UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN TIMIŞOARA FACULTATEA DE MECANICĂ Catedra Stiinta Materialelor și Tratamente Termice

## Ing. GABRIEL TRAIAN BORUGĂ

# **CERCETĂRI PRIVIND ELABORAREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR ALIAJE AMORFE** FEROASE FOLOSITE ÎN ELECTRONICĂ **ŞI ELECTROTEHNICĂ**

= ALIAJE Fe-Co-B-Si =

## **TEZĂ DE DOCTORAT**

## CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC Prof. dr. ing. MARIN TRUSCULESCU

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMISOARA

ARACTEDSSATER	D. Strand M.	*
TIMIS	$\mathcal{F} = \mathcal{F}$	
SIDUCT: CA		,
Nr. Widness	•	46
	te terre a succession and the second	

TIMIŞOARA 2001

## **CUPRINS**

Introducere	2						
1. Cerinte impuse materialelor folosite in electronica si electrotehnica	6						
1.1 Principalele caracteristici ale materialelor folosite in electronica si							
electrotehnica	6						
1.2.Mărci uzuale și caracteristicile lor	<sup>.</sup> 11						
1.3. Aliaje amorfe feromagnetice moi – caracteristici magnetice	20						
1.4. Familii de aliaje Fe-Co-B-Si	25						
1.4.1. Alegerea domeniului compozitional	25						
1.4.2. Performanțe magnetice	30						
1.4.3. Domenii de utilizare	31						
2. Elaborarea si prelucrarea mecano-termica a aliajelor Fe-Co-B-Si	33						
2.1. Alegerea domeniului compozitional pentru aliajele fe-Co-B-Si	33						
2.1.1. Diagrame de echilibru fazic	34						
2.1.2. Diagrame ternare	38						
2.2. Materii prime folosite	40						
2.3. Tehnologii de elaborare	41						
2.4. Caracteristicile materialului primar	44						
3. Elaborarea si caracterizarea benzilor amorfe Fe-Co-B-Si	51						
3.1. Alegerea metodei de obținere a benzilor amorfe.	51						
3.2. Parametrii tehnologici pentru obținerea benzilor amorfe prin met	oda						
"melt spinning".	54						
3.3. Principalele caracteristici ale instalației de elaborare a benz	ilor						
amorfe.	61						
3.4. Cercetarea stării dimensionale și srtucturale a benzilor elaborate.	65						

3.5. Cercetări prin difracție de raze X a stării amorfe a benzilor elab	orate.						
3.6. Tratamente termice aplicate benzilor amorfe elaborate.	71						
3.7. Stabilitatea termică a benzilor amorfe elaborate.							
3.8. Concluzii.	84						
4. Caracteristicile magnetice ale benzilor amorfe Fe-Co-B-Si	85						
4.1. Metode folosite pentru măsurarea mărimilor magnetice	85						
4.1.1. Mărimi magnetice de material	85						
4.1.1.1. Anizotropia magnetică	85						
4.1.1.2. Curba de magnetizare	87						
4.1.1.3. Magnetizarea tehnică	87						
4.1.1.4. Câmpul coercitiv	90						
4.1.1.5. Temperatura Curie	90						
4.1.1.6. Magnetostricțiunea	91						
4.1.1.7. Efectul VILLARI 4.1.2. Instalație experimentală utilizată la măsurarea mări	94 imilor						
magnetice	97						
4.2. Condițiile experimentale pentru măsurarea mărimilor magnetie	ce ale						
aliajelor cercetate.	105						
4.3. Caracteristicile magnetice ale benzilor amorfe Fe-Co-B-Si	107						
4.4. Influența Co asupra caracteristicilor magnetice ale benzilor elab	orate						
4.5. Posibilități de îmbunătățire a caracteristicilor magnetice ale ali	ajelor						
cercetate.	149						
4.6. Concluzii	155						
5. Contribuții originale și concluzii	158						
Bibliografie	165						

#### INTRODUCERE

Primele produse comerciale din magneți din particule fine de Fe și Fe-Co au apărut în Franța la începutul anului 1940. Aceste materiale au fost cunoscute sub denumirea de PF-1 (din fier) și PF-2 (fier și cobalt între 25 și 35%). Introducerea Co în aliaj a redus valoarea (BH)<sub>max</sub> cu 50 %, datorită reducerii inducției reziduale. Proprietățile aliajului PF-2 sunt comparabile cu ale celor mai bune materiale izotrope magnetice comerciale, excluzând cobalt-platină, care este foarte scump; in particular, ele sunt similare cu cele ale aliajului Alnico II.

Aceste tipuri de aliaje au fost preferate și s-a creat o familie de aliaje pe bază de Co, pentru inducția de saturație mare a acestora și câmpul coercitiv mic pe care-l prezintă, iar unele compoziții prezentând permeabilitate constantă, iar altele magnetostricțiune negativă sau nulă.

Aliajele amorfe feromagnetice, sunt de obicei aliaje la care participă unul sau mai multe elemente de tranziție (Fe, Ni, Co, Cr) și unul sau mai multi metaloizi (B, C, P, Si, Ge) si chiar alte elemente de genul Zr, Gd, Nb, Sm. Primul cercetator care a emis ipoteza teoretica a existentei feromagnetismului si in aliajele amorfe a fost A.I.Gubanov. A. Brenner a observat experimental domeniile magnetice in filmele amorfe de Fe-P, Co-P, Co-Au, ceea ce a condus la inceperea experimentarilor metodelor de producere a aliajelor amorfe feromagnetice in anul 1965.

Aliajele amorfe și-au demonstrat superioritatea prin următoarele proprietăți magnetice: - permeabilitatea magnetică mai mare; - câmp coercitiv mai mic; - histeresisul mai îngust; - pierderi magnetice mai mici. Materialele magnetice amorfe, comparativ cu materialele magnetice cristaline de aceeași compoziție chimică, prezintă o rezistivitatea mai

2

mare. Proprietățile magnetice ale aliajelor amorfe fiind superioare celor cristaline, au făcut ca aplicațiile lor să fie întâlnite în domeniile electronice și electrotehnice, ca miezuri magnetice și elemente inductive, senzori și traductori, ecrane magnetice etc.

Domeniul compozițional al aliajelor amorfe a fost ales în vederea obținerii de noi materiale magnetice moi, care să poată înlocui, prin performanțe și preț scăzut, materialele cristaline utilizate în mod curent în electrotehnică și electronică.

In capitolul 1 este realizată o prezentare succintă a materialelor utilizate în electrotehnică și electronică; mărci uzuale și caracteristicile lor. Tot în capitolul 1 este prezentat și motivul alegerii elementelor compoziționale (Fe, Co, B și Si), unde sunt prezentate aliajele uzuale pe bază de Co și caracteristicile magnetice ale acestora.

In capitolul 2 este prezentat criteriul care a stat la baza alegerii cantităților specifice pentru fiecare element utilizat, în vederea obținerii unor proprietăți magnetice noi. Adaosurile de Co în prealiaje au fost alese în așa fel încât prealiajul obținut să fie feromagnetic moale. Concentrația elementelor de B și Si a fost aleasă în ideea de a duce la amorfizabilitatea aliajului și obținerea unor temperaturi de topire ale prealiajelor cât mai mici. Au fost obținute trei mărci de prealiaje cu compoziția chimică  $Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$ ,  $Fe_{72}Co_8B_{15}Si_5$  și  $Fe_{68}Co_{12}B_{15}Si_5$  Este prezentată tehnologia și instalațiile utilizate la elaborarea prealiajelor, precum și caracterizarea din punct de vedere microstructural și compozițional a acestora.

In capitolul 3 sunt prezentate metodele cel mai des utilizate pentru obținerea benzilor și firelor amorfe. Unul din motivele pentru care s-a optat la realizarea de benzi amorfe prin metoda "melt spining" este existența, în cadrul catedrei, a unei instalații de răcire ultrarapidă a topiturii pe un cilindru în rotație (viteza de rolei de răciere a topiturii atingând valori cuprinse între 23 și 35 m/s) grosimile benzilor amorfe obținute fiind cuprinse între 58 µm și 37 µm. Instalația a fost proiectată și realizată în laboratoarele catedrei S.M.T.T. ale Facultății de Mecanică din Timișoara. Cercetarea stării amorfe cât și a structurii aliajelor a fost pusă în evidență prin raze X, DTA și microstructură, cu ajutorul aparaturii existente în cadrul aceleeași catedre. Tot aici au fost realizate și tratamentele termice (la temperatura de 400 <sup>°</sup>C) ale benzilor amorfe elaborate și pusă în evidență stabilitatea termică a acestor benzi amorfe (temperatura de cristalizare fiind cuprinsă între 582 și 607 <sup>°</sup>C, iar energia de activare a cristalizării fiind de 3.74, 3,91 și 4.06 eV pentru cele trei tipuri de benzi amorfe).

In capitolul 4 sunt prezentate instalațiile cu ajutorul cărora s-a făcut analiza proprietăților magnetice ale benzilor obținute și tot aici sunt prezentate și rezultatele experimentale. Instalațiile utilizate pentru măsurătorile magnetice au fost proiectate și realizate de Catedra de Fizică a Institutului "Politehnica" Timișoara.

In urma măsurătorilor, materialele prezintă proprietăți magnetice diferite în funcție de compoziție și de tratamentul termic aplicat: magnetizare de saturație între 0,28 și 0,32 T; susceptibilitatea magnetică atinge valoarea de 38000; câmpul coercitiv variind între 2 și 6,3 A/m; magnetizarea remanentă între 0,055 și 0,14 T; iar din punct de vedere magnetostrictiv  $\lambda_{sat}$  atinge valori cuprinse între –18ppm și 30ppm.

Adresez deosebite mulțumiri conducătorului meu științific de doctorat Prof. Dr. Ing. Marin Trușculescu, pentru îndrumarea și orientarea cercetării, cât și pentru interpretarea rezultatelor.

Adresez mulțumiri domnului Conf. Dr. Ing. Aurel Răduță pentru ajutorul acordat la elaborarea prealiajelor și benzilor amorfe, domnului S.I. Dr. Fiz. Liță Marin pentru ajutorul acordat la analiza cu raze X și DTA a benzilor amorfe și colectivului catedrei S.M.T.T. din facultatea de Mecanică, a înstitutului "Politehnica" din Timișoara pentru buna colaborare și sprijinul efectiv acordat în acest timp.

De asemenea adresez mulțumiri domnului Prof. Dr. Ing. Ion Mihalca de la I.C.M.C.T. și domnului Lector Dr. Fiz.Aurel Ercuța de la Universitatea de Vest pentru ajutorul acordat în vederea măsurătorilor magnetice ale benzilor amorfe elaborate și interpretarea rezultatelor.

Cu deosebită recunoștință mulțumesc părinților mei și soției pentru sprijinul moral și material, pentru înțelegerea pe care mi-au acordat-o în mod constant.

## CAP. 1. CERINTE IMPUSE MATERIALELOR FOLOSITE IN ELECTRONICA SI ELECTROTEHNICA

# 1.1. Principalele caracteristici ale materialelor folosite in electronica si electrotehnica

Proprietățile corpurilor constituie o reflectare la nivel macroscopic a proceselor și fenomenelor ce au loc la nivel microscopic, adică la nivelul microparticulelor. De aceea este necesară stabilirea legăturii dintre cele două aspecte ale stării unui corp, pentru cunoașterea proprietăților acestuia. De fapt relațiile care exprimă proprietățile corpurilor nu sunt decât legături între mărimile specifice fiecăreia dintre cele două stări.

Fizica clasică consideră cele două stări ale sistemelor de microparticule (unde electromagnetice și corpusculi) ca specifice distincte de sistemele fizice: câmpuri electromagnetice cu repartiție continuă în spațiu și corpurile cu repartiție discontinuă. De aceea sistemele de microparticule nu pot fi descrise cu aceleași legi cu care fizica clasică descrie sistemele de corpuri macroscopice.

Din punct de vedere al utilizării materialelor în electrotehnică, ele se pot clasifica

- în: materiale electroizolante;
  - materiale semiconductoare;
  - materiale conductoare;
  - și materiale magnetice.

Materialele electroizolante sunt materialele utilizate pentru izolarea circuitelor electrice alimentate la tensiuni diferite, a circuitelor electrice față de cele magnetice și a părților electrice și magnetice față de carcase. Acestea sunt supuse la diverse solicitări (electrice, termice, mecanice, chimice, fizice etc) în timpul funcționării mașinilor, instrumentelor, și instalațiilor electrice și electronice din care fac parte. [1]

Datorită cumulării acestor efecte, rezultă că durata de funcționare (de viață) a materialelor electrotehnice și electronice este limitată. Deci materialele electroizolante determină anduranța, sau fiabilitatea oricărui produs electrotehnic. Datorită acestor cauze,

<sup>6</sup> 

condițiile ce se impun, intr-o situație dată, materialelor electroizolante, sunt îndeplinite, în general de puține dintre ele. De exemplu, materialele de natură organică prezintă bune proprietăți electroizolante însă nu suportă corespunzător solicitări termice și mecanice; dar, cele de natură anorganică au o comportare inversă. O îmbinare a proprietăților celor două categorii de materiale, se realizează prin combinațiile organice ale siliciului (siliconi), frecvent utilizate în ultimul timp. Alegerea materialelor electroizolante pentru producerea unui produs electrotehnic implică o cunoaștere temeinică a tuturor proprietăților acestora, cât și a compatibilității reunirii lor într-un sistem de izolație la un anumit produs.

Datorită faptului că aceste materiale în câmpuri electrice prezintă fenomenul de polarizare, ele se mai numesc și dielectrici. Deoarece și unele materiale semiconductoare (feritele) prezintă acest fenomen de polarizare, trebuie precizat că în continuare se fac referiri numai la dielectrici de natură electroizolantă.

După natura lor, proprietățile dielectricilor se grupează în:

a) proprietăți electrice, care se referă la:

-conductivitate electrică  $\sigma$ [S/m] și respectiv inversul acesteia, rezistivitatea  $\rho_V[\Omega m]$  și cea de suprafață  $\rho_B[\Omega]$ 

- permitivitatea dielectrică absolută  $\epsilon$ [F/m], sau relativă  $\epsilon$ r

- rigiditatea dielectrică E<sub>s</sub> [kV/cm]
- factorul de pierderi tg  $\delta$ .

b) proprietăți neelectrice care cuprind:

- proprietățile termice: conductivitate termică, căldură specifică, transmisivitate termică etc;

- proprietățile mecanice: rezistență la rupere, alungire relativă, modul de elasticitate, reziliență etc;

- proprietățile chimice: aciditate, rezistență la coroziune, solubilitatea;
- proprietățile fizice: porozitatea, densitatea, absorbția etc

Materialele semiconductoare au proprietăți care le situează între conductoare și electroizolante, cel puțin din punct de vedere electric. [1]

Rezistivitatea semiconductorilor cuprinde o plajă foarte largă de valori de la  $10^{-3}$  [ $\Omega$ cm] până la  $10^{10}$  [ $\Omega$ cm] datorită influenței mari pe care atomii impurităților o exercită asupra conductibilității electrice.

Semiconductorii se caracterizează prin următoarele proprietăți:

- rezistivitate (variază neliniar cu temperatura);
- natura purtătorilor de sarcină (depinde de natura impurităților);
- suprafața de contact (intre doi semiconductori diferiți sau un semiconductor cu un metal, conducția electrică este unilaterală);
- coeficientul de temperatură el rezistivității este negativ(rezistivitatea scade cu creșterea temperaturii)

Clasificarea semiconductorilor se face după gradul de puritate:

- a) intrinseci (semiconductorii considerați perfect puri, având rețeaua cristalină perfect simetrică)
- b) extrinseci (semiconductorii impurificați, iar natura conductibilitătii lor depinde de natura impurităților):
  - i donori (dacă impuritatea are valență mai mare decât semiconductorul);
  - ii acceptori (dacă impuritatea are valență mai mică decât semiconductorul)

**Materialele conductoare** sunt caracterizate prin valoarea foarte mare a conductivității electrice. Rezistența conductoarelor nu depășește  $10^{-5} \div 10^{-3}$  [ $\Omega$ cm]. [1]

După efectul curentului electric asupra conductorului, ca și după natura conductibilității electrice, materialele conductoare se grupează în:

- a) materiale conductoare de ordinul I;
- b) materiale conductoare de ordinul II.

*Materialele conductoare de ordinul I* nu suferă modificări de structură sub acțiunea curentului, își măresc rezistivitatea cu creșterea temperaturii, iar conductibilitatea lor este de natură electronică. Din această grupă fac parte metalele în stare solidă și lichidă.

*Materialele conductoare de ordinul II* suferă transformări chimice sub acțiunea curentului electric, conductivitatea lor crește cu creșterea temperaturii (deci rezistivitztea scade), iar conductibilitatea este de natură ionică. Așa sunt soluțiile bazice și acide, sărurile în stare solidă sau lichidă, soluțiile de săruri (deci electroliții).

Materialele conductoare de ordinul I, după valoarea conductivității lor se pot subdivide în: a) materiale conductoare de mare conductivitate (cum sunt: Ag, Cu, Al, Fe, Zn, Sn, Pb etc); b) materiale conductoare de mare rezistivitate care sunt formate, de obicei din aliaje și se utilizează pentru rezistențe electrice, instrumente de măsură, elemente de încălzire electrică etc. 1) <u>Materiale supraconductoare.</u> In cazul metalelor supraconductoare variația rezistivității prezintă o scădere subită la zero pentru o valoare critică ( $T_C$ ) a temperaturii și depinde de gradul de puritate al metalelor și aliajelor supraconductoare. Procesul de conducție în supraconductori este fundamental diferit de cel din conductorii obișnuiți.

2) <u>Materiale de mare conductivitate.</u> Din această categorie fac parte Cuprul și Aluminiul, utilizate pentru bobinele mașinilor, transformatoarelor și aparatelor electrice. In situații cu destinație condiționată se mai utilizează: argintul, fierul, platina, aurul, zincul, staniul, wolframul, nichelul etc.

3) <u>Materiale conductoare de mare rezistivitate</u>. După domeniile cărora le sunt destinate aliajele de mare rezistivitate se grupează în: a) - aliaje pentru rezistențe etalon, rezistențe de precizie, sunturi și rezistențe adiționale pentru instrumente electrice; b) - aliaje pentru reostate; c) – aliaje pentru elemente de încălzire electrică

4) <u>Materiale pentru contacte electrice.</u> Materialele destinate contactelor electrice glisante sau celor de rupere de mică (sau mare) putere trebuie să aibă mare rezistență la eroziune electrică (sub acțiunea arcului electric), duritate mare, conductivitate electrică și termică mare. Pentru aceste tipuri de conductoare se utilizează metale nobile (argint, aur, platină etc) și materiale sinterizate sau impregnate, compuse dintr-o componentă greu fuzibilă (wolfram, crom, cadmiu) și una de mare conductivitate(argint, cupru, nichel sau bronzuri).

Materialele magnetice sunt substanțe care deformează liniile unui câmp magnetic, concentrând un număr mare de linii în spațiu ocupat de ele. Introduse într-un câmp magnetic ele se magnetizează și în această stare exercită forțe însemnate de atracție asupra materialelor feromagnetice. La variația ciclică a câmpului exterior, materialele magnetice prezintă pierderi magnetice. Inducția B variază neliniar cu intensitatea câmpului H aplicat. Ciclul de histerezis caracterizează materialele magnetice. [2]

Materialele, din punct de vedere magnetic, se pot clasifica în trei categorii: diamagnetice, paramagnetice și feromagnetice. Acestă caracterizare fiind în funcție de susceptibilitatea sau permeabilitatea magnetică.

Susceptibilitatea magnetică este dată de relația:

$$K = \frac{M}{H}$$
(1.1)

în care M este intensitatea de magnetizare (momentul magnetic al unității de volum), iar H este câmpul magnetic.

Permeabilitatea magnetică  $\mu$  este raportul dintre inducția magnetică (densitatea de flux magnetic în material) și câmpul H, deci:

$$\mu = \frac{B}{H} \tag{1.2.}$$

Inducția magnetică este legată de intensitatea de magnetizare H prin relația

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \tag{1.3.}$$

Din relațiile (1.1.) și (1.2.) rezultă

$$\mu = 1 + 4K \tag{1.4.}$$

Deci, în lipsa magnetizării M, inducția B este egală cu câmpul H.

Substanțele diamagnetice. La aplicarea unui câmp magnetic exterior, aceste substanțe produc o componentă îndreptată în sens contrar câmpului, fiind respinse spre regiunile de câmp minim. Repulsia este direct proporțională cu intensitatea câmpului aplicat. Magnetizarea acestor materiale este negativă și foarte slabă. Printre aceste materiale sunt argintul, cuprul, plumbul, mercurul etc.

Substanțe paramagnetice. La aplicarea unui câmp magnetic exterior, aceste substanțe se magnetizează slab, proporțional cu intensitatea câmpului aplicat. Din această categorie fac parte: platina, aluminiul, cromul manganul etc.

Substanțe feromagnetice. La aplicarea unui câmp magnetic exterior, aceste substanțe se magnetizează puternic și păstrează în oarecare măsură magnetismul la încetarea câmpului magnetic exterior. Magnetizarea lor nu variază liniar în funcție de intensitatea câmpului exterior aplicat. Substanțele feromagnetice sunt în număr foarte mic și cele practic folosite sunt fierul, cobaltul și nichelul.

Materialele magnetice pot fi clasificate în două grupe mari și anume:

- materiale magnetic dure, caracterizate, prin curbă histeresis lată, deci câmp coercitiv mare, permeabilitate mică, care se utilizează la fabricarea magneților duri;
- materiale magnetic moi, caracterizate prin curba histeresis ingustă, având câmp coercitiv mic (H<sub>C</sub> < 10 Oe), permeabilitate mare sau foarte mare, ele se magnetizează puternic în câmpuri magnetice slabe şi îşi pierd magnetismul după încetarea acțiunii câmpului.

### 1.2. Mărci uzuale și caracteristicile lor

Materialele magnetic dure sunt utilizate la fabricarea magneților permanenți, care se folosesc în tehnică pentru a produce energie electrică sau mecanică, uneori energie acustică, forțe de atracție sau repulsie asupra materialelor feromagnetice, devierea electronilor etc.

Clasificarea oțelurilor și aliajelor pentru magneți permanenți:

- oțeluri cu structură martensitică;
- aliaje sărace în carbon;
- aliaje pe bază de aluminiu-nichel cu călire dispersională;
- aliaje maleabile texturate (cu deformare plastică);
- aliaje din metale prețioase;
- magneti sinterizați Alni și Alnico;
- magneți presați cu lianți din pulberile aliajelor Alni și Alnico;
- magneți din pulberi de fier și pulberi de fier-cobalt;
- magneți din bismut-mangan;
- magneți din ferite.

Oțelurile cu structură martensitică au fost primele oțeluri magnetice. Ele conțineau doar carbon (aproximativ 1%) și treptat au fost înlocuite de oțelurile cu W (6%), Cr (3,5%) și Co  $(2\div35\%)$ . Caracteristicile magnetice îmbunătățindu-se cu fiecare tip nou de aliaj, în tabelul 1.1. sunt date compoziția și caracteristicile magnetice.

Oțelul	Co	W	Cr	C	Alte elem.	Br	Hc	(BH) <sub>max</sub>
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[Gs]	[Oe]	[MGsOe]
Carbon				1	0.5 Mn	9000	50	0.2
3.5% Cr			3.5	0.9	0.3 Mn	9800	70	0.29
6% W		6	0.5	0.7	0.3 Si	10300	70	0.3
3% Co	3	0-1	5-9	1	0-1.5 Mn	7200	130	0.35
6% Co	6	0-1	5-9	1	0-1.5 Mo	7500	145	0.44
9% Co	9	0-1	5-9	1	0-1.5 Mo	7800	160	0.5
15% Co	15	0-1	5-9	1	0-1.5 Mo	8200	180	0.62
35% Co	35	5-6	3-6	0.9		9000	250	0.93

Tabelul 1.1.

Aliaje sărace în carbon cu transformare alfa-gama (aliaje Vicalloy). Sunt aliaje caracterizate prin inducție remanentă ridicată și câmp coercitiv relativ scăzut. Se deosebesc trei tipuri de Vicalloy, materialele fiind cunoscute în literatură sub denumirile de ViccaloyI, Viccaloy II și Viccaloy III. Sunt foarte scumpe datorită conținutului ridicat de Co și V și a prelucrărilor mecanice la care trebuie supuse. In condiții optime se obține o cifră de calitate pentru dimensiuni reduse, până la 7,2 MGsOe.

Remendurul este un aliaj de tip Viccaloy, cu 3,5% V, 52% Co, 0,5% Mn rest Fe. El prezintă inducție remanentă foarte mare, (nemaintâlnită la alte aliaje) 20000Gs. Cifra de calitate este de aproximativ 0,5MGsOe, iar curba de histeresis are o formă pronunțat dreptunghiulară.

Aliajele pe bază de aluminiu-nichel. Aceste tipuri de aliaje se împart în două grupe: unele care nu conțin cobalt, și se numesc Alni sau Nial și cele care conțin cobalt, denumite Alnico sau Nialco sau Conial. Aceste tipuri de aliaje sunt cel mai des utilizate la fabricarea magneților permanenți și totalizează peste 70% din producția mondială a magneților, datorită caracteristicilor magnetice superioare și a prețului redus pe unitatea de volum.

Aliajele Alni și Alnico, au diferite compoziții și simbolizări diferite în funcție de țara în care sunt produse, caracteristicile magnetice ale acestora nu diferă foarte mult. Aliajele Alni au valorile cuprinse între: 6000÷7000 Gs pentru B<sub>r</sub>; 250÷450 Oe pentru H<sub>C</sub>; 0,7÷1,4 MGsOe pentru (BH)<sub>max</sub> și aliajele Alnico au valorile cuprinse între: 7000÷14000 Gs pentru B<sub>r</sub>; 450÷700 Oe pentru H<sub>C</sub>; 1,4÷6 MGsOe pentru (BH)<sub>max</sub>

Conținutul de Co al acestor aliaje variază între 12÷24%; de Ni între 22÷13%; iar conținutul de Al intre 13÷8%.

Aliajele maleabile texturate. Fac parte din aliajele cu călire dispersională. Pot fi uşor forjate, laminate și trefilate și capătă proprietăți magnetice pronunțate după ce au fost supuse uneia din operațiile amintite. Sunt întâlnite sub denumirile de Cunife (aliaj cuprunichel- fier), Cunico (aliaj cupru- nichel- cobalt), Comol sau Remalloy(aliaj cupru- nichelmolibden). Caracteristicile magnetice având valori intre 5400÷10000 Gs pentru B<sub>r</sub>; 250÷700 Oe pentru H<sub>c</sub>; 0,85÷1,4 MGsOe pentru (BH)<sub>max</sub>

Magneti sinterizați din Alni și Alnico. Acești magneți sunt mai stabili la șocurile mecanice și vibrații, decât magneții turnați. Ei prezintă și alte avantaje față de magnetii Alni și Alnico turnați. Dintre acestea avantaje enumerăm: - nu prezintă defecte de turnare (goluri, fisuri etc); - pot fi realizate produse de dimensiuni reduse; - se pot realiza magneți cu forme complicate; - pot fi prelucrați mecanic ulterior etc. Caracteristicile magnetice sunt între: 12500 $\div$ 13500 Gs pentru B<sub>r</sub>; 600 $\div$ 760 Oe pentru H<sub>C</sub>; 5 $\div$ 7 MGsOe pentru (BH)<sub>max</sub>

*Magneți presați cu lianți din pulberile aliajelor Alni și Alnico*. Magenții presați cu lianți au aplicații la aparate de măsurat, contoare electrice (magneți de frână) et. Sunt cunoscuți sub denumirea comercială de Tromalit. Prezintă avantajul că diferite piese polare, suruburi de fixare, lamele bimetalice, benzi termocompensatoare, pot fi ușor presate simultan cu pulberea magnetică. Caracteristicile magnetice sunt între:  $3400 \div 4500$  Gs pentru B<sub>ri</sub> 250 ÷ 850 Oe pentru H<sub>C</sub>; 0,4÷1 MGsOe pentru (BH)<sub>max</sub>

*Magneți din pulberi de fier sau pulberi de fier-cobalt*, cu forme alungite, se produc astăzi deși au o tehnologie complicată și costisitoare, deoarece prezintă o serie de avantaje și anume: - au energie magnetică mare față de greutatea lor specifică redusă; - permit obținerea unor magneti cu forme complicate și dimensiuni reduse la cotele finale de folosire; - au material omogen cu flux magnetic uniform repartizat; - au stabilitate bună la șocuri, vibrații și variație de temperatură (coeficient de temperatură scăzut); - economie de materie primă. Magnetii din pulbere de fier și cobalt sunt cunoscuți sub denumirea de Lodex și prezintă următoarele caracteristici: 4300÷7300 Gs pentru B<sub>r</sub>; 1140÷850 Oe pentru H<sub>C</sub>; 1,4÷3,4 MGsOe pentru (BH)<sub>max</sub>

*Magneții din ferite* sunt caracterizați prin câmp coercitiv mare (datorită anizotropiei cristaline pronunțate), în schimb au inducție remanentă mică. Caracteristicile magnetice ale acestora sunt cuprinse între: 1900÷4500 Gs pentru B<sub>r</sub>; 1200÷2500 Oe pentru H<sub>C</sub>; 0,7÷10 MGsOe pentru (BH)<sub>max</sub>

Materialele magnetic moi sunt caracterizate prin ciclul de histeresis îngust; ele au permeabilitate magnetică mare, câmp coercitiv mic, se magnetizează puternic în câmpuri magnetice de intensitate mică și își pierd magnetismul la încetarea acțiunii câmpului exterior. Câmpul coercitiv la materialele magnetic moi este, în general, sub 10 Oe (8A/m). Pentru fierul Armco, fierul moale sărac în carbon sau tabla silicioasă, materialele cele mai des folosite, câmpul coercitiv este sub 2 Oe.

Materialele magnetic moi sunt folosite atât în domeniul curenților tari, cât și în domeniul curenților slabi, în curent continuu și în curent alternativ, de la frecvențe industriale, până la frecvențe înalte și foarte înalte. Acestor materiale li se cere, după scop, inducție de saturație mare, permeabilitate înițială sau maximă mare, permeabilitate constantă sau variabilă cu temperatura, ciclul de histeresis normal sau dreptunghiular și în orice caz pierderi minime.

Materialele magnetice se clasifică după compoziție, luându-se ca bază elementul principal de aliere, care impune carecteristicile specifice ale materialului, de exemplu tablă silicioasă slab sau bogat aliată. Mai poate fi întâlnită și o clasificare în subclase, după scopul utilizării: tablă 4,5 pentru transformatoare, materiale cu permeabilitate constantă, materiale cu ciclul de histeresis dreptunghiular, materiale cu permeabilitate mare etc.

Clasificarea aliajelor magnetic moi:

- Fe moale;
- fontă și oțel;
- aliaje Fe-Si (sau Si-Fe);
- aliaje Al-Si-Fe;
- aliaje Ni-Fe;
- pături subțiri;
- aliaje magnetostrictive;
- ferite
- alliaje Fe-Co;
- materiale nemagnetice.

*Fierul* de tip Armco se poate produce și prin metalurgia pulberilor cu conținut de carbon până la 0,01% și permeabilitatea inițială de 600÷1000 Gs/Oe și permeabilitatea maximă până la 20000 Gs/Oe; câmpul coercitiv de 0,2÷2 Oe și intensitatea de magnetizare la saturație  $4\pi$ Is de 22000.

*Fonta și oțelul.* Diferite sorturi de fonte trebuie considerate ca materiale magnetic moi, deși nu au caracteristicile magnetice ridicate ale materialelor special fabricate în acest scop. Permeabilitatea magnetică este suficient de mare, pentru a putea fi folosite la carcase și la diverse piese ale mașinilor electrice de curent continuu. La solicitări mecanice pronunțate, în special unde se cere un modul de elasticitate mare, se folosesc diferite tipuri de oțeluri turnate, forjate sau laminate.Oțelurile folosite pot fi nealiate sau aliate, care asigură totuși, pe lângă caracteristicile mecanice și pe cele magnetice. Inducția remanentă la fonte este între 5000 și 10500 Gs, iar la oțeluri este între 12500 și 17500 Gs.

#### Aliajele Fe-Si

Fe prezintă pierderi mari în curent alternativ, în special prin curenți turbionari.

Dintre numeroasele produse din acest aliaj folosite în industria electrotehnică și electronică vom enumera câteva și pentru acestea compoziția chimică, tratamentele termice aplicate și starea structurală.

Din punct de vedere al tratamentului termic și calității suprafeței, oțelurile electrotehnice se împart în :- cu sau fără recoacere; - decapate sau nadecapate; - fără izolație sau izolație electrică superficială de diferite tipuri (organică, anorganică, anorganică, anorganică cu adaosuri ceranice);

Oțelurile electrotehnice pot fi executate sub formă de foi sau benzi (în rulouri) de dimensiuni diferite.

a) Tabla silicioasă laminată la cald. Compoziția chimică: 0,7...4,3 %Si; max.
0,08%C; max. 0,35 Mn; max. 0,35 P; max. 0,035 S şi rest Fe.

Tratamentul termic: - recoaceri intermediare între laminări la cald cu recoacere finală scurtă la 800°C și răcire lentă în cuptor (10...30°C/h). După prelucrări ulterioare (ștanțare, îndoire, tăiere etc.) este necesară o recoacere la 800°C cu răcire lentă în cuptor. Se va avea grijă ca recoacerea să se facă în atmosferă protectoare, pentru evitarea oxidării. Inducția remanentă are valori de 4600÷8000Gs, câmpul coercitiv între 0,2÷1 Oe, și inducția de saturație  $4\pi$ Is de 19000÷21300

b) Tabla silicioasă texturată (laminată la rece). Compoziția chimică: max. 3 %Si; max. 0,007%C; max. 0,01%O; max. 0,001%N; max. 0,02%S și rest Fe.

Tratamentul termic:- după turnare vom avea o laminare în urma căreia este necesară o recoacere îndelungată la 760°C urmată de o răcire lentă. După laminarea la rece sau între etape poate să fie necesare recoaceri intermediare la 950°C. Prezintă pierderi reduse de remagnetizare în direcția laminării; permeabilitae mare în direcția laminarii, factor de umplere mare, prin grosime uniformă, plană, curată și fără defecte a suprațelor. Câmpul coercitiv între 0,1÷0,2 Oe, și magnetizația de saturație 16000÷20000 Gs

c) Tabla silicioasă cu conținut mărit de Si. Compoziția chimică: 6%Si; rest Fe.

Tratamentele termice se fac in câmp magnetic, ceea ce conferă tablei proprietăți magnetice mărite. Structura acestor aliaje este feritică ceea ce implică proprietăți magnetice foarte bune comparativ cu alte structuri cristaline. Cristalizarea este în rețea cubică ceea ce înseamnă că are posibilitatea de a avea plane de uşoară magnetizare şi respectiv, plane de magnetizare mai greu. Aceasta implică orientarea rețelei aliajului şi deformarea acestuia funcție de direcțiile de ușoară magnetizare, deci se va ține cont în ce direcție se vor face prelucrările ulterioare deformării plastice.

*Aliajele fier-siliciu sinterizate* au un conținut mai mare de 5% Si, sunt casante și nu pot fi prelucrate; motiv pentru care au câmp limitat de folosire. Carcterisiticile magnetice sunt : câmp coercitiv 0,2÷0,3 Oe, inducție remanentă 6000÷8400 Gs și permeabilitate maximă 10000÷17500 Gs/Oe.

Aliajele aluminiu-siliciu-fier (ALSIFER). Au caracteristici magnetice foarte bune, însă prezintă dezavantajul că sunt casante și nu pot fi prelucrate decât cu ajutorul pietrelor abrazive. Caracteristicile optime se obțin pentru o concentratie a siliciului de 9,5% și a aluminiului de 5,5%, restul fier. Permeabiltatea maximă atinge 120000 Gs/Oe.

Aliaje Ni-Fe.

Cu conținut	%Ni	Permeabilitate permeabilitate		câmpul	Inducție de
		inițială	măximă	coercitiv	saturație
bogat de Ni	6580	foarte mare	foarte mare	mic	mică
mediu de Ni	4550	mai mică	mai mică	mai mare	mai mare
mic de Ni	3536	mică	mică		

După conținut, aceste aliaje se clasifică în:

a)Aliajele cu permeabilitate mare. Compoziția chimică:79%Ni; 5%Mo; 0,5% Mn+Si; rest Fe. Aliaje din familiile Permalloy, Supermalloy, Numetal și altele

Tratamentele termice aplicate au rolul de a elimina impuritățile, în atmosferă de H și răcirea cu viteză critică. Revenirea are loc la temperatura de 500°C. Caracteristicile magnetice pentru Supermalloy sunt: permeabiltatea inițială de 80000÷120000 Gs/Oe și permeabilitatea maximă până la 1000000 Gs/Oe; câmpul coercitiv de 0,003÷009 Oe și inducție remanentă 4000÷5500Gs.

b)Aliajele cu ciclul de histerezis dreptunghiular. Compoziția chimică: 65%Ni; 2%Mo; 0,3% Mn; rest Fe. Aliaje din familii Dynamax

Tratamentele termice aplicate: La temperaturi de 700...900°C de scurtă durată pentru recristalizări. Incălziri la 1100...1200°C în atmosferă de H și răcire de la 650°C în câmp magnetic cu 150°C/h. Caracteristicile magnetice ale Dynamax sunt: permeabilitatea maximă până la 1530000 Gs/Oe; câmpul coercitiv de 0,0055 Oe și inducție de saturație 12640 Gs.

c)Aliajele cu inducție de saturație mare. Compoziția chimică:49%Ni; 49%Co;2%V. Aliaje din familii Vanadiupermendur.

Tratamentele termice aplicate: Sunt de scurtă durată la 910°C, răcire bruscă în apă sărată. După laminare la rece se face o recoacere la 850°C, cu răcire în cuptor. Caracteristicile magnetice optime obținute sunt: permeabilitatea maximă 92000 Gs/Oe; câmpul coercitiv de 0,2 Oe inducție remanentă 22150 Gs și inducție de saturație 24000 Gs.

d)Aliajele termocompensatoare.Aliajele termocompensatoare sunt pe bază de nichel-fier(30% Ni; rest Fe); nichel-crom-fier (35% Ni; 14% Cr; rest Fe); nichel-cupru (60...70%Ni; rest Cu); nichel-siliciu-fier (32% Ni; 5% Si; rest Fe). Ele mai sunt cunoscute și sub denumirile comerciale de Termalloy, Calmalloy, Thermoflux, Thermoperm etc.

Tratamentele termice aplicate: După laminare la aliajel Ni-Fe și Ni-Cr-Fe li se aplică o recoacere la temperatura de 800°C, cu răcire lentă.

e)Aliaje magnetostrictive

Magnetostricțiunea este influențată de Al și Cr mai accentuat. Dar și concentrația de Ni poate influența diferit magnetostricțiunea: 20% Ni => magnetostricțiune pozitivă  $+30\Delta l/l*10^{-6}$ ; 100% Ni => magnetostricțiune negativă  $-38\Delta l/l*10^{-6}$ 

#### Aliaje Fe-Co.

Aliajul cu 50% Co și 50% Fe este cunoscut sub denumirea de *Permendur*. [23] El este foarte dur și casant și nu poate fi practic prelucrat.

Prin alierea cu 2% V (49% Co şi 49% Fe) Permendurul recapătă ductilitatea, iar rezistența electrică crește la 7÷26  $\mu\Omega$ -cm. Acest nou aliaj este cunoscut sub denumirea comercială de *2V-Permendur*. El se poate lamina la cald de la temperaturi de 1000÷1200°C. După încălzire la 910°C și răcire în apă înghețată; el devine maleabil și se poate lamina la rece pâna la dimensiuni reduse (0,1 in).

Tratamentul laminatului se face pentru mărirea granulelor, și în același timp pentru detensionarea materialului. Temperatura de tratament este de 850 °C, răcirea se face lent în cuptor, pentru a nu introduce tensiuni. Materialul încălzit la 850 °C și introdus într-un câmp magnetic de 6 Oe capătă caracteristici magnetice bune și curbă de histerezis dreptunghiular

*Supermendurul* este un aliaj similar cu 2V-Permendur în compoziție, dar diferă de acesta prin elaborarea în condiții speciale și tratat în câmp magnetic, caracteristicile magnetice sunt mult superioare în ceea ce privește câmpul coercitiv și permeabilitatea maximă.

i i i i

*Hyperco* este un aliaj de Fe-Co (35% Co) la care s-au adăugat 0,5% Cr. Acesta devine ductil în urma călirii și poate fi laminat în foi subțiri; adiția a 0,1 % C îmbunătățește forjabilitatea. Curba de magnetizare și aplicațiile pentru care el este potrivit sunt similare cu cele ale 2V-Permendurul, totuși proprietățile ultimului sunt superioare în câmpuri magnetice cuprinse între 5 și 100 Oe.

In anumite cazuri se cere o inducție de saturație mare. Denumirea aliajului, cât și caracteristicile magnetice ale acestuia sunt prezentate în tabelele 1.1. și 1.2. Ele se utilizează pentru construcția pieselor polare ale electromagneților, la tole pentru rotorul și statorul unei mașini electrice cu randament mare, la generatoare ultrasonore, juguri pentru accelerarea particulelor, membrane telefonice, în optica electronică, la transformare de impuls pentru părți ale releelor care trebuie să asigure putere mare de atracție și reținere la excitații mici, amplificatoare magnetice, transformatoare mici etc.

Denumirea	Conținu-	Permeabilita-	Inducția		Câmpul	Pierderile
aliajului	tul de	tea maximă	de saturație	Remanentă	coercitiv	totale
	Cobalt	$\mu_{max}$	Bs	B <sub>r</sub>	H <sub>c</sub>	Pt
	%	Gs/Oe	Gs	Gs	Oe	W/kg
Hyperm Co 35	35	2000	24000		2.6	
Hyperco 35	35	3000	24000	9000	1.5	2
Hyperm Co 50	50	5700	23500		1.2	
Vacoflux 50	49	7000	24000	15000	1.4	1.5
Permendur	50	5000	23600	15000	2	
Hyperco 50	49	6000	23500		2	

Tabelul 1.2.

#### Tabelul 1.3.

Denumirea	Conținu-	Permeabilita-	Indi	ıcția	Câmpul	Pierderile
aliajului	tul de	tea maximă	de saturație	Remanentă	coercitiv	totale
	Cobalt	$\mu_{max}$	$\mu_{max}$ B <sub>S</sub>		H <sub>c</sub>	Pt
	%	Gs/Oe	Gs	Gs	Oe	W/kg
Supermendur	49	100000	23500	21000	0.96	0.8
Vacoflux	49	100000	23500	21000	0.95	0.8
Phymax	49	70000	23500	21000	0.95	0.8

*Permivar* este un aliaj cu permeabilitate constantă, Permivar a fost dat clasei de aliaje de Fe-Ni-Co, acestea având permeabilitate constantă, histeresis neglijabil de mic la câmpuri de magnetizare mici. Aliajul cu 45% Ni, 25% Co și 30% Fe este cunoscut ca

45-25 Permivar, care are o permeabilitate constantă de 300 pentru câmpuri puțin peste 3 Oe sau inducții mai mari de 1000 Gs, după ce a fost tratat 25 ore la 425 °C. Un alt aliaj reprezentativ din această clasă este 7-70 Permivar, care conține 70% Ni, 7% Co și 23% Fe.

Compoziția chimică convenabilă și tratamentul termic adecvat (incluzând tratamentul în câmp magnetic) duc la obținerea unor histereze cu un grad inalt de rectangularitate. Aplicațiile acestui material sunt puține (și datorită prețului ridicat), una dintre ele fiind ca material pentru inima cablurilor submarine de telefoane. In tabelul 1.3. sunt date caracteristicile magnetice a patru aliaje Permivar.

Tabel	lul	1	.4.	
				٠

Denumirea	Conținutul de Cobalt	Permea	bilitatea	Câmpul	Inducția de
aliajului	[%]	Inițială $\mu_i$	maximă $\mu_{max}$	coercitiv	saturație
		[Gs/Oe]	[Gs/Oe]	H <sub>c</sub> [Oe]	P <sub>s</sub> [Gs]
Permivar	4.5 Ni, 25 Co, 7.5 Mo	550	3800	0.65	10300
Permivar	70 Ni, 7.5 Co	750	3500	0.6	10500
Permivar	4.5 Ni, 25 Co	400	2000	1.2	15450
Permivar	4.5 Ni, 25 Co		115000	0.1	
anizotrop					

#### 1.3. Aliaje amorfe feromagnetice moi – caracteristici magnetice

Primul cercetator care a emis ipoteza teoretica a existentei feromagnetismului si in aliajele amorfe a fost A.I.Gubanov. A. Brenner a observat experimental domeniile magnetice in filmele amorfe de Fe-P, Co-P, Co-Au, ceea ce a condus la inceperea experimentarilor metodelor de producere a aliajelor amorfe feromagnetice in anul 1965. Aliajele amorfe feromagnetice, sunt de obicei aliaje la care participa unul sau mai multe elemente de tranzitie (Fe, Ni, Co, Cr) si unul sau mai multi metaloizi (B, C, P, Si, Ge) si chiar alte elemente de genul Zr, Gd, Nb, Sm.

Proprietățile magnetice prin care aliajele amorfe și-au demonstrat superioritatea sunt: - permeabilitatea magnetică mai mare; - câmp coercitiv mai mic; - histerezisul este mai îngust (cea ce implică pierderi magnetice mai mici). Aceste proprietati magnetice, superioare celor cristaline au facut ca aplicațiile lor sa fie în aproape toate domeniile existente.[3] Dependenta aliajelor amorfe de interactiunile atomice la scurta distanta ale metalelor de tranzitie (Fe,Co,Ni) din compozitie, duce la aparitia feromagnetismului in ele.[4] Proprietățile magnetice sunt datorate starii structurale si compozitionale.[5] De aceea, ele prezinta modificari ambientale electronice, ceea ce duce la interactiunea dintre atomi si implicit asupra proprietatilor magnetice.[6] Materialele magnetice amorfe comparativ cu materialele magnetice cristaline de aceeași compoziție chimică prezintă o rezistivitatea mai mare.

Din punct de vedere al utilizarii în circuitele magnetice aliajele amorfe  $Mt_{80}Me_{20}$  pot fi grupate în urmatoarele trei categorii :

A - aliaje în care metalul de tranzitie Mt este fierul. Sunt caracterizate printr-o inductie de saturatie  $B_s = 1,7$  T și pierderi la frecvente industriale mai mici decât cele din aliaje Fe-Si cristaline. Se estimeaza o scadere a pretului care explica preocuparile pentru utilizarea ca miezuri de transformatoare în S.U.A. si Japonia.

B - aliaje în care metalul de tranzitie Mt = (Fe + Ni) având o inductie de saturatie ceva mai redusa dar o permeabilitate foarte mare mai ales la frecvente ridicate ;

C - aliaje în care Mt (Co + Fe) sunt aliaje care pot sa aiba magnetostrictiune negativa sau nula. [7]

In tabelul 1.4. se prezinta câteva proprietati magnetice comparativ pentru cele trei categorii de aliaje amorfe.

Tabelul 1.5.

Familia	Compozitia atomica	B <sub>s</sub> [T]	H <sub>c</sub> [A/m]	Т <sub>с</sub> [°с]	μ <sub>s</sub> [10 <sup>6</sup> ]	μ <sub>max</sub> [10 <sup>5</sup> ]
	Fe70 3P12 2C8 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	+	
A	$Fe_{73}Cr_{7,6}P_{8,3}C_{10,9}$	0,97	5	160	+	
	Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	1,6	8	370	+30	3,2
	$Fe_{80}B_{14}Si_6$	1,5	4	-	+30	
	$Fe_{81}B_{13,5}Si_{3,5}C_2$	1,5	6,3	415	+	3
	Fe <sub>40</sub> Ni <sub>38</sub> Mo <sub>4</sub> B <sub>18</sub>	0,88	8	353	+8	
В	$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_{6}$	0,75	5,5	250	+	8÷11
	Fe39Ni39M04Si6B12	0,75	1÷5	270	+	2÷3
	(Co,Fe,Mn) <sub>70-76</sub>	0,55-	0,3-	-	≈0	
	(Pb,Si,B) <sub>30-24</sub>	0,8	0,5			
С	(Co,Fe) <sub>70</sub> (Mo,Si,B) <sub>30</sub>	0,55	0,4	-	≈0	
	C075Si15B10	0,7	2	-	-3,5	
	$Co_{58}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{16}$	0,55	0,48	270	≈0	4

In functie de cerintele impuse aliajelor amorfe in firma Vaccumsmeltze a clasificat aceste aliaje in trei categorii de aliaje Vitrovac (grupa 6, grupa 7 și grupa 4):[8]

Vitrovac din grupa 6 : ca aliaje amorfe magnetic moi pe baza de Co realizand micsorarea Hc.

Densitatea fluxului de saturatie pentru aceasta familie de aliaje este intre 0,4 si 1,2 T, proprietatea specifica majora fiind magnetostrictiunea care tinde catre zero.

Se mai pot enumera pierderile mici în miez și permeabilitate maximă, iar Vitrovac 6025X poate fi utilizat fara tratament termic aditional, datorita magnetostrictiunii extrem de mici, se utilizează la protejarea cablurilor, sub forma de panglici flexibile.

Vitrovac din grupa 7 este un aliaj amorf magnetic moale pe baza de fier cu densitatea fluxului de saturatie in jurul a 1,3...1,8T. Acest grup este in particular potrivit pentru aplicatii cu specificatii stringente in densitati de flux or cu premagnetizari magnetice

Vitrovac din grupa 4 este un aliaj magnetic moale pe baza de Fe-Ni. Acest material combinat cu bune proprietati magnetice moi si o excelenta rezistenta la coroziune, fiind folosit la aplicatii meta-elastice.

#### a) Momentul magnetic și inducția magnetică de saturație

Inducția de saturație a materialelor magnetice se etalează într-o gamă de valori  $B_s = 0,4...1,8T$ , fiind mai scăzută decât a aliajelor cristaline utilizate ca materiale magnetice moi  $B_s = 1,8...2,1T$ . Această diferență se poate atribui prezenței atomilor nemagnetici de metaloid, deci a numărului de atomi cu momente magnetice din unitatea de volum.[9] Se mai adaugă și faptul că însuși momentul magnetic al atomilor metalici din aliajul amorf este micșorat datorită ocupării unora dintre stările cuantice ale substratului d de către atomii proveniți de la atomul metaloid.[10]

Conform regulilor de selecție Hund, atomii liberi au momente magnetice mari. S-a constatat transferul de electroni în aliajele amorfe dinspre metaloid către metal ceea ce am spus că micșorează inducția de saturație.

#### b) Temperatura Curie

Comparativ cu aliajele cristaline, temperatura Curie este mai mică decât a acestora. [11] [12], cea mai mare valoare observată fiind de 552°C pentru sticla metalică Fe<sub>58</sub>Co<sub>20</sub>B<sub>10</sub>Si<sub>10</sub>.

Experimental s-a constatat că aliajul amorf are temperatura Curie mai mică decât a aliajelor cristaline și variază în funcție de concentrația electronică medie per atom metalic din aliajele magnetice cristaline și amorfe.

Această diferență de temperatură a  $T_c$  este atribuită atât dezordinii chimice, cât și compozițiilor chimice modificate pentru a se preta la amorfizare. S-a constatat că diferența semnificativă la aliajele cristaline apare la tipul de rețea în care solidifică (CVC sau CFC), deci datorită efectului structurii cristaline. La aliajele amorfe variația este lină și nu există puncte singulare pentru anumite compoziții. Un efect neplăcut asupra magnetizării de saturație îl are temperatura. S-a constatat că aliajele amorfe se situează sub cele cristaline, ceea ce s-a încercat a se explica prin fluctuațiile locale din aliajele amorfe.

c) Anizotropia magnetică și magnetostricțiunea

Anizotropia magnetică are o ifluență mare asupra comportării aliajelor amorfe. Deși la aliajele amorfe nu întâlnim o anizotropie cristalină, întâlnim rar o anizotropie uniaxială. S-a presupus ca ea să fie indusă de unele fluctuații în ordinea la scurtă distanță. Fluctuațiile locale de compoziție și de densitate vor provoca "efecte de formă" interne care produc variații locale în magnetizare.[13] [14]

Aceste anizotropii structurale și compoziționale datorită fluctuațiilor pot da naștere la creșterea câmpului coercitiv. S-au constatat aceste anizotropii în toate aliajelor amorfe. Ele se prezintă diferit de la aliaj la aliaj. Identificarea anizotropiei s-a făcut cu microsonda electronică sau prin difracție de raze X la unghiuri mici.

*Magnetostrițiunea*, se poate defini ca deformarea unui corp feromagnetic sub acțiunea unui câmp magnetic variabil. Este importantă prin faptul că dacă tensiunile interne din material nu sunt nule, energia magnetostrictivă acționează local ca o anizotropie uniaxială (K<sub>u</sub>). Relația de calcul fiind:

#### $K_u + 3/2 \lambda_s \sigma$

unde:  $\lambda_s$  - effort intern sau aplicativ;  $\sigma$  - constanta de magnetostricțiune a materialului.

Dacă  $\lambda_s$  și  $\sigma \neq 0$  în materialele magnetice moi se produc modificări și anume crește câmpul coercitiv și scade permemeabilitatea magnetică.

Ținând cont de proprietățile mecanice ale aliajelor amorfe (limită de curgere ridicată, suportă eforturi mari fără deformări plastice) putem să constatăm că magnetostricțiunea poate fi foarte mare, dar în același timp poate fi nulă (in funcție de compoziția chimică). În urma unor tratamente termice s-a putut constata  $\lambda_s = 0$ , iar permeabilitatea crește până la 5 ori.

d) <u>Structura domeniilor magnetice</u> Aliajele amorfe sunt considerate uniforme, dar s-a constatat că din punct de vedere magnetic nu sunt izotrope. Anizotropia putănd fi produsă de tensiuni interne neuniforme și de neomogenități chimice locale, care depind de aliaj, de modalitatea de amorfizare și de tratamentul termic aplicat. In funcție de forma piesei și de anizotropiile locale este determinată structura domeniilor magnetice din material. Deplasarea pereților între domeniile magnetice sub influența câmpurilor magnetize interne sau a câmpurilor magnetice externe aplicate determină ușurința de magnetizare și demagnetizare a materialelor magnetice moi. La măriri mari configurația domeniilor magnetice în aliajele amorfe descriu o structură în labirint. Dacă se aplică tratament termic cu sau fără câmp magnetic (pentru eliminarea tensiunilor din material) se simplifică configurația domeniilor, acestea fiind în număr restrâns. Când recoacerea se face în câmp magnetic, se obține o texturare magnetică a materialului exprimată printr-o direcție de magnetizare ușoară a benzii din aliaj amorf. [15]

e) <u>Câmpul coercitiv; magnetizarea remanentă; permeabilitatea magnetică;</u> pierderile în miez.

*Câmpul coercitiv* este foarte mic, deci aliajele amorfe sunt net superioare celor cristaline. Fujimori consideră că acest fapt se datorește fluctuațiilor anizotropiei rezultată din magnetostricțiune în principal și altor factori aleatori (rugozitatea suprafeței, microfisuri, incluziuni, distribuția tensiunilor interne) dependenți de condițiile de obținere a aliajelor amorfe.

*Magnetizarea remanentă* raportată la M<sub>s</sub> are valori ce depind de mărimea și direcțiile anizotropiei din aliajele amorfe. Ca și factori determinanți fiind aceeași ca la câmpul coercitiv, dar știm că tensiunile interne pot fi modificate printr-un tratament termic (recoacere de detensionare). Valorile maxime fiind obținute la aplicarea unui tratament termic în câmp magnetic paralel, iar bucla de histerezis este în Z, buclele în F (plate) corespund aliajelor amorfe tratate termic în câmp magnetic încrucișat și au valoari minime ale magnetizării.

Permeabilitatea magnetică  $\mu = B/H = (H + 4\pi M) / H$ 

Aceasta depinde ca și celelalte două de istoria termo-magnetică a materialului. În funcție de temperatură și de timpul de recoacere ea poate crește substanțial. Aliajele amorfe au permeabilitate maximă și depășesc permeabilitățile aliajelor cristaline. Permeabilitatea inițială este inferioară celor cristaline. Se speră îmbunătățirea permeabilității prin asigurarea unor suprafețe cât mai netede, lipsite de microrugozităti ale benzilor din aliaje amorfe.

*Pierderile în miez* depind de frecvența f și de densitatea de flux magnetic B, acestea având o creștere exponențială, coeficienții exponențiali depinzând de mărimea și direcția anizotropiilor induse. La valori intermediare și inalte ale inducției (densitate de flux magnetic), când pierderile în miez devin importante în aplicații, pierderile totale se socotesc ca pierderi prin histerezis și pierderi prin curenți Foucault care depind și de grosimea foliei feromagnetice, permeabilitatea magnetică și rezistivitatea electrică. S-a constatat scăderea acestora prin tratarea lor termică (recoaceri de detensionare ).

#### f) <u>Rezistivitatea electrică</u>

Este o proprietate care contează mai puțin în cazul aliajelor ca materiale magnetice, ceea ce este important este că odată cu creșterea rezistivitătii la frecvențe înalte scad pierderile prin curenți Foucault (aceștia depinzând de ea).

La aliajele amorfe rezistivitatea electrică este net mai mare și s-a constatat că este influențată de unele elemente de aliere (în special Si). Tot creșterea rezistivității influențează în mod pozitiv câmpul coercitiv (Hc) și îngustează curba de histerezis.

#### 1.4. Familii de aliaje Fe-Co-B-Si

#### 1.4.1. Alegerea domeniului compozitional

S-a constatat ca formarea sticlelor se produce uşor la răcirea continua a topiturilor oxidice sau silicatice ( viteză normală de răcire < 1 K/s ) în industria sticlei , iar pentru metalele pure pretinzîndu - se viteze  $\ge 10^{10}$  K/s , viteze situate la limita posibilităților practice actuale. [16]

Alierea corespunzătoare reduce această viteză critica de răcire pentru suprimarea cristalizării topiturii metalului și promovarea tranziției vitroase până la valoarea  $\leq 10^6$  K/s (se utilizează metoda călirii în stare lichida). Sunt aliaje care pot fi vitrificate și la viteze de  $10^2$  K/s, ceea ce se realizează ușor prin călire în apă la secțiuni relativ mari (bare de 1 - 3 mm).

Vitezele critice în general pentru vitrifierea sticlelor metalice binare (fiind aproximativ  $10^5$  K/s) se pot realiza prin metodele specifice de solidificare, ultrarapide, dar numai sub formă de produse subțiri (benzi sau fibre cu grosimea de aproximativ  $40\mu$ m). Introducerea de elemente de aliere suplimentare mărește tendința de formare a sticlelor metalice și reduce din severitatea condițiilor cinetice de vitrificare. Starea vitroasă, din punct de vedere termodinamic,este o stare metastabilă care, din rațiuni de cinetica a transformării a înlocuit starea cristalina de echilibru. Caracterul metastabil a sticlelor metalice este dovedit de transformările pe care acesta le suferă la încălzire ( relaxare, devitrificare prin cristalizare). Aceste materiale datorita absentei cristalinitatii pot permite variatia concentratiei elementelor in domenii foarte largi, lucru care poate determina si proprietati magnetice diferite, care pot fi optimizate prin adaugarea de noi elemente in functie de proprietatile fizice pe care trebuie sa le indeplineasca materialul in aplicatia pentru care a fost creat.[15]

Criteriile dupa care ne putem conduce pentru realizarea unui aliaj amorf cu o capacitate de amorfizare mare si o viteza de racire accesibila sunt:

- Factori care intervin in cinetica cristalizarii in topitura subracita: raza atomica, ordonarea locala existenta in topitura, vâscozitatea;
- Existenta eutecticelor cu temperaturi joase de topire;
- Raportul intre razele atomice ale elementelor componente;

- Interactiunea dintre elementele componente, adica valoarea negativa a entalpiei de amestec;
- Aparitia compusilor intermetalici.

In concluzie putem spune că:- formarea fazelor amorfe este favorizată atunci când fazele cristaline cu care ele se află în competiție cu structuri cristaline complexe cu numere mari de coordonație și cu mai multe amplasări foarte diferite ale atomilor ; si - existența mai multor compuși intermetalici foarte stabili ( cu retele cristaline de mare complexitate ) într-o anumită regiune de compoziții a diagramelor de echilibru fazic este , într-un anumit fel, complementară cu formarea de sticle metalice în partea cealaltă a diagramei de echilibru fazic .

In acelasi timp trebuie avut in vedere ca aceste caracteristici magnetice pot fi influentate negativ de diversi factori pe care ii putem controla mai mult sau mai putin:

- incluziuni nemetalice (corpuri străine);
- mărimea particulelor;
- anizotropii;
- tehnologii de fabricație;
- tratamente termice; solicitări mecanice, etc.

In functie de proprietatile intrinseci dorite, elementele de aliere componente am spune ca au urmatoarele efecte:

- a. Cr, P, Zr inlesnesc formarea straturilor de pasivare;
- b. W, Mo, Nb, Ta duc la cresterea temperaturii de cristalizare
- c. Fe, Ni, Co utilizate pentru momentul magnetic per atom.

Elemente de aliere pot modifica pozitiv proprietățile magnetice ale materialelor feroase:

- 1. Co crește inducția de saturație și inducția remanentă;
- 2. Si crește rezistivitatea și permeabilitatea, scade pierderile prin histerezis și totale.
- 3. Cr, Mo și Cu imprimă aliajelor caracteristici specifice;
- 4. Ni crește permeabilitatea magnetică și scade câmpul coercitiv;
- 5. Al proprietăți similare Si și poate să-l înlocuiască parțial, materialul capătă caracteristici comparabile cu ale permaloyurilor.

Prin conventie sunt considerate aliaje care prezinta usurinta de formare a starii amorfe, cele care pot fi obtinute in stare complet amorfe cu o viteza de racire mai mica decat 10<sup>6</sup>K/s. Astfel sau elaborat criterii de alegere a sistemelor de aliaje in vederea amorfizarii: valoarea mare a entalpiei de amestec, eutecticele cu temperatura joasa de topire in diagrama de echilibru fazic si diferenta mare intre razele atomice ale elementelor componente. Diferenta mare intre razele atomice ale elementelor componente. Diferenta mare intre razele atomice ale elementelor componente si a caracterului electrochimic duc la rearanjarea atomilor prin procese de difuzie pentru cristalizarea din topitura ceea ce duce la stabilizarea starii amorfe. Una dintre cele mai cunoscute metode de clasificare a materialelor amorfizabile fiind aceea a pozitiei trelative in tabelul periodic a principalelor elemente componente. In continuare se prezinta cele teri clase de aliaje.[17]

#### I. Sticle metalice în sistem metal de tranziție - metaloid

Cel mai numeros și mai bine studiat, datorită importantei tehnologice a acestor sticle metalice este grupul de sticle metalice formate din metal de tranziție și metaloid

									B=	В	С	N	0
										Al	Si	Р	S
A=	Ti	] v	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po

Elementul de tranziție A poate fi orice metal de tranziție incluzând și metalele nobile grupa IB (Au, Cu, Ag). Componentul nemetalic B aparține grupei IIIA, IVA, VA.

Gama de compoziții fiind situată între 10 - 25 % at metaloid, ceea ce corespunde în diagrama de echilibru fazic cu regiunea eutectic cu fuziune foarte coborită. O trăsătură comuna acestor compuşi este coordinarea atomului de metaloid numai de catre atomi metalici care formează prisme trigonale uşor distorsionate, care au o mare stabilitate.

Se poate lărgi domeniul de formare a sticlelor metalice și micsora viteza de răcire pentru vitrifiere (suprimarea cristalizării), utilizând aliaje complexe în care s-a făcut o substituție parțială de metaloid (ca în sticlele metalice Fe - P - C) sau o substituție parțială de metaloid (ca în sticlele metalice Pt-Ni-P sau în Pd-Cu-Si).

Aceste sticle metalice sunt interesante prin formare, compoziții ușor fuzibile în raport cu punctul de topire ale metalelor de tranziție ( temperaturi de topire cuprinse între

750 ° - 1150°C ); se bazează pe componente ieftine și cu combinații de proprietăți deosebite . Sticlele metalice cu Ni sau Cu pot fi înrudite cu aliajele de brazare care conțin 10-25% de metaloid (P,Si,s.a.)

#### II. Sticle metalice intertranziționale

Acestea au forma  $T_{1-x}^2 T_x^1$  unde  $T^1$  este metal de tranziție din primele grupe (Y,Ti,Zn),  $T^2$  fiind un metal de tranziție din ultima grupa (Fe,Co,Ni,Pt) sau chiar Cu,iar  $x \in (0.3, 0.65)$ .

Această grupa are trei subdiviziuni, împărțirea fiind făcută în funcție de cantitatea de element, de caracterele chimico-cristalografice care le diferențiază. Aceste tipuri de sticle metalice sunt supraconductoare. Mai nou această grupa s-a extins, în locul metalelor de tranziție  $T^1$  s-a introdus un metal din grupa lantanidelor sau actinidelor.

#### III. Sticle metalice pe bază de metale simple.

Aceste metale simple sunt din grupa II A (metale alcalino - pământoase : Be, Mg, Ca, Sr). Si aici sunt doua subgrupuri:

a) din doua metale simple

b) dintr-un metal simplu și grupa pământurilor rare (lantanoid) (S-R).

Grupul sticlelor metalice cu metal simplu aparține în general unor sisteme de aliaje caracterizate prin prezenta unor componente intermediare relativ greu fuzibile de tip  $AB_2$  sau faze intermediare de tip Frank - Kasper , în care atomii mici se află în concentrație majoritară . Acești compuși au structuri cristaline complexe iar unii nici nu au fost elucidați .

Trăsătura caracteristică a componentelor de mare stabilitate este structură de maximă compactitate și a unei coordinații sub forma unor anumite tipuri de poliedre. Atomii mai mici majoritari au număr de coordinație 12.

Caracterele generale ale sistemului cu tendințe de formare a sticlelor metalice sunt:

A. Atomii componenți ai sistemului prezintă între ei interacțiuni puternice . Acest lucru este dovedit prin valoarea negativă a căldurii de amestec . Interacțiuni puternice între componente se manifestă prin formarea unor componente intermetalice de tip  $A_3B$ ,  $A_2B$  sau AB în care componenta minoritară nu are  $r_B/r_A \ge 1$  și acești compuși participă la formarea unor eutectice ușor fuzibile.

B. Temperatura scăzută a eutecticelor din zona de compoziție în care se formează sticlele metalice poate fi apreciată după valoarea joasă a raportului  $T_E/T_t \approx 0.6$  în timp ce pentru eutectice obișnuite acest raport are valoarea  $\approx 0.8$  unde  $T_E$  - temperatura de cristalizare a eutectucului și  $T_t$  - temperatura de topire a componentei majoritare.

C. Sticlele metalice binare nu au o buna stabilitate termica constatata prin valoarea negativa a diferenței

 $\Delta T_x = T_x - T_g$  unde  $T_x$  - temperatura de cristalizare la încălzire,

T<sub>g</sub> - temperatura de tranziție vitroasă.

D. Alierea sticlelor metalice binare cu elemente suplimentare cu raza atomica diferită și simetrie cristalina diferită a componentelor intermediare de tip AB<sub>3</sub> sau AB<sub>2</sub> mărește drastic atât aptitudinea de formare cit și stabilitatea , mai ales prin intermediul coboririi temperaturii de formare a eutecticului .

E. In sisteme de amestec de oxizi usurinta de formare a sticlelor metalice se manifestă într-o gamă critică de valori ale razelor ionice.

Modelul structural cu împachetarea densă întâmplătoare pentru sticlele metalice în versiunea propusă de Benett pretinde o concentrație optimă de 20 % atunci din componentul cu dimensiunea mica a atomilor pentru a ocupă toate golurile din ansamblul cu împachetare densă format de componenta cu atomi mai mari . Acest model este axat pe ideea stabilizării fazei lichide la anumite compoziții , stabilizare care ar putea fi răspunzătoare de păstrarea stării amorfe și în solidul reprezentat de sticla metalica.

Chen propune ideea ca stabilizarea fazei amorfe la compoziție eutectică este răspunzătoare de formarea sticlelor metalice, ci, dimpotrivă, destabilizarea amestecului de faze cristaline, respectiv dificultatea de cristalizare la această compoziție îndeplinește acest rol. [18]

Dezordinea configurațională a fazei lichide, creată prin introducerea elementelor de aliere mărește usurinta de formare a sticlelor metalice. In vederea obtinerii unui aliaj amorfizabil se face calculul procentelor atomice ale elementelor din compoziția aliajului. [19] Principiul stă în calcularea volumului liber rămas între atomii elementelor componente ale aliajului răcit ultrarapid.

29

#### 1.4.2. Performante magnetice

Proprietățile magnetice prin care aliajele amorfe și-au demonstrat superioritatea sunt: - permeabilitatea magnetică mai mare; - câmp coercitiv mai mic; - histerezisul este mai îngust, pierderi magnetice mici. Aceste proprietati magnetice, superioare celor cristaline au facut ca aplicațiile lor sa fie în aproape toate domeniile existente. Densitatea fluxului de saturatie pentru aceasta familie de aliaje este intre 0,4 si 1,2 T, proprietatea specifica majora fiind magnetostrictiunea care tinde catre zero. Magnetostricțiunea aliajelor pe bază de Co este negativă, dar adăugând Fe în cantități mici aceasta poate ajunge la valoare 0. S-a observat că mărimea și semnul magnetostricțiunii determină în principal caracteristicile și comportarea magnetică a aliajelor. Un factor important este și tratamentul termic aplicat acestora, el determinând detensionarea materialului amorf și modificarea caracteristicilor magnetice ale acestuia.

In tabelul 1.5. se prezinta câteva proprietati magnetice ale unor benzi<sup>1</sup>și fire<sup>2</sup> amorfe.

Compozitia atomica	B <sub>s</sub> [T]	H <sub>c</sub> [A/m]	$\lambda_{s}$ [10 <sup>6</sup> ]
Co <sub>58</sub> Ni <sub>10</sub> Fe <sub>5</sub> Si <sub>11</sub> B <sub>16</sub> <sup>1</sup>	0,55	0,48	≈0
$Co_{68,15}Fe_{4,35}Si_{12,5}B_{15}^{2}$	7,75	6,4	-0,1
(Co,Fe,Mn) <sub>70-76</sub> (Pb,Si,B) <sub>30-24</sub>	0,55-0,8	0,3-0,5	≈0
(Co,Fe) <sub>70</sub> (Mo,Si,B) <sub>30</sub>	0,55	0,4	≈0
$Co_{72,5}Si_{12,5}B_{15}^{2}$	0,64	6,4	-3
$Co_{75}Si_{15}B_{10}^{1}$	0,7	2	-3,5

Tabelul 1.6.

Se mai pot enumera pierderile mici in miez si permeabilitate maxima, iar Vitrovac 6025X poate fi utilizat fara tratament termic aditional datorita magnetostrictiunii extrem de mici. Se utilizează la protejarea cablurilor, sub forma de panglici flexibile. Mai sunt utilizate pentru capete magnetice, ecrane magnetice, senzori și trauctori.

#### 1.4.3. Domenii de utilizare

Principalele proprietati caracteristice pentru diferite domenii de utilizare a sticlelor metalice în circuite magnetice sunt prevazute în tabelul 1.6. [20]

Domeniul de	Aplicatii specifice	Proprietatea caracteristica	
Transformatoare electrice	-transformatoare de putere la 50/60 Hz	Pierderi reduse în miez	
	-transformatoare la 400Hz si motoare	Pierderi reduse în miez,	
	electrice	curba de histerezis	
	-transformatoare si bobine de soc	rectangulara	
	pentru linii de întîrziere		
	-traductoare magnetoelectrice	Efect magneto-electric	
Senzori si	-comutatoare inductive rapide	puternic	
traductoare	-identificare si protectie antifurt	Câmp coercitiv redus,	
		permeabilitate ridicata	
Miezuri magnetice	-capete magnetice audio-video si pentru	Permeabilitate ridicata,	
si elemente	înregistrare de date	pierderi mici,rezistenta	
inductive		mare la uzura	
Ecrane magnetice	-folii pentru ecranare magnetica	Permeabilitate mare sub	
	-cabluri flexibile ecranate	tensiune	

	Τ	abe	elul	1	.7
--	---	-----	------	---	----

La miezurile pentru transformatoare tinind cont de cantitatea mare de material necesar si care trebuie sa aiba un pret scazut, se utilizeaza aliaje amorfe pe baza de FeBSi cu inductie de saturatie mare, permeabilitate mai redusa si coeficient de magnetostrictiune mare. [21]

La componentele inductive pentru electronica se utilizeaza aliaje amorfe cu proprietati imbunatatite la frecvente ridicate, din acestea facand parte aliajele pe baza de Fe si Ni cu inductie de saturatie si permeabilitate medie si aliaje pe baza de Co cu inductie de saturatie redusa, dar cu coeficient de magnetostrictiune aproape nul si permeabilitate mare.

In functie de principul senzorilor sau al traductorilor cele mai indicate fiind aliajele pe baza de Co, aliaje cu magnetostrictiunea nula, sau aliaje pe baza de Fe cu magnetostrictiune ridicata. Tipul de aliaje amorfe pot fi sub forma de fire sau benzi in functie de aplicatia dorita. [22]

Aliajele pe baza de Co mai sunt utilizate pentru capete magnetice avand magnetostrictiunea aproape nula, dar la care trebuie sa aplicam tratamente termomagnetice speciale si elemente de adaos pentru imbunatattirea rezistentei la coroziune. Trebuie avut in vedere si faptul ca este necesar controlul strict al uniformitatii grosimii benzii și al calitatii suprafetelor.

## CAP. 2. ELABORAREA SI PRELUCRAREA MECANO-TERMICA A ALIAJELOR FE-CO-B-SI

#### 2.1. Alegerea domeniului compozitional pentru aliajele Fe-Co-B-Si

In vederea alegerii domeniului compozițional se impunea în mod major îndeplinirea a două condiții:

- a) aliajul să corespundă scopului pentru care a fost proiectat (domeniului electrotehnic și electronic) ca feromagnetic moale;
- b) compoziția chimică a aliajului să permită amorfizarea acestuia într-un mod sigur şi fără a fi condiționați din punct de vedere tehnologic; dar în acelaşi timp să nu fie afectate caracteristicile magnnetice (dacă se poate chiar îmbunătățite) prin introducerea elementelor necesare amorfizării.

Tinând cont că sistemele amorfizabile sunt împarțite în trei grupe: gr. I metal de tranziție-metaloid; gr. II metal de tranziție din primele grupe ale tabelului periodic – metal de tranziție din ultimele grupe ale tabelului periodic; gr. III metale simple cu sau fără participarea metalelor din grupa pământurilor rare [1] [2] și de tema lucrării, s-a optat pentru domeniul compozițional din prima grupa de sisteme amorfizabile. Având în vedere domeniul pentru care sunt proiectate aliajele (aliaje magnetic moi), metalele de tranziție predominant va fi Fe și într-o cantitate mai mică Co. Se dorește studierea influentei Co asupra caracteristicilor aliajelor magnetice moi. Pentru amorfizarea aliajului s-a optat pentru utilizarea B ca metaloid cu aport majoritar și un al doilea metaloid Si. Siliciul este unul din elementele utilizate în aliajele magnetice moi din industria electrotehnică și electronică. [3], [4], [5]. Compoziția de bază de la care se pornește este  $T_{80}$ - $M_{20}$  determinată experimental [6]. In cazul de față ea va lua forma (Fe<sub>(1-x)</sub> Co<sub>x</sub>) <sub>80</sub> – (B<sub>(1-y)</sub>Si<sub>y</sub>)<sub>20</sub>

Valoarea procentului de metaloid a fost aleasă 20, deoarece vâscozitatea aliajelor este mai redusă în apropierea acestei valori. Substituirea B cu Si, sau scăderea % de B sub valoarea de 15 unități duce la creșterea valorii vâscozității aliajului topit. S-a mai constatat că valoarea vâscozității unui aliaj de acest gen (M-T) este mai mare decât a fierului la punctul de topire. [7]

In urma acestor observații întâlnite în literatura de specialitate, s-a optat pentru 15% at de B și 5% at de Si.

In vederea metalului de tranziție care trebuie să fie feromagnetic s-a optat pentru trei combinații procentuale între metalele Fe și Co. Aceste combinații sunt:  $Fe_{69}Co_{11}$ ,  $Fe_{72}Co_8$  și  $Fe_{76}Co_4$ . Această variație a % atomice de Co în detrimentul Fe a fost agreată pentru studierea influenței Co asupra proprietăților magnetice și mecanice ale aliajelor.

Pentru a putea alege corect parametrii tehnologici, în vederea obținerii de benzi amorfe prin metoda "melt spining", trebuie să calculăm proporția de fază cristalină, care poate apare prin: - nucleere omogenă a fazei cristaline;

- nucleere eterogenă a fazei cristaline;
- cristalizarea fazei amorfe în stare solidă.

Mai bine spus, apariția cea mai sigură a unui volum de fază amorfă este posibilă în apropierea suprafeței probei, cu dimensiuni de ordinul milimetrilor.

Pentru a îmbunătății proprietățile termodinamice și termomecanice ale aliajelor amorfe se recurge la utilizarea mai multor elemente chimice în compoziția aliajelor.[8] Studiul influenței acestui număr de elemente asupra stării metastabile a aliajelor amorfe a inclus măsurători specifice ale vâscozității, volumului și proprietăților elastice, în funcție de temperatură (în jurul temperaturii de tranziție a sticlelor metalice).

Alegerea unui număr de 4 elemente (Fe, Co, B şi Si) a fost dorită pentru: micșorarea temperaturii de topire a prealiajului, o mai mare stabilitate chimică, o amorfizare sigură, o influență cât mai mică a factorilor tehnologici și proprietăți magnetice și mecanice superioare aliajleor similare cristaline.

#### 2.1.1. Diagrame de echilibru fazic

In continuare vor fi prezentate sistemele binare Fe-Si, Fe-B, Fe-Co, Co-B şi Si-B. După evidențierea fazelor care pot să apară în aceste sisteme binare, va fi prezentat şi sistemul ternar Fe-B-Si.

#### Aliajul Fe-B

Din analiza diagramei de echilibru (fig. 2.1.) se pot concluziona următoarele

- existența a doi compuși (boruri greu fuzibile)  $Fe_2B cu 8,8 \%$  mas. B
  - FeB 16,2% mas. B
- solubilitatea B în Fe fiind ne însemnată  $(0,1 \div 0,15\%)$
- la conc. de 4%B apare eutecticul ( $\gamma$ +Fe<sub>2</sub>B) cu temperatura de topire=1174<sup>o</sup>C


Fig. 2.1. Diagrama de echilibru fazic a sistemului Fe-B

Concluzie: In cazul de față este acceptabilă proporția de  $\approx 4\%$  de B, concentrație apropiată de eutectic, având temperatură de topire de 1174 <sup>0</sup>C. [9]

#### Aliajul Fe-Si

Din diagramă din fig. 2.2 se poate constata existența a trei eutectice și a mai multor faze : - soluție  $\alpha$  - max la 15%; - faza  $\eta$  (Fe<sub>3</sub> Si<sub>2</sub>) - la 25,1% Si; - faza  $\varepsilon$  (Fe Si) - la 33% Si; - faza  $\xi$  (Fe<sub>2</sub> Si<sub>5</sub>) - la 55,7% Si și eutecticele: -  $\alpha$ +Fe<sub>3</sub> Si<sub>2</sub>-20%Si, - Fe<sub>2</sub> Si<sub>5</sub>+Fe Si -50%Si și - Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>+Si-59%Si





Concluzie: Pentru aliajul Fe-Si concentrațiile care prezintă interes sunt :  $\approx 20\%$ ;  $\approx 50\%$  și  $\approx 58\%$  masice de Si. Având în vedere și asocierea cu borul se vor lua în considerație concentrația sub 20% Si.

#### Aliajul Fe-Co

Analiza diagramei Fe-Co (fig. 2.3.) evidențiază existența unei soluții solide γ-Co de Fe(Co) cristalizat în sistem CFC și α-Co și o soluție de Fe în Co, cristalizată în sistem CVC (≅76% greutate Co).

Co adăugat în Fe crește temperatura de transformare magnetică și polimorfă.

Concluzie: In acest aliaj binar nu se poate spune că există o proporție specială. Dacă am lua totuși concentrația cu temperatura de topire cea mai mică, am putea spune că această concentrație ar fi ≈50% at. Co.



a sistemului Fe-Co



#### Aliaje Co-B

Pe diagrama de echilibru Co-B (fig.2.4.) se poate constata existența a două faze CoB și Co<sub>2</sub>B. Prima fază, CoB la 16% B masice cu o structură cristalină ortorombică; iar cea de-a doua Co<sub>2</sub>B la 8% B masice. Temperatura transformărilor magnetice și alotropice scad cu creșterea cantității de B.

Solubilitatea în stare solidă a B în Co este redusă și are max 1% B masice la temperatura eutecticului și de ≅0,5% B la temperatura ambiantă.

Concluzie: Concentrația favorabilă în cazul aliajului Co-B este de ≈25% at. de B. Concentrația cu temperatura cea mai mică de topire.

#### <u>Aliajul Si – B</u>

În acest sistem (fig. 2.5.) se pot observa două faze SiB<sub>4</sub> și SiB<sub>6</sub>. SiB<sub>4</sub> se descompune în SiB<sub>6</sub> la temperatura de 1296<sup>0</sup>C. Hexaborura se topește incongruent la 1864<sup>°</sup>C. Structura cristalină a SiB<sub>4</sub> este de simetrie trigonală.



Fig. 2.5. Diagrama de echilibru fazic a sistemului Si-B

Concluzie: După cum se vede și pe diagramă, temperatura cea mai scazută a aliajului corespunde concentrație cu ≈7% at de B.[10]

#### 2.1.2. Diagrame ternare

#### <u>Aliaje Fe – B- Si</u>

Pentru diverse elemente chimice au fost ridicate și diagrame de echilibru ternare. Diagrama din figura 2.6 prezintă capacitatea de formare a stării amorfe pentru familii de aliaje cu bază Fe-B-Si. Digrama a fost realizată prin prelucrarea unor date experimentale.[11] Din diagramă putem constata că temperatura minimă de topire a aliajului ternar este 1050 <sup>0</sup>C, dar numai pentru concentratia celor trei elemente cuprinse între (zona haşurată) Fe<sub>(76-78)</sub>B<sub>(8-12)</sub>Si<sub>(15-18)</sub>.

Pe această diagramă a fost hașurată zona compozițiilor care dau aliaje cu grad mare de amorfizare. Se observă că temperaturile de topire ale acestor aliaje sunt cuprinse între 1050 - 1250 <sup>o</sup>C.

De precizat că pe diagramele binare ale elementelor (Fe-B-Si) cu concentrații cuprinse în zona hașurată, sunt apropiate de eutecticele acestora.

Deoarece aliajul amorf care urmează a fi cercetat pornește de la premiza ca suma %at de B și Si să nu depășească 20 %, s-a folosit concentrația de 15% atomice de B și 5% atomice de Si. Din analiza acestei concentrații (80%Fe, 15%B și 5%Si) pe diagrama ternară se observă că aliajul are capacitatea de amorfizare (în interiorul zonei hașurate), temperatura de topire a acestuia fiind de  $\approx 1100^{\circ}$ C (intersecția celor trei drepte de pe diagramă). Deoarece s-a optat și pentru introducerea Cobaltului, se așteaptă scăderea temperaturii de topire a aliajului sub temperatura de 1100<sup>°</sup>C.

Din analiza diagramelor prezentate mai sus se poate concluziona că sistemul  $(Fe_{(1-x)}Co_x)_{80}$ - $(Si_{(1-y)}B_y)_{20}$  este convenabil turnării de benzi amorfe datorită faptului că are temperaturi relativ scăzute de topire și formează combinații intermetalice



Fig. 2.6. Diagrama de echilibru fazic a sistemului ternar Fe-B-Si

Concluzie finală: Din analiza diagramelor binare și ternare se constată că se creează situații favorabile pentru amorfizare când dozajul elementelor este de : Fe  $\approx 65...80\%$  at; Co  $\approx 0...15\%$  at; B  $\approx 10...20\%$  at. și Si  $\approx 0...10\%$  at.

Pe baza acestor elemente am ales următoarele combinații chimice pentru aliajele din familila  $(Fe_{(1-x)}Co_x)_{80}$ - $(Si_{(1-y)}B_y)_{20}$ . S-au realizat trei mărci de aliaje și anume:

 $1 - Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5;$ 

- 2 Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>;
- 3 Fe<sub>69</sub>Co<sub>11</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>

### 2.2. MATERII PRIME FOLOSITE

Materiile prime utilizate vor fi formate din feroaliaje FeB<sub>18</sub> și FeSi<sub>75</sub> și din Co metalic (vezi subcapitolul 2.1). Feroaliajele sunt preferate datorita faptului ca temperatura lor de topire este mai mică decât a elementelor pure.

Compoziție chimică a materiilor prime folosite a fost următoarea: (tab.2.1)

	В	Si	Al	C	Cr	Mn	Р	S	Со
Fe Armco *	0	0.03	0.09	0.03	0.05	0.13	0.03	0	0
Fe B18 **	18	4	0.5	1.5	0	0	0.06	0.02	0
Fe Si 75 ***	0	7275	1.8	0	0.7	0.7	0.05	0.04	0
Co met	0	0	0	0	0	0	0	0	99.99

Tabelul 2.1.

Compoziția chimică a feroaliajelor este conform standardelor românești:

- \* normă ICEM București
- \*\* STAS 7437 78
- \*\*\* STAS 7436 90

Compoziția prealiajelor a avut ca scop realizarea unor aliaje, feromagnetic moi, superioare celor cristaline cu aceeași compoziție și a înlocui pe cele utilizate în prezent în mod curent. A fost realizat un program cu ajutorul căruia în funcție de compoziția în procente atomice dorită a fi obținută și compoziția chimică a materiilor prime utilizate, să calculeze cantitatea masică și procentuală a fiecărui feroaliaj folosit în funcție de cantitatea șarjei dorită a fi realizată.

In tabelul 2.2. sunt date cantitățile de feroaliaje calculate, în Kg, necesare realizării unui prealiaj. Indicii din dreptul fiecărui element al mărcii de aliaj este reprezentat în % atomice.

Tal	1	1	<b>^</b>	2
1 at	Jei	ш	Ζ.	۷.

	Can	titati de materiale utilizate	[Kg]			
Materiale	Prealiajele					
	Fe <sub>76</sub> Co <sub>4</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	Fe <sub>72</sub> Co <sub>8</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	Fe <sub>69</sub> Co <sub>11</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>			
Fe Armco	0,63	0,5925	0,5313			
FeSi75	0,2875	0,2875	0,2882			
FeB18	0,0425	0,0425	0,0425			
Co 99,98%	0,04	0,0775	0,1378			

## 2.3. Tehnologii de elaborare

Datorită faptului că elaborarea aliajelor amorfe din feroaliaje într-o singură etapă este greoaie și nu se poate garanta omogenitatea și compoziția chimică a aliajului; elaborarea aliajelor amorfe se va face în două etape: [12]

1) - elaborarea "prealiajului" din feroaliaje;

2) - turnarea benzilor sau firelor continue de aliaje amorfe.

Prin elaborarea aliajelor precursoare exista diverse avantaje: - omogenizarea aliajelor precursoare; - micsorarea timpului de lucru, elaborand o sarja mai mare dintr-o singura incalzire; - nu este necesara protejarea topiturii impotriva zgurii care ar afecta creuzetele la procesul de elaborare al benzilor amorfe; - eliminarea dificultatii creerii fantei de ejectare la creuzete de dimensiuni mari; - eliminarea producerii unor creuzete de dimensiuni mari si rezistente la temperaturi de minim 1500°C; - bobina inductorului este mai mica; - sistemul de reglare al creuzetului in raport cu rola de răcire poate prezenta mai multe grade de libertate; - eliminarea elementelor de gabarit utilizate la sustinerea creuzetului si a inductorului; etc.

In diferite lucrări s-a arătat că elaborarea din metale pure nu este avantajoasă datorită faptului că este scumpă, dar și dificilă din punct de vedere tehnologic.[13]

#### Tehnologia de elaborare a prealiajelor utilizate la realizarea benzilor amorfe.

Elaborarea prealiajului a fost făcută în creuzete ceramice. Creuzetele au fost realizate in laboratoarele catedrei SMTT Timișoara, ele fiind proiectate special, dimensiunile de gabarit fiind dictate de inductorul instalatiei de topire cu curenti de inalta frecvență. Instalatia este de tip WEB INDUCAL cu generator de frecvență rotativ. (fig. 2.7.).

S-a observat ca parametrii tehnologici ai elaborarii prealiajelor difera in functie de compozitia chimica a aliajului. [14]

In cazul de față, pentru elaborarea prealiajului Fe-Co-B-Si au fost urmăriți parametrii de mai jos:

- temperatura de de topire : 1650 1700 °C
- durata încălzirii: 35- 45 min.
- durata de menținere: 3 5 min.
- durata de răcire în forme: 10 –15 min.

Durata de încălzire este în funcție de puterea inductorului, cantitatea șarjei și compoziția chimică a șarjei. [15]



Figura 2.7. Cuptorul cu incalzire prin curenti de inalta frecventa

Procesul tehnologic de elaborare cuprinde următoarele etape:

- introducerea încarcăturii de Fe armco
- îndepărtarea zgurii după topirea încărcăturii
- depunerea ferosiliciului pentru dezoxidare
- introducerea feroborului
- introducerea sticlei pentru protecția topiturii; sticla topindu-se și formând un

strat de zgură protector și regenerarea siliciului

- îndepărtarea zgurei
- menținere câteva minute la temperatură de topire
- turnarea în formă metalică (sub formă de bare fig. 2.8) (fig.2.9)



Figura 2.8. Bare din aliaj precursor cu diametrul de 13mm.



Figura 2.9. Semiforma metalica de turnare a barelor de aliaj precursor.

Forma de turnare este din otel compusa din doua semiforme simetrice, care sunt imbinate cu ajutorul a patru suruburi M10. In figura 2.9. se pot identifica cele patru gauri de strangere a formei; reteaua de alimentare a celor sapte "cuiburi" in partea superioara si chiar doua din barele obținute. Capacitatea cochilei este de aproximativ 1,5 Kg. Este important ca forma înaintea turnării aliajului topit sa fie preincalzita (400°C), acest fapt fiind necesar pentru a evita racirea brusca a aliajului si fisurarea sau ruperea barelor. S-a constatat ca prealiajele amorfizabile sunt predominant dure si fragile.

Diametrul barelor este in concordanta cu diametrul interior al creuzetele utilizate la turnarea benzilor si firelor amorfe, lungimea lor fiind calculata pentru o cantitatea (sarja) optima de turnare, aproximativ 0,150 Kg. Pentru aceasta s-au luat in calcul parametrii care intervin la turnarea benzilor si firelor amorfe (caracteristicile de lucru ale instalatiei de turnare).

### 2.4. Caracteristicile materialului primar

Datorită faptului că obținerea benzilor amorfe necesită cunoașterea unor proprietăți ale topiturilor, s-a efectuat un calcul preliminar al unor parametrii mai importanți și anume:

- vâscozitatea topiturii;
- densitatea topirurii;
- tensiunea superficială a topiturii.

#### Vâscozitatea

Vâscozitatea este proprietatea care determină viteza de curgere a topiturilor. Ea exprimă frecarea interioară dintre straturile de lichid care se deplasează cu viteze diferite. Variația vâscozității Fe și a altor elemente în functie de temperatură a fost analizată de mai mulți cercetători. Intâlnim:-vâscozitate dinamică ( $\eta$ ); -vâscozitate cinematică (v).

La unele metale energia de activare a curgerii vâscoase crește liniar cu temperatura.

$$E_v = 3,8RT_f$$
 (2.1.)

unde: R = 8,314 kJ/(kg mol K);

 $T_f$  = temperatura de fierbere.

Din curbele de variație a vâscozității în funcție de compoziție, la temperaturi constante, putem să ne dăm seama de tipul compuşilor care rezultă:

-maximele indicând formarea unor compuși chimici;

-minimele indicând formarea unor amestecuri mecanice.

Despre variația vâscozității la diverse metale și nemetale s-a folosit relația 2.2, iar cu ajutorul ei a fost trasat graficul din figura 2.10.

$$V = A \exp(\frac{E}{RT})$$
(2.2)

unde: E – energia de activare a curgerii vâscoase  $(40 - 60 * 10^6 \text{ J/atom K});$ 

R - constanta universală a gazelor;

T – temperatura absolută;

A – constantă de proporționalitate care are diferite valori în funcție de autor.



Figura 2.10. Cresterea vascozitatii cu scaderea temperaturii (1.- P.P. Arsentiev, S.I. Filippov, - Viazkostnîe harakteristiki jidkogo jeleza. In izv-vuzov. Ciornaia metallurghia, nr.1, 1974;
2.- B.A. Baum, s.a., - Viazcostijidkih splavov sistemî Fe-C In izv-vuzov. Ciornaia metallurghia, nr.6, 1976;
3.- M.G. Fronberg, T. Cakici, - Die Messung der Viscositat von flussingen Eisen. In Arch. Eisenhuttenwesen vol. 48, nr3, 1977;
4.- K. Narite, T. Onoye, - Viscosities of liquid iron and steel Proc. Of conf. On the science and techn. Of iron and steel. Tokyo 1971, part.1)

Despre vâscozitate s-a vorbit mult mai mult, acest lucru implicând și mult mai multe relații care să poată aproxima variația ei cu temperatura. Pentru variația vâscozității deasupra temperaturii de topire relația care s-a demostrat ca fiind cea mai exactă este cea a lui Arhenius. Intre temperatura de topire și cea de tranziție vâscoasă s-a demostrat (pe aliaje cu temperaturi de topire reduse) a fi relația lui Vogel-Fulcher.

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{B}{(T-T_0)}} \tag{2.3}$$

unde:

 $\eta$  - vâscozitate inițială;

B - constantă de aliaj;

T – temperatura de topire a aliajului;

T<sub>0</sub> - temperatura de tranziție vâscoasă a aliajului.

#### Tensiunea superficială

Este proprietatea care condiționează procesele tehnologice de elaborare și turnare a materialelor metalice, fenomenele de coagulare, coalescență, de segregație și de absorție a gazelor din atmosfera agregatelor termice în topiturile metalice.

Tensiunea superficială mai poate fi definită și ca lucrul mecanic necesar pentru a mări suprafața lichidului cu o unitate.

In procesele de turnare, ea condiționează gradul de finețe al suprafețelor obținute, cristalizarea și implicit structura și proprietățile fizico mecanice ale pieselor turnate.

Tensiunea superficială se datorează forțelor de atracție spre interiorul topiturii ce acționează asupra atomilor din stratul superficial. Deci stratul superficial va fi caracterizat printr-o energie potențială de suprafață, proporțională cu mărimea suprafeței, în consecință, topiturile tind să-și micșoreze suprafața, pentru a corespunde unei energi minime.

În figura 2.11. se poate vedea influența diferitelor elemente de aliere asupra tensiunii superficiale. Pentru diferite aliaje Fe-Si, au fost determinate aceste unități de tensiuni superficiale cu % Si (tab. 2.3.).

Tab. 2.3.



Figura 2.11. Influenta diferitor elemente de alierea asupra tensiunii superficiale

#### Densitatea

Variația densității de topire este relativ redusă. La topire metalele își micșorează densitatea în proporție de 3-5 % față de starea solidă, ceea ce înseamnă că distanța dintre atomi se mărește cu 1-2 %. La oțeluri densitatea topiturii scade cu 4,2 - 5,1 % în funcție de conținutul de C. Pentru aliajul Fe -Si a fost ridicată variația densității în funcție de

compoziție. De la concetrația de 33% Si apare o abatere, care se datorează faptului că se formează compusul Fe- Si, deci atomi de Fe și Si interacționează la formarea soluției . A fost formulată ecuația 2.4. pentru a se putea determina densitatea unui aliaj:

$$\rho = \sum_{i=1}^{n} \frac{v_i \rho_i}{100}$$
(2.4.)

unde:  $v_i$ ,  $g_i$  – conținutul în procente volumice respectiv gravimetrice al

componentului i;

 $\rho_I$  – densitatea componentului i.

Cu ajutorul acestei formule am putut determina densitatea celor trei aliaje care vor fi folosite.(tab. 2.4.)

Tab. 2.4.

Aliajul	Fe <sub>76</sub> Co <sub>4</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	Fe <sub>72</sub> Co <sub>8</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	Fe69C011B15Si5
Densitatea	$6,702 \text{ g/cm}^3$	$6,744 \text{ g/cm}^3$	$6,792 \text{ g/cm}^3$

In urma analizei chimice spectrale a compoziție celor trei prealiaje, au fost determinate următoarele elemente chimice. (tab. 2.5.):

Tab. 2.5.

Marca prealiaj	Compoziție chimică [% at]							
	Со	В	Si	C	Cr	Mn	Fe	alte elem
Fe <sub>76</sub> Co <sub>4</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	4.3	14.98	5.18	0.68	0.56	0.46	Rest	0.91
Fe <sub>72</sub> Co <sub>8</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	8.07	14.57	4.88	0.77	0.72	0.37	Rest	0.86
Fe <sub>69</sub> Co <sub>11</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	10.96	14.62	5.03	0.89	0.64	0.53	Rest	0.84

Microstructura prealiajelor este formata dintr-o matrice feritica si combinatii chimice de tipul Fe<sub>3</sub>Si; Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>; FeB; Fe<sub>2</sub>B si eventual Co<sub>3</sub>B sau Co<sub>2</sub>B, ceea ce este in concordanta cu fazele din diagramele de echilibru. (fig.2.12, 2.13 și 2.14)

Constituentii structurali - combinatiile chimice in special au fost scoase in evidenta prin difractogramele aliajelor primar. Pe difractogramele prealiajelor se observă linii specifice Fe<sub> $\alpha$ </sub> (Si, Co) și liniile specifice ale compușilor Fe-Si, Fe-B.

Pentru realizarea difractogramelor a fost utilizat un difractometru de raze X (DRON 3), la parametrii : U = 30 kV; I = 30 mA; radiația k $\alpha$  ( $\lambda$ = 0.71 A) a Mo; fanta la iesirea radiației X din tub fiind de 1X10 mm; fanta la intrarea în detector având lățimea de 0,25 mm și fiind utilizată la 1/3. In figura 2.15; 2.16 si 2.17 avem difracțiile de raze X ale aliajelor cristaline Fe<sub>76</sub>Co<sub>4</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>; Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> si Fe<sub>69</sub>Co<sub>11</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>.



Fig.2.12. Microstructura prealiajului Fe<sub>76</sub>Co<sub>4</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> MO 500:1

Fig.2.13. Microstructura prealiajului Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> MO 500:1



Fig.2.14. Microstructura prealiajului Fe<sub>69</sub>Co<sub>11</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> MO 500:1





#### Concluzii partiale:

1. Concentrațiile de Co au fost alese de așa natură încât aliajul format să rămână tot feromagnetic moale.

2. Concentrația elementelor de B și Si a fost aleasă în ideea de a duce la amorfizarea aliajului și obținerea unor temperaturi de topire ale prealiajelor cât mai mici.

3. Pentru a nu avea diverse probleme la topirea prealiajelor s-au utilizat feroaliaje de B (FeB<sub>18</sub>) și de Si (FeSi<sub>75</sub>)

4. S-au realizat trei mărci de prealiaje cu compoziția chimică  $Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$ ,  $Fe_{72}Co_8B_{15}Si_5$  și  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$ . Ele vor constitui materia primă pentru obținerea benzilor amorfe.

# 3. ELABORAREA SI CARACTERIZAREA BENZILOR AMORFE Fe-Co-B-Si

## 3.1. Alegerea metodei de obținere a benzilor amorfe.

Starea amorfă în aliaje metalice poate fi realizată prin diverse tehnologii. Dacă s-ar împărți procesele de transformare dintre faze, la metale, vom constata că avem:

- procese de echilibru (vapori  $\Rightarrow$  lichid, lichid  $\Rightarrow$  cristal și vapori  $\Rightarrow$  cristal);
- procese în afară de echilibru (vapori ⇒ amorfă; lichidă ⇒ amorfă; cristalină ⇒ amorfă). [1]

Tehnologiile de elaborare a benzilor amorfe au fost clasificate în trei mari grupe:[2] A) Metodele de depunere chimică a straturilor amorfe pe un suport metalic sau nemetalic

1. <u>Depunerea chimică (autocatalitică)</u>. Grosimea foliilor de metal amorf obținute a atins 0,2  $\mu$ m. Avantajul procedeului este realizarea de pelicule uniforme indiferent de forma obiectului, straturi mai dense și o rezinstență mai mare la coroziune. [3]

2. <u>Depunere electrochimică</u>. Se folosește un anod din Co sau Ni de puritate ridicată, iar catodul din bare sau plăci de Cu. Stratul depus depinde de compoziția electrolitului și de densitatea de curent. Se utilizează cu succes la obținerea stratutilor amorfe de Co-Ni-P, depunerea fiind uniformă.

3. <u>Oxidarea anodică</u>. Aceasta constă în obținerea unor oxizi amorfi metalici prin oxidare electrochimică a unui anod din metalul imersat într-un electrolit.

4. <u>Depunerea în vid folosind procedee fizice</u>. Se evaporă în vid aliajul cu componente amorfizoare și se face condensarea pe suprafața suport la temperaturi inferioare celor favorabile cristalizării. Grosimea straturilor este de max. 10  $\mu$ m, la o viteză de răcire de  $10^7 \dots 10^8$  K/s.

5. <u>Pulverizarea catodică</u>. Dintr-o țintă bombardată cu ioni pozitivi accelerați de un câmp electric, se realizează un strat amorf subțire pe un suport metalic. Metoda prezintă avantajul controlului grosimii și compoziției stratului amorf și o stabilitate termică puțin superioară temperaturii ambiante. Vitezele de răcire sunt  $10^8...10^{10}$  K/s.

6. <u>Placarea ionică</u>. Este o combinație între evaporare și pulverizare. Evaporarea se realizează cu descărcare luminiscentă și substratul este supus unui flux de ioni de înaltă

energie realizându-se o pulverizare în timpul formării straturilor depuse pe un suport. Este caracterizată prin viteză mare de depunere și posibilitate bună de aderare pe diverse suprafețe.

### II) Metoda "înghețării" straturilor superficiale topite prin energii concentrate.

1. <u>Implantarea ionică</u>. Prin bombardarea cu ioni accelerați cu energii înalte se implantează anumiți ioni pe adâncime. Se va avea grijă în alegerea corectă a tipurilor de ioni implantați. Grosimea straturilor amorfe poate atinge 60 nm.

2. <u>Iradierea straturilor superficiale</u>. Are la bază topirea straturilor superficiale prin iradiere, fără însă a implanta ioni în metal topit. Adâncimea stratului topit este dependentă de energia de iradiere folosită și de lungimea de undă a radiației. Se poate mări tendința de amorfizare a straturilor superficiale obținute prin acest procedeu, dacă se alege în mod corespunzător aliajul piesei sau dacă pe suprafața piesei se depune prin tehnici cunoscute un strat de aliaj cu tendință mare de amorfizare.

3. <u>Procedeul îcălzirii cu laseri</u>. Prin baleierea suprafeței piesei cu un fascicului laser, care topește straturile superficiale pe o adâncime de 40  $\mu$ m. Diferență de temperatură dintre piesă și topitură va da o viteză de răcire de 10<sup>13</sup> 10<sup>14</sup> K/s  $\Rightarrow$  un strat amorf. Efectul este net superior în cazul placării suprafețelor cu aliaje cu tendință mare de amorfizare.

#### III) Metoda de răcirii ultrarapide a topiturii [4, 5]

<u>1.</u> Procedeul răcirii topiturii cu cilindri duo de laminare. Jetul este dirijat între doi cilindri ce se rotesc cu o viteză de 5000 rot/min. Se pot obține fibre și benzi cu dimensiuni controlabile. Grosimile atinse aunt între 10...80  $\mu$ m și lățimi până la 60 mm, iar viteza de răcire este între 10<sup>5</sup>...10<sup>7</sup> K/s. [6]



Fig. 3.1. Schema de principiu la răcirea topiturii cu cilindrii duo de laminare

2. Procedeul răcirii topiturii cu un cilindru. Jetul obținut dintr-un creuzet, cade pe suprafața cilindrului în rotație și se răcește ultrarapid. Datorită forței centrifuge el se va desprinde ulterior. Se obțin fire și benzi cu grosime la 60  $\mu$ m și lățimi variabile până la 200 mm, viteza de răcire atingând  $10^4...10^7$  K/s. [7]

<u>3.</u> Procedeul filării din topitură prin centrifugare. Un cilindru în mișcare intră în contact cu suprafata libera a topiturii, iar vână de lichid în contact cu cilindrul se răcește formând o bandă ce părăsește rapid tamburul datorită forței tangențiale ce se creează. Grosimea benzilor amorfe este cuprinsă ître 15...60µm și lățimi max. de 5mm. Viteza de răcire atinge 10<sup>4</sup>...10<sup>6</sup> K/s



Fig. 3.2. Schema de principiu a răcirii pe un singur cilindru





In urma analizei acestor procedee de obținere a benzilor amorfe s-a optat pentru metoda de producere a benzilor prin solidificarea unui jet metalic lichid pe suprafața exterioară a unui cilindru în rotație "procedeul răcirii topiturii cu un cilindru". Procedeul mai este cunoscut în literatura de specialitate ca procedeul "melt spining".[8,9]

Acest procedeu prezintă următoarele avantaje:

- obținerea unor benzi netede și uniforme (geometria uniformă a benzii)

- controlul ușor asupra parametrilor tehnologici și chiar automatizarea instalației în vederea controlului automat al parametrilor. (turația rolei, distanță duză-rolă, unghiul creuzetului cu rola, presiunea de ejectare, temperatura topiturii etc).

- existența instalației (realizată) în laboratoarele catedrei SMTT Timișoara.

# 3.2. Parametrii tehnologici pentru obținerea benzilor amorfe prin metoda "melt spinning".

Deoarece o bună analiză a proprietăților materialelor analizate presupune omogenitatea acestora din punct de vedere structural, o altă caracteristică necesară este uniformitatea dimensională a probelor, (lățimea și grosimea bezilor amorfe), pentru a putea face o analiză comparativă între caracteristicile benzilor cu compoziție diferită, dar și pentru a putea fi comparate valorile măsurătorilor magnetice sau mecanice obținute cu ale altor materiale similare existente pe piață. Aceste benzi prezintă lățimi și grosimi diferite în funcție de condițiile tehnologice de elaborare. Benzile amorfe analizate sunt realizate pein metoda "Melt Spinning" pe o instalație construită în cadrul catedrei S.M.T.T. a Universității "Politehnica" Timișoara.

In literatura de specialitate există multe articole care abordează problema realizării de benzi amorfe cu dimensiuni constante și fără defecte de suprafață. Solidificarea benzilor amorfe a fost explicată prin două moduri:

- acțiunea fenomenelor de transport (de căldură și de moment cinetic) și
- echilibrul energetic dintre topitură și suportul de răcire. [2]

Au fost deduse relațiile de determinare a grosimii și lățimii benzii în funcție de parametrii de proces, însă, pentru a putea face calculele, au fost acceptate o serie de ipoteze simplificatoare. Studiul experimental al acestor fenomene nu a coincis cu datele determinate teoretic, lucru care a dus la crearea unor ecuații empirice cu ajutorul cărora să poată fi determinată grosimea și lățimea benzii în funcție de parametrii de proces utilizați. [10]

In urma acestor studii, factorii care influențează în mod evident aceste caracteristici dimensionale sunt:[11]

- suprapresiunea cu care este ejectată topitura;
- viteza suportului de răcire;
- stratul de gaz antrenat de suportul de răcire;
- geometria duzei.

In figura 3.4. este redată schită instalației și parametrii de proces care sunt utilizați.



Fig. 3.4. Schița instalației de turnare, parametrii de proces.

Prima condiție ca banda să fie uniformă dimensional, este ca presiunea de ejectare să rămână constantă (fără fluctuații ale presiunii) pe intreaga perioadă de turnare.

$$v_1 = \sqrt{\frac{2(P - P_0)}{\rho} + 2 \cdot g \cdot H + v_0^2}$$
(3.1.)

unde: P = presiunea la suprafața topiturii în creuzet;

 $P_0$  = presiunea la ieșirea topiturii din duză;

 $\rho$  = densitatea topiturii

H = înălțimea coloanei topiturii deasupra duzei;

 $v_0 =$  viteza suprafeței aliajului topit în creuzet;

 $v_1$  = viteza jetului de aliaj topit prin duză

Se observă din ecuația 3.1. că această viteză se modifică o dată cu scăderea înălțimii coloanei de metal topit din creuzet. Pentru a menține constantă această viteză ar însemna: completarea cu material a topiturii sau un sistem automat de menținere constantă a presiunii din creuzet. Din punct de vedere al calculului și a execuției, cea de-a doua variantă este mai ușor de realizat. Prin utilizarea unui dispozitiv pneumatic care va crește presiunea în creuzet după o lege liniară în timp și care va fi calculată de utilizator.

Aceasta va ține cont de dimensiunea duzei, densitatea topiturii, diametrul și viteza rolei de răcire utilizate.

Influența vitezei suportului de răcire afectează suprafața benzilor și viteza de subrăcire a aliajului. Alegerea incorectă a acestei viteze poate face imposibilă amorfizarea aliajului.

Influența stratului de gaz antrenat nu este evidentă la benzile cu lățimi mai mici de 2 mm. La benzi cu lățimi care depăşesc 2 mm, influența acestuia apare sub formă de margini zimțate sau benzi străpunse. Metoda cea mai simplă abordată pentru eliminarea acestor defecte este elaborarea în vid, dar și această metodă are dezavantajele sale datorate complexității instalației. Liebermann a realizat o astfel de instalație cu ajutorul căreia a studiat influența naturii și presiunii gazului din incintă asupra calității geometrice a benzilor obținute prin metoda "Melt Spinning" [12].



Fig. 3.5. Influența presiunii și a gazului utilizat asupra calității benzii

In timpul procesului, la suprafața rolei apare un strat gazos subțire, care se deplasează o dată cu rola. Natura acestui gaz și interacțiunea lui cu lichidul topit pot duce la defectele de pe suprafața în contact cu rola. Studierea acestei probleme a dat următoarele concluzii:

- dacă numărul Reynolds (Re) al stratului limită gazos este < decât Re<sub>cr</sub> (Reynolds critic) marginile benzii solidificate sunt netede;
- dacă acesta este depășit turbulența stratului conduce la zimțarea marginilor laterale ale benzii.

Forma ecuației finale cu ajutorul căreia putem determina numărul Reynolds este:

$$\operatorname{Re} = \left(\frac{\mathbf{v}_{2} \cdot \mathbf{w} \cdot \mathbf{P}}{\operatorname{R} \cdot \mathrm{T}}\right) \cdot \left(\frac{\mathrm{M}}{\eta}\right)$$
(3.2.)

unde:  $v_2 = viteza$  gazului care se consideră egală cu viteza rolei care îl antrenează;

w = lățimea băii aflate în contact cu rola;

P = presiunea gazului în incinta de turnare;

R = constanta gazelor;

T = temperatuar gazului;

M = masa molară a gazului;

 $\eta$  = vâscozitatea dinamică a gazului.

Primul termen al ecuației este un grup de mărimi care reprezintă parametrii procesului, iar cel de-al doilea reprezentând mărimi care caracterizează natura gazului utilizat. Dacă luam pentru aer  $M/\eta = 15,8*10^{-4}$  la presiune ambiantă, viteza rolei de răcire v = 20 m/s, atunci grosimea minimă a benzii fără margini zimțate este w = 1,2 mm. Deoarece lățimile benzilor obținute sunt mai mici de 1,5 mm, aceste efecte nu sunt vizibile.

Influența geometriei duzei duce la turbulențe ale jetului și neuniformități ale vânei de topitură. Acestea determină neuniformități dimensionale ale benzii. Elaborarea benzilor prin duze cu secțiune circulară, favorizează curgerea laminară a topiturii, în felul acesta fiind evitată turbulența din jet și baia de metal topit. S-a ajuns la concluzia că o curgere stabilă este determinată și de distanța dintre rola de răcire și duză, aceasta trebuie să fie d >  $(40...80) * \Phi_d (\Phi_d = diametrul duzei)$  [13].

Din analiza fenomenului care apare la topire s-a ajuns la concluzia că formarea benzilor amorfe este dominată de două fenomene: de transport și de echilibru energetic. Deoarece propagarea căldurii este mai rapidă decât momentul cinetic, materialul se solidifică pe rolă inainte de a fi expulzat [14].

Pentru a avea rezultate experimentale corespunzătoare, probele analizate trebuie să îndeplinească anumite condiții minime. Aceste condiții minime sunt: 1. Probele analizate să fie cât mai omogene din punct de vedere al compoziției și structurii; 2. Dimensiunile probelor să fie cât mai apropiate pentru a nu avea erori mari (încadrarea într-o valoare a erorilor) etc.

Fenomenele care pot duce la deformații ale benzii pot fi: vibrații ale creuzetului în timpul curgerii vânei de aliaj topit, datorate execuției gresite ale unor subansamble ale instalației; curgere întreruptă a vânei de aliaj datorată modificării presiunii; variația distanței rola-creuzet datorate erorii de prelucrare a rolei; asperităti apărute pe suprafața rolei cauzate de turnarea anterioară și particole de praf din atmosferă [15, 13]

Datorită problemelor ridicate, se impune urmărirea unor parametri tehnologici. În funcție de obiectivul ales de fiecare cercetător acești parametri au fost diferiti, sau mai bine zis, nu în toate experiențele ei au avut aceeași importanță sau influență asupra rezultatelor experimentale.

In continuare sunt redate valorile minime și maxime ale parametrilor tehnologici utilizați în cadrul experimentelor (tabelul 3.1.).

Parametrii tehnologici							
Turația rolei de răcire (rot/min)	1500	1800	2000	2200			
Unghiul de îclunare a creuzetului ( <sup>0</sup> )	0	5	5	5			
Suprapresiunea (KPa)	60	35	40	40			
Distanța între creuzet și rolă (mm)	euzet și rolă (mm) 2						
Supraîncălzirea (K)	100						
Dimensiunile duzei (mm)	0,8						

Metoda de răcire ultrarapidă a avut cel mai mare progres și a permis optimizarea și automatizarea ei, lucru ce a dus atât la o productivitate mare și o mare diversisitate dimensională, cât și la o reproductivitate corespunzătoare. De aceea în cadrul catedrei a fost proiectată și realizată o instalație de obținere a benzilor amorfe prin răcire ultrarapidă pe un cilindru. Prealiajul a fost topit într-un creuzet de cuarț cu ajutorul CIF-ului. Cantitatea unei șarje de aliaj a fost de 0,150 Kg. Turnarea benzilor a fost realizată prin răcirea ultrarapidă a aliajului amorf din stare lichidă în contact cu o rolă din Cu, în mișcare și cu diametrul de 300mm.

Viteza rolei de răcire atinsă în aceste experimente este de 23,5 m/s până la 34,5 m/s. Viteza minimă (23,5 m/s) a fost determinată prin calcul. In funcție de calitatea suprafețelor benzii și urmărirea efectului asupra acesteia, s-a mărit treptat viteza rolei de răcire până la 34,5 m/s. Efectul creșterii vitezei rolei de răcire a fost sesizat cel mai bine la

grosimea benzii amorfe obținute (de la 58  $\mu$ m la 37  $\mu$ m). Această reducere a grosimii benzilor crește gradul de amorfizare al benzilor obținute.

Pentru obținerea benzilor amorfe s-au utilizat creuzete ceramice cu diametrul fantei de ejectare cuprins între 0,5...2 mm. Incălzirea topiturii a fost realizat cu un CIF de 8 Kw și pentru ejectarea topiturii s-au utilizat presiuni între 35...60 KPa.

Procesul tehnologic de elaborare a benzilor amorfe a decurs în modul descris în continuare. Pentru evitarea distrugerii creuzetului la încărcare, fiind dintr-un material fragil, acesta este încărcat cu bara de prealiaj în afara instalației. Urmează fixarea acestuia în dispozitivul cu surub micrometric al sistemul mecanic de poziționare al creuzetului. Acest surub micrometric are rolul de a deplasa creuzetul în interiorul bobinei inductoare și reglarea distanței duză-rolă de răcire (prestabilită), în timpul procesului. Se continuă cu închiderea creuzetului la partea superioară și verificarea etanșeității creuzetului. Se va conecta dispozitivul pneumatic și racordarea acestuia la electrovalva care va declanșa ejectarea aliajului în momentul topirii acestuia. Bateria de condensatori și generatorul necesită răcire în timpul procesului tehnologic, fapt ce necesită racordarea sistemului de răcire al acestora la rețeaua de apă. Se va încarca rezervorul de joasă presiune cu argon până la presiunea cu care urma să fie ejectat materialul topit. În continuare au loc reglajele creuzetului: reglarea creuzetului în bobina de inducție pentru a creste randamentul CIF-ului, reglarea întregului sistem de poziționare al creuzetului (inclusiv a inductorului) fată de rola de răcire, reglarea distantei creuzetului fată de rola de răcire, înclinarea creuzetului (inclusiv bobina de inducție a CIF-ului) față de normala la rola de răcire. După toate aceste reglaje, rola de răcire este retrasă de sub creuzet (pentru a evita posibile accidente) și va fi dusă în pozitia de asteptare. În acest moment se va putea începe procesul tehnologic efectiv de turnare a benzilor amorfe prin pornirea generatorului și începerea încălzirii prealiajului. În timp ce temperatura praliajului din creuzet crește aproape de temperatura de topire, plus o supraîncălzire a acestuia cu aproximativ 100°C peste cea de topire, va fi mărită treptat viteza de rotire a rolei de răcire, astfel ca în momentul în care prealiajul a ajuns la temperatura optimă, turația rolei să fie cea prestabilită prin calcul. Turația rolei de răcire este reglată cu ajutorul unui variator electronic, indicația turației fiind datorată unui tahogenerator cuplat mecanic la arborele motorului electric; motor de curent continuu care antrenează rola de răcire prin intermediul unei curele sincrone, soluție adoptată în vederea transmiterii vitezei efective a

motorului, rolei de răcire. În momentul atingerii temperaturii de supraîncălzire prestabilită, se aduce rola de răcire sub creuzet, se oprește generatorul de înaltă frecvență și este comutat butonul de acționare a electrovalvei în poziția ejectare. În acest fel, materialul va fi ejectat de suprapresiunea de argon prestabilită prin calcul și în contact cu rola de răcire, el va fi răcit ultrarapid, vâna de topitură transformându-se în acest mod în benzi cu structură amorfă. După ejectarea completă a prealiajului și obținerea benzilor, urmează oprirea instalației. Se va decupla electrovalva de suprapresiune cu argon, după care urmează retragerea rolei de răcire în poziția de așteptare și oprirea motorului acesteia treptat până la oprirea efectivă a rolei. Se decuplează curentul electric și închide sistemul de răcire al CIF-ului.

Parametrii tehnologici care au dus la obținerea șarjelor cu caracteristici geometrice diferite sunt redați în tabelul 3.2.

Parametrii tehnologici							
	Sarja	Sarja	Sarja	Sarja	Sarja	Sarja	
	11	21	22	31	32	33	
Turația rolei de răcire (rot/min)	1500	1800	2000	1800	2000	2200	
Suprapresiunea (KPa)	60	50	35	35	40	40	

# 3.3. Principalele caracteristici ale instalației de elaborare a benzilor amorfe.

Benzilor amorfe studiate au fost obținute prin metoda "melt spining". In acest scop s-a utilizat o instalație proiectată și realizată în laboratoarele catedrei SMTT din Facultatea de Mecanică din Timișoara. [16, 17] In continuare va fi prezentată, schema de principiu a instalației (fig. 3.6). Instalația este compusă din:

1. Creuzet de cuarț; 2. Rolă de răcire; 3. Broşă; 4. Sistem cu curea sincronă de acționare a rolei de răcire; 5. Motor cu turație variabilă; 6.Tahogenerator; 7. Tablou electronic de măsură și comandă a instalației; 8. Placă mobilă de susținere a sistemului de răcire; 9. Coloanele de ghidare a plăcii mobile; 10. Sistem mecanic de poziționare al creuzetului (trei grade de libertate); 11. Coloanele de ghidare a sitemului mecanic 10; 12. Sistemul pneumatic; 14. Inductorul de încălzire; 15. Baterie de condensatori; 16. Generatorul de medie frecvență.



Fig. 3.6. Schema de principiu a instalației utilizate la elaborarea benzilor amorfe.



Fig.3.7. Vedere laterală a instalației utilizată pentru elaborarea benzilor amorfe

<u>Creuzetul</u> este elementul cel mai sensibil și cel mai important în realizarea benzilor amorfe. El trebuie să reziste la temperaturi mari ( $\theta > 1300$  °C), să suporte șocuri termice, să permită atașarea și etanșeitatea unui sistem de prindere, în sistemul mecanic de poziționare al creuzetului, să fie prevăzut cu o duză calibrată și un dispozitiv pentru racordare la sistemul pneumatic. Pentru a îndeplini aceste cerințe au fost testate două tipuri de creuzete: creuzete ceramice și creuzete din cuarț. Creuzetele au fost realizate sub formă de tuburi, închise la unul din capete, loc în care s-a realizat duza de ejectare a materialului topit. Duzele au fost realizate prin eroziune cu ultrasunete. Au fost experimentate două tipuri de duze, cu secțiune transversală dreptunghiulară și cu secțiune transversală circulară. Dimensiunile duzei sunt foarte importante în obținerea benzilor amorfe uniforme. Deoarece dimensiunile duzei sunt corelate și cu ceilalți parametrii tehnologici, acestea sunt de obicei de ordinul zecimilor de milimetru și ridică probleme la realizarea duzelor cu secțiune transversală dreptunghiulară, motiv pentru care s-a optat pentru realizarea duzelor cu secțiune circulară. In urma experimentelor cu cele două tipuri de creuzete, s-a optat pentru creuzetele din cuarţ, care s-au comportat cel mai bine la temperaturile de aproximativ  $1250^{\circ}$ C şi şocurile termice apărute în timpul procesului de elaborare a benzilor amorfe. Lungimea optimă a acestora s-a demonstrat a fi de aproximativ 140 mm, această lungime împiedică ridicarea excesivă a temperaturii în zona de susținere a creuzetului și a dispozitivului pneumatic, nu apropie sistemul de poziționare al creuzetului de bobina de inducție, fapt care ar duce la încălzirea acestuia. Diametrul minim interior al creuzetului a fost impus de generatorul de medie frecvență, care nu a dat randamentul scontat în cazul utilizării unor creuzete (bare de prealiaj) cu diametre mai mici in de  $\phi$ 16 mm.



Fig. 3.8. Creuzetul de cuart cu sistemul de prindere și dispozitivul pneumatic.

Rola de răcire are un diametru exterior de 280mm și o lățime de 30 mm. Ea a fost realizată din Al, iar pe exterior are o cămașă din Cu, pentru a prelua mai bine căldura aliajului. După montarea pe ax, rola a fost echilibrată dinamic, după care a fost rectificată suprafața exterioară care intră în contact cu topitura.



Fig. 3.9. Rola de răcire și sistemul de deplasare al plăcii mobile.

<u>Sistemul de deplasare al plăcii mobile</u> este compus din sistemul de acționare a rolei de răcire(motor, curea sincronă, broșă și rola de răcire) și sistemul plăcii mobile propriu-zis (coloanele pentru ghidare, ghidajele și placa de bază).

Motorul (1) este de curent continuu SMU 750 și poate atinge 3000 rot/min. Turația motorului este măsurată prin intermediul tahogeneratorul de curent continuu (2). Mișcarea este transmisă cu ajutorul curelei sincrone (3) (raportul de transmisie fiind 1:1) axului (4), pe care este fixata rola de răcire (5). Axul rolei de răcire este fixat pe placa da bază prin intermediul a două prisme paralelipipedice (6).

Pentru deplasarea plăcii mobile (7), ea este prevăzută cu patru lagăre cu rulmenți longitudinali (8), care culisează pe coloanele de ghidare (9). Această placă mobilă are rolul de a evita încălzirea rolei în timpul procesului (poziția I) și de a aduce rola de răcire sub creuzet în momentul în care se dorește a se turna (poziția II)

Sistemul mecanic de poziționare al creuzetului (fig. 3.10) este compus dintr-un dispozitiv de deplasare pe verticală a întregului ansamblu (1) (mișcarea I), sistemul glisant de poziționare a creuzetului și inductorului deasupra rolei de răcire (2) (mișcarea II), și posibilitatea de rotire în jurul unui ax  $(0...30^{0}$  fată de normală) a creuzetului și inductorului (mișcarea III). Creuzetul se mai poate deplasarea în interiorul inductorului independent de acesta cu ajutorul unui surub micrometric (3) (mișcarea IV). Această deplasare fiind necesară în timpul procesului de turnare.



Fig. 3.10. Sistemul mecanic de poziționare al creuzetului.

<u>Tabloul de comandă</u> are în componența sa: comanda electronică de reglare a turației motorului; comanda electrică a electrovalvei de presiune de argon; aparatul indicator al tahogeneratorului; aparatul indicator al temperaturii topiturii.

Sistemul pneumatic cuprinde: tubul de argon, reductorul de presiune, rezervorul de joasă presiune (0...2 bar), electrovalva și dispozitivul de conectare la creuzet. Ordinea operațiunilor este: verificarea etanșeității sistemului cuplat la creuzet, verificarea poziției electrovalvei (normal închis), încărcarea rezervorului de joasă presiune cu argon până la presiunea determinată prin calcul pentru ejectarea topiturii, cuplarea electrovalvei pe poziția deschis în momentul în care prealiajul este supraîncălzit la temperatura pentru ejectare.

<u>Inductorul</u> este partea componentă a generatorului de frecvență cu ajutorul căreia se poate realiza încălzirea prealiajului. El este montat fix pe sistemul mecanic de poziționare al creuzetului, având aceleași grade de libertate ca și creuzetul.

<u>Generatorul de frecvență</u> este de producție autohtonă și cunoscut sub denumirea de GSMF 10 A 8000, produs la Târgu Mureș. Este un generator cu frecvență fixă de 8 KHz și o putere de 10 KW. El mai are în componență pe lângă tabloul de frecvență și comandă, o baterie de condensatoare și o bobină de inducție.

### 3.4. Cercetarea stării dimensionale și structurale a benzilor elaborate.

Deoarece diametrul interior al bobinei sondă utilizată la instalația de tip fluxmetru, pentru măsurarea mărimilor magnetice, a fost de 4 mm și în urma experimentării unor duze cu secțiune circulară au dus la realizarea unor benzi cu lățimi de aproximativ 3mm, s-a optat pentru obținerea de benzi amorfe prin metoda "melt spining" și optimizarea celorlalți parametri tehnologici în vederea realizării de benzi amorfe netede și uniforme.

Caracteristica geometrică cea mai importantă este grosimea benzii.

Pentru determinarea acestea benzile au fost împachetate într-o rășină și prelucrate metalografic longitudinal. În figura 3.11, 3.12 și 3.13 sunt prezentate imaginile secțiunilor transversale ale benzilor din aliajele Fe<sub>76</sub>Co<sub>4</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, Fe<sub>69</sub>Co<sub>11</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>. În urma a 500 de măsurători pe fiecare bandă a rezultat o medie a grosimii benzilor după cum urmează:

Tab. 3.2.

Aliajul	$Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$	Fe <sub>72</sub> Co <sub>8</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	$Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$
Grosimea medie [µm]	53	58	37

In urma analizei grosimii benzilor, corelate cu examinarea calitativă a imaginilor prezentate în cele trei figuri, se poate concluziona că mărirea turației rolei de răcire duce la micșorarea vizibilă a grosimii benzilor obținute.



de benzi amorfe din aliajul Fe76Co4B15Si5





# 3.5. Cercetări prin difracție de raze X a stării amorfe a benzilor elaborate.

Informații asupra structurii benzilor realizate au fost obținute prin analiza structurii prin difracție de raze X. Prin această metodă a fost pus în evidență caracterul amorf al benzilor obținute prin metoda "melt spining". Datorită ordinii la scurtă distanță, spectrul de raze X obținut în urma difracției, prezintă două maxime largi de difracție. Instalația utilizată pentru analiza prin difracție de raze X, este "Dron 3", radiația caracteristică K $\alpha$  a Mo,  $\lambda = 0,71$  Å.

Pentru ca datele să fie comparative s-a impus ca volumul de material investigat să fie același, experimentul având loc în același aranjament geometric și la aceiași parametri de funcționare ai aparatului. Parametrii de lucru ai instalației au fost menținuți constanți pe durata tuturor experimentelor, U = 30 KV și I = 30 mA. [18]

Difractogramele specifice probelor sunt prezentate în figurile 3.14, 3.15 și 3.16. In fiecare figură sunt reprezentate trei difractograme specifice aceleeași probe, dar în trei stări diferite: a) difractograma prealiajului cristalin, b) difractograma benzii amorfe elaborate, c) difractograma benzii amorfe încălzită la temperatura de 850 °C.

In urma analizei difractogramelor din figurile 3.14.b, 3.15.b și 3.16.b, se constată că acestea prezintă două maxime largi, unul în jurul unghiului  $2\theta = 20^{\circ}$ , iar celălalt în jurul unghiului  $2\theta = 35^{\circ}$ . Această formă a spectrelor de difracție, specifice unui material în stare amorfă, certifică starea structurală amorfă a benzilor metalice elaborate.

Difractogramele benzilor amorfe încălzite peste temperatura de 850  $^{0}$ C (fig. 3.14.c, 3.15.c și 3.16.c), se observă că se apropie ca și formă cu cele specifice prealiajului în stare cristalină (fig. 3.14.a, 3.15.a și 3.16.a). Pe aceste difractograme (fig. 3.14.c, 3.15.c și 3.16.c), în urma cristalizării benzilor amorfe, se pot observa chiar apariția unor noi constituenți, care nu se regăsesc la prealiaj în stare cristalina.



Fig. 3.14. Difractogramele de raze X pentru aliajul Fe<sub>76</sub>Co<sub>4</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, în stările:
a) prealiaj cristalin; b) bandă amorfă; c) bandă amorfă cristalizată



Fig. 3.15. Difractogramele de raze X pentru aliajul Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, în stările:
a) prealiaj cristalin; b) bandă amorfă; c) bandă amorfă cristalizată


Fig. 3.16. Difractogramele de raze X pentru aliajul Fe<sub>69</sub>Co<sub>11</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, în stările:
b) prealiaj cristalin; b) bandă amorfă; c) bandă amorfă cristalizată

#### 3.6. Tratamente termice aplicate benzilor amorfe elaborate.

Proprietățile magnetice și magnetoelastice ale materialelor amorfe se pot modifica prin tratamente termice, ele putând fii optimizate și sunt specifice fiecărui tip de aliaj și tip de bandă sau fir amorf obținut. A fost experimentat efectul tratamentului termic la  $300^{\circ}$  C și  $400^{\circ}$  C asupra benzilor amorfe obținute prin metoda "melt spining". Tratamentele au avut diferiți timpi de menținere la aceste temperaturi, 2h în cazul tratamentului la  $300^{\circ}$ C și respectiv 1,5h în cazul tratamentului la temperatura de  $400^{\circ}$ C.

Procesul tehnologic de încălzire constând în încălzirea cuptorului la temperatura de tratament dorită, introducerea probei în cuptor și menținerea pentru tratament la timpul stabilit. La expirarea timpului de tratament probele au fost scoase din cuptor și răcite în aer. Pentru a arăta influența tratamentului termic asupra stării amorfe a benzilor au fost analizate cu raze X benzile amorfe supuse tratamentului termic Fig. 3.17, 3.18 și 3.19). In continuare vor fi prezentate doar difractogramele de raze X ale benzilor în stare netratată (a) și tratate termic la temperatura de 400 <sup>0</sup> C (b). Se poate constata că aceste difractograme (b) nu prezintă modificări ale structurii benzilor amorfe tratate termic, influența tratamentelor termice făcându-se sesizată doar asupra caracteristicilor magnetice și magnetoelastic.



Fig. 3.17. Difractogramele de raze X pentru benzile amorfe din aliajul Fe<sub>76</sub>Co<sub>4</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, în stările: a)netratată; b) tratată termic 1,5 h la 400<sup>0</sup> C.

72



Fig. 3.18. Difractogramele de raze X pentru benzile amorfe din aliajul Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, în stările: a)netratată; b) tratată termic 1,5 h la 400<sup>0</sup> C.



Fig. 3.19. Difractogramele de raze X pentru benzile amorfe din aliajul Fe<sub>69</sub>Co<sub>11</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, în stările: a)netratată; b) tratată termic 1,5 h la 400<sup>0</sup> C.

73

#### Cuptorul pentru tratament termic

Tratamentele termice au fost realizate într-un cuptor electric realizat special și este compus din trei tuburi din quarț concentrice (5), acestea fiind introduse în interiorul suportului ceramic de susținere a rezistențelor electrice (4). Elementele de încălzire sunt în număr de 8 bucăți a 300 W și introduse în interiorul unor tuburi de cuarț (3). Pentru a micșora pierderile în exterior, s-a folosit pentru fixarea tuburilor nisip cuarțos rigidizat cu ajutorul unui liant (2). Cămașa exterioară a cuptorului este realizată dintr-o ceramică refractară (1). Proba (6), este introdusă în cuptor, după ce acesta a ajuns la temperatura stabilită pentru efectuarea tratamentului termic. Valoarea temperaturii din incinta cuptorului este indicată de un milivoltmetru (I) cu o scală etalonată în <sup>o</sup>C, sonda cu care este preluată temperatura fiind un termocuplu Fier-Constantan (7) Schema constructivă este prezentată în figura 3.21.



Fig. 3.21. Schema constructivă a cuptorului și instalația electrică de alimentare

Cuptorul este tubular cu o lungime de 300 mm și un diametru exterior de  $\phi$ 130 mm. Dimensiunile incintei pentru tratamente sunt  $\phi$ 8 x 300 mm.

Rezistența cuptorului (R) este alimentată de la un autotransformator (AT). Cu ajutorul autotransformatorului s-a reglat tensiunea de lucru a instalației, iar pentru control, am utilizat un ampermetru (A), care indica curentul consumat de rezistor, la tensiunea dată. Inregistrarea temperaturii a fost efectuată cu ajutorul unui înregistrator XY de tensiune continuă (pus în locul milivolmetrului). Termocuplul a fost fixat în interiorul cuptorului la 150 mm de capătul acestuia. Cuptorul tinde către o temperatură constantă asociată unui curent utilizat. De aceea, a fost măsurată variația temperaturii cuptorului în timp, în funcție de curentul prestabilit, până la stabilizarea temperaturii (fig. 3.22).



Fig. 3.22. Variația temperaturii în timp, pentru diferiți curenți de alimentare a rezistențelor cuptorului.



Fig. 3.23. Curba temperaturilor stabilizate la diferiți curenți de alimentare a rezistențelor cuptorului

Aŭ fost determinate temperaturile la care s-a stabilizat cuptorul pentru următorii curenți utilizați: 2,5; 3; 3,5; 4 și 5A, iar această dependență este redată în fig. 3.23. Din graficul din fig. 3.23, constatăm că temperatura stabilizată a cuptorului crește liniar cu curentul utilizat. În acest caz, cu ajutorul unui program matematic, s-a determinat o ecuație care descrie această dependență a temperaturii în funcție de curentul utilizat (3.3) și chiar a curentului necesar pentru stabilizarea cuptorului la temperatura dorită (3.4). Ecuațiile au formele următoare:

$$y = -161,6686 + 201,3602 \cdot x - 177,1307 \cdot \ln x.$$
(3.3)

$$y = -0,666 + 0,0053 \cdot x + 0,4273 \cdot \ln x.$$
(3.4)

In urma unor experimente, s-a dovedit că temperatura stabilă atinsă de cuptor în funcție de curentul utilizat, se încadrează în limita erorilor de măsură a temperaturii cu ajutorul termocuplului. Dacă x ia valorile curentului care se dorește a fi utilizat (ec 3.3), rezolvarea ecuației duce la determinarea temperaturii la care se va stabiliza cuptorul. (ex: pentru un curent de 3A, temperatura la care se va stabiliza cuptorul este 248°C) In cazul în care dorim să determinăm curentul necesar stabilizării cuptorului pe o anumită temperatură, vom determina valoarea lui y în funcție de valoarea temperaturii x (ec 3.4) (ex: pentru temperatura stabilizată a cuptorului de 248°C, este necesar un curent de 3,004A).

76

## 3.7. Stabilitatea termică a benzilor amorfe elaborate.

Temperatura de topire a prealiajelor prezintă o mare importanță, deoarece cu ajutorul ei se poate stabili gradul de supraîncălzire a topiturii, parametru tehnologic important, care influențează vâscozitatea topiturii și în acest fel coroborat și cu alți parametri tehnologici influențează dimensiunile geometrice ale benzii amorfe obținute, cât și calitatea și gradul de amorfizare. Determinarea temperaturilor de topire ale prealiajelor a fost realizată cu ajutorul instalației "Derivatograph C" Determinările au fost efectuate cu viteze de 20<sup>0</sup>C/min. Temperaturile de topire sunt prezentate în tabelul 3.3.

Tabelul 3.3.

Prealiajul	Fe <sub>76</sub> Co <sub>4</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	Fe <sub>72</sub> Co <sub>8</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	Fe <sub>69</sub> Co <sub>11</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>
Temp. de topire $\theta_t [ {}^0C]$	1063.1	1101.5	1153.2

Aceste valori ale temperaturii au permis o supraîncălzire a temperaturii prealiajului cu 50...100<sup>o</sup>C.

Deoarece structura amorfă este o structură metastabilă, printr-un proces de cristalizare [19], la încălzire ea se transformă într-o structură stabilă.

Acest proces de cristalizare al aliajelor amorfe presupune mai multe etape:

- relaxare structurală;
- formarea germenilor fazelor cristaline;
- creșterea fazelor cristaline.

Cristalizarea aliajelor amorfe se poate realiza prin încălzire continuă, sau încălzire izotermă a aliajelor. Această stare finală, (cristalizarea) este una ireversibilă. Temperatura de cristalizare depinde mult de viteza de încălzire sau timpul de menținere (la încălzire izotermă) și compoziția chimică a benzilor amorfe.

Determinarea temperaturilor de cristalizare a aliajelor amorfe din Fe-Co-B-Si s-a făcut cu ajutorul instalației "Derivatograph C", la încălzire continuă prin metoda analizei termice diferențiale.

Probele au fost încălzite în atmosferă protecoare de argon, pentru a se evita suprapunerea efectelor de oxidare, cu efectele de cristalizare.

In urma analizei termice diferențiale s-a constat că transformarea de fază apare în intervalul de temperatură 550...630 <sup>o</sup>C pentru cele trei tipuri de aliaje. De aceea, în continuare s-a dorit o analiză a transformărilor produse în benzi dacă sunt încălzite cu viteză constantă de 20 <sup>o</sup>C/min până la temperaturile: 500 <sup>o</sup>C, 560 <sup>o</sup>C, 630 <sup>o</sup>C și 750 <sup>o</sup>C, unde s-a considerat că proba este cristalizată, transformările sunt complete.

In figurile 3.24, 3.25 și 3.26 sunt prezentate difractogramele de raze X pentru cele trei tipuri de benzi amorfe.



Fig. 3.24. Difractogramele de raze X pentru aliajul  $Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$ , încălzit cu viteză constantă (20K/min) până la temperatura de : a) 500<sup>o</sup>C; b) 560<sup>o</sup>C; c) 630<sup>o</sup>C și d) 750<sup>o</sup>C

78



Fig. 3.25. Difractogramele de raze X pentru aliajul  $Fe_{72}Co_8B_{15}Si_5$ , încălzit cu viteză constantă (20K/min) până la temperatura de : a) 500<sup>o</sup>C; b) 560<sup>o</sup>C; c) 630<sup>o</sup>C și d) 750<sup>o</sup>C



Fig. 3.26. Difractogramele de raze X pentru aliajul  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$ , încălzit cu viteză constantă (20K/min) până la temperatura de : a) 500<sup>0</sup>C; b) 560<sup>0</sup>C; c) 630<sup>0</sup>C și d) 750<sup>0</sup>C 79

Pentru a micsora erorile de măsurare s-a avut grijă:

- să fie păstrați aceiași parametri de funcționare ai aparatului;
- ca toate probele să aibă aceeași greutate;
- ca etalonul utilizat la măsurare să fie o probă din același material care se va supune analizei, dar încălzit la temperatura de 950°C, în vederea eliminării oricăror transformări în intervalul în care vor fi făcut măsurători  $(0...700^{\circ}C)$ .

Analizele termice pentru determinarea energiei de activare a cristalizării benzilor amorfe au fost efectuate prin încălzire până la 700°C, cu viteze de 5, 10, 15 și 20 °C/min.

In figurile 3.27, 3.29 și 3.31 sunt prezentate curbele DTA specifice benzilor amorfe din aliaje  $Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$ ,  $Fe_{72}Co_8B_{15}Si_5$  și  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$ 

Din analiza curbelor DTA rezultă că temperatura de cristalizare a benzilor amorfe este cuprinsă între 581,61 și 607,15<sup>°</sup>C pentru aliajul Fe<sub>76</sub>Co<sub>4</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, între 581,35 și  $603,48^{\circ}$ C pentru aliajul Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> și între 581,77 și 604,60°C pentru aliajul Fe<sub>69</sub>Co<sub>11</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>

Se observă că transformarea este exotermă, aliajele trecând de la o stare energetică mai mare și instabilă (specifică stării amorfe), la o stare energetică mai mică și stabilă (specifică stării cristaline).

Energia de activare a cristalizării s-a determinat cu relația Kissinger [20, 21] care se bazează pe faptul că maximele picurilor de cristalizare la creșterea vitezei de încălzire, se deplasează spre temperaturi mai mari [22]

$$\ln \frac{T_v^2}{v_i} = \frac{E_a}{RT_v} + A \tag{3.5}$$

în care:

 $T_v =$  temperatura vitezei maxime de cristalizare, K;  $v_i$  = viteza de încălzire folosită, K/s;  $E_a$  = energia de activare, J/mol; R = constanta gazelor, J/mol;A = constantă de material.

Rezultatele prelucrării matematice a datelor furnizate de curbele DTA ale celor trei aliaje sunt centralizate în tabelele 3.4, 3.5 și 3.6 ( $v_1$  și  $T_y$ ), cu ajutorul cărora s-au trasat graficele Kissinger prezentate în fig. 3.28, 3.30 și 3.32. Energia de activare a cristalizării (tab. 3.4, 3.5 și 3.6) este determinată din panta dreptei Kissinger specifică fiecăriu aliaj (fig. 3.28, 3.30 și 3.32)



Fig.3.27. Curbele DTA realizate pe aliajul  $Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$  cu  $v_i = 5$ , 10, 15 și  $20^{\circ}C/min$ b=3.741691

		Tab. 3.4.
Viteza de	Marcă de aliaj	
?	Fe <sub>76</sub> Co <sub>4</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	
incaizire	T <sub>v</sub> [K]	E <sub>a</sub> [eV]
v <sub>I</sub> [K/s]		
0,0833	854.75	
0,1666	866.85	3.74
0,250	873.05	
0,333	880.30	

Fig. 3.28. Dreapta Kissinger pentru aliajul Fe<sub>76</sub>Co<sub>4</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>





Fig. 3.29. Curbele DTA realizate pe aliajul  $Fe_{72}Co_8B_{15}Si_5$  cu  $v_i = 5, 10, 15$  şi 20<sup>0</sup>C/min b=3.9050221

		Tab. 3.5.
Viteza de	Marcă de aliaj	
	Fe <sub>76</sub> Co <sub>4</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	
incaizire	T <sub>v</sub> [K]	E <sub>a</sub> [eV]
v <sub>I</sub> [K/s]		
0,0833	854.50	
0,1666	869.62	3.91
0,250	875.11	
0,333	876.63	

Fig. 3.30. Dreapta Kissinger pentru aliajul Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>





Fig. 3.31. Curbele DTA realizate pe aliajul  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$  cu  $v_i = 5$ , 10, 15 și  $20^{\circ}C/min$ 

		Tab. 3.6.
Viteza de	Marcă de aliaj	
ô	Fe <sub>76</sub> Co <sub>4</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	
incalzire	Τ <sub>ν</sub> [K]	E <sub>a</sub> [eV]
v <sub>I</sub> [K/s]		
0,0833	854.92	
0,1666	863.64	4.06
0,250	871.64	
0,333	877.75	



 $\begin{array}{c} 8 \\ 7.75 \\ 7.5 \\ 7.5 \\ 7.25 \\ 7.25 \\ 6.75 \\ 6.75 \\ 6.5 \\ 6.25 \\ 6 \\ 13.2 \\ 13.3 \\ 13.4 \\ 13.5 \\ 13.6 \\ T^{1} [K^{-1}] \end{array}$ 

b=4.063059

83

Concluzii parțiale:

Benzile obținute prin metoda "melt spinning" au un grad avansat de amorfizare. Acest lucru a fost evidențiat prin analiza prin difracție de raze X. De aici putem concluziona că aceasta (metoda "melt spinning"), este o metodă bună de obținere a benzilor amorfe din aliaje cu compozitia  $Fe_{(80-x)}Co_xB_{15}Si_5$ 

In urma analizei prin difracție de raze X la temperaturile de 500, 560, 630 și 750°C, (domeniul de temperatură în care are loc cristalizarea aliajelor) a fost evidențiată evoluția stării structurale a benzilor amorfe, compuşii chimici și ordinea de apariție și creștere a acestora.

O dată cu creșterea conținutului de Co în aliaje, a crescut termo stabilitatea benzilor amorfe obținute prin metoda "melt spinning". Energia de activare a cristalizării (notată în cele trei tabele) crește de la 3,74 eV pentru aliajul  $Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$ , la 4,06 eV pentru aliajul  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$ .

# CAP.4. CARACTERISTICILE MAGNETICE ALE BENZILOR AMORFE Fe-Co-B-Si

# 4.1. Metode folosite pentru măsurarea mărimilor magnetice

#### 4.1.1. Mărimi magnetice de material

#### 4.1.1.1. Anizotropia magnetică

Interacția de schimb a ionilor purtători de moment magnetic, care depinde puternic de distanța dintre aceștia, are drept consecință starea ordonată magnetic a solidului. Rezultă din aceasta că este de așteptat o comportare magnetică anizotropă a cristalului [1], și, intr-adevăr, experimentul [2,3] pune în evidență dependența formei curbei de magnetizare de direcții (axe) de ușoară și respectiv de grea magnetizare. Figura 4.1.(a,b) ilustrează cazul metalelor pure Fe și Ni.





Corespunzător, în expresia energiei libere a feromagnetismului se va regăsi o componentă denumită energia de anizotropie magnetocristalină. De regulă, aceasta poate fi tratată ca o perturbație la energia de schimb, presupusă în primă aproximație izotropă [4]. Astfel, valorile tipice ale câmpului de schimb aparțin intervalului  $10^8 - 10^9$  A/m, în timp ce câmpul de anizotropie nu depășește  $10^6$  A/m. Anizotropia magnetică prezintă și ionii paramagnetici în cristale: de exemplu, momentele magnetice ale ionilor 3d – datorate în principal spinilor necompensați – nu sunt cuplate direct la rețeaua cristalină, ci prin intermediul interacției spin-orbită și orbită-rețea [5], rezultând o simetrie magnetică diferită (mai joasă) de cea a câmpului cristalin, și dependentă de natura nivelului fundamental (singlet, dublet, triplet) al ionului liber. Prin contrast, ionii 4f cu L  $\neq$  0,

datorită cuplajului spin-orbită puternic au momentul magnetic dat de suma contribuțiilor orbitale și de spin, rezultând o anizotropie magnetică determinată de cuplajul direct orbită-rețea. În ambele cazuri, cuplajul cu rețeaua conduce la ideea unor *mecanisme ale anizotropiei implicând un singur ion ("modelul unui ion")* [4], [6].

Pe de altă parte, gradul de acoperire al orbitelor ionilor vecini,care este determinat de orientarea în spațiu a spinilor, determină, la rândul său, interacția de schimb. Rotirea simultană a acestora antrenează, deci, o modificare a integralei de schimb și, de aici, a energiei de schimb. Se vorbește în acest caz de *mecanisme ale anizotropiei implicând doi ioni ("modelul pereche")* [4], [6]. Cele două modele se bazează pe ipoteza momentelor magnetice localizate. Experiența arată că această situație nu este, însă, pe deplin caracteristică metalelor și aliajelor feromagnetice. Pentru interpretarea unor date experimentale ca, de pildă, dependența de temperatură a energiei de anizotropie la metale 3d, a fost necesară elaborarea unui *model de bandă al anizotropiei* [4] în cadrul căruia interacția spin-orbită este analizată ca o perturbație la spectrul energetic corespunzător structurii aliajelor feromagnetice. Calculul de perturbații, extins până la ordinul IV, furnizează deplasarea și despicarea benzilor (degenerate în absența interacției spin-orbită) ce intersectează nivelul Fermi. Luându-se în considerare hibridizarea între benzile 3d și benzile de conducție, precum și redistribuirea electronilor de conducție pentru fiecare direcție a magnetizării, se deduce dependența de temperatură a energiei de anizotropie.

Având ponderi diferite la materiale diferite, aceste mecanisme contribuie în mod diferit la anizotropia magnetică, astfel că problema naturii și originii anizotropiei magnetice este în general complexă. Astfel, modelul unui ion admite o interacție de schimb izotropă, anizotropia rezultând din interacția coulombiană a distribuției de sarcină electronică a ionilor cu câmpul cristalin. În lipsa câmpului magnetic minimul energiei ionului este asociat unei orientări particulare a "norului electronic"; prin cuplaj spin-orbită vor rezulta direcții preferențiale pentru spini și de aici, axa de ușoară magnetizare.

Cu toate că în materialele amorfe nu poate fi prezentă o anizotropie cristalină, se evidențiază totuși o anizotropie uniaxială. Valoarea acesteia poate avea valori de ordinul  $k_u = 200 \div 600 \text{ J/m}^3$ . Explicația acestor anizotropii este dată prin fluctuațiile în ordinea la mică distanță și ele au ca efect variațiile locale ale magnetizării. Fluctuații structurale și cele de compoziție pot să apară în materialele amorfe indiferent de tehnica utilizată la obținerea lor și se manifestă pe distanțe de ordinul a zeci până la mii de Å putând fi evidențiate prin analiza cu raze X la unghiuri mici sau cu ajutorul microsondei electronice. Anizotropia magnetica poate să ducă la o oarecare creștere a câmpului coercitiv al materialelor amorfe.

#### 4.1.1.2. Curba de magnetizare

În cazul introducerii unei substanțe feromagnetice, inițial demagnetizate, într-un câmp magnetic crescător, magnetizarea acesteia crește atingând în final saturația. Acest comportament, numit convențional "magnetizare tehnică", constă, în esență, din procese de aliniere (deplasări de pereți și rotații) a magnetizării domeniilor la direcția câmpului aplicat. Altfel spus, magnetizarea de saturație, la o temperatură dată – cu excepția vecinătății punctului Curie – coincide cu magnetizarea spontană și se obține, de regulă, la câmpuri uzuale în tehnică.

Acțiunea câmpului magnetizant poate avea ca efect o creștere a însăși magnetizării spontane cu o pondere însemnată în jurul temperaturii Curie ( $T_c$ ). Acest fenomen, denumit "paraproces", [7] poate fi interpretat aici prin faptul că și la temperaturi ce depășesc ușor  $T_c$ , forțele de schimb reușesc, împotriva agitației termice, să mențină o aliniere locală sub forma unor "clusteri" (ciorchini) de spin de extensiune mult mai mică decât cea a domeniilor Weiss; magnetizarea unui corp macroscopic este nulă datorită distribuției haotice a orientărilor acestor clusteri, dar acțiunea unui câmp exterior are efect ordonator. Clusterii de spin sunt asimilați unor fluctuații spațiale ale magnetizării spontane și existența lor este probată de estomparea caracterului punctual al tranziției de fază feromagnetic –paramagnetic.[8] La temperaturi mult inferioare temperaturii Curie, paraprocesul se observă în câmpuri, de regulă, mult mai mari decât cele care asigură saturația tehnică.

#### 4.1.1.3. Magnetizarea tehnică

Dependența M = M (H) în câmp crescător, pornind din starea demagnetizată, poartă denumirea de "curbă de primă magnetizare" (fig. 4.2).

În cele mai multe cazuri, în funcție de preponderența unuia din cele trei mecanisme elementare de modificare a stării de magnetizare, pe această curbă se disting patru regiuni diferite:



Figura 4.2. Curba de primă magnetizare a unui material feromagnetic (Fe ARMCO)

 $0 < H < H_1$  – domeniul susceptibilității inițiale, caracterizat prin deplasări reversibile de pereți interdomenici.

 $H_1 < H < H_2$  – domeniul magnetizării ireversibile, în care predomină deplasările ireversibile de pereți. În materiale cu un grad avansat de neomogenitate, sau în cazul ansamblurilor de particule fine, acest segment corespunde unor rotații ireversibile ale vectorilor de magnetizare.

 $H_2 < H < H_3$  – domeniul rotațiilor reversibile; după epuizarea creșterii volumului domeniilor de magnetizare spontană orientate favorabil în raport cu direcția câmpului aplicat, proces având ca stare limită monodomeniul, creșterea în continuare a intensității câmpului are ca efect alinierea progresivă a magnetizării pe direcția acestuia.

 $H_3 < H -$  domeniul apropierii de saturație, în care se epuizează procesele de rotație; valorile câmpului H sunt încă prea mici pentru a activa paraprocesul. Substanța atinge saturația tehnică, iar magnetizarea devine practic egală cu magnetizarea spontană, la temperatura dată (cu condiția ca aceasta să nu fie prea apropiată de temperatura Curie).

Dacă, după atingerea saturației, se micșorează câmpul H, urmând să crească, apoi, în sens contrar până la atingerea stării simetrice de saturație și din nou să scadă, apoi să crească, substanța parcurge ciclul de histerezis magnetic (fig.4.3.) pe care se disting pe lângă starea de saturație ( $H_s$ ,  $I_s$ ) încă două puncte caracteristice, unul corespunzător remanentei (0, I), iar celălalt câmpului coercitiv (- $H_c$ , 0).



Figura 4.3. Ciclul de histeresis magnetic al unei substanțe feromagnetice (fier ARMCO)

Pe parcursul ciclului de histeresis, schimbarea stării de magnetizare se produce în principal prin rotații reversibile ( $I_s \rightarrow I_r$ ,  $-I_s \rightarrow -I_r$ ), respectiv, prin deplasări ireversibile de pereți ( $I_r \rightarrow -I_r$ ,  $-I_r \rightarrow I_r$ ). O asemenea distincție netă nu este posibilă, însă, decât în cazul materialelor magnetice moi, pe când la materialele magnetice dure cele două mecanisme se suprapun parțial. (O clasificare în materiale magnetice moi și dure corespunde, convențional, unor câmpuri coercitive  $H_C < 10$  A/m, respectiv  $H_C > 1000$  A/m, între cele două categorii existând, desigur, o serie de alte materiale cu proprietăți intermediare).

Structura de domenii a corpului feromagnetic examinat depinde atât de proprietătile intrinseci (monocristal/policristal, anizotropie, magnetostricțiune, defecte structurale, tensiuni interne, incluziuni nemagnetice) cât și de geometria și dimensiunile acestuia. La rândul ei, ea influențează în mod esențial mecanismul magnetizării tehnice. În afară de acestea, în cazul remagnetizării în câmp magnetic alternativ, frecvența acestuia joacă un rol important: dacă în regim quasistatic deplasările de pereți reprezintă, în mod normal, mecanismul cel mai ușor de declanșat, o dată cu creșterea frecvenței, acest proces este din ce în ce mai mult amortizat, în comparație cu rotațiile. La rândul lor, și acestea din urmă vor fi amortizate dacă frecvența câmpului crește în continuare, apărând fenomene de rezonanță. Un alt fenomen care afectează curba de magnetizare la frecvențe ridicate este trenajul magnetic.

Ca să înțelegem caracterul real al curbei de magnetizare trebuie să cunoaștem distribuția magnetizării domeniilor în fiecare punct al curbei. O analiză elementară, în acest sens, se poate face pe cazul unei substanțe cu anizotropie uniaxială, având axele ușoare distribuite izotrop, cum ar fi, de exemplu Co policristalin.[9]

Magnetizarea remanentă la aliajele amorfe se poate aprecia din raportul  $M_r/M_s$  care poate lua valori de 0,1÷0,9, fiind determinat în primul rând de tratamentele aplicate produselor. La recoacerea cu răcire în câmp magnetic longitudinal se obține  $M_r/M_s \approx 0.9$ , corespunzător unor bucle de histeresis având forme de z, iar la recoacerea cu răcire în câmp magnetic transversal se obțin valori scăzute ale raportului  $M_r/M_s$ .

# 4.1.1.4. Câmpul coercitiv

Absența anizotropiei magnetocristaline asigură un câmp coercitiv scăzut aliajelor feromagnetice amorfe, de tipul Fe-B; Fe-Si-B; Fe-P; Fe-Cr-P. [10] Acest fenomen apare atât în starea nativă, cât mai ales în timpul unor tratamente termice efectuate sub temperatura de cristalizare și care asigură relaxarea unor tensiuni produse de defecte structurale specifice "înghețării" rapide a fazei amorfe [11] (volume libere, fluctuații spațiale în ordine la mică distanță topologică și chimică). În urma cristalizării, câmpul coercitiv se mărește cu aproximativ trei ordine de mărime.

La aliajele amorfe magnetic moi au fost identificate, de către Kronmuler, [12] cinci factori distincți care determină valoarea câmpului coercitiv:

- defectele structurale (de volum) în aliaje magnetostrictive ≈10÷100 mOe;
- efectele de relaxare prin rearanjamente locale  $\approx 0,1 \div 10$  mOe;
- clusterii formati în regiunile cu ordonare chimică la mică distanță  $\approx 1$  mOe;
- neregularitățile suprafeței ≈5 mOe;
- fluctuațiile energiei de schimb  $\approx 10^{-3} \div 1$  mOe și ale anizotropiei locale.

### 4.1.1.5. Temperatura Curie

S-a constatat că temperatura Curie a aliajelor feromagnetice amorfe este, de regulă, mai mică decât cea corespunzătoare stării cristaline (policristaline) [10]. Ea depinde în general, de numărul de vecini (elemente de tranziție) de ordinul întâi ( $Z_r$ ), de mărimea interacției de schimb dintre atomii metalului de tranziție I(r) și de spinul acestora (S) [13].

$$T_{C} = \frac{Z_{r}I(r)S(S+1)}{3k}$$
(4.1.)

Studiul cineticii proceselor de relaxare structurală induse prin tratamente termice izoterme (fig.4.4.) și determinarea energiei de activare a acestora pot fi identificate din modificările temperaturii Curie.



Fig. 4.4. Variația temperaturii Curie cu durata tratamentelor izoterme la aliajul amorf Fe<sub>70</sub>Cr<sub>10,5</sub>P<sub>11,5</sub>C<sub>6,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>

Variații importante ale temperaturii Curie au fost puse în evidență [14] în cazul unor aliaje termocompensatoare din familia FeNiCr în stare policristalină supuse la forjare și apoi laminate la rece. S-a constatat revenirea la o stare apropiată de cea nativă și prin tratamente la temperaturi înalte ( $\geq 1100$  °C)

#### 4.1.1.6. Magnetostricțiunea

După cum este cunoscut, defectele structurale au o pondere însemnată în distribuția spațială a tensiunilor interne din material; de aceea, frecarea internă  $(Q^{-1})$  furnizează o metodă sensibilă pentru studiul acestora, cu precădere la substante cu ordonare magnetică spontană, care prezintă un mecanism suplimentar de disipare a energiei elastice de oscilație și anume, histereza magnetomecanică, atribuită, în principal, deplasărilor ireversibile ale pereților Bloch de 90<sup>0</sup>. Astfel, Cișman și colaboratorii [15] examinând efectul magnetomecanic – care constă în apariția unui maxim al componentei magnetice a frecării interne ( $Q_m^{-1}$ ) la o anumită valoare a intensității câmpului magnetic [16] – constantă. In cazul Ni policristalin depus electrolitic pe fire de Cu, o creștere și o deplasare spre câmpuri mai slabe a maximului  $Q_m^{-1}$ , odată cu creșterea duratei de tratament izoterm, al cărui efect este relaxarea tensiunilor interne prin eliminarea din rețea

a hidrogenului. Relativ recent (1981), a fost pus în evidență un maxim pronunțat al frecării interne, în aliajele feromagnetice amorfe încărcate cu hidrogen pe cale electrolitică [17], maxim atribuit unui mecanism de reorientare (migrare) a atomilor interstițiali de H sub acțiunea tensiunilor externe; energia de activarea a unui asemenea proces este de ordinul 0,5 eV.

Literatura conține un număr mare de lucrări dedicate efectelor magnetoelastice a căror sensibilitate structurală mare constituie baza fizică a unor metode nedistructive de analiză a materialelor; în plus studiul acestor fenomene aduce noi contribuții la aprofundarea cunoașterii unor procese fizice de mare complexitate cum sunt cele de modificare a stării microscopice de magnetizare.

Aceleași fenomene, care stau la baza înțelegerii anizotropiei magnetice, determină și un alt efect ce însoțește procesul de magnetizare – *magneto-stricțiunea* – cuprinzând, în general modificarea dimensiunilor corpului la modificarea stării de magnetizare.

Se constată și existența *efectului magnetostrictiv invers* constând, în principal, în reorientarea spinilor – și deci, modificarea stării de magnetizare – prin deformarea rețelei.

Se vorbește, în general, de un *cuplaj magnetoelastic* dintre sistemul de spini și tensiunile mecanice din rețea [7].

Modelul unui ion are o contribuție preponderentă la interpretarea magnetostricțiunii, permițând stabilirea pe baza minimizării energiei libere, a unei corelații între modificarea câmpului cristalin (de regulă trecerea într-o simetrie mai joasă - atât prin tensiuni cât și prin redistribuirea electronilor de conducție) și distribuția de sarcină orbitală, a cărei modificare antrenează prin cuplaj spin orbită o rotație a spinilor [4].

Modelul pereche permite stabilirea unei contribuții la cuplajul magnetoelastic în primul rând prin intermediul unui termen dipolar (magnetostatic) care provine din modularea prin tensiuni (mecanice) a energiei de interacție dintre spini. Experimentul pune, însă, în evidență efecte cu un ordin de mărime mai mici decât cele prevăzute teoretic [8]. In plus, rotația simultană a spinilor a doi ioni vecini, duce în general la modificarea energiei de schimb, apărând o tendință de compensare prin variația energiei elastice [4].

Modelul de bandă al magnetostricțiunii normale permite interpretarea dependenței de compoziție a acesteia la aliaje binare, precum FeNi și FeCo. Magnetostricțiunea este în acest caz consecința degenerării benzii 3d, parțial ridicată prin interacția spin-orbită. Se arată [4] că magnetostricțiunea este proporțională cu deplasarea corespunzătoare în spectru, în vecinătatea nivelului Fermi. O altă abordare în cadrul acestui model indică posibilitatea corelării deformațiilor de echilibru ale cristalului cu distorsiuni ale suprafeței Fermi și cu modificări corespunzătoare în vectorii de undă paraleli, respectiv antiparaleli cu magnetizarea; efectul are semn diferit pentru electroni și goluri, magnetostricțiunea devenind zero când suprafața Fermi se caracterizează prin "compensarea" electronilor și golurilor. [4]

Magnetostricțiunea forțată este analizată pe baza modelului electronului itinerant, rezultând o modificare de volum proporțională cu pătratul magnetizarii spontane.

In literatură sunt definite mai multe tipuri de magnetostricțiune:

- magnetostricțiune spontană apare în absența câmpului, la răcirea materialului sub temperatura Curie. Domeniile Weiss, magnetizate la saturație, prezintă o deformație spontană în direcția magnetizării. Pe măsură ce, sub acțiunea câmpului exterior, domeniile favorizate energetic își măresc volumul, apare o variație netă a dimensiunii probei în direcția câmpului aplicat, fără ca acesta să antreneze o schimbare în volum. Se vorbește în acest caz de o magnetostricțiune normală sau de termenul morfic al magnetostricțiunii, a cărui măsură este prin definiție variația relativă,

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} \tag{4.2}$$

a dimensiunii, măsurată pe direcția câmpului aplicat, valoarea caracteristică a acestui parametru este magnetostricțiunea la saturație -  $\lambda_s$  – măsurată în condiții de saturație tehnică;

- în câmpuri exterioare foarte mari are loc o creștere a însăși magnetizării spontane, antrenând și o variație de volum, liniar dependentă de intensitatea câmpului aplicat. Se definește în acest caz o magnetostricțiune forțată; experimentul stabilește caracterul anizotrop al acesteia.

La modificarea volumului corpului magnetizat mai apar încă două contribuții:

- efectul de formă

$$\omega_F(N,M) = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{forma} \tag{4.3.}$$

datorat necesității compensării energiei magnetostatice rezultând din apariția polilor la extremitățile probei; această compensare se realizează printr-o magnetostricțiune de volum dependentă de forma probei și poate fi exprimată în funcție de magnetizarea M și de coeficientul de demagnetizare N.

- efectul cristalului

$$\omega_{\rm C} = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\rm cristal} \tag{4.4.}$$

însoțește de regulă efectul morfic și se datorește alterării simetriei câmpului cristalin la rotatia magnetizării spontane. Mărimea sa depinde de orientarea magnetizarii în raport cu direcțiile cristalografice și este legată de dependența de volum a energiei de anizotropie [4].

#### 4.1.1.7. Efectul Villari

O modificare, dependentă de solicitare, a formei curbei de magnetizare la eșantioane feromagnetice de formă alungită supuse la eforturi axiale și, de aici, a permeabilității magnetice, a fost constatată în 1865, de E. Villari [18]., Atât în raport cu natura solicitării, cât și cu semnul magnetostricțiunii liniare, efectul este impar ( $\lambda$ ). Sunt bine cunoscute [19,20] curbele de magnetizare la efort constant ale fierului ( $\lambda$ >0), ale nichelului ( $\lambda$ <0), sau ale permalloy-ului 68 ( $\lambda$ >0). Bozorth [19] introduce drept măsură a răspunsului materialului la solicitare, mărimea:

$$\Lambda = \left(\frac{B_{\sigma}}{\sigma}\right)_{\sigma=0} \tag{4.5.}$$

pe care o denumește sensibilitate de deformare ("strain sensitivity"), unde  $B_{\sigma}$  reprezintă variația cu solicitarea a inducției magnetice, la câmp constant.

Una din cele mai cunoscute aplicații ale efectului Villari o constitue realizarea traductoarelor de forță. Aliajele amorfe magnetostrictive pe bază de fier ( $\lambda_s \approx 30 \div 50$  ppm) s-au dovedit, în acest domeniu, deosebit de atractive. Ele au permis construirea unor senzori magnetoelastici de mare sensibilitate [21, 22, 23, 24, 25], de tipul Fe-B, Fe-Si-B, Fe-B-Si-C, Fe-P, Fe-Cr-P, [26, 27], precum și mărci înregistrate ale unor producători de renume (UNITIKA – Japonia, ALLIED CHEMICAL – SUA, VACUUMSCHMELTZE – Germania): METGLASS, VITROVAC, VITROPERM, FINEMET etc.

În figura 4.5. este ilustrat efectul Villari pe o bandă din aliajul amorf  $Fe_{72}Co_8B_{15}Si_5$ , produs prin metoda răcirii ultrarapide a topiturii – în tehnologia "melt

spinning"- [28, 29, 30], la Universitatea "Politehnica" Timisoara; au fost ridicate curbele fundamentale de magnetizare, la o perioadă a ciclului de remagnatizare de 1s [31].



Figura 4.5. Efectul Villari în cazul unei benzi ( $100mm \times 1.3mm \times 37\mu m$ ) din aliajul amorf Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> în stare tratat termic la 400<sup>0</sup>C : 1) – curbele de magnetizare (fundamentale) la solicitare constantă (întindere); 2) – dependența de câmp a susceptibilității magnetice.

Efectul Villari permite evaluarea relativ rapidă a constantei de magnetostricțiune, altfel dificil de măsurat la probe foarte subțiri (benzi, fire); astfel, dacă se definește mărimea:

$$\eta = \eta(H, \sigma) = \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma}\right)_{H}$$
(4.6.)

pe care convenim s-o numim, în cele ce urmează, susceptibilitate magnetoelastică, atunci pe baza relației:

$$\mu_{0} \left( \frac{\partial M}{\partial \sigma} \right)_{H} = \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial H} \right)_{\sigma}$$
(4.7.)

stabilită pe cale termodinamică (în aproximația proceselor reversibile) de către Becker [32], se poate scrie:

$$\lambda(H) = \lim_{\sigma \to 0} \left( \mu_0 \int_0^H \eta(H, \sigma) dH \right)$$
(4.8.)

Măsurând, în câmp crescător, variațiile  $\delta M$  ale magnetizării produse de o tensiune  $\sigma_0$  cât mai mică și se determină valorile susceptibilității magnetoelastice la tensiuni evanescente. (de exemplu, o încărcare de ordinul 0,1 MPa determină o alungire de ordinul 0,1 ppm):

$$\eta_{0}(\mathrm{H}) = \left(\frac{\partial \mathrm{M}}{\partial \sigma}\right)_{\mathrm{H}} \approx \frac{1}{\mu_{0}} \frac{\partial}{\partial \mathrm{M}} \left(\frac{\partial \mathrm{I}}{\mathrm{I}}\right)_{\sigma=0}$$
(4.9.)

se va putea obține – dacă variațiile  $\delta M$  sunt reversibile – dependența de câmp a magnetostricțiunii liniare:

$$\lambda(\mathbf{H}) = \left(\frac{\partial \mathbf{I}}{\mathbf{I}}\right)_{\mathbf{H}} - \left(\frac{\partial \mathbf{I}}{\mathbf{I}}\right)_{\mathbf{H}=0} \approx \mu_0 \int_0^{\mathbf{H}} \eta_0(\mathbf{H}) d\mathbf{H}$$
(4.10.)

Desigur, corectitudinea relației (4.9.) depinde și de măsura în care este satisfăcută condiția

$$\left(\frac{\partial l}{l}\right)_{H=0} = \frac{1}{2}\lambda_{s} \tag{4.11.}$$

(unde  $\lambda_s$  este coeficientul de magnetostricțiune la saturația magnetică), sau, echivalent,

$$\left(\frac{\partial l}{l}\right)_{H=0} = \frac{1}{3}e \qquad (4.11'.)$$

(-e fiind deformația spontană de magnetostricțiune) ceea ce corespunde unei distribuții uniforme, la scara întregului corp, a orientărilor vectorilor de magnetizare spontană în starea demagnetizată [16]. Astfel, structura de domenii trebuie să fie suficient de rafinată, ceea ce se poate obține, în bună măsură, prin relaxarea defectelor structurale (volume libere, cuasidislocații, regiuni cu densități atomice ridicate, limite de faze) ca urmare a unor tratamente termice la temperaturi moderate (tratamente de recoacere).

În cazul fierului policristalin și al unor aliaje ale sale, se constată apariția "punctului Villari": curbele de magnetizare la  $\sigma$ =const. Se intersectează conducând la un extrem (de regulă maxim) în dependența  $\lambda(H)$  [34, 19],

Poziția punctului Villari este dependentă de structura materialului și de tensiunile interne și uneori se constată apariția sau dispariția acestuia [34] în urma unor tratamente termice sau mecanice (deformații plastice).

#### 4.1.2. Instalație experimentală utilizată la măsurarea mărimilor magnetice

Pentru studiul proprietăților magnetice a fost utilizată o instalație realizată în Laboratorul de Magnetism al Catedrei de Fizică de la Universitatea "Politehnica" din Timișoara, având ca principiu de funcționare obținerea a două semnale electrice (tensiuni), unul proporțional cu câmpul magnetizant, iar celălalt cu magnetizația [35, 36], permițând, simultan, trasarea prin puncte a curbei (fundamentale) de magnetizare și înregistrarea digitală, în format ASCII, a ciclului de histerezis magnetic.

Schema de principiu a instalației experimentale este prezentată în figura 4.6., iar funcționarea ei este rezumată în cele ce urmează.



Fig. 4.6. Schema de principiu a instalației experimentale utilizate în studiul proprietăților magnetice în circuit deschis : Osc - oscilator de audiofrecvență, AP – amplificator de putere, B - bobină de câmp de tip solenoid,  $R_0$  - rezistor de precizie b,b' - dispozitiv de sondaj compensat, RT – repetor de tensiune, AL – amplificator liniar de semnal, In – integrator analogic, Conv0, Conv1 – convertoare ca/cc de precizie, V0,V1 – voltmetre digitale de precizie (clasa 0,01%), C0, C1, C2 – intrări analogice ale unui sistem de achiziție de date

• Un oscilator de audiofrecvență (Osc) generează un semnal cu formă de undă sinusoidală de frecventă reglabilă, semnal din care o fracțiune de amplitudine controlată prin intermediul poziției cursorului unui potențiometru (Pot), este aplicată pe intrarea unui

amplificator de putere (AP) a cărei sarcină conține circuitul primar de magnetizare, compus dintr-o bobină de câmp de tip solenoid (B) și un rezistor de precizie ( $R_0$ ).

- Curentul electric de intensitate

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

va genera în interiorul bobinei B, în direcția axială, un câmp magnetic

$$H(t) = H_{max} \sin(\omega t)$$
(4.12)

în fază cu intensitatea curentului și proporțională cu aceasta

$$H(t) = k_H i(t) \tag{4.13}$$

unde:

$$k_{\rm H} = 4170 \ Am^{-1} / A \tag{4.14}$$

este constanta de câmp a bobinei.

- Corespunzător, la bornele rezistorului calibrat  $R_0$  se obține o tensiune:

$$u_o = \frac{R_o}{k_H} H(t) \tag{4.15}$$

semnal ce constitue o măsură directă a valorii instantanee a câmpului magnetizant.

• In centrul bobinei de câmp se introduce o pereche de bobine identice b şi b' (n=7500 spire, Cu Em  $\phi = 0,08$  mm, 20 mm lungime,  $\phi_{ext} = 8$ mm,  $\phi_{int} = 4$  mm) înseriate în opoziție şi orientate cu axele paralele cu cea a bobinei de câmp ; ele constitue dispozitivul de sondaj compensat pentru fluxul în aer.

• In miezul bobinei b se introduce proba feromagnetică de formă alungită și secțiune transversală constantă  $S_p$ , astfel că la bornele dispozitivului de sondaj apare o diferență de potențial

$$e_{1}(t) = -nS_{p}\mu_{0}(1-N_{d})\frac{dM}{dt}$$
(4.16)

unde:  $\mu_0 = 4 \pi 10^{-7}$  H/m este permeabilitatea magnetică a vidului

 $N_d$  - factorul de demagnetizare a probei

M - magnetizația

- Semnalul  $u_o(t)$  este transmis, pe de o parte, unui convertor ca/cc. (Conv 0), a cărui funcționare constă în principal în redresarea dublă alternanță de precizie, extragerea componentei continue și amplificarea acesteia cu un factor de ordinul unității ( $g_o = 2.87$ ), iar pe de altă parte, canalului C0 al unui sistem de achiziții de date NuDAQ-8125 HG (12 bit).

Având în vedere forma de undă simetrică (sinus) a semnalului prelucrat  $-u_0(t)$ - la ieșirea convertorului se obține o tensiune continuă ce constituie o măsură directă a amplitudinii câmpului magnetizant:

$$U_0 = \alpha H_{max} \tag{(4.17)}$$

unde:

$$\alpha = \frac{2}{\pi} g_0 \frac{R_0}{k_H} = 0,024 \frac{V}{Am^{-1}}$$
(4.18)

Valoarea acestei tensiuni se măsoară cu ajutorul unui voltmetru digital de precizie V0 (V541- MERATRONIC - clasa 0,01%).

• Semnalul  $e_1(t)$ , după o repetare prealabilă (RT1), este transmis amplificatorului liniar (AL), la ieșirea acestuia rezultând un semnal:

$$u_1(t) = g_L e_1(t)$$
 (4.19)  
 $g_L = 12.5$ 

unde

este câștigul în tensiune. Acest semnal este aplicat simultan pe trei intrări:

- a canalului C 1 al plăcii de achiziții de date
- a convertorului ca/cc
- a integratorului analogic (In)

- Convertorul ca/cc Conv1, avănd același principiu de funcționare ca și

convertorul ca/cc Conv0, furnizează la ieșire o tensiune continuă  $U_1 = \beta M_{max}$ unde  $M_{max}$  reprezintă valoarea maximă a magnetizării pe parcursul ciclului de histerezis, iar

$$\beta = \frac{4}{T} g_L g_1 n S_p \mu_0 (1 - N_d) M_{max}$$
(4.20)

în care:

T = 0.05 s este perioda ciclului,

iar  $g_1 = 3,41$  este câștigul în curent continuu al etajului final.

Tensiunea  $U_1$  este măsurată cu ajutorul volmetrului digital de precizie V1 (V541-MERATRONIC, clasa 0,01%).

- La ieșirea integratorului se obține

$$u_{2}(t) = -\frac{1}{RC} \int u_{1}(t) dt$$
(4.21)

( $R = 10 \text{ k}\Omega$  este rezistența de intrare, iar  $C = 10 \mu \text{F}$  este capacitatea condensatorului din bucla de reacție negativă), semnal care urmărește în timp legea de variație a magnetizării:

$$u_{\gamma}(t) = \gamma M(t) \tag{4.22}$$

unde

$$\gamma = \frac{g_{\perp} n S_{p}}{RC} \mu_{o} (1 - N_{d})$$
(4.23)

Această tensiune se aplică pe canalul C2 al plăcii de achizitii de date.



Figura 4.7. Schema electrică de prelucrare a semnalelor utile; dispunerea etajelor corespunde celei din schema bloc (figura 4.6), iar notațiile sunt în conformitate cu descrierea funcționării circuitelor.

In figura 4.7. este prezentată schema electrică a circuitelor de prelucrare a semnalelor  $u_o(t)$  și  $e_1(t)$ .

Se constată că cele două convertoare ca/cc au drept etaj de intrare câte un repetor de tensiune, lanțul continuându-se cu un redresor de precizie dublă alternanță și terminându-se cu un filtru trece-jos format dintr-un circuit amplificator proporționalintegral cu câștig supraunitar în curent continuu.

In figura 4.8. sunt repezentate caracteristicile de transfer ale celor două circuite convertoare, ridicate în regim sinusoidal, într-un interval de frecvență extins pe trei decade (20 Hz - 20KHz); se constată o foarte bună liniaritate și independența de frecvență a tensiunii de ieșire.

Diferența dintre pantele celor două caracteristici se datorează valorilor diferite ale câștigului în curent continuu ( $g_{\sigma}$ ,  $g_I$ )ale celor două circuite de intrare.



Figura 4.8. Caracteristicile de transfer ale convertoarelor ca/cc

Formele de undă ale celor trei semnale periodice  $u_o(t) u_1(t)$  și  $u_2(t)$  sunt prezentate în figura 4.9. pentru cazul unei probe de Fe ARMCO (lungimea probei = 140 mm, diametrul secțiunii transversale d = 0,08mm).



Figura 4.9. Semnale electrice la intrările analogice ale sistemului de achziție a datelor : Canal 0 – forma de undă a câmpului magnetizant ,Canal 1 – tensiunea electromotoare indusă în sonda compensată ( după amplificare) ; Canal 2 – forma de undă a magnetizației . Proba aste un fir de fier ARMCO (lungimea probei = 140 mm , diametrul secțiunii transversale d = 0,08mm).

In figura 4.10. este reprezentat ciclul de histerezis magnetic al aceleiași probe. Pentru factorul de demagnetizare  $N_d$ , dependent de geometria probei (de raportul dintre dimensiunea trans-versală și lungime) se utilizează valori tabelate [19]; ele intervin și în corecția pentru câmpul demagnetizant

$$\vec{H}_d = -N_d \vec{M}$$

datorat distanței finite dintre sarcinile magnetice ce iau naștere la extremitățile probei. Corespunzător, câmpul magnetic în interiorul probei este diminuat cu această cantitate.



Figura 4.10 Ciclul de histerezis magnetic; proba aste un fir de fier ARMCO (lungimea probei = 140 mm, diametrul secțiunii transversale d = 0,08mm).

Mulțimea perechilor de valori ( $H_{max}$ ,  $M_{max}$ ) reprezintă curba fundamentală de magnetizare; aceasta se obține mărind succesiv - pornind din starea demagnetizată amplitudinea  $I_{max}$  a curentului injectat în bobina de câmp și înregistrând perechile de valori ( $U_0$ ,  $U_1$ ) multiplicate cu constantele  $\alpha^{-1}$  și  $\beta^{-1}$ . Valorile acestor constante se determină în regim sinusoidal utilizând o sondă calibrată și un etalon de flux, respectiv măsurând cu precizie aria secțiunii transversale a probei. Deoarece curba fundamentală nu diferă, în general, în mod semnificativ de curba de primă magnetizare (dacă este ridicată la frecvențe suficient de joase, de ordinul a câtorva zeci de Hz), ea poate fi utilizată pentru obținerea dependenței de câmp a susceptibilității magnetice.

Figura 4.11 ilustrează cazul probei de Fe pe care s-a făcut exemplificarea metodei de măsurare. (având în vedere efectul puternic al erorilor de măsurare pe porțiunea inițială

a curbei de magnetizare, dependența de câmp a susceptibilității se obține pe baza fitului care aproximează cel mai bine punctele experimentale, utilizând metoda celor mai mici pătrate.



Figura 4.11. Curba fundamentală de magnetizare și dependența de câmp a susceptibilității magnetice; proba aste un fir de fier ARMCO (lungimea probei = 140 mm, diametrul secțiunii transversale d = 0,08mm).

# 4.2. Condițiile experimentale pentru măsurarea mărimilor magnetice ale aliajelor cercetate.

Prelevarea probelor s-a făcut respectând urmatoarele criterii:

- zona să aibă o sectiune (grosimea şi lățimea) constantă pe o lungime a benzii cât mai mare;
- suprafețele benzii să nu prezinte pori, margini zimțate sau alte defecte de suprafată;
- probele să aibă lungimi egale, cuprinse între 100-140 mm
- banda să fie netedă.

Având în vedere faptul că pentru determinarea mărimilor magnetice de material s-a folosit instalația de tip fluxmetru descrisă în C.4.1, a fost necesară o determinare precisă a ariei secțiunii transversale a probei deoarece secțiunile sunt foarte mici (și nu pot fi măsurate precis prin măsurare directă). În literatura de specialitate am găsit două metode asemănătoare; bazate pe determinarea secțiunea materialului prin măsurarea volumului probei . Am adoptat metoda determinării volumului prin cântărirea probei, cunoscând densitatea materialului și lungimea probelor. Determinările s-au dovedit a fi mult mai precise decât măsurarea directă a dimensiunilor probei.

Măsurarea mărimilor magnetice de material s-a efectuat în zona centrală a fiecărei probe, proba fiind analizată în poziție verticală. Ansamblul de bobine concentrice (bobina de câmp şi bobina sondă) utilizat, fiind așezat cu axa în plan vertical. Acest sistem a fost adoptat şi pentru a putea face măsurătorile magnetice pe probe (benzi) solicitate mecanic la tracțiune.

Tratamentele termice aplicate benzilor amorfe au fost :

- de 2 ore la temperatura de 300<sup>o</sup>C și
- de 1,5 ore la temperatura de  $400^{\circ}$ C.

Celor două tratamente termice au fost supuse două eșantioane de benzi amorfe din fiecare șarjă. Probele au fost introduse toate împreună (adică câte un eșantion) și supuse aceleași durate de timp (2h, respectiv 1,5h) specifice tratamentului termic aplicat.

In cazul solicitării mecanice, probele (1) au fost fixate la un capăt, în partea superioară a ansamblului bobinelor printr-un fir metalic (4), iar la capătul liber a fost prins un sistem care permitea schimbarea greutății sarcinii de întindere(5). Acesta a fost necesar pentru a putea solicita proba la diferite forțe de tracțiune. In figură sunt indicate și bobina de câmp (2) în interiorul căreia au fost introduse o pereche de bobine identice (3) pentru a analiza proba (descrierea instalației de măsurători magnetice este în capitolul 4.1).

Schema de principiu este redată în figura următoare.


## 4.3. Caracteristicile magnetice ale benzilor amorfe Fe-Co-B-Si

Comportarea magnetică a aliajelor elaborate este caracteristică feromagneților moi. Astfel: în stare nativă acestea prezintă o magnetizare de saturație în intervalul 215 kA/m - 240 kA/m, o susceptibilitate magnetică maximă în intervalul 5400 - 38500, câmpul coercitiv în intervalul 2 - 6.3 A/m și pierderile în fier (la frecvența de 20 Hz) în intervalul 0.3 - 0.5 J/m<sup>3</sup>.

Rezultatele măsurătorilor experimentale sunt prezentate în figurile 4.12. - 4.29 și sintetizate în tabelul 4.1.

Compozitia chimică	Simbol	Js [T]	χ	Hc [A/m]	$   \begin{array}{c}     P_{Wh} \\     [J/m^3]   \end{array} $	Mr [T]
Fe <sub>72</sub> Co <sub>8</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	11	0.281	7500	5.53	0.65	0.073
Fe <sub>76</sub> Co <sub>4</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	21	0.284	7000	4.75	0.8	0.085
	22	0.327	38500	1.98	0.54	0.138
Fe <sub>69</sub> Co <sub>11</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	31	0.281	5400	6.27	0.68	0.064
	32	0.276	6400	5.08	0.61	0.062
	33	0.301	28200	2.09	0.49	0.117

Tabelul 4.1.

Starea nativă este caracteristică la aliaje amorfe cu răcire ultrarapidă, prin defecte structurale și tensiuni interne care în general alterează proprietățile magnetice. Efectul tratamentelor termice de relaxare (sub temperatura de cristalizare) determină în general o îmbunătățire a proprietăților magnetice; efectul este deosebit de semnificativ la aliajele cu magnetostricțiune mare. Aliajele studiate au fost supuse unui tratament izoterm la temperatura de  $300^{\circ}$  C și  $400^{\circ}$  C în două etape cu duratele de 2h, respectiv 1,5h.

Modificările produse în comportarea lor magnetică sunt sintetizate în tabelele 4.2 si 4.3. și sunt prezentate în figurile 4.30 - 4.61

Tabelul 4.2.

Compozitia	Simbol	Js	χ	Hc	P <sub>Wh</sub>	Mr
chimică		[T]		[ A/m ]	$[J/m^3]$	[T]
Fe <sub>72</sub> Co <sub>8</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	11	0.281	8600	5.54	0.427	0.069
Fe <sub>76</sub> Co <sub>4</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	21	0.284	7500	5.68	0.435	0.075
	22	0.327	24800	1.52	0.276	0.115
Fe <sub>69</sub> Co <sub>11</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	31	0.281	4800	6.33	0.504	0.065
	32	0.276	3700	6.27	0.385	0.051
	33	0.301	35800	5.11	0.648	0.123

## Tabelul 4.3.

Compozitia	Simbol	Js	χ	Hc	P <sub>Wh</sub>	Mr
chimică		[T]		[ A/m ]	$[J/m^3]$	[T]
Fe <sub>72</sub> Co <sub>8</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	11	0.281	9700	3.03	0.297	0.092
Fe <sub>76</sub> Co <sub>4</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	21	0.284	21300	5.52	0.488	0.085
	22	0.327	13000	17.70	3.421	0.187
Fe <sub>69</sub> Co <sub>11</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	31	0.281	7600	5.74	0.652	0.098
	32	0.276	11700	4.76	0.476	0.096
	33	0.301	8800	11.31	1.722	0.143

Analiza rezultatelor experimentale indică faptul că aliajele studiate prezintă o stabilitate termică remarcabilă a proprietăților magnetice.

Aceste proprietăți sunt interesante în aplicații ce presupun funcționarea unor dispozitive în componenta cărora intră aceste aliaje în regim termic variabil, în sensul că nu se prevăd modificări ireversibile ale proprietăților magnetice.







Fig. 4.15. Curba fundamentală specifică probei 21 în stare nativă.

. •

Fig. 4.16. Susceptibilitatea magnetică specifică probei 21 în stare nativă

Fig. 4.17. Histereza probei 21 în stare nativă.



111







114

F



Fig. 4.30. Curbele fundamentale ale probei 11 pentru cele 3 stări de tratament: nett-netratat termic; t1-primul tratament termic și t3-al doilea tratamnet termic



Fig. 4.31. Susceptibilitatea magnetică specifică probei 11 în cele 3 stări de tratament: AQ-stare nativă; TT1-primul tratament termic și TT3-al doilea tratamnet termic



Fig. 4.32. Histereza probei 11 în stare nativă.

Histereza probei 11 după tratamentul la .300<sup>0</sup>C

Histereza probei 11 după tratamentul la 400°C.



Fig. 4.33. Curbele fundamentale ale probei 21 pentru cele 3 stări de tratament: nett-netratat termic; t1-primul tratament termic și t3-al doilea tratamnet termic



Fig. 4.34. Susceptibilitatea magnetică specifică probei 21 în cele 3 stări de tratament: AQ-stare nativă; TT1-primul tratament termic și TT3-al doilea tratamnet termic



Fig. 4.35. Histereza probei 21 în stare nativă.

Histereza probei 21 după tratamentul la 300<sup>0</sup>C

Histereza probei 21 după tratamentul la 400<sup>0</sup>C.



Fig. 4.36. Curbele fundamentale ale probei 22 pentru cele 3 stări de tratament: nett-netratat termic; t1-primul tratament termic și t3-al doilea tratamnet termic



Fig. 4.37. Susceptibilitatea magnetică specifică probei 22 în cele 3 stări de tratament: AQ-stare nativă; TT1-primul tratament termic și TT3-al doilea tratamnet termic



**BUPT** 



Fig. 4.39. Curbele fundamentale ale probei 31 pentru cele 3 stări de tratament: nett-netratat termic; t1-primul tratament termic și t3-al doilea tratamnet termic



Fig. 4.40. Susceptibilitatea magnetică specifică probei 31 în cele 3 stări de tratament: AQ-stare nativă; TT1-primul tratament termic și TT3-al doilea tratamnet termic



Fig. 4.41. Histereza probei 31 în stare nativă.

Histereza probei 31 după tratamentul la 300<sup>0</sup>C

Histereza probei 31 după tratamentul la 400<sup>0</sup>C.



Fig. 4.42. Curbele fundamentale ale probei 32 pentru cele 3 stări de tratament: nett-netratat termic; t1-primul tratament termic și t3-al doilea tratamnet termic



Fig. 4.43. Susceptibilitatea magnetică specifică probei 32 în cele 3 stări de tratament: AQ-stare nativă; TT1-primul tratament termic și TT3-al doilea tratamnet termic





Fig. 4.45. Curbele fundamentale ale probei 33 pentru cele 3 stări de tratament: nett-netratat termic; t1-primul tratament termic și t3-al doilea tratamnet termic



Fig. 4.46. Susceptibilitatea magnetică specifică probei 33 în cele 3 stări de tratament: AQ-stare nativă; TT1-primul tratament termic și TT3-al doilea tratamnet termic



In figurile 4.48 - 4.77 este pusă în evidență evoluția coeficientului de magnetostricțiune al benzilor amorfe cu compoziția Fe<sub>1-X</sub> Co<sub>x</sub> B<sub>15</sub> Si<sub>5</sub> (x = 4, 8 și 11% at). Se mai pune în evidență și efectul tratamentelor termice (la timpi și temperaturi diferite) asupra benzilor și a coeficientului de magnetostricțiune. Evoluția acestuia este diferită pentru fiecare tip de șarjă în parte și o putem urmării în tabelul 4.4.

Simbolurile nett, t1 și t3 sunt atribuite după cum urmează:

nett - benzi amorfe în stare netratată termic;

- t1 benzi amorfe în stare tratată termic la 300<sup>°</sup>C, timp de 2h;
- t3 benzi amorfe în stare tratată termic la  $400^{\circ}$ C, timp de 1,5h.

Este dată și evoluția curbelor fundamentale specifice benzilor amorfe supuse la solicitarea de tracțiune. În figurile următoare sunt reprezentate curbele fundamentale specifice stării de tratament termic indicat pe figură, iar pentru fiecare stare de tratament sunt reprezentate curbele fundamentale ale probelor fară încărcare și solicitate la întindere cu două sarcini diferite (m = 11,2g; respectiv m = 22,4g)

Starea	Marcă aliaj amorf						
de	Fe <sub>72</sub> Co <sub>8</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	Fe <sub>76</sub> Co <sub>4</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>		Fe <sub>69</sub> Co <sub>11</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>			
tratament	Sarja 11	Sarja 21	Sarja 22	Sarja31	Sarja 32	Sarja 33	
NETT	-14	-1.5	14	-3.3	5.8	4.2	
TT 1	15	0	-8.4	3.8	3.8	12	
TT 3	10.8	10.3	31.2	-18.3	1.4	-2.8	

Tabelul. 4.4.



Figura 4.48. Curbele fundamentale specifice probei 11 în stare netratată și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.49. Variatia magnetizării ( $\delta M$ ) produse de un efort axial de întindere (0.34 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 11 în stare netratată.



Figura 4.50. Curbele fundamentale specifice probei 11 în stare tratată la  $300^{\circ}$ C și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.51. Variația magnetizării ( $\delta M$ ) produse de un efort axial de întindere (0.34 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 11 în stare tratată la 300<sup>o</sup>C.



Figura 4.52. Curbele fundamentale specifice probei 11 în stare tratată la  $400^{0}$ C și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.53. Variația magnetizării ( $\delta M$ ) produse de un efort axial de întindere (0.34 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 11 în stare tratată la 400<sup>o</sup>C.



Figura 4.54. Curbele fundamentale specifice probei 21 în stare netratată și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.55. Variația magnetizării ( $\delta$ M) produse de un efort axial de întindere (0.33 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 21 în stare netratată.



Figura 4.56. Curbele fundamentale specifice probei 21 în stare tratată la  $300^{\circ}$ C și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.57. Variația magnetizării ( $\delta$ M) produse de un efort axial de întindere (0.33 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 21 în stare tratată la 300<sup>°</sup>C.



Figura 4.58. Curbele fundamentale specifice probei 21 în stare tratată la  $400^{\circ}$ C și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.59. Variația magnetizării ( $\delta$ M) produse de un efort axial de întindere (0.33 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 21 în stare tratată la 400<sup>°</sup>C.



Figura 4.60. Curbele fundamentale specifice probei 22 în stare netratată și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.61. Variația magnetizării ( $\delta$ M) produse de un efort axial de întindere (0.39 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 22 în stare netratată.



Figura 4.62. Curbele fundamentale specifice probei 22 în stare tratată la  $300^{\circ}$ C și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.63. Variația magnetizării ( $\delta M$ ) produse de un efort axial de întindere (0.39 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 22 în stare tratată la 300<sup>o</sup>C.



Figura 4.64. Curbele fundamentale specifice probei 22 în stare tratată la 400<sup>0</sup>C și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.65. Variația magnetizării ( $\delta$ M) produse de un efort axial de întindere (0.39 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 22 în stare tratată la 400<sup>o</sup>C.



Figura 4.66. Curbele fundamentale specifice probei 31 în stare netratată și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.67. Variația magnetizării ( $\delta$ M) produse de un efort axial de întindere (0.57 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 31 în stare netratată.



Figura 4.68. Curbele fundamentale specifice probei 31 în stare tratată la  $300^{\circ}$ C și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.69. Variația magnetizării ( $\delta$ M) produse de un efort axial de întindere (0.57 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 31 în stare tratată la 300<sup>0</sup>C.



Figura 4.70. Curbele fundamentale specifice probei 31 în stare tratată la  $400^{\circ}$ C și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.71. Variația magnetizării ( $\delta M$ ) produse de un efort axial de întindere (0.57 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 31 în stare tratată la 400<sup>0</sup>C.



Figura 4.72. Curbele fundamentale specifice probei 32 în stare netratată și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.73. Variația magnetizării ( $\delta M$ ) produse de un efort axial de întindere (0.51 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 32 în stare netratată.



Figura 4.74. Curbele fundamentale specifice probei 32 în stare tratată la  $300^{\circ}$ C și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.75. Variația magnetizării ( $\delta M$ ) produse de un efort axial de întindere (0.51 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 32 în stare tratată la 300<sup>°</sup>C.



Figura 4.76. Curbele fundamentale specifice probei 32 în stare tratată la  $400^{\circ}$ C și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.77. Variația magnetizării ( $\delta M$ ) produse de un efort axial de întindere (0.51 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 32 în stare tratată la 400<sup>o</sup>C.


Figura 4.78. Curbele fundamentale specifice probei 33 în stare netratată și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.79. Variația magnetizării ( $\delta$ M) produse de un efort axial de întindere (0.73 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 33 în stare netratată.



Figura 4.80. Curbele fundamentale specifice probei 33 în stare tratată la  $300^{\circ}$ C și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.81. Variația magnetizării ( $\delta M$ ) produse de un efort axial de întindere (0.73 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 33 în stare tratată la 300<sup>o</sup>C.



Figura 4.82. Curbele fundamentale specifice probei 33 în stare tratată la  $400^{\circ}$ C și tensionată cu tensiunile specificate în figură.



Figura 4.83. Variația magnetizării ( $\delta$ M) produse de un efort axial de întindere (0.73 MPa) și valorile alungirii relative ( $\lambda$ ) specifice probei 33 în stare tratată la 400<sup>o</sup>C.

## 4.4. Influența Co asupra caracteristicilor magnetice ale benzilor elaborate

Mărimile magnetice caracterizează aliajele feromagnetice și pot fi influențate vizibil de mai mulți factori, care contribuie în mod diferit la variația valorilor acestora. În continuare se va arăta influența unui factor (compoziția chimică), și mai exact creșterea % atomic de Co din compoziție aliajului feromagnetic în detrimentul % atomic de Fe.

In fig. 4.84 se observă că, o dată cu creșterea conținutului de Co, magnetizația de saturație tehnică scade. Benzile din șarja 22 și 33, de o calitate superioară celorlalte, au o magnetizare tehnică mai ridicată.



Fig. 4.84. Evoluția magnetizării de saturație in funcție de % at de Co

După cum vedem în fig. 4.85, creșterea conținutului de Co scade susceptibilitatea magnetică. Dar valoarea susceptibilitătii magnetice are valori mult mai mici în cazul benzilor cu neregularități în secțiune sau pe suprafețe.

Dacă analizăm fig. 4.86 constatăm tendința de creștere a câmpului coercitiv o dată cu creșterea % at. de Co, dar trebuie să subliniem că acesta este mult mai mic în cazul șarjelor 22 și 33, chiar de două ori, decât al altei șarje cu aceeași compoziție.



Fig. 4.85. Variația susceptibilității magnetice in funcție de % at de Co



Fig. 4.86. Evoluția câmpului coercitiv in funcție de % at de Co

Magnetizarea remanentă are o tendință descrescătoare în funcție de % atomic de Co, dar și aici se constată aceași diferență între cele două tipuri calitative de benzi: a) 22 și 33 și b) 11, 21, 31, și 32. Valorile fiind de aproximativ două ori mai mari.(fig. 4.87)

In cazul pierderilor prin histeresis (fig. 4.88) constatăm aceeași tendință de scădere a valorilor, o dată cu creșterea % atomic de Co, diferențele între benzile din şarje diferite rămânând aproape neschimbate.



Fig. 4.87. Evoluția magnetizării remanente in funcție de % at de Co



Fig. 4.88. Variația pierderilor prin histeresis in funcție de % at de Co

Concluzii:

O dată cu creșterea % atomic de Co mărimile magnetice ce caracterizează aliajele amorfe cercetate evoluează după cum urmează: crește câmpul coercitiv; scade susceptibilitatea magnetică, magnetizarea tehnică, magnetizarea remanentă și pierderile prin histeresis.

Variațiile mărimilor magnetice în funcție de % atomic de Co sunt aproximativ liniare.

# 4.5. Posibilități de îmbunătățire a caracteristicilor magnetice ale aliajelor cercetate.

Una dintre metodele de îmbunătățire a caracteristicilor magnetice ale benzilor amorfe este tratamentul termic de detensionare. Acesta se realizează prin tratamente termice ale probelor la temperaturi mai mici decât temperatura de cristalizare. Cele șase tipuri de benzi au fost tratate la două temperaturi (300<sup>o</sup>C și 400<sup>o</sup>C) timp de 2 ore, respectiv 1,5 ore. Tratamentele au fost efectuate pe probe diferite. Prin aceste tratamente s-a reușit îmbunătățirea caracteristicilor magnetice ale probelor din șarjele 11, 21, 31 și 32 după cum urmează.

In cazul şarjei 11, tratamentele termice duc la micşorarea câmpului coercitiv (fig. 4.89), creşte magnetizația remanentă (curba de histeresis devine rectangulară) (fig. 4.89) și crește valoarea susceptibilității magnetice (fig. 4.93). Efectul ambelor tratamente termice este benefic pentru aplicațiile practice ale aliajului  $Fe_{72}Co_8B_{15}Si_5$ .



Fig. 4.89. Magnetizația remanentă și câmpul coercitiv al șarjei 11

Nu același rezultat îl obținem prin tratamentul termic aplicat șarjelor 21 și 22. Există o îmbunătățire apreciabilă a susceptibilității magnetice a probei din șarja 21 în urma tratamentului de 1,5 ore la temperatura de 400 °C, iar în cazul șarjei 22 constatăm deprecierea caracteristicilor magnetice. (fig. 4.90 și 4.92)



Fig. 4.90 Magnetizația remanentă și câmpul coercitiv

al şarjei 21 (a) şi şarjei 22 (b)

In cazul şarjelor 31 şi 32 din aliajul  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$  (fig. 4.91) se observă că tratamentul la temperatura de 300 <sup>0</sup>C nu influențează semnificativ proprietățile magnetice, în schimb tratamentul termic la temperatura de 400 <sup>0</sup>C, timp de 1,5 ore, reuşeşte să mărească susceptibilitatea şi magnetizarea remanentă a materialului, şi micşorarea câmpului coercitiv. Nu acelaşi rezultat se obține şi în cazul şarjei 33, unde ambele tratamente termice au efecte negative asupra proprietăților magnetice ale benzii.



Figura 4.92 Evoluția susceptibilițății cu tratamentul termic la aliajul Fe<sub>76</sub>Co<sub>4</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>





Fig. 4.91 Magnetizația remanentă și câmpul coercitiv al probei 31 (a), a probei 32 (b) și a probei 33 (c)



Figura 4.93 Evoluția susceptibilițății cu tratamentul termic la aliajul Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>



Figura 4.94 Evoluția susceptibilițății cu tratamentul termic la aliajul  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$ 

Caracteristicile magnetoelastice, ale probelor tratate la temperaura de 400  $^{0}$ C (fig. 4.95), recomandă utilizarea aliajului Fe<sub>76</sub>Co<sub>4</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> în domeniul aplicațiilor tehnice.

Aliajul  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$  (fig.4.97) în urma tratamentelor termice aliajul devine zero magnetostrictiv. Există o excepție șarja 31 care în urma tratamentului la 400<sup>o</sup>C are un coeficient magnetostrictiv negativ și posibilități de utilizare a acestui tip de bandă în aplicații tehnice.



Figura 4.95 Evoluția constantei de magnetostricție cu tratamentul termic la aliajul Fe<sub>76</sub>Co<sub>4</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>



Figura 4.96 Evoluția constantei de magnetostricție cu tratamentul termic la aliajul Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>



Figura 4.97 Evoluția constantei de magnetostricție cu tratamentul termic la aliajul Fe<sub>69</sub>Co<sub>11</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>

Toate benzile amorfe, indiferent de compoziție și de calitatea suprafețelor, pot fi supuse unui tratament termic de detensionare. In funcție de temperatura și durata tratamentului termic, caracteristicile magnetice ale benzilor amorfe se îmbunătățesc. Prin încercări repetate se poate ajunge la optimizarea tratamentului aplicat, acesta fiind specific fiecărui tip de șarjă. In acest fel se poate spune că dacă dorim anumite caracteristici magnetice, alegem tipul de bandă și tratamentul specific pentru obținerea acestora. De exemplu: pentru susceptibilitate magnetică maximă, alegem aliajul  $Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$  (șarja 22) în stare netratată; pentru câmp coercitiv mic, se poate alege aliajul  $Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$  (șarja 22) tratat la 300<sup>o</sup>C timp de 2 ore, sau  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$  (șarja 33) în stare netratată.

Variind compoziția chimică și aplicând tratamente termice de relaxare structurală, pot fi obținute aliaje amorfe cu constanta de magnetostricție pozitivă (aliajul Fe<sub>76</sub>Co<sub>4</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, *şarja 22* tratată la 400<sup>0</sup>C și aliajul Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, *şarja 11* tratat la 300<sup>0</sup>C), negativă (aliajul Fe<sub>69</sub>Co<sub>11</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, *şarja 31* tratată la 400<sup>0</sup>C, sau aliajul Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, *şarja 11* în starea netratată) sau nulă (aliajul Fe<sub>69</sub>Co<sub>11</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub>, *şarje 33* tratate la 400<sup>0</sup>C).

#### 4.6. Concluzii

#### Efectul tratamentelor termice asupra caracteristicilor magnetice

Fenomenele de relaxare structurală sunt însoțite de descreșterea câmpului coercitiv. (probele 11,21,31 și 32). Pentru probele la care se evidențiază o creștere a valorilor câmpului coercitiv putem afirma că se inițiază procese de cristalizare. Având în vedere că analiza cu raze X nu le evidențiază , înseamnă că fracțiunea volumică a acestora este mică. De asemenea nu se evidențiază descreșteri ale valorilor magnetizării de saturație.

Aliajul  $Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$  prezintă manifestări diferite după tratamente termice în cazul celor două şarje(21 și 22) și anume:

- pentru șarja 21 tratamentului termic la  $300^{\circ}$ C nu produce modificări sensibile ale curbei M(H), în schimb tratamentul termic la  $400^{\circ}$ C determină o relaxare a tensiunilor interne și o rotație a axei de usoară magnetizare pe direcția axei longitudinale.

- total diferit se comportă şarja 22, la care ambele tratamente determină o rotație mică a axei de ușoară magnetizare spre direcția perpendiculară pe axa longitudinală. Creșterea magnetizării în câmpuri slabe poate fi atribuită reducerii modulului tensiunilor interne și favorizării proceselor de magnetizare în câmpuri mai slabe.

Efectul tratamentului termic la  $300^{\circ}$ C în cazul aliajului Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> determină o rotație a axei de ușoară magnetizare pe direcția perpendiculară pe axa longitudinală. Tratamentul la  $400^{\circ}$ C determină o relaxare a tensiunilor interne și o rotație a axei de usoară magnetizare pe direcția axei longitudinale; ca rezultat variațiile longitudinale ale magnetizării cresc.

Toate cele trei şarje (31, 32 şi 33) ale  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$  au o comportare asemănătoare în urma tratamentelor termice. Ambele tratamente termice (la 300<sup>°</sup>C, respectiv la 400<sup>°</sup>C) conduc la orientarea axei ușoare de magnetizare spre axa longitudinală. Rotația este marcantă la tratamentul la 400<sup>°</sup>C (în toate cele trei cazuri), care conduce la creșterea valorii magnetizării în câmpuri slabe şi la rectangularizarea curbei de histerezis.

155

#### Efectul tratamentelor termice asupra comportării magnetoelastice

După cum s-a observat, aliajul  $Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$ , atât în stare nativă, cât și după primul tratament termic la 300<sup>o</sup>C, are o comportare magnetoelastică diferită. Constatăm că la șarja 21 și 22, în stare nativă, coeficientul de magnetostricțiune este: -2ppm, respectiv 10ppm, iar în urma tratamentului termic la 300<sup>o</sup>C valorile ajung: 0ppm, respectiv –8ppm. In schimb, după tratamentul termic de la 400<sup>o</sup>C, constatăm creșterea coeficientului de magnetostricțiune în domeniul valorilor pozitive, iar valoarea pentru șarja 22 este de trei ori mai mare decât a șarjei 21.

Obs: Valorile mici ale șarjei 21 (în stare nativă și după tratamentul la  $300^{0}$ C) și ale probelor din șarja 22 (după tratamentul la  $300^{0}$ C) se datorează cu cea mai mare probabilitate tensiunilor interne.

La aliajul  $Fe_{72}Co_8B_{15}Si_5$  (şarja 11) se observă, după tratamentele termice, o schimbare de semn a coeficientului de magnetostricțiune. De la valoarea de – 14ppm în stare nativă, acesta atinge, dupa tratamentul termic la 300<sup>o</sup>C, valoarea de 14ppm, iar în urma tratamentului termic la 400<sup>o</sup>C, acesta scade la valoarea de 10ppm. Acest aliaj nu prezintă punct Villari în nici una din stări (nativ sau tratat termic).

In cazul aliajului  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$ , din analiza pe cele trei șarje se constată o comportare total diferită a coeficientului magnetostrictiv al acestora.

Sarja 31 se observă că este slab magnetostrictivă atât în stare nativă cât și după tratament termic la temperatura de  $300^{\circ}$ C (valoarea coeficientului magnetostrictiv fiind de –3ppm, respectiv 3ppm). In cazul tratamentului termic la  $400^{\circ}$ C valoarea coeficientului schimbă din nou semnul, dar în acest caz atinge valoarea negativă de –18ppm, o valoare relativ mare.

La șarja 32 se constată că și aceasta este slab magnetostrictivă (6ppm) și că în urma tratamentelor termice valoarea magnetostricțiunii scade la valori de 4ppm, respectiv 2ppm. Se observă de asemenea și un efect Villari invers în urma tratamentului termic la 400<sup>o</sup>C. Cea de-a treia şarjă din acest aliaj nu are o comportare magnetostrictivă diferită de celelalte două şarje. Valoarea magnetostricțiunii în stare nativă este mică (4ppm) și atinge maximul după tratamentul termic la 300<sup>o</sup>C (12ppm). După tratamentul termic la temperatura de 400<sup>o</sup>C aliajul schimbă semnul magnetostricțiunii, atingând o valoare mică (-3ppm) a acesteia, dar prezentând efect Villari.

Obs: In urma tratamentului la  $400^{\circ}$ C şarjele 32 şi 33 tind către o stare 0 magnetoelastică.

#### CAP. 5. CONTRIBUTII ORIGINALE SI CONCLUZII

Lucrarea de față prezintă cercetările întreprinse asupra aliajelor Fe-Co-B-Si, în vederea obținerii unei game noi de aliaje amorfe feromagnetice moi sub formă de benzi.

S-a urmărit în principal influența Cobaltului asupra caracteristicilor magnetice moi ale benzilor amorfe obținute, dar și influența factorilor tehnologici și metalurgici în procesul de obținere a benzilor amorfe din aliajele Fe-Co-B-Si, prin procedeul "melt spinning" de răcire ultrarapidă a topiturii.

Studiul teoretic realizat analizează: - cele mai utilizate materiale magnetice din industria electrotehnică și electronică, și principalele caracteristici magnetice ale aliajelor amorfe feromagnetice obținute până în prezent; - metode de obținere a benzilor amorfe și influența factorilor tehnologici și metalurgici în vederea amorfizării aliajului topit; - metode de analiză a caracteristicilor magnetice și magneto-elastice a benzilor amorfe cu secțiune mică.

1. Au fost analizate caracteristicile magnetice ale materialelor utilizate în electrotehnică și electronică pe bază de Co și pe bază de Fe, cât și cele pe bază de Fe dar cu Co ca element de adaos. S-a studiat influența Co asupra proprietăților magnetice ale aliajelor cristaline și amorfe care conțin Co în diferite proporții. Aplicațiile aliajelor amorfe sunt vaste, dar un impediment în vederea folosirii acestora este prețul ridicat datorită Co. Prezenta lucrare urmărește a studia proprietătile magnetice și magneto-elastice ale aliajelor pe bază de Fe cu conținut redus de Co (între 4% și 11%) în vederea substituirii cu acestea a aliajelor feromagnetice cristaline.

Din literatura de specialitate s-au tras următoarele concluzii: - materialele amorfe acoperă o plajă foarte largă de valori ale proprietăților magnetice; tehnologia de obținere este simplă si nu este costisitoare; - benzile și firele amorfe obținute cu grosimi reduse (g=20...60µm) au vastă aplicabilitate mai ales în domeniul senzorilor și traductoarelor.

158

2. A fost urmărit ca: - concentrațiile de Co alese să nu modifice caracterul feromagnetic moale al aliajelor pe bază de Fe; - concentrația elementelor de B și Si să ducă la amorfizarea aliajului și obținerea unor temperaturi de topire ale prealiajelor cât mai mici; - pentru a nu avea diverse probleme la topirea prealiajelor s-au utilizat feroaliaje de B (FeB<sub>18</sub>) și de Si (FeSi<sub>75</sub>); - prealiajele să fie omogene.

In acest context s-au realizat trei mărci de prealiaje cu compoziția chimică  $Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$ ,  $Fe_{72}Co_8B_{15}Si_5$  și  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$ . Ele vor constitui materia primă pentru obținerea benzilor amorfe feromagnetice.

3. S-a analizat realizarea de benzi amorfe prin procedeul "melt spinning", parametrii principali utilizați în calcul fiind presiunea de ejectare și viteza rolei de răcire. Acești parametrii au fost controlați în vederea obținerii de benzi amorfe cu grosimi < 60  $\mu$  m.

A fost determinată și viteza critică de răcire pentru evitarea cristalizării topiturii în timpul procesului de răcire pe cilindrul în rotație.

Din punct de vedere experimental, au fost optimizați parametrii tehnologici ai procesului de obținere a benzilor amorfe prin metoda "melt spinning", au fost aduse contribuții la analiza caracteristicilor structurale, de termostabilitate și analiza proprietătilor magnetice și magneto-elastice ale acestora.

4. In cadrul colectivului de cercetare al catedrei a fost proiectată și realizată o instalație de elaborare a benzilor amorfe. Optimizarea acesteia a dus la un control mai bun asupra parametrilor tehnologici ai procesului de elaborare a benzilor amorfe, aceștia atingând următoarele valori: cantitate de prealiaj topit = 150 g (în creuzet de cuarț); temperatura de încălzire a prealiajului =  $1250^{\circ}$  C; presiuni constante pe durata procesului de turnare = 60 Kpa; turația maximă a rolei de răcire = 3000 rot/min. Incălzirea prealiajului s-a realizat cu ajutorul unui CIF cu puterea de 2,4 KW, bobina de inducție fiind montată pe sistemul de poziționare al creuzetul și având împreună cu acesta 3 grade de libertate.

Realizarea benzilor amorfe a avut loc în două etape distincte: - realizarea barelor de prealiaj i – elaborarea benzilor amorfe prin răcire pe un cilindru în miscare de rotație.

S-a dorit realizarea a trei aliaje distincte, cu compoziție amorfizabilă, la care se modifică doar concentrația elementului Co (crește de la 4% la 11%) în detrimentul conținutului de Fe, concentrația celorlalte elemente menținându-se constantă. Cele trei prealiaje obținute și temperatura lor de topire sunt:

> Fe<sub>76</sub>Co<sub>4</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> cu  $\theta_t = 1063.1 \, {}^{0}$ C; Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> cu  $\theta_t = 1101.5 \, {}^{0}$ C; Fe<sub>69</sub>Co<sub>11</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> cu  $\theta_t = 1153.2 \, {}^{0}$ ·C

Pentru realizarea benzilor amorfe din cele trei tipuri de aliaje s-a utilizat un creuzet din cuarț cu duză circulară cu  $\phi = 0.8$  mm, distanța rolă – creuzet menținându-se constantă de 2 mm în cazul celor șase șarje, diferențierea dimensională dintre benzi fiind obținută prin modificarea parametrilor: presiune de ejectare (0.35 ... 60 Kpa) și turația rolei de răcire (1500 ... 2200 rot/min).

5. Starea structurală amorfă a benzilor obținuțe a fost pusă în evidență prin difracția radiației  $X_{K\alpha}$  a Mo, cu ajutorul difractometrului " DRON 3" la parametrii de funcționare U = 30 KV și I = 30 mA. În urma analizei prin difracție de raze X la temperaturile de 500, 560, 630 și 750<sup>o</sup>C, (domeniul de temperatură în care are loc cristalizarea aliajelor) a fost evidențiată evoluția stării structurale a benzilor amorfe, compușii chimici și ordinea de apariție și creștere a acestora.

Benzile obținute prin metoda "melt spinning" au un grad avansat de amorfizare, ele prezentând două maxime largi centrate pe unghiurile 20 de  $20^{\circ}$  și  $35^{\circ}$ , formă specifică unui solid cu starea amorfă. De aici putem concluziona că aceasta (metoda "melt spinning"), este o metodă bună de obținere a benzilor amorfe din aliaje cu compozitia Fe<sub>(80-x)</sub>Co<sub>x</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> (x = 4, 8 și 11%).

S-a constatat ca o dată cu creșterea conținutului de Co în aliaje, a crescut termo stabilitatea benzilor amorfe obținute prin metoda "melt spinning". Energia de activare a cristalizării crește de la 3,74 eV pentru aliajul  $Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$ , la 4,06 eV pentru aliajul  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$ . Temperaturile și energiile de cristalizare au fost determinate prin analiză termică diferențială, cu ajutourl aparatului "Derivatograf C". Aliajele au termostabilitate până la temperaturile de 581 ... 607 <sup>o</sup>C, ele prezentând un singur pic de cristalizare.

Universitates tehnica

6. Măsurarea caracteristicilor magnetice și magneto-elastice a benzilor amorfe obținute a fost realizată cu ajutorul unei instalații de tip fluxmetru, cu ajutorul căreia se poate determina curba de primă magnetizare și ciclul de histeresis magnetic al materialelor feromagnetice. Principiul de funcționare al instalației constând în procesarea tensiunii induse într-o bobina sondă de o probă feromagnetică situată într-un câmp magnetic variabil, frecvența de lucru a fost de 20 Hz. Proprietățile magnetice analizate au fost: câmpul coercitiv (H<sub>C</sub>); susceptibilitatea magnetică ( $\chi$ ); magnetizarea remanentă (M<sub>r</sub>); pierderile prin histerezis (P<sub>H</sub>). In vederea analizei caracterului magnetoelastic al benzilor amorfe, sa studiat efectul Villari pe cele șase șarje.

Fenomenele de relaxare structurală sunt însoțite de descreșterea câmpului coercitiv. (probele 11,21,31 și 32). Pentru probele la care se evidențiază o creștere a valorilor câmpului coercitiv putem afirma că se inițiază procese de cristalizare. Având în vedere că analiza cu raze X nu le evidențiază , înseamnă că fracțiunea volumică a acestora este mică. De asemenea nu se evidențiază descreșteri ale valorilor magnetizării de saturație.

Aliajul Fe<sub>76</sub>Co<sub>4</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> prezintă manifestări diferite după tratamente termice în cazul celor două şarje(21 și 22) și anume:

- pentru șarja 21 tratamentului termic la  $300^{\circ}$ C nu produce modificări sensibile ale curbei M(H), în schimb tratamentul termic la  $400^{\circ}$ C determină o relaxare a tensiunilor interne și o rotație a axei de usoară magnetizare pe direcția axei longitudinale.

- total diferit se comportă șarja 22, la care ambele tratamente determină o rotație mică a axei de ușoară magnetizare spre direcția perpendiculară pe axa longitudinală. Creșterea magnetizării în câmpuri slabe poate fi atribuită reducerii modulului tensiunilor interne și favorizării proceselor de magnetizare în câmpuri mai slabe.

Efectul tratamentului termic la  $300^{\circ}$ C în cazul aliajului Fe<sub>72</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> determină o rotație a axei de ușoară magnetizare pe direcția perpendiculară pe axa longitudinală. Tratamentul la  $400^{\circ}$ C determină o relaxare a tensiunilor interne și o

rotație a axei de usoară magnetizare pe direcția axei longitudinale; ca rezultat variațiile longitudinale ale magnetizării cresc.

Toate cele trei şarje (31, 32 şi 33) ale  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$  au o comportare asemănătoare în urma tratamentelor termice. Ambele tratamente termice (la 300<sup>0</sup>C, respectiv la 400<sup>0</sup>C) conduc la orientarea axei uşoare de magnetizare spre axa longitudinală. Rotația este marcantă la tratamentul la 400<sup>0</sup>C (în toate cele trei cazuri), care conduce la creșterea valorii magnetizării în câmpuri slabe şi la rectangularizarea curbei de histerezis.

După cum s-a observat, aliajul  $Fe_{76}Co_4B_{15}Si_5$ , atât în stare nativă, cât și după primul tratament termic la 300°C, are o comportare magnetoelastică diferită. Constatăm că la șarja 21 și 22, în stare nativă, coeficientul de magnetostricțiune este: -2ppm, respectiv 10ppm, iar în urma tratamentuluitermic la 300°C valorile ajung: 0ppm, respectiv –8ppm. In schimb, după tratamentul termic de la 400°C, constatăm creșterea coeficientului de magnetostricțiune în domeniul valorilor pozitive, iar valoarea pentru șarja 22 este de trei ori mai mare decât a șarjei 21.

La aliajul  $Fe_{72}Co_8B_{15}Si_5$  (şarja 11) se observă, după tratamentele termice, o schimbare de semn a coeficientului de magnetostricțiune. De la valoarea de – 14ppm în stare nativă, acesta atinge, dupa tratamentul termic la 300<sup>o</sup>C, valoarea de 14ppm, iar în urma tratamentului termic la 400<sup>o</sup>C, acesta scade la valoarea de 10ppm. Acest aliaj nu prezintă punct Villari în nici una din stări (nativ sau tratat termic).

In cazul aliajului  $Fe_{69}Co_{11}B_{15}Si_5$ , din analiza pe cele trei șarje se constată o comportare total diferită a coeficientului magnetostrictiv al acestora.

Sarja 31 se observă că este slab magnetostrictivă atât în stare nativă căt și după tratament termic la temperatura de  $300^{\circ}$ C (valoarea coeficientului magnetostrictiv fiind de -3ppm, respectiv 3ppm). In cazul tratamentului termic la  $400^{\circ}$ C valoarea coeficientului schimbă din nou semnul, dar în acest caz atinge valoarea negativă de -18ppm, o valoare relativ mare.

La şarja 32 se constată că și aceasta este slab magnetostrictivă (6ppm) și că în urma tratamentelor termice valoarea magnetostricțiunii scade la valori de 4ppm, respectiv 2ppm. Se observă de asemenea și un efect Villari invers în urma tratamentului termic la 400<sup>0</sup>C.

162

Cea de-a treia şarjă din acest aliaj nu are o comportare magnetostrictivă diferită de celelalte două şarje. Valoarea magnetostricțiunii în stare nativă este mică (4ppm) și atinge maximul după tratamentul termic la 300<sup>o</sup>C (12ppm). După tratamentul termic la temperatura de 400<sup>o</sup>C aliajul schimbă semnul magnetostricțiunii, atingând o valoare mică (-3ppm) a acesteia, dar prezentând efect Villari.

In urma analizei rezultatelor obținute putem spune că în funcție de tratamentul termic (la  $300^{\circ}$ C sau la  $400^{\circ}$ C) se pot obține:

-proprietăți 0 magnetostrictive

(şarjele 21 şi 31 pentru tratamentul la  $300^{\circ}$ C şi şarjele 32 şi 33 pentru tratamentul termic la  $400^{\circ}$ C)

-proprietăți magnetoelastice corespunzătoare aplicațiilor tehnice:

(șarjele 11 pentru tratamentul la  $300^{\circ}$ C și șarjele 22 și 31 dar negativă, pentru tratamentul termic la  $400^{\circ}$ C)

Este posibil ca tratamentul de durată intermediară (la temperatura de 300<sup>o</sup>C) să conducă la comportări 0 magnetostrictive și pentru șarjele 11 și 22.

După tratamentul termic la  $400^{\circ}$ C, benzile din şarjele 32 și 33 devin 0 magnetostrictiv.

Creșterea valorii  $\lambda_{sat}$  în starea relaxată obținută cu creșterea concentrației de Fe din aliajul Fe<sub>(80-x)</sub>Co<sub>x</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>5</sub> este în concordanță cu fenomenul observat în aliajele de (Fe<sub>x</sub>,Co<sub>(1-x)</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> când  $\lambda_s$  atinge o valoare max pentru x~85% at Fe.

Aceasta înseamnă că tratamentele termice, ce activează procese de ordonare structurală a aliajelor cercetate conduc, la uniformizarea structurală a materialelor cercetate care vor fi caracterizate prin vecinătăți de ordin 1 ce conțin un număr tot mai mare de atomi de Fe. In general aceste procese structurale sunt ireversibile și constau în recombinarea "volumelor libere" cu "clusteri" de densitate mai ridicată; cât și în rearanjări configuraționale ale atomilor individuali sau ale perechilor de atomi ai metalelor de tranziție. Totodată acest fenomen se confirmă din creșterea momentului magnetic mediu pe atom de Fe, din aliaje  $(Fe_x, Co_{(1-x)})_{80}B_{20}$ 

S-au studiat posibilităti de utilizare a acestor materiale în electrotehnică și electronică. Proprietățile benzilor amorfe rezultate în urma analizelor magnetice, mecanice și dimensionale, dau posibilitatea utilizării acestora ca miezuri magnetice pentru frecvențe ridicate și pentru circuite electronice de gabarit redus, senzori și traductoare magnetice sau ca ecrane magnetice pentru cabluri sau aparate de măsură.

Prețul de cost rezultat în urma calculului economic, indică utilizarea acestor benzi în industria electrotehnică și electronică, pentru utilizarea lor în aparatura miniaturizată și ca traductoare și senzori.

Prezenta lucrare nu a epuizat toate problemele referitoare la producerea, caracterizarea și utilizarea aliajelor amorfe pe bază de Fe-Co-B-Si, cercetările ulterioare în acest domeniu fiind necesare în vederea:

- optimizării procesului tehnologic pentru realizarea unor cantități mai mari de benzi amorfe, cu caracteristici dimensionale și magnetice asemănatoare;

- automatizarea instalației în vederea controlului a unui număr mai mare de parametrii de proces, în vederea obținerii unei structuri cât mai stabile termic și reproducerea oricărei caracterisțici magnetice sau dimensionale în funcție de compoziția acestuia și parametrii de proces;

- realizarea unor benzi amorfe cu lățimi mai mari și suprafețe netede și dimensiuni geometrice constante.

## **BIBLIOGRAFIE**

## Bibliografie C.1.

1. V. Chioreanu	Materiale electrotehnice, U. P. Timisoara, 1996
2. S. Cedighian.	Materiale magnetice, indreptar, Ed. Tehnica,
	Bucuresti 1974,
3. R.H. Hilzinger,	Aplications in Metallic Glasses in the Electronics
	Industry. IEEE Transactions on Magnetics. Vol.
	Mag.21., nr5. Sept., 1985, pg.2020-2025
4. V.S. Vonsovski,	Magnetismul, Ed. Stiintifica si Enciclopedica,
	Bucuresti, 1981
5. K. Narita, s.a.	Dependence of Metalloid Content for Magnetic
	Properties of Fe-Si-B Metallic Glasses. IEEE
	Transactions on Magnetics. Vol. Mag.13., nr5.
	Sept., 1977, pg.1544-1546
6. D.C. Graham, T. Egami,	Magnetics Properties of Amorphous Alloys, Ann.
	Rev. Mater. Sci., 1978, p.422-457
7. N. Ishihara,	Quasicrystal formed by Rapid Quenching
	Transactions ISIJ Vol. 28 1988 pg.1-6
8. ***	Amorphous Metals VITROVAC -Alloys and
	Aplications Prospect VACUUMSCHMELZE
9. S Constantinescu,	Cercetări privind recristalizarea primara si secundara
	a otelului silicios cu graunti orientati pentru
	transformatori electrici, Teza de doctorat,
	I.P.Timisoara 1986
10. S. Surinach, s.a.	Influence of the nature of metalloid on the
	morfology and cristalization kinetics of Fe-Co-B-Si
	alloy Key Eng.Mat. Vol.40-41(1990) pg.125-130
11. M. Trusculescu, s.a.	Cercetari privind elaborarea si prelucrarea mecano-
	tehnica a unor materiale cu punctul Curie controlat.
	Rev. "Metalurgia", 6, 1992, pg.23

12. M. Trusculescu, s.a.	Noua tehnologie de fabricare a placutelor
	termocompensatoare folosite la contoarele
	electrice. Simpozionul national SMTT Cluj-
	Napoca, 1993, pg. 23-29
13. H.Y. Yu, s.a.	Magnetic Anisotropy of feromagnetic Amorphous
	Ribbons by Field Quenching Technique IEEE
	Transaction on magnetics vol. Mag.22, nr.5 sept.
、	1986
14. O.V. Nielsen, 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
15. S. Gadea, s.a.	Aliaje amorfe solidificate ultrarapid – Sticle
	metalice, vol.1, Ed. Stiintifica si Enciclopedica,
	Bucuresti, 1988
16. D. Becherescu, s.a.	Chimia starii solide, vol.1. Ed. Stiintifica si
	Enciclopedica, Bucuresti, 1983
17. S. Surinach, s.a.	Influence of the nature of metalloid on the
	morfology and cristalization citetics of Fe-Co-B-Si
	alloy, Key Eng. Mat., Vol. 40-41, 1990
18. H. Chen, s.a.	Deformation – induced nanocrystal formation in
	chear bands of amorphous alloys, Nature, Vol. 367,
	1994, pg. 541-543
19. S. Ueno,	Evaluation of the optimum solute concentration
	for good formability in multicomponent alloys,
	RSM Int., Conf. San Diego, 1984, pg. 153-160
20. I.S. Duddale,	Metallic glasses:properties and aplications
	Endeavour N.S. Vol. 9, no.2, 1985, pg.62-65
21. H. Chiriac, s.a.	Volumul Sesiunii de Comunicari Electrotehnica
	Prezent si Perspectiva, Bucuresti, MA54, 1995
22. A. Moldovanu, s.a.	Sensors and Actuators, A59, 1997, p.105

#### Bibliografie C.2.:

1. M. Trusculescu, s.a.	Metale amorfe, Ed. Tehnică, Buc. 1988
2. S. Gadea, s.a.	Aliaje amorfe solildificate ultrarapid, vol.1. Ed.
	Stiintifica si Enciclopedica, Bucuresti, 1988
3. V Chioreanu,	Materiale electrotehnice, U. P. Timisoara, 1996
4. C. Agoston;	Materiale electrotehnice si electronice, TgMures,
	1994
5. ***	Amorphous Metals VITROVAC –Alloys and
	Aplications Prospect VACUUMSCHMELZE
6. J.H. Gutherodt, H. Beck,	Glassy Metals I - Topics in Apllied Physics,
	Springer-Verlag, Berlin, vol.46, 1981
7. M.T. Tomut,	Obtinerea si studiul proprietatilor fizice ale unor
	materiale magnetice amorfe, Teza de doctorat, Iasi,
	1998
8. ***	Acta Mettalurgica et Materialia, 5, 1991, p.987-
	994.
9. D., Becherescu, V. Cristea,	Chimia starii solide, Ed. Stiintifica si
	Enciclopedica, Bucure sti, 1983
10. I. Tripsa,	Metalurgia feroaliajelor, Ed. Didactica si
	Pedagogica, Bucuresti, 1966
11. U. Shuji, Y. Waseda	Evolution of the Optium Solide Concentration for
	good Glass Formability in Multi Component
	Alloys, Rapidly Solidified Material, Ed. Peter W
	Lee, R. S. Carbonara, U.S.A., 1986
12. M. Trușculescu, s.a.	Cercetari asupra elaborarii metalelor amorfe Fe-Cr-
	Mn-P-C. Al III-lea Simpozion de studiul metalelor
	si tratamente termice, Craiova, 1988, p.38-43.
13. L. Illgen, s.a.	Influence of Impurities on the Ductility and
	Magnetic Properties of Iron-Bron-Silicon
	Amorphous Ribbons, Report KFKI, 1990

14. V.A. Serban,	Studii si cercetari asupra materialelor amorfe
	feroase cu proprietati magnetice deosebite,
	Timisoara, 1991
15. B.A. BAUM,	Topituri metalice, Editura Tehnica, Bucuresti, 1982

#### Bibliografie: C 3

.

1. Gh Călugăru., I Apachiței., s.a.	Pulberi metalice amorfe, Ed. Plumb, Bacău, 1995, p.32.
2. M. Trușculescu, V. A. Serban, D.	Trușculescu Metale amorfe, Ed. Tehnica, Buc. 1988
4. H. H. Lieberman, N.Decristafaro,	Technology of Amorphous Alloys, CHEMTECH,
	17, 1987, p.363-367
5. H.H. Harasimhan,	Continuos Casting Method for Metallic Strips,
	Patent S.U.A., nr.4, 142, 571, 1979
6. R.W. Cahn,	Background to Rapid Solidification Processing in
	Rapidly Solidified Alloys, ed Lieberman, H. H
	(Marcel Dekker, Inc. N.Y., 1993, p.1-15
7. H. H. Lieberman,	Rapidly Solidified Alloys Made by Chill Block
	Melt Spinning Processes, Journal of Crystal
	Growth, 70, 1984, p.497-506
8. R.W. Cahn,	Background to Rapid Solidification Processing in
	Rapidly Solidified Alloys, ed Lieberman, H. H
	(Marcel Dekker, Inc. N.Y., 1993, p. 1-15
9. G.E. Fish, C.H. Smith	Metallic Glasses in Magnetic Applications, Key
	Engineering Materials, 13-15, 1987, p.849-862
10. O. Takayama, T. Oi	The Analysis of Casting Conditions of Amorphous
	Alloys, J. Apllied Physics, 50, 7, 1979, p. 4962-
	4965
11. D. Turnbull, H. M. Cohen	J. Chem. Physisc, 29, 1985, p.1049

12. H. H. Liebermann	Gas Boundary Effects in Processing Glassy Alloys
	Ribbons, Rapidly Quenched Metals III, Ed. Cantor
	B, The Metals Society, London, 1978, p.34
13. S. Gâdea, s.a.:	Aliaje amorfe, Ed. Stiintifică și și Enciclopedică,
	București, 1988
14. S. Kavesh,:	Principles of Fabrication Metallic Glasses ed.
	Gilman, Ohio, 1978
15. H. S. Chen, K.A. Jakson,:	Metallic Glasses ed. Gilman, Ohio, 1978
16. M. Trușculescu, A. Rădută, V.S.	erban, s.a. Instalație pentru obținerea benilor
	metalice amorfe, Brevet 109041C1 OSIM 1996
17. M. Truşculescu, V.Serban, A. R.	ădută, Benzi din materiale magnetice moi, Rev.
	"Metalurgia", 42, (1992), pg.283.
18. M. Truşculescu, V. A. Serban, N	1. Liță Cristalizarea aliajelor amorfe pe bază de
	fosfor, Metalurgia nr.2, România, 1993, p.5-21
19. J. Burke	The Kinetics of Phase Transformation in Metals,
	Pergamon Press, N.Y.
20. A. Rădută, M. Liță, M. Trușcule	scu Termostability of Fe-Ni-P-B Amorphous
	Alloys International Conference on Powder
	Metallugy, România, 4-6 July 1996, Cluj-Napoca,
	p.519-524
21. A. Rădută, M. Liță, M. Trușcule	scu Aliaje amorfe Fe-Ni-P-B. Analiza stării
	amorfe și a recristalizării Zilele Academice
	Timișene, Ed. a IV-a Timișoara 25-27 mai, 1995,
	p.29-39
22. E. Segal, D. Fatu	Introducere în cinetica neizostatică, Ed. Academiei
	Române, Buc., 1983.

## Bibliografie C4:

1. W. J. Carr,	Secondary Effects in Ferromagnetism, Hand.
	Der Phys., XVIII/2, Springer, (1966)
2. K. Honda, S. Kaya	Sci. Reports. Tohoku Univ., 15, p. 721 (1926)
	169

3. S. Kaya	Sci. Reports. Tohoku Univ., 17, p. 639 (1928)
4. E. Burzo	Fizica fenomenelor magnetice, III, Ed. Acad.
	(1983)
5. E. Burzo	St. Cerc Fic., 31, p.759 (1979)
6. A. Herpin	Theorie du magnetisme, Dumod, (1968)
7. W. F. Brown	Magnetoelastic Interactions, Springer, (1966)
8. Ch. Kittel	Rev. Mrd. Phys., 21, p.541 (1949)
9. S. Chikazumi	Physics of Magnetism, Wiley, 1964
10. J. Chappert	Magnetism of Amorphous Alloys in "Magn.
	Of Metals and Alloys" (M. Cyrot ed.) North
	Holland, 1982
11. J. M. Barandiaran, A. Hernan	do JMMM, 104 – 107, p.73-76 (1992)
12. H. Konmuller	JMMM, 24, p.159, (1981)
13. R. C. O'Handley	J. Appl. Phys., 62 (10), (1987), R15, p.49
14. I. Mihalca, A. Ercuta, v. Serb	an, A. Raduta, M. Lita Lucr. Ses. Com.
	Tehn. St. "ALMA MATER", Fac. Ing. Resita
	(1991), p.312
15. A. Cisman, B. Rothenstein, I.	Hrianca Czechosl J. Phys., 8, p.374,
	(1958)
16. K. Misek	Czechosl J. Phys., 10, p.104, (1960) B. 2
17. B. S. Berry, W. C. Pritchet	J. Appl. Phys., 52 (3), (1981), p.1865
18. E.Villari	Ann. Phis. Chem., 126 (1865), 87
19. R.Bozorth	"Ferromagnetism" III-rd. van Nostrand,
	Princeton (1959)
20. S. V.Vonsovski	"Magnetismul" (trad. l. rusa), Ed St Encicl.,
	București (1981)
21. H. Warlimont, R. Boll,	J. M. M. M. 26 (1982) pg.97
22. M. L.Spano, K.B. Hathaway,	H. T. Savage J. Appl. Phis. 53 (1982) pg.2667
23. H. T.Savage, M. L. Spano	J. Appl. Phis. 53 (1982), pg.8092
24. J. D. Livingston	Phis. stat. sol. (a) 70 (1982), pg.591
25. R. A.Levy, R. Hasegawa (ed.	) "Amorfous Magnetism", Plenum N. T. (1977)

26. Chappert J "Magnetism of	Amorfous Alloys" in "Magnetism of Metals and
	Alloys" (M. Cyrot. ed.), North Stollan (1982)
27. C. Chiriac, F. Bavariu, G.Pop	J. M. M. M. 140-144 (1994), pg. 325
28. A. Ercuța, I. Mihalca	Buletin St. Tehn. Univ. Tehn. Timişoara, Mat. Fiz.
	36 (50) (1991), pg. 103
29. R. M. Malkinski	J. M. M. M. 140-144 (1995), pg.267
30. D. Atkinson, M. R. J. Gibbs,	s.a. J. M. M. M. 131 (1994), pg.19
31. D. Atkinson, P. T. Squire	J. M. M. M. 140-144 (1995), pg.1901
32. R. Becker, W.Doring	"Ferromagnetismu", Springer (1939)
33. S.Chicazumi	"Phisics of Magnetism", Wiley, N.Y. (1963)
34. O.V.Auwers	Magnetische und elektrische Eigenschaften des
	Eisens und seiner Legierungen, Verlag Chemie
	G.M.B.H., Berlin, 1938.
35. H. I. Oguey	Rev. Sci. Instrum. 30, (1960), pg. 701
36. H. Zijlstra	Experimental Methods in Magnetism, vol. 2,
	North Holland, (1967)