteza de răcire care este aplicată materialului sau aliajului topit și nu reprezintă o constantă a lui, așa cum se poate remarca și în figura 1.6, aliajele metalice amorfe masive pe bază de zirconiu se obțin la viteze de răcire critice foarte mici de $v_r = 1$ K/s față de aliajele amorfe ale metalelor de tranziție unde vitezele de răcire critice ale topiturii sunt de ordinul 10^5 - 10^6 K/s [1].

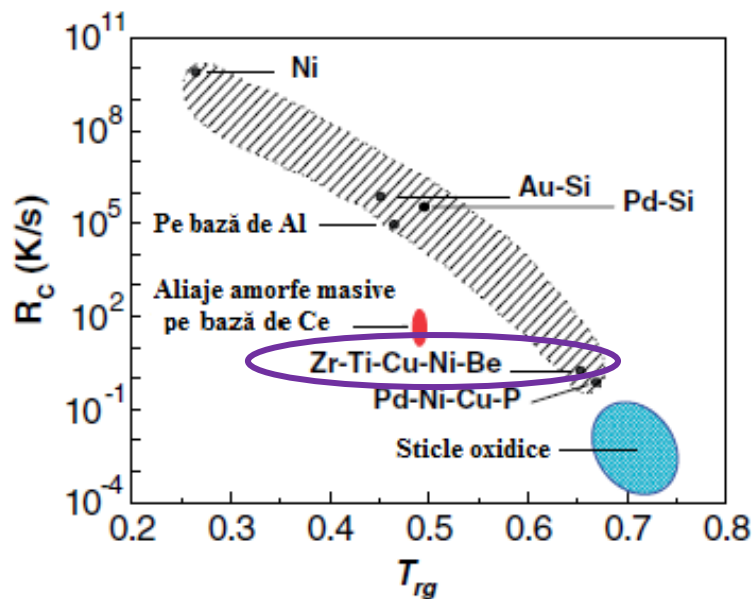


Figura 1.6 Relația dintre temperatura de tranziție vitroasă și viteza de răcire critică a aliajelor amorfe masive pe bază de zirconiu în comparație cu diverse materiale, prelucrat din [7]

De remarcat faptul că aceste aliaje metalice amorfe masive pe bază de zirconiu se obțin la viteze de răcire critice mici, dar suficiente pentru a nu permite

cristalizarea și la o temperatură redusă de tranziție (T_{rg}) care se apropie de cea a sticlelor oxidice [7].

1.3.2.2 Factori cinetici

Factorul cinetic determinant în formarea sticlelor metalice este **viteza critică de răcire pentru amorfizare**. Ea este definită ca viteza de răcire minimă pentru realizarea tranziției vitroase prin suprimarea cristalizării topitului. Suprimarea cristalizării se face la o viteză minimă de răcire care evită formarea unui singur germene cristalin într-un volum de material dat [1].

Așadar, cu cât viteza critică de răcire este mai mică cu atât capacitatea de amorfizare este mai mare după cum se observă și din tabelul 1.1.

Tabelul 1.1 Diametre maxime obținute în funcție de viteza critică de răcire [8]

Familia de aliaje	Dimensiunea maximă, d_{max} (mm)	Viteza critică de răcire R_c (K/s)
Ln-Al-(Cu,Ni)	≈10	≈200
Mg-Al-(Cu,Ni)	≈10	≈200
Zr-Al-(Cu,Ni)	≈30	1-10
Zr-Ti-Al-(Cu,Ni)	≈30	1-5
Zr-Ti-(Cu,Ni)-Be	≈50	1-5
Fe-(Al,Ga)- (P,C,B,Si)	≈3	≈400
Pd-Cu-Ni-P	≈75	0.1
Fe-(Co,Ni)- (Zr,Hf,Nb)-B	≈6	≈200
Ti-Ni-Cu-Sn	≈6	≈200

În cazul amorfizării se știe că, datorită cineticii de formare a solidului amorf, diagramele TTT de cristalizare se pot trasa indirect, cu ajutorul parametrilor cinetici ai solidificării cum sunt: frecvența de germinare și viteza de creștere a cristalelor.

Viteza critică de amorfizare reprezintă tangenta dusă din punctul corespunzător temperaturii de fuziune a materialului la cotul curbei de început de cristalizare după cum se observă și în diagrama din figura 1.7 [1].

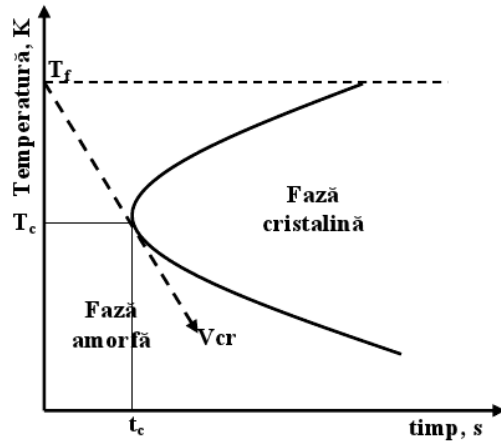


Figura 1.7 Curbă TTT de început de cristalizare, prelucrat din [1]

Astfel, putem scrie relația (1):

$$V_{cr} = \frac{T_f - T_{cr}}{t_{cr}} = \frac{\Delta T_{cr}}{t_{cr}} \left[\frac{K}{s} \right] \quad (1.1)$$

În figura 1.8 este prezentată diagrama TTT a aliajului comercial Vitalloy 1, unde se poate observa o plajă foarte mică de răcire de aproape 1 K/s, valoare care este de aproape 5 ori mai mică decât a sistemelor de aliaje anterioare. Datele au fost obținute pentru aliajul realizat prin levitație electrostatică (•) și prin prelucrare în creuzete de carbon de înaltă puritate (▲) [9].

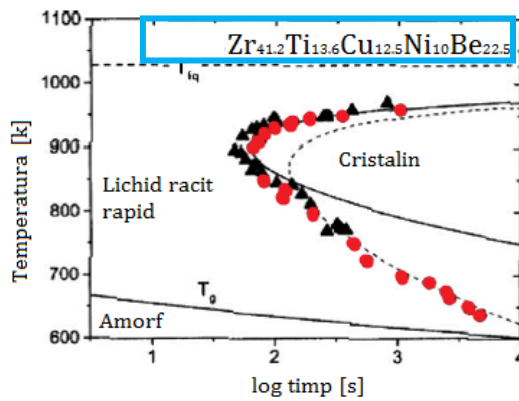


Figura 1.8 Diagrama TTT a aliajului Vitalloy 1, prelucrat din [9]

În figura 1.9 este ilustrată diagrama CCT cu vitezele critice de răcire pentru aliajele metalice amorfice convenționale și pentru aliajele metalice amorfice masive [6].

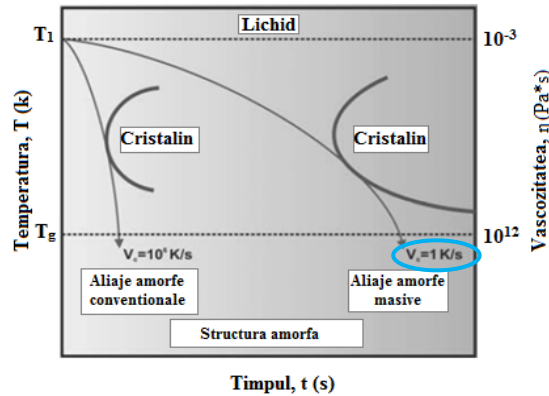


Figura 1.9 Curba CCT de început de cristalizare, prelucrat din [6]

Pentru a obține aliaje amorse masive, viteza critică de răcire pentru amorfizare trebuie să fie foarte mică $0,1 \dots 10^2 \text{ K/s}$. Valoarea vitezei critice de amorfizare depinde și de compoziția chimică a aliajului [1][2].

Luând în considerare toți acești factori ce determină capacitatea de amorfizare, putem afirma într-un mod succint că aceasta reprezintă ușurința cu care un lichid poate fi răcit pentru a se forma structura amorfă, fără posibilitatea de a se forma faze cristaline.

Așadar o capacitate de amorfizare mare este asociată cu viteze de cristalizare lente. Viteza critică de răcire mică este corelată cu o capacitate de amorfizare mare și astfel se obțin produse cu grosimi mai mari conform diagramei din figura 1.11 [10].

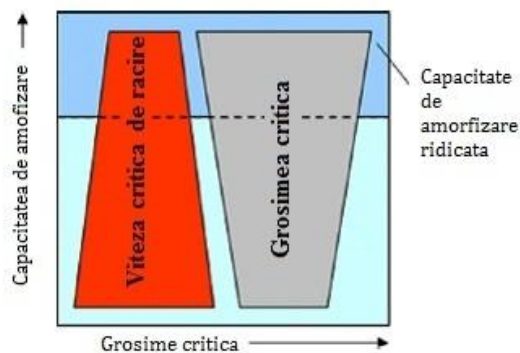


Figura 1.11 Capacitatea de amorfizare a unui aliaj amorf, prelucrat din [10]

1.4 Aliajele metalice amorse masive

1.4.1 Definirea aliajelor metalice amorse masive

O definiție arbitrară a aliajelor metalice amorse masive este aceea prin care un aliaj metalic amorf este denumit masiv dacă poate să fie măsurat pe o scară de ordinul milimetrilor în ceea ce privește grosimea produselor obținute. Primul aliaj amorf masiv apărut în literatura de specialitate a fost elaborat de Chen și echipa lui

de cercetători în anul 1974. Au fost folosite în vederea obținerii unor astfel de materiale, metode simple de turnare-aspirare. Astfel s-a obținut pentru prima dată o bară (un rod) cu un diametru de ordinul milimetrilor din aliaj amorf masiv cu compoziția chimică: Pd-Cu-Si și la o viteză critică de răcire semnificativ mai mică, de doar 10^3 K/s [9].

În anul 1982, cercetătorul Turnbull și colegii săi au obținut cu succes bine cunoscutul aliaj metalic amorf masiv din familia de aliaje: Pd-Ni-P prin folosirea metodei de tratare cu fondant de oxid de bor, pentru a purifica topitura. Încercările experimentale cu fondant au arătat că valoarea redusă a temperaturii de tranziție vitroasă a aliajului atinge 2/3 atunci când formarea eterogenă a germinilor de cristalizare a fost suprimată, iar bara (rodul) de ordinul milimetrilor până la un centimetru din aliaj amorf masiv este solidificată la rate de răcire în jurul a 10 K/s.

Astfel cu un aliaj cu o compoziție chimică: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ s-a obținut un aliaj amorf cu un diametru de 5 mm. Structura atomică a acestui aliaj amorf masiv este prezentată în figura 1.12 [9].

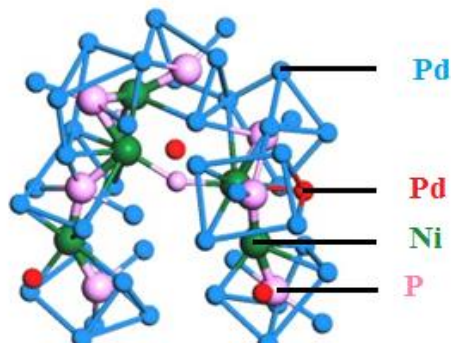


Figura 1.12 Structura atomică a aliajului amorf masiv cu compoziția chimică: Pd-Ni-P; compus din: fosfor (roz), nichel (verde), paladiu ordonat (albastru) și paladiu dezordonat (roșu), prelucrat din [11]

În anul 1997 echipa de cercetare a lui Inoue revizuieste compoziția aliajului: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ și prin introducerea elementului de Cu cu o pondere de până la 30% din acesta și astfel s-a obținut cea mai spectaculoasă compoziție din această familie de aliaje pe bază de Pd, aliajul amorf masiv: Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ și cu care s-au obținut diametre maxime de până la 72 mm. Acesta fiind sistemul cu capacitatea cea mai mare de amorfizare cunoscută până în prezent.

Cu toate că obținerea de aliaje amorfe masive pe bază de Pd a fost o mare realizare, datorită costurilor foarte mari ale paladiului, interesul din partea mediului industrial privind producerea și caracterizarea acestei familii de aliaje metalice amorfe masive a dispărut după doar câțiva ani, rămânând a fi în continuare studiate mult în mediul universitar și în centrele de cercetare.

La sfârșitul anilor '80, Inoue și echipa sa de cercetători din Universitatea Tohoku din Japonia au reușit să descopere noi sisteme de aliaje multicomponente compuse în principal din elemente metalice care au în comun viteze mici de răcire în vederea amorfizării. După ce a fost investigată capacitatea de formare a aliajelor ternare din familia pământurilor rare cu Al și alte metale feroase, s-a observat la acestea o capacitate de formare excelentă. Astfel au fost studiate aliajele: La-Al-Ni și La-Al-Cu, având ca element de bază un element din familia pământurilor rare. Prin turnarea aliajului topit cu compoziția La₅₅Al₂₅Ni₂₀ într-o matriță din cupru

prevăzută cu un sistem de răcire cu apă s-au obținut bare (tije) cu structuri complet amorse mai mari de 5 mm in diametru [9][12].

Studiile efectuate între anii 1988 și 1990 asupra aliajelor metalice amorse masive multicomponente pe bază de Mg, La și Zr cu un interval mare al lichidului subrăcit de 50-125K dinainte de cristalizare au condus la obținerea unor produse de ordinul milimetrilor, deoarece stabilitatea mare a lichidului subrăcit față de cristalizare a permis producerea aliajelor metalice amorse masive prin folosirea unor procese de răcire convenționale mai lente (figura 1.10) [13].

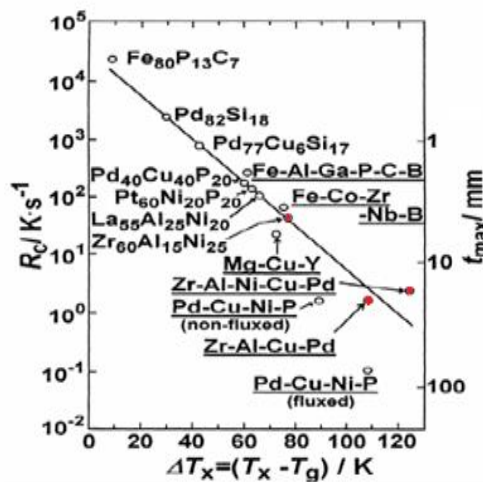


Figura 1.10 Relația dintre viteza de răcire critică (R_c), dimensiunea maximă a aliajelor obținute (t_{max}) și intervalul de temperatură al lichidului subrăcit (ΔT_x) pentru aliajele amorse masive, prelucrat din [14]

De asemenea, în privința evaluării capacității de amorfizare, cercetătorul japonez Akihisa Inoue a propus trei reguli empirice pe care trebuie să le îndeplinească aliajele amorse capabile să formeze structuri amorse masive, reguli care sunt de bază în obținerea materialelor avansate din prezent:

- Sistemul de aliaje să fie format din mai mult de trei componente chimice;
- Să existe o diferență semnificativă între razele atomilor principalelor elemente componente (peste 12%);
- Energie negativă a principalelor elemente componente [15].

1.4.2 Familii de aliaje amorse masive

În tabelul 1.2 și 1.3 sunt prezentate mai multe sisteme de aliaje amorse masive și anii în care au fost descoperite. Primele sisteme de aliaje au fost cele din sistemele neferoase și pe urmă au fost descoperite cele din sistemele feroase [14].

Tabelul 1.2 Metale neferoase [14][16]

Metale neferoase	Anul
Mg-Ln-M (Ln=element chimic, lantanide; M=Ni, Cu sau Zn)	1988
Ln-Al-TM (TM=metal de tranziție)	1989
Ln-Ga-TM	1989

Zr-Al-TM	1990
Zr-Ti-Al-TM	1990
Zr-Ti-TM	1993
Zr-Ti-TM-Be	1993
Zr-(Nb,Pd)-Al-TM	1995
Pd-Cu-Ni-P	1996
Pd-Cu-Fe-P	1996
Pd-Cu-B-Si	1997
Ti-Cu-Ni-Sn	1998
Ca-Cu-Ag-Mg	2000
Cu-Zr, Cu-Hf	2001
Cu-(Zr,Hf)-Ti	2001
Cu-(Zr,Hf)-Al	2003
Cu-(Zr,Hf)-Al-(Ag,Pd)	2004
Pt-Cu-Ni-P	2004
Ti-Cu-(Zr,Hf)-(Co,Ni)	2004
Au-Ag-Pd-Cu-Si	2005
Ce-Cu-Al-Si-Fe	2005
Cu-(Zr,Hf)-Ag	2005
Pd-Pt-Cu-P	2007
Zr-Cu-Al-Ag-Pd	2007
Ti-Zr-Cu-Pd	2007
Ti-Zr-Cu-Pd-Sn	2007

Tabelul 1.3 Metale feroase [11][16]

Metale feroase	Anul
Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge)	1995
Fe-(Nb,Mo)-(Al,Ga)-(P,B,Si)	1995
Co-(Al,Ga)-(P,B,Si)	1996
Fe-(Zr,Hf,Nb)-B	1996
Co-Fe-(Zr,Hf,Nb)-B	1996
Ni-(Zr,Hf,Nb)-(Cr,Mo)-B	1996
Co-(Zr,Hf,Nb)-B	1997
Ni-(Zr,Hf,Nb)-B	1997
Fe-(Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb)-B	1997
Fe-Co-Ln-B	1998
Fe-(Nb,Cr,Mo)-(P,C,B)	1999
Ni-(Nb,Cr,Mo)-(P,B)	1999
Fe-Ga-(Cr,Mo)-(P,C,B)	1999
Fe-(Cr,Mo)-(C,B)	1999
Co-Ta-B	1999
Fe-Ga-(P,B)	2000
Ni-Zr-Ti-Sn-Si	2001
Ni-(Nb,Ta)-Zr-Ti	2002
Fe-Si-B-Nb	2002
Co-Fe-Si-B-Nb	2002
Ni-Nb-Sn	2003
Co-Fe-Ta-B-Si	2003
Ni-Pd-P	2004
Fe-(Cr,Mo)-(C,B)-Ln (Ln = Y, Er, Tm)	2004
Co-(Cr,Mo)-(C,B)-Ln (Ln = Y, Tm)	2005
Ni-(Nb,Ta)-Ti-Zr-Pd	2006
Ni-Pd-P-B	2009
Fe-(Nb,Cr)-(P,B,Si)	2010

1.4.3 Metode de obținere a aliajelor amorse masive

Aliajele amorse masive se pot obține în funcție de aplicațiile pentru care sunt utilizate. Aceste aliaje se pot obține sub diferite forme: cilindru, tuburi, plăci și sfere.

1.4.3.1 Metoda turnării în matriță – Turnarea sub presiune înaltă

Este una din cele mai utilizate metode de obținere a aliajelor amorse masive în industrie. Acest procedeu oferă ca avantaje viteze mult mai mari de solidificare și se pot obține produse cu forme mai complexe comparative cu metodele convenționale de turnare [17].

Aliajul metalic cu compoziție favorabilă amorfizării este topit în atmosferă controlată de argon prin inducție de înaltă frecvență. Aliajul topit este împins într-o matriță de Cu prin intermediul unui piston acționat hidraulic. Topitura aflată în contact cu pereții matriței se solidifică. Pentru a nu avea complicații în extragerea aliajului din matriță, în interiorul acesteia se aplică pe pereți un lubrifianț. Instalația este prevăzută cu un orificiu pentru evacuarea gazelor, cu scopul evitării porozității în topitură conform figurii 1.13 [18].

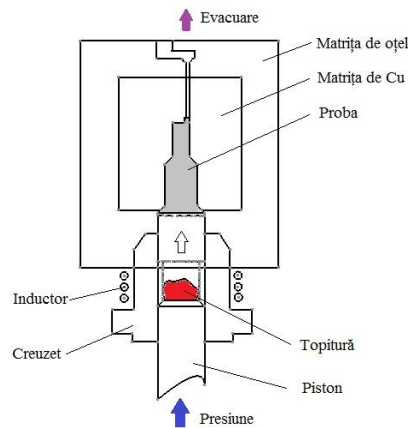


Figura 1.13 Turnarea în matriță sub presiune înaltă: 1.Evacuare; 2.Matrița de oțel; 3.Matrița de Cu; 4.Proba; 5.Inductor; 6.Topitură; 7.Creuzet; 8.Piston, prelucrat din [18]

Întregul proces se realizează în câteva milisecunde, obținându-se viteze de solidificare suficient de ridicate, obținându-se și o productivitate ridicată. Folosind această metodă, putem obține forme cât mai complexe și de dimensiuni mari.

Turnarea de înaltă presiune presupune utilizarea unor sisteme de aliaje Mg-Ln-MT și Ln-Al-MT (Ln=element al pământurilor rare, MT=metal de tranziție) care au plaja de răcire și capacitatea de amorfizare înaltă, fiind produse aliaje amorse masive cu grosimi de până la 10 mm, de formă cilindrică și sub formă de filme [17].

1.4.3.2 Procedeu de turnare prin aspirație

În figura 1.14 este prezentat schematic procedeu de turnare prin aspirație. Instalația de turnare prin aspirație este formată din două incinte: una superioară în care este topit aliajul (5), prin intermediul unui electrod (1), și una inferioară unde are loc procesul de turnare în matriță de Cu (4). Baza matriței este conectată la o sursă de vid (3). Când sursa de vid este decuplată se creează diferența de presiune

necesară forțării topiturii să pătrundă în incinta inferioară. Când se separă cele două incinte, diferența de presiune dintre cele două incinte permite ca topitura să fie aspirată în incinta de turnare și să fie solidificată în matrița de Cu [19].

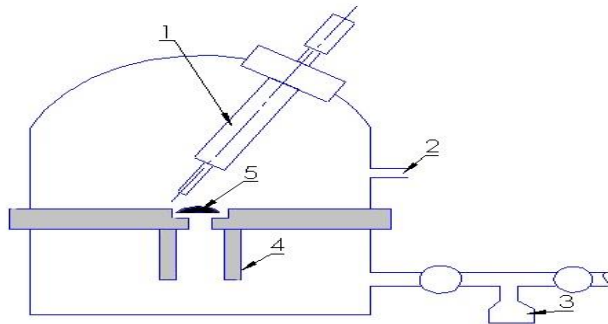


Figura 1.14 Turnarea prin aspirație: 1. Electrod; 2. Orificiu de admisie; 3. Incinta vidată; 4. Matrița; 5. Aliaj topit, prelucrat din [19]

1.4.3.3 Procedul turnării cu capac

Conform figurii 1.15, aliajul cu compoziție favorabilă amorfizării (3) este topit și introdus într-o matriță din Cu (4), prin intermediul unui capac (1) prin aplicarea unei presiuni de doar 1 kN, iar capacul fiind ghidat de un bloc de Cu (2). Solidificarea se produce rapid în partea inferioară, datorită contactului topiturii cu matrița de Cu cât și în partea superioară datorită contactului cu capacul metallic [20].

Un avantaj important al acestei metode este acela că vitezele ridicate de răcire sunt distribuite uniform. Folosind această metodă s-a obținut aliajul metalic amorf masiv cu compoziția chimică $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ sub formă de bară cu un diametru de până la 30 mm [20].

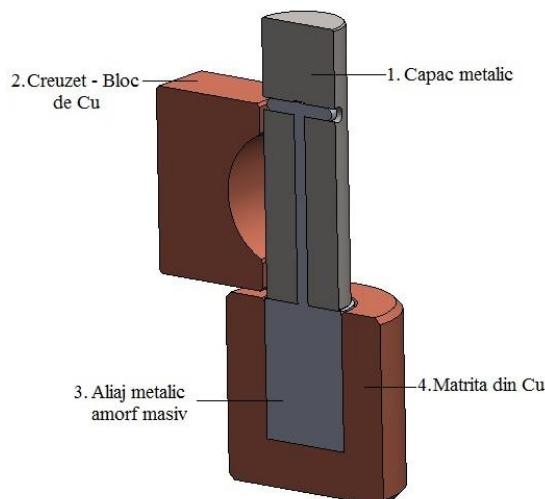


Figura 1.15 Turnarea cu capac, prelucrat din [20]

1.4.3.4 Metoda turnării și topirii prin arc electric

Este o metodă utilizată pentru obținerea de aliaje metalice amorse masive cu compoziții chimice care necesită viteze mici de răcire. În figura 1.16 este prezentată schematic metoda turnării și topirii prin arc electric: Aliajul (1) este topit prin arc electric (2) prin intermediul unor electrozi (3), iar căldura rezultată este absorbită de blocul de Cu (4) poziționat vertical față de matrița de Cu (5) [21]. Este o metodă asemănătoare turnării convenționale în matriță [1]. Totuși această metodă are următorul dezavantaj: deși se formează o structură amorfă, în centrul aliajului turnat s-a observat prezența zonelor columnare în regiunea formată între suprafața de contact dintre topitură și pereții matriței de Cu. Topirea cu arc electric presupune utilizarea aliajelor din sistemul Zr-Al-MT (metal de tranziție : Co,Ni,Cu) [21].

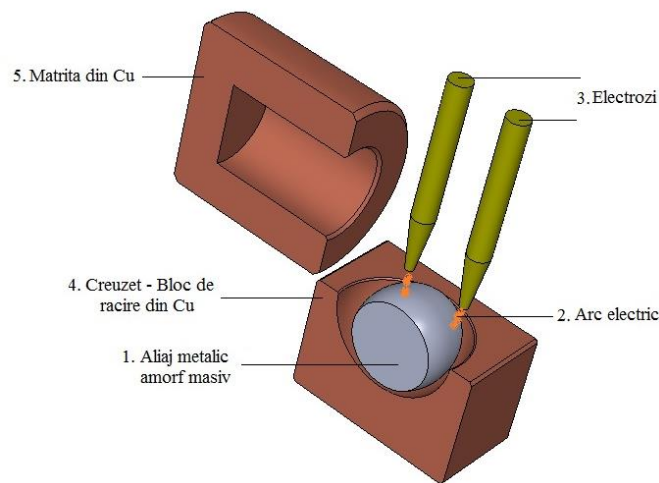


Figura 1.16 Topirea și turnarea prin arc electric: 1.Matrița de Cu; 2.Arc electric; 3.Topitura; 4.Bloc de Cu răcit, prelucrat din [21]

1.4.3.5 Metoda turnării libere

Turnarea în matriță este o metodă des utilizată în industrie pentru a produce diferite tipuri de produse. Acest procedeu oferă viteze mari de solidificare și obținere de forme complexe față de turnarea în forme temporare.

Turnarea în matriță de Cu reprezintă metoda cea mai utilizată pentru producerea aliajelor amorse masive. În figura 1.17 este prezentat schematic echipamentul utilizat pentru turnarea aliajelor amorse masive în matrița de Cu într-o incintă cu atmosferă controlată [18].

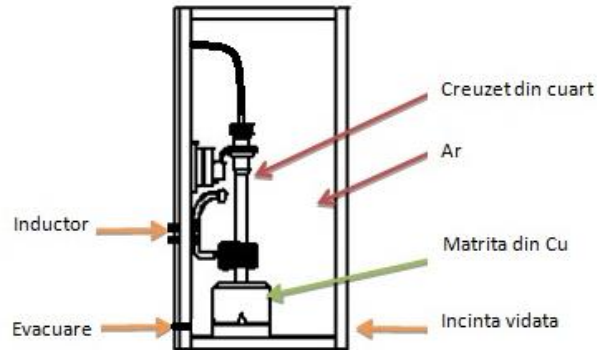


Figura 1.17 Instalație de turnare în matrita de cupru pentru aliajele metalice amorse masive în mediu protector, prelucrat din [18]

1.5 Aliaje metalice amorse masive pe bază de Zr și Fe

În ultimele două decenii au fost concepute un număr mare de sisteme de aliaje metalice amorse masive. Cu toate acestea în ceea ce privește aplicabilitatea lor industrială, numărul familiilor de aliaje este extrem de redus. Dintre acestea se pot aminti cele pe bază de Zr și Fe.

1.5.1 Aliajele amorse masive pe bază de zirconiu

În comparație cu sistemele de aliaje metalice amorse masive pe bază de Fe, cele pe bază de Zr pot fi considerate ca cele mai importante sisteme de aliaje metalice amorse masive datorită proprietăților mecanice cum ar fi rezistență mecanică și tenacitate ridicată, de biocompatibilitate, dar și datorită faptului că prezintă una din cele mai mari capacități de amorfizare, obținându-se produse masive după cum reiese și din rândurile de mai jos [22]. În figura 1.18 este prezentată grosimea maximă în funcție de anul în care au fost descoperite aliajele.

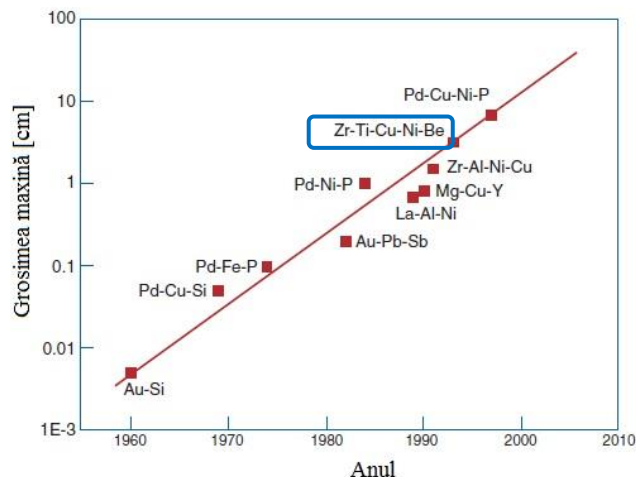


Figura 1.18 Grosimea maximă în funcție de anul în care au fost descoperite aliajele, prelucrat din [22]

Astfel primele aliaje metalice amorse masive cu grosimi de ordinul milimetrilor au fost obținute în sisteme pe bază de Mg și Ln, în 1988-1989, de către un grup de cercetători japonezi conduși de prof. A. Inoue de la Universitatea Tohoku din Sendai.

În paralel, un alt grup de cercetători americani conduși de prof. W.L. Johnson de la Caltech, Pasadena, au lărgit gama de **aliaje metalice amorse masive** dezvoltând seria **pe bază de Zirconiu**, cu adaosuri considerabile de Be și Ti. În anul 1991, în următoarea etapă au fost elaborate de asemenea împreună cu o familie de aliaje amorse masive pe bază de zirconiu cu mai multe elemente: Zr-Cu-Ni, Zr-Cu-Ni-Al și Zr-Al-Ni-Cu. Grosimile critice de turnare ale acestor aliaje s-au situat la valori în jur de 15 mm, reprezentativ fiind aliajul $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$.

Rezultatele lui Inoue au fost rapid recunoscute și cercetările au fost continuate de către Johnson și colaboratorii săi de la Universitatea din Caltech. Echipa lui Johnson a început căutarea compozițiilor favorabile amorfizării la începutul anilor '90, iar în anul 1993 Johnson și Peker au dezvoltat aliajul pe bază de zirconiu: Zr-Ti-Cu-Ni-Be, acesta fiind denumit ca Vitreloy 1 (Vit 1). Pentru aliajul pe bază de zirconiu cu compoziția: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$, de asemenea s-au atins grosimi spectaculoase de până la 50 mm. În următorii 10 ani, proprietățile aliajului Vitreloy 1 (Vit 1) au urmat a fi studiate intens. [9][12].

O importanță mare în obținerea unor materiale masive este reprezentată de optimizarea proporțiilor elementelor chimice componente după cum se observă și în diagrama din figura 1.19, unde se arată relația dintre compoziția aliajului și diametrul maxim obținut. Astfel pentru aliajul metalic amorf masiv cu compoziția Zr-Cu-Al-Ag s-a obținut prin turnare în matriță de cupru o bară cu un diametru de 25 mm [16].

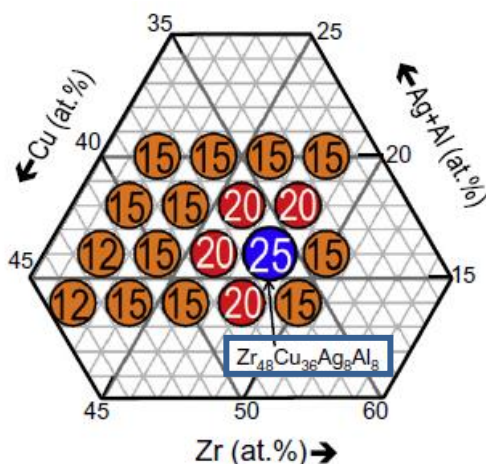


Figura 1.19 Relația dintre compoziția aliajului Zr-Cu-Al-Ag și diametrul maxim obținut, prelucrat din [16]

1.5.2 Aliajele amorse masive pe bază de fier

Dezvoltarea aliajelor amorse feromagnetice a început în anul 1965, după observarea experimentală a domeniilor magnetice în filmele amorse Fe-P și Co-P de către A. Brenner. Primul aliaj amorf masiv pe bază de Fe, cu compoziția chimică $Fe_{72}Al_5Ga_2P_{11}C_5B_4$ a fost dezvoltat în 1995 de către un grup de cercetători conduși de Akihisa Inoue [24]. De aici s-a deschis drumul spre dezvoltarea unor noi

compoziții de aliaje amorfe masive pe bază de Fe după cum se observă și în figura 1.20.

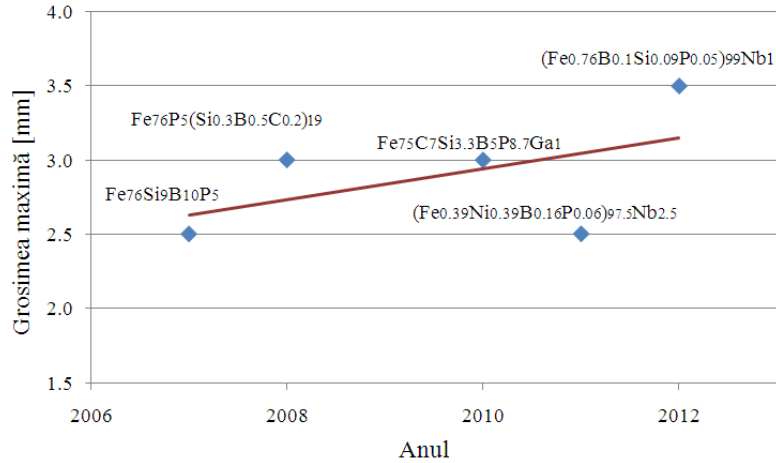


Figura 1.20 Grosimea maximă a aliajelor metalice amorfe masive în funcție de anul în care au fost descoperite, prelucrat din [25],[26],[27],[28],[29]

Aliajele amorfe feromagnetice au, de obicei, în componență unul sau mai multe metale de tranziție: Fe, Co, Ni, Cr și unul sau mai mulți metaloizi: B, C, P, Si. Gubanov a fost primul cercetător care a emis ipoteza existenței feromagnetismului în aliajele amorfe [23]. Metalele de tranziție prezente în compoziția aliajului, precum Ni pot îmbunătăți în mod semnificativ proprietățile magnetice moi, iar metaloizi precum B și Si au un rol foarte mare în formarea aliajelor metalice amorfe pe bază de Fe. Influența a proporției elementelor asupra diametrelor critice obținute în urma turnării de probe sub forme bare în matrită de Cu se prezintă și în figura 1.21, unde se arată corelarea dintre procente atomice ale elementelor de Si, B, P din compoziția Fe₇₆(Si_xB_yP_z)₂₄ [30].

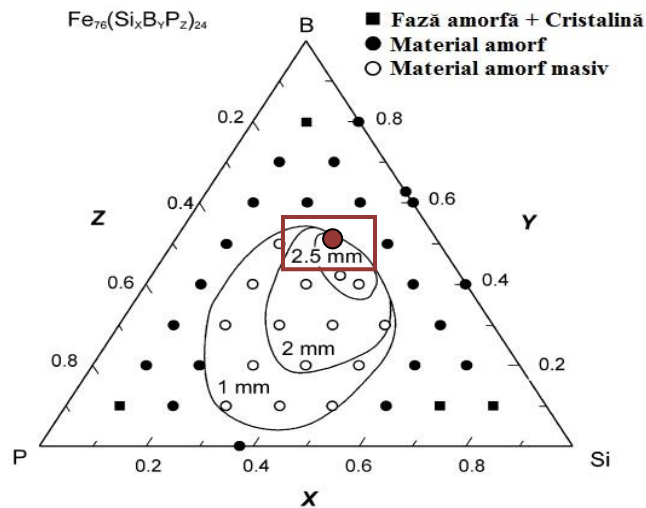


Figura 1.21 Relația dintre compoziția aliajului Fe₇₆(Si_xB_yP_z)₂₄ și diametrele maxime obținute, prelucrat din [30]

În mod similar și în figura 1.22 se arată o corelare a variației proporției elementelor Si, B și C din compoziția $Fe_{76}P_5(Si_xB_yC_z)_{19}$, capacitatea de amorfizare și diametrele critice obținute în urma turnării de probe sub forme de bare în matriță de Cu [30].

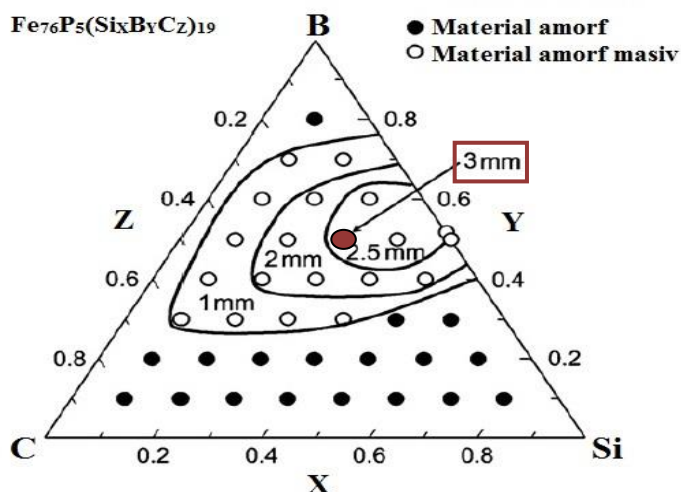


Figura 1.22 Relația dintre compoziția aliajului $Fe_{76}(Si_xB_yP_z)_{24}$ și diametrele maxime obținute, prelucrat din [30]

Acestea influențează capacitatea de amorfizare, stabilitatea termică și proprietățile acestor materiale. Aceste elemente au o puternică afinitate cu elementele de bază ale aliajelor amorse masive, de exemplu Fe și pământurile rare [31][32]. În comparație cu aliajele amorse pe bază de Zr, aliajele amorse pe bază de Fe oferă câteva avantaje importante: cost redus și bune proprietăți magnetice, însă fragilitatea și capacitatea de amorfizare scăzută a acestor materiale avansate pe bază de Fe reprezintă marele lor dezavantaj [23].

1.5.3 Proprietățile aliajelor metalice amorse masive

Aliajele metalice amorse posedă caracteristici deosebite și nemiîntâlnite la nici o altă clasă de materiale cunoscute în ultimele decenii. Aceste proprietăți excepționale se datorează absenței cristalinității care conduce la valori foarte ridicate ale rezistenței la rupere, compresiune și de asemenea, omogenitatea structurală prezentă într-un aliaj metalic amorf masiv, superioară aliajelor metalice cristaline conduce la creștere semnificativă a rezistenței la coroziune [33].

1.5.3.1 Proprietăți mecanice

Proprietățile mecanice îmbină comportarea ductilă la îndoire, forfecare și compresiune cu o duritate foarte ridicată și cu o valoare a limitei la curgere de ordinul $E/50$, unde E este modulul de elasticitate care prezintă o valoare ce se apropie de limita teoretică.

În figura 1.23 este prezentat cum aliajele metalice amorse masive printre care și cele pe bază de Zr și Fe, combină duritatea mult superioară aliajelor cristaline cu elasticitatea apropiată de cea a materialelor polimerice [22].

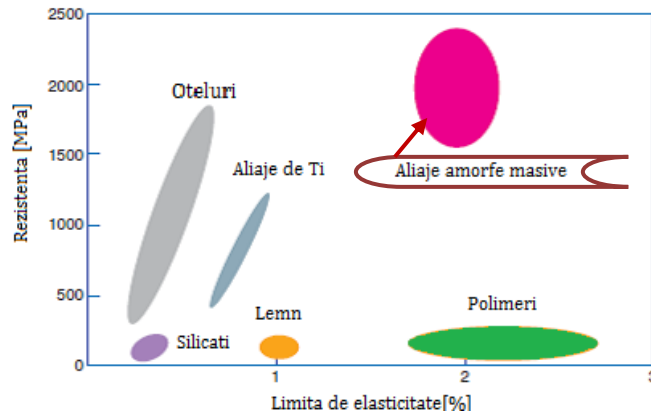


Figura 1.23 Rezistența mecanică în funcție de limita de elasticitate pentru diferite materiale, prelucrat din [22]

Comparând aliajele amorfe pe bază de Zr cu aliajele cristaline și cele de Ti, putem afirma că au densități similare, dar au modulul lui Young și o tensiune peste limita de rupere superioară. Sticlele metalice au o limită de curgere la tracțiune ridicată (1,9 GPa) și o rezistență specifică mare, făcându-le un posibil înlocuitor al Al, dar cu o mai mare rezistență la deformare plastică permanentă [22]. Pot absorbi mai puțină energie și pot elibera mai multă energie, însemnând că după aplicarea unei sarcini materialul poate reveni la forma inițială. Această proprietate de revenire le face utile în industria echipamentelor sportive.

Studiile au arătat că aliajele amorfe masive au modulul lui Young scăzut și o rezistență la tracțiune mult mai mare decât a aliajelor cristaline, diferența fiind de circa 60%. La aliajele amorfe avem diferite modele de ruperi fragile și plastice, diferite de cele observate la materialele cristaline [9].

În ceea ce privește **ductilitatea**, metalele amorfe au alungiri de rupere mici la solicitări de întindere (sunt foarte ductile la scară microscopică), iar **alungirea la rupere** în încercarea la tracțiune a metalelor amorfe este foarte mică, între 1,2 și 2,5 % [1][2].

Prin duritate se pot caracteriza din punct de vedere al proprietăților de rezistență metalele cu structură amorfă, existând corelații între valoarea durității determinată la nivel microscopic sau prin nanoindentare și valorile rezistenței la rupere, respectiv ale limitei de curgere. O astfel de corelație este reprezentată în relația [1]:

$$R_m = 0,3 \times HV + C \quad (1.2)$$

,unde R_m este rezistența mecanică la rupere, HV este duritatea, iar C o constantă ce depinde de material.

De asemenea s-a stabilit relații între limita la curgere și duritatea materialului [34]

$$R_c = \Delta \left(\frac{HIT}{2.8} \right) \text{ unde } \Delta = \left(\frac{h_f}{h_{max}} \right) \quad (1.3)$$

În relația (2) HIT reprezintă valoarea durității obținută prin nanoindentare, iar h_f și h_{max} reprezintă adâncimile de pătrundere finală, respectiv maximă a penetratorului [34].

Rezistența la rupere, R_m , prezintă valori ce se apropie de rezistența teoretică, probabil datorită absenței periodicității de translație. Unele aliaje metalice amorfe pe bază de Fe depășind oțelurile de înaltă rezistență.

În figura 1.24 - (a) este reprezentată relația dintre proprietățile mecanice ale aliajelor amorfe masive și materialele uzuale: rezistența la tracțiune $\sigma_{t,f}$, cu modulul lui Young (E), iar în figura 1.24 (b) avem reprezentată relația dintre proprietățile mecanice ale aliajelor amorfe masive și ale materialelor metalice uzuale: duritatea în unități Vickers (HV) și modulul lui Young (E) [9].

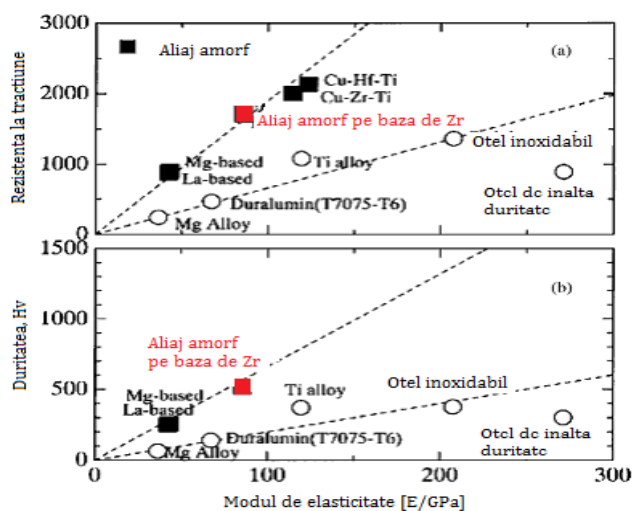


Figura 1.24 Relația dintre proprietăți mecanice și modulul de elasticitate al aliajelor amorfe masive pe bază de Zr cu alte materiale, prelucrat din [9]

Figura 1.25 prezintă dependența dintre duritate și limita la curgere pentru diferite familii de aliaje amorfe masive și aliaje convenționale. Se remarcă faptul că în cazul aliajelor amorfe masive avem valori ale durității și limitei la curgere superioare celor corespunzătoare materialelor metalice convenționale [10][35].

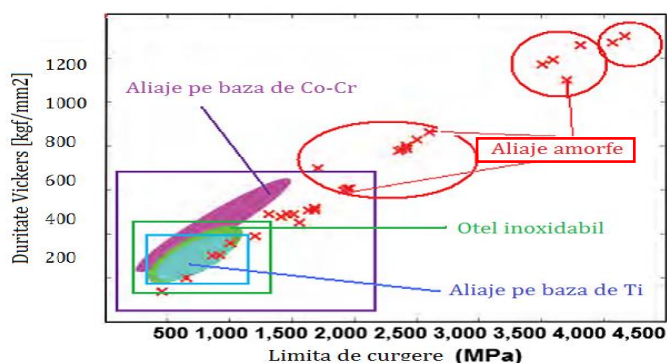


Figura 1.25 Limita la curgere a aliajelor amorfe masive, prelucrat din [22][35]

Aliajele amorfe masive pe bază de Zr prezintă energii mari de impact. Experimental s-au obținut energii de impact care variază de la 110 la 140 kJ/ m² alături de o tenacitate ridicată. Limita de oboseală este apropiată ca valori de cele ale aliajelor cristaline [10][9].

Deși un oțel de înaltă rezistență are una din cele mai mari limite de elasticitate a aliajelor metalice convenționale, se poate observa cu ușurință în figura 1.26 că limita de elasticitate a unui aliaj metalic amorf masiv este mult mai mare decât a unui oțel de înaltă rezistență. Pe de altă parte, modulul de elasticitate (Modulul lui Young) poate fi de obicei de până la 30% mai mic decât cel corespunzător unei structuri cristaline [36].

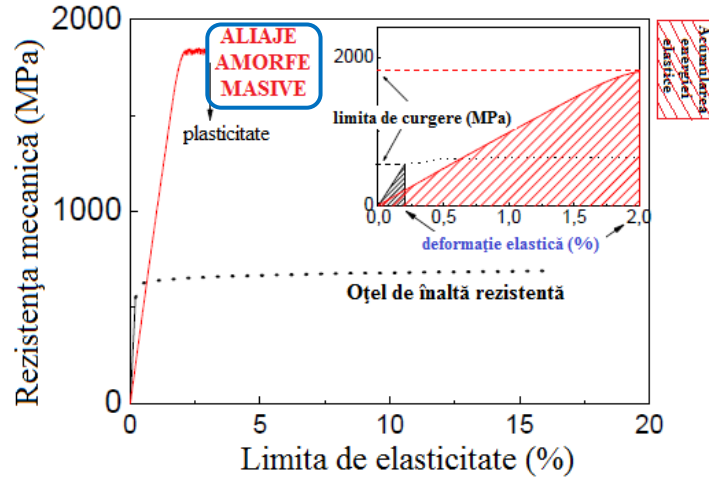


Figura 1.26 Curba convențională de tracțiune a unui oțel de înaltă rezistență în comparație cu un aliaj amorf masiv, prelucrat din [36]

Rezistența la compresiune este solicitarea unei piese sub acțiunea a două forțe egale și de sens contrar, fiind determinată cu ajutorul unei diagrame tensiune-deformație obținută în urma efectuării unor încercări mecanice specifice [37].

După cum se poate observa și din diagramele tensiune-deformație de mai jos modificarea concentrației de Al din compoziția aliajului metalic amorf masiv $Zr_{63-x}Cu_{24}Al_xNi_{10}Co$ supus la încercarea de compresiune îi influențează caracteristicile mecanice. Aliajul metalic amorf masiv cu concentrația de 13 % Al din compoziție prezintă cea mai mare rezistență la rupere de aproximativ 1850 MPa și o deformare plastică (scurtare) de circa 12.6 % (figura 1.27) [38].

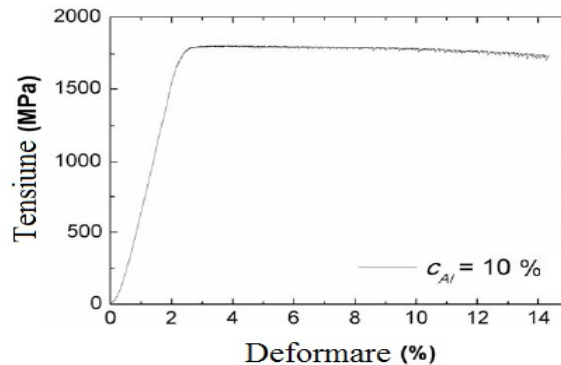


Figura 1.27 Curba tensiune-deformație pentru aliajul metalic amorf masiv cu compoziția $Zr_{63-x}Cu_{24}Al_xNi_{10}Co$, prelucrat din [38]

1.5.3.2 Proprietăți chimice

Rezistența la coroziune

Proprietatea chimică cea mai importantă este **rezistența la coroziune**, deoarece contactul materialelor metalice cu mediul este caracteristic pentru performanțele acestora în exploatare.

Fiindcă structura amorfă este o structură omogenă, rezistența la coroziune a aliajelor amorfe masive este superioară celorlalte aliaje. Absența limitelor de grăunți și a altor defecte de rețea cristalină face ca zonele critice în care se inițiază procesele de coroziune să dispară.

Aplicații ale aliajelor amorfe masive având proprietăți chimice excelente se regăsesc în industria medicală, acoperiri de protecție, conducte. Spre deosebire de aplicațiile ca materialele magnetice unde este nevoie de produse sub formă de benzi subțiri, în aplicațiile unde avem nevoie de rezistență la coroziune pe suprafețe mari, s-au dezvoltat tehnici speciale pentru acoperiri care să reziste agenților chimici [39][37].

Formarea acestor straturi, pelicule se produc din cauza existenței în structura unui aranjament atomic omogen și din cauza ordonării atomilor pe distanță mică, de asemenea și datorită lipsei limitelor dintre grăunți și lipsei defectelor din structura amorfă.

Rezistența la coroziune a aliajelor amorfe masive pe bază de Zr este datorată în principal formării oxidului de Zr sub formă de peliculă de grosime de câțiva nanometri. În plus alierea în cantități mici cu oxid de Al sau Be joacă un rol vital în îmbunătățirea rezistenței la coroziune. În figura 1.28 avem prezentată rezistența în timp a unor roți dințate, din două aliaje diferite. Unul este oțel și celălalt este aliaj amorf masiv pe bază de Zr [39].

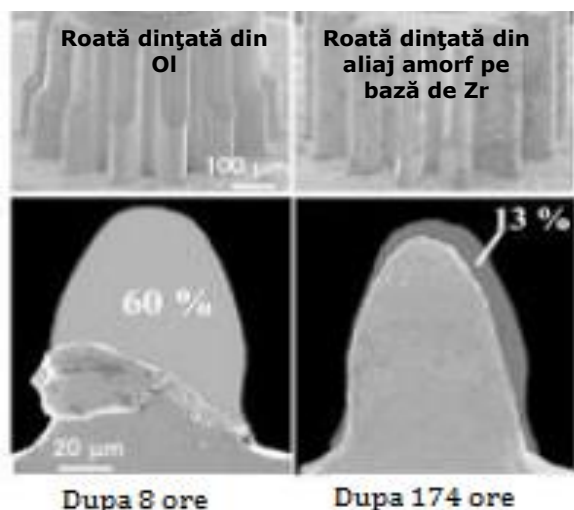


Figura 1.28 Durate de expunere în soluție acidă ale unor roți dințate din oțel și aliaj amorf pe bază de Zr, prelucrat din [39]

Se poate observa cum roata dințată realizată din oțel se degradează mult mai repede decât cea din aliaj amorf masiv pe bază de Zr, diferența de timp fiind de circa 32 de ori mai mare în favoarea aliajului amorf [39].

1.5.3.3 Proprietăți fizice

Proprietăți electrice

Rezistivitatea electrică a aliajelor amorfe și nanocristaline este mai mare decât a metalelor care prezintă o structură cristalină, astfel rezistivitatea electrică în stare cristalină este de $114 \times 10^{-8} \Omega m$, în stare amorfă este de $363 \times 10^{-8} \Omega m$, iar în stare nanocristalină este de $622 \times 10^{-8} \Omega m$ [1].

Rezistivitatea electrică (ρ) a sticlelor metalice prezintă două caracteristici distincte:

- un minim al rezistivității de tip Kondo sub care variază proporțional cu logaritmul temperaturii absolute;
- o valoare relativ mare a rezistivității ($\rho \sim 10^{-4} Wcm$) și un coeficient de temperatură mic al rezistivității la temperatură ambiantă, rezistivitate care își schimbă semnul cu compoziția.

Aliajele din familiile (Fe, Co, Ni) - B, Si, P sunt materiale magnetice, cu coercivitate scăzută și o rezistență electrică ridicată. Rezistența electrică ridicată duce la pierderi mici de curenți turbionari atunci când este supus alternativ la câmpuri magnetice, fiind astfel utilizate cu succes la fabricarea transformatoarelor de mare putere și la fabricarea senzorilor pentru detectarea curentului continuu [37]. Lipsa cristalinității conferă metalelor amorfe deosebite proprietăți electrice, ceea ce face ca aceste materiale să fie utilizate în practică; având pierderi mici la remagnetizare ele se utilizează la fabricarea transformatoarelor electrice de mare putere, la fabricarea senzorilor pentru detectarea curentului continuu.

În domeniul electronicii, se utilizează la fabricarea capetelor magnetice audio și video, a miezurilor magnetice pentru componente inductive din alimentatoarele de putere, a dispozitivelor anti-furt, a magnetometrelor, a traductoarelor de cuplu [37].

Proprietăți magnetice

Atomii pot avea momente magnetice provenite în principal din mișcarea de spin a electronilor, din momentul cinetic orbital al mișcării în jurul nucleului și din momentul cinetic orbital indus de câmpul magnetic aplicat. Pentru caracterizarea comportării magnetice a unei substanțe se introduce vectorul intensității de magnetizare, M numit și **magnetizare**. El se definește ca fiind suma vectorială a momentelor magnetice ale atomilor raportată la unitatea de volum [37].

Intensitatea de magnetizare depinde de câmpul magnetic extern aplicat, H . În anumite intervale ale intensității $M = \chi H$, unde factorul de proporționalitate χ , reprezintă **susceptibilitatea magnetică**.

Între **inducția magnetică B** [Tesla], intensitatea câmpul magnetic H [A/m] și magnetizarea M [A/m] are loc relația (2):

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu H \quad (1.2)$$

,unde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m este permeabilitatea magnetică a vidului, iar μ este permeabilitate absolută a substanței relație care se mai poate scrie și sub forma:

$$B = \mu_0 H + J \quad (1.2')$$

,unde J [Tesla] este intensitatea de magnetizare.

Feromagnetismul

Substanțele feromagnetice prezintă momentele magnetice ale atomilor dispuse paralel între ele. Magnetizarea M nu depinde liniar de intensitatea H a câmpului aplicat, și, cu excepția curbei de prima magnetizare, nici univoc, în sensul că poziția punctului reprezentativ în diagrama (H, M) depinde de istoria recentă; apare astfel, remanență magnetică, ceea ce conduce (în regim de polarizare ciclică)

la fenomenul de histerezis magnetic. În consecință, în regim de magnetizare periodică (în câmp magnetic alternativ), diagrama (H, M) se prezintă sub formă unui **ciclu de histerezis magnetic**. Principalele substanțe ce intră în această categorie sunt: Fe, Co, Ni, Gd, precum și unele aliaje ale acestora [37]. Volumul unui cristal feromagnetic nu este magnetizat în întregime în aceeași direcție: acesta cuprinde regiuni magnetizate uniform, numite **domenii de magnetizare spontană (domenii Weiss)**, ce sunt orientate după anumite direcții, denumite **axe de ușoară magnetizare**. Se vorbește, în acest sens, de o magnetizare spontană a feromagneticilor, axele de ușoară magnetizare având direcții specifice, de regulă de indici Miller mici (de exemplu, familia $\langle 100 \rangle$ la Fe, familia $\langle 111 \rangle$ la Ni, axa c la Co, etc.). Distribuția și dimensiunile domeniilor de magnetizare spontană depind de mai mulți factori (puritate, omogenitate, defecte structurale ca incluziuni nemagnetice, tensiuni interne, dislocații, granulația policristalului, etc.), iar orientarea momentelor magnetice în interiorul acestora se realizează cu respectarea condiției de energie minimă a zonelor de tranziție (**pereteți Bloch**), concretizată în continuitatea componentei normale la perete a **vectorului de magnetizare spontană M_s** (figura 1.29).

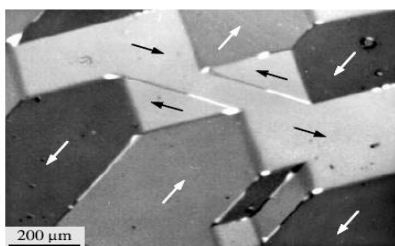


Figura 1.29 Domenii de magnetizare spontană și orientarea momentelor magnetice [37.B]

Substanțele feromagnetice se caracterizează prin faptul că magnetizarea M depinde de temperatură, figura 1.30. Temperatura la care M atinge valoarea nulă, T_c poartă numele de **temperatură Curie**. Peste această valoare materialele feromagnetice devin paramagnetice [37].

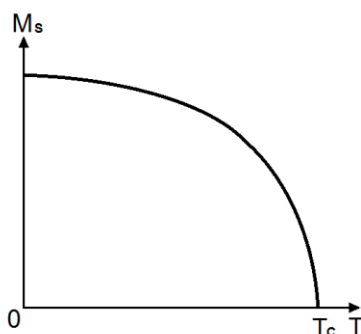


Figura 1.30 Variația magnetizării cu temperatura, prelucrat din [37]

Variația magnetizației M în funcție de câmpul magnetic H este prezentată în figura 1.31.

Curba OA se numește curbă de primă magnetizare. Valoarea magnetizării în punctul A corespunde saturației din punct de vedere magnetic. Încetarea aplicării câmpului magnetic, conduce la scăderea magnetizării conform curbei ACD [37].

Valoarea magnetizării M când intensitatea câmpului magnetic este $H = 0$, se numește **magnetizare remanentă M_r** . Demagnetizarea substanței feromagnetice, implică aplicarea unui câmp magnetic de sens opus celui inițial de valoare M_s , opusă celei corespunzătoare punctului A.

Modificarea câmpului magnetic H în sensul scăderii de la valoarea M_{\max} la 0 (când M atinge valoarea M_r) și apoi al creșterii până la H_{\max} (magnetizarea trecând prin valoarea 0 pentru $H = H_C$ și $M = M_s$ pentru $H = H_{\max}$) conduce la închiderea curbei. Se formează astfel ciclul de histerezis magnetic.

Comportarea feromagnetică este determinată în măsura cea mai mare de ușurința cu care pereții domeniilor de magnetizare (Bloch) se deplasează prin cristale [37].

Principalele mărimi întâlnite în reprezentarea curbei de magnetizare și a ciclul de histerezis ale unui material feromagnetic sunt: câmpul coercitiv, inducția remanentă, inducția de saturație și indicele de calitate.

Câmpul coercitiv, H_C [A/m] reprezintă valoarea intensității câmpului magnetic pentru care magnetizarea unui corp se anulează. Inducția de saturație, B_s [T] este valoarea pe care o prezintă inducția magnetică atunci când magnetizarea corpului M a atins valoarea de saturație M_s . Inducția remanentă, B_r [T] este valoarea inducției magnetice rămase în corpul magnetizat la anularea câmpului magnetic aplicat.

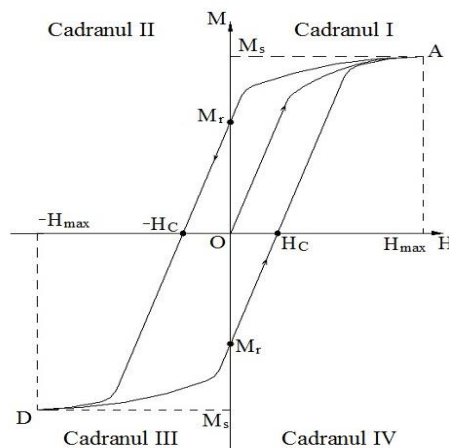


Figura 1.31 Curba de magnetizare și ciclul de histerezis ale unui material feromagnetic, prelucrat din [37]

Indicele de calitate, $(BH)_{\max}$ se definește ca fiind valoarea maximă a produsului dintre inducția magnetică și intensitatea câmpului magnetic. El este proporțional cu densitatea de energie magnetică înmagazinată de corp în procesul de magnetizare (J/m^3) [37].

În funcție de mărimea ciclului de histerezis, materialele magnetice se împart în:

- Materiale magnetice moi, ce au un ciclu de histerezis mic;
- Materiale magnetice dure, ce se caracterizează prin valori ridicate ale magnetizării M și ale câmpului H_C .

Materialele magnetice moi prezintă un ciclu de histerezis îngust, valori ridicate ale permeabilității și reduse ale câmpului coercitiv de cel mult 80 A/m. Ele

se magnetizează puternic în câmpuri slabe, dar își pierde magnetizarea la anularea câmpului magnetic aplicat [37].

Materialele magnetic dure își păstrează starea de magnetizare și după întreruperea acțiunii câmpului magnetizant. Se caracterizează prin cicluri de histerezis largi, câmp coercitiv mai mare de 4000 A/m și indici de calitate superiori [37].

Materiale magnetic moi

Materialele magnetic moi sunt acele materiale care sunt ușor de magnetizat și demagnetizat. Materialele magnetice moi prezintă un ciclu de histerezis îngust, pierderi mici prin histerezis și curenți turbionari, câmp coercitiv mic, inducție remanentă mică, inducție la saturație cât mai ridicată și permeabilitate magnetică mare.

În funcție de forma ciclului de histerezis, materialele magnetice moi au întrebuințări diverse. Astfel, un ciclu de histerezis înclinat are o permeabilitate magnetică relativ mică, constantă, iar inducția remanentă/ inducția de saturație este: $B_r/B_s = 0,1 \dots 0,5$ aceste materiale se folosesc la fabricarea miezurilor transformatoarelor, miezurilor bobinelor și a electromagneților [37]. Materialele cu permeabilitate magnetică mare și dependentă de câmpul magnetic aplicat, raportul inducție remanentă/ inducție de saturație este: $M_r/M_s = 0,6 \dots 0,8$ și se folosesc la confecționarea miezurilor transformatoarelor, și a electromagneților. Materialele care au raportul inducție remanentă/ inducție de saturație : $M_r/M_s = 0,8 \dots 0,9$ și sunt denumite materiale cu ciclu histerezis dreptunghiular și se folosesc la realizarea miezurilor pentru memorii magnetice și circuitelor de comutație [37].

Proprietăți magnetice ale aliajelor metalice amorfе

Datorită absenței simetriei cristaline, sticlele metalice sunt moi din punct de vedere magnetic. Sticlele metalice feromagnetice sunt constituite din metale de tranziție cu adaosuri de metaloizi. Comportarea lor poate fi explicată în termenii unui model rigid al benzilor de energie în care metaloidul furnizează electroni pentru banda de energie incompletă a metalului de tranziție. Absența limitelor de grăunte și a particulelor de fază secundare permite limitelor între domeniile magnetice să se deplaseze aproape liber, asigurând sticlelor metalice o mare ușurință de magnetizare. Totuși anumite condiții de prelucrare (recoacere în câmp magnetic, tensiuni interne neuniforme apărute în procesul de călire) pot să provoace o oarecare anizotropie magnetică asociată cu anizotropii structurali și compoziționali [37].

Structura domeniilor magnetice în sticlele metalice este în esență similară cu cea observată în aliajele cristaline, așa cum se constată în figura 1.32. Pentru sticla metalică pe bază de Fe-Co cu magnetostricțiune aproape nulă, structura domeniilor magnetice reflectă modelul de curgere, direcția de magnetizare fiind paralelă cu lungimea benzii la centrul acesteia, perpendiculară pe lungimea benzii la marginile acesteia [40].

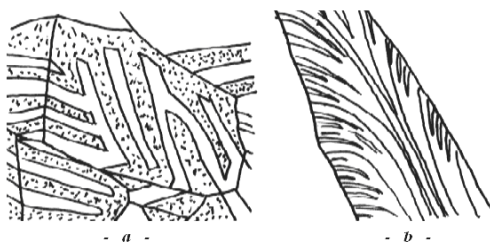


Figura 1.32 Structura domeniilor magnetice: a) în aliajul feromagnetic cristalin tip permalloy; b) în sticla metalică feromagnetică cu magnetostricțiune nulă din sistemul Fe-Co, prelucrat din [40]

În figura 1.33 este reprezentată sub formă de diagramă clasificarea materialelor cu proprietăți magnetice în funcție de câmpul coercitiv H_c [A/m], de inducția de saturație B_s [T] și de Inducția remanentă B_r [T]. Aliajele metalice amorfe cu proprietăți moi sunt încadrate în partea din stanga a graficului.

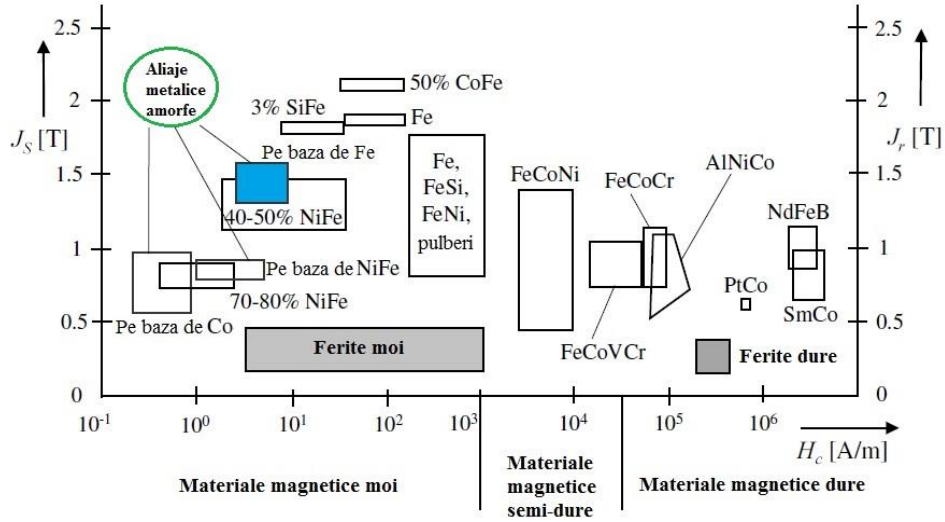


Figura 1.33 Clasificarea materialelor magnetice, prelucrat din [41]

CAPITOLUL 2. MATERIALELE METALICE AMORFE MASIVE DUALE

2.1 Prezentare generală

2.1.1 Definiție

Materialele metalice amorfe masive cu faze duale sunt caracterizate prin prezența a două faze metalice cu structuri amorfe distincte, prezentând o reunire de proprietăți specifice fiecărei faze componente și astfel atrăgând un mare interes în perspectivele obținerii de noi materiale.

Materialele metalice amorfe masive cu faze duale, în mod similar unui material compozit, este de așteptat să prezinte proprietățile ambelor aliaje metalice amorfe din care sunt compuse [42].

După cum se știe și în cazul materialelor metalice cristaline, aliajele cu o structură care prezintă faze policristaline și prezintă de obicei proprietăți mecanice și funcționale mai bune decât cele care au o singură fază cristalină.

În mod similar și pentru materialele amorfe, aliajele metalice amorfe masive cu faze poliamorfe se așteaptă să prezinte mai multe proprietăți unice și în combinații neobișnuite, decât aliajele care au în structură o singură fază amorfă.

Cele mai des întâlnite aliaje amorfe masive sunt cele pe baza de Zr. În cazul materialelor metalice amorfe masive duale pe bază de Zr și Fe, aliajul metalic amorf pe bază de Fe ca fază componentă este aliajul care prezintă bune proprietăți magnetice, dar cu o capacitate de amorfizare scăzută și din punct de vedere al comportării mecanice acesta prezintă fragilitate ridicată. Prin introducerea Zr este de dorit însă ca acest aliaj amorf dual să-și pastreze proprietățile magnetice, dar să prezinte și o îmbunătățire a proprietăților mecanice, atribuite componentei din aliaj metalic amorf pe bază de Zr, aliaj care are o bună tenacitate și un grad ridicat de amorfizare [43].

Toate aceste argumente arată actualitatea, dar și importanța foarte mare pe care o au în prezent aceste materiale amorfe masive duale în cercetarea științifică din domeniul ingineriei materialelor, deoarece aceste materiale pot deschide drumul spre găsirea unor noi aplicații în industrie.

2.1.2 Capacitatea de amorfizare

Cerințele pentru formarea unui material metalic amorf masiv dual impun pe de o parte o capacitate mare de amorfizare, iar pe de altă parte o puternică tendință de segregare a fazelor componente (tendință care însă este în contradicție cu regulile de obținere a unei capacități mari de amorfizare) [44].

Fenomenul de segregare este cunoscut în inginerie de o foarte lungă perioadă de timp și crează neplăceri în multe procese tehnologice. În domeniul metalurgiei pulberilor în aproape toate cazurile, particulele pulberilor metalice sunt de diferite dimensiuni, și nu se poate prezice întotdeauna dacă fenomenul segregăției va avea loc. Segregarea este posibilă datorită golurile care se crează în jurul particulelor atunci când sunt amestecate și compactate în vederea sinterizării. Particulele mari tind să se mute spre regiunile mai puțin dense alcătuite din particule mai mici [45].

Suprapunerea regiunii lichidului subrăcit al celor două aliaje metalice amorse masive este cel mai important factor în ceea ce privește capacitatea de amorfizare a acestor materiale metalice amorse masive duale [43]

Aliajele metalice amorse pe bază de Fe prezintă bune proprietăți de rezistență mecanică și excelente proprietăți magnetice moi. Totuși, capacitatea de amorfizare și deasemenea stabilitatea lichidului subrăcit a aliajelor metalice amorse pe bază de Fe este scăzută în comparație cu alte aliaje metalice amorse cum ar fi cele pe bază de Zr și Pd, după cum se poate observa figura 2.1.

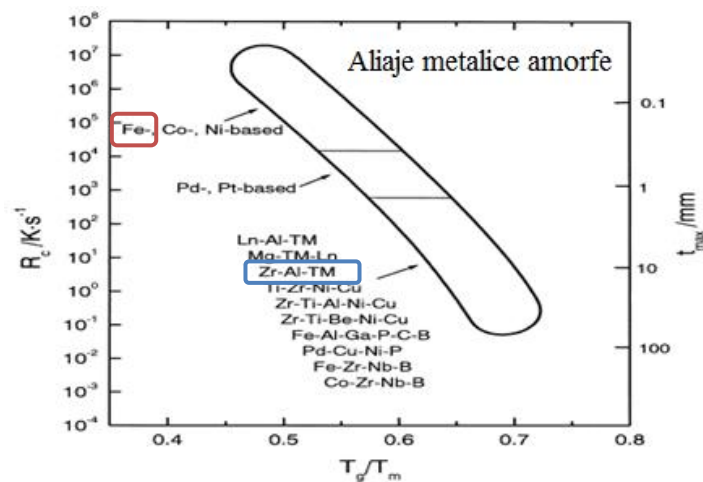


Figura 2.1 Variația vitezei critice de răcire, temperatura de tranziție vitroasă redusă și grosimea maximă obținută pentru diferite aliaje amorse masive, prelucrat din [46]

Probe de aliaje amorse masive pe bază de Fe de dimensiuni mai mari de 10 mm încă nu au fost elaborate prin metodele convenționale de turnare în matriță de cupru. Din câte s-ar putea presupune și din cauza dificultății de menținerea a unei viteze de răcire suficiente pe întreaga perioadă de turnare a probei, pentru a menține starea amorfă [47].

Una dintre cele mai importante și cunoscute familii de aliaje amorse masive pe baza de Zr este cea din sistemul de Zr-Al-Cu-Ni, datorită unei capacități foarte mari de amorfizare. Capacitatea de amorfizare ridicată se regăsește într-un interval larg de 50-70% Zr. Diagramele de mai jos din figura 2.2 prezintă gama compozițiilor din sistemele Zr-Al-Cu, Zr-Al-Ni și Zr-Al-Co și diametrele maxime obținute (15, 18 și 22 mm) pentru aliajele metalice amorse masive turnate în matriță de cupru [16].

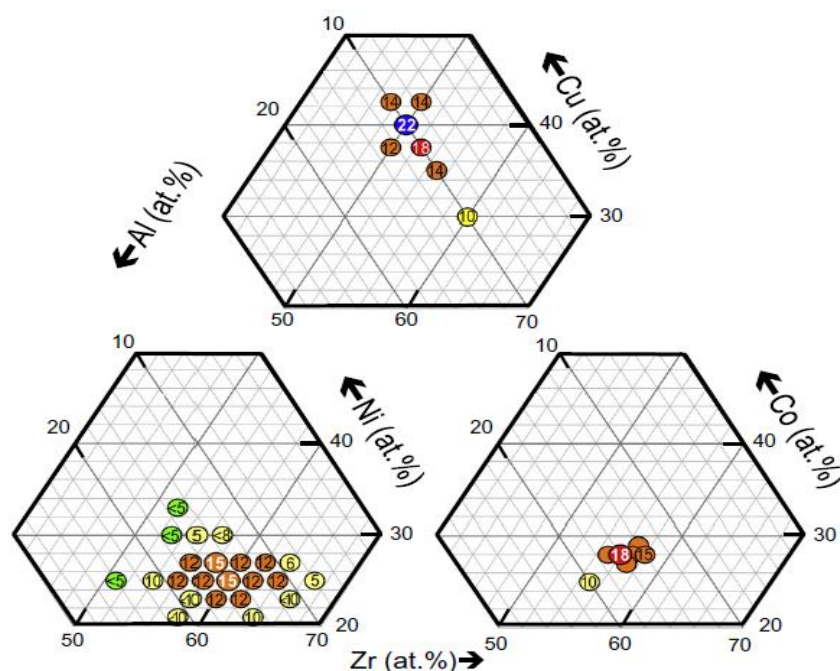


Figura 2.2 Gama de compoziții ale aliajelor amorphe masive din sistemele Zr-Al-Cu, Zr-Al-Ni și Zr-Al-Co și diametrele maxime obținute, prelucrat din [16]

Astfel aliajele metalice amorphe duale pe bază de Zr și Fe se elaborează având ca scop preluarea proprietăților favorabile din ambele faze amorphe, iar metalurgia pulberilor este o alternativă pentru metodele turnării libere [47].

2.1.3 Familii de aliaje metalice amorphe masive duale

Date despre materialele metalice amorphe masive duale au apărut în literatura de specialitate în urmă cu aproximativ 12 ani după cum este sumarizat și în tabelul 2.1. Acestea sunt niște materiale noi și prezintă un interes mare datorită asocierii proprietăților corespunzătoare fiecărei faze amorphe prezente în material.

Tabelul 2.1 Aliaje metalice amorphe masive duale cunoscute până în prezent

Nr.	Compoziții de DAPBMGs	Anul	Ref.
1	$(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)60\%(Fe_{40}Ni_{40}P_{12}B_8)40\%$ mas.	2003	[48]
2	$(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)70\%((Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6)_{95.5}Ga_{4.5})30\%$ mas. $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)50\%((Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6)_{95.5}Ga_{4.5})50\%$ mas.	2005	[43]
3	$(Mg_{49}Y_{15}Cu_{36})_{100-x}\%$ $(Ti_{50}Cu_{28}Ni_{15}Sn_7)_x\%$ vol.	2007	[42]
4	$(Fe_{72.5}Cu_1Nb_2Mo_2Si_{15.5}B_7)_x\%$ $(Co_{56}Fe_{16}Zr_8B_{20})_{100-x}\%$ mas.	2007	[49]
5	$(Ni_{52.5}Nb_{10}Zr_{15}Ti_{15}Pt_{7.5})50\%(Fe_{73}Si_7B_{17}Nb_3)50\%$ vol.	2009	[50]
6	$([(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4)71\%(Pd_{42.5}Ni_{7.5}P_{20}Cu_{30})29\%$ vol.	2010	[47]
7	$(Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18})70\%(Zr_{62}Al_8Ni_{13}Cu_{17})30\%$ vol.	2010	[51]

În cazul familiilor de aliaje metalice amorphe masive duale pe baza de Zr și Fe este de așteptat să se obțină proprietățile magnetice mai corespunzătoare aliajelor metalice amorphe pe bază de Fe însă de dimensiuni superioare. Cu cât procentul masic sau volumic al fazei pe baza de Fe va fi mai ridicat cu atât aceste materiale

duale vor prezenta proprietățile magnetice corespondente aliajelor metalice amorse feromagnetice cu o singură fază după cum se poate observa și din tabelul 2.2 și respectiv în diagrama din figura 2.3. În ceea ce privește formabilitatea acestor materiale duale (DAPBMGs), faza de Zr, în mod similar unui liant, are rolul de a crește capacitatea de amorfizare (știindu-se faptul că faza de Fe are o regiune a lichidului subrăcit mult mai îngustă) după cum se poate observa în tabelul 2.3 și respectiv în diagrama din figura 2.4.

Tabelul 2.2 Familii de aliaje amorse feromagnetice

Advanced materials	Ms [T]	Hc [A/m]	Ref
DAPBMGs 1	0,59	27,60	[48]
DAPBMGs 2	0,59	28,91	[43]
Fe-Si-B-P	1,51	0,80	[25]
Fe-Si-B-P-C	1,44	1,20	[26]
Fe-B-Si-P-Nb	1,45	1,00	[29]

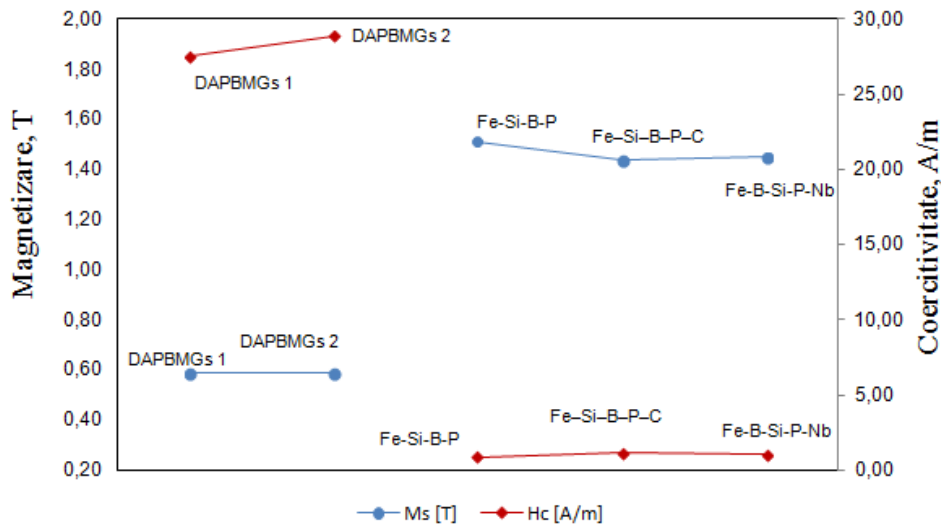


Figura 2.3 Familii de aliaje amorse duale pe baza de Zr și Fe, de aliaje amorse pe baza Fe și proprietățile lor magnetice corespondente (prelucrat din [48],[43],[25],[26],[29])

Tabelul 2.3 Capacitate de amorfizare (GFA)

Material avansat	ΔT_x [K]	Ref
DAPBMGs 1	47	[48]
Zr-Cu-Ni-Al-Ti	83	
Fe-Ni-P-B	40	

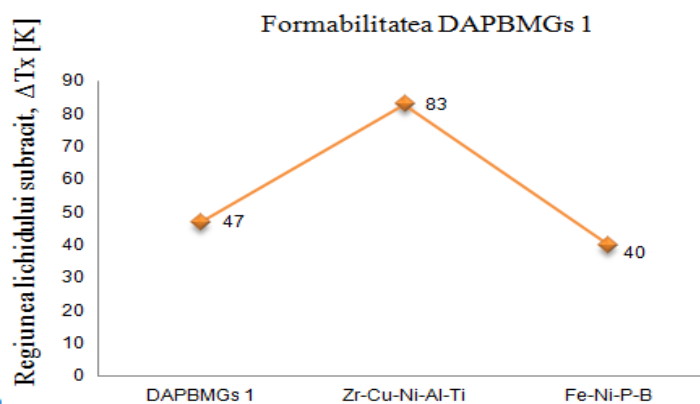


Figura 2.4 Capacitate de amorfizare a unui DAPBMGs și a fazelor care îl compun (preluat din [48])

2.1.4 Metode de obținere a materialelor metalice amorfe masive duale

Dezvoltarea metalurgiei pulberilor a fost determinată de progresul științific și tehnic care necesită produse cu proprietăți speciale ce nu se pot elabora prin alte procedee clasice.

Metalurgia pulberilor se impune ca o tehnologie rapidă și economică pentru obținerea unor produse cu proprietăți prestabilite, cu matrice metalică, aliaje sau combinații de nemetale, într-o multitudine de forme geometrice simple sau complexe. Principalele avantaje ale acestei tehnologii sunt: obținerea pieselor sinterizate la dimensiunile și forma geometrică finală, obținerea unor materiale și cu proprietăți speciale, ce nu pot fi elaborate prin procedee clasice, eliminarea pierderilor tehnologice, a consumului de energie și manoperă. Avantajele metalurgiei pulberii au dus, pe plan mondial, la o dezvoltare progresivă a acestei tehnologii față de celelalte, iar în țările puternic industrializate metalurgia pulberilor concurează cu succes cu tehnologiile convenționale cum ar fi: forjarea sau turnarea etc. Tehnologiile de procesare a pulberilor duc la creșterea productivității și eficienței economice, datorită consumului redus de materii prime, energie și muncă fizică efectuată de operatori [52].

Această metodă de metalurgie a pulberilor este viabilă și pentru obținerea de materiale amorfe masive duale. Ea presupune parcurgerea următoarelor etape (figura 2.5): obținerea pulberilor metalice amorfe prin atomizare sau prin măcinare de benzi metalice amorfe, amestecarea fazelor din pulbere metalică în vederea omogenizării și consolidarea materialului metallic amorf masiv dual prin presare la cald.

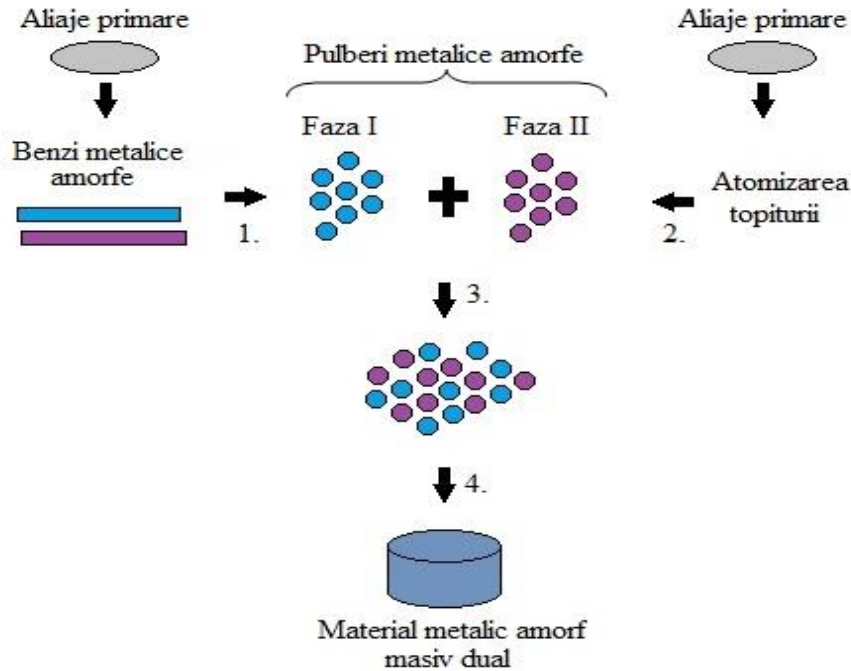


Figura 2.5 Obținerea materialelor metalice amorphe masive duale prin metalurgia pulberilor, prelucrare din [1][42][50]

După cum se poate observă, într-o primă etapă, din aliajul primar se elaborează pulberile metalice amorphe: prin procedeul Melt-Spining se obțin benzi metalice amorphe (1), care ulterior sunt măcinate în vederea obținerii pulberilor metalice amorphe sau se mai poate utiliza și un alt procedeu de obținere a acestor pulberi metalice amorphe, cum ar fi atomizarea topiturii cu jet de gaz inert (2). Aceste două faze metalice amorphe sub formă de pulberi (Faza I și Faza II) sunt amestecate omogen tot prin procedeul de macinare mecanică (3) având însă în vedere evitarea recristalizării. Într-o ultimă etapă se efectuează compactarea pulberilor (4) în regiunea lichidului subrăcit prin Presare la cald (Hot pressing) sau prin Sinterizare în plasmă cu scânteie (SPS).

O schematizare mai detaliată a acestui itinerariu tehnologic de obținerea materialelor metalice amorphe masive duale este prezentată în figura 2.6.

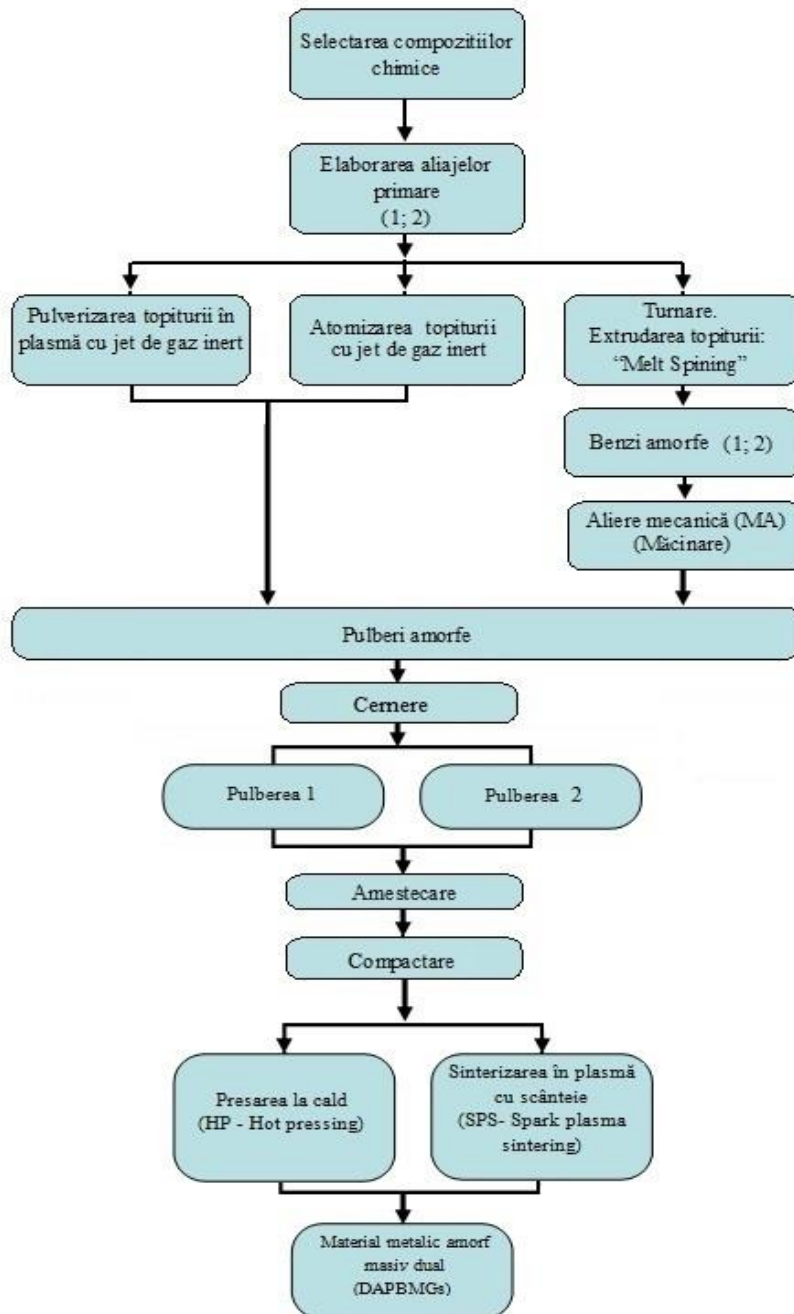


Figura 2.6 Itinerariul tehnologic al materialelor metalice amorphe masive duale

2.1.4.1 Obținerea benzilor metalice amorse prin metoda Melt-Spinning

Procedeu constă în ejetarea jetului de topitură printr-un orificiu al unui creuzet din cuarț, unde jetul de topitură este antrenat de o rolă din cupru aflată în mișcare de rotație la viteze mari. Componenta normală a forței centrifugale menține banda solidificată în contact cu suprafața rolei, iar componenta tangențială forțează banda solidificată să alunece pe panta rolei, conform cu figura 2.7. La acest procedeu se impun următoarele două condiții:

- Viteza de răcire la solidificare să depășească viteza minimă de vitrificare.
- Timpul de contact al benzii pe suportul metalic să fie suficient de lung, pentru că în momentul desprinderii de suport acesta să aibe temperatura sub temperatura cotului curbei de început de cristalizare, evitându-se cristalizarea și permițând obținerea de aliaje amorse [1].

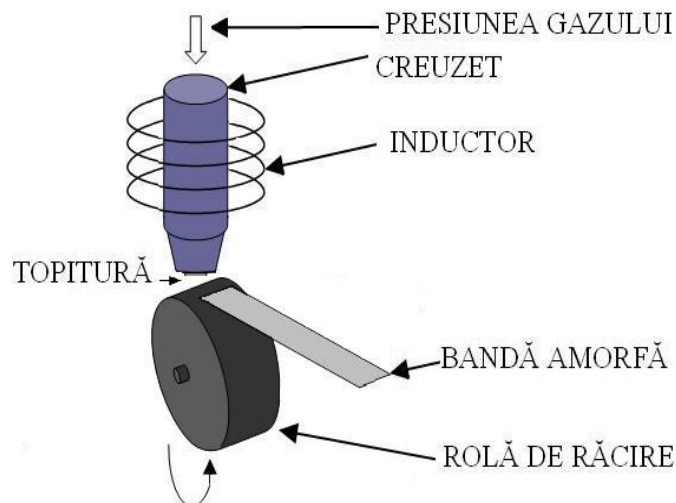


Figura 2.7 Metoda Melt-Spinning, prelucrat din [1]

2.1.4.2 Obținere a pulberilor metalice amorse

Măcinarea mecanică poate fi folosită pentru a produce mai multe tipuri de materiale, inclusiv pulberi amorse, pulberi nanocristaline, pulberi intermetalice, pulberi compozite și nanocompozite. Pentru înțelegerea mecanismelor legate de procesul de măcinare avem figura 2.8 unde este reprezentat schematic impactul între două bile de măcinat asupra materialului care este măcinat obținându-se astfel pulberile metalice, iar în figura 2.9 sunt ilustrate diferite tipuri de impact între bile, impact ce survine în timpul procesului [1].

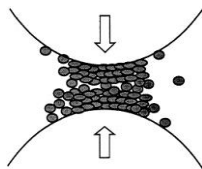


Figura 2.8 Impactul între două bile asupra materialului (benzi) care este măcinat, prelucrat din [53]

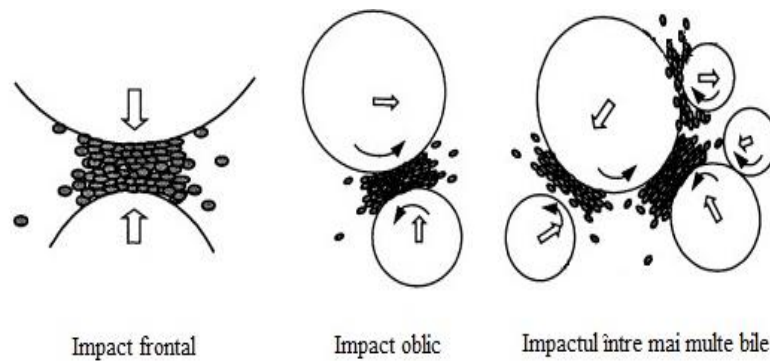


Figura 2.9 Forme de impact între bile în timpul măcinării, prelucrat din [53]

De regulă, măcinarea mecanică este efectuată în atmosferă inertă prin introducerea de argon în recipientul de măcinat. Măcinarea mecanică este efectuată fie într-o moară planetară de măcinat cu bile cu intensitate înaltă - high energy planetary ball mill - (Retsch, figura 2.10), fie într-o moară vibratorie cu bile - vibratory ball mill - (Spex, figura 2.11) sau în cazul când se doresc să se obțină cantități mari de pulbere măcinată, măcinarea se realizează într-o moară cu bile convențională - large conventional ball mill [1].



Figura 2.10 Moară Retsch PM 400, preluat din [54]

Benzile metalice sunt măcinate cu o anumită viteză de măcinare într-un recipient de măcinat din oțel cu ajutorul unor bile din oțel inoxidabil. Măcinarea se realizează la diferite rapoarte de greutate dintre materialul de măcinat și bilele de măcinat. Este recomandat ca materialul de macinat să prezinte o comportare fragilă pentru a facilita măcinarea, iar pentru evitarea oxidării măcinarea se efectuează în atmosferă inertă.

În timpul măcinării în vederea eliminării pericolului creșterii temperaturii astfel încât să se producă modificări structurale cum ar fi recristalizarea în cazul materialelor metalice amorfe, se recomandă ca măcinarea benzilor amorfe să se realizeze la o viteză de măcinare cât mai mică. În cazul materialelor cu o ductilitate ridicată măcinarea este recomandat să se efectueze în regim criogenic, aceasta conducând la fragilizarea benzilor cu o ductilitate ridicată și favorizând macinarea lor [1].



Figura 2.11 Moară SPEX 8000D, preluat din [55]

Atomizarea topitului cu jet de gaz inert la presiune mare este un alt procedeu de obținere a aliajelor metalice sub formă de pulbere. În vederea obținerii pulberilor amorse aceste instalații sunt modificate pentru asigurarea vitezelor mari de răcire necesare pentru obținerea structurii amorse.

În figura 2.12 este reprezentată schema de principiu a unei instalații de atomizare a topitului cu jet de gaz inert. Aliajul metalic primar (1) cu o compoziție chimică favorabilă amorfizării este topit într-un creuzet din cuarț sau grafit (2), în interiorul căruia este prevăzut un opritor (3) pentru a optura controlat canalul de trecere a jetului topit. Încălzirea până la temperatura de topire a aliajului se realizează prin inducție cu curenți de înaltă frecvență într-un inductor (4). Jetul de metal topit trece printr-o duză (5) care este amplasată în dreptul sistemului de atomizare prin care trece argon și de unde metalul topit este pulverizat în picături foarte fine de către gazul inert. Opritorul este prevăzut și cu o termocuplă (6). Picăturile rezultate trec prin recipientul de răcire (7) unde se răcesc ultrarapid, rezultând o pulbere metalică de formă sferică, ce trece prin separatorul (8) și se depune la baza bazinului de colectare (9) [1].

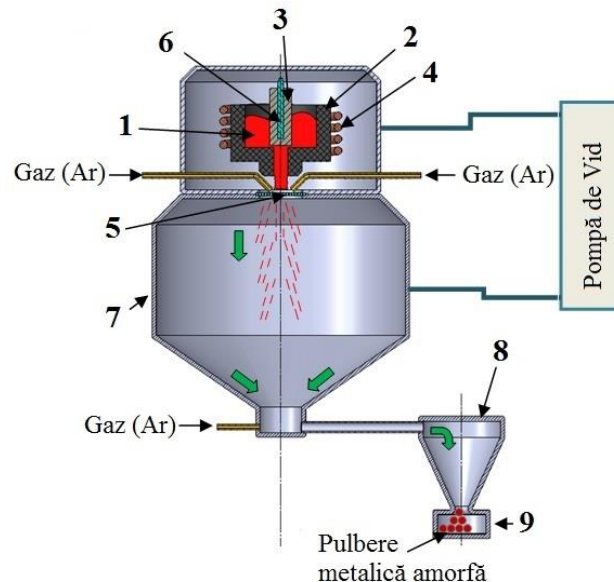


Figura 2.12 Schema de principiu a atomizării topitului cu jet de gaz inert, prelucrat din [56][57]

2.2 Metode de consolidare a pulberilor metalice amorfe

Dintre procedeele de consolidare aplicate în metalurgia pulberilor tradițională, pot fi utilizate pentru compactizarea pulberilor de sticlă metalică numai acele procedee care nu alterează starea amorfă a materialului. Printre acestea se înscriu procedeele de presare, și anume presarea izostatică la rece și presarea uniaxială la cald (Hot pressing). Prin aplicarea acestor procedee la consolidarea pulberilor amorfe de aliaj $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$, Miller și Murphy ajung la concluzia că se pot obține grade de curgere suficiente pentru densificarea pulberilor în produse amorfe compacte prin presare la cald temperaturi sub T_g , fără să se producă devitrificarea materialului [40].

2.2.1 Presarea la cald

În vederea consolidării pulberilor din aliaj metalic amorf prin presare la cald (figura 2.13), pulberea metalică amorfă este introdusă într-o matrită din grafit, iar încălzirea acesteia în cazul de față se face inductiv prin intermediul unui inductor prin care trec curenți de înaltă frecvență.

Presarea la cald se efectuează prin aplicarea unei forțe uniaxiale asupra materialului prin intermediul poansonelor, dar doar atunci când pulberile metalice amorfe ajung la temperatura corespunzătoare zonei lichidului subrăcit pentru a evita recristalizarea. Presare la cald se realizează într-o incintă cu mediu protector. Se face un vid înaintat după care se introduce argon. Controlul temperaturii din timpul procesului se efectuează prin intermediul unei termocuple [58].

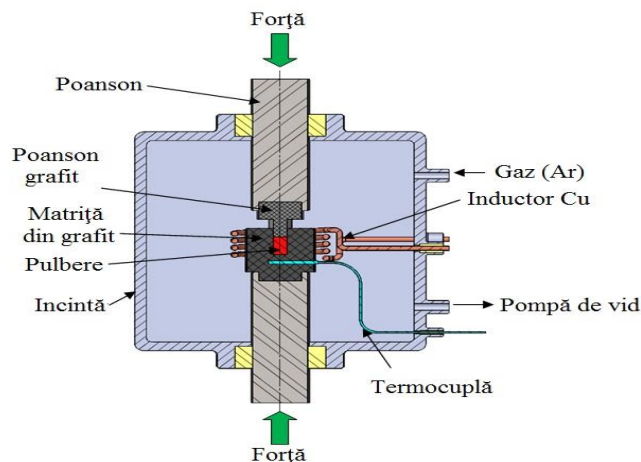


Figura 2.13 Instalație de presare la cald, preluat din [58][59]

Structura finală a unui material metalic amorf masiv dual obținut prin metoda presării la cald este controlată cu ajutorul a trei principali parametri:

- temperatura de încălzire (în zona lichidului subrăcit)
- presiunea aplicată simultan atunci când pulberile amorfe se află în regiunea lichidului subrăcit
- timpul presării la cald

Un exemplu al unei astfel de ciclograme cu principalii parametri ai presării la cald este reprezentată în figura 2.14. Un atribut cheie al acestei metode îl reprezintă aplicarea simultană a temperaturii și presiunii impuse [60].

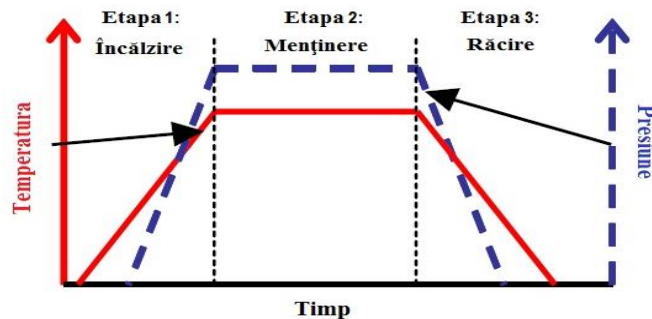


Figura 2.14 Parametrii presării la cald, preluat din [60]

Consolidarea pulberilor metalice se realizează prin sinterizare. În general sinterizarea este o operație de încălzire efectuată în atmosferă controlată care se aplică semifabricatelor presate. Se desfășoară la temperaturi inferioare temperaturii de fuziune a componentului principal din amestecul de pulberi. Consolidarea completă a pulberilor ca urmare a proceselor de sudare se produce prin difuzie, prin mărirea suprafeței de contact dintre particulele comprimatului. În timpul sinterizării are loc procesul de topire a componentului secundar sau a componentilor, diminuarea porozității precum și unele procese de recristalizare ceea ce este de evitat în cazul aliajelor metalice amorfe [37].

Etapele sinterizării prezentate în figura 2.15 sunt:

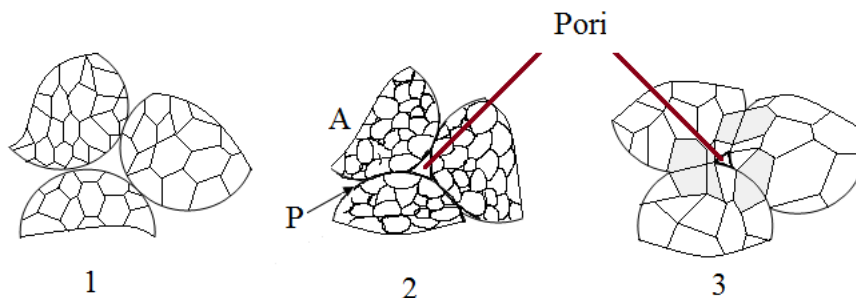


Figura 2.15 Etapele sinterizării: 1. etapa inițială 2. etapa intermediară 3. etapa finală, preluat din [37]

Etapa inițială (în figura 2.15 notată cu 1) în care punțile de legătură între particule sunt punctiforme.

Etapa intermediară (în figura 2.15 notată cu 2) apare la temperaturi mai ridicate la care atomii primesc o mobilitate suficientă pentru a difuza dintr-o particulă în alta stabilind punți de legătură P mai întinse între agregatele A. În această etapă se produce și recristalizarea, respectiv formarea de grăunți noi în interiorul particulelor. Porozitatea scade, dar există pori între diferitele agregate. Porii formează o rețea de canale intercomunicante.

Etapa finală (în figura 2.15 notată cu 3) în care grăunții nou apăruiți cresc prin deplasarea limitelor între fostele particule de pulbere, iar comprimatul se transformă într-o piesă și porii devin izolați.

Formarea punților de legătură între particule și micșorarea dimensiunii porilor presupune existența unor fenomene de transfer de masă care pot fi

exprimate prin mărimile indicate în figura 2.16 [38]. Astfel, se realizează creșterea razei exterioare ρ și a razei interioare R . Raza internă a punții x își mărește dimensiunea, iar distanța dintre centrele celor două particule L se reduce în timpul compactizării. Transferul de masă (figura 2.17) se realizează prin difuzia atomilor la suprafața particulelor de pulbere (3), pe suprafața de contact (2) și în interiorul particulelor (1) [37].

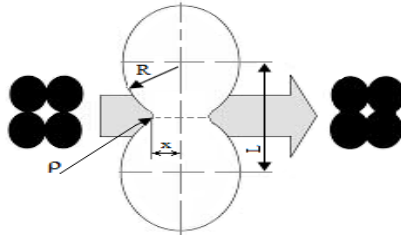


Figura 2.16 Modificarea formei particulelor în timpul sinterizării, prelucrat din [37]

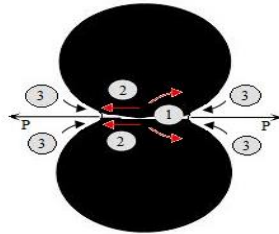


Figura 2.17 Difuzia atomică în timpul sinterizării, prelucrat din [37]

Datorită tensiunii superficiale γ , în zona punților de contact ia naștere o forță P care tinde să mărească raza internă ρ . Valoarea acestei forțe poate fi calculată cu relația:

$$P = \gamma \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{x} \right) \quad (2.1)$$

În mod similar, asupra particulelor acționează forța F , datorată tot tensiunii superficiale, care tinde să mărească raza R .

$$F = \frac{2\gamma}{R} \quad (2.2)$$

Sunt prezente și fenomene de evaporare-condensare la suprafața particulelor și deplasarea vacanțelor. Difuzia pe suprafața particulelor este favorizată de prezența lichidului în interiorul porilor. După dispariția legăturii dintre pori, posibilitățile de transport atomic prin evaporare-condensare și prin difuzie superficială se reduc, devenind mai intensă difuzia în interiorul grăunților. Principalii parametri tehnologici ai sinterizării sunt: temperatura de sinterizare T_s și durata sinterizării t_s .

Temperatura de sinterizare se determină cu relația $T_s = (2/3 \dots 4/5) T_f$ (3), unde T_f reprezintă temperatura de topire a componentului principal. Durata sinterizării depinde de temperatura sinterizării și de dimensiunile pulberilor. Cu creșterea temperaturii de sinterizare și prin utilizarea unor pulberi cât mai fine, durata procesului va fi mai scăzută [37].

2.2.2 Sinterizarea în plasmă cu scânteie (SPS)

Sinterizarea în plasmă cu scânteie (SPS- Spark plasma sintering) este un procedeu nou ce constă în aplicarea unei presiuni uniaxiale și a unui curent continuu

pulsatoriu pentru a sinteriza pulberile din material metalic. Temperatura procesului este relativ mică, iar timpul de sinterizare este relativ scurt în comparație cu metoda convențională de sinterizare prin presare la cald unde are loc și o încălzire externă [61]. Acest mod direct al încălzirii permite aplicarea unor viteze de încălzire și de răcire foarte mari, îmbunătățind densificarea și promovând mecanismele de difuzie (figura 2.18), care să permită menținerea proprietăților intrinseci ale nanopulberilor în produse deplin dense.

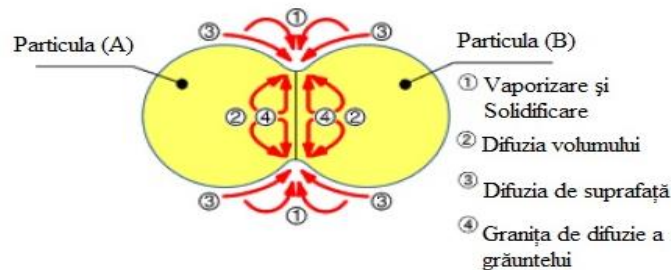


Figura 2.18 Transferul de material realizat în timpul sinterizării a două particule de pulberi metalice amorse în timpul procesului de SPS, prelucrat din [62]

Ea este considerată ca o metodă de sinterizare rapidă în care puterea de încălzire nu este distribuită numai asupra volumului pulberii compactate omogen la scară microscopică. Mai mult decât atât puterea de încălzire este disipată exact în locurile de contact între particulele de pulberi metalice, unde energia este necesară pentru procesul de sinterizare (figura 2.19) [62].

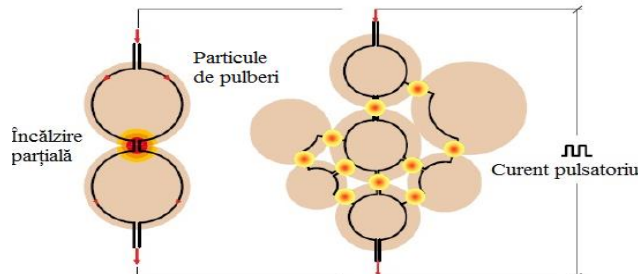


Figura 2.19 Disiparea energiei la scară microscopică, prelucrat din [62]

O schematizare a unei instalații SPS este prezentată în figura 2.20 și are următoarea descriere funcțională:

- pulberile metalice amorse sunt introduse în interiorul unei matrițe (1), iar curentul pulsatoriu este generat de un generator de energie (2), curent ce trece prin particulele de pulbere în interiorul matriței din grafit și prin poansoanele din grafit (3).
- pulberile sunt sinterizate la o anumită temperatură în zona lichidului subrăcit care. Temperatura este monitorizată prin intermediul unor termocuple (4) cu un timp de menținere prestabilit. Sinterizarea se realizează prin aplicarea unei presiuni uniaxiale prin intermediul aceluși poansoane din grafit (3) care sunt montate într-o celulă de sarcină (5). Poansoanele sunt fixate într-o presă cilindrică hidraulică (6) și sunt acționate de la o unitate hidraulică (pompa hidraulică) notată cu (7).

- matrița (1) și poansoanele din grafit (3) sunt pozitionate într-o incintă cu mediu protector notată cu (8) și este prevăzută cu o fereastră de observare (9). Din interiorul incintei se scoate aerul prin intermediul unei pompe de vid (10) și se introduce gaz inert (11). Atât pompa cu vid, gazul inert, cât și pompa hidraulică și generatorul de curent continuu pulsatoriu sunt acționate de un sistem de reglare și control electronic (12) [63][64].

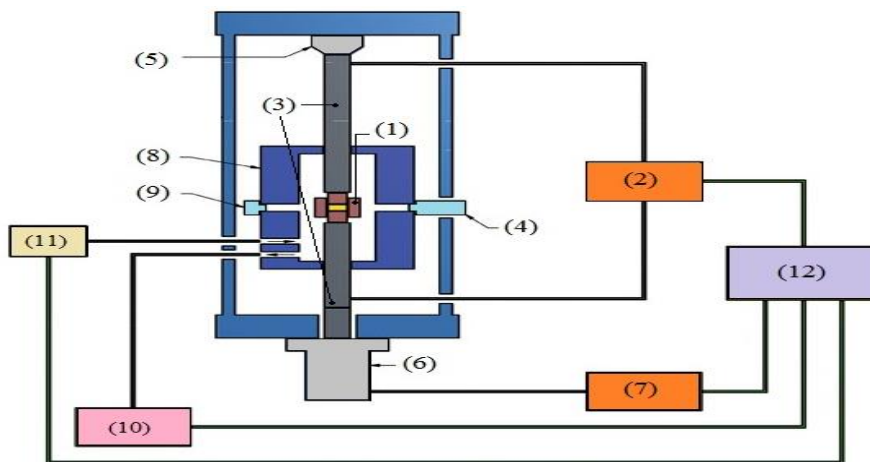


Figura 2.20 Schemă de principiu a unei instalații SPS, preluată din [63][64]

În figura 2.21 este ilustrat modul în care curentul pulsatoriu trece prin particulele de pulbere în interiorul matriței în timpul procesului SPS [62].

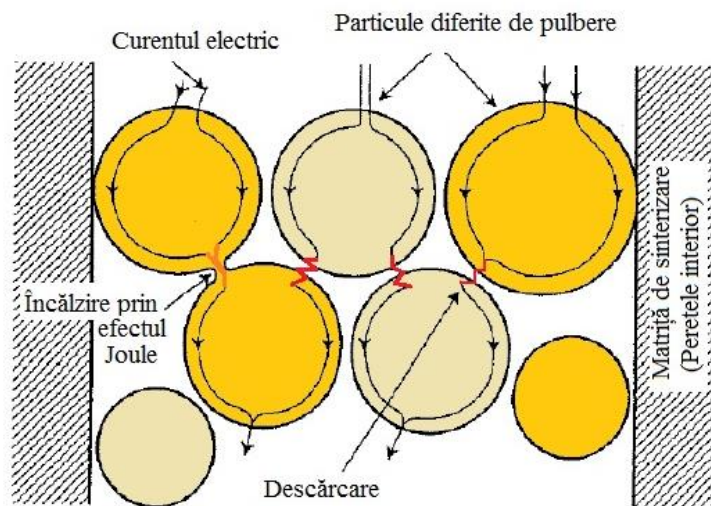


Figura 2.21 Modul în care curentul pulsatoriu trece prin particulele de pulbere în interiorul matriței în timpul procesului SPS, preluată din [62]

Principalele avantaje ale acestei metode sunt:

- sinterizarea materialelor foarte dense
- porozitate controlată
- absența lianțiilor
- conservarea structurii particulelor componente
- costuri reduse de operare
- reproductibilitate [61].

În pofida numeroaselor avantaje ale aceste metode trebuie menționat faptul că în procesele SPS problema conductivității electrice corespunzătoare aliajelor metalice din care sunt elaborate pulberile și realizării unei distribuții omogene a temperaturii de sinterizare, reprezintă o problemă deosebit de pronunțată mai ales la acele materiale care prezintă o conductivitate electrică scăzută [62].

Principalii parametri tehnologici care intervin în procedeul de sinterizare SPS conform figurii 2.22 sunt:

- temperatura, viteza de încălzire
- presiunea, viteza de aplicare a presiunii
- viteza de răcire
- timpul de mentinere [61].

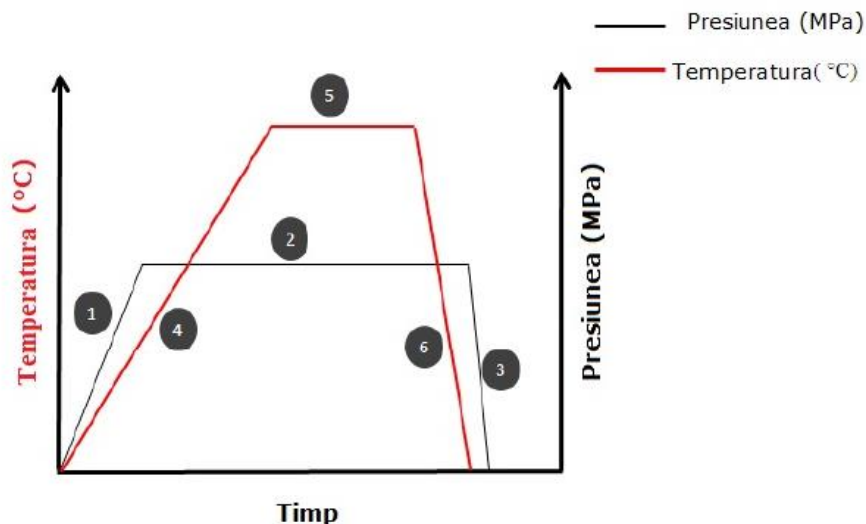


Figura 2.22 Parametrii SPS: (1) viteza de aplicare a presiunii, (2) presiunea maximă (pătrată), (3) îndepărtarea presiunii, (4) viteza de încălzire, (5) temperatura maximă (înmuiere), (6) viteza de răcire, prelucrat din [61].

Un aspect important al sinterizării în plasmă cu scânteie, similar metodei de presare la cald îl reprezintă temperatura de încălzire-menținere. Încălzirea și menținere se efectuează doar în regiunea lichidului subrăcit (între T_g și T_x) pentru a evita recristalizarea și pentru a păstra structura amorfă după îndepărtarea presiunii uniaxiale și răcire [50].

2.3 Aplicații

2.3.1 Aplicații ale aliajelor metalice amorse masive

Datorită proprietăților unice și în combinații neobișnuite, aliajele metalice amorse masive pot fi utilizate în foarte multe domenii. O caracteristică foarte importantă este aceea că se pot fabricate relativ ușor prin turnare ultrarapidă. Astfel sunt posibile aplicații în domenii variate cu ar fi: industria aerospațială, navală, industria de echipament sportiv, obiecte de lux, sisteme de securitate, aplicații medicale și aparate electrice [9].

În tabelul 2.4 este prezentată o corelare dintre caracteristicile fundamentale și diferite aplicații ale aliajelor metalice amorse masive.

Tabelul 2.4 Caracteristicile materialelor în funcție de domeniile de aplicare [9]

Caracteristici fundamentale	Domeniu de aplicații
Rezistență mare	Materiale structurale pentru mașini
Duritate ridicată	Materiale pentru tăiere
Tenacitate ridicată	Materiale pentru matrite
Rezistența energiei la impact ridicată	Materiale pentru scule
Rezistența la oboseală ridicată	Materiale pentru lipit
Energie elastică ridicată	Materiale pentru echipamente sportive
Rezistența la coroziune ridicată	Materiale rezistente la coroziune
Stocare de hidrogen ridicată	Materiale pentru stocarea de hidrogen
Rezistența la uzură mare	Materiale pentru aparate de scris
Proprietăți magnetice moi bune	Materiale pentru magneți moi
Permeabilitate de înaltă frecvență mare	Materiale magnetostrictive bune
Eficient ca electrozi	Materiale pentru electrozi
Atenuare acustică ridicată	Materiale pentru absorbția acusticii
Proprietate de auto ascuțire	Materiale penetrante
Foarte fluid ca și material vâscos	Materiale compozite

Articole sportive

Aliajele metalice amorse masive pe bază de zirconiu, datorită proprietăților sale mecanice deosebite au fost utilizate în industria articolelor sportive în vederea confecționării: croselor de golf (figura 2.23), rachetelor de tenis, croselor de baseball și pieselor de bicicletă[65].



Figura 2.23 Croses de golf confecționate din aliaj metalic amorf masiv pe bază de zirconiu cu compoziția $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, prelucrat din [65]

Micro mecanisme de precizie și rezistență

Prin metoda turnării ultrarapide a aliajului metalic în matriță este posibilă producerea unor piese de dimensiuni foarte mici din aliaj metalic amorf masiv datorită caracteristicii excelente de umplere a acestora. În figura 2.24, în stânga sus este ilustrată o roată dințată solară obținută din aliajul amorf masiv cu compoziția $Ni_{53}Nb_{20}Zr_8Ti_{10}Co_6Cu_3$, componentă a angrenajului unui micromotor [66].

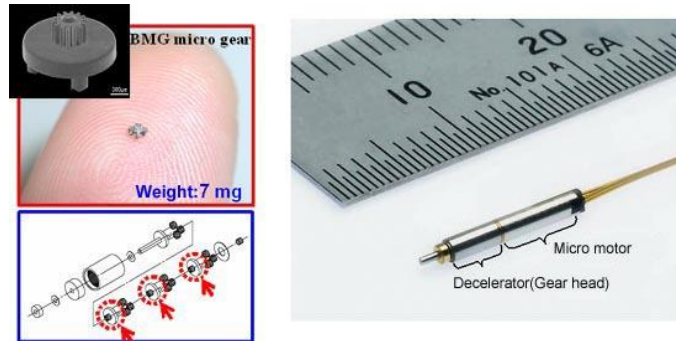


Figura 2.24 Roată dințată din aliajul amorf masiv $Ni_{53}Nb_{20}Zr_8Ti_{10}Co_6Cu_3$, componentă a angrenajului unui micromotor, prelucrat din [66]

În figura 2.25 sunt prezentate de asemenea produse de dimensiuni foarte mici din aliaje amorse pe bază de Zr, utilizate în mecanica fină în vederea obținerii de roți dințate, arcuri tip spiră și arbori de dimensiuni reduse [10].

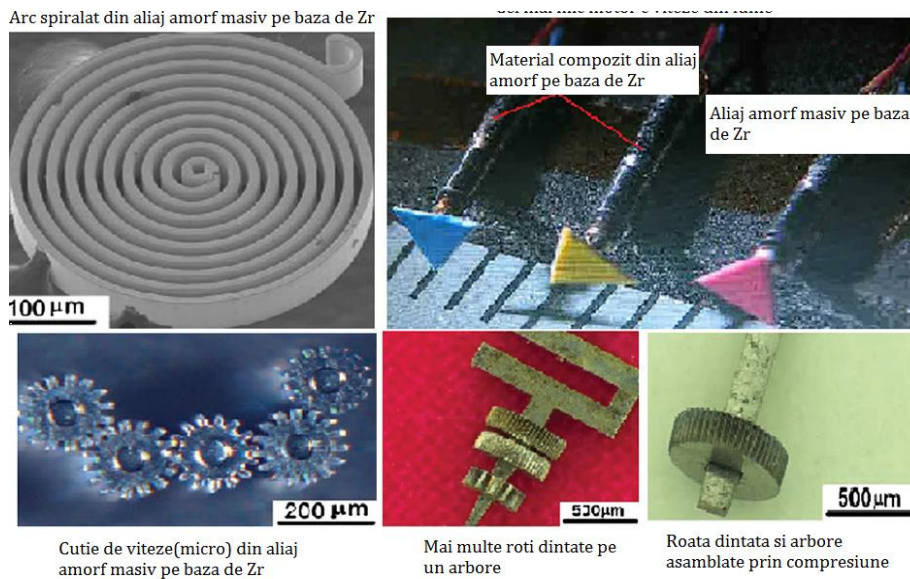


Figura 2.25 Produse de dimenisuni reduse realizate din aliaj amorf pe bază de Zr, prelucrat din [10]

Colectoare de energie solară

În industria spațială, NASA a implementat pentru nava spațială GENESIS colectoare de energie a curenților solari utilizând un nou aliaj metalic amorf masiv. În figura 2.26 sunt prezentate colectoarele de energie de pe nava GENESIS [22].

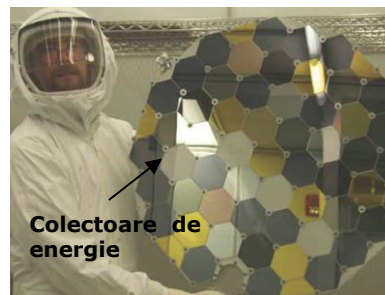


Figura 2.26 Imagini ale colectoarelor de energie solară realizate din aliaj amorf masiv, prelucrat din [22]

Instrumente medicale

Un domeniu important este cel al industriei medicale: materiale biocompatibile, aliaje non-alergenice, materiale protetice și instrumente de chirurgie. Se doresc aceste materiale datorită proprietăților unice de biocompatibilitate, rezistenței la uzare excelente, raport duritate-densitate foarte bun în comparație cu titanul sau oțelul inoxidabil. Multe produse care beneficiază de aceste proprietăți avantajoase sunt dispozitivele reconstructive, implanturile vertebrale sau plăci și șuruburi de fixare a oaselor în cazul fracturilor. De asemenea o serie de instrumente chirurgicale sunt confecționate din aliaje amorf massive (2.27 și 2.28) [67][68].

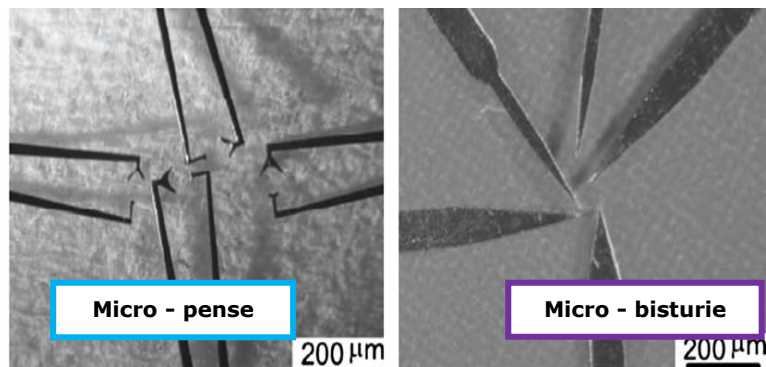
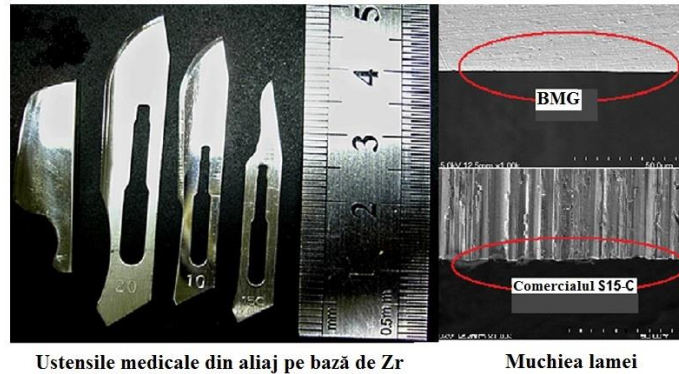


Figura 2.27 Micro-pense și bisturie realizate din aliaje metalice amorf pe bază de Zr, prelucrat din [67]



Ustensile medicale din aliaj pe bază de Zr Muchiea lamei
 Figura 2.28 Bisturie realizate din aliaje amorse masive pe bază de Zr utilizate în industria medicală, prelucrat din [68]

Încălzire electrică prin pardoseală

O aplicație care prezintă interes a luat naștere în domeniul instalațiilor de încălzire. Este o aplicație de viitor care presupune utilizarea aliajelor amorse masive sub formă de benzi un exemplu în figura 2.29. Este o tehnologie nouă care poate fi folosită pentru orice tip de locuință și oferă foarte multe avantaje, cum ar fi :

- încălzirea se produce rapid, operează la temperaturi mici și are o rată de transfer termic mare;
 - durata de viață majoră;
 - consumul de curent este redus;
 - este o formă naturală și confortabilă de încălzire comparativ cu metodele convenționale;
- Se prognozează că va fi o aplicație ce se va dezvolta pe parcursul anilor [69].

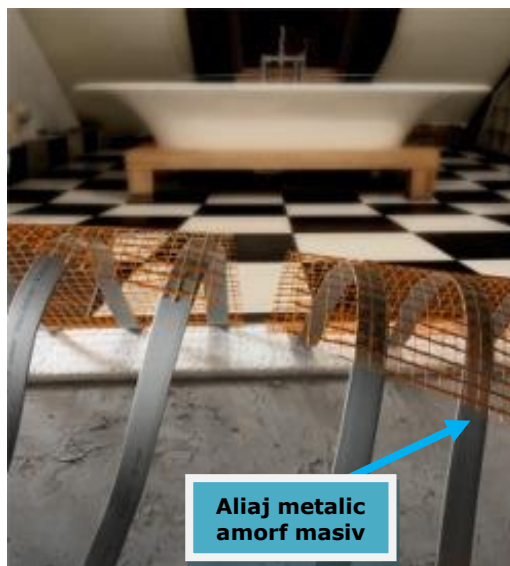


Figura 2.29 Benzi realizate din utilizate în instalații de încălzire, prelucrat din [69]

Carcase pentru echipamente electronice

O aplicație deja de succes o reprezintă fabricația de carcase pentru memory stick-uri și telefoane mobile. Deși sunt turnate asemenea plasticului prin injecție, aceste produse nu se contractă ($<0.03\%$) atunci când se solidifică asigurându-se aceeași formă tuturor pieselor. Piesele turnate prezentând o suprafață foarte fină și care nu mai necesită alte prelucrări mecanice.

Structura amorfă a metalului combină unele dintre cele mai bune și neobișnuite proprietăți cum ar fi: elasticitatea cu duritate ridicată, rezistență mare la coroziune și implicit o rezistență neobișnuit de mare la zgârieturi, ceea ce este o caracteristică foarte importantă în realizarea de carcase pentru diferite echipamente electronice. În figura 2.30 este ilustrată o cutie pentru un telefon mobil și în figura 2.31 o cutie de memory stick [70].



Cutia unui telefon din aliaj metalic amorf masiv

Figura 2.30 Cutia unui telefon mobil fabricata de Liquidmetal Technologies, preluat din [70]



Figura 2.31 Cutia unui memory stick de SanDisk Corporation, preluat din [71]

Senzori de curent

Metalele amorse și feromagnetice își găsesc aplicații și în construcția senzorilor de curent continuu utilizați în domeniul electronicii de putere sau al fizicii la acceleratori de particule. Un astfel de senzor de curent (figura 2.32) presupune înfășurarea unei benzi amorse într-o bobină deja formată, permițând măsurarea unui curent de până la 200 A. Este de dimensiuni mici și este potrivit pentru măsurarea curentului continuu fără a provoca componente ondulatorii mari [1].

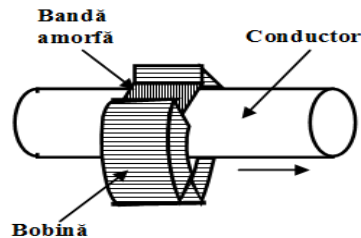


Figura 2.32 Senzor de curent cu bandă amorfă inserată în bobină, prelucrat din [1]

Un alt domeniu de utilizare a materialelor magnetice moi îl constituie dispozitivele electronice. Aliajele magnetice cristaline clasice pentru electronică sunt aliaje scumpe pe bază de nichel sau pe bază de cobalt (aliaje de tip permalloy). Metalele amorfe pe bază de cobalt cu magnetostricțiunea nulă posedă o permeabilitate magnetică extrem de ridicată, în special la frecvențe înalte (≥ 10 kHz), fiind totodată extrem de dure (duritatea Vickers ≈ 800 daN/mm²) și cu o bună rezistență la coroziune. Ele își găsesc aplicații ca materiale pentru capul de înregistrare și redare ale casetofoanelor, ca și al discurilor magnetice de memorare. Datorită combinației între o mare densitate de flux magnetic și o excelentă rezistență la uzură, capetele de înregistrare produse din aceste benzi de sticlă metalică sunt superioare ca performanțe globale în raport cu capetele confecționate din ferită sau permalloy-uri.

Capetele de înregistrare din metale amorfe sunt utilizabile la aparatele de înregistrat audio și video, la computere și în aparatura științifică. În general, metalele amorfe pentru capete de înregistrare au compoziții din sistemul Fe-Si-B cu adaosuri de vanadiu, molibden, mangan, sau aluminiu care reduc magnetostricțiunea fără a altera substanțial magnetizarea la saturație. Compozițiile optime sunt cele cu magnetostricțiune nulă, bogate în cobalt cu adaosuri de elemente nemetalice bor și siliciu pentru formarea sticlei [1][40].

2.3.2 Aplicații ale materialelor metalice amorfe masive cu faze duale

Aplicații materialelor metalice amorfe masive cu faze duale se vor regăsi în viitor în principalele industrii unde deja aliajele metalice amorfe și respectiv aliajele metalice amorfe masive au început să înlocuiască aliajele metalice cu structură cristalină.

Un avantaj al acestor materiale noi este posibilitatea de a obține aceste materiale compozite la dimensiuni mai mari decât a materialele metalice amorfe masive obținute până în prezent și cu forme geometrice complexe. În figura 2.33 sunt prezentate principalele domenii și aplicații unde ar putea fi folosite materialele metalice amorfe masive cu faze duale [10].

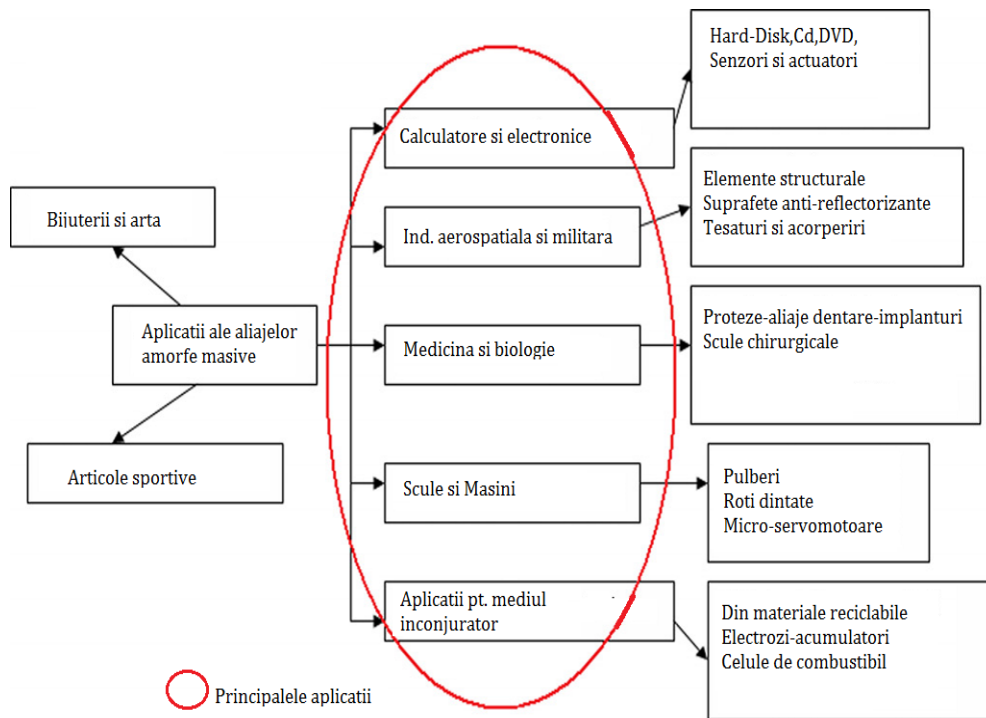


Figura 2.33 Aplicații ale aliajelor amorse masive în diferite industrii, prelucrat din [10]

CAPITOLUL 3. SCOPUL, OBIECTIVUL ȘI ACTIVITĂȚILE CERCETĂRII

Justificare

În ultimele decenii asistăm la o perioadă de expansiune în ceea ce privește producerea aliajelor metalice amorfe, datorită asocierii unor combinații de proprietăți nemaîntâlnite la materialele metalice convenționale. Având în vedere că aceste aliaje se obțin prin răcirea rapidă a topiturii se pot realiza produse de dimensiuni reduse de tipul benzilor, a firelor și sau de tipul unor bare. Aliajele metalice amorfe pe bază de Fe prezintă excelente proprietăți magnetice moi cum ar fi: permeabilitate magnetică ridicată, câmp coercitiv și o inducție remanentă mică, acestea putând fi asociate și cu o buna rezistență la coroziune, însă în ceea ce privește proprietățile mecanice prezintă o fragilitate ridicată [49]. Aceste aliaje pe bază de Fe au o capacitate de amorfizare redusă, obținându-se produse sub formă de bare cu diametre cuprinse între 1 și 6 mm [19]. Proprietățile magnetice recomandă utilizarea acestor materiale metalice amorfe pe bază de Fe pentru fabricarea de transformatoare electrice de mare putere, a capetelor de înregistrat de la aparatele audio și a senzorilor [38]. Aliajele pe bază de Zr au o capacitate de amorfizare foarte ridicată obținându-se produse sub formă de bare cu diametre de până la 50 de mm și cu excelente proprietăți mecanice [19]. Necesitatea de obținere a unor produse de dimensiuni cât mai mari a condus la o intensificare a cercetărilor în ceea ce privește obținerea unor aliaje metalice amorfe cu faze duale, caracterizate prin prezența a două faze metalice cu structură amorfă, reunind proprietățile specifice fiecărei faze componente.

Scop

În acest context cercetările întreprinse în această lucrare au avut ca scop obținerea unor noi tipuri de materiale metalice amorfe masive cu proprietăți magnetice moi, de diferite forme și dimensiuni superioare aliajelor amorfe masive pe bază de fier obținute prin răcirea topiturii.

Obiectiv

În consecință cercetările s-au axat pe realizarea unor materiale amorfe masive cu faze duale pe bază de Zr și Fe din familiile Zr-Cu-Ni-Al-Ti respectiv Fe(Co,Mo,Cr-Al)-B-Si-P-C.

Activități

Activitățile aferente îndeplinirii acestui obiectiv major ce vor fi urmărite sunt: elaborarea aliajelor metalice amorfe pe baza de Zr și Fe sub formă de pulberi, caracterizarea pulberilor metalice amorfe din punct de vedere structural (prin difracție cu raze X, analiză termică diferențială și prin microscopie electronică), obținerea materialelor metalice amorfe masive duale pe bază de Zr și Fe prin presarea la cald, caracterizarea materialelor metalice amorfe masive duale pe bază de Zr și Fe din punct de vedere structural (prin difracție cu raze X, analiză termică diferențială și prin microscopie electronică cu baleaj), caracterizarea din punct de vedere al proprietăților mecanice și magnetice a aliajelor metalice amorfe masive duale elaborate.

CAPITOLUL 4. ELABORAREA MATERIALELOR AMORFE MASIVE DUALE PE BAZĂ DE ZIRCONIU ȘI FIER CU PROPRIETĂȚI MAGNETICE MOI

4.1 Alegerea compozițiilor chimice

În vederea obținerii unui material metalic amorf cu faze duale pe baza de Fe și Zr cu proprietăți magnetice moi într-o prima etapă s-au ales compozițiile chimice ale aliajelor primare corespunzătoare celor două faze ale materialului dual, compoziții care sunt favorabile amorfizării.

4.1.1 Alegerea compoziției chimice a aliajelor pe bază de Fe

Este cunoscut faptul că aliajele eutectice din familiile de aliaje metal de tranziție-metaloid au cea mai mare capacitate de amorfizare. În consecință B, Si și P vor prezenta concentrații procentuale în jurul eutecticelor (figura 4.1, figura 4.2 și figura 4.3). Pentru îmbunătățirea performanțelor magnetice s-a introdus suplimentar Co, respectiv Mo, Cr-Al în detrimentul fierului.

În consecință s-au ales pentru elaborare familiile:

- Fe-Si-B-P-C
- Fe-Co-Si-B-P-C
- Fe-Mo-Si-B-P-C
- Fe-Cr-Al-Si-B-P-C

, rezultând aliajele prezentate în tabelul 4.1

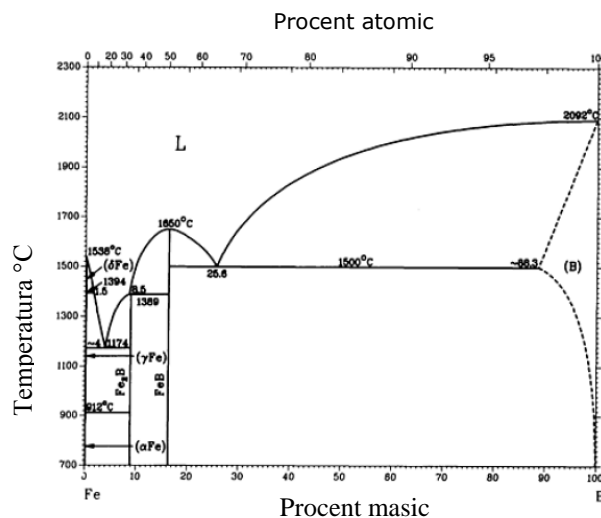


Figura 4.1 Diagrama de echilibru Fe-B, prelucrat din [72]

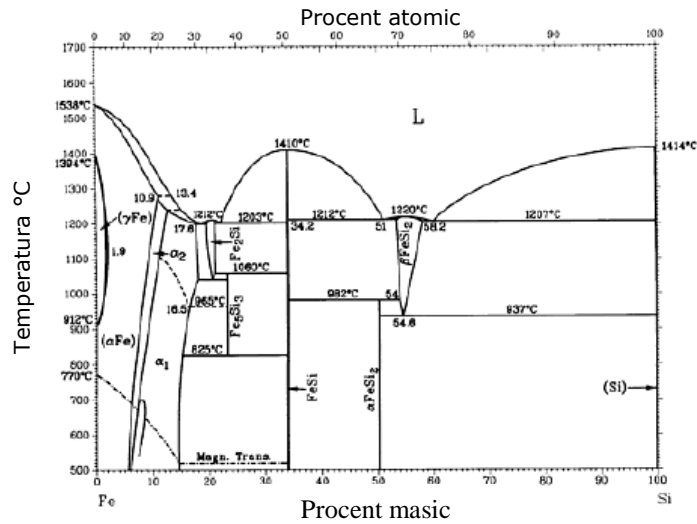


Figura 4.2 Diagrama de echilibru Fe-Si, prelucrat din [72]

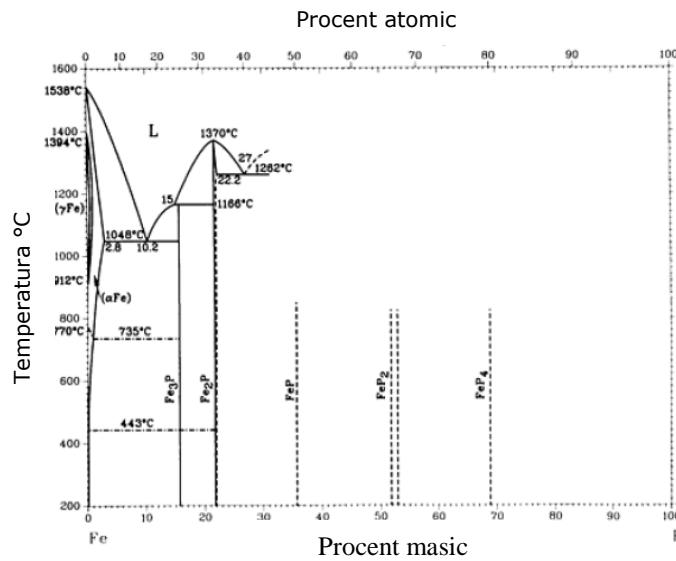


Figura 4.3 Diagrama de echilibru Fe-P, prelucrat din [72]

Tabelul 4.1 Compozițiile din familia aliajului Fe-Si-B-C

Nr.	Compoziția chimică	Ref
1	$Fe_{76}Si_{6,5}B_{10}P_5C_{2,5}$	[73]
2	$Fe_{72}Co_9B_{10}P_4Si_3C_2$	-
3	$Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7,5}B_{2,5}Si_2$	[74]
4	$Fe_{65.4}Cr_8Al_2P_{8.7}B_{5.5}Si_{3.3}C_{7.1}$	Disponibil în IFW Dresden

4.1.2 Alegerea compozitiei chimice a aliajelor pe baza de Zr

Cu ajutorul diagramei binare de echilibru (figura 4.4) s-au ales în vederea amorfizării compozițiile chimice pe bază de Zr prezentate în tabelul 4.2. În ceea ce privește aliajul cu numărul 1 pentru acesta s-a elaborat aliajul primar, iar aliajul cu numărul 2 sub formă de pulberi cu structură metalică amorfă a fost disponibil în cadrul Leibniz Institute for Solid State and Materials Research - Institute for Complex Materials (IFW Dresden) din Germania.

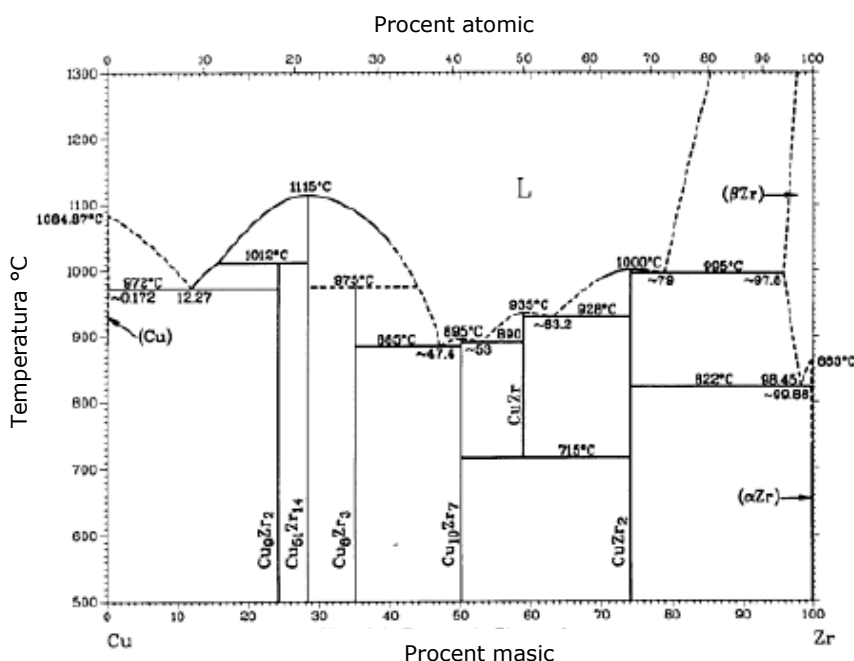


Figura 4.4 Diagrama de echilibru Zr-Cu, prelucrat din [72]

Tabelul 4.2

Nr.	Compoziția chimică	Ref.
1	Zr ₄₈ Cu ₃₆ Al ₈ Ag ₈	[75]
2	Zr _{52.5} Cu _{17.9} Ni _{14.6} Al ₁₀ Ti ₅ (VIT 105)	Disponibil în IFW Dresda

4.2 Tehnologia elaborarii aliajelor metalice amorge duale

4.2.1 Elaborarea pulberilor metalice amorge pe baza de Fe

Într-o primă etapă se elaborează aliajele primare și se toarnă sub formă de benzi în vederea obținerii structurii metalice amorge corespunzătoare fiecărei compoziții alese. În cea de-a doua etapă benzile obținute se macină într-o moară planetară cu bile pentru a se obține pulberea metalică cu structură amorfă.

În cazul aliajului din familia Fe-Cr-Al-B-Si-P-C acesta a fost obținut direct sub formă de pulbere prin metoda pulverizării atomice și au fost disponibile în cadrul IFW Dresda.

4.2.1.1 Elaborarea aliajelor primare și a benzilor pe bază de Fe

a) Obținerea benzilor din aliajul Fe(Co)-B-Si-P-C

După alegerea compozițiilor în procente atomice s-a calculat valoarea în procente masice pentru o cantitate de 10g de material pentru primele 5 compoziții din tabelul 4.1. Elementele chimice din compoziția aliajului primar au fost disponibile în cadrul Centrului de cercetare pentru procesarea și caracterizarea materialelor avansate din departamentul de Ingineria Materialelor și Fabricației al Facultății de Mecanică din Universitatea Politehnică Timișoara. Ca materie primă s-au utilizat pulberi de Fe pur, Co pur și feroaliajele: FeSi75, FeB23 și FeP27. Determinarea masei aliajelor s-a efectuat cu balanța AND EK-200i din figura 4.5.



Figura 4.5 Determinare masei aliajelor cu balanța AND EK-200i

Pentru topirea aliajului primar se folosește încălzirea prin inducție cu curenți de înaltă frecvență. Pentru a induce curentul în material este nevoie de o masă compactă. Deoarece majoritatea elementelor chimice au fost sub formă de pulberi metalice s-a folosit presa hidraulică în vederea compactării acestora, figura 4.6.



Figura 4.6 Presa hidraulică pentru compactarea pulberilor metalice

Acestea au fost compactate sub formă de pastile și au fost topite într-un creuzet de cuarț. Pentru a asigura o temperatură ridicată în vederea topirii și a omogenizării s-a folosit un creuzet confecționat din grafit, creuzet ce s-a introdus în interiorul inductorului. Pe toată perioada topirii s-a asigurat un sub flux continuu de

Ar, conform figurii 4.7. Aliajele primare au fost turnate într-o matriță din oțel sub formă de bare, figura 4.8.

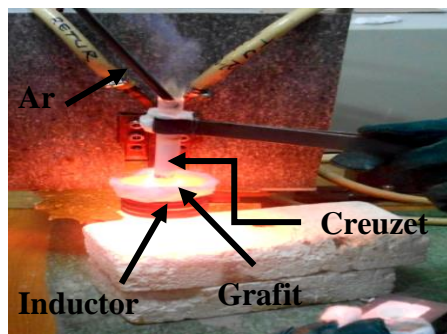


Figura 4.7 Topirea aliajelor primare prin inducție



Figura 4.8 Aliajele primare pe baza de Fe turnate în matriță.

Aliajul primar s-a debitat cu ajutorul unui dispozitiv cu freză disc, figura 4.9. Pentru obținerea structurilor metalice amorge sub formă de benzi se aplică tehnica melt spinning. Astfel aliajul primar se retopește într-un creuzet de cuarț prin intermediul unui inductor și este răcit ultrarapid pe o rolă de cupru care se afla în mișcare de rotație (figura 4.10).

Topitura este ejectată prin aplicarea unei suprapresiuni cu Ar. Toate cele 5 aliaje primare au fost turnate cu o suprapresiune de 0,2 atm Ar la o viteză a rolei de cupru de 2300 rpm. Benzile obținute (figura 4.11) au o lățime de 0,9 mm și grosime de 0,04 mm.



Figura 4.9 Dispozitiv prevăzut cu freză disc pentru debitarea aliajelor primare

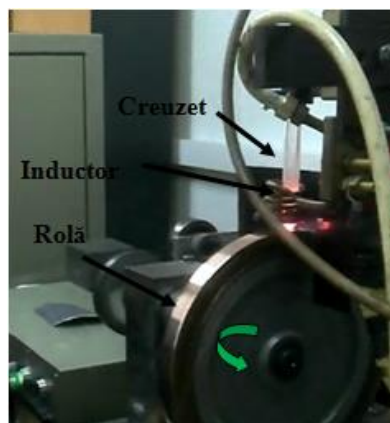


Figura 4.10 Echipamentul de elaborare a benzilor amorge prin metoda melt-spinning

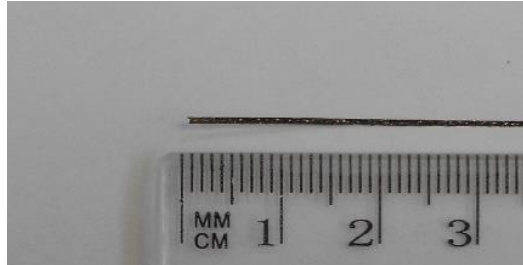


Figura 4.11 Bandă din aliaj pe bază de Fe obținută prin metoda melt-spinning

b) Obținerea benzilor din aliajul Fe-Mo-B-Si-P-C

În cadrul stagiului efectuat în Leibniz Institute for Solid State and Materials Research - Institute for Complex Materials (IFW Dresden) din Germania s-a elaborat aliajul primar cu compoziția $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$ din elemente pure conform tabelului 4.3. Pentru elementul chimic C se folosește grafit pur, iar pentru P se folosește FeP industrial ce conține 14%P. Față de primele cinci compoziții în care s-au variat elementele de P, B și C s-a introdus și elementul de Mo pentru a crește mai mult gradul de amorfizare.

Tabelul 4.3 Compoziția chimică

Elemente chimice	Fe	Mo	Si	B
Grad de puritate [%]	99.99	99.99	99.99	99.95

Tot în cadrul institutului IFW Dresda s-au elaborat și benzile amorfe din compoziția $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$. Turnarea s-a realizat prin tehnica melt spinning folosind echipamentul Bühler (figura 4.12), turnare realizată într-o atmosfera protectoare cu Ar.

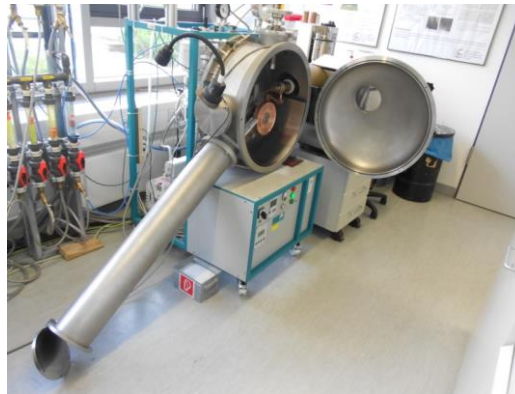


Figura 4.12 Echipamentul Bühler de extrudare a topiturii prin procedeul Melt Spinning

Turnarea benzilor (6 benzi) s-a efectuat la $1050^{\circ}C$ și la o presiune de 300 mbar Ar în incintă și respectiv 470 mbar Ar suprapresiune aplicată la ejectarea topiturii din creuzet, iar în prealabil s-a efectuat o vidare înaintată de 2×10^{-5} mbar pentru a scoate oxigenul. Rola de cupru a avut o viteză de 25 m/s. Benzile elaborate au o grosime de 0.06mm și o lățime de 2.5 mm (figura 4.13).



Figura 4.13 Banda din aliaj pe bază de Fe obținută prin metoda melt-spinning

4.2.1.2 Măcinarea benzilor metalice amorphe pe baza de Fe

Într-o primă etapă a cercetărilor s-a ales pentru măcinare benzile elaborate pe bază de Fe-Mo-B-Si-P-C, aceste benzi prezentând și o fragilitate ridicată. Aceasta este o caracteristică care favorizează măcinarea în vederea obținerii pulberilor metalice. Măcinarea benzilor din aliajul metalic amorf pe bază de Fe cu compoziția $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$ a fost realizată într-o moară planetară de măcinat cu bile Retsch PM400 (figura 4.14 -stânga) în atmosfera protectoare (Ar), folosind recipiente din oțel și bile din oțel inoxidabil. Benzile au fost tăiate manual cu foarfeca în bucăți foarte mici și puse în recipientul de măcinat (figura 4.14 -dreapta). Raportul masic dintre bile și pulbere a fost de 20:1 (grame).

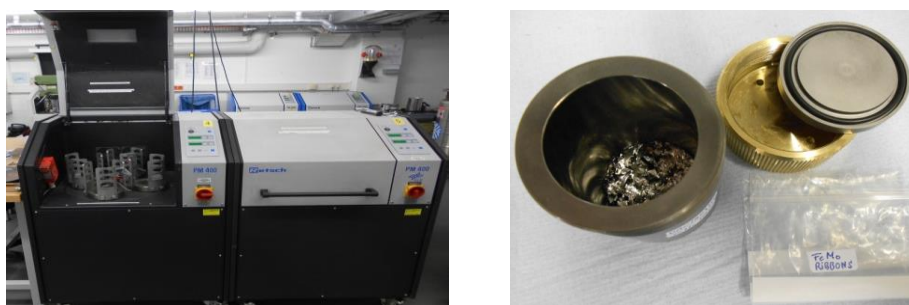


Figura 4.14 Moară planetară de măcinat cu bile de tip Retsch PM400 (stânga) și recipientul cu benzile de măcinat (dreapta)

Parametrii de măcinare au fost determinați experimental. După cum se poate observa și din tabelul 4.4, pulberea metalică a fost obținută după o măcinare de 5h, la o viteză de 150 rpm, cu o succesiune de intervale de 15 minute de măcinare întrerupte de o pauză de 7 minute pentru a evita supraîncălzirea recipientului cu materialul de măcinat (pentru evitarea recristalizării).

Tabelul 4.4 Parametrii de măcinare

Nr.	Viteză [rpm]	Centrifugare Dreapta [min]	Centrifugare Stânga [min]	Pauză [min]	Totalul timpului de centrifugare [h]	Rezultat
1	50	10	10	5	2	Parțial pulbere
2	100	10	10	5	3	Parțial pulbere
3	150	15	15	7	5	Pulbere

Măcinarea s-a realizat în atmosferă protectoare cu Ar spectral. Pregătirea recipientelor și cernerea, s-a efectuat folosind echipamentul LABstar glove box-MBRAUN (figura 4.15), cu o concentrație constantă de O_2 și H_2O_2 , de mai puțin de 0,5 ppm în interiorul de lucru.

Recipientele și instrumentele de lucru au fost introduse într-o antecameră (figura 4.16), unde s-a realizat mai multe vidări și spălări cu Ar pentru a nu introduce O_2 în interiorul de lucru.



Figura 4.15 Echipamentul LABstar glove box-MBRAUN pentru pregătirea recipientelor și cernerea pulberilor

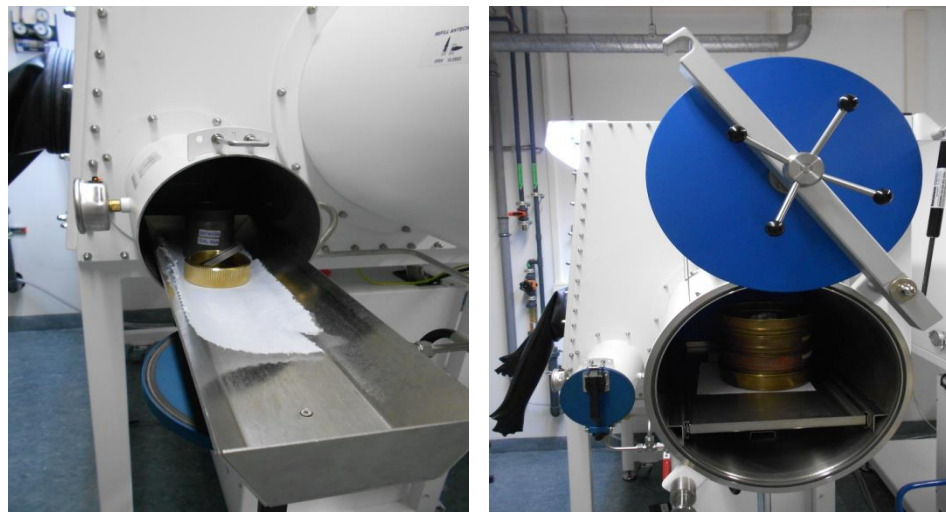


Figura 4.16 Antecamerile echipamentului LABstar glove box-MBRAUN unde sunt introduce recipientele și instrumentele de lucru în vederea introducerii în mediul protector cu Ar spectral

Distribuția în funcție de dimensiunea particulelor de pulbere metalică amorfă din aliajul cu compoziția $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$ a fost determinată prin cernerea pulberii utilizând site de diferite mărimi având ochiuri pătrate de 500, 300, 125, 90, 40 μm . După cum se poate observa în tabelul 4.5 și figura 4.17.

Tabelul 4.5 Distribuția pulberii pe bază de Fe

Cernere	
Sită [μm]	Pulbere de Fe [g]
> 500	0,02
> 300	0,13
> 125	1,02
> 90	0,82
< 90	2,54
> 40	1,9
< 40	0,58
Masa totală după măcinare	4,53

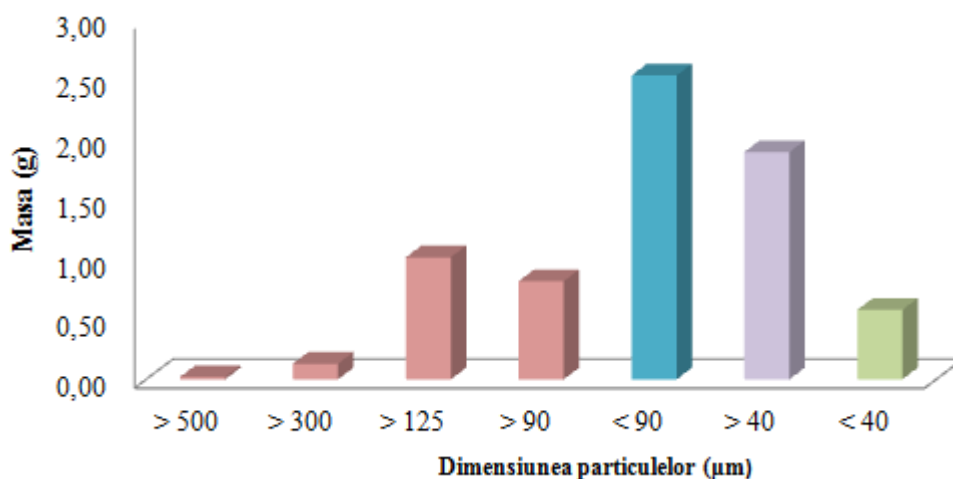


Figura 4.17 Diagrama cu distribuția dimensională a pulberii din aliajul $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$

Au fost efectuate 7 măcinări. 5g de material pentru fiecare măcinare. Pentru a avea o omogenitatea a proprietatilor termice în 5g de material de macinat s-a pus în mod egal câte 0,8333g de material din cele 6 benzi amorse. Pentru presarea la cald a fost reținută și depozitată în Glove Box doar pulberea cu o dimensiune mai mică de 90 μm. După cum se poate vedea din tabelul 3, din 5g de măcinat 0,47 g s-au lipit pe pereții recipientului de măcinat și pe bile din oțel inoxidabil, iar 2.54g s-a obținut pulbere cu o dimensiune mai mică de 90 μm. După 7 măcinari au fost colectate 17,78 g pulbere cu o dimensiune mai mică de 90 μm. S-a obținut o productivitate ridicată, de 50,8 %.

4.2.2 Elaborarea pulberilor metalice amorfe pe bază de Zr

Într-o primă etapă se elaborează aliajele primare și se toarnă sub formă de benzi în vederea obținerii structurii metalice amorfe corespunzătoare compoziției alese. În cea de-a doua etapă benzile obținute se macină într-o moară planetară cu bile pentru a se obține pulberea metalică amorfă.

4.2.2.1 Elaborarea aliajelor primare și a benzilor pe bază de Zr

Producerea de benzi amorfe pe baza de Zr s-a realizat prin metoda melt spinning folosind tot echipamentul Bühler în atmosfera protectoare cu Ar. Este cunoscut faptul că zirconiu are o afinitate foarte mare pentru oxigen și oxidează. În această situație se impune elaborarea lor în mediu protector. De asemenea aliajul primar (figura 4.18) cu compoziția $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ din elemente pure (tabelul 8) a fost elaborat în institutul IFW Dresda.

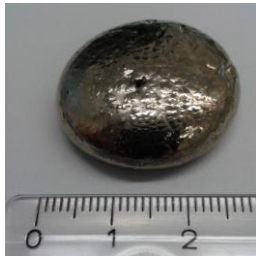


Figura 4.18 Aliaj primar

Tabelul 4.6 Compoziția chimică

Elemente chimice	Zr	Cu	Al	Ag
Grad de puritate [%]	99.93	99.99	99.95	99.99

Turnarea benzilor (6 benzi) s-a efectuat la o temperatură de 1075°C și la o presiune de 300 mbar Ar în incintă și 600 mbar Ar suprapresiune aplicată la ejectarea topiturii din creuzet, iar în prealabil s-a efectuat o vidare înaintată de 1.7×10^{-5} mbar. Rola de cupru a avut o viteză de 41 m/s. Benzile elaborate au o grosime de 0.06mm și o lățime de 4.3 mm (figura 4.19). Optimizând parametri s-au obținut benzi continue de până la 2,4 m (figura 4.20).



Figura 4.19 Banda din aliajul $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ elaborate prin metoda Melt Spinning



Figura 4.20 Aliajul de $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ sub formă bandă cu o lungime de 2.4 m elaborată prin metoda melt spinning alături de instalația Bühler

4.2.2.2 Macinarea benzilor metalice amorfe pe baza de Zr

Măcinarea benzilor amorfe pe bază de Zr a fost realizată în atmosferă protectoare (Ar) într-o moară planetară de măcinat cu bile de tip Retsch PM400, folosind recipiente din oțel și bile din oțel inoxidabil. Benzile au fost tăiate manual cu foarfeca în bucăți foarte mici (figura 4.21 -stânga) și puse în recipientul de măcinat (figura 4.21 -dreapta). Raportul masic dintre bile și pulbere a fost de 20:1 (grame).



Figura 4.21 Benzile tăiate manual cu foarfeca (stânga) și recipientul cu benzile de măcinat (dreapta)

S-au determinat experimental parametrii de măcinare. După cum se poate vedea și din tabelul 4.7. S-a obținut pulbere în cazul măcinărilor cu numărul 2,3 și 4.

Tabelul 4.7 Parametrii de macinare

Nr.	Viteză [rpm]	Centrifugare Dreapta [min]	Centrifugare Stânga [min]	Pauză [min]	Totalul timpului de centrifugare [h]	Rezultat
1	100	5	5	5	6	Parțial pulbere
2	200	15	15	7	9	Pulbere
3	300	15	15	7	6	Pulbere
4	350	15	15	7	6	Pulbere

Măcinarea s-a realizat în atmosferă protectoare cu Ar spectral. Pregătirea recipientelor și cernerea, s-a efectuat folosind echipamentul LABstar glove box-MBRAUN, cu o concentrație constantă de O₂ și H₂O₂, de mai puțin de 0,5 ppm în interiorul de lucru.

Pentru fiecare măcinare s-au folosit 5g de material. Pentru a avea o omogenitatea a proprietăților termice în 5g de material de măcinat s-au pus în mod egal câte 0,8333g de material din cele 6 benzi amorfe. Distribuția în funcție de dimensiunea particulelor de pulbere pe bază de Zr a fost determinată similar ca și în cazul pulberii pe bază de Fe.

Distribuția pentru măcinarea cu numărul 2 se poate observa în tabelul 4.8 și în figura 4.22, iar pentru măcinarea cu numărul 3 distribuția se poate observa în tabelul 4.9 și figura 4.23, iar pentru măcinarea cu numărul 4 se poate observa în tabelul 4.10 și în figura 4.24.

Tabelul 4.8 Distribuția pulberii pe bază de Zr din măcinarea cu numărul 2

Cernere	
Sită [μm]	Pulbere de Zr [g]
> 500	0,36
> 300	0,44
> 125	1,46
> 90	0,7
< 90	0,3
Masă totală după măcinare	3,26

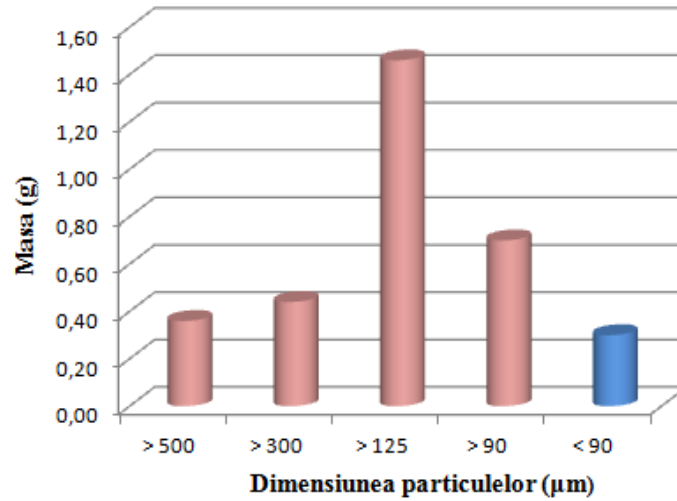


Figura 4.22 Diagrama cu distribuția dimensională a pulberii din aliajul $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ pentru măcinarea cu numărul 2

După cum se poate vedea din tabelul 4.8, din 5g de măcinat 1,74 g s-au lipit pe pereții recipientului de măcinat și pe bilele din oțel inoxidabil, iar 0,3 g s-a obținut pulbere cu o dimensiune mai mică de 90 μm, cu o productivitate de 6 %.

Tabelul 4.9 Distribuția pulberii pe bază de Zr pentru măcinarea cu numărul 3

Cernere	
Sită [μm]	Pulbere de Zr [g]
> 500 μm	0,28
> 300 μm	0,32
> 125 μm	0,80
> 90 μm	0,90
< 90 μm	0,28
Masă totală după măcinare	2,58

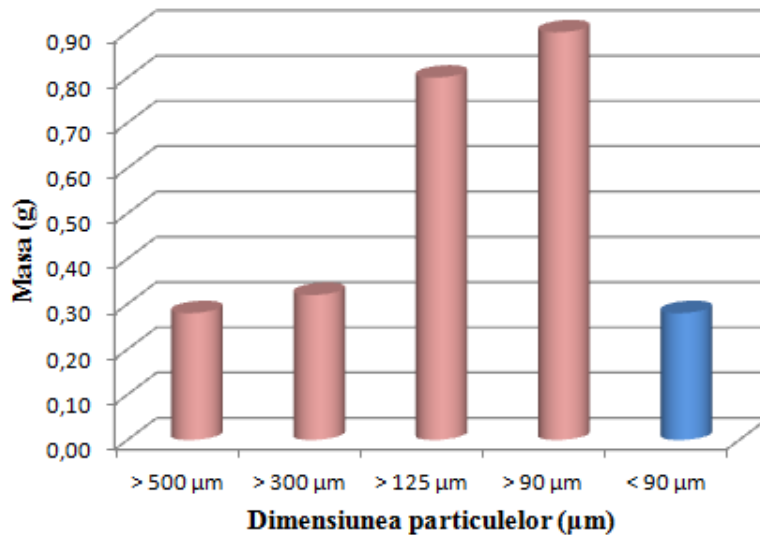


Figura 4.23 Diagrama cu distribuția dimensională a pulberii din aliajul $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ pentru măcinarea cu numărul 3

Analizând datele din tabelul 4.9, din 5g de măcinat 2,42 g s-au lipit pe pereții recipientului de măcinat și pe bilele din oțel inoxidabil, iar 0.28 g s-a obținut pulbere cu o dimensiune mai mică 90 µm, cu o productivitate de 5,6 %. Productivitatea scăzută la măcinare și cantitatea mare de material care se pierde, se datorează ductilității foarte ridicate a aliajului pe bază de Zr.

Tabelul 4.10 Distribuția pulberii pe bază de Zr pentru măcinarea cu numărul 4

Cernere	
Sită [µm]	Pulbere de Zr [g]
> 500 µm	0,20
> 300 µm	0,09
> 125 µm	0,74
> 90 µm	1,30
< 90 µm	1,81
Masă totală după măcinare	4,14

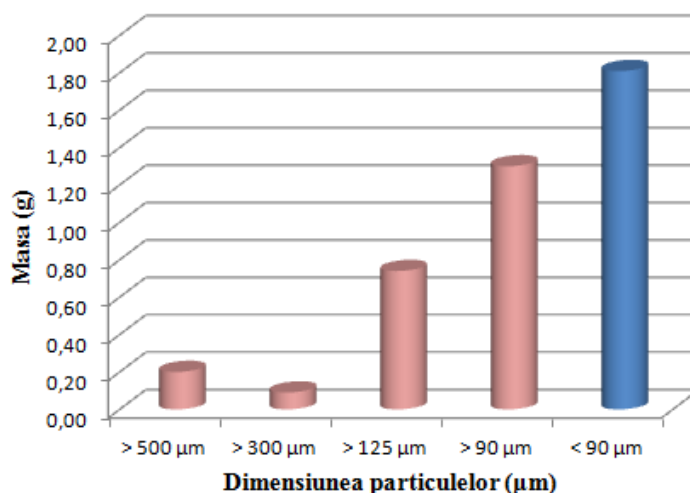


Figura 4.24 Diagrama cu distribuția dimensională a pulberii din aliajul $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ pentru măcinarea cu numărul 4

Pentru măcinarea numărul 4 (tabelul 4.10) se observă că din 5g de măcinat 0,86 g s-au lipit pe pereții recipientului de măcinare și pe bilele din oțel inoxidabil, iar 1,81 g s-a obținut pulbere cu o dimensiune mai mică de 90 μm și cu o productivitate mai ridicată, de 36,2 %.

4.2.2.3 Măcinarea benzilor metalice amorfe pe baza de Zr în regim criogenic

Măcinarea benzilor amorfe pe bază de Zr a fost realizată în atmosferă protectoare (Ar) într-o moară planetară de măcinat cu bile de tip Retsch PM400, folosind recipiente din oțel și bile din oțel inoxidabil. Suportul recipientului de măcinat fiind din teflon pentru a se evita lipirea cu recipientul de măcinat care a fost răcit în azot lichid.

În vederea fragilizării materialului de măcinat, măcinarea s-a efectuat și în regim criogenic (în azot lichid), iar pentru evitarea pericolului ridicării temperaturii în timpul măcinării (fapt care conduce la modificări structurale) măcinarea s-a făcut la o viteză de sub 200 rpm după cum se observa și în tabelul 4.11.

Tabelul 4.11 Parametrii de măcinare

Nr.	Viteză [rpm]	Centrifugare Dreaptă [min]	Centrifugare Stânga [min]	Totalul timpului de centrifugare [h]	Rezultat
1	100	3	3	6	Absență pulbere
2	150	3	3	9	Absență pulbere

Răcirea recipientului s-a realizat în azot lichid (LN₂) timp de 50 de minute la fiecare 15 minute de măcinare (figura 4.25). În cazul măcinării cu nr. 1 nu s-a observat nici o fragmentare a benzilor, iar la măcinarea cu nr. 2 unde s-a crescut

viteza de centrifugare la 150 rpm și s-a obținut doar 0.01 g de pulbere cu o dimensiune mai mică de 90 μm după 9h de măcinat din cele 5 g.

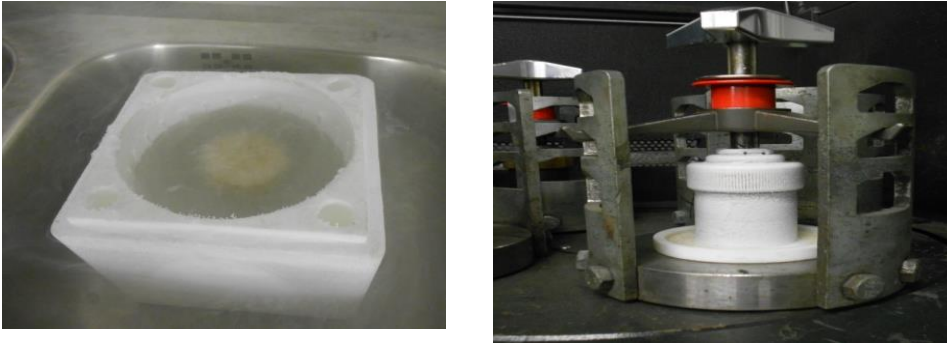


Figura 4.25 Răcirea recipientului de măcinat în azot lichid (stânga) și fixarea recipientului de măcinat pe platanul de centrifugare (dreapta)

Datorită productivității foarte scăzute s-a renunțat la continuarea măcinării în regim cryogenic (cu răcirea recipientului de măcinat în azot lichid).

4.2.3 Elaborarea materialelor amorfe cu faze duale prin presare la cald

Deoarece nu s-a reușit măcinarea benzilor metalice amorfe din compoziția $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ în vederea obținerii de pulberi metalice cu o structură 100% amorfă după cum se poate observa în capitolul următor care tratează caracterizarea structurală, aceste pulberi metalice au fost înlocuite cu pulberile metalice amorfe pe bază de Zr cu compoziția $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vitreloy 105) obținute prin procedeul de atomizare cu gaz inert și care au fost disponibile în cadrul institutului IFW Dresda.

Ca și pulberi magnetice s-au ales aliajele din familiile Fe-Mo-B-Si-P-C (realizate în urma măcinării) și Fe-Cr-Al-B-Si-P-C (obținute direct prin pulverizare atomică).

4.2.3.1 Determinarea parametrilor presării la cald

Pentru a determina temperatura la care se realizează presarea la cald a pulberilor metalice amorfe și timpul de menținerea a sarcinii aplicate, astfel în cât să se evite recristalizarea, analizele DSC s-au realizat în regim izoterm. Determinările s-au realizat pentru compoziția $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$ și pentru compoziția $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vitreloy 105), utilizând echipamentul Perkin-Elmer DSC7, sub flux continuu de Ar. Încălzirea s-a efectuat la diferite temperature în jurul punctului de start al regiunii lichidului subrăcit (ΔT_x) cu o menținere de 30 de minute.

După cum se observă în figura 4.26 în cazul pulberilor metalice amorfe din aliajului pe bază de Fe cristalizarea începe chiar la debutul tranziției vitroase (T_g) la temperatura de 450°C, iar în cazul pulberilor metalice amorfe din aliajului pe bază de Zr cristalizarea începe în regiunea lichidului subrăcit la temperatura de 430°C după 3 minute de menținere (figura 4.27).

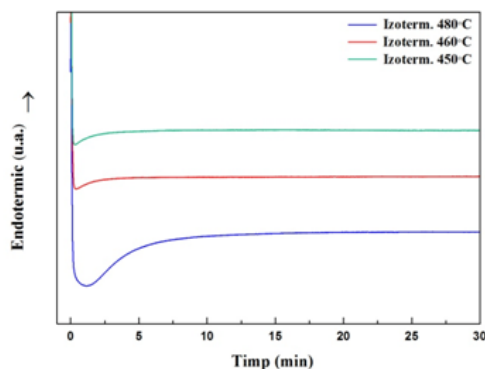


Figura 4.26 Curbele izotermelor pentru pulberile din aliajul $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$.

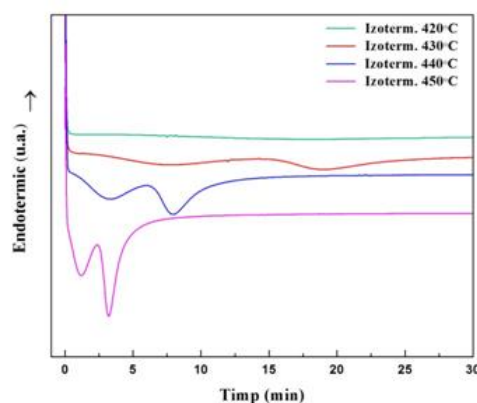


Figura 4.27 Curbele izotermelor pentru pulberile din aliajul $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$

Astfel pentru evitarea recristalizării pulberilor metalice corespunzătoare celor două aliaje se recomandă ca presarea la cald să se facă la temperatura de 420°C (figura 4.27) și la o menținere a temperaturii de 10 minute.

4.2.3.2 Amestecarea pulberilor

În scopul de a evita formarea golurilor în material după presarea la cald, datorită faptului că pulberile metalice din aliaj amorf pe bază de Fe prezintă o geometrie neregulată, iar pulberile metalice din aliaj amorf pe bază de Zr au o geometrie sferică s-a încercat prin aliere mecanică aderarea particulelor din aliaj amorf pe bază de Zr ($<20\ \mu\text{m}$) de jur împrejurul particulelor din aliaj amorf pe bază de Fe ($<90\ \mu\text{m}$). Ductilitatea mare este specifică aliajului metalic amorf pe bază de Zr și constituie un avantaj în ceea ce privește acest demers.

Amestecarea pulberilor metalice din aliaj amorf pe bază de Zr și Fe a fost realizată într-o moară planetară de măcinat cu bile Retsch PM400, folosind recipiente din oțel și bile din oțel inoxidabil. Raportul masic dintre bile și pulbere a fost de 10:1 (grame).

Pulberile metalice din aliaj amorf pe bază de Zr și Fe au fost puse în recipientul de măcinat într-o proporție de 50%Vo Fe și 50%Vo Zr.

Experimental centrifugarea s-a realizat la 100 rpm pentru câte 2g de material timp de 1h, 10h și respective 20h.

4.2.3.3 Presarea la cald a pulberilor metalice amorfe pe bază de Zr și Fe

Presarea la cald s-a realizat pe echipamentul WEBER-PRESSEN (figura 4.28) din cadrul institutului IFW din Dresda. Pulberile metalice amorfe au fost introduse într-o matriță dintr-un super aliaj pe bază de Ni. Diametrul interior al matriței este de $\Phi 10$ mm. Presarea s-a efectuat cu o presă hidraulică prin intermediul a două poansoane într-un mediu protector cu Ar, iar încălzirea pulberilor metalice amorfe la temperatura de presare s-a realizat prin intermediul unui inductor de cupru cu curenți de înaltă frecvență după cum se observă din figura 4.29.



Figura 4.28 Echipamentul WEBER-PRESSEN de presarea la cald

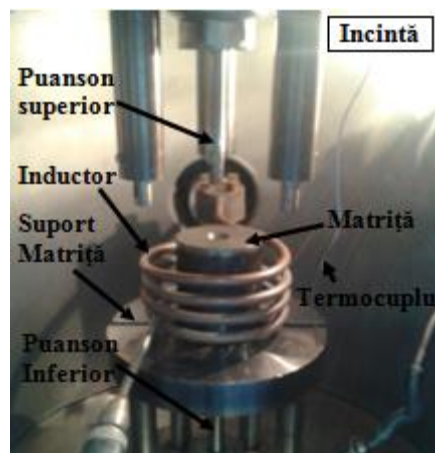


Figura 4.29 Incinta echipamentului prevăzută cu mediu protector cu Ar și matrița din aliaj de Ni unde se realizează presarea la cald

Parametrii presării la cald (tabelul 4.12) sunt următorii: temperatura de presare determinată cu ajutorul izotermelor este de 420 °C cu un timp de menținere de 10 minute, unde s-a aplicat o forță de 60 kN aproape de limita superioară de încărcare a echipamentului pentru a avea o densitate de material cât mai ridicată și pentru evitarea porozităților. Presarea s-a realizat în mediu protector prin realizarea unui vid înaintat de $- 3 \times 10^{-4}$ mbar și umplerea incintei cu Ar la o presiune de 2 mbar.

Tabelul 4.12 Parametrii presării la cald

Temperatură de presare	420 °C
Timp de menținere	10 min
Forță de presare	60 kN
Vid înaintat	$- 3 \times 10^{-4}$ mbar
Spălare cu Ar	2 mbar

a) Presarea la cald a pulberilor amorfе metalice din aliajului Zr-Cu-Ni-Al-Ti

Pentru început s-a efectuat presarea la cald a 2g de pulberi metalice amorfе din compoziția $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vitrelloy 105) pentru a vedea conformitatea parametrilor. S-a obținut o probă compactă din material amorf sub formă de pastile cu un diametru de $\Phi 10$ mm și o înălțime de 5 mm conform figurii 4.29.



Figura 4.29 Materialul formă de pastilă obținut prin presarea la cald a pulberilor metalice amorfе din compoziția $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vitrelloy 105)

b) Presarea la cald a materialului dual compus din pulberile amorfе metalice din aliajul Zr-Cu-Ni-Al-Ti și Fe-Mo-B-Si-P-C

Pulberile metalice amorfе cu următoarea compoziție și proporție: $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)50\%Vo$ $(Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2)50\%Vo$ s-au amestecat pentru omogenizare într-o moară planetară de măcinat cu bile Retsch PM400 prin centrifugare la 100 rpm pentru câte 2g de material timp de 1h pentru Proba 1.1, timp de 10h pentru Proba 1.2 și respective 20h pentru proba 1.3. Probele au fost sinterizate prin presare la cald folosind parametrii din tabelul 4.12.

S-au obținut 3 probe din material amorf dual sub formă de pastille (P1.1, P1.2 și P1.3) cu un diametru de $\Phi 10$ mm și o înălțime de 5 mm conform figurii 4.30. Pulberile corespunzătoare fiecărei componente s-au obținute prin două tehnologii diferite.

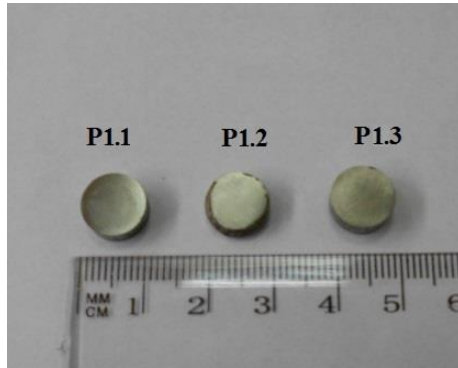


Figura 4.30 Probele presate la cald din materialul cu fază duală amorfă pe bază de Zr și Fe

c) Presarea la cald a materialului dual compus din pulberile amorfe metalice din aliajului Zr-Cu-Ni-Al-Ti și Fe-Cr-Al-B-Si-P-C

Experimental s-a realizat și presarea la cald a pulberilor metalice amorfe pe bază de Zr și a pulberilor metalice nanocristaline pe bază de Fe. Pulberile metalice nanocristaline pe bază de Fe au următoarea compoziție chimică: $\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2$, iar pulberile metalice amorfe pe bază Zr au următoarea compoziție chimică: $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ (Vitrelloy 105). Ambele pulberi metalice amorfe s-au obținut prin tehnologia de atomizare a topiturii cu gaz inert și au fost disponibile în cadrul institutului IFW Dresden.

Pulberile metalice amorfe pe bază de Zr și Fe cu dimensiuni ale particulelor de sub 20 μm au fost amestecate pentru omogenizare într-o moară planetară de măcinat cu bile Retsch PM400 timp de 20 min la 50 rpm, folosind recipiente din oțel și bile din oțel inoxidabil. Raportul masic dintre bile și pulbere a fost de 10:1 (grame).

S-au cântărit cu balanța digitală pentru fiecare probă câte 3g de pulberi din aliajul pe bază de Zr și Fe cu următoarele compoziții chimice proporții:

- $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)\%55(\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2)45\% \text{Vo}$; (P2.1)
- $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)\%50(\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2)50\% \text{Vo}$; (P2.2)
- $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)\%45(\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2)55\% \text{Vo}$; (P2.3)
- $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)\%40(\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2)60\% \text{Vo}$; (P2.4)

Presarea la cald s-a realizat pe echipamentul WEBER-PRESSEN utilizând parametrii din tabelul 4.12. S-au obținut 4 probe sub formă de pastile:

- Proba 2.1 avem pulberea metalică amorfă pe bază de Zr în proporție de %55Vo și pulberea nanocristalină pe bază de Fe în proporție de 45%Vo
- Proba 2.2 avem pulberea metalică amorfă pe bază de Zr în proporție de %50Vo și pulberea nanocristalină pe bază de Fe în proporție de 50%Vo,
- Proba 2.3 avem pulberea metalică amorfă pe bază de Zr în proporție de %45Vo și pulberea nanocristalină pe bază de Fe în proporție de 50%Vo
- Proba 2.4 avem pulberea metalică amorfă pe bază de Zr în proporție de %40Vo și pulberea nanocristalină pe bază de Fe în proporție de 60%Vo.

Toate probele au un diametru de $\Phi 10$ mm și o înălțime de 5 mm conform figurii 4.31.

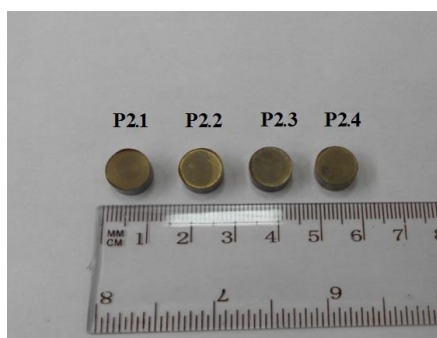


Figura 4.31 Probele presate la cald din materialul cu fază duală, o faza amorfă pe bază de Zr și una nanocristalină pe bază de Fe

CAPITOLUL 5. CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A MATERIALELOR ELABORATE

5.1 Caracterizarea aliajelor primare pe bază de Fe

5.1.1 Analiză structurală prin difracție de raze X

Analiza structurii aliajelor primare și a benzilor elaborate prin metoda melt-spinning s-a realizat prin difracție cu raze X, cu ajutorul difractometrului DRON 3 (figura 5.1) din cadrul Departamentului de Ingineria materialelor și fabricației al Facultății de Mecanică din Universitatea Politehnică Timișoara, utilizând radiația unui anod de Mo cu lungimea de undă $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$, la o tensiune $U = 30\text{kV}$ și o intensitate $I = 30 \text{ mA}$.



Figura 5.1 Difractometru DRON 3

Din spectrul de difracție de raze X pentru aliajul primar pe bază de Fe cu compoziția chimică $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_{2,5}$ se observă o structură cristalină după cum reiese din difractograma din figura 5.2 unde au fost identificate mai multe maxime înguste cărora le corespund următoarele faze: Fe (110), FeP_4 (061), Fe (200), Fe_5Si_3 (004), Fe (211), FeP_2 (043), Fe (220), FeSi_2 (204), Fe (310), Fe_3Si (444) și Fe (321).

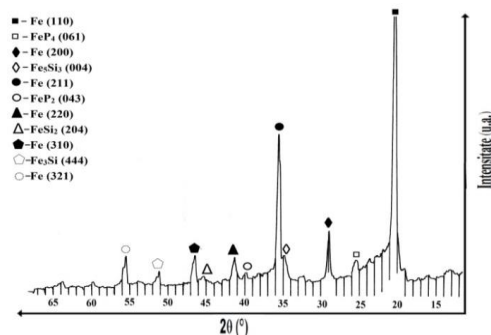


Figura 5.2 Spectrul de difracție de raze X pentru aliajul primar $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_{2,5}$

Pentru aliajul primar $\text{Fe}_{72}\text{Co}_9\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_3\text{C}_2$ din spectrul de difracție de raze X se observă o structură cristalină după cum reiese din difractograma din figura 5.3, unde au fost identificate mai multe maxime înguste cărora le corespund următoarele faze: Fe (110), FeSi_2 (110), FeP_4 (061), Fe (200), Fe_5Si_3 (004), Fe (211), Fe (220), Fe (310), Fe_3Si (444) și Fe (321).

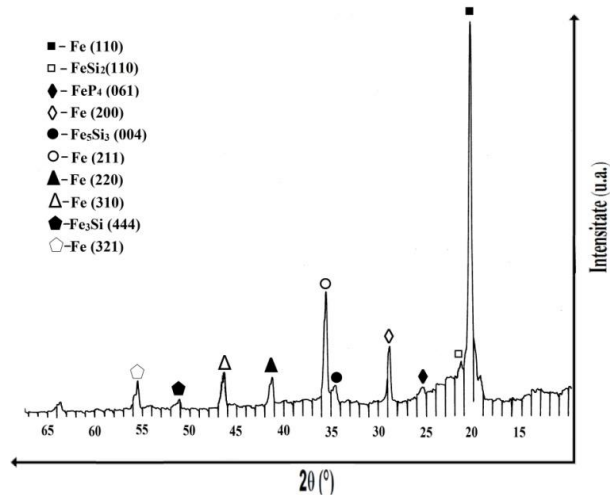


Figura 5.3 Spectrul de difracție de raze X pentru aliajul primar $\text{Fe}_{72}\text{Co}_9\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_3\text{C}_2$

Pentru aliajul primar din familia Fe-Mo-B-Si-P-C analiza structurii s-a realizat prin difracție cu raze X, folosind echipamentul PANalytical X'PertPro (figura 5.4) disponibil în cadrul Leibniz Institute for Solid State and Materials Research - Institute for Complex Materials (IFW Dresden) din Germania, utilizând radiația unui anod de Cu. Parametrii de operare sunt: $U = 45 \text{ kV}$ și $I = 40 \text{ mA}$, la această putere tubul de raze X produce fluxul maxim de raze X.



Figura 5.4 Echipamentul PANalytical X'PertPro pentru analizele prin difracție cu raze X

Spectrul de difracție cu raze X a aliajului primar $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$ este arătat în figura 5.5. Se observă o structură cristalină cu fazele: $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$, FeSi și Fe_3P .

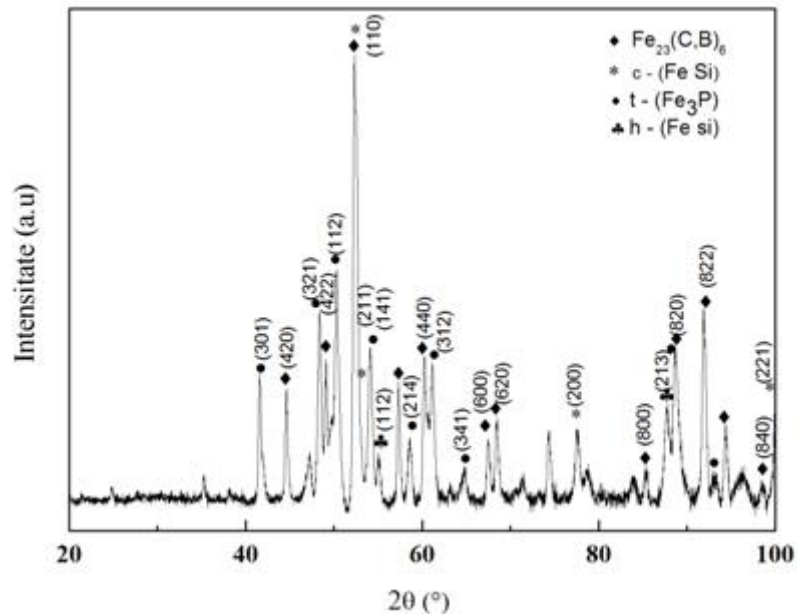


Figura 5.5 Spectrul de difracție de raze X pentru aliajul primar $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$

5.1.2 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Structura microscopică a aliajelor primare s-a analizat prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și este prezentată în imaginile de mai jos: astfel aliajul $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{6.5}\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_{2.5}$ este ilustrat în figura 5.6 și aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Co}_9\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_3\text{C}_2$ în figura 5.7.

Structurile microscopice a celor două compoziții ale aliajelor metalice feromagnetice sunt formate dintr-un eutectic polinar cu aspect lamelar. De asemenea la aceste aliaje primare se mai observă și apariția unor cristale dendritice ce aparțin unei soluții solide de inserție pe bază de Fe.

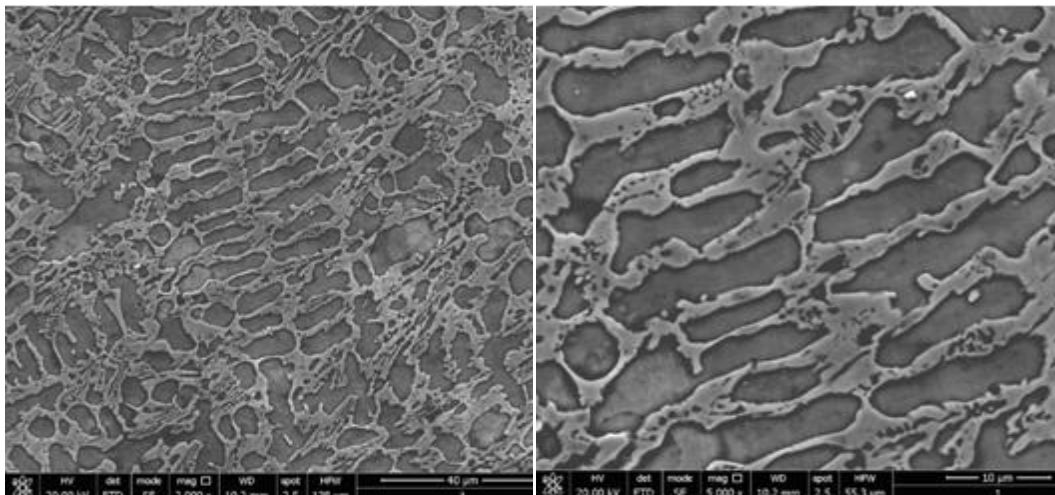


Figura 5.6 Imaginile SEM cu structura aliajului primar cu numarul 1 ($\text{Fe}_{76}\text{Si}_{6.5}\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_{2.5}$)

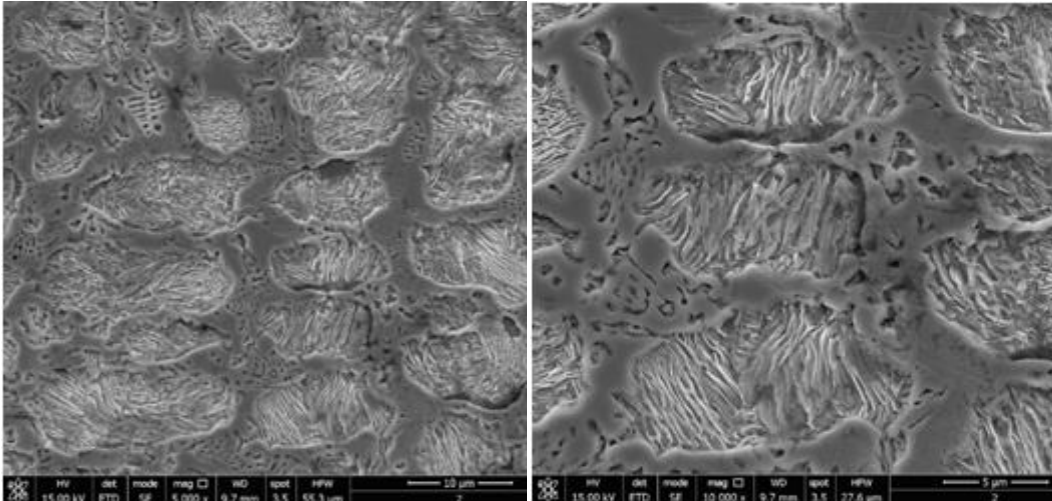


Figura 5.7 Imaginile SEM cu structura aliajului primar cu numarul 2 ($\text{Fe}_{72}\text{Co}_9\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_3\text{C}_2$)

5.2 Caracterizarea structurala a benzilor metalice pe baza de Fe

5.2.1 Analiza structurală prin difracție de raze X

Aliajul $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_{2,5}$ elaborat sub formă de benzi prin metoda melt spinning, prezintă un spectru de difracție de raze X (figura 5.8.) corespunzător unei structuri amorfe, caracterizat prin două maxime largi, una cu un unghi de aproximativ $2\theta = 20^\circ$ și cealaltă în jurul unghiului $2\theta = 35^\circ$.

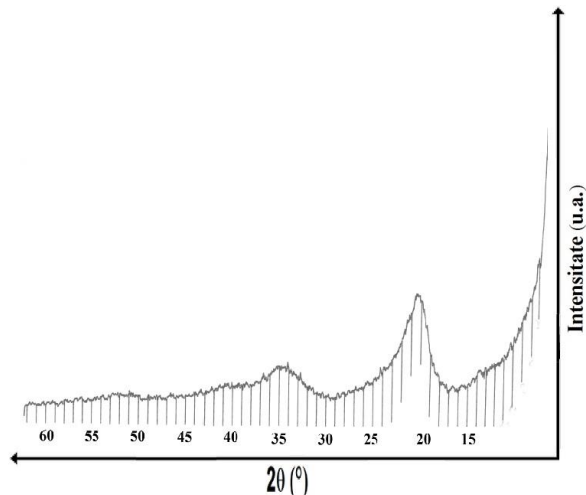


Figura 5.8 Spectrul de difracție de raze X pentru benzile din aliajul $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_{2,5}$

În cazul aliajului $\text{Fe}_{72}\text{Co}_9\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_3\text{C}_2$ elaborat sub formă de benzi prin metoda melt spinning, spectrul de difracție de raze X din figura 5.9 ne sugerează o structură

microcristalină, deoarece se observă o reducere a intensității picurilor și dispariția fazelor: FeSi_2 (110), FeP_4 (061) și Fe_5Si_3 (004).

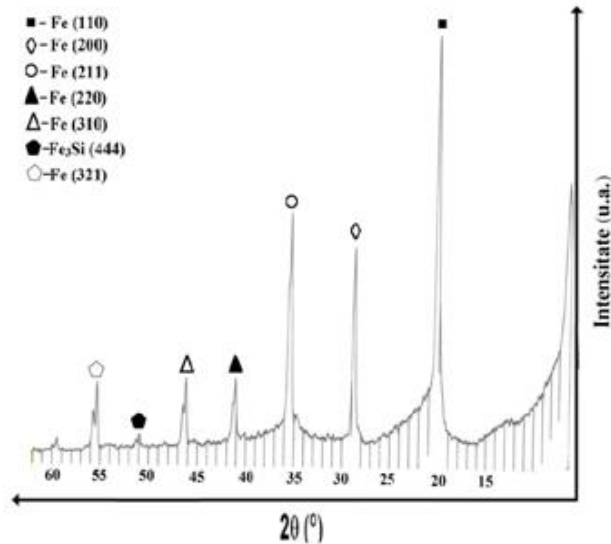


Figura 5.9 Spectrul de difracție de raze X pentru benzile din aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Co}_9\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_3\text{C}_2$

Caracterizarea structurală a benzilor metalice din compoziția $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$ obținute prin metoda melt spinning s-a realizat utilizând analiza prin difracție cu raze X, folosind echipamentul PANalytical X'PertPro din cadrul institutului IFW Dresden.

Din analizele prin difracție cu raze X pentru benzile obținute prin metoda melt spinning, se constată că acestea prezintă un maxim larg cu un unghi de aproximativ $2\theta = 52^\circ$. Acest lucru certifică starea structurală amorfă a celor 6 aliaje amorse pe bază de Fe obținute sub formă de benzi, după cum reiese din difractograma din figura 5.10.

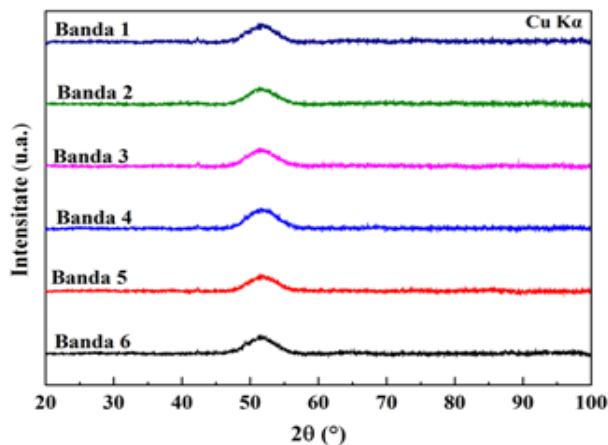


Figura 5.10 Spectrul de difracție de raze X pentru benzile din aliajul $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$

5.2.2 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC)

Stabilitatea termică a fost investigată folosind analiza termică DSC prin încălzire continuă utilizând echipamentul Perkin-Elmer DSC7 (figura 5.11) din cadrul institutului IFW Dresden. Încălzirea s-a efectuat în atmosferă protectoare sub flux continuu de Ar pentru a nu se suprapune efectele de cristalizare cu cele de oxidare. Probele au fost încălzite până la temperatura de 590°C, cu viteza de 20°C/min. Determinările au fost efectuate pe aceeași masă de aliaj amorf, din fiecare probă, de 19 mg. Curbele DSC pentru cele 6 benzi din aliajul cu compoziția chimică $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$ elaborate prin metoda melt spinning, indică într-o primă fază o tranziție vitroasă, urmată de o regiune de lichid subrăcit $\Delta T_x = (T_x - T_g)$ și de o cristalizare completă a fazei amorse. Aceste curbe de analiză termică sunt reprezentate în figura 5.12.



Figura 5.11 Echipamentul Perkin-Elmer DSC7 pentru analizele analiza calorimetrică diferențială

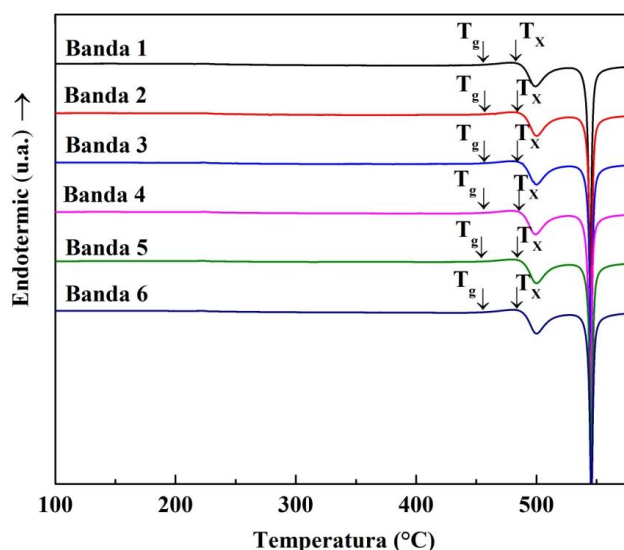


Figura 5.12 Curbele DSC pentru benzile din aliajul $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$ elaborate prin metoda Melt Spinning. Viteza de încălzire a fost de 20°C/min

Cristalizarea fazei amorphe prezintă un efect exotermic, iar valorile temperaturilor de început de cristalizare și valorile obținute pentru temperaturile de tranziție vitrosă sunt sumarizate în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1 Stabilitatea termică pentru benzile din aliajul $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$, unde T_g este începutul de tranziție vitrosă, T_x este începutul cristalizării, iar ΔT_x ($T_x - T_g$) reprezintă regiunea lichidului subrăcit și ΔH este entalpia de cristalizare

Compoziție	Benzi Melt-Spinning	T_g [$^{\circ}C$]	T_x [$^{\circ}C$]	ΔT_x [$^{\circ}C$]	Entalpia de cristalizare ΔH [J/g]
$Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$	Banda 1	463	489	26	21
	Banda 2	465	490	25	21
	Banda 3	468	490	22	21
	Banda 4	463	489	26	21
	Banda 5	463	490	26	21
	Banda 6	467	490	23	21

5.3 Caracterizarea structurală a pulberilor metalice obținute prin măcinările benzilor amorphe din aliajul pe bază de Fe

5.3.1 Analiza structurală prin difracție de raze X

Caracterizarea structurală a pulberilor metalice obținute prin măcinarea benzilor metalice cu structură amorfă cu compoziția chimică $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$, benzi măcinate într-o moară planetară de măcinat cu bile Retsch PM400, s-a realizat utilizând analiza prin difracție cu raze X, folosind echipamentul PANalytical X'PertPro din cadrul institutului IFW Dresda.

Din analizele prin difracție cu raze X pentru cele 7 măcinări a celor benzilor obținute prin metoda melt spinning (figura 5.13), s-a constatat că acestea prezintă un maxim larg difuz, la un unghi de aproximativ $2\theta = 52$, specific unei stări structurale amorphe.

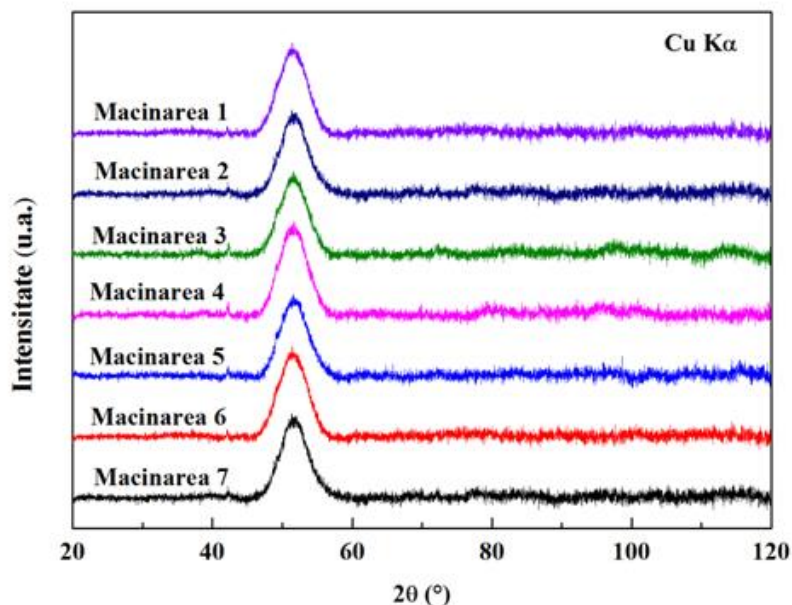


Figura 5.13 Spectrul de difracție de raze X pentru măcinările benzilor metalice amorse din aliajul $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$

5.3.2 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC)

Stabilitatea termică a fost investigată prin analize termice DSC, prin încălzire continuă utilizând echipamentul Perkin-Elmer DSC7 din cadrul institutului IFW Dresda. Încălzirea s-a efectuat în atmosferă protectoare sub flux continuu de Ar pentru a nu se suprapune efectele de cristalizare cu cele de oxidare.

Probele au fost încălzite până la temperatura de 590°C , cu viteza de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Determinările au fost efectuate pe aceeași masă de aliaj amorf, din fiecare probă, de 19 mg. Curbele DSC corespunzătoare pulberilor metalice din aliajul cu compoziția chimică $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$ obținute în urma celor 7 măcinări, indică într-o primă fază o tranziție vitroasă, urmată de o regiune de lichid subrăcit $\Delta T_x = (T_x - T_g)$ și de o cristalizare completă a fazei amorse. Aceste curbe de analiză termică sunt reprezentate în figura 5.14.

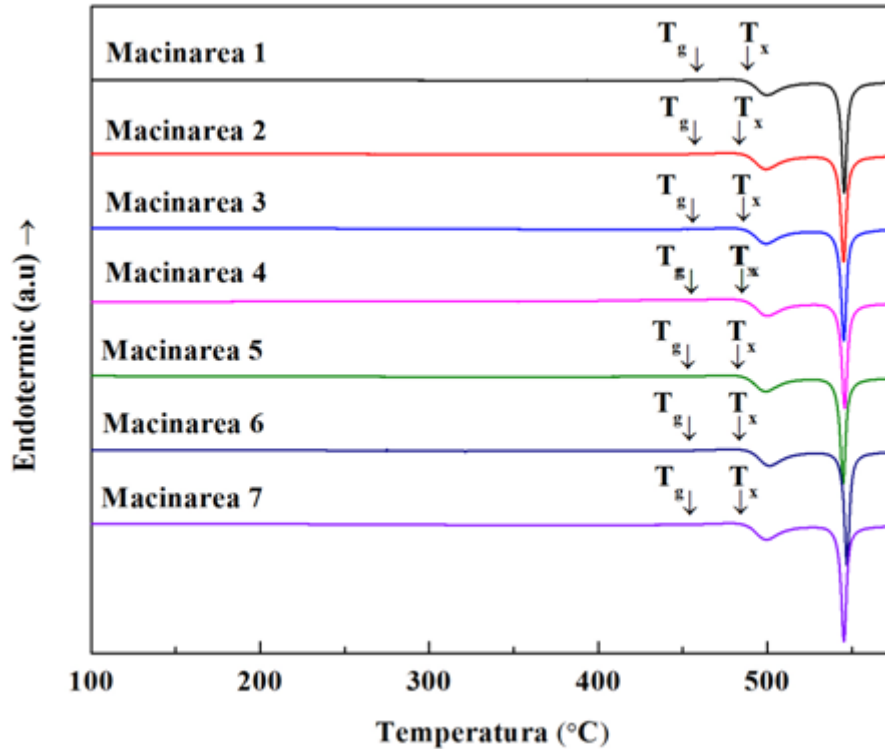


Figura 5.14 Curbele DSC pentru măcinările benzilor amorfe din aliajul $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$. Viteza de încălzire a fost de $20^\circ\text{C}/\text{min}$

Cristalizarea fazei amorfe prezintă un efect exotermic, iar valorile temperaturilor de început de cristalizare și valorile obținute pentru temperaturile de tranziție vitrosă sunt sumarizate în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2 Stabilitatea termică pentru pulberile metalice din aliajul $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$, unde T_g este începutul de tranziție vitrosă, T_x este începutul cristalizării, iar ΔT_x ($T_x - T_g$) reprezintă regiunea lichidului subrăcit și ΔH este entalpia de cristalizare

Compoziție	Nr. Măcinari	T_g [$^\circ\text{C}$]	T_x [$^\circ\text{C}$]	ΔT_x [$^\circ\text{C}$]	Entalpia de cristalizare ΔH [J/g]
$\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$	Măcinarea 1	460	489	28	20
	Măcinarea 2	461	488	27	20

Măcinarea 3	459	488	29	20
Măcinarea 4	461	489	28	20
Măcinarea 5	458	488	29	20
Măcinarea 6	467	491	23	20
Măcinarea 7	461	489	28	20

Pentru a avea o omogenitate a proprietăților termice ale pulberilor în vederea realizării de presare la cald, toate pulberile obținute din cele 7 măcinari au fost amestecate.

Analiza termică DSC a fost repetată, iar rezultatele pentru 17,78g pulberea metalică amorfă cu o dimensiune a particulelor mai mică de 90μm pot fi vizualizate în figura 5.15 și tabelul 5.3.

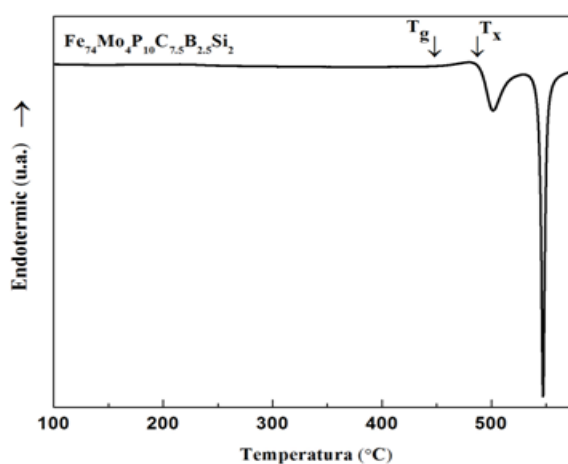


Figura 5.15 Curba DSC pentru amestecul final al pulberilor obținute din măcinările benzilor amorfe din aliajul cu compoziția chimică $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$. Viteza de încălzire a fost de 20°C/min.

Tabelul 5.3 Stabilitatea termică pentru pulberile metalice amorse din compoziția $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$, unde T_g este începutul de tranziție vitroasă, T_x este începutul cristalizării, iar ΔT_x ($T_x - T_g$) reprezintă regiunea lichidului subrăcit și ΔH este entalpia de cristalizare

	T_g [$^{\circ}C$]	T_x [$^{\circ}C$]	ΔT_x [$^{\circ}C$]	Entalpia de cristalizare ΔH [J/g]
Pulbere	462	491	29	20

5.3.3 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) ale pulberilor amorse pe bază de Fe

Analizele SEM a pulberilor amorse pe bază de Fe au fost efectuate pe microscopul: HITACHI; TM-1000; Tabletop. După cum se poate observa în figura 5.16 pulberile metalice amorse obținute prin măcinarea benzilor amorse nu au o geometrie perfect rotundă, ele prezentând o formă neregulată.

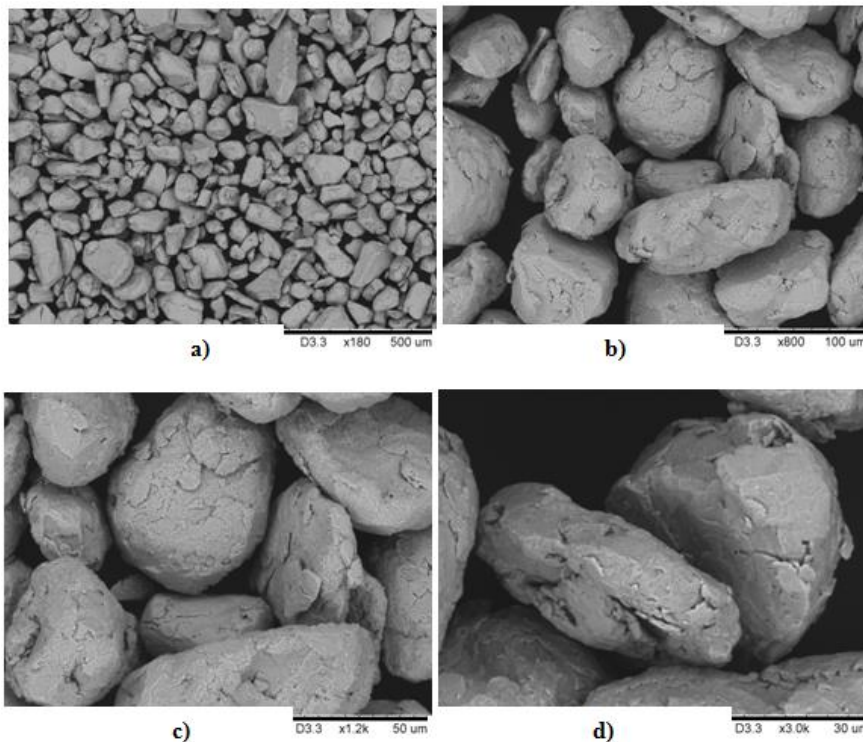


Figura 5.16 Imaginile SEM a pulberilor amorse pe bază de Fe măcinate din benzi amorse la o mărire de: a) 500 μ m, b)100 μ m, c) 50 μ m și d) 30 μ m

5.4 Caracterizarea structurală a benzilor metalice pe bază de Zr

5.4.1 Analiza structurală prin difracție de raze X

Caracterizarea structurală a benzilor metalice din compoziția $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ obținute prin metoda melt spinning s-a realizat utilizând analiza prin difracție cu raze X, folosind echipamentul PANalytical X'PertPro din cadrul institutului IFW Dresda.

Din analizele prin difracție cu raze X pentru 6 bezi obținute prin metoda melt spinning, s-a constatată că acestea prezintă o maximă largă cu un unghi de aproximativ $2\theta = 45^\circ$. Acest lucru certifică starea structurală amorfă a celor 6 aliaje amorse pe bază de Zr obținute sub formă de benzi, după cum reiese din difractograma din figura 5.17.

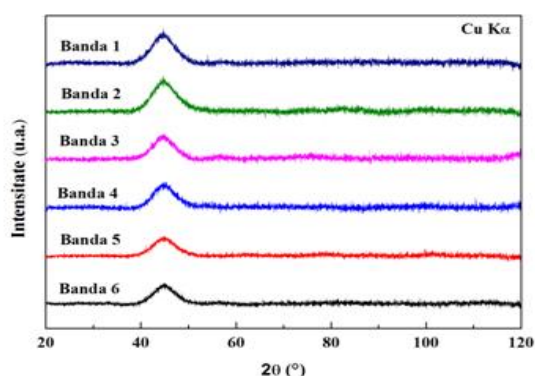


Figura 5.17 Spectrul de difracție de raze X pentru benzile din aliajul $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$

5.4.2 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC)

Stabilitatea termică a fost investigată prin analize termice DSC, prin încălzire continuă utilizând echipamentul Perkin-Elmer DSC7. Încălzirea s-a efectuat în atmosferă protectoare sub flux continuu de Ar pentru a nu se suprapune efectele de cristalizare cu cele de oxidare. Probele au fost încălzite până la temperatura de $590^\circ C$, cu viteza de $20^\circ C/min$. Determinările au fost efectuate pe aceeași masă de aliaj amorf, din fiecare probă, de 19 mg. Curbele DSC pentru cele 6 benzi din aliajul cu compoziția chimică $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ elaborate prin metoda melt spinning, indică într-o primă fază o tranziție vitroasă, urmată de o regiune de lichid subrăcit $\Delta T_x = (T_x - T_g)$ și de o cristalizare completă a fazei amorfe. Aceste curbe de analiză termică sunt reprezentate în figura 5.18.

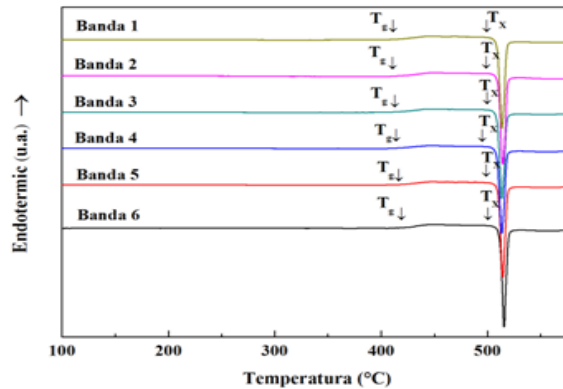


Figura 5.18 Curbele DSC pentru benzile din aliajul $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ elaborate prin metoda Melt Spinning. Viteza de încălzire a fost de $20^\circ C/min$

Cristalizarea fazei amorphe prezintă un efect exotermic, iar valorile temperaturilor de început de cristalizare și valorile obținute pentru temperaturile de tranziție vitrosă sunt sumarizate în tabelul 5.4.

Tabelul 5.4 Stabilitatea termică pentru benzile din aliajul $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$, unde T_g este începutul de tranziție vitrosă, T_x este începutul cristalizării, iar $\Delta T_x(T_x - T_g)$ reprezintă regiunea lichidului subrăcit și ΔH este entalpia de cristalizare

Compoziție	Benzi Melt-Spinning	T_g [$^\circ C$]	T_x [$^\circ C$]	ΔT_x [$^\circ C$]	Entalpia de cristalizare ΔH [J/g]
$Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$	Banda 1	427	512	85	40
	Banda 2	421	511	89	42
	Banda 3	430	509	80	41
	Banda 4	425	509	84	42
	Banda 5	429	510	81	42
	Banda 6	427	509	82	42

5.5 Caracterizarea structurală a pulberilor metalice obținute prin măcinările benzilor amorphe din aliajul pe bază de Zr

5.5.1 Analiza structurală prin difracție de raze X

Caracterizarea structurală a pulberilor metalice obținute prin măcinarea benzilor metalice cu structură amorfă cu compoziția chimică $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$, benzi măcinate într-o moară planetară de măcinat cu bile Retsch PM400, s-a realizat utilizând analiza prin difracție cu raze X, folosind echipamentul PANalytical X'PertPro.

Din analizele prin difracție cu raze X corespunzătoare măcinării cu numărul 2, 3 și 4 a benzilor obținute prin metoda melt spinning, s-a constatat că acestea prezintă o maximă largă cu un unghi de aproximativ $2\theta = 45^\circ$. Acest lucru certifică starea structurală amorfă a pulberilor din aliaj amorf pe bază de Zr, după cum reiese din difractograma din figura 5.19.

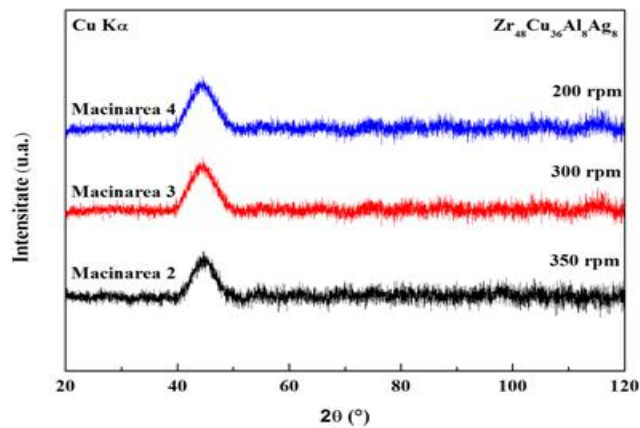


Figura 5.19 Spectrele de difracție de raze X pentru măcinările benzilor amorphe din aliajul $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$

5.5.2 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC)

Stabilitatea termică a fost investigată prin analize termice DSC utilizând echipamentul Perkin-Elmer DSC7, sub flux continuu de Ar. Deși analizele prin difracție cu raze X certifică structura amorfă (figura 5.25) a pulberilor metalice obținute, conform curbelor DSC structura pulberilor din măcinările 2, 3 și 4 nu este în totalitate amorfă (figura 5.20).

După cum se observă în figura 5.26, cu cât viteza de centrifugare la măcinare este mai mare, cu atât se induce o cantitate de energie mai mare în materialul de măcinat. Acest fenomen conduce la apariția unor cristalizări și implicit la reducerea picurilor. Se poate observa o reducere semnificativă între vârful picului corespunzător benzii pe bază de Zr (banda cu numărul 4) și vârfurile picurilor corespunzătoare pulberilor metalice pe bază de Zr obținute în urma măcinării. În același timp se constată și o despicare a picului corespunzător procesului de cristalizare a fazei amorphe. Apariția celui de al doilea pic îi corespunde unei cristalizări secundare.

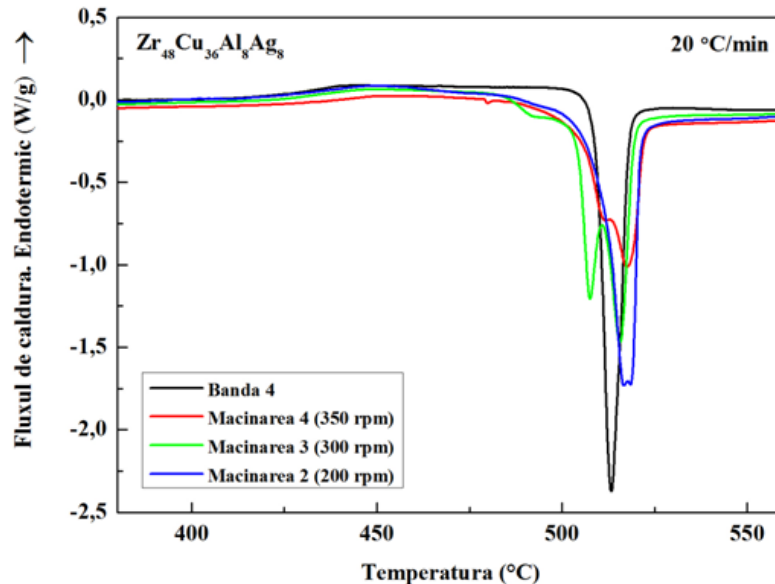


Figura 5.20 Curbele DSC pentru măcinările 2, 3, 4 și a benzi metalice amorse din aliajul $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$. Viteza de încălzire a fost de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Pentru a nu risca să cristalize faza pe bază de Zr în timpul presării la cald în vederea obținerii materialului amorf masiv dual pe bază de zirconiu și fier, pulberile metalice pe bază de zirconiu cu compoziția chimică $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ obținute în urma măcinării mecanice s-au înlocuit cu pulberile metalice amorse pe bază de zirconiu cu compoziția chimică $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vitreloy 105). Pulberi care au fost obținute prin procedeul de atomizare a topiturii cu gaz inert.

5.6 Caracterizarea structurală a pulberilor metalice pe bază de Zr și Fe obținute prin atomizare cu gaz inert

În vederea obținerii aliajului metalic amorf masiv cu structură duală s-au utilizat pulberile metalice pe bază de Zr cu compoziția $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vitreloy 105) și cele pe bază de Fe cu compoziția $Fe_{65.4}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_8Al_2$, pulberi obținute prin procedeul de atomizare a topiturii cu gaz inert. Aceste pulberi cu structură metalică amorfă și nanocristalină au fost disponibile în cadrul institutului de cercetare: Leibniz Institute for Solid State and Materials Research - Institute for Complex Materials (IFW Dresden) din Germania.

5.6.1 Analiza structurală prin difracție de raze X a pulberilor metalice pe bază de Zr și Fe

Caracterizarea structurală a pulberilor metalice obținute prin procedeul de atomizare a topiturii cu gaz inert cu compoziția chimică $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vitreloy 105) s-a realizat utilizând analiza prin difracție cu raze X, folosind echipamentul PANalytical X'PertPro. Din analizele prin difracție cu raze X s-a constatat că difratograma corespunzătoare pulberilor metalice pe baza de Zr obținute prin

procedeul de atomizare prezintă o maximă largă cu un unghi de aproximativ $2\theta = 45^\circ$. Acest lucru certifică starea structurală amorfă a pulberilor din aliaj amorf pe bază de Fe, după cum reiese din figura 5.21.

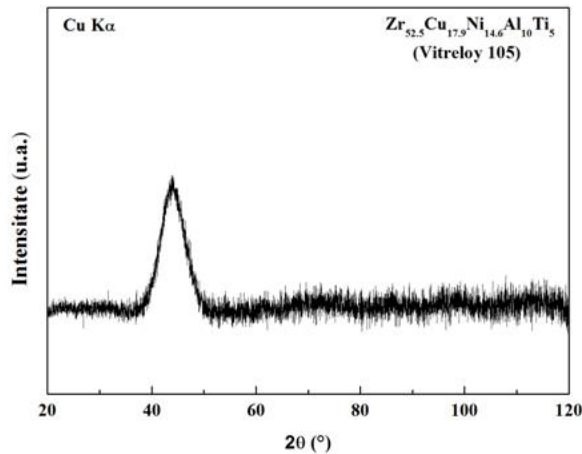


Figura 5.21 Spectrul de difracție de raze X pentru pulberile din aliajul $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$

Caracterizarea structurală a pulberilor metalice obținute prin procedeul de atomizare a topiturii cu gaz inert cu compoziția chimică $Fe_{65.4}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_8Al_2$ s-a realizat utilizând analiza prin difracție cu raze X, folosind echipamentul PANalytical X'PertPro. Din analizele prin difracție cu raze X s-a constatat că difratograma corespunzătoare pulberilor metalice pe baza de Fe obținute prin procedeul de atomizare, prezintă un maxim de intensitate larg, cu un unghi de aproximativ $2\theta = 52^\circ$ specific aliajelor metalice cu o structură amorfă, dar s-au identificat și câte trei picuri ascuțite corespunzătoare fazelor cristaline: $C-Fe_{23}(C,B)_6$ și $C-SiC$. Acest lucru certifică starea structurală nanocrystalina a pulberilor din aliaj pe bază de Fe, după cum reiese din figura 5.22.

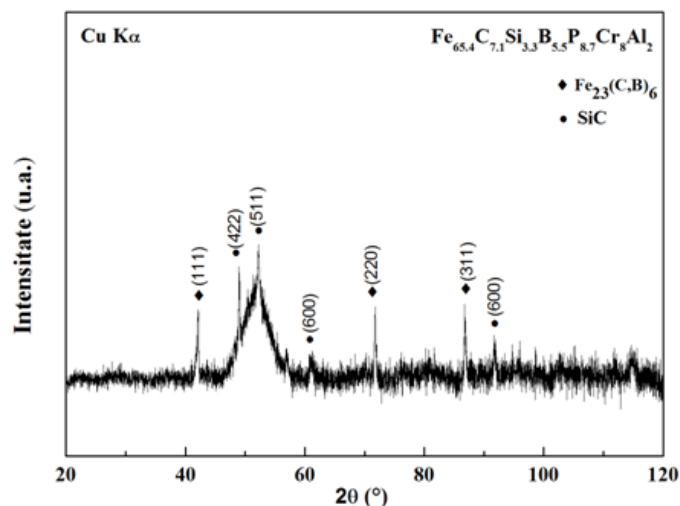


Figura 5.22 Spectrul de difracție de raze X pentru pulberile din aliajul $Fe_{65.4}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_8Al_2$

5.6.2 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC) a pulberilor metalice pe bază de Zr și Fe

Stabilitatea termică a fost investigată prin analize termice DSC, prin încălzire continuă utilizând echipamentul Perkin-Elmer DSC7. Încălzirea s-a efectuat în atmosferă protectoare sub flux continuu de Ar. Proba a fost încălzită până la temperatura de 590°C, cu viteza de 20°C/min. Determinarea a fost efectuată pe pulberile metalice din aliaj amorf pentru 18 mg.

Curba DSC a pulberilor metalice amorse obținute prin procedeul de atomizare a topiturii cu gaz inert cu compoziția chimică $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$, indică într-o primă fază o tranziție vitroasă, urmată de o regiune de lichid subrăcit $\Delta T_x = (T_x - T_g)$ și de o cristalizare completă a fazei amorse. Aceasta curbă de analiză termică este reprezentată în figura 5.23.

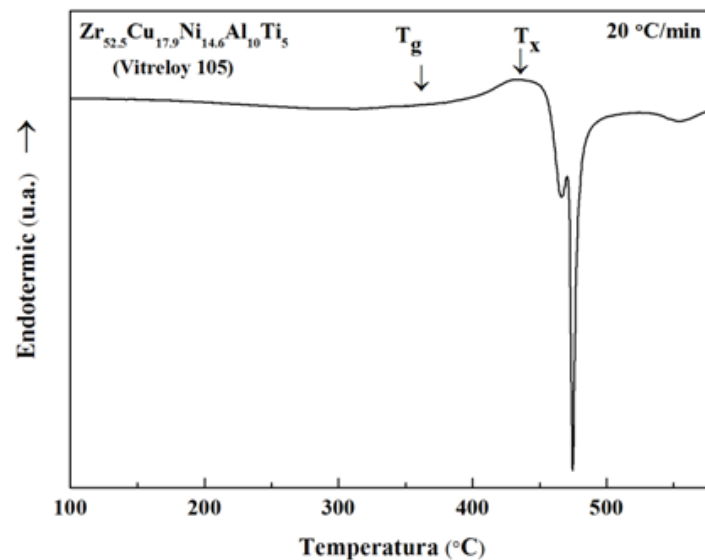


Figura 5.23 Curba DSC pentru pulberile din aliajul $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$. Viteza de încălzire a fost de 20°C/min

Cristalizarea fazei amorse prezintă un efect exotermic, iar valorile temperaturilor de început de cristalizare și valorile obținute pentru temperaturile de tranziție vitroasă sunt sumarizate în tabelul 5.5.

Table 5.5 Stabilitatea termică pentru pulberile din aliajul $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$, unde T_g este începutul de tranziție vitroasă, T_x este începutul cristalizării, iar $\Delta T_x (T_x - T_g)$ reprezintă regiunea lichidului subrăcit și ΔH este entalpia de cristalizare

	T_g [°C]	T_x [°C]	ΔT_x [°C]	Entalpia de cristalizare ΔH [J/g]
Pulbere	408	459	51	42

Pentru aliajul pe bază de Fe, proba a fost încălzită până la temperatura de 680 °C, cu viteza de 20 °C/min. Determinarea a fost efectuată pe pulberile metalice din aliaj nanocristalin pentru 22 mg. Curba DSC a pulberilor metalice amorse obținute prin procedeul de atomizare a topituri cu gaz inert cu compoziția chimică $\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2$, indică într-o primă fază o tranziție vitroasă, urmată de o regiune de lichid subrăcit $\Delta T_x = (T_x - T_g)$ și de o cristalizare completă a fazei amorse. Aceasta curbă de analiză termică este reprezentată în figura 5.24.

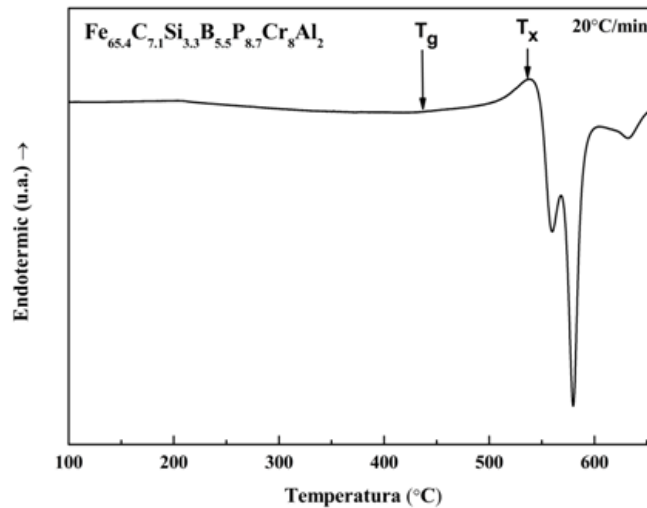


Figura 5.24 Curba DSC pentru pulberile din aliajul $\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2$. Viteza de încălzire a fost de 20 °C/min

Cristalizarea fazei amorse și nanocristaline prezintă un efect exotermic, iar valorile temperaturilor de început de cristalizare și valorile obținute pentru temperaturile de tranziție vitroasă sunt sumarizate în tabelul 5.6. Entalpia de cristalizare redusă corespunzătoare primului pic al curbei ne indică faptul că structura materialului nu este în totalitate amorfă.

Table 5.6 Stabilitatea termică pentru pulberile din aliajul $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$, unde T_g este începutul de tranziție vitroasă, T_x este începutul cristalizării, iar ΔT_x ($T_x - T_g$) reprezintă regiunea lichidului subrăcit și ΔH este entalpia de cristalizare

	T_g [°C]	T_x [°C]	ΔT_x [°C]	Entalpia de cristalizare ΔH [J/g]
Pulbere	513	550	37	10

5.6.3 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) ale pulberilor amorse pe bază de Zr și Fe

Analizele SEM ale pulberilor metalice amorse din compoziția $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ (Vitreyloy 105) au fost efectuate pe microscopul: HITACHI; TM-1000; Tabletop. După cum se poate observa în figura 5.25, pulberile metalice

amorfe obținute prin procedeul de atomizare cu gaz inert au forme geometrice sferice și s-au obținut la dimensiuni foarte mici, sub 20 μm.

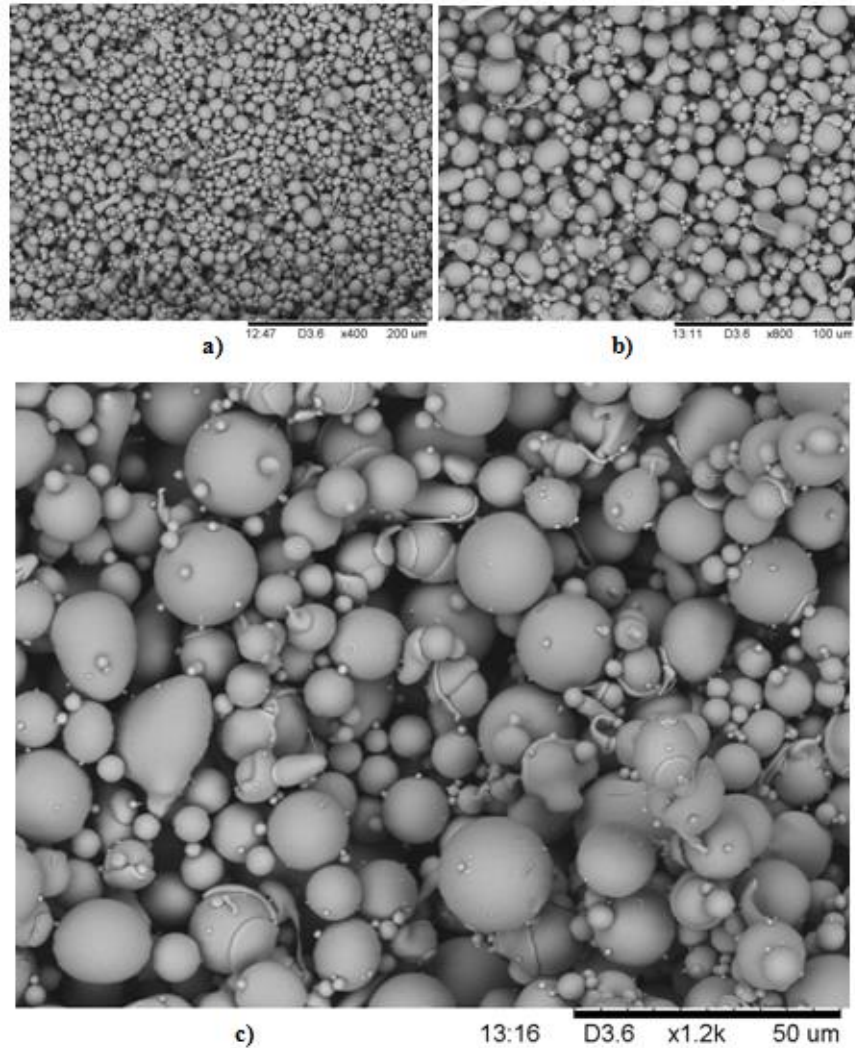


Figura 5.25 Imaginile SEM ale pulberilor metalice amorfe din compozitia $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ la o marire de: a) 200μm, b) 100μm și c) 50μ

Analizele SEM ale pulberilor metalice amorfe din compozitia $Fe_{65.4}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_8Al_2$ au fost efectuate pe microscopul: HITACHI; TM-1000; Tabletop. După cum se poate observa în figura 5.26 pulberile metalice amorfe obținute prin procedeul de atomizare a topiturii metalice cu gaz inert au o forme geometrice sferice și s-au obținut la dimensiuni foarte mici (sub 20 μm).

5.7 - Caracterizarea structurală a materialului metalic amorf masive pe bază de Zr 99

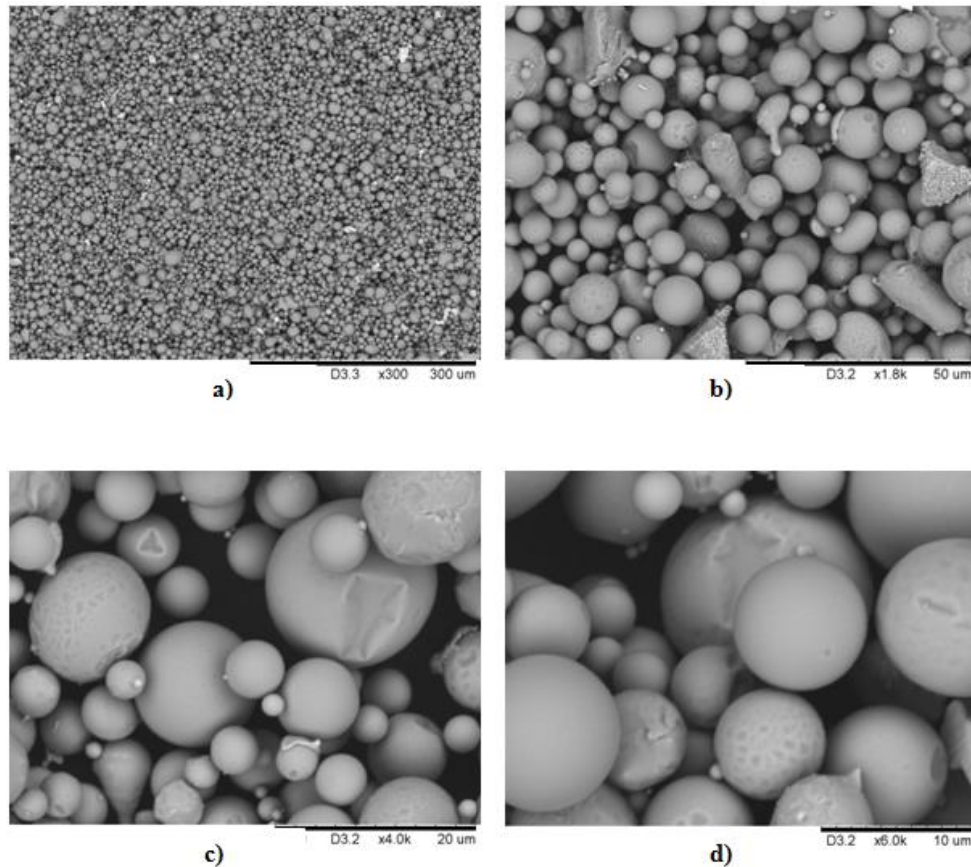


Figura 5.26 Imaginile SEM ale pulberilor metalice amorphe din compoziția $\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2$ la o marire de: a) 300 μm , b) 50 μm , c) 20 μm și d) 10 μm

5.7 Caracterizarea structurală a materialului metalic amorf masive pe bază de Zr obținut prin presare la cald

5.7.1 Analiza structurală prin difracție de raze X

Caracterizarea structurală a materialului compactat obținut prin metoda presării la cald a pulberilor metalice cu structură amorfă obținute prin metoda atomizării topiturii cu gaz inert cu compoziția chimică $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ (Vitrelor 105) s-a realizat utilizând analiza prin difracție cu raze X, folosind echipamentul PANalytical X'PertPro.

Din analizele prin difracție cu raze X s-a constatat că difratograma corespunzătoare materialului compactat prin presarea la cald a pulberilor metalice amorphe pe bază de Zr, prezintă un maxim de intensitate larg, cu un unghi de aproximativ $2\theta = 45^\circ$. Acest lucru certifică starea structurală amorfă a materialului compactat obținut prin presare la cald, după cum reiese din figura 5.27.

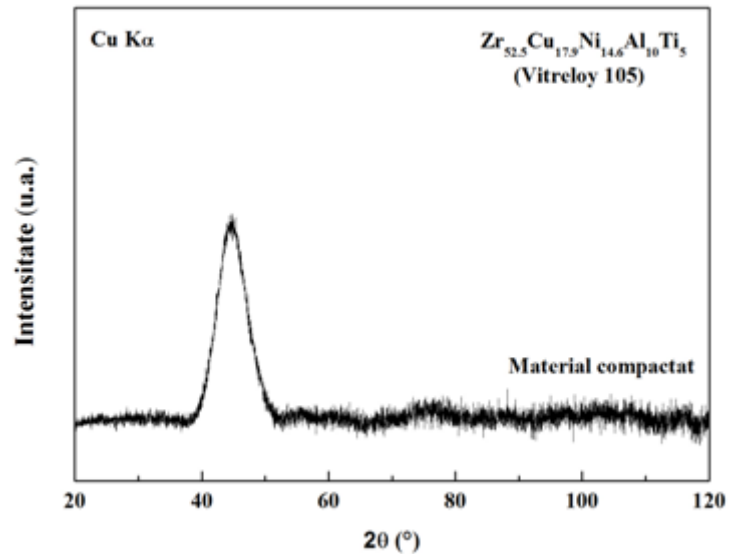


Figura 5.27 Spectrul de difracție de raze X pentru materialul din aliajul $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ compactat prin presare la cald

5.7.2 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Analizele SEM pentru materialul din aliajul metalic amorf masiv $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vitreloy 105) compactat prin presare la cald au fost efectuate în cadrul institutului ICER din Timișoara din cadrul Universității Politehnica Timișoara. Imaginea microscopică (figura 5.28) nu relevă prezența unei structuri cristaline, materialul fiind omogen.

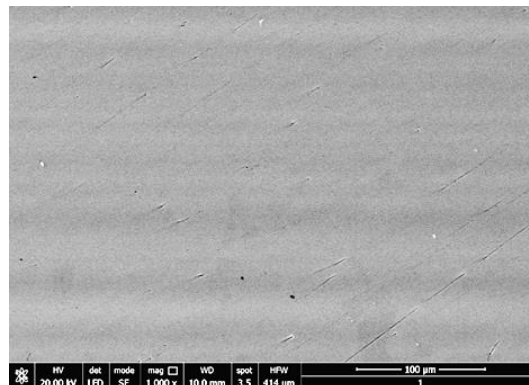


Figura 5.28 Imaginea SEM a materialului din aliajul metalic amorf masiv $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vitreloy 105) compactat prin presare la o mărire de 100μm

5.8 Caracterizarea structurală a materialelor metalice amorse masive duale pe bază de Zr și Fe obținute prin presare la cald utilizând pulberi obținute prin două procedee tehnologice diferite

5.8.1 Analiza structurală prin difracție de raze X pentru pulberile metalice amorse pe bază de Zr și Fe după amestecare

Pentru a evita formarea golurilor în material după presarea la cald, datorită faptului că pulberile metalice din aliajul amorf pe bază de Fe prezintă o geometrie neregulată, iar pulberile metalice din aliajul amorf pe bază de Zr au o geometrie sferică s-a încercat prin aliere mecanică aderarea particulelor din aliajul amorf pe bază de Zr de jur împrejurul particulelor din aliajul amorf pe bază de Fe. Experimental centrifugarea s-a realizat la 100 rpm timp de 1h, 10h și respective 20h.

Analizele de difracție cu raze X s-au efectuat folosind echipamentul PANalytical X'PertPro. Spectrele de difracție de raze X pentru amestecul pulberilor metalice amorse cu compoziția $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)50\%Vo$ $(Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2)50\%Vo$ la diferiți timpi de centrifugare se regăsesc în figura 5.29. Ele atestă structura amorfă ce se păstrează și după procesul de amestecare al pulberilor metalice amorse.

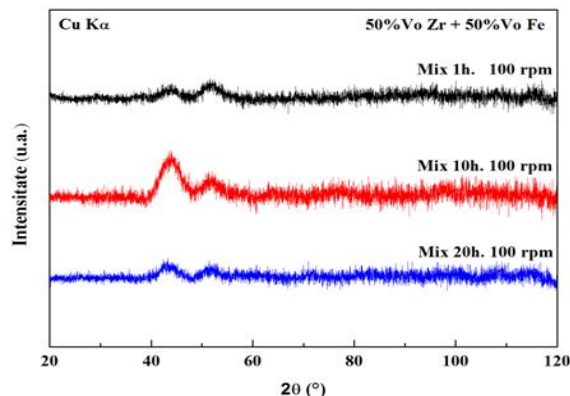


Figura 5.29 Spectrele de difracție de raze X pentru amestecul pulberilor metalice amorse $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)50\%Vo$ $(Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2)50\%Vo$ la diferite centrifugări

5.8.2 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC) pentru pulberile metalice amorse pe bază de Zr și Fe după amestecare

Analizele termice DSC s-au efectuat folosind echipamentul Perkin-Elmer DSC7. Încălzirea s-a efectuat în atmosferă protectoare sub flux continuu de Ar pentru a nu se suprapune efectele de cristalizare cu cele de oxidare. Probele au fost încălzite până la temperatura de 590°C, cu viteza de 20°C/min.

Determinările au fost efectuate pe aceeași masă de aliaj amorf, din fiecare probă, de 20 mg. Curbele DSC pentru cele 3 amestecări, indică într-o primă fază o tranziție vitrosă, urmată de o regiune de lichid subrăcit $\Delta T_x = (T_x - T_g)$ și de o

cristalizare completă a fazelor amorse. Aceste curbe de analiză termică sunt reprezentate în figura 5.30.

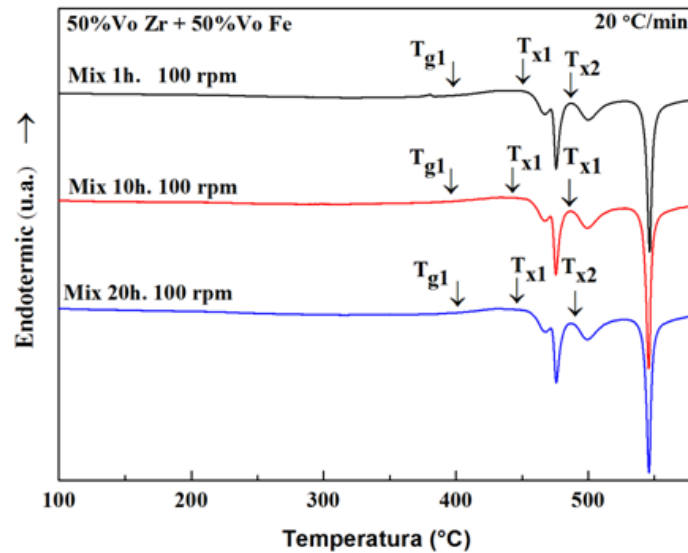


Figura 5.30 Curbele DSC pentru amestecul pulberilor metalice amorse $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)50\%Vo(Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2)50\%Vo$ la diferite centrifugari. Viteza de încălzire a fost de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

După cum se poate observa din figura, T_{g1} este începutul de tranziție vitroase, iar T_{x1} este începutul cristalizării, corespunzătoare aliajului pe bază de Zr, iar T_{x2} este începutul cristalizării corespunzătoare aliajului pe bază de Fe.

Conform analizelor DSC nu au apărut transformări structurale în urma amestecării la diferite intervale de timp, iar pulberile și-au păstrat structura amorfă.

5.8.3 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) pentru pulberile metalice amorse pe baza de Zr și Fe după amestecare

Analizele SEM ale pulberilor metalice amorse $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5) 50\% Vo (Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2) 50\% Vo$ amestecate la diferite intervale de timp: după 1h (figura 5.31), după 10h (figura 5.32) și după 20h (figura 5.33), au fost efectuate pe microscopul: HITACHI; TM-1000; Tabletop.

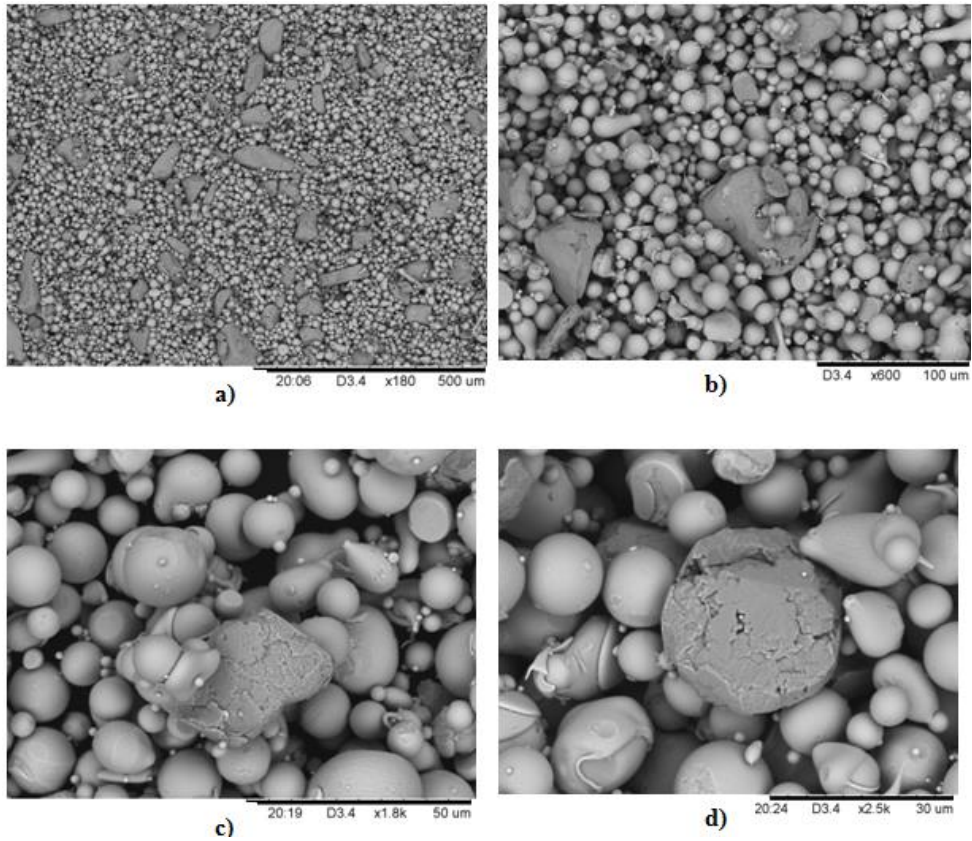


Figura 5.31 Imaginile SEM ale pulberilor metalice amorfe ($Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$) 50% Vo ($Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$) 50 % Vo la o mărire de: a) 500 μ m, b) 100 μ m, c) 50 μ m si c) 30 μ m pentru o amestecare timp de 1h

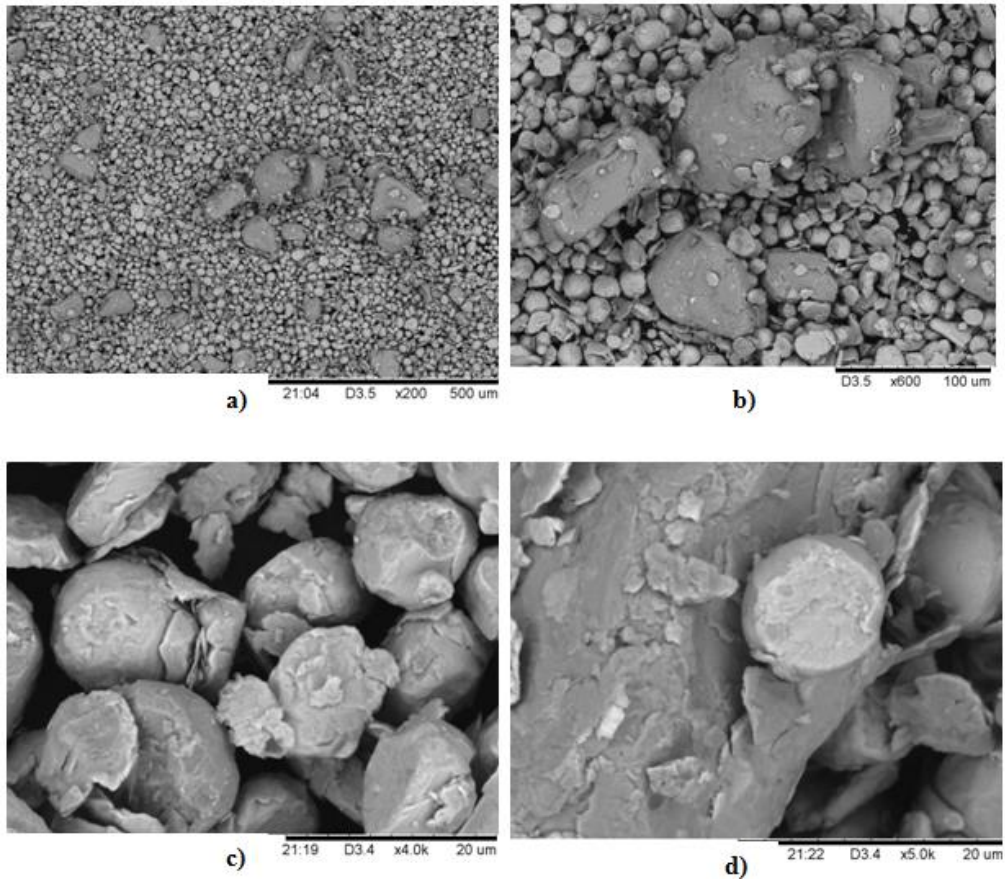


Figura 5.32 Imaginile SEM ale pulberilor metalice amorfe ($Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$) 50% Vo ($Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$) 50 % Vo $Al_{10}Ti_5$ la o mărire de: a) 500 μ m, b) 100 μ m, c) și d) 20 μ m pentru o amestecare timp de 10h

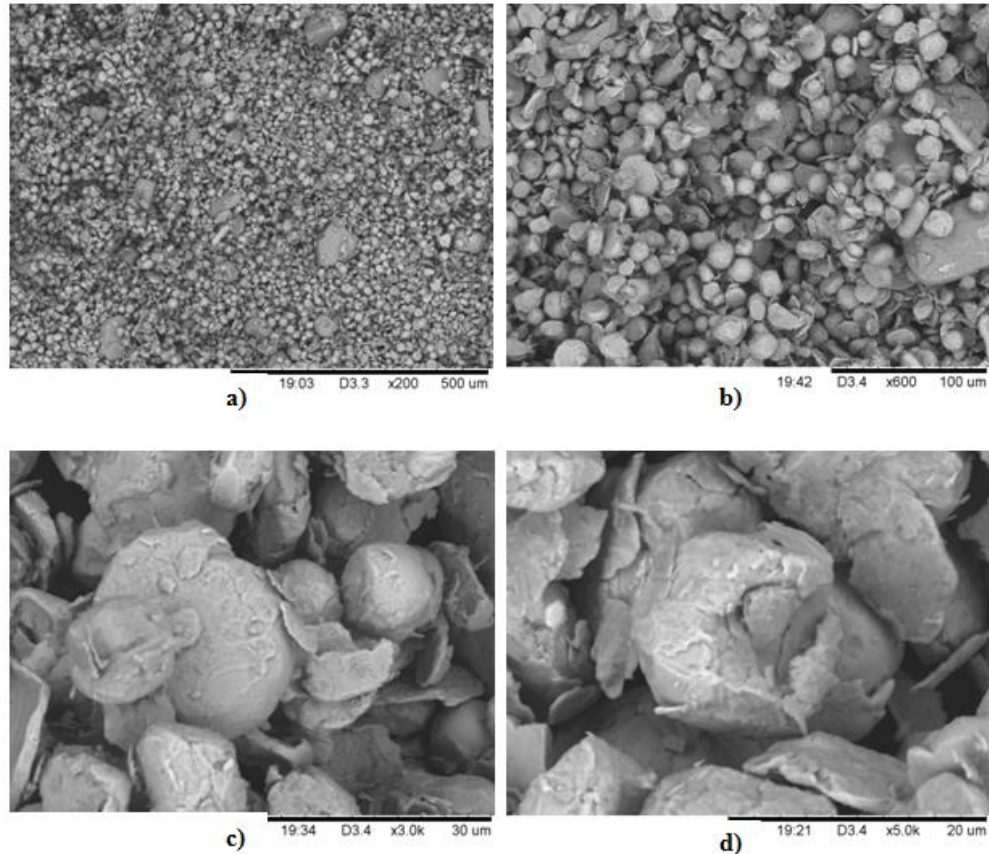


Figura 5.33 Imaginile SEM ale pulberilor metalice amorfe ($Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$) 50% Vo ($Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$) 50 % Vo $Al_{10}Ti_5$ la o marire de: a) 500 μ m, b) 100 μ m, c) 30 μ m si d) 20 μ m pentru o amestecare timp de 20h

Imaginile SEM de mai sus arată cum particulele mai mici de pulbere metalică cu structură amorfă pe bază Zr adreră cu succes prin metoda alierii mecanice în jurul particulelor de dimensiuni mai mari de pulbere metalică cu structură amorfă pe bază Fe. Cu cât timpul de centrifugare a platanului morii de măcinat este mai mare cu atât particulele aderă mai bine și se obține un amestec mai omogen.

5.8.4 Analiza structurală prin difracție de raze X pentru materialul metalic amorf masiv dual

Caracterizarea structurală a materialului cu faze duale cu compoziția chimică ($Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$) 50%Vo ($Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$) 50%Vo compactate prin presare la cald s-a realizat utilizând analiza prin difracție cu raze X, folosind echipamentul PANalytical X'PertPro. Analizele prin difracție cu raze X ne certifică

obținerea unui material amorf masiv, un material compozit care reunește două faze metalice amorphe distincte, după cum se poate observa în figura 5.34. Unde P1.1 corespunde unei amestecări a pulberilor metalice amorphe la 100 rpm timp de 1h, P1.2 corespunde unei amestecări a pulberilor metalice amorphe la 100 rpm timp de 10h, iar P1.3 corespunde unei amestecări a pulberilor metalice amorphe la 100 rpm timp de 20h înainte de sinterizare.

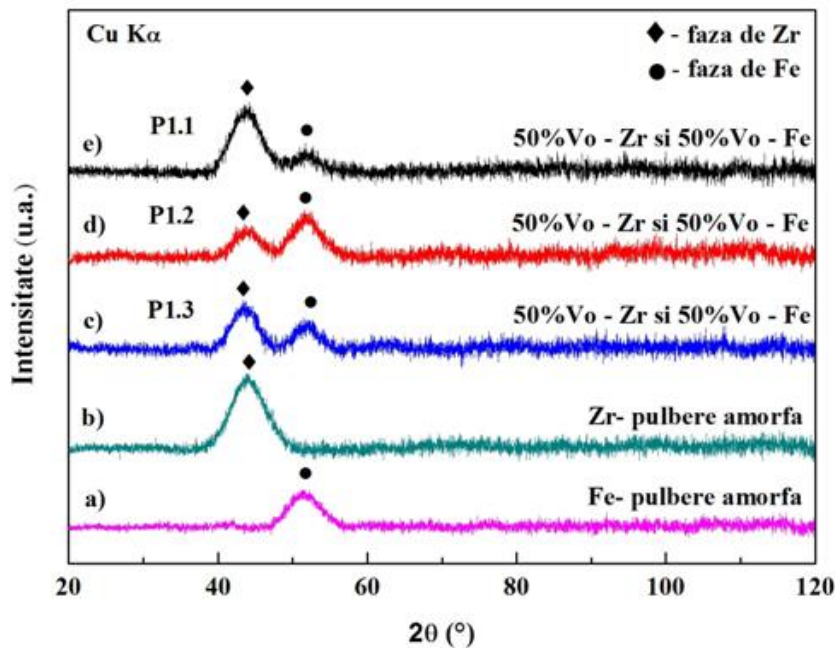


Figura 5.34 Spectrele de difracție de raze X pentru: a) Pulberile metalice amorphe din compoziția $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$; b) Pulberile metalice amorphe din compoziția $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$; c) Proba nr. 1.3; d) Proba nr. 1.2 și e) Proba nr. 1.1 obținută prin presare la cald pulberilor metalice amorphe pe bază de Zr și Fe

5.8.5 Analiză calorimetrică diferențială de baleiaj (DSC) pentru materialul metalic amorf masiv dual

Analizele termice DSC pentru toate cele trei probe presate la cald s-au efectuat folosind echipamentul Perkin-Elmer DSC7. Încălzirea s-a efectuat în atmosferă protectoare sub flux continuu de Ar. Probele au fost încălzite până la temperatura de 590°C , cu viteza de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Determinările au fost efectuate pe aceeași masă de aliaj amorf dual, din fiecare probă, de 18 mg. Pentru toate cele trei probe s-au obținut aceleași curbe care certifică faptul că după presarea la cald probele din material amorf dual își pastrează structura amorfă. Astfel curba DSC pentru cele trei probe obținute prin presare la cald conform figurii 5.35, indică într-o primă fază o tranziție vitrosă, urmată de o regiune de lichid subrăcit $\Delta T_x = (T_x - T_g)$ și de o cristalizare completă a fazelor amorphe.

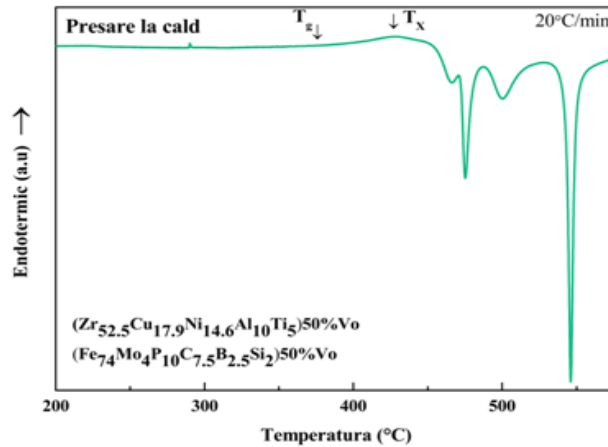
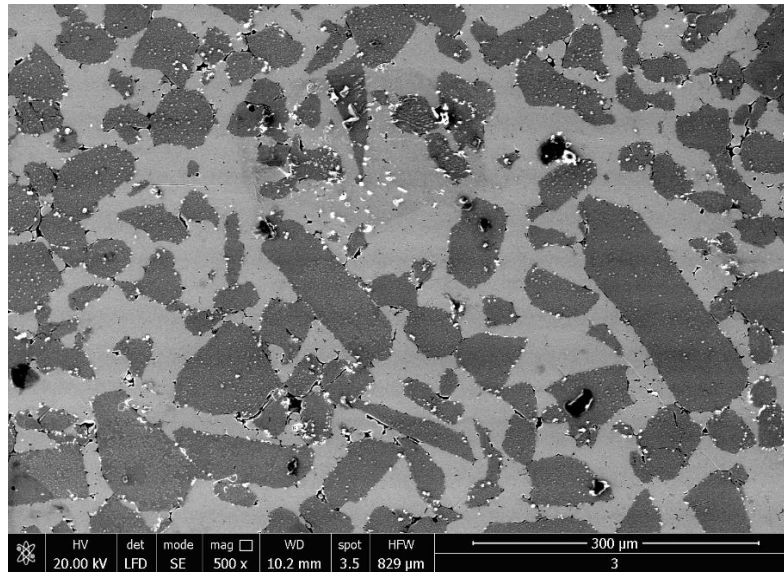


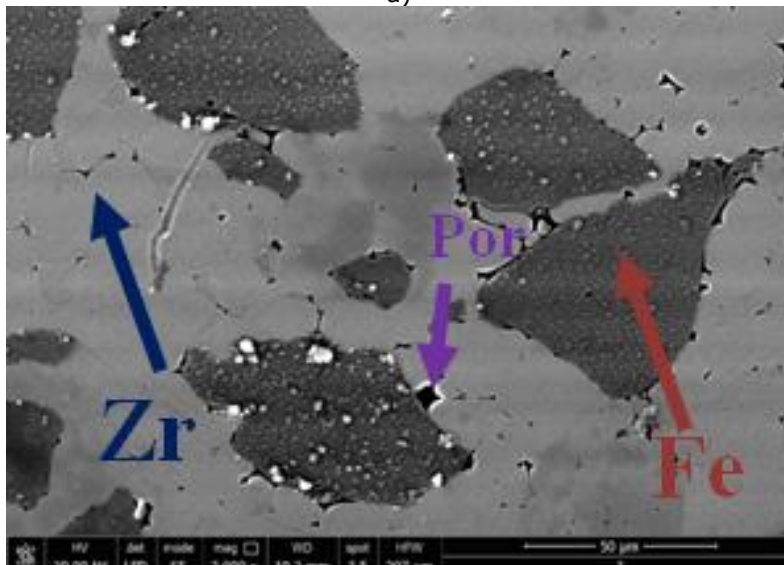
Figura 5.35 Curba DSC pentru materialul metalic amorf masiv $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)50\%Vo$ $(Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2)50\%Vo$ obținut prin presare la cald. Viteza de încălzire a fost de $20^\circ C/min$.

5.8.6 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) pentru materialul metalic amorf masiv dual

Analizele SEM ale materialelor metalice amorse duale cu compoziția chimică $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5) 50\% Vo$ $(Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2) 50\% Vo$, obținute prin presare la cald a pulberilor metalice amorse amestecate la diferiți timpi de centrifugare în vederea omogenizării sunt redată în figura 5.36 (după 1h pentru proba 1.1), figura 5.37 (după 10h pentru proba 1.2) și în figura 5.38 (după 20h pentru proba 1.3). Analizele au fost efectuate în cadrul Institutul de Cercetări pentru Energii Regenerabile (ICER Timișoara) din cadrul Universității Politehnica Timișoara.

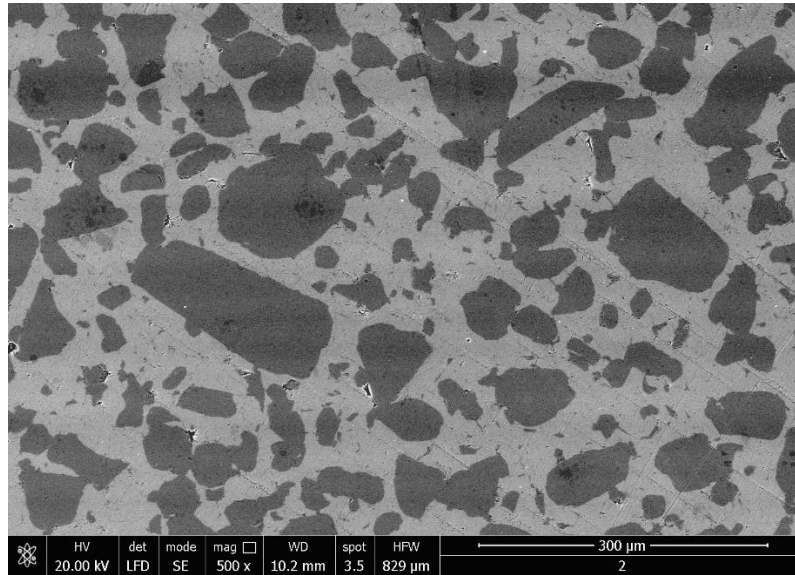


a)

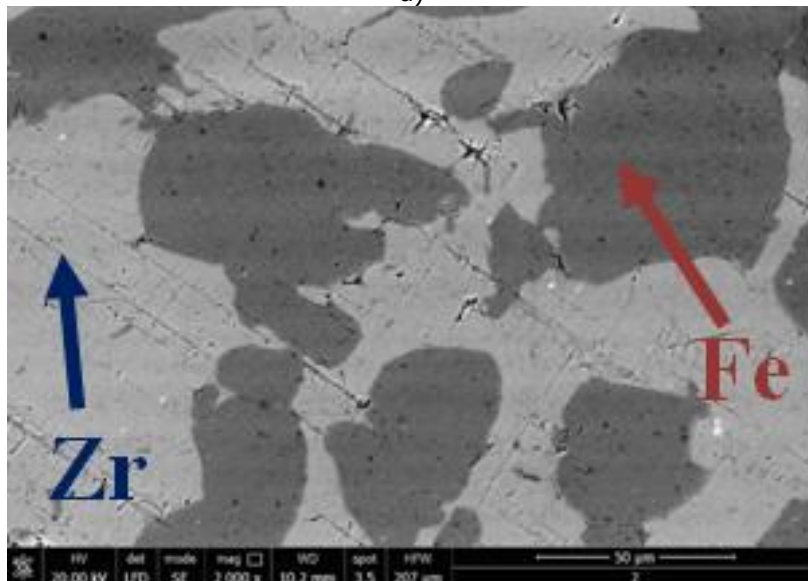


b)

Figura 5.36 Imaginile SEM ale materialului amorf dual obținut prin presare la cald (Proba 1.1) cu compoziția $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)50\%Vo$ $(Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2)50\%Vo$ la o mărire de: a) $300\mu m$ și b) $50\mu m$, pentru pulberile amestecate la 100 rpm timp de 1h

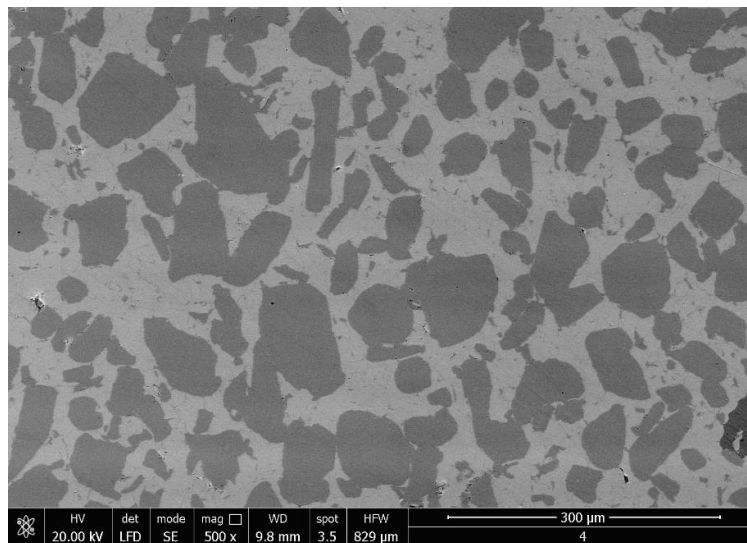


a)

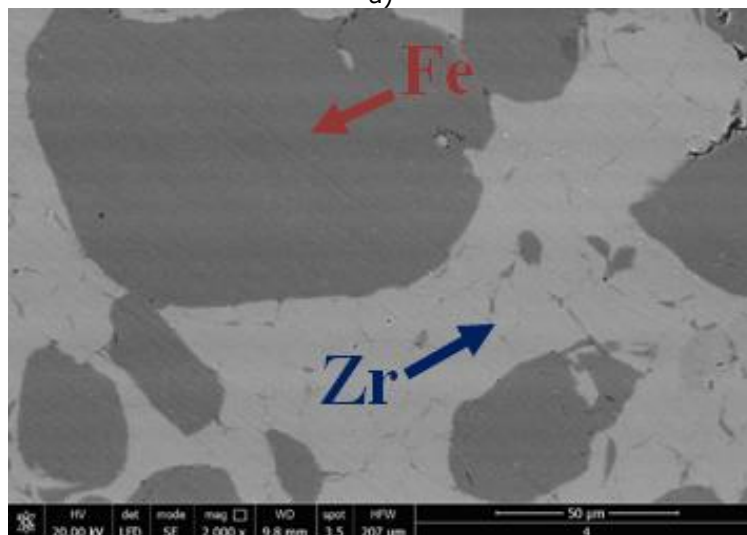


b)

Figura 5.37 Imaginile SEM ale materialului amorf dual obținut prin presare la cald (Proba 1.2) cu compoziția $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)50\%Vo$ $(Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2)50\%Vo$ la o mărire de: a) $300\mu m$ și b) $50\mu m$, pentru pulberile amestecate la 100 rpm timp de 10h



a)



b)

Figura 5.38 Imaginile SEM ale materialului amorf dual obținut prin presare (Proba 1.3) la cald cu compoziția $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)50\%Vo (Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2)50\%Vo$ la o mărire de a) 300μm, b) 50μm pentru pulberile amestecate la 100 rpm timp de 20h

Analizele SEM de mai sus ilustrează modul în care prin presarea la cald au fost compactate pulberile metalice amorphe pe bază de Zr și Fe și se observă cum particulele mici de pulbere pe bază Zr au format matricea acestui material dual. De asemenea cu cât timpul de amestecare a pulberilor înainte de presarea la cald este mai mare cu atât se obține o structură mai omogenă și conduce la scăderea porozității.

5.9 Caracterizarea structurală a materialelor metalice masive duale cu o fază amorfă pe bază de Zr și o fază nanocristaline pe bază Fe utilizând pulberi obținute prin procedeul de atomizare cu gaz

5.9.1 Analiza structurală prin difracție de raze X

Caracterizarea structurală prin difracție de raze X a materialului cu faze duale realizat prin presarea la cald a pulberilor metalice amorphe pe bază de Zr și a pulberilor metalice nanocristaline pe bază de Fe este prezentată în figura 5.39. Pulberile metalice nanocristaline pe bază de Fe au următoarea compoziție chimică: $\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2$, iar pulberile metalice amorphe pe bază Zr au următoarea compoziția chimică: $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ (Vitreyloy 105). Presarea la cald pentru cele patru probe obținute s-a realizat la diferite dozaje.

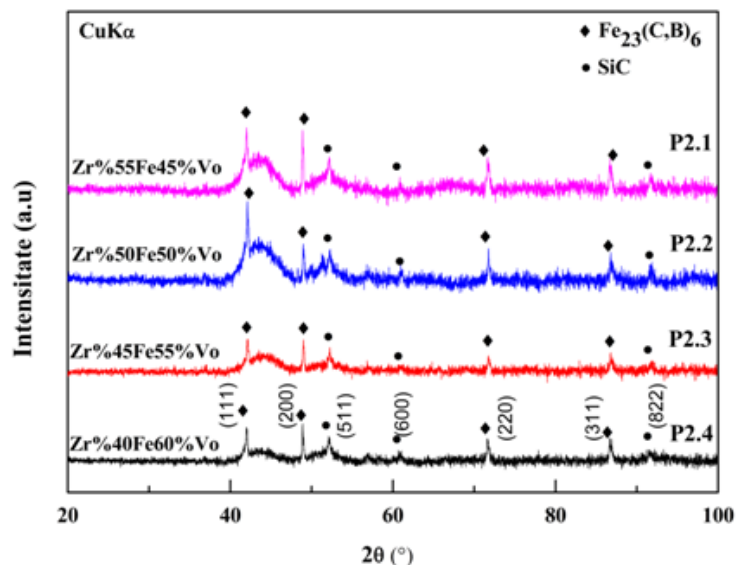


Figura 5.39 Spectrele de difracție de raze X pentru probele nr. 2.1, nr. 2.2, nr. 2.3 și nr. 2.4. obținute prin presare la cald a pulberilor metalice amorphe pe bază de Zr și Fe la diferite dozaj

Din analizele prin difracție cu raze X din figura 5.39 pentru materialul dual, se observă două maxime largi corespunzătoare fazelor pe bază de Zr și Fe. Tot în această difractogramă se mai observă și prezența unor picuri ascuțite corespunzătoare fazei nano-cristalină pe bază de Fe, având prezente fazele cristaline $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ și SiC.

5.9.2 Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj

Analizele SEM ale materialelor metalice amorphe duale a materialului cu faze duale realizat prin presarea la cald a pulberilor metalice amorphe pe bază de Zr

($Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$) și a pulberilor metalice nanocristaline pe bază de Fe ($Fe_{65.4}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_8Al_2$) sunt prezentate în figurile 5.40, 5.41, 5.42 și 5.43.

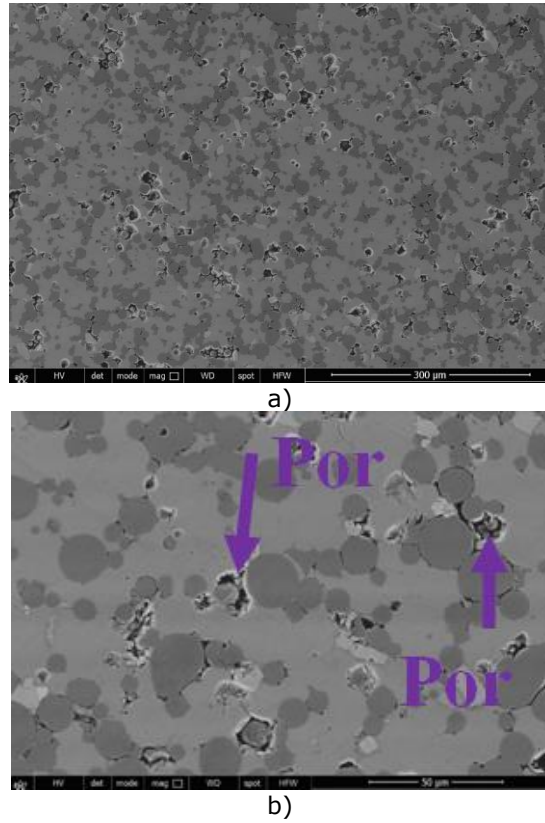
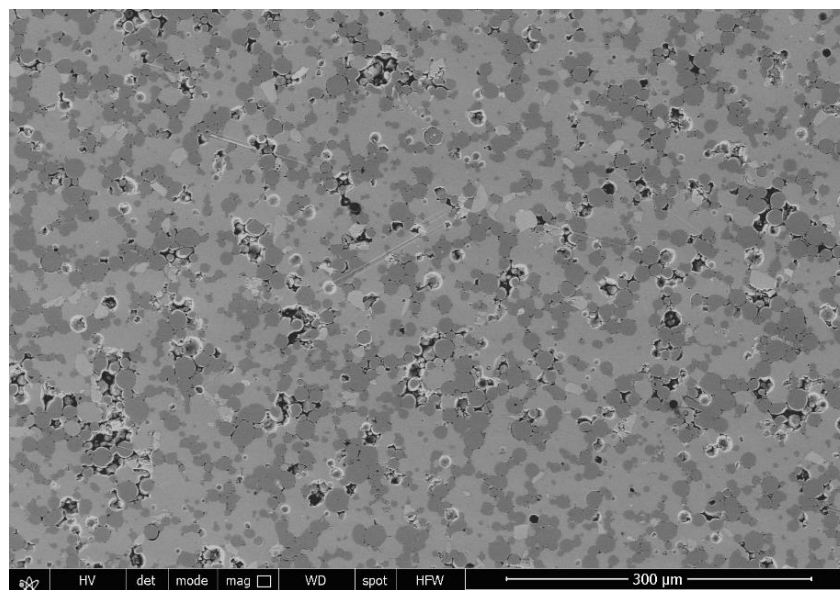
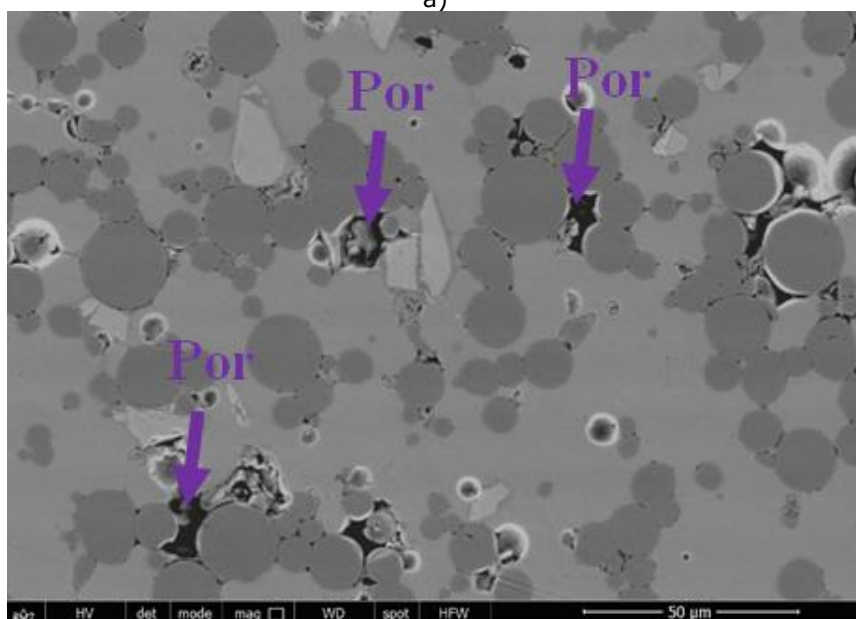


Figura 5.40 Imaginile SEM ale materialului amorf dual (Proba 2.1) obținut prin presare la cald cu compoziția ($Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$)%55 ($Fe_{65.4}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_8Al_2$)45%Vo la o mărire de: a) 300μm și b) 50μm, pentru o amestecare la 50 rpm timp de 20 min

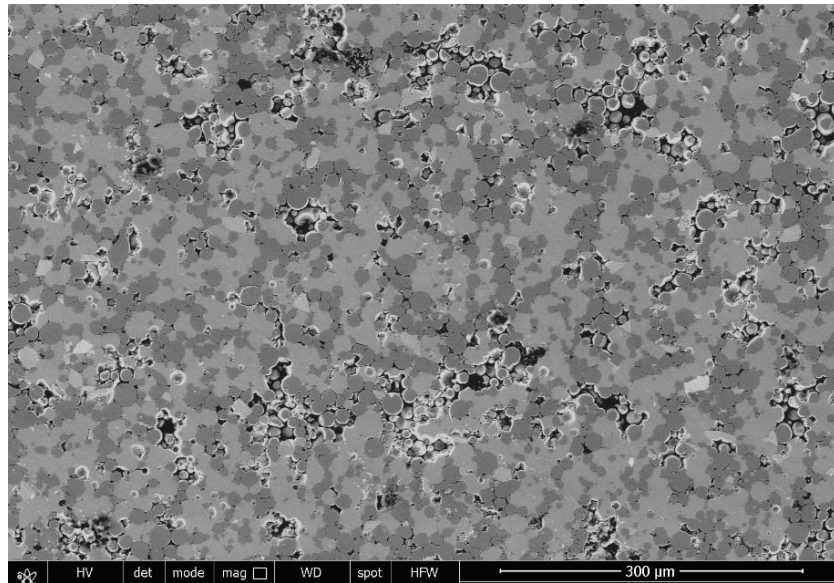


a)

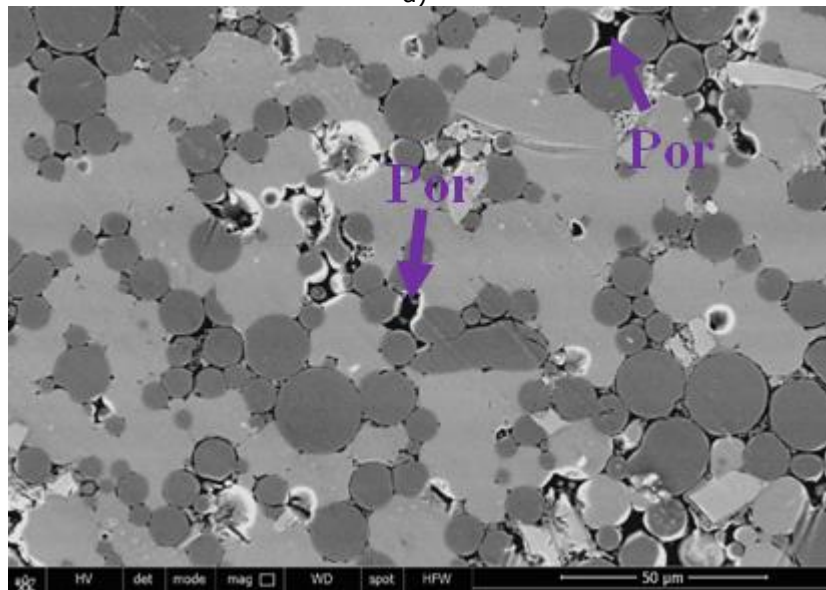


b)

Figura 5.41 Imaginile SEM ale materialului amorf dual (Proba 2.2) obținut prin presare la cald cu compoziția $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)\%50$ $(\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{8}\text{Al}_2)\%50\text{Vo}$ la o mărime de: a) $300\mu\text{m}$ și b) $50\mu\text{m}$, pentru o amestecare la 50 rpm timp de 20 min

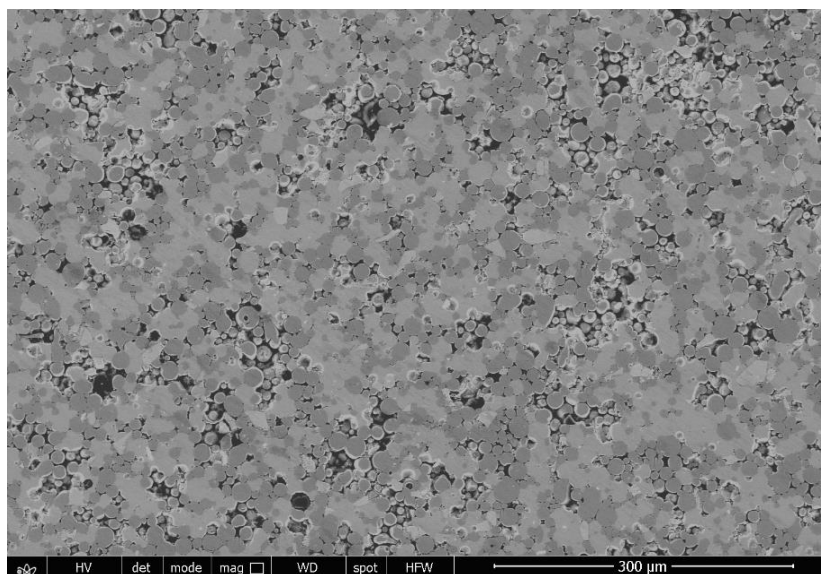


a)

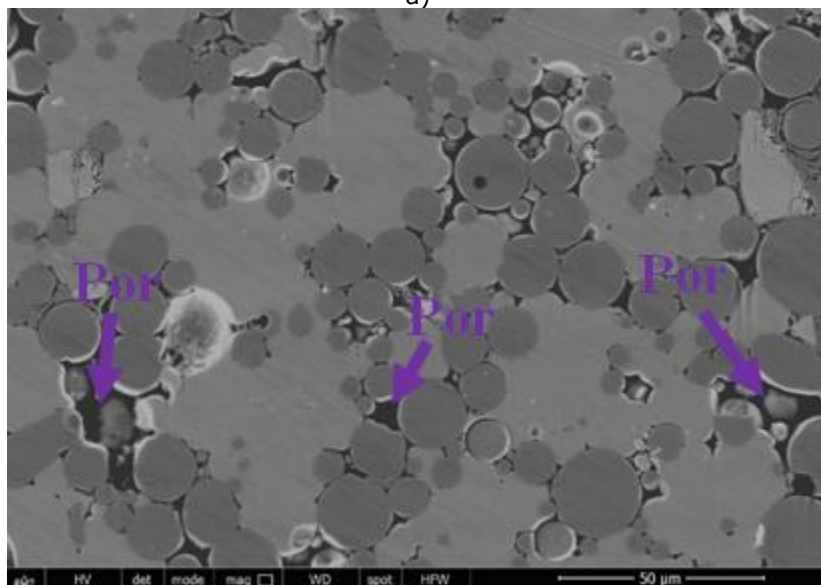


b)

Figura 5.42 Imaginile SEM ale materialului amorf dual (Proba 2.3) obținut prin presare la cald cu compoziția $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)\%45 (Fe_{65.4}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_8Al_2)\%55Vo$ la o mărire de: a) $300\mu m$ și b) $50\mu m$, pentru o amestecare la 50 rpm timp de 20 min



a)



b)

Figura 5.43 Imaginile SEM ale materialului amorf dual (Proba 2.4) obținut prin presare la cald cu compoziția $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)\%40$ $(Fe_{65.4}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_{8}Al_2)\%60$ Vo la o mărire de: a) 300μm și b) 50μm, pentru o amestecare la 50 rpm timp de 20 min

Din analizele SEM de mai sus se observă că structura materailului dual obținut prin presarea la cald din pulberile metalice amorse pe bază de Zr și pulberile nano-cristaline pe bază de Fe, prezintă o porozitate destul de ridicată.

5.10 Concluzii privind caracterizarea materialelor elaborate

Investigațiile structurale efectuate prin difracție cu raze X, microscopie electronică de baleiaj (SEM), analiză calorimetrică diferențială (DSC), au urmărit evidențierea structuri materialelor metalice elaborate aflate în diferite stări: turnate sub formă de aliaje primare, sub formă de benzi obținute prin metoda melt spinning, sub formă de pulbere rezultate în urma măcinării, pulberi de diferite compoziții amestecate pentru obținerea materialelor duale și apoi presate la cald.

S-a observat că pentru aliajele primare $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_{2,5}$, $\text{Fe}_{72}\text{Co}_9\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_3\text{C}_2$ și $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7,5}\text{B}_{2,5}\text{Si}_2$ turnate, la difracția cu raze X s-au evidențiat structuri cristaline cu fazele metalice aferente. În urma turnării aliajelor primare pe bază de Fe sub formă de benzi prin metoda melt spinning, din analizele prin difracție cu raze X spectrul de difracție pentru aliajul $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_{2,5}$ și aliajul $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7,5}\text{B}_{2,5}\text{Si}_2$ este corespunzător unei structuri amorfe, iar pentru aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Co}_9\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_3\text{C}_2$ este corespunzător unei structuri nano-cristalină. Dintre aliajele metalice elaborate sub formă de benzi în vederea măcinării s-a ales aliajul $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7,5}\text{B}_{2,5}\text{Si}_2$, datorită fragilității ridicate. Fragilitate este o caracteristică de material foarte importantă la măcinarea mecanică în vederea obținerii de pulberi metalice, deoarece cu cât materialul este mai fragil cu atât energia de măcinare necesară este mai mică și astfel scade riscul cristalizării materialului amorf. Stabilitatea termică a fost investigată prin analize termice DSC, unde pe curba DSC a fost indică într-o primă fază o tranziție vitroasă, urmată de o regiune de lichid subrăcit ΔT_x și de o cristalizare completă a fazei amorfe. Acest lucru certifică starea structurală amorfă.

În cadrul institutului IFW Dresden au fost disponibile pulberile metalice nano-cristaline $\text{Fe}_{65,4}\text{Cr}_8\text{Al}_2\text{P}_{8,7}\text{B}_{5,5}\text{Si}_{3,3}\text{C}_{7,1}$ și s-a luat în considerare folosirea lor ca fază feromagnetică în vederea elaborării materialului dual. Din analizele prin difracție cu raze X pentru pulberile metalice $\text{Fe}_{65,4}\text{Cr}_8\text{Al}_2\text{P}_{8,7}\text{B}_{5,5}\text{Si}_{3,3}\text{C}_{7,1}$, prin spectrul de difracție obținut se certifică starea structurală nano-cristalină, având prezente fazele cristaline $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ și SiC.

S-au elaborat benzi metalice prin metoda melt spinning din aliajul primar $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$. În urma analizelor prin difracție cu raze X s-a constată că acestea prezintă o maximă largă. Stabilitatea termică a fost investigată prin analize termice DSC, unde pe curba DSC a fost indică într-o primă fază o tranziție vitroasă, urmată de o regiune de lichid subrăcit ΔT_x și de o cristalizare completă a fazei amorfe. Acest lucru certifică starea structurală amorfă a benzilor pe bază de Zr.

S-a observat că pentru aliajul $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7,5}\text{B}_{2,5}\text{Si}_2$ sub formă de pulberi obținute prin măcinarea benzilor amorfe, din analizele prin difracție cu raze X spectrul de difracție este corespunzător unei structuri amorfe. Această stare structurală s-a confirmat și prin analize termice DSC.

Din analizele prin difracție cu raze X pentru măcinările benzilor metalice amorfe $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$, spectrul de difracție obținut certifică starea structurală amorfă. Din analizele de calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC) pentru măcinările benzilor metalice amorfe $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ s-a observat faptul că, cu cât viteza de centrifugare la măcinare este mai mare, cu atât se induce o cantitate de energie mai mare în materialul de măcinat. Acest fenomen conducând la apariția unor cristalizări și implicit la reducerea picurilor curbelor DSC.

Pentru a nu risca să cristalize faza pe bază de Zr în timpul presării la cald în vederea obținerii materialului amorf masiv dual pe bază de zirconiu și fier, pulberile metalice pe bază de zirconiu cu compoziția chimică $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ obținute în urma măcinării mecanice s-au înlocuit cu pulberile metalice amorfe pe bază de zirconiu cu compoziția chimică $\text{Zr}_{52,5}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ (Vitreyloy 105). Aceste pulberi au fost

obținute prin procedeul de atomizare a topiturii cu gaz inert și au fost disponibile în cadrul institutului IFW Dresda.

Pentru omogenizare s-au amestecat pulberile metalice cu structură amorfă în vederea obținerii materialului dual prin presare la cald. Analizele SEM pentru $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)$ 50%Vo $(Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2)$ 50%Vo evidențiază faptul că particulele sferice pe bază de zirconiu și de dimensiuni mai mici aderă cu succes prin aliere mecanică în jurul particulelor cu o geometrie neregulată pe bază de fier și de dimensiuni mai mari. Analizele prin difracție cu raze X și de calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC) pentru pulberile metalice amestecate corespund unei stări structurale amorfe.

Analiza structurală prin difracție de raze X pentru materialul metalic dual $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)$ 50%Vo $(Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2)$ 50%Vo compactat prin presare la cald ne certifică obținerea unui material metalic masiv cu structură amorfă duală, după cum se poate observa spectrul de difracție prezintă două maxime largi, una corespunzătoare fazei de Zr și cealaltă maximă este corespunzătoare fazei de Fe. Analizele de calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC) s-au obținut curbe care certifică faptul că după presarea la cald probele din material amorf dual își pastrează structura amorfă duală.

Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) arată obținerea unui nou material metalic amorf masiv dual cu o structură densă și fără porozități. Material obținut prin presarea la cald utilizând pulberi obținute prin două procedee tehnologice diferite. Matricea materialului s-a realizat din faza de Zr, iar faza de Fe sub formă de particule cu o geometrie neregulată și se observă cum este distribuită omogen în matrice.

Experimental s-a realizat presarea la cald și cu pulberile metalice nano-cristaline pe bază de $Fe_{65.4}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_8Al_2$, utilizând în continuare pulberile metalice amorfă pe bază de Zr cu compoziția $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vitrelloy 105). Pentru omogenizare s-au amestecat pulberile metalice în vederea obținerii materialului dual și s-au variat concentrațiile: Zr%55VoFe45%Vo, Zr%50VoFe50%Vo, Zr%45VoFe55%Vo și Zr%40VoFe60%Vo. Analizele prin difracție cu raze X și de calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC) pentru pulberile metalice amestecate corespund unei structuri amorfe și nano-cristaline.

Din analizele prin difracție cu raze X s-a constatat că difratograma prezintă două maxime largi una corespunzătoare pulberilor metalice pe bază de Fe și una corespunzătoare pulberilor metalice pe bază de Zr, specifice structurilor amorfe. În difratograma s-au identificat și fazelor cristaline: $Fe_{23}(C,B)_6$ și SiC din structura nano-cristalina a pulberilor metalice pe bază de Fe.

Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) arată obținerea unui material metalic amorf masiv dual, care însă prezintă porozități.

CAPITOLUL 6. ÎNCERCĂRI MECANICE ȘI DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE

6.1 Determinarea proprietăților mecanice

6.1.1 Generalități

Încercările mecanice sunt operații experimentale prin care se determină comportarea mecanică a diverselor materiale. Proprietățile mecanice ale materialelor metalice amorfă îmbină comportarea ductilă la îndoire, forfecare și compresiune cu o duritate foarte ridicată și cu o valoare a limitei la curgere de ordinul $E/50$, unde E este modulul de elasticitate care prezintă o valoare ce se apropie de limita teoretică [1][2].

În cazul aliajelor metalice cu structură amorfă datorită absenței planelor cristalografice de alunecare, aceste materiale au o rezistență mecanică foarte mare și prezintă valori ale durității care depășesc de cele mai multe ori aceleași proprietăți care aparțin unor aliaje convenționale. Duritatea este o altă caracteristică a aliajelor metalice cu structură amorfă ce reflectă rezistența intrinsecă a acestor materiale. Acestea prezintă o rezistență ridicată datorată absenței deformării plastice la temperaturi normale, conducând de obicei la o ductilitate scăzută, cum este și cazul aliajelor metalice amorfă pe bază de Fe [31].

6.1.2 Determinarea durității

Duritatea este proprietatea unui material de a se opune deformărilor plastice provocate de contactele localizate în straturile superficiale și este una din proprietățile mecanice foarte des folosite pentru a obține date cu privire la caracteristicile mecanice ale materialelor metalice. De asemenea este cunoscut faptul că duritatea este corelată cu proprietățile elastice și plastice ale materialului [76].

Metoda Vickers se bazează pe folosirea unui penetrator piramidal de diamant cu baza pătrată, cu unghiul diedru la vârf al fețelor de 136° , asupra căruia acționează o anumită forță. Duritatea Vickers se notează cu HV și este egală cu raportul dintre sarcina F aplicată și aria urmei piramidei lasată de penetrator [77].

$$HV = F/S = 2F \sin 136^\circ / d^2 = 1,8544 F/d^2 \quad (6.1)$$

, iar d este diagonala probei.

Pentru determinarea durității constituenților structurali se utilizează echipamente denumite microdurimetre care sunt prevăzute cu un microscop care asigură posibilitatea identificării lor [77]. În cazul prezentei cercetării este vorba de faza care corespunde aliajului pe bază de Zr și respectiv de faza care corespunde aliajului pe bază de Fe din materialul masiv dual obținut prin presare la cald. În acest caz duritatea va fi:



$$HV = 1,8544 F/(d+1,5)^2 \quad (6.2)$$

Încercările de microduritate s-au efectuat cu ajutorul echipamentului Volpert Micro - Vickers Hardness Tester (figura 6.1) disponibil în cadrul Departamentului

IMF, utilizând o sarcină de 300 gF (2,94 N). Amprețele lăuate de penetrator pe suprafața fiecărei probe examinate sunt prezentate în figura 6.2.



Figura 6.1 Microdurimetrul Volpert Micro-Vickers Hardness Tester

<p>Urma lăsată de penetrator pe materialul din aliajul metalic amorf masiv cu compoziția $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vitrelloy 105) obținut prin presare la cald</p>	<p>Urma lăsată de penetrator pe materialul metalic amorf masiv dual cu compoziția $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)50\%Vo(Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2)50\%Vo$ obținut prin presare la cald</p>
<p>VIT105</p>  <p>50 μm</p>	<p>P1.2</p>  <p>Faza de Fe</p> <p>Faza de Zr</p> <p>50 μm</p>

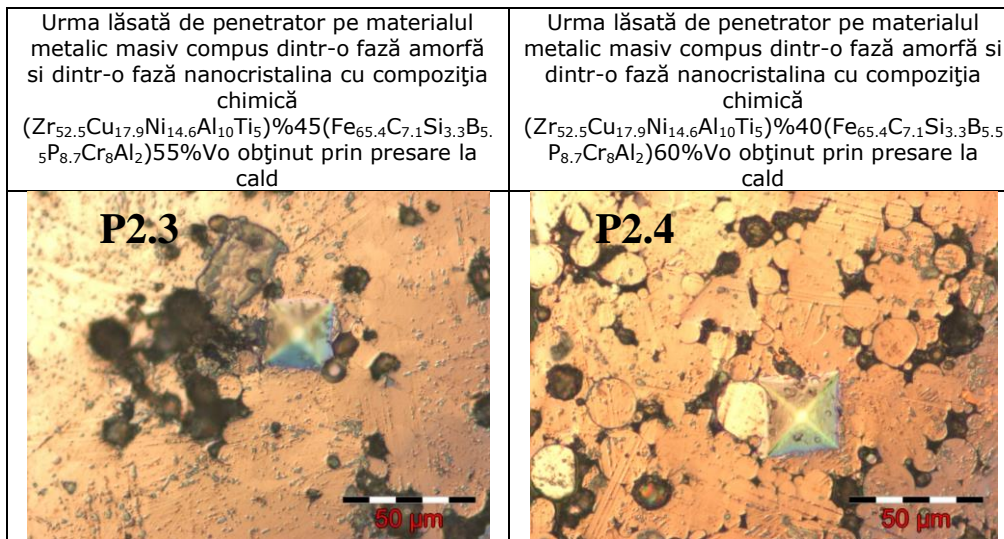


Figura 6.2 Amprentele lăuate de penetrator pe suprafața probelor elaborate

După efectuarea încercărilor de duritate pe probele elaborate s-au obținut valorile prezentate în tabelul 6.1. Se poate observa faptul că probele metalice amorfice masive duale pe bază de Zr și Fe obținute prin presare la cald utilizând pulberi obținute prin două procedee tehnologice diferite (P1.1, P1.2 și P1.3) au o duritate mai mare față de probele metalice masive duale cu o fază amorfă pe bază de Zr și o fază nanocristaline pe bază Fe utilizând pulberi obținute prin procedeul de atomizare cu gaz (P2.1, P2.2, P2,3 și P2,4).

Tabelul 6.1 Determinarea durității materialelor obținute prin presare la cald

Măsurarea durității prin metoda Vickers [HV]							
Probă		Măsurători / Probă					Media măs. [HV]
Presarea la cald	VIT105	425,2	418,7	412,8	410	419	417,14
	P1.1	724,5	415,4	701,1	423,1	-	566,03
	P1.2	658,1	435,5	697,1	435,2	-	556,48
	P1.3	692,9	529	569	424,9	-	553,95
	P2.1	354,5	327	330,6	407,8	395	362,98
	P2.2	289,6	347,4	349,4	375,3	411,9	354,72
	P2.3	392,5	270,2	363	387,6	348	352,26
	P2.4	321,9	318,1	310,5	378,8	386,4	343,14

Duritatea măsurată pe particula de Fe
Duritatea măsurată pe particula de Zr

6.1.3 Determinarea rezistenței la compresiune

Rezistența la compresiune este solicitarea unei piese sub acțiunea a două forțe axiale egale și de sens contrar, orientate către interiorul piesei și este dată de curba tensiune-deformație obținută în urma efectuării unor încercări mecanice specifice [37]. Încercările la compresiune s-au efectuat pe un echipament disponibil în laboratorul de Rezistența Materialelor din cadrul Facultății de Mecanică a Universității Politehnica Timișoara, la temperatura mediului ambiant și cu o viteză de aplicare a sarcinii, $v = 1\text{ mm/min}$. Sarcina maximă a dispozitivului de încercări la compresiune este $F_{\max} = 100\text{ kN}$.

Curba de compresiune obținută pentru materialul metalic amorf dual cu compoziția chimică $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)50\%\text{Vo}(\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2)50\%\text{Vo}$ (P1.2) este prezentată în figura 6.3, iar în figura 6.4 sunt reprezentate curbele de compresiune obținute pentru materialul metalic dual care are în componență o fază amorfă pe bază de Zr și o fază nanocristalină pe bază de Fe cu următoarea compoziție chimică la diferite proporții:

- $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)55(\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2)45\%\text{Vo}$; (P2.1)
- $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)50(\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2)50\%\text{Vo}$; (P2.2)
- $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)45(\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2)55\%\text{Vo}$; (P2.3)
- $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)40(\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2)60\%\text{Vo}$; (P2.4)

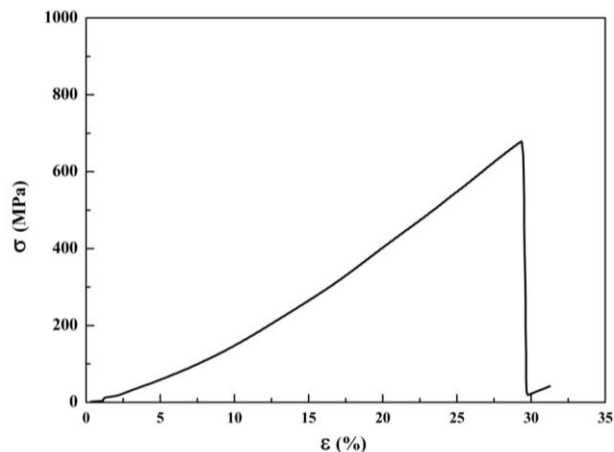


Figura 6.3 Curba de compresiune a probei (P1.2) din aliaj metalice amorphe masive duale pe bază de Zr și Fe obținut prin presare la cald utilizând pulberi obținute prin două procedee tehnologice diferite

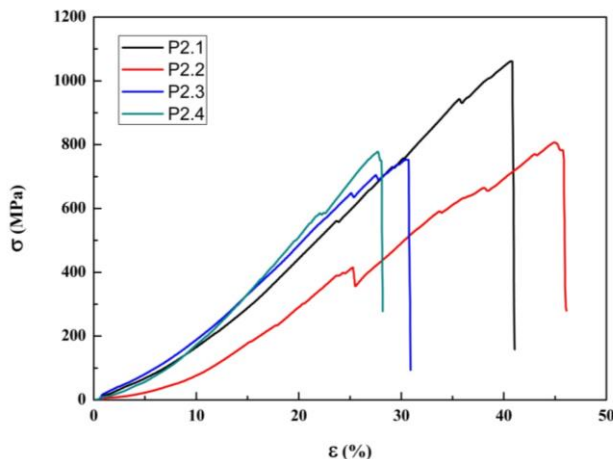


Figura 6.4 Curbele de compresiune ale aliajelor metalice masive duale cu o fază amorfă pe bază de Zr și o fază nanocristalină pe bază de Fe utilizând pulberi obținute prin procedeul de atomizare cu gaz

În urma încercărilor de compresiune s-a determinat rezistența mecanică la rupere a materialelor amorphe masive duale obținute prin presare la cald. Rezistența la rupere reprezintă raportul dintre forța maximă înregistrată pe curba caracteristică F_{max} și aria secțiunii inițiale a probei S_0 conform relației:

$$R_m = F_{max} / S_0 \quad (6.3)$$

Rezultatele încercărilor de compresiune sunt prezentate în tabelul 6.2.

Tabelul 6.2 Rezultatele încercării de compresiune

Probă	Diametrul d [mm]	Înălțimea h [mm]	Forța maximă F_{max} [kN]	Rezistența mecanică R_{mc} [N/mm ²]
P1.2	10	3	53	683
P2.1	10	3,4	59	1069
P2.2	10	3,5	83	813
P2.3	10	3,6	61	759
P2.4	10	4,2	61	784

6.1.4 Concluzii la determinarea proprietăților mecanice

Din tabelul 6.2 se observă faptul că o scădere a proporției fazei de Zr de la 55%Vo la 40%Vo din materialul dual conduce și la o scădere a rezistenței mecanice la compresiune de la 1069 N/mm² până la 784 N/mm², cu toate acestea materialele elaborate pot fi considerate ca fiind niște aliaje metalice cu o bună rezistență mecanică la compresiune și cu o foarte bună elasticitate.

Comparând curbele de compresiune ale aliajelor metalice masive duale compuse dintr-o fază amorfă pe bază de Zr și o fază amorfă sau nanocristalină pe bază de Fe se observă faptul că odată cu reducerea proporției pe bază de Zr scade și deformația (scurtarea procentuală) de la 46% până sub 28%. Se mai observă faptul că materialul dual are un comportament fragil și sunt prezente doar mici deformații plastice.

Materialele amorphe masive duale pe bază Zr și Fe prezintă o foarte bună deformație (scurtarea procentuală) în comparație cu aliajul metalic amorf masiv

$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{14}\text{Ga}_2\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_3\text{Al}_3\text{C}_3$ elaborat sub formă de bară cu un diametru de 1mm, la care scurtarea procentuală este doar 1%, dar care prezintă o rezistență mecanică la compresiune mai mare de 2458 N/mm², aceasta comportare este specifică aliajelor metalice de înaltă rezistență conform cu figura 6.5 [78].

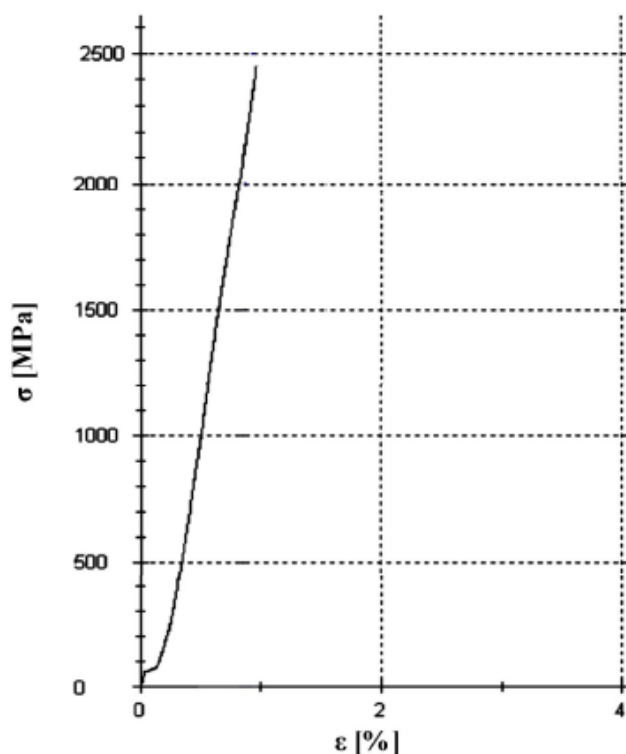


Figura 6.5 Curba de compresiune a aliajului amorf masiv $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{14}\text{Ga}_2\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_3\text{Al}_3\text{C}_3$, prelucrat din [78]

Duritatea materialului metalic amorf masiv dual $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)50\% \text{Vo}$ ($\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$)50%Vo determinată pe proba cu numărul 1.2 este în jurul a 550 HV și este mai mare față de probele 2.1-2.4 ale aliajelor metalice masive duale compuse dintr-o fază amorfă pe bază de Zr și o fază nanocristalină pe bază de Fe care este în jurul a 350 HV. Această diferență se datorează prezenței golurilor (porozități) din material apărute în urma presării la cald după cum se observă și din analizele SEM din capitolul anterior.

6.2 Determinarea proprietăților magnetice

6.2.1 Metoda și aparatura

O metodă rapidă, dar suficient de precisă, pentru caracterizarea magnetică a materialelor feromagnetice este bazată pe utilizarea histeresisgrafului de tip fluxmetru integrator. Acest instrument este proiectat să afișeze sau să înregistreze ciclul de polarizare magnetică (ciclul de histerezis magnetic). Schema bloc a

histeresisgrafului de acest tip, prezentată în figura 6.6, cuprinde de regulă o sursă de câmp magnetic alternativ formată dintr-o bobină de câmp (BC) de tip solenoid multistrat fără miez, un circuit de alimentare (pentru simplitate, nu a mai fost reprezentat) care injectează în aceasta un curent alternativ de joasă frecvență (având de regulă forma de undă sinusoidală sau triunghiulară, un senzor de câmp magnetic (bobina b_1 - soleno-id multistrat), un senzor de flux magnetic util (generat de proba) format din bobina sonda b_2 (solenoid multistrat) și bobină de compensare b_3 (solenoid multistrat) precum și două canale de măsură (H și M), conținând fiecare câte un amplificator linear de semnal și un integrator analogic.

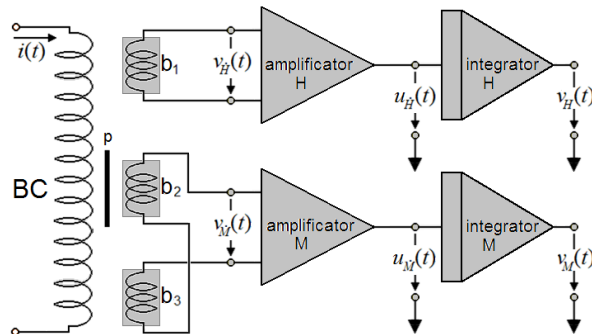


Figura 6.6 Schema bloc a unui histeresisgraf de tip fluxmetru integrator: BC - bobina de câmp (alimentată în curent alternativ), p - proba feromagnetică, b_1 - senzor de câmp (bobina), b_2, b_3 - sonda compensată de flux (bobine). Amplificatoarele de semnal și integratoarele analogice ale canalelor de măsură H și M sunt realizate cu amplificatoare operaționale de precizie. BC, p, b_1 , b_2 , și b_3 sunt dispuse coaxial.

Alimentând bobina de câmp cu un curent alternativ:

$$i(t) = I_{max} \sin(\omega t) \quad (6.4)$$

și neglijând un eventual defazaj (ceea ce este plauzibil în domeniul frecvențelor joase), în interiorul bobinei apare un câmp magnetic longitudinal:

$$H(t) = k_H i(t) \quad (6.5)$$

, unde $k_H = 1,69 \text{ kOe/A}$ este factor de câmp al bobinei ($1 \text{ Oe} = 79,57 \text{ A/m}$). Deoarece câmpul magnetic generat de o bobină de lungime finită nu este complet uniform (scade de la centru spre extremități), se va ține seama de faptul că acest factor depinde de poziție, cu alte cuvinte, $k_H = k_H(z)$, unde z este coordonata măsurată pe axul bobinei de câmp (în centrul acesteia vom presupune $z=0$). Notând cu n_1 , n_2 și n_3 numărul de spire ale bobinelor b_1 , b_2 și b_3 , cu $\langle S_1 \rangle$, $\langle S_2 \rangle$ și $\langle S_3 \rangle$ ariile efective ale spirelor acestora și cu s aria secțiunii transversale (presupusă uniformă) a probei, în bobinele plasate în pozițiile z_1 , z_2 și z_3 se vor induce, conform legii lui Faraday, tensiunile electromotoare:

$$\begin{aligned}
e_1(t) &= -\mu_0 n_1 \langle S_1 \rangle \frac{dH(z_1, t)}{dt} \\
e_2(t) &= -\mu_0 n_2 \langle S_2 \rangle \frac{dH(z_2, t)}{dt} - \mu_0 n_2 s \frac{dM}{dt} \\
e_3(t) &= -\mu_0 n_3 \langle S_3 \rangle \frac{dH(z_3, t)}{dt}
\end{aligned} \tag{6.6}$$

unde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Henry/m este permeabilitatea magnetică a vidului. Se observă că tensiunea electromotoare indusă în bobina sondă este de forma:

$$e_2(t) = e_{2H}(t) + e_M(t) \tag{6.7}$$

În care al doilea termen poartă informația despre magnetizarea probei (vom folosi convenția uzuală prin care punctul de deasupra unei litere cu care s-a notat o mărime fizică reprezintă prima derivată în raport cu timpul). Plasând bobina sondă în centrul bobinei de câmp, și asigurând condiția:

$$k_H(z_3) n_3 \langle S_3 \rangle = k_H(0) n_2 \langle S_2 \rangle \tag{6.8}$$

semnalele la intrările celor două amplificatoare vor fi:

$$v_H(t) = e_1(t) \text{ respectiv, } v_M(t) = e_2(t) - e_3(t) = e_M(t) \tag{6.9}$$

Corespunzător, dacă g_H și g_M sunt câștigurile (sau factorii de amplificare) ale celor două amplificatoare, la ieșiri vor apărea semnalele:

$$u_H(t) = g_H v_H(t) \text{ și } u_M(t) = g_M v_M(t) \tag{6.10}$$

,iar dacă τ_H and τ_M sunt constantele de timp ale celor două integratoare analogice, semnalele la ieșirile acestora vor fi:

$$v_H(t) = -\frac{1}{\tau_H} \int u_H(t) dt = \mu_0 \langle S_1 \rangle n_1 \frac{k_H(z_1) g_H}{k_H(0) \tau_H} H(t) \tag{6.11}$$

$$\text{și } v_M(t) = -\int u_M(t) dt = \mu_0 s n_2 \frac{g_M}{\tau_M} M(t) \tag{6.12}$$

În aceste condiții, introducând factorii de calibrare ale celor două canale de măsură:

$$\alpha_H = \frac{k_H(0) \tau_H}{\mu_0 \langle S_1 \rangle n_1 k_H(z_1) g_H} \tag{6.13}$$

$$\text{și } \alpha_M = \frac{\tau_M}{\mu_0 s n_2 g_M} \tag{6.14}$$

ecuațiile parametrice (parametrul este timpul t) ale ciclului de histererezis magnetic vor fi:

$$\begin{cases} H = \alpha_H v_H(t) \\ M = \alpha_M v_M(t) \end{cases} ; \tag{6.15}$$

Pentru calibrarea canalului de masura H se folosesc bobine etalon sau magnetometre cu sondă transversală, iar pentru calibrarea canalului de măsură M se folosesc probe etalon (eșantioane din metale feromagnetice de înalta puritate)

sau inductoare lungi de tip solenoid unistrat. Odata factorii de calibrare cunoscuți, măsurarea sau înregistrarea (un exemplu în acest sens este achiziția pe calculator, prin conversia analog/numerică). În figurile 6.7, 6.8 și 6.9 este ilustrat modul de funcționare al histeresisgrafului din dotarea *Laboratorului de Corp Solid* de la *Facultatea de Fizică* din cadrul *Universității de Vest din Timișoara*.

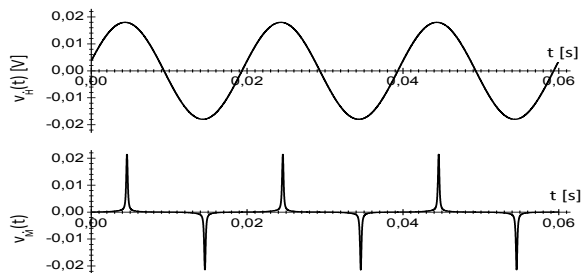


Figura 6.7 Semnalele la intrările canalelor de măsură H și M , înregistrate pentru o proba de fier moale.

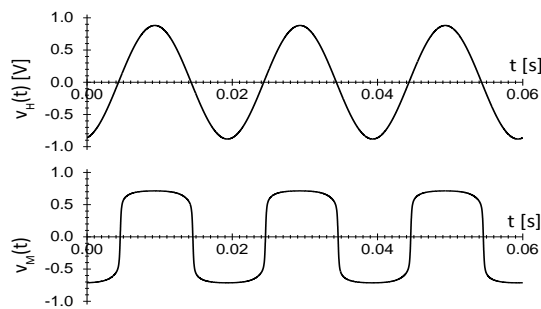


Figura 6.8 Semnalele la ieșirile canalelor de măsură H și M , înregistrate pentru o proba de fier moale.

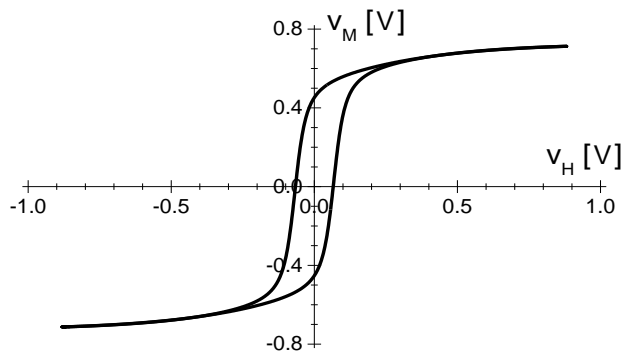


Figura 6.9 Compunerea semnalelor de la ieșirile canalelor de măsură H și M , înregistrate pentru o proba de fier moale (după etalonare se obține ciclul de histeresis magnetic).

În cazul unor probe relativ scurte (cu un raport lungime/dimensiune transversală insuficient de mare), nu se poate neglija câmpul demagnetizant generat de sarcinile magnetice acumulate la capetele acesteia:

$$H_D = -N_D M \quad (6.16)$$

, unde N_D este factorul de demagnetizare (fluxmetric), iar ecuațiile (12) devin :

$$\begin{cases} H = \alpha_H v_H(t) - \alpha_M (N_D^{-1} - 1)^{-1} v_M(t) \\ M = \alpha_M (1 - N_D)^{-1} v_M(t) \end{cases} \quad (6.17)$$

, iar H este acum câmpul în interiorul probei, și nu cel generat de bobina de câmp. În fine, în cazul unor probe neomogene (pulberi, compozite, etc.), canalul de măsură M se va calibra pentru magnetizatia specifică $\sigma = M/\rho_m$, unde ρ_m este densitatea masică (masa unității de volum); corespunzător, factorul de calibrare α_M se va înlocui cu

$$\alpha_\sigma = \frac{\tau_M}{\mu_0 g_M n_2 \rho_l} \quad (6.18)$$

, unde ρ_l densitatea liniară (masa unității de lungime).

6.2.2 Rezultatele măsurătorilor

Ciclul de histerezis al pulberi metalice nano-cristaline obținute prin atomizare este redat în figura 6.10.

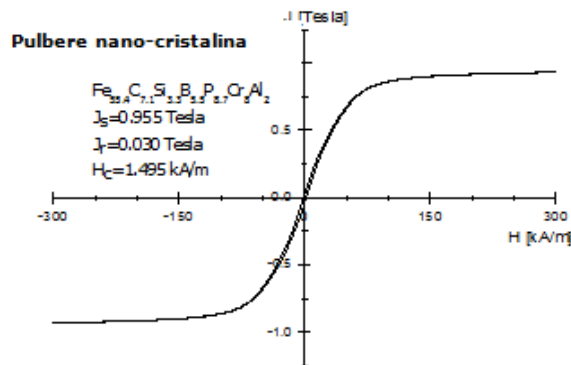


Figura 6.10 Ciclul de histereză pentru pulberile nano-cristaline $Fe_{65.4}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_8Al_2$

În figurile 6.11-6.15 de mai jos se regasesc ciclurile de histereză pentru materialele duale obținute.

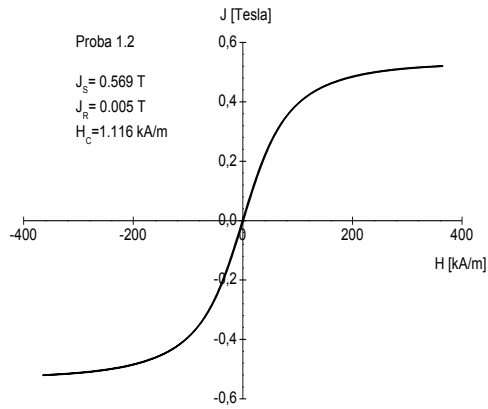


Figura 6.11 Ciclul de histereză pentru materialul metalic amorf masiv dual $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)50\% \text{Vo}(\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2)50\% \text{Vo}$

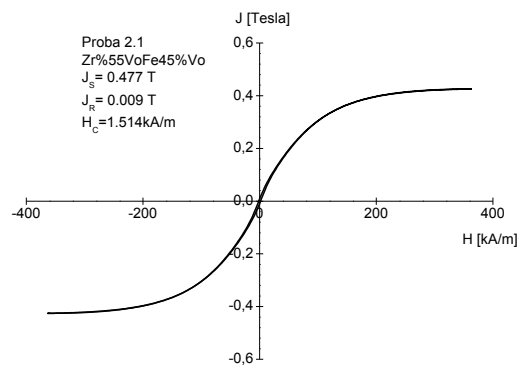


Figura 6.12 Ciclul de histereză pentru materialul metalic dual amorf și nanocristalin masiv $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)\%55(\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2)45\% \text{Vo}$

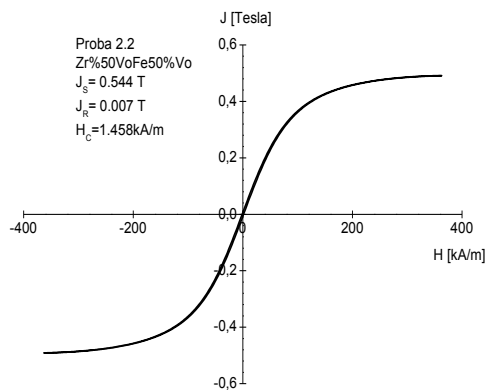


Figura 6.13 Ciclul de histereză pentru materialul metalic dual amorf și nanocristalin masiv $(\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)\%50(\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_2)50\% \text{Vo}$

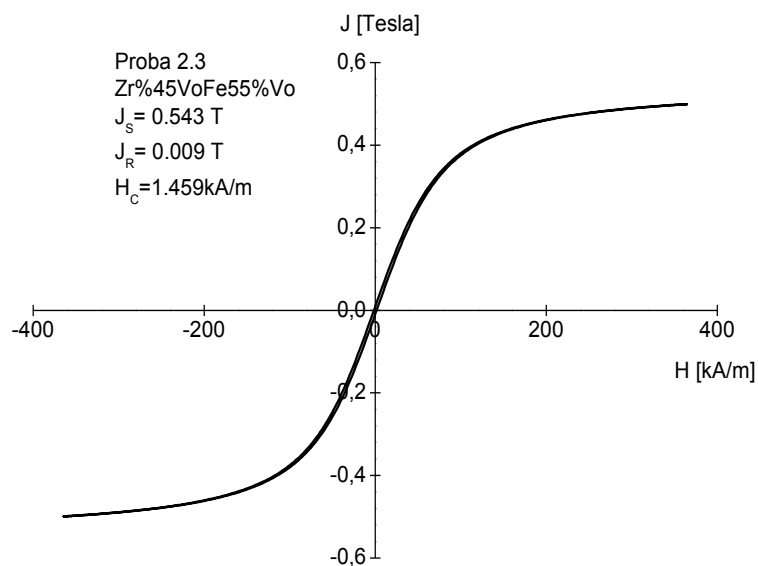


Figura 6.14 Ciclul de histereză pentru materialul metallic dual amorf și nanocristalin masiv $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)\%45 (Fe_{65.4}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_8Al_2)\%55Vo$

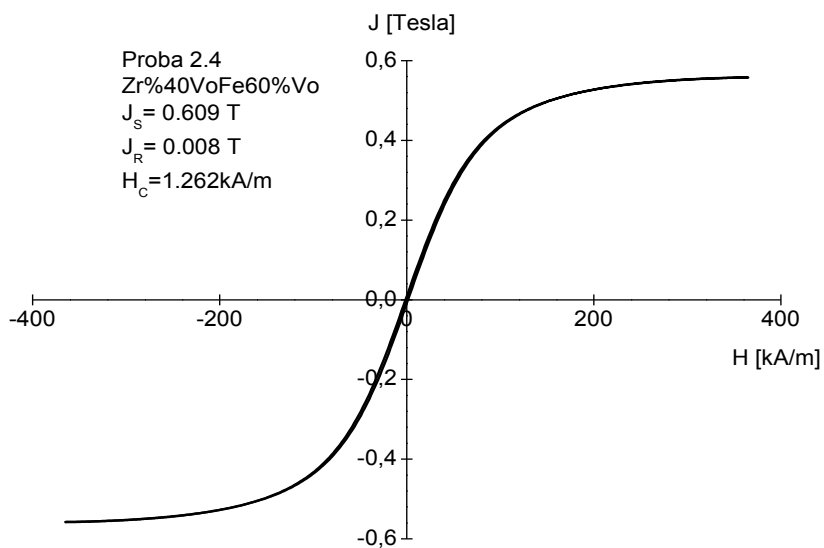


Figura 6.15 Ciclul de histereză pentru materialul metallic dual amorf și nanocristalin masiv $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)\%40 (Fe_{65.4}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_8Al_2)\%60Vo$

6.2.3 Concluzii la determinarea proprietăților magnetice

Analizând ciclurile de magnetizare din figurile 6.10-6.15, o prima observație se referă la faptul că valorile foarte mici ale campului coercitiv confirmă caracterul amorf sau nano-cristalin al structurii particulelor magnetice înglobate în matricea de zirconiu a materialului metalic dual. În ceea ce privește valorile, de asemenea foarte mici, ale remanenței magnetice (J_R), acestea pot fi atribuite parțial unui efect magnetostatic (efectul de depolarizare produs în interiorul particulelor de acțiunea campului demagnetizant). Aceasta stare de fapt indică în mod clar o comportare de tip superparamagnetic. În ceea ce privește valorile de saturație tehnică ale intensității de magnetizare (J_s), compozitele analizate prezintă o apropiere de Ni tehnic pur (0.6 Tesla la temperatura camerei).

Pentru comparație, în figura 6.16 prezentăm ciclul de magnetizare al unui eșantion dintr-o pulbere de Ni (Sigma Aldrich, 3 μm dimensiune medie, 98% puritate), din care constatăm ușor că atât intensitatea de magnetizare la remanența cât și câmpul coercitiv sunt cu un ordin de mărime mai mari. Aceasta înseamnă că, în măsura în care dimensiunile particulelor sunt comparabile cu cele ale particulelor de Ni (sau mai mari), compozitele analizate, a căror comportare magnetică se apropie mult de superparamagnetism, prezintă posibile avantaje în diverse aplicații ca materiale electrotehnice (miezuri magnetice, ecrane magnetice, etc.), aplicații în care s-ar valorifica și celelalte proprietăți mecanice, cum ar fi rezistență la compresiune și la deformare.

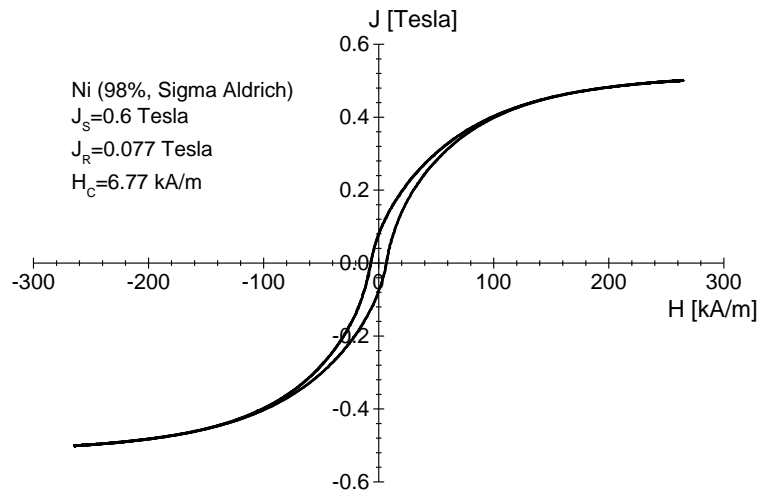


Figura 6.16 Ciclu de histerezis magnetic la temperatura camerei al unei pulberi de Ni (Sigma Aldrich, 3 μm dimensiunea medie a particulelor, 98% puritate)

CAPITOLUL 7. CONCLUZII, CONTRIBUȚII PROPRII ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

7.1 Concluzii finale

Prezenta lucrare prezintă cercetările privind obținerea unor noi tipuri de materiale metalice amorfe masive cu proprietăți magnetice moi, de diferite forme și dimensiuni superioare aliajelor amorfe masive pe bază de fier obținute prin răcirea topiturii. Pentru obținerea acestui deziderat s-a încercat realizarea unor aliaje metalice amorfe cu faze duale pe bază de Zr și Fe cu proprietăți magnetice moi, caracterizate prin prezența a două faze metalice cu structură amorfă care să reunească proprietățile specifice fiecărei faze componente similar unui material compozit. Faza pe bază de Fe prezintă excelente proprietăți magnetice moi, însă are o capacitate de amorfizare mai redusă. În ceea ce privește proprietățile mecanice această fază prezintă o fragilitate ridicată, comparativ cu faza pe bază de Zr are capacitate de amorfizare foarte ridicată și prezintă bune proprietăți de rezistență mecanică și la deformare plastică.

Astfel în vederea atingerii scopului s-a urmărit realizarea următoarelor obiective cu activitățile aferente:

- elaborarea aliajelor metalice amorfe pe baza de Zr și Fe sub formă de pulberi,
- caracterizarea structurală a pulberilor metalice amorfe obținute,
- obținerea materialelor metalice amorfe masive duale pe bază de Zr și Fe prin presarea la cald,
- caracterizarea structurală a materialelor metalice amorfe masive duale pe bază de Zr și Fe,
- caracterizarea din punct de vedere al proprietatilor mecanice și magnetice a aliajelor metalice amorfe masive duale elaborate.

Prin studiul documentar întreprins s-a conturat o imaginea de ansamblu asupra stadiului actual al obținerii materialelor metalice amorfe masive duale; de asemenea s-au obținut importante referințe privind cinetica acestor materiale și despre obținerea materialelor metalice amorfe masive duale prin metalurgia pulberilor.

Pentru obținerea materialului dual, tehnologia de fabricarea a constat din parcurgerea a două etape succesive. Într-o prima etapă s-au obținut pulberile metalice amorfe pe bază de Zr și Fe, (fie prin procedeul pulverizării atomice a topiturilor, fie prin macinarea mecanică a benzilor realizate prin melt spinning). Într-o a doua etapă pulberile metalice obținute au fost compactate prin metoda presării la cald, obținându-se astfel materialul dual masiv.

În urma activităților de cercetare efectuate în cadrul doctoratului s-au obținut următoarele rezultate:

- S-au elaborat pentru obținerea fazei feromagnetice aliajele primare $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_{2,5}$, $\text{Fe}_{72}\text{Co}_9\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_3\text{C}_2$ și $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7,5}\text{B}_{2,5}\text{Si}_2$. La difracția cu raze X s-au evidențiat structuri cristaline cu fazele metalice aferente. În urma turnării aliajelor primare pe bază de Fe sub formă de benzi prin metoda melt spinning, din analizele prin difracție cu raze X spectrul de

difracție pentru aliajul $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{10}\text{P}_5\text{C}_{2,5}$ și aliajul $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7,5}\text{B}_{2,5}\text{Si}_2$ este corespunzător unei structuri amorfe, iar pentru aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Co}_9\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Si}_3\text{C}_2$ este corespunzător unei structuri nano-cristalină.

- Dintre aliajele metalice feromagnetice elaborate sub formă de benzi în vederea măcinării pentru obținerea pulberilor s-a ales aliajul $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7,5}\text{B}_{2,5}\text{Si}_2$, datorită fragilității mai ridicate, favorabile unei măcinării mecanice corespunzătoare. Stabilitatea termică a fost investigată prin analiza termică DSC, unde pe curba DSC se observă într-o primă fază o tranziție vitroasă, urmată de o regiune de lichid subrăcit ΔT_x , de un pic zvelt și de o cristalizare completă a fazei amorfe. Acest lucru certifică starea structurală amorfă.
- Prin măcinarea benzilor amorfe din aliajul $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7,5}\text{B}_{2,5}\text{Si}_2$ s-au obținut pulberi metalice a căror structură rămâne amorfă așa cum rezultă din analizele prin difracție cu raze X. Această stare structurală s-a confirmat și prin analize termice DSC.
- În cadrul experimentărilor s-a utilizat ca și variantă de lucru și pulberile metalice nano-cristaline $\text{Fe}_{65,4}\text{Cr}_8\text{Al}_2\text{P}_{8,7}\text{B}_{5,5}\text{Si}_{3,3}\text{C}_{7,1}$ și s-a luat în considerare folosirea lor ca fază feromagnetică în vederea elaborării materialului dual. Din analizele prin difracție cu raze X pentru pulberile metalice $\text{Fe}_{65,4}\text{Cr}_8\text{Al}_2\text{P}_{8,7}\text{B}_{5,5}\text{Si}_{3,3}\text{C}_{7,1}$, prin spectrul de difracție obținut se certifică starea structurală nano-cristalină, având prezente fazele cristaline $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ și SiC.
- Pentru „faza” de zirconiu a materialului dual în cadrul experimentărilor s-au utilizat numai pulberi metalice obținute prin pulverizarea topiturii urmare a dificultățile întâlnite la măcinarea benzilor de zirconiu.
- Pentru omogenizare s-au amestecat pulberile metalice cu structură amorfă în vederea obținerii materialului dual. Analizele SEM pentru $(\text{Zr}_{52,5}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)$ 50%Vo ($\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7,5}\text{B}_{2,5}\text{Si}_2$) 50%Vo evidențiază faptul că particulele sferice pe bază de zirconiu și de dimensiuni mai mici aderă cu succes prin aliere mecanică în jurul particulelor cu o geometrie neregulată pe bază de fier și de dimensiuni mai mari. Analizele prin difracție cu raze X și de calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC) pentru pulberile metalice amestecate corespund unei stări structurale amorfe.
- Imaginile SEM ale pulberilor metalice după amestecare arată cum particulele mai mici de pulbere metalică cu structură amorfă pe bază Zr aderă cu succes prin metoda alierii mecanice în jurul particulelor de dimensiuni mai mari de pulbere metalică cu structură amorfă pe bază Fe. Cu cât timpul de amestecare este mai mare cu atât particulele aderă mai bine și se obține un amestec mai omogen. Utilizând analiza prin difracție cu raze X se confirmă faptul că pulberile și-au păstrat structura amorfă și după amestecare.
- Analiza structurală prin difracție de raze X pentru materialul metalic dual $(\text{Zr}_{52,5}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5)$ 50%Vo ($\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7,5}\text{B}_{2,5}\text{Si}_2$) 50%Vo compactat prin presare la cald ne certifică obținerea unui material metalic masiv cu structură amorfă duală. Într-adevăr după cum se observă, spectrul de difracție prezintă două maxime largi, una corespunzătoare fazei de Zr și cealaltă maximă este corespunzătoare fazei de Fe. De asemenea prin investigațiile efectuate prin analizele de calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC) s-au obținut curbe care atestă faptul că după presarea la cald probele obținute își pastrează structura amorfă duală.
- Analizele SEM ilustrează modul în care prin presarea la cald au fost compactate pulberile metalice amorfe pe bază de Zr și Fe și se observă cum

particulele mici de pulbere pe bază Zr au format matricea acestui material dual. De asemenea cu cât timpul de amestecare a pulberilor înainte de presarea la cald este mai mare cu atât se obține o structură mai omogenă și conduce la reducerea porozității.

- Cel de-al doilea tip de material metalic amorf dual a fost realizat prin presarea la cald a pulberilor metalice nano-cristaline pe bază de $\text{Fe}_{65.4}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_8\text{Al}_{12}$, obținute prin pulverizare atomică cu gaz (disponibile în cadrul institutului IFW Dresda), cu pulberile metalice amorfe pe bază de Zr cu compoziția $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ (Vitrelloy 105). Pentru omogenizare s-au amestecat pulberile metalice în vederea obținerii materialului dual și s-au variat concentrațiile: Zr%55VoFe45%Vo, Zr%50VoFe50%Vo, Zr%45VoFe55%Vo și Zr%40VoFe60%Vo. Analizele prin difracție cu raze X și de calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC) pentru pulberile metalice amestecate certifică existența unei structuri amorfe și nano-cristaline.
- Din analizele prin difracție cu raze X s-a constatat că difractograma prezintă două maxime largi una corespunzătoare pulberilor metalice pe bază de Fe și una corespunzătoare pulberilor metalice pe bază de Zr specifice structurilor amorfe. În difractograma s-a identificat și prezența fazelor cristaline: $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ și SiC din structura nano-cristalina a pulberilor metalice pe bază de Fe.
- Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) arată obținerea unui material metalic amorf masiv dual, care însă prezintă porozități.
- În urma încercărilor la compresiune se observă faptul că o scădere a proporției fazei de Zr de la 55%Vo la 40%Vo din materialul dual conduce și la o scădere a rezistenței mecanice la compresiune de la 1069 N/mm² până la 784 N/mm². Cu toate acestea, materialele elaborate pot fi considerate ca fiind niște aliaje metalice cu o bună rezistență mecanică la compresiune și la deformare (scurtare).
- Duritatea materialului metalic amorf masiv dual ($\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$)50%Vo ($\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$)50%Vo determinată este în jurul a 550 HV și este mai mare comparativ cu a aliajelor metalice masive duale compuse dintr-o fază amorfă pe bază de Zr și o fază nanocristalină pe bază de Fe care este în jurul a 350 HV. Această diferență se datorează prezenței golurilor (porozități) din material apărute în urma presării la cald, după cum se observă și din analizele SEM.
- În ceea ce privește rezistența mecanică, comparând curbele de compresiune ale aliajelor metalice masive duale compuse dintr-o fază amorfă pe bază de Zr și o fază amorfă sau nanocristalină pe bază de Fe, se observă faptul că reducerea proporției pe bază de Zr conduce la o scădere a deformării (scurtării procentuale) de la 46% până sub 28%. Se mai observă faptul ca materialul dual are o comportare fragilă și sunt prezente doar mici deformații plastice.
- Materialele amorfe masive duale pe bază Zr și Fe prezintă o foarte bună rezistență la deformare în comparație cu aliajul metalic amorf masiv $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{14}\text{Ga}_2\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_3\text{Al}_3\text{C}_3$ elaborat sub forma de bare cu un diametru de 1mm. Acesta are o deformare (scurtare procentuală) de doar 1%, dar prezintă o rezistență mecanică la compresiune mai mare, care este specifică aliajelor metalice de înaltă rezistență.

- Analizând ciclurile de magnetizare ale materialelor metalice amorfe duale obținute, se observă valorile foarte mici ale campului coercitiv care astfel confirmă caracterul amorf sau nano-cristalin al structurii particulelor magnetice înglobate în matricea de zirconiu a materialului metalic dual.
- În ceea ce privește valorile, de asemenea foarte mici, ale remanenței magnetice (JR), acestea pot fi atribuite parțial unui efect magnetostatic (efectul de de polarizare produs în interiorul particulelor de acțiunea campului demagnetizant), indicând o comportare de tip superparamagnetic.
- Valorile de saturație tehnică ale intensității de magnetizare (Js), ale probelor analizate, prezintă o apropiere de Ni tehnic pur (0.6 Tesla la temperatura camerei).
- Prin comparație cu ciclul de magnetizare al unui eșantion dintr-o pulbere de Ni (Sigma Aldrich, 3 μm dimensiune medie, 98% puritate), se constată că atât intensitatea de magnetizare la remanență cât și câmpul coercitiv sunt cu un ordin de mărime mai mari. Aceasta înseamnă că, în măsura în care dimensiunile particulelor sunt comparabile cu cele ale particulelor de Ni (sau mai mari), compozițiile analizate, a caror comportare magnetică se apropie mult de superparamagnetism, prezintă posibile avantaje în diverse aplicații ca materiale electrotehnice (miezuri magnetice, ecrane magnetice, etc.), aplicații în care s-ar valorifica și celelalte proprietăți mecanice de rezistență mecanică la compresiune și la deformare.

7.2 Contribuții proprii

În urma studiilor și cercetărilor teoretice și experimentale efectuate pe parcursul elaborării tezei de doctorat și prezentate în această lucrare, se pot menționa ca și principale contribuții personale următoarele.

- Realizarea unui studiu documentar complex privind stadiul actual al cercetărilor privind definirea, capacitatea de amorfizare și procesarea materialelor metalice amorfe duale pe bază de Zr și Fe.
- Obținerea și caracterizarea mai multor aliaje amorfe duale pe bază de Zr și Fe, cel mai performant fiind cel având compoziția $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)50\%Vo(Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2) 50\%Vo$ - caracterizate printr-o îmbinare spectaculoasă de caracteristici magnetice noi și proprietăți de rezistență mecanică.
- Analiza morfologică și structurală atât a aliajelor primare, a pulberilor utilizate cât și a produselor obținute prin presarea la cald, realizată prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM), analiză calorimetrică diferențială (DSC) și tehnici de difracție cu raze X.
- Promovarea unei tehnologii de fabricare a unor produse masive amorfe duale feromagnetice având la bază metalurgia pulberilor ce pot constitui suportul producerii la scară largă a unor componente ce pot răspunde unor solicitări complexe de natură magnetică și mecanică.
- Dezvoltarea unei tehnologii de elaborare prin presare la cald a pulberilor metalice amorfe care să nu altereze structura amorfă și proprietățile componentelor.

- Stabilirea rolului major al procesului de omogenizare a celor două componente (ce asigură și alierea mecanică) și a duratei acestuia în obținerea unor materiale amorfe duale cu grad ridicat de compactizare și redus de porozitate.
- Identificarea, prin investigații structurale, a mecanismului care asigură o porozitate scăzută și implicit proprietăți de exploatare ridicate: particulele mai mici de pulbere metalică cu structură amorfă pe bază Zr aderă cu succes prin metoda alierii mecanice în jurul particulelor de dimensiuni mai mari și neregulate de pulbere metalică cu structură amorfă pe bază Fe.

7.3 Direcții viitoare de cercetare

Prezenta lucrare de cercetare deschide drumul unor noi direcții de cercetare în ceea ce privește dezvoltarea unor noi materiale metalice amorfe masive duale pe bază de Zr și Fe:

- Continuarea experimentărilor pentru obținerea de pulbere metalică feromagnetică cu structură amorfă prin macinarea benzilor metalice amorfe din familiile aliajelor: Fe-Si-B-P-C și Fe-Co-Si-B-P-C (deja elaborate) și utilizarea lor ca faze feromagnetice componente a materialului dual.
- Optimizarea parametrilor procesului de omogenizare și presare la cald în vederea maximizării performanțelor acestor materiale duale pe bază de Zr și Fe.
- Analiză comparativă la coroziune a acestor materiale în vederea utilizării acestor materiale în medii agresive.
- Aplicarea unor tratamente termic speciale asupra probelor din materiale metalice amorfe masive duale pe bază de Zr și Fe în vederea îmbunătățirii proprietăților magnetice obținute.

Bibliografie

[1] *Metale amorfe și nanocristaline*; Cosmin Codrean, Viorel-Aurel Șerban – Timișoara: Editura Politehnica, 2007

[2] *Studiul Materialelor*; Valeria Suci, Marcel Valeriu Suci – Bucuresti: Fair Partners, 2007

[3] Adresa internet: <http://www.bnc.hu/?q=node/24>

[4] Adresa internet: <http://www.scribd.com/doc/78401902/14/STRUCTURI-METALICE-AMORFE>

[5] *Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses*; Y.Q. Cheng, E. Ma; Department of Materials Science and Engineering, Johns Hopkins University, Baltimore, MD 21218, USA; 2010; Data accesarii: 29.05.2012

[6] Iron - based bulk amorphous alloys; R. Babilas, R. Nowosielski; Division of Nanocrystalline and Functional Materials and Sustainable Pro-ecological Technologies, Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland; 2010; Data accesarii: 9.04.2012

[7] Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses; Wei Hua Wang; Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, P.O. Box 603(42-1), Beijing 100080, PR China; 2006; Data accesarii: 30.05.2012

[8] Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys; Akihisa Inoue; Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan. Acta mater. 48 (2000) 279-306

[9] W.H. Wang, C. Dong, C.H. Shek; *Bulk metallic glasses*; Materials Science and Engineering R 44 (2004) 45–89

[10] Eugen Axinte; Metallic glasses from “alchemy” to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals; Materials and Design 35 (2012) 518–556

[11] Adresa internet: <http://research.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/eng/research/676>; Data accesarii: 21.06.2012

[12] Review; Bulk metallic glasses; Jörg F. Löffler; Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of California, Davis, CA 95616, USA; 2003; Data accesarii: 23.06.2012

[13] Formation, *Thermal Stability, and Mechanical Properties of Glassy Zr60Al10Ni10Cu20 Alloy Rods with Diameters of 18 and 20mm*; K. S. Son¹, X. M. Wang¹, Y. Yokoyama¹, K. Yubuta¹ and A. Inoue²; 1. Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan; 2. WPI, Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan; 2009; Data accesarii: 16.07.2012

- [14] Synthesis and characterization of zirconium based bulk amorphous alloys; A thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of The Middle East Technical University; By İlkyay Saltoğlu In partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science in The department of metallurgical and materials engineering January 2004; Data accesarii: 14.05.2012
- [15] A. Inoue, K. Hashimoto, *Amorphous and nanocrystalline materials: preparation, properties and applications*, Springer, 2001.
- [16] A. Inoue, A. Takeuchi; Recent development and application products of bulk glassy alloys, WPI-Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan; *Acta Materialia* 59 (2011) 2243-2267
- [17] A. Inoue; T. Zhang; N. Nishiyama; K. Ohba; T. Masumoto; Preparation of 16 mm Diameter Rod of Amorphous Zr₆₅ Al_{7.5} Ni₁₀ Cu_{17.5} Alloy; *Materials Transactions, JIM*; ISSN:0916-1821; VOL.34; NO.12; PAGE.1234-1237; (1993)
- [18] A Inoue, T Nakamura, N Nishiyama, T Masumoto; Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method; *Mater. Trans., JIM* 33: 937-945; 1992
- [19] Akihisa Inoue and Tao Zhang; Fabrication of Bulky Zr-Based Glassy Alloys by Suction Casting into Copper Mold; 1995 *Mater. Trans., JIM* 36: 1184-1187
- [20] Yoshihiko Yokoyama, Enrico Mund, Akihisa Inoue and Ludwig Schultz; Production of Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ Glassy Alloy Rod of 30mm in Diameter by a Cap-Cast Technique; *Materials Transactions*, Vol. 48, No. 12 (2007) pp. 3190 to 3192
- [21] C. Suryanarayana and A. Inoue; *Bulk Metallic Glasses*.Ed. CRC Press 2010, pp1-1523
- [22] Telford M., The case for bulk metallic glasses, *Materials Today*, 2004, fig.2 pag.38
- [23] Borugă T, Teză de doctorat. Ed. Politehnica, Timișoara, 2001
- [24] Z. P. Lu, C. T. Liu, J. R. Thompson, and W. D. Porter, Structural Amorphous Steels, *Phys. Rev. Lett.* 92, 245503 (2004).
- [25] A. Makino, T. Kubota, M. Makabe, C.T. Chang, A. Inoue; *FeSiBP metallic glasses with high glass-forming ability and excellent magnetic properties*; *Materials Science and Engineering B* 148 (2008) 166-170
- [26] Akihiro Makino, Chuntao Chang, Takeshi Kubota, Akihisa Inoue; Soft magnetic Fe-Si-B-P-C bulk metallic glasses without any glass-forming metal elements; *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 616-619
- [27] H.X. Li, Z.B. Jiao, J.E. Gao, Z.P. Lu; *Synthesis of bulk glassy Fe-C-Si-B-P-Ga alloys with high glass-forming ability and good soft-magnetic properties*; *Intermetallics* 18 (2010) 1821-1825
- [28] Anding Wang, Mingxiao Zhang, Jianhua Zhang, He Men, Baolong Shen, Shujie Pang, Tao Zhan; *FeNiPBn bulk glassy alloys with good soft-magnetic properties*; *Journal of Alloys and Compounds* 536S (2012) S354- S358

- [29] Chuntao Chang, Chunling Qin, Akihiro Makino, Akihisa Inoue; *Enhancement of glass-forming ability of FeSiBP bulk glassy alloys with good soft-magnetic properties and high corrosion resistance*; Journal of Alloys and Compounds 533 (2012) 67–70
- [30] A. Makino, T. Kubota, M. Makabe, C.T. Chang, A. Inoue; FeSiBP metallic glasses with high glass-forming ability and excellent magnetic properties; Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Sendai 980-8577, Japan; Materials Science and Engineering B 148 (2008) 166–170
- [31] Michael Miller, Peter Liaw; Bulk metallic glasses an overview, Ed Springer Science+Business Media, LLC, 2008, pp. 1-227
- [32] Katharine M. Floresca, William L. Johnson, Reinhold H. Dauskardt; Fracture and fatigue behavior of a Zr–Ti–Nb ductile phase reinforced bulk metallic glass matrix composite; Volume 49, Issue 12, December 2003, pp 1181–1187
- [33] Teza de doctorat; *Aliaje amorfe masive feromagnetice masive cu aplicabilitate la realizarea ecranelor magnetice*; Elaborata de Ing. Dragos Buzdugan; Coordonator stiintific: Viorel-Aurel Şerban; Timișoara: Editura Politehnica, 2012
- [34] Viorel-Aurel Şerban, Cosmin Codrean, Mircea Vodă, Didier Chicot, Xavier Decoopman; Correlation between yield stress and hardness of nickel-silicon-boron-based alloys by nanoindentation; Materials Science & Enginee A 605 (2014) 294-300
- [35] Geo YF, Wang L, Bei H, Nieh TG; *On the shear-band direction in metallic glasses*. Acta Mater 2011; 59:4159-67
- [36] Doctoral Thesis; *Study of structural changes of Zr-based bulk metallic glasses upon annealing and deformation treatments*; Presented by Nele Van Steenberg; Bellaterra, University autonomous from Barcelona; 2008; Data accesarii: 14.04.2012
- [37] Viorel-Aurel Şerban, Aurel Răduță, *Știința și ingineria materialelor*, Timișoara, Editura Politehnica, 2006
- [37.B] Alex Hubert, Rudolf Schäfer; *Magnetic Domains; The Analysis of Magnetic Microstructures*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1998
- [38] A. Caron, R. Wunderlich, D.V. Louzguine-Luzgin, G. Xie, A. Inoue, H.-J. Fecht; *Influence of minor aluminum concentration changes in zirconium-based bulk metallic glasses on the elastic, anelastic, and plastic properties*; Acta Materialia 58 (2010) 2004–2013
- [39] Ashish Kumar Singh; *Spark plasma sintering of iron based amorphous alloys, composites, and coatings*; July, 2010
- [40] Suzana Gâdea, Maria Petrescu, Nicolae Petrescu, *Aliaje Amorfe Solidificate Ultrarapid. Sticle Metalice*, București, Editura Științifică și enciclopedică, 1988
- [41] R. Boll; *Weichmagnetische Werkstoffe*, VAC GmbH, Ed. Siemens AG Berlin und Munchen, Germany, (1990)

- [42] Pee-Yew Lee, Sung-Ting Chung, Chung-Kwei Lin, Wen-Ta Tsai, Hong-Ming Lin; *Preparation and Characterization of Dual-Phase Bulk Metallic Glasses through Powder Metallurgy Route*; Materials Transactions, Vol. 48, No. 7 (2007) pp. 1595 to 1599
- [43] Fushan Lia, Tao Zhang, Shaokang Guan, Ningfu Shen; *A novel dual-amorphous-phased bulk metallic glass with soft magnetic properties*; Materials Letters 59 (2005) 1453– 1457
- [44] Guoqiang Xie, D.V. Louzguine-Luzgin, Akihisa Inoue; *Formation and properties of two-phase bulk metallic glasses by spark plasma sintering*; Journal of Alloys and Compounds 509S (2011) S214–S218
- [45] Tom Mullin; *Mixing and De-mixing*; SCI ENCE'S COMPASS; PERSPECTIVES: GRANULAR MATERIALS; www.sciencemag.org; SCIENCE VOL 295 8 MARCH 2002
- [46] A. Inoue, C. Fan, J. Saida, T. Zhang; *High-strength Zr-based bulk amorphous alloys containing nanocrystalline and nanoquasicrystalline particles*; Science and Technology of Advanced Materials 1 (2000) 73-86
- [47] N. Yodoshi, R. Yamada, N. Morita, A. Kawasaki, R. Watanabe; *Synthesis of Fe Based Metallic Glass–Pd Based Metallic Glass Composite by Slightly Pressured Liquid Phase Sintering*; Materials Transactions, Vol. 51, No. 11 (2010) pp. 2056 to 2062
- [48] Zan Bian, Tao Zhang, Wei Zhang and Akihisa Inoue; *A New Soft Magnetic Bulk Metallic Glass with Dual Glass Phases*; Materials Transactions, Vol. 44, No. 11 (2003) pp. 2410 to 2413
- [49] J. Fuzera, J. Bednarcika, P. Kollar, S. Roth; *Structure and soft magnetic properties of the bulk samples prepared by compaction of the mixtures of Co-based and Fe-based powders*; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 316 (2007) e834–e837
- [50] Guoqiang Xie, Dmitri V. Louzguine-Luzgin, Li Song, Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue; *Dual phase metallic glassy composites with large-size and ultra-high strength fabricated by spark plasma sintering*; Intermetallics 17 (2009) 512–516
- [51] J.K. Lee, M.H. Lee, K.B. Kim; *Synthesis of bulk amorphous composites with three amorphous phases by consolidation of milled amorphous powders*; Intermetallics 18 (2010)
- [52] Lect. univ. dr. Ionici Cristina; *Dezvoltarea metalurgiei pulberilor în ultimii ani*; Universitatea „Constantin Brâncuși” din Târgu Jiu; Analele Universității “Constantin Brâncuși” din Târgu Jiu, Seria Inginerie, Nr. 1/2009
- [53] D.L. Zhang; *Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling*; Progress in Materials Science; Volume 49, Issues 3–4, 2004, Pages 537–560
- [54] Adresa internet: <http://www.retsch-romania.ro/moara-cu-bile-mixer-cryomill-produs-retsch-21#>]

- [55] Adresa internet: http://www.thomassci.com/Equipment/Mills/_/8000D-Mixer/Mill/
- [56] Taek-Soo Kimr, Jin-Kyu Lee, Hwi-Jun Kim, Jung-Chan Bae, Consolidation of Cu₅₄Ni₆Zr₂₂Ti₁₈ bulk amorphous alloy powders, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 402, Issues 1–2, 15 August 2005, Pages 228–233
- [57] Baolong Zheng, Yaojun Lin, Yizhang Zhou, Enrique J. Lavernia; Gas Atomization of Amorphous Aluminum Powder: Part II. Experimental Investigation; *Metallurgical and Materials Transactions B*; 996-Volume 40B; 2009;
- [58] Pierre-Marie Geffroy, Thierry Chartier, Jean-Francois Silvain, Preparation by tape casting and hot pressing of copper carbon composites films, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 291–299;
- [59] Qiang Li; Compaction of bulk amorphous Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ alloys; School of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, P.R. China; 2007, vol. 471, no. 1-2, pp. 75-81
- [60] Vinod Sarin, Uday Pal si Srikanth Gopalan, *DEVELOPMENT OF HOT PRESSING AS A LOW COST PROCESSING TECHNIQUE FOR FUEL CELL FABRICATION; Final Annual Technical Progres Report*, 06 Januarie 2003
- [61] Ashish Kumar Singh; *Spark plasma sintering of iron based amorphous alloys, composites, and coatings*; Submitted to the Faculty of the Graduate College of the Oklahoma State University in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of science July, 2010; pp.16-22
- [62] M. Suárez, A. Fernández, J.L. Menéndez, R. Torrecillas, H. U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner and T. Kessel; *Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials*; Chapter 13; INTECH. 2013 Suárez et al; pp.319-326
- [63] Adresa internet: <http://www.thermaltechnology.com/>
- [64] Spark Plasma Sintering; by Robert Aalund, Business Development Manager, Thermal Technology LLC, Elgin, Ill. Article appeared in May 2008 issue of *Ceramic Industry*
- [65] Kakiuchi H., Inoue A., Onuki M., Takano Y., Yamaguchi T., *Application of Zr-based bulk glassy alloys to golf clubs*, 2001, *Mater. Trans.* 42: 678-681
- [66] Adresa internet: <http://www.arcmg.imr.tohoku.ac.jp/en/topics/inoue.html>
- [67] Kumar G, Desai A, Schroers J.; Bulk metallic glass: the smaller the better. *Adv Mater* 2011; 23:461-76
- [68] Huang JC, Chu JP, Jang JSC. *Recent progress in metallic glasses in Taiwan* *Intermetallics* 2009; 17:973-87
- [69] Adresa internet: <http://aht-heating.com.cy/>

- [70] Adresa internet: <http://info.liquidmetal.com/blog/bid/225648/3-Revolutionary-Liquidmetal-Properties-for-Cases-Hinges-and-Clamps>
- [71] Adresa internet:
http://www.nasa.gov/vision/earth/technologies/liquidmetal_prt.htm
- [72] ASM handbook.; Revised for vol. 3; Vols. 3 have title: *Alloy Phase Diagrams*; 1. Metals-Handbooks, manuals, etc.; I. ASM International. Handbook Committee; II. Metals handbook.; TA459.M43 1990 620.1'6 90-115; ISBN: 0-87170-381-5 (v.3); SAN: 204-7586; Printed in the United States of America; Published in 1992.
- [73] Akihiro Makino, Chuntao Chang, Takeshi Kubota, Akihisa Inoue; *Soft magnetic Fe-Si-B-P-C bulk metallic glasses without any glass-forming metal elements*; Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Sendai 980-8577, Japan; Journal of Alloys and Compounds 483 (2009) 616-619
- [74] Simon Pauly, Lukas Lober, Romy Petters, Mihai Stoica, Sergio Scudino, Uta Kuhn and Jurgen Eckert; *Processing metallic glasses by selective laser melting*; Materials Today, Volume 16, Numbers 1/2, January/February 2013
- [75] Q.K. Jiang, X.D. Wang, X.P. Nie, G.Q. Zhang, H. Ma, H.-J. Fecht, J. Bendnarcik, H. Franz, Y.G. Liu, Q.P. Cao, J.Z. Jiang; Zr-(Cu,Ag)-Al bulk metallic glasses; Acta Materialia 56 (2008) 1785-1796
- [76] Mocanu D.R, *Încercarea materialelor*, vol 1, Editura Tehnică, București 1982
- [77] Victor Budău, Corneliu Marius Crăciunescu; *Studiu Materialelor. Ghid individual pentru lucrări de laborator*; Editura MIRTON Timișoara, 1998
- [78] Dragoș Buzdugan, Cosmin Codrean, Viorel Aurel Șerban, Mircea Voda; Mechanical behavior of $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{14}\text{Ga}_2\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_3\text{Al}_3\text{C}_3$ bulk metallic glass; Solid State Phenomena Vol. 216 (2014) pp 45-48 Online: 2014-08-18; © (2014) Trans Tech Publications, Switzerland.