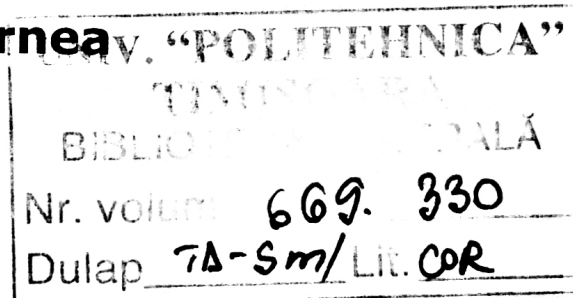


STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND CARACTERIZAREA MECANICĂ A ALIAJELOR METALICE AMORFE PRIN SOLICITĂRI STATICE DE SCURTĂ DURATĂ

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la

Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
de către

Ing. Florin-Marian Cornea



Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing Viorel-Aurel Șerban
prof.univ.dr. Mariana Călin
prof.univ.dr.ing. Mircea Țierean
conf.univ.dr.ing. Aurel Răduță

Ziua susținerii tezei: 15.02.2013

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA
"POLITEHNICA" TIMIȘOARA



00243274

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

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

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul scolii 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, 2013

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 în cadrul școlii doctorale de la Universității „Politehnica” din Timișoara, proiectul POSDRU/88/1.5/S/50783, Proiect ID50783 (2009), co-finanțat de către Fondul Social European – Investește în Oameni prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013. Activitatea de cercetare s-a desfășurat în cadrul departamentului Ingineria Materialelor și Fabricației, laboratoarele de Știința Materialelor și Sudării, Rezistența Materialelor, Științe Inginerești Aplicate, ale Facultății de Mecanică din cadrul Universității Politehnica din Timișoara, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale ISIM Timișoara și Universitatea de Știință și Tehnologie din Lille, Franța.

Timișoara, Februarie 2013

Ing. Florin-Marian CORNEA

CORNEA, Florin Marian

Titlul tezei Studii și cercetari privind caracterizarea mecanică a aliajelor metalice amorfe prin solicitari statice de scurtă durată

Teza de doctorat a UPT, Seria 11, Nr. 34, Editura Politehnica, 2013, 166 pagini, 130 figuri, 31 tabele.

ISSN:1842-7855

ISBN:978-606-554-627-1

Cuvinte cheie: Aliaje metalice amorfe, încercări mecanice, analiză structurală, model analitic.

Rezumat, Lucrarea de doctorat prezintă cercetările efectuate asupra aliajelor metalice amorfe pe bază de nichel obținute sub formă de benzi și bare cu proprietăți mecanice unice. Scopul cercetărilor fiind orientat spre caracterizarea aliajelor metalice amorfe prin solicitări statice de scurtă durată. Pentru atingerea scopului, cercetările din cadrul activității doctorale au fost orientate spre următoarele obiective principale:

1. Elaborarea și caracterizarea aliajelor metalice amorfe obținute sub formă de benzi și bare.
2. Evaluarea aplicării încercării la tracțiune pentru determinarea proprietăților mecanice aliaje metalice amorfe.
3. Evaluarea caracteristicilor mecanice prin încercări de compresiune.
4. Caracterizarea din punct de vedere structural prin difracție de raze X, analiza termică diferențială, microscopie optică, microscopie electronică cu baleiaj.
5. Corelarea rezultatelor obținute în urma încercărilor de imprimare cu microsarcini, nanosarcini și tracțiune.
6. Conceperea unui model analitic pentru determinarea caracteristicilor mecanice utilizand datele obtinute prin metoda imprimării cu nanosarcini.

CUPRINS:

INTRODUCERE.....	7
CAPITOLUL 1. CONSIDERATII ASUPRA ALIAJELOR METALICE AMORFE.....	9
1.1. Structura amorfă.....	11
1.2. Capacitatea de formare a aliajelor metalice amorfe.....	15
1.3. Parametrii ce caracterizează capacitatea de formare a aliajelor metalice amorfe.....	20
1.3.1. Temperatura redusă de tranziție vitroasă.....	20
1.3.2. Parametrul ΔT_x	21
1.3.3. Parametrul γ	22
1.3.4. Parametrul γ_m	23
1.4. Familii de aliaje metalice amorfe.....	24
1.5. Elaborarea aliajelor metalice amorfe.....	27
1.6. Metode și procedee de obținere.....	27
1.6.1. Metode continue pentru obținerea aliajelor metalice amorfe sub forma de benzi.....	28
1.6.1.1. Metoda de solidificare între două role.....	28
1.6.1.2. Metoda de solidificare liberă a topiturii pe suprafațe exterioară a rolei.....	29
1.6.1.3. Metoda planar flow casting.....	30
1.6.1.4. Metoda extracției din topitură.....	32
1.6.2. Metode de obținere a aliajelor amorfe masive.....	33
1.6.2.1. Metoda răcirii topiturii în apă.....	33
1.6.2.2. Procedeele turnării în matrită sub presiune înaltă.....	34
1.6.2.3. Procedeele turnării libere în matrită de cupru.....	35
1.6.2.4. Procedeele turnării cu capac.....	36
1.6.2.5. Procedeele turnării prin aspirație.....	37
1.6.2.6. Metoda turnării prin comprimare.....	38
1.6.2.7. Metoda turnării și topirii cu vibrații electromagnetice.....	39
1.7. Proprietățile aliajelor metalice amorfe.....	39
1.7.1. Proprietăți mecanice.....	40
1.7.2. Proprietăți magnetice.....	43
1.7.3. Proprietăți electrice.....	45
1.7.4. Proprietăți chimice.....	47
1.7.5. Proprietățile termice.....	48
1.8. Aplicații.....	49
1.8.1. Material de adaos pentru brazare.....	49
1.8.2. Materiale compozite cu matrice sau element de ranforsare din aliaje metalice amorfe.....	50
1.8.3. Materiale magnetice moi.....	51
1.8.4. Aliaje rezistente chimic și catalizatori.....	53

1.8.5. Micro-componente mecanice de precizie și rezistență.....	54
1.8.6. Micro-componente din construcția senzorilor și debitmetrelor.....	55
1.8.7. Articole sportive.....	56
1.8.8. Alte aplicații.....	57
CAPITOLUL 2. METODE DE CARACTERIZARE A PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE ALIAJELOR METALICE AMORFE.PARTICULARITĂȚI ȘI LIMITE.....	58
2.1.Clasificarea proprietăților mecanice.....	58
2.2. Metode de caracterizare a proprietatilor mecanice fundamentale.....	60
2.2.1. Încercarea la tracțiune.....	60
2.2.2. Încercarea la compresiune.....	63
2.2.3. Încercarea de duritate.....	64
2.2.3.1. Metoda Brinell.....	64
2.2.3.2. Metoda Vickers.....	65
2.2.3.3. Metoda Rockwell.....	66
2.3. Metode de încercare a aliajelor metalelor amorfe.....	66
2.3.1. Particularități și limite.....	67
2.3.2. Încercarea la tracțiune.....	67
2.3.3. Încercarea de compresiune.....	68
2.3.4. Încercări de imprimare cu micro și nanosarcini.....	70
2.3.4.1. Încercarea de microduritate.....	70
2.3.4.2. Încercarea de amprentare cu micro și nanosarcini.....	71
2.4. Concluzii.....	74
CAPITOLUL 3 SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII.....	76
CAPITOLUL 4. CERCETARI EXPERIMENTALE PENTRU DETERMINAREA CARACTERISTICILOR MECANICE PRIN INCERCĂRI LA TRACȚIUNE ȘI COMPRESIUNE.....	77
4.1. Aliajele metalice amorfe destinate experimentărilor.....	77
4.2. Elaborarea aliajelor metalice amorfe sub forma de benzi și bare.....	78
4.2.1. Tehnologia de elaborare a aliajelor metalice amorfe prin metoda planar-flow casting...78	
4.2.2. Tehnologia de elaborare a aliajelor metalice amorfe masive.....	80
4.2.2.1. Elaborarea aliajului primar.....	80
4.2.2.2. Elaborarea aliajelor amorfe masive sub formă de bare.....	82
4.3. Caracterizarea structurală și compozițională a aliajelor elaborate.....	85
4.3.1. Analiza structurală prin difracție de raze X.....	86
4.3.2. Analiză termică diferențială.....	87
4.3.3. Analiza compoziției chimice prin EDX.....	89
4.4. Obținerea epruvetelor de tractiune din benzile elaborate.....	91
4.4.1. Metoda de taiere cu jet de apă.....	92

4.4.2. Metoda de taiere prin electroeroziune cu fir.....	94
4.5. Analiza suprafețelor prelucrate.....	96
4.5.1. Analiza suprafețelor prelucrate cu jet de apă.....	97
4.5.2. Analiza suprafețelor debitate prin electroeroziune cu fir.....	97
4.5.3. Analiza suprafețelor debitate prin electroeroziune cu fir și rectificare.....	98
4.6. Rezultate și interpretări.....	99
4.6.1. Curbe caracteristice de tracțiune obținute pe epruvete debitate cu jet de apă.....	99
4.6.2. Curbe caracteristice de tracțiune obținute pe epruvete debitate prin electroeroziune..	101
4.6.3. Curbe caracteristice de tracțiune obținute pe epruvete debitate prin electroeroziune și rectificare.....	102
4.6.4. Curbe caracteristice la încercarea de compresiune.....	109
4.7. Analiza suprafeței de rupere.....	110
4.7.1. Analiza suprafeței de rupere obținută la tracțiune la epruvetele debitate cu jet de apă.....	110
4.7.2. Analiza suprafeței de rupere obținută prin tracțiune la epruvetele debitate prin electroeroziune.....	111
4.7.3. Analiza suprafeței de rupere obținută prin tracțiune la epruvetele rectificate.....	112
4.7.4. Analiza suprafețelor de rupere obținute prin compresiune.....	115
4.8. Concluzii.....	119
 CAPITOLUL .5. CERCETARI PRIVIND DETERMINAREA CARACTERISTICILOR MECANICE ALE ALIAJELOR METALICE AMORFE PRIN ÎNCERCĂRI DE IMPRIMARE CU MICRO ȘI NANOSARCINI.....	121
5.1. Rezultate experimentale și interpretari.....	122
5.1.1. Metoda de determinare a microdurității Vickers.....	122
5.1.2. Metoda de determinare prin amprentare cu micro și nanosarcini.....	123
5.1.2.1. Metoda amprentării cu microsarcini.....	123
5.1.2.2. Metoda amprentării cu nanosarcini.....	130
5.2. Concluzii.....	140
 CAPITOLUL 6. DETERMINAREA CARACTERISTICILOR MECANICE PRIN MODELARE ANALITICĂ.....	142
6.1. Elaborarea unui model pentru determinarea rezistenței la rupere.....	142
6.2. Verificarea numerică a modelului propus.....	145
 CAPITOLUL 7. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PROPRII.....	148
7.1. Concluzii finale.....	148
7.2. Contribuții proprii.....	152
 BIBLIOGRAFIE.....	153

INTRODUCERE

Aliajele metalice amorfe sunt o nouă clasă de materiale avansate, care prezintă proprietăți mecanice excelente: duritate, rezistență mecanică și ductilitate superioare aliajelor cu structură cristalină și altor clase de materiale utilizate în industrie. Acest lucru le face potrivite pentru multe aplicații, cum ar fi cabluri de control de rezistență înaltă, material de ranforsare pentru consolidarea cauciucurilor și fibre durificatoare folosite în materiale compozite. De regulă, principalele aliaje metalice amorfe cu caracteristici mecanice ridicate sunt cele pe bază de Ni, Zr și Fe.

Pentru a obține o structură amorfă, este necesară o viteză ridicată de răcire (10^6 K/s). Din acest motiv, aliajele metalice amorfe au fost elaborate sub formă de benzi, fire sau folii subțiri cu grosimi mai mici de $50\mu\text{m}$. În urma unei cercetări intense, problema dimensiunilor reduse a fost rezolvată prin producerea aliajelor metalice amorfe masive cu grosimi de câțiva milimetri la viteze de răcire mult mai mici (de ordinul $1\text{...}100$ K/s).

Datorită limitărilor dimensionale, caracterizarea mecanică a aliajelor metalice amorfe este foarte dificilă. În prezent nu există metode sau epruvete standard pentru determinarea caracteristicilor mecanice. În acest sens, scopul tezei este de a dezvolta o nouă metodă de investigații și determinarea proprietăților mecanice ale aliajelor metalice amorfe, bazate pe metode neconvenționale prin încercări de imprimare cu micro și nanosarcini. Această metodă poate da informații pe o cantitate mică de material în comparație cu metodele clasice, iar pregătirea probelor este mult mai accesibilă.

Încercarea de imprimare ce permite înregistrarea continuă a forței și adâncimii de pătrundere este o îmbunătățire a metodelor tradiționale de imprimare, deoarece nu este nevoie de a măsura aria suprafeței reziduale. Prin această metodă, analiza se face pe baza curbei forță-deplasare, care se înregistrează în mod continuu de-a lungul încercării. Din acest motiv, o gamă largă de măsurători sunt disponibile prin această metodă, care nu pot fi obținute prin încercările de imprimare tradiționale. Rezultatele obținute prin încercarea de amprentare, care se bazează pe măsurarea adâncimii de pătrundere vor fi corelate cu rezultatele de la metodele clasice de încercări prin tracțiune și compresiune.

În urma corelării rezultatelor obținute la încercările mecanice se determină proprietățile mecanice ale aliajelor metalice amorfe dezvoltându-se un model analitic pentru determinarea rezistenței mecanice.

Lucrarea de doctorat cu titlul "**Studii și cercetări privind caracterizarea aliajelor metalice amorfe din punct de vedere mecanic prin solicitări statice de scurtă durată**" a fost elaborată sub îndrumarea Prof.univ.dr.ing. Viorel-Aurel ȘERBAN în conformitate cu programul de pregătire universitară avansată.

În primul an de studiu s-au susținut 6 examene și două referate. În decursul anilor doi și trei s-au susținut cele două rapoarte de cercetare din programul de cercetare științifică, două rapoarte de stagiu, urmate de elaborarea lucrării propriuzise.

Documentarea s-a făcut în biblioteci de specialitate: Universitatea Politehnica din Timișoara, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale ISIM Timișoara, Asociația Română de Sudură (ASR), Universitatea de Știință și Tehnologie din Lille, Franța, Internet, cu accent asupra informațiilor publicate în ultimii ani.

Experimentările s-au efectuat în laboratoarele de Știința Materialelor și Sudării, Rezistența Materialelor, Științe Inginerești Aplicate, ale Facultății de

Mecanică din cadrul Universității Politehnica din Timișoara, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale ISIM Timișoara și Universitatea de Știință și Tehnologie din Lille, Franța.

CAPITOLUL 1. CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA ALIAJELOR METALICE AMORFE

În ultimii ani, preocuparea majoră a cercetătorilor a fost de a dezvolta noi clase de materiale avansate cu proprietăți superioare materialelor clasice. Investigațiile s-au axat pe îmbunătățirea proprietăților și performanța materialelor existente și/sau sintetizarea și dezvoltarea de materiale complet noi. Printre aceste materiale noi dezvoltate se numără aliajele metalice amorfe, cvasicristalele și aliajele nanocristaline [1].

Descoperirea structurii amorfe la metale este meritul profesorului american Pol Duwez de la Institutul de Tehnologie din California (CALTECH). Căutările echipei sale de cercetare de a promova noi structuri metastabile s-au concretizat în anul 1960 prin obținerea unui aliaj amorf în sistemul Au-Si printr-o metodă de răcire rapidă a topiturii metalice pe un substrat răcit. Remarcabila descoperire a lui Pol Duwez a generat noi domenii de cercetare ce au condus la obținerea acestor noi materiale, la apariția și perfecționarea de noi tehnologii și metode de obținere [2]. Utilizarea pe scară tot mai largă a materialelor metalice amorfe se datorează unor combinații de proprietăți excelente: duritate, rezistență mecanică și ductilitate superioare materialelor metalice cristaline, permeabilitate magnetică ridicată și câmp coercitiv redus, conductivitate electrică aproape independentă de temperatură și rezistență foarte mare la coroziune [3,4].

În prezent, pe plan mondial este disponibilă o gamă largă de procedee de solidificare ultrarapidă a materialelor metalice. Marea majoritate a acestor procedee permit însă obținerea unor produse de dimensiuni reduse (produse subțiri cu grosimi de 20-50 μm , de tipul pulberilor, benzilor, fibrelor), consecință a cerințelor impuse de asigurarea vitezei critice de amorfizare (de ordinul 10^5 - 10^6 K/s pentru cele mai multe sisteme de aliaje vitrificabile) [1]. Desigur, dimensiunile reduse menționate constituie în multe cazuri un impediment pentru aplicațiile practice, chiar dacă cantitățile de material procesate pe șarjă prin aceste metode sunt destul de mari, de ordinul kilogramelor în procedeele continue (melt spinning, melt extraction) și chiar de ordinul tonelor în procedeele industriale de atomizare (frecvent utilizate în SUA, Japonia, Germania)[1.2]. Problemele legate de dimensiunile reduse ale aliajelor amorfe au fost parțial soluționate prin dezvoltarea unei noi categorii de aliaje amorfe -aliajele amorfe masive- care au o capacitate de formare a structurii amorfe ridicată. Sunt considerate masive acele aliaje amorfe cu o grosime de cel puțin 1 mm [5]. Evoluția aliajelor metalice amorfe în raport cu alte aliaje este prezentată pe o scară temporală în figura 1.1.

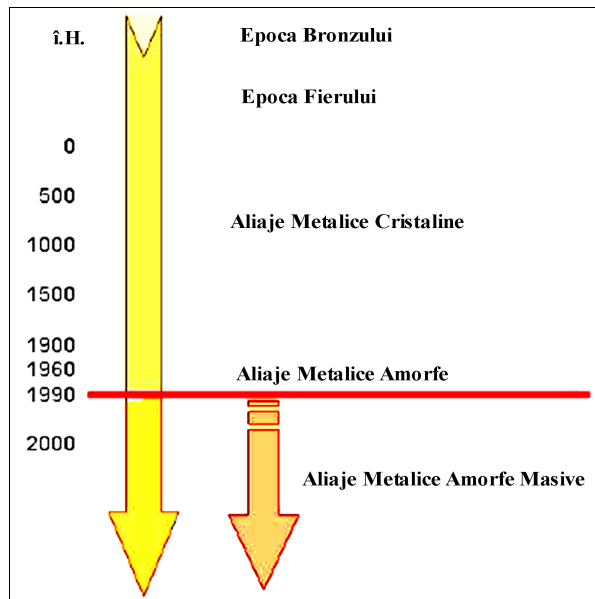


Figura 1.1. Evoluția aliajelor metalice amorfe în raport cu alte aliaje (prelucrată din [6])

Datorită naturii lor vitroase și caracterului termodinamic metastabil, în aliajele metalice amorfe se manifestă transformări în stare solidă prezente în sticlele clasice, dar inexistente în materialele metalice cristaline, ca de exemplu: relaxarea structurală, tranziția vitroasă, cristalizarea prin devitrifiere, etc. Proprietățile deosebite ale aliajelor amorfe, precum și modul lor de asociere specific, sunt o consecință a caracterului duplex, metalic și amorf, al acestor materiale [7].

De departe de a se considera că problematica aliajelor metalice amorfe este rezolvată, trebuie însă apreciat faptul că astăzi nu se poate aborda clasa materialelor metalice fără a se acorda un capitol substanțial și acestor (totuși) materiale noi.

1.1. Structura amorfă

Materialul amorf este un termen general, care se referă la acea stare în principal solidă având aranjamente atomice non-periodice. Structura amorfă este caracterizată prin lipsa de ordine la lungă distanță, însă distribuția în spațiu a atomilor nu este complet întâmplătoare, ci gruparea atomilor vecini în jurul unui atom dat are anumite trăsături geometrice caracteristice, constituind ordinea la scurtă distanță, pe un domeniu restâns de 15...20 Å [5, 8]. La nivel atomic, aliajele amorse sunt formate din clustere care formează unități structurale. Caracterizarea structurii amorse este mult mai dificilă din cauza extinderii modelelor de difracție și a lipsei de reflecție în cursul investigațiilor cu raze X. Analizarea materialelor amorse poate fi realizată prin metode convenționale, cum ar fi: analiza prin difracție de raze X, spectroscopie Mössbauer, difracție cu neutroni, microscopie cu transmisie de electroni sau prin modelare asistată de calculator. În figura 1.2 este prezentată în mod sugestiv un model de dispunere al atomilor pentru structura aliajelor cristaline și cea a aliajelor amorse, precum și o comparație între spectrele de difracție de raze X pentru structura amorfă și cea cristalină.

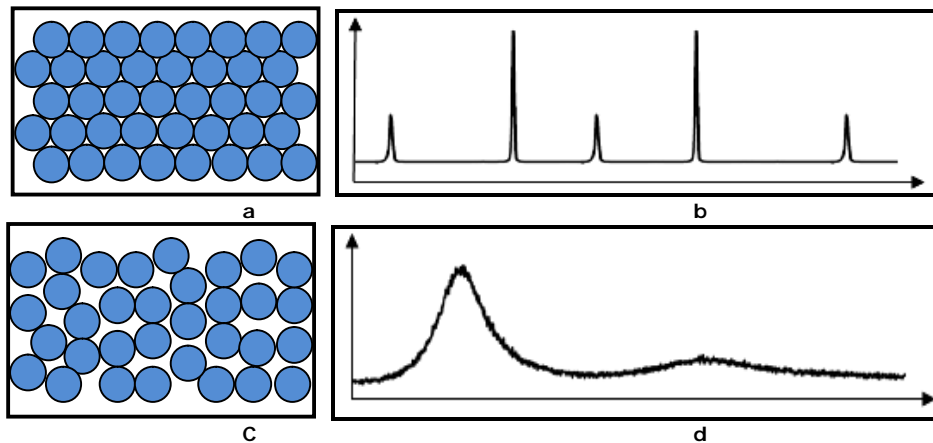


Figura 1.2. Dispunerea atomilor: a) structura cristalină; b) spectrul de difracție pentru starea cristalină; c) structura amorfă; d) spectru de difracție pentru starea amorfă (prelucrată din [7])

Structura materialelor amorse ar putea fi descrisă prin aranjamentele chimice și topologice ale atomilor. Aranjamentul topologic este un rezultat al dispersiei distanțelor atomice. Aranjamentul chimic este un rezultat al mediului fiecărui atom. În cazul structurii amorse se poate determina dispunerea atomilor atât pe distanțe lungi cât și pe distanțe scurte [1, 9].

Înțelegerea distribuției atomilor în structura amorfă este dificilă. Pentru caracterizarea structurală a metalelor amorse s-au dezvoltat două modele structurale alternative, pornindu-se de la modelele structurale create pentru sticlele oxidice, și anume: modelul microcristalin și modelul cu distribuție întâmplătoare continuă. Modelul microcristalin consideră structura solidului amorf ca fiind o asamblare de mici cristale cu diametrul mai mic de 20 Å, separate prin discontinuități similare cu limitele de grăunți. Modelul cu distribuție întâmplătoare continuă nu presupune existența unei ordini cristaline la scară oricât de mică, cu

excepția ordinii la scurtă distanță în care sunt implicați numai atomii vecini, cei mai apropiați de un atom dat [5].

Unul dintre aceste modele este reprezentat de modelul de legături întâmplătoare ale unității moleculare (Random Packing and Molecular Units – RPMU), conceput de P.M. Gaskell care are la bază ideea că atomii de metaloid sunt înconjurați de atomi de metal, dispuși într-o configurație geometrică de prismă triunghiulară figura 1.3. Se observă că ordinea aranjării atomilor se păstrează pe distanțe mici, în jurul atomilor de metaloid (reprezenți prin ceruțele albe) [1, 2, 10].

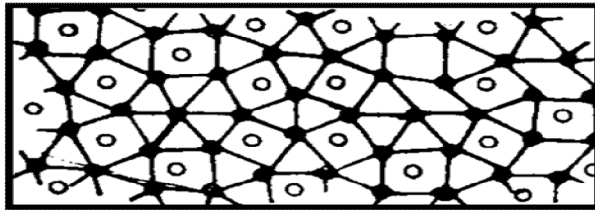


Figura 1.3. Modelul de aranjament atomic RPMU (preluată din [1])

Un alt model este cel cu împachetare densă întâmplătoare (Dense Random Packing – *DRP*). Acest tip are la bază ideea ordinii locale impusă de restricții geometrice și de excluderea contactelor tari metaloid-metaloid. În figura 1.4 este schematizat un tip *DRP*, unde atomii de metaloid sunt reprezentați prin ceruțele albe, iar liniile întrerupte definesc poliedrul vecin cel mai apropiat.

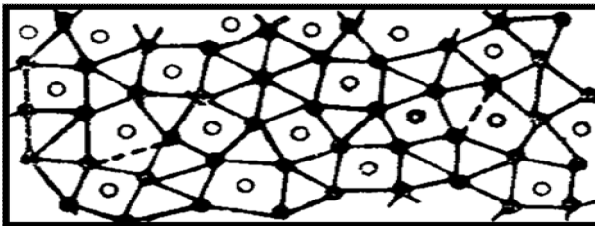


Figura 1.4. Modelul de aranjament atomic DRP (preluată din [1])

Bernal-Finney construiește un alt model de împachetare densă din sfere rigide și spițe, în care lungimea acestora corespunde funcției de distribuție a atomilor în argonul lichid. Acest model este descris ca o asamblare de goluri poliedrice în ale căror vârfuri sunt plasați atomii considerați sfere rigide. Aceste ansamble, denumite poliedrele lui Bernal sunt schematizate în figura 1.5 [1].

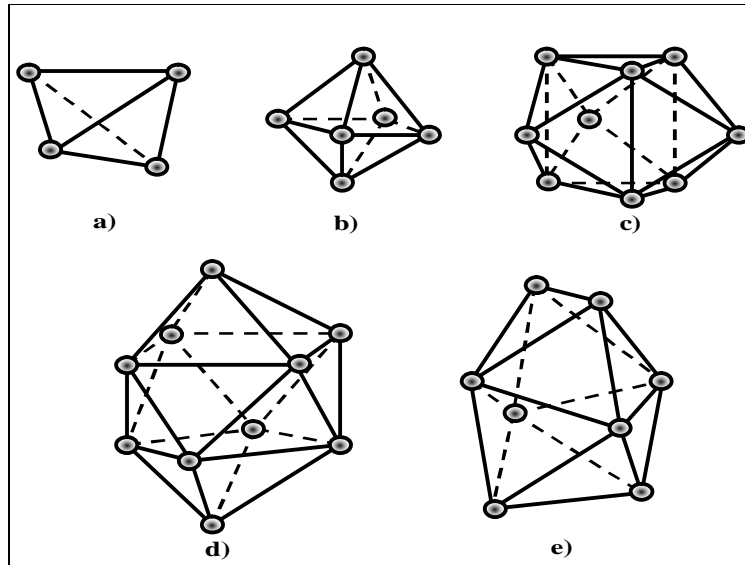


Figura 1.5. Forme ale golurilor poliedrice ale lui Bernal : a) tetraedru; b) octaedru; c) prisma trigonală; d) antiprismă arhimedică; e) dodecaedru tetragonal (preluată din [2])

Cu toate acestea, aceste modele, cel al lui Bernal bazat pe împachetarea densă de sfere dure sau modelul Gaskell, bazat pe dispunerea atomilor într-o configurație geometrică de prismă triunghiulară, au multe limitări și sunt în prezent considerate ca fiind nesatisfăcătoare [2]. Teoria actuală spune că, la nivel atomic, structura amorfă este organizată în unități structurale tip „cluster”. Acestea nu au aceeași topologie și sunt diferite din punct de vedere geometric. Deși există multe posibilități pentru geometria acestor „cluster”, ordinea lor chimică este clar definită, sunt centrate în jurul unui atom. Ca de exemplu, în figura 1.6 se prezintă împachetarea clusterelor pentru trei tipuri de aliaje amorse. Se poate observa că toate prezintă un atom în centru, deși grupurile sunt topologic diferite [11].

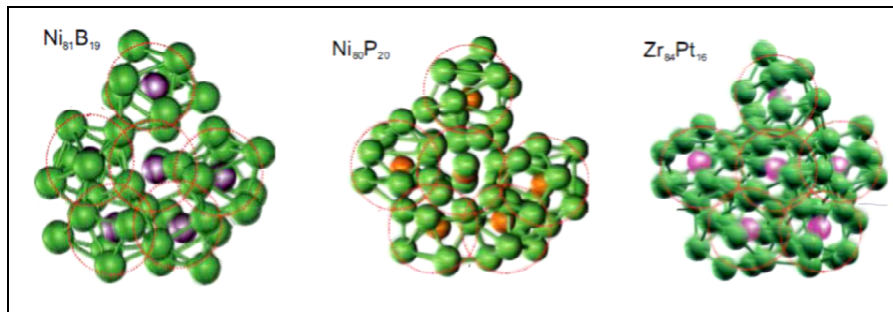


Figura 1.6. Împachetarea unităților structurale de tip cluster pentru $Ni_{81}B_{19}$, $Ni_{80}P_{20}$ și $Zr_{84}Pt_{16}$ (preluată din [11])

Conform lui Akisha Inoue [12], configurațiile atomice pentru aliajele amorse sunt diferite. Structura amorfă pentru aliajele pe bază de Zr, Hf și Ti este formată

din clustere icosaedre, în timp ce pentru aliajele de tip Fe-MT(Ln)-B și Co-MT-B (MT = Zr, Hf, Nb, Ta) structura este formată din prisme triunghiulare. Așa cum este prezentat în figura 1.7, prismele triunghiulare care formează structura sunt conectate între ele prin atomi de legatură ai metalului de tranziție sau Ln.

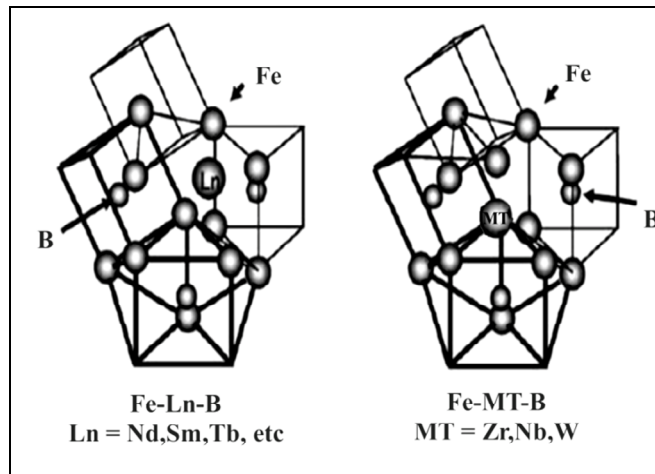


Figura 1.7. Configurația atomică pentru aliajele Fe-Ln-B și Fe-MT-B (preluată din [12])

Informațiile despre poziționarea atomilor în cazul structurii amorfe ar putea fi obținute prin descrierea funcției de distribuție radială $g(r)$, figura 1.8. Funcția de distribuție radială este dată prin transformata Fourier a datelor primare conținute în funcțiile de interferență din spectrele de difracție de raze X.

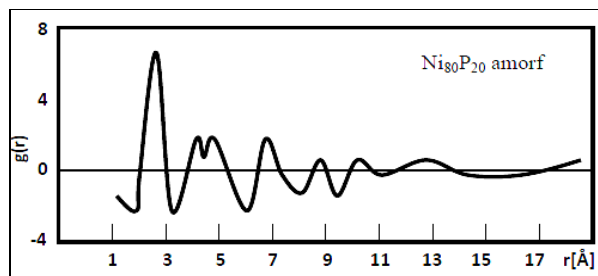


Figura 1.8. Funcția de distribuție radială pentru aliajele amorfe (prelucrată din [2])

Această metodă permite determinarea distanței la care se află amplasați în spațiu atomii din jurul unui atom de referință și numărul acestora. O comparație a funcției de distribuție radiale pentru materiale amorfe cu cea a aliajelor cristaline poate da unele informații suplimentare referitoare la structura amorfă.

1.2. Capacitatea de formare a aliajelor metalice amorse

Dezvoltarea aliajelor amorse, ca o noua clasă de materiale funcționale și structurale, cu o combinație unică de proprietăți reprezintă o parte importantă a științei materialelor pe parcursul ultimelor două decenii. Cu toate acestea, unul dintre cele mai mari obstacole în utilizarea acestor aliaje non-cristaline este reprezentat de capacitatea de formare a acestora (glass forming ability, GFA), fiind o problemă care este departe de a fi rezolvată în mod corespunzător [5]. Înțelegerea pe deplin a formării structurii amorse și a capacității de amorfizare reprezintă cheia dezvoltării unor aliaje amorse noi, cu proprietăți îmbunătățite pentru aplicații industriale.

Capacitatea de formare reprezintă ușurința cu care un lichid poate fi răcit pentru a forma o structură amorfă, fără să formeze faze cristaline. Capacitatea de formare depinde în principal de compoziția chimică a aliajului, de metoda și condițiile tehnologice de elaborare utilizate. Procesul de formare al aliajelor amorse poate fi discutat în termeni structurali sau în termeni cinetici. Din punct de vedere cinetic, accentul este pus pe factorii procesului care determină cristalizarea. Această teorie, dezvoltată de Turnbull, presupune că orice topitură poate fi transformată într-un solid amorf, în timpul procesului de răcire, cu condiția ca viteza de răcire a topiturii să fie suficient de mare pentru evitarea cristalizării [13]. Parametrii care influențează capacitatea de formare pentru diferite aliaje metalice au fost deduși prin luarea în considerare a proceselor cinetice, și anume, rata de creștere a cristalelor, rata de nucleație sau cinetica de transformare. S-au realizat progrese semnificative privind înțelegerea mecanismelor fizice de formare a structurii amorse masive, cum ar fi mecanismele de cristalizare, efectele alierii, vâscozitatea topiturii, precum și macro și micro-mecanismele de formare.

Cercetătorii japonezi [12] au propus patru reguli empirice pe care trebuie să le îndeplinească sistemele de aliaje capabile să formeze structuri amorse (figura 1.9.):

- (1) sistemul de aliaje să aibă mai mult de trei componente;
- (2) să existe o diferență semnificativă (peste 12%) între razele atomilor principalelor elemente componente;
- (3) energie negativă de aliere a principalelor elemente componente;
- (4) aliajul să fie eutectic.

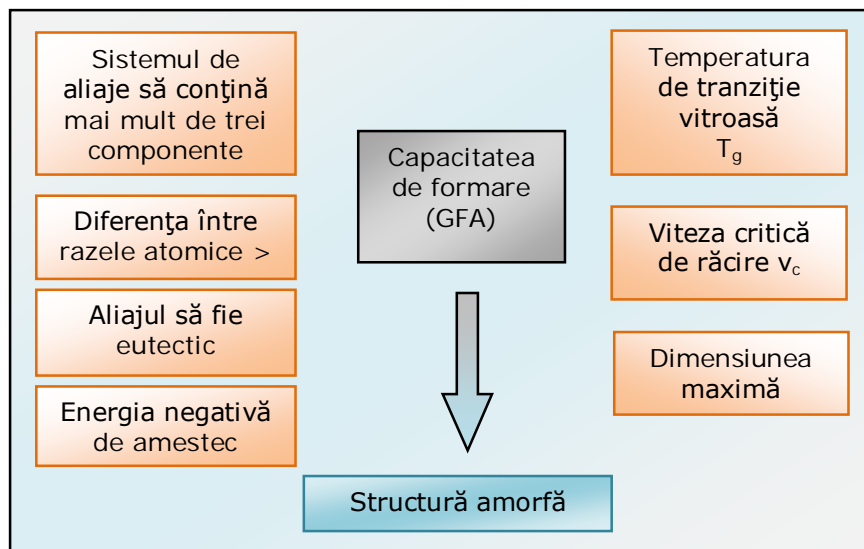


Figura 1.9. Factorii ce influențează capacitatea de formare a structurii amorfe (prelucrată din [5])

Pentru formarea structurii amorfe este necesar ca energia liberă a acesteia să fie mai mică decât cea a fazei cristaline. Această reducere a energiei libere ar putea fi obținută prin creșterea entropiei de fuziune, sau prin micșorarea entalpiei de fuziune. Creșterea entropiei de fuziune se poate obține prin creșterea numărului elementelor componente. Al doilea criteriu este legat de aspectele topologice în formarea structurii amorfe. Elementele constitutive aliajelor metalice amorfe trebuie să prezinte o diferență semnificativă între dimensiunile lor atomice. Razele atomice diferite conduc la o împachetare densă întâmplătoare, cu o densitate mult mai mare decât în cazul împachetării unor sfere de aceeași mărime. Această densitate ridicată, împreună cu posibilitățile de ordine la scurtă distanță conduc la o structură amorfă, relativ stabilă în raport cu fluctuațiile necesare pentru producerea cristalizării.

Diferențele semnificative între dimensiunile atomice ale elementelor constitutive și căldura negativă de amestec conduc la un aranjament ordonat de clustere și, prin urmare, la creșterea densității de atomi aranjați aleator în lichidul subrăcit. Acest lucru conduce la creșterea energiei la interfața lichid-solid și la scăderea difuziei atomice, ambele contribuind la formarea structurii amorfe [5]. Formarea aliajelor amorfe, prin tehnica răcirii, impune trecerea de la starea lichidă la starea amorfă într-un timp foarte scurt. Temperatura care marchează trecerea de la starea de lichid la starea de solid amorf este cunoscută ca temperatura de tranziție vitroasă T_g . Valoarea temperaturii de tranziție vitroasă depinde de mai mulți factori, cum ar fi viteza de răcire impusă și temperatura de subrăcire. La răcirea unei topituri transformările posibile sunt cristalizarea și tranziția vitroasă.

Aceste transformări sunt evidențiate în figura 1.10., urmărind modul de variație a celor două proprietăți caracteristice: vâscozitatea η , respectiv timpul de relaxare structurală τ . Vâscozitatea poate fi definită ca frecarea internă sau rezistența la curgere, timpul de relaxare structurală reprezentând timpul mediu necesar pentru rearanjarea pozițiilor atomice în lichid.

Se poate constata, că la cristalizare, vâscozitatea prezintă o discontinuitate, și anume o creștere bruscă la temperatura de fuziune, T_f , urmată de o variație monotonă – (curba G_2). Dacă cristalizarea este evitată, atât vâscozitatea cât și timpul de relaxare structurală cresc continuu, în mod accelerat odată cu scăderea temperaturii – (curba G_1). La o subrăcire corespunzătoare temperaturii T_{g_1} , 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.

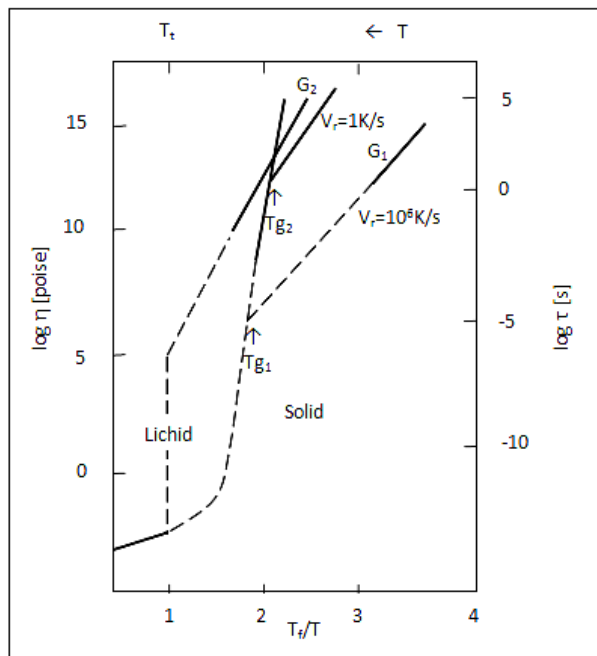


Figura 1.10. Variația vâscozității și a timpului de relaxare cu temperatura pentru un aliaj din sistemul Pd-Cu-Si (prelucrată din [2])

Temperatura de tranziție vitroasă nu este o constantă a materialului, ci depinde de viteza de răcire aplicată topiturii. Așa cum se poate observa din figura 1.10., o răcire rapidă, cu o viteză $v_r = 10^6 \text{ K/s}$ conduce la formarea unei structuri amorse ce se solidifică la temperatura T_{g_1} mai mare decât temperatura T_{g_2} , ce corespunde vitezei de răcire de aproximativ 1 K/s . Prin urmare, temperatura de tranziție vitroasă, precum și formarea structurii amorse este dependentă de viteza de răcire. Cu cât un aliaj este solidificat mai repede din stare lichidă, cu atât mai mare este valoarea temperaturii de tranziție vitroasă. De asemenea la temperatura de tranziție vitroasă T_{g_1} timpul de relaxare structurală este mai mic cu aproximativ 6 ordine de mărime decât cel corespunzător temperaturii T_{g_2} [1, 2, 14, 15, 16, 17].

Variația căldurii specifice, C_p , cu temperatura este prezentată în figura 1.11. În cursul tranziției vitroase căldura specifică C_p variază continuu și rapid, într-un interval îngust al temperaturii axat pe temperatura de tranziție vitroasă T_g . Odată cu formarea structurii amorse, există o diferență foarte mică între căldura specifică a aliajului cristalin față de cel amorf [2].

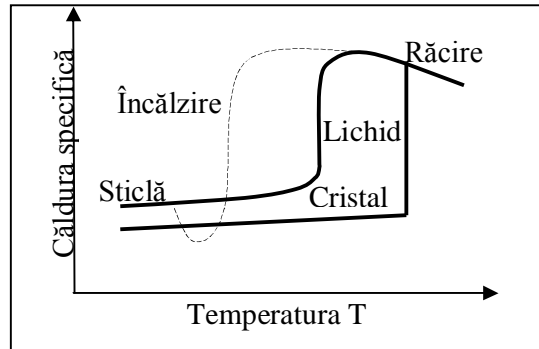


Figura 1.11. Variația căldurii specifice per atom gram (C_p), prin tranziție vitroasă (prelucrată din [2])

Astfel viteza de răcire influențează în mare măsură tranziția vitroasă dar și proprietățile aliajului amorf obținut. La temperatura de tranziție vitroasă, mai multe proprietăți fizice prezintă modificări în funcție de temperatură, cum ar fi volumul specific, căldura specifică și constanta elastică. În figura 1.12 este prezentat modul de variație al volumului specific cu temperatura. Atunci când temperatura topiturii scade, volumul acestuia scade odată cu scăderea temperaturii, până la punctul de topire. La temperatura de fuziune, apare o scădere bruscă a volumului specific topiturii, până la valoarea caracteristică pentru metalele cristaline. Scăderea în continuare a temperaturii sub temperatura de topire determină o scădere lentă a volumului topiturii, în funcție de coeficientul de dilatare termică. Volumul specific și conținutul caloric au valori mai mari pentru aliajul G_1 , obținut la o viteză mai mare de răcire, respectiv aliajul G_2 , obținut la o viteză de răcire mai mică [2, 5].

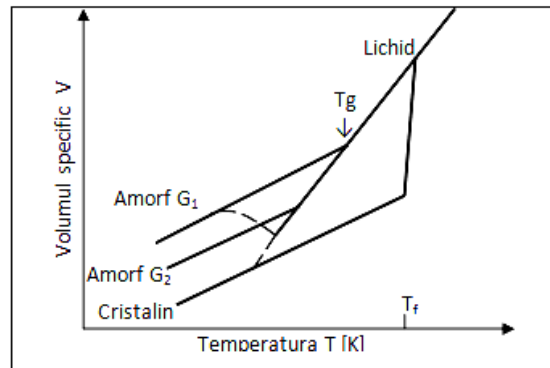


Figura 1.12. Variația volumului specific (V) și a conținutului caloric (T) prin cristalizare (prelucrată din [2])

Temperatura ideală de tranziție vitroasă T_0 , corespunde situației ideale când vâscozitatea ar deveni infinită, iar volumul specific al aliajului amorf ar deveni egal cu volumul specific al solidului cristalin. Temperatura ideală de tranziție vitroasă, T_0 , reprezintă o fracție din temperatura de fuziune T_f a materialului:

$$T_0 = \left(\frac{1}{3} \cdots \frac{1}{2} \right) T_f \quad (1.1)$$

Din punct de vedere teoretic orice topitură ar putea fi transformată într-un metal amorf, dacă viteza de răcire este suficient de mare pentru a evita formarea germinilor cristalini. Determinarea vitezei critice de răcire pentru amorfizare este similară cu determinarea vitezei critice de călire în cazul oțelurilor. Dacă la călirea oțelurilor viteza critică de răcire se determină cu ajutorul diagramelor TTT sau CCT, obținute pe cale experimentală, în cazul amorfizării, datorită cineticii rapide de formare a solidului, viteza critică de răcire pentru aliajele amorfe din diagramele TTT de cristalizare (figura 1.13.) se pot trasa direct, cu ajutorul parametrilor cinetici ai solidificării [1, 2, 5].

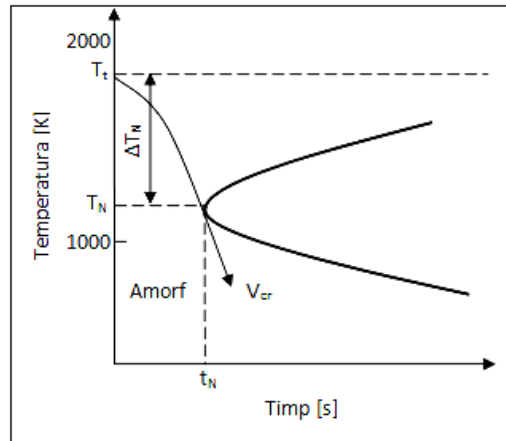


Figura.1.13. Curbă TTT de început de cristalizare (prelucrată din [1])

Diagramele sunt deduse direct din valorile parametrilor cristalizării (viteza de germinare și viteza de creștere a cristalelor). Deducerea vitezei critice de răcire pentru tranziția vitroasă se poate realiza prin evitarea formării unui singur germene critic la o anumită viteză de răcire impusă sau viteza critică de amorfizare este viteza de răcire minimă care evită formarea unei fracții minime de $x = 10^{-6}$ cristale. Al doilea criteriu implică atât cinetica cristalizării (caracterizată prin frecvența de germinare) cât și cinetica creșterii cristalelor (caracterizată prin viteza de creștere limită). Corelația între parametrii cinetici ai cristalizării și viteza critică de răcire pentru tranziția vitroasă a fost făcută de Uhlman[18] și Davies [19] prin construirea diagramelor TTT pentru cristalizare.

Valoarea vitezei critice de răcire V_{crit} pentru evitarea cristalizării poate fi estimată raportând subrăcirea ΔT_N la perioada de incubație t_N corespunzătoare cotului curbei de început de cristalizare (figura 1.13). Asemenea calcule, bazate pe deducerea teoretică a diagramelor TTT în valorile parametrilor cristalizării, conduc la valori ale vitezei critice de răcire V_{crit} pentru tranziția vitroasă ce formează ușor structuri amorfe.

Reducerea temperaturii de topire T_t micșorează în mod direct viteza critică de răcire V_{crit} pentru evitarea cristalizării definită ca:

$$V_{crit} = \frac{T_t - T_N}{t_N} = \frac{\Delta T_N}{t_N} \quad (1.2.) [2]$$

Astfel la temperaturi mai joase ale transformării se produce o creștere puternică a vâscozității topiturii ce favorizează tranziția vitroasă.

1.3. Parametrii ce caracterizează capacitatea de formare a aliajelor metalice amorfe

În raport cu devitrifierea, capacitatea de formare poate fi evaluată în mod direct de viteza de răcire critică (v_c) sau de dimensiunea maximă atinsă. Cu cât viteza de răcire critică este mai mică sau cu cât este mai mare diametrul maxim, cu atât capacitatea de formare este mai ridicată. Cu toate acestea, determinarea experimentală a vitezei de răcire este dificilă, iar diametrul maxim depinde de metoda de elaborare folosită. Capacitatea de formare poate fi estimată pe baza temperaturilor de transformare caracteristice structurii amorfe, cum ar fi temperatura de tranziție vitroasă T_g , temperatura de cristalizare T_x și temperatura de topire T_t , precum și combinații diferite ale acestor trei parametri. Valorile acestor parametri pot fi obținute prin analiză termică diferențială DTA sau calorimetrie termică diferențială DSC în timpul încălzirii aliajului amorf [14-17].

1.3.1. Temperatura redusă de tranziție vitroasă

Unul dintre acești parametri este reprezentat de temperatura de tranziție vitroasă redusă, T_{rg} (raportul dintre temperatura de tranziție vitroasă T_g și temperatura de topire T_t), propus de Turnbull [13]. Este important de subliniat faptul că acest parametru a fost inițial dezvoltat pentru un sistem monoatomic, care într-o mare măsură limitează aplicabilitatea sa unor sisteme multicomponent. Grupul de cercetători conduși de Lu [17] a afirmat că temperatura redusă de tranziție vitroasă, exprimată prin raportul T_t/T_g prezintă o mai bună corelare cu capacitatea de amorfizare decât raportul T_g/T_t , pentru diferite sisteme de aliaje multicomponent. În figura 1.14 se prezintă variația dintre viteza critică de răcire, temperatura de tranziție vitroasă și grosimea maximă obținută pentru diferite aliaje amorfe [20].

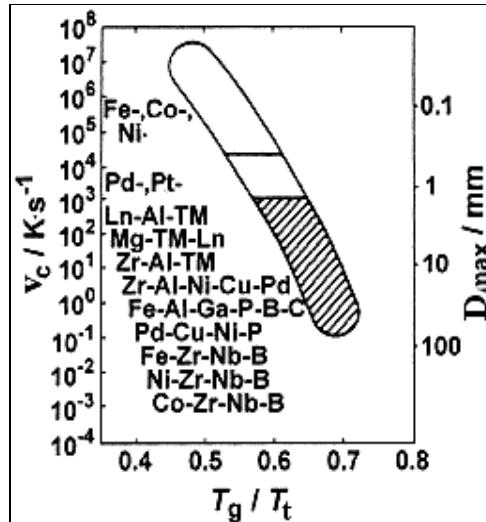


Figura.1.14. Variația vitezei critice de răcire cu temperatura redusă de tranziție vitroasă și grosimea maximă obținută pentru diferite aliaje amorf (preluată din [20])

1.3.2. Parametrul ΔT_x

Pe baza considerentelor stabilității răcirii rapide a topiturii împotriva cristalizării, Inoue și alții [20] au propus un nou indicator al capacității de amorfizare și anume diferența de temperatură dintre temperatura de cristalizare și cea de tranziție vitroasă, ΔT_x . S-a observat că viteza critică de răcire scade cu creșterea lui ΔT_x , iar dimensiunea maximă a aliajului amorf crește, figura 1.15 [20].

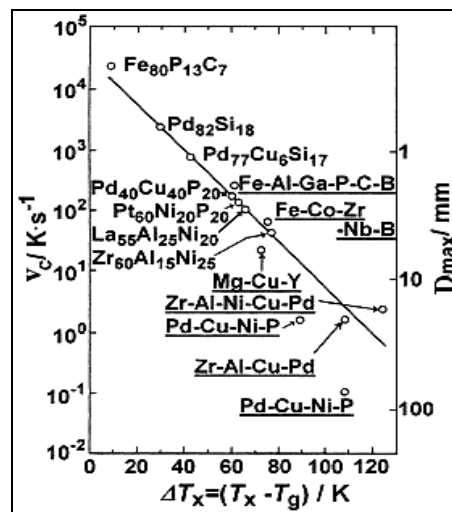


Figura.1.15. Variația vitezei de răcire critice cu ΔT_x (preluată din [20])

Deși parametrii ΔT_x și T_{rg} au fost utilizați în mod obișnuit ca indicatori ai capacității de amorfizare pentru aliajele amorse, rezultatele trebuie interpretate cu grijă întrucât deseori au prezentat tendințe contradictorii [21]. De exemplu, Waniuk și alții [22] au afirmat că temperatura redusă de tranziție vitroasă influențează pozitiv capacitatea de amorfizare pentru aliajul Zr-Ti-Cu-Ni-Be, în timp ce ΔT_x nu influențează în niciun fel capacitatea de amorfizare.

Inoue și alții [23] au demonstrat că în aliajele ternare din sistemele Cu-Zr-Ti și Cu-Hf-Ti, capacitatea de amorfizare depinde mai degrabă de T_{rg} decât de ΔT_x . Pe de altă parte, s-a constatat că T_{rg} este suficient de fiabil pentru a stabili capacitatea de formare relativă pentru aliajele $Pd_{40}Ni_{40-x}Fe_xP_{20}$ ($20 \geq x \geq 0$), Fe-(Co, Cr, Mo, Ga, Sb)-P-B-C și $Mg_{65}Cu_{15}M_{10}Y_{10}$ (M=Ni, Al, Zn, și Mn). Dimpotrivă, ΔT_x s-a dovedit a fi un indicator fiabil și util pentru optimizarea formării structurii amorse pentru aceste familii [21].

1.3.3. Parametrul γ

Un alt parametru important utilizat pentru evaluarea capacității de amorfizare este reprezentat de parametrul γ [5], definit ca:

$$\gamma \propto T_x \left[\frac{1}{2(T_g + T_t)} \right] \propto \frac{T_x}{T_g + T_t} \quad (1.3.)[5]$$

Stabilitatea fazei lichide este legată în special de distanța redusă între elementele componente, de ordonarea structurală a atomilor în stare lichidă și de stabilitatea termodinamică a lichidului, exprimată prin energia liberă minimă pentru anumite compoziții chimice. Din punct de vedere fizic, stabilitatea fazei lichide este definită ca natura stării topite (fără referire la toți factorii cinetici). Stabilitatea fazei lichide pentru formarea structurii amorse este determinată de stabilizarea topiturii până la starea de echilibru (de exemplu, faza stabilă) și de stabilitatea topiturii în timpul răcirii rapide (de exemplu, faza metastabilă). Pentru două lichide care au aceeași valoare a temperaturii de tranziție vitroasă, dar temperaturi de topire diferite, stabilitatea relativă a fazei lichide este determinată de stabilitatea fazelor lor stabile (de exemplu, valorile temperaturilor de topire T_t). Cu cât este mai mică valoarea temperaturii de topire, cu atât este mai mare stabilitatea fazei lichide. În cazul în care două lichide au aceeași temperatură de topire și temperaturile de tranziție vitroasă diferite, stabilitatea lor relativă este dată de stabilitatea fazelor metastabile (de exemplu, valorile temperaturilor de tranziție vitroasă T_g). Cu cât este mai mică valoarea temperaturii de tranziție vitroasă T_g cu atât mai mare va fi stabilitatea fazei lichide. Pentru lichidele care au T_t și T_g diferite, stabilitatea fazei lichide este determinată prin valoarea $(1/2) \cdot (T_g + T_t)$, care este media de stabilitate a lichidelor în stare de echilibru și stare metastabilă [24,25].

Interesant este faptul că parametrul γ pentru un aliaj poate fi determinat dintr-o singură curbă DSC, din care se pot obține valorile pentru temperatura de tranziție vitroasă T_g , temperatura de cristalizare T_x , și temperatura de topire T_t . Cu toate acestea, aceste valori depind de asemenea de viteza de încălzire din timpul analizei DSC. Aceste temperaturi caracteristice de transformare sunt mai mari atunci când viteza de încălzire folosită în timpul măsurării este mai mare. Prin urmare, pentru a face comparații este important să se utilizeze datele obținute de la același viteză de

încălzire. Din fericire, cu toate acestea, γ nu este prea sensibil la viteza de încălzire [26].

Este bine cunoscut faptul că această capacitate de formare a aliajelor amorfe depinde în mare măsură de compoziția aliajului, metoda utilizată pentru elaborare, puritatea topiturii, prezența oxigenului, și alte variabile de proces. Pe lângă parametrul γ , pentru estimarea capacității de formare a aliajelor amorfe, mulți alți parametri au fost propuși. Lu și alții [24] au analizat rezultatele disponibile în funcție de acești parametri raportați de către diferiți autorii și a ajuns la concluzia că din toate, parametrul γ este cel mai de încredere pentru estimarea capacității de formare a aliajelor amorfe.

În tabelul 1.1 sunt prezentate valorile parametrilor T_{rg} , ΔT_x , γ , a vitezei critice de răcire și dimensiunea maximă obținute pentru câteva familii de aliaje amorfe.

Tabelul 1.1. Valorile parametrilor T_{rg} , ΔT_x , γ , vitezei critice de răcire și a diametrului maxim [16, 17, 27, 28]

Aliajul	ΔT_x	T_{rg}	γ	v_c	D_{max}
	$T_x - T_g$	T_g / T_1	$T_x / (T_g + T_1)$	($K s^{-1}$)	(mm)
Mg ₈₀ Ni ₁₀ Nd ₁₀	16.3	0.517	0.353	1,251.4	0.6
Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀	20.4	0.570	0.379	46.1	2.8
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	54.9	0.551	0.401	50.0	7.0
Zr ₆₅ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀	79.1	0.562	0.403	1.5	16.0
Zr ₅₇ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈	43.3	0.591	0.395	10.0	10.0
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	49.0	0.626	0.415	1.4	50.0
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	64.3	0.521	0.388	67.5	3.0
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	79.8	0.560	0.420	22.5	5.0
La ₆₆ Al ₁₄ Cu ₂₀	54.0	0.540	0.399	37.5	2.0
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	74.0	0.685	0.458	0.1	72.0

1.3.4. Parametrul γ_m

În încercarea de a îmbunătăți corelația dintre parametrul γ și temperaturile de transformare din aliajele amorfe, Du și alții [29] au luat în considerare în analiza de estimare a capacității de formare în plus față de T_t și T_x și regiunea domeniului de lichid supracălit dat de $\Delta T_x = T_x - T_g$. Astfel, au dezvoltat parametrul γ modificat exprimat ca:

$$\gamma_m = \frac{2T_x - T_g}{T_t} \quad (1.4.) [28]$$

Prin reprezentarea parametrului γ_m în funcție de viteza critică de răcire, v_c și efectuarea analizei de regresie, acești autori au obținut o relație liniară de forma:

$$\log_{10} v_c = 14.99 - 19.441\gamma_m \quad (1.5.) [28]$$

Factorul de corelație statistică, R^2 , calculat pentru această ecuație liniară are valoarea de 0.931. Comparativ cu celelalte criterii, cum ar fi T_{rg} , ΔT_x , și γ autorii susțin că pentru parametrul γ_m s-a obținut cea mai mare valoare a factorului R^2 și, prin urmare, acest parametru indică cel mai bine capacitatea de formare a aliajelor amorfe dintre toți parametrii propuși anterior. Este destul de dificil de stabilit care dintre acești parametri este cel mai exact. Analiza fiecărui autor a fost realizată pe

un număr limitat de date, sau axat doar pe un anumit sistem de aliaje. Astfel, este dificilă compararea strictă a diferitelor modele și stabilirea care dintre acești parametri merită să fie urmărit în continuare în estimarea capacității de formare a aliajelor amorfe. Ideal ar fi ca toate datele disponibile să fie analizate folosind parametri diferiți, și stabilite corelații între aceiași parametri. Acest lucru a fost realizat parțial, dar cu date noi generate frecvent, un astfel de exercițiu ar trebui reluat periodic. Numai atunci va fi posibil să se decidă care dintre parametri este cel mai bun în estimarea capacității de formare a aliajelor amorfe. Pentru evaluarea capacității de amorfizare a aliajelor amorfe au fost propuse și alte teorii și criterii, cum ar fi modele structurale, teoria electronilor liberi, factori chimici (de exemplu, electronegativitatea, transferul de electroni, ionizarea) diagrame de fază, criteriul volumului minim, criteriul dimensiunii atomice, modelul soluției solide, etc [5].

1.4. Familii de aliaje metalice amorfe

Clasificarea sistemelor de aliaje ce formează sticle metalice se poate face pe baza poziției relative a componentelor în tabelul periodic (figura 1.16). Astfel, se poate vorbi de trei grupe de aliaje amorfizabile:

- Grupa I: metal de tranziție (A)– metaloid (B);
- Grupa II: metale intertranzitionale (A) – (B);
- Grupa III: metale simple, netranziționale (A) cu sau fără participarea metalelor din grupa pământurilor rare (B).

II a											III b	IV b	V b	VI b																														
Be	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; margin-right: 5px;"></div> Metal de tranziție - Metaloid <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; background: repeating-linear-gradient(45deg, transparent, transparent 2px, black 2px, black 4px); margin-right: 5px;"></div> Metale intertranzitionale <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; background: repeating-linear-gradient(-45deg, transparent, transparent 2px, black 2px, black 4px); margin-right: 5px;"></div> Metal - Metal </div>										B	C	N	O																														
Mg	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII a			I b	II b	Al	Si	P	S																														
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ce	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se																														
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te																														
Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po																														
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td></td><td></td><td>Mv</td><td></td><td></td> </tr> </table>															La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf			Mv		
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																														
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf			Mv																																

Figura 1.16. Elemente chimice care intră în compoziția aliajelor amorfizabile (preluată din [1])

Prima grupă este alcătuită din metale amorfe în a căror formare participă metalele de tranziție și metaloizi. Este recomandat ca metalele de tranziție să participe în proporție de 75 – 90% at., iar metaloizii în proporție de 25 – 10% at. Metaloizii au rolul de a crește capacitatea de formare a compoziției chimice alese.

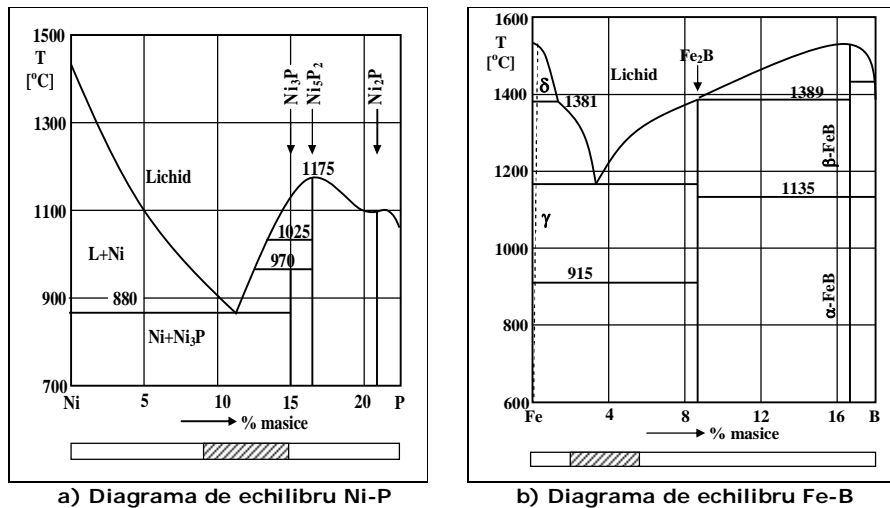
A doua grupă conține aliaje metalice amorfe formate din elemente chimice intertranzitionale (metal de tranziție din primele grupe ale sistemului periodic și metal de tranziție din ultimele grupe).

A treia grupă conține metale amorfe formate din metale netranziționale, cu sau fără participarea metalelor din grupa pământurilor rare [2, 30]. Unele elemente chimice folosite la obținerea aliajelor amorfe măresc capacitatea de formare. Astfel, fosforul are influență favorabilă asupra formării aliajelor amorfe, dar mărește tendința spre fragilizare și reduce mult magnetizarea de saturație. Prin adăugarea de Ni în compoziția chimică se pot îmbunătăți în mod semnificativ proprietățile magnetice moi ale aliajelor amorfe pe bază de Fe, fără deteriorarea capacității de amorfizare.

Metaloizii, cum ar fi Si și B au un rol important în formarea aliajelor amorfe. Aceștia influențează capacitatea de amorfizare, stabilitatea termică, cristalizarea și proprietățile acestora. Aceste elemente au o puternică afinitate cu elemente de bază ale aliajelor amorfe, de exemplu Fe și pământurile rare. Borul facilitează amorfizarea și provoacă stabilitatea în timp a aliajelor amorfe. Carbonul este de asemenea favorabil amorfizării și contribuie la realizarea tratamentelor termice și a fenomenelor de relaxare [31, 32].

Alegerea domeniilor de compoziție favorabile formării fazei amorfe, se poate face cu ajutorul diagramelor de echilibru, compoziția chimică aleasă trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- Compoziția chimică ce formează aliajul metalic amorf trebuie să fie amplasată în zona diagramei de echilibru fazic (figura 1.17.) în care faza faza lichidă să fie stabilă la temperaturi joase (în domeniu eutectic sau compușilor ușor fuzibili). În abscisa fiecărei diagrame este marcat domeniul de compoziții în care se formează aliaje metalice amorfe.
- diagramele de echilibru fazic ale sistemelor de aliaje care formează structură amorfă trebuie să prezinte solubilitate scăzută sau chiar nulă a componentilor în soluții solide terminale, datorită unei entalpii libere pozitive de formare a soluției solide.
- sistemele de aliaje care formează sticle metalice trebuie să prezinte compuși intermetalici, deoarece existența mai multor compuși intermetalici foarte stabili, cu rețele cristaline de mare complexitate într-o anumită regiune de compoziții a diagramelor de echilibru fazic este, într-un anumit fel, complementară cu formarea de sticle metalice în cealaltă parte a diagramei de echilibru fazic.



a) Diagrama de echilibru Ni-P

b) Diagrama de echilibru Fe-B

Figura 1.17. Diagrame de echilibru fazice ale unor aliaje amorfizabile (preluată din [1])

Aliajele amorse din sistemele ternare sunt clasificate în cinci grupe (tabelul 1.3). Grupa I este formată dintr-un metal și un metal de tranziție, cum ar fi aliajele amorse din familia Cu-Zr-Al și Cu-Hf-Al. Grupa II cuprinde un metaloid și un metal de tranziție sau Ln, spre exemplu cele din familia Fe-(B, Si)-Nb, Fe-(Zr, Hf, Nb)-B, Fe-Ln-B și Fe-(Cr, Mo)-(C, B). Grupa III este compusă din Fe, un metaloid și Al sau Ga. Grupa IV este exemplificată prin aliajele care fac parte din familia Ni-Nb-Ti și familia Cu-(Zr, Hf) Ti. Grupa V este formată din aliajele din familiile Ni-Pd-P și Cu-Pt-P [1,2].

Așa cum se observă și din tabelul 1.2, toate aliajele amorse clasificate în diferite grupe aparțin sistemelor ternare, fiind compuse din trei tipuri de elemente cu raze atomice diferite [21, 33]. Se poate concluziona că stabilizarea răcirii rapide a topiturii este mai degrabă influențată de dezechilibrul dintre dimensiunile atomice ale elementelor constitutive, decât de energia negativă a amestecului.

Tabelul 1.2. Clasificarea aliajelor amorse din sisteme ternare [21]

I	Cu-Zr-Al, Cu-Hf-Al
II	Fe-(B, Si)-Nb, Fe-Nb-B Fe-Zr-B, (Fe, Co)-Ln-B (Co, Fe)-Ta-B Fe-(Cr, Mo)-(C, B)
III	Fe-(Al, Ga)-(P, C, B)
IV	Ni-Nb-Ti, Cu-Zr-Ti, Cu-Hf-Ti
V	Ni-Pd-P, Cu-Pt-P Pd-(Ni, Cu)-P, (Pd, Pt)-Cu-P

În tabelul 1.3 sunt prezentate câteva compoziții chimice ce pot forma aliaje metalice amorse sub formă de produs prin solidificare ultrarapidă.

Tabelul 1.3 Compoziții chimice ce pot forma structuri amorfe [2]

1	$\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$	10	$\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Si}_2$
2	$\text{Ni}_{70}\text{B}_{14}\text{Cr}_8\text{Si}_8$	11	$\text{Fe}_{80}\text{P}_{16}\text{C}_3\text{B}_1$
3	$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$	12	$\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{C}_7$
4	$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$	13	$\text{Ni}_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_8$
5	$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}\text{C}_7$	14	$\text{Ni}_{36}\text{Fe}_{32}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$
6	$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	15	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{Si}_{10}$
7	$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{Al}_6$	16	$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$
8	$\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$	17	$\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$
9	$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	18	$\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{50}$

1.5. Elaborarea aliajelor metalice amorfe

Aliajele metalice amorfe au fost produse prin solidificarea rapidă a topiturii cu o viteză de răcire de aproximativ 10^6 K/s. Acest entuziasm privind posibilitatea producerii metalelor, în mod normal cristaline, într-o stare amorfă și excelențele proprietăți mecanice, chimice și magnetice, a condus la dezvoltarea tehnicilor de obținere a aliajelor metalice amorfe cu mărimi și forme diferite (benzi, fire, pulberi, etc). Dar, datorită necesității unor benzi mai late pentru diferite aplicații industriale, s-a dezvoltat metoda Planar Flow Casting, prin care s-au obținut benzi cu o lățime de peste 30 cm [34- 38, 5].

Problemele legate de dimensiunile reduse ale aliajelor amorfe au fost soluționate prin dezvoltarea unei noi generații de aliaje metalice amorfe, aliajele amorfe masive. Aliajele amorfe masive pot fi obținute la viteze de solidificare scăzute, de obicei, 10^3 K/s sau mai puțin. Cea mai scăzută viteză de solidificare pentru care s-a obținut un aliaj amorf masiv este de circa 0.067 K/s [5].

În ultimii ani eforturile cercetătorilor au fost concentrate pe identificarea și caracterizarea noilor materiale cu structuri metastabile, și în același timp pe dezvoltarea metodelor de obținere a produselor din aliaje metalice amorfe.

1.6. Metode și procedee de obținere

Aliajele metalice amorfe pot fi elaborate/sintetizate printr-un număr ridicat de metode și procedee. Printre acestea se numără procedeul de aliere mecanică, solidificare rapidă din topitură, metode de iradiere, implantare de ioni, prelucrare cu laser, depunere PVD și CVD, depunere electrolică, procedee de pulverizare termice, metode de aplicare a unei presiuni ridicate, și altele [39-42]. La toate aceste metode, obiectul comun a fost de a crește energia liberă a sistemului (prin creșterea temperaturii, presiunii sau, prin introducerea energiei mecanice) și, ulterior, racirea materialului păstrând faza metastabilă sau folosirea ca un pas intermediar în atingerea microstructurii și/sau proprietăților dorite.

Schema unui întinerar tehnologic pentru obținerea de produse amorfe este prezentată în figura 1.18.

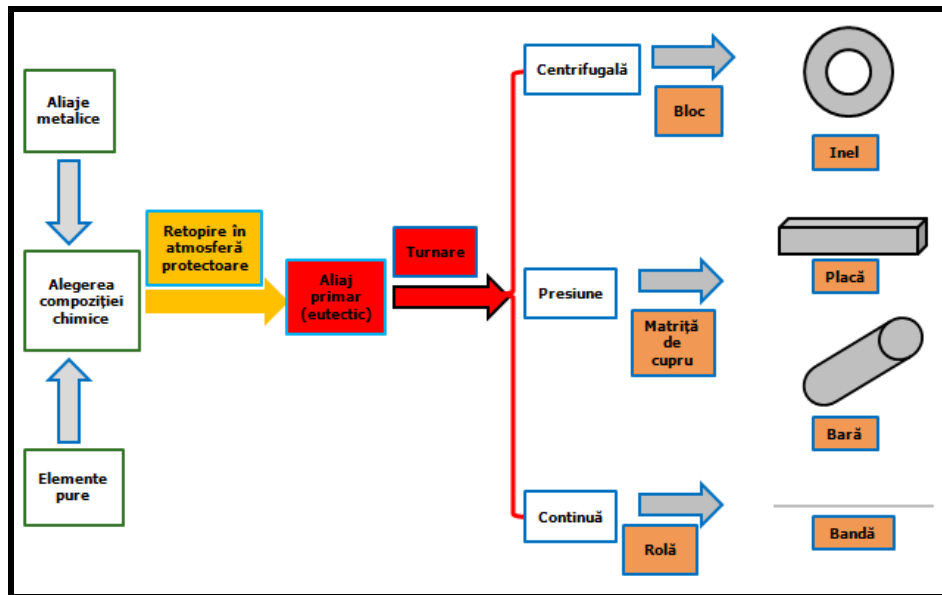


Figura 1.18. Reprezentarea itinerariului tehnologic de obținere a unor produse din aliaje amorfe (prelucrată din [9])

1.6.1. Metode continue pentru obținerea aliajelor metalice amorfe sub forma de benzi

Producerea aliajelor metalice prin metodele de solidificare din stare lichidă bazate pe un proces continuu a avut un progres semnificativ, obținându-se astfel produse cu proprietăți uniforme, dimensiuni și forme utilizabile industrial. Vitezele de răcire ale topiturilor sunt mai mici (10^6 K/s) dar suficiente pentru obținerea stării amorfe la numeroase aliaje. O condiție esențială pentru elaborarea fibrelor sau benzilor continue prin răcire ultrarapidă din topitură este stabilizarea jetului lichid înainte de solidificare. Aliajele amorfe ce se trag ușor din topitură prezintă vâscozitate mare și tensiune superficială mică, jetul de metal lichid are tendință de fragilizare în picături dacă vâscozitatea este mică și tensiunea superficială mare.

1.6.1.1. Metoda de solidificare între două role

În cazul acestei metode (figura 1.19), jetul de topitură este forțat să treacă printre două role aflate în mișcare de rotație, iar la contactul cu cele două suprafețe reci este racit rapid formând o bandă de grosime uniformă. O condiție esențială este ca viteza de ieșire a jetului lichid ce părăsește orificiul creuzetului să se sincronizeze cu viteza de solidificare. Pentru elaborarea benzilor de dimensiuni foarte mici, rolele de răcire sunt presate între ele.

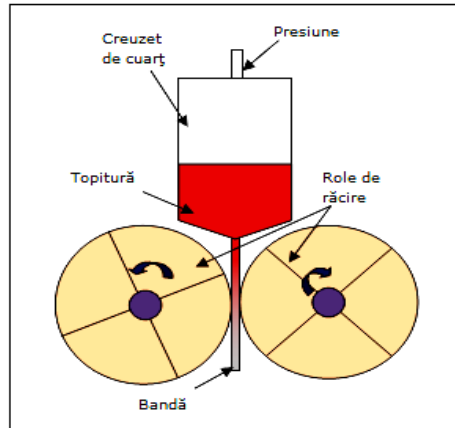


Figura 1.19. Schema de principiu a metodei de solidificare între două role (prelucrată din [2])

Suprafețele rolor trebuie să aibă duritate mare și rectificată cu precizie ridicată, în vederea obținerii unor benzi cu grosimi uniforme. Timpul de menținere al topiturii pe suprafața de răcire este scurt, după desprindere banda metalică se răcește în aer prin radiație și convecție. În timpul acestei metode de solidificare rapidă, benzile suferă de deformări atât în cursul solidificării cât și în cursul răcirii după solidificare, datorită solicitărilor mecanice de compresie fiind posibil să apară fisuri pe suprafața benzii [1, 2, 35].

1.6.1.2. Metoda de solidificare liberă a topiturii pe suprafața exterioară a rolei

Această metodă de obținere a aliajelor metalice amorfă este cunoscută în literatura de specialitate sub numele de Melt Spinning. (figura 1.20.) Aliajul primar, cu structură cristalină și compoziție chimică favorabilă amorfizării, este topit într-un creuzet cu ajutorul unui inductor și forțat, prin aplicarea presiunii p , să treacă prin orificiul duzei de ejectare, căzând pe suprafața rolei de răcire, aflată în mișcare de rotație. Acest procedeu de răcire cu o rolă este cea mai avantajoasă dintre metodele de obținere a aliajelor metalice amorfă, ducând la obținerea unor benzi lungi, subțiri și continue. Banda solidificată se desprinde de rola de răcire sub formă de panglică continuă a cărei lungime este limitată de cantitatea aliajului din creuzet.

Prin reglarea parametrilor de proces (temperatura de topire, presiunea exercitată asupra topiturii, dimensiunea orificiului, unghiul de înclinare a jetului de topitură, viteza rolei de răcire) rezultă geometria benzii obținute. Metalele în stare lichidă prezintă vâscozități reduse iar stratul de forfecare vâscoasă se extinde în topitură pe o distanță de câțiva microni de la suprafața discului. Astfel baia lichidă de la piciorul jetului rămâne fixă chiar dacă este așezată pe o suprafață mobilă. Baia lichidă de la piciorul jetului este neconstrânsă, ea poate vibra provocând distorsiuni ce conduc la obținerea unor benzi cu grosimi și lățimi variabile.

În vederea obținerii unor benzi cu dimensiuni uniforme este necesar ca vibrațiile și distorsiunile băii lichide să fie diminuate sau eliminate impunând o constrângere de natură fizică.

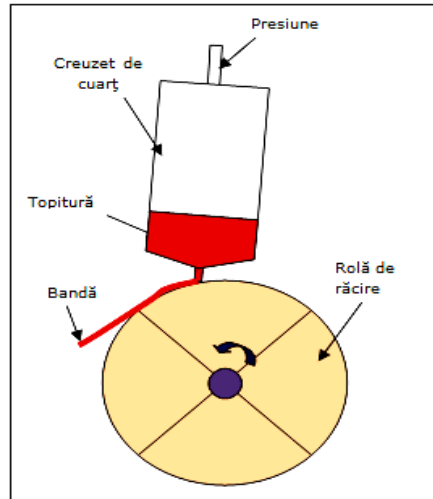


Figura 1.20. Schema de principiu a solidificării topiturii pe suprafața exterioară a rolei (prelcrată din [1])

Această metodă este sensibilă la prezența particulelor de praf, bulelor de gaze și produșilor de reacție cu atmosfera, produși ce se formează pe suprafața liberă a jetului și băii metalice lichide. Produșii de reacție (oxizi, nitruri, hidruri) afectează coeficientul de transfer termic la interfață și provoacă variații de secțiune ale benzii solidificate. Bulele de gaz pot fi provocate de stratul gazos antrenat de rola aflată în mișcare de rotație. Pentru eliminarea acestor dezavantaje se recomandă folosirea unei incinte vidate [1,35].

1.6.1.3. Metoda planar flow casting

Obținerea aliajelor amorfe la scară industrială se poate face doar utilizând procedee continue de răcire rapidă figura 1.21. Aliajul primar cu structură cristalină și compoziție chimică favorabilă amorfizării este topit prin inducție într-un creuzet din cuarț și forțat să treacă prin fanta duzei de ejectare, căzând pe suprafața unui cilindru aflat în mișcare de rotație. La această metodă duza de ejectare este poziționată la o distanță foarte mică (sub un milimetru) de suprafața de răcire, asigurând astfel constrângerea mecanică a băii și minimizând perturbațiile. Metoda de răcire ultrarapidă a topiturii pe un cilindru aflat în mișcare de rotație poate atinge performanțe deosebite, putându-se elabora benzi cu dimensiuni mari (20-100mm) și randament ridicat.

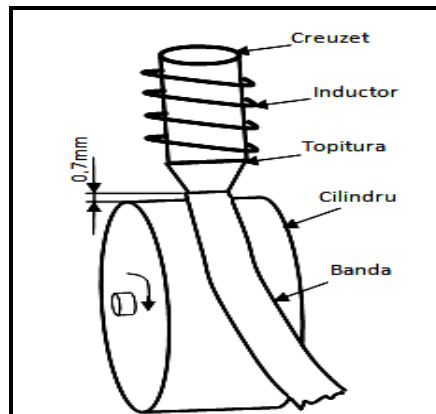


Figura 1.21. Schema de principiu a metodei planar flow casting (prelucrată din [1])

Curgerea metalului topit în creuzet și prin fanta duzei influențează în mod hotărâtor elaborarea benzilor. Se impune necesitatea asigurării unei viteze constante a jetului de metal topit pe lungimea creuzetului și a duzei. Pentru obținerea benzilor cu dimensiuni mari se pot folosi instalații industriale ce pot elabora benzi cu lățimi mai mari de 1m (figura 1.22.).

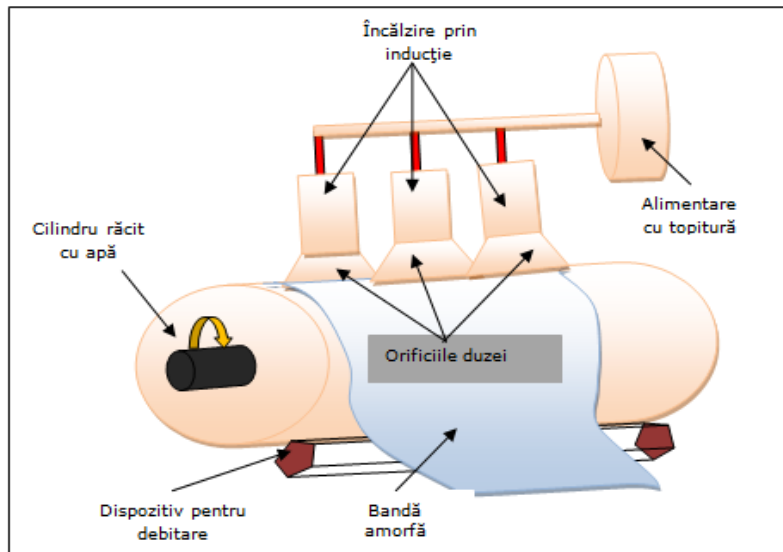


Figura 1.22. Reprezentarea schematică a unei instalații industriale pentru elaborarea benzilor cu lățimi mari (prelucrată din [1])

Pentru producția la scară industrială există probleme suplimentare. Datorită variației lungimii de contact benzi-rolă și creșterea temperaturii suprafeței rolei în timpul turnării sunt necesare măsuri speciale pentru a se obține o lungime constantă, cum ar fi utilizarea unor role adiționale sau de jeturi de gaz suplimentare.

Producția în cantități mari necesită de asemenea role răcite cu apă (pentru asigurarea transferului de căldură) și dispozitive de răcire a benzilor obținute [34, 35, 41, 42].

1.6.1.4. Metoda extracției din topitură

În principiu, o rolă cu margini ascuțite atinge baia topită extrăgând astfel un produs cu secțiune transversală variabilă (bandă, filament, fibre scurte, pulbere) (figura 1.23). La această metodă suprafața de răcire este foarte mică și cantitatea de metal topit poate fi considerată infinită deoarece alimentarea cu topitură este continuă. Cantitatea de topitură antrenată de acest disc este redusă (funcție de adâncimea la care este introdus în baia metalică), solidificarea producându-se într-un timp foarte scurt (până în momentul desprinderii de pe suportul de răcire). Desprinderea benzii de pe suprafața discului aflat în mișcare de rotație este provocată de contracția materialului prin solidificare și forței centrifugale.

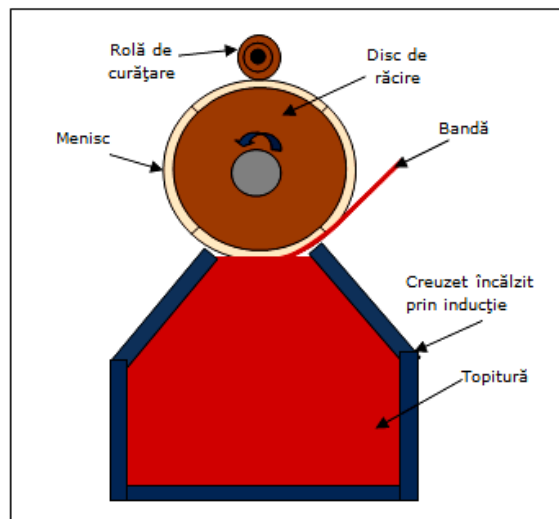


Figura 1.23.a. Schema de principiu a metodei de extracție din topitură (prelucrată din [2])

Metoda este aplicabilă în două variante funcție de modul de alimentare cu material topit: a) materialul să fie extras din creuzet (figura 1.23.a), b) materialul să fie extras din picătură suspendată (figura 1.23.b). În primul caz periferia discului aflat în mișcare de rotație intră în contact cu suprafața liberă a materialului topit din creuzet. În al doilea caz, discul aflat în mișcare de rotație intră în contact cu o picătură de material topit suspendată, susținută de propria tensiune superficială.

Avantajul acestor două metode este că materialul nu este obligat să treacă prin orificiul unui creuzet, evitând astfel dificultățile pe care acesta le întâmpină. Prin aceste metode se obțin viteze mari de răcire ($\geq 10^5$) a topiturii, necesare transformării lichidelor în stare amorfă sub formă de fire, fibre și benzi.

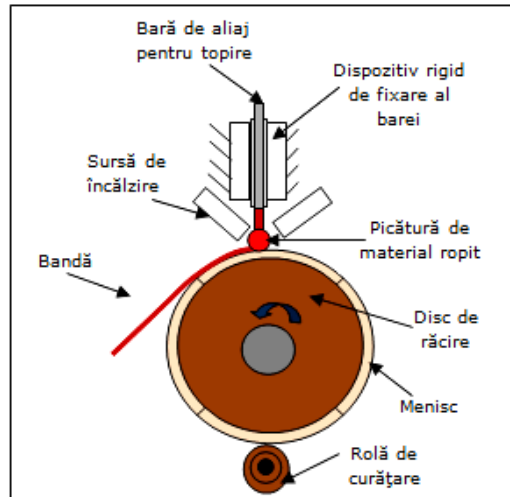


Figura 1.23.b Schema de principiu a metodei de extracție din picătură suspendată (prelucrată din [2])

Un alt avantaj al acestei metode îl constituie faptul că procesul nu este afectat de cauzele perturbatoare, cu efect asupra uniformității dimensionale ale benzilor elaborate, cum sunt particulele de praf, bule de gaz sau produși de reacție gaz-metal [2, 35].

1.6.2. Metode de obținere a aliajelor amorfe masive

Cele mai utilizate metode de obținere a aliajelor amorfe masive sunt cele bazate pe solidificarea rapidă a topiturii. S-au dezvoltat mai multe procedee: metoda răcirii topiturii în apă, turnarea simplă în matriță de cupru, turnarea sub presiune, turnarea prin aspirație și turnarea centrifugală.

1.6.2.1. Metoda răcirii topiturii în apă

Aliajele primare sunt topite prin metode convenționale, prin arc electric sau prin inducție. Acestea sunt introduse apoi într-un tub de cuarț, adăugându-se, dacă este necesar, un flux (de B_2O_3 , care favorizează procesul de amorfizare prin eliminarea impurităților din topitură) și încălzite la o temperatură mai ridicată decât temperatura de topire, în vederea topirii complete a acestora.

Tubul de cuarț este apoi introdus într-un flux continuu de apă sau agitat într-un vas cu apă. Grosimea peretelui tubului de cuarț este de obicei de aproximativ 1 mm, iar lungimea tuburilor poate fi de câțiva cm (până la 15). Viteza de răcire obținută este de obicei de aproximativ 10^2 K s^{-1} [8]. Vitezele de răcire obținute prin această metodă depind de eficiența transferului de căldură a mediului de răcire, de dimensiunea tipului de material și de proprietățile acestuia de a transfera căldură.

În figura 1.24 este prezentat cilindrul amorf, având compoziția chimică $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ și diametrul de 72 mm, produs prin această metodă. Acesta prezintă luciul metalic, tipic aliajelor amorfe, suprafața acestuia fiind foarte netedă [5].

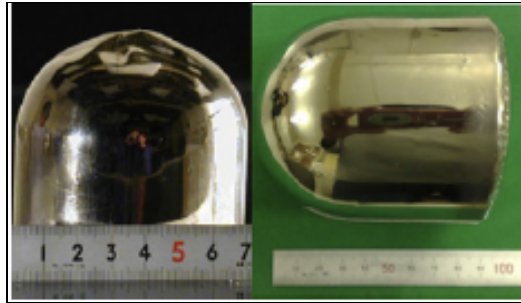


Figura 1.24. Cilindrul amorf de 72 mm obținut prin răcire în apă (preluată din [6])

1.6.2.2. Procedul turnării în matriță sub presiune înaltă

Turnarea în matriță este o metodă des utilizată în industrie pentru a produce diferite tipuri de produse. În comparație cu metodele convenționale de turnare în formă temporară (nisip), turnarea în matriță oferă viteze mai mari de solidificare (deoarece căldura este absorbită mai rapid de matriță). De asemenea, prin această metodă pot fi obținute forme mai complexe. În figura 1.25. este prezentată instalația de turnare în matriță sub presiune înaltă pentru producerea aliajelor amorfe masive [43].

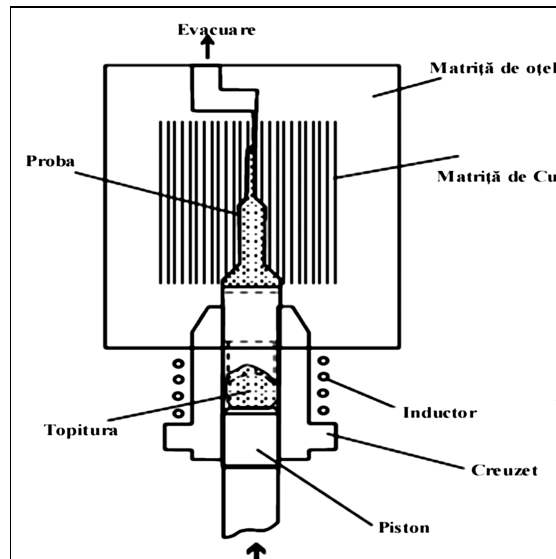


Figura 1.25. Instalația de turnarea în matriță sub presiune înaltă pentru producerea aliajelor amorfe masive (prelucrată din [43])

Aliajul metalic este topit în atmosferă controlată de argon prin inducție de înaltă frecvență. După ce aliajul este topit, pistonul acționat hidraulic împinge aliajul topit în matrița de cupru, acesta solidificându-se în contact cu pereții matriței. În general, nu este necesară utilizarea unui lubrifianț. Cu toate acestea, un lubrifianț

poate fi depus în interiorul matriței de cupru în cazul în care devine dificilă scoaterea aliajului din matriță. Întreg ansamblul este prevăzut cu un orificiu de evacuare a gazelor, cu scopul evitării porozității în topitură. Pistonul este confecționat dintr-un oțel de scule rezistent la temperatură [5].

Această instalație satisface cerințele procesului de solidificare rapidă. În primul rând, procesul de solidificare se realizează în câteva milisecunde, obținându-se astfel viteze ridicate de solidificare și de asemenea o productivitate ridicată [44]. În al doilea rând, aplicarea unei presiuni înalte asigură un contact bun între topitură și matrița de cupru. Se obține astfel un coeficient ridicat al transferului de căldură la contactul dintre matriță și topitură și prin urmare, viteză ridicată de răcire.

De asemenea, defectele ce apar în cadrul acestei metode de turnare, cum ar fi retaturile, ce apar ca urmare a contracției metalului în timpul solidificării, sunt reduse. Folosind această metodă, este posibilă producerea unor forme cât mai complexe, chiar și pentru aliajele cu vâscozitate ridicată. Prin modificarea formei matriței, ar putea fi posibilă obținerea unor plăci sau bare. Trebuie subliniat faptul că spre deosebire de metodele convenționale de solidificare rapidă, prin turnarea sub presiune înaltă se pot obține aliaje cu dimensiuni mult mai mari. [45, 46].

Prin această metodă au fost obținute roduri cu o lungime cuprinsă între 40 și 80 mm, având diametre variind între 1 și 9 mm și plăci cu lungime de 80 mm și grosimi variind între 0.5 - 9.0 mm. În figura 1.26 sunt prezentate imaginile macroscopice ale rodurilor și plăcilor obținute prin această metodă. Se observă o suprafață lucioasă și netedă, tipic sticlelor amorfe și nu sunt vizibile defecte de suprafață [44].

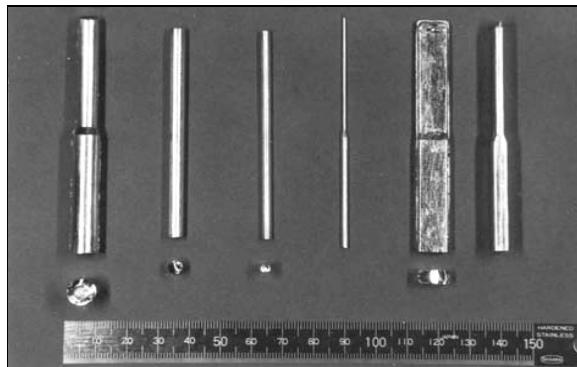


Figura 1.26. Rodurile și plăcile amorfe obținute prin metoda de turnare în matriță sub presiune (preluată din [44])

1.6.2.3. Procedeele turnării libere în matriță de cupru

Turnarea în matriță de cupru reprezintă metoda cea mai utilizată pentru producerea aliajelor amorfe masive. În figura 1.27 este prezentat schematic echipamentul utilizat pentru turnarea aliajelor amorfe masive în matriță de cupru [47].

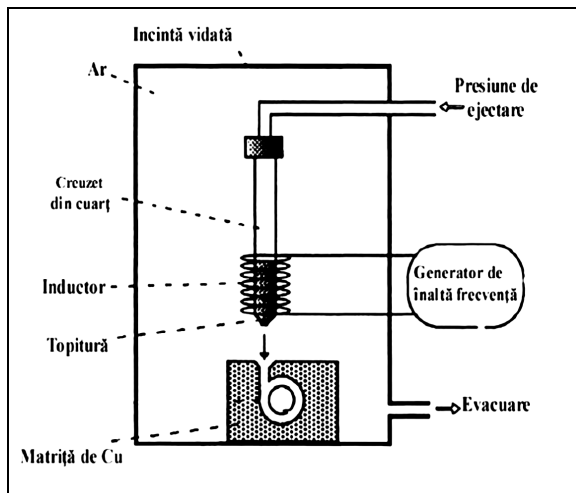


Figura 1.27. Instalația de turnare în matrița de cupru pentru elaborarea aliajelor amorfe masive (prelucrată din [47])

În cadrul acestei metode, aliajul este topit și turnat într-o matriță de cupru, acesta solidificându-se rapid, din cauza absorbției rapide a căldurii de către matriță. Pentru producerea aliajelor se pot folosi fie metale pure, fie aliaje primare ale unora dintre elementele constitutive sau combinații ale acestora. Creuzetul în care se efectuează topirea poate fi confecționat din cuarț [47], nitrură de bor (BN) [48] sau grafit [49], etc.

Cel mai frecvent, aliajele sunt topite prin inducție, dar uneori topirea se realizează prin arc electric, într-o atmosferă controlată cu Ar, apoi turnate într-o matriță de cupru răcită cu apă. Aliajul primar este retopit de mai multe ori pentru a se asigura omogenitatea compozițională. Pentru a compensa pierderea acestuia prin evaporare în timpul operațiunilor de retopire, atunci când topirea aliajelor se realizează la o presiune mare a vaporilor, de exemplu, a magneziului (sau alte materiale), se adaugă aproximativ 5 % din valoarea exces de magneziu. Aliajul topit este apoi turnat în matriță de cupru [49].

Pentru ejectarea topiturii din creuzet în matriță se aplică în general o presiune scăzută (în jurul a 0,05 MPa). Turnarea se poate face în aer sau vid, atmosferă inertă, sau în atmosfera controlată cu argon, în cazul în care trebuie evitată oxidarea. Matrița folosită poate avea diferite forme. Cea mai simplă formă prezintă o cavitate cilindrică sau în formă de tijă, având o lungime predeterminată. Folosirea unor matrițe cu diametre interne diferite ar putea fi evitată prin utilizarea unei matrițe sub formă de pană sau con. Avantajul utilizării unei astfel de matrițe este că vor putea fi obținute exemplare de diferite diametre într-un singur experiment, acest lucru ajutând la determinarea diametrului maxim al aliajului amorf masiv [5, 50, 51].

1.6.2.4. Procedeele turnării cu capac

Aliajul topit este turnat într-o matriță de cupru, după care se apasă un capac. Solidificarea se realizează rapid, din partea de sus, datorită contactului dintre capacul metalic și metalul topit. În același timp este aplicată o presiune mică, de

aproximativ 1 kN, pentru a împinge metalul topit către capac. În figura 1.28 se prezintă schematic metoda turnării cu capac [5, 52].

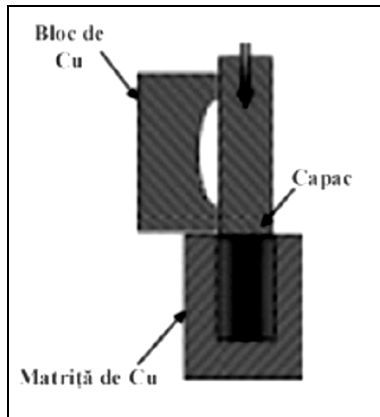


Figura 1.28. Principiul turnării cu capac (prelucrată din [5])

Cel mai mare avantaj al acestei metode este că vitezele ridicate de răcire sunt realizate nu numai pe părțile laterale și în partea de jos, datorită contactului cu matrița, ci și în partea superioară a modelului turnat, datorită contactului cu capacul. Folosind această metodă, s-a obținut aliajul amorf masiv $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, având un diametru de 30 mm [52].

1.6.2.5. Procedeeul turnării prin aspirație

Principiul acestei metode constă în aspirația aliajului topit într-o matriță cu ajutorul diferenței de presiune între incinta de topire și cea de turnare [53, 54]. Instalația de turnare prin aspirație este formată din două incinte: incinta superioară, în care este topit aliajul și o incintă inferioară, unde are loc procesul de turnare în matrița de cupru, figura 1.29 [53].

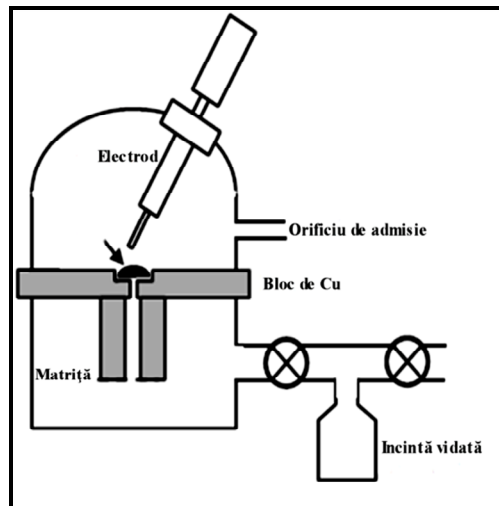


Figura 1.29. Instalația de turnare prin aspirație (prelucrată din [53])

Cele două incinte sunt legate printr-un orificiu, al cărui diametru este de 2 mm [54], putând fi în unele cazuri de 16 mm [55]. Baza matriței este conectată la o sursă de vid care, atunci când este decuplată, crează o diferență de presiune forțând topitura să pătrundă în incinta inferioară. Prin retragerea pistonului ce separă incinta de topire de cea de turnare, diferența de presiune dintre aceste două incinte permite ca aliajul topit să fie aspirat în cavitatea de turnare a matriței de cupru producând solidificarea.

1.6.2.6. Metoda turnării prin comprimare

Aliajele amorfe masive obținute prin turnare prezintă uneori porozitate. Metoda turnării prin comprimare presupune solidificarea metalului topit sub presiune ridicată, într-o cavitate închisă, prin utilizarea unei prese hidraulice [56]. Zhang și Inoue au folosit această metodă în 1998 pentru a produce plăci amorfe din familia Zr-Ti-Al-Ni-Cu, având o grosime de 2,5 mm, 35 mm lățime și 80 mm în lungime. Placa prezintă o suprafață netedă și luciu metalic, neobservându-se prezența fazelor cristaline pe întreaga suprafață a plăcii. Mai mult, placa este densă și nu prezintă defecte de turnare. Determinarea proprietăților mecanice în diferite secțiuni ale plăcii au arătat că acestea sunt aproape uniforme, în special rezistența la rupere, care este foarte sensibilă la prezența unor defecte. Proprietățile mecanice s-au dovedit a fi aproape constante pentru fiecare lot obținut [57]. Această metodă a fost utilizată pentru a obține plăcuțe de 4-5 mm grosime, utilizate pentru obținerea croselor de golf și pentru dezvoltarea aliajului amorf masiv $Mg_{65}Cu_{15}Ag_{10}Y_{10}$ [58].

În cadrul acestei metode, aliajul primar este retopit în vid prin inducție, într-un creuzet de grafit și ejectat prin presare cu un piston hidraulic, într-o matriță de cupru răcită cu apă, având diametrul de 10 mm și 75 mm lungime. După umplerea completă a matriței, presiunea de 100 MPa, este menținută timp de 2 min până la solidificarea completă a aliajului. Suprafața aliajelor amorfe masive obținute

prin turnare prin compresiune prezintă un luciu strălucitor, care reflectă îndeaproape suprafața matriței. Nu au fost observate pe suprafață pori sau alte defecte [58].

Aplicarea unei presiuni ridicate în timpul procesului de solidificare în cazul metodei de obținere a aliajelor amorse masive prin turnare prin compresiune permite un contact puternic între aliajul topit și pereții matriței. Acest lucru duce la absorbția rapidă a căldurii și în consecință obținerea unor viteze de solidificare mai mari. În plus, deoarece temperatura de topire a aliajelor este mărită prin aplicarea presiunii, în conformitate cu ecuația Clausius-Clapeyron, are loc subrăcirea mai rapidă a topiturii. Deoarece solidificarea are loc la o presiune ridicată, aliajele amorse masive produse prin aceasta prezintă avantaje suplimentare.

Aceste avantaje includ: (1) creșterea coeficientului de transfer termic între metalul topit și suprafața matriței, (2) subrăcirea topiturii are loc la o temperatură sub cea de solidificare din diagrama de echilibru a aliajului și (3) eliminarea completă a porozității [5].

1.6.2.7. Metoda turnării și topirii cu vibrații electromagnetice

Grupul de cercetători conduși de Tamura [59] au arătat că vibrațiile electromagnetice produse de interacțiunea dintre câmpurile electrice și magnetice staționare ar putea acționa ca forțe puternice în topitură, eliminând prezența clusterilor care formează faza cristalină. Prin eliminarea acestora din stare lichidă, capacitatea de amorfizare crește substanțial. Însă, prin creșterea timpului între topire și răcire, aliajul topit are suficient timp pentru a forma clusteri, micșorându-se astfel capacitatea de amorfizare a aliajului [59].

Pentru efectuarea investigațiilor s-a utilizat aliajul $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, care are o bună capacitate de amorfizare. Aliajul, având un diametru de 2 mm și o lungime de 12 mm, a fost plasat între doi electrozi de molibden într-un tub de alumină. Apoi a fost topit și menținut la temperatura de topire timp de 2 min. Răcirea topiturii s-a realizat prin pulverizare cu apă în tubul din alumină. Condițiile optime de prelucrare ar putea fi determinate variind densitatea de flux magnetic și durata de aplicare a vibrațiilor electromagnetice. S-a observat că atunci când nu a fost aplicat un flux magnetic (0 T), aliajul avea o structură cristalină. Prin creșterea densității fluxului magnetic până la 10 T se poate obține o structură complet amorfă. În mod similar, se poate obține structura amorfă prin aplicarea vibrațiilor electromagnetice, timp de 10 s; micșorarea duratei conduce la formarea unei structuri amorse cu faze cristaline sau o structură complet cristalină.

1.7. Proprietățile aliajelor metalice amorse

Aliajele metalice amorse prezintă proprietăți mecanice deosebite, nemaîntâlnite la alte tipuri de materiale cunoscute. Absența cristalinității conduce la valori ridicate ale rezistenței la rupere, ușurință deosebită de magnetizare, atenuarea extrem de redusă a undelor acustice și o rezistivitate electrică apreciabilă. De asemenea, omogenitatea structurală și o anumită compoziție conduc la o mare rezistență la coroziune.

Solubilitatea nelimitată a componentelor chimice din compoziția sticlelor metalice, în comparație cu solubilitățile limitate manifestate în majoritatea sistemelor de aliaje cristaline, stă la baza unor proprietăți de transport electronic la temperaturi joase neîntâlnite la alte clase de materiale [60].

Legăturile interatomice de tip metalic ale aliajelor amorse conferă proprietăți care le diferențiază în mod semnificativ de sticlele clasice nemetalice (ductilitatea și

comportarea nefragilă la rupere). Datorită proprietăților unice pe care le posedă, aliajele amorfe masive sunt utilizate în multe domenii. În tabelul 1.4 sunt prezentate domeniile de aplicație ale aliajelor amorfe masive în funcție de proprietățile acestora.

Tabelul 1.4. Principalele aplicații și proprietăți ale aliajelor metalice amorfe [61]

Proprietăți	Aplicații
Rezistență ridicată	Materiale de fabricație
Duritate ridicată	Materiale de precizie
Rezistență la rupere	Materiale pentru producerea matritelor
Rezistență mare la impact	Materiale pentru prelucrarea sculelor
Rezistență la oboseală	Materiale pentru tăiere
Rezistență mare la coroziune	Materiale rezistente la coroziune
Rezistență mare la uzare	Materiale rezistente la uzare
Proprietăți magnetice moi	Materiale magnetice moi
Magnetostricțiune ridicată	Materiale pentru îmbinare

1.7.1. Proprietăți mecanice

Proprietățile mecanice ale materialelor joacă un rol foarte important în utilizarea acestora pentru diverse aplicații. Materialele metalice prezintă, în general, o structură cristalină, comportamentul mecanic al acestora fiind determinat în principal de natura și densitatea dislocațiilor, precum și de capacitatea acestora de a se deplasa. Prezența dislocațiilor în cristale reprezintă cauza rezistenței lor scăzute (în comparație cu valoarea teoretică) și a comportamentului lor la deformare plastică. Datorită structurii lor non-cristaline și prin urmare a lipsei dislocațiilor, aliajele amorfe masive prezintă o rezistență mecanică ridicată [7].

Una dintre cele mai importante proprietăți ale aliajelor amorfe (atât în cazul benzilor, cât și în cazul aliajelor amorfe masive) este reprezentată de rezistența mecanică ridicată, cu valori de peste 1 GPa în majoritatea cazurilor [5].

În sticlele metalice rezistența mecanică R_m se apropie de limita teoretică, datorită periodicității de translație. În prima aproximație, rezistența la rupere prin tracțiune este proporțională cu modul de elasticitate, $R_m = \epsilon_f E$, constanta de proporționalitate ϵ_f având valoarea $2 \cdot 10^{-2}$. Această constantă (ϵ_f) este variabilă în funcție de valoarea coeficientului Poisson (ν). Dacă acesta are o valoare mare, constanta de proporționalitate (ϵ_f) va avea o valoare mică și invers. Astfel, accentuarea direcționalității forțelor de legătură interatomică, produsă de implicarea în legăturile interatomice a electronilor din substratul cuantic d al metalelor de tranziție are ca efect scăderea coeficientului lui Poisson (ν) și mărirea constantei (ϵ_f). La temperaturi sub temperatura de tranziție vitrosă, ruperea este precedată de deformarea plastică produsă în benzi de forfecare puternic localizate. Suprafețele de rupere la tracțiune prezintă două zone distincte: o zonă netedă produsă prin forfecare plastică locală (1) și o zonă cu vienaj (2) formată prin găturile locale care preced ruperea (figura 1.30.).

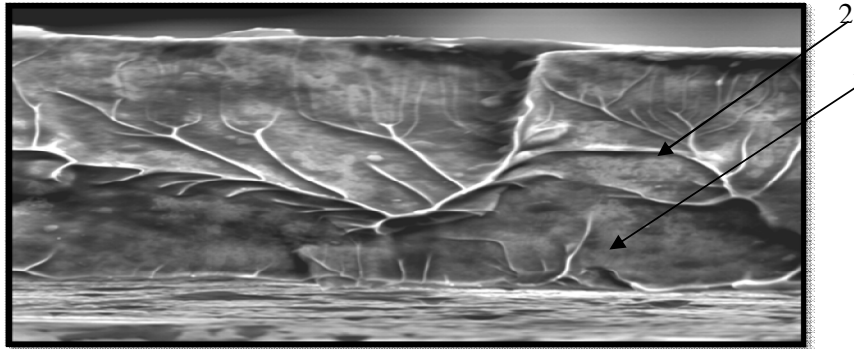


Figura 1.30. Suprafața de rupere a unui aliaj metalic amorf după încercarea la tracțiune

Ruperea ductilă este caracteristică aliajelor metalice amorse, diferită de ruperea sticlelor oxidice care au un comportament fragil. Alungirea la rupere are valori extrem de mici (1,2 – 2,5%) [62].

În aliajele amorse pe bază de Ni, limita de curgere poate ajunge până la valoarea de 2,73 GPa în cazul aliajului $\text{Ni}_{36}\text{Fe}_{32}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$ [5]. Aceste valori ale limitei de curgere le detașază semnificativ de sticlele oxidice. În cazul aliajelor metalice amorse de tip metal-metaloid, duritatea și limita de curgere cresc odată cu conținutul în metaloid. Deformarea plastică este concentrată în benzi de forfecare puternic localizate, similară oarecum cu deformarea plastică caracteristică materialelor metalice cu structură cristalină. În cazul aliajelor cu structură cristalină există anumite restricții impuse alunecării în cristale, aceste restricții lipsind în cazul aliajelor metalice amorse.

Comportarea la oboseală al aliajelor amorse masive este superioară aliajelor cristaline la sarcini mari, dar inferioară acestora la sarcini mici. Astfel, în absența concentratorilor de tensiune, aliajele amorse masive manifestă durată de viață, până la ruperea prin oboseală, de circa 600 cicluri sub sarcini ciclice cu amplitudinea de 0 până la $0,99 \cdot \sigma_f$ (unde σ_f este limita la rupere), în timp ce în asemenea condiții de solicitare oțelurile de rezistență mecanică comparabile se rup după câteva cicluri. Diferența poate fi atribuită faptului că sticlele metalice se comportă elastic până la eforturi apropiate de limita de rupere și, ca urmare, este dificil să se genereze deformarea plastică locală necesară pentru a iniția o fisură [1].

Modulul de elasticitate Young al aliajelor metalice amorse are valori mai mici cu 20-40% față de materialul aflat în stare cristalină. Această valoare scăzută a rezistenței la forfecare interatomică este dată de aranjamentul dezordonat al atomilor. În figurile 1.31 și 1.32 sunt prezentate variația rezistenței la tracțiune, respectiv duritatea aliajelor amorse în funcție de modulul lui Young [5].

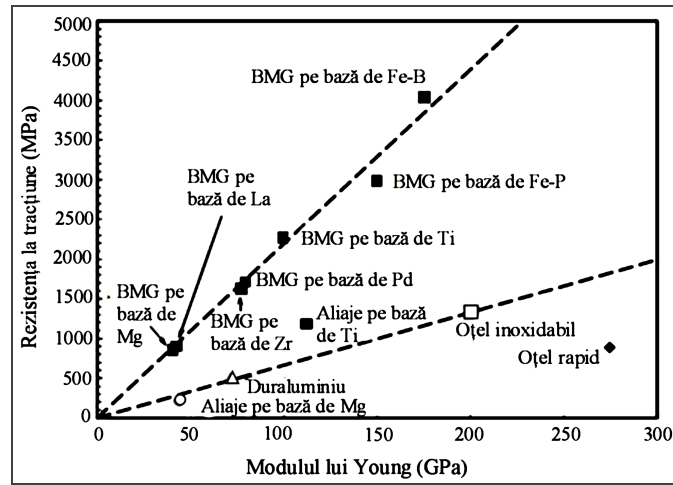


Figura 1.31. Variația rezistenței la compresiune în funcție de modulul lui Young (prelucrată din [5])

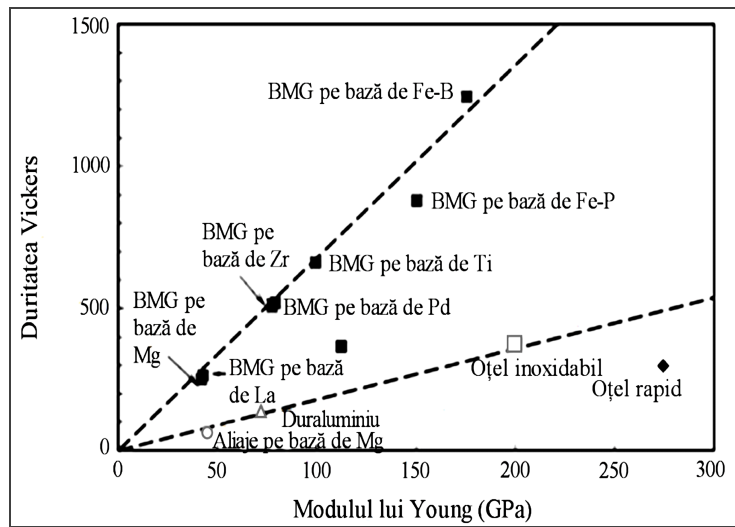


Figura 1.32. Variația durității cu modulul lui Young (prelucrată din [5])

În tabelul 1.5 sunt prezentate câteva proprietăți mecanice pentru o serie de aliaje metalice amorfe.

Tabelul 1.5. Proprietățile mecanice ale unor aliaje metalice amorfе [2]

Aliajul	HV	E [GPa]	R _p [GPa]	R _m [Gpa]
Ni ₆₄ Pd ₁₆ P ₂₀	541	106,0	1,47	1,77
Ni ₈₀ P ₂₀	590	109,0	-	-
Fe ₆₀ Ni ₁₅ P ₁₆ B ₆ Al ₃	660	125,0	1,86	2,45
Fe ₆₀ Ni ₂₀ P ₁₃ C ₇	660	-	1,56	2,45
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	750	125,0	-	1,62
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ Al ₆	750	127,0	2,10	-
Fe ₈₀ P ₂₀	755	130,0	-	-
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	760	122,0	2,30	3,04
Ni ₄₉ Fe ₂₉ P ₁₄ B ₆ Si ₂	792	132,0	2,35	2,38
Fe ₈₀ P ₁₆ C ₃ B ₁	835	135,0	2,44	-
Fe ₇₂ Cr ₈ P ₁₃ C ₇	850	-	3,35	3,78
Ni ₇₅ B ₁₇ Si ₈	858	78,0	2,16	2,65
Ni ₃₆ Fe ₃₂ Cr ₁₄ P ₁₂ B ₆	880	141,0	2,73	-
Fe ₇₈ B ₁₂ Si ₁₀	910	85,0	2,16	3,3
Fe ₈₀ B ₂₀	1100	166,0	3,63	7,4
Fe ₇₅ B ₂₅	1314	178,0	-	7,27
Ni ₅₀ Nb ₅₀	893	132,0	-	-

1.7.2. Proprietăți magnetice

Proprietățile magnetice prezintă o importanță fundamentală în cazul aplicațiilor din industria electrică și electronică. Proprietățile magnetice ale aliajelor amorfе au fost investigate în cea mai mare parte în cazul aliajelor pe bază de Fe, Ni, Co, Nd și Pr. Aliajele metalice amorfе pe bază de Fe prezintă pierderi de energie de 60Hz, ce reprezintă doar ¼ din pierderile celor mai bine texturate table din oțel (Fe – Si). Aliajele metalice cu structură amorfă pe bază de Co cu magnetostricțiune nulă posedă permeabilități magnetice superioare în comparație cu un permalloy cristalin utilizat în prezent. Investigațiile magnetice realizate pe aliaje amorfе masive și pe benzi amorfе, au arătat diferențe minore între proprietățile acestora, în special în ceea ce privește acele proprietăți care sunt afectate de relaxarea structurală: magnetostricțiunea și câmpul coercitiv [5]. În starea amorfă, caracterizată prin lipsa ordonării în dispunerea atomilor, are loc o ordonare a stării magnetice în care momentele magnetice sunt dispuse mai mult sau mai puțin paralel, fapt ce reprezintă cauza apariției unei magnetizări puternice spontane; intensități de câmp de numai câțiva A/m sunt suficiente pentru a produce magnetizarea.

Proprietățile magnetice, atât cele intrinseci (momentul magnetic Ms, temperatura Curie T_c, magnetostricțiunea λ), cât și cele extrinseci (câmpul coercitiv H_c, raportul Mr/Ms, permeabilitatea μ și pierderile W în funcție de frecvență) pot suferi modificări semnificative prin adaosul unor elemente de aliere funcție de raza atomică și structura electronică. Au fost efectuate numeroase cercetări pentru a obține compoziții de aliaje amorfе care să conducă la o magnetizare de saturație care să se apropie de cea a aliajelor cristaline clasice, conservând în același timp celelalte caracteristici magnetice la valori superioare acestora (câmp coercitiv și pierderi prin histerezis mici, permeabilitate magnetică mare) [1].

Din cauza lipsei anizotropiei cristaline, aliajele amorfе masive pe bază de Fe sunt magnetic moi. S-a obținut o magnetizare de saturație ridicată și un câmp coercitiv scăzut de 1.0-2.5 A m⁻¹, atunci când fierul are o pondere cuprinsă între 0.25-1.0, iar nichelul o pondere cuprinsă între 0-0.6. În general, proprietățile feromagnetice la temperatura camerei sunt dependente de conținutul în Ni și Fe.

Câmpul coercitiv scade odată cu creșterea conținutului de Co [21]. Corelația câmpului coercitiv cu rezistivitatea electrică pentru aliajele amorfe masive pe bază de Fe, comparativ cu alte materiale, este prezentată în figura 1.33 [30].

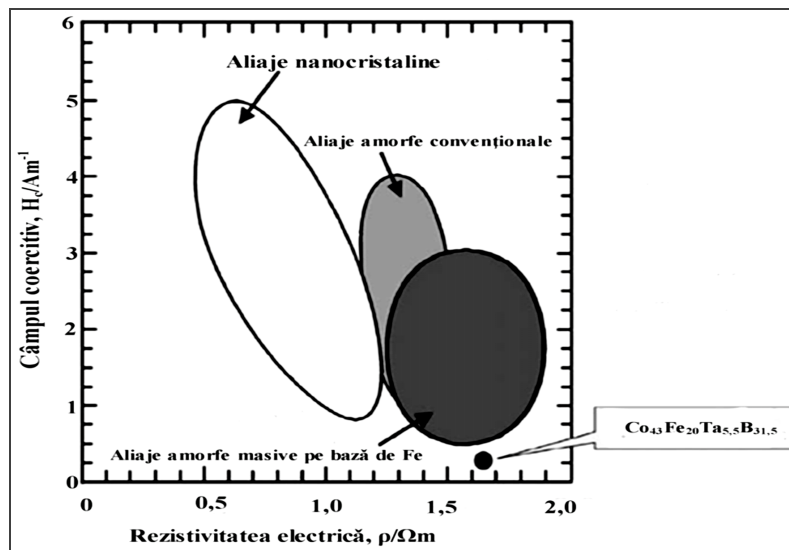


Figura 1.33. Corelația câmpului coercitiv cu rezistivitatea electrică în cazul aliajelor amorfe masive pe bază de Fe, comparativ cu alte materiale (prelucrată din [30])

Aliajele amorfe masive pe bază de Fe prezintă o combinație bună de câmp coercitiv redus și rezistivitate electrică ridicată față de aliajele amorfe convenționale și aliajele nanocristaline. Valoarea redusă a câmpului coercitiv se datorează unei valori scăzute a anizotropiei magnetice și tensiunilor interne [21, 63]. În figura 1.34 este prezentată corelația dintre câmpul coercitiv și magnetostricțiunea de saturație și magnetizarea de saturație în cazul aliajelor amorfe masive pe bază de Fe [30].

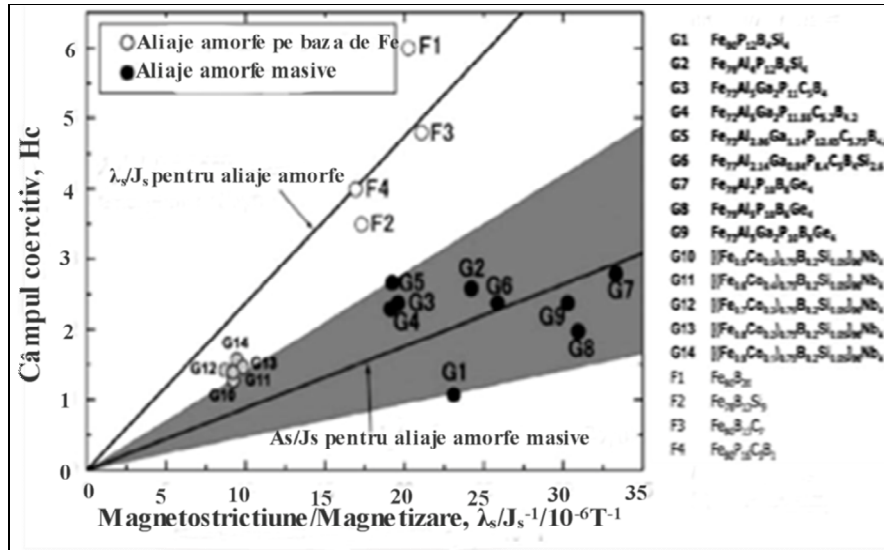


Figura 1.34. Relația dintre câmpul coercitiv și raportul dintre magnetostricțiunea de saturație și magnetizarea de saturație în cazul aliajelor amorse masive pe bază de Fe (prelucrată din [30])

În tabelul 1.6 sunt prezentate proprietățile magnetice pentru aliaje amorse pe bază de fier și cobalt [5].

Tabelul 1.6. Proprietățile magnetice ale aliajelor metalice amorse pe bază de Fe și Co [5]

Aliajul	Forma	Grosimea (mm)	I_s (T)	H_c (A/m^{-1})	μ_e	λ_s (10^{-6})
$Co_{4.3}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$	Bandă	0.02	0.51	0.9	40000	
$Co_{4.3}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$	Rod	2	0.49			
$Co_{4.3}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$	Rod	3	0.49	0.25	550000	
$(Co_{0.705}Fe_{0.045}Si_{0.1}B_{0.15})_{96}Nb_4$	Rod	1	0.59	< 3		
$[(Co_{0.6}Fe_{0.4})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	Bandă	0.02				
$Fe_{30}Co_{30}Ni_{15}Si_8B_{17}$	Rod	1.2	0.92	3		
$Fe_{37.5}Ni_{22.5}Cr_5Co_{10}B_{15}Si_{10}$	Bandă	20-25	0.89	3.72		7.6
$Fe_{40}Co_{40}Cu_{0.5}Al_2Zr_9Si_4B_{4.5}$	Bandă		1.18	3		
$Fe_{52}Co_{9.5}Nd_3Dy_{0.5}B_{35}$	Bandă		1.26	1		15.7
$Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$	Bandă		0.92		5100	
$Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$	Bandă	0.015	0.92	5.2		
$Fe_{62}Nb_8B_{30}$	Bandă	0.035	0.75			9.8
$Fe_{62}Co_{9.5}Gd_{3.5}Si_{10}B_{15}$	Bandă		0.98	5		
$Fe_{62}Co_{9.5}Nd_3Dy_{0.5}B_{25}$	Bandă		1.37	4	9.6	17.9
$(Fe_{0.75}B_{0.15}Si_{0.1})_{96}Nb_4$	Rod	1.5	1.2	3.7		

1.7.3. Proprietăți electrice

Conductivitatea electrică (numită și conductibilitatea electrică specifică) este mărimea fizică prin care se caracterizează capacitatea unui material de a permite transportul sarcinilor electrice atunci când este plasat într-un câmp electric. Rezistivitatea electrică este mărimea ce caracterizează comportarea distinctă a materialelor, sub acțiunea unui curent electric. Rezistivitatea este caracteristică

fiecărui tip de material și stă la baza calculării rezistenței electrice a diferitelor corpuri [64].

Investigațiile cu privire la rezistivitatea electrică a aliajelor amorse masive sunt limitate. Datorită structurii lor dezordonate, aliajele amorse prezintă o rezistivitate electrică de două ori mai mare decât aliajele cristaline. Cele două caracteristici tipice aliajelor amorse sunt: (1) o rezistivitate electrică relativ ridicată (mai mare decât $1\mu\Omega\text{m}$) și (2) un coeficient de rezistivitate mic.

Rezistența electrică este măsurată prin încălzirea probelor de la temperatura camerei până la starea de lichid subrăcit și uneori până în stare lichidă [64,65]. Determinarea rezistivității electrice are ca scop studiarea fenomenului de tranziție vitroasă precum și relaxarea structurală a aliajelor amorse masive. Cercetările au fost efectuate mai ales în cazul aliajelor amorse masive pe bază de Pd și Zr, rezultatele fiind prezentate în tabelul 1.7 [66-68].

Tabelul 1.7. Rezistivitatea electrică a aliajelor metalice amorse [5, 66]

Aliajul	ρ_{300} ($\mu\Omega\text{m}$)	$[\frac{d\rho_{300}}{dT}]/\rho$ ($\times 10^{-5}$)	$[\frac{d\rho_{sls}}{dT}]/\rho$ ($\times 10^{-5}$)	TCR ($\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$)
$\text{Au}_{81}\text{Ge}_{11}\text{Si}_8$				-20
	$\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$			15 (aliaj în stare turnată) 40 (aliaj în stare relaxată)
$\text{Pd}_{81}\text{Au}_4\text{Si}_{15}$	0.9			15
$\text{Pd}_{76}\text{Cu}_6\text{Si}_{18}$	0.81			
$\text{Pd}_{40}\text{Cu}_3\text{Ni}_{37}\text{P}_{20}$	2.33			-11
$\text{Pd}_{40}\text{Cu}_3\text{Ni}_{37}\text{P}_{20}$	1.37	7.3		
$\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$	-	-8.61	-41.7	
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	1.29	12.8	24.2	
$\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{37}\text{P}_{20}$	1.41	3.9	23.3	
$\text{Zr}_{60}\text{Ti}_2\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8\text{Al}_{10}$	1.4 (g)		-7 (g)	
	-		-13 (sls)	
	0.73 (c)		85 (c)	
$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{35}$	2.56			-6.8
$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$	2.6			-10.9
$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{10}$	2.53			-15.9
$\text{Zr}_{52}\text{Ti}_5\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{10}$	1.6 (g)		-9 (g)	
	-		-20 (sls)	
	1.1 (c)		10 (c)	

Notă: g, stare amorfă; sls, stare de lichid subrăcit; c, stare cristalină.

În cazul aliajelor amorse cu compoziția chimică $\text{Zr}_{60}\text{Ti}_2\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{10}$ și $\text{Zr}_{52}\text{Ti}_5\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8\text{Al}_{10}$, rezistivitatea electrică scade cu creșterea temperaturii în regiunea amorfă. Variația este lentă și prezintă o înjumătățire în jurul temperaturii de tranziție vitroasă. Scăderea rezistivității electrice este determinată de fenomenul de cristalizare, determinat prin curbele DSC [5].

Aliajele metalice amorse au o rezistivitate electrică ridicată la temperaturi obișnuite, dar devin supraconductoare la temperaturi foarte joase. Tranziția la starea supraconductoare este bine marcată și se produce într-un interval mai îngust $0,1\text{K}$ [69]. Rezistivitatea aliajelor metalice amorse prezintă două caracteristici distincte: o rezistivitate electrică relativ ridicată ($\rho \sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$) și un coeficient de temperatură mic al rezistivității la temperatura ambiantă, rezistivitate care își schimbă semnul cu compoziția. Dependența de temperatură și compoziție a rezistivității în aliajele amorse este similară celei din aliajele lichide și poate fi explicată prin teoria lui Ziman pentru metalele lichide [70].

1.7.4. Proprietăți chimice

Structura și omogenitatea chimică a sticlelor metalice duce la formarea unei pelicule protectoare ce le conferă o rezistență la coroziune extrem de mare. Aliajele metalice amorfe pe bază de Fe ce conțin Cr peste 8% prezintă rezistență la coroziune extrem de mare, depășind oțelurile inoxidabile austenitice Cr-Ni. Prezența metaloizilor în cantități ridicate de P sau C în aliajele nemetalice amorfe (aceste elemente în stare cristalină au solubilitate limitată în materialul metalic), conferă o stabilitate chimică foarte bună.

Structura monofazică de soluție solidă omogenă a aliajelor amorfe facilitează formarea unui film de pasivare uniform cu condiția ca în compoziția sticlei metalice să fie prezente elemente protectoare ca aluminiu, crom, titan sau zirconiu. Pe lângă uniformitate, filmul de pasivare format la suprafața aliajelor amorfe este mai bogat în element protector (crom de exemplu) decât în aliajele cristaline de aceeași compoziție [1]. Determinarea rezistenței la coroziune a aliajelor amorfe este importantă atunci când aceste aliaje sunt utilizate în medii agresive și ostile (temperaturi ridicate, atmosfera oxidantă și medii corozive). Cunoașterea comportamentului la coroziune devine crucial atunci când aceste aliaje sunt utilizate pentru aplicații biomedicale și decorative sau atunci când este important aspectul suprafeței. Datorită omogenității chimice și lipsei microstructurii, rezistența la coroziune a aliajelor amorfe este superioară rezistenței aliajelor cristaline.

În tabelul 1.8 sunt prezentate valorile rezistenței la coroziune a aliajelor amorfe masive [67, 71].

Tabelul 1.8. Rezistența la coroziune a aliajelor amorfe [72]

Material (at. %)	T (K)	Electrolit	η_{pit} (mV)	Viteza de coroziune ($\mu\text{m an}^{-1}$)
Cu ₅₅ Zr ₄₀ Al ₅	298	0.5 M NaCl	-435 ^a	200
Cu ₅₅ Zr ₄₀ Al ₅ Nb ₅	298	0.5 M NaCl	-335 ^a	13
Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	298	0.5 M NaCl	-	290
Cu ₆₀ Hf ₂₅ Ti ₁₅	298	0.5 M NaCl	A	100
Cu _{59.4} Zr _{29.7} Ti _{9.9} Nb ₁	298	1 M NaCl	-	350
Cu ₆₀ Hf ₂₅ Ti ₁₅	298	1 M NaCl	A	340
Cu _{55.2} Hf ₂₃ Ti _{13.8} Nb ₈	298	1 M NaCl	50	< 1
Fe ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ Er ₂ C ₁₅ B ₆	295	0.6 M NaCl	P, Pit	3 ^a
Fe ₃₀ Cr ₃₀ Mo ₁₅ C ₁₅ B ₁₀	295	1 M NaCl	P, N	1 ^a
Fe ₄₆ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₈ B ₄	298	1 M NaCl	P, N	23
Fe ₄₄ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₈ B ₆	298	1 M NaCl	P, N	8
Fe ₄₂ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₈ B ₈	298	1 M NaCl	P, N	5
Fe ₄₆ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₈ B ₄	298	6 M NaCl	P, N	37
Fe ₄₄ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₈ B ₆	298	6 M NaCl	P, N	10
Fe ₄₂ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₈ B ₈	298	6 M NaCl	P, N	7
Fe ₄₆ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₈ B ₄	298	12 M NaCl	A, N	71
Fe ₄₄ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₈ B ₆	298	12 M NaCl	A, N	47
Fe ₄₂ Cr ₁₆ Mo ₁₆ C ₁₈ B ₈	298	12 M NaCl	A, N	25
Ni ₇₀ Cr ₅ Nb ₅ P ₁₆ B ₄	303	6 M NaCl	P, N	-
Ni ₆₅ Cr ₁₀ Nb ₅ P ₁₆ B ₄	303	6 M NaCl	P, N	< 1
Ni ₆₅ Cr ₅ Nb ₁₀ P ₁₆ B ₄	303	6 M NaCl	P, N	-
Ni ₇₀ Cr ₅ Ta ₅ P ₁₆ B ₄	303	6 M NaCl	P	-
Ni ₆₅ Cr ₁₀ Ta ₅ P ₁₆ B ₄	303	6 M NaCl	P	< 1
Ni ₆₀ Cr ₁₅ Ta ₅ P ₁₆ B ₄	303	6 M NaCl	P	-
Ni ₅₅ Cr ₁₅ Mo ₁₀ P ₁₆ B ₄	303	6 M NaCl	P	< 1
Ni ₆₀ Nb ₂₀ Ti ₁₀ Zr ₁₀	298	6 M NaCl	P, N	< 1
Ni ₅₅ Co ₅ Nb ₂₀ Ti ₁₀ Zr ₁₀	298	6 M NaCl	P, N	< 1

Notă: A- dizolvare activă; P- pasivare; Pit- coroziune prin pitting; N- lipsa coroziunii prin pitting
^a Valorile ratei de coroziune au fost determinate utilizând legea lui Faraday

Aliajele amorfe masive pe bază de Ni prezintă cea mai mare rezistență la coroziune generală și localizată. În soluții agresive, în special în soluții care conțin ioni de clor, rezistența la coroziune localizată a aliajelor amorfe masive pe bază de Zr și Cu este mai scăzută decât cea a aliajelor amorfe masive pe bază de Fe și Ni. Cele pe bază de Zr prezintă mai bune proprietăți la coroziune decât cele pe bază de Cu. [5].

1.7.5. Proprietăți termice

Densitatea aliajelor metalice amorfe, pentru aliajele cu componenți metalici, precum și cele ce conțin componenți nemetalici este cu 1-2 % mai redusă decât a aliajelor cu structură cristalină. Această modificare mică de volum ce însoțește transformarea sticlă-material cristalin în sistemele metalice este în contrast cu modificarea mare de volum (~10%) la tranziția sticlă-cristal în aliajele metalice. În sistemele metalice modificarea de volum este mică chiar și în procesul de cristalizare a topiturii (4%) poate fi redusă la ~1% la tranziția vitroasă (transformarea topiturii în sticlă) datorită contracțiilor termice accentuate în lichidul subrăcit în comparație cu faza cristalină. Proprietățile termice specifice acestor tipuri de aliaje sunt legate de structura lor cu împachetare atomică compactă ce le deosebește de sticlele nemetalice cu structură necompactă. Determinarea proprietăților termice a aliajelor amorfe poate oferi informații utile despre relaxarea structurală a acestora [1].

Coefficientul de dilatare termică (CDT) a fost determinat pentru starea complet amorfă, starea amorfă relaxată structural, starea de lichid subrăcit și pentru starea cristalină. Determinarea coeficientului de dilatare termică se realizează de obicei prin metoda dilatometrică, dar se pot utiliza și alte tehnici [5]. Spre exemplu, Yavari [73-76] a obținut informații despre relaxarea structurală a aliajelor amorfe prin determinarea modificărilor apărute în vectorul de undă:

$$Q_{\max} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (1.6) [73]$$

unde θ este poziția unghiului corespunzător picului de maximă intensitate, iar λ este lungimea de undă a radiației folosite. Vectorul de undă este determinat de distanța interatomică medie față de atomul de referință. Prin măsurarea modificării acestui vector în funcție de temperatura Q_{\max} , se poate determina volumul coeficientului de dilatare termică cu relația:

$$\left[\frac{Q_{\max}(T^0)}{Q_{\max}(T)} \right]^3 = \frac{V(T)}{V(T^0)} = 1 + \alpha_{th}(T - T^0) \quad (1.7) [73]$$

unde T^0 este temperatura de referință, iar α_{th} este volumul dilatării termice [5].

În tabelul 1.9 sunt prezentate valorile măsurate pentru coeficientului de dilatare termică pentru diverse aliaje amorfe [69, 77, 78]. Se poate observa că valorile coeficientului de dilatare termică pentru starea complet amorfă sunt cuprinse între $10-15 \times 10^{-6} K^{-1}$, excepție făcând aliajele amorfe pe bază de Sm, a căror valoare este

de $125 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Valorile coeficientului de dilatare termică pentru aliajele amorfe sunt mai mari decât cele ale metalelor pure, excepție făcând aliajele amorfe pe bază de Cu, ale căror valori sunt mai mici [77]. Valoarea coeficientului de dilatare termică nu este influențată de viteza de încălzire.

Tabelul 1.9. Coeficienții liniari ai expansiunii termice pentru diferite aliaje amorfe masive [77]

Compoziția chimică a aliajului (at.%)	Intervalul de temperatură (K)	Starea aliajului	Coeficientul de dilatare termic liniar ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)
Metal pur Cu	300	Cristalin	16.5
Cu ₅₅ Hf ₂₅ Ti ₁₅ Pd ₅	300-600	Amorf (înainte de relaxare structurală)	12
		După relaxare structurală	14
		Lichid subrăcit	42
Cu ₄₇ Ti ₃₃ Zr ₁₁ Ni ₈ Si ₁	300-530	Amorf	15 (TMA)
		Amorf	13.6
Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	Până la 373	Amorf	10.9
Cu ₅₅ Zr ₃₀ Ti ₁₀ Ni ₅	300-600	Amorf (înainte de relaxare structurală)	12.7
Sm ₅₅ Al ₂₅ Cu ₁₀ Co ₁₀	Până la 450	Amorf	125
Cu ₅₅ Zr ₃₀ Ti ₁₀ Ni ₅	300-600	Amorf	13
Cu ₅₅ Zr ₃₀ Ti ₁₀ Ni ₅		Lichid suprarăcit	30
Metal pur Mg	300	Cristalin	26.1
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Tb ₁₀	350-487	Amorf	44
Metal pur Pd	300	Cristalin	11.2
Pd ₄₃ Cu ₂₇ Ni ₁₀ P ₂₀		Amorf	12.3
		Lichid suprarăcit	30
		Lichid	30
		Amorf	17
		Cristalin	14.7

1.8. Aplicații

Datorită proprietăților excelente, cum ar fi: rezistența mecanică ridicată, elasticitate ridicată și capacitatea ușoară de formare în regiunea de lichid subrăcit, aliajele amorfe se pot utiliza în diferite aplicații structurale.

1.8.1. Material de adaos pentru brazare

Aceste aliaje pot fi folosite la brazarea diferitelor componente din materiale avansate ce lucrează în condiții deosebite (figura 1.35.). Dacă încălzirea aliajului metalic amorf este bine controlată se pot obține aliaje cristaline extrem de omogene și granulație ultrafină. De asemenea, se pot obține prin cristalizare faze metastabile imposibil de realizat prin tehnologiile de solidificare și tratamente termice clasice. Un interes deosebit îl prezintă aliajele metalice amorfe pe bază de Ni cu adaosuri de B, Si pentru reducerea punctului de fuziune la 900...1100°C. Dimensiunea constantă a benzilor amorfe și omogenitatea (chimică și structurală) conduce la obținerea unei topiri uniforme și pătrunderea aliajului de brazare între piesele care se îmbină [79-84].

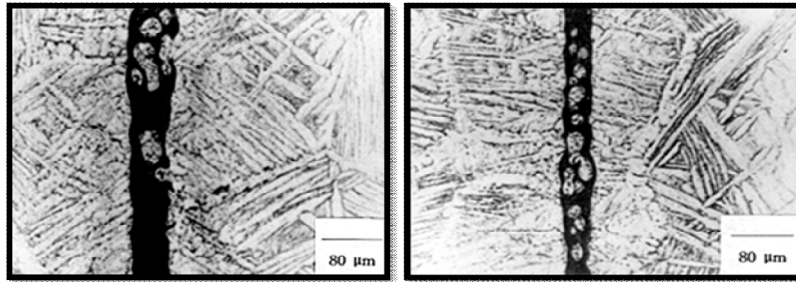


Figura 1.35. Imagini optice ale unor metale lipite cu: a) $Zr_{0.65} Be_{0.35}$ și b) $Zr_{0.7} Be_{0.3}$ aliaje amorse. (preluată din [80])

Aliajele metalice amorse hipo-eutectice folosite la brazarea componentelor din figura 1.35. a) și b) s-au format prin topire la temperatura de 1050 °C. Astfel materialul de bază se topește superficial, având loc o difuzie mai bună cu componenții aliajului de brazare la interfață formându-se particule sferice de dimensiuni mici (4). Uniformitatea benzii, absența liantului organic, conduc la o îmbinare mai îngustă, mai rezistentă și mai ductilă.

1.8.2. Materiale compozite cu matrice sau element de ranforsare din aliaje metalice amorse

Un domeniu larg de utilizare al aliajelor metalice amorse îl constituie folosirea acestora în componența materialelor compozite fie ca matrice, fie ca element de ranforsare (fibre, benzi, pulberi). În figura 1.36. sunt prezentate două materiale compozite cu matrice amorfă și materialul de ranforsare sub formă de fibre (a,b) și spumă de wolfram (c,d).

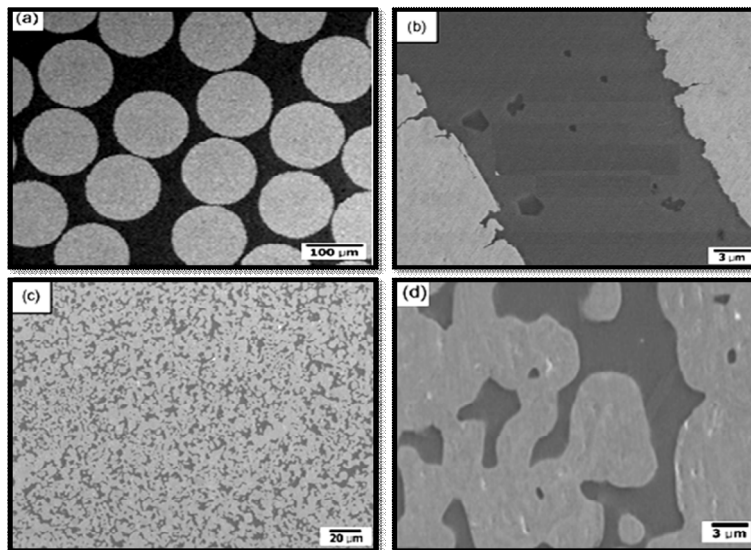


Figura 1.36. Matrice amorfă cu inserție de fibre (a,b) și spumă de wolfram (c,d) (preluată din [85])

Materialul compozit din figura 1.36. a) manifestă o distribuție uniformă a fibrelor de wolfram în matricea amorfă, ocupând 68% din volum. În cazul materialului compozit din figura 1.36. b) matricea amorfă este infiltrată prin porii spumei de wolfram [85, 86]. Proprietățile mecanice ale acestor materiale compozite sunt prezentate în tabelul 1.10.

Tabelul 1.10. Proprietățile mecanice obținute prin încercări de compresiune [85]

Material	Limita la curgere [MPa]	Rezistența mecanică [MPa]	Alungirea [%]
Compozit cu fibre de wolfram	2258	2477	1,5
Compozit cu spumă de wolfram	1540	2764	39,4

În figura 1.37. este reprezentată schematic structura unui material compozit armat cu particule amorphe (FeCo) și matrice de Aluminiu (Al 6061).

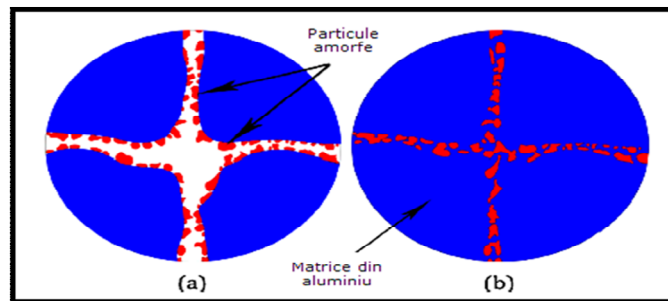


Figura 1.37. Reprezentarea schematică a particulelor folosite: a) înainte de sinterizare b) după sinterizare (preluată din [87])

Aceste materiale compozite armate cu particule din aliaje cu structură amorfă și matrice din aluminiu pot fi folosite la diverse ansamble sau subansamble ușoare cu rezistență ridicată [87]. Un avantaj major îl reprezintă utilizarea aliajelor amorphe ca fibre durificatoare. Forma de bandă este mai potrivită deoarece permite și o ranforsare transversală prin modul de orientare, în timp ce fibrele cresc rezistența mecanică doar în direcție longitudinală. Acestea pot fi folosite la piese ce lucrează la presiuni ridicate sau la curgerea fluidelor. Pot fi folosite și la ranforsarea betonului mărind rezistența mecanică la rupere de aproximativ 3 ori.

Un interes deosebit îl constituie folosirea benzilor amorphe la obținerea curelelor de transmisie și armarea anvelopelor pentru autovehicule. În vederea utilizării aliajelor amorphe ca materiale de inserție, trebuie luat în considerare faptul că materialele compozite au comportament imprevizibil. Calitatea materialelor compozite este dependentă în mare măsură de modul de fabricare și de calitatea interfeței dintre matrice și materialul de ranforsare [2].

1.8.3. Materiale magnetice moi

Aliajele metalice amorphe Fe-Si-B cu magnetizare la saturație $B_s \sim 16\text{kG}$ sunt posibile înlocuitoare ale aliajelor cu structură cristalină Fe-Si pentru miezul transformatoarelor electrice, precum și pentru aliajele Ni-Fe care au permeabilitate

magnetică ridicată. În figura 1.38. se prezintă la scară logaritmică pierderile de energie în miezul transformatoarelor electrice (comparativ pentru aliajul amorf $\text{Fe}_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_2$ și oțelurile clasice de transformator).

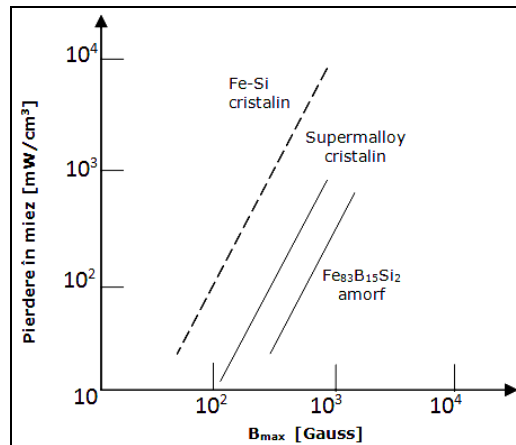


Figura 1.38. Pierderile magnetice în miez pentru diferite materiale feromagnetice (prelucrată din [2])

Pentru înlocuirea tablei de transformator din oțel clasic cu benzi din aliaj amorf [88-92] trebuie luate în considerare nu doar proprietățile magnetice intrinseci ale materialului, ci și ușurința de obținere a produsului la forma și dimensiunile dorite.

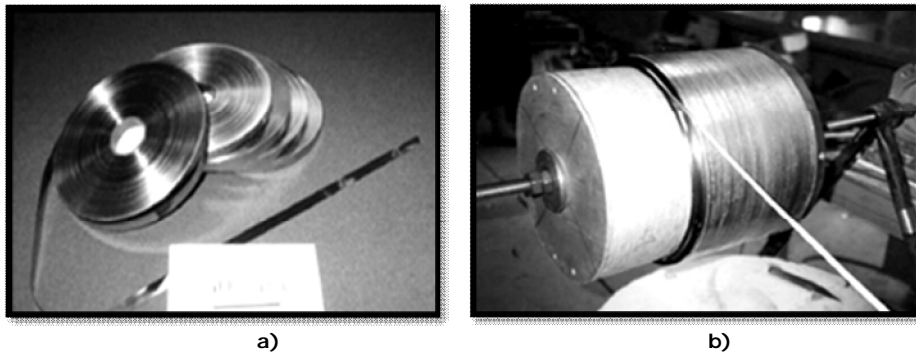


Figura 1.39. a) benzi din aliaje amorfe, b) fabricarea miezului pentru transformatoare (preluată din [88])

La transformatoare și motoare electrice se folosește tablă cu grosimea de aproximativ 3 mm, iar la echipamente electronice se folosesc benzi foarte subțiri (25-100 μm). Astfel de benzi se obțin extrem de ușor prin procedeele de solidificare ultrarapidă. Un dezavantaj al utilizării aliajelor metalice amorfe la miezul transformatoarelor electrice îl constituie faptul că inducția la saturație este mai scăzută, nu depășește 16kG comparativ cu tablele de Fe-Si texturată (20kG).

Aliajele metalice amorfe se utilizează și în dispozitive electronice. Astfel aliajul metalic amorf $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ este folosit ca ecran magnetic (figura 1.40.),

având permeabilitate magnetică la fel de mare ca și a permalloy-ului (cu excepția câmpurilor mici) [31].



a) **Figura 1.40. Ecrane magnetice obținute prin înfășurare:**
a) pe suport de hârtie și b) pe suport metalic (preluată din [31])

Astfel benzile din aliaj metalic amorf pot fi țesute, împletite sau înfășurate sub diferite forme fără a fi redusă capacitatea de ecranare. Capacitatea de ecranare a permalloy-ului policristalin este diminuată semnificativ la cea mai mică deformare. Aliajele metalice amorse mai pot fi utilizate ca filtre transversale și linii de întârziere acustică controlate magnetic, traductoare de tensiuni mecanice, dispozitive de alarmă pentru scurgeri de fluide sau depășiri ale curentului electric și traductoare din regim analogic în regim digital [31].

1.8.4. Aliaje rezistente chimic și catalizatori

Aliajele metalice amorse ce conțin Cr și P prezintă valori ridicate la coroziune, fapt ce le face utilizabile în domeniul construcțiilor navale, industria chimică, materiale biocompatibile, spre exemplu: cabluri de mare rezistență pentru nave, filtre chimice, vase de reacție, electrozi, dispozitive ortopedice pentru fixarea oaselor.

Aliajele pe bază de Fe cu conținut de Cr și P pot fi utilizate pentru filtre magnetice, datorită proprietăților excelente la coroziune, rezistență mecanică, uzură și proprietăți magnetice moi. Rezistența la coroziune și duritatea ridicată caracteristică aliajelor amorse le face atractive la confecționarea instrumentelor medicale (bisturiuri) dar și la confecționarea lamelor de ras cu durată de viață extrem de mare.

Benzile amorse din sistemul $Ti_{60}Zr_{10}Ta_{15}Si_{15}$ pot fi folosite ca biomateriale la dispozitive ortopedice de fixare a oaselor. Aceste produse manifestă o bună flexibilitate, rezistență mecanică de 2390 MPa, modul de elasticitate longitudinal de 88 GPa și o bună rezistență la coroziune (1, 2).

Datorită rezistenței mecanice ridicate și a unei rezistențe superioare la coroziune, aliajele amorse masive sunt ideale pentru utilizarea ca separatoare de celule de combustibil [5]. Rezistența la coroziune a aliajelor amorse masive pe bază de Ni este mai ridicată decât cea a aliajelor amorse masive pe bază de Fe și decât cea a oțelurilor inoxidabile [93], realizându-se un prototip al separatorului celulei de combustibil (figura 1.41), cu caneluri de 0,9 mm în lățime, 0,6 mm în adâncime și un pas de 2,7 mm, folosind aliajul amorf masiv $Ni_{60}Nb_{15}Ti_{15}Zr_{10}$ [94].

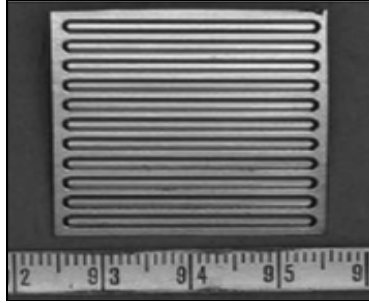


Figura 1.41. Prototipul separatorului celulei de combustibil din aliaj amorf masiv (preluată din [95])

1.8.5. Micro-componente mecanice de precizie și rezistență

Aliajele metalice amorfe sunt materiale ideale pentru geometrii mici, deoarece acestea sunt extrem de omogene, chiar și la o scară nano, din cauza absenței structurii cristaline. Datorită obținerii directe a unei forme finale a suprafeței, aliajele amorfe masive sunt foarte utilizate în domeniul micro-componentelor [5]. Este posibilă producerea unor piese extrem de mici prin utilizarea aliajelor amorfe masive datorită caracteristicilor excelente de umplere ale acestora. De exemplu, unele roți dințate sunt de obicei obținute prin asamblarea a cinci părți prelucrate individual. Folosind aliaje amorfe masive este posibilă producerea acestora într-o singură etapă [96].

Roata dințată obținută din aliajul amorf masiv $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_8\text{Ti}_{10}\text{Co}_6\text{Cu}_3$ este prezentată în figura 1.42.



Figura 1.42. Roată dințată obținută din aliajul amorf masiv $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_8\text{Ti}_{10}\text{Co}_6\text{Cu}_3$ (preluată din [97])

Datorită proprietăților mecanice, aliajele metalice amorfe masive sunt ideale pentru utilizarea acestora ca materiale pentru obținerea arcurilor. Ele prezintă o limită de curgere ridicată și o elasticitate ridicată, ambele crescând modulul de reziliență. Datorită rezistenței mecanice ridicate și a modulului lui Young mic, spirele pot fi mai subțiri și arcul mai scurt. Prin utilizarea unei compoziții corespunzătoare pentru obținerea aliajelor amorfe masive în vederea confecționării arcurilor supapelor de la automobile, ar putea să fie posibilă scăderea greutatea motoarelor prin reducerea dimensiunii capului cilindru și, prin urmare, reducerea consumului de combustibil [5].

În cazul în care arcurile confecționate dintr-un oțel revenit și sablat cu alicie sunt înlocuite cu cele confecționate din aliaje amorf masive pe bază de Zr sau Ti sau, greutatea totală a motorului ar scădea cu aproximativ 4 kg. Prin răcirea unui disc aflat în rotație, Son [98] a obținut arcuri amorfice cu diametre cuprinse între 1.4 - 5 mm. În cazul acestui procedeu, aliajul topit a fost injectat într-o canelură semicirculară pe un disc rotativ de cupru cu diametrul de 500 mm. Prin variația parametrilor de proces, cum ar fi diametrul duzei (500-900 μm), presiunea (30-50 kPa), precum și viteza de rotație a discului de cupru ($0.47 - 0.58 \text{ ms}^{-1}$) s-a obținut un fir cu o secțiune transversală uniformă și cu o bună calitate a suprafeței. Firele metalice au fost apoi bobinate pe o matrită metalică, încălzită la 683-700 K (sub temperatura de cristalizare) pentru a obține arcuri elicoidale. În figura 1.43 sunt prezentate arcurile elicoidale, obținute din aliajul amorf masiv $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ [98].

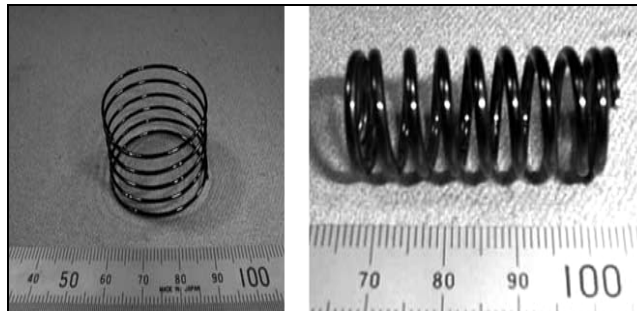


Figura 1.43. Arcuri elicoidale obținute din aliajul amorf masiv $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ (preluată din [98])

1.8.6. Micro-componente din construcția senzorilor și debitmetrelor

Senzorii de presiune sunt utilizați în sistemul de injecție, cu scopul reducerii consumului de carburant și noxelor automobilelor. În cazul unui oțel inoxidabil (SUS 630), limita de curgere este de 1200 MPa, iar modulul lui Young de 200 GPa. Pentru aliajele amorfice masive pe bază de Zr, limita de curgere este de 2000 MPa și modulul lui Young de 100 GPa, iar pentru aliajele amorfice masive pe bază de Ni, limita de curgere este de 2700 MPa, respectiv 135 GPa modulul lui Young. Prin urmare, aliajele amorfice masive pe bază de Zr sunt adecvate pentru producerea diaframelor cu o sensibilitate înaltă, iar cele pe bază de Ni pentru diafragme care necesită o bună rezistență la înaltă presiune. Aliajele amorfice masive prezintă un potențial mare de a produce diafragme miniaturizate, cu sensibilitate ridicată [5]. În figura 1.44 este prezentată diafragma obținută din aliajul amorf masiv $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ prin procedeul de depunere la temperatură scăzută [99].



Figura 1.44. Diafragme obținute din aliajele amorfe masive pe bază de Zr (preluată din [99])

1.8.7. Articole sportive

Datorită proprietăților mecanice excelente, aliajele metalice amorfe masive pe bază de Zr au fost utilizate pentru confecționarea croselor de golf, rachetelor de tenis, croselor de baseball și softball, schiuri și snowboarduri, piese de biciclete, precum și în echipamente de pescuit [100].

În figura 1.45 sunt prezentate croselile de golf confecționate din aliajele amorfe masive pe bază de zirconiu [101].

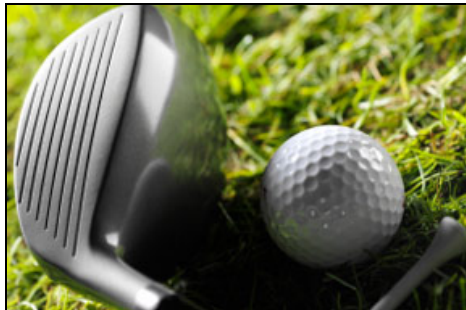


Figura 1.45. Crosă de golf confecționată din aliaje amorfe masive pe bază de zirconiu (preluată din [100])

În acest scop, s-a dezvoltat metoda de turnare "mold-clamp", pentru a produce o placă de 250x220x3mm dintr-un aliaj pe bază de Zr, având compoziția chimică $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ [101].

Distanța totală parcursă de minge a fost de 225 m în cazul aliajelor amorfe masive, față de numai 213 m pentru aliajele de titan. Având în vedere că valoarea ϵ_y pentru aliajele metalice amorfe masive este de cel puțin două ori mai mare decât cea a unui aliaj cristalin, modulul de elasticitate este de cel puțin patru ori mai mare decât a unui material cristalin. Prin urmare, pentru aliajele metalice amorfe masive, 99% din energia de impact a capului croselii este transferată mingii, față de numai 70% în cazul aliajelor pe bază de titan [5].

Liquidmetal Technologies denumește acest transfer de 99% al energiei ca "transfer pur de energie". Această companie a produs croselile de baseball, rachete de tenis, precum și alte articole sportive (figura 1.46). Rachetele de tenis produse de HEAD

Radical Liquidmetal oferă un control mai bun asupra lor, precum și mai puține vibrații [101].



Figura 1.46. Crosse de baseball și rachete de tenis confecționate din aliaje amorf masive (preluată din [100])

1.8.8. Alte aplicații

Aplicațiile noilor aliaje amorf au revoluționat domeniul materialelor avansate. Deoarece aliajele metalice amorf pot fi mai rezistente, dar și mai ușoare, în același timp, și poate fi ușor obținute în diverse forme, acestea ar putea fi utilizate pentru a produce componente pentru carcasele unor laptop-uri, unități de memorie SanDisk „indistructibile”, sau pentru produse care au afișare cu cristale lichide cum sunt telefoanele mobile sau tabletele. Liquidmetal Technologies a dezvoltat recent aliaje metalice amorf pentru utilizarea în domeniul de componente pentru carcase de telefonul mobil, următorul model de telefon Apple Iphone fiind primul care va beneficia de o astfel de carcasă.

Un alt domeniu de aplicații pentru aliajele metalice este reprezentat de industria militară. Acestea includ armură compozit, carcase ușoare pentru muniție, carcase și componente MEMS; carcase pentru dispozitive optice, componente de rachete, precum și elemente de îmbinare de la avioane de luptă [100].

CAPITOLUL 2. METODE DE CARACTERIZARE A PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE ALIAJELOR METALICE AMORFE. PARTICULARITĂȚI ȘI LIMITE

2.1. Clasificarea proprietăților mecanice

În ultimii ani aliajele metalice amorse s-au folosit cu succes la fabricarea unor componente/produse și datorită proprietăților mecanice excepționale. De astfel, la ora actuală nu se poate imagina realizarea unor produse fără a cunoaște proprietățile lor de rezistență, ductilitate, elasticitate, tenacitate etc. Proprietățile mecanice ale materialelor sunt date de o serie de caracteristici. Fiecare caracteristică reprezintă modul de comportare al materialului la anumite solicitări și condiții de încercare.

Metodele folosite la caracterizarea proprietăților mecanice precizate mai sus poartă numele de metode distructive. Prin aceste metode, probele extrase din materialul ce trebuie examinat este solicitat până la rupere urmărind comportarea acestuia pe parcursul încercării și înregistrând valorile indicilor caracteristici. Încercările distructive se realizează cu ajutorul mașinilor de încercat specifice modului de încercare precum și scopului urmărit [102, 103, 149].

Caracteristicile de bază ale materialelor sunt determinate prin încercări simple, diferențiate prin temperatura la care se realizează încercarea, modul și durata de aplicare a sarcinii, tipul deformației remanente produse în material, etc. În general, proprietățile mecanice ale materialelor se clasifică în:

-caracteristici de rezistență:

- rezistența la rupere R_m - reprezintă raportul dintre forța maximă înregistrată pe curba caracteristică de tracțiune (F_{max}), și aria secțiunii inițiale calibrate a epruvetei S_0 relația 2.1.

$$R_m = \frac{F_{max}}{S_0} \quad (2.1.)$$

- limita de curgere aparentă (relația 2.2.)- reprezintă raportul dintre forța minimă determinată pe palierul de curgere al curbei caracteristice de tracțiune și aria secțiunii inițiale (figura 4.18 a):

$$R_e = \frac{F_e}{S_0} \quad (2.2.)$$

- limita de curgere convențională (relația 2.3.)- reprezintă raportul dintre forța determinată la intersecția dintre curba caracteristică și dreapta paralelă la zona

limită a curbei caracteristice, ridicată de la valoarea convențională a deformației specifice $\varepsilon = 0.2\%$. (fig.2.3. b) și aria secțiunii inițiale a epruvetei.

$$R_{p0.2} = \frac{F_p}{S_0} = \frac{F_{0.2}}{S_0} \quad (2.3.)$$

- duritatea- reprezintă rezistența cvasistatică a unui corp față de deformări exclusiv locale, neomogene, sub acțiunea unor centre de forță punctiforme sau liniare [104].

- **caracteristici de ductilitate:**

- alungirea la rupere A_n (relația 2.4.),- reprezintă valoarea deformației specifice corespunzătoare ruperii epruvetei ε_r .

$$A_n = \varepsilon_r = \frac{\Delta L_r}{L_0} = \frac{L_r - L_0}{L_0} = \frac{L_r}{L_0} - 1 \quad (2.4.)$$

- contracția (gâtuirea) la rupere (relația 2.5.)- reprezintă raportul dintre variația secțiunii epruvetei de la valoarea inițială S_0 . până la rupere S_r , $\Delta S = S_0 - S_r$. și secțiunea inițială:

$$Z = \psi_r = \frac{\Delta S}{S_0} = \frac{S_0 - S_r}{S_0} = 1 - \frac{S_r}{S_0} = 1 - \left(\frac{d_r}{d_0}\right)^2 \quad (2.5.)$$

- **caracteristici de elasticitate:**

- modulul de elasticitate longitudinal (Young)- se definește conform legii lui Hooke (relația 2.6.), respectiv în zona de variație liniară a deformației de pe curba caracteristică:

$$E = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} = \operatorname{tg} \alpha \quad (2.6.)$$

- **caracteristici de tenacitate:**

- tenacitatea – reprezintă rezistența la propagarea bruscă a unei fisuri. Poate fi estimată prin energia de rupere determinată prin încercarea de reziliență, ca diferența dintre energia potențială a pendulului ciocanului Charpy în poziția inițială (W_0) și energia potențială a pendulului în poziția finală (W_f) relația 2.7.

$$W = W_0 - W_f \quad (2.7.)$$

2.2. Metode de caracterizare a proprietăților mecanice fundamentale

Metodele de încercare statice de scurtă durată urmăresc caracterizarea mecanică a materialelor ce sunt supuse la diferite tipuri de solicitări. Prin încercări experimentale se pot obține informații ce permit stabilirea limitelor de solicitare în diferite situații practice. Pentru determinarea proprietăților mecanice ale unui material, condițiile de încercare sunt stabilite convențional în conformitate cu standardul de încercare.

2.2.1. Încercarea la tracțiune

Stările de tensiune întâlnite la diferite tipuri de materiale sunt extrem de variate, astfel că, în anumite cazuri, determinările experimentale pentru obținerea caracteristicilor mecanice sunt imposibil de realizat. Pentru caracterizarea unui material, încercarea de bază folosită este încercarea la tracțiune și se efectuează în conformitate cu standardul (ISO 6892-1:2009). Mașinile de încercat la tracțiune diferă între ele prin felul încercărilor ce le pot executa (mașini de tracțiune universale-pentru tracțiune compresiune, încovoiere etc.), modul de acționare (manual, electric), modul de producere al sarcinii (mecanice, hidraulice), modul de măsurare a sarcinii (cu pârgă, pendul etc.), poziția axei epruvetei (orizontală, verticală), valoarea sarcinii.

Mașina de încercat trebuie să îndeplinească anumite condiții tehnice și metrologice. Capetele de prindere ale epruvetelor sunt prelucrate funcție de dispozitivul de prindere al mașinii de încercat. Pentru epruvete rotunde se recomandă capete de prindere cilindrice, conice sau filetate. Pentru ca rezultatele încercărilor la tracțiune să fie comparabile este nevoie ca epruveta să îndeplinească anumite condiții de formă, dimensiuni și prelucrare.

În mod normal epruvetele au secțiunea circulară (epruvete cilindrice) sau dreptunghiulară (epruvete plate), având raportul laturilor secțiunii mai mic decât 4:1.

Forma cea mai uzuală și dimensiunile principale ale epruvetei sunt prezentate în figura 2.1.

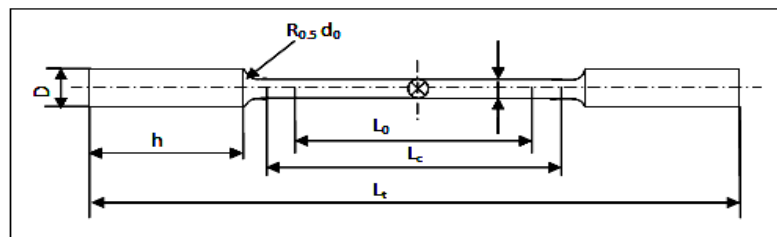


Figura 2.1. Forma și dimensiunile epruvetei cilindrice folosite la încercarea de tracțiune (prelucrată din [102])

L_t - lungimea totală a epruvetei,

L_c -lungimea calibrată a epruvetei,

L_0 -lungimea inițială între repere

d_0 -diametrul inițial al epruvetei

La epruvetele plate a_0 -este grosimea inițială și b_0 -lățimea inițială

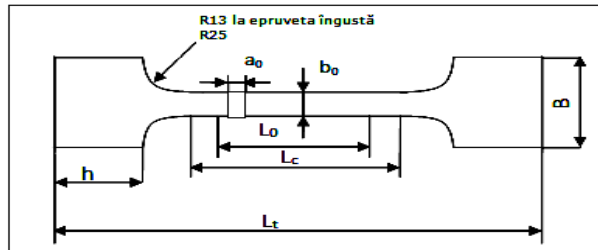


Figura 2.2. Forma și dimensiunile epruvetei dreptunghiulare folosite la încercarea de tracțiune (prelucrată din [102])

Capetele de prindere ale epruvetei trebuie să fie coaxiale cu porțiunea calibrată, asigurând solicitarea la tracțiune simplă. Forma și dimensiunile lor se aleg funcție de dispozitivul de prindere al mașinii de încercat. Epruvetele cu secțiune dreptunghiulară pot avea forma din figura 2.2. Încercarea la tracțiune se realizează aplicând unei epruvete o forță progresivă de întindere monoaxială până la ruperea acesteia (figura 2.3.).

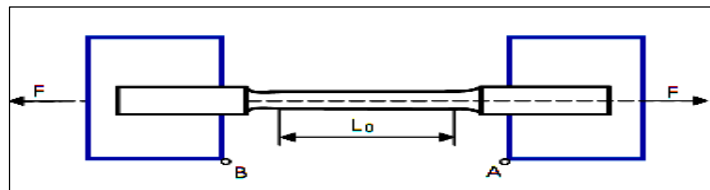


Figura 2.3. Sistemul de prindere al epruvetei pentru încercarea la tracțiune (prelucrată din [103])

Mașina de încercat înregistrează dependența dintre forța de tracțiune și alungirea epruvetei, iar prin reprezentarea grafică a acestei dependențe se obține curba brută de tracțiune. Curbele de tracțiune prezintă aspecte specifice fiecărui tip de comportare. Astfel, în funcție de natura deformării materialului în timpul încercării la tracțiune, putem distinge:

- materiale ductile (figura 2.4. a) - deformările sunt doar de natură plastică
- materiale cu ductilitate medie (figura 2.4 b) - deformările sunt de natură elastică și plastică, ruperea este sub formă de con-cupă.
- materiale fragile (figura 2.4. c) - deformările sunt doar de natură elastică.

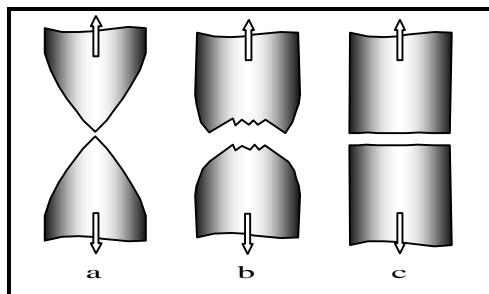


Figura 2.4. Aspectul suprafeței de rupere (prelucrată din [105])
a) ductil, b) ductilitate medie, c) fragil .

Corespunzător tipului de material supus încercării, putem obține forme tipice ale curbelor de tracțiune, prezentate în figura 2.5.

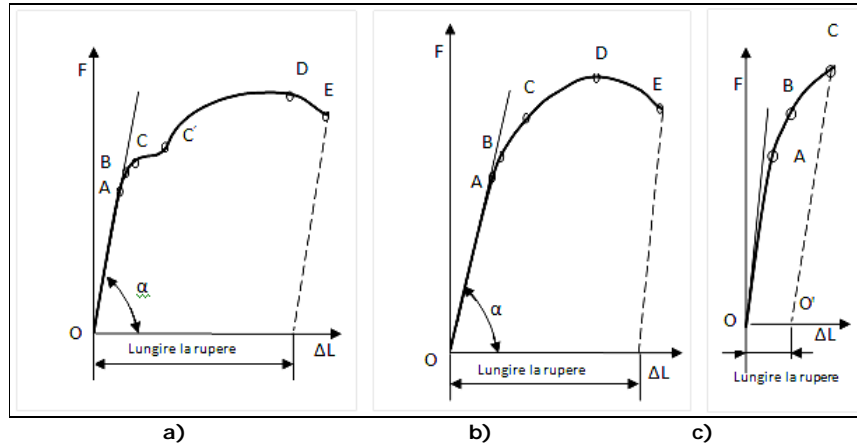


Figura 2.5. Formele tipice ale curbelor caracteristice (prelucrată din [103])

În cazul materialelor cu un comportare ductilă se observă existența unei zone de deformare elastică, reprezentată de segmentul OA. În această zonă alungirea epruvetei este proporțională cu forța de încărcare aplicată, starea de tensiune și deformare este omogenă pe întreaga lungime a epruvetei, fiind valabilă legea lui Hooke (figura 2.5.). Urmează o zonă de deformare plastică, inițial omogenă (porțiunea CD) și apoi neomogenă (porțiunea DE), care precede ruperea epruvetei. În cazul materialelor cu o comportare fragilă, ruperea nu mai este precedată de o deformare plastică, epruveta suferind doar deformare elastică. Caracteristicile mecanice se determină de pe curbele convenționale de tracțiune.

Curba convențională de tracțiune se construiește pe baza curbei brute de tracțiune prin raportarea forței de tracțiune la aria secțiunii transversale inițiale a epruvetei și a alungirii la lungimea inițială a epruvetei [103]. Astfel, se obține o curbă în coordonate tensiune mecanică – deformare care, în cazul unui material metalic cu comportare ductilă prezintă aspectul din figura 2.6.

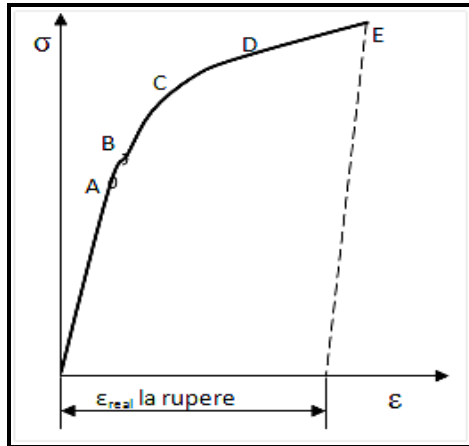


Figura 2.6. Curba caracteristică tensiune-deformație (prelucrată din [103])

Tensiunea din punctul A de pe curba caracteristică poartă numele de limită de proporționalitate. Tensiunea corespunzătoare punctului B este denumită limită de elasticitate. Dacă se depășesc aceste limite (proporționalitate respectiv elasticitate) materialul începe să se deformeze plastic (deformații remanente). Caracteristicile mecanice convenționale rezultate în urma încercării la tracțiune statică sunt: rezistența mecanică R_m , limita la curgere care după caz poate fi aparentă R_e , sau convențională R_p , alungirea la rupere A , contracția (gâtuirea) la rupere Z , modulul de elasticitate longitudinal E [102, 103].

2.2.2. Încercarea la compresiune

Această încercare se folosește la materiale fragile (beton, ceramici, lemn) precum și la materiale ce manifestă caracteristici mecanice diferite la compresiune și întindere [103]. Epruveta este supusă unor solicitări uniaxiale de sens opus (figura 2.7.a.) între platourile mașinii de încercat. Datorită frecărilor create între suprafețele de așezare ale epruvetei și platourile mașinii se crează stări de tensiune neomogene provocând o deformare neuniformă (formă de butoi figura 2.7.b.).

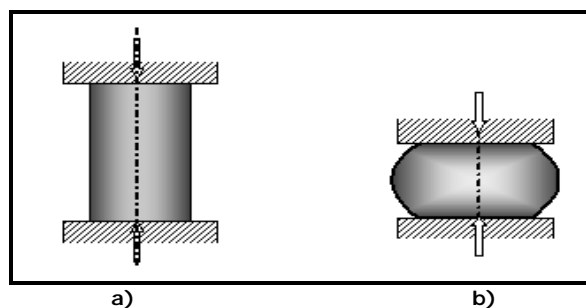


Figura 2.7. Încercarea la compresiune (prelucrată din [105])
a) Reprezentarea schematică; b) Forma de butoi rezultată prin compresiune

Platurile de încercat trebuie să fie plane și să prezinte duritate ridicată (minim 60 HRC). Pe platoul inferior sunt practicate cercuri concentrice pentru centrarea epruvetei respectiv platoul superior să fie prevăzut cu o calotă sferică pentru corectarea abaterilor de la paralelism [103]. Teoretic, încercarea la compresiune este analoagă celei de tracțiune, în loc de alungire obținându-se o scurtare. Se obțin aceleași caracteristici; ca notații se adaugă în plus indicele „c” adică $R_{mc} = F_{max}/S_o$; $R_{pc} = F_c/S_o$ [105].

2.2.3. Încercarea de duritate

Metodele de determinare a durității se bazează pe următorul principiu: se apasă static pe suprafața unei probe un penetrator cu o forță bine determinată, rezultând o urmă (amprentă). Duritatea materialului este estimată prin raportarea forței de apăsare la aria urmei lăstate de penetrator în material sau prin măsurarea adâncimii de pătrungere a penetratorului față de o adâncime convențională de pătrundere. Metodele frecvent utilizate pentru determinarea durității sunt Brinell, Vickers și Rockwell.

2.2.3.1. Metoda Brinell

Metoda folosește un penetrator sub formă de bilă din oțel sau carbură. Penetratoarele folosite au diametrul cuprins în intervalul 0,625 – 10 mm. Penetratorul se aplică perpendicular și fără șocuri pe suprafața examinată, în absența vibrațiilor, care pot denatura rezultatul determinării.

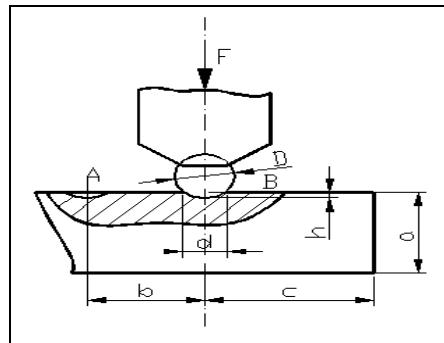


Figura 2.8. Determinarea durității Brinell (preluată din 105)

- D = diametrul bilei
- h = adâncimea urmei
- d = diametrul urmei
- a = grosimea piesei
- b = distanța dintre două urme
- c = distanța dintre urmă și marginea piesei

După încetarea sarcinilor aplicate se măsoară diametrul urmei lăstate de bilă în material (figura 2.8.). Duritatea Brinell se notează uzual cu HB și reprezintă raportul dintre sarcina aplicată F și aria calotei sferice rezultate, prin pătrunderea bilei în material. (relația 2.8.)

$$HB = 0,102 \times \frac{2F}{\pi D^2 (1 - \sqrt{1 - d^2 / D^2})} \quad (2.8.)$$

Constanta $0,102 = \frac{1}{9,80665}$, unde 9,80665 este factorul de transformare din

kgf în N.

Această metodă se folosește la materiale precum: oțelul, aliaje de nichel, aliaje de titan, fontă, cupru și aliaje de cupru, materiale ușoare și aliajele lor, plumb, staniu. Încercarea de duritate Brinell se realizează în conformitate cu standardul EN ISO 6506-1:2006 [106].

2.2.3.2. Metoda Vickers

Penetratorul de diamant are forma unei piramide patrulatere regulate având unghiul solid de 136° . Penetratorul se aplică perpendicular și fără șocuri pe suprafața examinată, în absența vibrațiilor, care pot denatura rezultatul determinării.

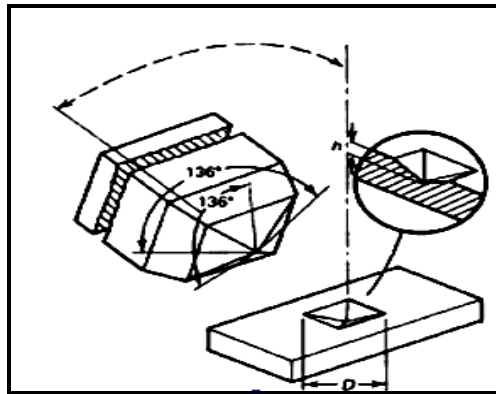


Figura 2.9. Principiul încercării Vickers (preluată din [102])

Sarcina de imprimare a penetratorului se alege de 49,6 și 98 N (5 și 10 kgf), când duritatea depășește 120HV, respectiv 9,8 N, (1kgf), când duritatea este sub 120HV. Mărimea care se măsoară este diagonala urmei d (fig.2.9.). Duritatea Vickers notată cu HV se determină ca și raportul dintre sarcina F și aria urmei piramidale S lăsată de penetrator în piesă, $HV = \text{constantă} \times F/S$. Prin calcularea ariei rezultă $HV = 0,1891 F/d^2$. Constanta 1,854 este înmulțită cu valoarea-

$0,102 = \frac{1}{9,80665}$, unde 9,80665 este factorul de transformare din kgf în N, obținând

constantă 0,1891.

Încercarea de duritate Vickers se realizează în conformitate cu standardul EN ISO 6507-1:2006 [107].

2.2.3.3. Metoda Rockwell

Metoda permite utilizarea unui penetrator de diamant conic având un unghi la vârf de 120° sau a unei bile din oțel călit cu diametrul de 1,59 mm.

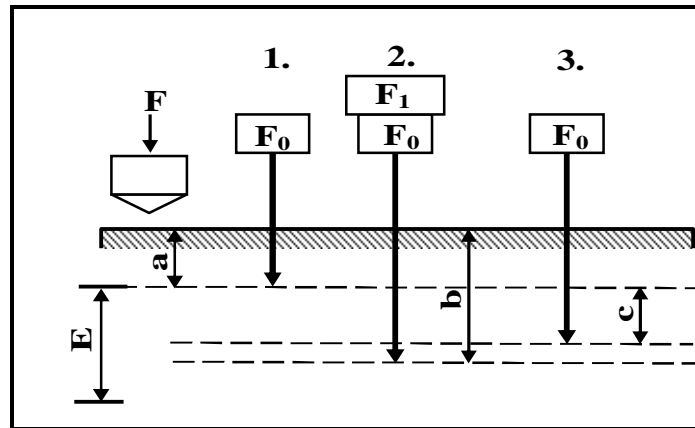


Figura 2.10. Schema de principiu pentru determinarea durității Rockwell (preluată din [105])

Pentru determinarea durității (figura 2.10.) asupra penetratorului se aplică o sarcină inițială F_0 , sub acțiunea căreia penetratorul ajunge în punctul (a). După aplicarea suprasarcinii F_1 penetratorul coboară până în punctul (b). După îndepărtarea suprasarcinii F_1 , dar menținând sarcina inițială F_0 , penetratorul se retrage la adâncimea (a+c). Duritatea Rockwell este dată de diferența dintre un nivel constant (E) și adâncimea urmei (e).

La determinarea durității intervin și constante legate de tipul penetratorului și etalonarea comparatorului ce măsoară adâncimea de pătrundere.

- r - are valoarea 0,26 mm pentru bilă și 0,2 mm pentru con,
- C mărimea în mm a unei diviziuni a cadranului egală cu 0,002 mm.

Notând $r/C = E$ și $c/C = e$ se obține relația $HR = E - e$.

Pentru utilizarea conului de diamant relația se scrie $HR = 100 - e$ (notată HRC) și pentru utilizarea bilei de oțel $HR = 130 - e$ (notată HRB) [105].

Încercarea de duritate Rockwell se realizează în conformitate cu standardul EN ISO 6508-1:2006 [108].

2.3. Metode de încercare a aliajelor metalice amorfe

Pentru determinarea caracteristicilor mecanice ale aliajelor metalice amorfe se folosesc de regulă încercări la tracțiune (pentru benzi) și compresiune (pentru bare).

Încercările de duritate frecvent întâlnite la materiale cu dimensiuni reduse sau straturi acoperite sunt: încercarea de microduritate și încercarea de imprimare cu microsarcini sau nanosarcini ce permit trasarea unor curbe de încărcare-descărcare.

2.3.1. Particularități și limite

Necesitatea unor viteze de răcire ridicate în vederea obținerii unei structuri amorfă implică formarea unor produse de dimensiuni reduse de ordinul micrometrilor în cazul benzilor și de ordinul milimetrilor în cazul aliajelor metalice amorfă masive, fiind astfel dificilă prelucrarea epruvetelor pentru încercările mecanice clasice (tracțiune, compresiune, duritate). Conform standardului de încercare la tracțiune (ISO 6892-1:2009) limita inferioară dimensională destinată epruvetelor este 0,1mm. Principalele dimensiuni ale epruvetei sunt prezentate în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Principalele dimensiuni ale epruvetelor [109]

Dimensiunea epruvetei	Lățimea b_0 [mm]	Lungimea calibrată L_c [mm]		Lungimea liberă între suprafețele de prindere [mm]
		Minimă	Recomandată	
1	$12,5 \pm 1$	50	57	75
2	20 ± 1	80	90	120

2.3.2. Încercarea la tracțiune

Datorită dimensiunilor reduse și proprietăților de rezistență ridicate, aliajele metalice amorfă obținute sub formă de benzi sunt dificil de caracterizat din punct de vedere mecanic. Astfel, în literatura de specialitate sunt puține informații în acest sens [110-116]. În lucrarea [110] se prezintă încercările de tracțiune efectuate pe aliajul metalic amorf sub formă de benzi ($Fe_{78}Si_9B_{13}$) cu grosimea de $30\mu m$ și lățime de 20mm. Epruvetele de tracțiune au fost prelucrate prin electroeroziune cu fir la dimensiunile: 10mm lungimea porțiunii calibrată și 3mm lățimea porțiunii calibrată.

Încercările s-au desfășurat la temperatura camerei. În figura 2.11. b. este prezentată epruveta folosită la încercarea de tracțiune și curba caracteristică tensiune-alungire figura 2.11.a [110].

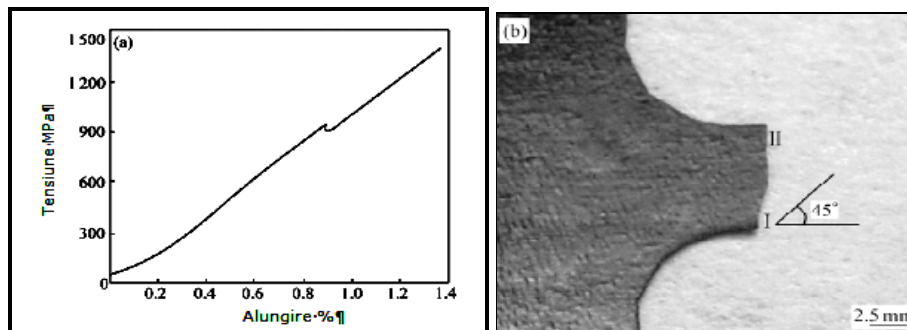


Figura 2.11. Rezultatele obținute prin tracțiune pe aliajul amorf $Fe_{78}Si_9B_{13}$
a) curba caracteristică tensiune-alungire; (b) unghiul la care se produce ruperea (preluată din [110])

Prin microscopie electronică de baleiaj s-a analizat suprafața de rupere precum și unghiul la care s-a produs ruperea. În figura 2.11.b se remarcă faptul că

ruperea se produce la un unghi de 45° [110]. În figura 2.12. este prezentat aspectul suprafeței de rupere într-un aliaj metalic amorf pe bază de nichel ($\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$).

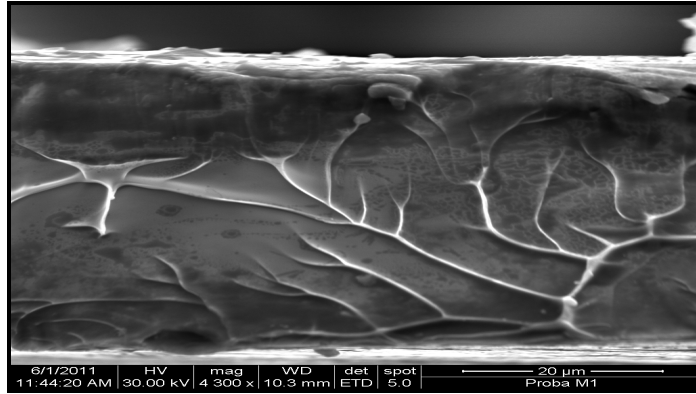


Figura 2.12. Aspectul suprafeței de rupere al unui aliaj amorf sollicitat la întindere

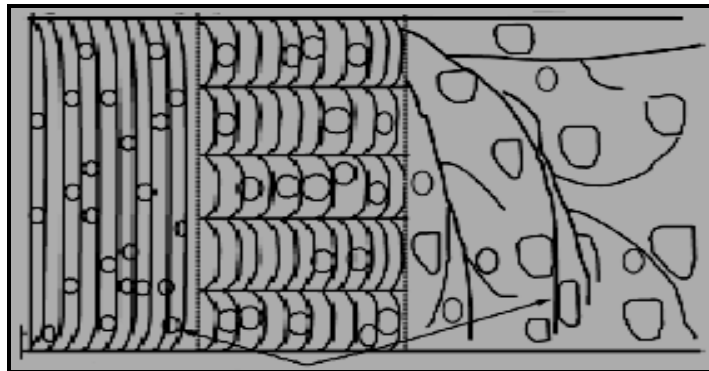


Figura 2.13. Reprezentare schematică de formare a suprafeței de rupere din timpul încercării la tracțiune (preluată din [110])

În cazul aliajelor metalice amorfe suprafața de rupere prezintă zone netede produse prin alunecarea benzilor de forfecare și zone cu vienaj obținute prin deformarea plastică a materialului [117-121]. În figura 2.13. este prezentat modul de formare al deformărilor plastice produse în momentul cedării materialului sub sollicitările de întindere [110].

2.3.3. Încercarea de compresiune

Încercarea de compresiune se aplică materialelor fragile și materialelor ce prezintă caracteristici mecanice diferite la compresiune și întindere. Aliajele metalice amorfe masive se obțin de regulă prin solidificarea materialului din stare lichidă în cavitatea unei matrițe de cupru. Aceste bare se obțin relativ ușor la diametre de 1...3mm. În cazul încercării de compresiune, epruvetele cele mai uzuale sunt de formă cilindrică. Și în cazul încercării la compresiune se constată dificultăți în a obține rezultate corespunzătoare. Dacă raportul L/d al epruvetelor de compresiune

este prea mare ($L/d > 3$) există riscul flambării. Dacă suprafețele de așezare au secțiune mică și nu sunt perfect plane, există riscul alunecării ducând astfel la compromiterea încercării (ruperea se produce longitudinal, paralel cu axa probei).

Totuși, în literatura de specialitate s-au raportat o serie de rezultate la acest tip de încercări [122, 123]. Astfel, în urma efectuării încercării de compresiune pe aliajul $\text{Cu}_{52.5-x}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{11.5}\text{Ni}_6\text{Al}_x$ la care s-a variat conținutul de cupru și aluminiu ($x=0, 1, 1.5, 2$) [122], s-au obținut curbele caracteristice din figura 2.14.

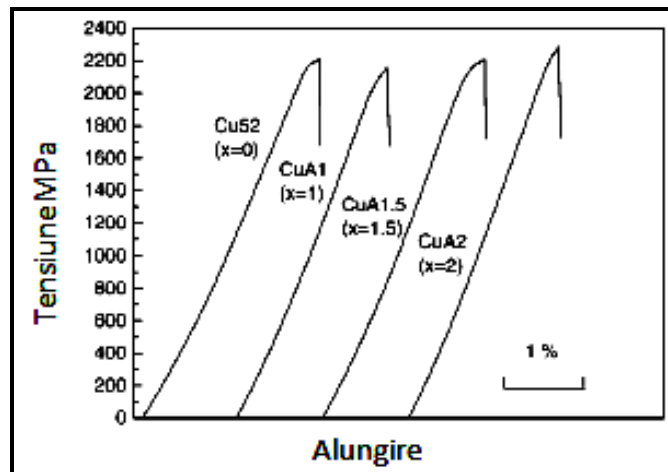


Figura.2.14. Curbele de compresiune (preluate din [122])

Rezistența mecanică și alungirea la rupere au valori în jur de 2265MPa și 1% [122]. Prin microscopie electronică de baleiaj se poate analiza modul de cedare al materialului precum și aspectul suprafeței de rupere conform figurii 2.15.

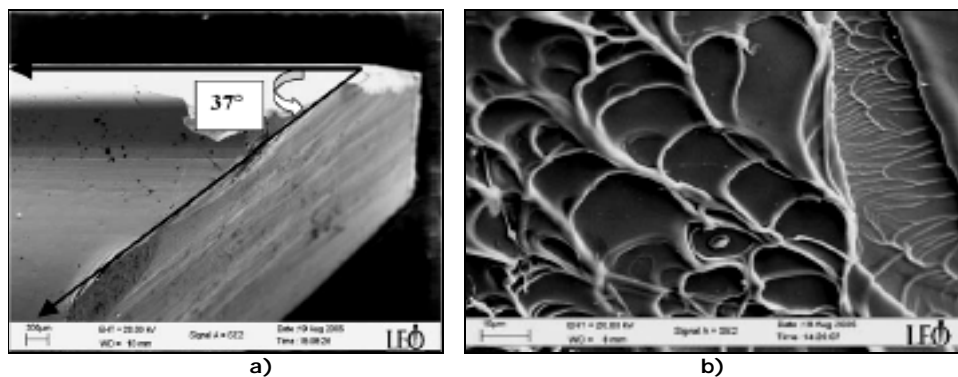


Figura 2.15. Imagini SEM ce pun în evidență (a) modul de cedare și (b) suprafața de rupere (preluate din [123])

În imaginea SEM din figura 2.15. a) se remarcă faptul că materialul cedează la un unghi de 37° , în imaginea din figura 2.15.b.) se constată prezența deformațiilor plastice obținute în urma cedării materialului [123].

2.3.4. Încercări de amprentare cu micro și nanosarcini

Duritatea poate fi definită ca proprietatea materialelor de a se opune acțiunii de distrugere a suprafeței cu ajutorul unui corp mai dur. Comportarea materialelor este dependentă de viteza de încercare precum și de viteza aplicată la deformare. Astfel, materialele ce pot fi deformate cu mare ușurință prin încercări statice, pot opune rezistență foarte mare dacă sunt proiectate cu viteză foarte mare pe suprafața materialelor considerate dure la solicitări statice. La deformarea locală a straturilor superficiale apar doar deformări elastice ale suprafeței, iar dacă valoarea acțiunii mecanice este suficient mare se produc și deformări plastice. În mare măsură, neconcordanța ce apare între rezultatele încercărilor se datorează faptului că apar deformări elastice diferite ale penetratoarelor, precum și a frecărilor ce apar la interfața penetratorului cu materialul deformat. Intensitatea frecărilor dintre penetrator și material este dependentă de natura materialului și calitatea prelucrării suprafeței penetratorului (rugozitatea suprafeței). În timpul penetrării deformarea materialului, precum și solicitarea variază continuu [104]. Încercările de duritate folosite la aliajele metalice cu structură amorfă sunt: metoda Vickers și metodele de imprimare cu micro și nanosarcini care utilizează un instrument ce permite trasarea unor curbe de încărcare-descărcare funcție de adâncimea de pătrundere.

2.3.4.1. Încercarea de microduritate

Prin încercarea de microduritate clasică (Vickers) se pot obține informații despre comportarea materialului sub acțiunea sarcinilor concentrate. Duritatea Vickers se poate determina cu relația (2.9.):

$$HV = \frac{F}{(d + 1,5)^2} * 1,8544 \quad (2.9.)$$

Pe baza valorilor de duritate Vickers se poate estima rezistența mecanică cu ajutorul relației 2.10.

$$R_m = 0,3 H + C \quad (2.10.)$$

unde H-reprezintă duritatea materialului iar C-este o constantă de material ce poate avea valoarea 90daN/mm² în cazul aliajelor amorfe pe bază de Fe respectiv 35 daN/mm² pentru aliaje pe bază de Ni sau Pd [2]. În tabelul 2.2. sunt prezentate valorile de duritate obținute în urma încercărilor de microduritate, folosind o sarcină de 500gf [124].

Tabelul 2.2. Valori de microduritate[124]

Aliaj	Compoziția chimică	HV 0,5
1	Fe ₇₃ Cr ₂ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	770.1
2	Fe ₇₂ Cr ₃ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	793.5
3	Fe ₇₁ Cr ₄ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	804.2
4	Fe ₇₀ Cr ₅ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	811.4
5	Fe ₆₉ Cr ₆ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	822.5

2.3.4.2. Încercarea de amprentare cu micro și nanosarcini

Încercările de imprimare cu micro și nanosarcini sunt frecvent utilizate pentru determinarea proprietăților mecanice ale materialelor cu dimensiuni reduse. Metoda de încercare prin imprimare utilizează un echipament performant, alcătuit din trei componente de bază: a) un penetrator, de obicei montat într-o coloană rigidă prin intermediul căreia este transmisă forța de imprimare, b) un dispozitiv pentru aplicarea forței, și c) un senzor pentru măsurarea adâncimii de pătrundere (figura 2.16.) [125].

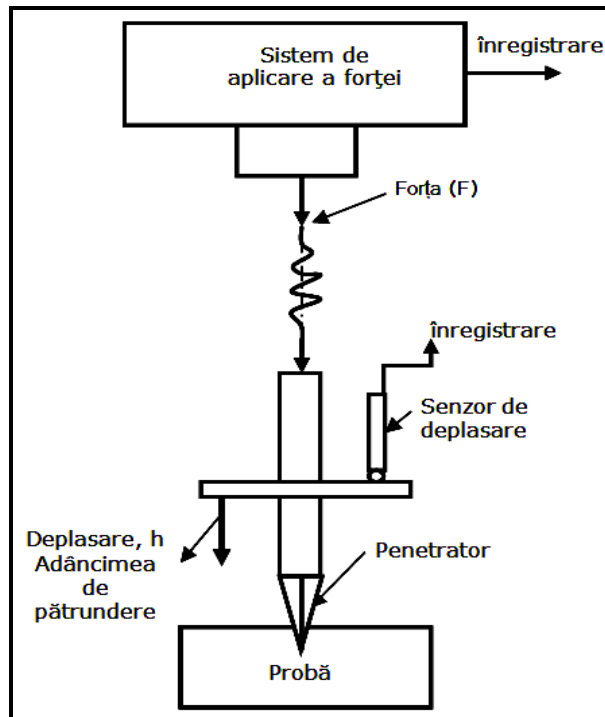


Figura 2.16. Reprezentarea schematică a instrumentului de amprentare cu micro și nanosarcini (prelucrată din [125])

Acest instrument folosește sarcini mici de încercare de 1nN și deplasări de 0,1nm. Este dotat cu sisteme de control cu rezoluție mare, monitorizare a încărcării și deplasării penetratorului în timp ce acționează asupra materialului examinat. Metoda de imprimare cu micro și nanosarcini se bazează pe următorul principiu: se apasă static cu o forță un penetrator pe suprafața unei probe de încercat și se urmărește variația forței aplicate cu adâncimea de pătrundere. Rezultă astfel o curbă de încărcare-descărcare al cărei aspect general este reprezentat în figura (2.17.).

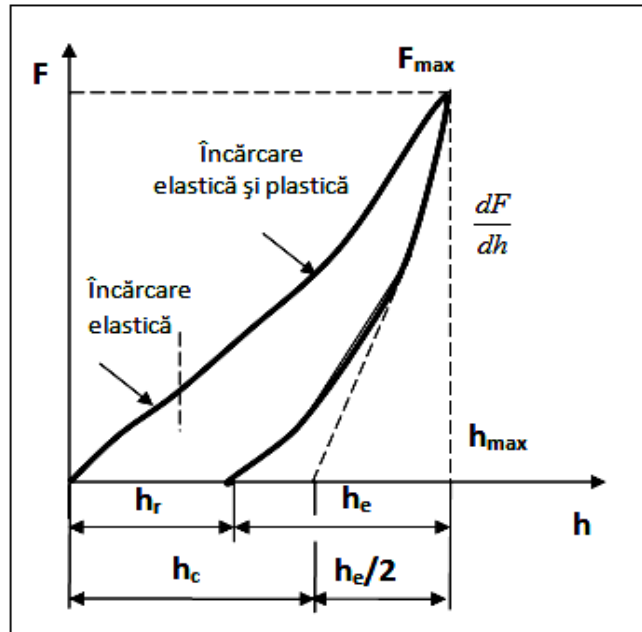


Figura 2.17. Curba caracteristică obținută prin metoda amprentării cu micro sau nanosarcini (ptrlucrată din [126])

Prima parte a curbei caracteristice, reflectă comportarea elastică a materialului, unde dependența între tensiuni și deformații este dată de legea lui Hooke. Cu creșterea solicitării se depășește limita de elasticitate, respectiv cea de proporționalitate și se intră în domeniul deformării elasto-plastice și plastice mici [127].

În cazul încercărilor cu microsarcini penetratorul este de tip Vickers (de formă piramidală cu patru fețe – figura 2.18.) iar în cazul încercărilor cu nano sarcini penetratorul este Berkovich (de formă piramidală cu trei fețe – figura 2.19.).

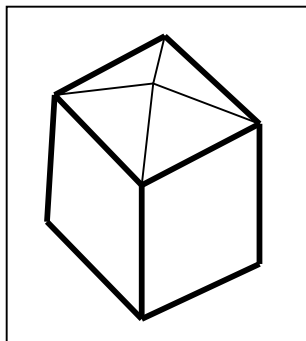


Figura 2.18. Penetrator Vickers

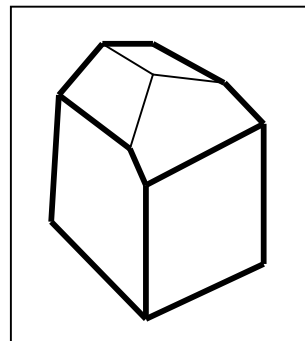


Figura 2.19. Penetrator Berkovich

La încercarea de imprimare cu nanosarcini este preferată geometria Berkovich în comparație cu geometria Vickers deoarece o piramidă cu trei fețe se

realizează tehnologic mai ușor, în condițiile asigurării unor precizii dimensionale ridicate. În cazul prelucrării piramidei cu patru fețe vârful se termină cu o muchie ce poate atinge dimensiunea de aproximativ $1\mu\text{m}$, ceea ce poate conduce la erori de măsurare în domeniul aplicării nanosarcinilor [125, 126].

Urma lăsată de penetrator în material poate fi analizată prin microscopie electronică. Un exemplu, de urmă lăsată de penetrator pe suprafața unui material prin încercarea de amprentare cu nanosarcini este prezentată în figura 2.20.

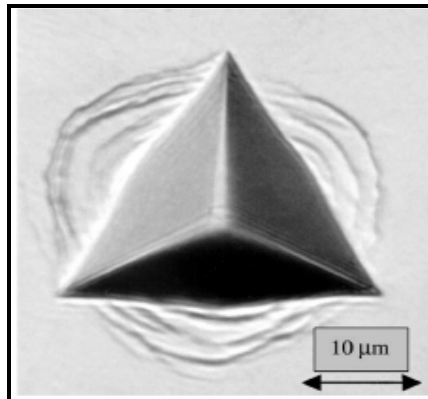


Figura 2.20. Amprenta remanentă și materialul afectat din apropierea amprentei (preluată din [127])

Se pot evidenția deformațiile remanente provocate de penetrator și stabilirea modului de cedare al materialului sub acțiunea sarcinilor concentrate de compresiune.

În general, în funcție de natura materialului, gradul de deformare elastic și plastic variază foarte mult. De exemplu, în cazul cauciucului predomină deformarea elastică și urma de duritate revine complet după îndepărtarea forței de imprimare. La materiale precum plumbul, deformările sunt doar plastice astfel, urma de duritate este remanentă. Valoarea de duritate a celor două materiale prezentate mai sus nu poate fi comparată prin metodele clasice de măsurare a durității. Astfel, la încercarea obișnuită de imprimare cu microsarcini urma este evaluată vizual, existând posibilitatea să apară erori. Folosind un instrument de imprimare cu micro sau nanosarcini, valorile de duritate de la toate tipurile de materiale pot fi comparate pe o singură scară de măsurare, fapt ce prezintă un mare avantaj. Prin această metodă erorile pot fi eliminate deoarece duritatea materialului este obținută pe baza curbei de încărcare-descărcare (fără a avea imaginea urmei de duritate). De fapt, aproape orice proprietate a materialului care poate fi determinată la o încercare uniaxială de întindere sau compresiune poate fi aflată prin metoda imprimării cu micro sau nanosarcini [125, 126].

Prin metoda imprimării cu nanosarcini duritatea materialului este dată de relația:

$$H = \frac{F_{\max}}{24,5 * h_c^2} \quad (2.11.)$$

unde:

- F_{\max} -forța maximă de încercare
- h_c -adâncimea de contact.

Lucrări recente au demonstrat utilitatea metodei de imprimare cu nanosarcini la determinarea modului de elasticitate [128-141]. Astfel cu datele obținute de pe porțiunea de descărcare a curbei caracteristice de încărcare-descărcare modulul de elasticitate se poate determina cu relația:

$$E = \frac{dF}{dh} \cdot \frac{1}{2h_c} \cdot \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{\pi}{24,5}} \quad (2.12.)$$

unde:

$\frac{dF}{dh} = S$ - rigiditatea materialului;

h_c - adâncimea de contact;

β - factor de corecție ce ține de geometria penetratorului.

Metoda imprimării cu nanosarcini a fost aplicată cu succes pentru determinarea durtății și modului de elasticitate în cazul unor aliaje amorfe elaborate sub formă de benzi, sub formă de bare sau depuse sub forma unor filme subțiri [142-155]. Câteva rezultate obținute pe astfel de aliaje sunt redată în tabelul 2.3.

Tabelul 2.3. Proprietăți mecanice determinate prin imprimare cu nanosarcini [153]

Compoziția chimică a aliajului (at %)	Duuritatea H (GPa)	Modulul de elasticitate E (GPa)
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	3,4	57
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	5,1	86
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	5,5	108
Zr ₆₀ Cu ₂₀ Pd ₁₀ Al ₁₀	5,7	87
(Fe ₇₀ Ni ₃₀) ₈₆ B ₁₄	10,0	166
Ni ₇₉ Ta ₁₄ C ₇	10,6	163

2.4. Concluzii

Încercările de tracțiune sunt greu de realizat pe aliaje metalice amorfe datorită dimensiunilor extrem de reduse ale produselor obținute din aceste aliaje. La scară industrială, majoritatea produselor obținute din aliaje amorfe sub formă de benzi, prezintă variații de grosime și defecte ce apar în timpul solidificării rapide. Doar prin metoda planar-flow casting se pot obține benzi amorfe de lățimi mari astfel existând posibilitatea prelucrării unor epruvete cu porțiune calibrată. Chiar și în acest caz prelucrarea epruvetelor de tracțiune este dificilă prin metodele clasice de debitare datorită durtăților ridicate și grosimilor reduse (sub 60μm), în condițiile în care la ora actuală nu există norme standardizate pentru încercarea aliajelor metalice amorfe. De asemenea, apar dificultăți și la sistemul de fixare în bacurile mașinii de încercat care influențează rezultatele obținute în urma încercărilor mecanice. Aceste aliaje se comportă bine la întindere în domeniul elastic, dacă se depășește această limită devin fragile și cedează brusc.

În cazul aliajelor metalice amorfe obținute sub formă de bare încercarea de compresiune este cea mai potrivită. Această încercare se aplică cu succes materialelor ce manifestă deformații mici. Datorită dificultăților ce apar la prelucrarea și încercarea probelor de tracțiune și compresiune devine foarte atractivă metoda imprimării cu micro și nanosarcini. Aceste metode nu folosesc probe cu dimensiuni standardizate, iar prelucrarea lor este simplă, fiind similară cu pregătirea probelor metalografice.

CAPITOLUL 3. SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII

Aliajele metalice amorfe sunt tot mai intens studiate și utilizate datorită și caracteristicilor mecanice excepționale într-o combinație nemaîntâlnită la alte clase de materiale, ceea ce justifică în mare măsură interesul manifestat pentru caracterizarea acestor aliaje din punct de vedere mecanic.

Structura amorfă se obține relativ ușor și economic în cazul elaborării unor produse sub formă de fire și benzi prin procedee continue de călire ultrarapidă. Prin aceste tehnici sunt reduse costurile și timpul de lucru, comparativ cu producerea sârmelor și tablelor din materiale cu structură cristalină.

Studiile și cercetările întreprinse în această lucrare au ca **scop îmbunătățirea metodelor de caracterizare și evaluare ale caracteristicilor mecanice ale aliajelor metalice amorfe obținute sub formă de benzi, bare.**

Pentru atingerea scopului, cercetările din cadrul activității doctorale au fost orientate spre următoarele obiective:

1. Determinarea proprietăților mecanice ale benzilor și barelor din aliaje metalice amorfe pe baza de nichel prin încercări la tractiune și compresiune

Activitățile întreprinse pentru realizarea acestui obiectiv sunt:

- obținerea de benzi și bare din aliaje metalice amorfe pe bază de nichel $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$, $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ și $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{Si}_5\text{P}_{14}\text{B}_4$.
 - caracterizarea din punct de vedere structural prin difracție de raze X, analiza termică diferențială, microscopie optică, microscopie electronică cu baleiaj aliajelor amorfe analizate.
 - realizarea unor epruvete specifice, adaptate și concepute strict pentru acest tip de aliaje prin metode alternative de prelucrare: metoda tăierii prin electroeroziune cu fir și metoda de tăiere cu jet de apă.
2. Determinarea proprietăților mecanice ale benzilor și barelor din aliaje metalice amorfe pe bază de nichel prin încercări statice de scurtă durată: metoda amprentării cu micro și nanosarcini;
 3. Determinarea caracteristicilor mecanice ale benzilor și barelor din aliaje metalice amorfe prin modelare analitică.

CAPITOLUL 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PENTRU DETERMINAREA CARACTERISTICILOR MECANICE PRIN ÎNCERCĂRILA TRACȚIUNE ȘI COMPRESI UNE

În ultimul deceniu, elaborarea și utilizarea materialelor la diferite ansamble sau subansamble ce impun utilizarea la solicitari complexe și exigență ridicată, implică o cunoaștere din ce în ce mai precisă a proprietăților lor de rezistență în condiții specifice de utilizare.

Investigarea comportării materialelor este într-o continuă creștere, amplificându-se și diversificându-se într-o multitudine de încercări.

Conform cerințelor tot mai ridicate ale industriei, se urmărește stabilirea unor mărimi care să se preteze unei evaluări pentru o definiție cât mai precisă a calității materialelor.

Încercările mecanice sunt operații experimentale prin care se determină comportarea mecanică a diverselor materiale în condiții convențional stabilite. Aceste mărimi au un caracter convențional specific condițiilor de experimentare (forma, dimensiunile probei și modul de aplicare al sarcinii reprezintă parametrii determinanți pentru valorile obținute). Singurele caracteristici mecanice ce nu sunt stabilite convențional sunt: modulul de elasticitate longitudinal (E), transversal (G) și coeficientul lui Poisson (ν) [104]. Așa cum s-a arătat, încercarea mecanică la tracțiune este cea mai frecvent utilizată metodă de caracterizare a proprietăților mecanice.

În cazul caracterizării mecanice a aliajelor metalice amorphe, încercarea se confruntă cu o serie de dificultăți majore-având în vedere constrângerile dimensionale și limitele calitative impuse de tehnicile de producere a structurilor amorphe- atât din punct de vedere al obținerii epruvetelor destinate testelor cât și a desfășurării încercării propriu-zise.

4.1. Aliajele metalice amorphe destinate experimentărilor

Aliajele metalice amorphe folosite la determinarea caracteristicilor mecanice sunt prezentate în tabelul 4.1. Aliajele metalice amorphe obținute sub formă de benzi sunt obținute prin metoda planar flow casting, respectiv cel masiv sub formă de bară este obținut prin solidificare în matriță de cupru.

Tabelul 4.1. Aliajele metalice amorphe destinate experimentărilor

Aliajul amorf	Notăție	Compoziția chimică (% at)	Dimensiuni (mm)	Producător
NiSiB	M ₁	Ni ₈₉ Si ₉ B ₂	0,05x100x300	VACUUMSCHMELZE GmbH & Co. KG Germania
NiFeCrSiB	M ₂	Ni ₆₈ Fe ₃ Cr ₇ Si ₈ B ₁₄	0,05x100x300	
NiFeCrGaSiPB	M ₃	Ni ₆₈ Fe ₃ Cr ₂ Ga ₄ Si ₅ P ₁₄ B ₄	Ø1 x30	Dept. IMF

4.2. Elaborarea aliajelor metalice amorse sub forma de benzi și bare

Aliajele metalice amorse obținute sub formă de benzi (figura 4.3.) au fost elaborate de compania VACUUMSCHMELZE GmbH & Co. KG din Germania, un lider în producția de aliaje amorse. Aliajul metalic amorf obținut sub formă de bară a fost elaborat în Laboratorul de procesare a materialelor amorse și nanocristaline din dotarea departamentului IMF, Facultatea de Mecanică din Timișoara.

4.2.1. Tehnologia de elaborare a aliajelor metalice amorse prin metoda planar-flow casting

Prin metoda planar-flow casting se pot obține benzi metalice amorse cu lățimi mari. Instalația de elaborare este alcătuită dintr-un cuptor ce realizează topirea materiei prime, repartitor pentru controlul topitului, creuzet cu fantă fixat pe un dispozitiv pentru reglarea poziției față de suprafața de răcire, cilindru de răcire, mașină pentru înfășurarea benzii.

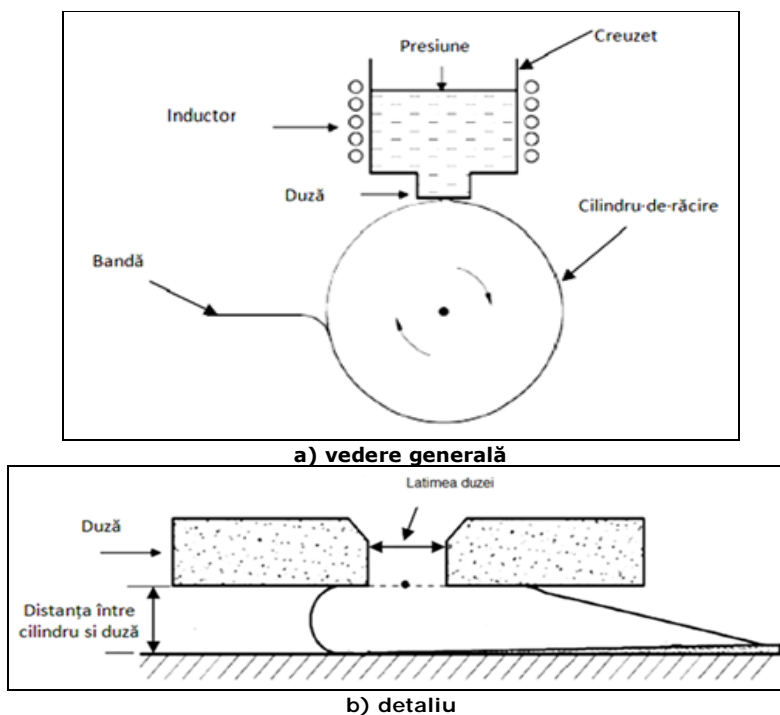


Figura 4.1. Reprezentarea schematică a procedurii planar flow casting: (prelucrată din [156])

Prin intermediul creuzetului cu fantă (cu lățimea de 0,1mm) se asigură o alimentare continuă cu topitură între duza de turnare poziționată la 0,1mm față de suportul de răcire (figura 4.1.).

Există o varietate mare de instalație de laborator (pilot) sau industriale. Instalația existentă în Laboratorul de procesare a materialelor metalice amorfe și nanocristaline, (figura 4.2) se caracterizează prin următorii parametri: presiunea aplicată topiturii 0,2 atm, viteza de rotație a rolei 2300 rot/min. Astfel se obțin benzi continue cu grosimi în jur de 25 μ m și lățimi de aproximativ 15mm [141, 144, 174, 175, 178].

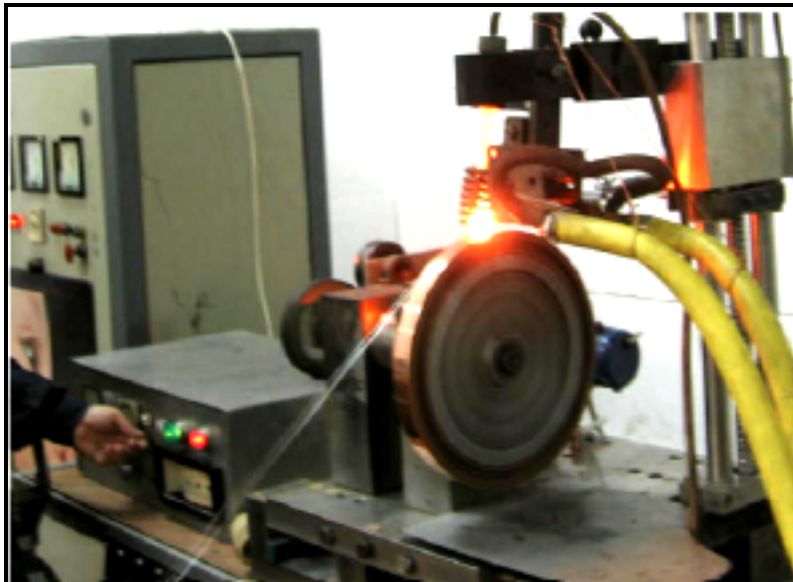


Figura 4.2. Instalație de elaborare a benzilor metalice amorfe

Astăzi se poate vorbi de instalații industriale și producții de ordinul tonelor/șarjă. O astfel de instalație industrială are capacitatea repartitorului de până la 10 tone iar capacitatea creuzetului de aproximativ 3 tone, ambele fiind încălzite prin inducție. În vederea obținerii unui debit constant de topitură la ieșirea din creuzet, repartitorul alimentează continuu creuzetul asigurând nivelul topiturii constant (± 1 mm). Sistemul de răcire este alcătuit dintr-un cilindru din cupru și beriliu stratificat fixat între două plăci din oțel inoxidabil prinse concentric pe arborele unui motor. Diametrul cilindrului este de 1600mm și răcit cu apă. Se obțin astfel benzi cu lățimi de până la 200mm și grosimi cuprinse între 25 și 35 μ m [156,157].

O astfel de instalație industrială există în cadrul firmei VACUUMSCHMELZE GmbH & Co. KG din Germania. În figura 4.3. este prezentată banda amorfă obținută prin metoda planar-flow casting produsă de această companie.

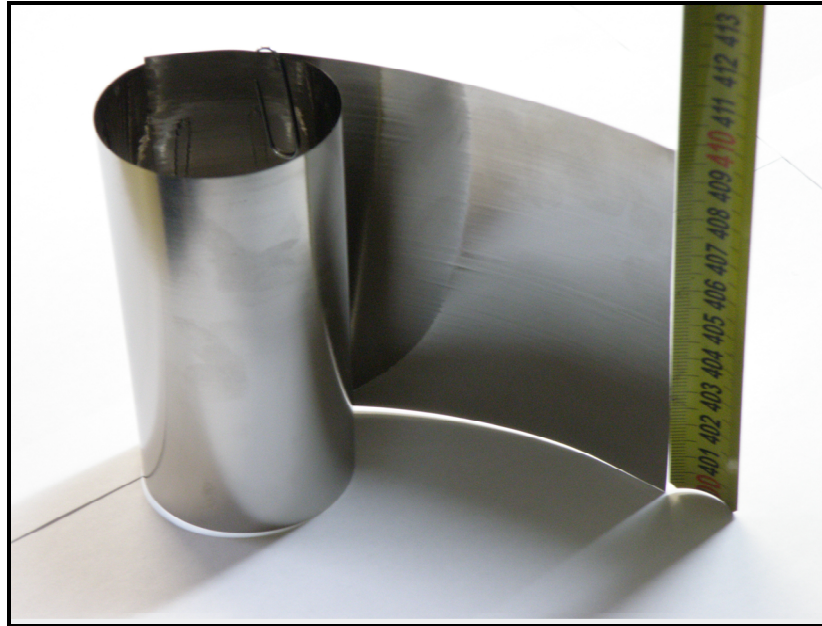


Figura 4.3. Bandă amorfă obținută prin metoda planar-flow casting

4.2.2. Tehnologia de elaborare a aliajelor metalice amorse masive

Condiția primară pentru obținerea aliajelor metalice amorse masive este parcurgerea a două etape în vederea realizării omogenității și purității materialului.

- a) elaborarea unui aliaj primar-cu compoziție chimică favorabilă amorfizării;
- b) obținerea aliajului metalic amorf masiv-prin retopire și turnare continuă în matrița de cupru.

După prima etapă tehnologică de elaborare, aliajele prezintă o structură cristalină, iar după cea de-a doua etapă, datorită vitezelor mari de răcire aplicate topiturii, se obține structura amorfă. Produsele astfel obținute sunt sub forma unor bare de secțiune cilindrică, cunoscute în literatura de specialitate și sub numele de rod-uri.

4.2.2.1. Elaborarea aliajului primar

În prima etapă a procesului tehnologic de obținere a structurilor metalice amorse este necesară îndeplinirea condițiilor:

- obținerea unei compoziții chimice cât mai omogene;
- evitarea formării de zgură;
- reducerea timpului de elaborare.

Elaborarea aliajelor primare din elemente chimice pure sub formă pulberi, asigură un control riguros asupra compoziției chimice și posibilitatea obținerii unor proprietăți superioare. Din punct de vedere practic la elaborarea aliajului primar procesul este destul de complex, necesită precizie ridicată a parametrilor de proces (de exemplu: presiunea, temperatura și timpul necesar pentru obținerea aliajului dorit), ce afectează în mod direct calitatea aliajului. Așadar, la elaborarea aliajelor

primare pe lângă elemente pure s-au folosit și feroaliaje. În acest scop s-au utilizat pulberi din metale pure (Ni, P, Cr, Ga) și feroaliaje FeSi₇₅ și FeB₂₃. Compoziția chimică a materiilor prime folosite este prezentată în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Compoziția chimică a materiilor prime utilizate

Elementul	Fe	B	Si	Al	Ni	Mn	P	Cr	C	Ga
P pur	-	-	-	-	-	-	99	-	-	-
Cr metal	-	-	-	-	-	-	-	99,9	-	-
Ga metal	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99,9
Ni metal	-	-	-	-	99,9	-	-	-	-	-
FeB ₂₃	74,2	23	2	0,5	-	-	-	-	0,3	-
FeSi ₇₅	25	-	72-75	1,8	0	0,7	0,05	0,7	-	0

Topirea materiei prime pentru elaborarea aliajului primar s-a realizat în creuzete din cuarț sub protecția unei atmosfere de argon, utilizând un cuptor cu încălzire prin inducție (figura 4.4.), instalație aflată în dotarea Laboratorului de procesare a materialelor amorfe și nanocristaline din cadrul departementului (IMF). Creuzetul este acoperit cu un strat de nitrură de bor pentru a evita lipirea topiturii de pereții acestuia.

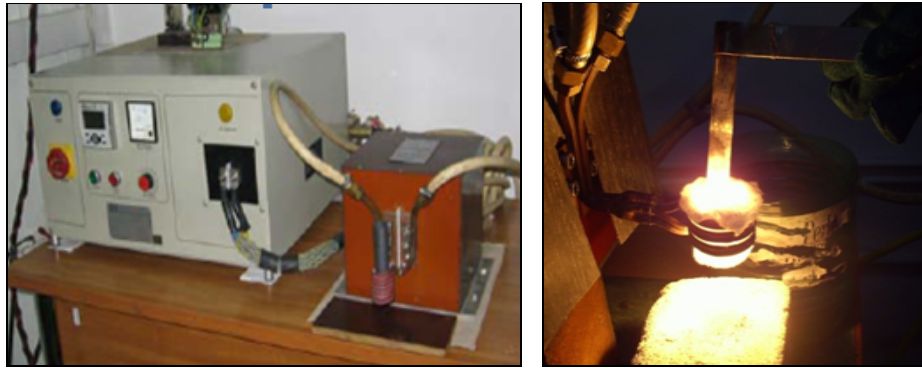
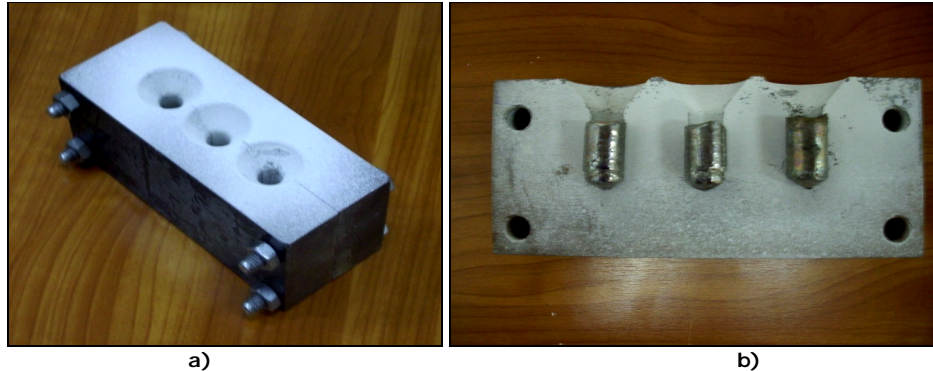


Figura 4.4. Instalația utilizată pentru elaborarea aliajelor primare

Etapele parcurse pentru elaborarea aliajului primar:

- introducerea materiilor prime în creuzet;
- topirea acestora prin inducție;
- menținere 20-30 secunde la temperatura de topire;
- turnarea în formă metalică sub formă de bare.

S-a optat pentru turnarea în matriță metalică, pentru a înlătura impurificarea aliajului primar. Forma de turnare este din oțel, compusă din două bucăți simetrice, îmbinate prin intermediul a patru șuruburi (figura 4.5 a). În figura 4.5 b pot fi observate cele trei cuiburi și aliajele primare obținute sub formă de bare.



a) b)
Figura 4.5. Matrița de turnare pentru obținerea aliajelor primare și semifabricatele realizate a) Matrița de turnare, b) Semimatrița metalică de turnare a aliajelor primare

Aliajul primar a fost retopit de patru ori, sub strat de flux (B_2O_3), care are rolul de omogenizare, eliminarea impurităților din topitură și evitarea oxidării, obținându-se astfel aliajul din figura 4.6.

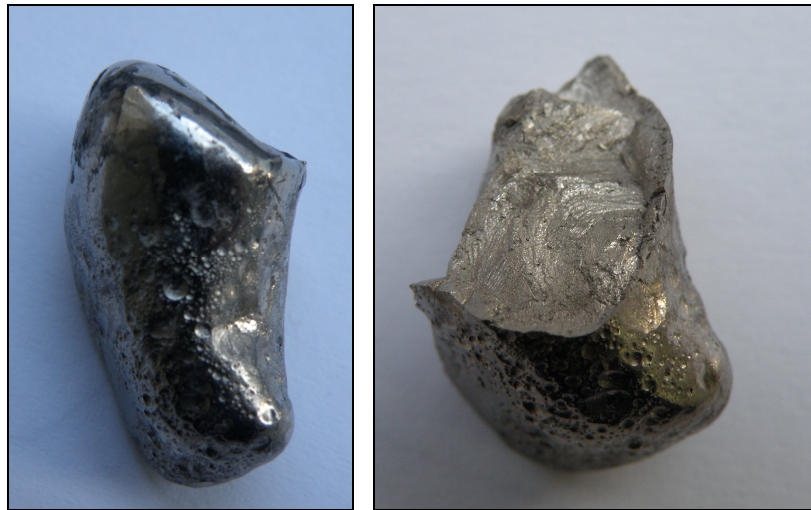


Figura 4.6. Aliajul primar obținut după retopire sub strat de flux (B_2O_3)

4.2.2.2. Elaborarea aliajelor amorfe masive sub formă de bare

Pentru obținerea aliajelor amorfe masive sub formă de bare s-a ales metoda turnării topiturii într-o matriță de cupru. În comparație cu metodele convenționale de turnare, turnarea în matriță de cupru oferă viteze mai mari de solidificare, transferul de căldură fiind mult mai rapid. Pentru elaborare s-a utilizat instalația din dotarea Laboratorului de procesare a materialelor amorfe și nanocristaline din cadrul departamentului (IMF). Schema de principiu a instalației este prezentată în figura 4.7.

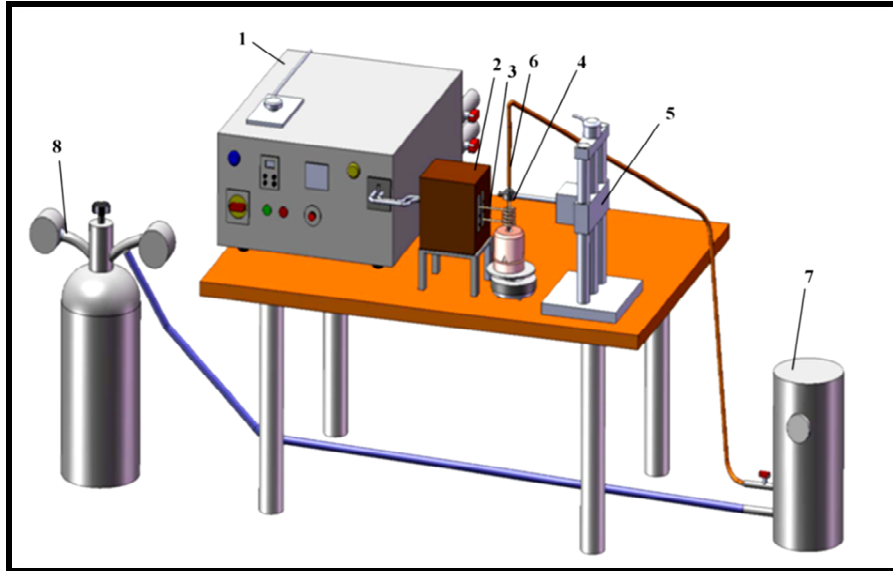


Figura 4.7. Schema de principiu a instalației utilizate la elaborarea aliajelor amorfe masive (preluată din [124])

Componente principalele ale instalației:

- (1) generatorul de curent;
- (2) transformatorul;
- (3) inductorul;
- (4) creuzetul din cuarț;
- (5) sistemul mecanic de fixare și deplasare al creuzetului;
- (6) sistemul pneumatic pentru realizarea suprapresiunii necesare ejectării topiturii care cuprinde rezervorul (7) și butelia de argon (8).

Generatorul este de tip convertizor CTC, care transmite curenți de medie frecvență (70 ...120 kHz). Generatorul mai are în componență un transformator la care este montat inductorul ce realizează topirea materialului.

Creuzetul este elementul cel mai sensibil al instalației, acesta trebuie să reziste la temperaturi mari, în jur de 1200 °C și să suporte șocuri termice. Creuzetul folosit este din cuarț, sub formă de tub, prevăzut la capăt cu un orificiu de 1 mm. Sistemul mecanic de poziționare al creuzetului este compus dintr-un dispozitiv ce realizează deplasarea pe verticală prin intermediul unui șurub micrometric.

Sistemul pneumatic cuprinde: tubul de argon, rezervorul de joasă presiune (0...2 bar) și dispozitivul de conectare la creuzet.

S-a urmărit obținerea unor produse din aliaje metalice amorfe sub formă de bare (rod-uri) cu diametrul de 1 mm.

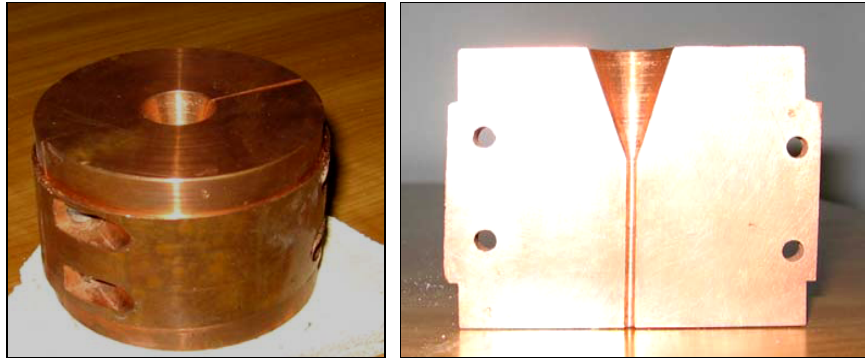


Figura 4.8. Matrița din cupru pentru obținerea aliajelor amorfe masive

Tehnologia de elaborare presupune parcurgerea următorilor pași:

- Debitarea aliajului primar în bucăți de aproximativ 1,20 grame;
- Introducerea aliajului primar în creuzetul de cuarț;
- Încălzirea inductivă și topirea aliajului primar;
- Poziționarea creuzetului față de matrița de cupru și ejectarea topiturii în cavitatea matriței (4.8.).

Principalii parametri de proces:

- temperatura de elaborare-mai mare cu 100°C decât cea de fuziune;
- presiunea aplicată topiturii- 0,5 atm.

După ce aliajul este topit, la o temperatură de 1200-1300 °C, creuzetul este coborât la distanța optimă, se aplică presiunea de 0,5 atm, iar topitura este ejectată în în cavitatea matriței (figura 4.9.). Pe toată durata încălzirii aliajului primar până la topire, creuzetul este menținut în interiorul inductorului, asigurând o temperatură constantă întregului volum de topitură, evitând astfel solidificarea în duză.

Matrița de cupru este răcită suplimentar folosind un dispozitiv în formă de serpentină din țevi de cupru, prin care circula apa crescând astfel viteza de solidificare.



Figura 4.9. Procedeeul de turnare în matrița de cupru

Prin această tehnologie din aliajul primar elaborat au fost obținute bare cu structură amorfă cu diametrul de 1 mm și o lungime cuprinsă în intervalul 20...35 mm. Barele astfel obținute sunt prezentate în figura 4.10. Acestea prezintă luciul metalic, tipic aliajelor metalice amorse, suprafața acestora fiind foarte netedă și lipsită de defecte vizibile pe suprafață [173, 177,176].

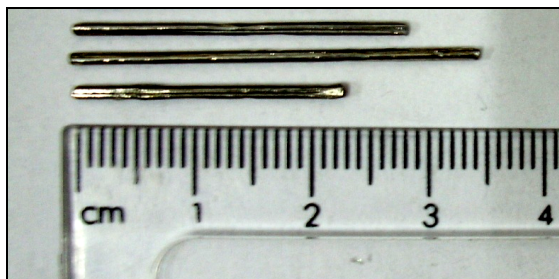


Figura 4.10. Aspectul barelor obținute prin metoda turnării în matriță de cupru

4.3. Caracterizarea structurală și compozițională a aliajelor elaborate

Aliajele metalice obținute în urma procesului de solidificare (metoda planar flow casting și de solidificare în matriță de cupru) au fost supuse investigațiilor structurale pentru a certifica formarea structurii amorse. Metodele folosite sunt analiza structurală prin difracție de raze x și analiza termică diferențială. Pentru verificarea compoziției chimice a celor trei aliaje obținute după elaborare s-a făcut o analiză EDX.

4.3.1. Analiza structurală prin difracție de raze X

Metoda de bază folosită pentru investigarea structurii amorfe este difracția cu raze X. Rezultatele obținute în urma acestei analize sunt difractogramele de difracție de raze X. Datorită absenței ordinii la lungă distanță difractogramele de difracție prezintă unul sau mai multe maxime de intensitate largi ce corespund unui aranjament atomic la scurtă distanță. Experimentările s-au realizat pe instalația DRON 3 din Laboratorul de microscopie electronică și difracție de raze X din cadrul departamentului I.M.F. folosindu-se radiația unui anod de Mo cu lungimea de undă $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$. la o tensiune $U = 30\text{kV}$ și o intensitate $I = 30 \text{ mA}$. Difractogramele de raze X pentru cele trei aliaje metalice sunt prezentate în figurile 4.11., 4.12. și 4.13.

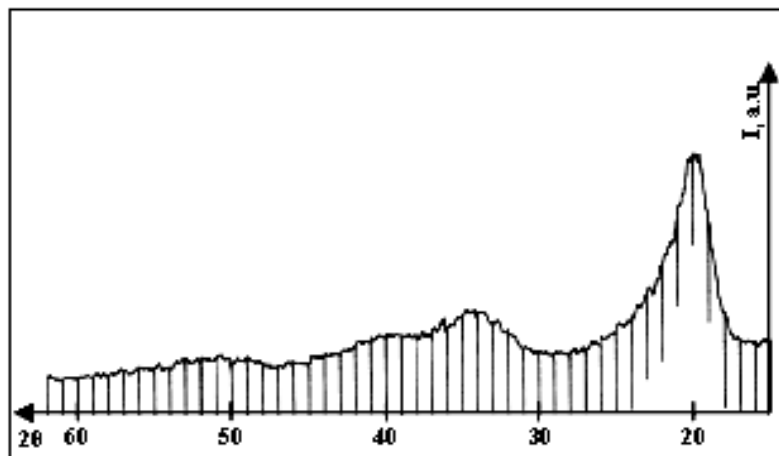


Figura 4.11. Difractograma de raze X pentru aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$

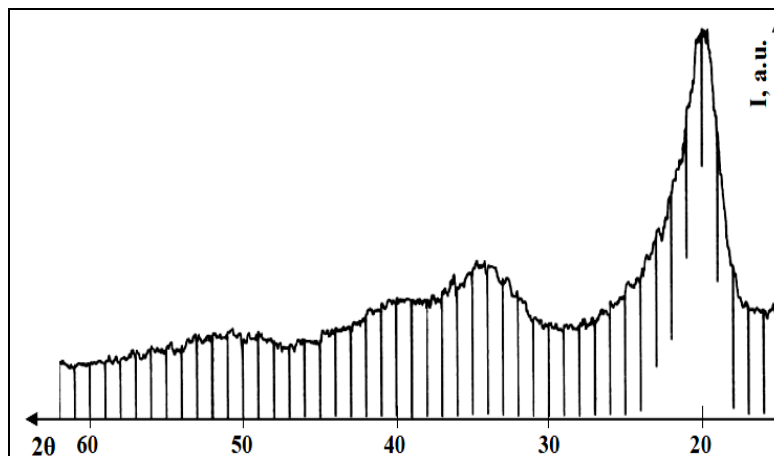


Figura 4.12. Difractograma de raze X pentru aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$

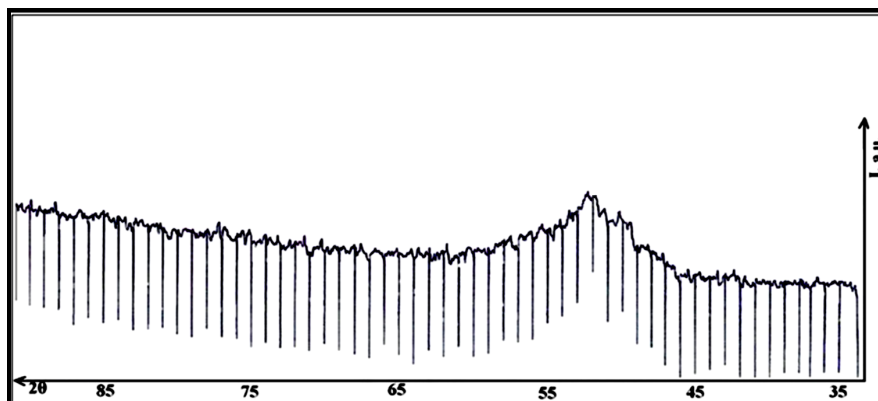
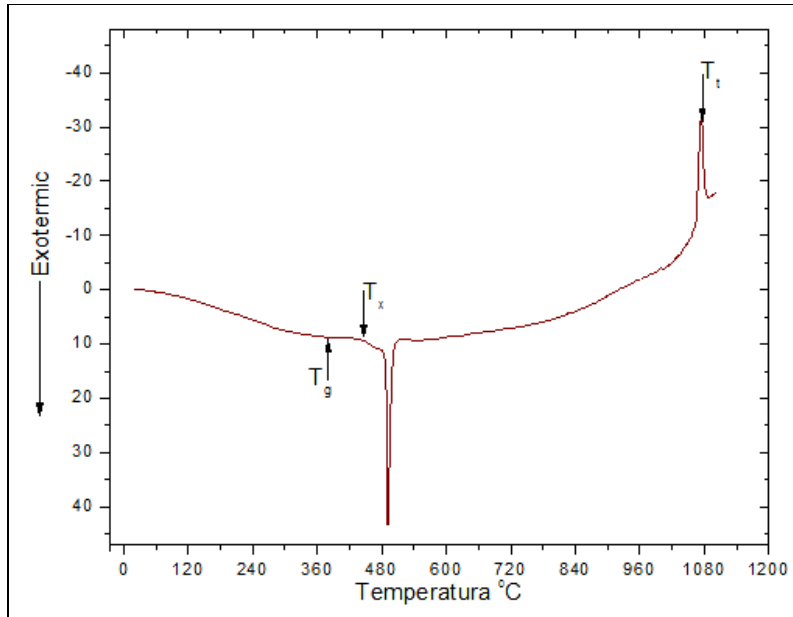


Figura 4.13. Spectrul de difracție de raze X pentru
Bara din aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{Si}_5\text{P}_{14}\text{B}_4$

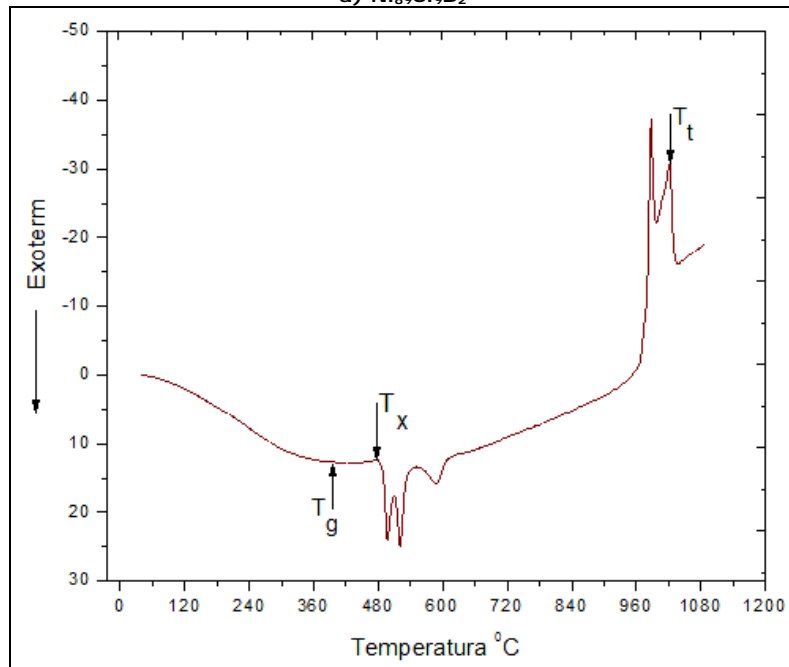
Analizând difractogramele difracției de raze X (figurile 4.11. și 4.12.) ale celor două aliaje metalice se constată că acestea prezintă două maxime largi unul în jurul unghiului $2\theta = 20^\circ$ iar celălalt în jurul unghiului $2\theta = 35^\circ$. Acest lucru certifică starea structurală amorfă a celor două aliaje amorfă pe bază de nichel (obținute sub formă de benzi). În cazul aliajului metalic amorf sub formă de bară difractograma de difracție de raze X (figura 4.13) nu prezintă maxime de intensitate nete caracteristice structurii cristaline.

4.3.2. Analiză termică diferențială

Analiza termică diferențială s-a realizat cu ajutorul instalației DTA 703 Baehr din Laboratorul de transformări structurale din dotarea departamentului IMF. În figura 4.14. sunt prezentate curbele caracteristice obținute prin analiză termică diferențială cu încălzire continuă. Încălzirea s-a efectuat în atmosfera protectoare de argon pentru a nu se suprapune efectele de cristalizare cu cele de oxidare. Probele au fost încălzite până la temperatura de 1200°C , cu viteza de $20^\circ/\text{min}$. Cantitatea de aliaj amorf supusă analizei pentru cele trei probe a fost de 20 mg.



a) $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$



b) $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$

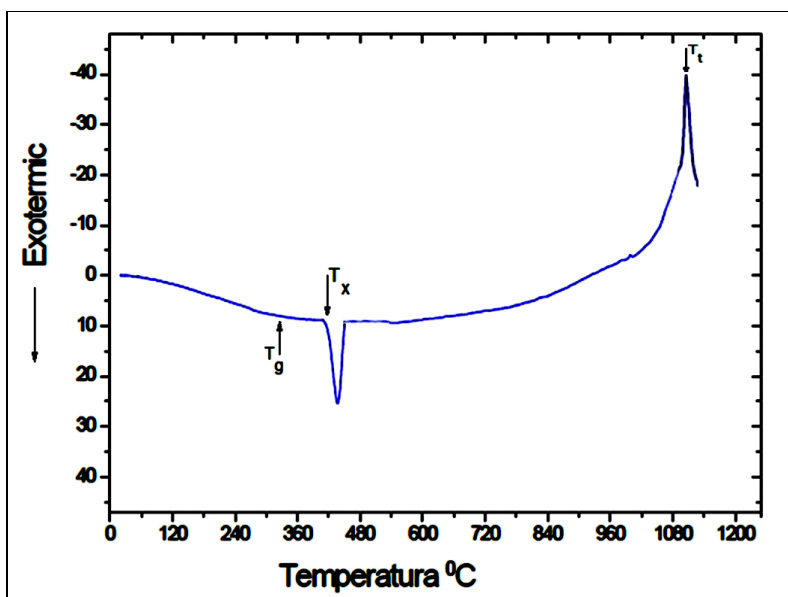
c) $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{Si}_5\text{P}_{14}\text{B}_4$

Figura 4.14. Curbele DTA obținute pentru aliajele metalice amorfe

Curbele DTA atestă la rândul lor faptul că structura inițială a fost amorfă, marcându-se prin picuri exoterme, procese de cristalizare ale fazei amorse. De asemenea ele permit determinarea temperaturilor de tranziție vitroasă T_g , de cristalizare T_x , și de topire T_t pentru fiecare aliaj (tabelul 4.3.).

Tabelul 4.3 Rezultatetele obținute în urma analizei termice diferențiale

Aliajul	T_g [°C]	T_x [°C]	T_t [°C]	T_{rg} (T_g/T_t)	ΔT_x ($T_x - T_g$)
$\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$	410	480	1070	0.38	70
$\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$	408	475	1020	0.4	67
$\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{Si}_5\text{P}_{14}\text{B}_4$	320	400	1118	0,29	80

Se remarcă faptul că aliajele metalice amorfe sub formă de bandă și bare au o bună stabilitate termică, temperaturile de cristalizare fiind ridicate, și o bună capacitate de amorfizare. Diferența dintre temperatura de cristalizare și cea de tranziție vitroasă fiind destul de semnificativă (aprox. 70 °C). De asemenea se constată că în cazul aliajului $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ procesul de cristalizare este mai complex cu germinarea mai multor faze cristaline. Ținând cont și de temperaturile de topire, aceste aliaje pot fi folosite la brazarea oțelurilor inoxidabile și refractare.

4.3.3. Analiza compoziției chimice prin EDX

Benzile metalice amorfe au fost analizate prin EDX pentru a verifica dacă compoziția lor chimică este apropiată de cea teoretică. Analiza EDX s-a făcut cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj de tip XL 30 ESEM, din dotarea laboratorului de Știința Materialelor din cadrul Universității de Științe Aplicate din Gelsenkirchen, Germania. Diagramele obținute prin EDX și procentajul elementelor

chimice din componența celor două aliaje metalice amorse sunt date în figururile 4.15., 4.16. și 4.17.

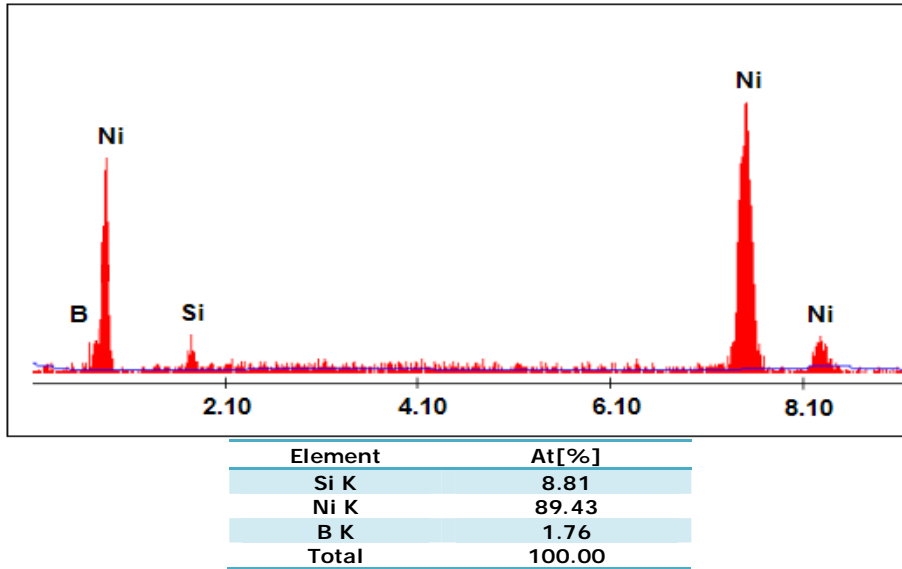


Figura 4.15. Diagrama EDX pentru aliajul $Ni_{89}Si_9B_2$

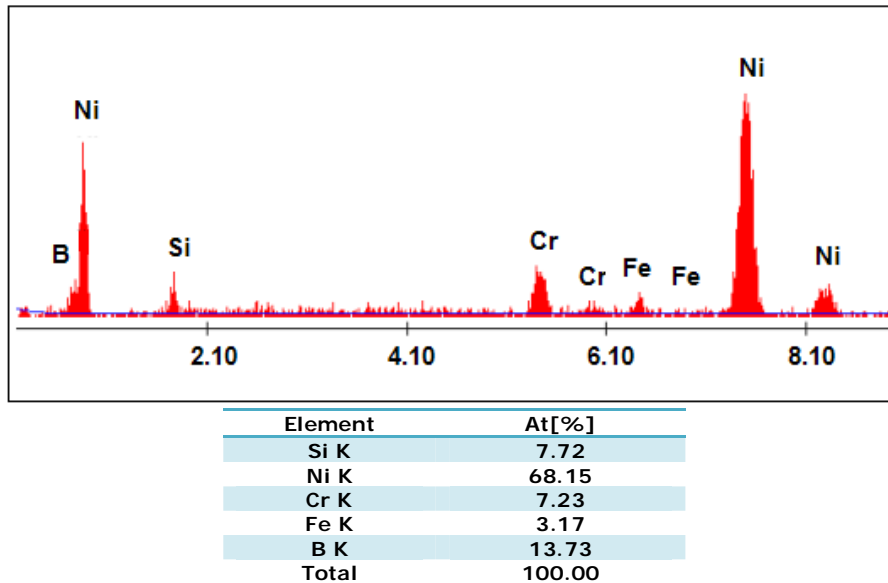


Figura 4.16. Diagrama EDX pentru aliajul $Ni_{68}Fe_3Cr_7Si_8B_{14}$

Analizând spectrele EDX se remarcă faptul că procentul atomic al elementelor chimice din compoziția chimică a celor două aliaje sunt apropiate de cele teoretice.

În spectrul din figura 4.15. se observă că valoarea procentelor a celor doi metaloizi (Si, B) se află sub valoarea teoretică iar valoarea procentului atomic de nichel este ușor mai crescută.

Se constată de asemenea că procentul atomic al metalelor (figura 4.16.) de tranziție (Ni.Fe.Cr) este mai mare. În ambele cazuri se remarcă faptul că valoarea procentelor atomice ale metaloizilor este mai mică iar procentul metalelor de tranziție ușor mai mare.

În cazul aliajului metalic amorf masiv obținut în cadrul departamentului IMF diagramele obținute prin EDX și procentajul elementelor chimice sunt date în figura 4.17.

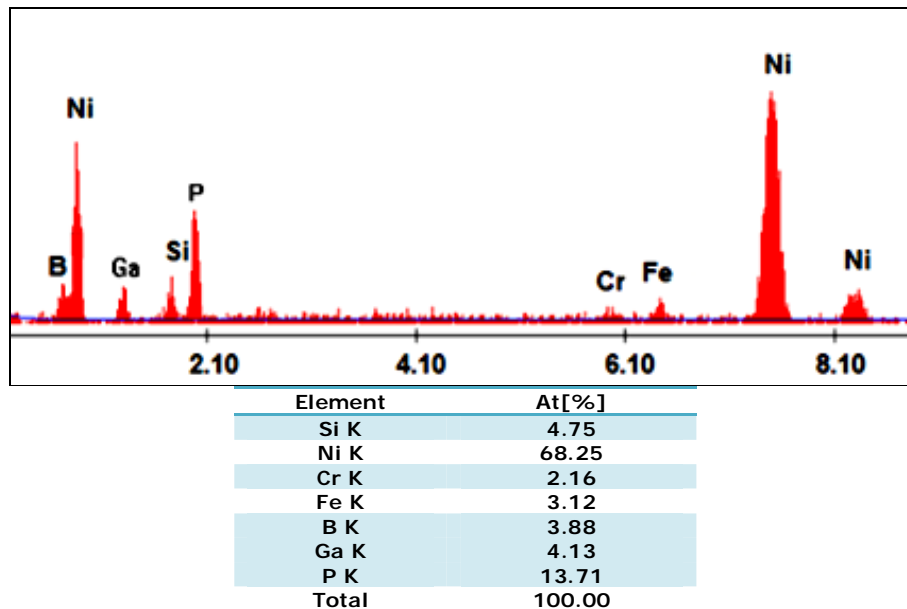


Figura 4.17. Diagrama EDX pentru aliajul $Ni_{68}Fe_3Cr_2Ga_4Si_5P_{14}B_4$

Analizând spectrul EDX se remarcă faptul că procentul atomic al elementelor chimice din compoziția chimică este apropiat de cel teoretic. Procentajul metaloizilor este ceva mai scăzut față de metalul de tranziție.

4.4. Obținerea epruvetelor de tracțiune din benzile elaborate

Datorită dimensiunilor reduse și proprietăților mecanice ridicate ale aliajelor metalice amorfice elaborate sub formă de benzi este imposibil de obținut epruvete cu porțiuni calibrată prin metodele clasice de așchiere. Prin aceste metode pot fi induse stări de tensiune în material precum și inițierea de fisuri. În urma unui studiu amănunțit asupra metodelor alternative de prelucrare a suprafețelor s-a optat pentru metodele de tăiere prin electroeroziune cu fir și tăiere cu jet de apă. Prin

metodele de prelucrare s-a urmărit obținerea unor epruvete cu porțiune calibrată, precizie dimensională, calitatea suprafeței, evitarea tensiunilor și fisurilor pe suprafața prelucrată.

4.4.1. Metoda de tăiere cu jet de apă

La această metodă de tăiere, apa este împinsă forțat printr-o duză specială a capului de tăiere la presiunea de 1500÷4200 bar. În timpul procesului, presiunea apei este transformată în viteză la ieșire din duză.

Apa părăsește capul de tăiere la o viteză de aproximativ trei ori mai mare decât viteza sunetului. Impactul jetului de apă asupra materialului determină tăierea acestuia. Pentru tăierea materialelor moi se poate folosi apă pură. Pentru materialele dure, cum este și în cazul nostru, este nevoie de mai multă energie la tăiere și se adaugă în apă o pulbere abrazivă.

Instalația fiind echipată cu comandă numerică (CN), permite realizarea unor programe de debitare/operare eficiente. O instalație pentru tăiere cu jet de apă (figura 4.18.) se compune din : suport cale, cale de rulare, cale de ghidare, cărucior dreapta, cărucior stânga, grindă, sanie, modul acționare transversal, portaparat, aparat de tăiere (cap de tăiere), cuvă cu grătar de poziționare și sistem de amortizare a jetului de apă, comandă numerică CNC, transportor cabluri longitudinal, transportor cabluri transversal, instalație de depozitare și livrare material abraziv, dedurizator apă, grup pompe înaltă presiune [158-161]. Instalația de tăiere cu jet de apă se află în dotarea Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale ISIM Timișoara.



Figura 4.18. Instalația de tăiere cu jet de apă

Principalii parametri tehnici sunt:

- tensiune de alimentare: 230 V. 50 Hz;
- presiune apă răcire: 3 ÷ 3.5 bar;
- presiune apă tehnologică de tăiere: 1500 ÷ 4200 bar;
- debit abraziv: 0 ÷ 1800 g/min;
- presiune aer comprimat: 5 ÷ 6 bar;
- dimensiuni de lucru: 1000 x 500 x 100 mm;
- dimensiuni de gabarit instalație: (informativ) 6823 x 3100 x 3000 mm;
- viteze de tăiere: 50 ÷ 6000 mm/min.

Forma și dimensiunile epruvetei cu porțiune calibrată folosită la încercarea de tracțiune sunt prezentate în figura 4.19. Decuparea după contur a piesei prin tăiere cu jet de apă este destul de precisă și calitatea suprafeței obținute este bună.

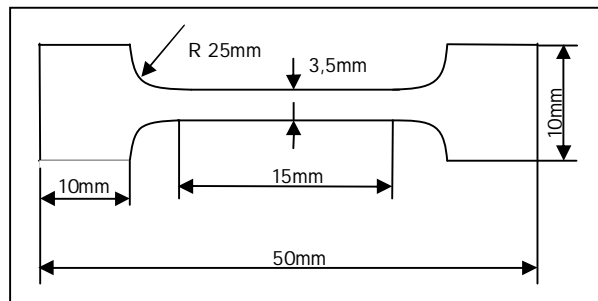


Figura 4.19. Forma și dimensiunile epruvetei

Tehnologia de prelucrare a epruvetelor cu porțiune calibrată presupune parcurgerea următoarelor etape:

- debitarea materialului sub formă de fâșii cu ajutorul unei foarfece de tăiat tablă;
- prinderea fâșiilor în pachet (10 bucăți);
- fixarea pachetului de fâșii pe o bucată de tablă;
- alimentarea de la rețea cu energie electrică a grupului de pompe. dedurizatorului. CNC Burny. rezervor de abraziv;
- alimentarea cu apă a dedurizatorului. grupului de pompe;
- alimentarea cu aer comprimat a instalației;
- pornirea rezervorului de abraziv;
- pornirea sistemului de recirculare a circuitului hidraulic pentru realizarea temperaturii optime de lucru a instalației (+30°C);
- pornirea grupului de pompe;
- poziționarea piesei de debitat;
- poziționarea capului de tăiere pe axa X. axa Y și axa Z prin CNC Burny;
- alegerea formei de debitat conform desen tehnic (piesă figura 4.19.);
- reglarea parametrilor tehnologici de tăiere
- presiune apă tehnologică de tăiere 2000 bar;
- viteza de tăiere 100 mm/min;
- debit abraziv 30 g/min;
- începerea tăierii propriu-zise.

În figura 4.20. este prezentată epruveta cu porțiune calibrată obținută în urma procesului de tăiere cu jet de apă [147].

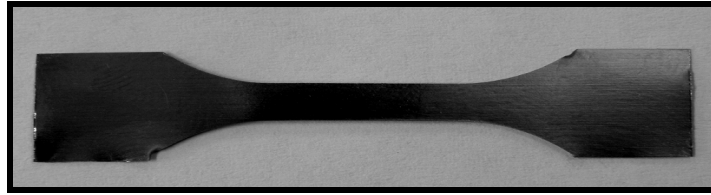


Figura 4.20. Epruveta obținută în urma procesului de tăiere

Analizând vizual forma epruvetei se constată prezența unor defecte mici de prelucrare produse de jetul de apă, aceste defecte apar în zone ce nu afectează caracteristicile mecanice ale materialului deoarece nu se află în zona calibrată unde se produce ruperea.

4.4.2. Metoda de taiere prin electroeroziune cu fir

Mașina de tăiat prin electroeroziune cu fir (figura 4.21.) se bazează pe eroziunea materialului de prelucrat cu ajutorul descărcărilor electrice între semifabricat și firul de lucru. Prin această metodă se pot realiza forme geometrice complexe, precizie dimensională ridicată și rugozitate scăzută [142]. Din punctul de vedere al grosimii materialului mașina este capabilă să debiteze materiale cu grosimi foarte variate prin reglarea intensității curentului din fir. Fiind dotată cu echipament de comandă numerică conferă precizie ridicată de prelucrare în condiții economice de material. Procesul de tăiere se desfășoară sub acțiunea unui mediu dielectric continuu care are rolul de a favoriza debitarea [162-164]. Mașina de tăiere prin electroeroziune cu fir se află în dotarea laboratorului de încercări CIDUCOS din cadrul UNIVERSITĂȚII POLITEHNICA din TIMIȘOARA.



Figura 4.21. Instalația de tăiere prin electroeroziune cu fir

Principalii parametri tehnici sunt:

- Dimensiunile mesei de lucru (X x Y): 360 x 610 mm;
- Cursa mesei de lucru (X x Y): 320 x 400 mm;
- Precizie în poziționare: eroare de poziționare sub 0.012mm pe oricare dintre axe;
- Greutatea maxima a piesei prelucrate: 350 kg;
- Dimensiunile de gabarit ale mașinii: 129 x 122 x 170 cm;
- Grosimea maximă a piesei prelucrate: 300 mm;
- Diametrul firului \varnothing 0.18mm.

Forma și dimensiunile epruvetei cu porțiune calibrată folosită la încercarea de tracțiune sunt prezentate în figura 4.22.

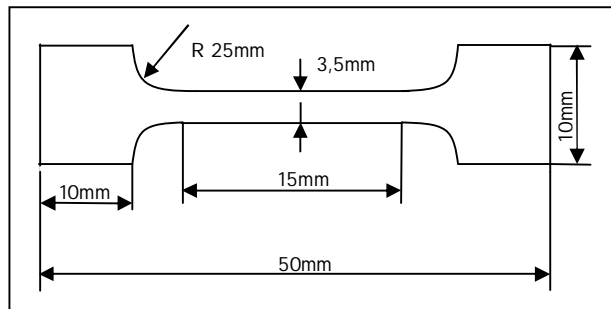


Figura 4.22. Forma și dimensiunile epruvetei

Tehnologia de prelucrare a epruvetelor cu porțiune calibrată prin debitare de electroeroziune presupune parcurgerea următoarelor etape:

- debitarea materialului sub formă de fâșii cu ajutorul unei foarfece de tăiat tablă;
- prinderea fâșiilor în pachet (10 bucăți);
- realizarea unui program care cuprinde: forma, dimensiunile piesei (figura 4.22.), direcția de tăiere, se ține cont de interstițiu creat între piesă și rebut, (interstițiu creat de grosimea firului, natura materialului și regimul de prelucrare ales);
- introducerea programului;
- fixarea pachetului în dispozitivul de prindere (figura 4.23.);
- începerea tăierii propriu-zise.

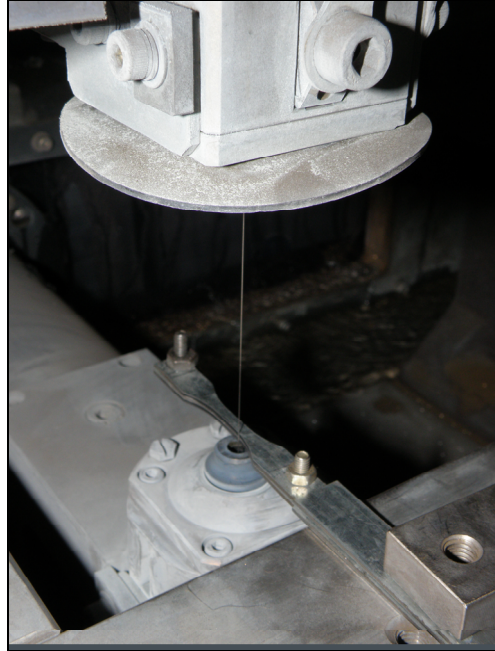


Figura 4.23. Prinderea pachetului în dispozitivul mașinii

În figura 4.23. este prezentată fixarea pachetului cu benzi metalice amorse în vederea prelucrării epruvetelor de tracțiune. Pachetul este fixat pe masa de prindere a mașinii prin intermediul unor bride.

În figura 4.24. este prezentată epruveta cu porțiune calibrată obținută în urma procesului de tăiere prin electroeroziune cu fir.



Figura 4.24. Epruveta obținută în urma procesului de tăiere

Analizând vizual forma geometrică a epruvetelor obținute în urma procesului de prelucrare se remarcă faptul că acestea nu prezintă defecte de prelucrare.

4.5. Analiza suprafețelor prelucrate

Suprafața prelucrată prin cele două metode precum și cea rectificată au fost analizate prin microscopie electronică de baleiaj. Analiza suprafețelor se poate efectua pe o suprafață cu dimensiuni variabile care poate fi selectată de operator.

Această metodă utilizează un microscop electronic capabil să furnizeze imagini de înaltă rezoluție a suprafețelor analizate. Prin tehnica de scanare utilizată, se pot obține imagini tridimensionale ale suprafețelor prelucrate.

4.5.1. Analiza suprafețelor prelucrate cu jet de apă

Analizând suprafața obținută după procesul de tăiere cu jet de apă (figura 4.25.) se constată prezența unor microcavități produse de particulele abrazive folosite la tăiere. Aceste cavități pot provoca ruperea epruvetei în timpul încercării la forțe mai mici decât cele reale.

Prin debitare se observă că materialul este afectat superficial datorită frecărilor ce apar între jetul de apă și materialul din suprafața prelucrată, materialul fiind supus la solicitări de forfecare.

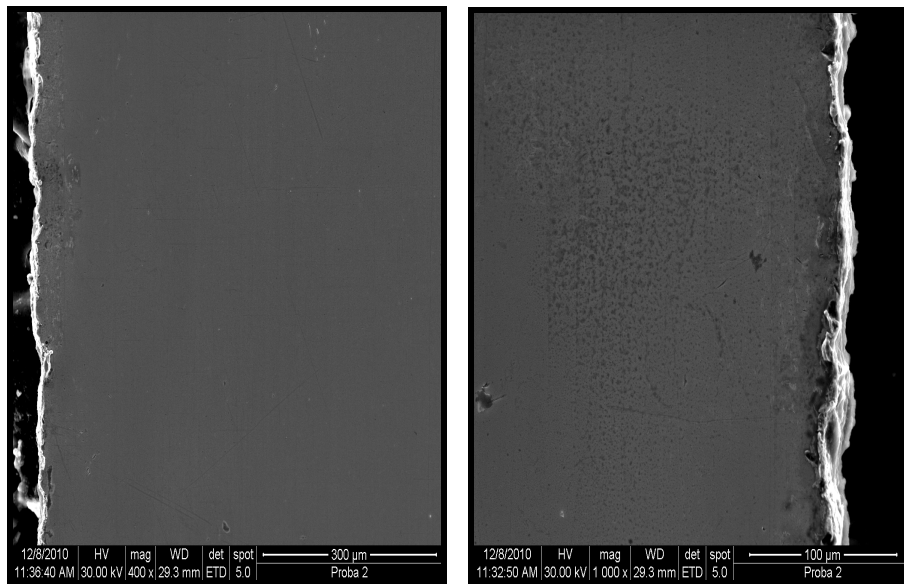


Figura 4.25. Aspectul suprafeței prelucrate prin tăiere cu jet de apă

Dimensiunile epruvetelor debitate variază în intervalul 3,43...3,54 de la valoarea de 3,5 conform schiței din figura 4.19. Acest fapt s-a produs datorită faptului că jetul de apă nu poate tăia probele cu dimensiuni constante la distanțe diferite față de duza de tăiere. Astfel, prima epruvetă din pachet are dimensiunea cea mai mică, respectiv ultima epruvetă dimensiunea cea mai mare [147].

4.5.2. Analiza suprafețelor debitate prin electroeroziune cu fir

Analizând suprafața obținută după procesul de tăiere prin electroeroziune cu fir (figura 4.26.) se constată prezența unor cavități de formă circulară produse prin erodarea suprafeței datorită descărcării curentului între fir și suprafața debitată. Aceste cavități sunt date de forma, dimensiunea firului și natura materialului. Cavitățile de pe suprafață pot provoca ruperea epruvetei în timpul încercării la solicitări mai mici decât cele reale.

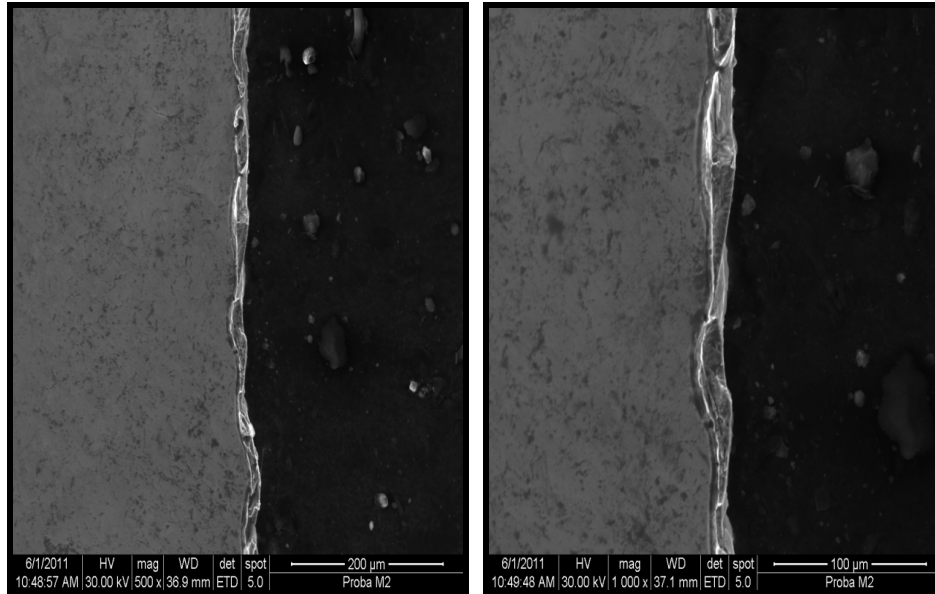


Figura 4.26. Aspectul suprafeței prelucrate prin electroeroziune cu fir

Prin această metodă, dimensiunile epruvetelor sunt cuprinse în intervalul 3,32...3,34 de la valoarea de 3,5 conform schiței din figura 4.22. S-au obținut dimensiuni mai mici datorită faptului că nu s-a ținut cont de grosimea firului de tăiere care este $\varnothing 0,18\text{mm}$. Se constată faptul că epruvetele astfel obținute au o precizie dimensională mai bună în comparație cu metoda de tăiere cu jet de apă. Materialul este afectat termic foarte puțin deoarece prin difracție de raze X nu s-au observat transformări de fază în material datorită prelucrării suprafeței [142]. În această situație materialul debitat nu este supus la solicitări de forfecare cum este în cazul debitării cu jet de apă.

4.5.3. Analiza suprafețelor debitate prin electroeroziune cu fir și rectificare

Epruvetele obținute prin debitare au fost șlefuite cu hârtie metalografică cu granulație fină pentru eliminarea neuniformităților din suprafață. Porțiunea calibrată a epruvetelor după rectificare este de 3,5mm. Aspectul suprafețelor rectificate au fost analizate prin microscopie electronică de baleiaj și prezentate în figura 4.27. Se remarcă faptul că suprafețele astfel obținute sunt mult mai bune în comparație cu cele obținute direct prin metoda de tăiere. Astfel au fost îndepărtate și posibilele influențe ale procesului de prelucrare asupra materialului.

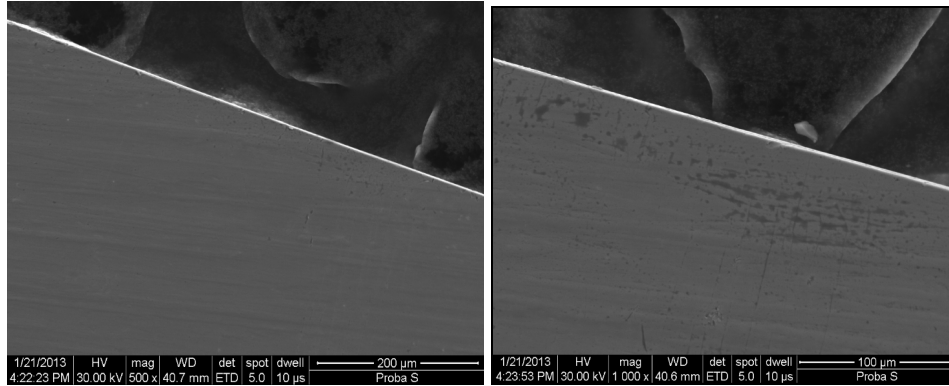


Figura 4.27. Aspectul suprafeței prelucrate prin electroeroziune cu fir și rectificare

4.6. Rezultate și interpretări

În urma solicitărilor de întindere și compresiune la care sunt supuse epruvetele au rezultat curbele caracteristice pe baza cărora s-au determinat proprietățile mecanice ale celor trei aliaje metalice amorfe.

4.6.1. Curbe caracteristice de tracțiune obținute pe epruvete debitate cu jet de apă

Încercarea la tracțiune s-a realizează cu ajutorul mașinii universale de încercare încadrată în clasa 1 de precizie cu privire la indicarea forței (aplicarea sarcinii de încercare) și a deformației (privitoare la rigiditatea impusă sistemului epruvetă – mașină).

Mașina de încercat folosită este Zwick/Roell cu forța maximă ce se poate aplica de 5[kN]. Încercarea s-a efectuat la temperatura camerei cu viteza de încărcare de 1mm/min. Epruvetele folosite sunt cu porțiuni calibrată (figura 4.20.), prinderea lor în bacurile mașinii de încercat s-a realizat prin intermediul unui dispozitiv de strângere cu șuruburi (figura 4.28.) [165].

Măsurarea dimensiunilor epruvetei s-a efectuat cu ajutorul unui micrometru. Epruvetele au fost marcate cu M_1 pentru aliajul $Ni_{89}Si_9B_2$ și M_2 pentru aliajul $Ni_{68}Fe_3Cr_7Si_8B_{14}$. Marcajul T urmat se indicele 1, 2 corespunde numărului de încercări la tracțiune.



Figura 4.28. Prinderea epruvetei în bacurile mașinii de încercat prin intermediul dispozitivului

În urma încercării la tracțiune statică de scurtă durată au rezultat curbele de tracțiune (figura 4.29.), cu ajutorul cărora s-a determinat rezistența mecanică la rupere a celor două aliaje metalice amorse obținute sub formă de benzi.

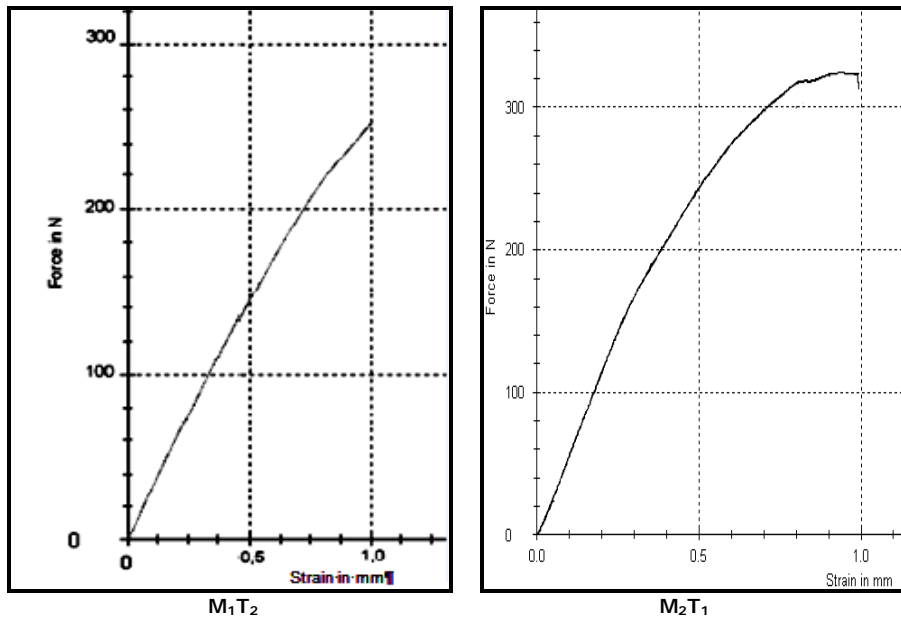


Figura 4.29. Curbele caracteristice rezultate în urma încercării la tracțiune pentru cele două tipuri de materiale utilizate.

Tabelul 4.4. Rezultatele obținute în urma încercării la tracțiune

Marcaj epruvetă	Grosimea g [mm]	Lățimea părții calibrate b_2 [mm]	Forța maximă F_{max} [N]	Rezistența mecanică R_m [N/mm ²]	Valoarea medie R_m [N/mm ²]
M ₁	T ₁	0,05	235	1370	1418
	T ₂	0,05	255	1465	
M ₂	T ₁	0,05	322	1819	1670
	T ₂	0,05	266	1520	

Conform rezultatelor din tabelul 4.4. se observă că aliajul metalic amorf Ni₈₉Si₉B₂ are o rezistență mecanică mai mică în comparație cu aliajul metalic amorf Ni₆₈Fe₃Cr₇Si₈B₁₄. Deformația epruvetelor încercate la tracțiune este de aproximativ un milimetru în ambele cazuri [148, 172].

4.6.2. Curbe caracteristice de tracțiune obținute pe epruvete debitate prin electroeroziune

La încercarea epruvetelor obținute prin electroeroziune cu fir s-au folosit aceleași condiții de experiment utilizate la încercarea epruvetelor prelucrate prin tăiere cu jet de apă. În urma încercării la tracțiune au rezultat curbele caracteristice din figura 4.30.

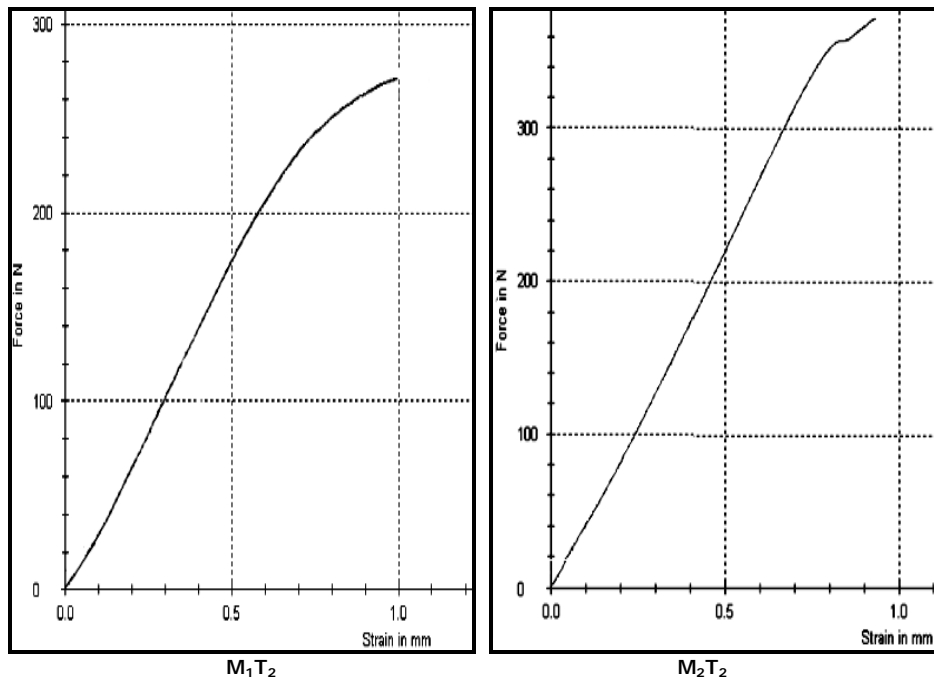


Figura 4.30. Curbele caracteristice rezultate în urma încercării la tracțiune pentru cele două tipuri de materiale utilizate

Deformația elastică nu depășește un milimetru în ambele cazuri. Datorită calității suprafeței prelucrate se observă o creștere a proprietăților de rezistență.

Tabelul 4.5. Rezultatele obținute în urma încercării la tracțiune

Marcaj epruvetă	Grosimea g [mm]	Lățimea părții calibrate b_2 [mm]	Forța maximă F_{max} [N]	Rezistența mecanică R_m [N/mm ²]	Valoarea medie R_m [N/mm ²]
M ₁	T ₁	0,05	265	1596	1597
	T ₂	0,05	266	1598	
M ₂	T ₁	0,05	323	1940	2063
	T ₂	0,05	365	2186	

Conform rezultatelor din tabelul 4.5. se observă că aliajul metalic amorf $Ni_{89}Si_9B_2$ are o rezistență mecanică mai mică în comparație cu aliajul metalic amorf $Ni_{68}Fe_3Cr_7Si_8B_{14}$ [145, 146, 148].

4.6.3. Curbe caracteristice de tracțiune obținute pe epruvete debitate prin electroeroziune și rectificare

Pentru încercarea epruvetelor s-a folosit o micro-mașină de încercat la tracțiune cu forța maximă de încărcare de 1kN, prevăzută cu bacuri de prindere cu suprafețe plane și netede. Strângerea epruvetei în bacuri s-a realizat prin intermediul unor șuruburi. S-au încercat câte 9 epruvete pentru fiecare material la viteze diferite de solicitare 16, 4, 1 $\mu\text{m/s}$. Suprafața prelucrată prin electroeroziune a fost șlefuită cu hârtie metalografică (șlefuire manuală) eliminând astfel cavitățile de pe suprafața debitată.

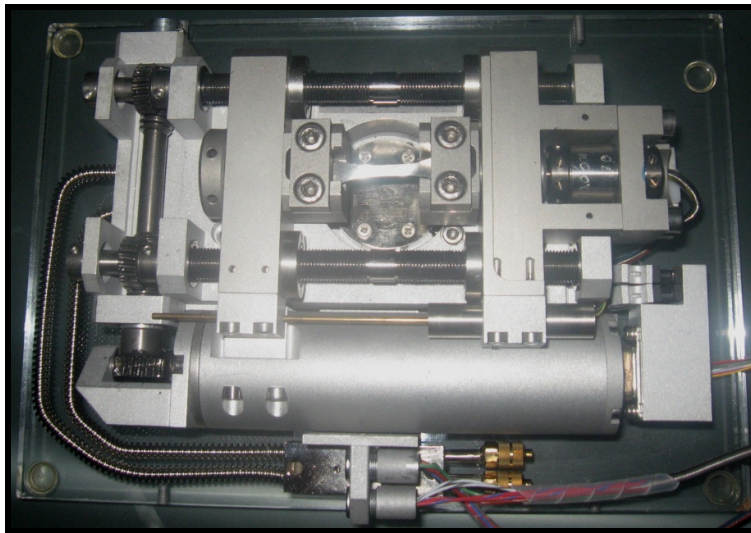


Figura 4.31. Micro-mașina de încercare la tracțiune

Cele două materiale au fost marcate cu M₁ pentru materialul $Ni_{89}Si_9B_2$ și M₂ pentru materialul $Ni_{68}Fe_3Cr_7Si_8B_{14}$. Marcajul T₁, T₂, T₃, reprezintă numărul epruvetei folosite la încercarea de tracțiune la viteza de solicitare 16 $\mu\text{m/s}$. Încercările de tracțiune au fost făcute cu micro-mașina din figura 4.31., aflată în dotarea Laboratorului Mecanic din Lille, Franța. În urma încercării la tracțiune statică de scurtă durată au rezultat curbele caracteristice de tracțiune cu ajutorul cărora s-a

determinat rezistența mecanică și modulul de elasticitate longitudinal pentru cele două tipuri de aliaje amorphe pe bază de nichel.

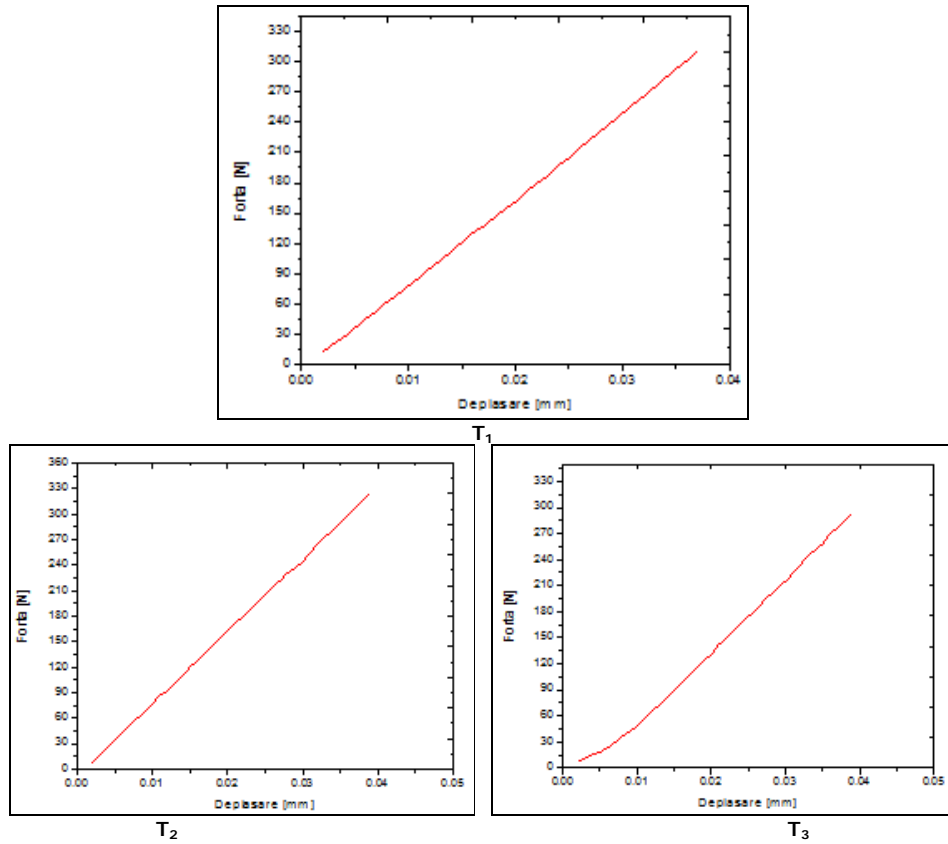


Figura 4.32. Curbele caracteristice de tracțiune obținute la viteza de încercare $16 \mu\text{m/s}$ pentru aliajul marcat cu M_1

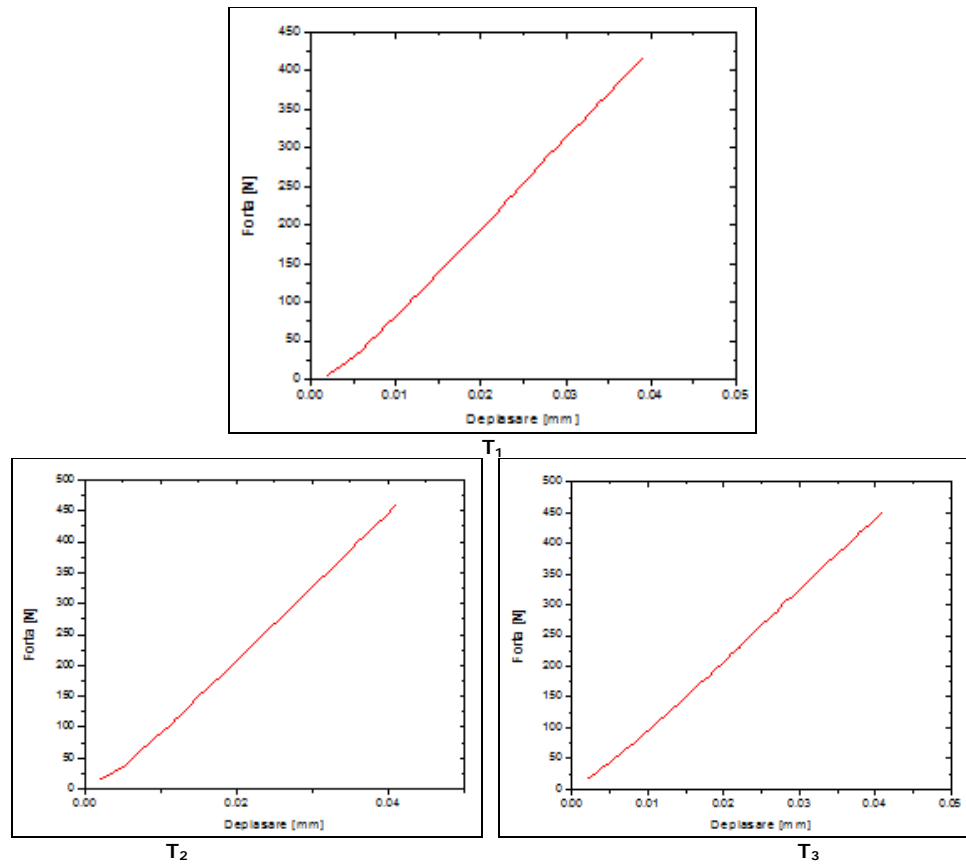


Figura 4.33. Curbele caracteristice de tracțiune obținute la viteza de încercare $16 \mu\text{m/s}$ pentru aliajul marcat cu M_2

Marcajul T_4 , T_5 , T_6 , reprezintă marcajul epruvetelor folosite la încercarea de tracțiune (respectiv curba caracteristică de tracțiune obținută în urma testului) cu viteza de încercare $4 \mu\text{m/s}$.

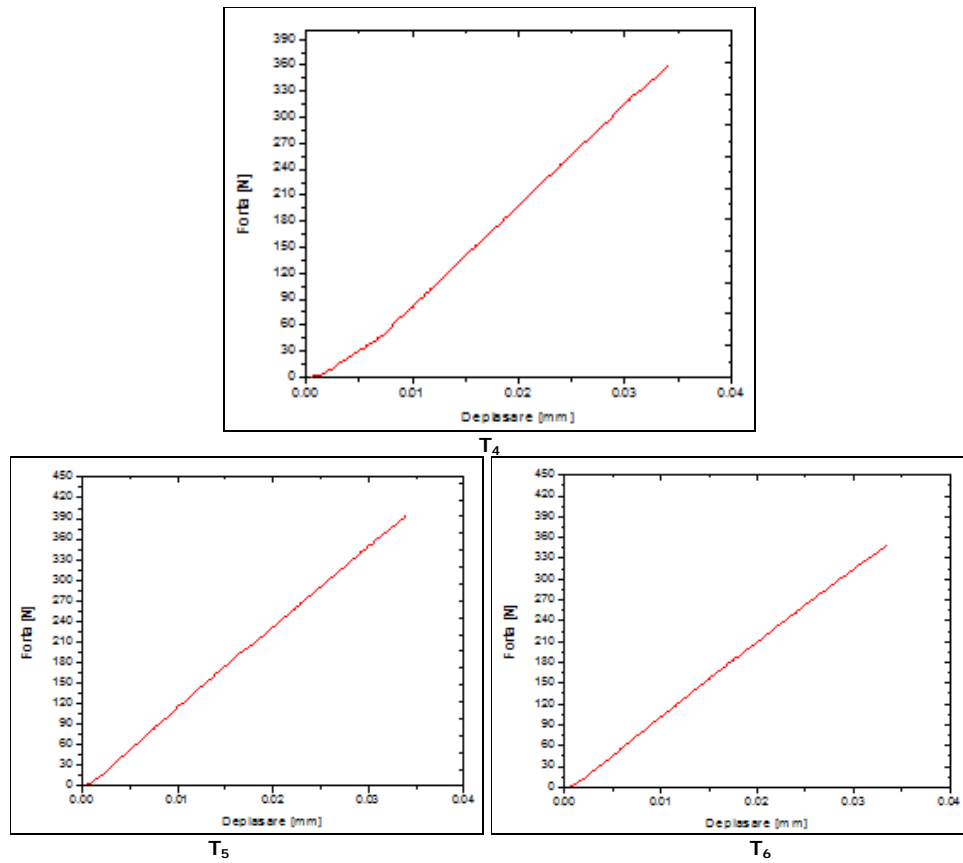
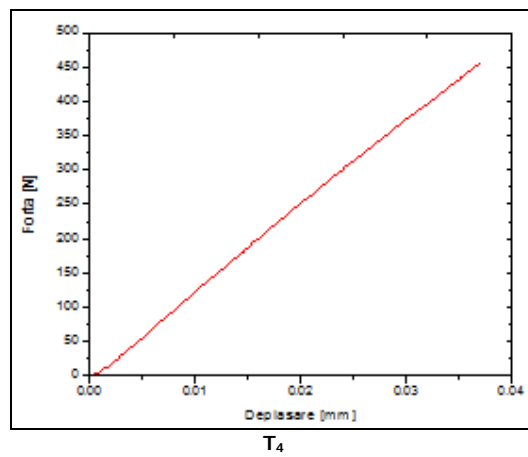


Figura 4.34. Curbele caracteristice de tracțiune obținute la viteza de încercare 4 μm/s pentru aliajul marcat cu M₁



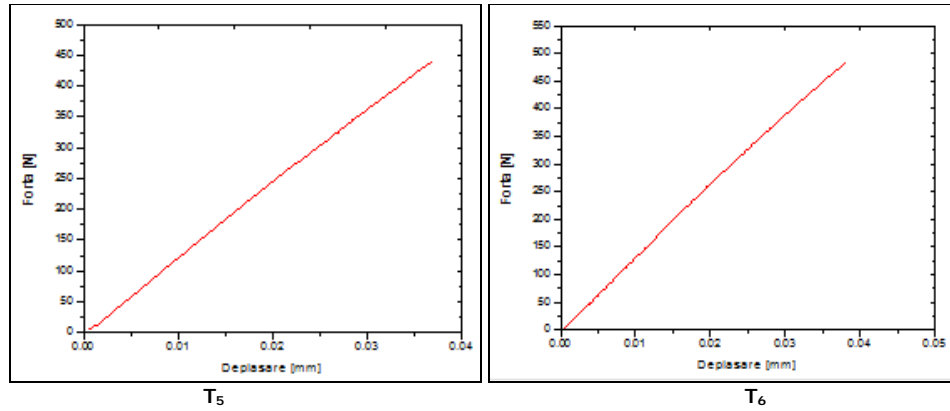
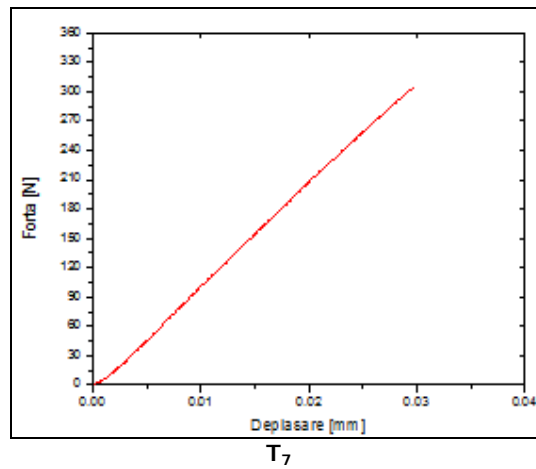


Figura 4.35. Curbele caracteristice de tracțiune obținute la viteza de încercare 4 $\mu\text{m/s}$ pentru aliajul marcat cu M_2

Marcajul T_7 , T_8 , T_9 , reprezintă marcajul epruvetelor folosite la încercarea de tracțiune (respectiv curba caracteristică de tracțiune obținută în urma testului) cu viteza de încercare 1. $\mu\text{m/s}$.



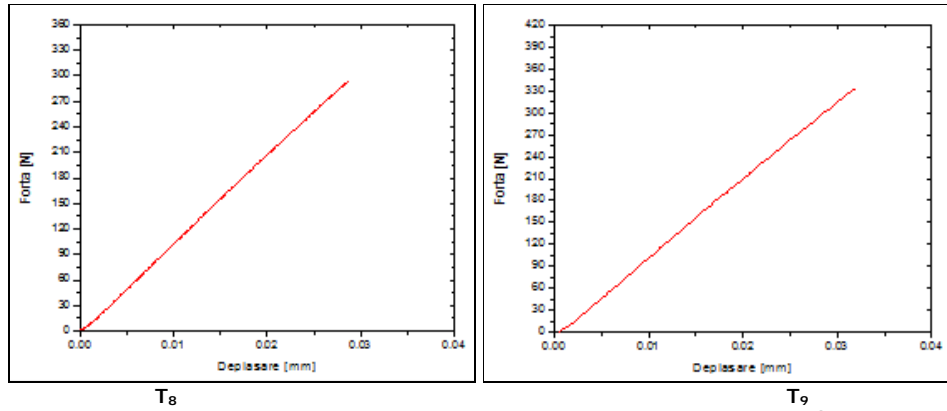


Figura 4.36. Curbele caracteristice de tracțiune obținute la viteza de încercare $1 \mu\text{m/s}$ pentru aliajul marcat cu M_1

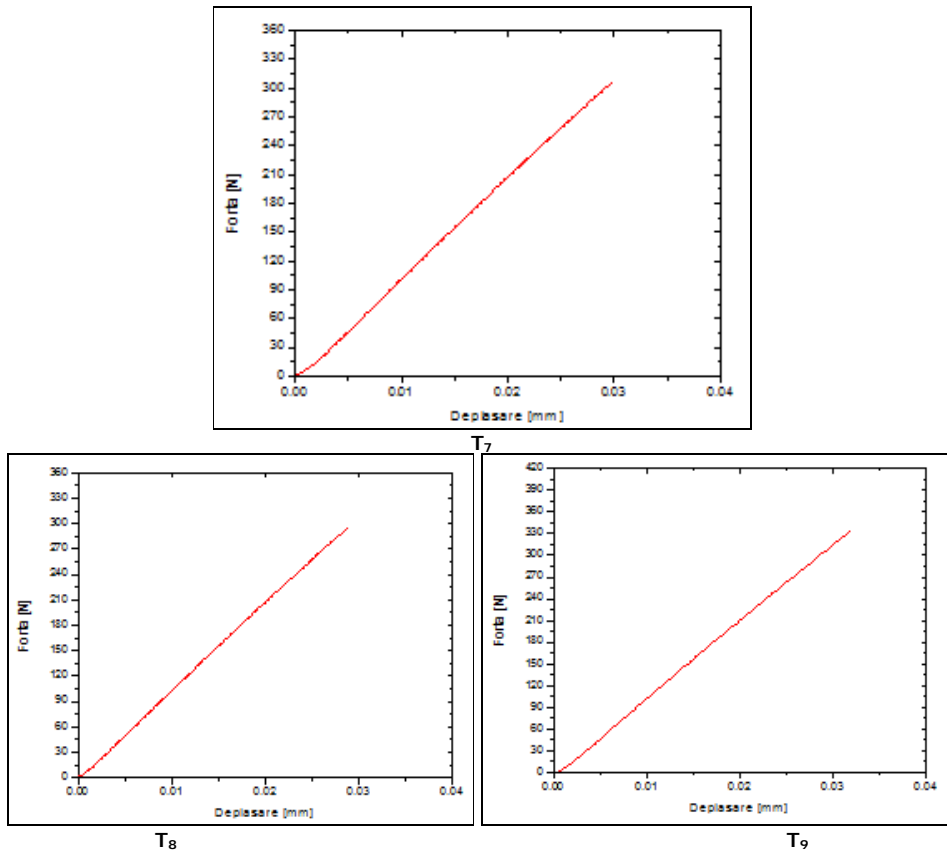


Figura 4.37. Curbele caracteristice de tracțiune obținute la viteza de încercare $1 \mu\text{m/s}$ pentru aliajul marcat cu M_2

Conform curbelor caracteristice de tracțiune s-a calculat pentru aliajul metalic amorf marcat cu M_1 rezistența mecanică (R_m) și modulul de elasticitate longitudinal (E), valorile fiind prezentate în tabelul 4.6.

Tabelul 4.6. Rezultatele obținute în urma încercării la tracțiune pe aliajul $Ni_{89}Si_9B_2$

Nr. Crt.	Marcaj epruvetă	Rezistența mecanică la rupere R_m [N/mm ²]	Modulul de elasticitate longitudinal E [GPa]
1	T ₁	1771	77
2	T ₂	1857	74
3	T ₃	1674	75
4	T ₄	2063	96
5	T ₅	2257	101
6	T ₆	1994	92
7	T ₇	1749	90
8	T ₈	1686	89
9	T ₉	1924	92

Conform curbelor caracteristice de tracțiune s-a calculat pentru aliajul metalic amorf marcat cu M_2 rezistența mecanică (R_m) și modulul de elasticitate longitudinal (E), valori prezentate în tabelul numărul 4.7.

Tabelul 4.7. Rezultatele obținute în urma încercării la tracțiune pe aliajul $Ni_{68}Fe_3Cr_7Si_8B_{14}$.

Nr. Crt.	Marcaj epruvetă	Rezistența mecanică la rupere R_m [N/mm ²]	Modulul de elasticitate longitudinal E [GPa]
1	T ₁	2383	101
2	T ₂	2623	103
3	T ₃	2583	98
4	T ₄	2606	108
5	T ₅	2520	104
6	T ₆	2766	111
7	T ₇	2583	112
8	T ₈	2670	114
9	T ₉	2780	115

Analizând curbele caracteristice de tracțiune ale celor două aliaje metalice amorse se observă că materialul cedează în domeniul elastic. Curbele de tracțiune nu prezintă deformări plastice astfel, limita de curgere este egală cu rezistența mecanică.

În cazul aliajului marcat cu M_1 apar diferențe mari între valorile rezistenței mecanice și valorile modulului de elasticitate la viteze diferite de solicitare. Astfel la viteza de solicitare de 4 $\mu\text{m/s}$, rezistența mecanică și modulul de elasticitate longitudinal ating valori maxime. La viteze de solicitare de 16 $\mu\text{m/s}$ se remarcă faptul că epruvetele cedează la solicitările cele mai mici. În cazul vitezelor de solicitare de 1 $\mu\text{m/s}$ se remarcă faptul că materialul cedează la solicitări mai mici dacă sarcina este menținută un timp mai mare.

La aliajul marcat cu M_2 valorile maxime ale rezistenței mecanice și valorile modulului de elasticitate longitudinal, se regăsesc la viteza minimă de solicitare de 1 $\mu\text{m/s}$. Se remarcă faptul că aliajul se comportă mai bine la viteze de solicitare mai mici. Aliajul metalic amorf ce conține elemente de bază precum Fe, Cr, manifestă caracteristici mecanice superioare aliajului ce conține doar metaloizi pe lângă metalul de bază.

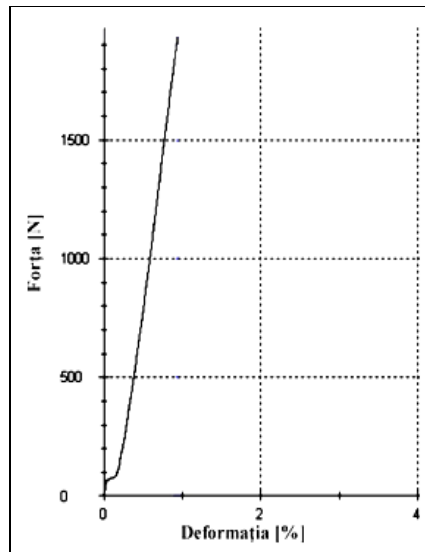
Analizând comportarea celor două aliaje se remarcă faptul că aliajul marcat cu M_2 prezintă valori ale proprietăților mecanice mai apropiate chiar dacă viteza de solicitare este variabilă.

4.6.4 Curbe caracteristice la încercarea de compresiune

Încercarea la compresiune s-a realizat pe aceeași mașină de încercat folosită la încercarea de tracțiune a epruvetelor debitate prin electroeroziune și jet de apă. S-au folosit aceleași condiții de încercare și instrumente de măsurare a probelor încercate.

Pentru determinarea caracteristicilor de rezistență s-au încercat 3 probe de formă cilindrică. Acestea au fost debitate din barele obținute, prelucrându-se suprafețele de așezare prin șlefuire cu hârtie metalografică (fină).

În urma încercării la compresiune au rezultat curbele caracteristice din figura 4.38., pe baza cărora s-a determinat rezistența mecanică.



C₁

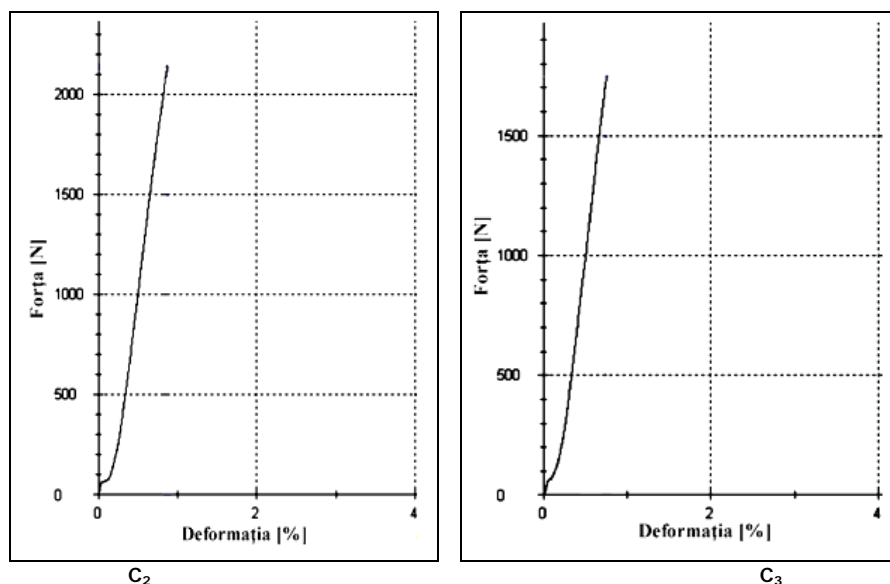


Figura 4.38. Curbele caracteristice de compresiune

Conform curbelor de compresiune se remarcă faptul că materialul supus la compresiune cedează în domeniul elastic. În toate cele trei cazuri deformația epruvetelor încercate la compresiune nu depășește 1%.

Tabelul 4.8. Rezultate obținute la compresiune

Marcaj epruvetă	Lungime L [mm]	Diametru Ø[mm]	Forța maximă F_{max} [N]	Rezistența mecanică la rupere R_m [N/mm ²]
C ₁	2,1	1	1930	2458
C ₂	2,1	1	2130	2713
C ₃	2,1	1	1750	2229

Valorile rezistențelor mecanice obținute prin încercarea de compresiune sunt foarte apropiate de cele obținute prin încercarea de tracțiune pe epruvete rectificat (tabelul 4.8.).

4.7. Analiza suprafeței de rupere

În urma încercărilor de tracțiune și compresiune s-a analizat suprafața de rupere și modul de cedare al materialului sub sarcini de întindere și compresiune. Acestea s-au realizat cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj aflat în dotarea Laboratorului de metalografie din cadrul departamentului I.M.F., al Facultății de Mecanică din Timișoara.

4.7.1. Analiza suprafeței de rupere obținută la tracțiune la epruvetele debitate cu jet de apă

Imaginile S.E.M. obținute pe suprafețele de rupere ale epruvetelor debitate cu jet de apă sunt prezentate în figura 4.39. În cazul celor două aliaje pe suprafața

de rupere se observă prezența unor deformații plastice ale materialului (aspectul de vienaj) produse prin alunecarea benzilor de forfecare.

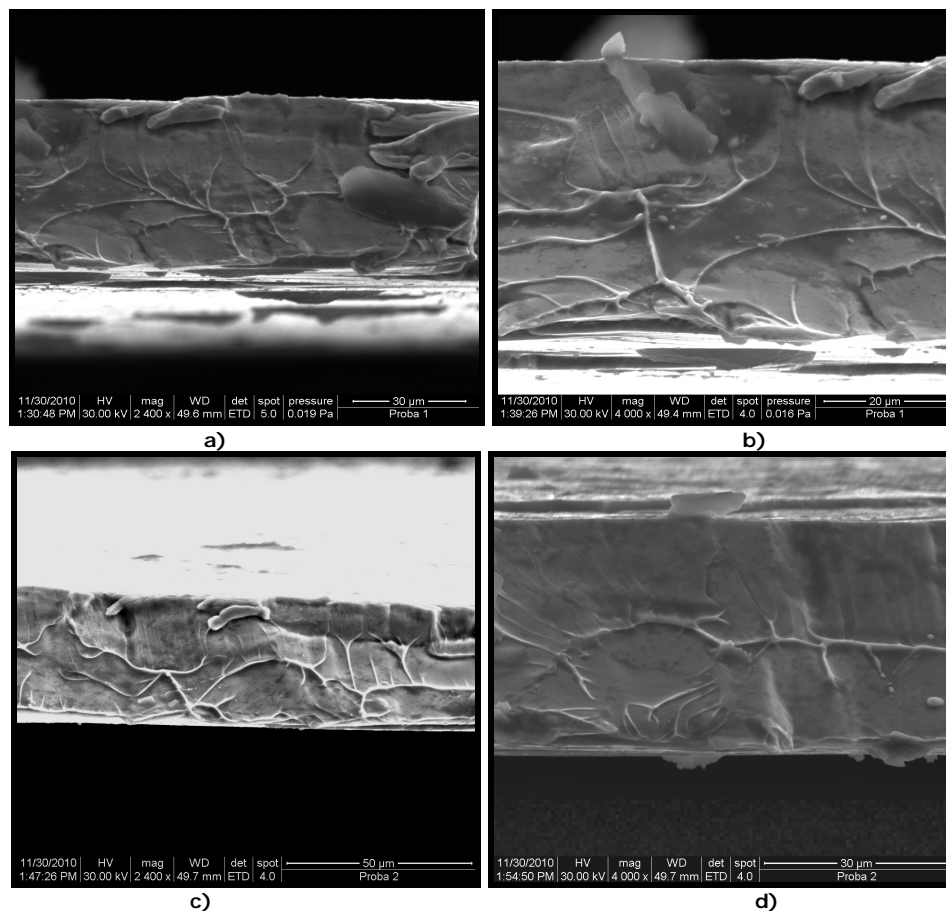


Figura 4.39. Aspectul suprafeței de rupere rezultat în urma încercării la tracțiune (a,b – pentru aliajul marcat cu M_1 și c,d – pentru aliajul marcat cu M_2)

În cazul aliajului marcat cu M_1 se remarcă faptul că deformările plastice sunt mai evidente decât cele ale aliajului marcat cu M_2 .

4.7.2. Analiza suprafeței de rupere obținută prin tracțiune la epruvetele debitate prin electroeroziune

În cazul imaginilor S.E.M. obținute pe suprafața de rupere a epruvetelor prelucrate prin electroeroziune (figura 4.40.) se observă că materialul prezintă aceleași zone (cu veinaj și netede) ca și imaginile S.E.M. obținute pe suprafața de rupere a epruvetelor prelucrate cu jet de apă (figura 4.39.).

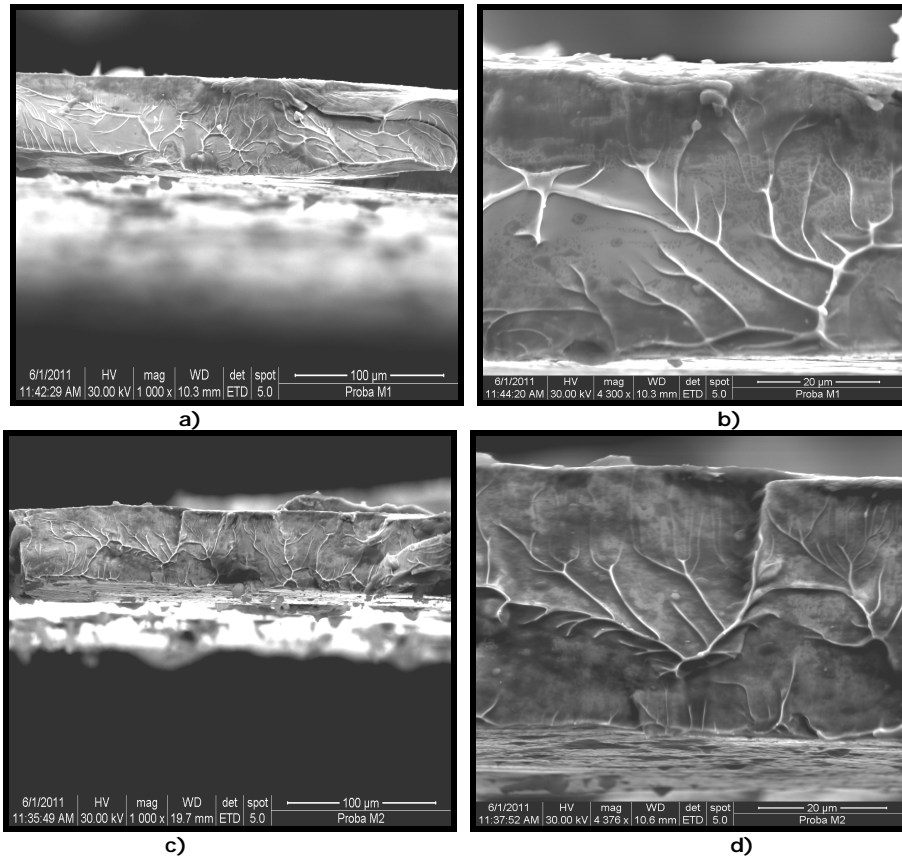


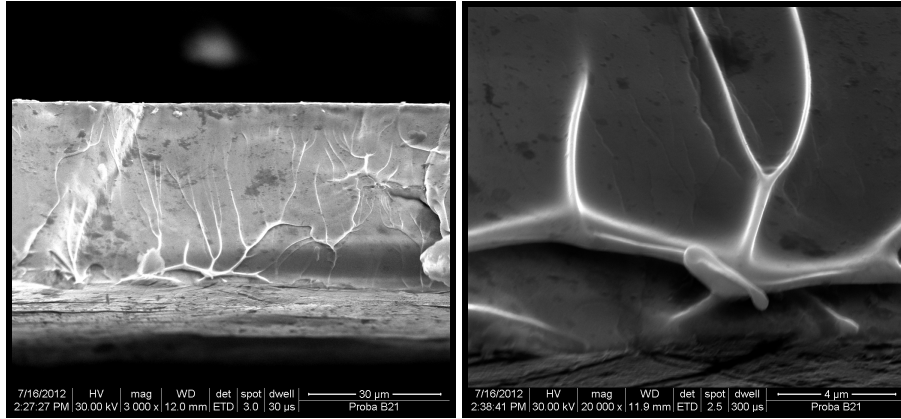
Figura 4.40. Aspectul suprafeței de rupere rezultat în urma încercării la tracțiune (a,b – pentru aliajul marcat cu M_1 și c,d – pentru aliajul marcat cu M_2)

În cazul epruvetelor prelucrate prin electroeroziune se observă că vienajul este mai pronunțat și se regăsește pe o zonă mai mare a suprafeței de rupere în comparație cu epruvetele debitate cu jet de apă.

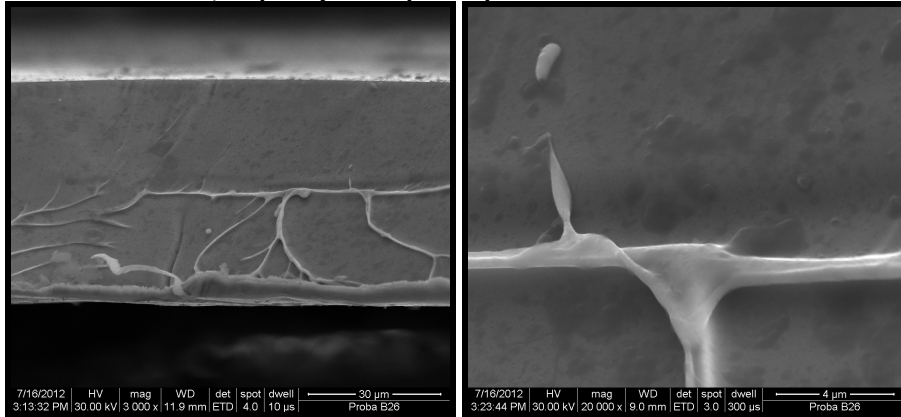
Aceste deformări plastice devin mai evidente odată cu creșterea rezistenței mecanice (starea de tensiune este mai mare între legăturile atomice la scurtă distanță.)

4.7.3. Analiza suprafeței de rupere obținută prin tracțiune la epruvetele rectificat

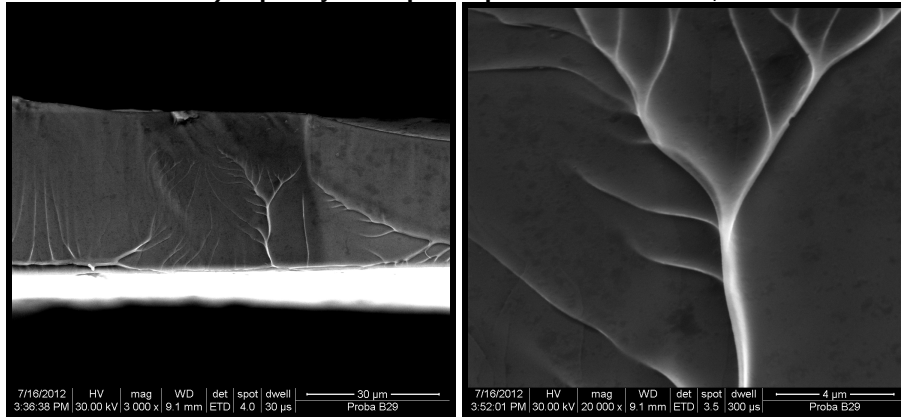
Analiza suprafeței de rupere s-a realizat cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj în vederea stabilirii modului de comportare a materialului la solicitări de întindere. În figura 4.41. și 4.42. sunt prezentate imaginile obținute pe suprafețele de rupere ale celor două aliaje la diferite viteze de solicitare .



a) Suprafața de rupere a probei marcate cu T₁



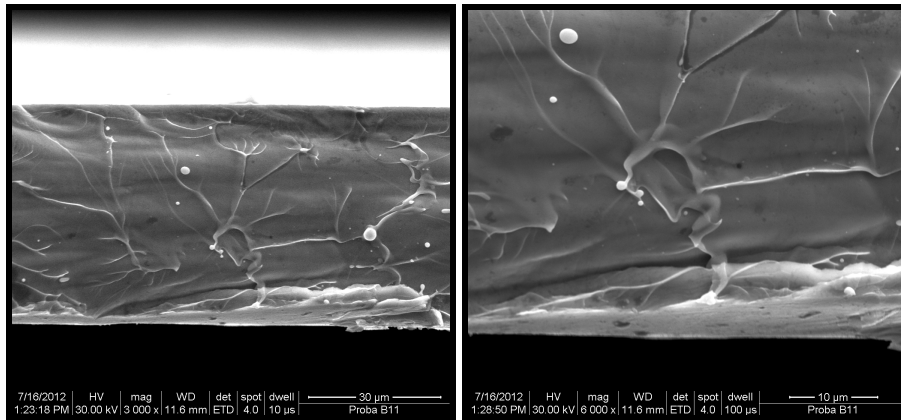
b) Suprafața de rupere a probei marcate cu T₄



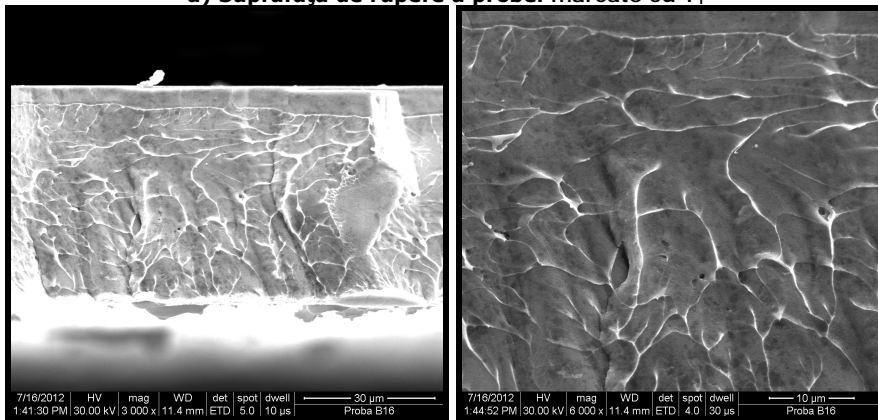
c) Suprafața de rupere a probei marcate cu T₇

Figura 4.41. Aspectul suprafeței de rupere pentru aliajul Ni₈₉Si₉B₂

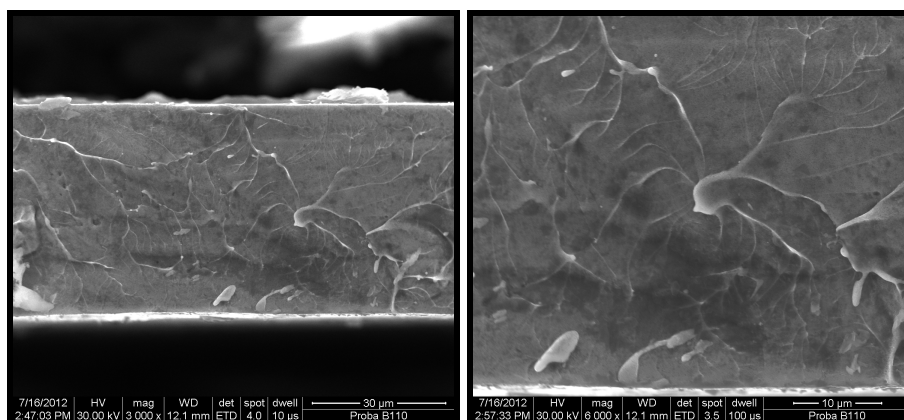
În cazul aliajului metalic amorf $Ni_{89}Si_9B_2$ se remarcă faptul că deformările plastice sunt mai evidente la viteza medie de solicitare, când apar și tensiunile cele mai mari în material. La viteza cea mai mare (figura 4.41.a) vienajul este mai redus datorită tensiunilor interne mai mici din material dar mai evident în comparație cu cel din imaginea 4.41.c la care viteza de solicitare este cu mult mai mică. În imaginile din figura 4.41.a. și 4.41.b. se observă foarte clar trecerea materialului în domeniul plastic.



a) Suprafața de rupere a probei marcate cu T₁



b) Suprafața de rupere a probei marcate cu T₄



c) Suprafața de rupere a probei marcate cu T₇

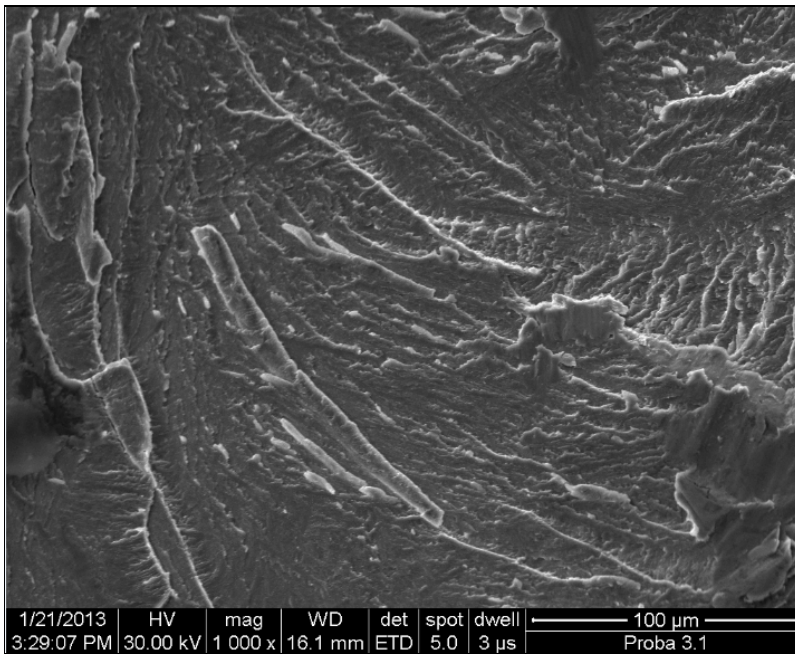
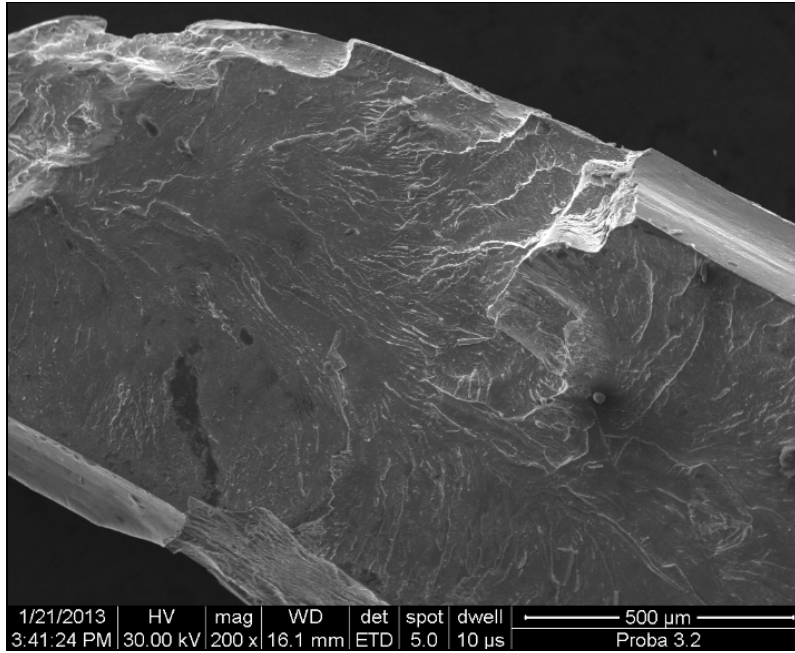
Figura 4.42. Aspectul suprafeței de rupere pentru aliajul Ni₆₈ Fe₃Cr₇ Si₈ B₁₄

Analizând imaginile din figura 4.42.a. se remarcă faptul că materialul suferă deformări plastice maxime, pe măsură ce viteza de sollicitare scade, deformările plastice (figura 4.42.b., 4.42.c.) sunt mai mici chiar dacă tensiunile interne din material cresc. Astfel în cazul aliajului Ni₆₈Fe₃Cr₇Si₈B₁₄ deformările plastice nu sunt dependente doar de intensitatea tensiunilor interne ci și de viteza de sollicitare.

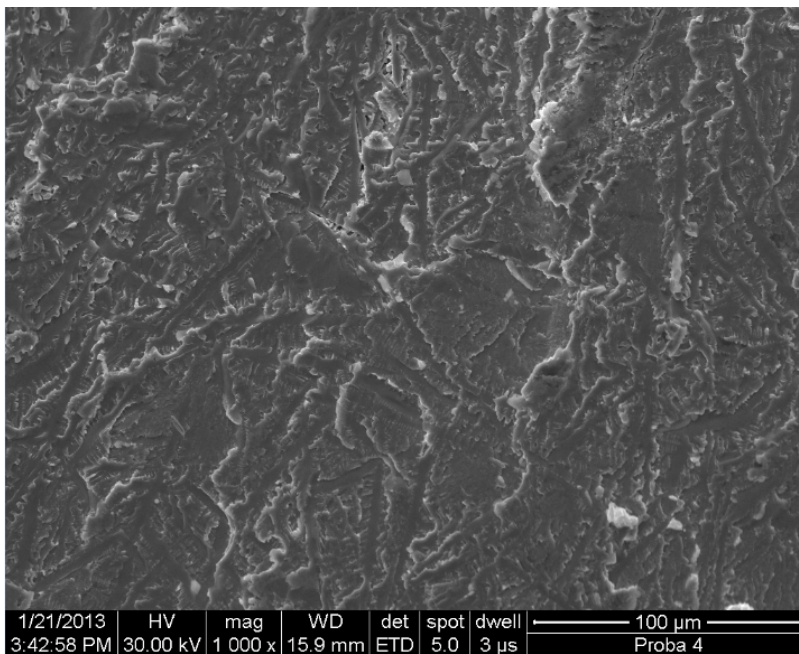
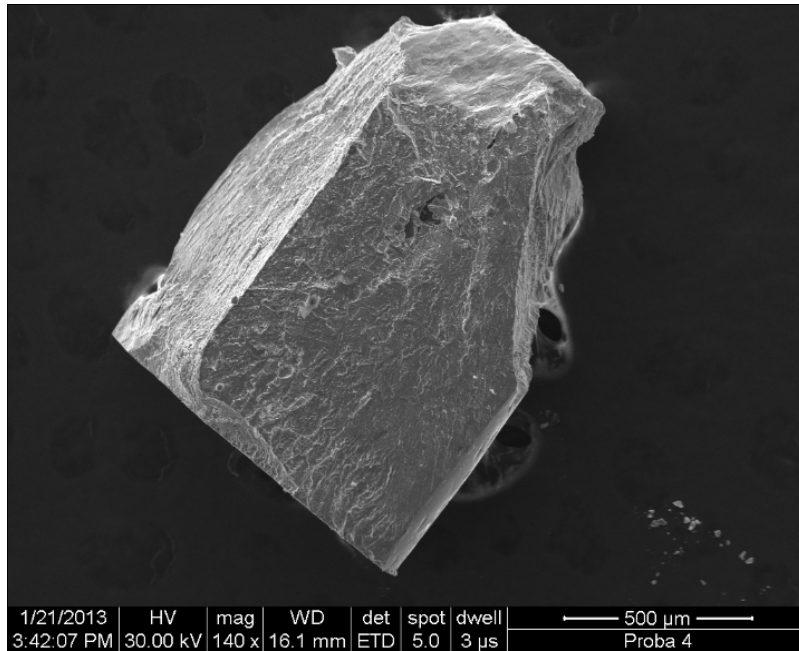
Vienajul se formează odată cu cedarea materialului datorită alunecărilor benzilor de forfecare, astfel apare o creștere adiabatică de temperatură, fapt ce provoacă trecerea materialului în domeniul plastic [2, 122]. Din cauza procesului de încetinire al ruperii, creșterea adiabatică a temperaturii este mai scăzută și deformările plastice sunt mai mici. Conform curbelor DTA este posibil ca doar o fază evidențiată în procesul de topire să treacă în domeniul plastic. Aspectul de vienaj se orientează după două direcții una principală și una secundară. Direcția principală este orientată pe lățimea epruvetei în direcția de propagare a fisurilor (direcția tensiunilor maxime) din care se produc ramificații pe direcția transversală (grosimea epruvetei). În acest interval (ordine la scurtă distanță între atomi) tensiunile interne sunt foarte mari, dacă se depășește limita maximă a deformației dintre legăturile atomice ale structurii amorfe materialul cedează brusc. Ruperea se produce în zone cu defecte (neomogenități, reduceri de secțiune, calitatea suprafeței prelucrate, etc.) favorizând apariția deformărilor plastice.

4.7.4. Analiza suprafețelor de rupere obținute prin compresiune

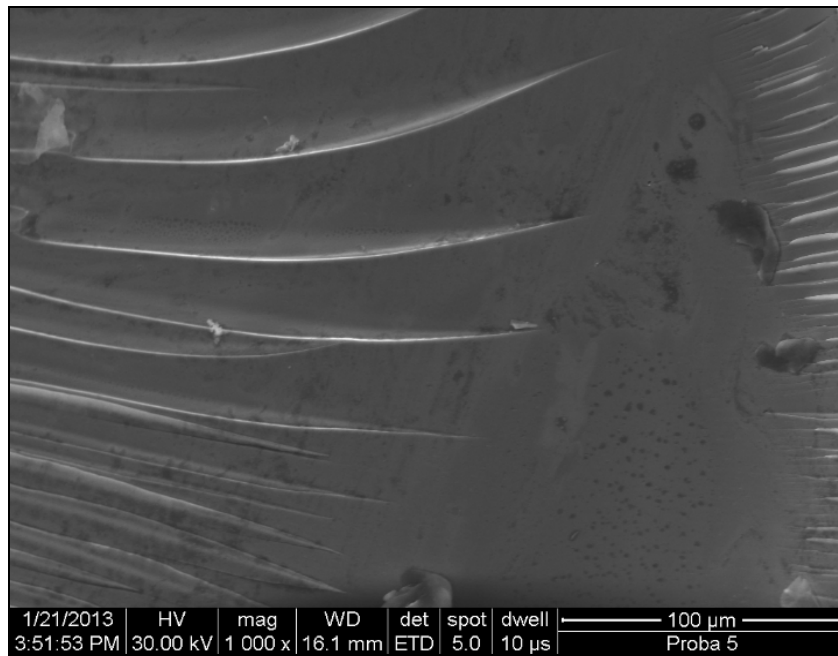
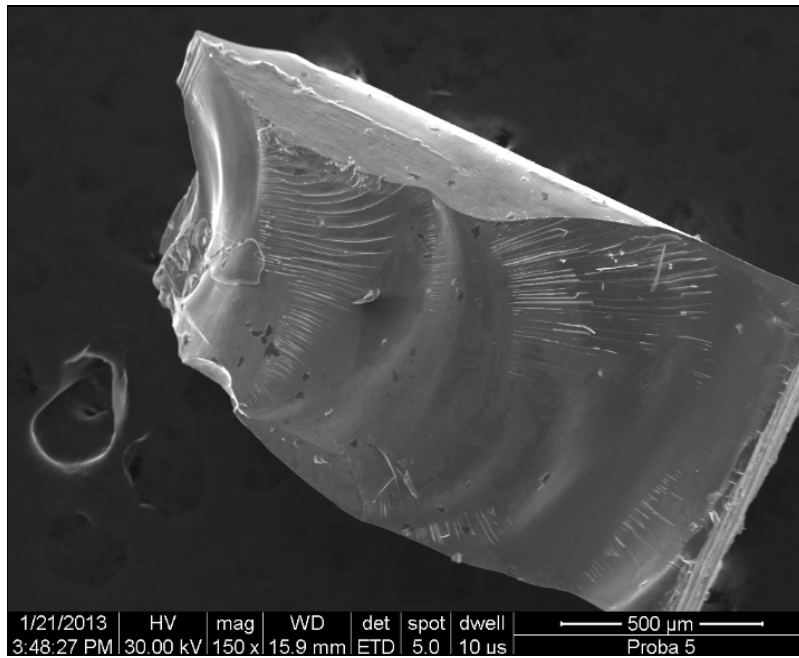
Probele de compresiune au fost supuse examinărilor prin microscopie electronică de baleiaj pentru a stabili modul de cedare al materialului sub acțiunea sollicitărilor de compresiune. Pentru ca suprafețele de rupere să fie comparate între ele s-au folosit aceleași mărimi. În figura 4.43. sunt reprezentate suprafețele de rupere ale epruvetelor solitate la compresiune, a) suprafața de rupere a epruvetei marcată cu C₁, b) suprafața de rupere a epruvetei marcată cu C₂, c) suprafața de rupere a epruvetei marcată cu C₃.



a) Suprafața de rupere a probei marcate cu C₁



b) Suprafața de rupere a probei marcate cu C₂



c) Suprafața de rupere a probei marcate cu C₃
Figura 4.43. Aspectul suprafeței de rupere pentru aliajul Ni₆₈Fe₃Cr₂Ga₄Si₅P₁₄B₄

În primul caz (figura 4.43.a.) materialul se comportă fragil la rupere, dar se remarcă faptul că în anumite zone apar și deformări plastice locale caracteristice structurilor amorfe. Această rupere fragilă apare și datorită unghiului sub care se produce ruperea epruvetei. În figura 4.43.b. se observă faptul că ruperea este asemănătoare cu cea din figura 4.43.a. În figura 4.43.c. suprafața de rupere este caracteristică aliajelor cu structură amorfă în care apar zone netede pe o suprafață foarte mare și zone cu deformări plastice reduse. După cum s-a prezentat și în cazul suprafețelor de rupere prin tracțiune ale aliajului $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ deformările plastice sunt dependente de intensitatea tensiunilor interne din material (în special în suprafața de rupere), viteza de încercare (viteza de propagare a fisurilor), compoziția chimică a aliajului și unghiul la care se produce ruperea.

4.8. Concluzii

În vederea obținerii unor aliaje metalice amorfe cu proprietăți mecanice de rezistență ridicată s-au ales aliaje pe bază de nichel. Benzile metalice amorfe au fost elaborate de către compania VACUUMSCHMELZE GmbH & Co. KG din Germania.

Aliajul metalic amorf sub formă de bară s-a elaborat în Laboratorul de procesare a materialelor amorfe și nanocristaline din cadrul departamentului IMF (Facultatea de Mecanică din Timișoara). În vederea obținerii structurii amorfe trebuie parcurse două etape. Într-o prima etapă s-a elaborat aliajul primar, acesta a fost retopit de patru ori sub strat de flux de trioxid de bor pentru omogenizarea compoziției chimice și evitarea impurificării topiturii. A doua etapă a elaborării aliajelor metalice amorfe masive a constat în retopirea și turnarea aliajului primar prin presiune într-o matrită de cupru.

Prin această metodă au fost obținute bare cu structură amorfă cu diametrul de 1 mm și o lungime ce variază între 20mm și 30 mm. Starea structurală a aliajelor metalice amorfe elaborate a fost pusă în evidență prin difracție de raze X.

Termostabilitatea aliajelor elaborate s-a determinat prin analiză termică diferențială. Se remarcă faptul că aliajele metalice amorfe sub formă bandă și bară au o bună stabilitate termică, temperatura de tranziție vitrosă (T_g) este în jur de 410 °C, temperatura de cristalizare (T_x) fiind aproximativ 480°C, și temperatura de topire în jur de 1050°C.

Pentru ca materialul să fie încercat la tracțiune este nevoie să se obțină epruvete cu porțiuni calibrată. Datorită durițăților ridicate, aceste epruvete nu au putut fi prelucrate prin metodele clasice de așchiere. Dintre metodele alternative de prelucrare s-a optat pentru metodele de tăiere prin electroeroziune cu fir și tăiere cu jet de apă. Avantajul utilizării unor astfel de instalații este posibilitatea de prelucrare cu o precizie relativ bună precum și a mai multor epruvete simultan (în pachet).

În urma prelucrărilor s-au obținut suprafețe cu rugozitate scăzută și precizie dimensională ridicată. Epruvetele de tracțiune prelucrate prin cele două procedee au fost încercate pe o mașină universală cu sarcina maximă de 5kN. În urma încercărilor de tracțiune asupra epruvetelor debitate cu jet de apă s-au obținut rezistențe mecanice maxime de 1465 N/mm² pentru aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ respectiv 1891 N/mm² pe aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$. Pe epruvetele prelucrate prin electroeroziune s-au obținut rezistențe mecanice maxime de 1589 N/mm² pentru aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$, respectiv de 2186 N/mm² pentru aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$.

Pe curbele caracteristice de tracțiune obținute asupra epruvetelor prelucrate cu jet de apă și electroeroziune apar niște paliere, datorate alunecării epruvetelor în dispozitivul special de prindere ori a dispozitivului în bacurile mașinii de încercat.

Datorită faptului că s-a folosit o înlănțuire a dispozitivelor de prindere, apar

și deformări elastice (aproximativ un milimetru) foarte mari ale celor două aliaje amorfe.

Pentru încercările de tracțiune la care s-a folosit micro-mașina cu sarcina maximă de 1kN și epruvete rectificatice se remarcă o creștere semnificativă a caracteristicilor de rezistență precum și a modulului de elasticitate.

Aceste diferențe mari se datorează calității suprafețelor prelucrate ale epruvetelor, sensibilitatea, rigiditatea sistemului de fixare și ghidare ale mașinii de încercat.

Epruvetele au fost supuse la diferite viteze de solicitare dar nu s-au observat deformări plastice ale materialului pe curbele de tracțiune. Ambele aliaje cedează în domeniul elastic. În cazul utilizării micro-mașinii de încercat la tracțiune aceste deplasări nu depășesc 40 μm . Rezultatele obținute pe micro-mașina de încercat la tracțiune sunt foarte apropiate de cele prezentate în literatura de specialitate.

Astfel, pe aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ s-au obținut valori maxime ale rezistenței mecanice de 2257 N/mm^2 și un modul de elasticitate longitudinal de 101 GPa. Pentru aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$, rezistența mecanică este de 2783 N/mm^2 iar modulul de elasticitate longitudinal de 115 GPa.

Încercarea la compresiune s-a realizat pe aceeași mașină de încercat folosită și la încercarea de tracțiune a epruvetelor debitate prin electroeroziune și jet de apă. Rezistența mecanică maximă obținută prin încercarea de compresiune este de 2713 N/mm^2 .

În urma încercărilor de tracțiune și compresiune s-a făcut o analiză a suprafețelor de rupere prin microscopie electronică de baleiaj. Astfel, suprafețele de rupere rezultate în urma încercărilor de tracțiune prezintă zone cu deformări plastice ce se formează datorită alunecărilor ce apar între benzile de forfecare.

Aceste proeminențe sunt variabile în funcție de intensitatea tensiunilor interne și viteza de solicitare ce provoacă ruperea epruvetei. În acest caz se produce o creștere adiatică de temperatură provocând trecerea materialului în domeniul plastic.

Aspectul de vienaj se orientează după două direcții, una principală și una secundară. Direcția principală este orientată pe lățimea epruvetei în direcția de propagare a fisurilor (direcția tensiunilor maxime) din care se produc ramificații pe direcția transversală (grosimea epruvetei). Ruperea se produce în zone cu defecte (neomogenități, dislocații, reduceri de secțiune, calitatea suprafeței prelucrate, etc.), favorizând apariția deformărilor plastice.

În cazul suprafețelor de rupere prin compresiune se constată faptul că materialul se comportă fragil la rupere dar sunt prezente și deformări plastice locale formate în momentul ruperii. După cum s-a prezentat și în cazul suprafețelor de rupere obținute prin tracțiune ale aliajului $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$, deformările plastice sunt dependente de intensitatea tensiunilor interne din material (în special în suprafața de rupere), viteza de încercare (viteza de propagare a fisurilor), compoziția chimică a aliajului și unghiul la care se produce ruperea.

Capitolul .5. Cercetări privind determinarea caracteristicilor mecanice ale aliajelor metalice amorfe prin încercări de imprimare cu micro și nanosarcini

Duritatea poate fi definită ca rezistența cvasistatică a unui corp față de deformări exclusiv locale, neomogene, sub acțiunea unor centre de forță punctiforme sau liniare [104]. În timpul penetrării deformarea materialului, precum și solicitarea variază continuu. Viteza deformării scade de la valoarea inițială de contact până la cvasi-anulare o dată cu terminarea duratei prestabilite, iar viteza de solicitare scade continuu datorită creșterii suprafeței de contact și încetinirea pătrunderii. Astfel, în timpul penetrării egalitatea deformațiilor elastice nu duce obligatoriu și la o egalitate a deformațiilor plastice sub acțiunea aceleiași încărcări locale. [104] Scopul încercărilor de duritate este de a obține informații cu privire la caracteristicile mecanice ale materialului. Duritatea este corelată cu proprietățile elastice și plastice ale materialului. Mărimea deformării permanente este dependentă de rezistența la compresiune a volumului de material dislocat, de rezistența la forfecare (alunecare), rezistența de formare și deplasare a dislocațiilor. Prin amprentare se produc deformări elastice, plastice precum și o durificare (ecruisare) variabilă în diferite zone ale suprafeței deformate prin compresiune. În domeniul deformărilor plastice este extrem de dificil de urmărit comportarea materialului prin amprentare datorită distribuțiilor complexe ale tensiunilor [104]. În cazul celor fragile pot apărea micro și macrofisuri la colțurile amprentei.

Pentru aceste metode de încercare probele cu dimensiuni reduse (figura 5.1.) sunt debitate și montate în inele polimerice apoi fixate cu rășină sintetică. Șlefuirea se execută cu ajutorul hârtiilor metalografice, care prezintă o finețe crescândă a particulelor abrazive formate, din carbură de siliciu. Lustruirea probelor se realizează mecanic cu mașina de lustruit, care este prevăzută cu un disc rotitor pe care se fixează o pâslă. La lustruire se depune pe pâslă o suspensie de diamant cu granulația de $3\mu\text{m}$. Proba lustruită se spală cu apă, se degresează cu alcool și apoi fiind uscată într-un curent de aer cald. Se acordă o mare atenție evitării încălzirii pieselor în cursul pregătirii.



Figura 5.1. Probă folosită la încercarea de imprimare cu micro și nanosarcini

5.1. Rezultate experimentale și interpretări

În acest subcapitol sunt prezentate rezultatele obținute în urma încercărilor de imprimare cu microsarcini pe aliajul metalic amorf masiv. În cazul aliajelor metalice amorfe elaborate sub formă de benzi s-au folosit metodele de imprimare cu micro și nanosarcini ce utilizează un instrument ce permite înregistrarea progresivă a forței și adâncimii de pătrundere. Aceste metode permit determinarea durtății și modulului de elasticitate fără a avea imaginea amprentei.

5.1.1. Metoda de determinare a microdurtății Vickers

Încercările de microdurate se folosesc frecvent la determinarea durtății asupra semifabricatelor cu dimensiuni reduse.

S-au făcut încercări de microdurate pe benzile metalice amorfe elaborate de către compania VACUUMSCHMELZE GmbH & Co. KG din Germania. Încercarea de microdurate s-a efectuat pe aparatul CSM Micro-Hardness Tester, aflat în dotarea Laboratorului Mecanic din Lille, Franța. S-au obținut valori de 919,7 pentru aliajul $Ni_{89}Si_9B_2$, respectiv 971,1 pentru aliajul $Ni_{68}Fe_3Cr_7Si_8B_{14}$ utilizând sarcina de amprentare 100gF. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Rezultatele încercării de microdurate

Nr.	Compoziția chimică	HV 0,1	Valoarea medie
1	$Ni_{89}Si_9B_2$	918,5	919,7
2		924,3	
3		932,6	
4		911,7	
5		911,6	
6	$Ni_{68}Fe_3Cr_7Si_8B_{14}$	960,2	971,1
7		974,3	
8		970,4	
9		964,3	
10		986,2	

Valorile de duritate obținute pe cele două aliaje metalice amorfe sunt foarte apropiate între ele. Se observă o creștere semnificativă a valorilor de duritate pentru aliajul metalic amorf ce are în compoziția chimică Fe și Cr.

În cazul aliajului metalic amorf masiv $Ni_{68}Fe_3Cr_2Ga_4Si_5P_{14}B_4$ la determinarea durtății s-a utilizat aparatul Volpert Micro-Vickers Hardness Tester digital, aflat în dotarea Laboratorului de metalografie din cadrul departamentului IMF, al Facultății de Mecanică Timișoara. S-a obținut astfel valoarea medie a durtății de 6,768GPa utilizând sarcina de amprentare 500gF. Rezultatele obținute în urma încercărilor sunt prezentate în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Rezultatele încercării de microdurate

Nr.	Compoziția chimică	HV 0,5
1	$Ni_{68}Fe_3Cr_2Ga_4Si_5P_{14}B_4$	680
2		672
3		674
4		668
5		690
Valoarea medie		676,8

Se observă că valorile de duritate sunt apropiate, la determinarea durtății materialului pot surveni anumite erori ce pot fi determinate de: neomogenitatea materialului examinat, erorile instrumentului de amprentare, calitatea suprafeței încercate.

5.1.2. Metoda de determinare prin amprentare cu micro și nanosarcini

Prin metoda amprentării cu micro și nanosarcini pot fi încercate, caracterizate și comparate diferite tipuri de materiale la care proprietățile mecanice variază foarte mult. Proprietățile mecanice sunt determinate pe baza curbelor obținute în urma încercării. Metodele de încercare sunt relativ simple și nu necesită o pregătire complexă a probelor încercate chiar dacă dimensiunile sunt reduse. Interpretarea rezultatelor este mai dificilă necesitând pregătire avansată în domeniu materialelor.

5.1.2.1. Metoda amprentării cu microsarcini

Pentru o caracterizare cât mai exactă a materialului s-au efectuat 19 încercări cu sarcini diferite. Rezultatele obținute la cele două aliaje metalice amorphe pe bază de nichel sunt prezentate în tabelul 5.3. unde (F) este sarcina de amprentare, (h_m) adâncimea maximă de pătrundere, respectiv (h_c) adâncimea de pătrundere a penetratorului în contact cu piesa.

Tabelul 5.3. Date obținute în urma încercării de amprentare cu microsarcini

Nr.	M ₁ Ni ₈₉ Si ₉ B ₂			M ₂ Ni ₆₈ Fe ₃ Cr ₇ Si ₈ B ₁₄		
	F _{max} [mN]	h _m [nm]	h _c [nm]	F _{max} [mN]	h _m [nm]	h _c [nm]
1	108.17	626.23	484.87	108.36	616.62	452.74
2	157.99	839.89	651.6	154.87	796.75	606.38
3	205.25	1005.38	768.62	208.46	985.64	742.26
4	259.24	1181.32	908.22	257.85	1143.55	867.33
5	305.81	1316.9	997.71	308.18	1289.86	973.78
6	358.91	1453.74	1104.01	356.43	1410.44	1066.18
7	409.66	1590.75	1212.45	408.61	1555.98	1168.81
8	459.84	1701.68	1292.15	459.57	1685.37	1261.56
9	509.07	1837.01	1397.22	506.24	1813.74	1363.94
10	558.31	1946.69	1456.4	558.62	1931.25	1440.19
11	609.44	2062.35	1545.61	609.32	2034.08	1501.24
12	658.1	2164.89	1618	660.59	2158.47	1606.37
13	710.04	2297.7	1712.61	709.35	2282.71	1686.94
14	759.72	2417.18	1791.73	760.9	2396.14	1759.27
15	805.06	2491.42	1844.52	810.13	2481.71	1799.03
16	909.85	2710.97	1980.45	910.14	2645.53	1896.59
17	1010.2	2928.61	2098.74	1007.37	2805.06	1966.89
18	1508.24	3813.3	2668.51	1507.77	3666.36	2520.36
19	2009.92	4655.1	3196.36	2013.3	4466.18	3029.16

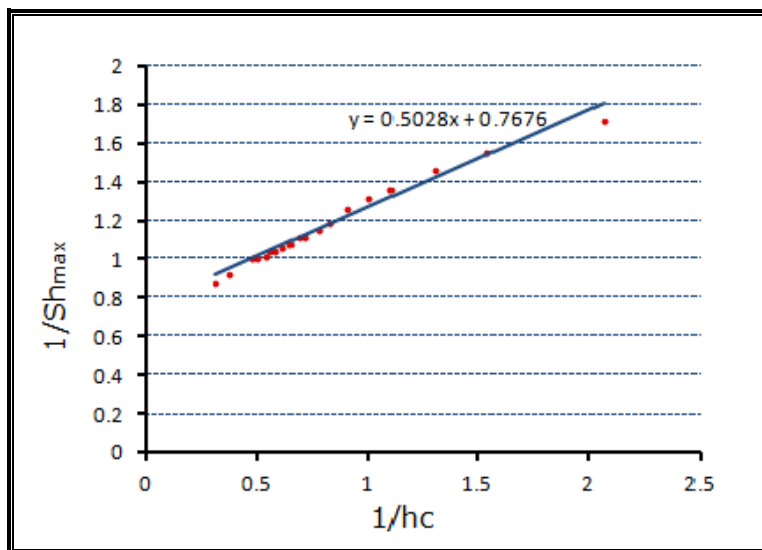
Determinarea modului de elasticitate pe curba de încărcare

În 1992. Oliver și Pharr [127] au propus ca modulul de rigiditate să fie calculat din capacitatea elastică a probei și a penetratorului, care influențează adâncimea de pătrundere și deformarea materialului. Când se aplică forța, reacțiunea acesteia produce o deviere a traiectoriei de pătrundere a penetratorului

în timpul încercării. Această deviere se adaugă la adâncimea de pătrundere. Devierea este de obicei direct proporțională cu forța aplicată. Corecția acestei devieri se realizează prin scăderea din adâncimea de pătrundere înregistrată de instrument, (h_m) a produsului dintre sarcina aplicată, F și capacitatea elastică a penetratorului, C_f (relația 5.1.).

$$h_{true} = h_m - C_f \cdot F \quad (5.1.)$$

Rigiditatea de contact este foarte importantă pentru calibrarea adâncimii de pătrundere înainte de a calcula modulul de rigiditate. Chiar și așa, nu este posibilă calibrarea înainte de a se efectua un număr suficient de măsurători, pentru a observa cum este influențată valoarea devierii în funcție de condițiile de încercare. Pentru a obține valoarea devierii se reprezintă grafic inversul contactului de rigiditate $1/Sh_{max}$ funcție de inversul adâncimii de contact $1/h_c$ (figura 5.2.) Reprezentarea este liniară, iar panta dreptei obținută este direct proporțională cu modulul de rigiditate a materialului.

a) Ni₈₉Si₉B₂

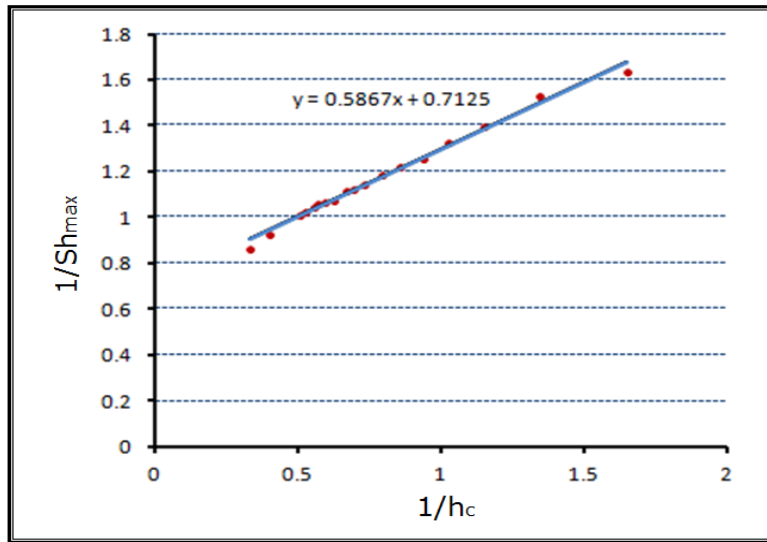
b) Ni₆₈Fe₃Cr₇Si₈B₁₄

Figura 5.2. Reprezentarea grafică a inversului contactului de rigiditate $1/Sh_{\max}$ funcție de inversul adâncimii de pătrundere $1/h_c$

Modulul de elasticitate redus E_R poate fi calculat din panta dreptei sau cu relația (5.2.):

$$\frac{1}{S(h_{\max})} = C_f + \sqrt{\frac{\pi}{24,5}} \cdot \frac{1}{2 \cdot \beta \cdot \gamma \cdot E_R} \cdot \frac{1}{h_c} \quad (5.2.)$$

unde:

C_f - capacitatea elastică (devierea) a penetratorului;

β - factor de corecție dependent de geometria penetratorului (pentru Vickers $\beta=1.05$);

γ - factor de corecție dependent de tipul penetratorului (pentru Vickers $\gamma = 1.068$);

h_c - adâncimea de contact;

S - rigiditatea materialului;

În urma calculelor efectuate, modul de elasticitate redus al aliajului metalic amorf Ni₈₉Si₉B₂ este 287 GPa, iar pentru aliajul Ni₆₈Fe₃Cr₇Si₈B₁₄ s-a obținut valoarea 263 Gpa.

Modulul de elasticitate al materialului (E_m) se determină conform relației (5.3.):

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1 - \nu_m^2}{E_m} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (5.3.)$$

unde:

- E_R - modulul de elasticitate redus;
- ν_m - coeficientul lui Poisson pentru materialul examinat;
- ν_i - coeficientul lui Poisson pentru penetratorul de diamant;
- E_i - modulul de elasticitate al penetratorului de diamant.

Așadar, considerând modulul de elasticitate al penetratorului de diamant de 1140 GPa și coeficientul lui Poisson de 0.07, iar coeficientul lui Poisson pentru materialul încercat de 0,35, rezultă un modul de elasticitate de 336 GPa pentru aliajul $Ni_{89}Si_9B_2$. respectiv 299 GPa pentru aliajul $Ni_{68}Fe_3Cr_7Si_8B_{14}$.

Determinarea modulului de elasticitate pe curba de descărcare

Modulul de elasticitate calculat pe curba de descărcare s-a efectuat cu ajutorul relației 5.4.

$$E = \frac{dF}{dh} \frac{1}{2h_c} \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{\pi}{24,5}} \quad (5.4.)$$

unde: E-modulul de elasticitate;

$$\frac{dF}{dh} = S = \text{rigiditatea materialului.}$$

În urma calculelor s-a obținut un modul de elasticitate de 112 GPa pentru aliajul $Ni_{89}Si_9B_2$. respectiv 116 GPa pentru aliajul $Ni_{68}Fe_3Cr_7Si_8B_{14}$.

Determinarea durtății

Pe baza rezultatelor obținute în tabelul 5.2. se poate determina durtatea Martens și durtatea HIT (durtatea de contact) conform relațiilor 5.5. și 5.8.

$$HM = \frac{F}{26.43h_m^2} \quad (5.5.)$$

Durtatea Martens [HM] este egală cu durtatea Vickers [HV] dacă se consideră diagonala penetratorului egală cu adâncimea de pătrundere conform relațiilor 5.6 și 4.21[127].

$$h = \frac{d}{2\text{tg}68^\circ} = \frac{d}{7} \quad (5.6.)$$

$$HV = 1.854 \frac{F}{(7h^2)} = 1.854 \frac{F}{49h^2} = \frac{F}{49h^2} = \frac{F}{26.43h_{\max}^2} = HM \quad (5.7.)$$

Pentru determinarea durtății Martens la adâncimea maximă de pătrundere h_m se aplică o corecție simbolizată cu h_{true} conform relației 5.1.

$$HIT = \frac{F}{24.5h_c^2} \quad (5.8.)$$

Valorile de duritate ale celor două aliaje metalice amorse investigate sunt prezentate în tabelul 5.4.

Tabelul 5.4. Valorile durității de contact [HIT] și a durității Martens [HM]

Nr.	M ₁ Ni ₈₉ Si ₉ B ₂			M ₂ Ni ₆₈ Fe ₃ Cr ₇ Si ₈ B ₁₄		
	F _{max} [N]	HIT [GPa]	HM [GPa]	F _{max} [mN]	HIT [GPa]	HM [GPa]
1	0.10817	18.779	11.7317	0.10836	21.577	12.53761
2	0.15799	15.188	9.844097	0.15487	17.191	11.15754
3	0.20525	14.180	9.155569	0.20846	15.443	10.13571
4	0.25924	12.827	8.570786	0.25785	13.990	9.543508
5	0.30581	12.539	8.28256	0.30818	13.265	9.166509
6	0.35891	12.019	8.134101	0.35643	12.798	9.05879
7	0.40966	11.374	7.867856	0.40861	12.208	8.673966
8	0.45984	11.241	7.844428	0.45957	11.786	8.449461
9	0.50907	10.643	7.525269	0.50624	11.107	8.123501
10	0.55831	10.743	7.44211	0.55862	10.992	8.03069
11	0.60944	10.412	7.321033	0.60932	11.035	8.020622
12	0.6581	10.260	7.253354	0.66059	10.449	7.803213
13	0.71004	9.880	6.996788	0.70935	10.174	7.55069
14	0.75972	9.659	6.813317	0.7609	10.034	7.429349
15	0.80506	9.658	6.871429	0.81013	10.216	7.47341
16	0.90985	9.468	6.667182	0.91014	10.327	7.587676
17	1.0102	9.361	6.422663	1.00737	10.628	7.645012
18	1.50824	8.645	6.039963	1.50777	9.688	7.273624
19	2.00992	8.029	5.666746	2.0133	8.955	6.978947

În figurile 5.3. și 5.5. sunt reprezentate curbele caracteristice de încărcare (sarcină-deplasare) iar în figurile 5.4. și 5.6. sunt reprezentate curbele caracteristice $F/h_{true}-h_{true}$.

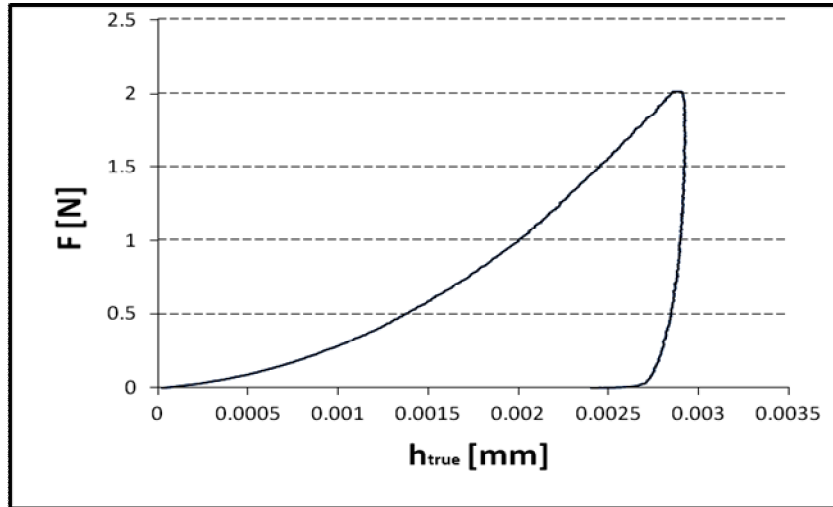


Figura 5.3. Curba caracterică de încărcare-descărcare F/h_{true} pentru aliajul Ni₈₉Si₉B₂

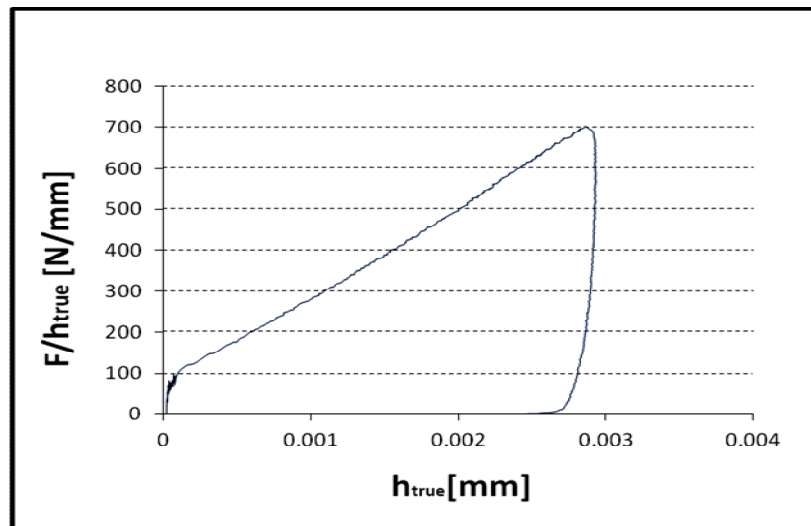


Figura 5.4. Curba caracterică de încărcare-descărcare $F/h_{true}/h_{true}$ pentru aliajul Ni₈₉Si₉B₂

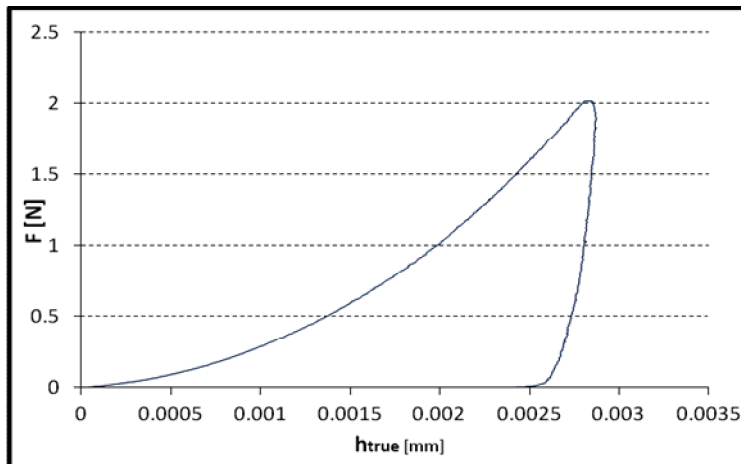


Figura 5.5. Curba caracteristică de încărcare-descărcare F/h_{true} pentru aliajul $Ni_{68}Fe_3Cr_7Si_8B_{14}$

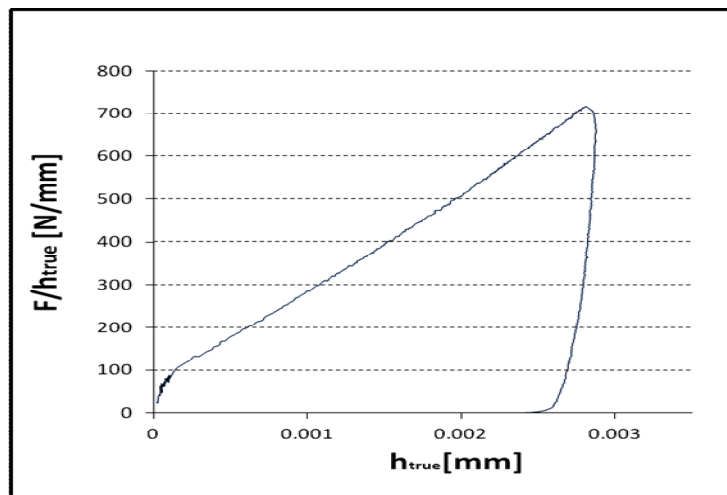


Figura 5.6. Curba caracteristică de încărcare-descărcare $F/h_{true}/h_{true}$ pentru aliajul $Ni_{68}Fe_3Cr_7Si_8B_{14}$

Analizând curbele de încărcare din figurile 5.3. și 5.5. se observă că în prima parte se produc deformările elastice și plastice mai mari ale materialului, datorită faptului că deplasarea crește foarte mult. În a doua parte a curbei cresc deformările elastice și încep să scadă cele plastice până în momentul în care sarcina prestabilită de amprentare este anulată datorită creșterii suprafeței amprentate. Apoi urmează o menținere sub sarcină de 15 secunde și reducerea progresivă a sarcinii până la anulare. Curbele de încărcare din figurile 5.4. și 5.6. pun în evidență faptul că materialul se deformează elastic în prima fază după care se produc deformările plastice. În zona de menținere sub sarcină se observă o scădere datorită deformării materialului în perioada de menținere urmând apoi descărcarea. În mare măsură neconcordanța ce apare între rezultatele încercărilor se datorează faptului că apar

deformații elastice diferite ale penetratoarelor, precum și a frecărilor ce apar la interfața penetratorului cu materialul deformat. Intensitatea frecărilor dintre penetrator și material este dependentă de natura materialului și calitatea prelucrării suprafeței penetratorului (rugozitatea suprafeței). În timpul penetrării, deformarea materialului, precum și solicitarea variază continuu. Determinarea durității trebuie urmărită în domeniul deformațiilor plastice pentru o interpretare concludentă a calității materialului. Astfel în timpul penetrării egalitatea deformațiilor elastice nu duce obligatoriu și la o egalitate a deformațiilor plastice sub acțiunea aceleiași sarcini locale.

Caracteristicile de rezistență calculate pe panta de încărcare sunt semnificativ mai mari datorită tensiunilor superficiale și tensiunilor interne din material ce provoacă abateri de măsurare la forțe mici. În cazul determinării modulului de elasticitate și durității pe curba de descărcare, valorile acestora sunt foarte apropiate de cele obținute prin metodele clasice.

5.1.2.2. Metoda amprentării cu nanosarcini

În urma încercării de amprentare cu nanosarcini se obține modulul de elasticitate pe curba de încărcare, descărcare precum și duritatea în domeniul elastic, plastic. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 5.5. și 5.6.

Modulul de elasticitate (E) se calculează conform relației (5.9.)

$$E = \frac{dF}{dh} \cdot \frac{1}{2h_{\max}} \cdot \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{\pi}{24,5}} \quad (5.10.)$$

unde:

$\frac{dF}{dh}$ = S - rigiditatea materialului;

h_{\max} - adâncimea de pătrundere;

β - factor de corecție ce ține de geometria penetratorului (pentru Bergovich $\beta=1.034$).

Duritatea H este calculată prin raportarea forței maxime de încercare F_{\max} la aria suprafeței A_s și adâncimea de pătrundere h_{\max} , conform relației (5.11.).

$$H = \frac{F_{(\max)}}{24,5 * h_{\max}^2} \quad (5.11.)$$

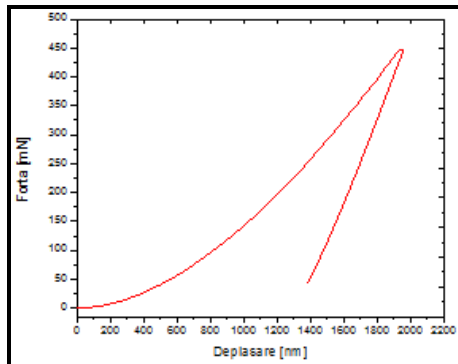
Tabelul 5.5. Rezultate obținute pe curba de încărcare

Nr. Crt	Aliajul amorf	Marcaj probă	Duritatea H [GPa]	Modulul de elasticitate E [GPa]
1	Ni ₈₉ Si ₉ B ₂	T 1.1	11,115	176
2		T 1.2	10,847	172
3		T 1.3	12,378	188
4		T 1.4	16,546	240
5	Ni ₆₈ Fe ₃ Cr ₇ Si ₈ B ₁₄	T 2.1	13,576	193,6
6		T 2.2	14,506	217,695
7		T 2.3	13,058	198,313
8		T 2.4	12,728	187,216

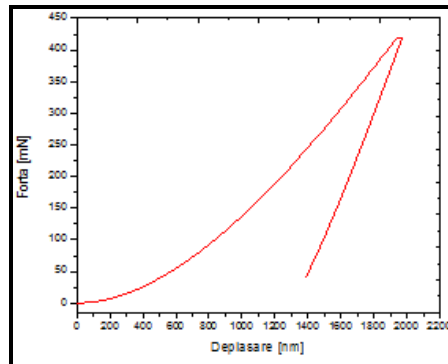
Tabelul 5.6. Rezultate obținute pe curba de descărcare

Nr. Crt	Aliajul amorf	Marcaj probă	Duritatea H [GPa]	Modulul de elasticitate E [GPa]
1	Ni ₈₉ Si ₉ B ₂	T 1.1	8,143	88,307
2		T 1.2	7,6	80,287
3		T 1.3	8,122	87,891
4		T 1.4	8,271	90,908
5	Ni ₆₈ Fe ₃ Cr ₇ Si ₈ B ₁₄	T 2.1	9,418	103,613
6		T 2.2	9,666	102,804
7		T 2.3	9,443	104,909
8		T 2.4	9,245	101,398

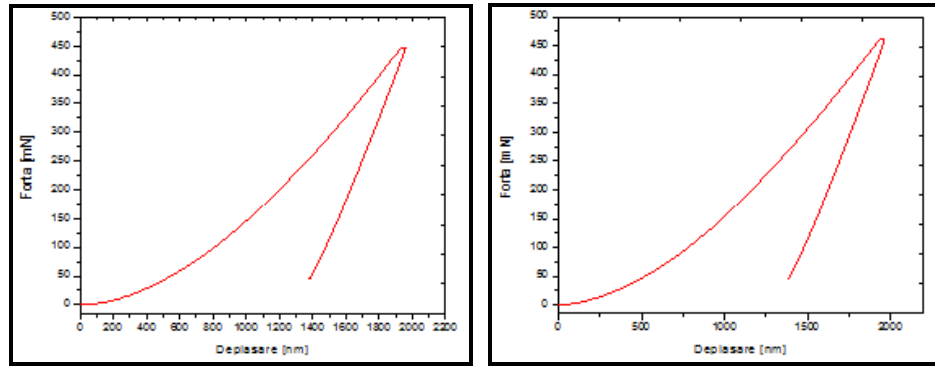
În figurile 5.7. și 5.8. sunt prezentate curbele de încărcare-descărcare în funcție de adâncimea de pătrundere pentru cele două aliaje metalice amorf.



T 1.1



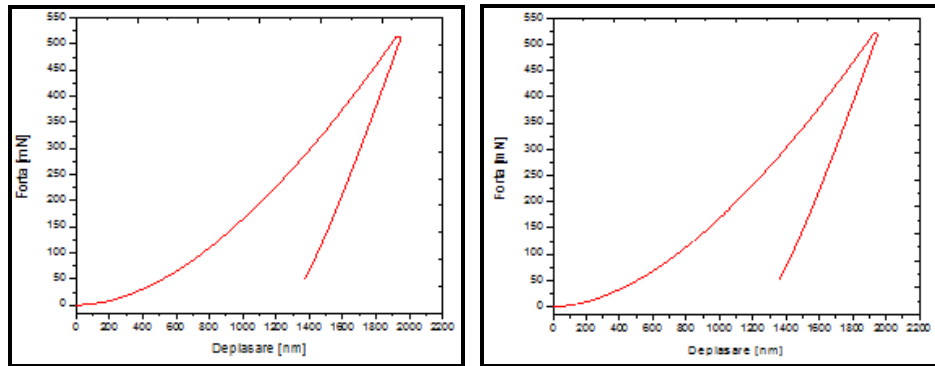
T 1.2



T 1.3

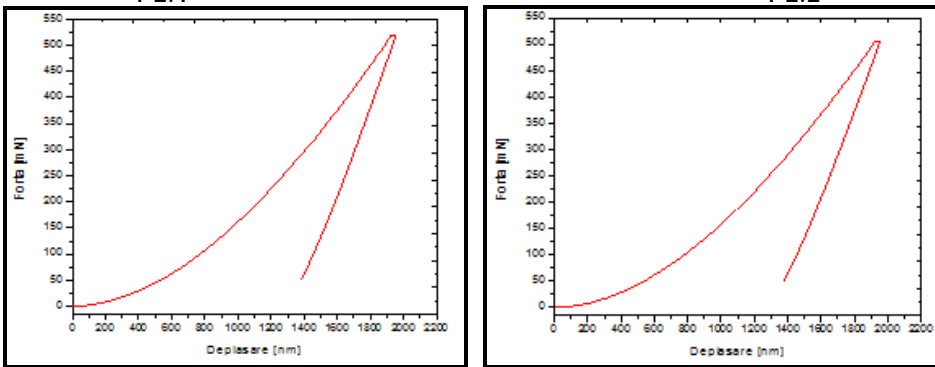
T 1.4

Figura 5.7. Curbele caracteristice (Forță/Deplasare) obținute în urma încercării de amprentare cu nanosarcini pe aliajul amorf $Ni_{99}Si_9B_2$



T 2.1

T 2.2



T 2.3

T 2.4

Figura 5.8. Curbele caracteristice (Forță/Deplasare) obținute în urma încercării de amprentare cu nanosarcini pe aliajul amorf $Ni_{68}Fe_3Cr_7Si_8B_{14}$

Analiza deformărilor plastice provocate de penetrator s-au efectuat cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj. În urma acestor investigații s-au obținut imaginile din figurile 5.9. și 5.10.

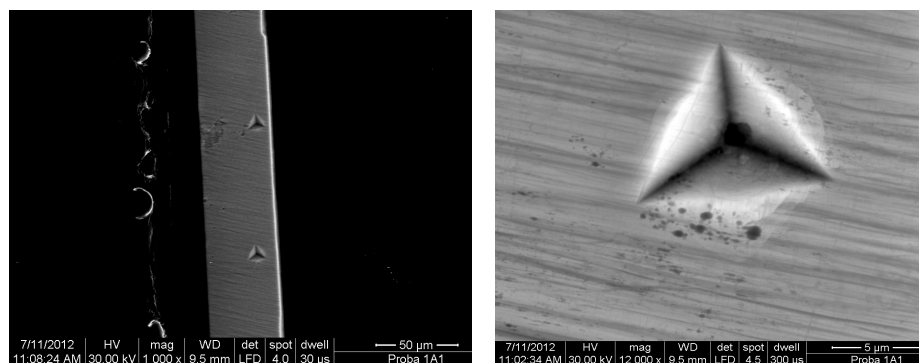


Figura 5.9. Aspectul urmelor obținute pe aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ prin microscopie electronică de baleiaj

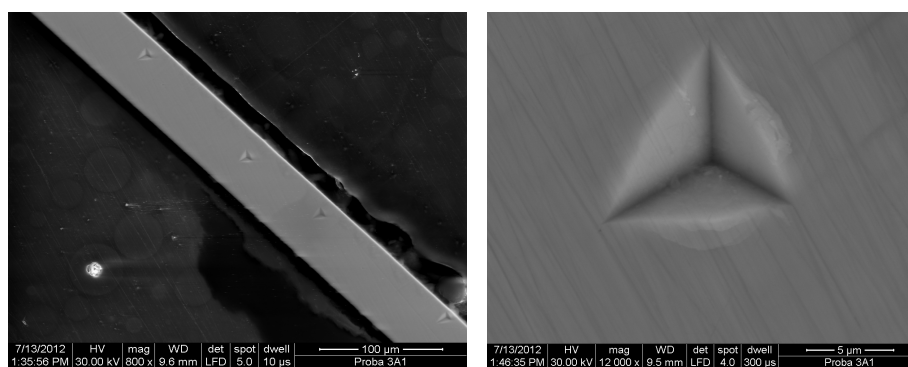


Figura 5.10. Aspectul urmelor obținute pe aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ prin microscopie electronică de baleiaj

Analizând curbele de încărcare-descărcare ale celor două aliaje se observă că ambele materiale se comportă bine sub acțiunea sarcinii (nu apar discontinuități pe curba de încărcare sau descărcare). În cazul în care sarcina de imprimare este foarte mică apar doar deformări elastice ale suprafeței, iar dacă valoarea acțiunii mecanice este suficient de mare se produc și deformări plastice.

Pentru a caracteriza un material din punct de vedere mecanic este necesar ca materialul să sufere un grad minim de deformare plastică. Se remarcă faptul că la aceleși grad de deformare al materialului forța variază (aproximativ 60 mN), făcând astfel diferența între valorile proprietăților mecanice ale celor două materiale.

Urmărind imaginile S.E.M. din figura 5.9. și 5.10. se constată că materialul din apropierea amprentelor se comportă diferit sub acțiunea sarcinii.

În figura 5.9. se remarcă o alunecare mai pronunțată a planelor pe conturul amprentei provocând creșterii de material la margine. În cazul materialului din figura 5.10. se constată că alunecările de plane sunt mai reduse și neuniforme pe conturul amprentei. Astfel aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$, pare să devină mai fragil sub acțiunea tensiunilor interne produse de penetrator prin aplicarea sarcinii în comparație cu aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$. Planele de alunecare sunt mai evidente, afectând o suprafață mai mare de material din jurul urmei.

În figura 5.11. și 5.12. sunt reprezentate curbele caracteristice ale celor două aliaje, respectiv variația modului de elasticitate în funcție de adâncimea de pătrundere.

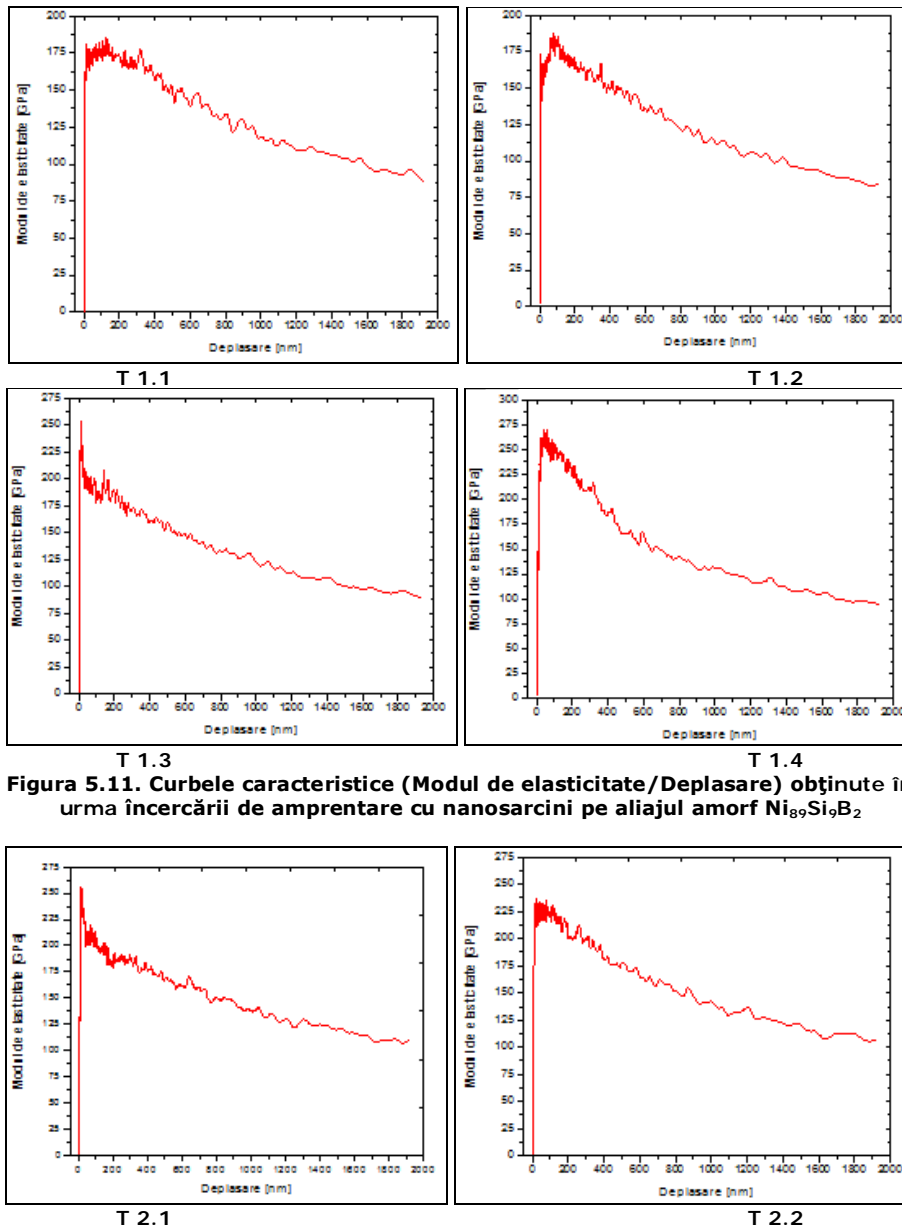


Figura 5.11. Curbele caracteristice (Modul de elasticitate/Deplasare) obținute în urma încercării de amprentare cu nanosarcini pe aliajul amorf $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$

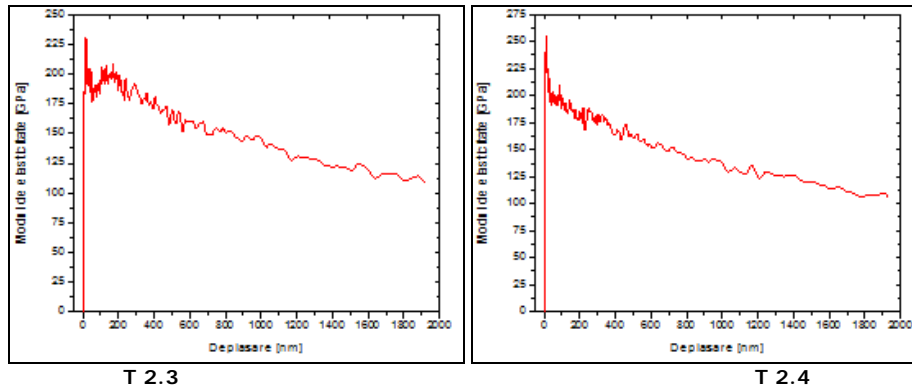
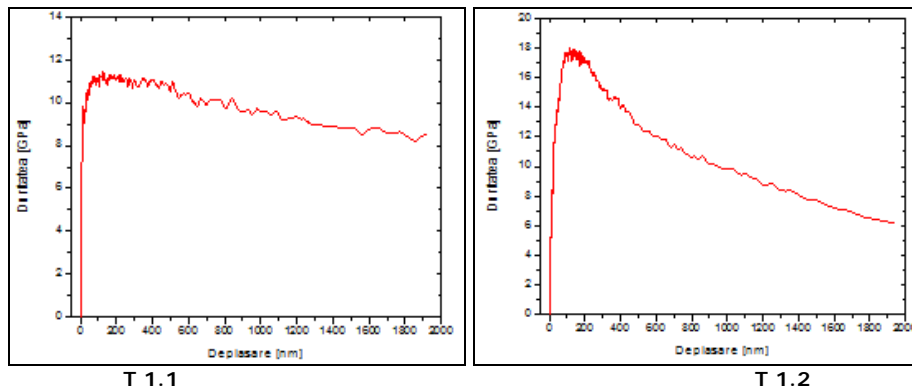
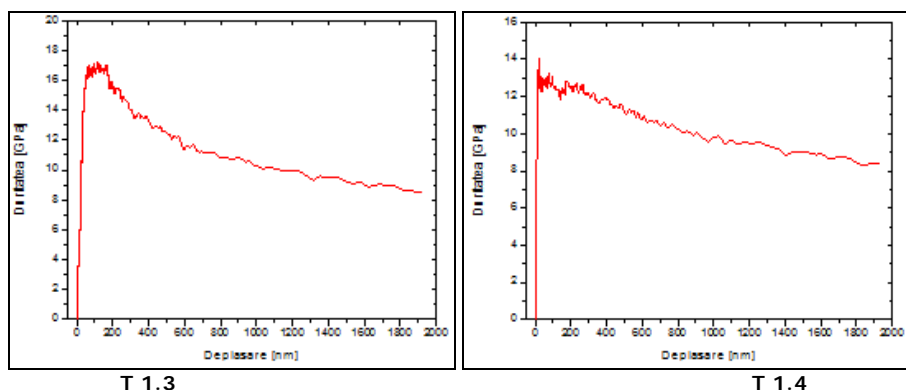


Figura 5.12. Curbele caracteristice (Modul de elasticitate/Deplasare) obținute în urma încercării de amprentare cu nanosarcini pe aliajul amorf $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$

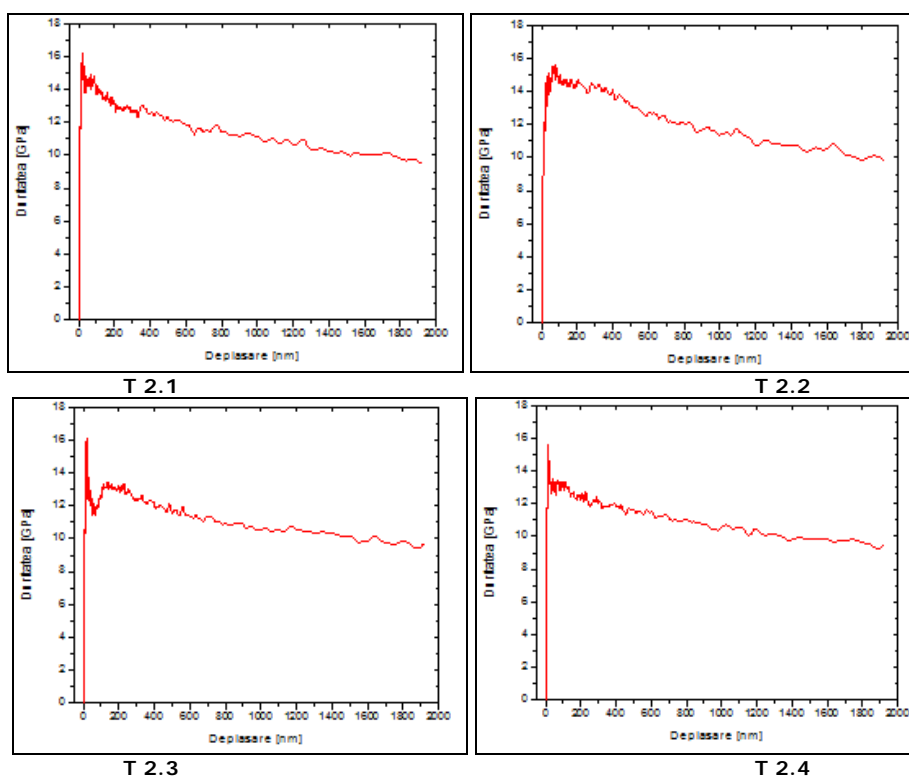
Analizând curbele din figura 5.11. și 5.12. se observă că modulul de elasticitate determinat pe panta de încărcare variază foarte mult cu deplasarea (adâncimea de pătrundere). Diferențe mari între valorile modulului de elasticitate se întâlnesc în cazul aliajului $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$, la care modulul de elasticitate atinge valoarea maximă în comparație cu aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$. Curbele din figura 5.11. pun în evidență faptul că modulul de elasticitate are valori ridicate chiar și la deplasări mai mari, respectiv în cazul curbelor din figura 5.12., modulul de elasticitate crește liniar cu deplasarea după care scade brusc.

În figurile 5.13. și 5.14. sunt reprezentate curbele caracteristice ale celor două aliaje în funcție variația durtății cu adâncimea de pătrundere.





T 1.3 T 1.4
Figura 5.13. Curbele caracteristice (Duritate/Deplasare) obținute în urma încercării de amprentare cu nanosarcini pe aliajul amorf $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$



T 2.1 T 2.2
 T 2.3 T 2.4
Figura 5.14. Curbele caracteristice (Duritate/Deplasare) obținute în urma încercării de amprentare cu nanosarcini pe aliajul amorf $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$

Pe baza curbelor din figurile 5.13. și 5.14. se constată că aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ prezintă valori foarte apropiate ale durtății pe panta de încărcare în comparație cu aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$. Valoarea maximă a durtății este obținută pe aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ la sarcini și deformații mici. Pe măsură ce cresc sarcina de amprentare și

deformația, valoarea durității scade foarte mult, devenind mai mică decât a aliajului $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$.

În figurile 5.15. și 5.16. sunt reprezentate curbele caracteristice ale celor două aliaje în funcție variația rigidității materialului cu adâncimea de pătrundere.

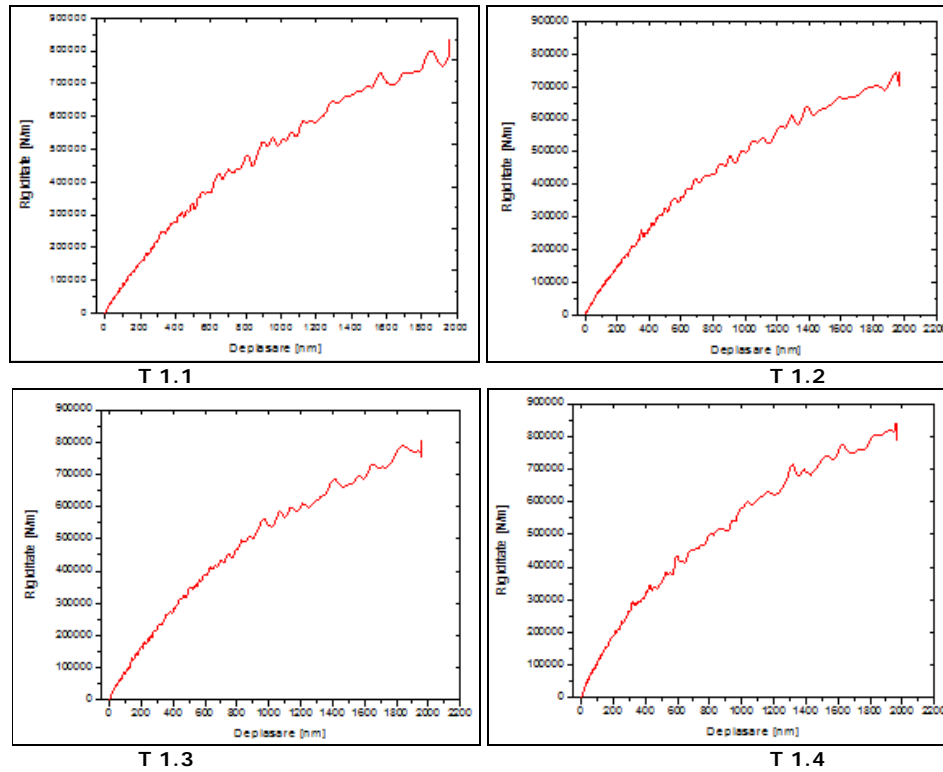
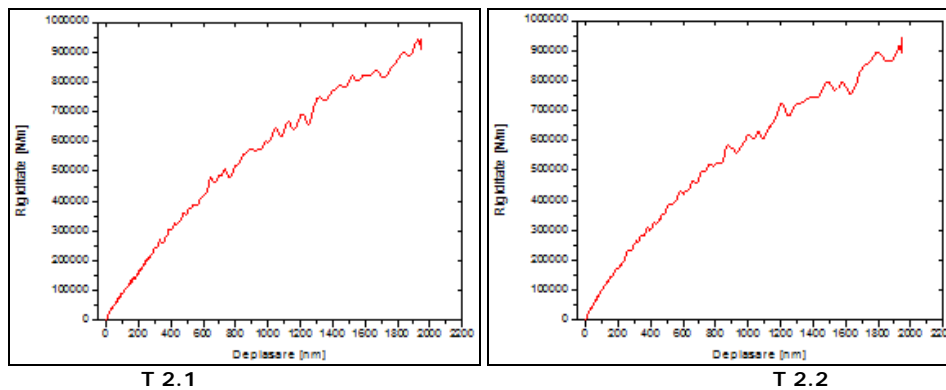


Figura 5.15. Curbele caracteristice (Rigiditate/Deplasare) obținute în urma încercării de amprentare cu nanosarcini pe aliajul amorf $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$



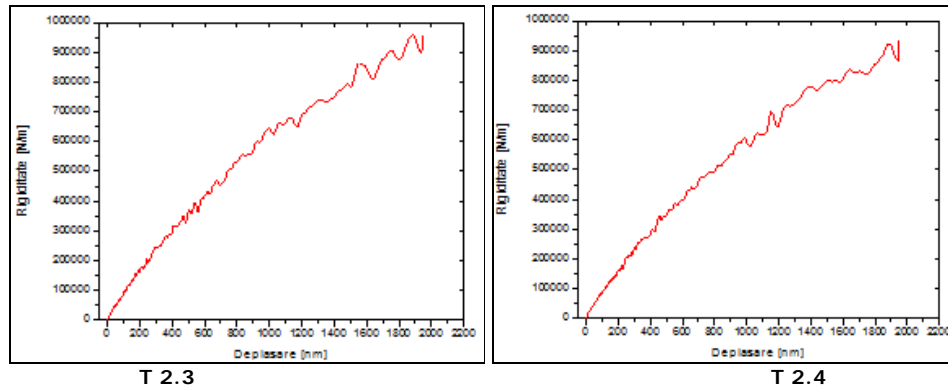
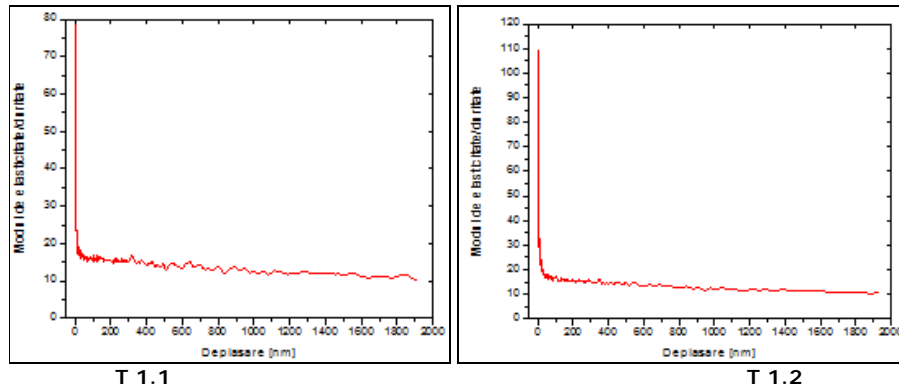


Figura 5.16. Curbele caracteristice (Rigiditate/Deplasare) obținute în urma încercării de amprentare cu nanosarcini pe aliajul amorf $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$

Conform curbelor din figurile 5.15. și 5.16. se constată că rigiditatea maximă la deplasarea maximă are valorile cele mai mari pentru aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$. Se observă faptul că la deplasări foarte mici, rigiditatea maximă este întâlnită la aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$. Comportarea celor două materiale este diferită la același grad de deformare.



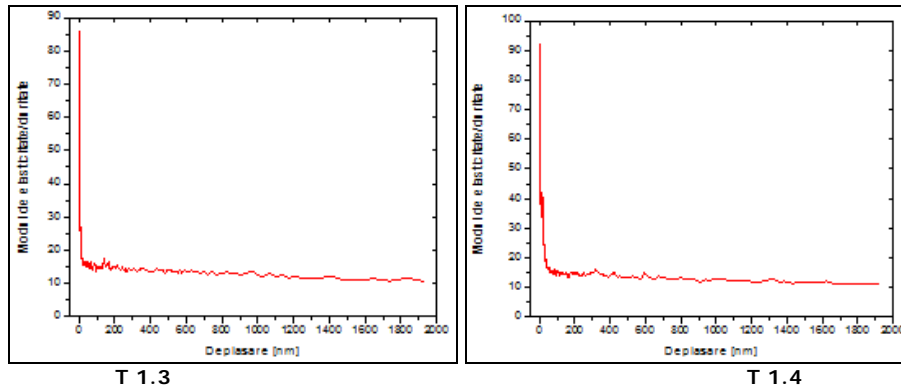


Figura 5.17. Curbele caracteristice (Modul de elasticitate/Duritate funcție de Deplasare) obținute în urma încercării de amprentare cu nanosarcini pe aliajul amorf $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$

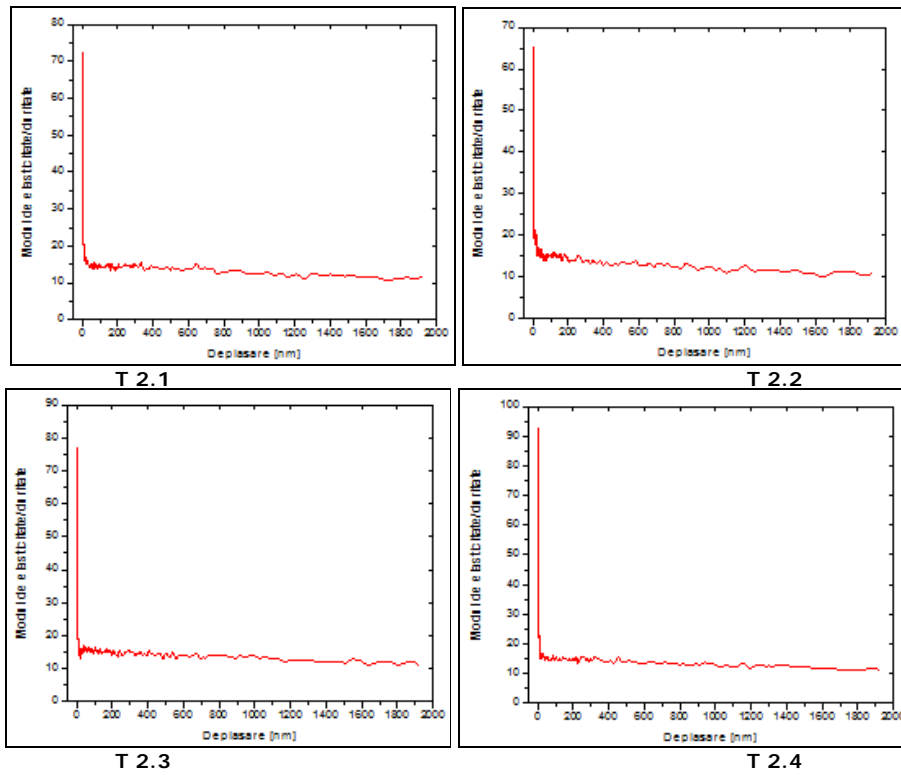


Figura 5.18. Curbele caracteristice (Modul de elasticitate/Duritate funcție de Deplasare) obținute în urma încercării de amprentare cu nanosarcini pe aliajul amorf $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$

Analizând curbele caracteristice (figurile 5.17. și 5.18) ale celor două aliaje metalice amorphe se constată că aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ este mai stabil din punctul de

vedere al solicitărilor de compresiune cu sarcină concentrată. Această stabilitate este dată de liniaritatea și intervalul mai îngust reprezentat în partea de jos a curbelor.

5.2. Concluzii

La determinarea durității probelor cu grosimi de ordinul micrometrilor este necesar ca acestea să fie înglobate în inele metalice sau polimerice fixate cu rășină. Prelucrarea suprafețelor în vederea încercărilor de amprentare se realizează similar cu pregătirea probelor metalografice.

S-au făcut încercări de microduritate pe benzile metalice amorfe elaborate de către compania VACUUMSCHMELZE GmbH & Co. KG din Germania.

Încercarea de microduritate s-a efectuat pe aparatul CSM Micro-Hardness Tester, aflat în dotarea Laboratorului Mecanic din Lille, Franța. S-au obținut valori de 919,7 pentru aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$, respectiv 971,1 pentru aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ utilizând sarcina de amprentare 100gF.

În cazul aliajului metalic amorf masiv $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Ga}_4\text{Si}_5\text{P}_{14}\text{B}_4$ la determinarea durității s-a utilizat aparatul Volpert Micro-Vickers Hardness Tester digital, aflat în dotarea Laboratorului de metalografie din cadrul departamentului IMF, al Facultății de Mecanică Timișoara. S-a obținut astfel valoarea medie a durității de 6,768GPa utilizând sarcina de amprentare 500gF.

Utilizând un instrument de duritate ce permite trasarea unor curbe sarcină – deplasare, determinarea proprietăților mecanice trebuie urmărită în domeniul deformațiilor plastice pentru o interpretare concludentă a caracteristicilor materialului. Astfel, în timpul amprentării o distribuție uniformă a deformațiilor elastice provocate de penetrator materialului testat, nu implică o deformarea plastică uniformă a urmei remanente.

Prin metoda de amprentare cu micro și nano sarcini s-au obținut valori mari ale modulului de elasticitate calculat pe panta de încărcare. Pentru aliajul metalic amorf $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ s-a obținut un modul de elasticitate longitudinal maxim de 336GPa, respectiv 299GPa pentru aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ prin metoda amprentării cu microsarcini.

Prin metoda amprentării cu nanosarcini modulul de elasticitate determinat pe panta de încărcare este de 240GPa pentru aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$, respectiv 217GPa pentru aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$.

Determinând modulul de elasticitate al celor două aliaje metalice amorfe pe panta de descărcare prin metoda amprentării cu microsarcini s-a constatat o scădere semnificativă a modulului de elasticitate. Astfel pentru aliajul metalic amorf $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ s-a obținut un modul de elasticitate de 112GPa, respectiv 116GPa pentru aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$. Prin metoda amprentării cu nanosarcini s-a obținut un modul de elasticitate de 91GPa pe aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ respectiv 105GPa pe aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$.

Valorile modulului de elasticitate al celor două aliaje metalice amorfe obținute pe panta de descărcare sunt foarte apropiate de cele prezentate în literatura de specialitate și de cele obținute prin tracțiune pe epruvetele rectificat.

Diferențele dintre valorile caracteristicilor mecanice obținute pe porțiunea de încărcare comparativ cu cele obținute pe porțiunea de descărcare se pot explica prin faptul că în timpul încărcării apare o suprapunere a deformațiilor elastice și plastice, acestea fiind foarte dificil de decelat. În timpul descărcării însă, prin îndepartarea sarcinii are loc într-o primă fază o revenire elastică a materialului, ceea ce este evidențiat și de porțiunea liniară a curbei de descărcare. Astfel, se poate delimita

deformația elastică de cea plastică, rezultând valori ce pot fi comparate cu cele rezultate în urma încercărilor de tracțiune.

Pentru determinarea durtății s-au luat în calcul doar valorile obținute în domeniul deformațiilor plastice. Astfel duritatea celor două aliaje încercate prin metoda amprentării cu microsarcini este 7,71GPa pentru aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$, respectiv 8,56GPa pentru aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$.

Prin imprimare este afectată o anumită zonă de material adiacentă amprentei. Materialul de la marginea amprentei este puternic solicitat alunecând și provocând înălțări de material. Aceste creșteri de material sunt produse datorită distribuției diferite a tensiunilor elastice pe conturul penetratorului și provoacă deformări plastice neuniforme datorită frecărilor diferite dintre penetrator și material.

În cazul metodei de amprentare cu microsarcini s-au făcut încercări cu sarcini și viteze diferite de încercare. Astfel solicitările și frecările dintre material și penetrator sunt diferite obținându-se valori diferite ale caracteristicilor mecanice.

La anumite viteze și sarcini de încercare este posibil ca tensiunile interne provocate de penetrator în zona deformațiilor mici să nu producă o deformare plastică completă. O dată cu creșterea vitezei de penetrare se observă o scădere a proprietăților mecanice.

La încercarea de amprentare cu nanosarcini, materialului i se aplică un anumit grad de deformare și aceeași viteză de solicitare. Astfel, rezultatele obținute prin metoda imprimării cu nanosarcini sunt foarte apropiate la toate încercările făcute pe același tip de material.

Capitolul 6. Determinarea caracteristicilor mecanice prin modelare analitică

Proprietățile mecanice, cum ar fi duritatea, modul de elasticitate, rezistența la tracțiune și tenacitatea pentru benzi subțiri, dificil sau chiar imposibil de determinat prin metode clasice, pot fi determinate prin încercări de amprentare în urma cărora se impune dezvoltarea unor modele analitice apropiate diferitelor tipuri de materiale.

Din punct de vedere general, încercarea de amprentare pur și simplu constă în a efectua o amprentare la suprafața unui material prin penetrarea cu penetrator la o sarcină dată. În acest scop, penetratorul poate avea diferite forme geometrice, cum ar fi sferic, conic sau piramidal, obiectivul fiind de a produce o deformare elastoplastică a materialului.

Sarcina de amprentare poate fi aleasă la scara nano, micro sau macro, funcție de care amprenta variază, permițând astfel studiul proprietăților mecanice locale sau globale. Proprietățile mecanice sunt determinate prin analiza dimensiunilor geometrice ale amprentei reziduale (amprentare clasică) sau prin analiza unei curbe sarcină-adâncime (teste de indentare instrumentată). În general, penetratoarele piramidale sunt folosite pentru a determina duritatea, modul de elasticitate și rezistența la fisurare a materialului, în timp ce penetratoarele sferice sunt folosite în principal pentru a determina proprietățile la tracțiune [166, 169] și modulul de elasticitate.

Obiectivul acestui capitol este de a oferi instrumente teoretice și experimentale pentru determinarea proprietăților mecanice la tracțiune prin nanoindentare. Validarea modelului propus se face în cazul de față prin comparație cu rezultatele încercărilor la tracțiune (tabelul 6.1). Este de menționat că pentru benzile subțiri această încercare este dificil de realizat și uneori chiar imposibil.

6.1. Elaborarea unui model pentru determinarea rezistenței la rupere

Ca și fundamentare a demersului de modelare am pornit de la faptul că pentru încercările de imprimare la care adâncimea amprentei este semnificativă poate fi utilizată relația lui Tabor [167] pentru a corela nanoduritatea cu rezistența la tracțiune:

$$H \approx c \cdot \sigma \quad (6.1.)$$

De unde rezultă că rezistența mecanică la rupere poate fi scrisă sub forma

$$\sigma \approx \frac{1}{c} \cdot H \quad (6.2.)$$

sau mai general

$$\sigma \approx f_m \cdot H \quad (6.3.)$$

cu f_m un factor determinat de natura materialului.

Pe de altă parte se poate considera ca rezistența mecanică efectivă la rupere determinată prin încercări de tracțiune uniaxială poate fi evaluată pe baza tensiunii determinată prin imprimare sferică cu următoarea expresie (Herbert et al, 2001.):

$$\sigma_{indentare} \approx \frac{P_m}{3} \approx \sigma_{tensiune_uniaxiala} = \sigma \quad (6.4.)$$

În cazul nanoindentării, uzarea inevitabilă a vârfului penetratorului Berkovich se dovedește a fi un fel de beneficiu, mai degrabă decât o dificultate experimentală deoarece în primele etape de contact în care se poate observa trecerea de la deformarea elastică la deformarea plastică, geometria penetratorului poate fi aproximată ca sferică [168].

Considerând P_m ca fiind duritatea determinată cu un penetrator sferic, relația (6.4.), se poate scrie:

$$\sigma_{t_u} = \frac{H}{3} \quad (6.5.)$$

Coroborând relațiile (6.3.) și (6.5.) relația de calcul a rezistenței mecanice devine:

$$\sigma_{t_u} = f_m \cdot \frac{H}{3} \quad (6.6.)$$

Se poate presupune că deformarea volumică a materialului rezultată la imprimare înglobează aproximativ caracteristica deformării inclusiv în cazul unui comportament elasto plastic al materialului. De altfel desi rezultatele obtinute prin încercarea uniaxială de tracțiune arată un comportament fragil suprafețele de rupere au un caracter mixt cu un procentaj semnificativ de aspect ductil.

În consecință am considerat că deformația materialului poate fi exprimată prin variația de volum a amprentei obținută la nanoindentarea instrumentată tip incarcare-descarcare.

Având în vedere aproximarea vârfului penetratorului ca fiind sferic în calculul deformației volumice am introdus un coeficient β care este considerat ca fiind un factor geometric pur pentru penetratoarele care nu sunt descrise ca fiind corpuri de revoluție [169]. Pentru penetratorul Berkovich $\beta = 1,034$.

Pe aceste considerente am definit factorul de material f_m ca funcție dependentă de formă penetratorului prin coeficientul β și deformația volumică rezultată în urma aplicării sarcinii de imprimare (Figura 6.1), conform relației de mai jos:

$$f_m = \beta \cdot \frac{V_{\max} - V_{\min}}{V_{\max}} \quad (6.7.)$$

Unde: V_{\max} - reprezintă volumul de material dislocat aparent de penetrator la sarcina de încercare având o adâncime de pătrundere h_{\max}

V_{\min} - reprezintă volumul de material dislocat efectiv de penetrator după retragerea acestuia din material având o adâncime de pătrundere remanentă h_r .

Pentru calculul volumului considerăm aria suprafeței amprentei în planul suprafeței de încercare pentru cazul ideal al imprimării Berkovich [171]:

$$A = 24,56 \cdot h^2 \quad (6.8.)$$

Unde: h este adâncimea de pătrundere.

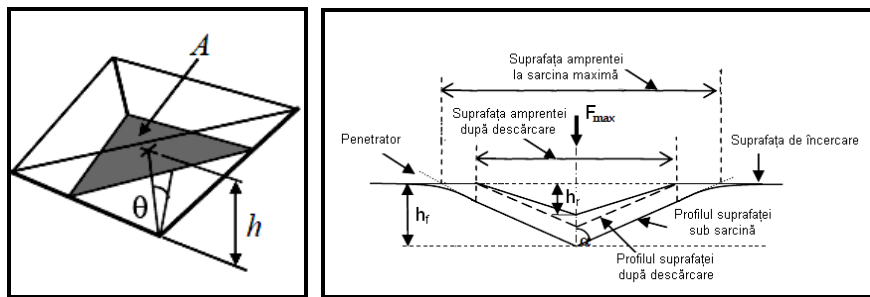


Figura 6.1 Variația volumică a amprenteii la amprentarea instrumentată (prelucrată din [171])

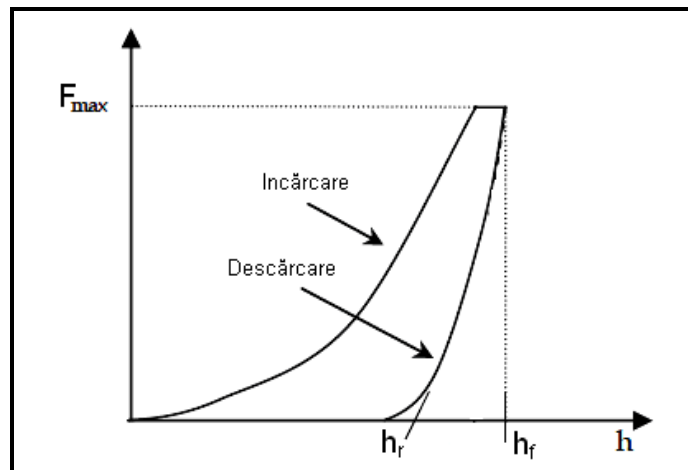


Figura. 6.2 Alura curbei sarcină-adâncime la amprentarea instrumentată (prelucrată din [170])

Prin urmare:

$$\sigma_{t-u} = \beta \cdot \frac{V_{\max} - V_{\min}}{V_{\max}} \cdot \frac{H}{3} \quad (6.9.)$$

În calcule se iau în considerație valorile înregistrate pe curba de descărcare (figura 6.2.), având în vedere faptul că parametrul tensiune-duritate determinat din curba de descărcare poate fi corelat cu limita de curgere determinată prin tracțiune [170].

6.2. Verificarea numerică a modelului propus

Calculule de verificare pentru modelul propus au fost realizate în baza datelor experimentale sintetizate în tabelele 6.2. respectiv 6.3. și comparate cu rezultatele obținute prin încercarea la tracțiune uniaxială (tabelul 6.1.).

Tabelul 6.1. Caracteristici determinate în urma încercărilor la tracțiune

Ni ₈₉ Si ₉ B ₂			Ni ₆₈ Fe ₃ Cr ₇ Si ₈ B ₁₄		
Marcaj epruvetă	Rezistența mecanică Rm [MPa]	Modulul de elasticitate longitudinal E [GPa]	Marcaj epruvetă	Rezistența mecanică Rm [MPa]	Modulul de elasticitate longitudinal E [GPa]
T1	1771,00	77	T1	2383	101
T2	1857,00	74	T2	2623	103
T3	1674,00	75	T3	2583	98
T4	2063	96	T4	2606	108
T5	2257	101	T5	2520	104
T6	1994	92	T6	2766	111
T7	1749	90	T7	2583	112
T8	1686,00	89	T8	2670	114
T9	1924	92	T9	2780	115
Valoarea medie	1886,11	87,33	Valoarea medie	2612,67	107,33

Tabelul 6.2. Caracteristici determinate în urma încercărilor de nanoduritate.

Ni ₈₉ Si ₉ B ₂			Ni ₆₈ Fe ₃ Cr ₇ Si ₈ B ₁₄		
Marcaj epruvetă	Duritatea [GPa]	Modulul de elasticitate longitudinal [GPa]	Marcaj epruvetă	Duritatea [GPa]	Modulul de elasticitate longitudinal [GPa]
T 1.1	8,143	88,307	T 2.1	9,418	103,613
T 1.2	7,6	80,287	T 2.2	9,666	102,804
T 1.3	8,122	87,891	T 2.3	9,443	104,909
T 1.4	8,271	90,908	T 2.4	9,245	101,398
Valoarea medie	8,034	86,84825	Valoarea medie	9,443	103,181

Tabelul 6.3. Înregistrări pentru adancimea obținută prin amprentare.

Nr. Crt.	Marcaj epruvetă	Ni ₈₉ Si ₉ B ₂		Marcaj epruvetă	Ni ₆₈ Fe ₃ Cr ₇ Si ₈ B ₁₄	
		h _{(max)f} [nm]	h _r [nm]		h _{(max)f} [nm]	h _r [nm]
1	T 1.1	1960,659	1279,465	T 1.1	1948,539	1271,152
2	T 1.2	1966,320	1284,455	T 1.2	1948,094	1258,103
3	T 1.3	1957,787	1279,152	T 1.3	1950,055	1279,716
4	T 1.4	1963,149	1286,495	T 1.4	1951,215	1273,776
5	Valoarea medie	1961,979	1282,392	Valoarea medie	1949,476	1270,687

Etapele de calcul a marimilor caracteristice utilizate în model și valorile acestora sunt prezentate în tabelul 6.4.

Tabelul 6.4. Determinarea rezistenței mecanice cu modelul propus.

	Ni ₈₉ Si ₉ B ₂	Ni ₆₈ Fe ₃ Cr ₇ Si ₈ B ₁₄
A_{min} [nm ²] cf. rel. (6.8) calculat cu h_r	$24,56 * 1282,392^2 =$ $40389653,482$	$24,56 * 1270,687^2 =$ $39655709,776$
A_{max} [nm ²] cf. rel. (6.8) calculat cu h_r	$24,56 * 1961,979^2 =$ $94540346,347$	$24,56 * 1949,476^2 =$ $93339236,802$
V_{min} [nm ³] calculat cu A_{min} și h_r	17265126107,636	16796668664,284
V_{max} [nm ³] calculat cu A_{max} și h_r	61828733079,761	60654207451,167
$V_{max} - V_{min}$ [nm ³] $(V_{max} - V_{min}) / V_{max}$	44563606972,124 $\cong 0,72$	43857538786,882 $\cong 0,73$
$f_m = \beta * \Delta V / V_{max}$ $H/3$ [GPa]	0,74448 2,678	0,75482 3,1476
$\sigma_{t,u}$ [GPa] calculat cu modelul propus rel. (6.9)	1,99371	2,37587
$\sigma_{t,u}$ [N/mm ²] calculat cu modelul propus rel. (6.9)	1993,71	2375,87

Modelul propus pentru estimarea rezistenței la rupere permite o evaluare relativ fidelă a comportării la tracțiune pentru materialele în discuție (Figura 6.3.).

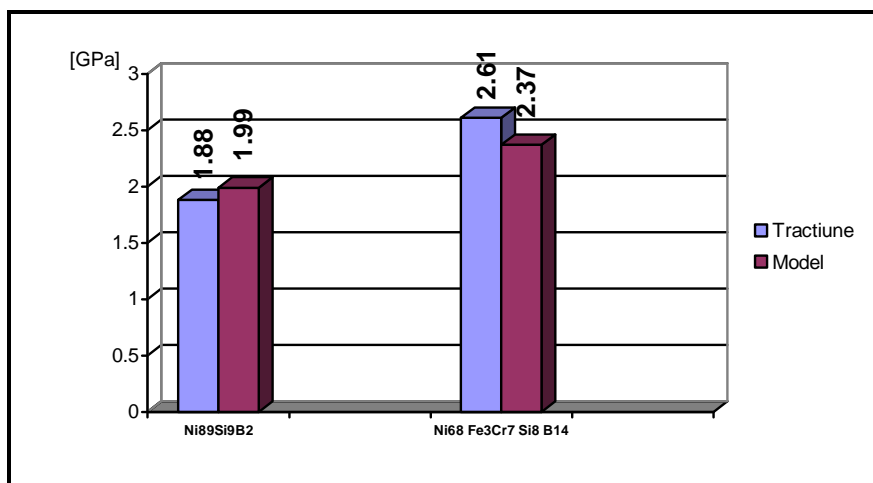


Figura 6.3. Rezultate comparative încercare tracțiune – model pentru cele doua materiale analizate

Este un model simplu și ușor de utilizat, fiind creat pe baza datelor furnizate prin înregistrările directe oferite de echipamentul pentru încercările de imprimare cu nanosarcini.

Se constată că prin utilizarea modelului se evidențiază tendința de creștere a rezistenței la rupere în cazul alierii cu Fe și Cr. Apare totuși o supraevaluare de aproximativ 5% pentru $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ și o subevaluare de aproximativ 9% pentru $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$.

Modelul este perfectibil, dar util în cazul necesității caracterizării informative a materialelor.

Capitolul 7. Concluzii și contribuții proprii

7.1. Concluzii finale

Lucrarea de doctorat abordează o temă de actualitate în domeniul științei și ingineria materialelor avansate: elaborarea și caracterizarea de aliaje metalice cu structură amorfă. Studiile și cercetările întreprinse în această lucrare au ca scop **îmbunătățirea metodelor de caracterizare și evaluare ale caracteristicilor mecanice ale aliajelor metalice amorse pe bază de nichel obținute sub formă de benzi, bare.**

Pentru atingerea scopului, cercetările din cadrul activității doctorale au fost orientate spre următoarele obiective:

1. Determinarea proprietăților mecanice ale benzilor și barelor din aliaje metalice amorse pe baza de nichel prin încercări la tracțiune și compresiune;

Activitățile întreprinse pentru realizarea acestui obiectiv sunt:

- obținerea de benzi și bare din aliaje metalice amorse pe bază de nichel $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$, $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ și $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{Si}_5\text{P}_{14}\text{B}_4$;
 - caracterizarea din punct de vedere structural prin difracție de raze X, analiza termică diferențială, microscopie optică, microscopie electronică cu baleiaj a aliajelor metalice amorse obținute;
 - realizarea unor epruvete specifice, adaptate și concepute strict pentru acest tip de aliaje prin metode alternative de prelucrare: metoda tăierii prin electroeroziune cu fir și metoda de tăiere cu jet de apă;
2. Determinarea proprietăților mecanice ale benzilor și barelor din aliaje metalice amorse pe bază de nichel prin încercări statice de scurtă durată: metoda amprentării cu micro și nanosarcini;
 3. Determinarea caracteristicilor mecanice ale benzilor și barelor din aliaje metalice amorse prin modelare analitică.

În vederea caracterizării din punct de vedere mecanic a acestor aliaje s-a optat pentru familia de aliaje Ni-(Fe)-(Cr)-Si-B-(Ga). Datorită dimensiunilor specifice ale acestor aliaje elaborate în mod curent –benzi cu grosimi de 20-30 μm , experimentările proprii s-au axat pe elaborarea aliajelor amorse masive sub formă de bare(rod-uri) a căror dimensiuni sunf favorabile încercărilor de tracțiune/compresiune.

Aliajul metalic amorf sub formă de rod-uri s-a elaborat în cadrul Laboratorului de procesare a materialelor amorse și nanocristaline din cadrul departamentului IMF al Facultății de Mecanică din Timișoara după un studiu preliminar ce a avut în vedere optimizarea compoziției chimice (caracterizată prin introducerea suplimentară a galiului și fosforului pentru favorizarea amorfizării barelor).

Procesul tehnologic se caracterizează prin parcurgerea a două etape succesive distincte. În prima etapă s-a elaborat aliajul primar. Acesta a fost retopit de patru ori sub strat de flux de trioxid de bor pentru omogenizarea compoziției chimice și evitarea impurificării topiturii. A doua etapă a elaborării aliajelor metalice

amorse masive a constat în retopirea și turnarea aliajului primar prin presiune în matriță de cupru. Prin această metodă au fost obținute bare cu structură amorfă cu diametrul de 1 mm și o lungime ce variază între 20 mm și 30 mm. Starea structurală a aliajelor metalice amorfe elaborate a fost pusă în evidență prin difracție de raze X. Spectrele de difracție prezintă două maxime largi, unul în jurul unghiului 2θ de 20° , iar celălalt în jurul unghiului 2θ de 35° .

Termostabilitatea aliajelor elaborate s-a determinat prin analiză termică diferențială. Se remarcă faptul că aliajele metalice amorfe sub formă bandă și bară au o bună stabilitate termică, temperatura de tranziție vitrosă (T_g) este în jur de 410°C , temperatura de cristalizare (T_x) fiind aproximativ 480°C , și temperatura de topire în jur de 1050°C .

Încercarea la tracțiune este considerată o metodă definitorie pentru caracterizarea din punct de vedere mecanic a aliajelor metalice. Condiția principală pentru a evita alterarea rezultatelor este utilizarea de epruvete cu dimensiuni standardizate fără defecte și amorse de rupere, în special pe porțiunea calibrată. Datorită grosimilor de ordinul micronilor și a durităților ridicate aceste epruvete nu au putut fi prelucrate prin metodele clasice de așchiere. Dintre metodele alternative de prelucrare s-a optat pentru metodele de tăiere prin electroeroziune cu fir și tăiere cu jet de apă. Avantajul utilizării unor astfel de instalații este posibilitatea de prelucrare cu o precizie relativ bună precum și a mai multor epruvete simultan (în pachet).

În urma prelucrărilor s-au obținut suprafețe cu rugozitate scăzută și precizie dimensională ridicată. Epruvetele de tracțiune prelucrate prin cele două procedee au fost încercate pe o mașină universală cu sarcina maximă de 5kN. În urma încercărilor de tracțiune asupra epruvetelor debitate cu jet de apă s-au obținut rezistențe mecanice maxime de 1465 N/mm^2 pentru aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ respectiv 1891 N/mm^2 pe aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$. Pe epruvetele prelucrate prin electroeroziune s-au obținut rezistențe mecanice maxime de 1589 N/mm^2 pentru aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ respectiv 2186 N/mm^2 pe aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$.

Pe curbele caracteristice de tracțiune obținute asupra epruvetelor prelucrate cu jet de apă și electroeroziune apar niște paliere datorate fie alunecării epruvetelor în dispozitivul special de prindere fie a dispozitivului în bacurile mașinii de încercat. Datorită faptului că s-a folosit o înlănțuire a dispozitivelor de prindere apar și deformări elastice (aproximativ un milimetru) foarte mari ale celor două aliaje metalice amorfe.

Alternativ s-au efectuat încercări de tracțiune și pe o micro-mașină cu sarcina maximă de 1kN utilizând epruvete rectificat. Rezultatele obținute se remarcă printr-o creștere semnificativă a caracteristicilor de rezistență precum și a modului de elasticitate.

Se apreciază că aceste diferențe mari se datorează calității suprafețelor prelucrate ale epruvetelor, sensibilității, rigidității sistemului de fixare și ghidare ale mașinii de încercat. Epruvetele au fost supuse la diferite viteze de solicitare dar nu s-au observat deformări plastice ale materialului pe curbele de tracțiune. Ambele aliaje cedează în domeniul elastic. În cazul utilizării micro-mașinii de încercat la tracțiune aceste deplasări nu depășesc $40\ \mu\text{m}$. Rezultatele obținute pe micro-mașina de încercat la tracțiune sunt foarte apropiate de cele prezentate în literatura de specialitate.

Astfel pe aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ s-au obținut valori maxime ale rezistenței mecanice de 2257 N/mm^2 și un modul de elasticitate longitudinal de 101 GPa. Pentru aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$, rezistența mecanică este de 2783 N/mm^2 iar modulul de elasticitate longitudinal de 115 GPa.

Încercarea la compresiune s-a realizat pe aceeași mașină de încercat folosită și la încercarea de tracțiune a epruvetelor debitate prin electroeroziune și jet de apă. Rezistența mecanică maximă obținută prin încercarea de compresiune este de 2713 N/mm². În urma încercărilor de tracțiune și compresiune s-a făcut o analiză a suprafețelor de rupere prin microscopie electronică de baleiaj. Astfel suprafețele de rupere rezultate în urma încercărilor de tracțiune prezintă zone cu deformări plastice ce se formează datorită alunecărilor ce apar între benzile de forfecare. Aceste proeminențe sunt variabile în funcție de intensitatea tensiunilor interne și viteza de solicitare ce provoacă ruperea epruvetei. În acest caz se produce o creștere adiabatică de temperatură provocând trecerea materialului în domeniul plastic.

Aspectul de vienaj se orientează după două direcții una principală și una secundară. Direcția principală este orientată pe lățimea epruvetei în direcția de propagare a fisurilor (direcția tensiunilor maxime) din care se produc ramificații pe direcția transversală (grosimea epruvetei). Ruperea se produce în zone cu defecte (neomogenități, dislocații, reduceri de secțiune, calitatea suprafeței prelucrate, etc.) favorizând apariția deformărilor plastice. În cazul suprafețelor de rupere prin compresiune se constată faptul că materialul are un comportament fragil la rupere dar sunt prezente și deformări plastice locale formate în momentul ruperii. După cum s-a prezentat și în cazul suprafețelor de rupere obținute prin tracțiune ale aliajului Ni₆₈Fe₃Cr₇Si₈B₁₄ deformările plastice sunt dependente de intensitatea tensiunilor interne din material (în special în suprafața de rupere), viteza de încercare (viteza de propagare a fisurilor), compoziția chimică a aliajului și unghiul la care se produce ruperea.

La determinarea durtății asupra probelor cu dimensiuni reduse este necesar ca acestea să fie înglobate în inele metalice sau polimerice fixate cu rășină. Prelucrarea suprafețelor în vederea încercărilor de amprentare se realizează similar cu pregătirea probelor metalografice.

Încercarea de microdurtate s-a efectuat pe aparatul CSM Micro-Hardness Tester, aflat în dotarea Laboratorului Mecanic din Lille, Franța. S-au obținut valori de 9,197 GPa pentru aliajul Ni₈₉Si₉B₂, respectiv 9,711 GPa pentru aliajul Ni₆₈Fe₃Cr₇Si₈B₁₄ utilizând o sarcina de amprentare de 100gF.

În cazul aliajului metalic amorf masiv Ni₆₈Fe₃Cr₂Ga₄Si₅P₁₄B₄ la determinarea durtății s-a utilizat aparatul Volpert Micro-Vickers Hardness Tester digital, aflat în dotarea Laboratorului de metalografie din cadrul departamentului IMF, al Facultății de Mecanică Timișoara. S-a obținut astfel valoarea medie a durtății de 6,768 GPa utilizând sarcina de amprentare 500gF.

Dificultățile menționate în asigurarea condițiilor de efectuare a încercărilor mecanice standardizate au condus la orientarea cercetărilor și în direcția aplicării unor sarcini în domeniul micro și nano. În acest scop s-au utilizat instrumente de durtate ce permit trasarea unor curbe sarcină – deplasare; în consecință determinarea proprietăților mecanice trebuie urmărită în domeniul deformațiilor plastice pentru o interpretare concludentă a caracteristicilor materialului. Astfel în timpul amprentării o distribuție uniformă a deformațiilor elastice provocate de penetrator materialului testat nu implică o deformarea plastică uniformă a urmei remanente.

Prin metoda de amprentare cu micro și nano sarcini s-au obținut valori mari ale modulului de elasticitate calculat pe panta de încărcare. Pentru aliajul metalic amorf Ni₈₉Si₉B₂ s-a obținut un modul de elasticitate longitudinal maxim de 336GPa, respectiv pentru aliajul Ni₆₈Fe₃Cr₇Si₈B₁₄ 299GPa prin metoda amprentării cu microsarcini. Prin metoda amprentării cu nanosarcini modulul de elasticitate determinat pe panta de încărcare este de 240GPa pentru aliajul Ni₈₉Si₉B₂, respectiv 217GPa pentru aliajul Ni₆₈Fe₃Cr₇Si₈B₁₄.

Determinând modulul de elasticitate al celor două aliaje metalice amorfe pe panta de descărcare prin metoda amprentării cu microsarcini s-a constatat o scădere semnificativă a modulului de elasticitate. Astfel pentru aliajul metalic amorf $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ s-a obținut un modul de elasticitate de 112GPa, respectiv 116GPa pentru aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$. Prin metoda amprentării cu nanosarcini s-a obținut un modul de elasticitate de 91GPa pe aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ respectiv 105GPa pe aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$.

Valorile modulului de elasticitate al celor două aliaje metalice amorfe obținute pe panta de descărcare sunt foarte apropiate de cele prezentate în literatura de specialitate și de cele obținute prin tracțiune pe epruvete rectificat.

Diferențele dintre valorile caracteristicilor mecanice obținute pe porțiunea de încărcare comparativ cu cele obținute pe porțiunea de descărcare se pot explica prin faptul că în timpul încărcării apare o suprapunere a deformațiilor elastice și plastice, acestea fiind foarte dificil de decelat. În timpul descărcării însă prin îndepartarea sarcinii are loc într-o primă fază o revenire elastică a materialului, ceea ce este evidențiat și de porțiunea liniară a curbei de descărcare. Astfel, se poate delimita deformația elastică de cea plastică, rezultând valori ce pot fi comparate cu cele rezultate în urma încercărilor de tracțiune. Pentru determinarea durității s-au luat în calcul doar valorile obținute în domeniul deformațiilor plastice. Astfel duritatea celor două aliaje încercate prin metoda amprentării cu microsarcini este 7,71GPa pentru aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$, respectiv 8,56GPa pentru aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$.

Prin amprentare este afectată o anumită zonă de material adiacentă amprentei. Materialul de la marginea amprentei este puternic solicitat alunecând și provocând înălțări de material. Aceste creșteri de material sunt produse datorită distribuției diferite a tensiunilor elastice pe conturul penetratorului și provoacă deformări plastice neuniforme datorită frecărilor diferite dintre penetrator și material.

În cazul metodei de amprentare cu microsarcini s-au făcut încercări cu sarcini și viteze diferite de încercare. Astfel solicitările și frecările dintre material și penetrator sunt diferite, obținându-se valori diferite ale caracteristicilor mecanice. La anumite viteze și sarcini de încercare este posibil ca tensiunile interne provocate de penetrator în zona deformațiilor mici să nu producă o deformare plastică completă. O dată cu creșterea vitezei de penetrare se observă o scădere a proprietăților mecanice.

La încercarea de amprentare cu nanosarcini materialului i se aplică un anumit grad de deformare și aceeași viteză de solicitare. Astfel rezultatele obținute prin metoda imprimării cu nanosarcini sunt foarte apropiate la toate încercările făcute pe același tip de material.

În concluzie se poate rezuma faptul că determinarea caracteristicilor mecanice prin metodele convenționale întâmpină dificultăți majore: probele trebuie să fie prelevate, prelucrate și încercate în conformitate cu standardul de material sau de produs. În cazul aliajelor metalice amorfe nu există standard sau normă de încercare. Pentru materialele clasice limita dimensională inferioară a grosimii este de 0,1mm, în timp ce grosimea benzilor metalice amorfe nu depășește 60 μm .

Metoda amprentării cu nanosarcini poate reprezenta o alternativă pentru determinarea caracteristicilor mecanice. Ea poate fi utilizată de asemenea pentru determinarea rezistenței mecanice a aliajelor metalice amorfe pe baza rezultatelor de amprentare cu nanosarcini folosind informațiile de pe curba de descărcare.

Modelul matematic conceput permite exprimarea rezistenței mecanice pe baza deformațiilor elastice provocate de penetrator pe volumul de material dislocat

(la forța maximă și minimă în domeniul elastic) și valoarea durității, ținând cont și de factorul geometric al penetratorului utilizat.

Valoarea medie a rezistenței mecanice obținută pe baza modelului analitic este de 1993,71MPa pentru aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ și 2375,87 în cazul aliajului $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$. Valoarea medie a rezistenței mecanice obținută prin tracțiune este de 1886,11MPa pentru aliajul $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ respectiv 2612,67MPa pentru aliajul $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$.

Se constată că prin utilizarea modelului se evidențiază tendința de creștere a rezistenței la rupere în cazul alierii cu Fe și Cr. Apare totuși o supraevaluare de aproximativ 5% pentru $\text{Ni}_{89}\text{Si}_9\text{B}_2$ și o subevaluare de aproximativ 9% pentru $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_3\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$.

Se conchide că modelul este perfectibil, dar util în cazul necesității caracterizării informative a materialelor.

7.2. Contribuții proprii

Cercetările efectuate au relevat faptul că determinarea caracteristicilor mecanice constituie o întreprindere dificilă; metodele alternative utilizate și modelul matematic conceput oferă informații relevante pentru caracterizarea mecanică a aliajelor metalice amorse.

În acest demers consider că principalele contribuții ce pot fi menționate sunt :

- elaborarea rod-urilor din aliaje amorse pe bază de nichel și caracterizarea structurală a acestora;

- obținerea epruvetelor cu porțiuni calibrată pentru încercări de tracțiune utilizând tehnologii neconvenționale de prelucrare;

- realizarea unui dispozitiv de fixare a epruvetelor în bacurile mașinii de încercat la tracțiune;

- determinarea caracteristicilor de rezistență și a modului de elasticitate longitudinal ale aliajelor metalice amorse pe bază de nichel prin încercări de amprentare cu micro și nanosarcini;

- conceperea unui model analitic pentru determinarea caracteristicilor mecanice utilizand datele obținute prin metoda amprentării cu nanosarcini.

O parte a rezultatelor obținute pe parcursul cercetărilor au fost valorificate prin publicarea 8 articole în reviste de specialitate, din care 3 în circuitul ISI și două în Bazele de Date Internaționale.

BIBLIOGRAFIE

1. CODREAN, C.; ȘERBAN, V.A. (2007) *Amorphous and nanocrystalline metals*, Politehnica Publish House Timișoara, ISBN 978-973-625-405-5.
2. GÂDEA, S.; PETRESCU, M. & PETRESCU, N. (1988). *Sticle metalice (aliaje amorfe solidificate ultrarapid)*, Editura Științifică și Enciclopedică București 1988.
3. ȘERBAN V.A., RĂDUȚĂ A., CODREAN C., (2005) *Materiale și tehnologii primare*, Editura Politehnica Timișoara, ISBN 973-8247-62-4.
4. ȘERBAN V.A., RĂDUȚĂ A., CODREAN C., UȚU I.D., (2007) *Materiale și tehnologii primare*, Editura Politehnica Timișoara, ISBN 978-973-625-538-0.
5. SURYANARYANA C., INOUE A., *Bulk metallic glasses*, Ed. CRC Press, 2010, pp.1-523;
- 6.. INOUE A., TAKEUCHI A., *Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys*, Materials Science and Engineering A 375-377, 2004, pp.16-30;
7. Rao B.R., *Bulk Metallic Glasses: Materials of Future*, DRDO Science Spectrum, 2009, pp. 212-218;
8. BORGARDT N.I., PLIKAT B., SEIBT M., SCHROTER W., Analysis of high resolution transmission electron microscope images of crystalline–amorphous interfaces, *Ultramicroscopy* 90 (2002) 241–258.
9. Babilas R., Nowosielski R., *Iron - based bulk amorphous alloys*, Archives of Materials Science and Engineering, Vol.44, pp. 5-27;
10. Shen G., Rivers M.L., Sutton S.R, Sata N., Prakapenka V.B., Oxley J., Suslick K. S, The structure of amorphous iron at high pressures to 67 GPa measured in a diamond anvil cell, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 143–144 (2004) 481–495;
11. Sheng, H. W., Luo, W. K., Alamgir, F. M., Bai, J. M. & Ma, E. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature* 439, 419–425 (2006).
12. Inoue A., *High strenght bulk amorphous alloys with low critical cooling rates (overview)*, Materials Transactions, JIM, Vol. 36, No.7, 1995, ISSUE 7, pp.866-875;
13. Turnbull D., *Thermodynamics and Kinetics of Formation of the Glass State*, Ed. J. A. Prins, New York, 1965, p. 41-56;
- 14.. Li Y., Ng S.C., Ong K., Hng H.H., Goh T.T., *Glass forming ability of bulk glass forming alloys*, 1997, Scripta Mater. 36: 783-787;
15. Turnbull D., *Under what conditions can a glass be formed?*, 1969, Contemp. Phys. 10: 473-483;
16. Lu Z.P., Tan H., Li Y., Ng S.C., *The correletion between reduced glass transaction temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses*, 2000, Scripta Mater. 42: 667-673;
17. Lu Z.P., Li Y., Ng S.C., *Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys*, 2000, J. Non-Cryst. Solids 270: 103-114;
18. Uhlmann, D.R. (1972). A kinetic treatment of glass formation. *J. Non-Cryst. Solids* 7: 337–348.
19. Davies, H.A. (1983). Metallic glass formation. In *Amorphous Metallic Alloys*, ed. F.E. Luborsky, pp. 8–25. London, U.K.: Butterworths.
- 20.. Inoue A., Takeuchi A., Zhang T., *Feromagnetic bulk amourphous alloys*, 1998, Metallurgical and Materials Transactions A 29: 1779-1793;
21. Miller M., Liaw P., *Bulk Metallic Glasses An Overview*, Ed. Springer Science+Business Media, LLC, 2008, pp. 1-227;

22. Waniuk T.A., Schroers J., Johnson W.L., *Critical cooling rate and thermal stability of Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloys*, 2001, Appl. Phys. Lett. 78: 1213-1216;
23. Inoue A., Zhang W., Zhang T., Kurosaka K., *High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems*, 2001, Acta Mater. 29: 2645-2652;
24. Lu, Z.P. and C.T. Liu (2004). A new approach to understanding and measuring glass formation in bulk amorphous materials. *Intermetallics* 12: 1035-1043.
25. Xi, X.K., D.Q. Zhao, M.X. Pan, and W.H. Wang (2005). On the criteria of bulk metallic glass formation in MgCu-based alloys. *Intermetallics* 13: 638-641;
26. Lu, Z.P., H. Bei, and C.T. Liu (2007). Recent progress in quantifying glass-forming ability of bulk metallic glasses. *Intermetallics* 15: 618-624;
27. Inoue A., Zhang A., Masumoto T., *Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region*, 1990, Mater. Trans. JIM 31: 177-183;
28. Lu I.R., Wilde G., Gorler G.P., Willnecker R., *Thermodynamic properties of Pd-based glass-forming alloys*, 1999, J. Non-Cryst. Solids 250-252: 577-581;
29. Du, X.H., J.C. Huang, C.T. Liu, and Z.P. Lu (2007). New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses. *J. Appl. Phys.* 101: 086108-1-086108-3;
30. Inoue A., Shen B., Takeuchi A., *Developments and applications of bulk glassy alloys in late transition metal base system*, Materials Transactions JIM, Vol 47, 2006, pp.1275-1285;
31. Serban V. A., *Studii și cercetări asupra materialelor amorfe feroase cu proprietăți magnetice deosebite*, Teză de doctorat, Timișoara, 1991, pp. 6-191;
32. W.L. Johnson, Bulk Amorphous Metal—An Emerging Engineering Material, JOM, March 2002, p. 40-43;
33. Inoue A., Shinohara Y., Gook J.S., *Thermal and magnetic properties of bulk Fe based glassy alloys prepared by copper mold casting*, Materials Transactions JIM, Vol. 36(12), 1995, pp. 1427-1433;
34. Tetsuji Saito, Wen Quan Wang, Yasushi Kamagata, *Structures and magnetic properties of Nd-Fe-Ti alloys produced by melt-spinning technique*, Journal of Alloys and Compounds 402 (2005) 242-245;
35. Abu Bakar Sulong, Joohyuk Park, Che Husna Azhari, Kamaruzaman Jusoff, *Process optimization of melt spinning and mechanical strength enhancement of functionalized multi-walled carbon nanotubes reinforcing polyethylene fibers*, Composites: Part B 42 (2011) 11-17;
36. B. Viala, J. Degauque, M. Fagot, M. Baricco, E. Ferrara, F. Fiorillo, *Study of the brittle behaviour of annealed Fe-6.5 wt%Si ribbons produced by planar flow casting*, Materials Science and Engineering A212 (1996) 62-68;
37. J.A. Jimenez, G. Frommeyer, M. Torralba and O. A. Ruano, *Relationship between microstructure and texture in Fe-25%Cr-5%Al ribbons produced by planar flow casting*, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 33, No. 7, pp. 1027-1031, 1995;
38. P. Duhaj, P. Šebo, P. Švec, D. Janičkovič, *Development and characterisation of Ag-Cu-Ti brazes prepared with planar flow casting*, Materials Science and Engineering A271 (1999) 181-187;
39. Suryanarayana, C. (1991). Rapid solidification. In *Processing of Metals*. Vol. 15 of *Materials Science and Technology—A Comprehensive Treatment*, ed. R.W. Cahn, pp. 57-110. Weinheim, Germany: VCH;
40. Hagiwara, M. and A. Inoue (1993). Production techniques of alloy wires by rapid solidification. In *Rapidly Solidified Alloys: Processes, Structures, Properties, Applications*, ed. H.H. Liebermann, pp. 139-155. New York: Marcel Dekker;

41. Liebermann, H.H. (1983). Sample preparation: Methods and process characterization. In *Amorphous Metallic Alloys*, ed. F.E. Luborsky, pp. 26–41. London, U.K.: Butterworths;
42. Anantharaman, T.R. and C. Suryanarayana (1987). *Rapidly Solidified Metals: A Technological Overview*, pp. 25–97. Zurich, Switzerland: Trans Tech Publications;
43. Inoue A., Zhang T., Nishiyama N., Ohba K., Masumoto T., *Preparation of 16 mm diameter rod of amorphous $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy*, 1993, Mater. Trans. JIM 34: 1234-1237;
44. Peker A., Johnson W.L., *A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$* , 1993, Appl. Phys. Lett. 63: 2342-2344;
45. Shen T.D., He Y., Schwarz R.B., *Bulk amorphous Pd-Ni-Fe-P alloys: Preparation and characterization*, 1999, J. Mater. Res. 14: 2107-2115;
46. Inoue A., Nakamura T., Nishiyama N., Masumoto T., *Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method*, 1992, Mater. Trans. JIM 33: 937-945;
47. Inoue A., Nakamura T., Sugita T., Zhang T., Masumoto T., *Bulky La-Al-TM (TM = Transition Metal) amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method*, 1993, Mater. Trans., JIM 34: 351-358;
48. Inoue A., Shinohara Y., Yokoyama Y., Masumoto T., *Solidification analysis of bulky $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ glass produced by casting into wedge-shape copper mold*, 1995, Mater. Trans., JIM 36: 1276-1281;
49. Ma H., Ma E., Xu J., *A new $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$ bulk metallic glass with strong glass-forming ability*, 2003, J. Mater. Res. 18: 2288-2291;
50. Stoica M., Hajlaoui K., Lemoulec A., Yavari, A., *New ternary Fe-based bulk metallic glass with high boron content*. Philosophical Magazine Letters, Vol. 86, 2006, pp. 267–275;
51. Park E.S., Kim D.H., *Formation of Ca-Mg-Zn bulk glassy alloy by casting into cone-shaped copper mold*, 2004, J. Mater. Res. 19: 685-688;
52. Yokoyama Y., Mund E., Inoue A., Shultz L., *Production of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ glassy alloy rod of 30 mm in diameter by a cap-cast technique*, 2007, Mater. Trans. 48: 3190-3192;
53. Inoue A., Zhang T., *Fabrication of bulky Zr-based glassy alloys by suction casting into copper mold*, 1995, Mater. Trans., JIM 36: 1184-1187;
54. Figueroa I.A., Carroll P.A., Davies H.A., Jones H., Todd I., *Preparation of Cu-based bulk metallic glasses by suction casting*. In *SP-07, Proceedings of the Fifth Decennial International Conference on Solidification Processing*, Sheffield, U.K., 2007, pp. 479-482;
55. Gu X., Xing L.Q., Hufnagel T.C., *Glass-forming ability and crystallization of bulk metallic glass (Hf_xZr_{1-x}) $_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$* , 2002, J. Non-Cryst. Solids 311: 77-82;
56. Lynch R.F., Olley R.P., Gallagher P.C.J., *Squeeze casting of brass and bronze*, 1975, Trans. AFS 83: 561-568;
57. Zhang T., Inoue A., *Mechanical properties of Zr-Ti-Al-Ni-Cu bulk amorphous sheets prepared by squeeze casting*, 1998, Mater. Trans., JIM 39: 1230-1237;
58. Kang H.G., Park E.S., Kim W.T., Kim D.H., Cho H.K., *Fabrication of bulk Mg-Cu-Ag-Y glassy alloy by squeeze casting*, 2000, Mater. Trans., JIM 41: 846-849;
59. Tamura T., Amiya K., Rachmat R.S., Mizutani Y., Miwa K., *Electromagnetic vibration process for producing bulk metallic glasses*, 2005, Nat. Mater. 4: 289-292;
60. Hasegawa R., *Glassy metals: magnetic, chemical and structural properties*, CRC Press, Florida, 2000;
61. Wang W.H., Dong C., Shek C.H., *Bulk metallic glasses*, Materials Science and Engineering R, Vol. 44, 2004, pp. 45-89;

62. Stoica M., Eckert J., Roth S., Zhang Z., Schultz L., Wang W., *Mechanical behavior of $Fe_{65.5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5.5}$ bulk metallic glass*. Intermetallics Vol. 13, 2005, pp.764 – 769;
63. Stoica M, Degmova J., Roth S., Eckert J., Grahl H., Schultz L., Yavari A., Kvik A., Heunen A., *Magnetic properties and phase transformations of bulk amorphous Fe-Based alloys obtained by different techniques*, Materials Transactions, Vol. 43, 2002, pp. 1966–1973;
64. Haruyama O., Kimura H.M., Inoue A., Nishiyama N., *Change in electrical resistivity associated with the glass transition in a continuously cooled $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ melt*, 2000, Appl. Phys. Lett. 76: 2026–2028;
65. Mattern N., Kuhn U., Hermann H., Roth S., Vinzelberg H., Eckert J., *Thermal behavior and glass transition of Zr-based bulk metallic glasses*, 2004, Mater. Sci. Eng. A 375–377: 351–354;
66. Haruyama O., Annoshita N., Kimura H.M., Nishiyama N., Inoue A., *Anomalous behavior of electrical resistivity in glass transition region of a bulk $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ metallic glass*, 2002, J. Non-Cryst. Solids 312–314: 552–556;
67. Qin C. L., Zhang W., Kimura H., Asami K., Inoue A., *New Cu–Zr–Al–Nb bulk glassy alloys with high corrosion resistance*, 2004, Mater. Trans. 45(6), 1958–1961;
68. Qiao D.C., Liaw P.K., Liu C.T., Morrison M., Buchanan R.A., Brooks C.R., Unpublished;
69. Haruyama, O., H.M. Kimura, A. Inoue, and N. Nishiyama (2000). *Change in electrical resistivity associated with the glass transition in a continuously cooled $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ melt*, Appl. Phys. Lett. Vol. 76, pp 2026–2028;
70. Chen H.S., *The influence of structure on electrical resistivities of Pd-Au-Si and Au-Ge-Si glass forming alloys*, 1980, Solid State Commun. 33:915-919;
71. Pang S.J., Zhang T., Asami K., Inoue A., *Formation of bulk glassy $Fe_{75-x-y}Cr_xMo_yC_{15}B_{10}$ alloys and their corrosion behavior*, 2002, J. Mater. Res. 17(3), 701–704;
72. Habazaki H., Ukai H., Izumiya K., Hashimoto K., *Corrosion behaviour of amorphous Ni-Cr-Nb-P-B bulk alloys in 6M HCl solution*, 2001, Mater. Sci. Eng. A 318 (1-2). 77-86;
73. Yavari A.R., Nikolov N., Nishiyama N., Zhang T., Inoue A., Uriarte J.L., Heunen G., *The glass transition of bulk metallic glasses studied by realtime diffraction in transmission using high-energy synchrotron radiation*, 1999, Mater. Sci. Eng. A 375–377: 709–712,
74. Louzguine D.V., Yavari A.R, Ota K., Vaughan G., Inoue A, *Synchrotron X-radiation diffraction studies of thermal expansion, free volume change and glass transition phenomenon in Cu-based glassy and nanocomposite alloys on heating*, 2005, J. Non-Cryst. Solids 351:1639-1645;
75. Louzguine-Luzgin D., Inoue A., Yavari A.R., Vaughan G., *Thermal expansion of a glassy alloy studied using a real-space pair distribution function*, 2006, Appl. Phys. Lett. 88: 121926-1 – 121926-3;
76. Lin T., Bian X.F., Jiang J., *Relation between calculated Lennard-Jones potential and thermal stability of Cu-based bulk metallic glasses*, 2006, Phys. Lett. A 353: 497-499;
77. Lu I.R., Gorler G.P, Fecht H.-J., Willnecker R., *Investigation of specific heat and thermal expansion in the glass-transition regime of Pd-based metallic glasses*, 2000, J. Non-Cryst. Solids 274: 294-300;
78. Haruyama O., Kimura H.M., Nishiyama N., Inoue A., *Change in electron transport property after glass transition in several Pd-based metallic glasses*, 1999, J. Non-Cryst. Solids 250–252: 781–785;

79. Codrean Cosmin, *Cercetări privind procesul de lipire tare cu aliaje amorphe a oțelurilor inoxidabile și refractare*, teză de doctorat, Timișoara, 2005.
80. Choon-Ho Park, Young-Soo Han, Yoon-Kee Kim, Kuk-Jin Jang, Jai-Young Lee, Chang-Burm Choi, Ki-Seob Sim, *Thermal stability and brazing characteristics of Zr-Be binary amorphous filler metals for zirconium alloy*, Journal of Nuclear Materials 254 (1998) 34-41;
81. O. Botstein, A. Schwarzman, A. Rabinkin, *Induction brazing of Ti-6Al-4V alloy with amorphous 25Ti-25Zr-50Cu brazing filler metal*, Materials Science and Engineering A 206 (1995) 14-23;
82. Zhang-Jian Zhou, Zhi-Hong Zhong, Chang-Chun Ge, *Silicon doped carbon/Cu joints based on amorphous alloy brazing for first wall application*, Fusion Engineering and Design 82 (2007) 35-40;
83. S. Raju, N.S. Arun Kumar, B. Jeyaganesh, E. Mohandas, U. Kamachi Mudali, *Characterization of crystallization kinetics of a Ni- (Cr, Fe, Si, B, C, P) based amorphous brazing alloy by non-isothermal differential scanning calorimetry*, Journal of Alloys and Compounds 440 (2007) 173-177;
84. B. Kalin a, V. Fedotov, O. Sevryukov, A. Plyushev, I. Mazul, A. Gervash, R. Giniatulin,, *Be-Cu joints based on amorphous alloy brazing for divertor and first wall application*, Journal of Nuclear Materials 271&272 (1999) 410-414;
85. Chang-Young Son, Sang-Bok Lee, Sang-Kwan Lee, Choongnyun Paul Kim, Sunghak Lee, *Correlation of microstructure and compressive properties of amorphous matrix composites reinforced with tungsten continuous fibers or porous foams*, Materials Science and Engineering A 527 (2010) 4028-4034;
86. Kyuhong Lee, Sang-Bok Lee, Sang-Kwan Lee, Sunghak Lee, *Anisotropic mechanical properties of tantalum-continuous-fiber-reinforced amorphous matrix composites fabricated by liquid pressing process*, Materials Science and Engineering A 527 (2010) 1875-1881;
87. M. Aljerf, K. Georgarakis, D. Louzguine-Luzgin, A. Le Moulec, A. Inoue, A.R. Yavari, *Strong and light metal matrix composites with metallic glass particulate reinforcement*, Materials Science and Engineering A 532 (2012) 325- 330;
88. Eugeni N. Andreev, Lidia I. Chubraeva, *Investigation of a model HTSC transformer with amorphous alloy cores*, Research Institute of Electrical Machinery (NIIElectromash) 196084, Moskovsky 100, Saint-Petersburg, Russia, Journal of Materials Processing Technology 181 (2007) 25-30;
89. Ryusuke Hasegawa, Daichi Azuma, *Impacts of amorphous metal-based transformers on energy efficiency and environment*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 2451-2456;
90. Benedito Antonio Luciano, Claudio Shyinti Kiminami, *An amorphous core transformer: design and experimental performance*, Materials Science and Engineering A226228 (1997) 1079-1082;
91. S. Raju, N.S. Arun Kumar, B. Jeyaganesh, E. Mohandas, U. Kamachi Mudali, *Characterization of crystallization kinetics of a Ni- (Cr, Fe, Si, B, C, P) based amorphous brazing alloy by non-isothermal differential scanning calorimetry*, Journal of Alloys and Compounds 440 (2007) 173-177;
92. B. Tomczuk, D.Koterak, *Magnetic flux distribution in the amorphous modular transformers* Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 1611-1615;
93. Jayaraj J., Kim Y.C., Seok H.K., Kim K.B., Fleury E., *Development of metallic glasses for bipolar plate applications*, 2007, Mater. Sci. Eng. A 449-451: 30-33;
94. Inoue A., Shimizu T., Yamaura S., Fujita Y., Takagi S., Kimura H.M., *Development of glassy alloys separators for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)*, 2005, Mater. Trans. 46:1706-1710;

95. Sistiaga M, Pierna A.R., *Application of amorphous materials for fuel cells*, 2003, J. Non-Cryst. Solids 329: 184-187;
96. Ishida M., Takeda H., Watanabe D., Amiya K., Nishiyama N., Kita K., Saotome Y., Inoue A., *Fillability and imprintability of high-strength Ni-based bulk metallic glass prepared by the precision die-casting technique*, 2004, Mater. Trans. 45: 1239-1244;
97. Ishida M., Takeda H., Nishiyama N., Kita K., Shimizu Y., Saotome Y., Inoue A., *Wear resistivity of super-precision microgear made of Ni-based metallic glass*, 2007, Mater. Sci. Eng. A 449-451: 149-154;
98. Son K., Soejima H., Nishiyama N., Wang X.M., Inoue A., *Process development of metallic glass wires by a groove quenching technique for production of coil springs*, 2007, Mater. Sci. Eng. A 449-451: 248-252;
99. Nishiyama N., Amiya K., Inoue A., *Recent progress of bulk metallic glasses for strain-sensing devices*, 2007, Mater. Sci. Eng. A 449-451: 79-83;
100. Liquidmetal Technologies homepage, <http://www.liquidmetal.com>;
101. 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
102. Safta, V.I. & Safta, V.I. (2006) *Resistance tests of welded or brazed joints*, Welding Publish House Timișoara, ISBN 973-8359-38-4;
103. Mocanu D.R., *Încercarea materialelor*, vol 1, Editura Tehnică, București 1982;
104. M. D. Rațiu, *Elemente de sclerometrie*, Editura Mirton, Timișoara, 1998;
105. V. A. Șerban, A. Răduță *Știința și ingineria materialelor*, Editura Politehnica, Timișoara, 2010, ISBN – 9786065540446;
106. Standard Român, *Materiale Metalice, Încercarea de duritate Brinell, Partea 1: Metodă de încercare*, SR EN ISO 6506-1, ICS 77.040.10, Iunie 2006;
107. Standard Român, *Materiale Metalice, Încercarea de duritate Vickers, Partea 1: Metodă de încercare*, SR EN ISO 6507-1, ICS 77.040.10, Iulie 2006;
108. Standard Român, *Materiale metalice, Încercarea de duritate Rockwell, Partea 1: Metodă de încercare (scările A,B,C,D,E,F,G,H,K,N,T)*, SR EN ISO 6508-1, ICS 77.040.10, Septembrie 2006;
109. Internațional Standard, *Metallic materials, Tensile testing, Part 1: Method of test at room temperature*, ISO 6892-1:2009;
110. ZHANG Kai-feng, LI Xi-feng, *New fracture morphology of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 18 (2008) 383-387;
111. Soo-moon Park, Jeong-hee Oh, Yeon-wook Kim, Tae-hyun Nam, *Microstructures and mechanical properties of Ti-25Ni-25Cu (at.%) alloy ribbons*, Materials Science and Engineering A 438-440 (2006) 695-698;
112. I.A. Figueroa, I. Betancourt, G. Lara, J.A. Verduzco, *Effect of B, Si and Cr on the mechanical properties of Fe-based amorphous metallic ribbons*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 3075-3080;
113. X.F. Li, K.F. Zhang, *Improved tensile ductility of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy using electrodeposited nano-Ni layers*, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 3088-3092;
114. X.F. Li, K.F. Zhang, G.F. Wang, W.B. Han, *Plastic deformation behavior of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy at elevated temperature*, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 1061-1065;
115. X.F. Li, K.F. Zhang, G.F. Wang, *Preparation and tensile properties of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃/nano-Ni laminated composite*, Materials Letters 61 (2007) 4901-4905;

116. J.P. Chu, C.L. Chiang, T. Mahalingam, T.G. Nieh, Plastic flow and tensile ductility of a bulk amorphous $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ alloy at 700 K, *Scripta Materialia* 49 (2003) 435–440;
117. P. Rizzi, R. Doglione, L. Battezzati, *Mechanical properties of Al-based amorphous/nanocrystalline alloys*, *Materials Science and Engineering A* 375–377 (2004) 969–974;
118. Junji Saida, Akihisa Inoue, *Microstructure of tensile fracture in nanoicosahedral quasicrystal dispersed $Zr_{80}Pt_{20}$ amorphous alloy*, *Scripta Materialia* 50 (2004) 1297–1301;
119. Lisa A. Deibler, John J. Lewandowski, *Effects of changes in strain rate and test temperature on $Mg_{85}Ca_5Cu_{10}$ metallic glass ribbons*, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 2214–2221;
120. Musa Gögebakan, Orhan Uzun, *Thermal stability and mechanical properties of Al-based amorphous alloys*, *Journal of Materials Processing Technology* 153–154 (2004) 829–832;
121. Z.Q. He, X.L. Wang, Z.Y. Zhao, B.Y. Quan, Formation and mechanical behavior of $(Fe_{0.5}Ni_{0.5})_{80-x}Mo_xB_{20}$ ($x = 0-8$) amorphous alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1683–1689;
122. D.W. Xing, Y.J. Yang, J. Shen, J.F. Sun, *Compressive fracture behavior of Cu-based bulk amorphous alloys*; *Materials Letters* 62 (2008) 44–46;
123. M. Iqbal, J.I. Akhter, W.S. Sun, H.F. Zhang, Z.Q. Hu, *Synthesis and mechanical properties of an amorphous Zr–Ni–Al–Cu alloy*; *Journal of Alloys and Compounds* 422 (2006) 218–222;
124. Buzdugan D., *Aliaje amorfe feromagnetice masive cu aplicabilitate la realizarea ecranelor magnetice*, Teză de doctorat, Timișoara, 2012, ISSN: 1842-7855;
125. ASM Hand Book, *Mechanical Testing and Evaluation* was published in 2000 as Volume 8 of the *ASM Handbook*. The Volume was prepared under the direction of the ASM Handbook Committee;
126. Kay Geels In collaboration with Daniel B. Fowler, Wolf-Ulrich Kopp, and Michael Rückert, *Metallographic and Materialographic Specimen Preparation, Light Microscopy, Image Analysis and Hardness Testing*;
127. D. CHICOT AND A. TRICOTEAUX, *Ceramic Materials*, Edited by Wilfried Wunderlich, Chapter 7 *Mechanical Properties of Ceramics by Indentation: Principle and Applications*, pp115, ISBN 978-953-307-145-9, free online editions of Sciyo Books, Journals and Videos can be found at www.sciyo.com;
128. M.A. HASAN, A. KIM, H.-J. LEE, *Measuring the cell wall mechanical properties of Al-alloy foams using the nanoindentation method*, *Composite Structures* 83 (2008) 180–188;
129. R.L. ZONG, S.P. WEN, F. ZENG, Y. GAO, F. PAN, *Nanoindentation studies of Cu–W alloy films prepared by magnetron sputtering*, *Journal of Alloys and Compounds* 464 (2008) 544–549;
130. A. RICHTERA, C.-L. CHEN, R. SMITH, E. MCGEE, R.C. THOMSON, S.D. KENNY, *Hot stage nanoindentation in multi-component Al–Ni–Si alloys: Experiment and simulation*, *Materials Science and Engineering A* 494 (2008) 367–379;
131. Saeed Saber-Samandari, Christopher C. Berndt, Karlis A. Gross, *Selection of the implant and coating materials for optimized performance by means of nanoindentation*, *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 874–881;
132. H.N. Dhakal, Z.Y. Zhang, M.O.W Richardson, *Nanoindentation behaviour of layered silicate reinforced unsaturated polyester nanocomposites*, *Polymer Testing* 25 (2006) 846–852;

133. C. L. CHEN, A. RICHTER, R.C. THOMSON, *Mechanical properties of intermetallic phases in multi-component Al-Si alloys using nanoindentation*, *Intermetallics* 17 (2009) 634–641;
134. Yunfeng Shi, Michael L. Falk, *Stress-induced structural transformation and shear banding during simulated nanoindentation of a metallic glass*, *Acta Materialia* 55 (2007) 4317–4324;
135. M. Iqbal, Z.Q. Hu, H.F. Zhang, W.S. Sun, J.I. Akhter, *Synthesis and characterization of bulk amorphous Zr₆₅Cu₁₈Ni₉Al₈ and Zr_{0.65}Cu_{0.18}Ni_{0.09}Al_{0.08}Er₂ alloys*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 3290–3294;
136. S.Y. Kuan, X.H. Du, H.S. Chou, J.C. Huang, *Mechanical response of amorphous ZrCuTi/PdCuSi nanolaminates under nanoindentation*, *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) 1116–1119;
137. R. López, E.A. Aguilar, J. Zárate-Medina, J. Munoz-Saldana, D. Lozano-Mandujano, *Nanoindentation of melt-extracted amorphous YAG and YAG:Eu, Nd micrometric fibers synthesized by the citrate precursor method*, *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 73–79;
138. D. DROZDZ, T. KULIK, H.J. FECHT, *Nanoindentation studies of Zr-based bulk metallic glasses*, *Journal of Alloys and Compounds* 441 (2007) 62–65;
139. N.K. MUKHOPADHYAY, A. BELGER, P. PAUFLER, D.H. KIM, *Nanoindentation studies on Cu-Ti-Zr-Ni-Si-Sn bulk metallic glasses*, *Materials Science and Engineering A* 449–451 (2007) 954–957;
140. Y.Y. SUN, M. SONG, X.Z. LIAO, G. SHA, Y.H. HE, *Effects of isothermal annealing on the microstructures and mechanical properties of a FeCuSiAlB amorphous alloy*, *Materials Science and Engineering A* 543 (2012) 145–151;
141. Răduță A., *Studii și cercetări asupra proceselor solidificării ultrarapide a materialelor magnetice moi*, Teză de doctorat, Timișoara, 1997;
142. F.M. CORNEA, C. CODREAN, G. MELCIOIU, D.I. TOȘA „Non-conventional technology for processing specimens of amorphous alloys in ribbons form used on tensile test” *Metalurgia International, Special Issue vol. XVIII no. 1 (2013) ISSN 1582 – 2214*, pp 35-39;
143. G. MELCIOIU, C. CODREAN, F.M. CORNEA, D.I. TOȘA, “The analysis of whiskers growth from structural and statistical point of view”, *Metalurgia International Special Issue vol. XIX no. 2 (2013) ISSN 1582 – 2214*, pp 76-80;
144. G. MELCIOIU, V.A. ȘERBAN, C. CODREAN, C. LOCOVEI, F.M. CORNEA, “Determining properties of alloys of Ni-Sn-Cu-P in the form of ribbons used for soldering electronic components”, *METAL 2012*, , MAI 23-25 Brno, Czech Republic - în curs de publicare;
145. F.M. CORNEA, V.A. ȘERBAN, C. CODREAN, G. MELCIOIU, D. BUZDUGAN, “The obtaining and characterization of amorphous alloys in ribbons form used for brazing of advanced materials” *bid-ISIM 3/2012, Welding and Material Testing, ISSN 1453-0392*, pp 20-23;
146. C. CODREAN, F. CORNEA, C. OPRIS, M. BURCA, *New technologies for the processing of tensile test specimens made of ribbon shaped amorphous alloys*, *Nonconventional Technologies Review, ISSN 1454-3087* Volume XVI nr 3., Septembrie 2012, pp 46-49;
147. V.A. ȘERBAN, F.M. CORNEA, C. CODREAN, D. BUZDUGAN, “Non-conventional technology for obtaining specimens of amorphous alloy ribbons for mechanical tests” *ModTech 2011, Vadul lui Vodă, Chișinău, Republic of Moldova, ISSN:2069-6736, Volume II, 25-27 Mai, 2011*, pp1001-1004;
148. F.M. CORNEA, V.A. ȘERBAN, C. CODREAN, D. BUZDUGAN, “Influence of chemical composition on the mechanical properties of amorphous alloys produced in

- ribbons form" 21st International Conference on Metallurgy and Materials, May 23rd - 25th 2012, Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic, EU, pp. 131;
149. V.A. ȘERBAN, Elemente de știința și ingineria materialelor, Editura Politehnica Timișoara 1998, ISBN 973-9389-03-1;
150. G.P. Zhang, W. Wang, B. Zhang, J. Tan, C.S. Liu, *On rate-dependent serrated flow behavior in amorphous metals during nanoindentation*, Scripta Materialia 52 (2005) 1147–1151;
151. R. Raghavan, B. Kombariah, M. Döbeli, R. Erni, U. Ramamurty, J. Michler, *Nanoindentation response of an ion irradiated Zr-based bulk metallic glass*, Materials Science and Engineering A 532 (2012) 407– 413;
152. F.S. Santos, J. Sort, J. Fornell, M.D. Baró, S. Suriñach, C. Bolfarini, W.J. Botta, C.S. Kiminami, *Mechanical behavior under nanoindentation of a new Ni-based glassy alloy produced by melt-spinning and copper mold casting*, Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 2251–2257;
153. A.L. Greer, A. Castellero, S.V. Madge, I.T. Walker, J.R. Wilde, *Nanoindentation studies of shear banding in fully amorphous and partially devitrified metallic alloys*, Materials Science and Engineering A 375–377 (2004) 1182–1185;
154. A. Concustell, N. Mattern, H. Wendrock, U. Kuehn, A. Gebert, J. Eckert, A.L. Greer, J. Sort and M.D. Baro, *Mechanical properties of a two-phase amorphous Ni-Nb-Y alloy studied by nanoindentation*, Scripta Materialia 56 (2007) 85–88;
155. B. Zhao, Y. Gao, F. Zeng, F. Pan, *Nanoindentation study of Ni₄₅Nb₅₅ amorphous films prepared by ion beam assisted deposition*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 211 (2003) 339–345;
156. S. L. Wu, C. W. Chen, W. S. Hwang, and C. C. Yang, *Analysis for melt puddle in the planar flow casting process-A mathematical modelling study*, Appl. Math. Modelling, 1992, Vol. 16, August;
157. Peiyong Li, Shenglong Dai, Chunyu Li, *Thermal stability of Al₂₀Ti₂Nd in rapidly solidified Al-6Nd-2.5Ti alloy by planar flow casting*, Materials Science and Engineering A280 (2000) 128–133;
158. H. ORBANIC, M. JUNKAR, *Analysis of striation formation mechanism in abrasive water jet cutting*, Wear 265 (2008) 821–830;
- 159.. Longlian Cui, Liqian An, Weili Gong, Hejin Jiang, *A novel process for preparation of ultra-clean micronized coal by high pressure water jet comminution technique*, Fuel 86 (2007) 750–757;
160. Wang Rui-hong, Chen Ke-feng, Li De-yu, Ma An-chang, *Research of ultra-fine comminuting coal with premixed water jet based on neural network*, Procedia Earth and Planetary Science 1 (2009) 1519–1524;
161. Jai Aultrin K.S., Dev Anand M., Jerald Jose P., *Modelling the cutting process and cutting performance in abrasive waterjet machining using genetic-fuzzy approach*, Procedia Engineering 38 (2012) 4013 – 4020;
162. Aniza Alias, Bulan Abdullah, Norliana Mohd Abbas, *Wedm: influence of machine feed rate in machining titanium Ti-6Al-4V using brass wire and constant current (4a)*, Procedia Engineering 41 (2012) 1812 – 1817;
163. Ching An Huang, Chwen Lin Shih, Kung Cheng Li, Yau-Zen Chang, *The surface alloying behavior of martensitic stainless steel cut with wire electrical discharge machine*, Applied Surface Science 252 (2006) 2915–2926;
164. Aniza Alias, Bulan Abdullah, Norliana Mohd Abbas, *Influence of machine feed rate in wedm of titanium Ti-6Al-4V with constant current (6A) using brass wire*, Procedia Engineering 41 (2012) 1806 – 1811;

165. HSU, J.; CHAO, L.; JHONG, J.; CHEN, T. & TSAI, W., *Determining the mechanical properties of optical films in liquid crystal displays (LCDs)*, Optics and Lasers in Engineering 48, (2010), pp. 354–360, ISSN: 0143-8166;
166. R. RODRÍGUEZ, I. GUTIERREZ, "Correlation between nanoindentation and tensile properties: Influence of the indentation size effect", *Materials Science and Engineering: A Volume 361, Issues 1–2*, 25 November 2003, Pages 377–384;
167. D. TABOR, "Hardness of Metals", Clarendon Press, Oxford, 1951;
168. Christopher A. Schuh, "Nanoindentation studies of materials" *Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 77 Massachusetts Avenue, Room 8-211, Cambridge, MA 02139 USA* http://ece.uprm.edu/~msuarez/4001/doc/read_assign3_2ndSem0910.pdf
169. D. CHICOT, A. TRICOTEAUX, "Mechanical Properties of Ceramics by Indentation: Principle and Applications", pages 136-140, Ceramic Materials, Edited by Wilfried Wunderlich, Sciyo 2010, Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia;
170. Kaiyang Zeng, Lu Shen, "A new analysis of nanoindentation load–displacement curves", *Philosophical Magazine A*, Volume 82, Number 10, 1 July 2002, pp. 2223-2229(7);
171. Pierre MOREL, "Introduction to Instrumented Indentation Testing (IIT) " MTS Nano Instruments Innovation Center Oak Ridge, Tennessee pp. 19;
172. F.M. CORNEA, V.A. ȘERBAN, D. BUZDUGAN, C. LOCOVEI, "The behavior of the band type amorphous alloys at static short-terms requests depending on their chemical composition" Scientific Bulletin of the „POLITEHNICA” University of Timișoara, Transaction on Mechanics, ISSN 1224-6077, Editura Politehnica, Timișoara, România, Vol 55(69), Iss. 1, 2010, pp.64-68;
173. F.M. CORNEA, V.A. ȘERBAN., C. CODREAN, D. BUZDUGAN, "The behavior of the bulk amorphous alloys at static short-terms requests depending on their chemical composition" Scientific Bulletin of the „POLITEHNICA” University of Timișoara, Transaction on Mechanics, ACM-V XIIITH International symposium young people and multidisciplinary research organizer: association for multidisciplinary research in the west zone of Romania, ISSN 1224-6077, Editura Politehnica, Timișoara, România, Vol 55(69), Special ISSUE S1, noiembrie, 2010, pp.15-18;
174. G. MELCIOIU, V.A. ȘERBAN, C. CODREAN, D. BUZDUGAN, F.M. CORNEA "Obtaining solder alloys from Sn-Ni-Cu-P family in ribbon form by melt-spinning method for electronic components soldering" ACM-V XIIITH international symposium young people and multidisciplinary research organizer: association for multidisciplinary research in the west zone of Romania scientific bulletin of the „Politehnica” University of Timisoara, Romania transactions on mechanics Tom 56 (70) ISSN 1224 - 6077 Fasc. S1, 2011 pp 43-47;
175. G. MELCIOIU, V.A. ȘERBAN, C. CODREAN, F.M. CORNEA, D. BUZDUGAN New solders with Sn-based alloys elaborated by melt-spinning method for electronic components soldering Timisoara Romania Tima 2012 The 6th International Conference Innovative Technologies for Joining Advanced Materials, Proceedings SUDURA Publishing House ISSN 1844-4938, Iunie14-15. 2012, Timișoara, România, pp. 46-50;
176. D. BUZDUGAN, C. CODREAN, V.A. ȘERBAN, F. CORNEA, Corrosion behaviour of bulk Fe₆₇Cr₄Mo₄Ga₄P₁₂B₅C₄ amorphous alloy and its crystallized form, International conference on materials science & engineering Bramat 2013 in curs de publicare;
177. D. BUZDUGAN, F. M. CORNEA, C. CODREAN, R. M. DOBRA, Bulk amorphous metallic product for magnetic shielding, ACM-V XIIITH international symposium young people and multidisciplinary research organizer: association for multidisciplinary research in the west zone of Romania scientific bulletin of the

„Politehnica” University of Timisoara, Romania transactions on mechanics Tom 57 (71) ISSN 1224 - 6077 Fasc. S1, 2012 pp 5-8;
178. G. Melcioiu, V.A. ȘERBAN, C. CODREAN, C. LOCOVEI, F.M. CORNEA, D. BUZDUGAN, “Obtaining solder nanoalloys from Sn-Cu-P-Ni family in ribbon form for electronic components soldering” Modtech 2012 proceedings of the 16th international conference modern technologies, quality and innovation, volume ii, mai 24-26, Sinaia, Romania, ISSN 2069-6736 pp.545-548.