

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMISOARA

FACULTATEA DE MECANICA

ing. RADUTA AUREL

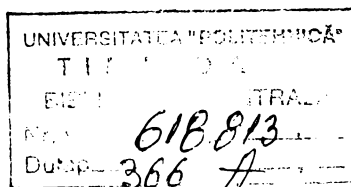
**STUDII SI CERCETARI
ASUPRA PROCESELOR SOLIDIFICARII
ULTRARAPIDE A MATERIALELOR
MAGNETICE MOI**

TEZA DE DOCTORAT

CONDUCATOR STIINTIFIC

Prof. dr. ing. TRUSCULESCU MARIN

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA



1997

1

CUPRINS

1. Particularități structurale și proprietăți specifice materialelor metalice răcite ultrarapid.....	4
1.1. Starea amorfă, cvasicristalină și nanocristalină.....	4
1.1.1. Structura cvasicristalină.....	5
1.1.2. Structura nanocristalină.....	9
1.2. Sticla metalică - un caz particular de metal amorf..	15
1.3. Identificarea structurii amorfice și determinarea gradului de amorfizare.....	17
2. Caracteristici de exploatare ale sticlelor metalice magnetice moi.....	20
2.1. Clasificarea sticlelor metalice magnetice moi.....	20
2.2. Caracteristicile magnetice ale sticlelor metalice...	24
2.3. Caracteristicile mecanice ale sticlelor metalice...	30
2.4. Influența compoziției chimice și a condițiilor de elaborare asupra caracteristicilor sticlelor metalice....	38
3. Studiul procesului de solidificare a aliajelor din sistemul Fe-Ni-P.....	42
3.1. Influența factorilor termodinamici asupra procesului de vitrifiere.....	43
3.2. Stabilirea concentrației componentelor pentru creșterea capacității de amorfizare.....	46
3.3. Calculul compoziției chimice pentru aliajele din sistemul (Fe,Ni)-P.....	50
3.4. Cercetări privind structura aliajelor ternare din sistemul (Fe,Ni)-P.....	54
3.4.1. Proprietățile topiturii Fe-Ni-P.....	54
3.4.2. Structura de echilibru a aliajelor (Fe,Ni)-P.	58
3.5. Compoziția chimică și structura aliajelor primare elaborate experimental.....	61
3.6. Procesele de solidificare la răcirea aliajelor din sistemul Fe-Ni-P.....	66

4. Calculul vitezei de răcire pentru amorfizarea aliajelor Fe-Ni-P.....	73
4.1. Cinetica procesului de formare a sticlelor metalice..	73
4.2. Influența vitezei de răcire asupra structurii de solidificare.....	88
5. Producerea benzilor amorfe Fe-Ni-P.....	95
5.1. Proiectarea unei instalații pentru obținerea benzilor amorfe.....	95
5.2. Influența factorilor tehnologici asupra caracteristicilor geometrice ale benzilor.....	105
6. Termostabilitatea aliajelor amorfe Fe-Ni-P.....	125
6.1. Transformări structurale la încălzirea sticlelor metalice.....	125
6.2. Determinarea temperaturii de cristalizare la aliajele amorfe Fe-Ni-P.....	132
6.3. Determinarea energiei de activare a cristalizării...	135
6.4. Cinetica procesului de cristalizare.....	139
7. Determinarea performanțelor magnetice ale aliajelor amorfe Fe-Ni-P.....	150
7.1. Măsurarea mărimilor magnetice de material.....	150
7.2. Proprietăți magnetoelastice ale aliajele amorfe Fe-Ni-P.....	165
8. Concluzii si contribuții originale.....	175

Bibliografie

Conclusions and Original Contributions

Capitolul 1

PARTICULARITATI STRUCTURALE SI PROPRIETATI SPECIFICE MATERIALELOR METALICE RACITE ULTRARAPID

1.1 Starea amorfă, cvasicristalină și nanocristalină

Ultimele trei decenii au dus la apariția unei idei noi în clasificarea corpurilor solide în cristaline și amorfе. Cele mai vechi concepții considerau ca fiind cristaline doar corpurile care, macroscopic, se prezintă sub forme geometrice regulate respectiv sub forma unor poliedre. Corpurile care nu îndeplineau aceste condiții erau considerate ca fiind corpuri amorfе. O asemenea reprezentare a făcut posibilă, spre exemplu, considerarea argilei ca fiind un material amorf în timp ce unele produse de sticlă, cum ar fi cele elaborate la Murano, să fie considerate cristaline.

Reprezentările ulterioare au luat în considerare nu atât aspectul microscopic cât, mai ales, modul de aranjare a atomilor în structura materialului. S-au considerat astfel ca fiind cristaline solidele cu structura ordonată, periodică, chiar dacă ele nu apar totdeauna ca având o formă macroscopică proprie (argila, ceara, metalele). Toate aceste materiale însă conservă, cel puțin la nivelul cristalitelor, proprietățile de bază ale fazelor cristaline (anizotropie, temperatura de topire constantă, variația bruscă a căldurii specifice, a greutateii specifice și a altor proprietăți la temperatura de topire).

În opoziție cu materialele cristaline, sticlele au fost considerate ca fiind materiale caracterizate prin absența acestor caracteristici. Conform acestei clasificări, până în 1960, metalele au fost considerate ca având exclusiv structură cristalină.

Obținerea materialelor metalice cu structură amorfă a dus

la o nouă reconsiderare a granițelor dintre amorf și cristalin, metalele și aliajele amorfe devenind realități nu numai în laboratoare ci și la scară industrială [1]. Cercetările din ultimii ani au adus noi precizări în acest sens ceea ce a făcut ca delimitarea dintre cele două categorii de materiale, deși mai științific efectuată, să fie mai puțin categorică.

Astfel, în unele materiale amorfe obținute prin călire din topitură, se pot regăsi faze cristaline iar în anumite condiții se obțin materiale nanocristaline a căror dispunere atomică este regulată doar la foarte mică distanță.

Cea mai spectaculoasă descoperire, în această direcție, pare a fi cea făcută în anul 1984 de către cercetătorii de la "Bureau of Standard" din Statele Unite referitor la o nouă clasă de materiale a căror structură este în contradicție cu legile fundamentale ale cristalografiei întrucât par să aibă o aranjare de simetrie care, din considerente fizice, nu poate exista într-un cristal.

Aceste materiale au fost denumite materiale cvasicristaline, structura lor putând fi considerată un stadiu intermediar între cristalele tradiționale și sticlele metalice.

1.1.1. Structura cvasicristalină

În cazul cristalelor tradiționale atomii sunt dispuși ordonat într-o rețea formată prin multiplicarea spațială a celulei elementare.

Repetarea regulată a celulei elementare este o proprietate foarte importantă a cristalelor (simetria cristalului). Un element de simetrie simplă a cristalelor este axa de simetrie de ordinul n definită ca o direcție în jurul căreia, prin rotirea cristalului cu 360° , acesta va trece din nou printr-o poziție identică cu poziția inițială. Pentru un poliedru oarecare, ducând o secțiune normală pe axa de simetrie notată cu Z (fig.1.1),

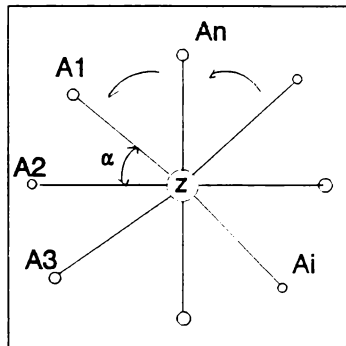


Fig.1.1 Axa de simetrie de ordinul n

secțiune care să cuprindă o serie de n puncte A_i identice și rotind poliedrul cristalin cu unghiul:

$$\alpha = \frac{360^\circ}{n} \quad (1.1)$$

punctele A_i se vor roti fiecare cu unghiul α .

Acest unghi care este unghiul cel mai mic de rotire necesar pentru a aduce o figură într-o poziție identică se numește unghi elementar al rotației iar n este ordinul axei de simetrie.

Se poate dovedi că, la cristale, nu pot exista decât axe de simetrie de ordinul $n=2,3,4,6$ la care corespund unghiuri de rotație de 180° , 90° , 60° și multiplii lor.

Din aceste considerente în cristalografie se admite ca valabil principiul că axe de simetrie de ordinul 5 sau mai mare decât 6 nu există în nici un cristal.

În geometrie există însă un poliedru care are axă de simetrie de ordinul 5 și anume icosaedrul, eliminat până acum din start în cazurile în care se analizau sistemele cristalografice.

Pornind de la situația mai simplă a planului care nu poate fi acoperit decât de poligoane cărora le corespund axe de simetrie de ordinul 2,3,4 sau 6 (paralelogram, dreptunghi, romb, triunghi echilateral, hexagon regulat centrat) s-a ajuns la concluzia că nici în spațiu nu se poate realiza o împachetare compactă după modelul icosaedrului. În plan rămân goluri la încercarea de acoperire cu pentagoane regulate iar în spațiu, pornind de la tetraedrul format din 4 atomi se poate constitui, cu unele mici deformații, un icosaedru format din 20 tetraedre care cuprinde 13 atomi. Icosaedrul astfel format nu este perfect întrucât fiecare atom de pe suprafață este mai aproape de ceilalți 5 atomi vecini decât cel aflat în centrul icosaedrului, abaterea fiind de 5%.

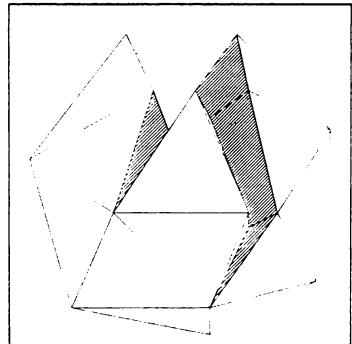


Fig.1.2. Împachetarea icosaedrică

Adăugarea de noi straturi de atomi va duce la mărirea interstițiilor dintre atomi (fig.1.2).

Din acest motiv aranjarea icosaedrică nu se poate extinde în întregul cristal dar, la scurtă distanță, ea este evidentă.

O asemenea ordine a fost pusă în evidență în topituri subrăcite care, înainte de a cristaliza în forma specifică, se solidifică sub forma unor mici cristale icosaedrice.

Analizele structurale efectuate pe o serie de sticle au evidențiat existența unei ordini icosaedrice la scurtă distanță în multe regiuni ale materialului [2].

Inexistența unor limite evidente și unanim acceptate între structurile amorfe, nanocristaline, cvasicristaline și cristaline se poate justifica și prin faptul că mulți cercetători au considerat că structura sticlelor metalice poate fi explicată pe baza modelului microcristalin [1] abandonat abia după ce perfecționarea mijloacelor de calcul automat a permis determinarea mai exactă a funcției de distribuție radială $G(r)$ pornind de la funcția de interferență obținută experimental [3].

Mai mult decât atât, modelul sferelor dure împachetate aleator (acceptat ca model posibil de explicare a structurii amorfe) admite alături de alte posibilități de împachetare a 13 sfere identice (sistem CFC sau HC) (fig.1.3) și un aranjament pseudo-icosaedric în care o sferă centrală este înconjurată de alte 12 sfere care o ating fără a se atinge între ele [4] (fig.1.4).

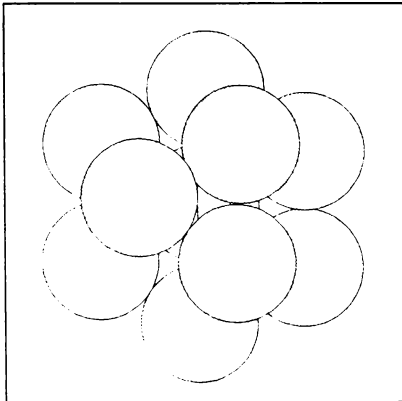


Fig.1.3 Impachetarea a 13 sfere după sistemul CFC

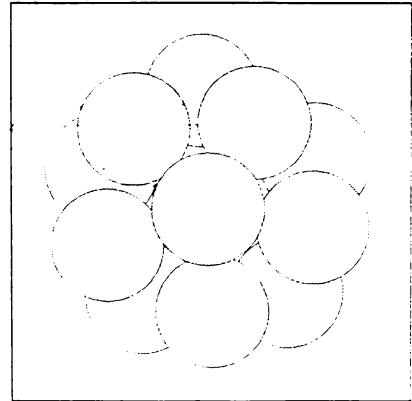


Fig.1.4 Impachetarea pseudo-icosaedrică a 13 sfere

Acest aranjament are 6 axe de simetrie de ordinul 5 ceea ce este incompatibil cu periodicitatea după cele trei direcții.

Modelul este aplicabil sticlelor metalice, funcția de distribuție radială redusă calculată pentru acest model fiind apropiată de cea dedusă experimental pentru un aliaj $Ni_{76}P_{24}$ (fig.1.5).

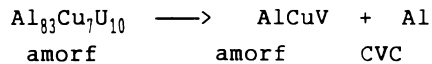
Acest icosaedru poate fi folosit pentru acoperirea spațiului tridimensional după modelul acoperirii planului descris de Penrose [2, 5, 6, 7, 8] (fig.1.6).

Faze cvasicristaline care respectă acest aranjament au fost evidențiate în sistemele de aliaje Al-Mg, Al-Li-Cu, Al-Zn-Mg, Ga-Mg-Zn obținute prin răcirea rapidă a topiturii, prin transformarea unor faze amorse sau prin implantare de ioni [9,10].

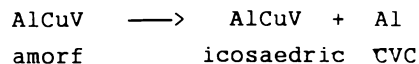
În aliajele amorse $Al_{78}Cu_{15}V_7$ și $Al_{83}Cu_7V_{10}$ [11,12]

s-a pus în evidență apariția unor faze icosaedrice la încălzirea cu viteza de 0,6 °C/min conform reacțiilor :

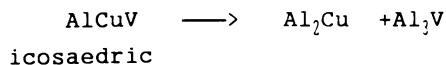
-la 520 K:



-la 575 K:



-la 630 K:



Faza cvasicristalină AlCuV are compoziția chimică $(Al,Cu)_{89}V_{11}$.

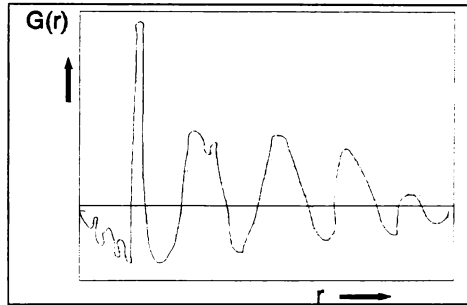


Fig.1.5. Funcțiile de distribuție radială pentru un aliaj NI-P

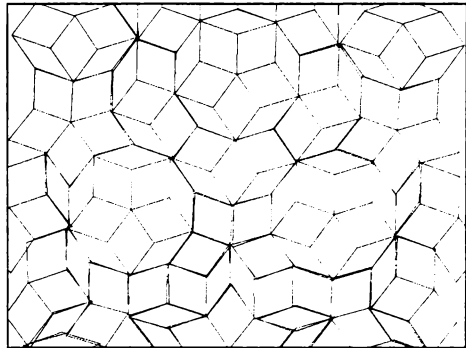


Fig.1.6. Modelul Penrose

Destabilizarea stării cvasicristaline și obținerea stării cristaline se poate realiza prin aplicarea unor presiuni înalte.

Pentru o serie de aliaje ($\text{Al}_{78}\text{Mn}_{22}$, $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$) cu structură cvasicristalină obținute prin răcire rapidă s-a obținut transformarea

cvasicristalin \rightarrow cristalin prin aplicarea unor presiuni de 5 GPa și respectiv 9,3 GPa [13]. Starea inițială și cea finală au fost apreciate prin difracție de electroni și analiză cu raze X iar transformarea a fost evidențiată prin analiză electrică (fig.1.7).

Rezistivitatea la presiunea atmosferică este $\rho_0 = 115 \mu\Omega\text{cm}$ pentru aliajul $\text{Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ și $\rho_0 = 160 \mu\Omega\text{cm}$ pentru $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$. Prin aplicarea unei presiuni hidrostatice se constată inițial o creștere a rezistivității iar apoi o scădere bruscă la presiunea critică până la o valoare de $\approx 25\%$ din rezistivitatea inițială.

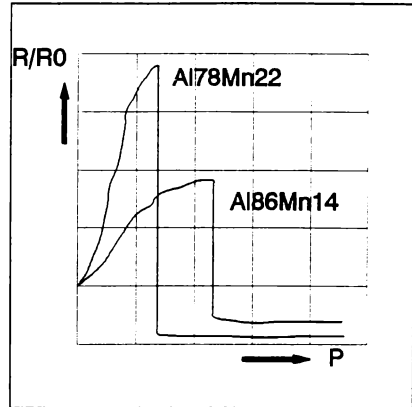


Fig.1.7. Variația rezistivității funcție de presiune

1.1.2. Structura nanocristalină

Materialele nanocristaline reprezintă o nouă categorie de materiale aflate la granița dintre materialele amorse și cele cristaline clasice având o serie de proprietăți distincte.

Din punct de vedere structural se consideră ca fiind nanocristaline acele materiale care au o structură cristalină cu dimensiuni ale grăunților de 1...10 nm [14]. Interesul pe care l-au stârnit aceste materiale este justificat de:

- structura lor (diferită atât de cea cristalină cât și de cea amorfă);
- posibilitatea formării chiar și din componente care în mod normal nu se aliază;
- proprietățile specifice care le fac utile în multe domenii de activitate.

a) Microstructura materialelor nanocristaline

Existența unor grăunți de dimensiuni extrem de reduse (sub 10 nm) face ca în structura acestor materiale defectele de suprafață (limite de grăunți) să reprezinte $\approx 50\%$ din volumul de material.

Pentru cazul unui material nanocristalin monofazic aranjamentul atomilor (considerați identici din punct de vedere chimic) se poate explica după schema din fig.1.8.

În cazul materialelor metalice uzuale cu distanțe interatomice de 0,2...0,4 nm rezultă pentru un grăunte 5...25 straturi atomice. Se

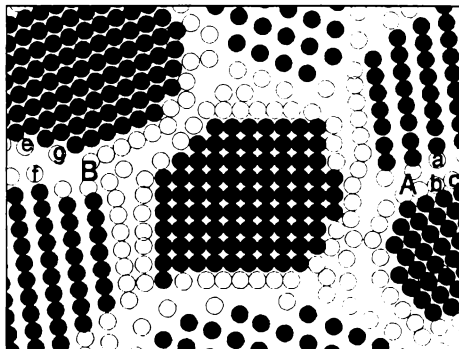


Fig.1.8. Structura nanocristalină

Se disting astfel atomi aranjați conform rețelei cristaline specifice materialului (în interiorul grăunților) și atomi cu un alt aranjament (plasați la limita grăunților). Dacă structura grăunților este aceeași, aranjamentul atomilor din zona limitelor de grăunți este diferit de la o zonă la alta fiind determinat, în primul rând, de orientarea atomilor din grăunții învecinați. Astfel distanța interatomică ab , ac din zona limitei de grăunți notată cu A este diferită de distanța dc , df din zona notată cu B . Datorită orientării întâmplătoare a cristalelor, orientările și distanțele dintre atomi din zonele de limită pot să fie foarte diferite. Deoarece densitatea de limite dintr-un material nanocristalin este de $\approx 10^{19}/\text{cm}^3$ e posibil ca într-un centimetru cub să fie prezente 10^{19} tipuri de aranjamente în limitele de grăunți. În plus, date fiind dimensiunile reduse ale cristalelor în materiale nanocristaline, prezintă interes și influența zonelor de limită asupra rețelei cristaline a grăunților prin distorsionările care se pot propaga până la câteva distanțe interatomice.

Microstructura materialelor nanocristaline poate fi evidențiată prin microscopie electronică și difracție de

electroni. Microscopia electronică prin transmisie permite și determinarea distribuției mărimii grăunților cristalini [15].

b) Obținerea materialelor nanocristaline

Realizarea de materiale nanocristaline presupune obținerea unor cristale de dimensiuni mici și cu orientare întâmplătoare. Pentru materiale monofazice pot fi folosite metode de depunere din stare de vapori care permit obținerea unor pulberi ce pot fi compactate realizându-se astfel discuri din materiale nanocristaline cu diametre de 8...10 mm și grosimi de 0,1...0,3 mm a căror densitate este 70...90% din cea a materialului cristalin.

Metoda poate fi folosită și pentru obținerea materialelor bifazice dacă se evaporă și se condensează simultan două metale diferite (A și B) compactându-se apoi amestecul de pulberi obținut (fig.1.9). Avantajul acestor materiale este dat de faptul că amestecul celor două tipuri de atomi nu este complet. Dacă în interiorul grăunților atomii de A și B sunt înconjurați de atomi de același tip, în zonele de limită ei sunt situați în vecinătatea altor atomi de același tip așa încât 50% din totalul atomilor sunt amestecați la scară atomică.

O altă metodă de obținere a materialelor nanocristaline pornește de la sticle metalice încălzite la o temperatură care permite declanșarea cristalizării obținându-se cristale de dimensiuni reduse [16,17]. Prin

această tehnică, pornind de la aliajul amorf $Fe_{68,5}Co_5NbCu_1Si_{13,5}B_9$ sub formă de benzi cu secțiunea de 5 mm x 20 μm obținute prin răcirea ultrarapidă a topiturii, prin încălzirea la 500 -650 °C s-a obținut o structură cristalină cu grăunți de 7-13 nm (fig.1.10).

Transformarea poate fi evidențiată dacă se trasează curba de analiză termică diferențială (fig.1.11). Apariția unor faze cristaline poate fi detectată prin analize cu raze X.

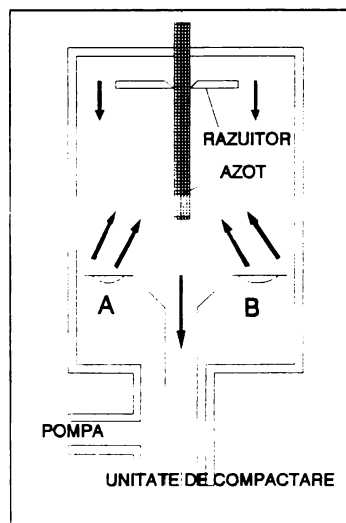


Fig.1.9.Obținerea pulberilor nanocristaline

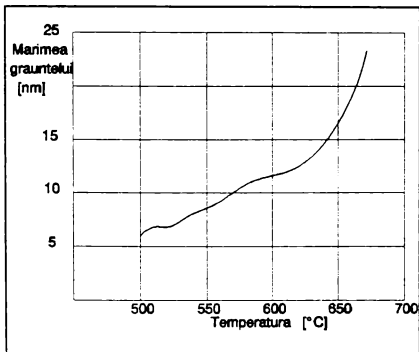


Fig.1.10.Creșterea grăuntelui cu temperatura

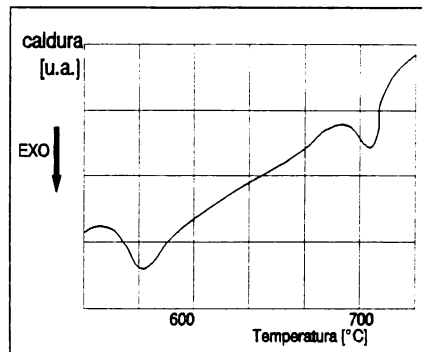


Fig.1.11.Curba de analiză termică la nanocristaline

În condițiile unei deformări plastice în benzile amorfe $Al_{90}Fe_5Ce_5$, $Al_{85}Ni_{10}Ce_5$ și $Al_{87}Ni_{8,7}Y_{4,3}$ au fost evidențiate faze cristaline apărute de-a lungul planelor de alunecare ceea ce conduce la ideea posibilității de a se obține o serie de materiale compozite amorf+nanocristalin cu proprietăți interesante [18,19].

Cristalele formate în acest mod au structura identică cu cele obținute prin încălzirea benzilor amorfe sau prin reducerea vitezei de răcire sub cea de amorfizare.

Procedeul de obținere a fazelor nanocristaline ca urmare a unor solicitări mecanice este cunoscut sub denumirea de mecanosinteză [20] fiind folosit, la început, pentru sintetizarea materialelor compozite cu matrice metalică și fire din carburi sau oxizi (mecanosinteza directă).

În ultimii ani s-a pus la punct o nouă metodă de elaborare prin recoacere activată mecanic care permite obținerea de materiale nanocristaline combinând mecanosinteza de scurtă durată cu o recoacere la temperatură redusă (mecanosinteza indirectă).

Materialele metalice nanocristaline obținute prin mecanosinteză pot să fie:

- soluții solide suprasaturate (Fe-Cu, Fe-Si);
- compuși intermetalici rezultați prin reacția:



unde: M = Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Si

sau prin reacția:



unde M = Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Re, Hf, Ta, V, Nb, Ti, W

-faze stabile la temperaturi ridicate (FeSi₂, MoSi₂, Ni₃Sn₂; Co₃Sn₂)

O altă categorie de materiale nanocristaline obținute prin mecosinteză este cea a materialelor nanoceramice pentru care tranziția de fază este similară cu cea din sistemele metalice. Se pot obține materiale din sistemele ZrO₂-MgO sau ZrO₂-CaO cu domenii de coerență a rețelei de ordinul a 10nm.

Tot în domeniul ceramicelor nanocristaline trebuie amintită posibilitatea de elaborare a compozitelor amorfe cu matrice nanocristalină cum sunt Al₂O₃+ZrO₂ sau Al₂O₃+ZrO₂+Y₂O₃ care au structura formată dintr-o fază amorfă și alumină α.

În ceea ce privește materialele nanocompozite obținute prin mecosinteză, cercetări recente au permis obținerea altor materiale foarte performante care pot să fie:

-nanocompozite metal-oxid obținute prin reacția:

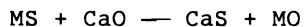


unde: R = Al, C, Ti, B, Cr, Si

M = Fe, V, Cr, Mn, Ni, Co, Mo

(exemplu WO₃+Ti—n-W(21nm)+n-TiO₂(12nm))

-nanocompozite metal-sulfuri realizate prin reacțiile:



unde: MS = FeS, WS₂, MoS₂, Cu₂S, CoS, ZnS

R = Al, Mn, Fe, Si

(exemplu Fe_{2,5}N+Al—AlN+2,5Fe)

c) Proprietățile materialelor nanocristaline

O serie de proprietăți fizice ale materialelor nanocristaline diferă mult atât față de proprietățile materialelor cristaline cât și față de cele ale sticlelor metalice având aceeași compoziție chimică fapt ce permite evidențierea acestei stări comparativ cu celelalte două.

Astfel, în cazul obținerii materialelor nanocristaline pornind de la sticle metalice prin măsurători magnetice se poate evidenția modificarea permeabilității inițiale μ₀ și a câmpului

coercitiv H_c funcție de temperatura de recoacere (fig.1.12 și fig.1.13) [16,21].

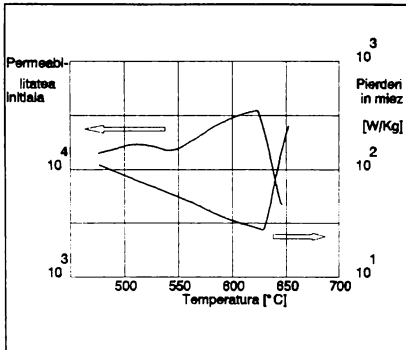


Fig.1.12. Variația permeabilității și a pierderilor

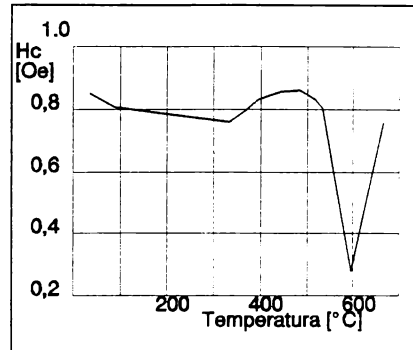


Fig.1.13. Variația câmpului coercitiv

Se observă că la temperaturi de ≈ 600 °C apare o reducere bruscă a pierderilor în miez și a câmpului coercitiv simultan cu creșterea permeabilității inițiale până la valorile care corespund stării nanocristaline.

Comparativ cu faza cristalină, în cazul nanocristalelor se constată modificarea căldurii specifice (fig.1.14) și a coeficientului de difuzie.

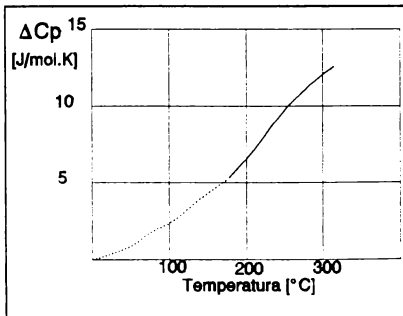


Fig.1.14. Modificarea căldurii specifice

Proprietățile mecanice ale nanocristalelor au valori mai mari decât cele ale cristalelor. Astfel nanocristalele de fier obținute din wiskersuri au o rezistență la rupere $R_{\perp} = 8$ GPa. În cazul materialelor ceramice cu structură nanocristalină se remarcă ductilitatea foarte ridicată (la TiO_2 se poate atinge la temperatura ambiantă un grad de deformare de

100%) care permite prelucrarea acestor materiale ceramice inclusiv prin laminare și extruziune.

1.2. Sticla metalică - un caz particular de metal amorf

În cadrul materialelor amorfe sticlele ocupă un loc distinct. Pentru sticle au fost formulate mai multe definiții fiecare dintre acestea necesitând însă completări pentru a corespunde tuturor punctelor de vedere.

O definiție generală care se referă atât la materialele organice cât și la cele anorganice este cea conform căreia prin sticle se înțeleg toate corpurile amorfe obținute prin răcirea unei topituri (indiferent de compoziția lor chimică și de intervalul de temperatură). Datorită măririi treptate a vâscozității aceste corpuri trebuie să aibă proprietățile mecanice specifice solidelor iar procesul de trecere în stare solidă trebuie să fie reversibil.

O altă definiție elaborată de ASTM definește sticla ca fiind un produs anorganic de fuziune care a fost răcit la condiții rigide fără să cristalizeze.

În general se acceptă caracterul reversibil al transformării lichid→sticlă la răcire respectiv la încălzire.

Din punct de vedere termodinamic transformarea lichid→sticlă se caracterizează printr-o variație puternică a mărimilor termodinamice de ordinul II (căldură specifică, coeficient de dilatație) la temperatura de formare a sticlei comparativ cu transformarea lichid→material cristalin care este caracterizată prin discontinuități ale mărimilor termodinamice de ordinul I (entalpie, entropie, volum specific).

Pentru caracterizarea stării vitroase au fost introduse noțiunile de "sticlă reală" în opoziție cu "sticla ideală" ce se distinge prin omogenitate absolută, izotropie și dezordine completă în vecinătatea punctului de zero absolut [22].

Deși teoretic orice aliaj poate fi transformat în sticlă metalică însă prezintă interes doar acele aliaje care pot fi amorfizate prin răcirea cu viteze mai mici de 10^7 °C/s, viteze care pot fi realizate practic.

Din datele prezentate în literatura de specialitate privitor la obținerea unor sticle metalice pot fi distinse următoarele trei grupe [23,24]:

- sticle metalice metal-metaloid;
- sticle metalice intertranzitionale;
- sticle metalice conținând metale simple și pământuri rare.

* Sticlele metalice metal-metaloid reprezintă categoria cea mai bine cunoscută atât în ceea ce privește tehnologia de elaborare cât și în privința proprietăților specifice.

Metalul de tranziție este de regulă Fe, Ni, Cr, Co, Mo, Nb, Mn, Ti, Pd, Pt iar metaloidul B, C, P, Si.

La sistemele binare, domeniul de compoziție cel mai favorabil este cel cuprins între 20 și 25 % atomice de metaloid care corespunde, de regulă, unor regiuni din vecinătatea eutecticelor deci unor aliaje cu temperatură lichidus mai coborâtă.

Domeniul de compoziții poate fi extins iar viteza critică de vitrifiere coborâtă prin substituirea parțială a metaloidului sau a metalului de tranziție.

Dacă se analizează aliajele amorfe pe bază de fier din punct de vedere al compoziției chimice se poate găsi o asemănare între majoritatea aliajelor din această categorie și fonte, ambele categorii fiind aliaje feroase având aceleași elemente de aliere (C, Si, P) cu aceeași limită superioară a concentrației (la fontă 25 % atomice de carbon la concentrația cementitei).

Aliajele amorfe conținând nichel în cantitate mare se apropie, în ceea ce privește compoziția, de aliajele pentru brazare.

* Sticlele metalice intertranzitionale $M_1^1 - M_{1-x}^2$ unde M^1 este un metal de tranziție din primele grupe ale tabelului periodic (Ti, Zr, Hf, Ta, Nb) iar M^2 un metal de tranziție din ultima grupă (Fe, Co, Ni). Frația atomică x este cuprinsă în limite largi (0,3...0,65). În acestea se remarcă prezența compușilor intermetalici (faze σ și μ) cu rețea cristalină complexă a căror cristalizare este împiedicată la mărirea vitezei de solidificare favorizându-se obținerea stării amorfe.

* Sticlele metalice pe bază de metale simple nu conțin drept component obligatoriu metale de tranziție sau metaloizi fiind formate din metale din grupa a II-a (Mg, Ca, Sr, Be). Această categorie se caracterizează prin prezența unor compuși intermetalici relativ greu fuzibili de tip AB_2 ($MgZn_2$, $CaZn_2$) cu rețele cristaline complexe. Si la aceste sisteme de aliaje concentrația care favorizează obținerea stării amorfe este situată în jurul eutecticelor ușor fuzibile.

1.3. Identificarea structurii amorse și determinarea gradului de amorfizare

Cunoașterea proporției de fază cristalină din sticlele metalice prezintă importanță atât după elaborarea materialului (când proporția de fază cristalină este determinată de condițiile de răcire) cât și după prelucrările termice ulterioare (când faza cristalină apare datorită depășirii temperaturii de cristalizare).

Prezența unor faze cristaline în sticle influențează în mare măsură proprietățile acestora (crește fragilitatea materialului, se înrăutățesc caracteristicile magnetice, scade rezistența la coroziune) impunându-se stăpânirea tehnicii de determinare a proporției de fază cristalină.

În mod convențional un aliaj se consideră amorf dacă structura lui este cel puțin în proporție de 75% amorfă [25].

Indiferent de modul în care fazele cristaline apar în structură acestea au dimensiuni foarte reduse:

-fazele cristalizate rezultate în urma răcirii din topitură sunt extrem de fine datorită vitezei de răcire ridicate;

-fazele provenite din matricea amorfă ca rezultat al începerii cristalizării sunt fine întrucât se află în primele stadii ale procesului de creștere.

* Determinarea gradului de amorfizare prin metode metalografice exclude de la bun început microscopia optică ce nu poate

618.813. 366A

evidenția fazele extrem de fine.

O metodă recomandată în literatură o constituie microscopia electronică [26] prin care se pot detecta fazele cristaline având dimensiuni de 2..4 μm.

O alta metodă de determinare a proporției de fază cristalină folosește difracția de electroni [7]. Determinarea se face folosind metodele cantitative din metalografie. Numărul de cristale pe unitatea de volum N_v se calculează cu relația:

$$N_v = \frac{N_a}{t+D} \quad (1.2)$$

Volumul relativ al fazei cristaline se determină cu relația:

$$F_v = \frac{F_a}{1 + \frac{3t}{2D}} \quad (1.3)$$

unde F_a este proporția fazei cristaline în suprafața analizată.

Precizia metodei este apreciată la ± 25%.

* **Determinarea conținutului de faze cristaline prin difracție de radiații X**, pe baza curbelor de difracție, este posibilă în afara situațiilor în care structura probei este nanocristalină. Dacă grăunții cristalini au dimensiuni de ordinul a 20 Å decizia dacă în structură există sau nu fază cristalină este dificil de luat pe baza difracției de radiații X. Același dezavantaj apare și în cazul altor metode fizice cum ar fi cele bazate pe diferența dintre proprietățile magnetice ale fazei amorfe și cele ale fazei cristaline. În acest caz, prezența fazei nanocristaline, cu structură intermediară între cea amorfă și cea cristalină, dar cu proprietăți magnetice diferite, afectează rezultatele obținute. În aceste situații se poate recurge la interpretarea funcțiilor de distribuție radială care poate să distingă amplasarea regulată a atomilor chiar dacă dimensiunile edificiilor cristaline sunt foarte reduse.

* **Examinarea proprietăților mecanice reprezintă o** posibilitate de a aprecia prezența în structură a fazelor cristaline , fără a putea însă stabili cu precizie proporția lor.

Se pornește de la faptul că evoluțiile tenacității cu proporția de fază cristalină și respectiv dimensiunea granulelor cristaline sunt de forma prezentată în fig.1.15 și fig.1.16.

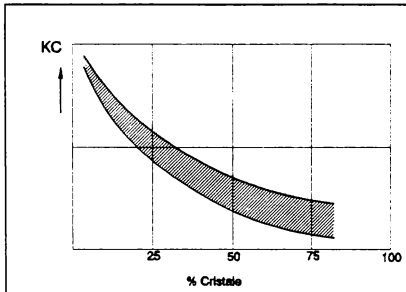


Fig.1.15.Influența conținutului de fază cristalină asupra tenacității

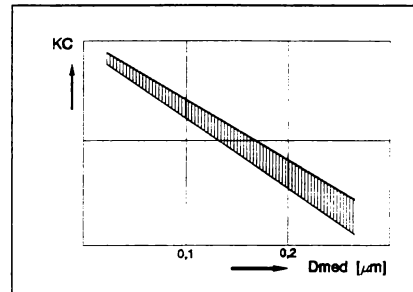


Fig.1.16.Influența mărimii grăunților cristalini asupra tenacității

Cunoscând proprietățile sticlei metalice cu aceeași compoziție chimică se poate aprecia proporția de fază cristalină și chiar dimensiunea medie a grăunților cristalini prin determinarea caracteristicilor materialului cu structură parțial cristalină - parțial amorfă.

Prin răcire cu viteză mare, topiturile metalice se solidifică formând materiale cu structuri mai mult sau mai puțin depărtate de structurile de echilibru. Se pot obține astfel materiale cristaline, nanocristaline, cvasicristaline sau sticle metalice. Investigarea structurilor și proprietăților acestor materiale nu indică o delimitare clară între aceste categorii ci o modificare continuă a proprietăților de la structura cristalină clasică până la cea amorfă.

S-au evidențiat în unele cazuri materiale în care coexistă două sau mai multe dintre structurile amintite. Acest fapt, corelat cu posibilitatea de transformare a acestor structuri din una în alta (în anumite condiții de temperatură sau solicitare mecanică) conduce la necesitatea unor condiții foarte stricte de elaborare și a unor investigații de mare precizie.

Capitolul 2

CARACTERISTICI DE EXPLOATARE ALE STICLELOR METALICE MAGNETICE MOI

2.1. Clasificarea sticlelor metalice magnetice moi

Interesul mare acordat sticlelor metalice în calitatea lor de materiale magnetice moi este explicabil prin faptul că acestea se pot produce sub formă de benzi, printr-un singur proces continuu eliminând o serie de operații necesare pentru obținerea benzilor electromagnetice (turnare, forjare, laminare la rece, recoaceri intermediare) [27].

În plus, se pot obține materiale având proprietăți foarte diferite, prin modificarea compoziției chimice în limite largi [28].

În acest sens este edificator exemplul sticlei metalice $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ cunoscută ca un material magnetic moale. Prin adăugarea unui element chimic din categoria pământurilor rare (Nd) se poate obține un aliaj amorf care, prin cristalizare, dă naștere unui material cu o foarte mare anizotropie magnetică utilizat la fabricarea magneților permanenți deoarece are un câmp coercitiv de 10^7 ori mai mare decât cel al aliajului amorf $\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$.

Din punct de vedere al utilizării lor în circuitele magnetice aliajele amorfe $\text{MT}_{80}\text{Me}_{20}$ (MT-metal de tranziție; Me-metaloid) pot fi grupate în următoarele trei categorii [5]:

A - aliaje în care metalul de tranziție MT este fierul. Sunt caracterizate printr-o inducție de saturație relativ mare ($B_s=1,7T$) și pierderi la frecvențe industriale mai mici decât

cele din aliaje Fe-Si cristaline. La aceste materiale se estimează o scădere a prețului care explică preocupările pentru utilizarea lor ca miezuri de transformatoare în S.U.A. și Japonia.

B - aliaje în care metalul de tranziție $MT = (Fe+Ni)$ având o inducție de saturație ceva mai redusă dar o permeabilitate foarte mare mai ales la frecvențe ridicate ;

C - aliaje în care $MT = (Co+Fe)$ sunt aliaje care, la anumite proporții ale componentelor, pot să aibă magnetostricțiune negativă sau nulă.

În tabelul 2.1 se prezintă comparativ câteva proprietăți magnetice pentru cele trei categorii de aliaje amorfice.

Tabelul 2.1

Familia	Compoziția atomică	B_s [T]	H_c [A/m]	T_c [°C]	λ_s [10^6]	μ_{max} [10^5]
A	$Fe_{79,3}P_{12,2}C_{8,5}$	1,40	8,1	330	+	
	$Fe_{82}Cr_{0,2}P_{6,9}C_{10,9}$	1,52	-	333	+	
	$Fe_{77}Cr_{4,3}P_{10,1}C_{8,6}$	1,09	4,5	229	+	
	$Fe_{72,5}Cr_{6,5}P_{13,2}C_{7,8}$	0,87	-	155	+	
	$Fe_{73}Cr_{7,6}P_{8,3}C_{10,9}$	0,97	5	160	+	3,2
	$Fe_{80}B_{20}$	1,6	8	370	+30	
	$Fe_{80}B_{14}Si_6$	1,5	4	-	+30	3
	$Fe_{81}B_{13,5}Si_{3,5}C_2$	1,5	6,3	415	+	
B	$Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$	0,88	8	353	+8	
	$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	0,75	5,5	250	+	8÷11
	$Fe_{32}Ni_{39}Mo_4Si_6B_{12}$	0,75	1÷5	270	+	2÷3
C	$(Co, Fe, Mn)_{70-76}$ $(Pb, Si, B)_{30-24}$	0,55	0,3-	-	≈0	
	$(Co, Fe)_{70}(Mo, Si, B)_{30}$	-0,8	0,5	-	≈0	
	$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	0,55	0,4	-	≈0	
	$Co_{75}Si_{15}B_{10}$ $Co_{58}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{16}$	0,7	2	-	-3,5	
		0,55	0,48	270	≈0	4

Dacă se compară sticlele metalice cu aliajele magnetice cristaline din punctul de vedere al câmpului coercitiv și al durității se constată situația din fig.2.1.

Sticlele metalice au cele mai reduse valori ale câmpului coercitiv la valori ale durității mult mai mari decât alte materiale magnetice moi (Supermalloy, Mumetal) ceea ce le face competitive pentru o serie de aplicații care necesită în afara unor caracteristici magnetice impuse și rezistență mare la uzură.

Utilizarea sticlelor metalice ca materiale magnetice este favorizată nu numai de forma și dimensiunile geometrice, de proprietățile lor mecanice ridicate ci și de rezistența deosebită la coroziune.

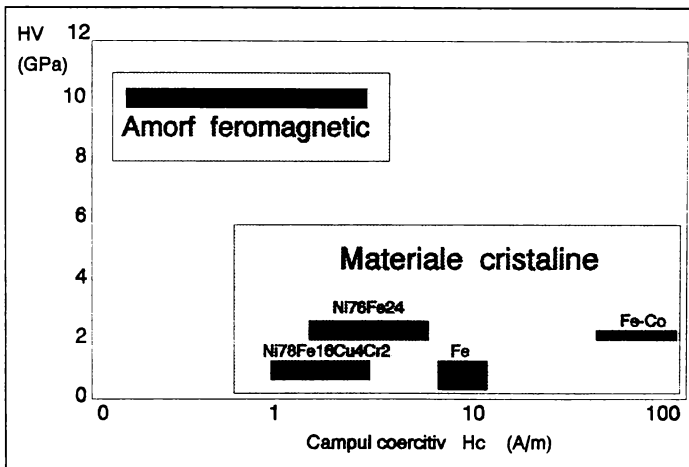


Fig.2.1 Comparația material cristalin-material amorf

În domeniile în care materialele amorse sunt utilizate la temperaturi mai ridicate, trebuie avută în vedere posibilitatea devitrifierii (apariția cristalizării) care duce la modificarea drastică a caracteristicilor magnetice, mecanice și chimice impunând scoaterea din uz a componentelor care înglobează materialul amorf.

Cunoașterea temperaturii de transformare amorf \rightarrow cristalin (T_{cr}) elimină riscul de cristalizare deoarece la temperaturi situate sub T_{cr} stabilitatea structurii amorse este cu mult mai mare decât durata de viață a componentelor magnetice.

Principalele domenii de utilizare a sticlelor metalice în circuite magnetice sunt indicate în tabelul 2.2 [29].

Tabelul 2.2

Domeniul de utilizare	Aplicații specifice	Proprietatea caracteristică
transformatoare electrice	transformatoare de putere la 50/60 Hz transformatoare la 400 Hz și motoare electrice transformatoare și bobine de șoc pentru linii de întârziere	pierderi reduse în miez pierderi reduse în miez pierderi reduse în miez, curba de histerezis rectangulară
senzori și traductoare	traductoare magneto-elastice comutatoare inductive rapide identificare și protecție antifurt	efect magneto-elastic puternic câmp coercitiv redus, permeabilitate ridicată
miezuri magnetice și elemente inductive	capete magnetice audio-video și pentru înregistrare de date	permeabilitate ridicată, pierderi mici, rezistență mare la uzură
ecrane magnetice	folii pentru ecranare magnetică cabluri flexibile ecranate	permeabilitate mare sub tensiune

Din familia de materiale magnetice moi amorfe pe bază de Fe se vor studia aliajele amorfe moi din categoria metal de tranziție - metaloid și se vor urmări proprietățile acestor materiale prin raportare la proprietățile aliajului $Fe_{30} B_{20}$ care este unul dintre cele mai studiate aliaje amorfe.

Se urmărește ca ,prin substituirea Fe cu alte metale de tranziție și prin înlocuire B cu unul sau mai mulți metaloizi, să se obțină o creștere a permeabilității și inducției de saturație, menținându-se o valoare foarte scăzută a câmpului coercitiv.

În acest sens se are în vedere înlocuirea parțială a Fe cu Ni pentru a mări permeabilitatea și substituirea B cu P pentru a reduce prețul de cost și a facilita obținerea benzilor amorfe prin coborârea temperaturii de topire a aliajului.

Din analiza datelor prezentate în literatura de specialitate s-a constatat că aliajele $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{78:80} (\text{Si}, \text{P}, \text{B})_{20:22}$ au cea mai mare permeabilitate asociată cu valori reduse ale pierderilor în miez mai ales la frecvențe joase și medii.

Din aceste motive s-a urmărit cercetarea unor aliaje amorfe din categoria amintită cu scopul de a stabili o tehnologie de elaborare și a determina caracteristicile materialelor obținute.

2.2. Caracteristicile magnetice ale sticlelor metalice

* Anizotropia magnetică

Deși în aliajele amorfe nu poate fi prezentă o anizotropie cristalină se evidențiază uneori o anizotropie uniaxială. Pentru un aliaj de formula $(\text{Fe}, \text{Ni})_{80}\text{P}_{14}\text{B}_6$ constanta de anizotropie are o valoare de ordinul $k_u = 200 \div 600 \text{ J/m}^3$. Acest tip de anizotropie își are originea în fluctuațiile în ordinea la mică distanță ce determină variații locale ale magnetizării [30, 31, 32].

Fluctuațiile structurale și cele de compoziție pot să apară în materialele amorfe indiferent de tehnica utilizată pentru obținerea acestora și se manifestă pe distanțe de ordinul a zecilor până la mii de Å putând fi evidențiată prin analiza cu raze X la unghiuri mici sau cu ajutorul microsondei electronice. Anizotropia magnetică poate să ducă la oarecare creștere a câmpului coercitiv al materialelor amorfe.

* Magnetostricțiunea

Reprezintă efectul de modificare a formei unui corp feromagnetic în procesul de magnetizare (fig.2.2)

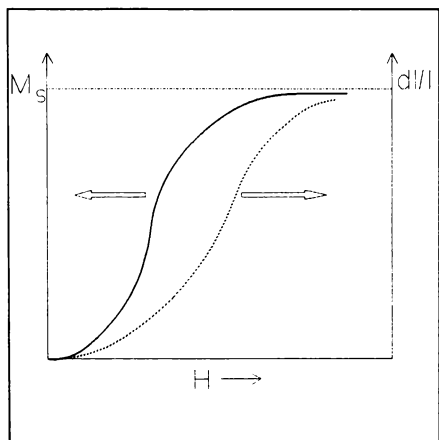


Fig.2.2 Modificarea dimensiunii la magnetizare

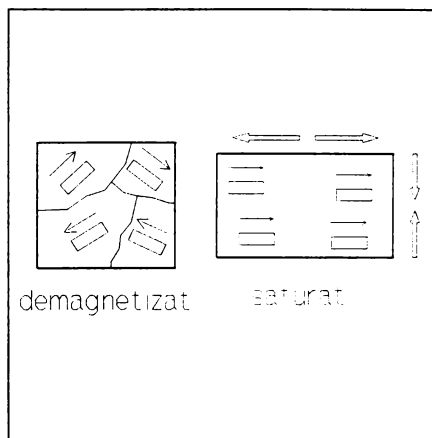


Fig.2.3 Deformarea magnetostrictivă în procesul de magnetizare (schemă)

Deformația liniară $\lambda = dl/l$ poate fi pozitivă sau negativă și are valori absolute de ordinul $10^{-6} - 10^{-5}$.

Explicația fenomenului constă în faptul că, odată cu starea de magnetizare, se instalează, în fiecare domeniu Weiss, și o deformație spontană (alungire sau contracție) pe direcția acestuia (fig.2.3).

În cazul unui corp feromagnetic în stare demagnetizată magnetostricțiunea este:

$$\lambda = \frac{2}{3} \cdot e \quad \text{unde} \quad e = \left(\frac{dl}{l} \right)_{sat} \quad (2.1)$$

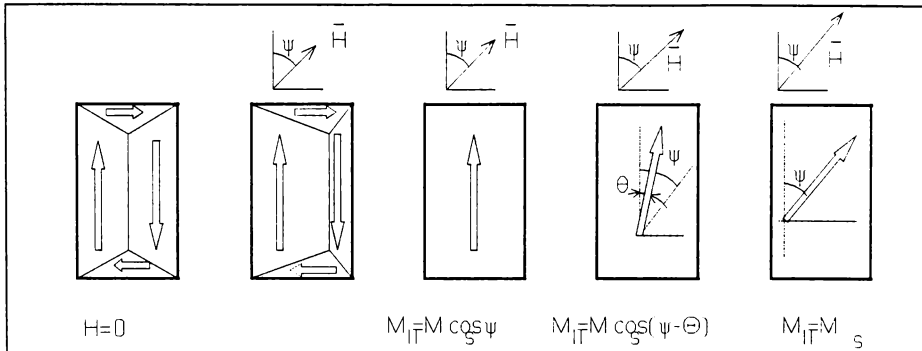


Fig.2.4 Magnetizarea unui corp anizotrop

În materialele amorfe sub formă de benzi caracterizate prin anizotropie uniaxială (fig.2.4) variația relativă de dimensiune, măsurată pe direcția câmpului, este:

$$\Delta \left(\frac{dl}{l} \right) = \frac{3}{2} \cdot \lambda (1 - \cos^2 \Psi) \quad (2.2)$$

iar în cazul rotațiilor pure:

$$\left(\frac{dl}{l} \right) = \frac{3}{2} \cdot \lambda \left(\frac{M}{M_s} \right)^2 \quad (2.3)$$

Prezența unor tensiuni interne în materialele amorfe cu magnetostricțiune diferită de zero are efecte negative asupra proprietăților magnetice mărind câmpul coercitiv și reducând permeabilitatea magnetică. Efectele sunt cu atât mai mari cu cât materialele amorfe au limita de curgere foarte ridicată și prin urmare pot avea tensiuni interne de valori mari.

Din aceste motiv, pentru materialele amorfe magnetice moi, folosite ca miezuri magnetice, se recomandă reducerea constantei de magnetostricțiune fie prin alegerea corespunzătoare compoziției chimice fie prin tratamente termice. Pentru unele aliaje amorfe este posibilă o creștere de 5 ori a permeabilității magnetice ca efect al reducerii drastice a magnetostricțiunii printr-un tratament termic constând dintr-o încălzire peste temperatura punctului Curie cu răcire în apă.

* Inducția magnetică de saturație

În sticlele metalice feromagnetice inducția magnetică de saturație are valori $B_s=0,4\div 1,8$ T, sub valorile corespunzătoare materialelor magnetice cristaline pe bază de fier care au $B_s=1,8\div 2,1$ T [33, 34, 35].

Aceste valori mai reduse ale inducției de saturație pot fi explicate prin prezența atomilor nemagnetici de metaloid care nu contribuie la momentul magnetic al aliajului reducându-se astfel numărul de atomi cu momente magnetice pe unitatea de volum. În plus momentul magnetic al atomilor metalici este redus ca urmare a completării păturii 3d cu electroni proveniți de la atomii metaloidului.

Influența alierii cu metaloid este mult mai complexă întrucât aceasta, în afară de faptul că duce la completarea păturii 3d cu electroni, modifică și structura de benzi energetice [36].

* Temperatura Curie

Are valori mai scăzute în stare amorfă comparativ cu același aliaj în stare cristalină [37, 38, 39]. Aceste valori se explică prin dezordinea chimică și prin prezența elementelor amorfizabile în compoziție.

Evoluția temperaturii Curie funcție de cantitatea de element

amorfizator este diferită de la un sistem la altul de aliaje amorfe și față de același sistem de aliaje cristaline. Pentru câteva sisteme de aliaje această evoluție este prezentată în fig.2.5.

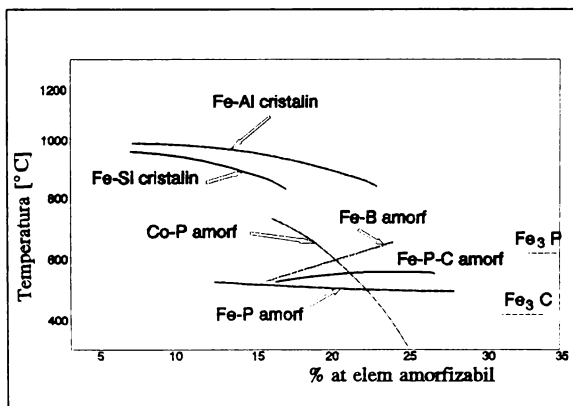


Fig.2.5 Variația temperaturii Curie funcție de compoziția chimică

Pentru aliajele amorfe având compoziție chimică mai complexă fiecare element influențează într-un anumit sens valoarea temperaturii Curie. Astfel în cazul aliajelor din sistemul (Fe,Ni)-P-B temperatura Curie și magnetizarea la temperatura ambiantă scad pe măsura creșterii conținutului de P deoarece se constată un transfer mai mare al electronilor de la P pe substratul d al Fe și Ni față de transferul de electroni proveniți de la B.

În general, se poate constata o evoluție a temperaturii Curie în stare amorfă comparabilă cu starea cristalină având aceeași alură cu evoluția momentului magnetic funcție de numărul de electroni de valență pe atom metallic.

* Câmpul coercitiv

Are valori mult mai scăzute pentru aliajele amorfe comparativ cu aliajele cristaline având aceeași compoziție chimică ceea ce reprezintă una dintre caracteristicile remarcabile ale acestora [40].

Cercetările experimentale au stabilit existența unor variații mari ale câmpului coercitiv la aliaje amorfe având aceeași compoziție chimică, variații care au fost explicate prin influența factorilor tehnologici ai elaborării asupra caracteristicilor geometrice (rugozitatea suprafeței, microfisuri), nivelului de tensiuni interne și proporției de incluziuni din material.

* Magnetizarea remanentă

Se poate aprecia din raportul M_r/M_s care la aliajele amorfe are valori ce se pot întinde pe un interval foarte larg ($M_r/M_s=0,1\div 0,9$) fiind influențat în primul rând de tratamentele termomagnetice aplicate materialului (la recoacerea cu răcire în câmp magnetic longitudinal se obțin valori $M_r/M_s \approx 0,9$ corespunzător unor cicluri de histerezis având formă dreptunghiulară iar recoacerea cu răcire în câmp magnetic transversal duce la obținerea unor valori scăzute ale raportului M_r/M_s).

* Permeabilitatea magnetică

Este determinată de compoziția chimică dar și de tratamentul termic sau termomagnetic aplicat aliajelor amorfe [41].

Comparativ cu aliajele magnetice moi cu structură cristalină, aliajele amorfe au valori apropiate ale permeabilității magnetice maxime (μ_{max}), dar valorile permeabilității inițiale (μ_i) sunt scăzute.

Valoarea permeabilității poate fi afectată prin calitatea suprafeței benzilor amorfe (prezența microporozităților și microfisurilor).

* Pierderile în miez

Au în aliajele amorfe valori scăzute, mai scăzute chiar decât cele ale aliajelor cristaline cu cele mai bune performanțe (aliaje tip Permalloy).

În cazul general pierderile magnetice W sunt dependente de frecvența f și densitatea de flux magnetic B .

La valori mari ale inducției pierderile totale pot fi exprimate ca o sumă între pierderile prin histerezis (W_h) și pierderile prin curenți Foucault (W_c).

În cazul frecvențelor mari pierderile prin histerezis devin neglijabile față de pierderile prin curenți Foucault fiind valabile relația:

$$W = \frac{\pi \times t \times B^2 \times f^\gamma}{\mu \times \rho^{\frac{1}{2}}} \quad (2.4)$$

unde: γ = exponent ce depinde de frecvență ($\gamma=1,5+2$);
 t = grosimea benzii magnetice;
 ρ = rezistivitatea electrică a materialului.

Expresia (2.4) demonstrează faptul că sticlele metalice sunt caracterizate prin pierderi magnetice mai mici decât cele din materialele cristaline datorită faptului că rezistivitatea lor electrică este mai mare iar grosimea materialului (0,030-0,050mm), rezultată din procesul de elaborare, este cu mult mai mică decât cea la care sunt laminate materialele magnetice cristaline.

2.3. Caracteristicile mecanice ale sticlelor metalice

Proprietățile mecanice ale sticlelor metalice le deosebesc pe acestea de metalele cristaline cât și de sticlele tipice oxidice.

Aceste materiale îmbină comportarea ductilă la îndoire, forfecare și compresiune cu valori ridicate ale limitei de curgere și durtății.

Inexistența defectelor de tipul limitelor de grăunți face ca o parte dintre proprietățile mecanice să aibă valori apropiate de cele teoretic calculate pentru cazul ideal (cristale filiforme perfecte complet lipsite de dislocații de tip whiskers).

* Proprietățile de rezistență

În sticlele metalice metal de tranziție - metaloid rezistența mecanică este asigurată de intensitatea legăturilor interatomice dintre cei doi componenți, intensitate care scade la creșterea numărului de electroni pe pătura 3d. În acest mod se poate explica:

- creșterea rezistenței mecanice la substituirea Fe prin metale de tranziție cu număr atomic mai mic (Cr, V, Ti);
- scăderea rezistenței mecanice la substituirea Fe cu elemente având numărul atomic mai mare (Co, Ni, Cu).

Prin același mecanism acționează și substituirea metaloidului așa încât sticla metalică $Fe_{80}B_{20}$ are rezistență mecanică mai mare decât $Fe_{80}P_{16}C_3B$, transferul de atomi de la metaloid la metal fiind mai redus pentru B decât pentru P și C.

Determinarea caracteristicilor mecanice ale materialelor amorfe prin încercări la tracțiune trebuie să aibă în vedere forma de benzi subțiri și înguste sub care rezultă prin procesul tehnologic aceste materiale.

La noi în țară încercarea la tracțiune a benzilor subțiri este standardizată prin STAS 2649-85 dar această normă nu este aplicabilă benzilor cu grosimi mai mici de 0,5 mm.

Acest fapt exclude utilizarea recomandărilor din acest standard cu atât mai mult cu cât benzile amorfe nu pot fi prelucrate pentru a obține forma de epruvetă indicată.

Există în literatură unele recomandări în legătură cu efectuarea încercării.

O asemenea recomandare este cea privitoare la lățimea benzii care să fie de cel mult 8-10 ori mai mare decât grosimea, în caz contrar epruveta cedând prin destrămare sau în locurile de prindere.

Dacă încercarea se execută pe mașini obișnuite, rezultatele nu sunt elocvente deoarece energia elastică mare înmagazinată în sistemul de încercare face ca, în momentul în care apare un plan de forfecare, banda să cedeze fără gătuire.

Evitarea acestui neajuns se poate face prin utilizarea unor mașini cu rigiditate mare. Si în aceste condiții rezultatele obținute nu sunt edificatoare, curba de tracțiune prezentând salturi care pot fi datorate alunecărilor din dispozitivele de prindere, fiind necesare sisteme de înregistrare prevăzute cu traductoare electrono-optice.

O diferențiere între comportarea ductilă și cea fragilă la tracțiune se poate face examinând suprafața de rupere care poate fi fibroasă, orientată la $\sim 53^\circ$ după direcția încărcării externe în cazul unei ruperi ductile și respectiv plană, perpendiculară pe direcția de încărcare în cazul ruperii ductile.

În asemenea condiții, pentru sticlele metalice pe bază de Fe se obțin valori $R_{p_{0,2}} \approx 350 \text{ daN/cm}^2$ superioare chiar celor pentru oțelurile de înaltă rezistență. Aceste valori ale limitei de curgere reprezintă $\approx E/50$, fiind apropiate de nivelul $E/30$ corespunzător cristalului ideal [42].

Valoarea record anunțată în literatura de specialitate $R_{p_{0,2}} = 490 \text{ daN/cm}^2$ (pentru sticla $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_5\text{Mo}_6\text{B}_{28}$) este dublă față de cea a celor mai rezistente oțeluri (oțeluri MARAGING).

În ceea ce privește ductilitatea se poate constata că sticlele metalice prezintă alungiri la rupere mici la întindere ($1,5 \div 2,5\%$) influențate de compoziția chimică prin intermediul concentrației electronice, ordinii chimice și topologiei la distanță redusă.

Sticlele metalice sunt însă foarte ductile la solicitări

complexe din timpul laminării unde s-au obținut reduceri ale grosimii de $40 \div 80\%$, energia înmagazinată în material atingând 4% din lucrul mecanic consumat pentru laminare.

Aceste materiale nu prezintă ecruisajul specific materialelor cristaline și, din acest motiv, limita de curgere și cea de rupere sunt aproape identice.

Referitor la comportarea elastică a sticlelor amorphe s-a putut constata că modulul de elasticitate longitudinal E și cel transversal G reprezintă în stare amorfă $0,7 \div 0,8$ din valorile corespunzătoare stării cristaline. Cum valoarea aceasta ajunge la $0,9$ după relaxarea structurală, diferența se poate explica prin încorporarea unui volum în exces.

* Tenacitatea

Tendința de rupere fragilă este una din problemele importante pentru studiul sticlelor amorphe care poate fi explicată oarecum prin prezența impurităților sau oxidarea în timpul turnării dar aceste cauze pot fi eliminate printr-o tehnologie corespunzătoare.

Fragilizarea la temperaturi mai ridicate sau chiar la temperatura ambiantă este explicată, de regulă, prin existența unor legături covalente foarte puternice de tipul Fe-Fe sau B-B în sticlele metalice Fe-B.

Prezența Ni în sticlele metalice metal-metaloid face ca materialul să fie mai ductil chiar și după recoacerile ce au dus la obținerea unei stări cristaline.

Ductilitatea benzilor amorphe poate fi determinată prin îndoirea acestora într-o menghină care este închisă treptat. Deschiderea menghinii în momentul începerii deformării plastice ($2\Gamma_p$) și cea în momentul ruperii ($2\Gamma_r$) reprezintă o indicație a deformării la curgere și respectiv a deformării la rupere apreciată prin:

$$\lambda_p = \frac{g}{2 \times \Gamma_p} \text{ si} \quad (2.5)$$

$$\lambda_r = \frac{g}{2 \times \Gamma_r}$$

unde g este grosimea benzii.

O comparație între tenacitatea sticlelor metalice și cea a oțelurilor de mare rezistență (fig.2.6) evidențiază tenacitatea mai redusă a sticlelor metalice ca urmare a rezistenței lor mai mari la deformare.

Comparația între tenacitatea sticlelor metalice cu cea a fibrelor din sticle oxidice evidențiază o tenacitate de 100 ori mai mare pentru sticlele metalice fapt ce le recomandă pentru utilizarea în materiale compozite.

Ca urmare a procesului de relaxare ce are loc în timpul recoacerii sticlelor metalice s-a evidențiat pierderea ductilității la temperaturi și durate de încălzire care nu au permis începerea cristalizării.

Fenomenul este mai evident la sticlele metalice metal-metaloid care au în compoziție mai mulți metaloizi.

Pentru aliajele amorfe care conțin Fe și P există mai multe variante propuse pentru explicarea fragilizării:

1 - Fragilizarea datorată segregăției P în clustere care formează "pasaaje de scurtcircuit" pentru propagarea fisurilor, mecanism susținut de difracția cu raze X la unghiuri mici și de difuzia rapidă a P în sticlele metalice pe bază de Fe.

2 - Fragilizarea datorită separării de fază la scară ultrafină influențată de viteza de călire aplicată.

3 - Fragilizarea la temperaturi mai scăzute decât cele la care se declanșează relaxarea structurală care se datorează existenței unor defecte de tipul vacanțelor.

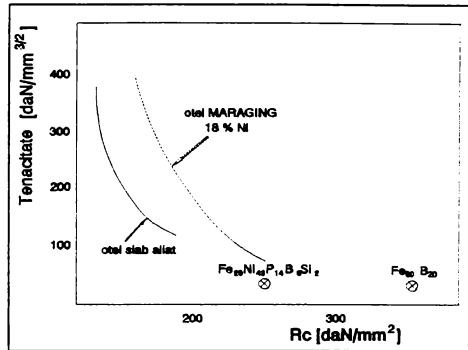


Fig.2.6 Corelația rezistență-tenacitate la oțeluri și la aliaje amorfe

Studierea comportării la tranziție ductil - fragil în cazul aliajelor metal - metal comparativ cu cea corespunzătoare aliajelor din sistemul metal - metaloid duce la concluzia că aliajele din sistemul metal - metal sunt mult mai puțin susceptibile la fragilizare termică. Acest rezultat sugerează faptul că interacțiunea atomilor de Fe, Co, Ni cu cei de metaloid are un efect important asupra fragilității termice.

* Microdunitatea

Microdunitatea poate constitui o posibilitate de apreciere semicantitativă a limitei de curgere inferioară la compresiune conform relației $HV \approx 3,2\sigma_c$.

Modificarea dunității poate să exprime influența elementelor de aliere, a relaxării structurale, tratamentelor termice sau mecanice aplicate sticlelor metalice.

Tinând seama de forma specifică prin care aceste materiale rezultă în urma procesului tehnologic (benzi subțiri) s-a impus necesitatea stabilirii unei metodologii de măsurare a dunității [43]. Proba supusă măsurării se înglobează, se șlefuieste și se lustruiește.

Pentru măsurarea dunității pe suprafața benzii se indică în literatura o corelare a forței de apăsare cu grosimea benzii pentru diferite valori ale dunității conform fig.2.7.

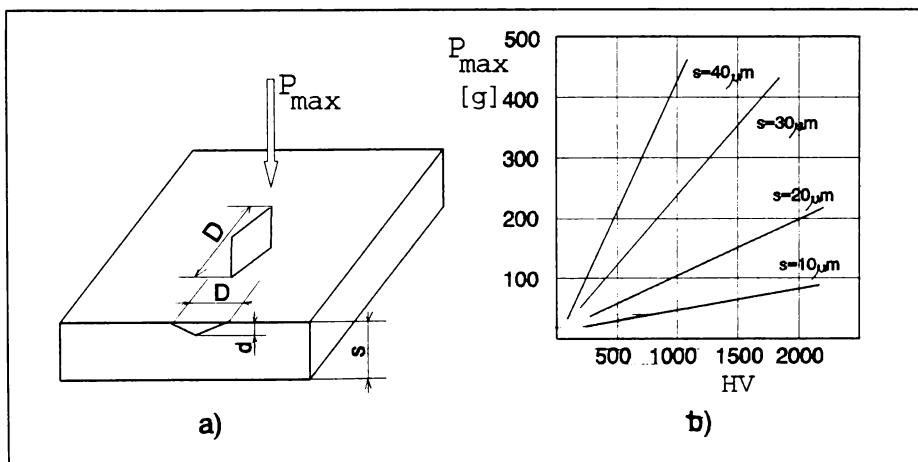


Fig.2.7 Stabilirea parametrilor la măsurarea dunității în secțiune longitudinală

Se impune respectarea următoarelor relații:

$$d \leq \frac{s}{10}$$

$$d \sim \frac{D}{7}$$

$$P_{\max} = \left(\frac{7}{10} \times s \right)^2 \times \frac{HV}{1854} \quad (2.6)$$

Pentru cazul măsurării durității pe secțiunea transversală a probei modul de alegere a sarcinii de încercare este indicat în fig.2.8.

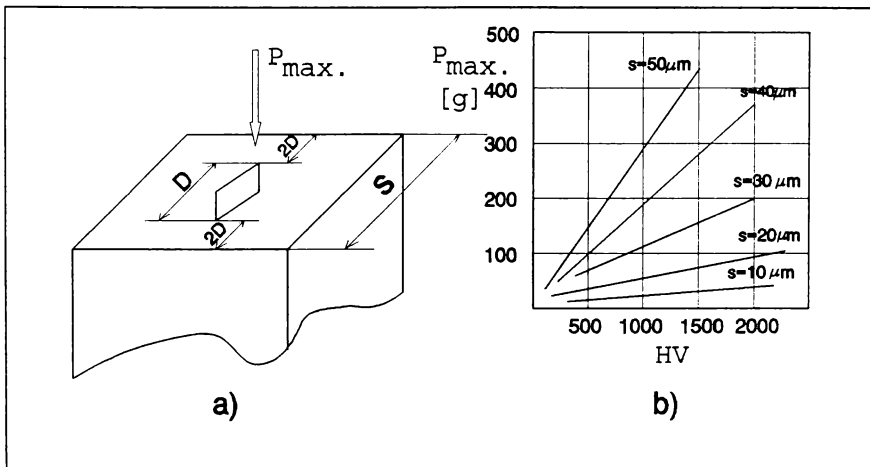


Fig.2.8 Stabilirea parametrilor la determinarea microdurității în secțiune transversală

Relațiile impuse în acest caz sunt:

$$D \leq \frac{1}{5} \times s$$

$$P_{\max} = \left(\frac{t}{5} \right)^2 \times \frac{HV}{1854}$$

Dacă încărcarea se va face cu o sarcină mai mică decât cea maximă rezultă o urmă având forma rotunjită (fig.2.9.a) iar în caz contrar forma va fi colțuroasă (fig 2.9.b).

Pentru sarcini mult prea mici față de cea recomandată măsurarea

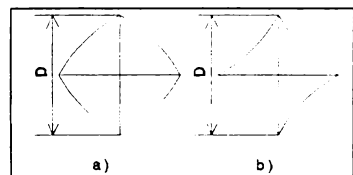


Fig.2.9 Forma amprentei de duritate

diagonalei devine dificilă.

Comparându-se rezultatele măsurătorilor de duritate cu cele ale încercărilor la tracțiune s-a constatat că, la materialele amorfe ductile, se păstrează corelația $HV \approx 3,2\sigma_c$.

La materialele amorfe fragile rezistența scade chiar dacă HV crește așa încât nu se mai păstrează corelația de mai sus.

S-a constatat o variație a durității benzilor amorfe cu aceeași compoziție chimică obținute prin diferite metode de răcire cu diferențe de ordinul $\Delta HV \approx 200$ explicabile prin vitezele de răcire diferite specifice fiecărui procedeu.

Tot prin variația vitezei de răcire se poate explica și variația durității pe secțiunea unei benzi, de la o valoare maximă pe suprafața aflată în contact cu substratul de răcire la una minimă pe suprafața liberă.

Examinându-se influența compoziției chimice asupra durității sticlelor metalice, s-a constatat că există o dependență directă între conținutul în metaloid și valoarea microdurității.

Prezentând interes pentru cercetările ulterioare, a fost analizată evoluția durității pentru aliajele $(Fe_xNi_{1-x})-(P,B,Si,C)$ (tabelul 2.4).

Tabelul 2.4

X	HV [daN/mm ²]	
	$Fe_xNi_{80-x}P_{14}B_6$	$Fe_xNi_{80-x}B_{20}$
10	794±80	
20	874±80	
30	843±60	1167±120
40	871±70	1255±120
50		1324±120
60	922±80	1343±120
70	976±90	1353±120
80	951±90	1380±120

Se constată o creștere accentuată a durității la înlocuirea fosforului cu borul. Această tendință s-a constatat și la alte sisteme de aliaje amorfe stabilindu-se concluzia că metaloizii au ca efect creșterea durității în ordinea: P, Si, C, B.

Duritatea foarte mare a aliajelor de tipul Fe-B este explicată prin legăturile covalente puternice de tip B-B.

Inlocuirea parțială a atomilor de Fe cu atomi de Ni duce la o scădere dar nu la fel de accentuată a durității datorită modificării concentrației medii a electronilor de pe straturile s și p ale metaloidului prin umplerea păturii 3d a metalelor de tranziție.

De o mare importanță este comportarea sticlelor metalice în timpul încălzirilor ulterioare. Analizându-se mai multe sisteme de aliaje amorse s-au constatat atât creșteri ale durităților cât și descreșteri în timpul relaxării, funcție de tipul de aliaj amorf.

Pentru aliaje din sistemul $(\text{Fe-Ni})_{80}-(\text{P,B})_{20}$

evoluția durității cu temperatura de recoacere la o recoacere izotermă de 30 minute este cea din fig.2.10, similară cu a altor materiale amorse. Până la temperatura de cristalizare (390°C) duritatea atinge un maxim la $250-300^{\circ}\text{C}$.

- O creștere a durității se poate explica prin presupunerea că volumul liber în exces din unele zone, rezultat în urma călirii, se înlătură prin recoacere, rezultând densități mai mari, distanțe mai reduse între atomi și deci legături mai puternice.

- Scăderea microdurității în procesul de relaxare poate fi explicată prin reducerea tensiunilor interne și a unor defecte.

Încălzirea până în stare parțial cristalizată este întotdeauna însoțită de o mare creștere de duritate.

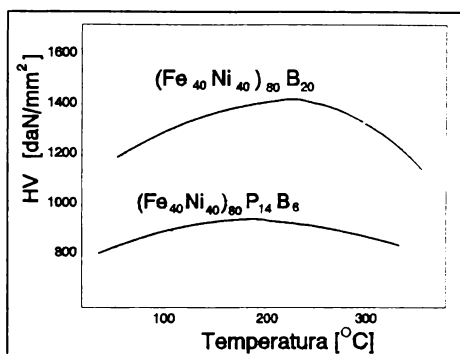


Fig.2.10 Evoluția durității cu temperatura de încălzire

2.4 Influența compoziției chimice și a condițiilor de elaborare asupra caracteristicilor sticlelor metalice

Toate proprietățile magnetice și mecanice ale sticlelor metalice sunt afectate atât de natura și conținutul metalului cât și de natura metaloidului.

Pentru cazul aliajelor pe bază de fier este important să se determine influența concentrației de Ni și de metaloid (B,P,Si,C) asupra proprietăților magnetice și mecanice dar și asupra tehnologiei de producere a benzilor.

Nichelul

Are ca principal efect creșterea permeabilității magnetice în aliajele amorfe.

Ridicarea prețului aliajelor cu conținut mare de Ni a impus găsirea unei concentrații optime de Ni care, corelată cu procentaje corespunzătoare din alte elemente să permită mărirea permeabilității la un preț de cost cât mai scăzut.

Influența Ni asupra temperaturii punctului Curie și asupra temperaturii de cristalizare în aliajele (Fe,Ni)-P se prezintă în fig.2.11.

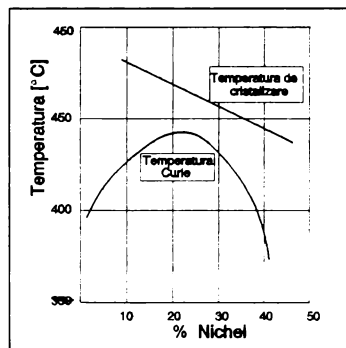


Fig 2.11 Influența Ni asupra temperaturii Curie și asupra temperaturii de cristalizare

Cromul

In ceea ce privește tehnologia de elaborare a benzilor:

- scade turbulența topiturii și banda este mai constantă în ceea ce privește modul de autodesprindere de pe rolă;
- crește timpul de contact al benzii cu rola;
- grosimea benzii se poate regla mai ușor prin schimbarea distanței duzei față de suprafața de turnare;
- se îmbunătățește capacitatea de turnare.

Cele mai bune rezultate se obțin la aliajele cu $\approx 4\%Cr$.

In ceea ce privește proprietățile benzilor:

- îmbunătățește caracterul amorf;
- îmbunătățește ductilitatea și în general proprietățile mecanice;
- îmbunătățește calitatea benzii pe suprafața de contact;
- crește permeabilitatea magnetică;
- reduce pierderile în miez;
- crește rezistența la coroziune;
- crește ușor temperatura de cristalizare;
- scade temperatura Curie.

Se poate depăși conținutul de $4\div 7\%$ at.Cr la aliajele pentru care se impune existența unui punct Curie mai scăzut.

Borul

- este unul dintre metaloizii care favorizează amorfizarea;

- îmbunătățește stabilitatea termică;

- mărește duritatea benzilor;
- reduce temperatura Curie T_C , câmpului coercitiv H_C (fig.2.12) și pierderile în miez.

Borul se adaugă de regulă în proporție de $6\div 20\%$ at.

Aliajele cu un conținut de bor mai redus de 7% at sunt mai dificil de amorfizat dar au preț de cost mai redus.

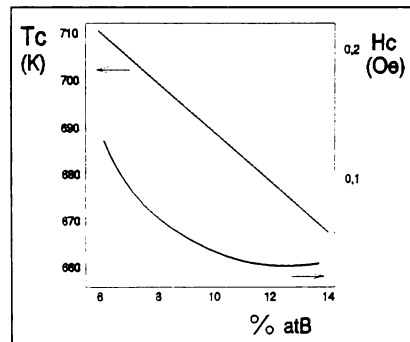


Fig.2.12 Influența B asupra caracteristicilor magnetice

Siliciul

Poate participa în aliajele amorfe în proporție de până la 17% at. Are următoarele efecte asupra caracteristicilor benzilor amorfe:

- influențează capacitatea de amorfizare dar în măsură mai redusă decât B, menținând caracteristicile magnetice la valori ridicate;

- ridică temperatura de cristalizare a benzilor permițând tratamentul termic la temperaturi mai ridicate fără a duce la apariția cristalizării.

Fosforul

- reduce temperatura de topire a aliajului ușurând tehnologia de elaborare a benzilor;

- mărește rezistența la coroziune;

- mărește fragilitatea benzilor amorfe;

- reduce mult magnetizarea de saturație.

Aliajul Fe-P cu 17,5% at dă naștere unui material parțial amorf în condiții tehnologice normale (există cristale de Fe_3P în structură). Adaosul suplimentar de alți metaloizi (C sau B) permite obținerea unui aliaj total amorf.

Carbonul

- în aliajele pe bază de Fe mărește rezistența la rupere;

- îmbunătățește capacitatea de amorfizare;

- mărește capacitatea de relaxare la tratamentele termice.

Utilizarea altor elemente ca metal de tranziție (exemplu Co) face ca magnetostricțiunea aliajelor amorfe să scadă foarte mult și să apară modificări mari ale limitelor de domenii magnetice sub acțiunea tensiunilor reziduale.

În ceea ce privește influența condițiilor de elaborare asupra caracteristicilor magnetice ale benzii s-a constatat că, la elaborarea prin metoda **Planar Flow Casting** a unor aliaje amorfe pe bază de fier, proprietățile magnetice ale benzilor amorfe sunt dependente de parametrii tehnologici ai procesului de elaborare [44].

Viteza tangențială a rolei influențează câmpul coercitiv ca în fig.2.13.

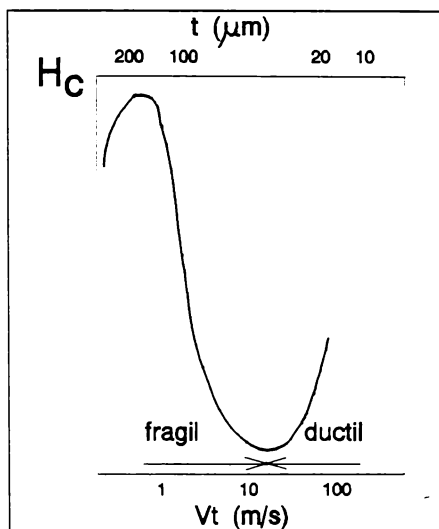


Fig.2.13 Influența vitezei rolei asupra H_c

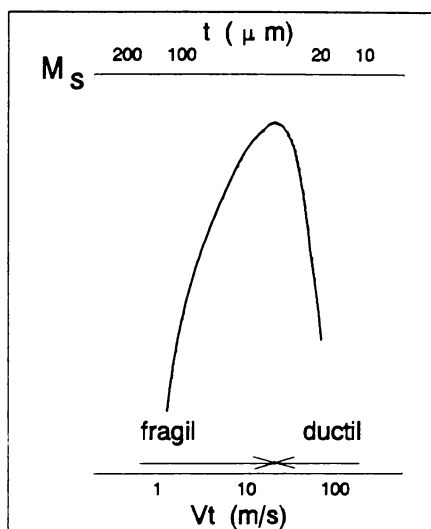


Fig.2.14 Influența vitezei rolei asupra M_s

Dependența magnetizării de saturație de viteza tangențială a rolei este cea prezentată în fig.2.14.

Ambele caracteristici impun respectarea unui domeniu optim pentru viteza substratului (15-20m/s) care să permită și obținerea unor benzi ductile.

Se poate observa că proprietățile mecanice și cele magnetice ale aliajelor amorse sunt puternic influențate de compoziția chimică dar depind și de parametrii tehnologici ai procesului de elaborare dintre care viteza de răcire are cel mai mare efect.

Obținerea unui material cu anumite caracteristici de exploatare este rezultatul acțiunii cumulate a tuturor acestor factori care trebuie reglați cu precizie și controlați pe toată durata elaborării.

Capitolul 3

STUDIUL PROCESULUI DE SOLIDIFICARE A ALIAJELOR DIN SISTEMUL Fe-Ni-P

Se va face referire la aliajele amorfe obținute prin răcirea ultrarapidă a topiturii (sticle metalice) date fiind avantajele acestora legate de productivitate și posibilitățile de utilizare.

Pentru a se stabili capacitatea de evitare a cristalizării unei topituri metalice în timpul răcirii și, în acest mod, obținerea unei structuri amorfe se ține seama de factorii termodinamici cu respectarea unor condiții specifice de cinetică a transformării.

Deși, în principiu, orice topitură metalică poate fi transformată într-o sticlă metalică dacă se asigură condițiile cinetice care să evite cristalizarea, pentru ca transformarea lichid→sticlă metalică să fie posibilă la o anumită viteză de răcire sunt necesare condiții termodinamice care să favorizeze starea dezordonată lichidă sau amorfă, în raport cu starea cristalină și să inhibe formarea germenilor cristalini.

Condițiile în care poate fi evitată cristalizarea pot fi deduse luând în considerare corelația vitezei de răcire cu evoluția vâscozității topiturii în timpul răcirii.

Cu toate că între lichide și sticle există o diferență foarte mare de vâscozitate și deci de rigiditate, din punct de vedere structural și termodinamic, ele pot fi considerate ca reprezentând aceeași fază întrucât, la solidificarea sticlelor, nu au avut loc modificări esențiale în configurația spațială a particulelor constitutive.

Din punct de vedere fenomenologic, o sticlă se deosebește de lichid prin faptul că proprietățile ei și ordinea la scurtă distanță depind de modul în care a fost obținută pe când, în cazul lichizării, acestea sunt independente de antecedente, lichidul fiind în stare de echilibru intern.

3.1 Influența factorilor termodinamici asupra procesului de vitrifiere

Pentru obținerea unor aliaje metalice cu tendință mare de amorfizare este importantă alegerea compoziției chimice în conformitate cu o serie de factori termodinamici care influențează procesul de solidificare la răcirea ultrarapidă a topiturii. În continuare se prezintă cei mai importanți factori termodinamici și modul în care pot fi folosiți pentru a se evita cristalizarea aliajului.

* Influența temperaturii de transformare de fază

Se exprimă prin intermediul temperaturii reduse de tranziție vitroasă :

$$T_{rg} = T_g / T_t$$

unde: T_g -temperatura de tranziție vitroasă;

T_t -temperatura lichidus a aliajului.

Influența acestei marimi caracteristice asupra transformării suferite de aliajul metalic la solidificare poate fi analizată urmărind variația vâscozității pentru mai multe clase de materiale.

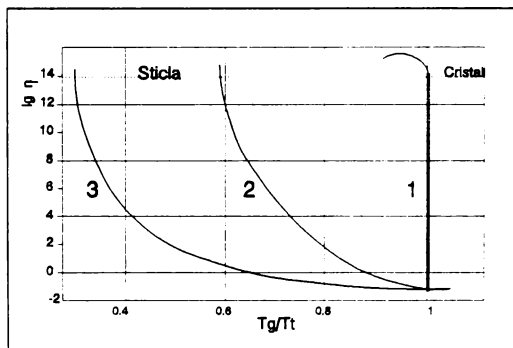


Fig.3.1 Evoluția vâscozității cu temperatura

Din fig.3.1 se poate constata că variația vâscozității cu temperatura în conformitate cu curba 1 este specifică transformării LICHID→SOLID CRISTALIN. Vâscozitatea suferă o creștere bruscă la temperatura de topire T_t .

O evoluție a vâscozității conform curbei 2 este reprezentativă pentru o transformare relativ facilă a lichidului într-un aliaj amorf. Aliajul își mărește în mod continuu

vâscozitatea ajungând să atingă la un moment dat valoarea $\eta=10^{13}$ Poisse specifică unui material solid. Temperatura la care s-a atins această stare (T_g) corespunde unui raport $T_g/T_t=0,6$ considerat ca optim pentru obținerea stării amorfe.

O evoluție a vâscozității după curba 3 care duce la atingerea valorii $\eta=10^{13}$ Poisse la o temperatură T_g corespunzătoare raportului $T_g/T_t=0,25$ indică un material a cărui transformare în starea amorfă este dificil de realizat.

Temperatura de tranziție T_g nu este o constantă a materialului ci depinde de viteza de răcire aplicată.

La sticlele metalice obținute până în prezent s-au obținut valori $T_{rg}=0,45...0,65$. Se constată că o valoare ridicată pentru T_{rg} este un indiciu pentru o tendință accentuată de transformare ca efect al unei temperaturi ridicate de tranziție vitrosă și al unei temperaturi reduse de topire (de regulă aliajele ușor amorfizabile au concentrație eutectică și deci $T_t=T_g$).

În această situație intervalul de temperatură necesar a fi parcurs de lichid fără a cristaliza este scăzut, șansele de amorfizare fiind maxime.

Temperatura de tranziție vitrosă se modifică destul de puțin cu condițiile din sistem. În aliajele binare T_{rg} variază monoton cu compoziția chimică.

În fig.3.2 se reprezintă variația temperaturii de tranziție vitrosă funcție de conținutul de nichel pentru aliajele amorse din sistemul $(Fe_{1-x}Ni_x)_{0,75}P_{0,19}B_{0,06}$ care va fi utilizată în continuare la stabilirea concentrației optime a aliajelor amorse Fe-Ni-P.

Favorizarea vitrifierii prin reducerea temperaturii de topire impune situarea aliajelor în vecinătatea eutecticelor ușor fuzibile [45].

Formarea sticlei metalice se datorează atât stabilității stării amorfe la temperaturile scăzute ale eutecticelor (ca urmare a dezordinii configuraționale a fazei lichide create prin introducerea elementelor de aliere) cât și destabilizării

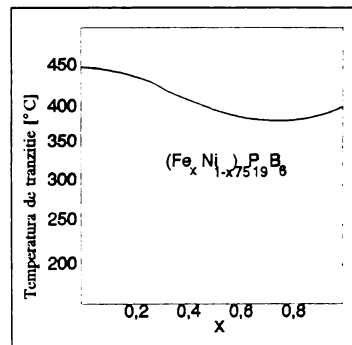


Fig.3.2 Dependența T_g de compoziția chimică

amestecului de faze cristaline ca urmare a energiei de deformare elastică ce însoțește formarea unor compuși intermetalici de dimensiuni mari.

*** Influența factorului geometric**

În sticlele metalice studiate s-a observat că raportul dintre dimensiunile atomilor componentelor are valori

$$r_1/r_2 = 0,79...1,41.$$

Ca regulă generală, se poate aprecia că o diferență de dimensiuni apreciabilă ($r_1/r_2 < 0,88$ sau $r_1/r_2 > 1,12$) este în măsură să favorizeze tranziția vitroasă într-un mod similar cu formarea unor compuși cristalini de tip Laves. Aceste diferențe mari fac posibilă o așezare a atomilor după modelul de împachetare densă aleatoare caracterizată printr-o densitate mult mai mare decât în cazul în care atomii ar avea aceleași dimensiuni.

Componentul sau componenții având atomi de dimensiuni mai mici reprezintă un procent de $\approx 25\%$ atomice pentru a ocupa toate golurile blocând astfel ansamblul atomilor de dimensiuni mai mari.

Densitatea mare și ordinea la scurtă distanță contribuie la creșterea stabilității fazei amorfe împiedicând fluctuațiile care ar putea duce la cristalizare.

*** Influența factorului electronic**

A fost emisă teoria Nagel-Tauc care stabilește domeniile de concentrație ce permit obținerea stării amorfe funcție de concentrația electronică.

În sistemele metal-metaloid s-a constatat că obținerea stării amorfe este favorizată de valori ale concentrației electronice cuprinse între 6 și 7.

În același timp s-a dovedit că diferența de valență nu este o condiție indispensabilă a formării sticlelor metalice.

*** Influența factorului electrochimic**

S-a observat că obținerea stării amorfe este favorizată de situarea elementelor în zone diferite ale tabelului periodic fără însă a exista o diferență prea mare între comportarea lor electrochimică.

Deoarece tendința de a forma faze amorfe este mai accentuată la aliajele a căror compoziție ar putea favoriza obținerea, la viteze de răcire reduse, a unui număr cât mai mare de faze cristaline a permis enunțarea unui nou principiu denumit "principiu al confuziei" conform căruia evitarea cristalizării la solidificarea unei topituri este cu atât mai facilă cu cât numărul de faze cristaline care ar putea să se separe din topitură este mai mare. Acesta reprezintă un concept de mare valoare practică în căutarea de noi aliaje care să formeze sticle metalice.

3.2 Stabilirea concentrației componentelor pentru creșterea capacității de amorfizare

Capacitatea de amorfizare a unui aliaj este în general apreciată prin factori de cinetică a cristalizării care exprimă posibilitatea de a evita germinarea și creșterea detectabilă a cristalelor în lichidul subrăcit. Această metodă impune cunoașterea unor parametri cum ar fi vâscozitatea și entalpia topiturii care sunt greu de determinat pentru sistemele multicomponente.

Din aceste motive s-au efectuat studii pentru găsirea unor criterii empirice în scopul stabilirii compozițiilor chimice care asigură o amorfizare ușoară a aliajelor metalice [46].

Tinând seama de influența factorilor prezentați anterior se poate realiza o estimare prin calcul a concentrației optime pentru amorfizarea aliajelor binare și ternare.

Se pornește de la similitudinea structurală dintre sticlele metalice și topiturile metalice, similitudine care a dus la presupunerea că, pentru sticlele metalice, poate fi admis modelul structural de "împachetare densă aleatoare" explicat prin poliedrele folosite de Bernal [1,6].

* Aliaje binare

Adăugarea solubilului B stabilizează structura de împachetare densă aleatoare (i.d.a.) a constituenților de bază A obținându-se și un anumit număr de defecte de tipul vacanțelor ceea ce are ca efect realizarea unei configurații atomice distorsionate caracterizate prin ordine la scurtă distanță.

Această caracteristică structurală se datorează în primul rând factorului geometric dar și concentrației solubilului B care trebuie să aibă o anumită valoare pentru a se asigura un echilibru între structura i.d.a. și defectele de structură.

Efectul mărimii atomice asupra formării sticlei poate fi apreciat prin factorul λ_0 care, în cazul sistemelor binare, se poate exprima prin relația următoare [46]:

$$\lambda_0 = \left| \frac{\Delta V_{AB}}{V_A} \right| \times C_B^{\min} \quad (3.1)$$

unde $\Delta V_{AB}/V_A$ reprezintă volumul specific al amestecului și poate constitui un indicator al diferenței dimensiunilor geometrice pentru elementele sistemului binar conform relației:

$$\frac{\Delta V_{AB}}{V_A} = \frac{r_B^3 - r_A^3}{r_A^3} = \left(\frac{r_B}{r_A} \right)^3 - 1 \quad (3.2)$$

(C_B^{\min} este concentrația minimă a solubilului B necesară pentru a obține ușor faze amorfe prin răcirea rapidă a topiturii).

S-a determinat factorul λ_0 pentru un număr de aliaje binare (atât din familia metal-metaloid cât și metal-metal) care au fost vitrificate. Câteva exemple se prezintă în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1

A-B	$\Delta V_{AB}/V_A$	C_B^{lin}	λ_0
Fe-B	-0,773	14	0,108
Fe-P	-0,523	15	0,078
Fe-Hf	1,221	9	0,110
Fe-Zr	0,881	9	0,079
Ni-B	-0,773	18	0,139
Ni-Zr	0,831	10	0,088
Zr-Be	-0,644	30	0,193
Zr-Si	-0,731	13	0,950
Mg-Zn	-0,358	25	0,900
Hf-Co	0,550	22	0,121
Hf-Ge	-0,682	13	0,089
Hf-Ni	-0,550	20	0,110
Hf-Si	-0,772	13	0,100
Pd-Si	-0,621	15	0,100
Ag-Si	-0,629	17	0,107
AU-Si	-0,652	19	0,121
Cu-Zr	0,093	10	0,093
La-Au	-0,534	18	0,096

Cu câteva excepții, se constată că valoarea lui λ_0 este egală cu 0,101 abaterea calculată fiind $\sigma=0,021$. Cum toate aliajele prezentate sunt cunoscute ca putând fi transformate în sticle metalice prin călire din stare lichidă se poate trage concluzia că, pentru un sistem de aliaje a cărui capacitate de amorfizare nu a fost studiată, se poate deduce empiric valoarea C_B^{lin} cunoscând razele atomice ale componentelor și admitând valoarea $\lambda_0=0,101$.

Dacă se examinează diagramele de echilibru pentru sistemele de aliaje Fe-B, Pd-Si, Mg-Zn, ș.a. se poate observa că valorile obținute pentru C_B^{lin} corespund concentrațiilor unor eutectice pentru care se știe deja că transformarea lichidului în solid amorf este mai facilă. Aplicând regula stabilită pentru aliajele binare pe bază de Fe și de Ni având ca element amorfizabil P, B, sau Si se obțin datele din tabelul 3.2.

Tabelul 3.2

A	B	$r_A(A)$	$r_B(A)$	$C_B^{\text{lin}}(\%at)$	Formula
Fe	B	1,27	0,78	13,1	$Fe_{87}B_{13}$
Fe	P	1,27	1,00	19,7	$Fe_{80,3}P_{19,7}$
Fe	Si	1,27	1,02	21,0	$Fe_{79}Si_{21}$
Ni	B	1,25	0,78	13,2	$Ni_{86,8}B_{13,2}$
Ni	P	1,25	1,00	20,2	$Ni_{79,8}P_{20,2}$
Ni	Si	1,25	1,02	21,5	$Ni_{78,5}Si_{21,5}$

Rezultatele obținute concordă cu cele indicate în literatură [47, 48, 49, 50] fapt care justifică încercarea de a afla o relație similară pentru aliajele ternare pentru care aceasta ar fi mult mai utilă eliminând un număr mare de experimentări preliminare.

Pot fi găsite și o serie de excepții de la regula stabilită cum ar fi aliajele Fe-N care nu sunt cunoscute ca aliaje vitrifiabile deși $r_N < r_C < r_B$ iar aliajele Fe-B și Fe-C sunt aliaje ușor amorfizabile. De asemenea aliajele Fe-P sunt mai ușor de amorfizat decât aliajele Fe-Si deși $r_P \approx r_{Si}$. Pentru aceste aliaje se poate folosi și un model de calcul bazat pe aranjamentul spațial al atomilor și pe interacțiunea lor chimică [51, 52].

* Aliaje ternare

Folosind metoda expusă pentru cazul aliajelor binare s-a dedus un factor λ_0' specific aliajelor ternare care permite determinarea concentrației minime pentru elementul C (de regulă elementul amorfizant) notată C_C^{min} care asigură obținerea stării amorse prin călire din topitură:

$$\lambda_0' = \left| \frac{\Delta V_{AB}}{V_A} \right| \times C_B + \frac{\Delta V_{AC}}{V_A} \times C_C^{min} \quad (3.3)$$

Studiile experimentale efectuate pe sisteme de aliaje Fe-M-P și Fe-M-B (M este un metal sau metaloid, altul decât Fe, B sau P) au dus la concluzia că aliajele ternare la care obținerea stării amorse este ușor de realizat au pentru componentul C o compoziție C_C^{min} căreia îi corespunde o valoare $\lambda_0' = 0,1$.

Pentru aliajele din sistemul Fe-Si-B s-a constatat experimental că valoarea optimă a concentrației de B este de 11%at B pentru 5%at Si și 7,5%at B pentru 10%at Si.

Din relația (3.3) se poate deduce pentru cazul general:

$$C_C^{min} = \frac{\lambda_0' - \left| \frac{\Delta V_{AB}}{V_A} \right| \times C_B}{\left| \frac{\Delta V_{AC}}{V_A} \right|} \quad (3.4)$$

3.3 Calculul compoziției chimice pentru aliajele din sistemul (Fe,Ni)-P

Aplicând aceste relații pentru aliajele ternare din sistemul Fe-Ni-P se obțin valorile din tabelul 3.3.

Tabelul 3.3

Aliajul	X % at.	Y_{\min} % at.	Observații
$Fe_{100-(X+Y)}Ni_XP_Y$	0	19,5	19,7 aliaj binar
	10	17,7	
	20	17,7	
	30	16,8	
	40	15,9	
	50	14,9	
$Ni_{100-(X+Y)}Fe_XP_Y$	50	15,5	20,2 aliaj binar
	40	16,5	
	30	17,5	
	20	18,5	
	10	19,5	
	0	20,5	

Rezultatele obținute concordă cu cele experimentale iar în cazurile particulare în care un element lipsește (aliaje binare Fe-P respectiv Ni-P) se obțin valori identice cu cele calculate anterior. În plus rezultatele obținute pentru aliajele Fe-Ni-P și respectiv Ni-Fe-P converg spre o valoare comună la concentrații egale de Fe și Ni.

În multe situații se impune ca la aliajele ternare să se adauge și alte elemente cu scopuri bine definite. Această adăugare va duce în mod inevitabil la modificarea interacțiunilor dintre elementele de bază comparativ cu cazul ternar. Modificarea poate fi evaluată printr-o metodă similară cu cea folosită pentru caracterizarea din punct de vedere termodinamic a proceselor metalurgice.

Un caz uzual este cel al adăugării cromului în aliajele amorfe pentru a le spori rezistența la coroziune.

Influența cromului se manifestă atât în procesul de elaborare cât și asupra caracteristicilor de utilizare ale benzilor amorfe.

Pentru aliajele din sistemul Fe-Ni-P conținând și 5%at de crom, conform legii lui Rault [53] se poate scrie pentru activitatea fosforului relația:

$$a'_{P} = \frac{\gamma'_{P}}{\gamma_{P}} \times a_{P} \quad (3.5)$$

unde:

γ_{P} -coeficientul de activitate al fosforului în sistemul ternar;

γ'_{P} -coeficientul de activitate a fosforului în sistemul cuaternar;

a_{P} -activitatea fosforului în sistemul ternar;

a'_{P} -activitatea fosforului în sistemul cuaternar.

In aceste condiții concentrația efectivă a fosforului în sistemul cuaternar va fi:

$$C_{P}^{*} = \frac{C_{P}}{\frac{\gamma'_{P}}{\gamma_{P}}} \quad (3.6)$$

Dacă se neglijează termenii începând cu gradul al doilea, activitatea unui element într-un sistem multicomponent se poate exprima cu relația:

$$\ln \gamma'_{P}(C_{P}, C_{Ni}, C_{Cr}) = \ln \gamma_{P}(C_{P}, C_{Ni}, 0) + \frac{\partial \ln \gamma_{P}}{\partial C_{Cr}} \times C_{Cr} \quad (3.7)$$

Se utilizează aproximația:

$$\ln \frac{\gamma'_{P}}{\gamma_{P}} = C_{Cr} \times \delta \ln \frac{\gamma_{P}}{\delta C_{Cr}} = C_{Cr} \times \epsilon_{P}^{Cr} \quad (3.8)$$

unde ϵ_{P}^{Cr} este parametrul de interacțiune dintr-un sistem multicomponent conform teoriei termodinamice.

Concentrația efectivă a fosforului C_p^* din aliajele Fe-Ni-Cr-P se poate calcula cu relația:

$$C_p^* = C_p \times \exp(-\varepsilon_p^{Cr} \times C_{Cr}) \quad (3.9)$$

Valorile parametrilor de interacțiune ε_X^i pentru unele aliaje ternare pe bază de fier sunt indicate în tabelul 3.4.

Tabelul 3.4

Sistemul	X								
	B	C	Cr	Co	Mn	Ni	Nb	P	Si
Fe-X	22	10,1	0	0	0	-0,01	3,2	0	37
Fe-C-X	-	-	-4,6	2,9	-0,5	3,2	-38	6	8,3
Fe-Cr-X	-	-4,7	-	-	-	-	-	0,6	-
Fe-Co-X	-	2,9	-	-	-	-	-	0,9	1,5
Fe-Mn-X	-	-0,5	-	-	-	-	-	-2,8	0
Fe-Ni-X	-	2,2	-	-	-	-	-	0,6	1,2
Fe-Si-X	-	8,3	0,46	15	0	1,3	-	11	-

Pentru 5% at Cr valorile conținutului minim de fosfor din aliajele Fe-Ni-Cr-P sunt cele prezentate în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5

Aliajul	X % at.	Y_{min} % at.
$Fe_{95-(X+Y)}-Ni_X-Cr_Y-P_Y$	0	22
	10	21
	20	19,9
	30	18,9
	40	17,5
	50	16,4

Dacă în aliajele ternare Fe-Ni-P se adaugă un alt metaloid (B, Si, C) pentru creșterea capacității de amorfizare sau pentru îmbunătățirea proprietăților, concentrația minimă de fosfor se va reduce conform tabelului 3.6.

Tabelul 3.6

Aliajul	X % at.	Y _B % at	
		M ₇ =6% at	M ₇ =7% at C
Fe _{100-(X+Y+Z)} -Ni _X -M _Z -P _Y	0	12,6	11,3
	10	12,0	11,2
	20	11,5	10,7
	30	10,9	10,2
	40	9,6	8,9

Natura metaloidului folosit alături de fosfor se alege ținând seama de influența acestor elemente asupra structurii și proprietăților aliajelor amorfe Fe-Ni-P, influență prezentată în capitolul 2.

In concluzie se poate constata că metoda de calcul prezentată poate fi folosită pentru o primă estimare a compoziției chimice a aliajelor binare, ternare și chiar multicomponente înlocuind multe încercări experimentale în faza de elaborare a aliajului de pornire pentru obținerea unor faze amorfe. Valabilitatea relațiilor a fost testată pentru o serie de aliaje amorfe cunoscute ca fiind ușor amorfizabile iar precizia deteminării este suficient de bună pentru încercările preliminare.

3.4 Cercetări privind structura aliajelor ternare din sistemul (Fe,Ni)-P

3.4.1 Proprietățile topiturii Fe-Ni-P

Avându-se în vedere tehnologia de obținere a benzilor amorfe din topitură, apare necesară cunoașterea proprietăților topiturii de la care se pornește pentru obținerea benzilor.

Proprietatea cea mai importantă este în acest caz vâscozitatea. Diverși autori au studiat variația vâscozității fierului și nichelului funcție de temperatura topiturii. Astfel, pentru fier, variația vâscozității indicată în diferite surse se înscrie în banda indicată în fig.3.3. Toți autorii indică variații ale vâscozității care pot fi redată prin relația exponențială:

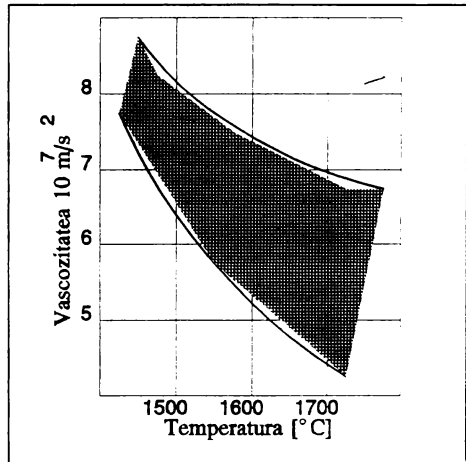


Fig.3.3 Variația vâscozității fierului cu temperatura

$$V=A*\exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3.10)$$

unde:

E-energia de activare a curgerii vâscoase a cărei valoare este cuprinsă între $40 \cdot 10^6$ și $60 \cdot 10^6$ J/atom·K;

R-constantă universală a gazelor;

T-temperatura absolută;

A-constantă de proporționalitate cu valori diferite funcție de autor.

O formă asemănătoare s-a constatat și pentru variația vâscozității nichelului (fig.3.4).

O altă proprietate importantă a topiturii care influențează curgerea prin duză în timpul filării benzii amorfe este tensiunea superficială care pentru topiturile monofazice de fier și respectiv nichel se prezintă în fig.3.5.

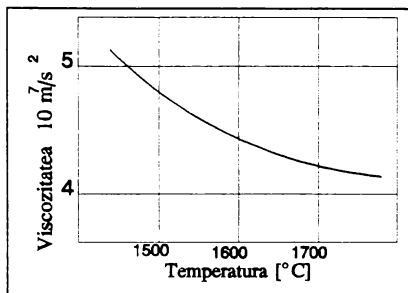


Fig.3.4 Variația vâscozității Ni cu temperatura

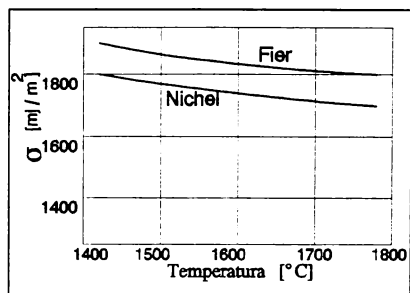


Fig.3.5 Variația tensiunii superficiale cu temperatura

În ceea ce privește ordinea la mică distanță în topiturile de fier și nichel aceasta se poate caracteriza prin distanțele interatomice cele mai probabile r și numerele de coordinație medii Z (numărul de atomi învecinați din proximitatea fiecărui atom din topitură). Pentru cazul concret al unei supraîncălziri mici peste temperatura de topire s-au determinat pentru fier valorile $r=2,55 \text{ \AA}$ și $Z=8,8$ iar pentru nichel $r=2,49 \text{ \AA}$ și $Z=8,2$.

Se admite că atât fierul cât și nichelul au, în vecinătatea temperaturii de topire, o ordine la mică distanță apropiată de cea a rețelei CVC admitându-se și formarea în topitură a unor formațiuni temporare având un aranjament mai compact de tip CFC.

Prezența altor elemente în topitură complică mult încercarea de a descrie aranjamentul atomilor la mică distanță întrucât, în afara forțelor interatomice electrostatice ce acționează la distanță, apar și forțe "de valență" cu acțiune la mică distanță.

Se acceptă ipoteza că fosforul se află în general sub forma unor cvasimolecule Fe_2P sau grupări ordonate apropiate din punct de vedere stoichiometric de acestea. Elementele prezente în topitură influențează vâscozitatea cinematică v și tensiunea superficială σ conform diagramelor din fig.3.6.

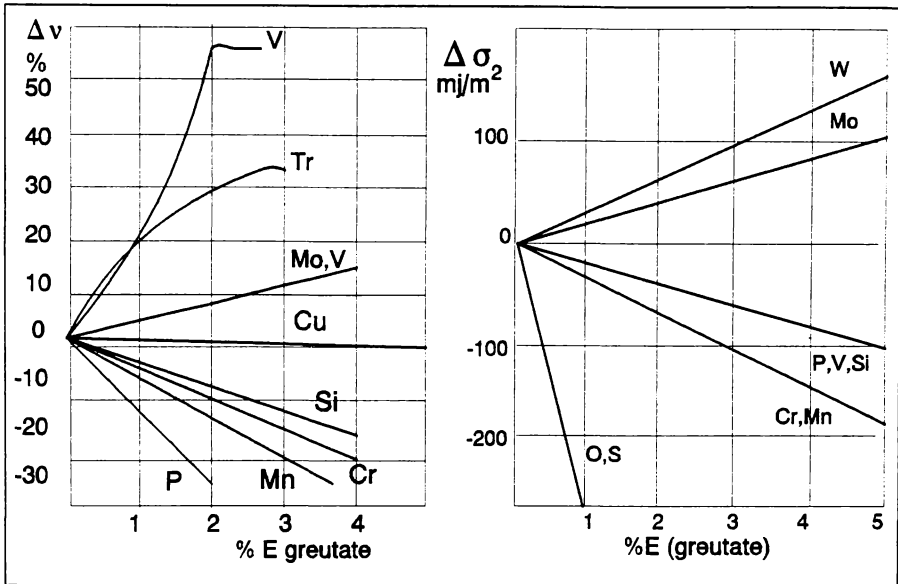


Fig.3.6 Influența unor elemente asupra vâscozității și tensiunii superficiale

Topituri bifazice Fe-Ni

Cu toate că metalele de tranziție din grupa 3d și în particular fierul și nichelul în stare topită se apropie de modelul soluției ideale, în literatură se constată totuși diferențe între interacțiunea atomilor de același tip și cei de natură diferită.

Astfel, la studiul vâscozității topiturilor Fe-Ni s-a constatat o variație cu temperatura similară cu cea de la nichel și fier pur conform fig.3.7.

Legea de variație este și în acest caz aproximativ exponențială. Anomaliile observate pe aceste curbe, deși au influență asupra ordinii la

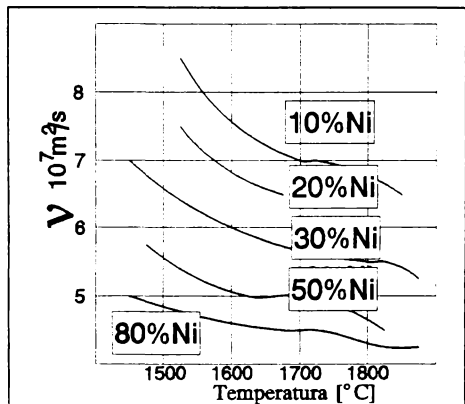


Fig.3.7 Vâscozitatea topiturii Fe-Ni funcție de temperatură

mică distanță în topitură, datorită temperaturii ridicate, nu prezintă interes pentru procesul de curgere prin duză și de vitrificare a topiturii. Analizele cu radiații penetrante ale topiturii Fe-Ni au evidențiat necesitatea unei durate relativ mari până la stabilizarea densității (30 minute pentru aliajele cu 10...40 % Ni la 1550 °C) [51].

Influența condițiilor de elaborare asupra omogenității chimice și fizice a aliajelor Fe-Ni

Pentru aliajele Fe-Ni cu 36% Ni s-a constatat că, la creșterea supraîncălzirii topiturii crește capacitatea de subrăcire și se reduce neomogenitatea chimică și fizică a metalului solid [45].

Spre deosebire de metalele pure la care tensiunea superficială scade cu creșterea temperaturii ca urmare a slăbirii legăturilor interatomice, la aceste aliaje se constată o creștere a tensiunii superficiale. O explicație a acestui fenomen poate fi faptul că aceste aliaje sunt constituite din grupări complexe în care atomii interacționează puternic. Interacțiunea acestor grupări cu atomii înconjurători fiind slăbită ca urmare a redistribuirii în interior a electronilor de valență care sunt expulzați în stratul exterior micșorând tensiunea superficială a topiturii.

Creșterea temperaturii topiturii reduce stabilitatea acestor grupări așa încât legăturile orientate până atunci spre interior sânt eliberate ceea ce duce la creșterea energiei medii de interacțiune a unităților structurale din topitură și în final a tensiunii interne a topiturii.

Referitor la condițiile de elaborare s-a constatat experimental [51] că topiturile obținute prin încălzire prin inducție în vid au o vâscozitate mai mică și o tensiune superficială mai redusă comparativ cu topiturile obținute în cuptor electric cu arc și barbotarea cu argon în oală.

O serie de caracteristici ale topiturii pot fi modificate și în urma unor acțiuni aplicate în timpul solidificării (câmp electromagnetic, agitare cu ultrasunete) sau prin adăugare de modificatori influențând structura și proprietățile materialului solidificat.

3.4.2 Structura de echilibru a aliajelor (Fe,Ni)-P

Se pornește de la analiza sistemelor binare Fe-Ni, Ni-P și Fe-P pentru a evidenția fazele care pot să apară în aceste sisteme, trecând apoi la analiza sistemului ternar cu ajutorul unor secțiuni prin diagrama ternară Fe-Ni-P.

Aliaje Fe-P

Analiza diagramei de echilibru din fig.3.8 [54] evidențiază existența următorilor compuși care pot să apară alături de soluția solidă α :

- Fe₃P—15,60% masice P;
- Fe₂P—21,71% masice P;
- FeP —35,68% masice P;
- FeP₂—52,59% masice P.

Foarte important este faptul observat la studierea cristalizării aliajelor din acest sistem ce conțin peste 16,7% atomice P care au tendința de a forma faze instabile dacă solidificarea se face cu viteză mare.

În aceste condiții cristalizarea primară și formarea eutecticului se inhibă și în locul lui apare, în jurul temperaturii de 945°C eutecticul metastabil (α +Fe₃P).

Faptul că adaosul de P scade punctul Curie al fierului iar transformările magnetice ale compușilor au loc la 420°C pentru Fe₃P și la 80°C pentru Fe₂P înrăutățește comportarea aliajului la încălzirea prin inducție în vederea topirii.

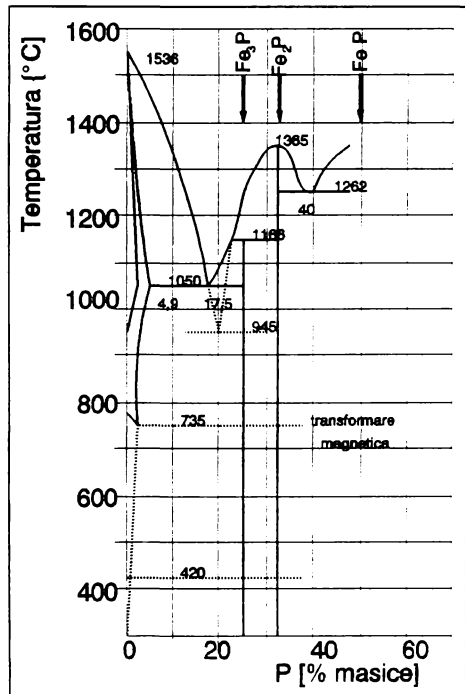


Fig.3.8 Diagrama de echilibru Fe-P

Aliaje Ni-P

Din studiul diagramei de echilibru (fig.3.9) [55] se poate constata existența unui mare număr de combinații:

- Ni₃P la 14,06% masice P;
- Ni₅P₂ la 17.43% masice P;
- Ni₂P la 20,88% masice P;
- Ni₆P₅ la 30,54% masice P;
- Ni₂P la 51,35% masice P;
- Ni₃P la 61,28% masice P.

Fosfura Ni₃P este izomorfă cu Fe₃P favorizând formarea unor faze complexe în aliajele ternare Fe-Ni-P.

Temperatura de topire redusă a aliajelor din zona eutecticului este un mare avantaj al acestui sistem de aliaje deoarece simplifică tehnologia de elaborare a aliajelor ce urmează a fi amorfizate și, mai ales tehnologia de turnare a benzilor amorfe.

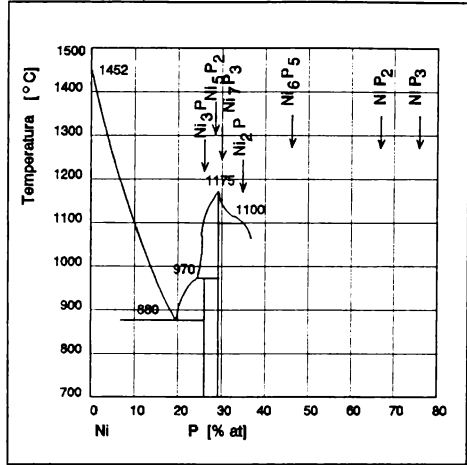


Fig.3.9 Diagrama de echilibru Ni-P

Aliajele Fe-Ni

Pot fi studiate pe diagrama prezentată în fig.3.10 [56]. Se observă că, la concentrații de până la 70% Ni, structura este formată din faza α sau $\alpha + \gamma$ (soluții solide cu diferite concentrații de Ni). Solubilitatea nelimitată a celor doi componenți, alături de dimensiunile foarte apropiate ale razelor atomice face posibilă obținerea unor faze cristaline în care atomii de Fe și Ni să se poată substitui reciproc.

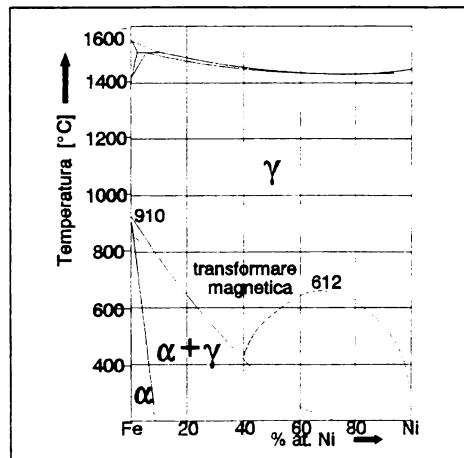


Fig.3.10 Diagrama de echilibru Fe-Ni

Aliaje ternare Fe-Ni-P

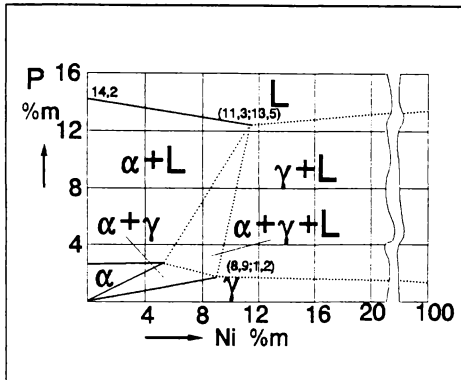


Fig.3.11 Secțiune prin diagrama Fe-Ni-P la 1060°C

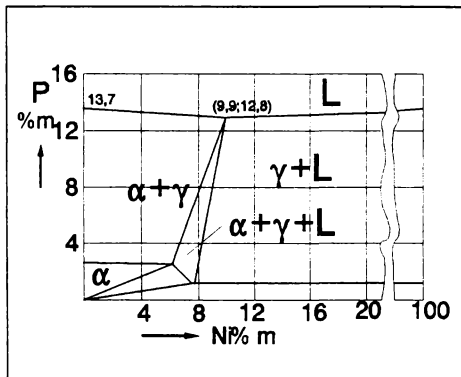


Fig.3.12 Secțiune prin diagrama Fe-Ni-P la 1100°C

Transformările de fază ale aliajelor din sistemul Fe-Ni-P pot fi studiate folosind secțiuni izoterme prin diagrama ternară [55]. La temperaturi ridicate 1060°C (fig.3.11) și 1100°C (fig.3.12) se poate constata existența fazei lichide până la 1060°C pentru aliaje cu conținut de P peste 13,5% atomice. Creșterea conținutului de Ni duce la scăderea conținutului minim de P necesar pentru obținerea fazei lichide la temperatura de 1060°C de la 14,2% pentru 0%Ni până la 13,5% la 11,3%Ni.

Diagrama ternară confirmă datele din literatură conform cărora aliajele ternare cu cele mai reduse temperaturi de topire sunt situate în jurul concentrației de 10-15 %

masice P care cuprinde eutecticul ternar al sistemului.

Compușii de fosfor Fe_3P și Ni_3P care se topesc incongruent în sistemele binare, în sistemul ternar formează, la temperaturi sub 1040°C, un șir continuu de soluții solide $(Fe,Ni)_3P$.

Dn analiza diagramelor prezentate anterior se poate desprinde concluzia că aliajele din sistemul Fe-Ni-P sunt convenabile pentru turnarea sub formă de benzi amorfe datorită temperaturilor de topire relativ scăzute și numărului mare de compuși chimici care favorizează vitrifierea.

3.5 Compoziția chimică și structura aliajelor primare elaborate experimental

În vederea încercărilor experimentale au fost elaborate aliaje din sistemul Fe-Ni-(Cr)-P-(B) cu conținuturi diferite ale elementelor.

Pentru elaborare s-au folosit fier ARMCO, nichel electrolitic, ferofosfor (25% fosfor) și ferobor (15% bor) conform tabelului 3.7. Topirea s-a realizat într-un cuptor de inducție în atmosferă de argon [27].

Tabelul 3.7

Cod	Elemente utilizate [g]			
	Fier	Nichel	Ferobor	Ferofosfor
1N	1000	500	-	600
2N	1000	500	200	400
4N	500	900	150	-
5N	500	900	150	400
6N	250	450	75	550
3R	800	-	-	800
4R	600	150	-	350
5R	600	300	-	1200
201	350	650	-	200
202	450	550	-	200
203	550	450	-	200
204	650	350	-	200
205	250	750	-	200

Datorită prezenței în feroaliaje a unor elemente (Si, Mn, C), impurificării cu carbon din creuzetul de topire și arderilor din timpul elaborării, compoziția chimică a aliajelor rezultate diferă de cea anticipată.

Astfel pentru aliajul cu simbolul 5N a rezultat compoziția chimică prezentată în tabelul 3.8 comparativ cu cea urmărită.

Tabelul 3.8

	Fe	Ni	P	Mn	B	C
Compoziția urmărită [%m]	45	44	10	-	1	-
Compoziția obținută [%m]	46	44	9.1	0,9	0,8	0,2

Analiza metalografică optică și electronică a evidențiat prezența structurilor dendritice de turnare cu mai mulți componenți (soluții solide, compuși chimici și eutectice complexe) care indică faptul că aliajele elaborate au o concentrație situată în vecinătatea eutecticelor și crează premisele unei capacități de amorfizare corespunzătoare.

Structurile caracteristice pentru câteva dintre aliajele elaborate se prezintă în fig.3.13 și 3.14 (aliajul 5N), fig.3.15 (aliajul 2N), fig.3.16 (aliajul 5R) și fig.3.17 (aliajul 1N).



Fig.3.13 Microstructura aliajului 5N (MO 250x)

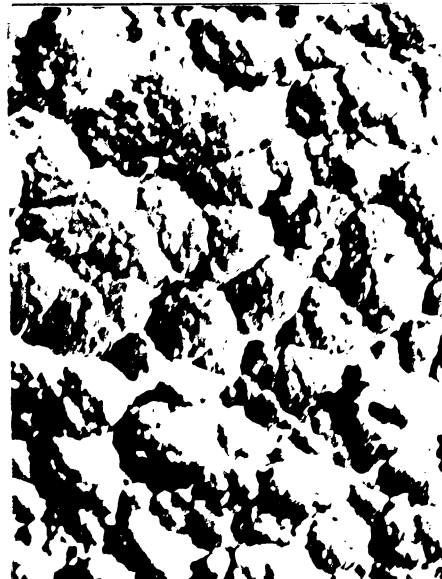


Fig.3.14 Microstructura aliajului 5N (ME 10000x)



Fig.3.15 .Microstructura
aliajului 2N (MO 250x)



Fig.3.16 Microstructura
aliajului 5R (MO 250x)



Fig.3.17 Microstructura
aliajului 1N (MO 250x)

Determinarea temperaturii de topire a aliajelor elaborate s-a efectuat prin analiză termică diferențială.

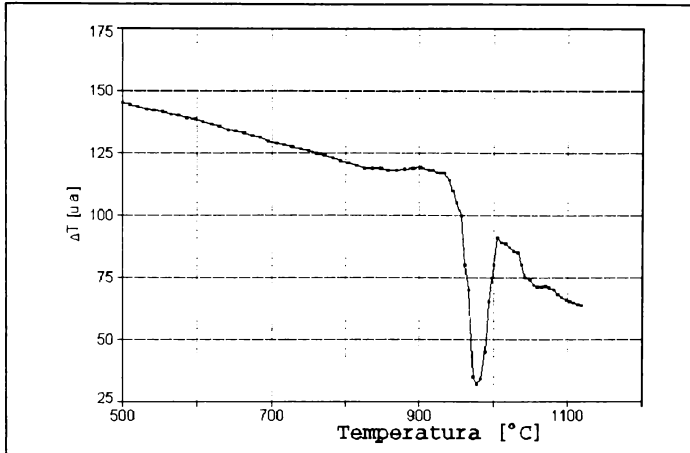


Fig.3.18 Curba de analiză termică diferențială pentru aliajul 5N

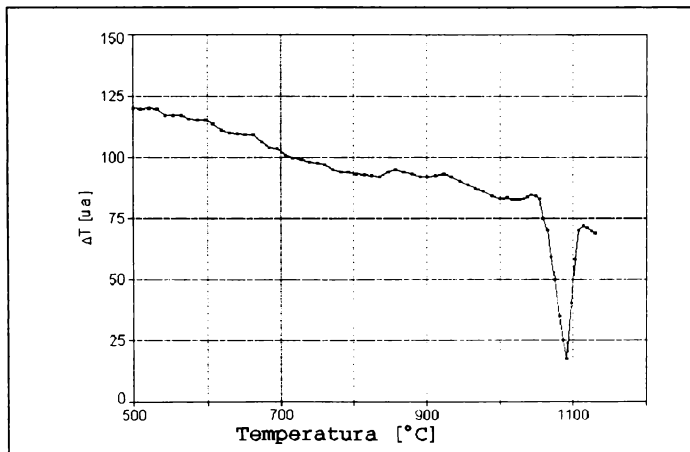


Fig.3.19 Curba de analiză termică diferențială pentru aliajul 2N

Se observă că aliajul notat 5N având un conținut de metaloid (P+B) de $\approx 22\%$ atomice are temperatura de topire de 966°C (fig.3.18) față de aliajul 2N care conține $\approx 16\%$ atomice de metaloid având temperatura de topire de 1100°C (fig.3.19).

Temperaturile de topire determinate prin această metodă pentru o serie de aliaje elaborate experimental sunt prezentate în tabelul 3.9

Tabelul 3.9

Simbolul aliajului	Formula aliajului	Temperatura de topire [$^\circ\text{C}$]
1N	$\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{28}\text{P}_{10}$	995
2N	$\text{Fe}_{61}\text{Ni}_{23}\text{P}_{10}\text{B}_6$	952
5N	$\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$	966
3R	$\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$	951
5R	$\text{Fe}_{52}\text{Ni}_{23}\text{P}_{25}$	1025

Prin trasarea curbelor de analiză termică diferențială se evidențiază diferențe mari în ceea ce privește temperatura de topire între aliaje cu conținuturi puțin diferite de elemente amorfizabile ceea ce indică necesitatea respectării stricte a compoziției chimice pentru ca aliajele primare să fie situate în vecinătatea eutecticelor.

3.6. Procese ale solidificării la răcirea aliajelor din sistemul Fe-Ni-P

Structura amorfă obținută prin răcirea ultrarapidă a topiturii Fe-Ni-P poate fi interpretată făcând apel la reprezentarea generală cu ajutorul poliedrelor lui Bernal [1,3,4,58].

Pentru cazul concret al acestui sistem de aliaje ternare explicarea modului de alcătuire a clusterilor se poate face pe cel mai simplu poliedru Bernal care este tetraedrul urmărind să se pună în evidență diferențele dintre cele trei categorii de atomi în ceea ce privește poziția ocupată în cadrul clusterului și interacțiunile reciproce.

Pornind de la interacțiunea metal-metaloid descrisă cu ajutorul orbitalilor moleculari [59] se poate accepta o reprezentare a dispunerii atomilor ca în fig. 3.20.

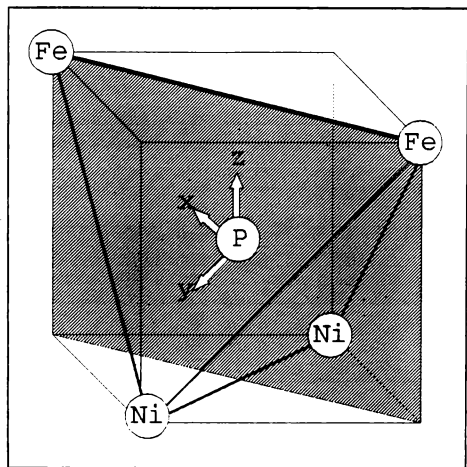


Fig.3.20 Dispunerea atomilor de Fe, Ni și P

Atomii de Ni sunt situați în planul yOz iar atomii de Fe în planul xOz clusterul obținut având forma din fig.3.21.

Dacă se acceptă o pondere egală a atomilor de Fe (având raza atomică $R_{Fe} = 1,240 \text{ \AA}$) și Ni (cu $R_{Ni} = 1,245 \text{ \AA}$), distanța dintre atomii de metal este $d = 2,482 \text{ \AA}$ [60].

Interstițiul din centrul tetraedrului astfel format are raza $R_i = 0,2792 \text{ \AA}$, insuficientă pentru a putea cuprinde un atom de fosfor astfel încât distanța dintre atomii de metal va fi mărită la valoarea $d = 2,13 \text{ \AA}$.

Clusterul rezultat corespunde, din punct de vedere al distanței metal-metaloid, cu compușii cristalini Fe_3P și Ni_3B .

Un asemenea aranjament al atomilor de metal și de metaloid poate fi întâlnită în sistemele de aliaje Fe-Ni-P și Fe-Ni-B.

S-a constatat că, pentru cele două sisteme de aliaje în clusterii Fe_2Ni_2P și Fe_2Ni_2B există interacțiuni preferențiale între atomii de metal și cei de metaloid respectiv Fe-P pentru primul sistem și Ni-B pentru al doilea sistem.

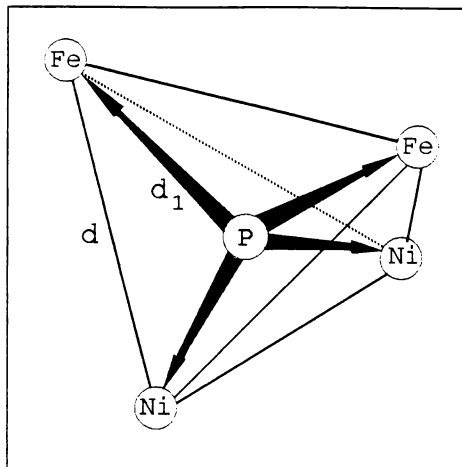


Fig.3.21 Clusterul Fe_2Ni_2P

În cazul în care topitura metalică este răcită cu viteze foarte mari procesul de solidificare trebuie tratat prin studierea structurii și transformărilor care au loc în topitura situată în vecinătatea fazei solide. Topitura este interpretată ca o superpoziție de configurații atomice cu proximitate cvasicristalină și cvasilichidă.

În aceste condiții procesul de solidificare este rezultatul deplasărilor colective de atomi fiind posibile următoarele două situații:

1. Situarea atomilor pe poziții caracteristice pentru structura cristalină (dacă viteza de răcire este suficient de redusă pentru a permite deplasările și poziționarea în nodurile rețelei). În acest caz mărimea și formă grăunților cristalini precum și defectele punctiforme și liniare sunt determinate de viteza de creștere, de viteza de cristalizare dar și de structura topiturii (o topitură cu microneomogenități și mai depărtată de starea de echilibru generează mai multe defecte în cristalele formate).

2. Solidificarea materialului mai înainte ca atomii să se poată reorienta către pozițiile de echilibru din rețeaua cristalină (dacă viteza de răcire este mai mare decât viteza critică de cristalizare). În acest caz procesul de înaintare a frontului de solidificare poate fi conceput nu prin adăugare de

atomi individuali pe suprafața de separație solid - topitură ci prin depunerea de grupări de atomi (clusteri sau sibotaxisuri) din topitură, rezultând o structură solidă care are ca elemente constitutive formațiunile cu ordine la mică distanță întâlnite și în faza lichidă.

Morfologia procesului de solidificare în cazul metodei de elaborare "PLANAR FLOW CASTING" poate fi explicată prin analiza procesului de răcire a materialului și a deplasării frontului de solidificare.

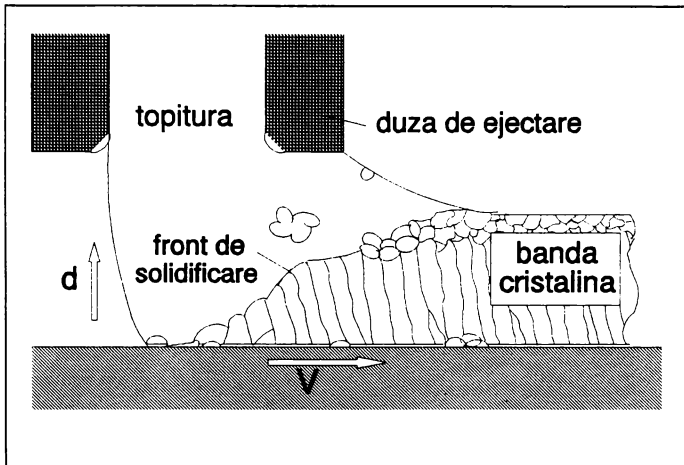


Fig.3.22 Solidificarea benzilor cristaline la metoda "Planar Flow Casting"

În cazul benzilor de grosimi mari ($60-90 \mu\text{m}$) la care viteza de răcire este mai mică decât viteza critică de vitrifiere (fig.3.22.) se pot distinge următoarele etape ale procesului de solidificare:

* La distanțe mici de suprafața de răcire ($d < 4\mu\text{m}$) și pe suprafața de contact se formează microcristale echiaxiale de soluție solidă $\text{Fe}(\text{Ni})$ în zonele în care viteza de răcire este foarte mare ca urmare a unui transfer bun de căldură de la topitură la rola de răcire. În alte zone ale suprafeței în care topitura nu udă în mod corespunzător suprafața de răcire, grăunții formați au dimensiuni mai mari deoarece viteza de răcire este mai redusă.

In acest interval soluția solidă obținută este suprasaturată având dizolvat ≈ 13 % masice de fosfor. Eventualele microsegregații ale unor compuși cu conținut mare de fosfor (cel mai probabil Fe_3P), care în general au structură amorfă și dimensiuni de ordinul 10-20 nm, sunt coerente cu rețeaua soluției solide și nu destabilizează frontul de solidificare.

* La distanțe ceva mai mari de suprafața de răcire (5-15 μm) viteza de răcire este mai redusă, viteza de creștere a cristalelor este, de asemenea, mai mică și se obțin cristale columnare orientate aproape perpendicular pe suprafața de răcire.

In fața frontului de solidificare se produce o separare a fosforului din soluția solidă rezultând formațiuni globulare Fe_2P , Ni_3P cu dimensiuni de 100-400 nm (funcție de viteza de răcire determinată, în primul rând, de grosimea benzii), care sunt metastabile și tind să destabilizeze frontul de solidificare. Aceste formațiuni amorse se transformă în faze cristaline la încălzire în jur de 200°C sau chiar în timpul procesului de elaborare dacă lungimea contactului dintre bandă și rolă nu este suficient de mare și banda părăsește rola la o temperatură prea ridicată.

In acest caz se realizează cristalizarea radială pornind de la aceste formațiuni obținându-se o structură sub formă de rozete (fig.3.23).




Fig.3.23 Structura cu cristale columnare radiale

* La distanțe mai mari de 15 μm de la suprafața de răcire viteza de răcire și cea de creștere a fazelor cristaline au valori mult mai reduse (sub 10^5 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ respectiv sub $1\text{m}/\text{s}$) și înaintea frontului de solidificare are loc separarea compușilor cristalini de fosfor dar și germinarea soluției solide obținându-se o structură echiaxială formată din soluție solidă și compuși chimici înconjurați de eutectic.

O asemenea structură a fost pusă în evidență într-o secțiune longitudinală paralelă și foarte apropiată de suprafața liberă a unei benzi cu grosimea de 70 μm din aliajul $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$ (fig.3.24).



Fig.3.24 Structura benzii cristaline

Fenomenul a fost descris și în cazul utilizării acestei metode la obținerea unor benzi Al-Si cu structură nanocristalină [36] când se pot distinge pe suprafața benzilor formațiuni celulare de Si expulzat din soluția solidă suprasaturată Al(Si).

În cazul elaborării benzilor cu grosimi mai mici de 60 μm solidificarea se produce conform schemei din fig.3.25.

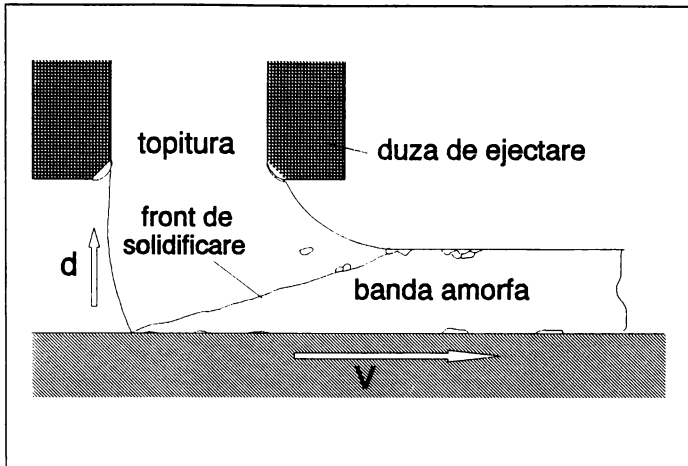


Fig.3.25 Solidificarea benzilor amorfe la metoda "Planar Flow Casting"

Vitezele mari de răcire datorate grosimii reduse a benzii și favorizate de un contact termic corespunzător între bandă și rolă (10^6 - 10^7 °C/s) nu permit germinarea și creșterea fazelor cristaline astfel încât se poate observa un front de cristalizare stabil care separă faza amorfă de lichidul subrăcit. Poziția frontului de solidificare și vitezele de răcire au fost determinate prin calcul ținând seama de factorii termodinamici și de schimbul de căldură (vezi capitolul 4).

Fenomenul de separare a unor faze amorfe bogate în fosfor poate fi totuși evidențiat în cazul benzilor a căror grosime este situată către limita superioară a intervalului care asigură obținerea structurii amorfe.

Analiza microscopică a unor zone din vecinătatea suprafeței libere a benzilor amorfe cu grosimi de 40-60 μm din aliajul $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$ elaborate prin această metodă a confirmat existența unor zone cu formațiuni globulare orientate în direcție longitudinală paralel cu suprafața liberă a benzii (fig.3.26).

Fig.3.26 Formațiuni celulare pe suprafața benzilor amorfe elaborate

Prezența acestor faze a fost sesizată cu precădere în zonele în care, pe secțiunea benzii, apar asperități care conduc la o viteză de răcire mai redusă și la o temperatură mai ridicată în momentul desprinderii de pe rolă [61]. Ele constituie zone de amorsare a cristalizării la încălzire și se caracterizează printr-o fragilitate mai mare decât restul benzii.

Din analiza procesului de solidificare a benzilor filate din topitură se poate concluziona că structura obținută este influențată de o multitudine de factori (temperatura topiturii, caracteristicile termodinamice ale topiturii, condițiile de transfer termic între materialul turnat și suprafața de răcire) dar factorul cel mai important pare să fie grosimea benzii care influențează în cea mai mare măsură viteza de răcire fiind determinantă în obținerea unei structuri cristaline sau amorfe.

Capitolul 4
CALCULUL VITEZEI DE RACIRE
PENTRU AMORFIZAREA ALIAJELOR
Fe-Ni-P

**4.1 Cinetica procesului de
formare a sticlelor metalice**

Se poate studia pornind de la relația Johnson-Mehl-Avrami [62] sub forma:

$$x = \frac{\pi}{3} \times Q \times V^3 \times t^4 \quad (4.1)$$

În care Q este capacitatea de cristalizare iar V viteza de creștere a cristalelor care se pot determina funcție de:

- N - numărul de atomi din unitatea de volum;
- ΔG^* - entalpia liberă molară pentru formarea unui germene având dimensiunea critică;
- T - temperatura absolută;
- R - constanta gazelor;
- v - frecvența salturilor atomice;
- D - coeficientul de difuzie ;
- a - distanța dintre două poziții atomice vecine;
- ΔT - diferența $T_t - T$;
- η - vâscozitatea dinamică.

Pentru cazul unei germinări omogene (explicabilă prin temperatura înaltă care permite dizolvarea eventualilor germeni și prin puritatea materialului) se deduce:

$$Q \approx \frac{N}{a_0^2} \times \frac{KT}{6 \times \pi \times \eta \times r} \times \exp \left[- \frac{16 \pi \gamma^3 T_c^2}{3 \times L^2 \times K \times T \times (\Delta T)^2} \right] \quad (4.2)$$

- unde:- L - căldura latentă de topire;
- K - constanta lui Boltzmann;
 - r - raza atomică;

Analog, viteza de creștere a cristalelor este:

$$V \approx \frac{KT}{6 \times \pi \times \eta \times r \times a_0} \times [1 - \exp(-\frac{L \times \Delta T}{K \times T \times T_c})] \quad (4.3)$$

Se obține astfel:

$$t \approx \frac{9,3 \times \eta}{K \times T} \times \left[\frac{a_0^3 \times x}{f^3 \times N} \times \frac{\exp(1,07 \times \Delta T_r^2 \times T_r^2)}{1 - \exp(-\frac{L \times \Delta T_r}{R \times T})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

în care: - $\Delta T_r = (T_t - T) / T_t$
 - $T_r = T_t - T$
 - f - fracția de locuri favorabile creșterii de pe interfața cristal-topitură [47].

Dacă se consideră $x = 10^{-6}$ atunci t poate fi definit ca fiind timpul de incubație a cristalizării iar curba $T = f(t)$ este curba de început de cristalizare dintr-o diagramă CCT (fig.4.1).

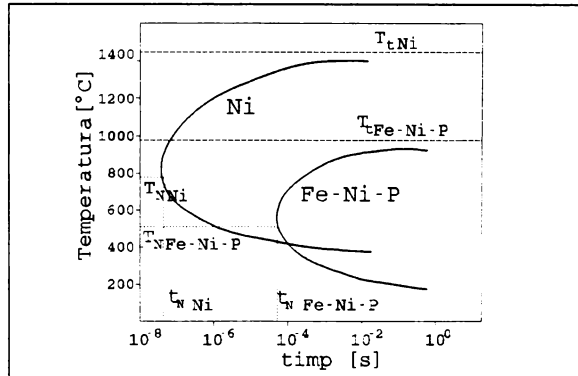


Fig.4.1 Curbe de început de cristalizare pentru un metal pur și un aliaj metalic

Se constată existența unui minim al perioadei de incubație pentru fiecare caz și maxime la grade foarte mici sau foarte mari de subrăcire.

Se poate defini o viteză critică

$$V_{cr} = (T_t - T_N) / t_N$$

unde T_N și t_N reprezintă temperatura și respectiv durata corespunzătoare cotului curbei de început de cristalizare.

Se observă că introducerea elementelor de aliere în metalele pure are ca efect micșorarea vitezei critice (de la 10^{10} °C/s pentru nichel la $\approx 10^6$ °C/s pentru aliajul Fe-Ni-P).

Determinarea experimentală a unei corelații între viteza de răcire și structura aliajelor obținute prin răcire ultrarapidă pune o serie de probleme deoarece măsurarea vitezei de răcire în timpul elaborării benzilor este dificil de realizat cu precizie iar determinarea prin analiză metalografică sau cu raze X a proporției de fază cristalină din aliajele studiate presupune, de asemenea, o aproximare destul de mare.

Din aceste motive apare ca necesară stabilirea unor metode de calcul care să permită o primă apreciere a mărimilor urmărite și să reprezinte valori de comparație pentru rezultatele obținute experimental.

S-a conceput un program de simulare prin calcul și de încercări experimentale care să permită o apreciere mai corectă a influenței vitezei de răcire asupra structurii, program care cuprinde următoarele etape:

1 - Stabilirea influenței diversilor parametri asupra vitezei critice de cristalizarea aliajelor Fe-Ni-P și găsirea unei relații care să permită trasarea unor diagrame cinetice de cristalizare;

2 - Calculul vitezei de răcire necesare pentru obținerea unei anumite proporții de fază cristalină pornind de la diagramele termocinetice;

3 - Calculul vitezei de răcire funcție de grosimea benzii ținând seama de transferul de căldură în timpul procesului de filare a benzii din topitură;

4 - Stabilirea experimentală a proporției de fază cristalină (prin metode metalografice, prin măsurarea microdunității și prin difracție de raze X) și compararea acestor valori cu cele deduse prin calcul.

1 - Trasarea curbelor cinetice se face folosind relația Johnson-Mehl-Avrami scrisă sub forma:

$$t = \frac{x}{(QV^3)^{\frac{1}{4}}} \quad (4.5)$$

în care notațiile sunt cele prezentate anterior.

Dacă în relațiile (4.2) și (4.4) care exprimă parametrii Q și V se introduc parametrii α și β atunci acestea pot fi scrise:

$$Q = \frac{k}{\eta} \cdot e^{\left[-\frac{b\alpha^3\beta}{T_c(\Delta T)^2}\right]} \quad (4.6)$$

$$V = \frac{10^2}{10^{-3,5} \cdot \frac{e^{3,4}}{\left(\frac{T}{T_c} - \frac{T_0}{T_c}\right)}} \cdot \left[1 - e^{\left[-\beta \cdot \frac{\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}{\frac{T}{T_c}}\right]}\right] \quad (4.7)$$

iar după înlocuirea constantelor:

$$Q = \frac{10^{30}}{10^{-3,3} \cdot \frac{e^{3,4}}{\left(\frac{T}{T_c} - \frac{T_0}{T_c}\right)}} \cdot e^{\left[-\frac{\frac{16\pi}{3} \cdot \alpha^3 \beta}{T_c \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2}\right]} \quad (4.8)$$

$$V = \frac{10^{5,5}}{e^{3,4}} \cdot \left(\frac{T}{T_c} - T_{x0}\right) \cdot \left[1 - e^{\left[-\beta \cdot \frac{\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}{\frac{T}{T_c}}\right]}\right] \quad (4.9)$$

Folosind valorile din literatură [57, 63] pentru mărimile ce intervin în expresiile parametrilor Q și V s-a obținut relația

$$t = (x^{0.25} \cdot (5 \cdot 10^{-9}) \cdot e^{\frac{3400}{915x}} \cdot \frac{16.8 \cdot 5^3}{x^{(1-x)^2}})^{0.25} \cdot \frac{1}{1 - e^{\frac{(x-1)^3}{x}}} \quad (4.10)$$

cu ajutorul căreia s-au trasat curbele de început și de sfârșit de cristalizare specifice având forma din fig.4.2.

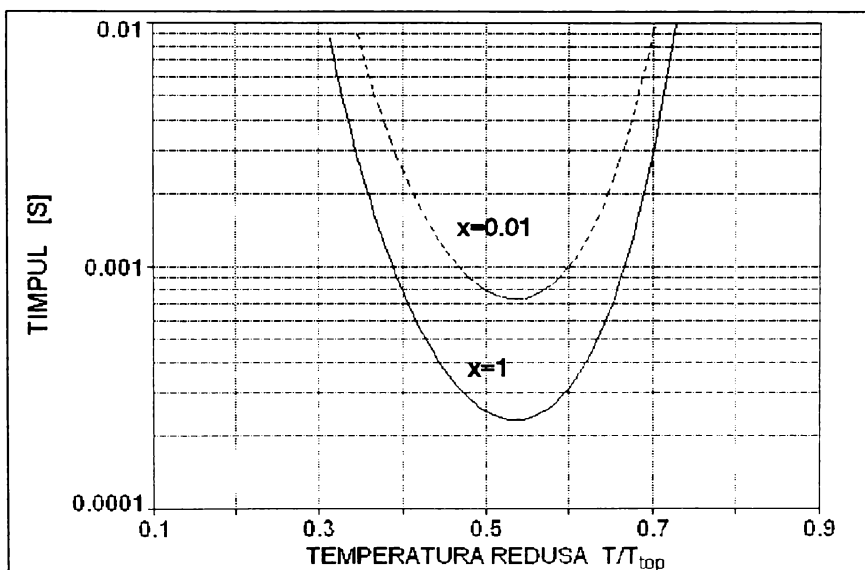


Fig.4.2 Curbele de început și de sfârșit de cristalizare calculate pentru aliajele Fe-Ni-P

Prin prelucrarea acestor curbe (schimbând sistemul de coordonate) se poate trasa diagrama termocinetică de solidificare a aliajului analizat (fig.4.3).

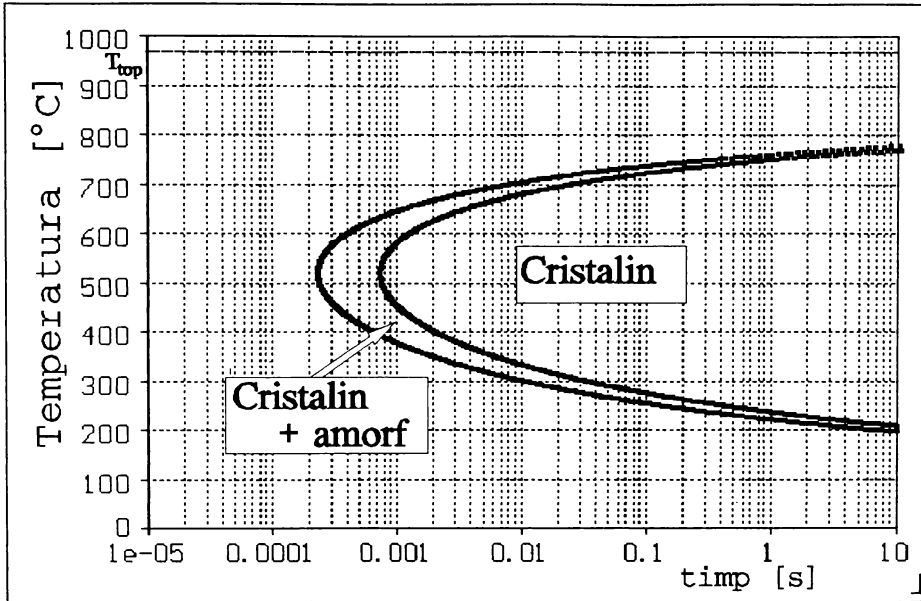


Fig.4.3 Diagrama termocinetică dedusă prin calcul

În mod similar au fost obținute curbele cinetice pentru mai multe valori ale proporției de fază cristalină X de pe care s-au determinat temperaturile cotului T_v și durata corespunzătoare t_v (tabelul 4.1).

2 - Calculul vitezelor medii de răcire

$$V_{racire} = \frac{T_{top} - T_v}{t_v}$$

corespunzătoare fiecărei proporții de fază cristalină x (tabelul.4.1) permite stabilirea dependenței dintre valorile calculate ale vitezei de răcire și fracția cristalină reprezentată în fig.4.4.

Tabelul 4.1.

x	T_v/T_{top}	T_v [K]	t_v [10^{-5} s]	V_{racire} [10^6 K/s]
0.01	0.535	635	24	2.77
0.1	0.535	635	35	1.90
0.2	0.535	635	49	1.36
0.4	0.535	635	59	1.12
0.6	0.540	641	65	1.02
0.8	0.540	641	70	0.95
1.0	0.540	641	79	0.84

Se constată că, pentru aliajele din familia Fe-Ni-P, există posibilitatea de obținere a unei structuri care să conțină fracție amorfă dacă viteza de răcire depășește $0,84 \cdot 10^6$ K/s.

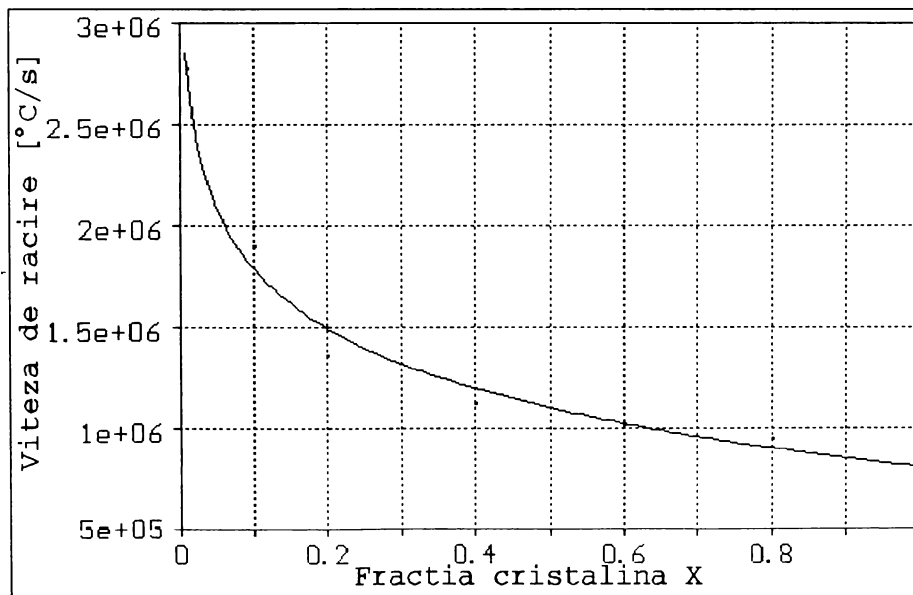


Fig.4.4 Dependența vitezei de răcire de fracția cristalină

În acest mod se poate calcula viteza critică de cristalizare a aliajului $Fe_{42}Ni_{38}P_{14}B_6$ $v_{cr} = 1,36 \cdot 10^6$ K/s a cărei valoare concordă cu valorile indicate în literatură pentru aliajele amorphe din această categorie.

Se observă, de asemenea, că, pentru obținerea unei fracții cristaline $x < 0,1$, este necesar să fie aplicate viteze de răcire mai mari de 2×10^6 K/s față de $1,36 \times 10^6$ K/s pentru o fracție cristalină $x=0,2$.

3 - Determinarea vitezei de răcire a materialului în timpul elaborării și a timpului de solidificare prin metode directe este o problemă extrem de dificilă.

Pentru cazul aliajelor cu temperatură de topire mai redusă se poate folosi o metodă [102] care urmărește structura unor benzi obținute prin solidificarea a două jeturi de topitură ejectate prin două duze aflate la distanța d (fig.4.5).

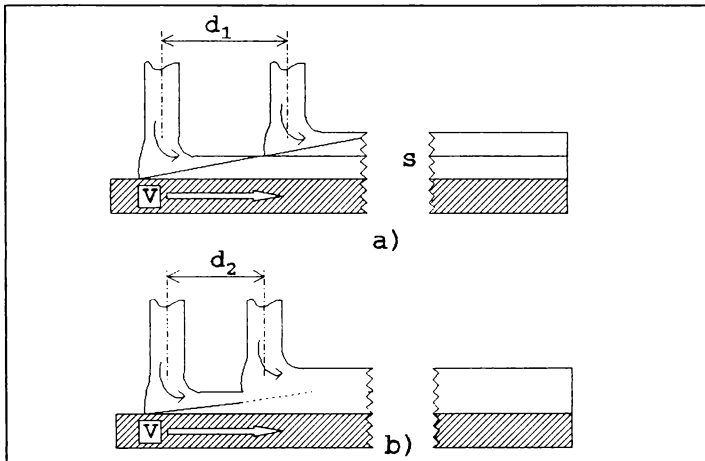


Fig.4.5 Schema experimentului pentru determinarea duratei de solidificare

Prin modificarea distanței d se poate determina valoarea limită d_1 la care se trece de la cazul a) (în care se obțin prin solidificare două benzi separate de o suprafață s) la cazul b) (în care se obține o singură bandă prin solidificarea celor două jeturi).

Durata de solidificare se poate determina astfel din raportul d_1/v .

Deși metoda este destul de precisă nu poate fi aplicată decât pentru metoda "MELT SPINNING" deoarece necesită o distanță mare între duză și creuzet.

Pentru metoda de turnare "PLANAR FLOW CASTING" s-a efectuat un calcul al transferului de căldură prin metoda elementului finit pentru porțiunea de bandă aflată în imediata vecinătate a diuzei de ejectare (fig.4.6.).

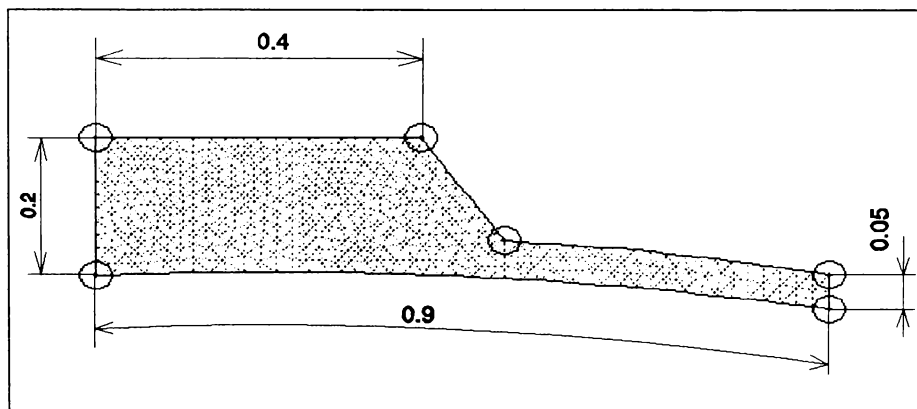


Fig.4.6 .Elementul de volum pentru care se calculează viteza de răcire

Se consideră că schimbul de căldură se face prin conducție pe suprafața de contact cu rola și prin convecție cu aerul rezultând, pentru benzile cu grosimea de $40\ \mu\text{m}$ și $90\ \mu\text{m}$, distribuțiile de temperatură din fig. 4.7. și fig.4.8.

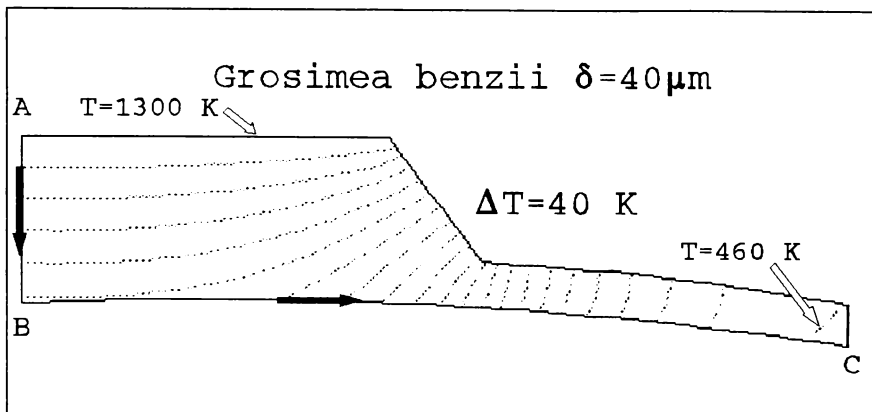


Fig.4.7 Distribuția temperaturii pe banda cu grosimea de $40\mu\text{m}$

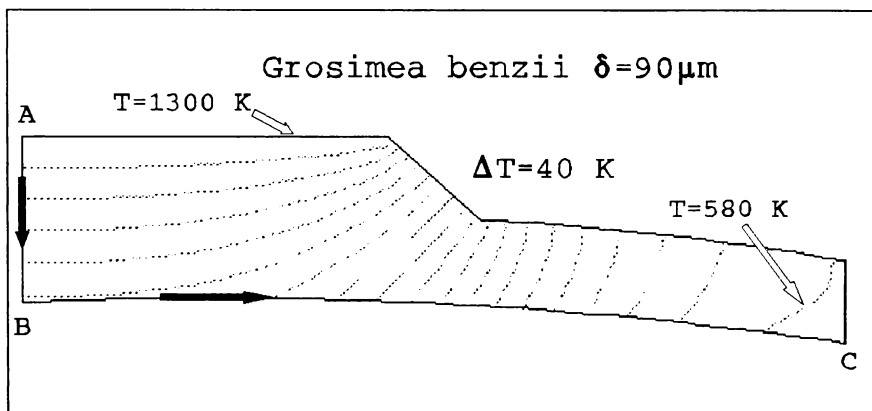


Fig.4.8 Distribuția temperaturii pe banda cu grosimea de $90\mu\text{m}$

Temperatura ce corepunde momentului ieșirii topiturii din duză este considerată constantă pe toată durata procesului și are valoarea de 1300 K .

Diferența de temperatură dintre două izoterme este de $\Delta T=40\text{ K}$.

Din compararea celor două diagrame se observă că banda cu grosime mai mare are o temperatură mult mai ridicată în punctul ce corepunde limitei elementului considerat indicând o viteză de răcire mai redusă a materialului în zona de contact cu rola și o temperatură mai ridicată a benzii în momentul desprinderii de pe rolă.

Pentru diferite valori ale grosimii ($\delta = 20 \dots 100 \mu\text{m}$) s-a trasat variația temperaturii de la ieșirea din duză până la extremitatea elementului considerat pe conturul ABC.

Pentru benzile cu grosimea de $\delta = 40 \mu\text{m}$ și respectiv $\delta = 90 \mu\text{m}$, curbele de variație au forma din fig.4.9 respectiv fig.4.10.

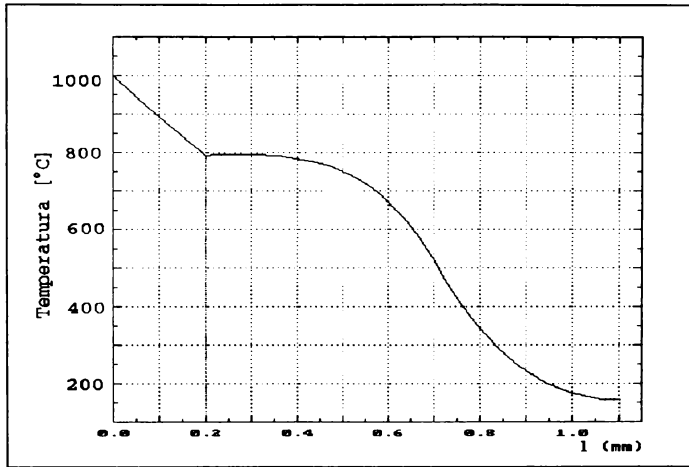


Fig.4.9 Variația temperaturii pe suprafața benzii ($\delta = 40 \mu\text{m}$)

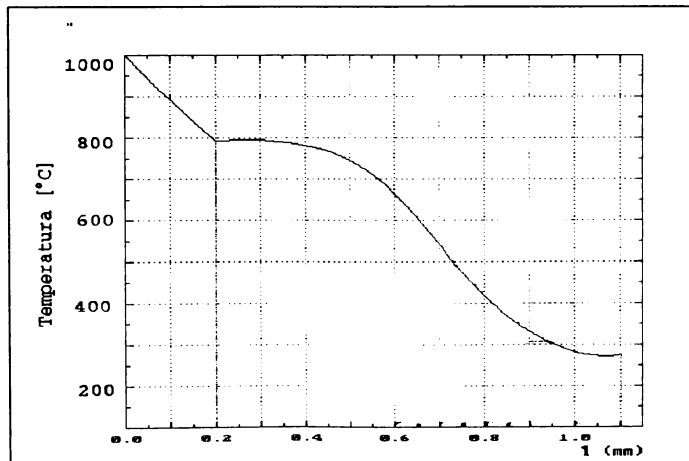


Fig.4.10 Variația temperaturii pe suprafața benzii ($\delta = 90 \mu\text{m}$)

S-a considerat important de determinat viteza de răcire de la temperatura topiturii și până la temperatura ce corespunde duratei de stabilitate minimă a fazei lichide (temperatura minimului de pe diagrama termocinetică de cristalizare) notată V_{cr} și viteza medie de răcire pe conturul ABC al elementului luat în studiu (V_{\parallel}).

Pentru calculul acestor viteze de răcire s-a ținut seama de viteza tangențială a rolei V_t corespunzătoare diferitelor grosimi ale benzii care a permis determinarea duratei de răcire funcție de distanța l de la punctul considerat până la diuza de ejectare.

Din fig.4.1. se determină temperatura minimului de stabilitate a topiturii T_v . Temperatura minimă a porțiunii de bandă considerată T_{min} se citește de pe curbele de forma celor din fig.4.9 și fig.4.10.

Valorile de temperatură și distanțele corespunzătoare pentru diferite grosimi de bandă sunt indicate în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2

Nr. crt.	Grosimea δ [μm]	T_{min} [K]	l [mm]
1	20	360	0,76
2	30	375	0,77
3	40	430	0,785
4	50	460	0,81
5	60	485	0,82
6	70	510	0,84
7	80	535	0,85
8	90	555	0,86
9	100	570	0,87

Durata de răcire t_r se determină pornind de la viteza tangențială a benzii și distanța punctului considerat față de duză:

$$t_r = \frac{l_1}{V_1} + \frac{l_2}{V_2} \quad (4.12)$$

în care:

l_1 = este lungimea jetului de topitură;

V_1 = viteza jetului;

l_2 = lungimea porțiunii de bandă;

V_2 = viteza benzii.

Tinând seama de ecuația de continuitate și admitând

$V_2 = V_t$ valorile devin:

$$t_r = \frac{(l_1 \cdot \frac{S_d}{S_b})}{V_t} + \frac{l_2}{V_t} \quad (4.13)$$

S_d - secțiunea duzei;

S_b - secțiunea benzii.

Se pot determina astfel valorile vitezelor:

$$\begin{aligned} V_c &= \frac{T_d - T_c}{t_{r_c}} \\ V_m &= \frac{T_d - T_{\min}}{t_{r_m}} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Pentru $S_d = (0,400 \cdot w) \text{mm}^2$ (w este lățimea benzii) și $l_1 = 0,200 \text{ mm}$ se obțin valorile parametrilor din tabelul.4.3.

Tabelul 4.3

δ [μm]	l_2 [mm]	V_0 [10^3mm/s]	V_{cr} [10^6K/s]	T_{min} [K]	V_n [10^6K/s]
20	0,56	37,5	10,04	360	10,3
30	0,57	25	8,97	375	6,7
40	0,58	18,75	8,11	430	4,7
50	0,60	15	7,32	460	3,4
60	0,62	12,5	6,63	485	2,9
70	0,64	10,7	6,04	510	1,9
80	0,65	9,375	5,57	535	1,2
90	0,66	8,33	5,15	555	0,7
100	0,67	7,5	4,88	570	0,5

Valorile vitezelor calculate în acest mod sunt de același ordin de mărime cu cele determinate anterior din condiția de evitare a cristalizării.

Pornind de la modelul de calcul prezentat se poate face o determinare a proporției de fază cristalină rezultată în urma solidificării în orice punct din secțiunea benzii folosind un model de calcul iterativ [63].

În acest scop se trasează curba de variație a temperaturii funcție de timp $T=F(t)$ ținând seama de distribuția temperaturii în zona de solidificare dedusă anterior.

Prin suprapunerea acestei curbe peste curba termocinetică de cristalizare a aliajului se poate aprecia în mod direct dacă sunt îndeplinite condițiile de răcire care să permită evitarea cristalizării, sau se poate aprecia proporția de fază cristalină din structura obținută prin solidificare.

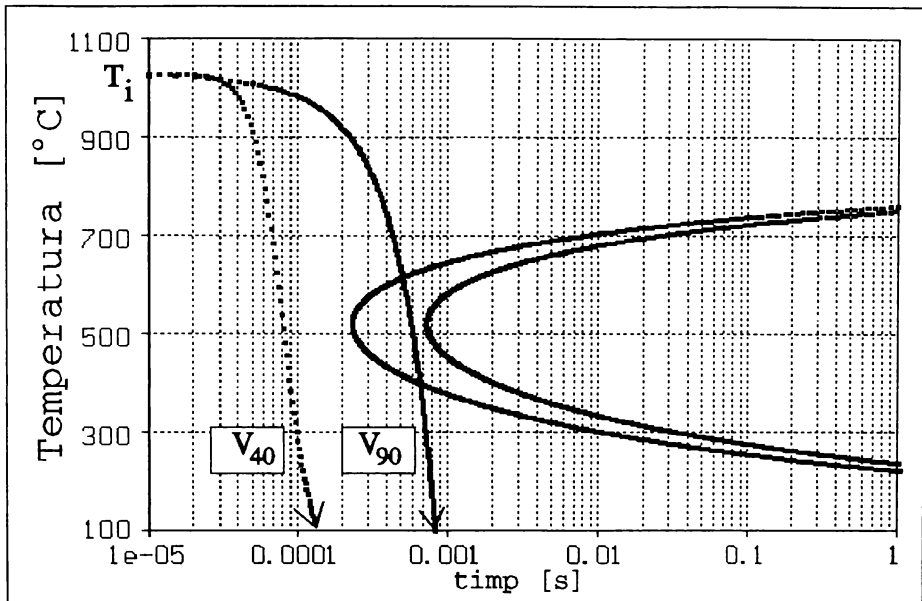


Fig.4.11 Curbele de răcire pentru suprafața benzilor

In fig.4.11 se reprezintă viteza de răcire realizată pe suprafața de contact pentru cele două grosimi de bandă ($\delta=40 \mu\text{m}$ și $\delta=90 \mu\text{m}$) pentru care anterior a fost reprezentată variația temperaturii pe suprafața de contact cu rola.

Reprezentarea confirmă faptul că viteza de răcire V_{40} corespunzătoare benzii cu grosimea $\delta=40 \mu\text{m}$ permite obținerea unei structuri amorfe în timp ce viteza de răcire V_{90} a benzii cu grosimea $\delta=90 \mu\text{m}$ este mai mică decât viteza critică așa încât structura obținută este cristalină pe suprafața de contact și cu atât mai mult în restul volumului care se răcește mai lent.

4.2. Influența vitezei de răcire asupra structurii de solidificare

Pentru verificarea experimentală a rezultatelor obținute prin calcul s-au efectuat analize microstructurale și încercări de duritate pe benzi cu grosimi diferite obținute prin aceeași tehnică și având compoziția chimică identică.

Pentru aceste probe s-au efectuat și analize cu raze X care au permis aprecierea proporției de fază amorfă și fază cristalină din structură.

Analiza metalografică a indicat în cazul aliajului Fe-Ni-P o structură amorfă la grosimi ale benzii mai mici de 60 μm (fig.4.11) și structuri cristaline la grosimi mai mari de 90 μm (fig.4.12). Benzile cu grosimi intermediare se caracterizează printr-o structură parțial cristalină (fig.4.13).

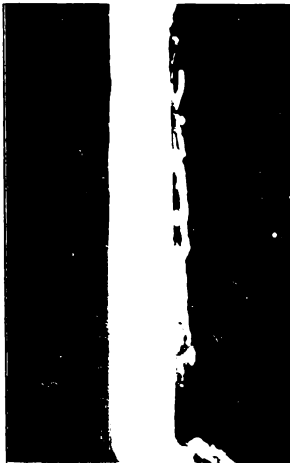


Fig.4.12 . Bandă amorfă



Fig.4.13 .Bandă cristalină



Fig.4.14 .Bandă parțial amorfă

În fig.4.15...fig.4.17 se prezintă înregistrarea difracției de raze X pentru probe din benzile prezentate anterior.

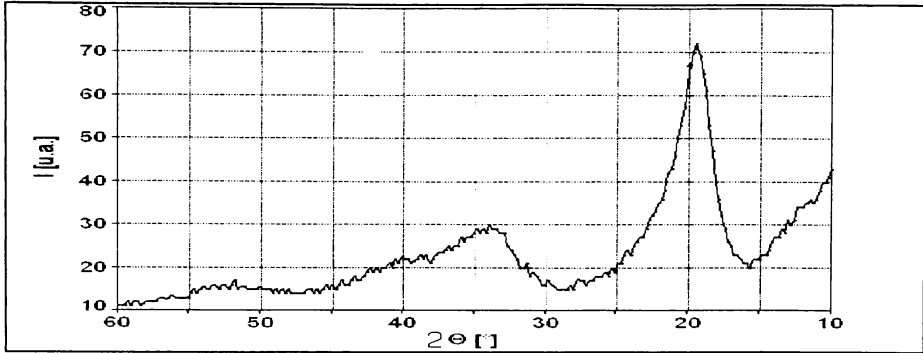


Fig.4.15 .Curba de difracție pentru proba amorfă

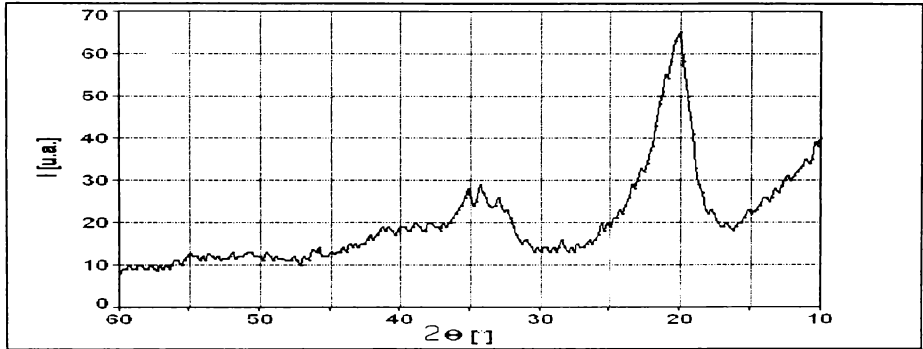


Fig.4.16 .Curba de difracție pentru proba partial amorfă

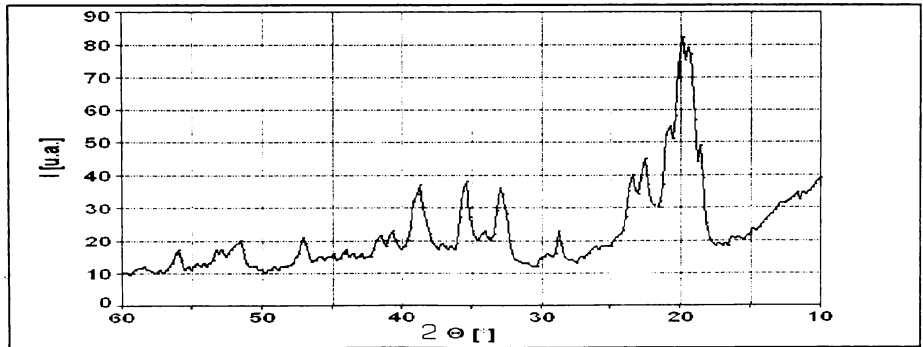


Fig.4.17 .Curba de difracție pentru proba cristalină

Pentru a evidenția diferențele de structură între benzile obținute prin răcirii cu viteze diferite s-a urmărit valoarea durității pentru benzi din același material obținute în condiții similare.

Incercările de microduritate au fost efectuate cu aparatul PMT3 folosind sarcini de 50 g, 100g și 200 g (conform fig.2.8) pe secțiunea transversală a probelor la jumătatea grosimii benzii iar rezultatele obținute au fost folosite la reprezentarea variației durității funcție de grosimea benzii (fig.4.18).

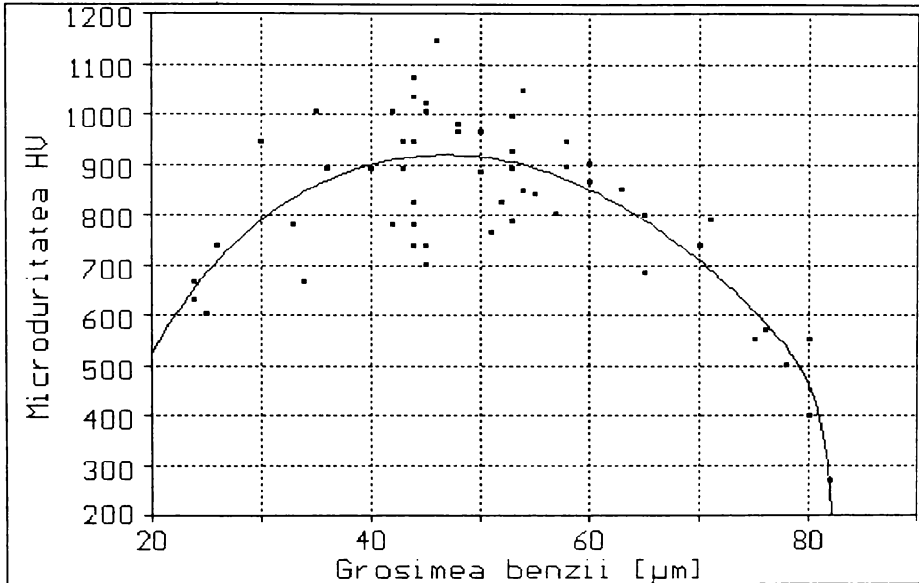


Fig.4.18 Duritatea HV funcție de grosimea benzii

Se constată că microduritatea aliajului studiat are valori maxime pentru grosimi ale benzii $\delta \approx 50 \mu\text{m}$. La valori ale grosimii mai mari de $50 \mu\text{m}$ microduritatea începe să scadă ca urmare a prezenței fazelor cristaline care contribuie la fragilizarea puternică a materialului iar încercarea de duritate nu mai este edificatoare.

Influența vitezei de răcire asupra structurii obținute la solidificarea aliajelor studiate se poate evidenția și prin analiza metalografică a unor particule sferice obținute prin pulverizarea topiturii în aer sub presiune de argon.

Din aliajul 5N au fost obținute în acest mod particule cu diametre cuprinse între $100 \mu\text{m}$ și $1000 \mu\text{m}$ a căror structură este dependentă de valoarea diametrului care determină viteza de răcire (fig 4.19...fig.4.21).

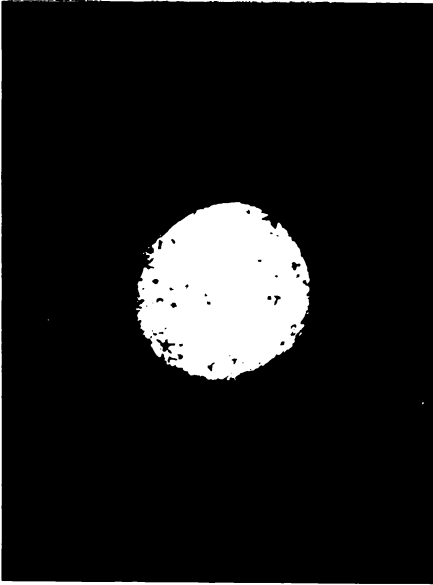


Fig.4.19 Particulă amorfă

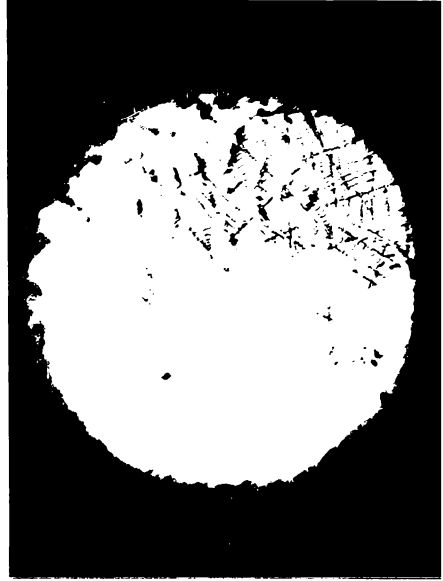


Fig.4.20 . Particulă parțial amorfă

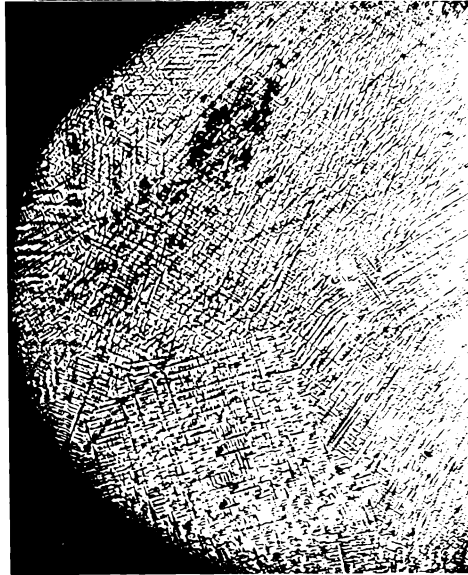


Fig.4.21 Particulă cristalină

Analiza comparativă a microstructurilor prezentate permite aprecierea capacității de amorfizare a aliajului și chiar a vitezei critice de amorfizare.

Pentru aceasta se pornește de la valoarea vitezei de răcire determinată prin calcul funcție de schimbul de căldură în timpul solidificării care poate fi exprimată prin relația [103]:

$$V_x = \frac{6}{\rho C_p d} [h_m (T - T_0) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4)]$$

în care:

ρ este masa specifică ($\rho \approx 5,5 \text{ g/cm}^3$);

T_0 este temperatura mediului ($T_0 = 300 \text{ K}$);

C_p este căldura specifică ($C_p \approx 50 \text{ J/molK}$ la temperatura de vitrifiere $T_g = 748 \text{ K}$ și $C_p \approx 32 \text{ J/molK}$ la temperatura de topire $T_t = 1239 \text{ K}$):

ε este emisivitatea suprafeței ($\varepsilon \approx 0,2$);

σ este constanta Stefan Boltzmann ($\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4$).

h_m este coeficientul de transfer termic al suprafeței sferei care poate fi calculat cu relația:

$$h_m = \frac{\lambda^m}{d} \left[2 + 0,6 \left(\frac{V \rho^m d}{\eta^m} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{C_p^m \eta^m}{\lambda^m} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

Dacă se înlocuiesc mărimile termofizice ale mediului de răcire:

- conductivitatea termică $\lambda^m = 0,15 \text{ W/mK}$;

- vâscozitatea $\eta^m = 3,06 \text{ kg/ms}$;

- densitatea $\rho^m = 0,18 \text{ kg/m}^3$;

- căldura specifică $C_p^m = 5,2 \text{ J/KgK}$;

și viteza $V = 2 \text{ m/s}$ corespunzătoare unei presiuni de ejectare a topiturii de 0,8 bar, variația vitezei de răcire funcție de temperatură are forma din fig.4.22 (curba a pentru o particulă cu diametrul de $100 \mu\text{m}$ și curba b pentru o particulă cu diametrul de $200 \mu\text{m}$).

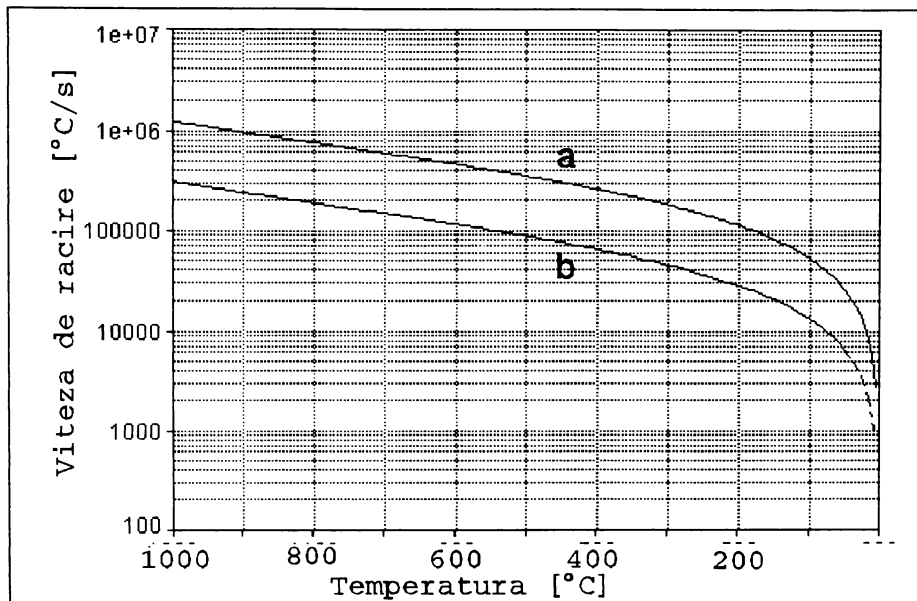


Fig.4.22 Variația vitezei de răcire funcție de temperatură

Se observă că valorile vitezelor de răcire calculate au același ordin de mărime ca și în cazul răcirii pe substrat în mișcare, caz întâlnit la elaborarea benzilor.

Relația utilizată permite obținerea unor rezultate mult mai apropiate de realitate decât relațiile de forma:

$$V_r (K/s) = 2,37 \times 10^8 [1000D(mm)]^{-1,9}$$

recomandate în literatură [84] pentru determinarea vitezei de răcire la obținerea unor particule sferice prin pulverizare în aer.

Dacă se reprezintă variația vitezei de răcire funcție de diametrul particulei la temperatura de vitrifiere conform relației deduse (fig.4.23) se constată că particulele cu diametrul $d < 0,3 \text{ mm}$ au, în cazul răcirii libere, o viteză de răcire mai mare de 10^5 K/s ceea ce permite obținerea unei structuri preponderent amorse, ceea ce este în conformitate cu microstructurile evidențiate în fig.4.19...fig.4.21.

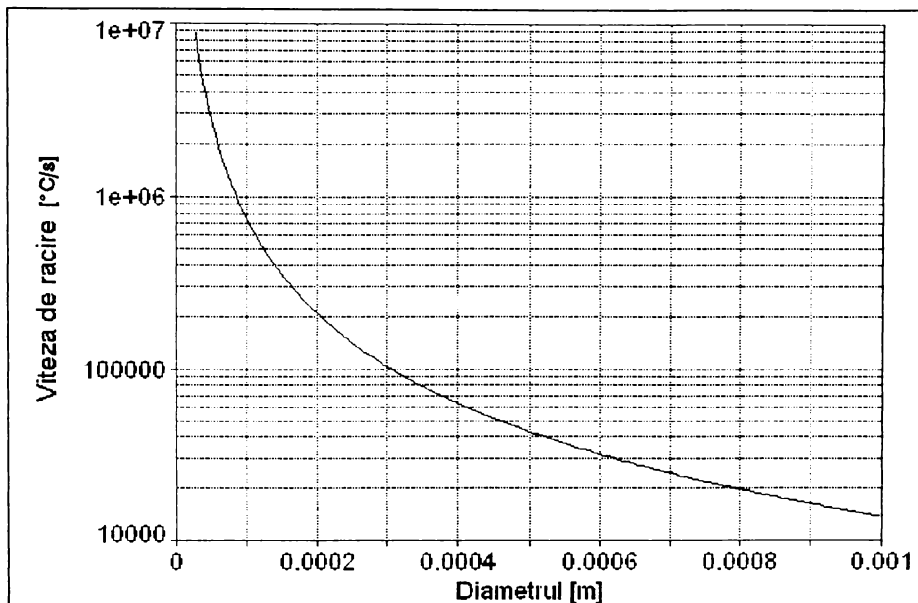


Fig.4.23 Dependența vitezei de răcire de diametrul particulei

Rezultatele experimentale (analizele microstructurale corelate cu rezultatele difracției de raze X și cu încercările sclerometrice) confirmă concluziile deduse din calculele prezentate în paragraful anterior indicând faptul că, pentru benzile obținute prin filarea din topitură a aliajului $Fe_{42}Ni_{38}P_{14}B_6$, se poate obține o viteză de răcire de ordinul a $6 \times 10^6 K/s$ dacă grosimea lor este mai mică de $50 \mu m$ asigurându-se astfel condițiile de obținere a unei structuri amorfe.

La grosimi mai mari ale benzilor se obțin viteze de răcire mai reduse și, în consecință, structurile obținute sunt doar parțial amorfe sau chiar complet cristaline.

Capitolul 5

PRODUCEREA BENZILOR

AMORFE Fe-Ni-P

5.1 Proiectarea unei instalații pentru obținerea benzilor amorfe

2 ?
Pentru obținerea de benzi și fire amorfe s-a pornit de la aliajele primare prezentate în capitolul 3 care au fost turnate în cochilă sub forma unor bare (fig.5.1).

Forma de bare cu secțiune circulară este avantajoasă atât pentru o umplere mai completă a creuzetului de topire cât, mai ales, pentru a asigura o încălzire și o topire cât mai rapidă la elaborare.



Fig.5.1 Bare turnate din aliaj primar

Amorfizarea s-a realizat prin răcire ultrarapidă din topitură folosind ca suport de răcire o rolă din cupru (metodele "MELT SPINING" și "PLANAR FLOW CASTING") pe o instalație proiectată și realizată în acest scop [64, 65, 66] a cărei schemă de principiu se prezintă în fig.5.2.

Instalația cuprinde:

- un generator de medie frecvență cu tiristoare GA;
- inductorul de topire *i*;
- creuzetul *c* cu aliajul primar;
- sistemul de deplasare a creuzetului DC;
- rola de răcire *r*;
- sistemul de acționare și de deplasare a rolei DR;
- sistemul pneumatic SP;
- sistemul electric de comandă CE.

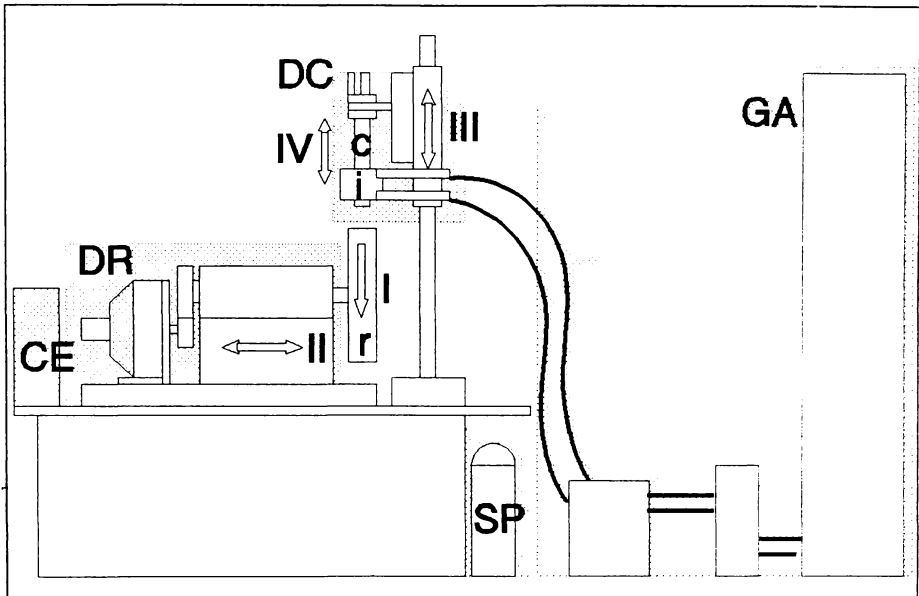


Fig.5.2 Schema instalației pentru obținerea benzilor amorfe

În fig.5.3 se prezintă o vedere de ansamblu din proiect iar în fig.5.4 se prezintă o fotografie a instalației realizate în laborator.

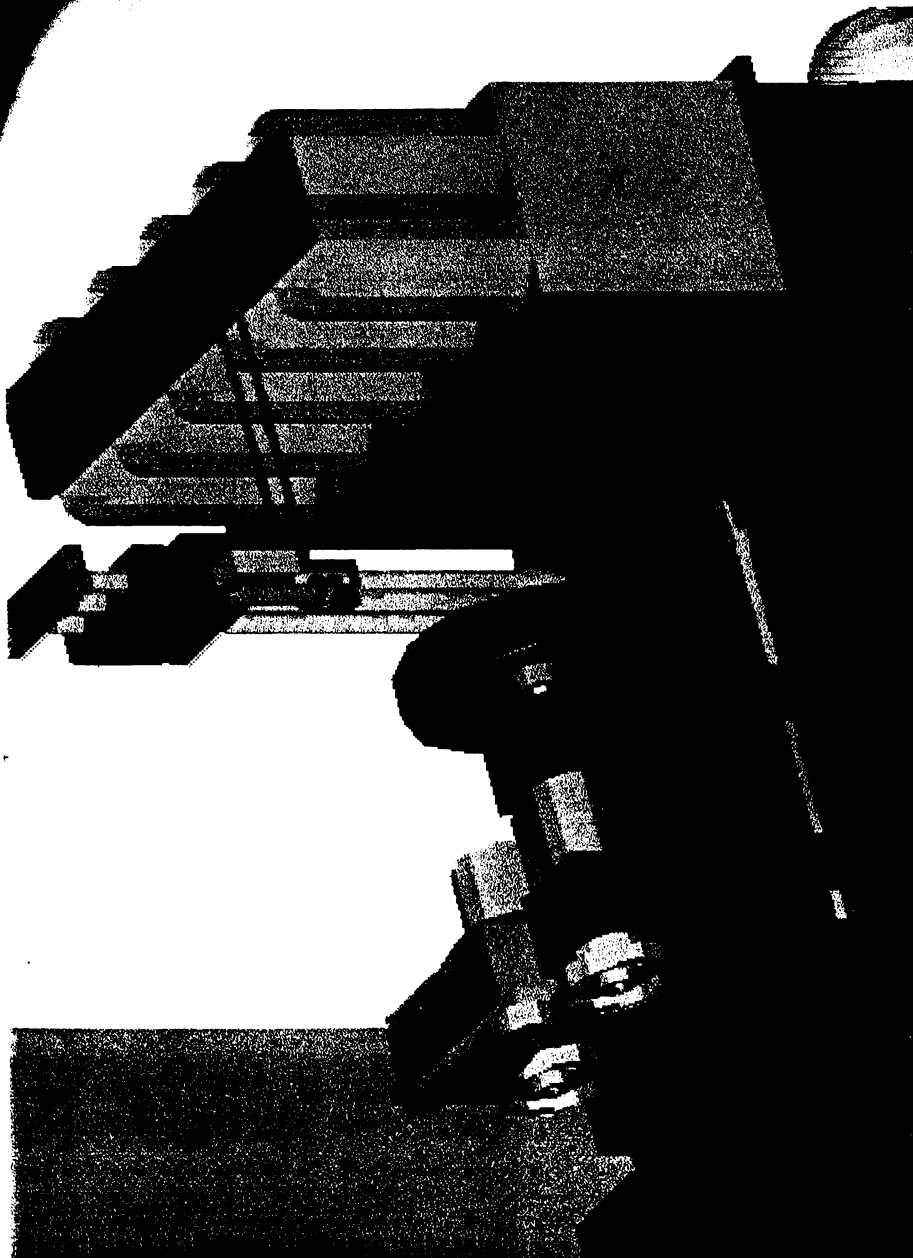


Fig.5.3 Proiectul instalației de elaborare (vedere de ansamblu)

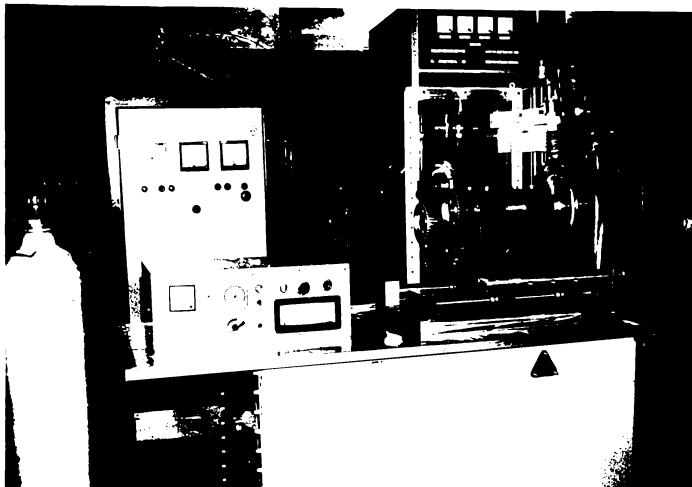


Fig.5.4 Instalația experimentală de elaborare

Generatorul de frecvență utilizat este un generator electronic GSMF 10 A 8000 cu frecvența fixă de 8 KHz și puterea de 10 KW. Prin intermediul unei baterii de condensatoare și al cablurilor flexibile de forță este alimentat inductorul în care este introdus creuzetul.

Inductorul de topire este dimensionat funcție de diametrul creuzetului folosit și are posibilitatea de a efectua o mișcare pe verticală de apropiere sau depărtare față de rolă (III) și poate fi înclinat în planul de rotație al rolei de răcire cu $\pm 30^\circ$.

Creuzetul de topire trebuie să reziste la temperaturi mai mari decât temperatura de topire a aliajului primar, să reziste la șocuri termice și să suporte diferențe mari de temperatură pe lungime, să aibă o bună etanșeitate, să permită montarea unei termocuple pentru măsurarea temperaturii topiturii, a unei legături la sistemul pneumatic și să fie prevăzut cu o duză calibrată pentru ejectarea topiturii.

Aceste cerințe impuse creuzetului fac din el elementul cel mai sensibil al instalației și de aceea i s-a acordat o mare atenție în cadrul experimentărilor efectuate.

Soluția cea mai simplă pentru realizarea creuzetului este confecționarea din tub de cuarț închis la un capăt prin încălzire și cu duză prelucrată prin eroziune ultrasonică. Dezavantajele acestei soluții sunt date de dificultatea prelucrării unei fante precise de lățime mare și riscul de compromitere a întregului creuzet la decalibrarea fantei.

Din aceste motive s-a adoptat o altă soluție respectiv creuzet din cuarț cu duză fixată mecanic (fig.5.5).

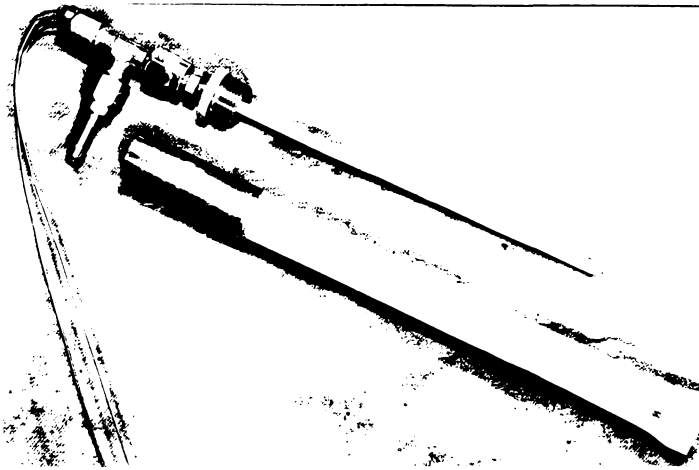


Fig.5.5 Creuzet din cuarț cu duză fixată mecanic

Creuzetul realizat are o bună rezistență, permite montarea ușoară a termocuplei și a racordului la sistemul pneumatic iar fanta se poate prelucra cu precizie pe toată grosimea peretelui inclusiv la lățimi mari, fiind obținută între două prisme de cuarț montate pe creuzet prin formă (fig.5.6).

Avantajul acestei soluții constructive este dat de posibilitatea calibrării facile și de posibilitatea schimbării duzelor deteriorate datorită contracției metalului solidificat în zona fantei de ejectare.

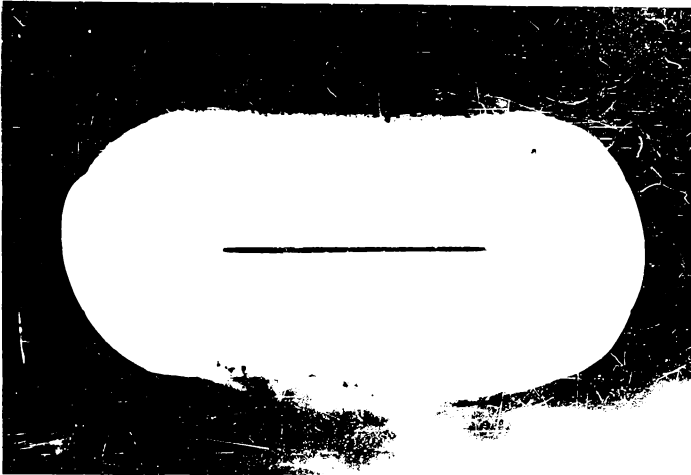


Fig.5.6 Fanta obținută între două prisme de cuarț

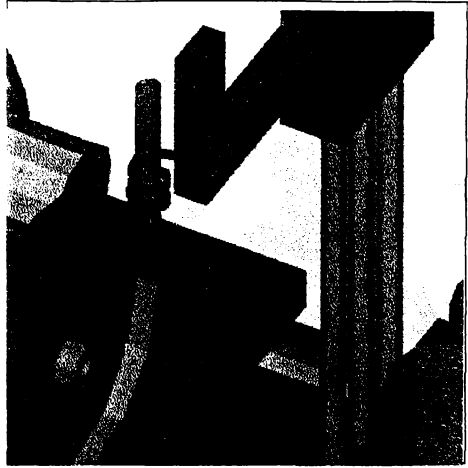
Dimensiunile duzei trebuie alese ținând seama de faptul că nu trebuie să permită curgerea liberă a topiturii deoarece spațiul redus dintre creuzet și rolă nu permite folosirea unui sistem mecanic de închidere sau a unui sistem electromagnetic de antrenare a topiturii [67].

Deoarece, indiferent de modul de realizare a fantei, cuarțul prezintă riscul de pierdere a rezistenței datorită transformărilor alotropice suferite la temperaturi ridicate, s-a experimentat și soluția creuzetelor din ceramică refractară (alumină) cu duză obținută la formarea creuzetului sau prelucrată prin eroziune cu ultrasunete în creuzete închise la un capăt.

Creuzetele realizate din alumină au putut fi utilizate în condițiile unei încălziri mai lente a materialului supus topirii dar durata lor de viață este redusă datorită fisurării produse ca urmare a unei rezistențe scăzute la șocuri termice și la diferențe mari de temperatură.

Au fost folosite creuzete de diametre $D = 20 \dots 35$ mm și cu lungimi $l > 100$ mm pentru a nu aduce în zona inductorului sistemul de fixare și cel de realizare a presiunii de ejectare.

Sistemul mecanic de deplasare a creuzetului (fig.5.7) cuprinde un dispozitiv de deplasare pe verticală a creuzetului împreună cu inductorul pe două coloane prevăzute cu bucșe cu bile sub acțiunea unui mecanism șurub-piuliță cu bile. Acest dispozitiv permite aducerea inductorului și creuzetului în poziția corespunzătoare față de rolă în timpul încălzirii pentru topire.



Suportul pe care este fixat creuzetul și inductorul poate fi înclinat în jurul verticalei și deplasat în plan creuzetului orizontal perpendicular pe axa de rotație a rolei pentru a modifica unghiul de ejectare a topiturii pe rola de răcire (fig.5.8).



Fig.5.8 Sistemul de deplasare și înclinare a creuzetului

Sistemul de reglare mai conține un mecanism micrometric pentru reglarea precisă a poziției creuzetului în raport cu rola

în timpul turnării care permite ieșirea duzei creuzetului din interiorul inductorului și apropierea de rolă (mișcarea IV fig. 5.2).

Rola de răcire este realizată dintr-o coroană de cupru cu diametrul exterior de 280mm și lățimea de 30mm montată cu strângere pe un disc din aluminiu.

Datorită turației ridicate la care funcționează (1500...3000 rot/min) și momentului de inerție mare, rola trebuie echilibrată dinamic după montarea pe ax.

Dimensiunile mici ale creuzetului care limitează cantitatea de material elaborat la o șarjă nu impun existența unui sistem de răcire a rolei.

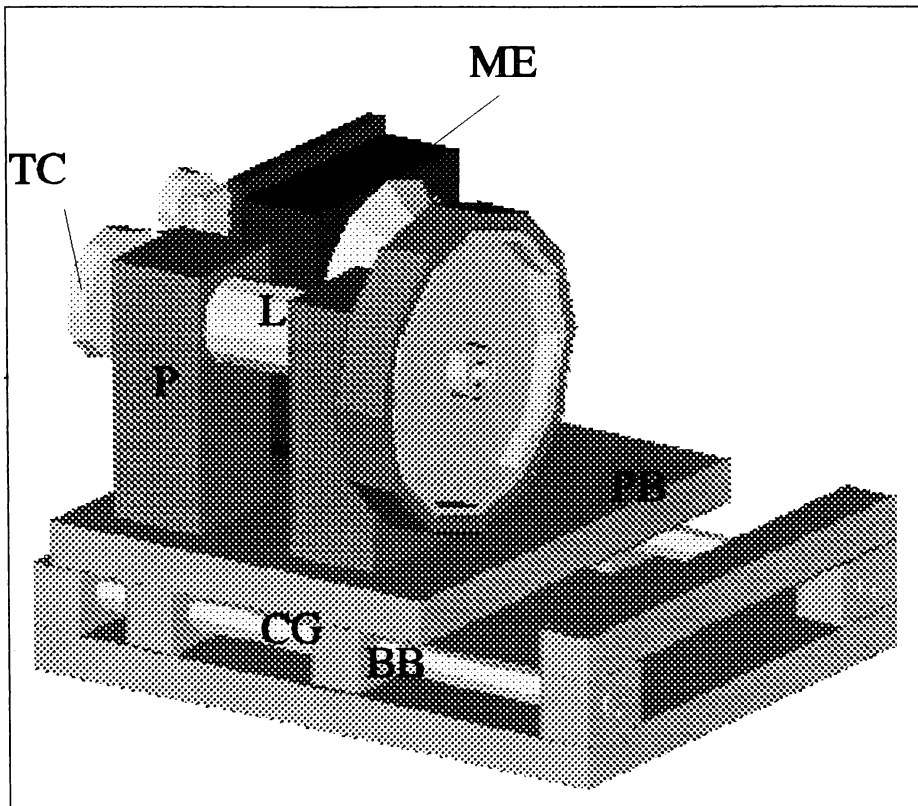


Fig.5.9 Sistemul de acționare și de deplasare a rolei

Sistemul de acționare și de deplasare a rolei (fig. 5.9) asigură mișcarea de rotație a rolei cu turație reglabilă prin intermediul unui motor electric de curent continuu SMU 750 (ME) alimentat printr-un variator electronic de tensiune și prevăzut cu un tahogenerator de curent continuu (TG) pentru măsurarea turației.

Transmiterea mișcării la axul rolei se face printr-o transmisie cu curele sincrone (TC) pentru a evita alunecările la pornire și la modificarea turației.

Rola este fixată pe conul axului unui lagăr cu rulmenți (L) care poate suporta turații mai mari de 3000 rot/min prins prin intermediul a două prisme rigide (P) de placa de bază (PB) care se poate deplasa în plan orizontal față de masa fixă (M) cu ajutorul a patru bucșe cu bile (BB) care culisează pe coloanele de ghidare (CG) (mișcarea II din fig. 5.2).

În acest mod rola poate fi adusă din poziția de așteptare din timpul încălzirii pentru topire până sub creuzetul de topire (fig. 5.10) unde este fixată printr-un dispozitiv de blocare.

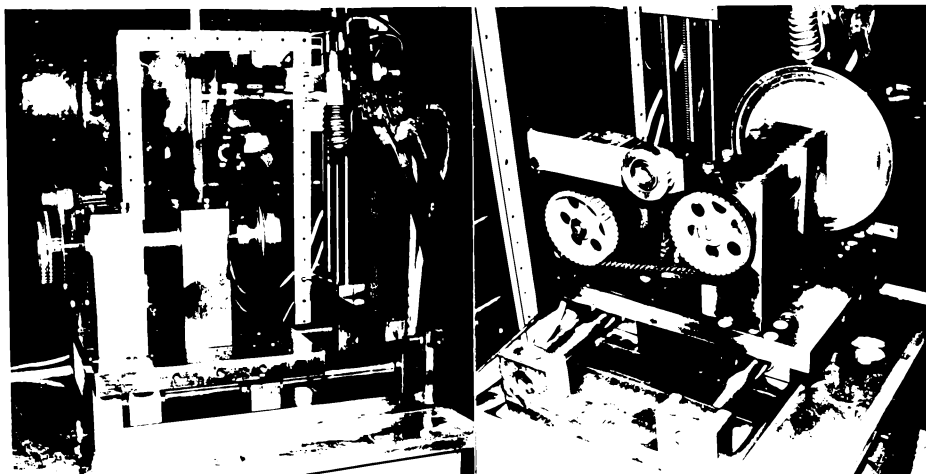


Fig. 5.10 Poziția de așteptare (stânga) și poziția de turnare (dreapta) pentru rola de răcire

Acest sistem de deplasare asigură o bună rigiditate și reduce vibrațiile din timpul turnării.

Sistemul pneumatic asigură protecția topiturii în timpul încălzirii și expulzarea ei prin duza creuzetului după atingerea temperaturii de încălzire prin intermediul presiunii argonului din zona superioară a creuzetului. Cuprinde un tub de argon sub presiune prevăzut cu reductor de presiune legat la un rezervor de presiune joasă (0...2 at) de la care se introduce presiunea în creuzet prin intermediul unui electroventil în momentul atingerii temperaturii de turnare și după reglarea corespunzătoare a poziției duză-rolă.

Sistemul electric de comandă asigură alimentare motorului electric de acționare, comanda electroventilului pentru presiunea de argon, indicarea turației rolei prin intermediul tahogeneratorului și a temperaturii topiturii prin semnalul primit de la o termocuplă Pt(Rh)-Pt imersată în topitură [68].

Soluția constructivă prezentată a urmărit eliminarea surselor de vibrații pentru a se obține benzi uniforme. În acest sens s-a adoptat soluția de deplasare a creuzetului după toate direcțiile necesare pentru reglaj, cu excepția mișcării de poziționare care este efectuată de către suportul rolei. ~

5.2 Influența factorilor tehnologici asupra caracteristicilor geometrice ale benzilor

Principala cerință impusă unei instalații de elaborare este în mod evident aceea de a asigura viteza de răcire necesară pentru amorfizarea aliajului primar în conformitate cu condițiile de cinetică și termodinamică a transformării studiate în capitolele anterioare.

Pentru a fi interesante din punct de vedere al utilizării dar și din punctul de vedere al preciziei încercărilor mecanice, magnetice și electrice este necesar ca benzile amorfe obținute prin călire din topitură să aibă lățimea și grosimea cât mai uniforme atât în secțiune transversală cât și în secțiune longitudinală [69].

În continuare se vor analiza caracteristicile geometrice a unor benzi obținute prin metodele "MELT SPINING" și "PLANAR FLOW CASTING" precum și posibilitățile de îmbunătățire a calității suprafeței și uniformității benzii.

Metoda "MELT SPINING"

Schema procedurii de formare a benzii este cea prezentată în fig.5.11.

Solidificarea topiturii și formarea benzii poate fi explicată în două moduri [1]:

- a) prin acțiunea fenomenelor de transport (de căldură și de moment cinetic) între baia de metal (2) și suportul de răcire;
- b) -prin echilibrul energetic realizat prin udarea suportului de răcire de către topitură;

Acceptând o serie de ipoteze simplificatoare (mărimi termofizice constante, temperatura suportului nu se modifică,

fluxul de căldură este unidirecțional, rezistența de contact cu suportul de răcire noulă, etc) s-au dedus relații de dependență a grosimii benzii (δ) și a lățimii (ω) funcție de parametrii procesului. Constantele ecuațiilor deduse s-au determinat experimental iar în final, pentru cazul răcirii pe suport de cupru se pot scrie relațiile următoare:

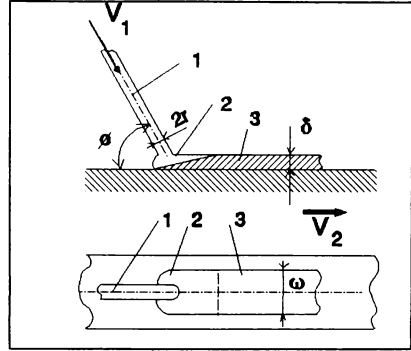


Fig.5.11 Schema procedurii Melt Spinning

a) Pentru modelul bazat pe fenomene de transport:

$$\omega = C_1 \times \frac{Q^{0,75}}{V_2^{0,25}} \quad (5.1)$$

$$\delta = \frac{1}{C_1} \times \frac{Q^{0,25}}{V_2^{0,75}} \quad (5.2)$$

unde C_1 determină forma băii lichide și depinde de unghiul de înclinare a jetului:

$$C_1 = (1 - \cos \varphi)^{0,75} \quad (5.3)$$

- Q debitul de topitură prin duză:

$$Q = \pi \times r^2 \times V_1 \quad (5.4)$$

b) Pentru modelul echilibrului energetic:

$$\omega = \text{cst.} \quad (5.5)$$

(nu depinde de viteza suportului de răcire deoarece este udat de faza lichidă)

$$\delta = C_2 \times \frac{1}{V_2} \quad \text{unde} \quad C_2 = \frac{\pi \times r^2 \times V_1}{\omega} \quad (5.6)$$

Compararea celor două modele teoretice cu datele experimentale arată că nici unul dintre ele nu exprimă exact dependența studiată. Mai apropiat de realitate pare a fi primul model propus.

Au fost deduse și formule empirice pentru determinarea grosimii benzii funcție de parametrii regimului [11].

$$\delta = K \times Q^A \times V^{-B} \times \left(\frac{D}{V_2}\right)^m \quad (5.7)$$

(A, B, m sunt constante iar D este diametrul băii de topitură).

Dacă dimensiunile benzii se pot exprima prin relații de forma celor prezentate este important să se determine și influența parametrilor procesului asupra calității benzii.

Din acest punct de vedere se vor analiza cauzele care conduc la variații ale lățimii benzii și la variații ale grosimii atât în secțiune longitudinală cât și în secțiune transversală.

Dintre factorii care influențează calitatea benzilor cei mai importanți sunt:

- stratul de gaz antrenat în mișcarea de rotație a discului;
- suprapresiunea aplicată topiturii din creuzet;
- geometria diuzei;
- viteza jetului.

a) Influența stratului limită gazos nu este evidentă la benzile înguste. La benzile cu lățimi mari, funcție de efectul acestui strat se pot obține benzi uniforme, benzi cu margini zimțate sau chiar benzi străpunse.

Cea mai eficientă metodă de reducere a influenței stratului de gaz este elaborarea benzii în vid care elimină complet stratul de gaz aderent de pe rola de răcire și reacțiile topiturii cu atmosfera de lucru. Se obțin astfel benzi cu o puritate mai bună pe ambele fețe iar suprafața aflată în contact cu rola are o rugozitate mai mică.

Un efect important se obține și prin reducerea presiunii gazului din incinta de elaborare (fig.5.12).

Deoarece realizarea unor incinte închise pentru elaborare pune probleme deosebite legate de colectarea benzii, etanșarea lagărului rolei de răcire și reglarea poziției relative duză-rolă, s-au căutat soluții pentru a se asigura obținerea de benzi de calitate prin turnare în aer la presiune atmosferică.

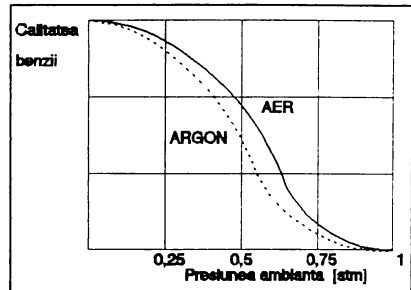


Fig.5.12 Influența presiunii ambiante asupra calității

Analizându-se aspectul microscopic al suprafeței benzii rezultate din contactul cu suportul de răcire se poate constata existența unor goluri provocate de aerul antrenat de către rolă [70].

La lățimi reduse ale benzii ($\omega < 2$ mm) aceste goluri au forma unor canale orientate în direcție axială iar marginile benzii sunt relativ uniforme (fig.5.13) în timp ce la lățimi $\omega > 2$ mm canalele sunt dispuse longitudinal în zona centrală a benzii și după o direcție înclinată înspre margine (fig.5.14) rezultând o zimțare puternică a benzii.

În aceste condiții este posibil să apară și întreruperi datorate unor goluri de dimensiuni mai mari.

Grosimea benzilor este neuniformă după direcția longitudinală (fig.5.15) și, mai ales, după direcția transversală (fig.5.16).

Se reține de aici legătura directă dintre lățimea benzii și calitatea suprafeței și a marginilor benzii pentru metoda de elaborare analizată.



Fig.5.13 Suprafața de contact
la benzile înguste



Fig.5.14 Suprafața de contact
la benzile late

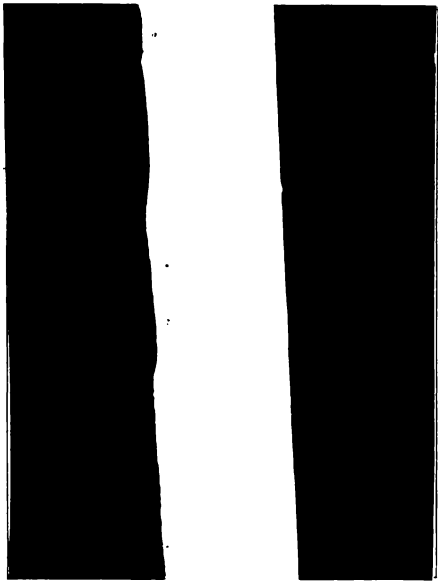


Fig.5.15 Secțiune longitudinală
printr-o bandă

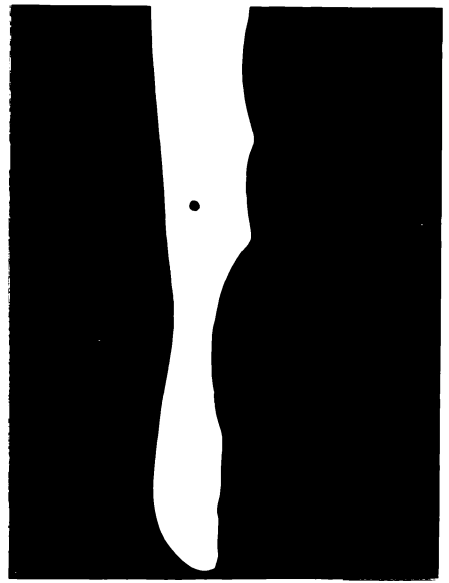


Fig.5.16 Secțiune transversală
printr-o bandă lată

Experimental, s-a constatat și creșterea tendinței de zădărnici a marginilor la creșterea vitezei de rotație a rolei precum și influența vâscozității cinematice a topiturii (ν).

Se poate aprecia că sunt îndeplinite condițiile de obținere a unor benzi cu margini netede dacă este satisfăcută relația:

$$Re = \frac{V_2 \times \omega}{\nu} < Re_{cr} \quad (5.8)$$

unde: Re - numărul Reynolds al stratului limită gazos;
 ν - vâscozitatea cinematică a stratului limită.

Presupunând că stratul limită gazos se comportă ca un gaz ideal și, exprimând vâscozitatea cinematică funcție de vâscozitatea dinamică, numărul Reynolds se poate exprima sub forma:

$$Re = \left(\frac{V_2 \times \omega \times P}{R \times T} \right) \times \left(\frac{M}{\eta} \right) \quad (5.9)$$

unde: P - presiunea gazului în incinta de turnare;
 T - temperatura gazului;
 M - masa moleculară a gazului;
 R - constanta gazelor.

Prin încercări experimentale s-a determinat valoarea critică a numărului Reynolds $Re_{cr} = 2000$ [58].

Pentru instalația de elaborare utilizată se poate calcula limita maximă a lățimii benzii cu margini netede ce poate fi obținută.

Pentru elaborare în aer ($M/\eta = 15,8 \times 10^{-4}$) la presiunea ambiantă folosind un suport de răcire de cupru cu viteza $V_{2min} = 17.5 \text{ m/s}$, la elaborarea aliajelor Fe-Ni-P se obține:

$$\omega_{max} = Re_{cr} \times \left(\frac{R \times T}{V_2 \times P} \right) \times \left(\frac{\eta}{M} \right) = 1,4 \text{ mm} \quad (5.10)$$

Rezultă așadar că, la valori ale lățimii benzii $\omega > 1,4 \text{ mm}$ marginile benzilor nu mai sunt netede, fapt confirmat și de rezultatele experimentale.

b) Influența presiunii de ejectare asupra calității benzilor este evidentă deoarece, pentru a se obține benzi uniforme, este necesar ca viteza V_1 cu care jetul de metal topit este ejectat din creuzet să fie constantă.

Conform legii lui Bernoulli

$$V_1 = \sqrt{\frac{2 \times (P - P_0)}{\rho} + 2 \times g \times H + V_0^2} \quad (5.11)$$

unde notațiile sunt cele prezentate în fig.5.17.

După cum reiese din relație, valoarea vitezei V_1 se va modifica în timpul turnării datorită reducerii înălțimii H .

Menținerea unei valori constante pentru viteza V_1 se poate realiza prin două metode:

1° Menținerea constantă a înălțimii H prin adăugarea continuă de metal topit;

2° Modificarea presiunii

P din creuzet pentru a compensa scăderea înălțimii coloanei H .

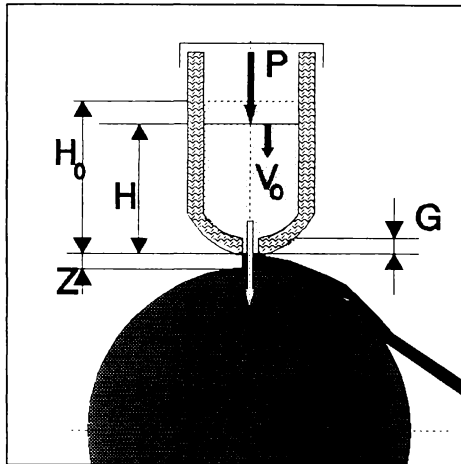


Fig.5.17 Parametrii procesului de elaborare

Prima metodă necesită o instalație prevăzută cu o incintă în care să se poată adăuga metal topit dintr-un al doilea recipient încălzit. Incinta cuprinzând creuzetul cu fantă și recipientul de completare trebuie să fie izolată față de mediul în care se toarnă benzile pentru a permite aplicarea unei suprapresiuni care să asigure învingerea frecărilor și a tensiunii superficiale. Rezultă astfel o construcție destul de pretențioasă.

Cea de-a doua metodă care a fost studiată mai în amănunt impune existența unui sistem care să permită modificarea presiunii din creuzet după o anumită lege.

Cea mai directă dependență se poate obține dacă se modifică presiunea P funcția de înălțimea H măsurată cu ajutorul unui traductor de nivel pentru topitură.

S-a recurs la o altă posibilitate luând în considerare volumul V de topitură trecut prin duză în timpul t .

$$Q \times t = V_1 \times S \times t \quad (5.12)$$

(Q -debitul de metal prin duză, S secțiunea duzei)

Din ecuația de continuitate:

$$V = \frac{\omega \times t \times L}{2} \times (2 \times R \times \delta + \delta^2) \quad (5.13)$$

și

$$V = S \times (H_0 - H) \quad (5.14)$$

(ω -viteza unghiulară a roții, L -lungimea duzei, R -raza rolei, δ -grosimea benzii) și, pornind de la legea lui Bernoulli corectată cu factorul ϕ care ține seama de frecările din duză

$$V_1 = \phi \sqrt{2 \times g \times \left(H + \frac{P - P_0}{\rho} \right)} \quad (5.15)$$

se poate deduce:

$$H = H_0 - \frac{\omega \times t \times L}{2 \times S} \times (2 \times R \times h + h^2) \quad (5.16)$$

Inlocuind, se obține o relație care poate fi scrisă simplificat sub forma:

$$P = C_1 \times t + C_2 \quad (5.17)$$

(C_1 și C_2 sunt mărimi constante în timp care depind de dimensiunile duzei, de turația și diametrul rolei precum și de materialul care se toarnă).

Așadar presiunea P trebuie modificată liniar în timp, valoarea ei minimă fiind funcție de geometria duzei de turnare.

Respectarea legii deduse pentru variația presiunii se poate asigura cu ajutorul unei instalații prevăzute cu un convertor electropneumatic obținându-se la ieșire o presiune variabilă după legea:

$$p_e = C_1 \times t + C_2 \quad (5.18)$$

care este de fapt legea urmărită.

c) Influența geometriei duzei și a creuzetului se manifestă prin turbulența care se poate produce în jetul de metal topit provocând fluctuații ale vitezei de curgere și neuniformități dimensionale ale benzii.

La elaborarea benzilor prin această metodă cea mai potrivită formă este cea circulară care favorizează o curgere laminară și evită turbulența în jetul de lichid și în baia de metal topit. Se impune ca distanța dintre diuză și rola de răcire să fie

$D > (40 \dots 80) \times d$ (d -diametrul duzei) pentru ca, în momentul contactului cu rola, curgerea să fie stabilizată [58].

d) Influența vitezei jetului este dată de faptul că, la viteze ale jetului V_1 de valori reduse, este favorizată formarea unor unde staționare și propagarea lor ceea ce duce la distorsionarea jetului. Mărirea vitezei V_1 permite măturarea acestor unde dar duce la intensificarea efectului stratului de aer. Din acest motiv viteza V_1 trebuie optimizată pentru fiecare aliaj.

Elaborarea unui aliaj $Fe_{42}Ni_{38}P_{16}B_4$ prin această metodă în condițiile din tabelul 5.4 s-au obținut benzi ale căror suprafețe au aspectul din fig.5.18 (suprafața liberă) respectiv 5.19 (suprafața în contact cu rola).

Tabelul 5.4

Temperatura de încălzire	[°C]	1100
Presiunea de ejectare	[KPa]	80
Diametrul duzei	[mm]	1
Distanța duză rolă	[mm]	25
Viteza tangențială a rolei	[m/s]	22



Fig.5.18 Suprafața liberă a benzii



Fig.5.19 Suprafața de contact cu rola

Se observă un relief mult mai accidentat pe suprafața aflată în contact cu rola atât datorită golurilor produse de stratul de aer cât și datorită neuniformităților și impurităților de pe suprafața rolei.

2) Metoda "PLANAR FLOW CASTING"

Dacă se analizează influența factorilor enumerați asupra caracteristicilor geometrice ale benzilor se constată că metoda de elaborare expusă în paragraful anterior ("MELT SPINING") nu poate fi utilizată la turnarea în atmosferă decât pentru benzi cu lățimea maximă de 1,5...2 mm.

Pentru a se obține benzi cu adevărat interesante pentru aplicații practice se recomandă metoda "PLANAR FLOW CASTING" care, în locul orificiului circular, folosește pentru duză un orificiu de formă rectangulară (fig.5.21).

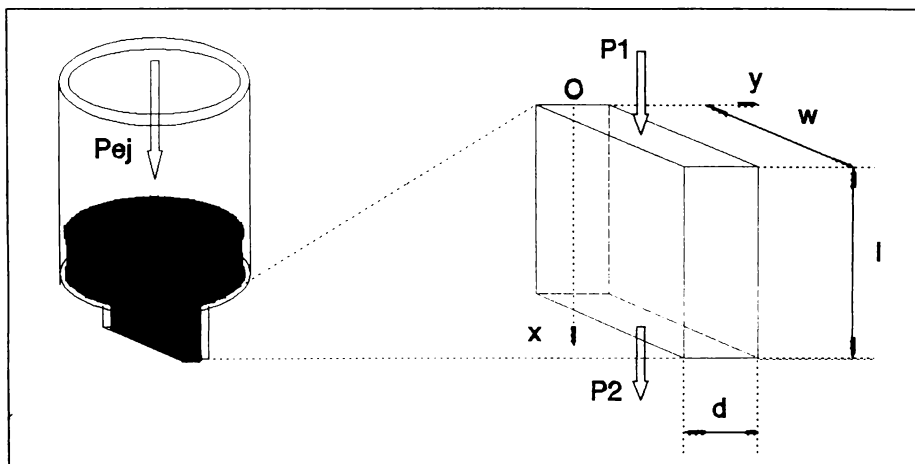


Fig.5.20 Dimensiunile fantei la metoda PLANAR FLOW CASTING

Procesul de formare a benzii prin această metodă poate fi reprezentat schematizat ca în fig.5.21.

Lățimea benzii este w , egală cu lungimea orificiului iar grosimea δ este determinată de celelalte dimensiuni ale orificiului (l și d), de vâscozitatea topiturii η și de presiunea P_{ej} .

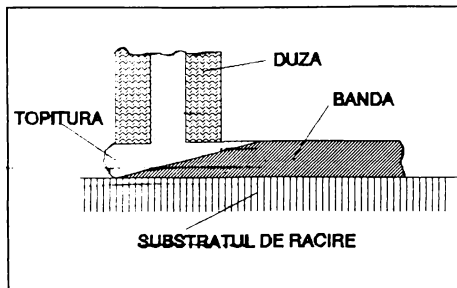


Fig.5.21 Schema metodei PLANAR FLOW CASTING

Datorită formei orificiului (w/d are valoare mult supraunitară) prezintă interes căderea de presiune $\Delta P = P_1 - P_2$ datorată rezistenței hidraulice din orificiu care se poate calcula cu relația următoare [72]:

$$\Delta P \times w \times y = -w \times l \times \eta \times \frac{dV_1}{dy} \quad (5.19)$$

unde V_1 este viteza de curgere a topiturii.

Integrând ecuația se poate găsi viteza la distanța y :

$$V_1 = -\frac{\Delta P}{l \times \eta} \times \int y \times dy = \frac{\Delta P}{2 \times l \times \eta} \times (C - y^2) \quad (5.20)$$

Constanta de integrare C se determină din condiția $V_1 = 0$ la $y = d/2$ rezultând pentru viteza de curgere expresia:

$$V_2 = \frac{\Delta P}{2 \times l \times \eta} \left(\frac{d^2}{4} - y^2 \right) \quad (5.21)$$

Valoarea medie a vitezei pe secțiunea duzei este :

$$V_{med} = \int_0^{\frac{d}{2}} \frac{V_1 \times dy}{\frac{d}{2}} = \frac{\Delta P \times d^2}{4 \times l \times \eta} \quad (5.22)$$

Pornind de la ecuația lui Bernoulli, considerând compoziția chimică și temperatura topiturii constante și egalând debitul de metal prin duză Q cu cantitatea de metal transportată de rolă în unitatea de timp, se obține pentru grosimea benzii relația:

$$\delta = \frac{Q}{V_2 \times \omega} = \frac{K \times \sqrt{P_{ej}}}{V_2} \quad (5.23)$$

Așadar, la o anumită viteză tangențială a rolei, grosimea benzii este direct proporțională cu radicalul presiunii de ejecție P_{ej} .

Referitor la calitatea benzilor obținute prin această metodă comparativ cu metoda "MELT SPINING" se disting următoarele aspecte:

- lățimea benzii este limitată numai de lățimea duzei;
- grosimea benzii se poate controla prin valoare suprapresiunii P_{ej} ;

-pentru a se obține benzi cu grosime constantă în secțiunea transversală se impune o precizie ridicată la prelucrarea orificiului din duză;

-existența stratului limită de gaz și a impurităților pe suprafața rolei afectează calitatea suprafeței benzii aflate în contact cu rola.

Pentru a evidenția influența condițiilor de turnare asupra formei și asupra dimensiunilor benzilor au fost efectuate măsurători ale grosimii benzii în secțiune longitudinală. În acest scop benzile au fost tăiate la lungimea de 20 mm, au fost împachetate, înglobate, șlefuite și lustruite.

Au fost folosite benzi cu secțiunea de $3\text{mm} \times 20\mu\text{m}$ obținute prin metoda MELT SPINING pe o rolă de răcire din cupru șlefuită cu hârtie abrazivă cu granulația 1000 (fig.5.22) și respectiv 500 (fig.5.23).

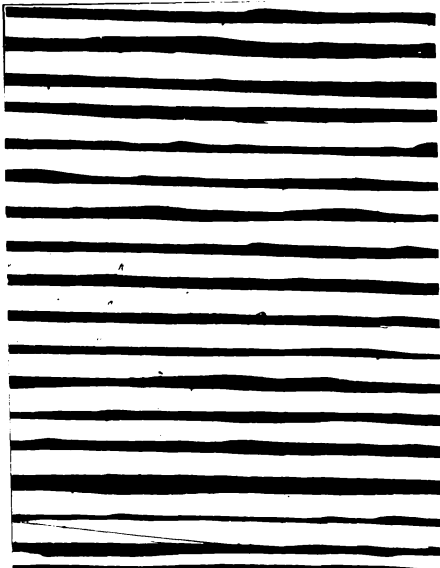


Fig.5.22 . Secțiune longitudinală printr-un pachet de benzi uniforme

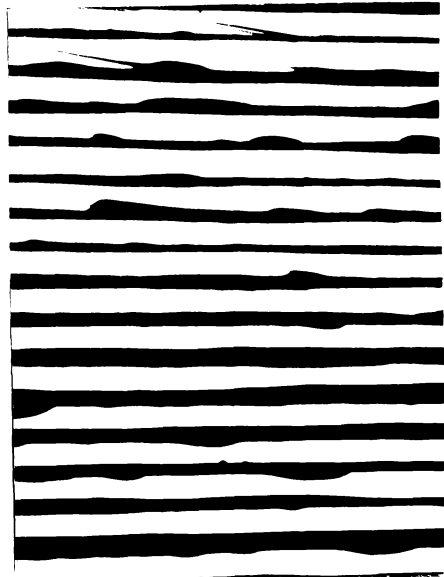


Fig.5.23 Secțiune longitudinală printr-un pachet de benzi neuniforme

Pentru fiecare caz a fost măsurată grosimea în 1400 puncte situate la distanțe de 0,1mm.

Prin prelucrarea statistică a rezultatelor măsurătorilor au fost obținute distribuțiile de grosime prezentate în fig.5.24 și fig.5.25.

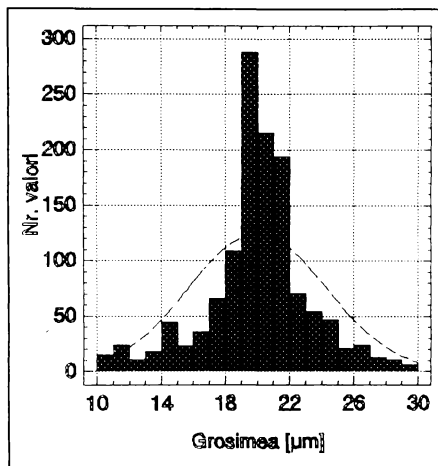


Fig.5.24 Distribuția grosimii pe lungimea benzii (rolă prelucrată fin)

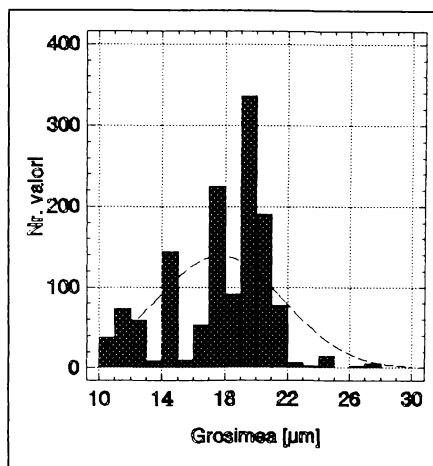


Fig.5.25 Distribuția grosimii pe lungimea benzii (rolă prelucrată grob)

Pentru banda obținută pe rola șlefuită fin se constată o variație mai redusă a grosimii în jurul valorii medii de $20\mu\text{m}$ față de cazul benzii obținute pe rola șlefuită grob la care abaterea de la grosimea nominală sunt mult mai evidente și apar multe denivelări pe suprafața de contact cu rola (datorate asperităților de pe suprafața rolei și stratului de aer antrenat) care fac ca grosimea efectivă medie a benzii să fie de $17,7\mu\text{m}$. Dacă, la neuniformitatea benzii provocată de asperitățile rolei se adaugă cea provocată de abaterea suprafeței laterale de la forma circulară, vor rezulta benzi cu discontinuități.

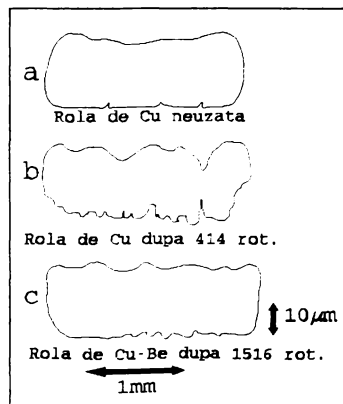


Fig.5.26 Forma secțiunii benzii

Uzarea suprafeței de răcire este foarte rapidă în cazul rozelor de cupru pentru care secțiunea benzii obținute se deteriorează după mai puțin de 500 de rotații (fig.5.26.b) fiind de câteva ori mai lentă în cazul rozelor din Cu-Be sau Cu-Cr (fig.5.26.c).

Din acest motiv se impune șlefuirea fină a rolei după fiecare turnare și corectarea periodică a formei.

Dacă acest lucru se face manual, prin șlefuire, în timp, se produce o denivelare a suprafeței rolei care provoacă neuniformitatea grosimii și chiar discontinuități pe lungimea benzilor obținute.

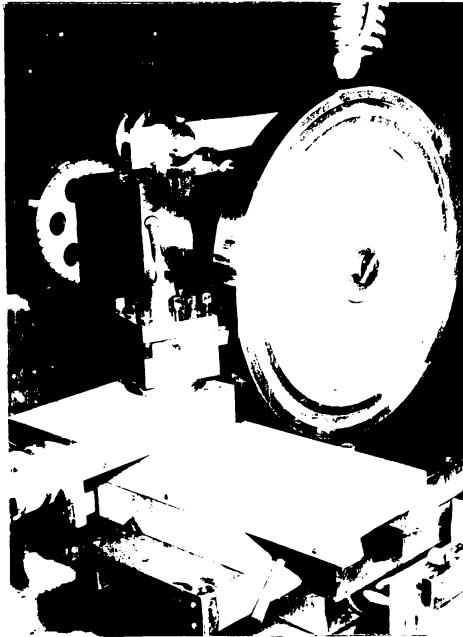


Fig.5.27 Dispozitiv pentru
corectarea rolei

Se impune folosirea unui dispozitiv de prelucrare (fig.5.27.) montat pe instalație între două turnări atât pentru corectarea denivelărilor prin strunjire fină cât și pentru evitarea lor la șlefuire.

O îmbunătățire a calității suprafeței benzii se poate obține prin elaborarea în vid, într-o incintă cu presiune scăzută sau prin deplasarea creuzetului, în timpul turnării, pentru a acoperi toată lățimea rolei realizând o distribuție mai uniformă a uzurii.

O altă problemă care a creat dificultăți în timpul experimentărilor a fost desprinderea benzii de pe rolă la o temperatură prea ridicată (mai mare decât temperatura cotului de pe curbele CCT calculate anterior) și răcirea în aer cu viteze mai mici decât cele necesare pentru amorfizare.

În aceste cazuri benzile obținute sunt parțial sau total cristalizate fapt ușor de observat după fragilitatea puternică și după suprafețele puternic oxidate.

Din calculul vitezei de răcire efectuat în capitolul 4 s-a stabilit că, la distanțe foarte mici de duza de ejectare (de ordinul milimetrilor), temperatura benzii este sub cea critică.

Acest calcul a presupus însă faptul că pe această distanță există contact între bandă și rolă.

Pentru a stabili lungimea de contact bandă-rolă se pornește de la condiția de echilibru a unui element de volum din bandă delimitat de unghiul $d\psi$ și având masa unității de lungime q . Asupra lui acționează două forțe elementare (greutatea $q \cdot r \cdot d\psi$, de volum forța centrifugă $q \cdot \omega^2 \cdot r \cdot d\psi / g$) (fig.5.28). Aceste forțe elementare produc în secțiunea ce corespunde unghiului ψ un moment încovoietor care acționează asupra benzii.

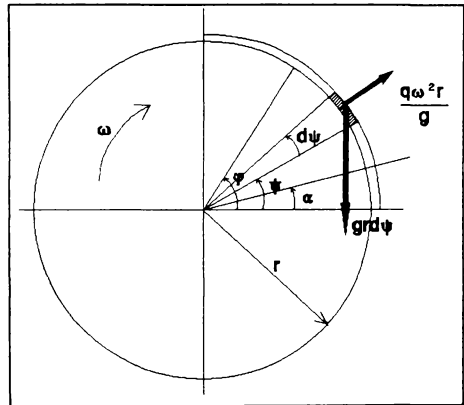


Fig.5.28 Echilibrul elementului

$$dM = q \cdot r \cdot d\psi \cdot r \cdot (\cos\psi - \cos\phi) - \frac{q}{g} \cdot \omega^2 \cdot r \cdot r \cdot d\psi \cdot \sin\psi \cdot (\cos\psi - \cos\phi)$$

Dacă se notează cu : s = secțiunea benzii;
 ρ = densitatea materialului elaborat
 atunci masa unitatii de lungime considerată este $q = s \cdot \rho \cdot g$

Se poate determina valoarea momentului încovoietor în secțiunea ce corespunde unghiului φ .

$$M_i^\varphi = S \cdot \rho \cdot g \cdot r^2 \cdot \int_\alpha^\varphi (\cos \psi - \cos \varphi) \cdot d\psi - \frac{S \cdot \rho \cdot g}{g} \cdot \omega^2 \cdot \int_\alpha^\varphi \sin \psi (\cos \psi - \cos \varphi) d\psi \quad (5.25)$$

$$M_i^\varphi = S \cdot \rho \cdot [g \cdot r^2 \cdot \int_\alpha^\varphi (\cos \psi - \cos \varphi) \cdot d\psi - \omega^2 \cdot \int_\alpha^\varphi \sin \psi (\cos \psi - \cos \varphi) d\psi] \quad (5.26)$$

Dacă valoarea momentului calculat este pozitivă banda va fi presată pe rolă. Dacă momentul încovoietor este negativ contactul bandă-rolă nu există banda fiind desprinsă de pe rolă.

Calculul acestei relații pentru condițiile concrete de lucru ($S = 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, $\rho = 8 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$, $\omega = 100 \text{ rad/s}$, $r = 0.14 \text{ m}$) duce la concluzia că, începând cu punctul de contact al topiturii cu rola, momentul de încovoiere ce acționează asupra benzii este negativ deci el acționează în sensul desprinderii benzii de pe rolă. Dacă se corelează acest rezultat cu faptul că rigiditatea benzii este foarte redusă datorită grosimii foarte mici, se poate concluziona că orice element de volum considerat individual tinde să se desprindă de pe rolă.

Rezultatul a fost confirmat și prin calcularea deformației benzii sub acțiunea forțelor exterioare prin metoda elementului finit. Poziția benzii față de rolă este reprezentată intuitiv în fig.5.29.

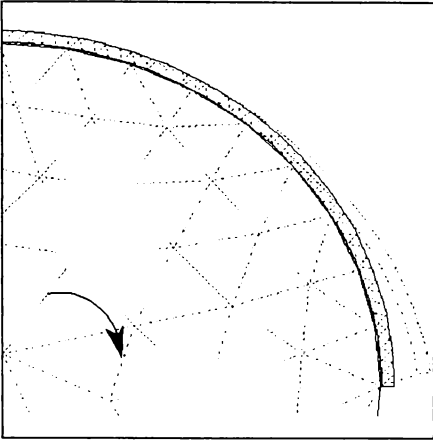


Fig.5.29 Deformația benzii cu grosime mărită

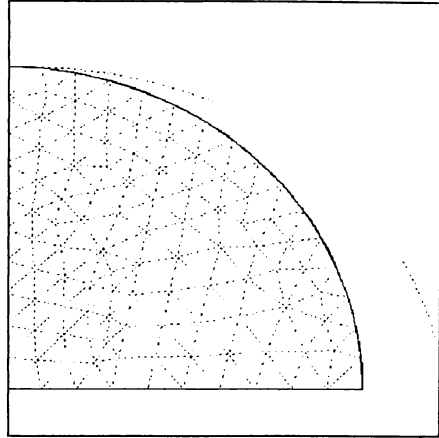


Fig.5.30 Deformația benzii la scară reală

Reprezentarea la scară a deformației este cea din fig.5.30 și pe baza ei s-a determinat variația distanței dintre bandă și rolă funcție de distanța de la duză (fig.5.31).

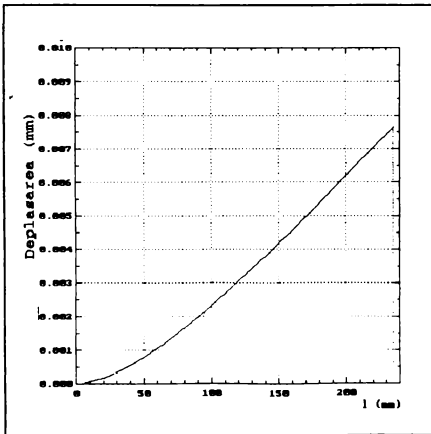


Fig.5.31 Distanța bandă rolă pe conturul rolei

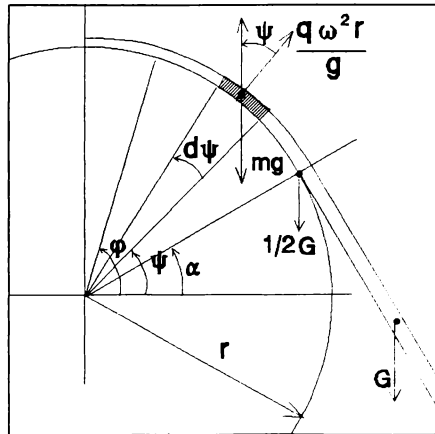


Fig.5.32 Echilibrul de forțe pentru banda continuă

Reprezentarea din fig.5.31 arată că, în faza inițială a procesului de turnare a benzilor, contactul dintre bandă și rolă se face pe o lungime extrem de redusă ceea ce explică faptul că în această etapă, se obțin porțiuni de bandă neuniformă ca dimensiuni la care viteza de răcire este mult mai mică decât cea critică.

Lungimea de contact crește după momentul începerii turnării când se modifică echilibrul de forțe prin apariția greutateii benzii răcite și desprinse de pe rolă (fig.5.32).

In concluzie se poate spune că una din condițiile necesare pentru amorfizarea aliajelor răcite ultrarapid este continuitatea benzii care să asigure un contact mai bun cu rola de răcire.



Fig.5.33 Benzi amorfe continue

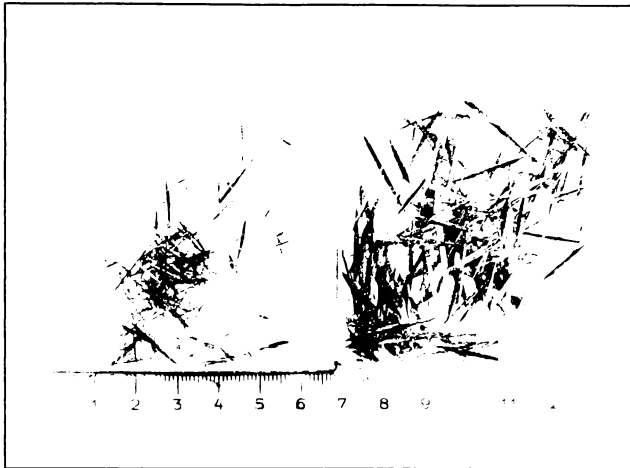


Fig.5.34 Fibre amorfe discontinue

Folosind instalația prezentată, în condițiile respectării parametrilor stabiliți, au fost amorfizate aliaje din sistemele amintite în capitolele anterioare obținând benzi amorfe de lățimi diferite funcție de metoda de lucru folosită și de dimensiunile duzei de ejectare (fig.5.33).

Dacă nu se respectă parametrii stabiliți se vor obține benzi cu secțiune neuniformă, cu discontinuități sau fragmentate. Un caz limită este cel în care viteza tangențială a rolei este mult mai mare decât cea optimă când se obțin benzi fragmentate amorfe a căror formă se pretează la folosirea ca fibre durificatoare în materiale compozite (fig.5.34).

Capitolul 6

TERMOSTABILITATEA ALIAJELOR

AMORFE Fe-Ni-P

6.1. Transformări structurale la încălzirea sticlelor metalice

Structura metastabilă a sticlelor metalice obținute prin călire din stare lichidă este caracterizată printr-o energie liberă mai mare astfel încât, la încălzire, va trece în stări cu energie liberă mai redusă păstrând caracterul amorf (fenomen numit relaxare) iar apoi la temperaturi mai mari va cristaliza.

Majoritatea aplicațiilor sticlelor metalice impun păstrarea stării amorfe a materialului. De aceea există interesul ca reacția de cristalizare să înceapă la temperaturi cât mai ridicate pentru a lărgi domeniile de aplicație a materialului [72].

La încălzirea sub temperatura de cristalizare, sticla metalică se relaxează spre o structură amorfă caracterizată prin energie liberă mai mică decât cea obținută prin călire.

Relaxarea are ca rezultat modificări la scurtă distanță și, probabil, o oarecare difuzie care se manifestă prin modificări ale volumului specific, modificări ale proprietăților fizice și mecanice (anizotropie magnetică, temperatura Curie, căldură specifică, duritate, ductilitate).

În urma analizelor prin difracție de raze X s-a putut aprecia că transformările ce au loc în timpul relaxării structurale a sticlelor metalice se manifestă prin eliminarea defectelor structurale [73].

În aliajele amorfe, defectele structurale pot fi explicate prin existența unor grupări de 10...20 atomi (clusters) care au, fie dimensiuni mici și simetrie ridicată, fie dimensiuni mari și simetrie redusă [74, 75, 76]. Aceste defecte structurale pot fi

grupate în defecte de tip P reprezentate prin regiuni de densitate mică (cu volum liber) sau defecte de tip n reprezentate prin regiuni de mare densitate (regiuni comprimate), ambele caracterizate prin tensiuni puternice.

Evidențierea acestor transformări se poate face urmărind modificarea unor mărimi fizice în timpul încălzirii.

În aliajele Fe-Ni-P efectul termic al relaxării structurale este mult mai redus decât cel al cristalizării și deci pe curbele de analiză termică diferențială cristalizarea este mai puțin evidentă.

Dintre măsurătorile magnetice, determinarea temperaturii Curie este cea mai convenabilă pentru măsurarea relaxării structurale deoarece această caracteristică nu depinde de structură dar este afectată de ordinea la mică distanță.

Această metodă este aplicabilă la aliajele Fe-Ni-P care sunt feromagnetice la temperatura ambiantă și au temperatura Curie sub temperatura de cristalizare.

Pentru aliajul amorf $\text{Fe}_{27}\text{Ni}_{53}\text{P}_{14}\text{B}_6$ supus anterior unei recoaceri la $325^\circ\text{C}/30$ minute, evoluția temperaturii Curie cu durata și temperatura de recoacere este prezentată în fig.6.1. Curba marcată cu linie punct indică temperatura Curie dacă durata de recoacere este infinită [77].

Se observă că, în intervalul $(150...300)^\circ\text{C}$, modificarea temperaturii Curie este importantă indicând existența unor fenomene de relaxare manifestate prin:

- difuzia pe distanțe mari a defectelor structurale;

- ordonarea topografică la distanță mică (TSRO);

- ordonarea chimică la distanță mică (CSRO).

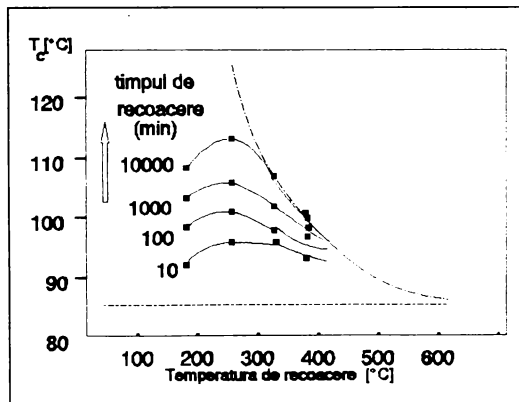


Fig.6.1 Evoluția temperaturii Curie cu temperatura

Același efect poate fi observat și la aliaje $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [78] prin analiză termică corelată cu spectroscopie Mössbauer la care modificarea temperaturii Curie ΔT_C cu temperatura și durata recoacerii are forma din fig.6.2.

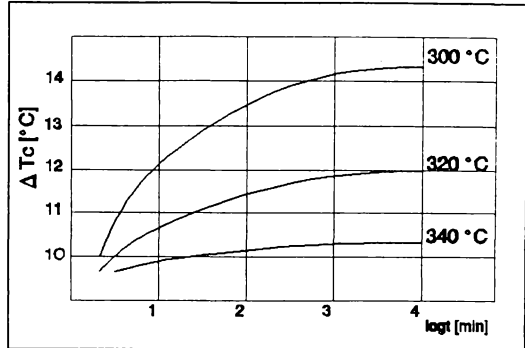


Fig.6.2 Modificarea temperaturii Curie cu durata recoacerii

Termodinamica și mecanismul cristalizării

Cristalizarea metalelor amorfe presupune formarea și creșterea cristalelor în masa amorfă.

Cele mai multe sticle metalice cristalizează prin reacții polimorfe structura amorfă devenind cristalină fără schimbarea concentrației. La alte sticle cristalizarea se complică cu reacțiile de descompunere [79].

Pentru a avea o imagine generală a reacțiilor care au loc în timpul cristalizării aliajului amorf se poate construi o diagramă ipotetică ce reflectă dependența energiei libere a diferitelor faze de concentrație [80, 81] (fig.6.3).

Pentru cazul aliajelor binare Fe-P diagrama conține variația energiei libere pentru constituenții de echilibru (Fe_α , Fe_3P), pentru eutecticul metastabil $\alpha + \text{Fe}_2\text{P}$ și pentru faza amorfă.

Este posibilă coexistența unor faze în echilibru (a căror tangentă comună este reprezentată cu linie continuă) sau

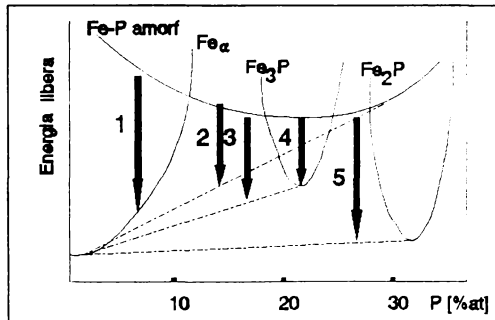


Fig.6.3 Diagrama ipotetică a variației energiei libere a fazelor

coexistența unor faze metastabile (având tangenta comună reprezentată punctat).

Trecerea fazei amorfe, metastabile, în faze cristaline, poate avea loc, funcție de concentrație, cu ajutorul uneia dintre reacțiile următoare:

Cristalizarea polimorfă- prin care aliajul amorf trece, fără nici o schimbare de concentrație, într-un aliaj cristalin (soluție solidă suprasaturată sau compus chimic metastabil).

O asemenea reacție se produce la concentrații corespunzătoare elementelor sau compușilor chimici.

În aliajul Fe-P, aceste reacții pot avea loc la concentrații mari de fier și în apropierea compoziției chimice a Fe_3P .

Cristalizarea primară a uneia din faze, de exemplu a fierului α . Într-o asemenea reacție faza amorfă se va îmbogăți cu fosfor până în momentul în care cristalizarea se va întrerupe prin obținerea echilibrului metastabil al sistemului $Fe\alpha +$ aliaj amorf Fe-P. Matricea amorfă poate, în timp sau la o temperatură mai ridicată să sufere o nouă transformare printr-un anumit mecanism.

Cristalizarea eutectică-cristalizarea concomitentă a două faze (ex. amorf $\rightarrow Fe\alpha + Fe_3P$ sau amorf $\rightarrow Fe\alpha + Fe_2P$)

O asemenea reacție se caracterizează prin cea mai mare forță motrică și poate da naștere la două faze cuprinzând tot domeniul de concentrație. În ambii termeni ai reacției concentrația este aceeași. În timpul reacției, cei doi componenți (Fe,P) se distribuie între două faze și, din acest motiv, reacția are o durată mai mare decât cea polimorfă în care nu are loc o redistribuire a componenților.

În cazul general, pentru un aliaj având concentrația X_0 , care în stare cristalină conține 3 faze (α, β, γ), în timpul cristalizării pot să apară din structura amorfă [74, 83]:

- 1-cristale de α
- 2-matrice amorfă cu cristale de α
- 3-cristale de fază γ metastabilă
- 4-cristale de β în matrice amorfă
- 5-eutectic $\alpha + \beta$

Au fost evidențiate și sisteme de altă natură formate din 2 faze amorfe. Acest lucru este posibil într-un domeniu de concentrații în care energia liberă a amestecului a două faze amorfe este mai mică decât energia liberă a unei singure faze amorfe.

Creșterea fazelor în procesul de cristalizare

Pentru a analiza creșterea fazelor în procesul de cristalizare se consideră un nucleu de cristalizare care, la începutul recoacerii izoterme, începe să crească cu o viteză constantă V ca rezultat al reacției polimorfe.

Viteza creșterii cristalului se poate exprima prin formula

$$V = V_0 \times \exp\left(-\frac{Q_q}{R \times T}\right) [1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \times T}\right)] \quad (6.1)$$

Q_q - energia necesară ca atomul să iasă din faza amorfă și să se asocieze cristalului;

ΔG - schimbarea energiei libere ca urmare a cristalizării

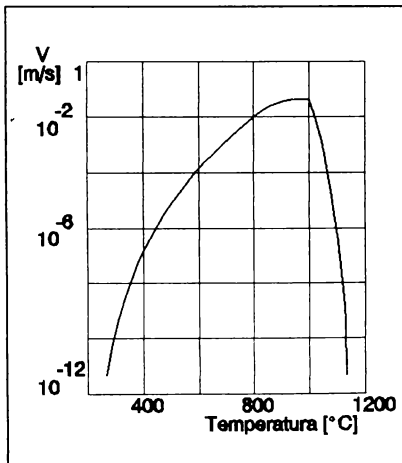


Fig.6.4 Dependența vitezei de creștere a cristalelor de temperatură

În cazul general dependența vitezei de creștere a unei faze cristaline de temperatură este cea prezentată în fig 6.4.

Pentru cazul când temperatura T este mult mai mică decât temperatura de topire T_t , $\Delta G \gg RT$ și $\exp(-\Delta G/RT)$ este foarte mică.

La o subrăcire puternică viteza de creștere se va exprima prin formula lui Arrhenius:

$$V \approx V_0 \times \exp\left(-\frac{Q_q}{R \times T}\right) \quad (6.2)$$

În aceste cazuri, căldura de transformare fiind mare, transformarea se produce, de obicei, izoterm. Pe frontul de cristalizare temperatura crește, grăbind astfel cristalizarea.

La cristalizarea predominantă a uneia dintre faze înaintea frontului de cristalizare apare un gradient al concentrației.

Deoarece, într-o asemenea reacție participă atomi difuzați la distanțe mari, cu timpul, viteza de creștere scade. S-a constatat că, într-o serie de sticle metalice în care are loc cristalizarea preponderentă, raza r a cristalelor sferice depinde de timpul de recoacere izotermă t indicând faptul că dezvoltarea cristalului este determinată de difuzia volumică:

$$r = \alpha \times \sqrt{D \times t} \quad (6.3)$$

D -coeficientul de difuzie volumică;

α -constantă de proporționalitate.

După obținerea echilibrului metastabil între cristale și matricea amorfă, creșterea în continuare a cristalelor este determinată doar de procesul de coalescență și viteza de creștere este mai mică. Volumul fazei cristalizate nu se schimbă până când, din matricea amorfă, începe să cristalizeze o altă fază.

După o recoacere mai îndelungată cristalele își pot modifica morfologia, trecând de la forma sferică (specifică germenilor cristalini formați în matricea amorfă) la o formă de stea sau dendrite, prin mecanisme speciale de creștere.

Dacă duritatea cristalelor formate este mai mică decât cea a matricei amorse, ca în cazul fierului, atunci acestea se caracterizează printr-o mare densitate de dislocații, datorată volumului diferit al fazelor amorfă și cristalină.

Când cristalizarea se produce prin reacția eutectică, viteza de creștere a cristalelor v pentru celula eutectică poate fi redată prin formule asemănătoare formulei (6.1).

Spre deosebire de cristalizarea polimorfă, în timpul cristalizării eutectice trebuie să se producă difuzia la distanțe mari care condiționează redistribuirea componentelor între două faze, de aceea se poate aștepta ca viteza de creștere v să se micșoreze odată cu mărirea distanței interlamelare λ .

Viteza de formare a germeilor la cristalizarea omogenă

$$Q = Q_0 \times \exp\left(-\frac{N \times \Delta G_c}{R \times T}\right) \times \exp\left(-\frac{E_n}{R \times T}\right)$$

unde: $-Q$ - viteza de creștere a numărului de germeni de la 10^{30} la 10^{35} germeni/cm³;

$-N$ - nr lui Lochmidt;

$-E_n$ - energia de activare necesară pentru trecerea atomului peste limitele nucleului;

$-\Delta G_c$ - energia liberă necesară pentru formarea nucleului cu raza critică. Pentru nucleul sferic cu energia izotropă σ și în lipsa energiei de deformare, energia critică ΔG_c este:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi \times \sigma^3 \times V_m^2}{3 \times (\Delta G)^2} \quad (6.5)$$

Importanța mărimilor σ și ΔG rezultă din faptul că ele intră la exponentul 3 respectiv 2 având o influență puternică asupra vitezei de formare a centrelor cristalizării.

Astfel nucleul de cristalizare care se formează primul poate să nu fie faza cu energia liberă cea mai mică ci o fază metastabilă atunci când energia de suprafață este mai mică la faza metastabilă decât la cea stabilă.

La un grad mare de subrăcire mărimea ΔG_c este foarte mică predominant fiind factorul Q_n . In acest caz:

$$I_{st} \approx I_0 \times \exp\left(-\frac{Q_n}{R \times T}\right) \quad (6.6)$$

Aceasta înseamnă că, similar cu viteza de creștere, viteza de cristalizare poate fi descrisă prin ecuații de tipul ecuației lui Arrhenius.

6.2 Determinarea temperaturii de cristalizare la aliajele amorfe Fe-Ni-P

Structura amorfă fiind o structură foarte departată de echilibru se transformă la încălzire într-o structură mai stabilă printr-un proces de cristalizare.

Cunoașterea temperaturii de cristalizare prezintă importanță datorită modificărilor importante ale proprietăților (înăutățirea caracteristicilor magnetice sau fragilizarea accentuată) [99].

Aprecierea temperaturii de cristalizare a unui aliaj amorf este o problemă mai dificilă decât determinarea temperaturii de topire datorită complexității acestui proces care presupune parcurgerea unei etape de relaxare a structurii amorfe și formare unor faze intermediare înainte de cristalizare. Cum toate aceste transformări sunt fenomene activate termic cristalizarea poate avea loc la temperaturi diferite în funcție de durata încălzirii și de viteza de încălzire aplicată.

În general, pentru a caracteriza stabilitatea termică a aliajelor amorfe, se indică temperatura de încălzire pentru care durata de încălzire până la începerea cristalizării este de câteva minute (în cazul cristalizării izoterme) sau temperatura la care începe cristalizarea la încălzirea cu viteza de 10 °C/min (la cristalizarea anizotermă).

Dintre metodele de investigație care permit determinarea temperaturii de cristalizare s-au folosit analiza termică diferențială și difracția de raze X [83, 84].

Prin **analiza termică diferențială** s-a determinat temperatura la care începe separarea primei faze cristaline în cazul unei încălziri cu viteza de 10 °C/min.

Pentru aliajul amorf $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$ elaborat sub formă de benzi cu lățimea de 3mm și grosimea de 30 μm s-a obținut temperatura de cristalizare $T_{\text{cr}} = 392^\circ\text{C}$ (fig.6.5).

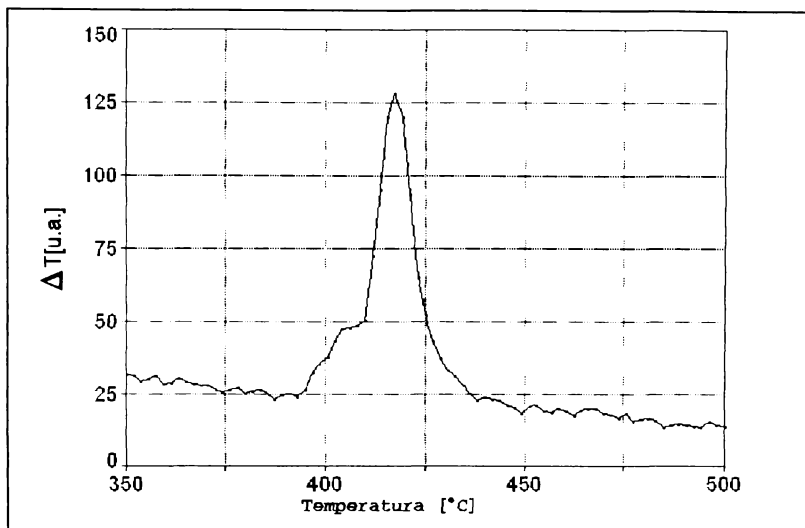


Fig.6.5 Curba de analiză termică diferențială

Pentru determinarea temperaturii de cristalizare în cazul cristalizării izoterme probele au fost încălzite în vid timp de 5 minute la temperaturi situate în jurul temperaturii de cristalizare determinate anterior după care au fost examinate prin difracție de raze X.

Prin analizarea difractogramelor obținute pe probe amorse supuse încălzirii comparativ cu cele corespunzătoare stării amorse și respectiv stării cristaline ale aceluiași aliaj s-au determinat temperaturile de cristalizare izotermă ca fiind temperaturile cele mai scăzute la care se constată separarea unor faze cristaline.

In cazul benzilor din aliajul analizat prima difractograma pe care sunt evidențiate faze cristaline corespunde unei temperaturi de încălzire $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ (fig. 6.6).

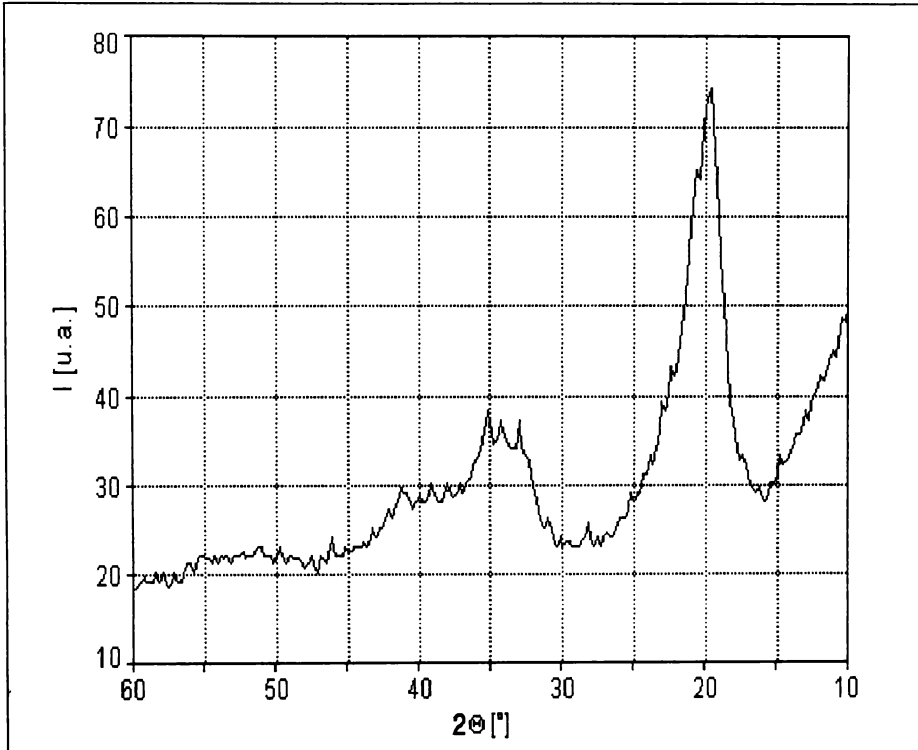


Fig.6.6 Difractograma probelor încălzite la $380^{\circ}\text{C}/5\text{min}$

6.3 Determinarea energiei de activare a cristalizării

Pentru aliajul $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$ s-au trasat curbele de analiza termică diferențială folosind mai multe viteze de încălzire [98, 98]. Pe curbele obținute se observă două transformari care indică separarea a două faze cristaline (fig. 6.7).

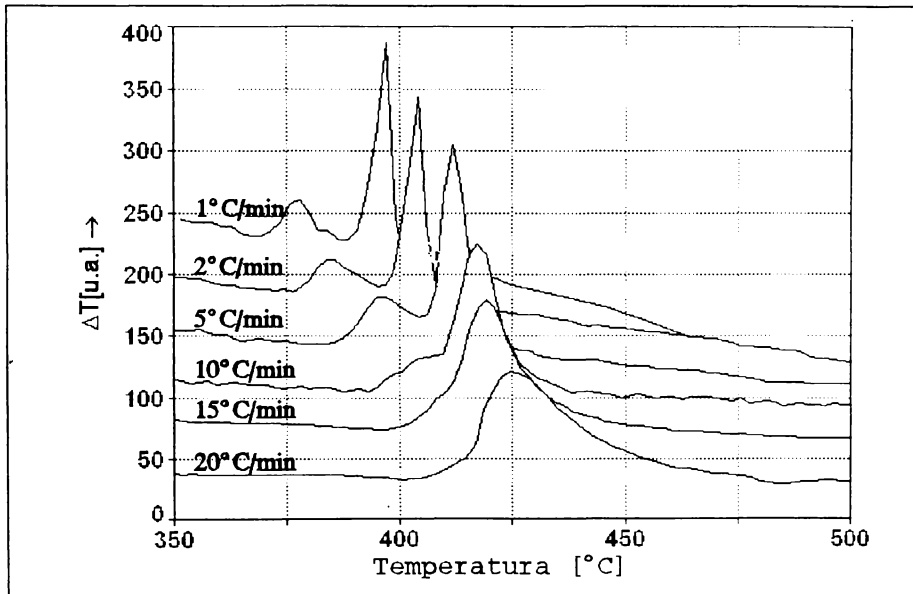


Fig.6.7 Curbele de analiză termică diferențială pentru diferite viteze de încălzire

Pentru determinarea energiilor de activare corespunzătoare fiecărei faze cristaline se folosește relația lui Kissinger scrisă sub forma:

$$\ln\left(\frac{T_v}{V_i}\right) = \frac{E_a}{R \cdot T_v} + A \quad (6.7)$$

în care:

T_v [K] este temperatura corespunzătoare vitezei maxime de cristalizare a unei faze (vârful picului ce indică separarea fazei);

V_i [K/s] este viteza de încălzire utilizată la trasarea curbei;

E_a [J/mol] este energia de activare necesară pentru cristalizarea fazei respective;

R [J/mol.K] este constanta gazelor;

A este o constanta de material.

Valorile parametrilor V_i și T_v pentru cazul benzilor amorfe din aliajul $Fe_{42}Ni_{38}P_{16}B_4$ sunt indicate în tabelul 6.1.

Tabelul 6.1

Nr. crt.	Viteza de încălzire V_i [K/s]	Temperatura virfului T_v [K]	
		Faza 1	Faza 2
1	0.0166	651	669
2	0.0333	658	677
3	0.0866	668	686
4	0.1666	679	690
5	0.2500		693
6	0.3333		698

Valoarea energiei de activare E_a se poate determina din panta dreptei reprezentată în coordonate:

$$\ln\left(\frac{T_v^2}{V_i}\right) = f\left(\frac{1}{T_v}\right) \quad (6.8)$$

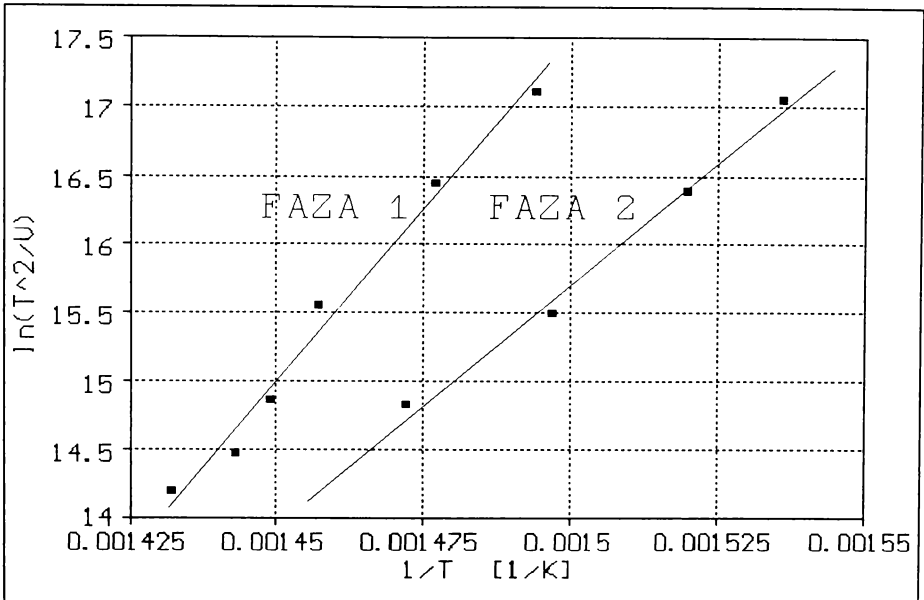


Fig.6.8 Dreptele Kishinger pentru aliajul Fe-Ni-P-B

Pentru fiecare dintre fazele cristaline aparute in timpul cristalizarii celor două aliaje s-au trasat dreptele corespunzatoare (fig. 6.8).

Reprezentările indică situarea punctelor pe câte o dreaptă cu aproximație destul de bună și permit determinarea energiilor de activare specifice.

Valorile calculate pentru energiile de activare sunt prezentate in tabelul 6.2 .

Tabelul 6.2

Nr. crt.	Transformarea	Energia de activare [kJ/mol]
1	1	289.5
2	2	412.95

Valorile obtinute confirmă datele din literatura de specialitate care indică valori ale energiei de activare $E_a=200...400$ KJ/mol pentru aliajele amorfe pe baza de fier.

Pentru a determina caracterul exogen sau endogen al reacției de cristalizare s-a trasat curba de analiză termică diferențială a aliajului de la temperatura ambiantă și până la depășirea temperaturii de topire (fig.6.9).

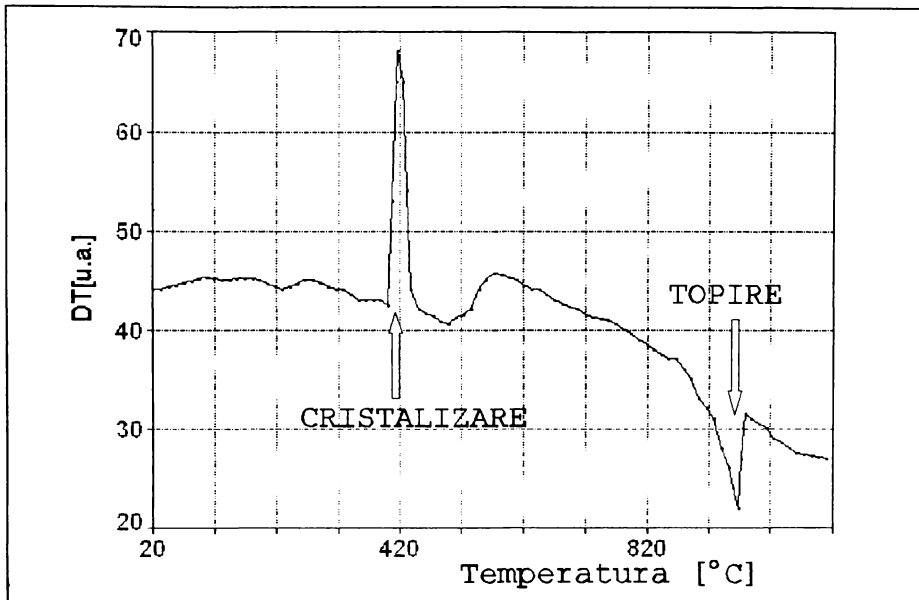


Fig.6.9 Curba de analiză termică diferențială

Se constată că reacția de cristalizare are un efect termic invers față de transformarea lichid \rightarrow solid ceea ce confirmă faptul că este o transformare cu degajare de căldură realizând trecerea de la o stare cu energie mai mare (starea amorfă), la o stare cu energie mai redusă (starea cristalină).

6.4 Cinetica procesului de cristalizare

În cazul cristalizării izoterme a sticlelor metalice cinetica transformării poate fi exprimată prin ecuația Johnson-Mehl-Avrami [85, 62] sub forma:

$$x = 1 - \exp\left(-b_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \cdot t^n\right) \quad (6.9)$$

în care: x este fracția de material cristalizat;

b_0 este o constantă ;

E_a este energia de activare;

T este temperatura absolută de încălzire;

t este durata încălzirii;

n este un exponent care indică tipul transformării.

Pentru o primă apreciere a duratei transformării la diferite temperaturi au fost simulate curbele cinetice de cristalizare luând în considerare energiile de activare determinate anterior și unele date din literatură [58].

Au fost obținute curbe cinetice având forma din fig.6.10.

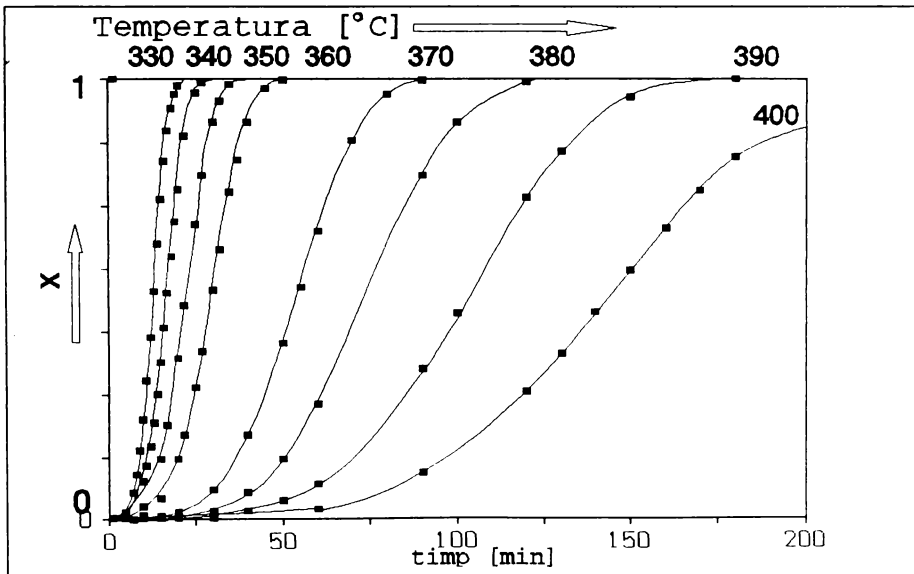


Fig.6.10 Curbe cinetice calculate

Pe baza acestor simulări s-a stabilit un program de încercări pentru studierea cineticii cristalizării aliajelor analizate.

Încercările au fost făcute folosind probe identice încălzite în vid și apoi supuse analizei prin difracție de raze X.

Pentru trasarea curbelor cinetice de transformare au fost efectuate încălziri la temperaturi situate sub temperatura de cristalizare folosind mai multe durate de încălzire.

În cazul aliajului $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$ încălzit la temperatura de 380°C difractogramele obținute au forma din fig. 6.11.

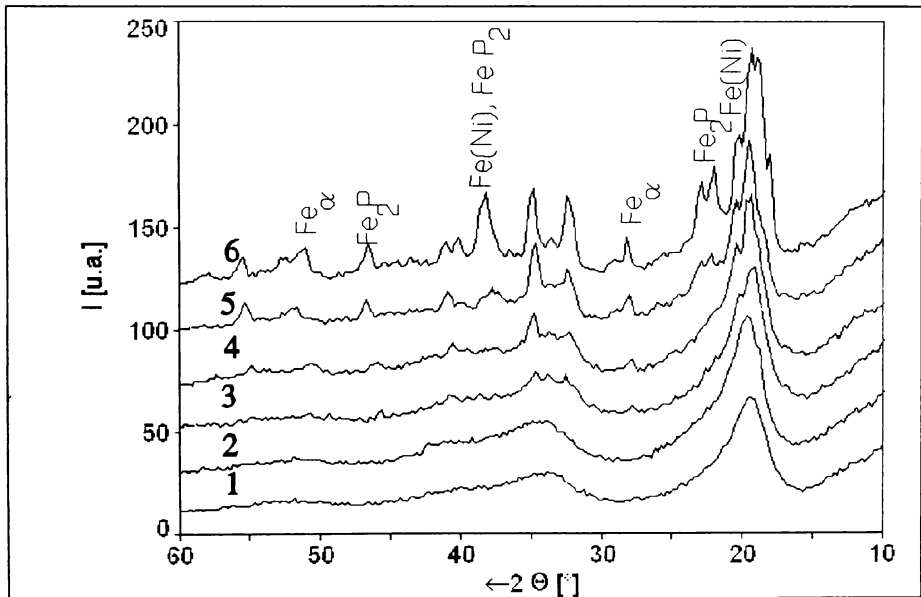


Fig.6.11 Difractogramele aliajului Fe-Ni-P-B încălzit la 380°C

- 1-proba în stare inițială;
- 2-proba recoaptă $380^\circ\text{C}/5$ min;
- 3-proba recoaptă $380^\circ\text{C}/10$ min;
- 4-proba recoaptă $380^\circ\text{C}/15$ min;
- 5-proba recoaptă $380^\circ\text{C}/20$ min;
- 6-proba recoaptă $380^\circ\text{C}/30$ min;

Se poate constata apariția unor faze cristaline a căror pondere crește până la cristalizarea completă a aliajului [86, 87].

Difractogramele obținute pentru aceste probe permit stabilire evoluției fracției de material cristalizat în funcție de temperatură și de timp (curbe cinetice de cristalizare experimentale) (fig.6.12).

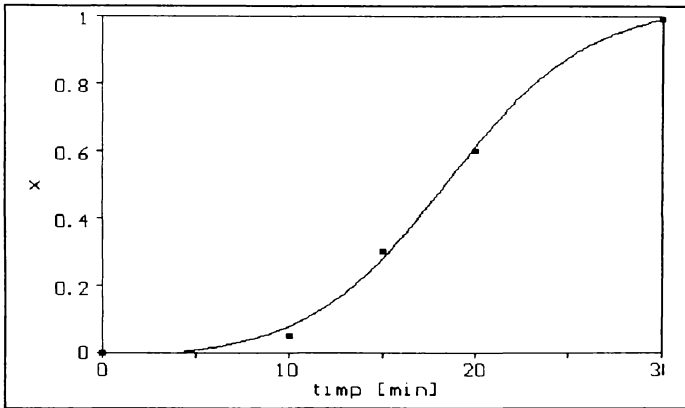


Fig.6.12 Curba cinetică de cristalizare experimentală

Pentru aliajul $Fe_{42}Ni_{38}P_{16}B_4$ sub formă de benzi s-au determinat, cu ajutorul difractogramelor de raze X, duratele necesare pentru începerea cristalizării (durata minimă la care pe curba de difracție pot fi sesizate maxime) pentru diferite temperaturi de încălzire.

Cu ajutorul acestor valori a fost trasată curba de început de cristalizare a aliajului (fig. 6.13).

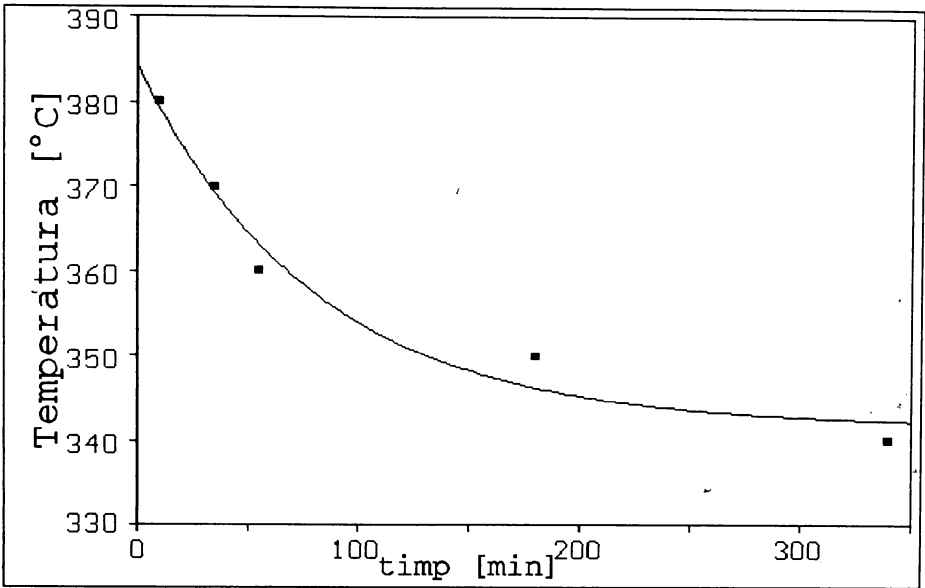


Fig.6.13 Curba de început de cristalizare

Prin suprapunerea curbelor de început și de sfârșit de cristalizare se obține diagrama cinetică de cristalizare izotermă (diagrama T T T) care are forma din fig 6.14.

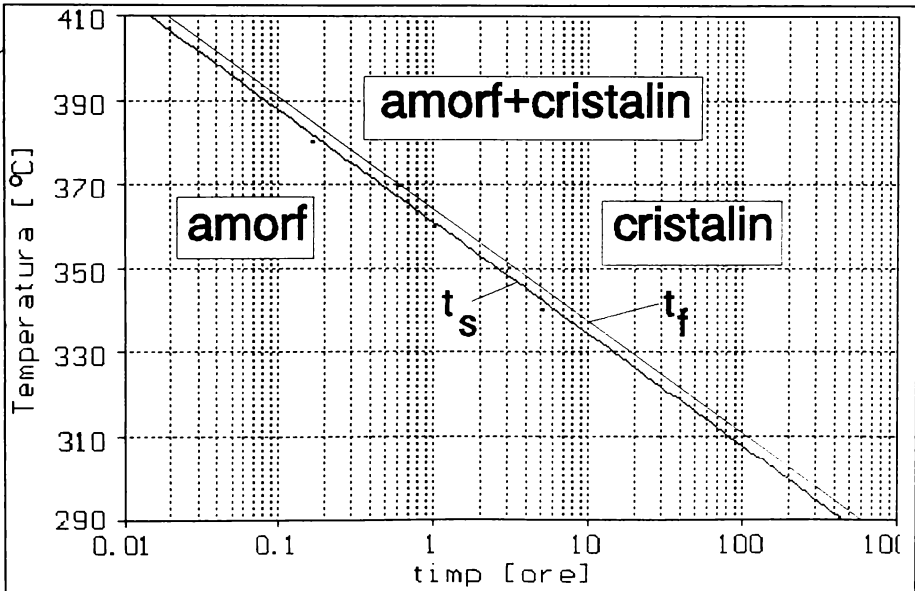


Fig.6.14 Diagrama cinetică de cristalizare izotermă

În ceea ce privește cristalizarea anizotermă, pornind de la datele obținute prin analiză termică diferențială, au fost determinate temperaturile de început (T_i) și de sfârșit de transformare (T_f) pentru cele două faze evidențiate la cristalizare (tabelul 6.3).

Tabelul 6.3

Viteza de încălzire [°C/min]	Temperatura de început de cristalizare [°C]		Temperatura de sfârșit de cristalizare [°C]	
	Faza 1	Faza 2	Faza 1	Faza 2
1	369	388	388	403
2	375	397	397	410
5	384	405	405	425
10	392	-	-	449
15	397	-	-	460
20	400	-	-	475

Aceste valori au fost utilizate pentru trasarea diagramei structurale de cristalizare a aliajului (fig.6.15).

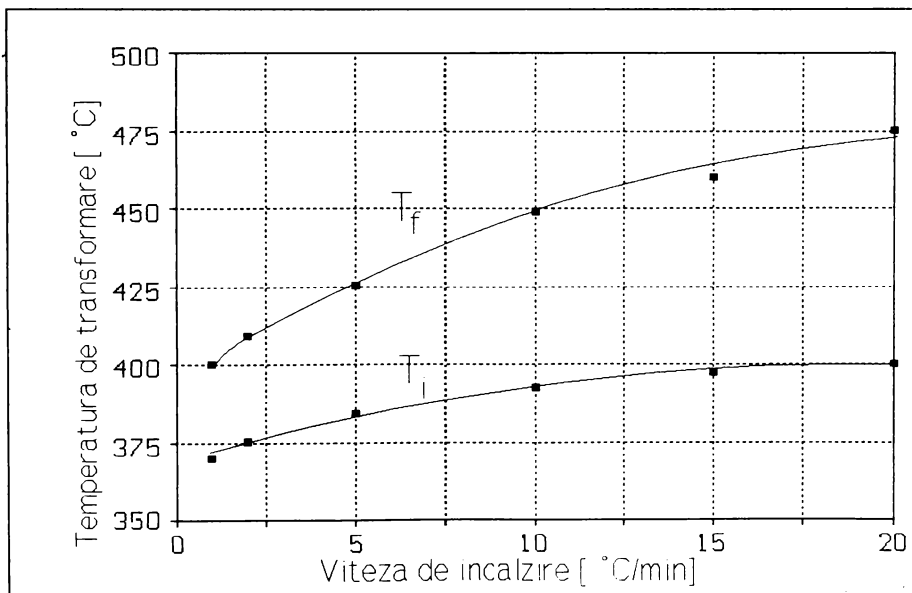


Fig.6.15 Diagrama structurală a cristalizării

Diagrama termocinetică de cristalizare pentru aliajul analizat (diagrama C C T) are forma din fig.6.16.

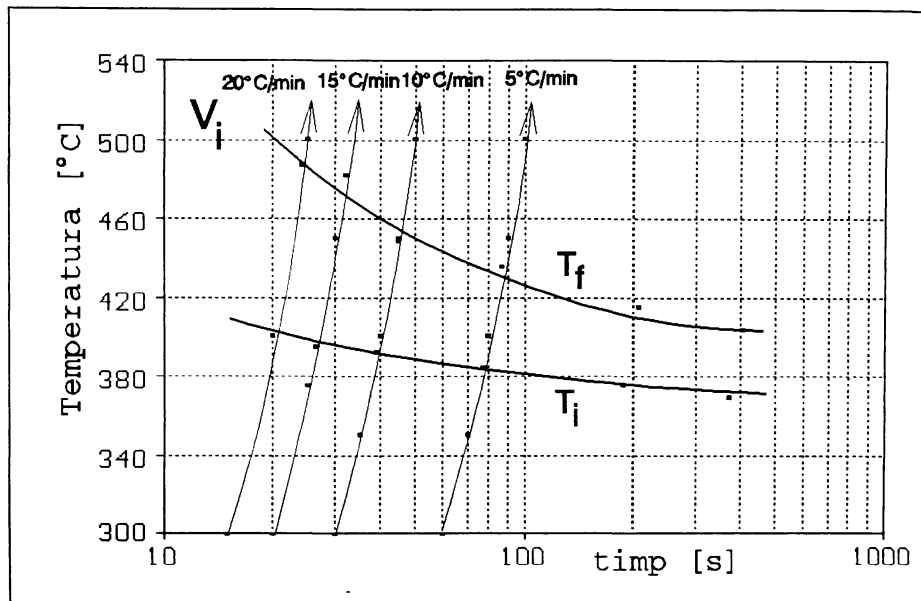


Fig.6.16 Diagrama termocinetică de cristalizare anizotermă

Si în cazul cristalizării anizoterme pot fi stabilite curbele cinetice de cristalizare care au următoarea expresie [61]:

$$\frac{dx}{dt} = A \times \exp\left(\frac{E_a}{k \times T}\right) \times (1-x) \times (-\ln(1-x))^{\frac{n-1}{n}} \quad (6.10)$$

(notațiile sunt aceleași ca în relația 6.9)

În acest caz pot fi distinse următoarele două situații:

- la viteze mici de încălzire, (când cristalizarea fazei a doua începe doar după încheierea cristalizării primei faze) se poate găsi forma curbei cinetice pentru fiecare dintre cele două faze cristaline pornind de la forma maximelor corespunzătoare de pe curbele de analiză termică diferențială;

- la viteze mari de încălzire (când intervalele de cristalizare pentru cele două faze se suprapun complet sau parțial) se poate obține curba cinetică de cristalizare globală a aliajului.

Se pornește de la faptul că diferența de temperatură indicată de curba de analiză termică diferențială este proporțională cu viteza de transformare (viteza de cristalizare a fazei analizate):

$$V_{cr} = K \times \Delta T \quad (6.11)$$

Cum

$$V_{cr} = \frac{\partial x}{\partial t} \quad (6.12)$$

Se poate scrie relația:

$$x = K \int_{T_1}^{T_2} \Delta T \times dt \quad (6.13)$$

Modul de determinare a curbei cinetice de cristalizare se va exemplifica pentru separarea fazei 2 la încălzirea cu viteza de 1°C/minut.

După prelucrare, maximul corespunzător are aspectul din fig.6.17. Acesta se va reprezenta în funcție de timp (fig.6.18).

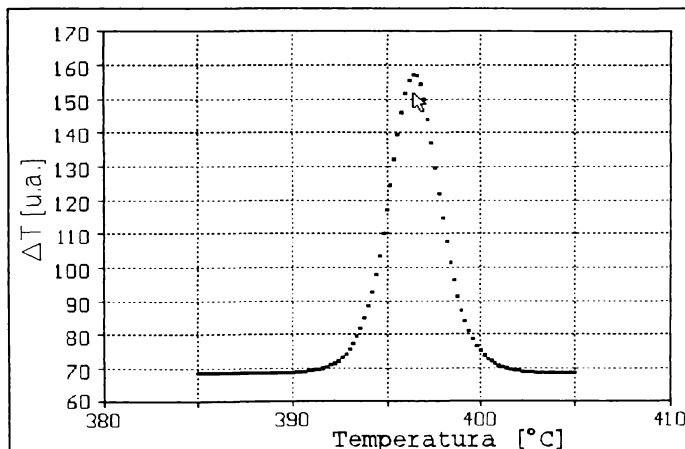


Fig.6.17 Maximul fazei 2 la $V_i = 2^\circ\text{C}/\text{min}$

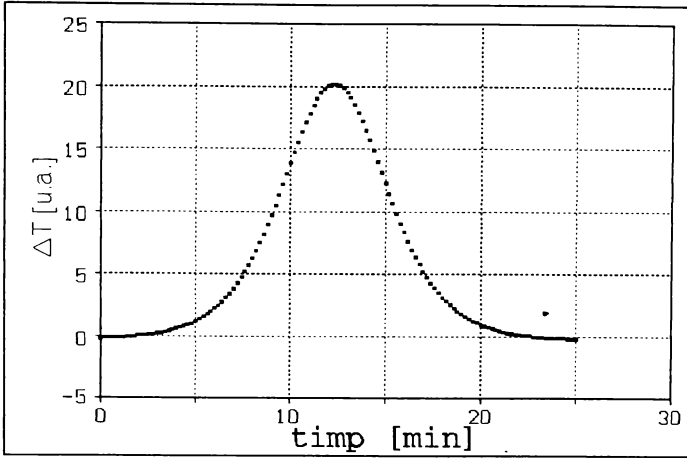


Fig.6.18 Curba $\Delta T=f(\text{time})$ pentru faza 2

Prin integrarea curbei din fig.6.18 se poate obține curba cinetică de cristalizare a acestei faze (fig.6.19).

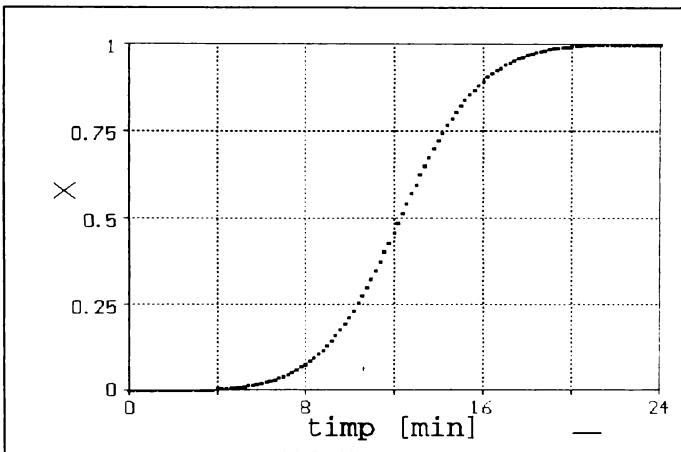


Fig.6.19 Curba cnetică de cristalizare pentru faza 2 ($V_i=1^\circ\text{C}/\text{min}$)

Transformările structurale produse la încălzirea benzilor au fost urmărite prin analiza metalografică.

Apariția primelor cristale în matricea amorfă nu poate fi evidențiată prin analiză optică metalografică iar dimensiunile reduse ale formațiunilor cristaline și grosimea mică a benzilor

impun examinarea la mărimi mari.

La pregătirea probelor metalografice se are în vedere dificultatea examinării în secțiuni paralele cu suprafața benzii datorită grosimii mici și reliefului suprafeței care pot să conducă la smulgerea probei din suport.

Pentru șlefuire și lustruire se recomandă prelucrarea automată [88] folosind la șlefuire hîrtii metalografice SiC cu granulații de 120, 220, 500, 1000 iar la lustruire paste de diamant cu granulația de 6,3 și 3,2 μm .

Pentru atacul metalografic s-a realizat un reactiv care să permită evidențierea germenilor cristalini de dimensiuni foarte reduse din matricea amorfă rezistentă la coroziune [89].

Structura observată după cristalizare poate indica o distribuție uniformă a fazelor cristaline a căror mărime și cantitate depinde de temperatura și durata de încălzire [80] sau o cristalizare începând de pe fețele benzii, caz în care forma cristalelor poate fi dendritică.

La unele aliaje cum este și cazul aliajelor Fe-Ni-P s-au observat diferențe mari în ceea ce privește cristalizarea între cele două fețe ale benzilor [90].

Aceste diferențe se explică prin neomogenitatea compoziției chimice pe secțiune și condițiilor diferite de răcire de pe cele două fețe.

Pentru a se analiza cristalizarea aliajului $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$ s-a urmărit structura unor benzi amorfe după încălzirea locală cu o sursă de energie concentrată pentru ca zonele analizate să fie cât mai apropiate pentru a avea aceeași structură inițială.

Se observă că, în zona unde s-a realizat încălzirea la temperaturi apropiate de linia solidus, în urma răcirii cu viteză mare, (fig.6.20) structura obținută este foarte fină, germenii de cristalizare sunt puțini și de dimensiuni reduse confirmând dependența dedusă prin calcul (6.2), (6.3).

La distanțe ceva mai mari apar grăunți cristalini suficient de mari pentru a putea fi evidențiați (fig.6.21).

Există o zonă complet cristalizată (fig.6.22) după care cantitatea de faze cristaline scade (fig.6.23) până la dispariția completă.



Fig.6.20 Structură cu granulație redusă (MO 1000x)



Fig.6.21 Zonă de trecere (MO 1000x)



Fig.6.22 Structură cristalizată complet (MO 1000x)

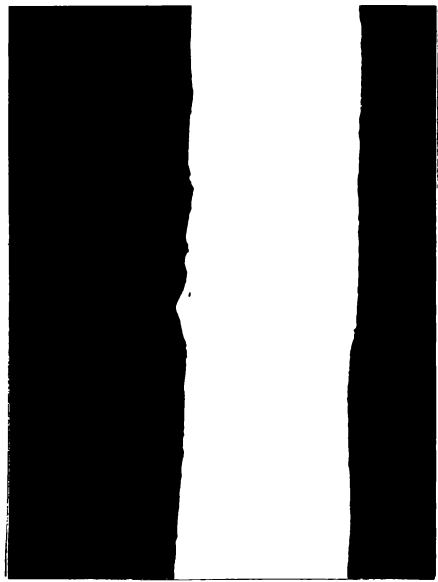


Fig.6.23 Structură parțial cristalizată (MO 1000x)

Cristalizarea este aproximativ uniformă, dar se observă totuși diferențe între structura de pe fețele benzii unde apar cristale mai mari, și structura din volumul benzii ceea ce susține ideea potrivit căreia germinarea fazelor cristaline debutează pe fața benzii care s-a răcit liber.

Separarea fazelor cristaline din matricea amorfă a fost evidențiată și prin microscopie electronică prin transmisie (fig.6.24 și fig.6.25).



Fig.6.24 Probă cristalizată parțial (M.E.10000x)



Fig.6.25 Probă cristalizată parțial (M.E.20000x)

Microscopia electronică evidențiază apariția, în timpul încălzirii, a două faze cristaline care, la dimensiuni mici, sunt coerente cu matricea amorfă iar la dimensiuni mai mari se separă de aceasta prin limite clare și se fragmentează în mai mulți grăunți.

Capitolul 7

DETERMINAREA PERFORMANTELOR MAGNETICE ALE ALIAJELOR AMORFE Fe-Ni-P

Din punct de vedere macroscopic comportarea unui material feromagnetic poate fi exprimată prin următoarele mărimi:

- intensitatea câmpului magnetic H [A/m];
- inducția magnetică B [T];
- magnetizația M [A/m];
- intensitatea de magnetizare J [T];
- factorii scalari μ (permeabilitatea) și χ

(susceptibilitatea magnetică).

Pornind de la caracteristicile cunoscute pentru alte aliaje amorge din aceeași familie se vor urmări în continuare mărimile magnetice care pot caracteriza comportarea aliajelor studiate ca materiale magnetice moi și respectiv ca senzori magnetici.

7.1. Măsurarea mărimilor magnetice de material

S-a folosit o instalație pentru ridicarea ciclului de histerezis magnetic care are ca principiu de funcționare procesarea unei tensiuni electromotoare induse într-o bobină de sondaj (compensată) prin variația fluxului magnetic dintr-o probă feromagnetică situată într-un câmp magnetic alternativ ultralent variabil [91, 83]. Schema bloc a instalației este prezentată în fig.7.1.

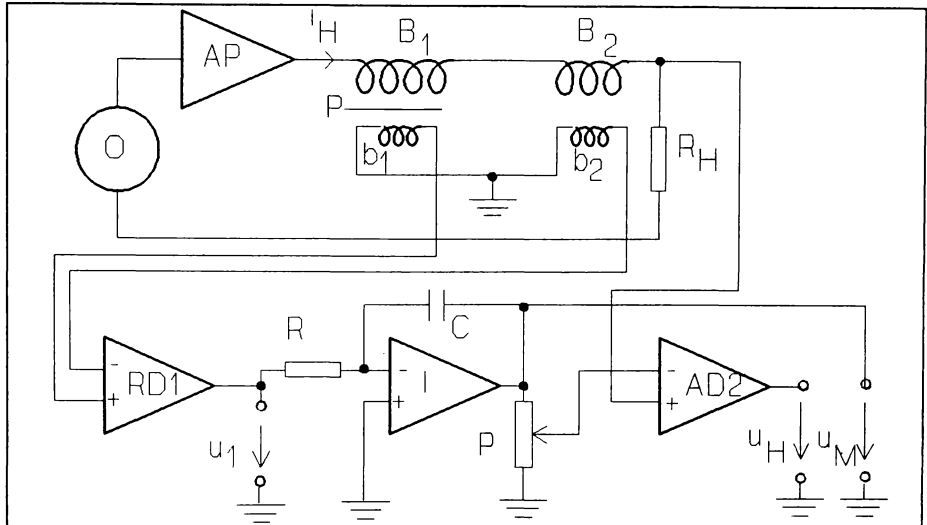


Fig.7.1 Schema bloc a instalației pentru măsurători magnetice în circuit deschis

- O - oscilator (undă triunghiulară, perioada $T=24$ s);
 AP - amplificator de putere (cuplaj galvanic);
 B_1 - bobina de câmp;
 b_1 - bobina sondă (50245 spire, Cu em $\varnothing=0,04$ mm);
 B_2, b_2 - transformator compensare (cuplaj reglabil);
 R_H - rezistor liniar (calibrat);
 AD1 - amplificator diferențial;
 I - integrator analogic;
 P - potențiomtru liniar;
 AD2 - amplificator diferențial.

Semnalele în diferite puncte ale schemei vor fi :

$$u_1(t) = -n_1 S \mu_0 (1-N) \frac{dM}{dt} \quad (7.1)$$

- unde: n_1 - numărul de spire al bobinei sondă;
 S - aria secțiunii transversale a probei;
 N - factorul de demagnetizare al probei;
 M - magnetizația;
 μ_0 - permeabilitatea magnetică a vidului ($4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m);

$$u_M(t) - u_M(0) = -\frac{1}{RC} \int_0^t u_1(t) dt = \alpha_M [M(t) - M(0)] \quad (7.2)$$

g_1 - câștigul amplificatorului AD1;

R, C - constanta de timp a integratorului;

$$u_H(t) = g_2 [R_H \cdot i_H - f(N) \cdot u_M(t)] = \alpha_H \cdot H(t) \quad (7.3)$$

g_2 - câștigul amplificatorului diferențial AD2;

Constantele α_M și α_H se determină pe cale experimentală, iar fracțiunea $f(N)$ pentru corecția de câmp (în probă intensitatea câmpului magnetic are valoarea $H(t) = H_0(t) - N \cdot M(t)$) se determină prin calcul, în funcție de geometria probei.

Schemele detaliate ale blocurilor electronice ale instalației sunt redată în fig.7.2. și 7.3.

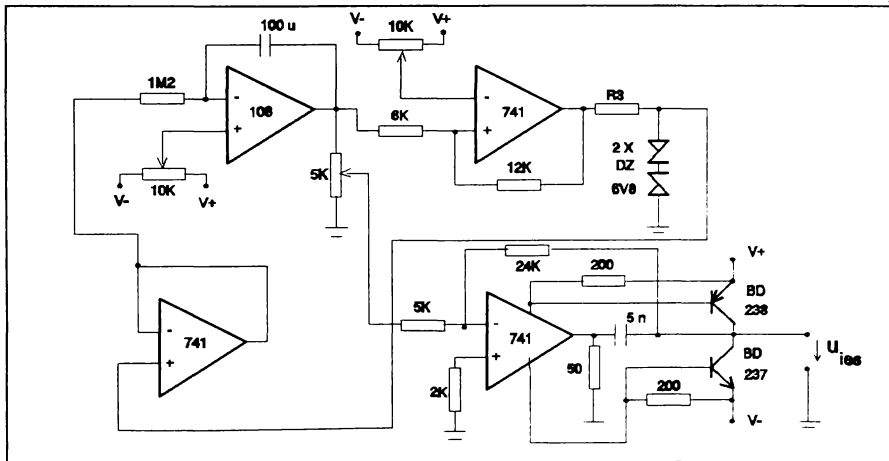


Fig.7.2 Generatorul de tensiune liniar variabilă G și amplificatorul de putere A1

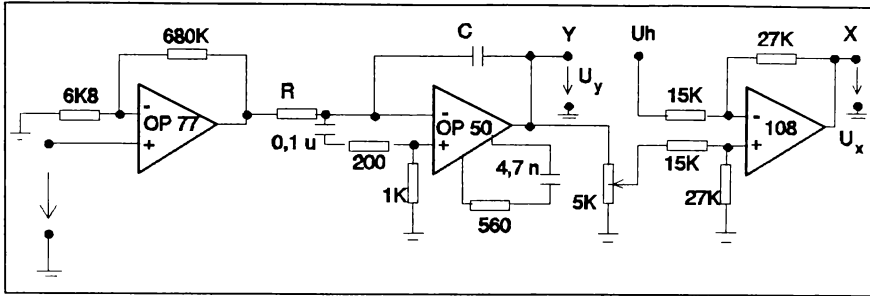


Fig.7.3 Amplificatorul A2, integratorul analogic I și amplificatorul diferențial de c.c. A3

Folosind instalația descrisă, s-au ridicat ciclurile de histerezis magnetic pentru diferite eșantioane din aliajul $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$, urmărindu-se efectul tratamentului termic asupra proprietăților magnetice.

O primă serie de încercări a fost efectuată pe probe sub formă de bandă având dimensiuni de $150 \times 2 \times 0.03 \text{ mm}^3$ tratate termic într-un cuptor cu vid după parametrii prezentați în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1

Nr. crt.	Temperatura de încălzire [$^{\circ}\text{C}$]	Durata de încălzire [min]
1	250	30
2		60
3		90
4		120
5	280	30
6		60
7		90
8		120
9	300	30
10		60
11		90
12		120

In fig.7.4...fig.7.8 sunt prezentate ciclurile de histerezis pentru probele supuse tratamentului termic de recoacere în vid la temperatura de 300°C cu diferite durate de încălzire.

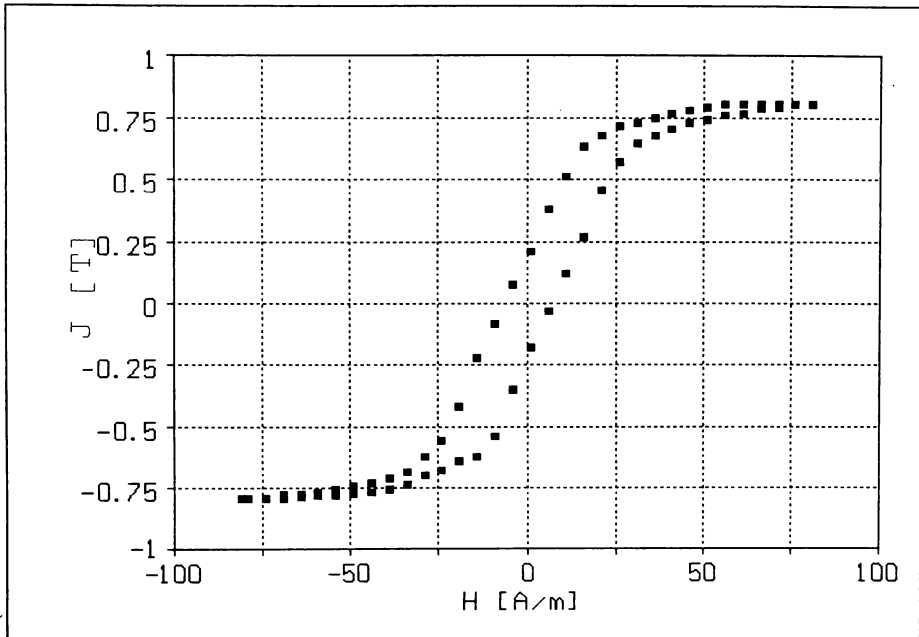


Fig.7.4 Ciclul de histerezis pentru proba martor

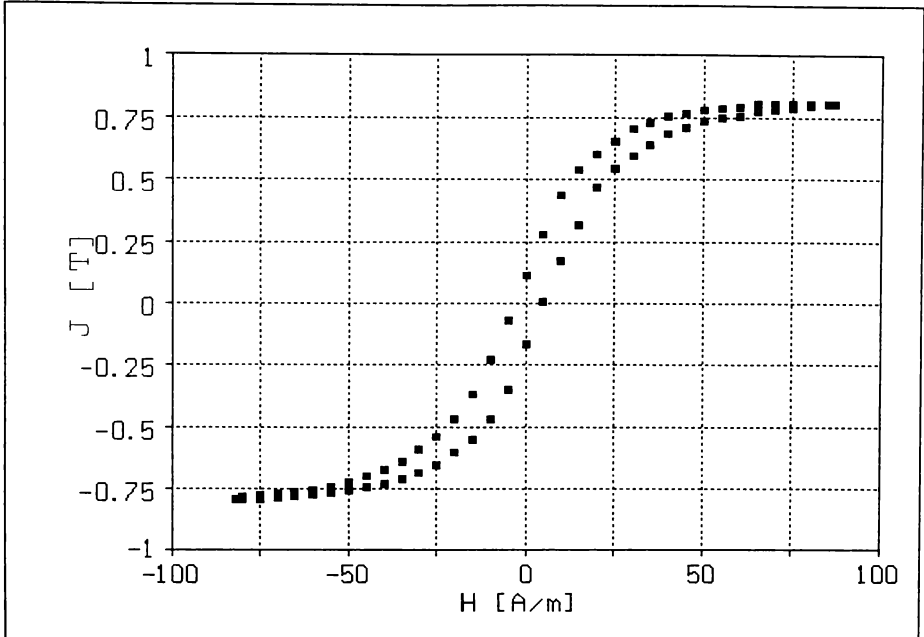


Fig.7.5 Ciclul de histerezis pentru proba recoaptă la 300°C/30min

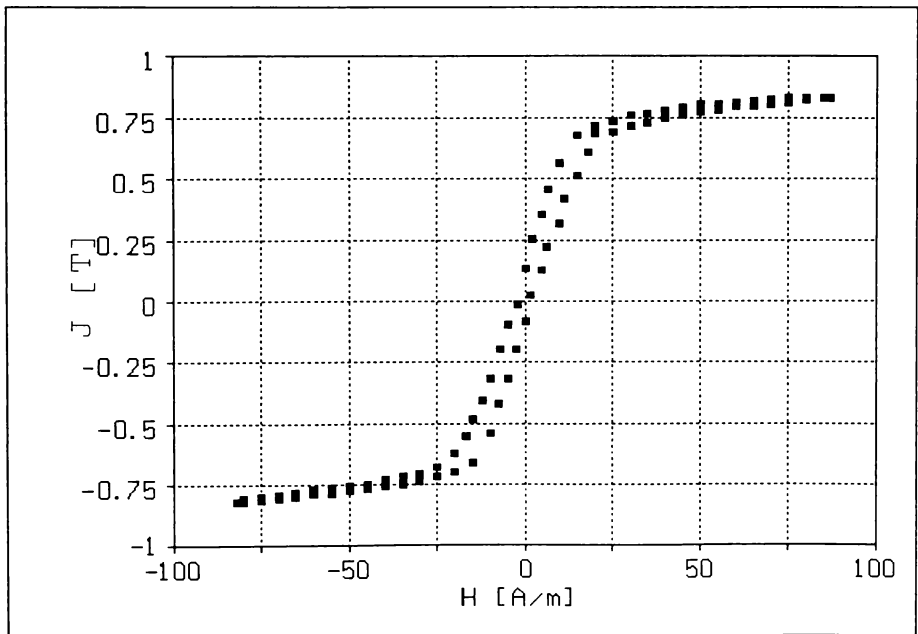


Fig.7.6 Ciclul de histerezis pentru proba recoaptă 300°C/60min

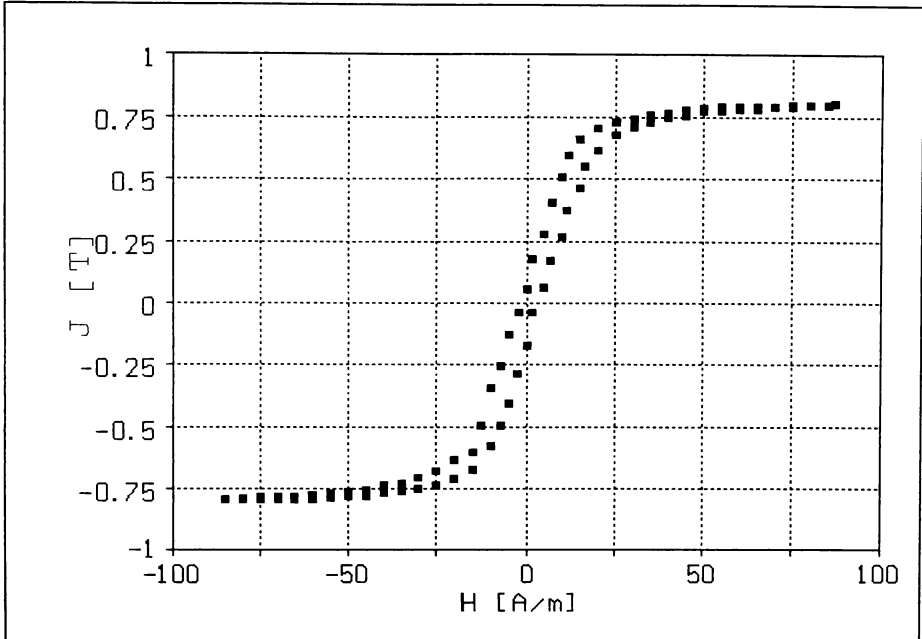


Fig.7.7 Ciclul de histererezis pentru proba recoaptă 300°C/90min

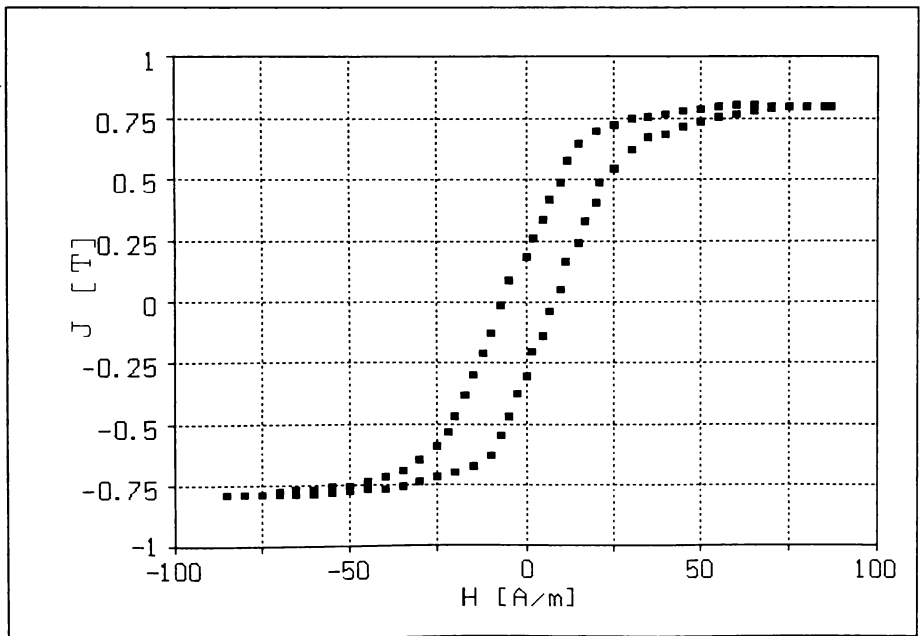


Fig.7.8 Ciclul de histererezis pentru proba recoaptă 300°C/120min

Pornind de la ciclurile de histerezis s-au determinat evoluțiile câmpului coercitiv, magnetizației remanente, pierderilor prin histerezis și susceptibilității magnetice maxime funcție de durata de încălzire.

În acest scop au fost concepute două programe de calcul care prelucrează datele obținute prin încercări și permit obținerea mărimilor magnetice din ciclurile de histerezis introduse prin puncte.

Variația acestor mărimi în funcție de durata de tratament termic pentru temperatura de încălzire $t=300^{\circ}\text{C}$ se prezintă în fig.7.9...fig.7.12.

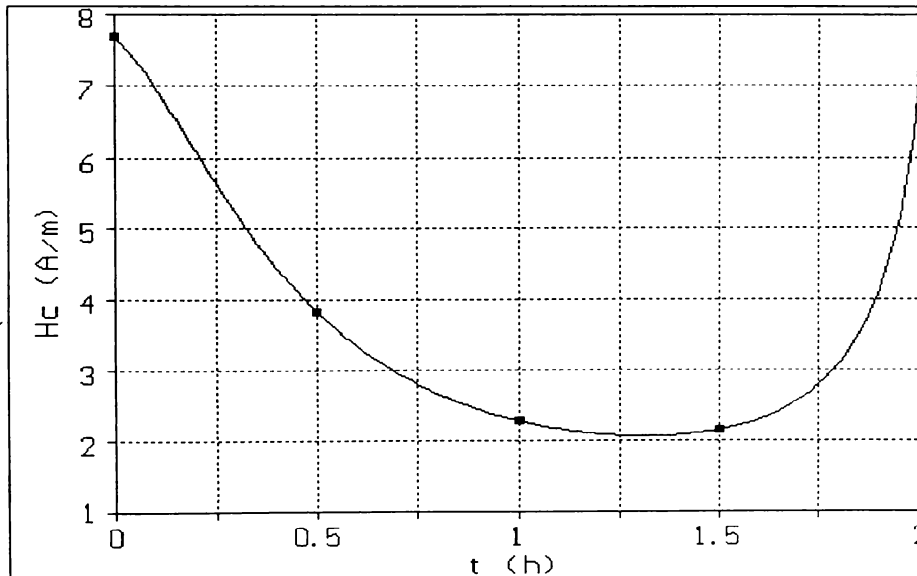


Fig.7.9 Variația câmpului coercitiv cu durata recoacerii

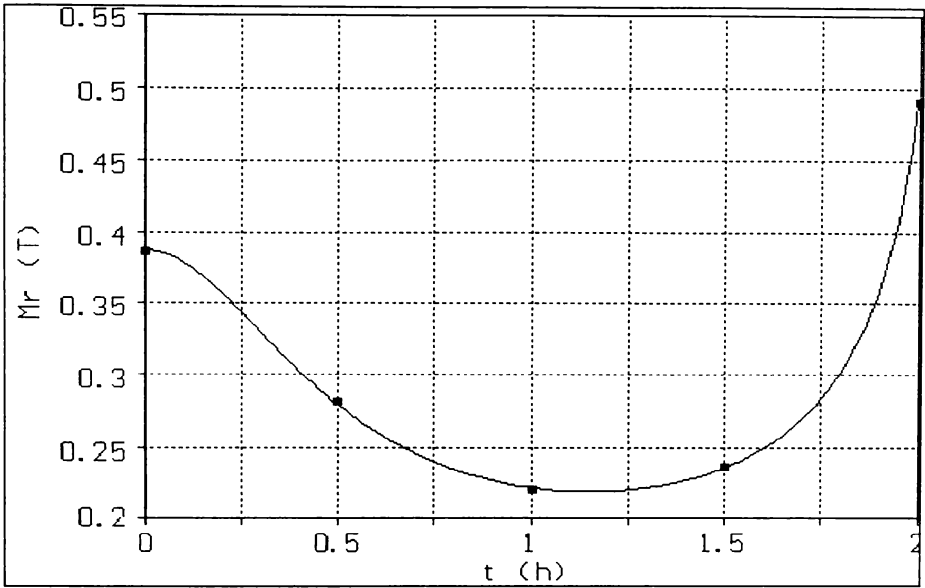


Fig.7.10 Variația magnetizării remanente cu durata recoacerii

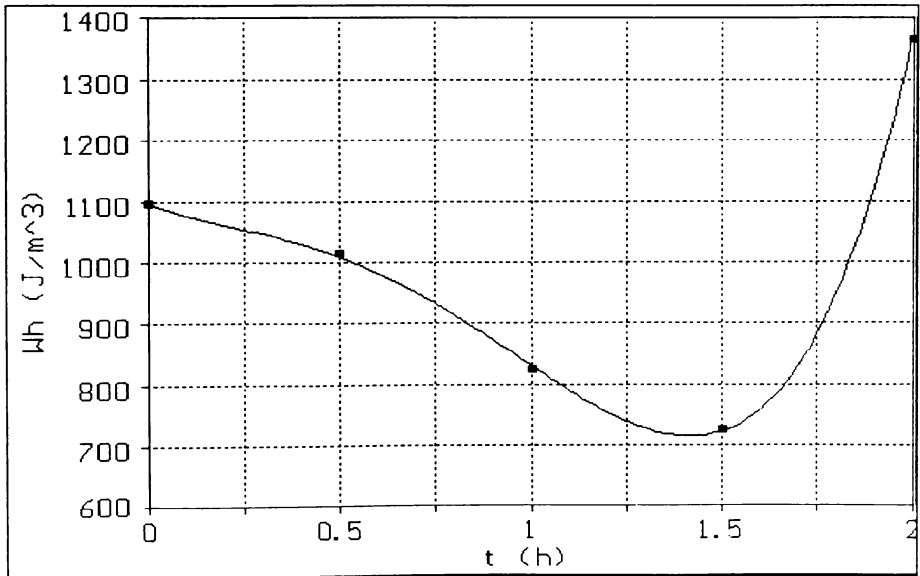


Fig.7.11 Variația pierderilor prin histerezis cu durata recoacerii

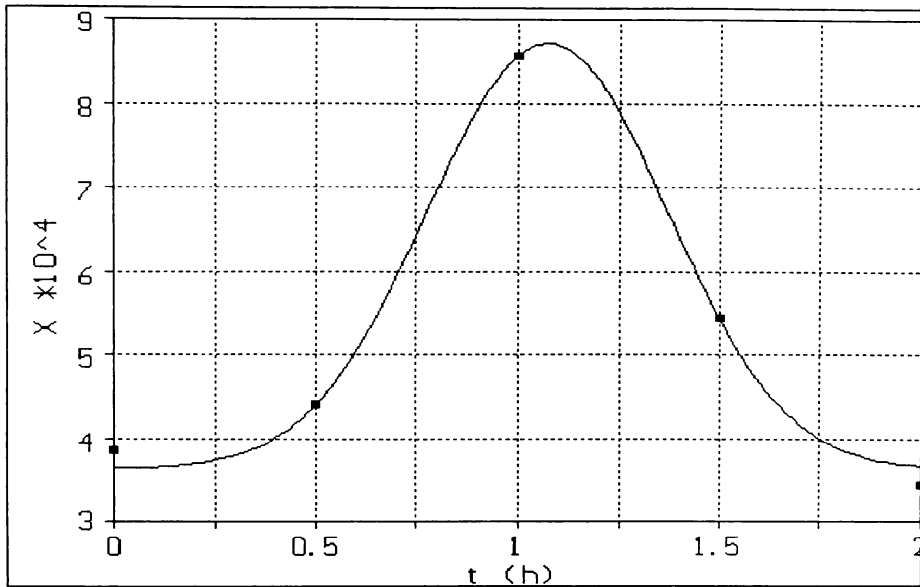


Fig.7.12 Variația susceptibilității cu durata de recoacere

Se constată că cele mai bune rezultate se obțin în cazul tratamentului de recoacere cu durata de 60-90 minute. Din acest motiv pentru aliajul analizat anterior a fost studiată influența temperaturii de tratament termic asupra mărimilor magnetice de material pentru o durată de încălzire $t_i=60\text{min}$.

Curbele de histerezis obținute sunt prezentate în fig.7.13...fig.7.16.

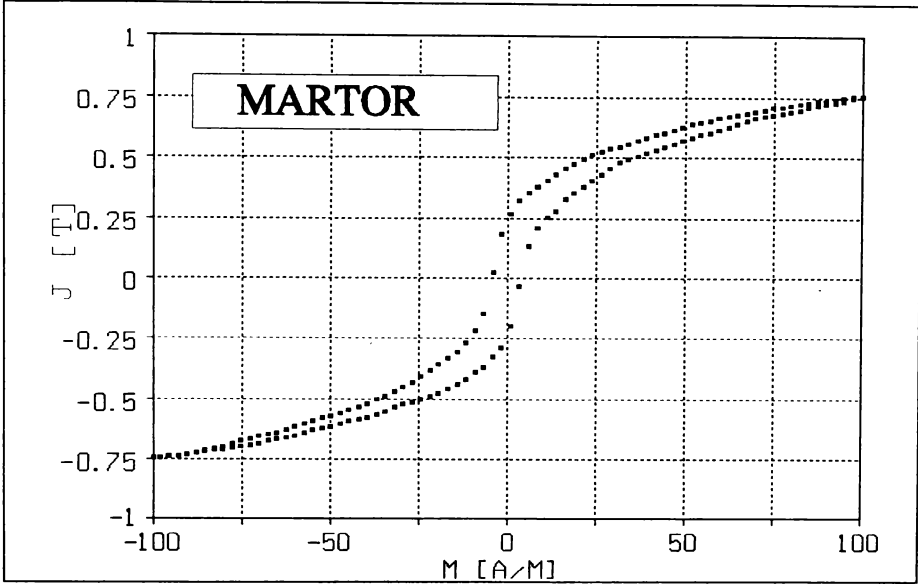


Fig.7.13 Ciclul de histerezis pentru proba netratată

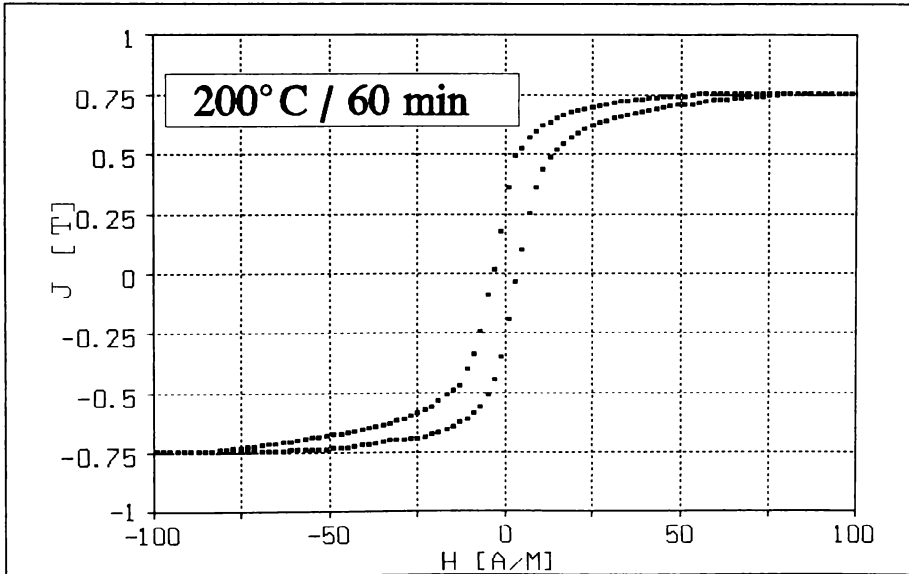


Fig.7.14 Ciclul de histerezis pentru recoacerea la 200°C/60min

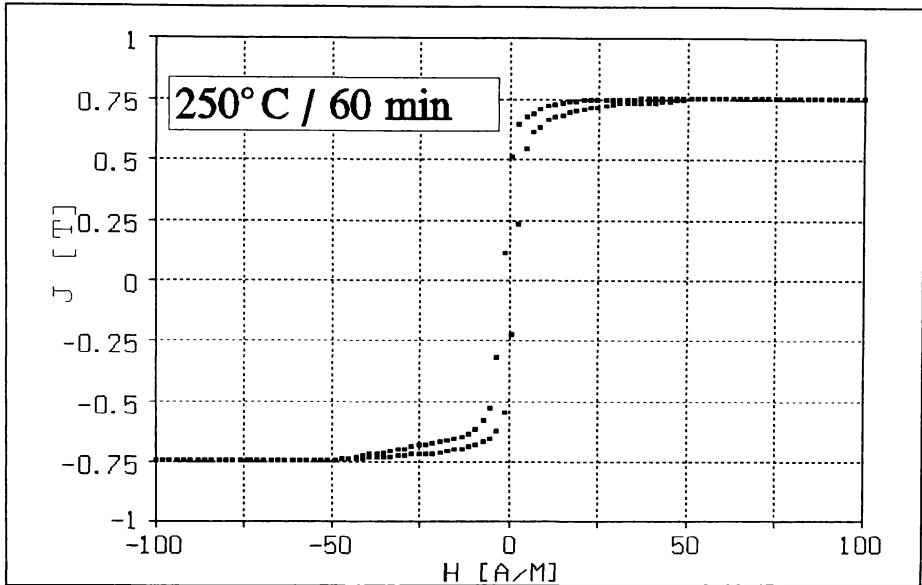


Fig.7.15 Ciclul de histererezis pentru recoacerea la 250°C/60min

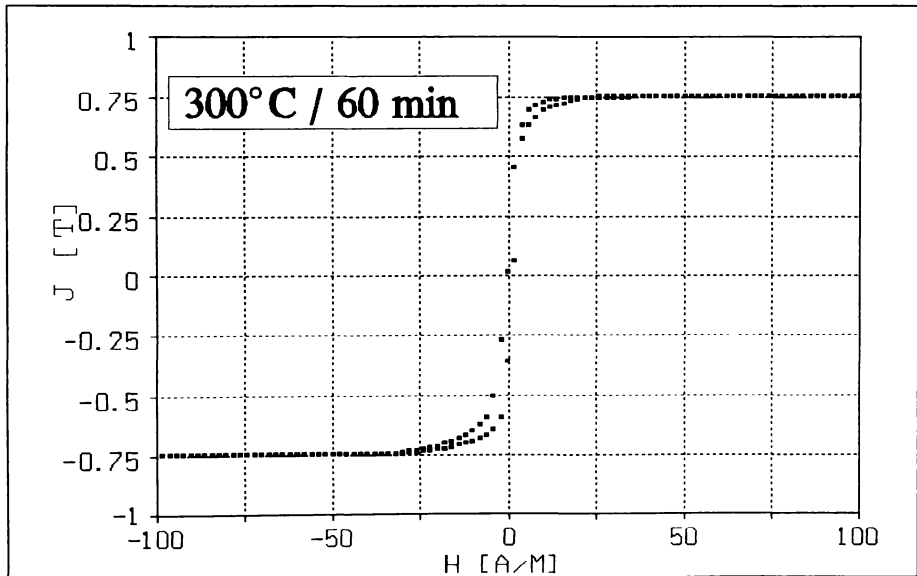


Fig.7.16 Ciclul de histererezis pentru proba recoacerea la 300°C/60min.

Efectul temperaturii de recoacere asupra caracteristicilor magnetice de material pentru o durată de încălzire de 1 h este prezentat în fig.7.17...fig.7.20.

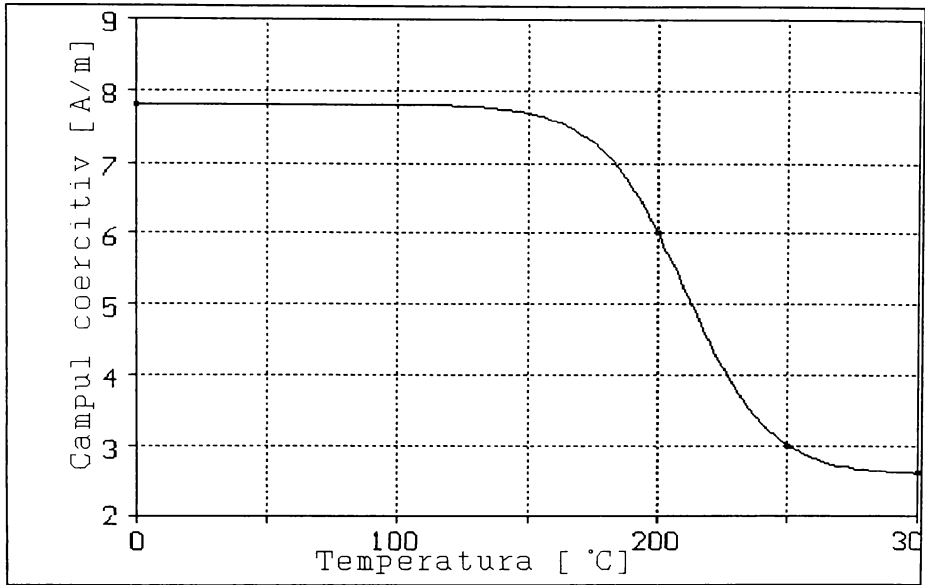


Fig.7.17 Variația câmpului coercitiv cu temperatura de recoacere

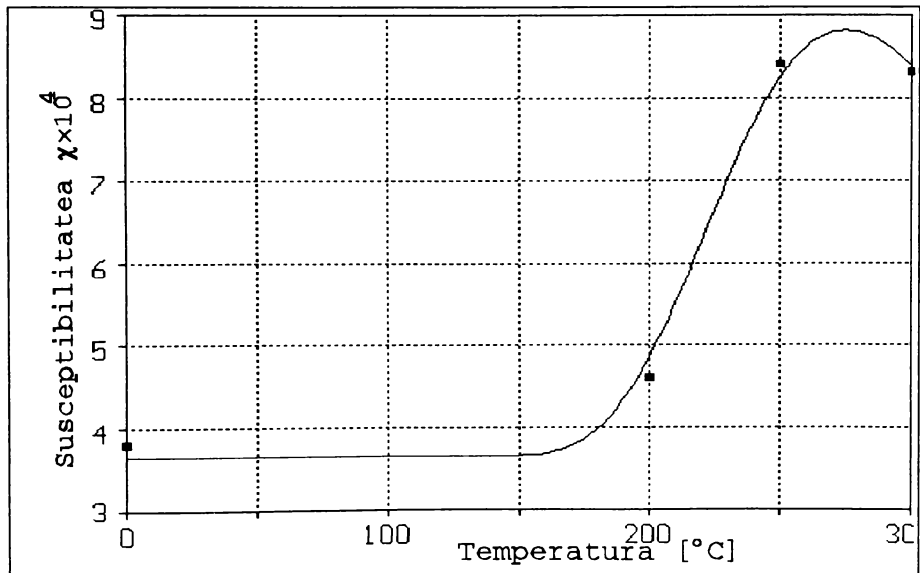


Fig.7.18 Variația susceptibilității cu temperatura de recoacere

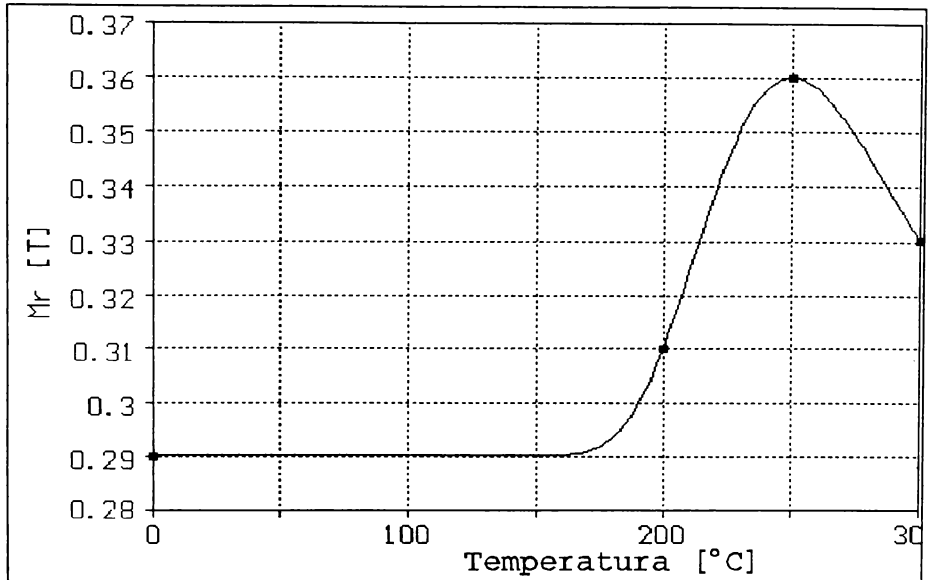


Fig.7.19 Variația magnetizării remanente cu durata de recoacere

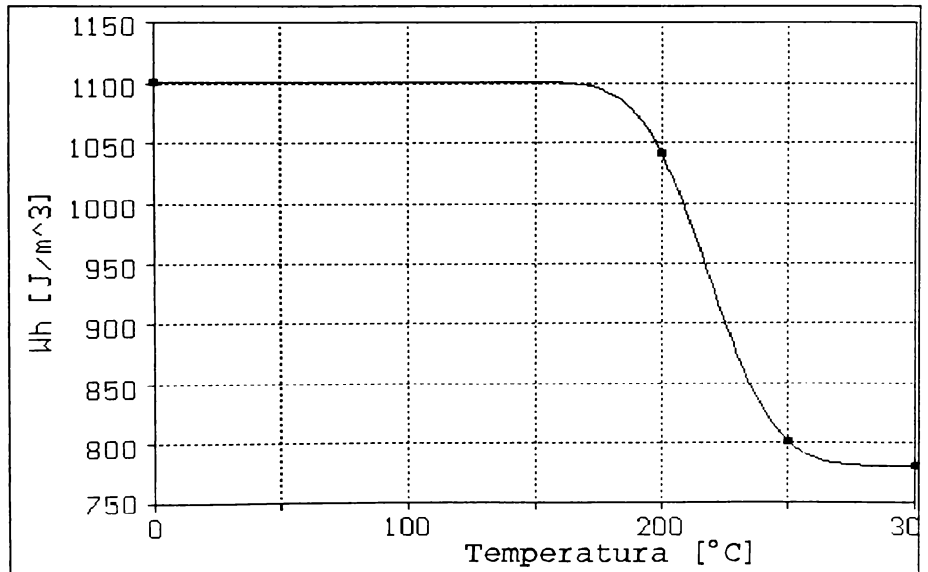


Fig.7.20 Variația pierderilor în miez cu temperatura de recoacere

Analizând valorile mărimilor magnetice de materialale probei netratate și ale probelor recoapte cu diferiți parametri se constată că toate caracteristicile magnetice studiate sunt puternic afectate în timpul recoacerii.

Se poate stabili un regim optim de tratament termic funcție de scopul urmărit (susceptibilitate magnetică maximă, câmp coercitiv și pierderi prin histerezis minime).

Datorită apariției germenilor de cristalizare pe suprafața liberă a benzilor amorfe, extinderea duratei de tratament termic ($t > 1,5h$) sau depășirea temperaturii optime de încălzire ($T > 300^\circ C$) conduc la o diferență de densitate între stratul superficial și volum.

Efectul acestor modificări este apariția unor tensiuni mecanice care conduc la înrăutățirea proprietăților magnetice încă înainte de apariția primilor germeni cristalini ca urmare a încălzirii. Se poate determina astfel un timp optim de tratament termic asociat de regulă cu minimul pierderilor prin histerezis sau cu valoarea minima a câmpului coercitiv (H_c), respectiv valoarea maximă a susceptibilității magnetice maxime.

Pentru aliajul examinat s-au obținut valori optime:

- pierderi prin histerezis = $720 J/m^3$
- susceptibilitatea magnetică maximă = $8,9 \cdot 10^4$;
- magnetizarea remanentă = $0,21 T$;
- câmp coercitiv = $2,1 A/m$;

corespunzând unui timp de tratament termic izoterm de $300^\circ C$ în jurul valorii de $1,5 h$.

Comparând rezultatele de mai sus cu aceleași caracteristici ale altor materiale din literatura de specialitate se constată că materialul are caracteristici comparabile cu ale aliajul cristalin Permalloy 78 și chiar mai performante față de acesta.

Tratamentele la temperaturi moderate (cu $150 \div 200^\circ C$ sub temperatura de cristalizare), determină relaxări structurale, având ca mecanism principal reducerea volumelor libere în contul clusterilor vecini [92].

La temperaturi mai mari dar situate sub temperatura de cristalizare sunt activate și modificări la mică distanță de ordin topologic (T.S.R.O.) sau modificări la mică distanță de

ordin chimic (C.S.R.O.) care pot fi puse în evidență prin modificarea altor proprietăți magnetice fundamentale cum ar fi temperatura Curie (care este direct proporțională cu numărul de atomi magnetici vecini de ordinul I și cu intensitatea interacției de schimb) sau momentul magnetic mediu ce revine unui atom de Fe.

Rezultatele obținute confirmă așteptările conform cărora aliajele amorfe Fe-Ni-P au o bună permeabilitate magnetică, câmp coercitiv și pierderi prin histerezis reduse [93, 94, 95].

Posibilitatea de îmbunătățire suplimentară a acestor caracteristici permite ca aliajele studiate să poată fi folosite cu succes ca miezuri magnetice în transformatoare sau ca ecrane magnetice înlocuind aliajele cristaline mai bogate în Ni, cu o tehnologie de fabricație mai lungă și foarte sensibile la deformare.

7.2. Proprietăți magnetoelastice ale aliajelor amorfe Fe-Ni-P

În afara utilizării cu succes ca miezuri și ecrane magnetice, aliajele studiate prezintă un domeniu larg de aplicabilitate ca traductoare de forță, de moment sau de deplasare motiv pentru care se impune studierea comportării lor magnetoelastice.

Utilizarea materialelor magnetice ca traductoare are la bază fenomenul de magnetostricțiune.

Pentru caracterizarea materialelor din punct de vedere al comportării ca traductoare magnetoelastice s-a studiat efectul Villari cu ajutorul unei instalații a cărei schemă bloc se prezintă în fig.7.21.

Probele sub formă de benzi cu lățimea de 2mm, grosimea de 30 μ m și lungimea de 100mm au fost introduse într-o bobină de câmp care poate genera un câmp magnetic reglabil prin intermediul unui potențiomtru. Semnalul este preluat prin intermediul unei bobine sondă B_s cu lungimea de 80mm avînd un număr de 50000 spire înseriată cu o bobină de compensare B_c .

Prin modificarea tensiunii de alimentare a bobinei de câmp

se obține o modificare a câmpului magnetic în care este situată proba. Instalația de încercare asigură și compensarea câmpului magnetic terestru cu ajutorul bobinei B_0 .

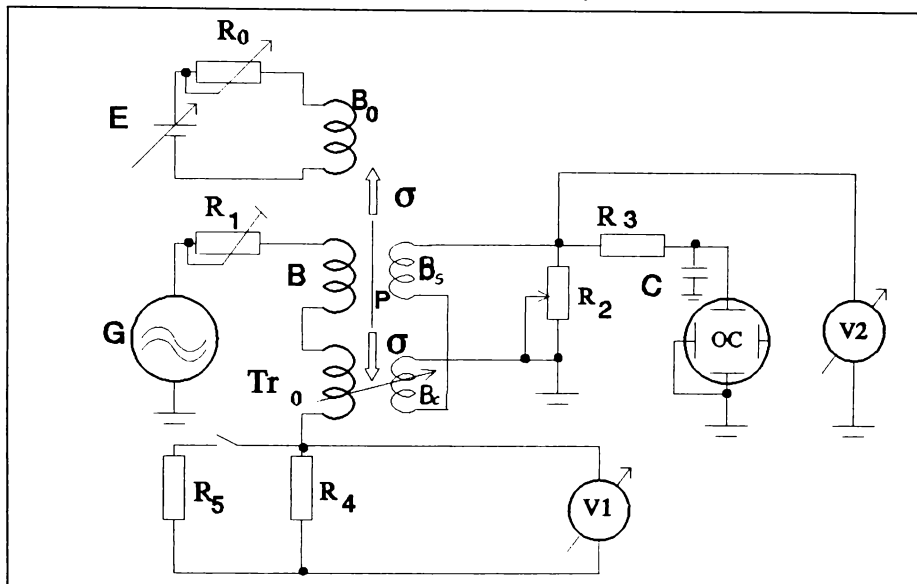


Fig.7.21 Schema bloc a instalației pentru studierea efectului Villari

Pentru încercări au fost utilizate probe în stare netratată sau tratate termic pentru care s-a determinat magnetizarea în câmpuri magnetice de valori diferite în condițiile în care probele au fost solicitate cu diferite tensiuni de întindere prin aplicarea unor greutăți.

Pentru ca probele supuse încercării să prezinte o modificare a magnetizării la variația tensiunii aplicate din exterior este necesar să fie îndeplinite următoarele condiții:

1. Să existe domenii magnetice în care vectorii de magnetizare să fie orientați în alte direcții decât direcția pe care se aplică solicitarea.

Conform acestei condiții este de așteptat ca probele complet relaxate având o orientare a domeniilor paralelă cu direcția de solicitare să nu răspundă la aplicarea unei tensiuni de întindere prin modificarea magnetizării deoarece vectorii de magnetizare sunt deja orientați după direcția solicitării.

2. Tensiunile interne din proba să fie mult mai mici decât tensiunea aplicată în cadrul încercării. Din acest motiv, pe probe identice ca structură și supuse unor tratamente termice identice, se obțin rezultate mult diferite dacă anterior probele au fost solicitate la încovoiere sau la torsiune până în domeniul de plasticitate inducând astfel tensiuni interne de valori mari.

O primă serie de încercări a fost realizată pe probe în stare netratată folosind câmpuri magnetice reduse ($H < 30 \text{ A/m}$) iar rezultatele măsurătorilor sunt indicate în tabelul 7.2.

Tabelul 7.2

Intensit. câmp. [A/m]	Magnetizația [10^5 A/m]										
	$\sigma=0$ [N/mm ²]	$\sigma=1,7$ [N/mm ²]	$\sigma=3,4$ [N/mm ²]	$\sigma=5,1$ [N/mm ²]	$\sigma=6,8$ [N/mm ²]	$\sigma=8,5$ [N/mm ²]	$\sigma=10,2$ [N/mm ²]	$\sigma=11,9$ [N/mm ²]	$\sigma=13,6$ [N/mm ²]	$\sigma=15,3$ [N/mm ²]	$\sigma=37$ [N/mm ²]
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2.05	0	0	0	0	0	0.009	0.016	0.022	0.025	0.055	0.065
4.10	0.123	0.185	0.201	0.214	0.240	0.279	0.289	0.325	0.348	0.429	0.458
6.15	0.419	0.442	0.592	0.628	0.735	0.843	0.859	1.002	1.103	1.158	1.721
8.20	0.729	0.800	0.878	0.950	1.250	1.155	1.279	1.425	1.481	1.653	2.711
10.25	0.872	0.940	1.031	1.135	1.233	1.370	1.494	1.656	1.803	1.907	3.062
12.30	0.966	1.048	1.149	1.253	1.363	1.490	1.581	1.809	1.982	2.073	3.277
14.35	1.038	1.122	1.214	1.337	1.435	1.591	1.731	1.897	2.057	2.164	3.378
16.40	1.122	1.210	1.298	1.435	1.539	1.699	1.848	1.979	2.141	2.236	3.525
18.45	1.194	1.269	1.380	1.513	1.620	1.780	1.933	2.099	2.288	2.395	3.560
20.50	1.249	1.318	1.441	1.565	1.682	1.832	1.998	2.158	2.353	2.457	3.665
22.55	1.279	1.360	1.471	1.601	1.699	1.878	2.037	2.174	2.376	2.490	3.707
24.60	1.334	1.415	1.529	1.666	1.767	1.939	2.096	2.255	2.441	2.561	3.775
26.65	1.373	1.458	1.568	1.705	1.829	1.985	2.154	2.320	2.495	2.510	3.785

Prelucrarea valorilor experimentale s-a făcut cu ajutorul unui program de calcul care permite calculul tabelar folosind fișierele de date obținute în urma încercării.

Aceste valori au permis trasarea cubelor fundamentale de magnetizare pentru niveluri de tensiune cuprinse între $1,7 \text{ N/mm}^2$ și 37 N/mm^2 (fig.7.22 și fig.7.23).

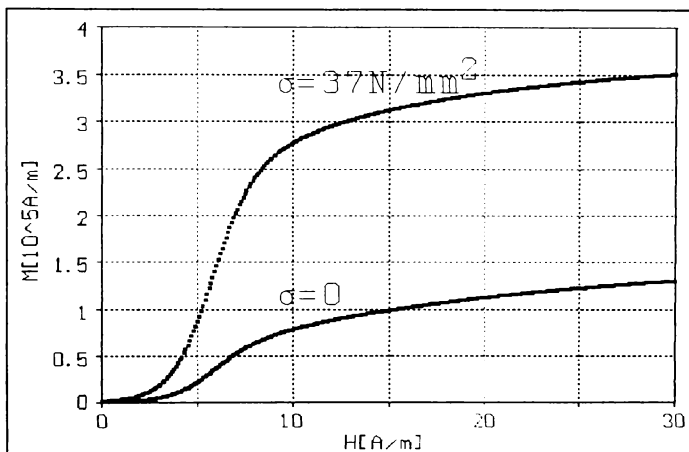


Fig.7.22 Curbele de magnetizare la câmpuri mici pentru proba nesolicitată și solicitată

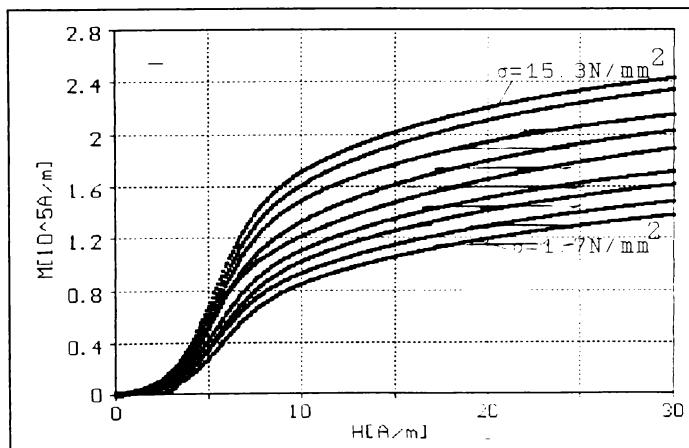


Fig.7.23 Curbele de magnetizare la câmpuri mici pentru diferite solicitări

Pentru proba netratată magnetizarea este puternic influențată de tensiunea de întindere aplicată ceea ce duce la concluzia că materialul poate fi utilizat la realizarea unor senzori magnetici.

O asemenea utilizare impune însă și o bună liniaritate a traductorului pentru a se evita complicațiile generate de utilizarea unor dispozitive electronice de corectare.

În acest scop s-a analizat variația magnetizării M funcție de tensiunea din bandă σ la diferite valori ale câmpului magnetic.

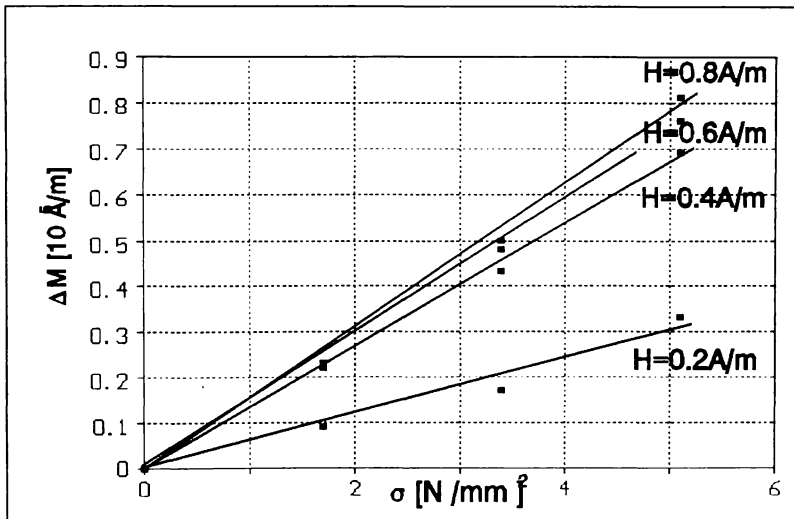


Fig.7.24 Variația magnetizării cu tensiunea

Curbele obținute au forma din fig.7.23 indicând o bună liniaritate a unui traductor de tensiune care folosește acest material.

Pentru o apreciere mai corectă a liniarității unui asemenea traductor s-au determinat coeficienții de regresie ai funcției $M=f(\sigma)$ aproximată printr-o dreaptă care trece prin origine pentru diferite valori ale câmpului magnetic. Au fost obținute valorile din tabelul 7.3.

Tabelul 7.3

Nr. crt.	Intensitatea câmpului [A/m]	Coefficient de regresie r^2
1	2	0,968
2	4	0,973
3	6	0,992
4	8	0,997
5	10	0,992
6	12	0,998
7	14	0,997
8	16	0,994
9	18	0,998
10	20	0,996
11	22	0,992
12	24	0,994
13	26	0,998
14	28	0,999
15	30	0,998

Pentru determinarea constantei de magnetostricțiune s-au folosit probe similare și s-a trasat curba de magnetizare pentru proba netensionată (fig.7.25) și pentru proba supusă la o tensiune de întindere $\sigma=1,7 \text{ N/mm}^2$ (fig.7.26).

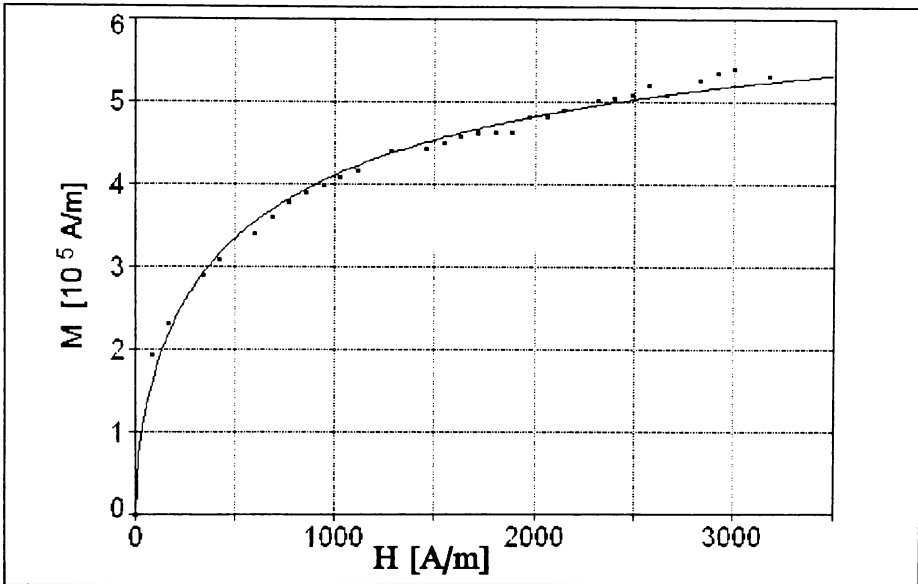


Fig.7.25. Curba de magnetizare pentru proba neîncărcată

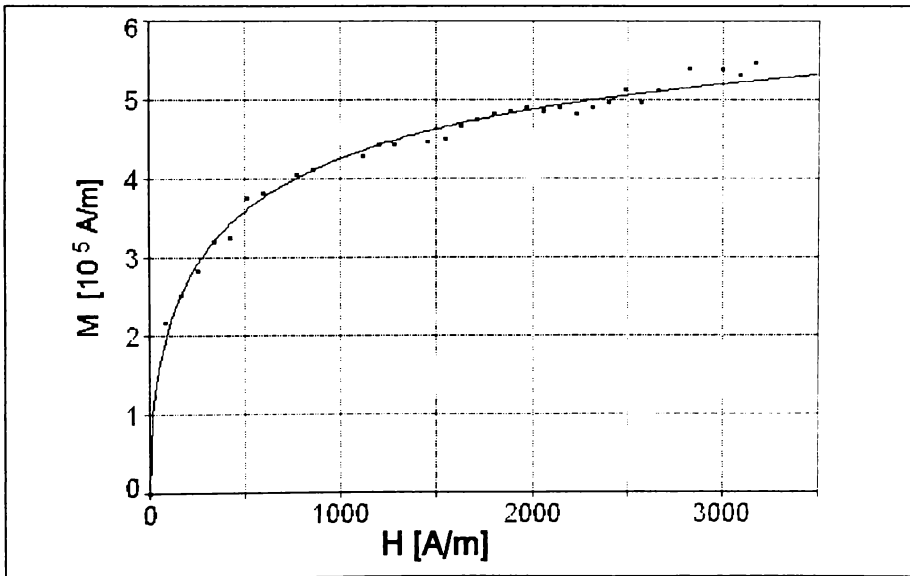


Fig.7.26 Curba de magnetizare pentru proba tensionată

Valorile măsurătorilor prezentate în fig.7.25 și 7.26 au fost folosite pentru evaluarea constantei de magnetostricțiune λ_s pe baza relațiilor:

$$\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma} \right)_H = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial H} \right)_\sigma \quad (7.4)$$

$$\lambda_s = \int_0^\infty \left(\frac{\partial l}{\partial H} \right)_{\sigma=0} dH \quad (7.5)$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \sigma} \right)_{H, \sigma=0} \approx \left(\frac{\Delta M}{\Delta \sigma} \right)_{\sigma=0} \quad (7.6)$$

S-a calculat constanta de magnetostricțiune $\lambda_s = 29 \cdot 10^{-6}$ care este o valoare apropiată de cele întâlnite și la alte sticle metalice pe bază de fier.

Dacă în cazul senzorilor magnetorlastici este important ca valoarea magnetostricțiunii să fie mare, în cazul folosirii materialului ca miez sau ecran magnetic se cere o valoare cât mai redusă a magnetostricțiunii.

Din acest motiv au fost realizate o serie de încercări pe probe tratate termic pentru a stabili regimul de tratament capabil să permită obținerea unei probe care să nu sufere modificări ale magnetizării la aplicarea unei tensiuni exterioare.

Astfel, după o încălzire de 2h la 255°C, pentru același material au fost obținute curbele de magnetizare care indică o variația foarte slabă a magnetizării cu tensiunea aplicată ceea ce constituie un mare avantaj pentru cazul utilizării aliajului ca material magnetic moale.

Explicația acestei comportări este dată de faptul că, prin acest tratament termic, se realizează o relaxare completă a tensiunilor din probă obținându-se o orientare preferențială longitudinală a vectorilor de magnetizare.

Pentru a determina eficiența economică a realizării unor materiale magnetice moi cu structură amorfă se pornește de la costurile estimate de producție și de la prețul de pe piață al unor materiale similare produse în străinătate.

În aprecierea competitivității acestor materiale în raport cu alte materiale clasice va ține seama și de diferențele existent în ceea ce privește performanțele fiecărui material.

Estimarea prețului de producție va fi făcută pentru cazul unei instalații pilot cu o producție lunară de 200 Kg de benzi amorfe.

Prețul de cost se calculează ținând seamă de prețul aliajului primar, prețul energiei și apei, prețul consumabilelor (argon pentru suprapresiune, crezete din cuarț ș.a.), costul manoperei, amortismentele pentru instalație, regia.

Prețul aliajului primar este un factor determinant al prețului de cost deoarece aliajul elaborat este unul special având o compoziție atipică iar cantitatea elaborată este relativ redusă.

Pentru cazul unor șarje de 200 kg dintr-un aliaj cu 10% P și 38% Ni, elaborate în cuptor cu inducție folosind ca materie primă fier tehnic pur (4.200 lei/Kg), nichel pur (35.000 lei/Kg), și ferofosfor cu 25% P (11.000 lei/Kg) se estimează un preț de cost de ≈25.000 lei/Kg prealiaj.

Pentru cazul elaborării benzilor prin metoda prezentată folosind o instalație similară dar de capacitate mai mare (2Kg/șarjă) având un preț de cost de ≈200 mil lei amortizabil în 6 ani rezultă un preț de cost situat în jurul valorii de 55.000 lei/Kg de benzi amorfe din acest aliaj.

Deși, datorită conținutului mare de nichel, acest preț este în mod evident mai mare decât cel al aliajului Fe-Si (≈3500

lei/Kg pe piața internațională) materialul amorf cu permeabilitate magnetică ridicată pe bază de Fe-Ni-P se dovedește a fi mai eficient în cazul utilizării ca miez magnetic în bobinele de șoc și chiar în transformatoarele de putere [101] diferența de preț amortizându-se în câțiva ani pe seama reducerii de aproximativ trei ori a pierderilor de energie.

Mult mai evidentă este eficiența acestui aliaj pentru ecrane magnetice ca înlocuitor al aliajelor de tip Permalloy care au un preț de cost similar (60.000- 100.000lei/Kg) și prezintă o mare sensibilitate la deformare fiind dificil de prelucrat prin deformare plastică la rece.

Din acest motiv aliajele amorfe Fe-Ni-P sunt mult mai utile la ecranarea cablurilor electrice, deoarece pot fi tratate termic în așa fel încât să nu-și modifice caracteristicile magnetice și în plus au din elaborare o formă corespunzătoare (benzi de lățime impusă, grosime redusă, lungime foarte mare).

Un alt domeniu în care aliajele studiate (ca și alte familii de aliaje amorfe) prezintă un interes deosebit este cel al cercetării pentru cunoașterea particularităților sticlelor metalice, pentru investigarea proprietăților specifice și dezvoltarea unor noi aplicații.

În acest domeniu, pentru a se aprecia eficiența tehnologiei de elaborare, prețul de cost al aliajului studiat poate fi comparat cu prețul de vânzare al unui aliaj amorf similar produs de firma Goodfellow (Marea Britanie) care, în condițiile unei livrări operative, este de ordinul a 10-20 USD pentru un gram de material.

Concluzii și contribuții originale

Lucrarea se înscrie pe linia cercetărilor care au ca scop studierea unor noi clase de materiale și își propune să contribuie în mod concret la perfecționarea tehnologiei de realizare a unor materiale magnetice noi prin solidificarea ultrarapidă a topiturii.

Rezultatele cercetărilor teoretice și experimentale efectuate în acest scop permit stabilirea următoarelor contribuții ale autorului:

1. Realizarea unui studiu documentar care a permis să se stabilească structurile ce pot fi obținute în urma răcirii ultrarapide a topiturii, condițiile în care se formează precum și proprietățile fizice caracteristice pentru fiecare dintre aceste structuri.

Au fost clarificate aspectele privind definirea a două categorii de materiale cu structură intermediară între cea cristalină și cea amorfă (**materialele nanocristaline** care sunt caracterizate prin dimensiuni ale grăunților de cel mult 10 nm și **materialele cvasicristaline**, caracterizate printr-un arajament pseudo-icosaedric cu simetrie de ordinul 5 incompatibil cu periodicitatea după cele trei direcții ale spațiului).

Din categoria **materialelor amorfe** au fost analizate sticlele **metalice** (aliaje metalice obținute prin solidificarea unei topituri cu viteză suficient de mare pentru a se evita cristalizarea) stabilindu-se și metodele de investigație ce pot fi folosite pentru identificarea structurii amorfe și pentru determinarea gradului de amorfizare.

Au fost analizați factorii **metalurgici și tehnologici** care contribuie la obținerea materialelor metalice cu structură diferită de cea cristalină clasică (amorfe, nanocristaline și cvasicristaline).

S-a stabilit astfel că toate cele patru categorii de

materiale pot fi obținute prin solidificarea rapidă a topiturilor metalice cu diferite viteze de răcire (viteze maxime pentru obținerea structurii amorphe și minime pentru structura cristalină). (fig.8.1).

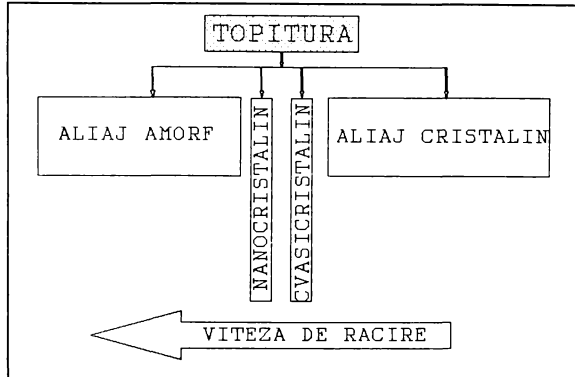


Fig.8.1 Solidificarea topiturii

Valoarea vitezei de răcire necesare pentru obținerea unei anumite structuri de solidificare este dependentă de natura și de concentrația componentelor.

Analiza condițiilor de formare și a transformărilor ce pot avea loc în structurile amintite a condus la concluzia că, prin aplicarea unor încălziri sau a unor deformări elasto-plastice, sunt posibile următoarele transformări reciproce (fig.8.2).

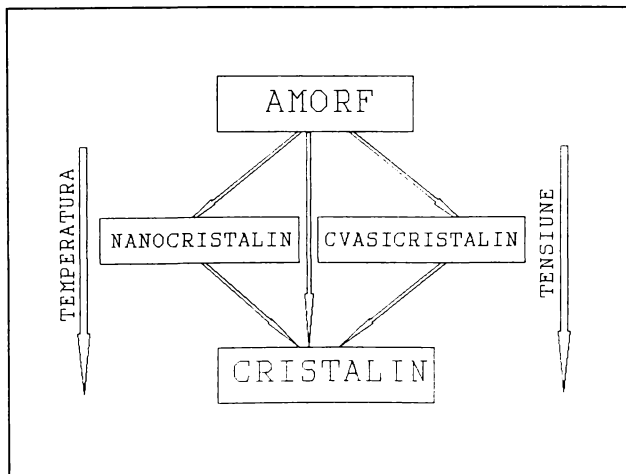


Fig.8.2 Transformările structurilor de solidificare

Intre aceste categorii de structuri nu există o delimitare evidentă și unanim acceptată, fapt dovedit și prin utilizarea de către unii autori a modelului "sferelor dure împachetate aleator" (specific materialelor cvasicristaline) sau chiar a modelului nanocristalin (specific materialelor nanocristaline) pentru explicarea structurii sticlelor metalice.

2. Pe baza datelor din literatura de specialitate referitoare la posibilitățile de obținere și la caracteristicile de exploatare ale structurilor analizate s-a concluzionat că, pentru utilizarea ca materiale magnetice moi, cele mai interesante materiale sunt sticlele metalice care acoperă o plajă foarte largă de valori ale proprietăților magnetice (permeabilitate magnetică maximă $\mu_{\max}=(2\dots 11 \times 10^6)$, inducție de saturație $B_s=(0,4\dots 1,5)$ T, câmp coercitiv $H_c=(0,5\dots 8)$ A/m, constantă de magnetostricțiune $\lambda=(-4 \times 10^{-5}\dots +30 \times 10^{-5})$ și pot fi elaborate, în condițiile tehnologice concrete, sub formă de benzi cu grosimi de (20...60) μm și cu lățimi de (2...20) mm adaptate atât pentru încercările fizice ale materialelor cât și pentru utilizarea lor în circuite magnetice.

3. Stabilirea unei metode de determinare a compoziției aliajelor ternare și cuaternare pe bază de Fe și Ni care să asigure o ușoară amorfizare prin răcirea ultrarapidă a topiturii. Metoda pornește de la modelul "sferelor dure împachetate aleator" aplicat pentru un aliaj binar metal-metaloid, și ține seama și de interacțiunile posibile dintre atomii componentelor fiind aplicată pentru determinarea concentrației minime de fosfor din aliajele ternare Fe-Ni-P funcție de factorul de formă λ_0' , de diferențele de mărime ΔV și de concentrațiile de Fe și de Ni cu o relație de forma:

$$C_P^{\min} = \frac{\lambda_0' - \left| \frac{\Delta V_{FeNi}}{V_{Fe}} \right| \times C_{Ni}}{\left| \frac{\Delta V_{FeP}}{V_{Fe}} \right|} \quad (1)$$

Relația a fost extinsă și la aliajele cuaternare de tipul (Fe,Ni)-B-P, (Fe,Ni)-C-P și (Fe,Ni,Cr)-P. Rezultatele obținute au fost comparate cu cele recomandate de alți autori și verificate experimental pentru aliajele $(\text{Fe,Ni})_{80}\text{P}_{20-x}\text{B}_x$.

Pe această cale se poate obține o primă estimare a capacității de amorfizare fiind posibilă reglarea compoziției chimice și eliminarea unor determinări experimentale laborioase;

4. Procesul de solidificare a aliajelor Fe-Ni-P-(B) se studiază pentru cazul producerii a benzilor prin metoda "Planar Flow Casting". Pentru benzile cu grosimi mai mari de 60 μm se stabilesc etapele procesului de cristalizare și se explică structura columnară de pe suprafața de contact cu rola și structura celulară din vecinătatea suprafeței libere a benzii. Pentru benzile cu grosimi mai mici, la care viteza de răcire este suficient de mare pentru a evita cristalizarea, se evidențiază experimental prezența, pe suprafața liberă, a unor formațiuni celulare bogate în fosfor care produc o anizotropie pe secțiunea benzii și constituie zonele de amorțire a cristalizării la încălzire.

5. Pornind de la parametrii cinetici ai procesului de cristalizare (capacitate de cristalizare și viteză de creștere a cristalelor) exprimați în funcție de caracteristicile aliajului analizat (temperatură de topire, temperatură de tranziție vitrosă, temperatură de încălzire a topiturii, vâscozitate dinamică, etc.) s-a determinat prin calcul valoarea duratei de incubare a cristalizării conform relației Johnson-Mehl-Avrami. Exprimând valoarea duratei de cristalizare în funcție de fracția cristalină x s-au trasat curbele de început de cristalizare (pentru $x=0,01$) și de sfârșit de cristalizare (pentru $x=1$).

Prin prelucrarea acestor curbe a fost obținută diagrama termocinetică de solidificare de pe care se poate determina valoarea vitezei minime de răcire care permite evitarea cristalizării unui aliaj metalic. Pentru cazul aliajului $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$ s-a calculat o viteză de răcire de $2,77 \times 10^6$ °C/s pentru o proporție mai mică de 1% fază cristalină și respectiv $1,36 \times 10^6$ °C/s pentru de 20% fază cristalină.

Aceste valori au fost comparate cu cele determinate printr-un program de estimare prin calcul a vitezei de răcire a benzilor pe substrat metalic, pornind de la ecuațiile transferului de căldură în timpul procesului. S-a determinat distribuția temperaturii pe secțiunea benzii în vecinătatea duzei de ejectare care a permis calcularea vitezei de răcire pentru diferite condiții de elaborare ($4,7 \times 10^6$ °C/s pentru benzi cu grosimea de 40μm și $1,2 \times 10^6$ °C/s pentru benzi cu grosimea de 80μm).

6. Pe baza datelor prezentate anterior a fost stabilit domeniul optim de compoziție pentru aliajele primare care se caracterizează printr-o viteză de amorfizare ușor de realizat și să asigure performanțe înalte de exploatare la un preț de cost convenabil. S-a optat pentru aliajele $(\text{Fe,Ni})_{80}(\text{P,B})_{20}$ care pot înlocui cu succes aliajele cristaline cu permeabilitate înaltă de tip Permalloy.

A fost proiectată și realizată o instalație de laborator pentru obținerea de benzi amorfe prin metodele "Planar Flow Casting" (PFC) și "Melt Spinning" (MS).

Instalația permite turnarea a 200 g aliaj, asigurând temperaturi de încălzire a topiturii de 1000...1300 °C în creuzete de cuarț cu fante realizate prin diferite variante constructive (prelucrate prin eroziune cu ultrasunete, din prisme de cuarț sau de ceramică tehnică fixate mecanic, etc.), presiuni de ejectare constante pe toată durata tunării cuprinse în intervalul 0,4...1,2 atm, viteze tangențiale ale rolei de 10...30m/s, posibilități de realizare a tuturor mișcărilor de poziționare și de reglaj cu precizie de 0,1 mm în condițiile unei rigidități bune și reducerii vibrațiilor în timpul funcționării.

Experimentările realizate pe această instalație au contribuit la obținerea unui brevet de invenție (OSIM 109041 C) pentru o instalație pilot bazată pe același principiu;

Pentru a analiza influența factorilor tehnologici și structurali asupra procesului de obținere a benzilor amorfe sunt studiate cele două metode de elaborare a benzilor amorfe (PFC și MS) pentru a determina parametrii cu cea mai mare influență în creșterea vitezei de răcire a topiturii și în obținerea unor produse cu formă geometrică adaptată utilizării.

Benzile obținute prin cele două metode au fost supuse încercărilor experimentale (analize cu raze X, microscopie optică și electronică, încercări de microduritate, analiză termică diferențială, încercări magnetice) care au confirmat obținerea unor structuri amorfe și au permis caracterizarea acestora din punct de vedere al caracteristicilor fizice și al calității geometrice.

7. Deoarece performanțele benzilor amorfe sunt dependente de **termostabilitatea** lor, au fost efectuate ample cercetări pentru studierea transformărilor structurale ce apar la încălzire și determinarea stabilității termice a aliajelor elaborate. Încercările efectuate au permis:

- stabilirea **temperaturilor de cristalizare** la încălzirea izotermă și anizotermă care pentru aliajul $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$ au valorile de 380 și respectiv 392 °C;

- trasarea **curbelor cinetice de cristalizare** pe baza relațiilor din literatură, pe baza curbelor de difracție obținute la probe aflate în diferite stadii de cristalizare și pe baza curbelor de analiză termică diferențială;

- trasarea **diagramelor termocinetice de cristalizare de tip CCT și TTT** de pe care se poate estima durata de funcționare la o anumită temperatură fără ca procesul de cristalizare să fie amorțat. La aliajul $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$ s-a determinat o durată de cristalizare de 114 ani la temperatura de 200 °C și de numai 200 ore la temperatura de 300 °C);

- determinarea **energiei de activare a cristalizării** care, pentru cele două faze apărute în timpul cristalizării, are valori de are valori de 289,5 și respectiv 415 KJ/mol.

Analizele structurale prin metalografie optică și electronică pe probe aflate în diverse stadii de cristalizare confirmă mecanismul de cristalizare eutectică estimat în studiul teoretic.

8. Pentru caracterizarea aliajelor elaborate din punct de vedere al proprietăților de exploatare ale benzilor, au fost determinate **mărimile magnetice de material** cu ajutorul unei instalații pentru ridicarea curbei de histerezis bazată pe

procesarea unei tensiuni induse într-o bobină de sondaj prin variația fluxului printr-o probă feromagnetică situată într-un câmp variabil ultralent.

Au fost obținute proprietăți magnetice (permeabilitate, câmp coercitiv, pierderi prin histerezis) apropiate de cele ale aliajelor cristaline pe bază de nichel de tip Permalloy;

Tratamentele termice ulterioare pot contribui la micșorarea câmpului coercitiv și a pierderilor prin histerezis și permit reducerea sau chiar eliminarea influenței tensiunilor interne asupra caracteristicilor magnetice. Astfel a fost stabilită temperatura de încălzire de 300 °C la durată de 60 minute care reduce câmpul coercitiv de la 8 A/m la 2 A/m și pierderile magnetice de la 1100 J/m³ la 720 J/m³;

Material	Inducția magnetică T	Permeabilitatea maximă x10 ⁵	Câmp coercitiv A/m	Pierderi prin histerezis J/m ³
Fe ₄₂ Ni ₃₈ P ₁₆ B ₄ netratat	0,75	5	8	1100
Fe ₄₂ Ni ₃₈ P ₁₆ B ₄ recopt	0,75	11	2.1	720
Permalloy 78	1	4	4	1000

Pentru caracterizarea materialelor din punct de vedere al caracteristicilor magnetoelastice s-a studiat efectul Villari pentru diferite stări de tratament termic aplicat materialului.

S-a stabilit că în stare netratată probele din aliajul Fe₄₂Ni₃₈P₁₆B₄ au o constantă de magnetostricțiune $\lambda=29 \times 10^{-6}$ iar, prin aplicarea unei recoaceri de relaxare, această valoare se reduce până la zero pentru cazul solicitării prin tracțiune.

Pe baza acestor caracteristici magnetice, a dimensiunilor caracteristice (grosime de 20...60μm, lățime de 2...20 mm, lungime foarte mare) și a proprietăților mecanice (rezistența, duritate și tenacitate de valori ridicate), s-au studiat posibilitățile de utilizare a acestor materiale în aplicații industriale (ecrane magnetice pentru aparate de măsură sau pentru cabluri electrice, miezuri magnetice pentru circuite miniaturizate și pentru frecvențe ridicate).

Un calcul tehnico-economic efectuat în acest scop indică pentru aliajul $Fe_{42}Ni_{38}P_{16}B_4$ un preț de cost comparabil cu cel al Permalloy-ului pe care îl poate înlocui la ecranare iar pierderile magnetice mai reduse justifică utilizarea aliajului amorf la miezuri magnetice deoarece diferența de preț comparativ cu aliajele Fe-Si se amortizează pe seama reducerii consumului de energie.

Lucrarea nu elucidează toate problemele legate de producerea și utilizarea aliajelor Fe-Ni-P-(B) iar cercetările ulterioare vor fi orientate în următoarele direcții:

- optimizarea compozițională a aliajelor din familia Fe-Ni-P-(B) pentru îmbunătățirea capacității de amorfizare și a caracteristicilor de exploatare;
- perfecționarea instalației de elaborare pentru obținerea unei mai mari varietăți de tipodimensiuni ale produselor obținute (benzi cu lățimi mai mari de 20 mm și fire cu secțiune circulară);
- îmbunătățirea tehnologiei de elaborare prin posibilitatea urmării și reglării tuturor parametrilor în timpul turnării cu scopul de a se asigura o mai bună reproductibilitate a procesului de elaborare;
- continuarea cercetărilor privind influența unor parametri tehnologici și structurali asupra structurii obținute prin solidificare ultrarapidă și asupra transformărilor pe care aceasta le suferă la încălzire;
- studii tehnico-economice pentru aplicații industriale ale acestei familii de aliaje.

BIBLIOGRAFIE

1. Trușculescu M. ș.a. Metale amorfe
Editura tehnică, București 1988
2. Nelson D. Le quasi-cristaux
Pour la Science, Octobre 1986,
pg.83-92
3. Sadoc J.F. Etude de la structure et de quelques
propriétés magnétiques des alliages
amorphes, Université Paris Sud, 1976
4. Nelson D. Politetrahedale order in condensed
matter, Solid State Phys., Vol. 42 1989
5. Ishihara N. Quasicrystal formed by Rapid Quenching
Transactions ISIJ Vol. 28 1988 pg.1-6
6. Ishihara N. ș.a. Penrose Patterns and Related
Structures, Acta Cryst.(1988) A44,
pg.508-516
7. Ishihara N. Periodic and aperiodic lattices
Materials Science Forum Vol.22-24
(1987) pg.223-237
8. Keiichi N. Calculation of Structure Factor for
Three-Dimensions Penros Tilting
Journal of the Physical Society of
Japan vol. 55, No 6, 1986 pg.1795-1798
9. Nishitani S. ș.a. Growth of Quasicrystals,
Materials Science and Engineering, 99
(1988) pg.443-447
10. Nishitani S. ș.a. Formation of Al-Cr Quasicrystals by
RF-Sputtering, Transaction of the
Japan Institute of Metals Vol.28, No 8
(1987) pg. 679-681
11. Dubois J. ș.a. Transformation of amorphous Al-Cu-V
alloys into a new icosahedral phase
Scripta Metallurgica Vol 23
pg.1069-1074 1989

12. Chenal B. ş.a. Neutron diffraction study of amorphus and amorphous and liquid Al-Ni-Si alloys, Technnical conf. Advanced Materials Paris 1987
13. Parthasarathy G.ş.a. High pressure crystallisation of Al-Mn alloys with 5-fold symmetry Quasicrystals, Int. Conf. San Diego 1985 pg.373-378
14. Birringer R. Nanocrystalline Materials Materials Science and Engineering A 117 (1989) pg. 339
15. Sosnin V. Structure of microcrystallinne liquid-quenched Fe-alloy Key Engineering Materials Vol 40-41 (1990) pg.305-310
16. Seong C. ş.a. Temperature Dependence of the Magnettisation of nanocrystalline Fe-Co-Cu-Si-B Alloy, IEEE Tr.Mg. 26 No 5 pg.2421-2423
17. Polido E. ş.a. Mossbaer Spectroscopy in Nanocrystalline Materials, IEEE Tr.Mg. 26 No.5 pg 2424-2426
18. Klinger T. ş.a. 3D-CAD of an Amorphous Magneto-strictive Sensor for Mornitoring the movement of the human spine IEEE Tr.Mg. 26 No. 5 pg. 2397-2399
19. Chen H ş.a. Deformation-induced nanorystal formation in shear bands of amorphous alloys, Nature Vol 367 1994 pg.541-543
20. Riontino M. ş.a. Structural relaxation in metallic glasses, Key Engineering Materials, Vol 40-41 (1990) pg.155-164
21. Seong-Cho Yu s.a. Temperature dependence of the magnetization of nanocrystalline Fe-Co-Nb-Cu-Si-B alloy IEEE Transaction of Magnetics Vol.28, No5, Sept. 1992 pag.221-223

22. Becherescu D. ș.a. Chimia stării solide, Vol. I Editura Stiințifică și Enciclopedică, București 1983
23. Masumoto T. Recent rechearches Development of Amouphous Magnetic Alloys, Conference of Metallic Glasses Science and Technology Budapest, 1980, vol.1, pag.121
24. Dubois J.M. Preparation, proprietes et exploration des verres metalliques T.T. 222 1988
25. * * * Aliaj amorf, brevet invenție 382823 SUA 1985
26. Papon,A. ș.a. Production of microcrystalline and amorphous Al-Si alloys, Rapidly Solidified Materials Int. Conf. San Diego 1985 pg.317-325
27. * * * Amorphous Metals VITROVAC -Alloys and Applications Prospect VACUUMSCHMELZE ~~Ch~~
28. Zaveta K. s.a. Magnetic proprieties of amourphus metallic materials Conf. Am.Met.Mat. Smolenice, 1978, vol.5 pag.367
29. Duddale I.S. s.a. Metallic glasses:properties and aplications Endeavour N.S. Vol.9, No2, 1985, pag.62-65
30. Nielsen O.V. s.a. Experiments concerning the origin of stress anneal induced magnetic anisotropy in metallic glass ribbons Journal of magnetism and Metallic materials 46(1985) pag.344-389
- 31.Luborsky F.E. s.a. Magnetically Induced Anisotropy in Amorphous Alloys of Fe-Ni-P-B IEEE Transactions on Magnetics, vol.Mag-13 No5. Sept.1977
32. Yu H.Y. s.a. Magnetic Anisotropy of feromagnetic Amorphous Ribbons by Field Quenching Technique IEEE Transaction on magnetics vol. Mag.22, nr.5 sept. 1986
33. Răduță A. Tendințe actuale în fabricarea materialelor magnetice moi, Referat, 1992

34. Constantinescu S. Cercetări privind recristalizarea primară și secundară a oțelului silicios cu grăunți orientați pentru transformatoare electrice, Teză de doctorat, I.P.Timișoara 1986
35. Jaschinski, W.s.a Amorphe Metalle-Entwicklung einer neuen werkstoffklasse Tech.Mitt.Krupp Forsch-Ber, Band 39 (1981) H1
36. Surinach, S. ș.a. Influence of the nature of metalloid on the morphology and cristalization kinetics of Fe-Co-B-Si alloy Key Eng.Mat. Vol.40-41(1990) pg.125-130
37. Trușculescu M., Răduță A. Cercetari privind elaborarea si prelucrarea mecano-tehnica a unor materiale cu punctului Curie controlat. Rev. "Metalurgia", 6 (1992) pg 23.
38. Trușculescu M., Răduță A., Serban V. Nouă tehnologie de fabricare a placutelor termo-compensatoare folosite la contoarelor electrice. Simpozionul national SMT Cluj Napoca 1993, pg.25-29
39. Trușculescu M., Răduță, s.a. Aliaje termo-compensatoare Brevet 109350C1 OSIM 1996
40. Trușculescu M.,...Răduță A. ș.a. Aliaj amorf, Dosar OSIM 147707/14.12.1991
41. Coudirechon G. s.a. Anisotropies, textures et propriétés magnétiques de quelques alliages industriels MES Revue de Metallurgie - Avril 1985 pg.199-206
42. Geru N. Teoria structurală a proprietăților materialelor, E.D.P. București, 1980
43. Koster U. ș.a. Mechanical Properties of Amorphous Alloys, Conference of Metallic Glasses Science and Technology, Budapest, 1980, vol.2, pg.91-106

44. Bigat J. Preparation of metallic glass and its influence on the properties, Summer School on Amorphous Metals, Wilga Poland 1985 pg.1-31
45. Chen H.S. ş.a. Preparation of glassy metals, Ann. Rev. Mater. Sci. 1980. 10 pg. 363-291
46. Ueno S. Evaluation of the optimum solute concentration for good formability in multicomponent alloys, RSM Int. Conf. San Diego 1984 pg. 153-160
47. Davies H. Metallic glass formation from the melt, Physics and Application Vol 5 1978 pg.107-128
48. Scott M. ş.a. The crystallization of the amorphous alloy Fe-Ni-P-B, Journal of Materials Science 15 (1980) pg. 1130-1139
49. Graham G. ş.a. Magnetic properties of amorphous alloys, An. Rev. Mat. Sci. 8 pg. 423
50. Waseda Y. Structural investigation of amorphous Fe-Ni-B alloys, Journal of Materials Science 15(1980) pg.1252-1298
51. Baum B. Topituri metalice, Editura Tehnică, Bucureşti 1982
52. Dubois J.M. The chemical twinning model as a possible guide to choice of new glass forming composition, Rapidly Quenched metals, Elsevier Science Publisher BV 1995, pg.197-202
53. Taloi D. Teoria proceselor metalurgice, EDP Bucureşti 1984
54. Vacu S ş.a. Metalurgia feroaliajelor, E.D.P., Bucureşti, 1980
55. Hansen M. Strukturi gosinih splavov, Moskova, Metallurghizdat, 1962
56. Răduţă A. Cercetări privind influenţa factorilor tehnologici şi structurali asupra caracteristicilor materialelor magnetice moi cu structură amorfă, Referat II 1994

57. * * * Elaborarea si caracterizarea materialelor amorfe cu un ansamblu deosebit de proprietati fizice-mecanice- chimice. Contract 475 2B, 1994, MCT
58. Gâdea S. ş.a. Aliaje amorfe, Ed. Stiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1988
59. Mesmer R.P. Theoretical evidence for specificity of metal-metalloid interaction in Fe-Ni-P-B glasses, Conference of Metallic Glasses Science and Technology, Budapest, 1980, vol.2, pg.317-320
60. Truşculescu M., Răduţă A, Nicoară M. Studiul maerialelor Intrebări şi răspunsuri, Ed. Eurobit, Timişoara 1995
61. Moret F.ş.a. Crystallization of Ni-Nb amorphous alloys Rapidly Solidified Materials Int. Conf. San Diego 1985 pg.233-240
62. Christian J.W. ş.a. The Theory of Transformation in Metals and Alloys, I, Pergamon Press, Oxford, 1965
63. Decker, P. ş.a. Model calculation on the solidification and cristalization processes during melt spinning, Conference of Metallic Glasses Science and Technology, Budapest, 1980, vol.2, pg.181-188
64. Truşculescu M., Răduţă A Studii si cercetari asupra elaborarii, tratamentelor termice si caracteristicilor magnetice si mecanice ale aliajelor Fe-B-Si-C si Fe-Cr-P. Memoriile sectiilor stiintifice, seria IV, Tom XII, Ed. Academiei, 1991, pg.353.
65. Trusculescu M, V.Serban, A.Raduta Benzi din materiale magnetice moi Rev. "Metalurgia", 42 (1992) pg 283.
66. Truşculescu M., Răduţă A., s.a. Instalatie pentru obtinerea benzilor metalice amorfe, Brevet 109041C1 OSIM 1996

67. Son D. s.a. Force sensor making use of change in the maximum induction of an amorphous alloy IEEE Transaction of Magnetics Vol.26, No5, Sept. 1990 pag.201-203
68. Moret F. ș.a. Correlation of pyrometrically measured cooling rates and microstructure of iron 6,3%wt silicon,RSM Int.Conf. San Diego 1984
69. * * * Cercetari asupra realizarii si caracterizarii unor materiale magnetice moi cu continut redus in Ni si cu un ansamblu deosebit de proprietati de exploatare. Contract 1/1991 din 1989 IAEM Timisoara
70. Siemko A. ș.a. Resistance changes after stress-annealing in Co-based metallic glasses, Key Eng. Mat.Vol. 40-41 pg. 119-124
71. Chou T. ș.a. Ultrathin Fe-based Amorphous Ribbon IEEE Tr. Mg. 26 No5 pg.2778-2780,1985
72. Gordon E. Stability of magnetic proprieties of metallic Glasses in IEEE Transaction on Magnetics, vol. Mag.21, nr.5, sept. 1985
73. Van den Benkel A. Structural relaxation in amorphous Fe-Ni-B, RSM Int. Conf. San Diego 1984 pg.193-203
74. Warlimont H. Aufbau und Eigenschaften Metallischer Glaser, Z. Metallkunde Bd 69(1978) pg 212-220
75. Ilekovo E. ș.a. Kinetics of nonisothermal crystallization of amorphous Pd-Si based alloys, Physics and Applications Vol. 5 1978, pg. 165-172
76. Budurov S. ș.a. Crystallization and relaxation of Fe-Co-B amorphous alloys rapidly quenched from the melt, Key Ing. Mat. San Diego 1984 pg.93-100

77. Tarnoczi T. Effect of structural relaxation on the Curie temperature in metallic glasses, Physics of magnetic materials, 1984, pg.213-223
78. Kemeny T. s.a. Structural relaxation in ferromagnetic metallic glasses, Journal de Physique, Tom 41, 1980 pg.878
79. Kandoro J.W. s.a. Crystallisation of Fe-Ni-B Amorphous alloys Hiperfin Interaction 55 (1990) 993-1000
80. Oleszak D. s.a. Crystallization of Fe-B metallic glasses, Key Eng. Mat. Vol. 40-41 pg.131-136
81. Koplewicz M.s.a. Crystallization of the Amorphous Fe-Ni-S-B Alloy due the Pulse Heating Hyperfin Interaction 55(1990) pg. 1009-1012
82. Schmidt I.s.a. The formation of metastable Crystalline Phases and Glasses in splat-caded Fe-C-Alloys z. Metallkde. Bd. 69 H.4
83. Mihalca I., Ercuța A., Serban A., Răduță A. Caracteristici magnetice ale benzilor amorfe de tip Fe-Cr-P. Revista de Tratamente Termice si Ingineria suprafetelor nr.3/1993, pg. 24-30
84. Gillessen F s.a. Crystal nucleation and glass-forming ability of Cu-Zr in a containerless state, Materials Science and Engineering, 97(1988) pg.147-151
85. Burke, J. The Kinetics of Transformation in Metals Pergamon Pres, 1965
86. * * * Caracterizarea structurala, determinarea proprietatilor magnetice si stabilitatea termica a benzilor amorfe Fe-Ni-P si a pulberilor amorfe Fe-Cr. Contract 184/1995 ICPE Buc.

87. * * * Identificarea transformărilor structurale care au loc la încălzirea benzilor și pulberilor amorfe Fe-Ni-P și Fe-Cr-P. MCT 1996.
88. Lemcke, M. Metallographische Untersuchungen an weichmagnetschen Glasern, Struers 3/1989 pg.13-15
89. Pascu D., Răduță A. Reactiv pentru atacul microscopic al materialelor amorfe Dosar OSIM 104388/30.08.1991
90. Koster U. ș.a. Surface crystallization of metall-metalloid glasses, Key Eng. Mat. Vol 40-41 pg.53-62
91. Mihalca I, Ercuța A, Serban V., Răduță A., Liță M. Proprietăți magnetice ale aliajului de tip Fe-Ni-Cr. Sesiunea de comunicări Resita, 27-28 Sept 1991, pag. 219.
92. Gibbe, M. D.C. Magnetic properties of metallic Glasses after Flash annealing IEEE 1984
93. * * * VITROVAC 6025F VITRORERM 500F Tape-Wound Cores for Common Mode Chokes Prospect VACUUMSCHMELZE GmbH
94. * * * VITROVAC 6025F VITRORERM 500F Tape-Wound Cores in Power Transformers Prospect VACUUMSCHMELZE GmbH
95. * * * Kilowatt-Power Transformers for Switched Power Supplies Prospect VACUUMSCHMELZE GmbH
96. Ferreirinho J. s.a. As susceptibility of as-quenched and laser annealed metallic glasses Journal of Magnetism and Magnetic Materials 88(1990) pg. 281-286
97. A. Răduță ș.a. Aliaje amorfe Fe-Ni-P. Analiza stării amorfe și a recristalizării. Zilele Academiei Timisoara 1995 pg.29-39

98. A. Răduță, s.a. Termostability of Fe-Ni-P-B amorphous alloys. Internațional Conference on Power Metallurgy, Cluj-Napoca 1996, pg.519-524
99. Duhaj, P. Amorphous-Crystalline Phase Transformation, Conferinca on Metallic Glasses, Budapest 1990, Vol.1 pg.29-40
100. Trușculescu M., Răduță A., Serban V. Contribuții la realizarea instalațiilor de răcire ultrarapida a materialelor metalice. Simpozionul național SMTT Cluj Napoca 1993
101. * * * Metals and Materials for Research and Industry, Goodfellow Metals Limited, 1992-1993
102. Chu M.G. ș.a. Microstructure and heat flow in melt-spun aluminium alloys, Rapidly Solidified Materials Int. Conf. San Diego 1985 pg.311-316
103. Dunst A. ș.a. Formation of glassy spheres of Fe-Ni-P-B by containerless processing, Materials Science and Engineering, A113 (1991) pg.785-789

Conclusions and Original Contributions

The topic of this paper means to contribute the development of new kind of materials, and more specific technologies for producing soft – magnetic materials, by mean of ultra–rapid melt solidification.

Theoretical and experimental researches focused on this topic, emphasis some contributions of the author:

1. Bibliographic study of material structures which can be obtained by ultra–rapid melt solidification, specific producing conditions, and physical properties of these structures.

There were cleared out main aspects for characterisation of two material categories, with intermediate structure, between crystalline and amorphous (nanocrystalline material with grain size below 10 nm and quasicrystalline materials with 5th grade symmetric pseudo–icosaedric arrangement, incompatible with the triple axis periodicity of space).

Among amorphous materials, metallic glasses were studied (metallic alloys produced by melt solidification, with a quenching rate, high enough to avoid crystallisation), and investigation methods, suitable for identification of amorphous structure and amorphisation proportion were determined.

There were analysed metallurgical and technological parameters for producing metallic materials, with a structure different from crystals, in the classic meaning (amorphous, nanocrystalline and quasicrystalline).

It was concluded that all four categories of materials can be produced by rapid solidification of metallic melt, using different cooling speeds (maximum speed for producing amorphous structures and minimum speed for crystals) (fig. 8.1).

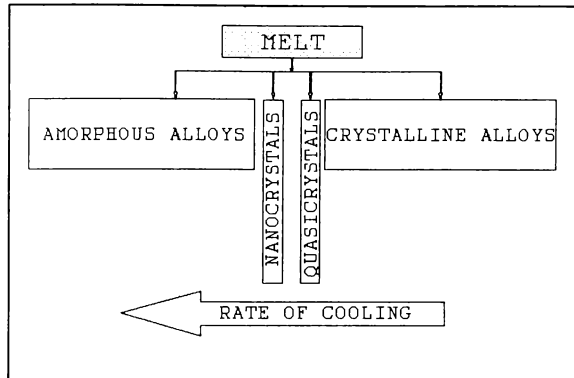


Fig.8.1 Melt solidification

Cooling rate level required for producing certain solidification structures depends on nature and concentration of components. Thorough analysis of forming conditions and transformations, taking place in above mentioned structures during warming up or elasto - plastic deformation, allow conclusion that following reciprocal transformation can take place (fig. 8.2):

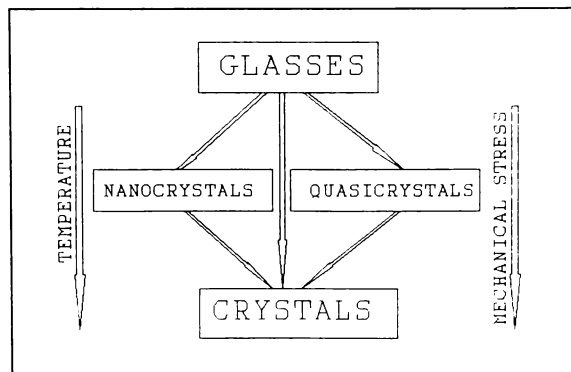


Fig. 8.2 Transformations of solidification structures

Between structure categories exists no obvious and unanimous delimitation, therefore some authors use the model of “random packed hard spheres” (specific to quasicrystalline materials) or even nanocrystalline model (specific to nanocrystalline materials), in order to explain metallic glass structures.

2. Based on bibliographic information about producing possibilities and utilisation – characteristics of studied materials, it was concluded that most interesting for use as soft – magnetic materials are metallic glasses, which cover a large range of magnetic properties (maximum magnetic permeability, coercitive field strenght etc.) and can be easily produced in ribbons with 20...60 μm width and 2...20 mm length, suitable for both testing of physical properties and use in magnetic circuits.

3. Settlement of a method for determining a composition of three or four component iron or nickel – base alloy, which allows easy amorphisation by mean of ultra rapid melt cooling.

Method is based on “random packed hard spheres” model applied on a binary metal – metalloid alloy, and takes in consideration possible interactions between component atoms. It can be used for determining minimum phosphorous content in three component Fe–Ni–P alloys, as a function shape factor λ_0 , size differences ΔV , and Ni , Fe contents:

$$C_P^{\min} = \frac{\lambda_0 - \left| \frac{\Delta V_{FeNi}}{V_{Fe}} \right| \times C_{Ni}}{\left| \frac{\Delta V_{FeP}}{V_{Fe}} \right|} \quad (1)$$

Equation (1) has been extended to four component (Fe, Ni)–B–P, (Fe, Ni)–C–P and (Fe, Ni, Cr)–P alloys. Results were compared with those published by other authors and experimentally verified for (Fe, Ni)_{80-x}–P_{20-x}–B_x.

This is the way a preliminary estimation of amorphisation capacity can be made, so chemical composition is easily regulated and laborious experiments are eliminated.

4. Solidification process of Fe–Ni–P–(B) alloys are studied in the case of ribbons produced through “Planar Flow Casting”. Stages of solidification process and explanations about columnar structure near the cooling wheel or cellular structure in the area of ribbon's free surface, are performed for ribbons with thickness greater than 60 μm . Cellular formation enriched in phosphorous appearing on surface, producing anisotropy and nucleation center on heating, are explained and experimentally evidenced for ribbons with smaller thickness, which have a sufficient cooling rate to avoid crystallisation.

5. Regarding kinetic parameters of crystallisation (solidification capacity and growing rate) as function of alloys characteristics (melting point, vitreous transition point, melt heating temperature, dynamic viscosity, etc.) a calculated value for incubation period of crystallisation is determined using Johnson – Mehl – Avrami law. Considering crystallisation period as a function of crystalline fraction x , curves for crystallisation start (at $x=0,01$) and crystallisation finish (at $x=1$) were plotted. A thermocinetic diagram for solidification is obtained after appropriate transformation, so it will be possible to determine values of minimum cooling rate, that avoid metallic alloy crystallisation. In case of $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloy the calculated values of cooling rate for less than 1% and about 20% crystalline material, is $2,77 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ and $1,36 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ respectively. These values are compared with those estimated by calculus using a model based on heat transfer equations. Temperature distribution in cross section of produced ribbon, near ejection nozzle is also determined, so that cooling rate for different producing condition can be calculate ($4,7 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ at 80 μm thickness).

6. Based on above presented data an optimum range for composition is determined for primary alloys, that are characterised by easy achievable amorphisation rate and high properties at low cost. There is a strong option for $(\text{Fe,Ni})_{80}(\text{P,B})_{20}$ alloys, which can successfully replace Permalloy crystalline alloys with high permeability.

A laboratory installation based on "Planar Flow Casting" (PFC) and "Melt Spinning" (MS) has been designed and constructed. This installation allows the casting of 200 g alloy, providing heating temperatures between 1000 and 1300°C, in quartz containers with thin nozzles realised in different constructions (eroded with ultrasounds, from quartz prisms or technical ceramic and mechanically firmed, etc.), constant ejection pressure during entire casting period between 0,4 and 1,2 atm, wheel tangential speeds between 10 and 30 m/s, position setting and regulation facilities within a 0,1 mm precision, together with a good stiffness and vibration absorption capacity when in use.

Experimental work carried out on this installation have contributed to achievement of an invention (Patent OSIM 109041) awarded for an installation based on the same principle.

In order to analyse all the influences of technological and structural parameters on producing amorphous ribbons, both kinds of procedures are studied (PFC and MS), to fully elucidate parameters with greater influence for increasing cooling rate of melt, and to successfully realise products with convenient geometric shape.

Ribbons produced in both ways have been subjected to experimental tests (X – ray diffraction, optic and transmission electronic microscopy, micro-hardness, thermal differential analysis, magnetic tests), which confirm achievement of amorphous structures and allow physical properties and geometric quality characterisation.

7. Because amorphous ribbon performances depend on thermal stability, extended researches have been made concerning structure transformations at material heating, and establishment of thermal stability for produced ribbons.

The results of above mentioned researches allow some conclusions:

- crystallisation points at isothermal and anisothermal heating of $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$ are 380 and 392 °C, respectively;
- based on bibliographic data, diffraction curves for samples, on different stages of crystallisation and on thermal differential curves, kinetic crystallisation curves have been successfully plotted;
- plots of type CCT and TTT thermokinetic crystallisation diagrams, that allow to determine for certain temperatures the period of time before crystallisation begins ($\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{38}\text{P}_{16}\text{B}_4$ has a 114 year period of amorphous – crystal transition at 200 °C, and only 200 hours at 300 °C);
- determination of crystallisation activating energy , which is 2895 kJ/mol for the first crystallised phase and 412,95 kJ/mol for the second. Structural analysis by mean of optic and electronic metallography for samples on different stages of re-crystallisation confirm crystallisation mechanism predicted in theoretic studies.

8. Tests of magnetic properties have been made in order to characterise functional properties of produced material. Therefore, it has been used an equipment to plot hysteresis curves, based on processing an inducted tension in a testing solenoid by mean of a changing flux produced in a ferromagnetic sample by a ultra – slow variably field.

Magnetic properties values (permeability, coercitive field strength, hysteresis losses) close to those of crystalline nickel-based Permalloy alloys have been realised.

Subsequent heat treatments can produce ~~decreases~~ in coercitive field strength, hysteresis losses ~~and reduce or even~~ eliminate internal tension influence upon magnetic ~~characteristics~~. Heating at 300 °C / 60 minutes reduce coercitive field strength, ~~hysteresis~~ losses as in following table:

Materials	Saturation induction T	Max. permeability $\times 10^5$	Coercitive field A/m	Hysteresis losses J/m^3
Fe ₄₂ Ni ₃₈ P ₁₆ B ₄ untreated	0,75	5	8	1100
Fe ₄₂ Ni ₃₈ P ₁₆ B ₄ annealed	0,75	11	2.1	720
Permalloy 78	1	4	4	1000

With the exception of magnetic induction, amorphous alloy properties can be improved beyond those performed by Permalloy. In order to characterise magneto - elastic properties of material Villari effect has been studied for different post - heat treatment states. Untreated Fe₄₂Ni₃₈P₁₆B₄ alloy has a magnetostriction constant of $\lambda=29 \times 10^{-6}$ and after relaxation annealing this value decreases to zero for tensile stresses.

Considering magnetic properties, sizes (20...60 μm thickness, 2..20 mm width, considerable length) and mechanical properties (strength, hardness, toughness), opportunities to apply produced materials on industrial scale (magnetic shields for measuring equipment, magnetic cores for miniaturised circuits and high frequency).

Technical and economic estimates stress out that cost of Fe-Ni-P-B alloys are about the same with Permalloy, which can be therefore replaced in protection applications. Lower hysteresis losses may be good justification to use amorphous alloy for magnetic cores instead Fe-Si alloys, since price difference pays back in energy saving.

Paper does not give answers to all problems of producing and usage Fe–Ni–P–B alloys, future studies should focus on following topics:

- compositional optimisation of Fe–Ni–P–B alloys to increase amorphisation capacity and functional properties;
- production equipment improvement to enlarge dimensional range of products (width over 20 mm, ribbons with circular cross – section);
- advance in production technology in order to control all casting parameters, for a better reproducibility of process;
- extension of researches concerning influence of technological and structural parameters upon structure obtained through ultra – rapid solidification and transformation that occur at heating;
- technical and economic studies for industrial scale application of these alloys;

Table of Content

1. Structural features and specific properties of rapid solidified metallic materials	4
1.1. Amorphous, quasicrystalline and nanocrystalline state	4
1.1.1. Quasicrystalline structure	5
1.1.2. Nanocrystalline structure	9
1.2. Metallic glasses - one particular case of amorphous metal	15
1.3. Identification of amorphous structure and evaluation of amorphisation degree	17
2. Functional characteristics of soft magnetic metallic glasses	20
2.1. Classification of soft magnetic metallic glasses	20
2.2. Magnetic characteristics of metallic glasses	24
2.3. Mechanic characteristics of metallic glasses	30
2.4. Influence of chemical composition and elaboration condition on metallic glasses characteristics	38
3. Study of solidification process at Fe-Ni-P -system	42
3.1. Influence of thermodynamic parameters upon amorphisation process	43
3.2. Evaluation of component concentrations for increasing amorphisation ability	46
3.3. Calculus of chemical composition for Fe-Ni-P system alloys	50
3.4. Researches on structure of ternary Fe-Ni-P system alloys	54
3.4.1. Properties of Fe-Ni-P melt	54
3.4.2. Equilibrium structures of Fe-Ni-P alloys	58
3.5. Chemical composition and structure of experimentally elaborated primary alloys	61
3.6. Solidification processes on cooling of Fe-Ni-P system alloys	66
4. Calculus of cooling rate for Fe-Ni-P alloys amorphisation	73
4.1. Kinetics of metallic glasses producing processes	73
4.2. Influence of cooling rate upon solidification structure	88
5. Producing of Fe-Ni-P amorphous ribbons	95
5.1. Designing of an installation for producing amorphous ribbons	95
5.2. Influence of technological parameters upon geometric characteristic of amorphous ribbons	105
6. Thermostability of Fe-Ni-P amorphous alloys	125
6.1. Structural changes on heating of metallic glasses	125
6.2. Determining crystallisation temperature of Fe-Ni-P amorphous alloys	132
6.3. Determining activating energy for crystallisation	135
6.4. Kinetics of crystallisation process	139
7. Determining magnetic performances of Fe-Ni-P amorphous alloys	150
7.1. Measuring magnetic properties of material	150
7.2. Magnetoelastic properties of Fe-Ni-P amorphous alloys	165
8. Conclusions and Original Contributions	175
Bibliography	
Conclusions and Original Contributions	

CURRICULUM VITAE

1. RADUTA AUREL, nascut la 24 iulie 1957 in localitatea Ostrovu Mare, jud. Mehedinti.
2. Parinti: Raduta Ghita, Raduta Domnica, pensionari
3. Studii: 1972-1976 Liceul "TRAIAN" Drobeta Turnu Severin
1982-1982 Institutul Politehnic Timisoara,
Facultatea de Mecanica,
Specializarea Tehnologia constructiilor de masini
1990-1997 - Pregatirea tezei de doctorat in Metalurgie fizica
4. Activitate tehnica, stiintifica, didactica
 - 4.1. Functii:
1982-1984 - inginer stagiar la MEVA Drobeta Turnu Severin
1984-1986 - asistent stagiar la disciplina Studiul metalelor, Facultatea de Mecanica
Institutul Politehnic Timisoara
1986-1991 - asistent la disciplinele Studiul metalelor, Selectia si utilizarea materialelor,
Tratamente Termice, Materiale si tratamente termice pentru structuri sudate
1991-1997 - sef de lucrari la disciplinele:
Studiul metalelor,
Studiul si tehnologia materialelor,
Transformari de faza in stare solida,
Tehnologia deformarii plastice,
Utilaje pentru deformari plastice
 - 4.2. Publicatii:
Studiul materialelor - Analize si incercari Lito. UPT 1992 (coautor)
Studiul materialelor - intrebari si raspunsuri ED.Eurobit 1995 (coautor)
45 lucrari stiintifice publicate
14 protocoale de cercetare stiintifica contractuala (responsabil de laborator)
4 brevete de inventie (in colaborare)

Activitatea de cercetare este orientata in domeniile:
ELABORAREA SI CARACTERIZAREA UNOR MATERIALE NOI:
TEHNOLOGII DE PRELUCRARE MECANO-TERMICA A MATERIALELOR METALICE.
5. Familia: casatorit din 1978 cu Mihaela Raduta
un fiu Radu Raduta nascut in 1982
fiica Ana Raduta nascuta in 1985
6. Domiciliu: Timisoara, Ion Ionescu de la Brad B130, ap 12
7. Locul de munca: Universitatea Politehnica Timisoara,
Facultatea de Mecanica,
Catedra Stiinta materialelor si tratamente termice
8. Limbi straine: franceza (scris, citit, vorbit), engleza (scris, citit)