

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE MECANICĂ

Fiz. MARIN LIȚĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

CORELAȚIA ÎNTRE PROPRIETĂȚILE MAGNETICE  
ALE ALIAJELOR AMORFE Fe-Cr-P CU UNII  
PARAMETRI METALURGICI ȘI TEHNOLOGICI

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC  
Prof.dr.ing. MARIN TRUȘCULESCU

- 1998 -

# CUPRINS

Introducere .....	5
Capitolul I. Analiza factorilor cinetici și tehnologici ai procesului de obținere a benzilor metalice amorfe....	8
1.1. Aliaje feromagnetice amorfe.....	8
1.2. Formarea aliajelor metalice amorfe din starea lichidă.....	9
1.3. Tranziția topitură metalică - aliaj amorf.....	11
1.4. Estimarea vitezei critice de răcire pentru amorfizarea aliajelor Fe-Cr-P .....	15
1.5. Alegerea metodei de obținere a benzilor metalice amrofe..	20
1.6. Analiza condițiilor de turnare în cazul procedului "planar flow casting" .....	22
1.7. Alegerea metodei de încălzire pentru producerea benzilor amorfe .....	26
1.8. Stabilirea tehnologiei de realizare a creuzetelor.....	28
1.9. Caracteristicile instalației pentru turnarea continuă a benzilor amofe.....	29
1.10. Concluzii.....	31
Capitolul II. Cercetări privind elaborarea și caracterizarea benzilor amorfe din familia Fe-Cr-P.....	33
2.1. Analiza structurii de echilibru a aliajelor din sistemul Fe-Cr-P.....	33
2.2. Elaborarea aliajelor primare din familia Fe-Cr-P.....	36
2.3. Analiza structurii metalografice a prealiajelor.....	38
2.4. Analiza structurii prealiajelor prin difracția razelor X	40
2.5. Determinarea temperaturii de topire a prealiajelor prin analiză termică diferențială.....	42
2.6. Elaborarea benzilor Fe-Cr-P pentru anumite valori ale parametrilor tehnologici.....	43
2.7. Influența factorilor metalurgici și de proces asupra caracteristicilor geometrice ale benzilor elaborate.....	45
2.8. Cercetarea stării structurale și de termostabilitate a benzilor elaborate.....	49
2.8.1. Stabilirea caracterului amorf al benzilor prin difracția razelor X.....	49

2.8.2.	Determinarea temperaturilor și energiilor de cristalizare ale benzilor amorfe.....	52
2.8.3.	Analiza metalografică optică și electronică a benzilor amorfe.....	64
2.9.	Concluzii.....	67

Capitolul III. Corelația proprietăților magnetice ale benzilor amorfe Fe-Cr-P cu unii parametri metalurgici și tehnologici.....69

3.1.	Influența compoziției și a stării structurale asupra proprietăților magnetice ale benzilor amorfe.....	69
3.2.	Principalele caracteristici magnetice ale aliajelor amorfe.....	70
3.3.	Mărimi magnetice. Condiții experimentale pentru caracterizarea magnetică a benzilor amorfe din familia Fe-Cr-P.....	75
3.3.1.	Caracteristicile magnetice ale benzilor amorfe obținute din aliajul AL.1. - $Fe_{82}Cr_{1,2}P_{15,8}C_{0,5}Si_{0,3}Mn_{0,2}$ -.....	77
3.3.2.	Caracteristicile magnetice ale benzilor amorfe obținute din aliajul AL.2. - $Fe_{79,5}Cr_{2,9}P_{16,6}C_{0,67}Si_{0,22}Mn_{0,1}$ -.....	85
3.3.3.	Caracteristicile magnetice ale benzilor amorfe obținute din aliajul AL.3. - $Fe_{76,7}Cr_{6,4}P_{15,3}C_{0,9}Si_{0,4}Mn_{0,3}$ -.....	93
3.4.	Influența conținutului de Cr asupra caracteristicilor magnetice ale benzilor amorfe elaborate.....	101
3.5.	Concluzii.....	103

Capitolul IV. Producerea și caracterizarea pulberilor metalice amorfe și cvasiamorfe din familia Fe-Cr-P.....106

4.1.	Producerea pulberilor amorfe și cvasiamorfe.....	106
4.2.	Producerea pulberilor prin măcinarea mecanică a benzilor amorfe.....	107
4.3.	Caracterizarea structurală prin difracția razelor X a benzii amorfe și a pulberilor obținute din aceasta.....	110
4.4.	Stabilirea temperaturilor și energiilor de cristalizare pentru banda și pulberea amorfă.....	111
4.5.	Reacții la cristalizarea pulberii amorfe.....	115
4.6.	Producerea pulberilor amorfe prin aliere mecanică.....	117
4.7.	Mecanismul formării structurii amorfe prin aliere mecanică.....	118

4.8.	Stabilirea compoziției chimice a pulberilor cristaline din sistemul Fe-Cr-P în vederea amorfizării prin aliere mecanică.....	119
4.9.	Caracterizarea prin difracția razelor X a pulberilor aliate mecanic.....	122
4.10.	Distribuția dimensională a particulelor pulberilor aliate mecanic.....	128
4.11.	Determinarea temperaturilor și energiilor de cristalizare pentru pulberile obținute prin aliere mecanică.....	128
4.12.	Aspecte structurale ale pulberilor cvasiamorfe rezultate din spectroscopia Mössbauer.....	140
4.13.	Caracteristicile magnetice ale pulberilor amorfe și cvasiamorfe Fe-Cr-P.....	150
4.14.	Concluzii.....	160
Capitolul V. Utilizarea pulberilor amorfe și cvasiamorfe Fe-Cr-P pentru producerea suspensiilor magnetoreologice...		163
5.1.	Obținerea suspensiilor magnetoreologice cu particule amorfe și cvasiamorfe Fe-Cr-P.....	163
5.2.	Caracteristicile magnetoreologice ale suspensiilor Fe-Cr-P.....	164
5.3.	Stabilitatea în timp și cu temperatura a suspensiilor magnetoreologice.....	168
5.4.	Concluzii.....	169
Capitolul VI. Contribuții originale și concluzii finale.....		171
Bibliografie.....		179
Original contributions and final conclusions.....		188
Contents.....		196

# INTRODUCERE

Aliajele metalice a căror structură este formată din soluții solide, compuși chimici și faze intermediare, au fost considerate de regulă ca fiind solide cristaline.

În anul 1960 P. Duwez și colaboratorii [1], încercând să lărgescă domeniul de existență al soluției solide din aliajele Au-Si, prin răcirea ultrarapidă a acestora, au realizat întâmplător sinteza unor foițe metalice cu structură amorfă. Astfel, încercările efectuate de Duwez au atras atenția că se pot obține aliaje metalice amorfe (AMA) direct din topitura metalică, prin răcirea ultrarapidă a acesteia.

Deși formarea AMA a fost semnalată cu mulți ani înainte, încă din (1930) [2], prin formarea aliajelor amorfe Ni-P și Co-P, în procesul de placare chimică, procedeul semnalat de Duwez a marcat începutul metalurgiei aliajelor metalice amorfe.

De la descoperirea metodei practice de producere a acestora, acum aproape 38 de ani, AMA au trecut de la stadiul de produse de laborator la materiale industriale cu aplicații directe în tehnică, asupra cărora se fac numeroase cercetări experimentale, teoretice și aplicative.

Din punct de vedere structural AMA sunt la fel ca și lichidele, cu o distribuție aproape întâmplătoare a atomilor, fiind materiale omogene atât la scară microscopică cât și macroscopică. Locul cristalinității, în aceste solide metalice, deci a ordinii la lungă distanță, specific aliajelor metalice clasice, este luat de o ordine la scurtă distanță, atât topologică cât și chimică.

Datorită acestei stări structurale, care este total diferită față de starea structurală a aliajelor policristaline, AMA au proprietăți mecanice, fizice și chimice deosebite de acestea, care le recomandă ca o nouă clasă de materiale metalice.

Astfel AMA feroase au o rezistență la rupere la tracțiune de  $\sim 350 \text{ daN/mm}^2$ , durități Vickers de  $\sim 1.000 \text{ daN/mm}^2$ , depășind cele mai mari valori obținute pentru oțeluri. Contrar acestei durități mari, AMA feroase sunt materiale tenace și nu fragile, cum ar fi de așteptat, ruperea lor fiind precedată de deformări plastice.

AMA care conțin metale magnetice Fe, Co, Ni și Gd, prezintă proprietăți magnetice deosebite. Astfel este suficient un câmp magnetic H de până la  $100 \text{ A/m}$ , pentru a le magnetiza la saturație,

care ia valori între 0,8 T și 1,8 T. Câmpul coercitiv mic,  $H_c < 8$  A/m, permeabilitatea magnetică relativă mare,  $\mu_{rmax} > 98.000$  și pierderile magnetice mici, le recomandă ca un înlocuitor al tolelor transformatoarelor de energie electrică.

Tot datorită proprietăților magnetice deosebite AMA se folosesc ca ecrane magnetice, capete de înregistrare și redare a informației stocată magnetic, miezuri pentru transformatoarele care lucrează la frecvențe foarte înalte, în construcția traductoarelor, a liniilor de întârziere magnetică și în alte aplicații.

Datorită rezistenței mari la tracțiune, excelenței rezistențe la coroziune în diverse medii și nu în ultimul rând formeii inițiale a produsului, grosimi  $h < 50 \mu\text{m}$ , lungimi mari și lățimi de la 0,2 mm până la 1 m, AMA constituie un excelent material durificator pentru obținerea materialelor compozite.

Începînd cu anul 1970, în urma numeroaselor experimente pentru producerea AMA, s-a ajuns la concluzia că acestea pot fi elaborate în cantități mari și de calitate, sub o formă folositoare, din materii prime ieftine. Accesul ușor la materialele de probă au intensificat investigațiile științifice, ale căror rezultate au motivat eforturile pentru definitivarea tehnologiei industriale de producere a acestora.

Deși la ora actuală există o diversitate de tehnici de elaborare a AMA, cea care s-a impus este metoda răcirii cu un singur cilindru, în procedeul cunoscut sub numele de "planar flow casting". Prin această tehnică se pot produce benzi de AMA în mod continuu cu lungimi mari, lățimi până la 1 m și grosimi situate între 25  $\mu\text{m}$  și 60  $\mu\text{m}$ . Limitarea în grosime a produselor din AMA, condiție indispensabilă pentru obținerea stării amorfe (realizarea vitezelor de răcire de ordinul a  $10^6$  K/s), este un fapt acceptat de toți, cu toate că această grosime mică constituie, în anumite aplicații, un neajuns important.

Proprietățile AMA, pentru aceeași compoziție chimică, sunt mult influențate de tehnicile și condițiile de elaborare. Fiecare proces particular induce anumite caracteristici structurale ale materialului, cărora le corespund anumite proprietăți ce pot fi îmbunătățite prin tratamente termice simple sau complexe.

Deși, din punct de vedere practic, producerea AMA direct din starea lichidă prezintă cel mai mare interes, totuși benzile și firele nu sunt convenabile realizării produselor amorfe de volum

și forme complicate. De aceea, până în prezent, s-au dezvoltat o serie de tehnici de producere a pulberilor metalice amorfe. Majoritatea acestor tehnici se bazează pe obținerea pulberilor amorfe prin atomizarea topiturii metalice și suprarăcirea particulelor rezultate. Cu toate acestea, în ultimul timp, prezintă un interes deosebit producerea pulberilor amorfe prin procedeul cunoscut sub numele de aliere mecanică (AM).

Interesul arătat producerii pulberilor amorfe este justificat din două motive și anume: 1) - acestea se pretează la compactare și consolidare cel mai bine, datorită dimensiunilor mici ale particulelor și apropiate ca valoare pe cele trei direcții; și 2) - prin aliere mecanică se pot produce pulberi amorfe cu caracteristici ce nu pot fi obținute prin procedee clasice.

Deoarece, din punct de vedere al utilizărilor, cel mai mare interes îl prezintă AMA feromagnetice, în cercetările întreprinse în această lucrare, atenția noastră a fost îndreptată asupra AMA din familia Fe-Cr-P.

Aceste aliaje metalice au fost produse sub formă:

- A) - de benzi, prin suprarăcirea continuă a topiturii metalice;
- B) - de pulberi amorfe, obținute prin măcinarea mecanică a benzilor amorfe;
- C) - de pulberi cvasiamorfe, obținute în urma procesului de aliere mecanică a pulberilor cristaline.

Astfel au fost cercetate: 1) - condițiile de elaborare a benzilor amorfe, din această familie de aliaje, prin tehnica "planar flow casting"; 2) - caracteristicile structurale și de termostabilitate ale benzilor elaborate; 3) - proprietățile magnetice ale benzilor elaborate în funcție de parametrii metalurgici, de proces și de tratament termic; 4) - condițiile de producere a pulberilor amorfe prin măcinarea mecanică a benzilor și caracteristicile structurale și de termostabilitate ale acestora; 5) - proprietățile magnetice ale pulberilor amorfe obținute din benzi; 6) - condițiile de producere a pulberilor cvasiamorfe prin aliere mecanică (AM) și caracteristicile structurale și de termostabilitate ale acestora; 7) - proprietățile magnetice ale pulberilor cvasiamorfe obținute prin aliere mecanică; și 8) - posibilitățile de utilizare a pulberilor amorfe și cvasiamorfe la producerea suspensiilor magnetoreologice (SMR).

# CAPITOLUL I

## ANALIZA FACTORILOR CINETICI ȘI TEHNOLOGICI AI PROCESULUI DE OBTINERE A BENZILOR METALICE AMORFE

### 1.1. Aliaje feromagnetice amorfe.

Nu după mult timp de la începutul metalurgiei aliajelor metalice amorfe (AMA), anul 1960, s-a ridicat problema existenței feromagnetismului acestora. Astfel după premiza teoretică a lui A.I.Gubanov că feromagnetismul poate exista și în solidele amorfe și după obsevarea experimentală de către A.Brenner a domeniilor magnetice în filmele amorfe de Fe-P, Co-P, Co-Au, în anul 1965 au fost începute experimentările pentru producerea AMA feromagnetice [2]. Deci, ordonarea magnetică a atomilor feromagnetici, specifică până nu demult substanțelor cu structură cristalină, este prezentă și în aceste aliaje.

Pentru producerea acestor aliaje s-a pornit inițial de la sistemul Pd-Si, cu concentrația de 15-23 % at.Si, prin înlocuirea parțială a paladiului cu elemente feromagnetice de tranziție ca Fe, Co și Ni. Primul aliaj amorf puternic feromagnetic a fost aliajul  $Fe_{80}P_{13}C_7$  [3], descoperit întâmplător de către Duwez și Lin, prin topirea aliajului  $Fe_{80}P_{20}$  într-un creuzet de grafit, în vederea amorfizării lui.

Ținând cont de ponderea compozițională a acestuia s-a stabilit o formulă generală pentru compoziția chimică a AMA feromagnetice, de forma [4]:

$$T_{(75 - 85)} M_{(25 - 15)} \quad (1.1)$$

unde: T reprezintă suma metalelor de tranziție, iar M suma metaloizilor din compoziția aliajului.

După aceasta a urmat descoperirea altor AMA feromagnetice ca  $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ , de către Rastogi și Duwez și  $Fe_{80}P_{13}B_7$ ,  $Fe_{76}B_{17}C_7$ ,  $Ni_{75}P_{15}B_{10}$ , realizate de Yamauchi și Nakagawa [5].

Confirmarea caracteristicilor specifice ale acestor AMA feromagnetice este dată de apariția primului aliaj amorf comercial, METGLAS 2826, cu compoziția  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ . Acest aliaj a fost produs de firma Allied Chemical Corporation, S.U.A., sub formă de bandă cu lățimea de 1,7 mm și grosimea de 50  $\mu m$ .

Aliajele amorfe feromagnetice, obținute prin răcirea topiturii



metalice sunt aliaje la care participă, de regulă, unul sau mai multe elemente de tranziție (Fe, Ni, Co, Cr) și unul sau mai mulți metaloizi (B, C, P, Si, Ge). În anumite cazuri pe lângă aceste elemente mai participă și unele elemente ca Zr, Gd, Nb, Sm [6].

În tabelul 1.1. [6],[7] prezentăm câteva AMA feromagnetice, obținute prin suprarăcirea topiturii, împreună cu unele caracteristici magnetice, ca temperatura Curie ( $T_c$ ), inducția magnetică ( $B_s$ ) și câmpul coercitiv ( $H_c$ ).

Tabelul 1.1.

Aliajul amorf	Temperatura Curie. $T_c$ (K)	Inducția magnetică. $B_s$ (T)	Câmpul coercitiv. $H_c$ (A/m)
$Fe_{80}B_{20}$	651	1,61	8
$Fe_{80}P_{14}B_6$	617	1,36	3,2
$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$	669	1,03	4
$Fe_3Co_{72}P_{16}B_6Al_3$	513	0,63	1,84
$Fe_{80}P_{13}C_7$	586	1,42	6,4
$Fe_{78}Si_{10}B_{12}$	733	1,44	-
$Fe_{80}B_{10}Zr_{10}$	382	0,75	-
$Co_{77}Cr_{11,7}Zr_{11,3}$	633	0,54	-
$Co_{82,5}Mo_{9,3}Zr_{8,2}$	849	0,85	-
$Fe_{77}Tb_5B_{18}$	583	-	-
$Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$	688	1,8	-
$Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$	628	0,88	2,4
$Fe_{82}Cr_{0,2}P_{6,9}C_{10,9}$	606	1,52	-
$Fe_{77}Cr_{4,3}P_{10,1}C_{8,6}$	502	1,09	4,5
$Fe_{72,5}Cr_{6,5}P_{13,2}C_{7,8}$	428	0,87	-
$Fe_{73}Cr_{7,6}P_{8,5}C_{10,9}$	433	0,97	5

## 1.2. Formarea aliajelor metalice amorfe din starea lichidă.

Procesul de formare al AMA poate fi discutat în termeni structurali sau în termeni cinetici. Criteriile structurale pentru formarea AMA au fost revizuite de Cahn [8]. Astfel formarea AMA a fost demonstrată pe baza structurii atomice, a efectelor de legătură și a efectelor mărimii atomice. Justificarea criteriilor

structurale, pentru formarea AMA, are la bază noțiunea de energie liberă  $G$  a amorfelor, în sensul că aceasta trebuie să fie destul de scăzută pentru ca să fie evitată cristalizarea. Din punct de vedere cinetic accentul este pus pe factorii procesului care determină cristalizarea. Această teorie, dezvoltată de Turnbull [9], presupune că orice topitură poate fi transformată, la răcire, într-un solid amorf, dacă vitezele de răcire, ale acesteia, sunt suficient de mari, pentru a evita cristalizarea.

Formarea AMA, prin tehnica răcirii topiturii metalice pe rola în rotație, impune trecerea într-un timp foarte scurt de la starea lichidă la starea solidă amorfă. Această tendință de formare a solidului amorf este guvernată de proprietățile de transport atomic, difuzia și vâscozitatea, în lichidul superîncălzit, până la temperatura de tranziție amorfă  $T_g$ .

Înțelegerea modului de variație a vâscozității cu temperatura și a modului de aranjare a atomilor în lichidul superîncălzit prezintă importanță din punctul de vedere al cineticii formării AMA.

De faptul că, în adevăr, creșterea vâscozității lichidului de o anumită concentrație, joacă un rol hotărâtor în amorfizarea aliajelor metalice se poate vedea dacă se consideră diagrama din figura 1.1 [10].

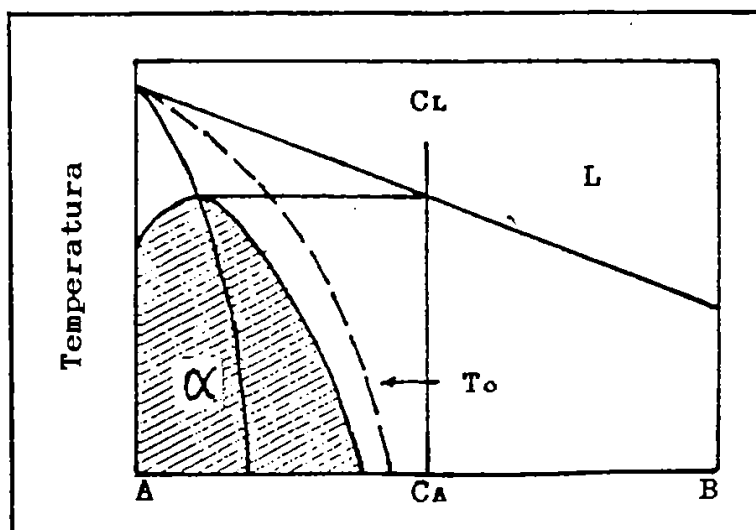


Fig.1.1. Diagrama de faza a unui sistem binar de aliaje.

Din această figură se observă că aliajul binar (A-B), până la un procent maxim în elementul A, dependent de temperatură, formează o soluție solidă  $\alpha$ , iar în celălalt domeniu se solidifică cu separare de faze. În planul concentrație - temperatură al

acestei diagrame se poate defini o curbă  $(C_2, T_0)$ , care este locul geometric al punctelor unde  $T_0$  este temperatura cea mai ridicată posibilă pentru care solidificarea lichidului se efectuează fără separare de faze. În domeniul compozițional situat la dreapta curbei  $(C_2, T_0)$ , unde solidificarea se face cu separare de faze, este posibil să se conserve o stare amorfă dacă răcirea lichidului se face cu o astfel de viteză încât vâscozitatea lui să crească, astfel ca separarea de faze să fie blocată.

Deoarece între vâscozitatea solidului amorf ( $10^{13}$  P) și vâscozitatea topiturii ( $10^{-2}$  P), din care el provine, există o diferență de peste 15 ordine de mărime, vom face câteva referiri la evoluția ei în timpul procesului de amorfizare.

### 1.3. Tranziția topitură metalică - aliaj amorf.

Atunci când un lichid este răcit, există posibilitatea ca acesta să cristalizeze, ori să treacă în stare amorfă [8]. Din figura 1.2. observăm că aceste două posibilități de transformare sunt puse în evidență de modul de evoluție a vâscozității  $\eta$  și a timpului de relaxare structurală  $\tau$ , cu temperatura. Definim timpul de relaxare  $\tau$ , ca timpul mediu necesar rearanjării atomilor în lichid.

Între vâscozitatea  $\eta$  și timpul de relaxare  $\tau$ , în ipoteza modelului de curgere de tip Maxwell, există următoarea relație de proporționalitate:

$$\eta = \mu \cdot \tau \quad (1.2)$$

unde,  $\mu$  este modulul de forfecare, care pentru aliajele lichide are valoarea  $\mu \sim 10^{10}$  Pa.

Funcție de valoarea vitezei de răcire, topitura metalică poate să cristalizeze sau să treacă într-un solid amorf. La cristalizare  $\eta$  crește discontinuu, trecând prin mai multe legi de variație, cu o discontinuitate bruscă la temperatura de topire  $T_m$ , urmând apoi calea X, cu o energie de activare de  $Q \sim 3$  eV, specifică difuziei în rețeaua cristalină. La răcirea cu o viteză suficient de mare, cristalizarea este evitată, iar vâscozitatea  $\eta$  și timpul de relaxare  $\tau$ , cresc continuu cu scăderea temperaturii.

În intervalul de valori pentru  $\eta$ , cuprins  $10^5$  și  $10^{13}$  P, care corespunde lichidului suprarăcit,  $\eta$  este descrisă corect de relația Vogel - Fulcher, dată de expresia:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp[B/(T - T_0)] \quad (1.3)$$

unde,  $\eta_0$  și  $B$  sunt constante, iar  $T_0$  se referă la temperatura ideală de amorfizare. Această formă de dependență a lui  $\eta$  de temperatură a fost observată la mai multe sticle oxidice și la unele aliaje metalice amorfe.

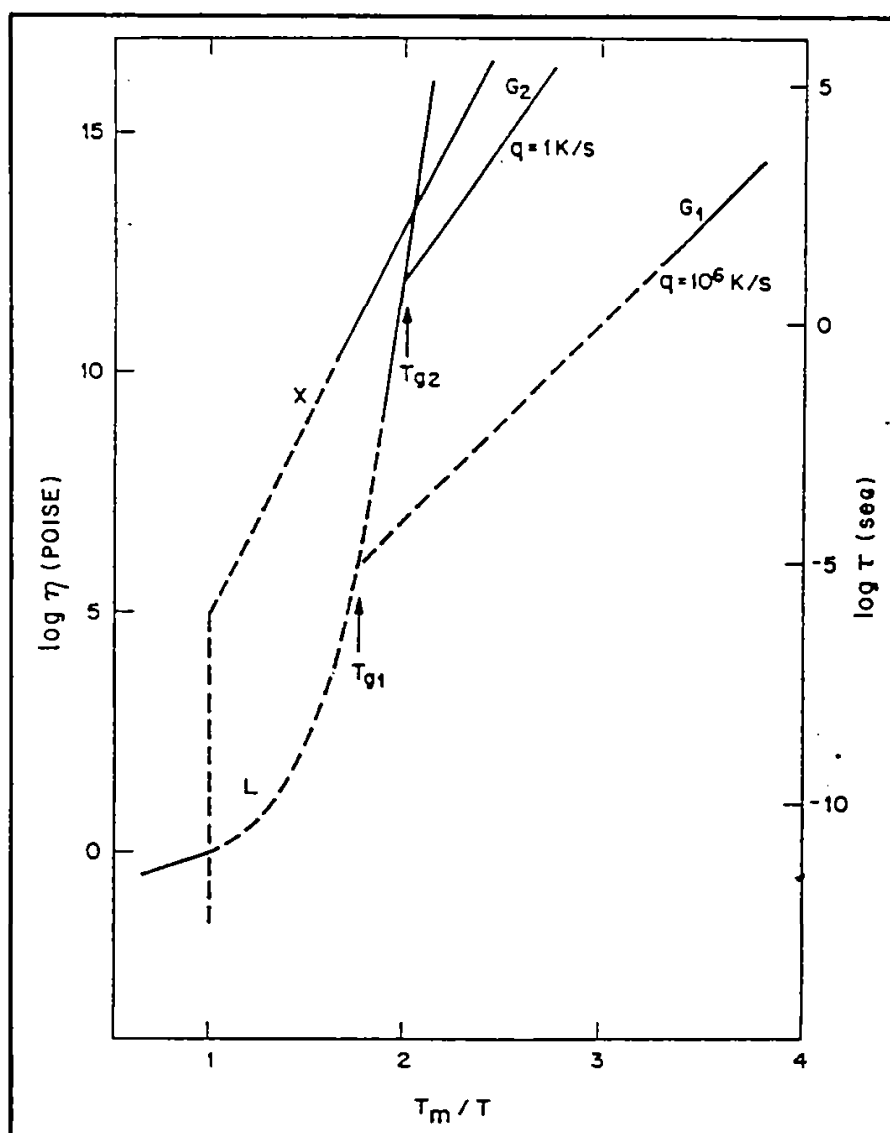


Fig.1.2. Variația vâscozității  $\eta$  și a timpului de relaxare structurală  $\tau$  pentru aliajul amorf  $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$  [8].

Pentru lichidele simple, cum sunt metalele și lichidele organice,  $B$  este mic și reprezintă o fracțiune mică din energia de legătură chimică, în timp ce  $T_0$  reprezintă o fracțiune subunitară din  $T_m$ . Lichidele care au o structură celulară, au pentru  $B$  valori de ordinul legăturii chimice, iar  $T_0$  este mică. Mai multe interpretări ale ec.(1.3) admit că procesul de curgere, în timpul amorfizării, cere o mișcare cooperantă a grupurilor de atomi. Comportamentul curbiliniu al lui  $\ln\eta$  în funcție de  $T^{-1}$ , la amorfizare, este net diferit față de comportamentul de tip

Arrhenius observat de regulă la cristalizarea topiturilor metalice. Această comportare se datorează dependenței energiei de activare de viteza de răcire aplicată, în timpul procesului de relaxare structurală a lichidului subrăcit.

La o suprarăcire suficientă, timpul  $\tau$ , atinge o valoare  $\tau_{ge}$ , pentru care mișcările atomice devin atât de lente încât configurația atomilor, practic, nu se mai poate modifica și cristalizarea este suprimată. Sub această temperatură,  $\eta$  deviază de la legea de variație prezisă de relația Vogel - Fulcher și se observă că urmează o expresie de tip Arrhenius, dată de expresia:

$$\eta \sim \exp.[Q / kT] \quad (1.4)$$

Temperatura care marchează tranziția de la starea de lichid la starea de solid amorf este cunoscută ca temperatura de amorfizare  $T_g$ . La temperatura  $T_g$  are loc relația:

$$\tau_1 \sim \tau_{ge} \quad (1.5)$$

unde,  $\tau_{ge}$ , este timpul de relaxare experimental și el corespunde la o anumită viteză de răcire  $q$ , așa cum arată relația:

$$\tau_{ge} \sim k \cdot T_g / Q_a \cdot q \quad (1.6)$$

Aici  $Q_a$  este energia de activare aparentă pentru relaxarea structurală a lichidului suprarăcit. Pentru mai multe AMA,  $Q_a \sim 4$  eV,  $T_g = 700$  K, astfel rezultă că  $k \cdot T_g / Q_a = 10$  K.

Pentru fiecare viteză de răcire,  $q$ , va apare un AMA la o temperatură  $T_g$  determinată de ec.(1.5) și ec.(1.6). De exemplu la o viteză de răcire de  $q_1 = 10^6$  K/s, care este o viteză de răcire obișnuită în tehnicile de producere a AMA pe rola de răcire, AMA notat cu  $G_1$ , se formează la  $T_{g1}$ , cu  $\tau_1 \sim 10^{-5}$  s. La o viteză de răcire mai mică,  $q_2 \sim 1$  K/s, ar trebui să se formeze un AMA, notat  $G_2$ , la o temperatură mai scăzută  $T_{g2}$ . La această temperatură, pentru ca să se formeze un AMA, timpul de relaxare și vâscozitatea ar trebui să fie cu șase ordine de mărime mai mari, iar difuzivitățile atomice cu șase ordine de mărime mai mici.

Deci, temperatura de tranziție amorfă  $T_g$  nu este o constantă de material, ci depinde de viteza de răcire a topiturii.

Dacă considerăm că timpul de relaxare variază exponențial cu temperatura, conform relației:

$$\tau = f(\exp Q_a / k \cdot T_g) \quad (1.7)$$

se poate scrie:

$$dT_g / d \ln q = k \cdot T_g^2 / Q_a \sim 10 \text{ K} \quad (1.8)$$

Rezultă de aici o variație a lui  $T_g$  cu aproximativ 100 K, la

o variație a vitezei de răcire cu șase ordine de mărime.

La temperatura  $T_g$ , mai multe proprietăți fizice prezintă o modificare specifică în coeficientul de temperatură, printre care enumerăm rezistivitatea, volumul, căldura specifică și constanta elastică. Spre exemplu figura 1.3. arată modul de variație al volumului specific  $V$ , pentru aliajul Pd-Cu-Si, pentru care am prezentat  $\eta$  și  $\tau$  în figura 1.2.

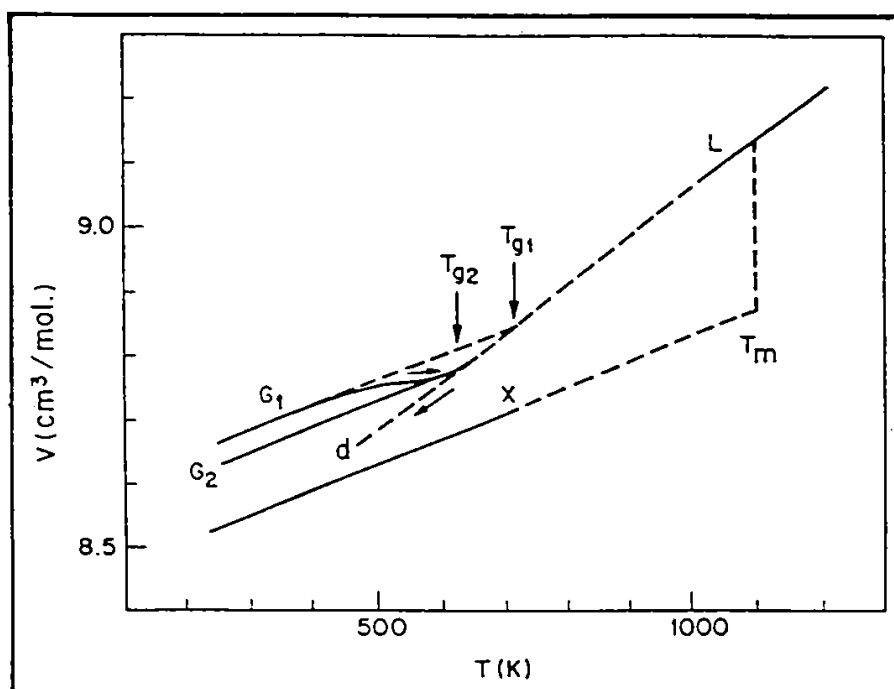


Fig.1.3. Variația volumului specific cu temperatura la suprarăcirea aliajului Pd-Cu-Si. [8]

AMA notat cu  $G_1$ , obținut la o viteză mai mare de răcire, are un volum specific mai mare cu aproximativ 0,5 % decât AMA notat cu  $G_2$ , care a fost obținut la o viteză de răcire mai mică. La viteze de răcire extrem de mici contracția volumului ar urma traiectoria  $d$ . Dacă am extrapola această traiectorie ea ar intersecta dreapta de variație a volumului la cristalizare, la o temperatură cu  $\sim 200$  K sub  $T_g$ . Temperatura la care ar avea loc această intersecție este temperatura ideală de amorfizare  $T_0$ . Această temperatură ar corespunde situației ideale când vâscozitatea ar deveni infinită, iar volumul specific al amorfului ar deveni egal cu volumul specific al solidului cristalin. Temperatura ideală de amorfizare  $T_0$ , este corelată cu temperatura de topire  $T_m$  prin relația:

$$T_0 = (1/3:1/2) \cdot T_m \quad (1.9)$$

#### 1.4. Estimarea vitezei critice de răcire pentru amorfizarea aliajelor Fe-Cr-P.

Solidificarea unui aliaj metalic se realizează, de obicei, prin germinarea și creșterea cristalelor din topitură. În cazul suprarăcirii topiturii metalice există posibilitatea ca germinarea și creșterea cristalelor să fie suprimate și ca topitura să se transforme într-un solid amorf, la o temperatură  $T_g$ .

Deci, din punct de vedere practic, obținerea dintr-o topitură metalică, prin suprarăcire, a unui solid amorf depinde de mărimea vitezei critice de răcire.

Determinarea vitezei critice de răcire este analoagă cu problema determinării vitezei critice de călire pentru suprimarea transformării eutectoide, în cazul oțelurilor.

Dacă în cazul oțelurilor viteza de călire se determină prin utilizarea diagramelor TTT sau a diagramelor CCT, care se pot obține prin diverse metode experimentale, acest fapt nu mai este posibil în cazul producerii AMA. Datorită cineticii rapide, specifice formării solidului amorf prin suprimarea cristalizării topiturii, diagramele TTT se pot determina indirect prin considerarea parametrilor cinetici ai solidificării.

Expresiile parametrilor solidificării, frecvența de germinare volumică  $I$ , și viteza de creștere a solidului  $U$ , pentru formarea stării amorfe au fost date de Cohen și Turnbull [11] și Hillig [12]

Stabilirea vitezei minime pentru suprimarea cristalizării, pe baza parametrilor cinetici de solidificare, necesită definirea noțiunii de suprimare a cristalizării. Astfel, se poate considera că a fost suprimată cristalizarea, dacă într-un volum maxim de material a fost evitată formarea unui singur germene cristalin pentru o anumită viteză de răcire impusă. Sau, se poate considera că acest proces are loc, pentru viteza minimă de răcire care evită formarea unui singur germene cristalin într-un volum dat de material. Având în vedere că noțiunea de germene cristalin este dependentă de metodele experimentale actuale, capabile să o pună în evidență, în legătură cu această problemă s-a conturat un criteriu practic. Astfel, se consideră ca viteză minimă de răcire, acea viteză de răcire care evită formarea unei fracții minime  $x$  de cristale, de obicei  $x = 10^{-6}$ , detectabilă prin metodele actuale.

Fracția minimă  $x$  de cristale detectabilă, care se formează la viteza de răcire critică, este legată de parametri cinetici de

solidificare I și U prin relația Johnson-Mehl-Avrami [13].

$$x = (\pi/3) \cdot I \cdot U^3 \cdot t^4 \quad (1.10)$$

Dacă ținem cont de faptul că producerea AMA, în condiții de laborator, utilizează materii prime relativ pure, putem considera că în acest caz germinarea este omogenă.

Astfel expresia frecvenței de germinare omogenă, I, este dată de expresia [9]:

$$I = n \cdot k_1 \cdot \exp[-\Delta G^\ddagger / R \cdot T] \quad (1.11)$$

unde: - n este numărul de atomi sau de molecule din unitatea de volum; -  $\Delta G^\ddagger$  este entalpia liberă molară pentru formarea unui germene de dimensiune critică; - T este temperatura absolută; - R este constanta gazelor; - iar,  $k_1$  este frecvența salturilor atomice la interfața lichid - solid.

Deoarece procesul tranziției de la faza lichidă la faza solidă este un proces de interfață lichid - solid, factorii termodinamici ai acestuia sunt energia superficială  $\sigma_{ls}$  și entropia  $\Delta S_f$  la interfață.

Dacă considerăm că energia la interfața lichid - solid,  $\sigma_{ls}$ , este izotropă, expresia pentru  $\Delta G^\ddagger$  devine:

$$\Delta G^\ddagger = [16 \cdot \pi (\sigma_{ls})^3] / 3 (\Delta G_v)^\ddagger \quad (1.12)$$

cu:

$$\Delta G_v = (\Delta S_f / V^\ddagger) dT \quad (1.13)$$

unde  $V^\ddagger$  este volumul molar al solidului, iar  $\Delta G_v$  este variația entalpiei libere molare la interfața lichid - solid.

Este mai convenabil să exprimăm parametri termodinamici  $\sigma_{ls}$  și  $\Delta S_f$  în funcție de următorii parametri  $\alpha$  și  $\beta$  conform relațiilor:

$$\sigma_{ls} = \alpha \cdot \Delta H_f / N^{1/3} \cdot (V^\ddagger)^{2/3} \quad (1.14)$$

$$\Delta S_f = N \cdot k \cdot \beta \quad (1.15)$$

unde  $\Delta H_f$  este căldura de topire pe mol.

Dacă ambele constante le considerăm independente de temperatură, expresia pentru frecvența de germinare se poate scrie astfel:

$$I \sim n \cdot K_1 \cdot \exp[-b / T_f (\Delta T_f)^2] \quad (1.16)$$

unde b este un factor dat relația :

$$b = (16 \cdot \pi / 3) \cdot \alpha^3 \cdot \beta = d \cdot \alpha^3 \cdot \beta \quad (1.17)$$

iar,  $T_f$  este temperatura redusă, care permite compararea rezultatelor pentru materiale cu temperaturi de topire diferite:

$$T_f = T / T_m \text{ și } \Delta T_f = (T_m - T) / T_m \quad (1.18)$$



Dacă mai ținem cont și de relația lui Einstein (1.19), pentru coeficientul de difuzie la interfața lichid - solid:

$$D = (1/Z).k_1.a_0^2 \quad (1.19)$$

unde Z este numărul de coordinație, iar  $a_0$  diametrul atomic mediu. și de relația Stokes-Einstein (1.20),

$$D = k.T/6.\pi.\eta.r \quad (1.20)$$

unde r este raza atomilor sau moleculelor topiturii, atunci expresia pentru frecvența de germinare se poate scrie astfel:

$$I = (k_g/\eta).\exp[-(d.\sigma^3.\beta)/T_f(\Delta T_f)^2] \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1} \quad (1.21)$$

unde  $k_g$  este o constantă cinetică care are valoarea de  $10^{32}$ .

Viteza de creștere a solidului este dată expresia următoare [9]:

$$U = \lambda.k_1.f.[1 - \exp(V^{\Delta}.\Delta G_v/R.T)] \quad (1.22)$$

unde f, reprezintă fracțiunea de locuri favorabile creșterii la interfața lichid - solid,  $f \sim 1$  pentru aliajele metalice;  $\lambda$  este deplasarea la interfață în urma saltului atomic; și  $k_1$  este frecvența salturilor la interfață.

Având în vedere relația lui Einstein (1.19), relația lui Stokes-Einstein (1.20) și relațiile (1.13), (1.15) și (1.18), expresia pentru viteza de creștere a solidului se poate scrie astfel:

$$U = (10^2.f/\eta)[1-\exp(-\beta.\Delta T_f/T_f)] \text{ cm}.\text{s}^{-1} \quad (1.23)$$

Prin introducerea în ecuația Johnson-Mehl-Avrami, (1.10), a expresiilor paramerilor cineticii de solidificare, I, (1.21) și U, (1.23) rezultă o dependență între cantitatea minimă detectabilă de cristale formate, x, subrăcirea  $\Delta T$  și timpul în care acestea s-au format. Dacă admitem constată fracția x de cristale formate, rezultă că relația, obținută astfel, ne dă o dependență dintre timpul minim de incubație  $t_x$  și mărimea suprărăcirii topiturii,  $\Delta T$ . Reprezentarea grafică a acestei dependențe,  $t_x = f(\Delta T)$ , nu este altceva decât curba de început de cristalizare într-o diagramă TTT.

Deoarece obiectivul propus este acela de a produce benzi amorfe din familia Fe-Cr-P prin suprarăcirea topiturii metalice, vom estima valorile vitezei critice de amorfizare pentru aceste aliaje din curbele TTT. Pentru estimarea vitezei critice ne vom folosi de datele din literatură pentru această familie de aliaje.

Având în vedere relația (1.10), expresia pentru timpul de incubație se poate scrie:

$$t = x^{1/4} . [(\pi/3) . I . U^3]^{-1/4} \quad (1.24)$$

Dacă înlocuim pe I și U date de relațiile (1.21) și (1.23), această expresie ia forma:

$$t = x^{1/4} \cdot \left\{ \left( \frac{k_u}{\eta} \right) \cdot \exp \left[ - \frac{(d \cdot \alpha^3 \cdot \beta)}{T_r} \cdot (\Delta T_r)^2 \right] \right\}^{-1/4} \cdot \left\{ \left( \frac{10^2 \cdot f}{\eta} \right) \cdot [1 - \exp(-\beta \cdot \Delta T_r / T_r)] \right\}^{-3/4} \quad (1.25)$$

Pentru a scrie ec.(1.25) în termenii specifici familiei de aliaje Fe-Cr-P, dăm mai jos notațiile utilizate și valoarea constantelor:

$$\begin{aligned} k_u &= 10^{32}; \quad d = (16 \cdot \pi / 3); \quad \pi / 3 \sim 1; \quad \alpha^3 \cdot \beta \sim 0,125; \\ \beta &\sim 1; \quad f \sim 1; \quad T_{r0} = T_0 / T_r; \quad T_0 = (1/3 : 1/2) \cdot T_r \\ \eta &= 10^{-3,3} \cdot \exp[3,4 / (T_r - T_{r0})] \end{aligned} \quad (1.26)$$

Pentru fracția x de cristale formate am considerat valoarea  $10^{-6}$ , acceptată în literatură, și o valoare cu patru ordine de mărime mai mare, deci  $10^{-2}$ .

Considerând notațiile introduse și valoarea constantelor, avem următoarele expresii pentru timpul de germinare:

$$t = 10^{-14,3} \cdot \exp[3,4 \cdot T_r / (T - T_0)] \cdot \exp \left\{ 0,52 \cdot T_r^3 / [T \cdot (T_r - T)^2] \right\} \cdot \left\{ 1 - \exp[(T - T_r) / T] \right\}^{-0,75} \quad (1.27)$$

în cazul când considerăm că fracția  $x = 10^{-6}$ , și

$$t = 10^{-13,3} \cdot \exp[3,4 \cdot T_r / (T - T_0)] \cdot \exp \left\{ 0,52 \cdot T_r^3 / [T \cdot (T_r - T)^2] \right\} \cdot \left\{ 1 - \exp[(T - T_r) / T] \right\}^{-0,75} \quad (1.28)$$

pentru cazul când considerăm că fracția  $x = 10^{-2}$ .

Având în vedere temperatura de topire minimă  $T_r = 1.220$  K și temperatura de topire maximă  $T_r = 1.393$  K, menționată în literatură [14], [15], pentru această familie de aliaje amorfizabile, am efectuat calculul timpului de germinare, t, și l-am reprezentat grafic în funcție de temperatura T.

În figura 1.4. sunt prezentate curbele TTT pentru următoarele valori ale parametrilor [16]:

$$\begin{aligned} (1) \quad & T_r = 1220 \text{ K}; \quad T_0 = 407 \text{ K}; \quad x = 10^{-6}; \\ (2) \quad & T_r = 1220 \text{ K}; \quad T_0 = 610 \text{ K}; \quad x = 10^{-6}; \\ (3) \quad & T_r = 1220 \text{ K}; \quad T_0 = 407 \text{ K}; \quad x = 10^{-2}; \\ (4) \quad & T_r = 1220 \text{ K}; \quad T_0 = 610 \text{ K}; \quad x = 10^{-2}; \end{aligned} \quad (1.29)$$

Figura 1.5., prezintă curbele TTT pentru următoarele valori ale parametrilor:

$$\begin{aligned} (1') \quad & T_r = 1393 \text{ K}; \quad T_0 = 464 \text{ K}; \quad x = 10^{-6}; \\ (2') \quad & T_r = 1393 \text{ K}; \quad T_0 = 629 \text{ K}; \quad x = 10^{-6}; \\ (3') \quad & T_r = 1393 \text{ K}; \quad T_0 = 464 \text{ K}; \quad x = 10^{-2}; \\ (4') \quad & T_r = 1393 \text{ K}; \quad T_0 = 629 \text{ K}; \quad x = 10^{-2}; \end{aligned} \quad (1.30)$$

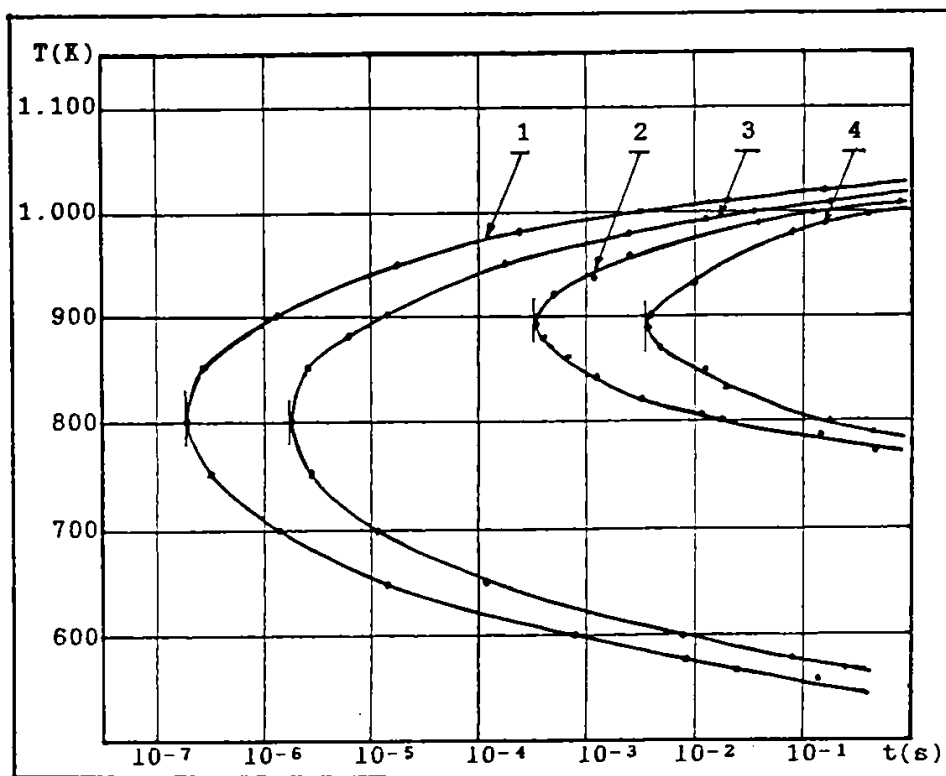


Fig.1.4. Aspectul curbelor TTT pentru aliajele Fe-Cr-P, în condițiile 1, 2, 3 și 4 [16].

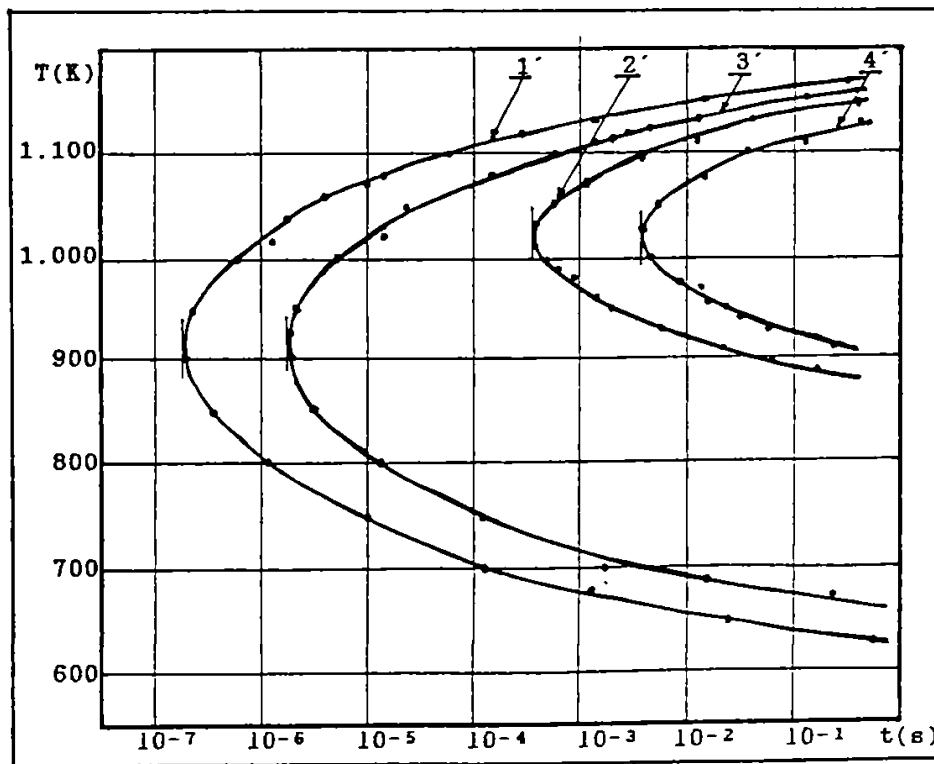


Fig.1.5. Aspectul curbelor TTT pentru aliajele Fe-Cr-P, în condițiile 1', 2', 3' și 4' [16].

Determinând din aceste curbe coordonatele  $T_N$  și  $t_D$  ale punctului de discontinuitate, am calculat viteza critică de răcire cu formula:

$$q_{crt} = (T_N - T_D)/t_D \quad (1.31)$$

Valorile vitezei critice de răcire pentru amorfizare le prezentăm în tabelul 1.2. și în tabelul 1.3.

Tabelul 1.2.

cazul	$q_{crt}$ [K/s]
(1)	$1,7 \cdot 10^5$
(2)	$6,6 \cdot 10^3$
(3)	$1,7 \cdot 10^4$
(4)	$5,5 \cdot 10^2$

Tabelul 1.3.

cazul	$q_{crt}$ [K/s]
(1')	$1,6 \cdot 10^5$
(2')	$6,7 \cdot 10^3$
(3')	$1,6 \cdot 10^4$
(4')	$6,7 \cdot 10^2$

Având în vedere valorile vitezei critice de amorfizare estimate în condițiile specificate, pentru familia de aliaje amorse Fe-Cr-P, se desprind următoarele concluzii:

a) - viteza critică de amorfizare ia valori cuprinse între  $10^5$  K/s și  $10^3$  K/s, în cazul când  $x = 10^{-6}$ , și cuprinse între  $10^4$  K/s și  $10^2$  K/s, în cazul când  $x = 10^{-2}$ .

b) - creșterea temperaturii ideale de amorfizare  $T_0$  cu 200 K produce o scădere cu două ordine de mărime a vitezei critice de amorfizare.

### 1.5. Alegerea metodei pentru producerea benzilor metalice amorfe.

Obținerea stării amorfe în cazul aliajelor metalice poate fi realizată printr-o mare diversitate de tehnici experimentale. Dacă avem în vedere procesele fizico-chimice, care au loc între diferitele faze ale unui aliaj metalic, prezentate în figura 1.6., metodele prin care pot fi produse benzile amorfe pot fi grupate astfel [6].

Tranziția unui aliaj metalic în stare amorfă, așa cum se arată în figura 1.6. poate să fie din starea de vapori (I), prin

condensare pe suporturi răcite, din starea cristalină (II), prin introducerea de defecte în structura solidului cristalin și din starea lichidă (III), prin răcire ultrarapidă.

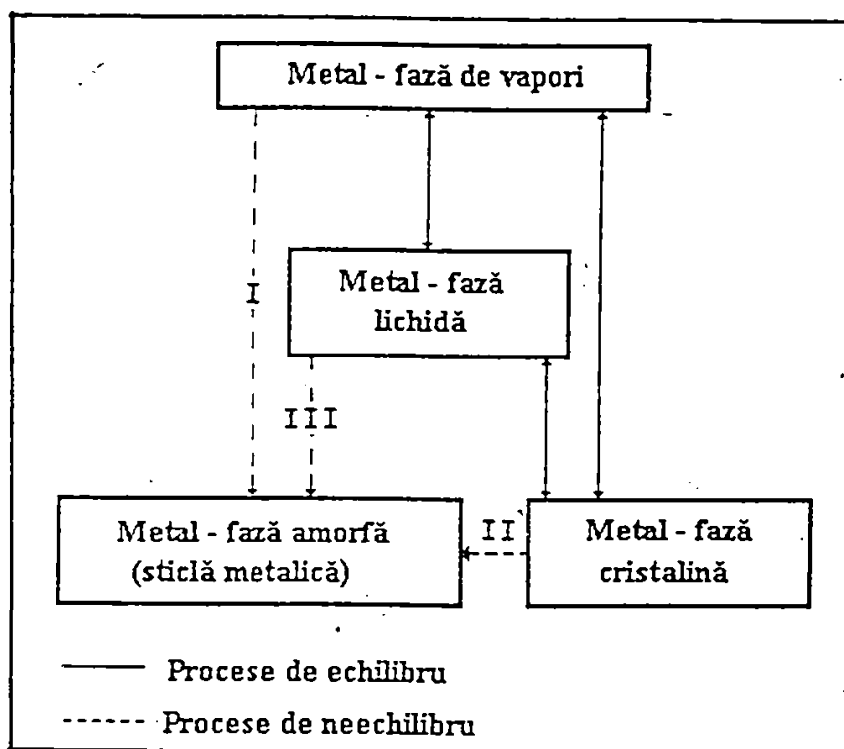


Fig.1.6. Principalele procese fizico-chimice care au loc între fazele unui metal.

Procesele de tranziție: vapori => lichid, lichid => cristal și vapori => cristal sunt procese de echilibru, în timp ce procesele care conduc la obținerea stării amorfe sunt procese în afară de echilibru.

Din prima grupă de metode fac parte următoarele procedee:

a) - evaporarea în vid a aliajului, cu unul sau mai multe cuptoare și condensarea lui pe un suport răcit, permite realizarea unor grosimi sub 10  $\mu\text{m}$ , la o viteză de răcire cuprinsă între  $10^7$ - $10^8$  K/s; b) - pulverizarea catodică, cu unul sau mai mulți electrozi, permite obținerea de grosimi până la 1-2 mm, la viteze de răcire de  $10^8$ - $10^{10}$  K/s; c) - placarea ionică, care realizează o viteză de depunere mare și o aderență superioară celorlalte două procedee.

Dintre procedeele grupei a doua, unde producerea benzilor amorfe presupune o transformare în stare solidă, menționăm:

a) - implantarea ionică, care permite obținerea straturilor amorfe

cu o grosime de până la 60 nm; și b) - alierea mecanică care permite producerea pulberilor amorfe, din care ulterior se pot obține produse amorfe prin compactare.

Procedeele din cea de a treia grupă, datorită specificului lor, au căpătat un mare interes tehnic, motiv pentru care au cunoscut o dezvoltare până la faza industrială. Dintre aceste procedee, care permit obținerea benzilor amorfe, menționăm:

a) - laminarea jetului între doi cilindrii metalici, care permite realizarea de bandă cu grosimea cuprinsă între 10-80  $\mu\text{m}$  și lățimea până la 60 mm, la o viteză de răcire de  $10^5$ - $10^7$  K/s;

b) - solidificarea unui jet metalic lichid pe suprafața interioară a unui cilindru în rotație, care permite realizarea unei benzi cu grosimea cuprinsă între 25-60  $\mu\text{m}$  și lățimea până la 3 mm, la o viteză de răcire de  $10^5$ - $10^7$  K/s; c) - solidificarea unui jet metalic lichid, de formă cilindrică, pe suprafața exterioară a unui cilindru în rotație, permite realizarea de bandă cu grosimea cuprinsă între 25-60  $\mu\text{m}$  și lățimea până la 5 mm, la o viteză

de răcire de  $10^4$ - $10^7$  K/s; d) - solidificarea unui jet metalic lichid, de formă plană, pe suprafața exterioară a unui cilindru în rotație, permite realizarea de bandă cu grosimea cuprinsă între

25-60  $\mu\text{m}$  și lățimea până la 200 mm, la o viteză de răcire de  $10^4$ - $10^7$  K/s; e) - extracția topiturii metalice din creuzet, cu ajutorul unui cilindru în rotație, permite obținerea de bandă cu grosimea cuprinsă între 15-60  $\mu\text{m}$  și lățimea până la 5 mm, la o viteză de răcire de  $10^4$ - $10^6$  K/s.

Analizând aceste procedee, a rezultat că metoda de producere a benzilor amorfe prin solidificarea unui jet metalic lichid pe suprafața exterioară a unui cilindru în rotație, prezintă avantajele cele mai mari. Aceste avantaje sunt conferite de geometria uniformă a benzii, cantitatea de bandă obținută și posibilitatea modificării cu ușurință a parametrilor tehnologici de elaborare. Acest procedeu este cunoscut în literatură sub numele de "planar flow casting".

#### 1.6. Analiza condițiilor de turnare în cazul procedeeului "planar flow casting".

Pentru obținerea de benzi amorfe cu lățimea de peste 3 mm și cu margini regulate, la turnarea în aer, am utilizat metoda "planar flow casting", a cărei schiță de principiu o prezentăm în figura 1.7

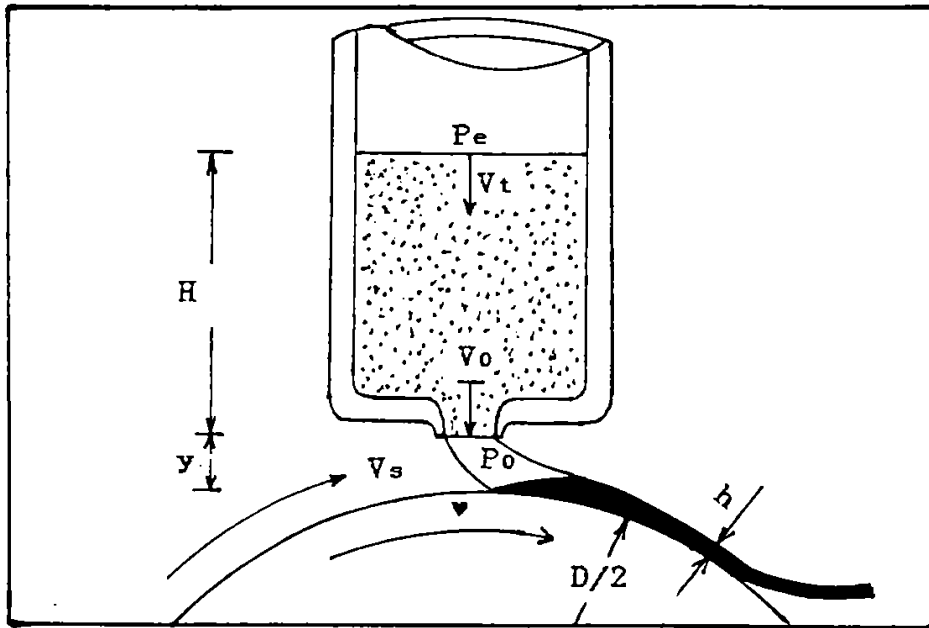


Fig.1.7. Schița de principiu a procedeeului "planar flow casting".

În această metodă duza de la baza creuzetului, prin care este ejectată topitura pe suprafața exterioară a rolei, este de formă dreptunghiulară și se află la o distanță de numai câteva zecimi de milimetru de suprafața rolei de răcire. Acest aranjament geometric face să fie înlăturate sau mult diminuate următoarele cauze care produc neuniformitatea geometrică a benzii:

- a) - instabilitatea depozitului de topitură ce se formează pe rolă;
- și b) - efectul stratului limită gazos.

Pentru a vedea care sunt principalii factori de proces ai acestei tehnici, vom analiza modul de formare al benzii amorse pe baza unui model matematic [17]. Pentru simplitate considerăm că procesul de curgere este stabil, iar topitura nu prezintă vâscozitate în timpul curgerii.

Notațiile pe care le-am folosit în calcule, și care în majoritate sunt precizate în figura 1.7, sunt următoarele:

- $p_e$  - presiunea care se exercită deasupra suprafeței libere a topiturii;
- $p_0$  - presiunea la ieșirea topiturii din duză;
- $V_t$  - viteza medie a suprafeței lichidului în creuzet;
- $V_0$  - viteza medie a topiturii la ieșirea din duză;
- $V_s$  - viteza liniară a suprafeței rolei;
- $\rho_1$  - densitatea topiturii;

- $\rho_s$  - densitatea solidului;
- $H$  - înălțimea coloanei topiturii deasupra duzei;
- $y$  - distanța dintre ieșirea din duză și suprafața rolei;
- $D$  - diametrul rolei;
- $S_d$  - aria secțiunii rectangulare a duzei;
- $S_b$  - aria secțiunii transversale a benzii;
- $S_t$  - aria secțiunii transversale interioare a creuzetului;
- $w$  - lățimea benzii;
- $h$  - grosimea benzii;

Ținând cont de faptul că lichidele sunt aproape incompresibile, putem scrie ecuația de continuitate astfel:

$$V_t \cdot S_t = V_0 \cdot S_d \quad (1.32)$$

Aplicând teorema lui Bernoulli între suprafața liberă a topiturii din creuzet și suprafața topiturii la intrarea în duză, obținem următoarea expresie pentru viteza cu care topitura intră în duză:

$$V_0 = \{[2(P_e - P_0)/\rho_l + 2gH] \cdot [1 - (S_d/S_t)^2]^{-1}\}^{1/2} \quad (1.33)$$

Deoarece  $H$  descrește în timpul procesului de turnare,  $V_0$  variază cu timpul. În relația (1.33) vom considera că  $2(P_e - P_0)/\rho_l > 2gH$ , deoarece înălțimea inițială a topiturii este mică. Datorită faptului că  $S_t$  este mult mai mare decât  $S_d$ , vom lucra în aproximația:

$$1 - (S_d/S_t)^2 \sim 1 \quad (1.34)$$

Pentru a produce bandă continuă, trebuie ca masa de topitură ejectată prin duză în unitatea de timp să fie egală cu masa benzii amorfe produsă pe suprafața rolei în unitatea de timp, deci se poate scrie:

$$V_0 \cdot S_d \cdot \rho_l = V_s \cdot w \cdot h \cdot \rho_s \quad (1.35)$$

unde am considerat că viteza topiturii în duză este constantă și că se păstrează constantă și pe distanța  $y$ .

Admițând că  $\rho_l \sim \rho_s$ , datorită stării amorfe a solidului, din relația (1.35) se poate exprima grosimea benzii:

$$h = (S_d/w) \cdot (V_0/V_s) \quad (1.36)$$

Ținând cont de expresia vitezei liniare a rolei în funcție de turația rolei  $v$  obținem:

$$V_s = \pi \cdot D \cdot v \quad (1.37)$$

Substituind relația (1.33) și (1.37) în relația (1.36), grosimea benzii amorfe este dată de expresia:

$$h = S_d \cdot V_0 / \pi \cdot D \cdot v \cdot w = (S_d / \pi \cdot D \cdot v \cdot w) \cdot [2(P_e - P_0) / \rho_l + 2gH]^{1/2} \quad (1.38)$$



Având în vedere studiile cineticii procesului de solidificarea benzii [17], s-a arătat că există o anumită grosime maximă a benzii peste care structura nu mai este amorfă. În cazul turnării cu o singură rolă de cupru, această limită a fost stabilită experimental sub 60  $\mu\text{m}$  pentru majoritatea aliajelor amorfizabile pe bază de fier, nichel și cobalt. De asemenea s-a constatat tot pe baza încercărilor experimentale că grosimea limită inferioară a benzii, cu geometrie constantă, este de 20  $\mu\text{m}$ .

Deci, având în vedere intervalul de grosime al benzilor amorfe de calitate, se poate scrie relația:

$$20 \mu\text{m} < h < 60 \mu\text{m} \quad (1.39)$$

Introducând în relația (1.39) relația (1.38), se obțin condițiile de elaborare a benzilor amorfe în funcție de principalii parametri tehnologici,  $P_e - P_0$  și  $v$ :

$$\begin{aligned} (S_d/3\pi.D.w).[(P_e - P_0)/\rho_1 + gH]^{1/2} < \\ < v/10^5 < (S_d/\pi.D.w).[(P_e - P_0)/\rho_1 + gH]^{1/2} \end{aligned} \quad (1.40)$$

Valoarea lui  $P_0$  din relația (1.40) este dificil de măsurat experimental. Dar  $P_e - P_0$  poate fi obținut indirect în felul următor, din relațiile (1.33) și (1.36):

$$V_0 = w.h.V_s/S_d = [2(P_e - P_0)/\rho_1 + 2gH]^{1/2} \quad (1.41)$$

Rezolvând această ecuație rezultă pentru  $P_e - P_0$  următoarea expresie:

$$P_e - P_0 = (\rho_1/2).[(w.h.V_s/S_d)^2 - 2gH] \quad (1.42)$$

Deci, valoarea  $P_e - P_0$  poate fi determinată experimental măsurând grosimea benzii,  $h$ , obținute în urma unor procese experimentale de elaborare, în care considerăm doi parametri ca factori ai procesului de elaborare,  $P_e$  și  $v$ .

Măsurând grosimea benzii pentru  $v = \text{constant}$  și pentru  $P_e$  variabil, și pentru  $P_e = \text{constant}$  și pentru  $v$  variabil se poate reprezenta grafic grosimea  $h = f_1(v = \text{constant}, P_e - \text{variabil})$  și  $h = f_2(v - \text{variabil}, P_e = \text{constant})$ .

Pe baza acestor reprezentări grafice se poate determina valoarea minimă și maximă a mărimii  $P_e - P_0$ , pentru care se obțin benzi de calitate, și ținând cont de relația (1.40) se pot alege în mod convenabil valorile optime pentru principalii parametri ai procesului,  $P_e$  și  $v$ .

### 1.7. Alegerea metodei de încălzire pentru producerea benzilor amorfe.

Deoarece producerea benzilor amorfe este condiționată de topirea prealiajului într-un creuzet cu duză, urmată de ejectarea topiturii, două condiții esențiale trebuie satisfăcute de instalația de elaborat benzi amorfe: a) - să permită realizarea unei temperaturi de cel puțin 1.350 °C, pentru ca topitura metalică să fie supraîncălzită; și b) - să permită topirea prealiajului într-un creuzet rezistent la temperaturi de până la 1.700 °C, care nu trebuie să impurifice topitura. Astfel, ținând seama de aceste condiții, s-a acordat o atenție deosebită metodei de încălzire pentru topirea prealiajului și creuzetului în care este topit acesta.

Referitor la metodele de încălzire au fost experimentate următoarele variante: a) - încălzirea prin curenți de medie frecvență; și b) - încălzirea cu rezistență electrică.

Metoda încălzirii prin curenți de medie frecvență (8-10 kHz) presupune un generator, un inductor de formă spiralată și o baterie de condensatori, pentru îmbunătățirea factorului de putere al inductorului. Avantajele acestei metode sunt următoarele: - se pot realiza temperaturi mari de încălzire; - se pot realiza viteze mari de încălzire, datorită transferului energetic direct în prealiaj, (astfel 200 g de prealiaj pot fi topite în maxim 20 de min.); - datorită timpului scurt de topire este împiedicată oxidarea prealiajului; - sistemul de încălzire, inductorul, prezintă o construcție simplă.

Dintre dezavantajele acestei metode menționăm următoarele: - generatoarele de medie frecvență sunt scumpe; - nu permite menținerea constantă a temperaturii; - necesită creuzete rezistente la șocuri termice, de regulă din sticlă de cuarț, care sunt scumpe și au viață scurtă de utilizare.

Generatoarele de medie frecvență pe care s-a experimentat au fost de tipul: WEB INDUCTAL și GSMF 10 A/8.000. S-a renunțat la topirea prealiajului prin inducție din următoarele motive: - prima instalație se adapta foarte greu la cantitatea mică de material ce urma a fi topită (max.200 g); - lipsa creuzetelor de cuarț, care să reziste la șocul termic.

Datorită acestor motive și ținând cont că temperatura maximă de topire a prealiajelor nu a depășit 1.190 °C, s-a optat pentru

topirea prealiajelor cu un cuptor cu rezistență electrică.

Dintre avantajele încălzirii prealiajelor cu rezistență electrică menționăm: - se pot atinge temperaturi de până la 3.000 °C, [18] funcție de elementul rezistiv (sârmă de wolfram, de Pt-Rh, de molibden, de tantal, de superkanthal, de kanthal, bare de grafit) și de mediul în care se face încălzirea; - metoda este simplă deoarece permite ridicarea temperaturii prin reglarea tensiunii de alimentare; - prealiajul poate fi topit în creuzete de ceramică refractară, deoarece nu se ridică problema șocului termic; - se poate menține constantă temperatura topiturii metalice.

Dintre dezavantajele acestei metode menționăm: - necesită un timp de trei ori mai mare pentru topire, față de topirea prin inducție, (maxim 60 min., pentru topirea a 200 g de prealiaj); - la temperaturi înalte se impune protejarea elementului rezistiv și a topiturii pentru înlăturarea oxidării.

În vederea topirii prealiajului prin încălzire cu rezistență electrică s-a construit un cuptor de 2,4 kW. Elementul rezistiv este o spirală (22 spire), cu diametrul interior de 35 mm și lungimea de 200 mm, realizată din sârmă de superkanthal cu diametrul de 4 mm. Această spirală a fost alimentată la tensiuni de până la 40 V și curenți de până la 60 A. În această spirală a fost introdus un tub de ceramică din  $Al_2O_3$ , spațiul dintre spire fiind umplut cu pastă de ceramică refractară.

Tubul de ceramică cu rezistența spiralată, astfel pregătit, a fost introdus în al doilea tub de ceramică cu diametrul interior de 45 mm, așa cum se arată în figura 1.8.

Fig.1.8.  
Etapele realizării elementului rezistiv al cuptorului electric.  
a) spirală de superkanthal;  
b) tub din  $Al_2O_3$  cu spirală de superkanthal;  
c) aspectul final al elementului rezistiv.



Construirea în acest mod a cuptorului nu permite atingerea spirelor, la temperaturi înalte (1.300 °C), datorită îmuierii sârmei. Elementul rezistiv astfel construit a fost introdus într-o carcasă de oțel cu diametrul exterior de 120 mm, iar spațiul dintre acesta și carcasă a fost umplut cu pulbere de ceramică.

#### 1.8. Stabilirea tehnologiei de realizare a creuzetelor.

Pentru producerea benzilor amorfe am utilizat creuzete de ceramică refractară cu 80%  $Al_2O_3$  și 20% caolin. După mai multe încercări creuzetele au fost produse prin parcurgerea următoarelor etape tehnologice [19]: - măcinarea separată a pulberii de  $Al_2O_3$  și a pulberii de caolin până la dimensiunea particulelor mai mici de 1  $\mu m$ ; - amestecul celor două pulberi în proporția de 4:1 și măcinarea lor împreună cu substanța mineralizatoare în vederea omogenizării amestecului; - formarea pastei ceramice crude, prin amestecarea pulberii ceramice cu apă; - încărcarea matriței cu pastă ceramică și presarea acesteia; - extrudarea creuzetului din matriță împreună cu poansonul; - extragerea poansonului din creuzet; - practicarea fantei dreptunghiulare în creuzetul crud; - uscarea naturală a creuzetului, urmată de recoacerea lui până la temperatura de sinterizare.

Au fost obținute astfel creuzete cu lungimea de 280 mm, cu diametrul exterior de 28 mm și diametrul interior de 20 mm.

Referitor la obținerea creuzetelor ceramice, prin această tehnologie, trebuie acordată o atenție deosebită următoarelor aspecte: - în timpul presării pastei ceramice trebuie avut grijă ca acesta să nu înglobeze aer; - pereții creuzetului trebuie să aibă grosime uniformă; - uscarea naturală trebuie efectuată într-o incintă închisă; - încălzirea în vederea sinterizării trebuie efectuată într-un cuptor cu câmp termic uniform, pentru înlăturarea tensionării creuzetului.

Matrița utilizată pentru extrudarea creuzetelor se compune dintr-un cilindru metalic calibrat și un poanson conic cu lungimea de 280 mm, așa cum se artă în figura 1.9. În figura 1.10. se prezintă aspectul unui creuzet obținut prin această metodă, împreună cu termocupla de imersie.

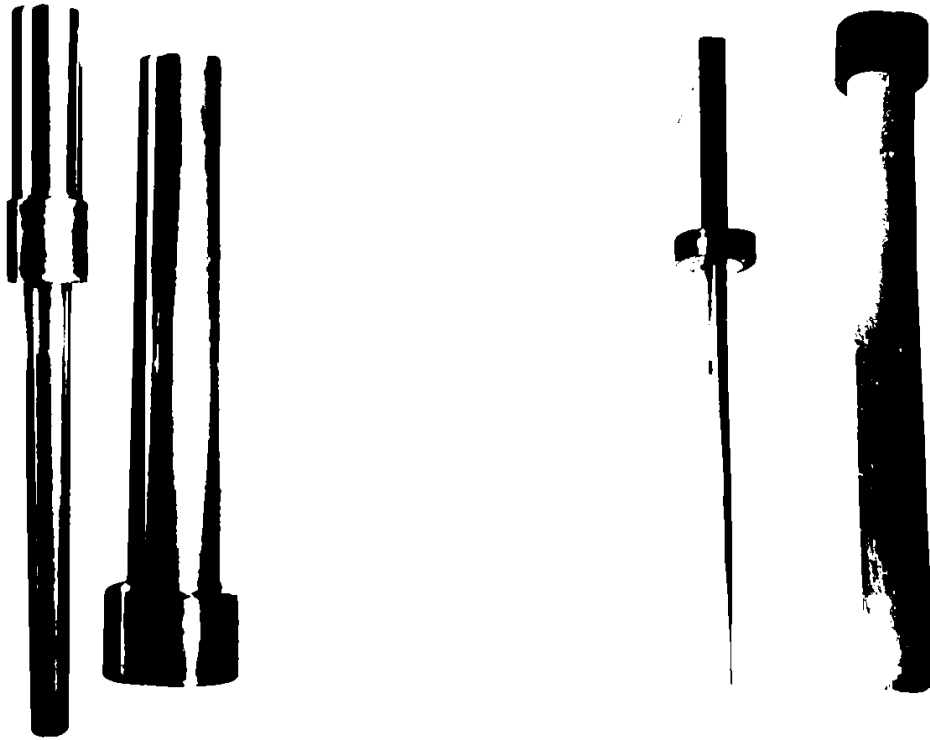


Fig.1.9. Matrița pentru realizarea Fig.1.10. Aspectul unui creuzet creuzetelor. a) poanson conic;           cu termocupla de imersie.  
b) cilindru calibrat.

### 1.9. Caracteristicile instalației pentru turnarea continuă a benzilor amorfe.

În vederea obținerii benzilor amorfe prin procedeul "planar flow casting" s-a folosit o instalație a cărei schemă de principiu este prezentată în figura 1.11.

Pe această schemă remarcăm următoarele elemente constructive:  
(1) - rola de răcire; (2) - brosa; (3) - turometrul; (4) - motorul cu turație variabilă; (5) - rola pentru întinderea curelei;  
(6) - sistem de antrenare al rolei prin curea sincronă; (7) - placă de bază; (8) - sistem de ghidare ce permite deplasarea laterală a rolei sub creuzet; (9) - sistem electronic ce permite:

- modificarea turației rolei și măsurarea acesteia; - măsurarea temperaturii din creuzet; - comanda electroventilelor pentru aplicarea presiunii de ejecție deasupra topiturii;

(10) - cuptorul cu rezistență electrică, pentru încălzirea creuzetului; (11) - creuzet; (12), (13), (14) - sisteme mecanice ce permit poziționarea cuptorului și creuzetului în raport cu rola;  
(15) - sistemul pentru alimentarea electrică a cuptorului;

(16) - sistemul de presiune necesar ejectării topiturii pe rolă;

În figura 1.12. se prezintă instalația cu ajutorul căreia s-au

elaborat benzile amorfe din prealiajele Fe-Cr-P.

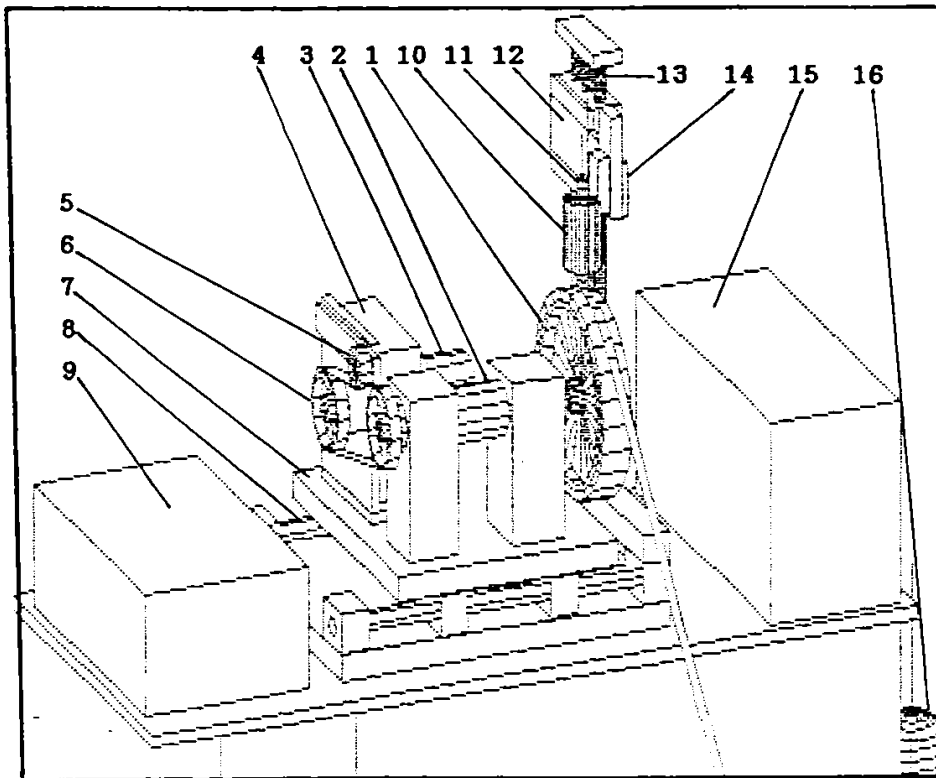


Fig.1.11. Schema de principiu a instalației de elaborat benzi amorfe.

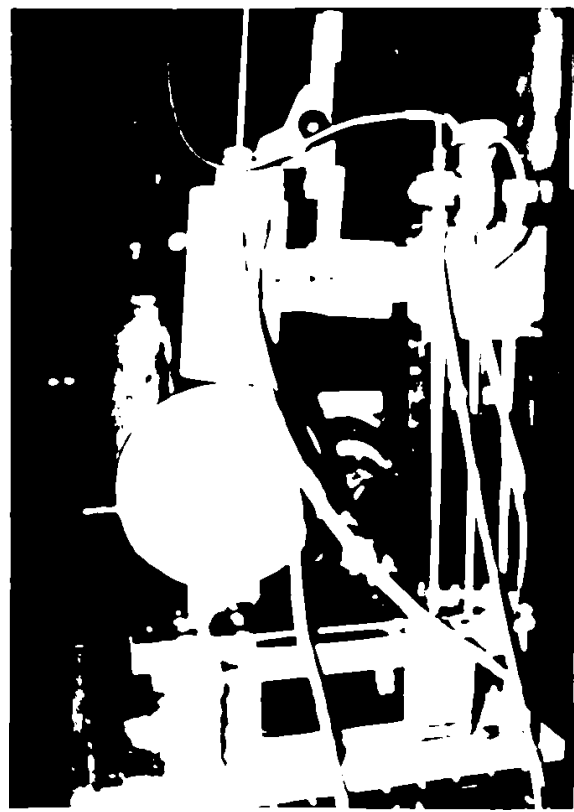
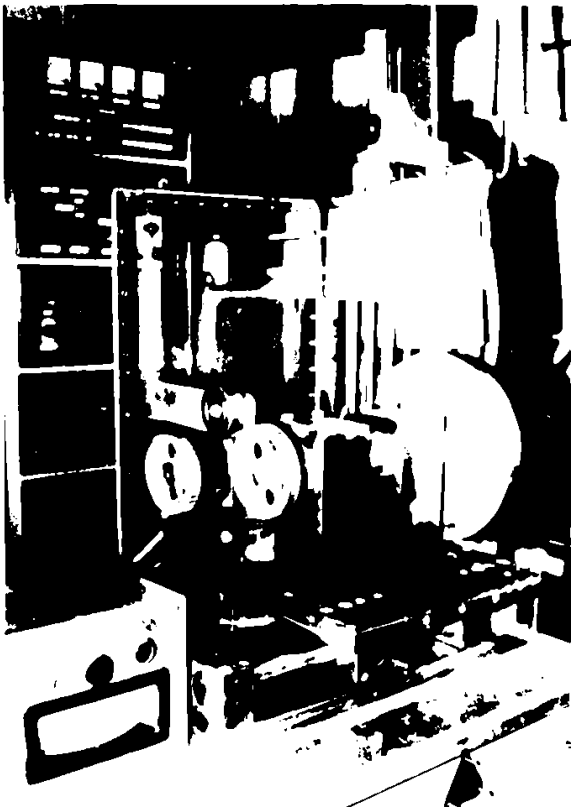


Fig.1.12. Vedere din față și din lateral a instalației de elaborat benzi amorfe.

Această instalație are următoarele caracteristici: - prezintă o rolă de cupru cu diametrul de 300 mm și lățimea de 30 mm; - turația rolei se poate modifica până la 3.500 rot/min; - permite măsurarea presiunii de ejecție a topiturii și modificarea acesteia până la  $3 \cdot 10^5$  Pa; - permite măsurarea temperaturii topiturii, cu termocupla de imersie până la 1.500 °C; - permite apropierea creuzetului până la 0,2 mm față de suprafața rolei și topirea unei încărcături de maxim 200 g de prealiaj.

#### 1.10. Concluzii.

Pe baza studiului documetar, cu privire la realizarea structurii amorfe în aliajele metalice, a fost analizat procesul de tranziție de la topitura metalică la solidul amorf. Se arată că în cazul răcirii topiturii metalice pe rola în rotație această transformare este guvernată de proprietățile de transport atomic ale lichidului suprarăcit. Astfel este analizat modul de variație a vâscozității lichidului suprarăcit cu temperatura și se pune în evidență importanța vitezei de răcire a topiturii metalice. De aici rezultă că tranziția la starea amorfă are loc la o temperatură  $T_g$ , cunoscută ca temperatura de amorfizare, care depinde de viteza de răcire. Sub această temperatură mișcările atomice în lichidul suprarăcit devin atât de lente încât practic configurația atomilor nu mai se modifică, cristalizarea fiind astfel suprimată. Se constată că la temperatura  $T_g$  și alte proprietăți ale lichidului suprarăcit prezintă o variație specifică. Astfel, datorită rigidizării structurii lichidului suprarăcit, volumul solidului amorf este mai mare decât volumul aceluiași solid obținut prin cristalizare.

Deoarece din punct de vedere tehnic obținerea stării amorfe, dintr-o topitură metalică prin suprarăcire, depinde de mărimea vitezei critice de răcire este analizată cinetica procesului de amorfizare. Analiza cineticii de amorfizare este abordată pe baza modului de evoluție a parametrilor solidificării, frecvența de germinare,  $I$  și viteza de creștere a solidului,  $U$ . Pentru determinarea vitezei critice de amorfizare relația Johnson-Mehl-Avrami este rescrisă ca o dependență dinte timpul minim de incubație  $t_x$  și gradul de suprarăcire  $\Delta T$ , pentru formarea unei fracții minime  $x$  de cristale detectabilă prin metodele actuale. Pe baza acestei dependențe și a valorilor date în literatură, pentru

parametri aliajelor Fe-Cr-P, au fost ridicate curbele TTT pentru acestea. În condițiile unei temperaturi maxime de topire pentru aceste aliaje de 1.393 K și a unei fracții minime  $x = 10^{-6}$  de cristale formate s-a determinat că viteză critică de răcire a topiturii este de  $1,6 \cdot 10^5$  K/s.

Se constată astfel posibilitatea practică de obținere a acestor aliaje, sub formă de bandă amorfă, la răcirea topiturii pe rola de cupru în rotație, care asigură viteze de răcire de până la  $10^7$  K/s.

Au fost analizate condițiile de turnare în cazul procedurii "planar flow casting" identificându-se parametri principali ai acestui proces, presiunea de ejecție,  $p_e$  a topiturii și turația rolei,  $v$ . Totodată s-a stabilit criteriul experimental pentru alegerea în mod convenabil a valorilor acestor parametri de elaborare pentru a produce benzi amorfe de calitate.

Pe baza numeroaselor încercări experimentale cu privire la modul de topire al prealiajelor s-a ales încălzirea acestora cu un cuptor cu rezistență electrică. Au fost stabilite caracteristicile dimensionale, electrice și etapele confecționării cuptorului electric. Alegerea topirii prealiajului cu rezistență electrică a permis utilizarea creuzetelor refractare de ceramică. Pe baza încercărilor experimentale s-a stabilit tehnologia de realizare a acestora și au fost confecționate mai multe astfel de creuzete.

Pentru elaborarea benzilor amorfe s-a proiectat și realizat o instalație de laborator. Instalația a permis turnarea unei cantități maxime de 200 g de prealiaj, asigurând realizarea și controlul unor temperaturi de până la 1.350 °C și turații ale rolei de până la 3.500 rot/min.



# CAPITOLUL II

## CERCETARI PRIVIND ELABORAREA ȘI CARACTERIZAREA BENZILOR AMORFE DIN FAMILIA Fe-Cr-P

### 2.1. Analiza structurii de echilibru a aliajelor din sistemul Fe-Cr-P.

Interesul nostru, de a studia aliajele amorfe din familia Fe-Cr-P, s-a datorat avantajelor legate de ușurința amorfizării, a prețului de cost scăzut și datorită unor proprietăți specifice ale acestora [1],[2],[3].

Este de remarcat faptul că benzile amorfe din aliajele Fe-Cr-P, pentru o compoziție optimă, prezintă caracteristici mecanice de ductilitate bune, o bună rezistență la coroziune, câmp coercitiv mic și magnetizație de saturație bună. Atunci când proporția de Cr și P depășește anumite limite benzile amorfe au un pronunțat caracter fragil. Starea fragilă a unor astfel de benzi permite măcinarea mecanică a acestora în vederea obținerii pulberilor amorfe.

În vederea stabilirii compoziției chimice optime, care să confere benzilor amorfe anumite caracteristici mecanice, magnetice și chimice, s-au studiat diagramele de echilibru Fe-P și Fe-Cr.

#### Diagrama de echilibru Fe-P.

Analiza diagramei de echilibru din sistemul binar Fe-P, [4] prezentată în figura 2.1, evidențiază următorii compuși chimici.

- $\text{Fe}_3\text{P}$  - la 15,6 % masice în P;
- $\text{Fe}_2\text{P}$  - la 21,71 % masice în P;
- $\text{FeP}$  - la 35,68 % masice în P;
- $\text{FeP}_2$  - la 52,59 % masice în P;

Între fosfura  $\text{Fe}_3\text{P}$  și ferita pe bază de fosfor se formează un eutectic la 10,5 % masice în P (16,75 % at.) și temperatura de 1.050 °C. La răcirea aliajelor pe bază de fosfor cu viteze mai mari de 50 °C/min., diagrama Fe-P se modifică, punctul eutectic al sistemului  $\text{Fe}_0(\text{P}) - \text{Fe}_3\text{P}$  se mută la 945 °C și la 12,5 % P. La concentrații mai mari decât aceasta aliajele din acest sistem au tendința de a forma faze metastabile, dacă viteza de răcire depășește un anumit prag. Adăosul de P scade punctul Curie al feritei la 720 °C....710 °C. Transformarea magnetică a fosfurii

$\text{Fe}_3\text{P}$  are loc la  $420\text{ }^\circ\text{C}$ , iar pentru fosfura  $\text{Fe}_2\text{P}$  ea este la  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

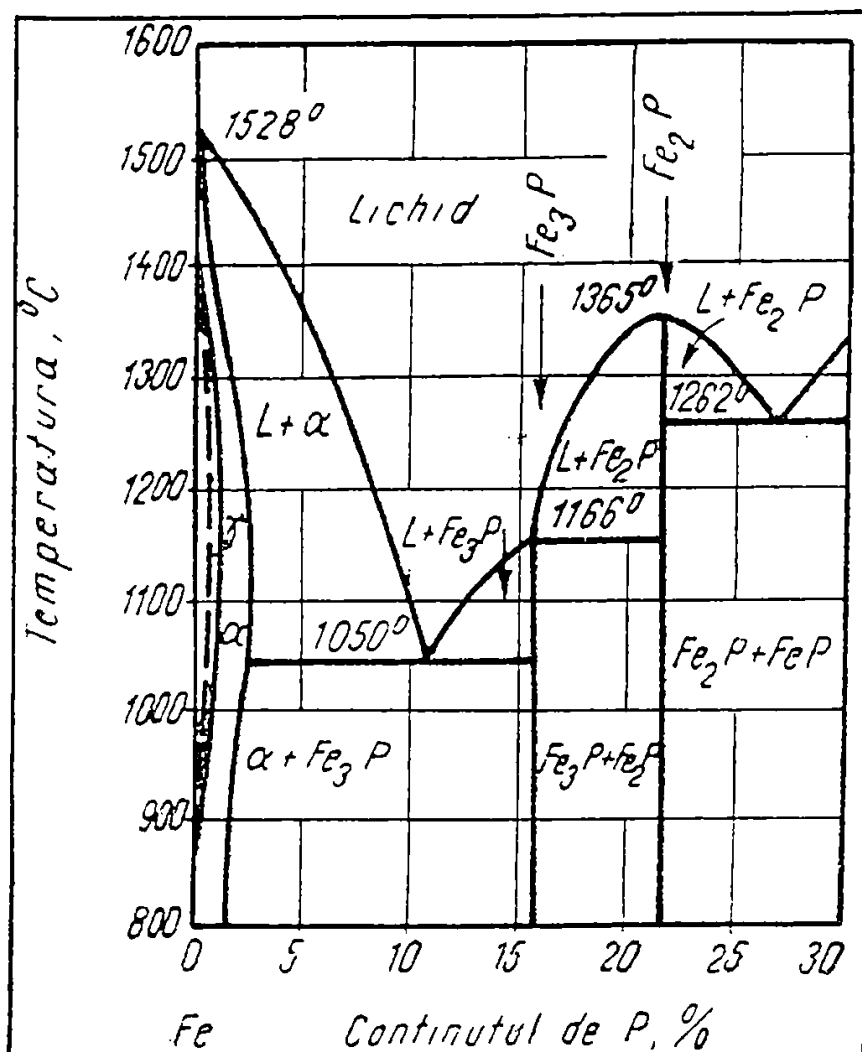


Fig.2.1. Diagrama de echilibru fazic a sistemului Fe-P.

Referitor la proprietățile benzilor amorfe, fosforul are o influență favorabilă asupra amorfizării aliajelor, dar peste anumite limite mărește drastic tendința de fragilizare și reduce de asemenea magnetizația de saturare [5].

#### Diagrama de echilibru Fe-Cr.

Din analiza diagramei binare de echilibru Fe-Cr, prezentată în figura 2.2. [4], se desprind următoarele observații cu privire la acest sistem de aliaje. La un conținut în crom de aproximativ 20 % masice și la temperatura de  $1.490\text{ }^\circ\text{C}$ , curbele solidus și lichidus ating temperatura minimă.

Se remarcă de asemenea că până la 44 %, cromul formează cu fierul soluții solide care au rețeaua  $\text{Fe}_\alpha$ . Solubilitatea cromului, în  $\text{Fe}_\alpha$ , se datorează faptului că rețeaua cristalină a Cr este

aceeași cu a  $Fe_0$ , iar parametri cristalini sunt apropiați. La un conținut de 44-51,5 % de Cr se formează o combinație intermetalică FeCr, iar de la 51,5 % până la 60 % Cr se găsesc domenii eterogene de FeCr +  $\alpha$ .

Cu privire la tehnologia de obținere a benzilor amorse s-au stabilit următoarele influențe produse de prezența cromului [6]:  
 - scade turbulența topiturii; și - îmbunătățește foarte mult capacitatea de turnare, de până la patru ori.

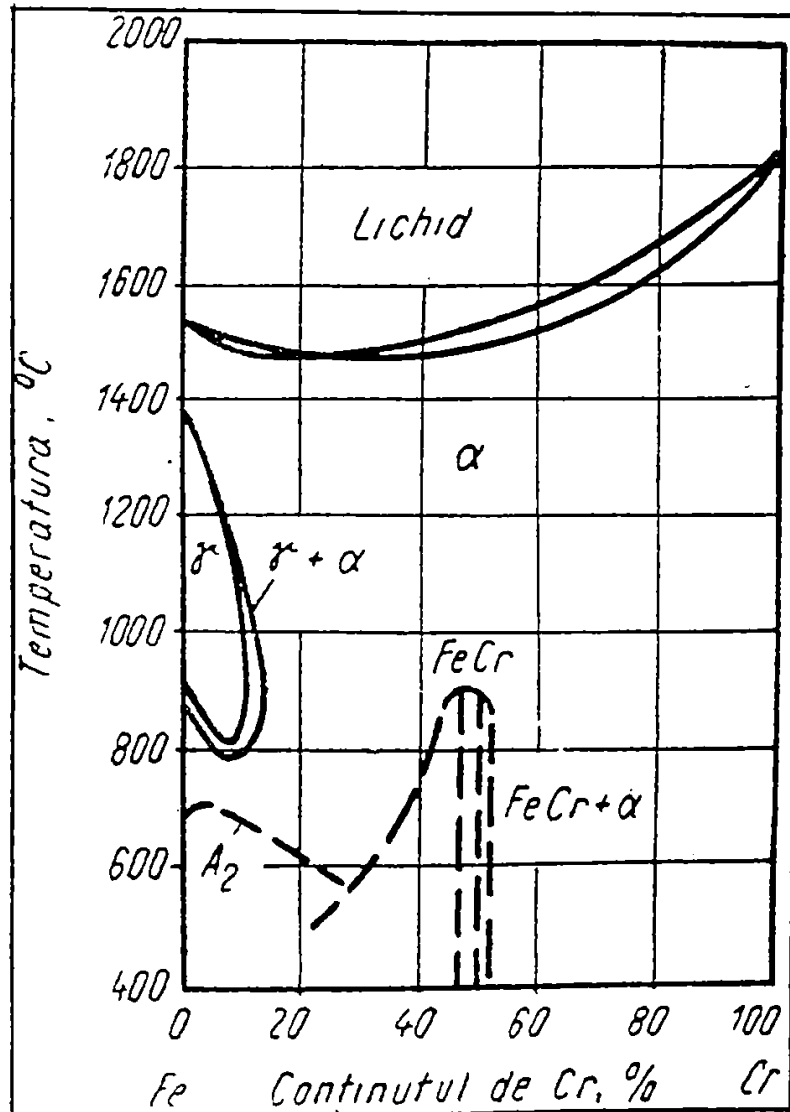


Fig.2.2. Diagrama de echilibru fazic a sistemului Fe-Cr.

Efectele prezenței cromului referitor la proprietățile benzilor amorse sunt următoarele: - îmbunătățește ductilitatea benzilor; - reduce proporția de fază cristalină; - crește permeabilitatea magnetică a benzii; - reduce pierderile magnetice; - scade temperatura Curie; - crește mult rezistența la coroziune; - crește ușor temperatura de cristalizare [6].

## 2.2. Elaborarea aliajelor primare din familia Fe-Cr-P.

Cu privire la tehnologia de elaborare a benzilor amorfe, pe baza cercetărilor proprii s-a stabilit parcurgerea următoarelor etape succesive [7], [8]:

a) - inițial s-a elaborat un prealiaj cu compoziția chimică favorabilă amorfizării;

b) - prin retopirea și turnarea continuă a prealiajului, în instalația prezentată în figura 1.12., s-au obținut benzile amorfe.

Eliminarea primei etape și reducerea procesului la una singură, adică la obținerea aliajului din materiile prime și turnarea lui continuă, în instalația de elaborat benzi amorfe, complică din mai multe motive procesul de elaborare al benzilor amorfe, în cazul nostru. Dintre aceste dezavantaje enumerăm următoarele: - mărirea timpului de elaborare, datorită neomogenității materiilor prime; - necesitatea asigurării unor creuzete de turnare din ceramici refractare, prevazute cu fante de elaborat benzi, care să reziste la 1.600 °C; - necesitatea folosirii ca materii prime a unor componente pure; și - necesitatea elaborării în vid, pentru a elimina formarea zgurii.

Deci, în prima etapă, aliajele prezintă structură cristalină, iar după a doua etapă tehnologică de elaborare, datorită vitezelor mari de răcire a topiturii, se obțin benzile amorfe.

Elaborarea prealiajelor pe bază de materii prime pure deși asigură un control riguros asupra compoziției chimice și respectiv asupra proprietăților benzilor amorfe, nu se justifică datorită prețului de cost ridicat și datorită dificultăților de elaborare. Astfel, au fost folosite ca materii prime, pentru obținerea prealiajelor, alături de metale tehnic pure și feroaliajele.

Materiile prime folosite pentru elaborarea prealiajelor au fost, Fe Armco, ferocromul FeCrC4 și ferofosforul FeP22. Compozițiile chimice ale acestor materii prime utilizate sunt prezentate în tabelul 2.1.[4].

Tabelul 2.1.

Materia primă	Compoziția chimică [% w].						
	Cr	P	C	Si	Mn	Al	S
Fe Armco	0,05	0,03	0,03	0,03	0,13	0,09	0,01
FeP22	----	22-28	0,5	1,0	2,0	----	0,5
FeCrC4	60	0,05	4,1	1,8	----	----	0,04

Topirea materiilor prime în vederea elaborării prealiajelor s-a făcut într-un cuptor cu inducție. Masa unei sarje de prealiaj a fost calculată la 2 Kg. Topitura metalică rezultată a fost turnată în cochila pe care o prezentăm în figura 2.3.

S-a optat pentru turnarea în cochilă, pe de o parte pentru a înlătura impurificarea prealiajului, iar pe de altă parte pentru a obține o anumită dimensiune și formă a acestuia. Astfel prealiajul obținut a fost sub formă de bare cilindrice cu diametrul de 13 mm și lungimea de până la 130 mm, așa cum se arată în figura 2.4.

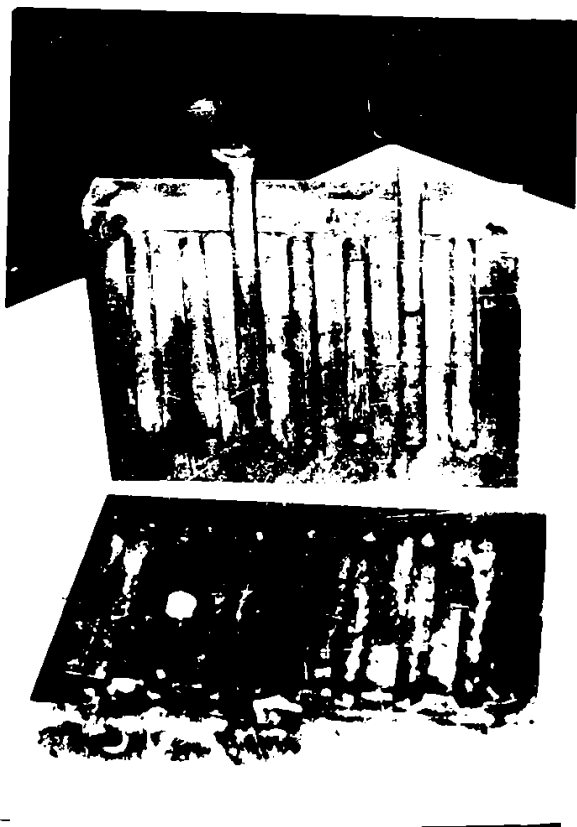


Fig.2.3. Aspectul cochilei în care a fost turnat prealiajul.



Fig.2.4. Aspectul barelor de prealiaj.

Au fost elaborate mai multe șarje de prealiaje din care, în urma dereminării compoziției chimice și în urma determinării temperaturii de topire, au fost reținute numai trei.

S-a procedat astfel, pentru a se obține pe de o parte compoziții variabile ale Cr și P, iar pe de altă parte ca acestea să prezinte o temperatură mică de topire, care ușurează foarte mult condițiile de elaborare ale benzilor amorfe. Cele trei șarje de prealiaje reținute în vederea elaborării benzilor amorfe au fost marcate astfel: AL.1., AL.2., AL.3. În tabelul 2.2. sunt prezentate

compozițiile chimice ale acestora.

Tabelul 2.2.

Aliajul	Compoziția chimică [% w].					
	Fe	Cr	P	C	Si	Mn
AL.1.	88,81	1,2	9,5	0,11	0,17	0,21
AL.2.	86,62	3,0	10,0	0,15	0,12	0,11
AL.3.	83,52	6,5	9,3	0,2	0,2	0,28

Simbolizarea acestor prealiaje, care are ca bază trecerea la exprimarea compoziției chimice în procente atomice, este următoarea:

- AL.1. -  $Fe_{82}Cr_{1,2}P_{15,8}C_{0,5}Si_{0,3}Mn_{0,2}$
- AL.2. -  $Fe_{79,5}Cr_{2,9}P_{16,6}C_{0,67}Si_{0,22}Mn_{0,1}$
- AL.3. -  $Fe_{76,7}Cr_{6,4}P_{15,3}C_{0,9}Si_{0,4}Mn_{0,3}$

### 2.3. Analiza structurii metalografice a prealiajelor.

Prealiajele elaborate au fost analizate metalografic prin microscopie optică, folosind microscopul optic metalografic Epityp 2 și prin microscopie electronică prin transmisie cu ajutorul microscopului electronic Tesla BS 613.

Atacul metalografic al probelor, din toate prealiajele, s-a efectuat cu reactivul Vilella cu următoare compoziție chimică  $HNO_3$  (1,40) 20 ml,  $HCl$  (1,19) 20 ml și glicerină 30 ml. Înainte de atac probele au fost încălzite la aproximativ 100 °C. Structurile metalografice ale acestor aliaje sunt prezentate în figura 2.5. și figura 2.6., pentru proba AL.1., în figura 2.7. și figura 2.8. pentru proba AL.2., iar în figura 2.9. și figura 2.10. pentru proba AL.3.

Analiza prin microscopie optică, a acestor prealiaje, indică o structură formată din eutectic, soluție solidă feritică și compuși chimici.

Aspectul eutecticului și al compușilor chimici este evidențiat clar prin imaginile de microscopie electronică prezentate în figura 2.6., respectiv în figurile 2.8. și 2.10.



Fig.2.5. Structura metalografică optică a aliajului AL.1.



Fig.2.6. Structura metalografică electronică a aliajului AL.1.



Fig.2.7. Structura metalografică optică a aliajului AL.2.



Fig.2.8. Structura metalografică electronică a aliajului AL.2.



Fig.2.9. Structura metalografică optică a aliajului AL.3.



Fig.2.10. Structura metalografică electronică a aliajului AL.3.

#### 2.4. Analiza structurii prealiajelor prin difracția razelor X.

Analiza structurală prin difracția razelor X a celor trei prealiaje s-a efectuat cu difractometrul de raze X "Dron 3", folosind radiația  $K_{\alpha}$  a Mo ( $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ ), la  $U = 40 \text{ KV}$  și  $I = 30 \text{ mA}$ . Efectuarea acestei analize a permis identificarea fazelor cristaline specifice fiecărui prealiaj în parte și compararea ulterioară a acestora cu fazele cristaline care iau naștere la cristalizarea benzilor amorfe [9], [10].

Astfel în figura 2.11., figura 2.12. și în figura 2.13. se prezintă difractogramele prealiajului AL.1., AL.2., și respectiv AL.3. În urma indexării spectrelor de difracție, s-au identificat ca faze cristaline specifice fiecărui prealiaj,  $Fe_6(Cr, P)$  și  $Fe_3P$ . Aceste faze cristaline prezente în prealiajele elaborate sunt în concordanță cu diagramele de echilibru prezentate în figurile 2.1. și 2.2. Ponderea lor cantitativă, dată de înălțimea liniilor de difracție, exprimă compoziția chimică diferită a acestora.



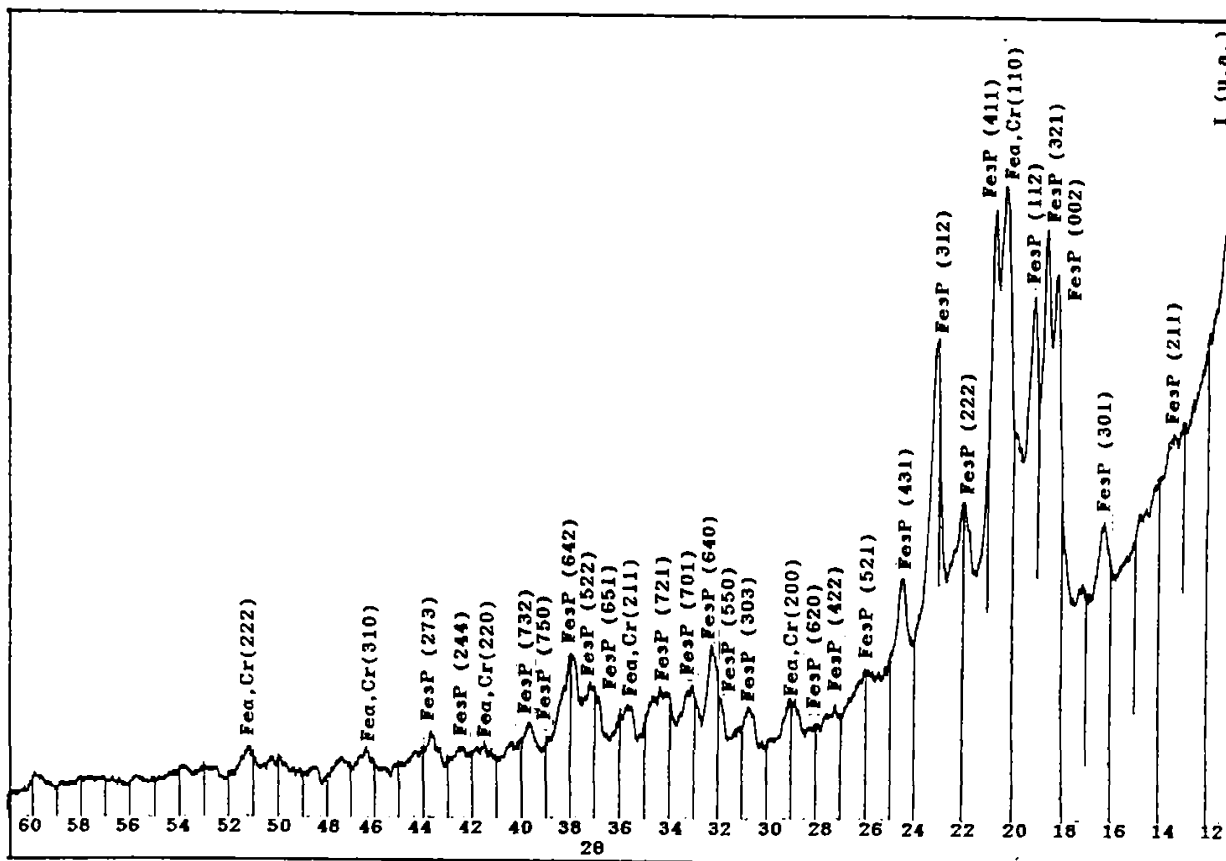


Fig.2.11. Difractograma de raze X a prealiajului AL.1.

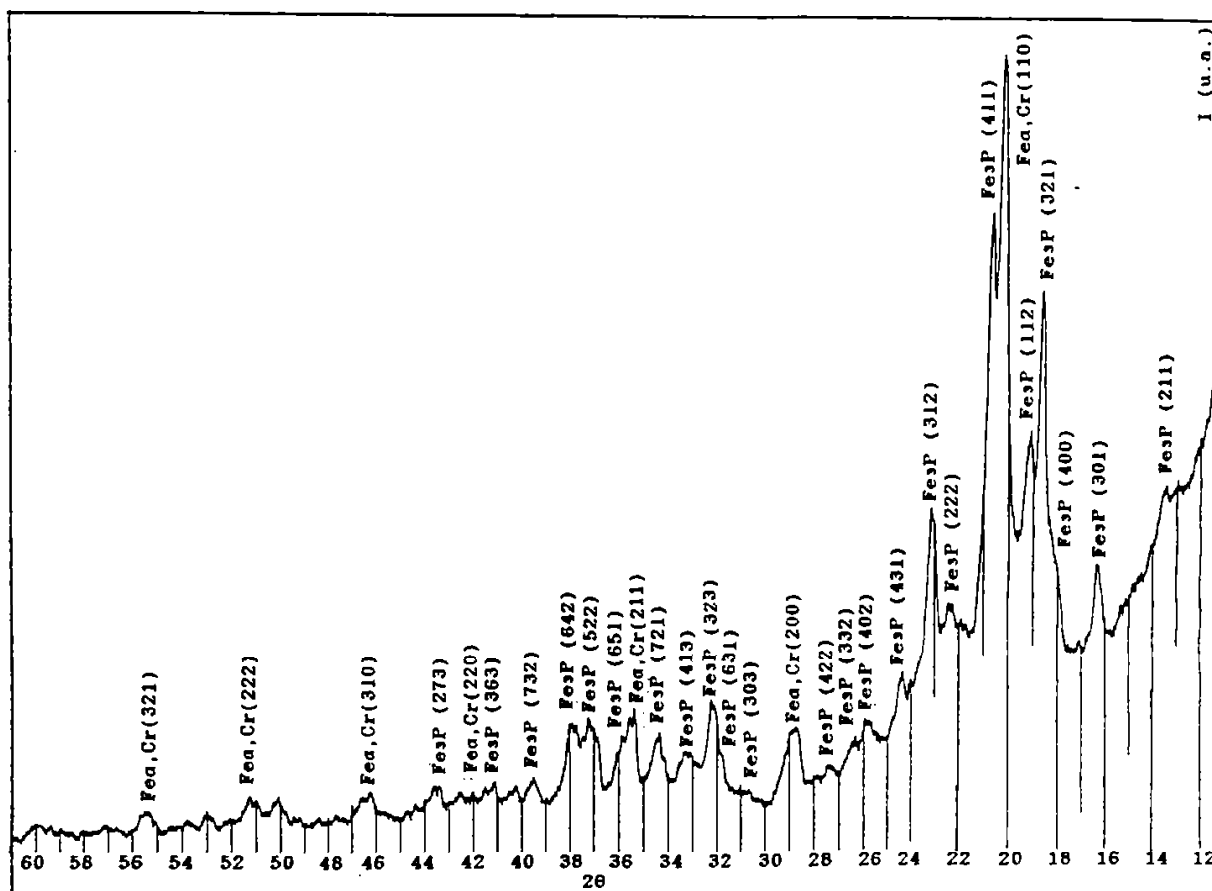


Fig.2.12. Difractograma de raze X a prealiajului AL.2.

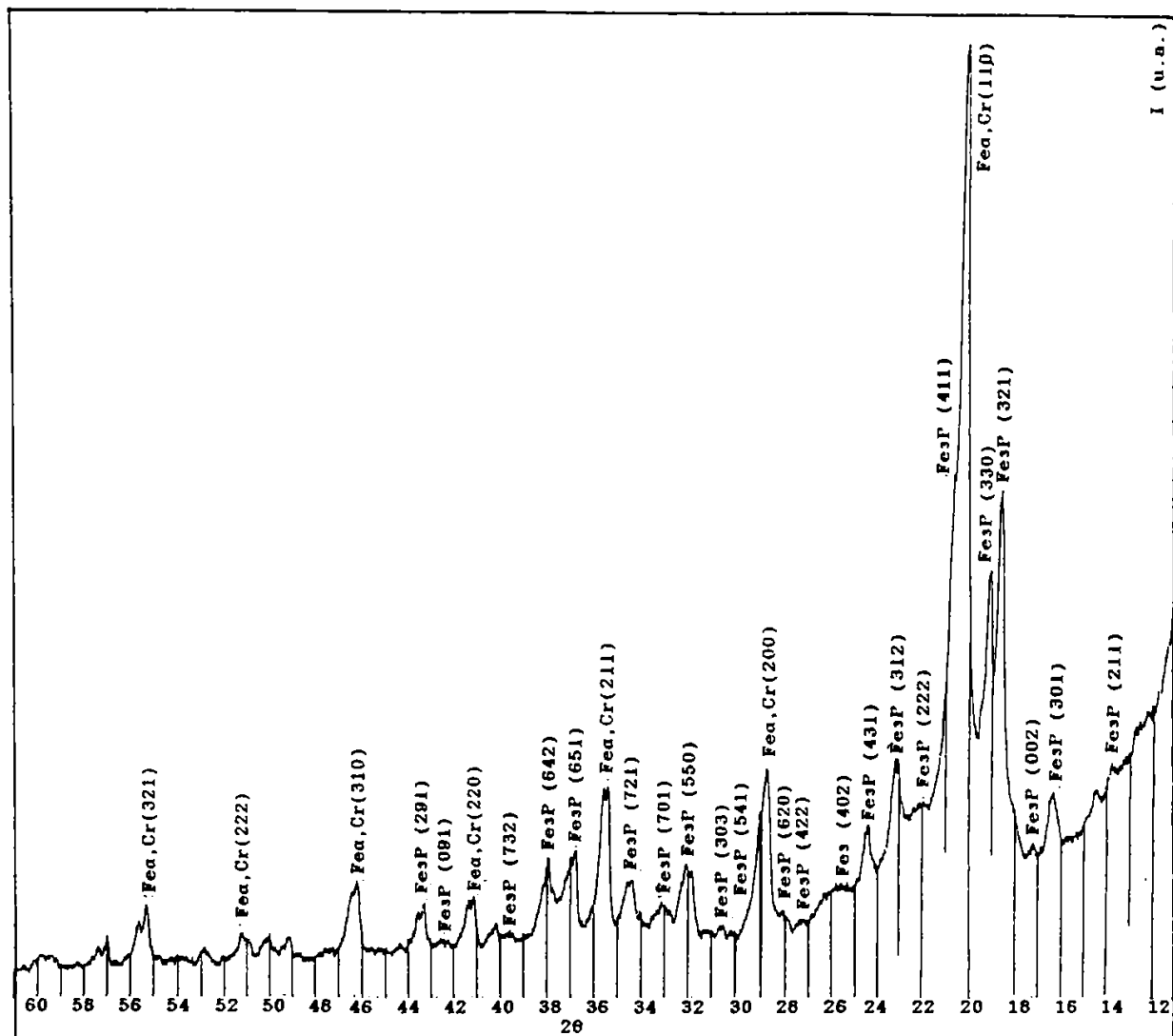


Fig.2.13. Difractograma de raze X a prealiajului AL.3.

## 2.5. Determinarea temperaturii de topire a prealiajelor prin analiză termică diferențială.

Cunoașterea temperaturii de topire a prealiajelor prezintă importanță din mai multe motive. Pe de o parte interesează compozițiile chimice pentru care avem temperaturi mici de topire, deoarece acestea nu ridică probleme deosebite de topire. Astfel compozițiile prealiajelor, luate în considerare, au fost stabilite și după criteriul temperaturii de topire celei mai mici. Pentru aceasta prealiajele au suferit mai multe retopiri și alieri, funcție de valoarea temperaturii de topire, determinată prin analiză termică diferențială.

Pe de altă parte, cunoașterea temperaturii de topire a permis stabilirea gradului de supraîncălzire a topiturii, pentru care se obțin caracteristici optime ale benzilor amorfe.

Determinarea temperaturilor de topire ale prealiajelor s-a

făcut cu ajutorul instalației "Derivatograph-C", utilizându-se cuptorul cu rezistență de grafit, care permite realizarea unei temperaturi maxime de 1.600 °C. Determinările au fost efectuate în atmosferă protectoare de argon la viteza de încălzire de 20 °C/min.

În tabelul 2.3. se prezintă temperaturile de topire ale acestor prealiaje.

Tabelul 2.3.

Aliajul.	AL.1.	AL.2.	AL.3.
Temperatura de topire $\theta_t$ [°C]	941	1.120	1.182

Valorile mici ale temperaturilor de topire, ale prealiajelor, permit topirea lor în cuptorul cu rezistență electrică și de asemenea, permit modificarea temperaturii topiturii cu maxim 100 °C peste temperatura de topire.

## 2.6. Elaborarea benzilor Fe-Cr-P pentru anumite valori ale parametrilor tehnologici.

Deoarece starea amorfă a benzilor este condiționată de grosimea acestora s-au luat în considerare următorii factori de proces care produc variații ale acestora: - turația rolei; - presiunea de eiecție; - distanța dintre duza și rolă; - temperatura topiturii; - dimensiunile duzei [11]. După mai multe încercări de elaborare, ținând cont de ec.1.40 și ec.1.42 au fost stabilite următoarele valori ale acestor parametri pentru toate cele trei prealiaje.

- turația rolei: 1.000 rot/min; 1.500 rot/min;
- presiunea de eiecție:  $10^5$  Pa;
- distanța duză-rolă: 0,5 mm;
- temperatura topiturii:  $\theta_t + 100$  °C;
- dimensiunile duzei: 0,45 mm x 3 mm;

Etapetele premergătoare elaborării s-au desfășurat astfel:

- introducerea unei mase de prealiaj de 100 g în creuzet;
- fixarea creuzetului pe dipozitivul cu cremalieră, care permite deplasarea acestuia în interiorul cuptorului;
- fixarea distanței dintre baza cuptorului și rolă;
- stabilirea reperului până la care trebuie să coboare creuzetul pentru ca distanța duză - rolă să fie de 0,5 mm.
- racordarea creuzetului la rezervorul de suprapresiune;

- retragerea rolei de sub cuptor;
- alimentarea cu tensiune a cuptorului;
- măsurarea temperaturii prealiajului și temperaturii cuptorului;
- stabilirea turației de regim a rolei;
- introducerea rolei sub cuptor după atingerea temperaturii stabilite a topiturii;
- aplicarea presiunii de ejecție;

Se menționează că tot timpul, cât durează încălzirea prealiajului până la topire, creuzetul este în interiorul cuptorului, pentru a asigura o temperatură constantă în toată masa de topitură. De asemenea în acest mod se evită înghețarea topiturii în duză. În momentul când topitura are temperatura optimă, creuzetul este scos din cuptor și fixat la distanța duză - rolă prestabilită. Astfel creuzetul se deplasează în interiorul cuptorului pe o distanță de 40 mm și în exterior pe o distanță de aproximativ 10 mm.

Deci, urmând această tehnologie de elaborare, din fiecare prealiaj au fost obținute benzi cu lățimea de 3 mm pentru aceeași presiune de ejecție ( $p_e = 10^5$  Pa), aceeași dimensiune a duzei (0,45 x 3 mm), aceeași distanță duză - rolă ( $y = 0,5$  mm), la două turații diferite ale rolei ( 1.000 rot/min. și 1.500 rot/min).

Din figura 2.14., în care se prezintă aspectul benzilor obținute din cele trei prealiaje, se constată că marginile benzilor sunt relativ uniforme.

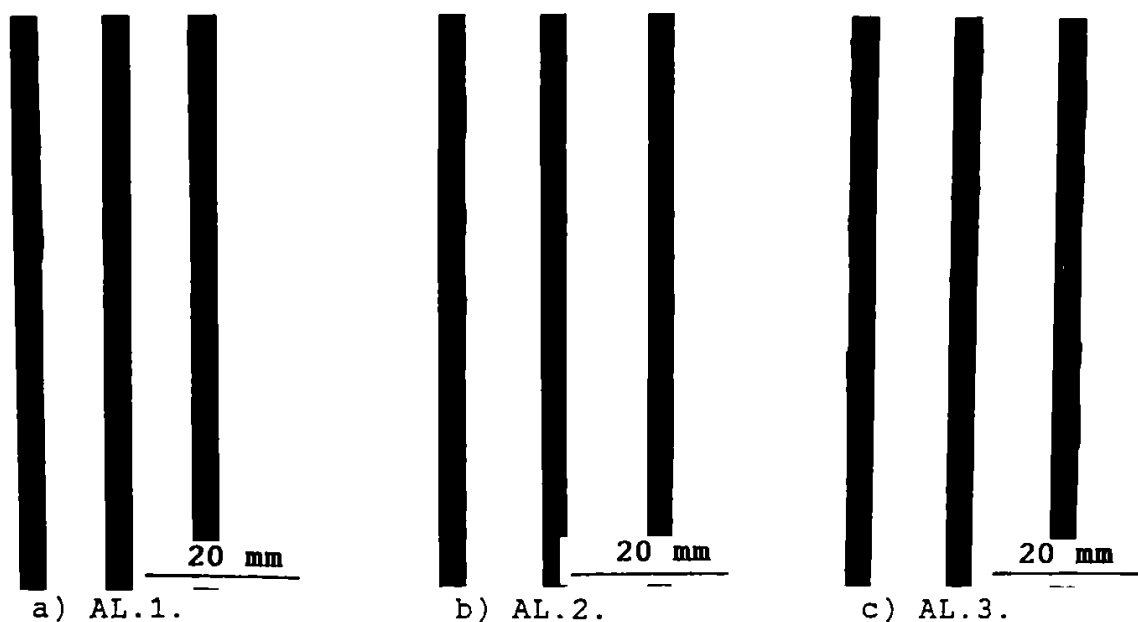


Fig.2.14. Aspectul benzilor amorfe obținute.

## 2.7. Influența factorilor metalurgici și de proces asupra caracteristicilor geometrice ale benzilor elaborate.

Elaborarea benzilor amorfe, din toate cele trei prealiaje, pentru diferitele valori ale parametrilor tehnologici de proces s-a efectuat la lățimea duzei de 3 mm. Această dimensiune a fost impusă de diametrul interior al bobinei sondă a instalației utilizată pentru efectuarea măsurătorilor magnetice.

Dintre caracteristicile geometrice, ale benzilor elaborate, s-a urmărit variația grosimii benzii funcție de parametri de elaborare pentru fiecare compoziție chimică. Determinarea variației grosimii benzilor s-a făcut pe probe obținute prin împachetarea acestora, care au fost prelucrate metalografic longitudinal. Probele astfel pregătite au fost examinate cu ajutorul microscopului optic metalografic. Pentru fiecare probă au fost efectuate zece fotografii. Pe astfel de imagini s-au făcut peste 1.200 măsurători de grosime, pentru fiecare probă, la proiectorul de filme prevăzut cu fir reticular în obiectiv acționat prin intermediul unui șurub micrometric. Determinările efectuate au fost normate, funcție de dimensiunea scării etalon, și apoi au fost prelucrate statistic.

În figura 2.15. și figura 2.16. sunt prezentate astfel de imagini pentru benzile obținute din aliajul AL.1., iar în figura 2.17. și figura 2.18. se prezintă histogramele grosimii benzii.

Pentru benzile amorfe obținute din aliajul AL.2, grosimea acestora funcție de cele două turații ale rolei este prezentată în figura 2.19. și figura 2.20. Histogramele grosimii benzilor, rezultate în urma prelucrării statistice a măsurătorilor efectuate pe astfel de imagini, se prezintă în figura 2.21. și figura 2.22.

În cazul benzilor amorfe obținute din aliajul AL.3. grosimea acestora, pentru cele două turații ale rolei, este prezentată în figura 2.23. și figura 2.24., iar figura 2.25 și figura 2.26. prezintă histogramele grosimii benzilor corespunzătoare celor două turații ale rolei.

În urma examinării calitative a acestor imagini se constată, pentru fiecare compoziție chimică, că mărirea turației rolei de la 1.000 rot/min. la 1.500 rot/min. conduce la micșorarea sensibilă a grosimii benzii [12].

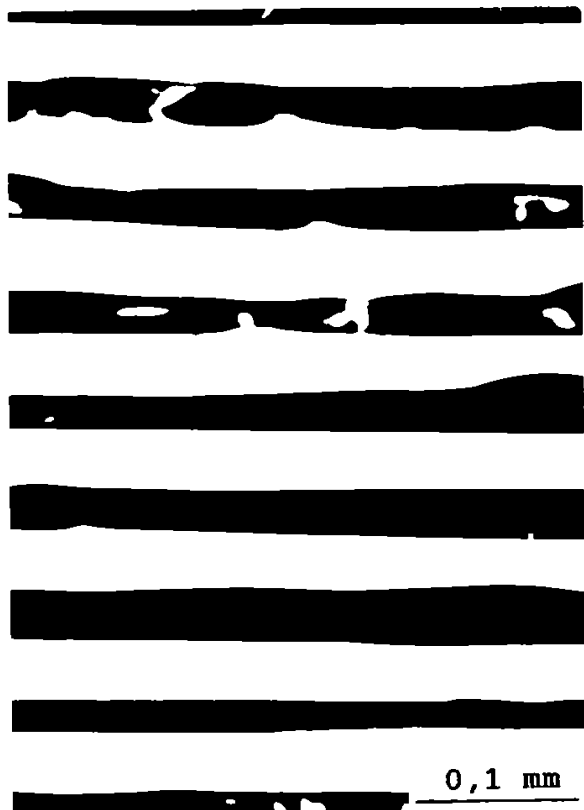


Fig.2.15. Secțiune longitudinală printr-un pachet de benzi obținute din aliajul AL.1., pentru  $v = 1.000$  rot/min.

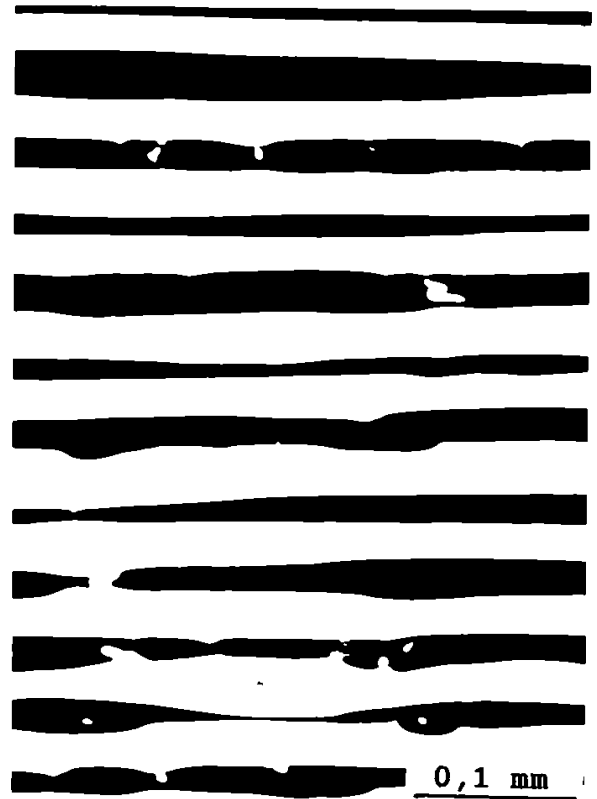


Fig.2.16. Secțiune longitudinală printr-un pachet de benzi obținute din aliajul AL.1., pentru  $v = 1.500$  rot/min.

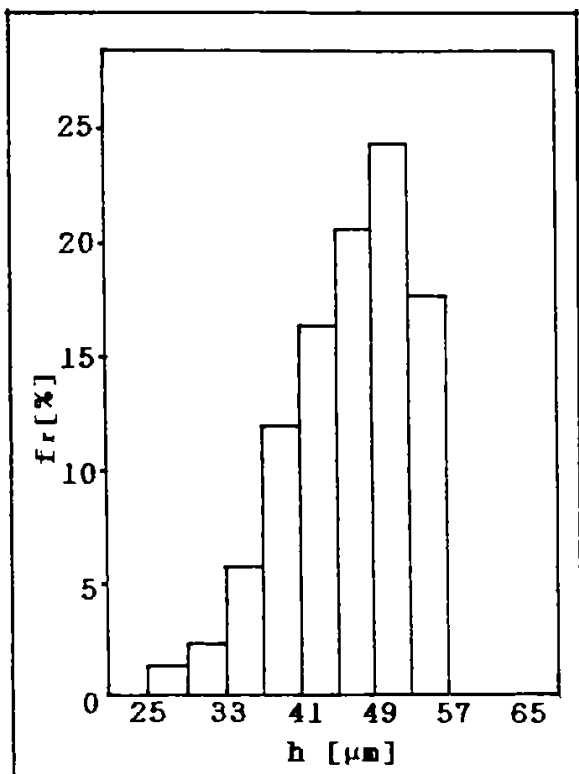


Fig.2.17. Histograma grosimii benzilor obținute din aliajul AL.1., pentru  $v = 1.000$  rot/min.

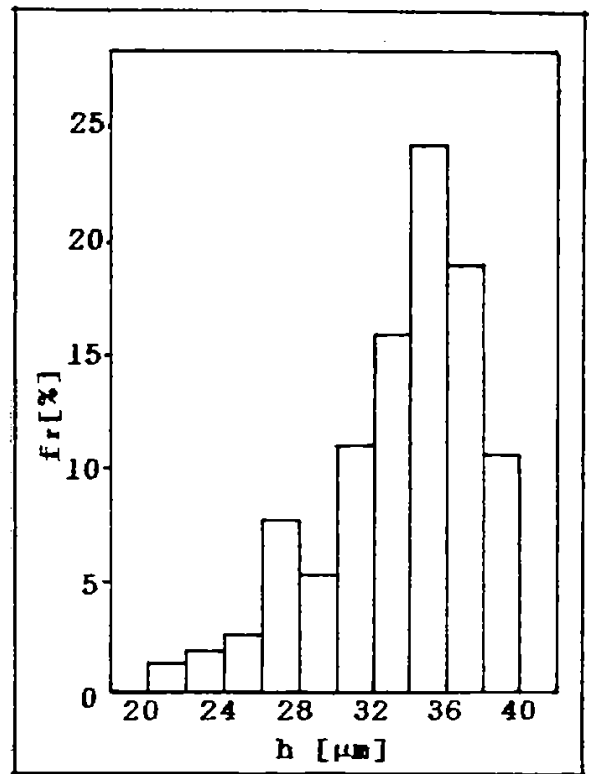


Fig.2.18. Histograma grosimii benzilor obținute din aliajul AL.1, pentru  $v = 1.500$  rot/min.

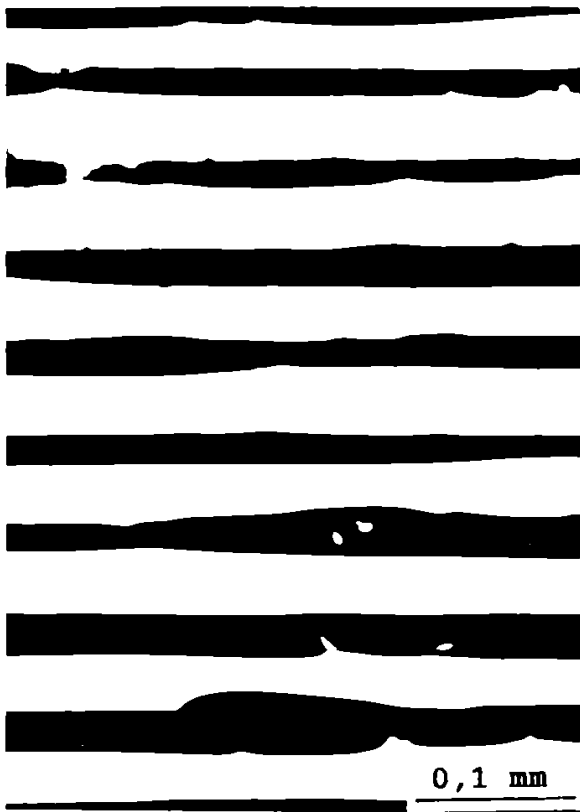


Fig.2.19. Secțiune longitudinală printr-un pachet de benzi obținute din aliajul AL.2., pentru  $v = 1.000$  rot/min.

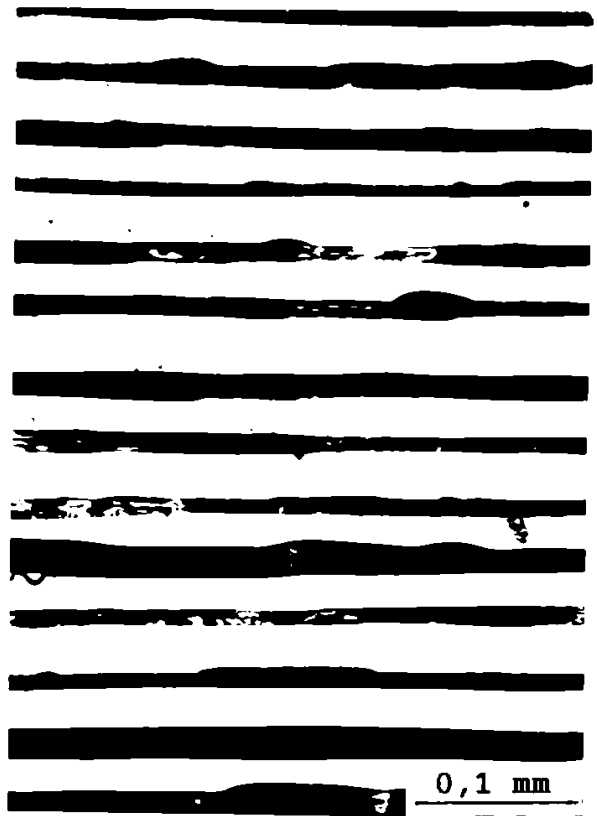


Fig.2.20. Secțiune longitudinală printr-un pachet de benzi obținute din aliajul AL.2., pentru  $v = 1.500$  rot/min.

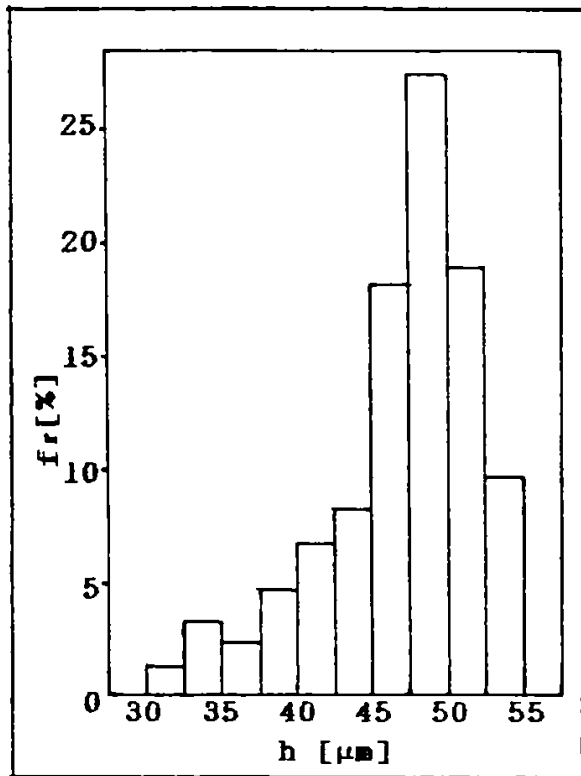


Fig.2.21. Histograma grosimii benzilor obținute din aliajul AL.2., pentru  $v = 1.000$  rot/min.

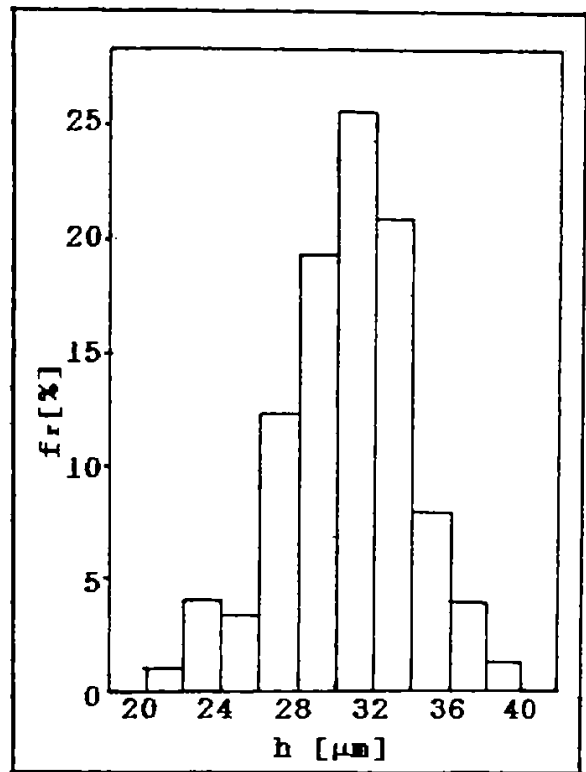


Fig.2.22. Histograma grosimii benzilor obținute din aliajul AL.2., pentru  $v = 1.500$  rot/min.

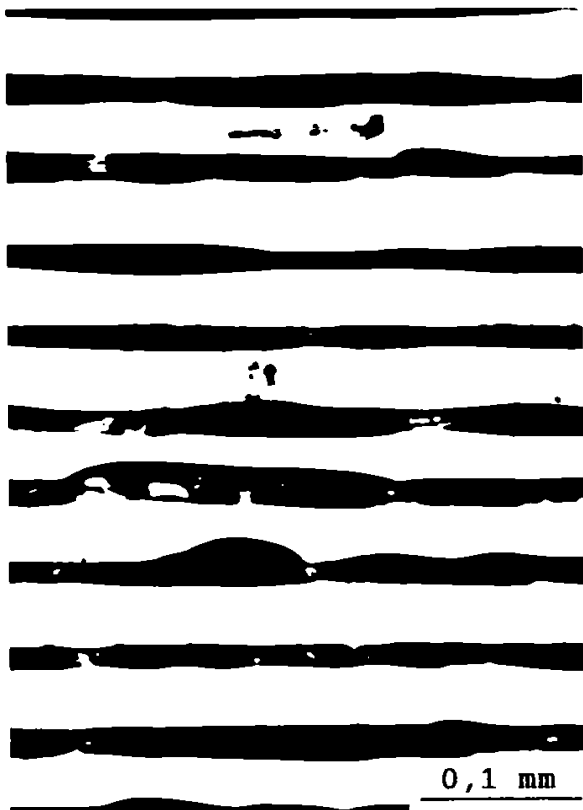


Fig.2.23. Secțiune longitudinală printr-un pachet de benzi obținute din aliajul AL.3., pentru  $v = 1.000$  rot/min.

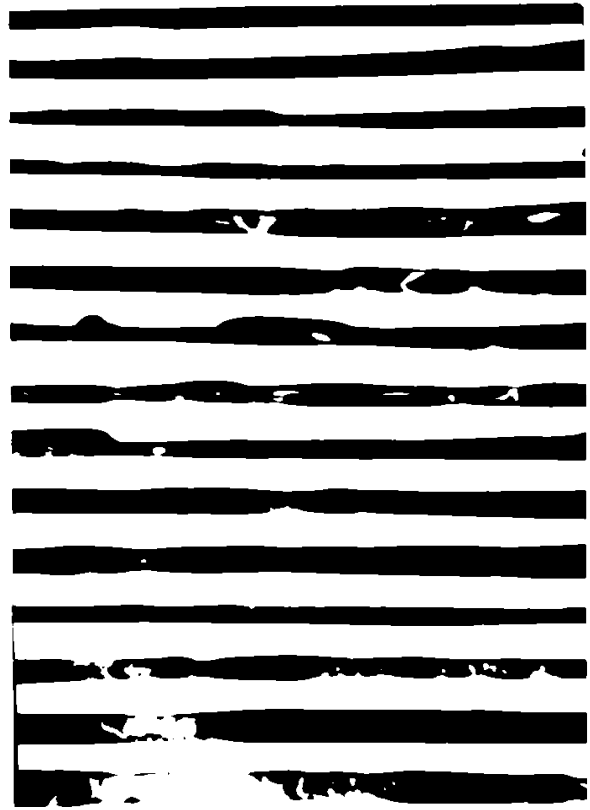


Fig.2.24. Secțiune longitudinală printr-un pachet de benzi obținute din aliajul AL.3., pentru  $v = 1.500$  rot/min.

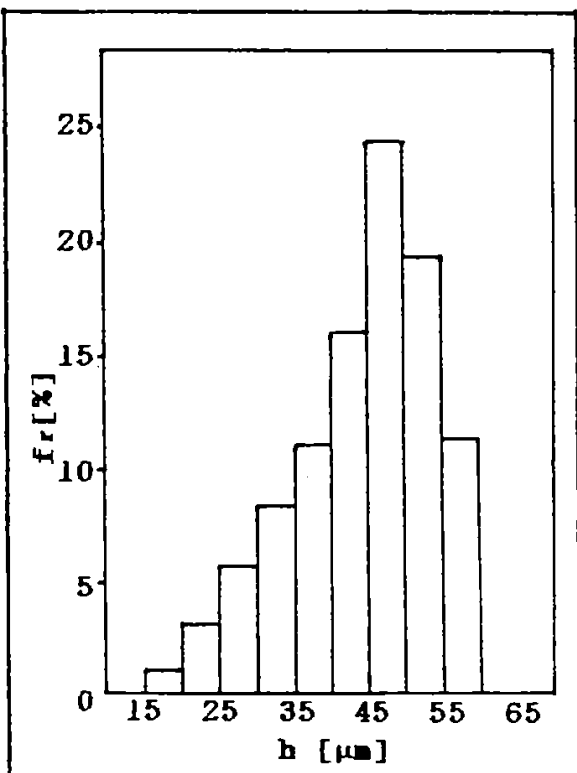


Fig.2.25. Histograma grosimii benzilor obținute din aliajul AL.3., pentru  $v = 1.000$  rot/min.

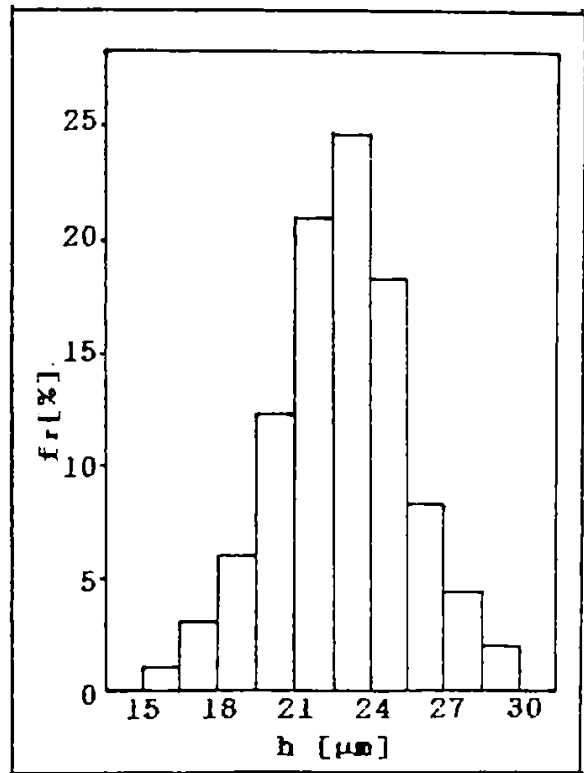


Fig.2.26. Histograma grosimii benzilor obținute din aliajul AL.3, pentru  $v = 1.500$  rot/min.



Pe baza prelucrării statistice a valorilor de grosime măsurate, ale benzilor amorfe obținute din cele trei aliaje, s-a determinat grosimea medie a acestora, funcție de parametri de elaborare, pe care o prezentăm în tabelul 2.4.

Tabelul 2.4.

Nr. crt	Aliajul	Parametri de elaborare.				Grosimea medie h [ $\mu\text{m}$ ]
		$\theta$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	p [Pa]	y [mm]	v [rot/min]	
1.	AL.1.	1.047	$10^5$	0,5	1.000	52
2.	AL.1.	1.047	$10^5$	0,5	1.500	35
3.	AL.2.	1.223	$10^5$	0,5	1.000	50
4.	AL.2.	1.223	$10^5$	0,5	1.500	32
5.	AL.3.	1.287	$10^5$	0,5	1.000	48
6.	Al.3.	1.287	$10^5$	0,5	1.500	25

Având în vedere valorile medii ale grosimii benzilor amorfe, funcție de parametri de elaborare, constatăm scăderea grosimii acestora pentru aceeași compoziție chimică la creșterea turației rolei și scăderea acesteia la creșterea conținutului în crom, pentru turație constantă. Această tendință de modificare a grosimii benzilor se datorează creșterii vitezei de extracție la debit constant al jetului și creșterii fluidității topiturii la mărirea conținutului în crom.

## 2.8. Cercetarea stării structurale și de termostabilitate a benzilor elaborate.

Pentru obținerea informațiilor structurale și de termostabilitate ale benzilor elaborate au fost utilizate următoarele metode de analiză: - analiza prin difracția razelor X; - analiza termică diferențială; - analiza optică metalografică; și - analiza prin microscopie electronică.

### 2.8.1. Stabilirea caracterului amorf al benzilor prin difracția razelor X.

Metoda bazată pe difracția razelor X constituie unul din principalele criterii de stabilire a caracterului amorf al unui material. Pe această cale au fost obținute majoritatea informațiilor privind caracterul amorf și ordinea la scurtă

distanță din aceste materiale. Astfel, pentru cazul corpurilor amorfe, datorită ordinii la scurtă distanță, spectrul de raze X prezintă numai câteva maxime largi de difracție.

Aceste experimente au fost efectuate cu instalația de difracție "Dron 3", în metoda pulberilor, folosindu-se radiația caracteristică  $K_{\alpha}$  a Mo ( $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ ), la  $U = 40 \text{ KV}$  și  $I = 30 \text{ mA}$ . Analizele de difracția razelor X au fost efectuate atât pe benzile obținute în stare naturală cât și pe benzile cristalizate total în vid ( $10^{-5}$  torr) la  $\theta = 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$  și  $t = 30 \text{ min}$ .

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 aceeași parametri de funcționare ai aparatului [13]. Diffractogramele de raze X pentru benzile obținute din cele trei aliaje sunt prezentate în figura 2.27., pentru aliajul AL.1, în figura 2.28., pentru aliajul AL.2. și în figura 2.29., pentru aliajul AL.3.

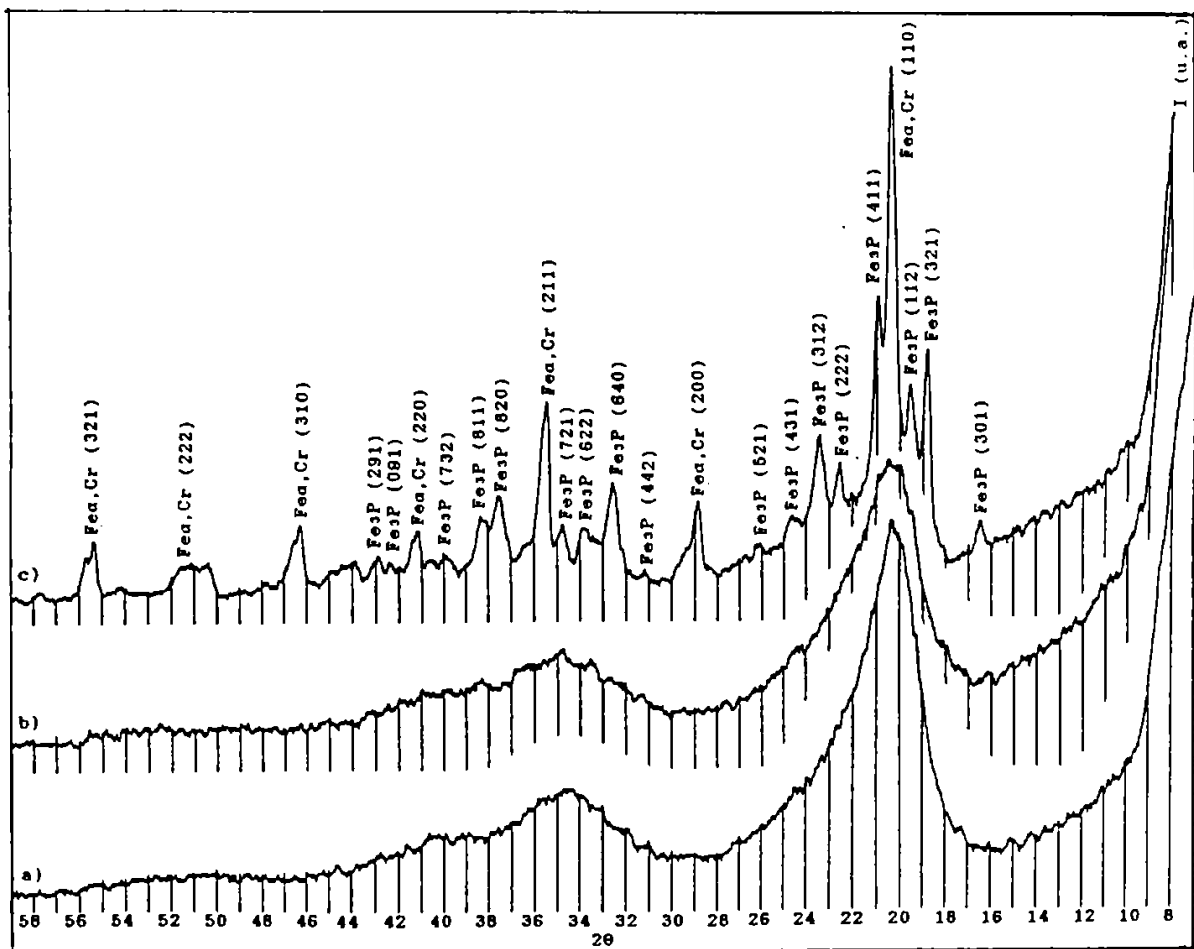


Fig.2.27. Diffractogramele de raze X pentru benzile AL.1., aflate în stările: a) - naturală la  $\nu = 1.000 \text{ rot/min.}$ ; b) - naturală la  $\nu = 1.500 \text{ rot/min.}$ ; și c) - cristalizată.

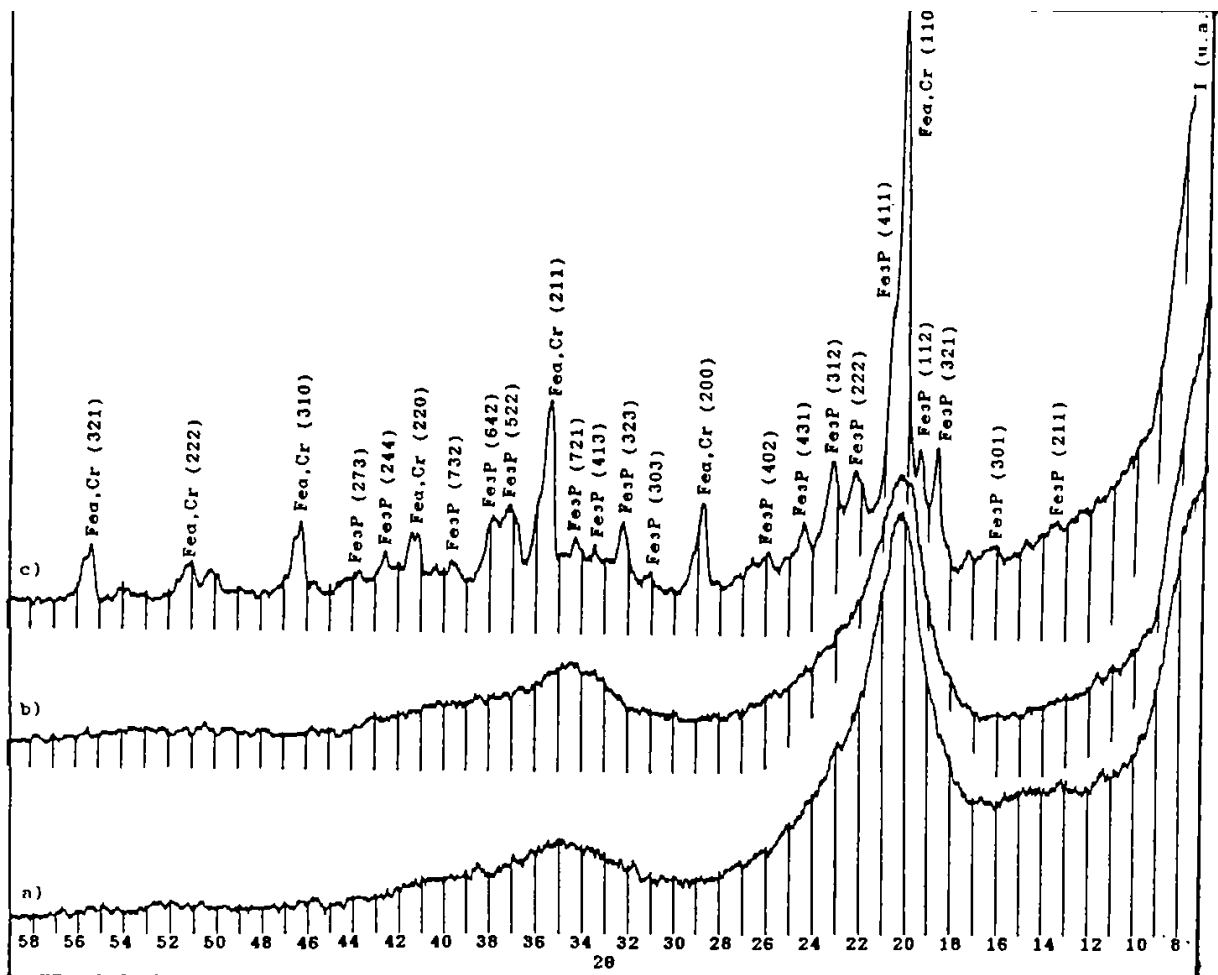


Fig.2.28. Difractogramele de raze X pentru benzile AL.2., aflate în stările: a) - naturală la  $\nu = 1.000$  rot/min.; b) - naturală la  $\nu = 1.500$  rot/min.; și c) - cristalizată.

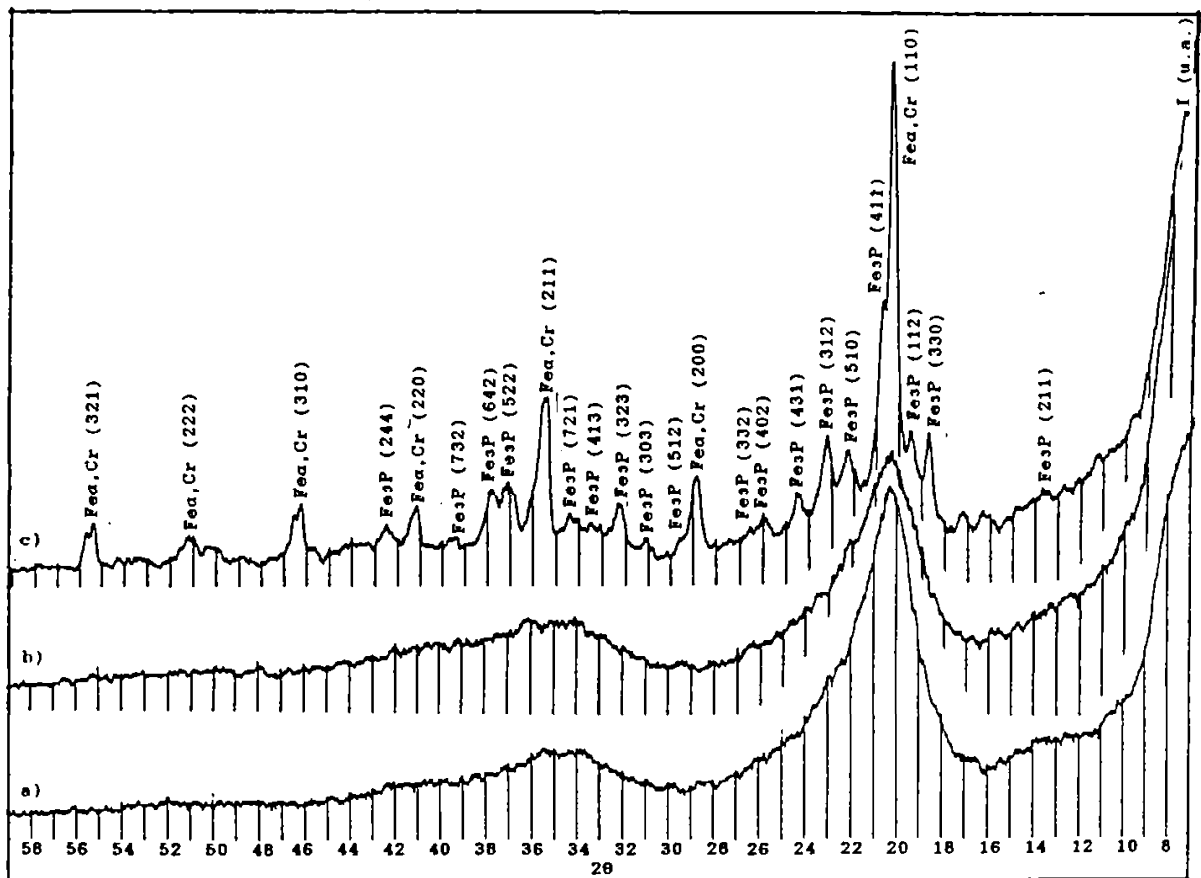


Fig.2.29. Difractogramele de raze X pentru benzile AL.3., aflate în stările: a) - naturală la  $\nu = 1.000$  rot/min.; b) - naturală la  $\nu = 1.500$  rot/min.; și c) - cristalizată.

Având în vedere difractogramele prezentate în figurile 2.27. (a,b), 2.28. (a,b) și 2.29. (a,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, specifică unui material în stare amorfă, certifică starea structurală amorfă a benzilor metalice elaborate.

Din analiza comparativă a difractogramelor prezentate în figurile 2.27.(a), 2.28.(a) și 2.29.(a), cu difractogramele prezentate în figurile 2.27.(b), 2.28.(b) și 2.29.(b) se constată că maximele de difracție ale benzilor amorfe obținute la turația rolei de 1.500 rot/min sunt mai mici decât maximele de difracție ale benzilor obținute la turația rolei de 1.000 rot/min.

#### 2.8.2. Determinarea temperaturilor și energiilor de cristalizare ale benzilor amorfe.

Structura amorfă fiind o structură metastabilă, la încălzire se va transforma într-o structură mai stabilă, printr-un proces de cristalizare [14]. Procesul de transformare al materialelor amorfe la încălzire este un proces complex care presupune ca etape, relaxarea structurală, formarea germinilor fazlor cristaline și apoi creșterea acestora. Cristalizarea, ca stare finală ireversibilă rezultată în urma încălzirii benzilor amorfe, se poate produce atât la încălzire izotermă cât și la încălzire continuă. Temperatura  $\theta_1$ , la care are loc cristalizarea depinde atât de compoziția chimică a benzii amorfe, de viteza de încălzire și de timpul de menținere la încălzirea izotermă. Ținând cont că atât temperatura cât și timpul influențează valoarea temperaturii de cristalizare, în continuare prin temperatură de cristalizare vom înțelege temperatura maximului de cristalizare care apare la încălzirea cu viteza de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Determinarea temperaturilor de cristalizare ale benzilor amorfe din familia Fe-Cr-P s-a făcut prin analiză termică diferențială cu ajutorul aparatului "Derivatogrph C" la încălzire continuă.

Încălzirea probelor s-a efectuat în atmosferă protectoare de argon, pentru a evita suprapunerea efectelor de cristalizare cu efectele de oxidare [15], [16].

Pentru a pune în evidență caracterul exoterm al reacției de cristalizare, al benzilor amorfe, și pentru a vedea dacă în urma

elaborării benzilor amorfe temperatura de topire a aliajului s-a modificat, inițial s-a efectuat analiza termică diferențială, cu viteza de 20 °C/min, a benzilor amorfe obținute din cele trei aliaje până la temperatura de 1.300 °C, temperatură superioară temperaturilor de topire a prealiajelor.

Aceste curbe de analiză termică se prezintă în figura 2.30.

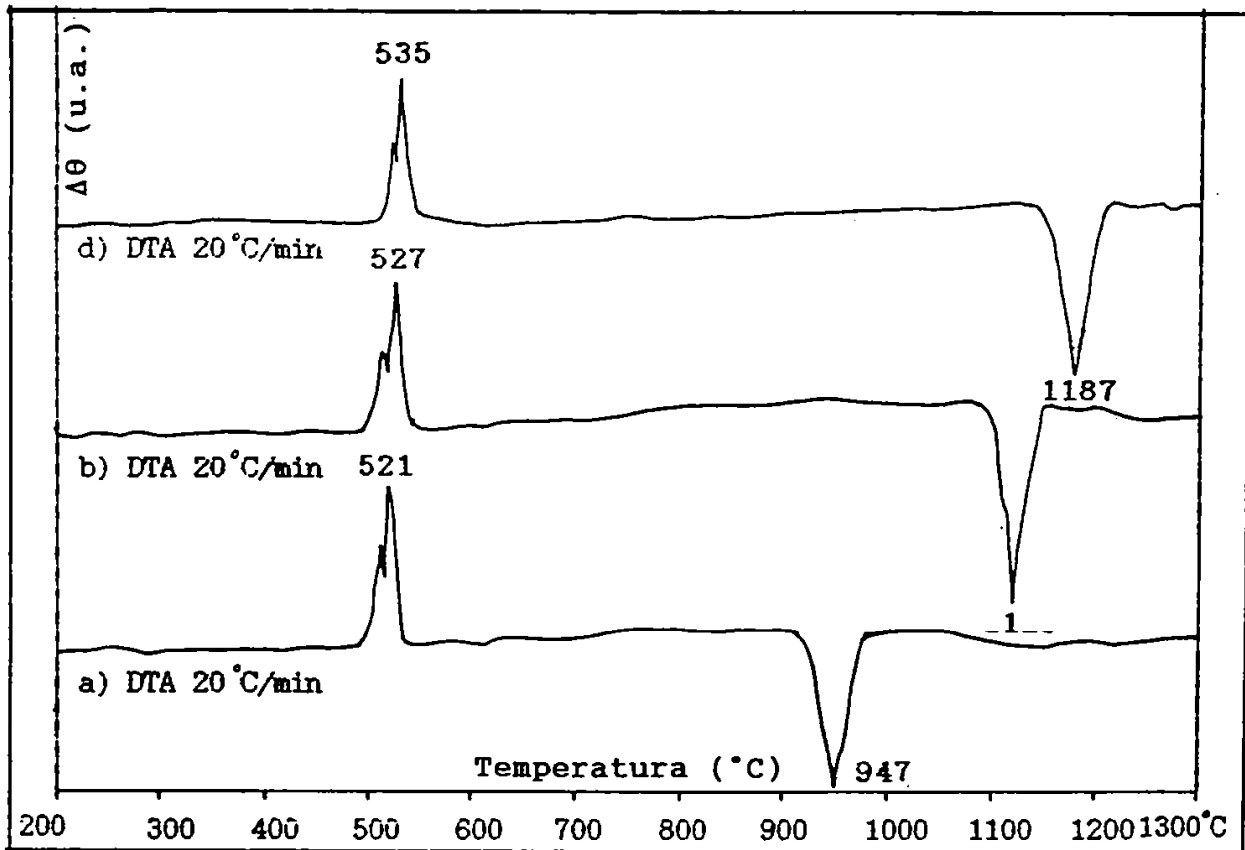


Fig.2.30. Curbele DTA ale benzilor amorfe obținute pentru  $\theta > \theta_t$ .  
a) - pentru aliajul AL.1.; b) - pentru aliajul AL.2.;  
și c) - pentru aliajul AL.3.

Se constată astfel că reacția de cristalizare a benzilor amorfe, care are loc la temperaturile de 521 °C pentru aliajul AL.1., 527 °C pentru aliajul AL.2. și 535 °C pentru aliajul AL.3., are un efect termic invers față de transformarea solid - lichid, ea fiind o reacție cu degajare de energie. În urma acestei transformări se trece de la o stare energetică mai mare, specifică stării amorfe, la o stare energetică mai mică, specifică stării cristaline.

Referitor la temperaturile de topire ale benzilor amorfe se constată că există o modificare neglijabilă a acestora, astfel: 947 °C față de 941 °C pentru aliajul AL.1.; 1.123 °C față de

1.120 °C pentru aliajul AL.2.; și 1.187 °C față de 1.181 °C pentru aliajul AL.3.

Diferențele mici între temperaturile de topire ale benzilor amorfe și ale prealiajelor, din care acestea provin, demonstrează că procesul de elaborare a produs o modificare neglijabilă a compoziției chimice.

Pentru determinarea energiilor de cristalizare ale benzilor amorfe, analizele termice au fost efectuate la patru viteze de încălzire: 5 °C/min; 10 °C/min; 15 °C/min și 20 °C/min. După cum se cunoaște [17], la creșterea vitezei de încălzire maximele picurilor de cristalizare se deplasează la temperaturi mai mari. Energia de activare a cristalizării se determină cu ajutorul relației lui Kissinger [18], [19], care se bazează tocmai pe acest fapt. Expresia relației lui Kissinger utilizată în acest scop este dată de relația:

$$\ln (T_v^2/V_i) = (E_a/R.T_v) + A \quad (2.1)$$

unde:

-  $T_v$  (K) este temperatura corespunzătoare vitezei maxime de cristalizare; -  $V_i$  (K/s) este viteza de încălzire folosită pentru efectuarea analizei termice; -  $E_a$  (J/mol) este energia de activare a cristalizării; -  $R$  (J/mol) este constanta gazelor; -  $A$  este o constantă de material.

Pentru micșorarea cât mai mult posibil a erorilor de măsurare, având în vedere numeroasele experimente de analiză termică diferențială efectuate anterior pe benzi metalice amorfe, s-a procedat astfel: - instalația a fost calibrată; - în urma testelor efectuate pentru determinarea temperaturii de topire a metalelor Sn, Pb, Al, care au avut un înalt grad de puritate, eroarea de măsurare a maximului picului de transformare a fost de 0,33 °C; - determinările au fost efectuate pe aceeași masă de benzi amorfe, din fiecare probă, de 3 g; - pentru înlăturarea suprapunerii efectelor termice, datorită oxidării, experimentele au fost efectuate în atmosferă de Ar.

Pentru aliajul AL.1. curbele DTA pentru turația rolei de 1.000 rot/min. sunt prezentate în figura 2.31., respectiv în figura 2.32., pentru turația rolei de 1.500 rot/min.

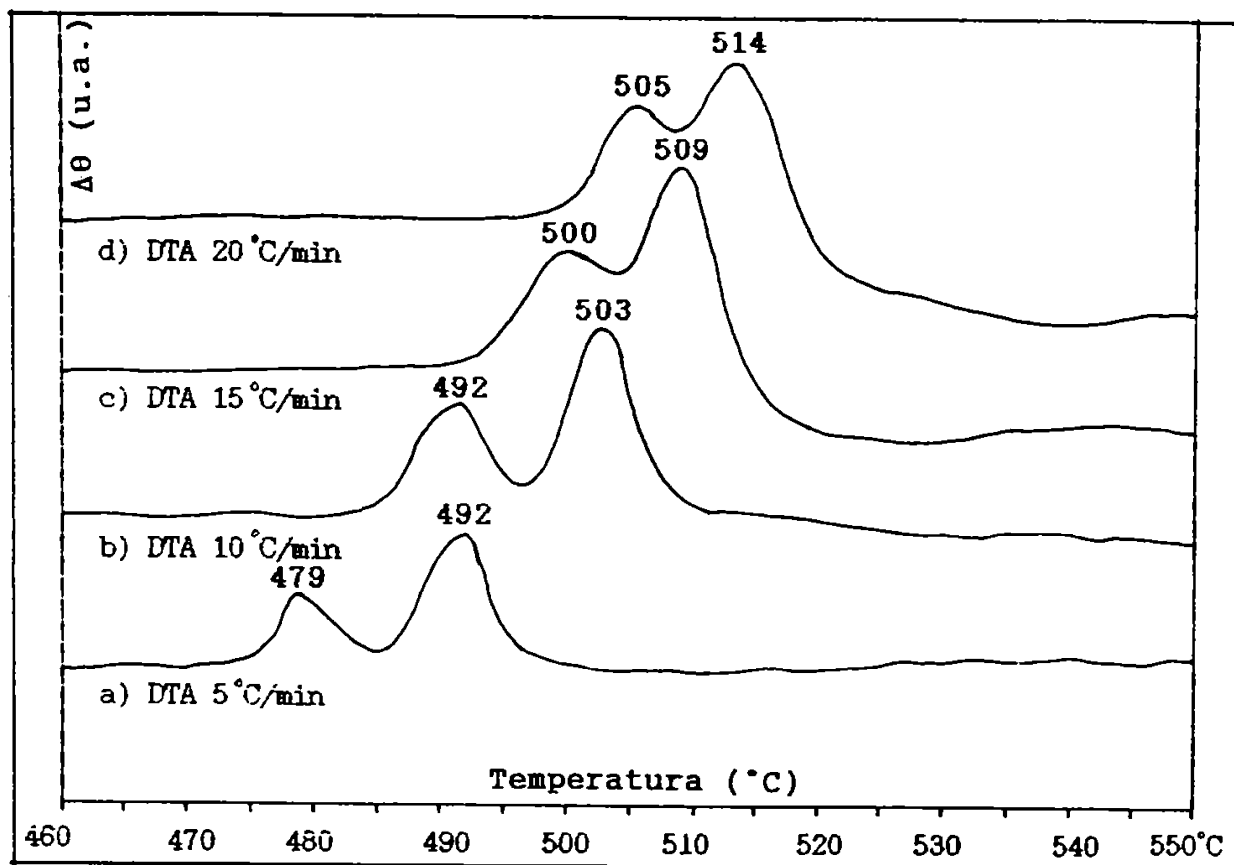


Fig.2.31. Curbele DTA ale benzilor amorphe obținute din aliajul AL.1., la turația rolei de 1.000 rot/min.

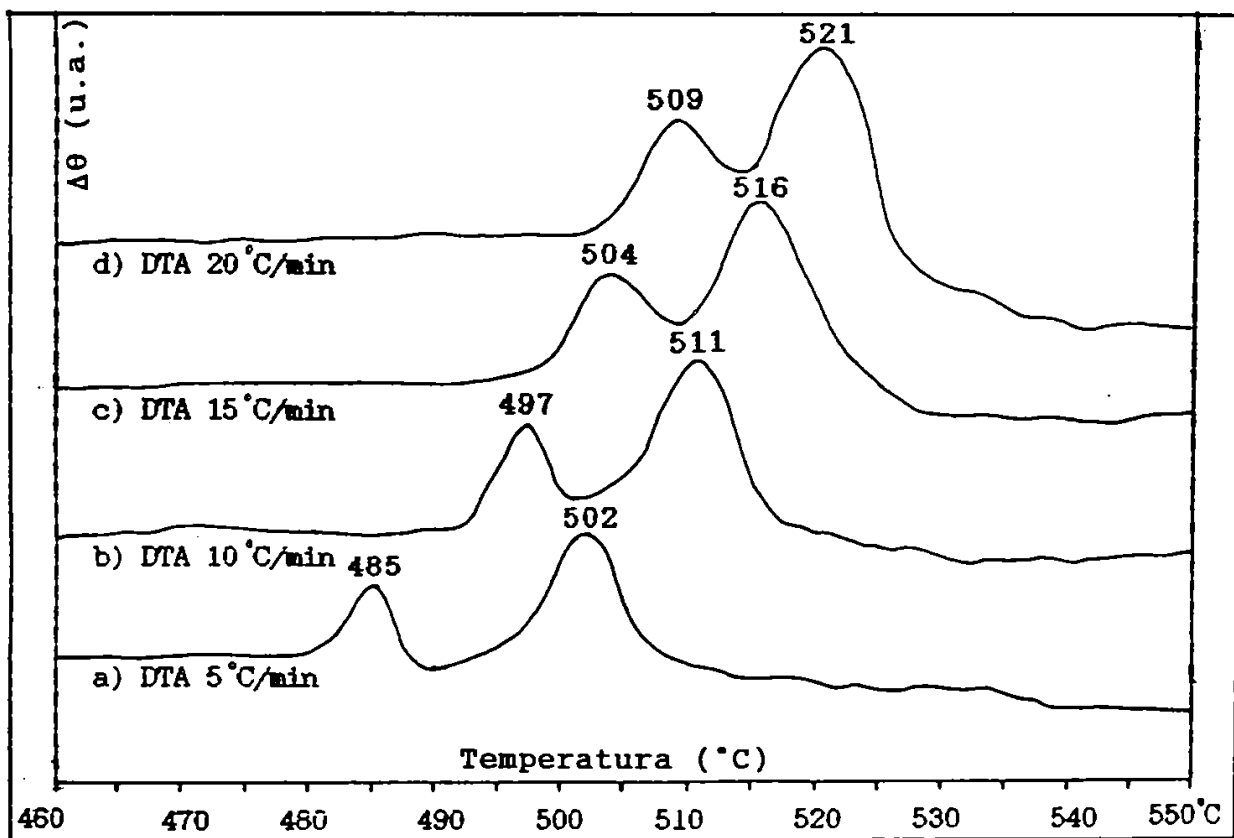


Fig.2.32. Curbele DTA ale benzilor amorphe obținute din aliajul AL.1., la turația rolei de 1.500 rot/min.

Temperaturile maximelor de cristalizare pentru benzile amorfe din aliajul AL.1., pentru cele două turații ale rolei, corespunzătoare celor patru viteze de încălzire se prezintă în tabelul 2.5.

Tabelul 2.5.

Nr. crt.	Viteza de încălzire $V_i$ [K/s]	Temperatura vârfului $T_v$ [K]			
		$v = 1.000$ rot/min		$v = 1.500$ rot/min	
		Etapa nr.1	Etapa nr.2	Etapa nr.1	Etapa nr.2
1.	0,0833	752	765	758	775
2.	0,1666	765	776	770	784
3.	0,250	773	782	777	789
4.	0,3333	778	787	782	794

Din analiza acestor valori se constată că mărirea turației rolei, conduce la creșterea cu câteva grade a temperaturii maxime de cristalizare corespunzătoare celor două etape. Pe baza datelor din în tabelul 2.5. au fost ridicate graficele Kissinger care sunt prezentate în figurile 2.33., 2.34., 2.35. și 2.36.

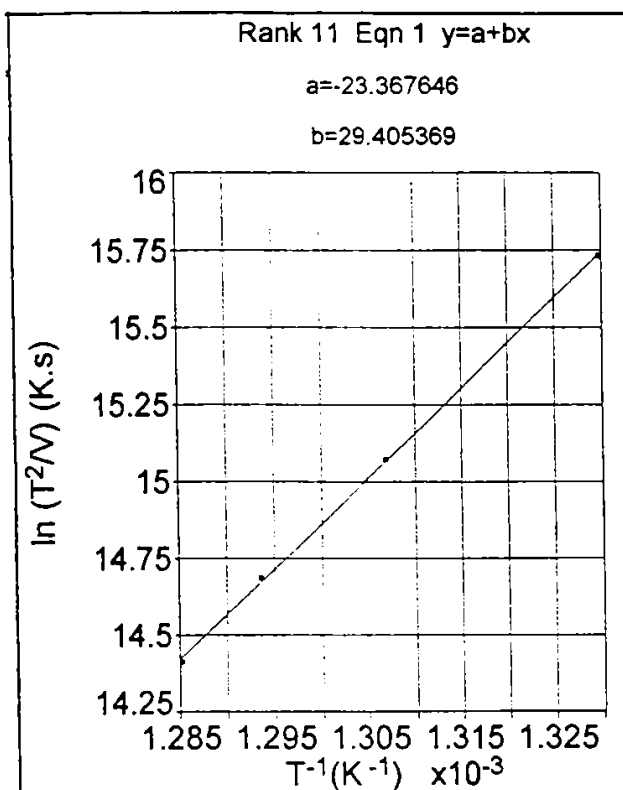


Fig.2.33. Graficul Kissinger pentru AL.1., etapa nr.1,  $v = 1.000$  rot/min.

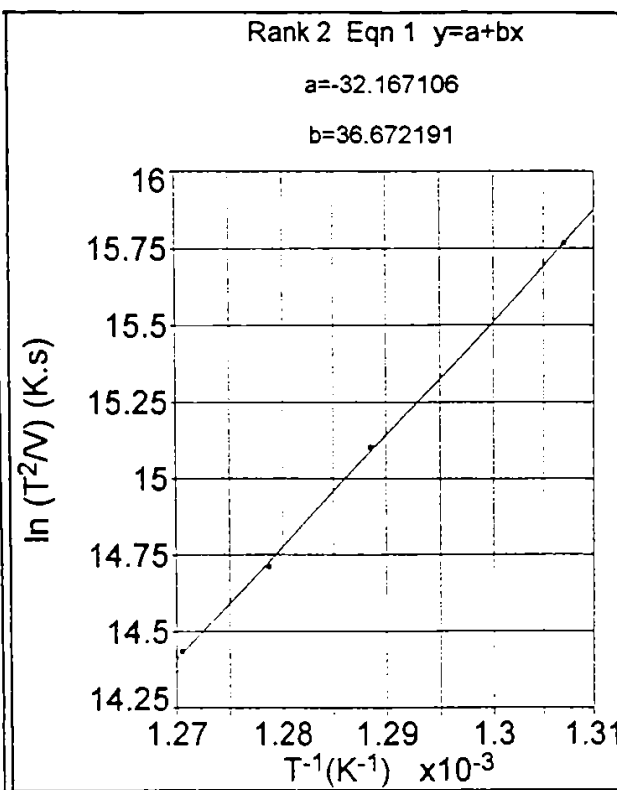


Fig.2.34. Graficul Kissinger pentru AL.1., etapa nr.2,  $v = 1.000$  rot/min.



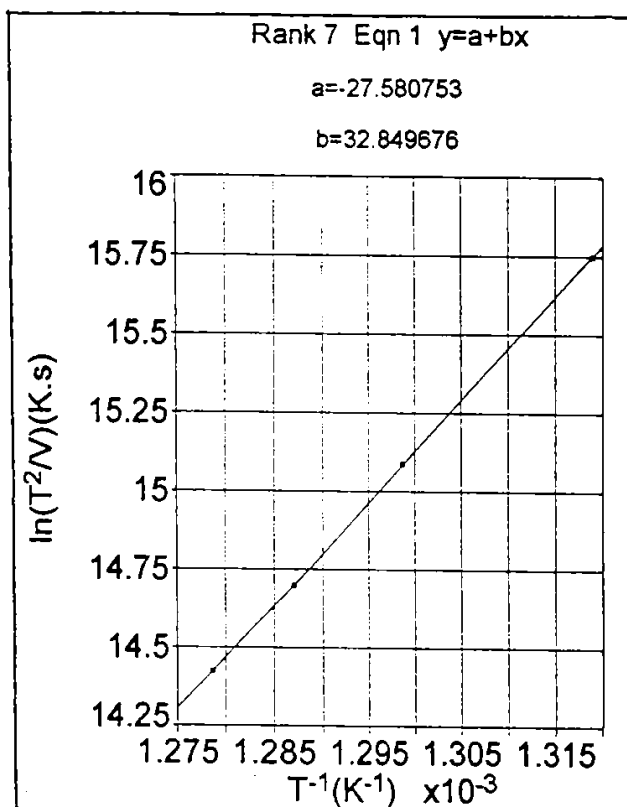


Fig.2.35. Graficul Kissinger pentru AL.1., etapa nr.1,  $v = 1.500$  rot/min.

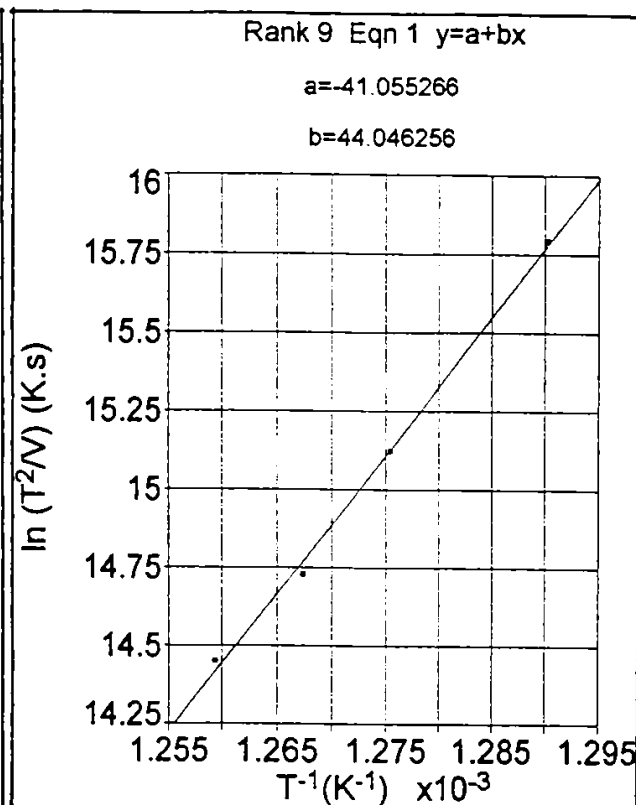


Fig.2.36 Graficul Kissinger pentru AL.1., etapa nr.2,  $v = 1.500$  rot/min.

Din panta dreptelor Kissinger prezentate în figurile 2.33., 2.34., 2.35. și 2.36. s-au determinat energiile de cristalizare ale celor două etape care sunt prezentate în tabelul 2.6.

Tabelul 2.6.

Nr. crt.	Turația rolei $v = [\text{rot/min}]$	Etapa	Energia de cristalizare [eV]
1.	1.000	nr.1	2,533
2.	1.000	nr.2	3,159
3.	1.500	nr.1	2,83
4.	1.500	nr.2	3,794

Din compararea energiilor de cristalizare pentru aceeași etapă, funcție de turația rolei, se constată că aceasta crește cu turația rolei. Deci banda amorfă obținută la o turație mai mare, a rolei de turnare, este mai stabilă termodinamic.

În figura 2.37. și în figura 2.38. se prezintă curbele DTA pentru benzile amorfe obținute din aliajul AL.2. la turația de 1.000 rot/min, respectiv la 1.500 rot/min.

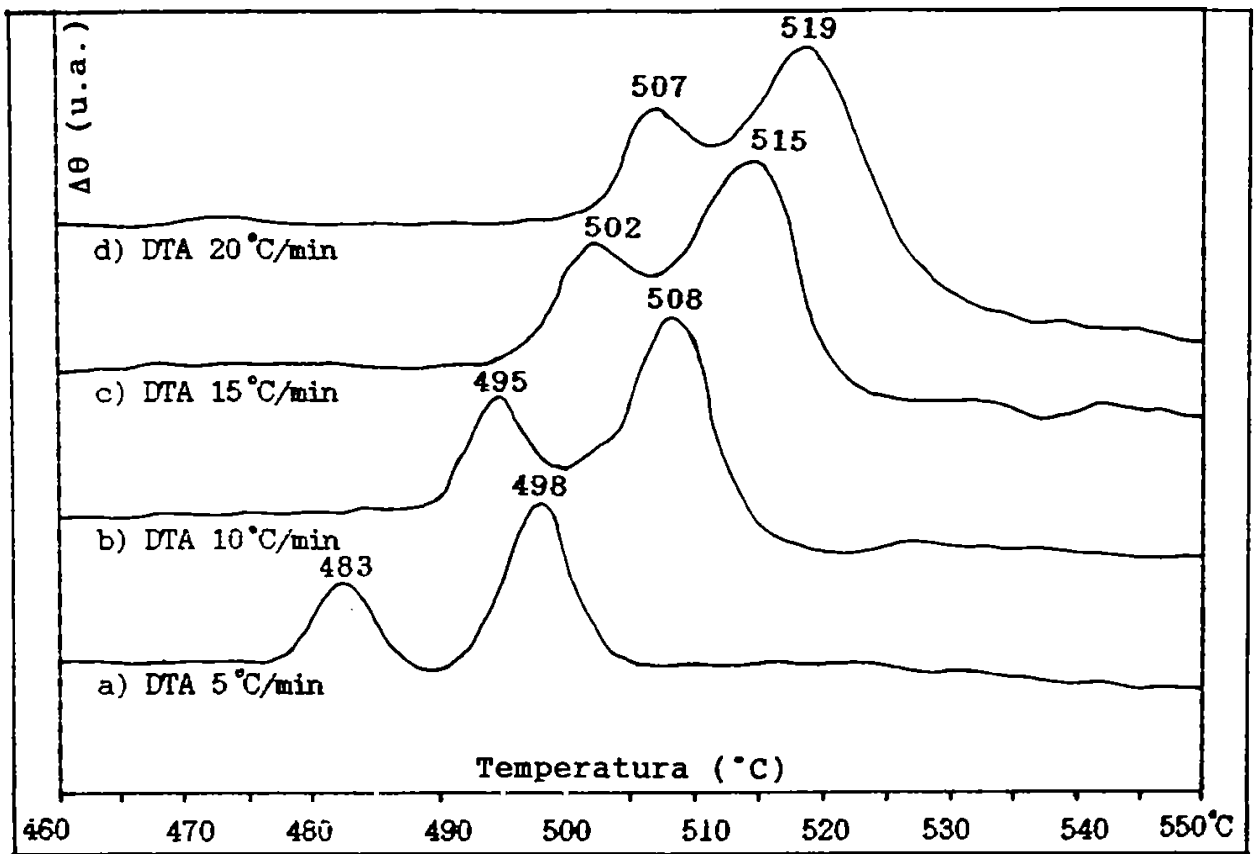


Fig.2.37. Curbele DTA ale benzilor amorphe obținute din aliajul AL.2., la turația rolei de 1.000 rot/min.

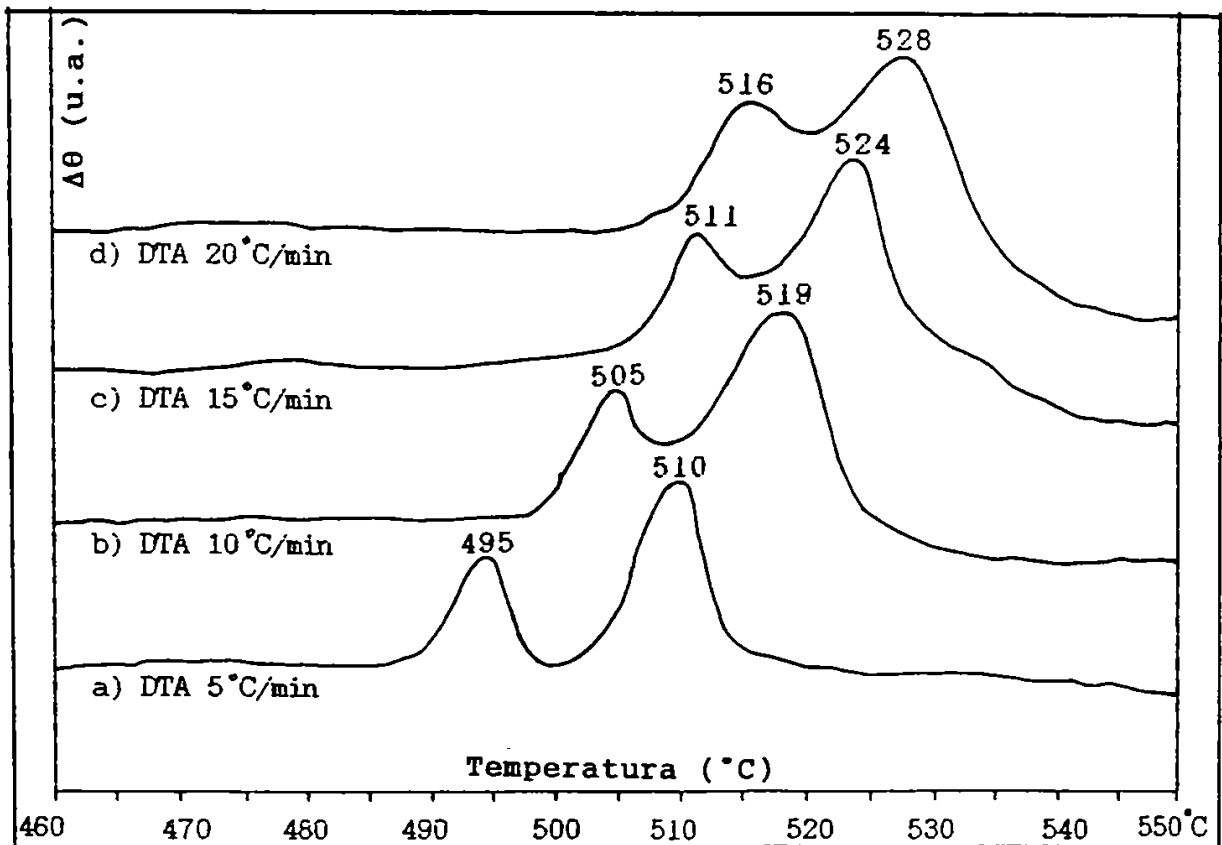


Fig.2.38. Curbele DTA ale benzilor amorphe obținute din aliajul AL.2., la turația rolei de 1.500 rot/min.

Temperaturile maximelor celor două etape de cristalizare se prezintă în tabelul 2.7.

Tabelul 2.7.

Nr. crt.	Viteza de încălzire $v_i$ [K/s]	Temperatura vârfului $T_v$ [K]			
		$v = 1.000$ rot/min		$v = 1.500$ rot/min	
		Etapa nr.1	Etapa nr.2	Etapa nr.1	Etapa nr.2
1.	0,0833	756	771	768	783
2.	0,1666	768	781	778	792
3.	0,250	775	788	784	797
4.	0,3333	780	792	789	801

Din analiza valorilor temperaturilor de cristalizare ale celor două etape, funcție de turația rolei, se constată că acestea cresc cu câteva grade odată cu creșterea turației.

Ținând seama de relația 2.1. pe baza valorilor temperaturilor de cristalizare, prezentate în tabelul 2.7., s-au ridicat graficele Kissinger pentru benzile amorfe obținute din aliajul AL.2., care sunt prezentate în figurile 2.39., 2.40., 2.41. și 2.42.

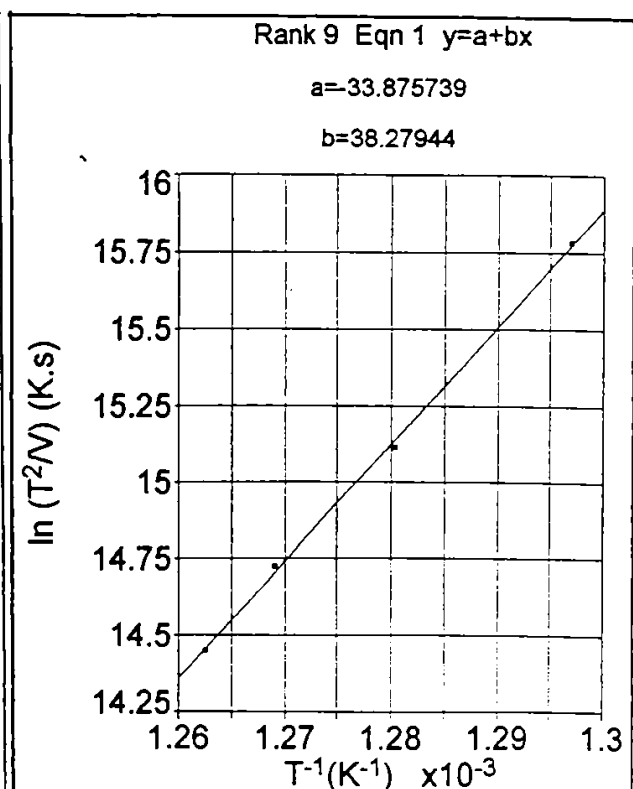
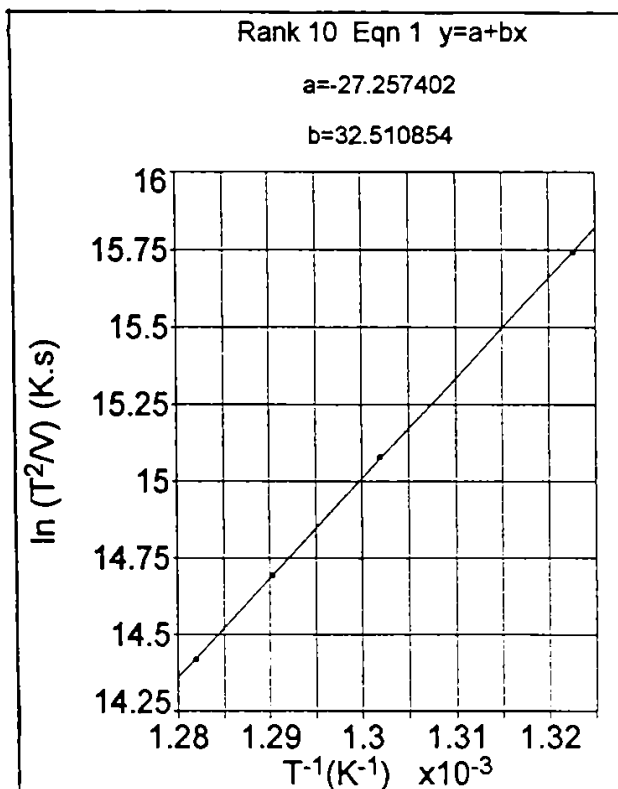


Fig.2.39. Graficul Kissinger pentru AL.2., etapa nr.1,  $v = 1.000$  rot/min.

Fig.2.40. Graficul Kissinger pentru AL.2., etapa nr.2,  $v = 1.000$  rot/min.

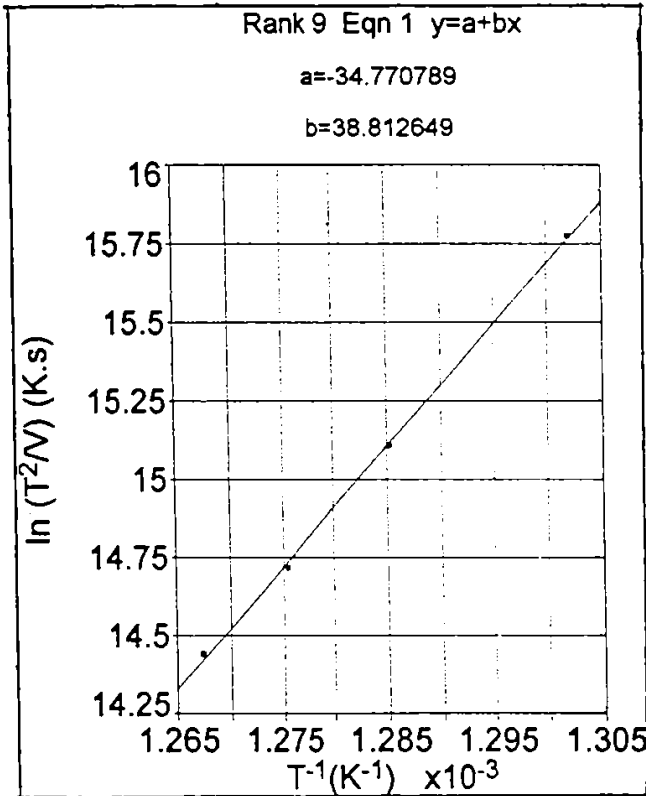


Fig.2.41. Graficul Kissinger pentru AL.2., etapa nr.1,  $v = 1.500$  rot/min.

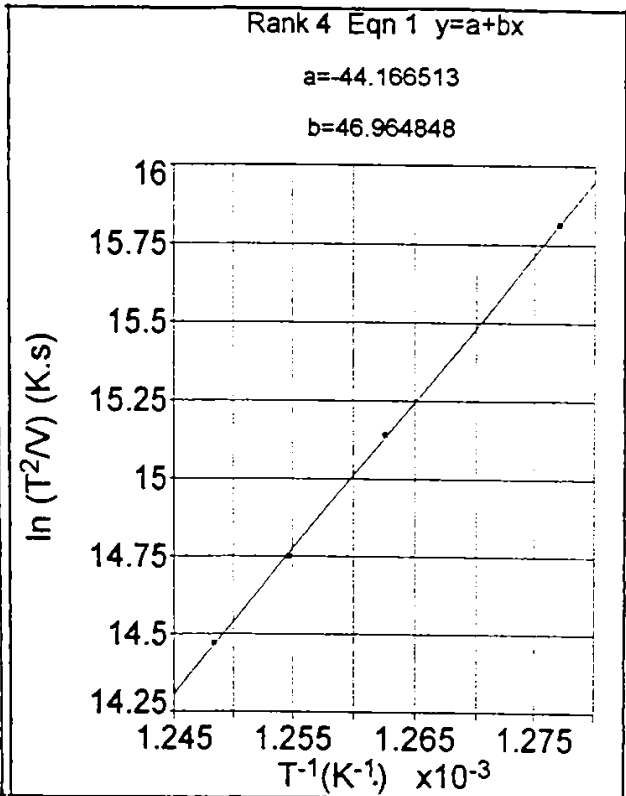


Fig.2.42. Graficul Kissinger pentru AL.2, etapa nr.2,  $v = 1.500$  rot/min.

Din panta dreptelor Kissinger prezentate în figurile 2.39., 2.40., 2.41. și 2.42. s-au determinat energiile etapelor de cristalizare specifice benzilor amorse obținute din aliajul AL.2., care sunt prezentate în tabelul 2.8.

Tabelul 2.8.

Nr. crt.	Turația rolei $v = [\text{rot/min}]$	Etapa	Energia de cristalizare [eV]
1.	1.000	nr.1	2,801
2.	1.000	nr.2	3,298
3.	1.500	nr.1	3,344
4.	1.500	nr.2	4,046

Pentru benzile amorse obținute din aliajul AL.3., la turația rolei de 1.000 rot/min., respectiv la turația de 1.500 rot/min., curbele DTA sunt prezentate în figura 2.43., respectiv în figura 2.44.

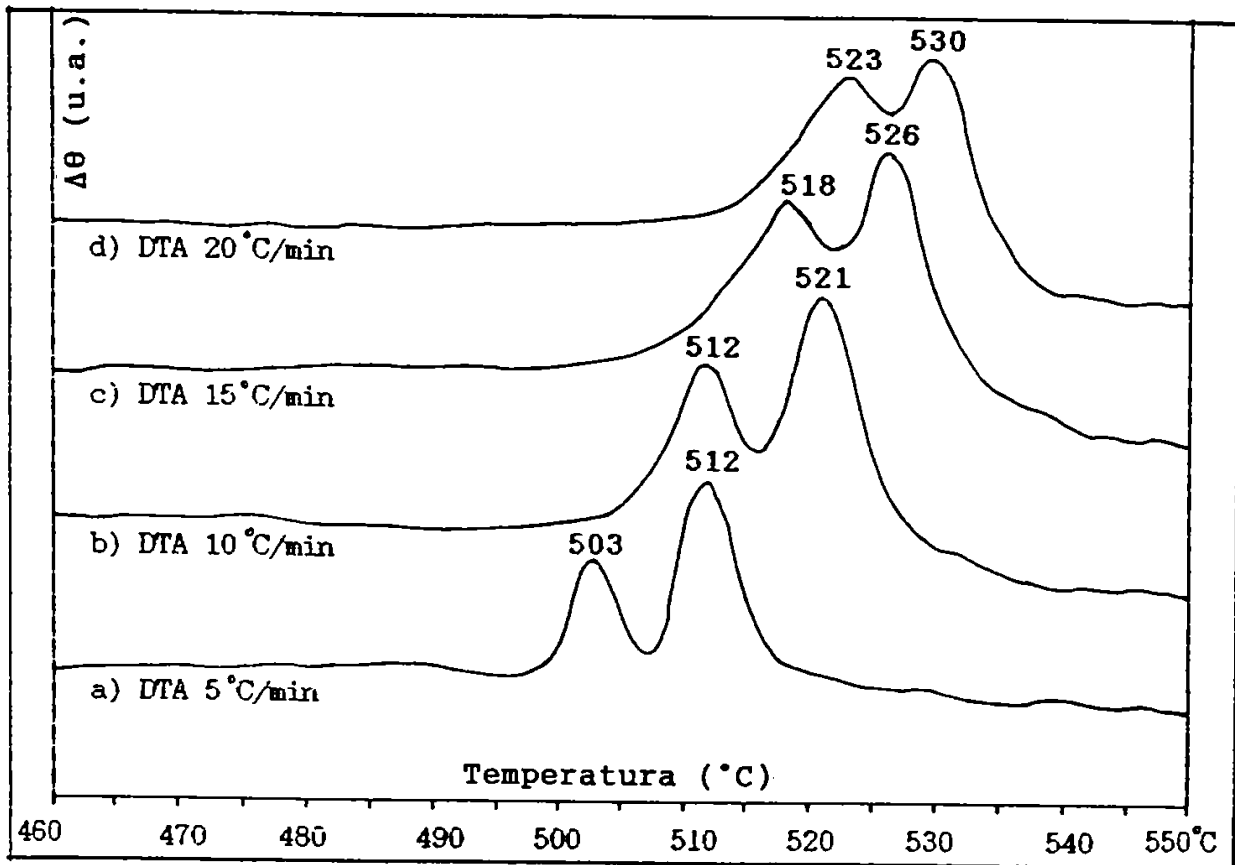


Fig.2.43. Curbele DTA ale benzilor amorfe obținute din aliajul AL.3., la turația rolei de 1.000 rot/min.

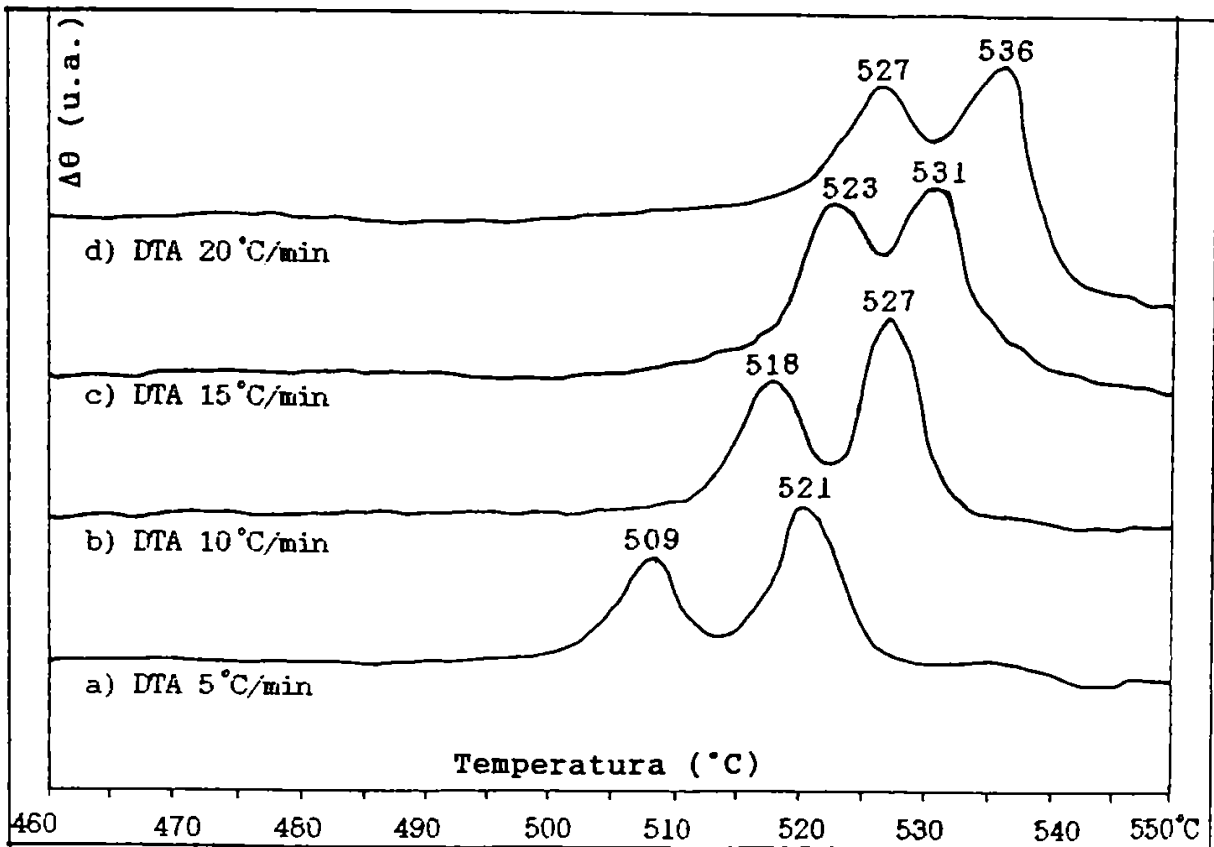


Fig.2.44. Curbele DTA ale benzilor amorfe obținute din aliajul AL.3., la turația rolei de 1.500 rot/min.

Din analiza acestor curbe se constată că și benzile amorfe obținute din aliajul AL.3. prezintă tot două etape distincte de cristalizare. De asemenea, se mai constată că temperaturile de cristalizare pentru aceeași etapă, cresc cu câteva grade la creșterea turației rolei.

Valorile temperaturilor de cristalizare pentru cele două etape funcție de viteza de încălzire și funcție de turația rolei sunt prezentate în tabelul 2.9.

Tabelul 2.9.

Nr. crt.	Viteza de încălzire $V_i$ [K/s]	Temperatura vârfului $T_v$ [K]			
		$v = 1.000$ rot/min		$v = 1.500$ rot/min	
		Etapa nr.1	Etapa nr.2	Etapa nr.1	Etapa nr.2
1.	0,0833	776	785	782	794
2.	0,1666	785	794	791	800
3.	0,250	791	799	796	804
4.	0,3333	796	803	800	809

Ținând cont de relația 2.1., pe baza datelor din tabelul 2.9., s-au ridicat dreptele Kissinger care sunt prezentate în figurile 2.45., 2.46., 2.47. și 2.48.

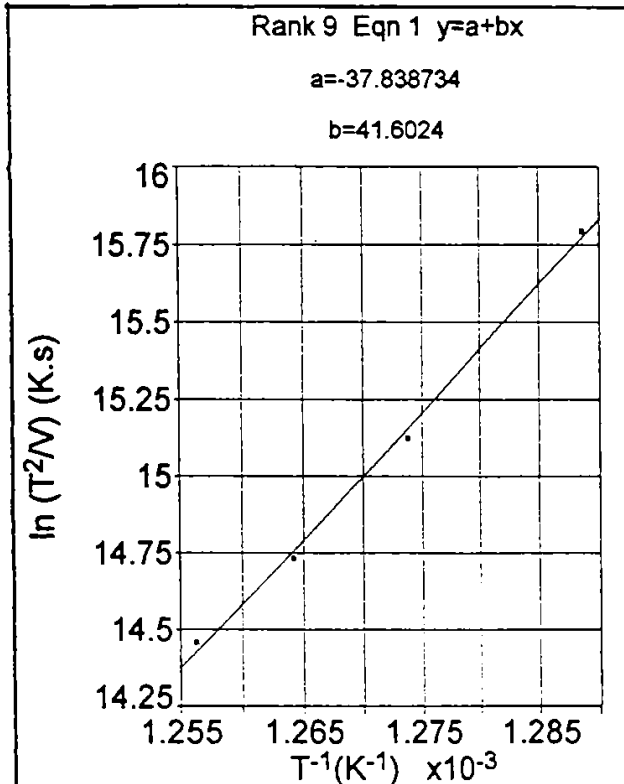


Fig.2.45. Graficul Kissinger pentru AL.3., etapa nr.1,  $v = 1.000$  rot/min.

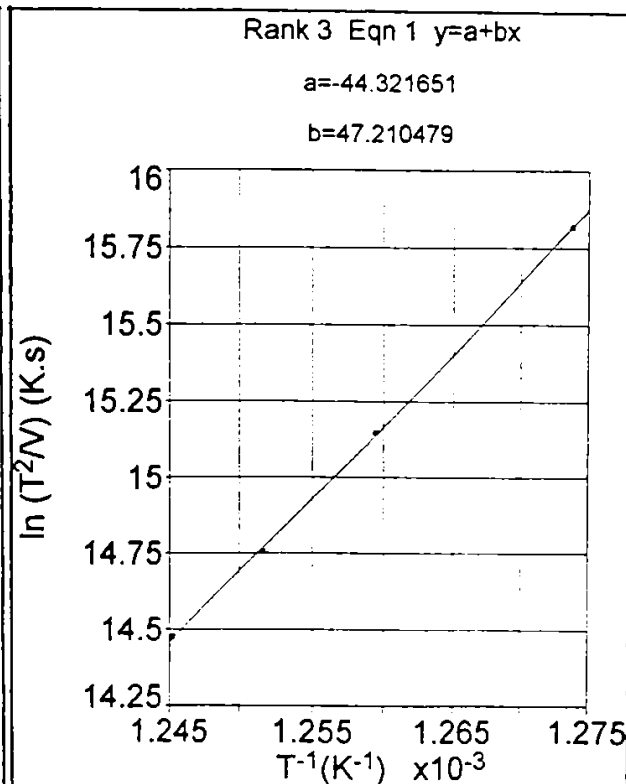


Fig.2.46 Graficul Kissinger pentru AL.3., etapa nr.2,  $v = 1.000$  rot/min.

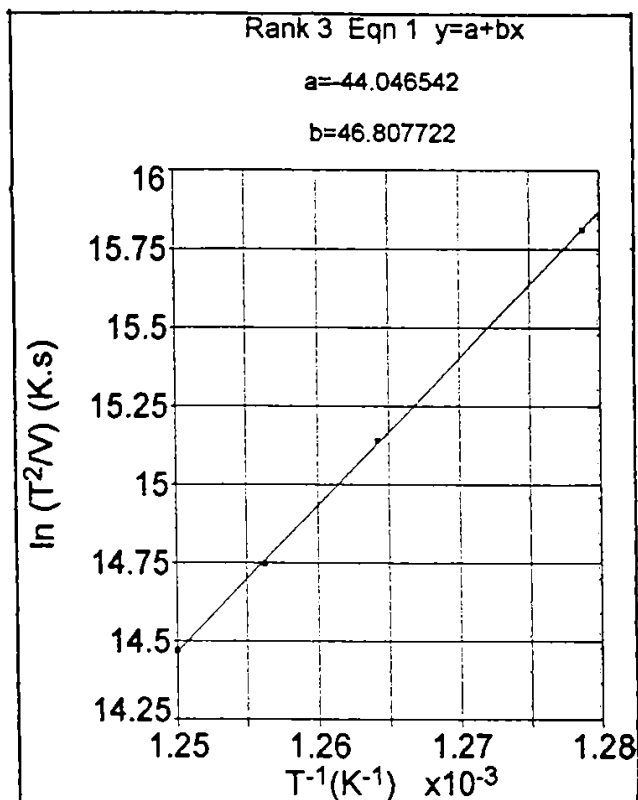


Fig.2.47. Graficul Kissinger pentru AL.3., etapa nr.1,  $v = 1.500$  rot/min.

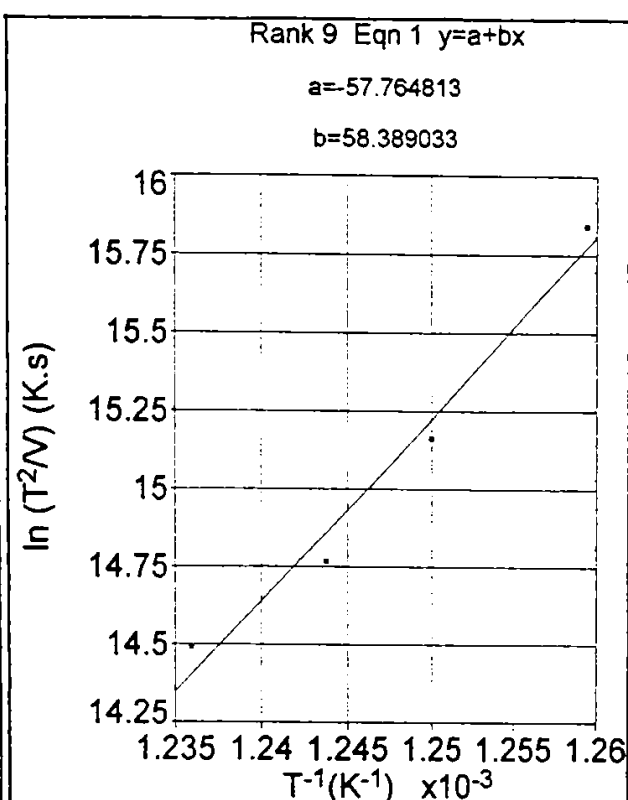


Fig.2.48. Graficul Kissinger pentru AL.3., etapa nr.2,  $v = 1.500$  rot/min.

Din panta dreptelor prezentate în figurile 2.45., 2.46., 2.47. și 2.48. s-au determinat energiile etapelor de cristalizare specifice benzilor amorfe obținute din aliajul AL.3. Valorile acestor energii sunt prezentate în tabelul 2.10.

Tabelul 2.10.

Nr. crt.	Turația rolei $v = [\text{rot/min}]$	Etapă	Energia de cristalizare [eV]
1.	1.000	nr.1	3,584
2.	1.000	nr.2	4,06
3.	1.500	nr.1	4,033
4.	1.500	nr.2	5,031

În concluzie, în urma efectuării analizelor termice diferențiale, ale benzilor amorfe obținute din cele trei aliaje, AL.1., AL.2. și AL.3., constatăm că benzile amorfe obținute la o turație mai mare a rolei, pentru aceeași etapă de cristalizare, prezintă energii de cristalizare mai ridicate, deci sunt mai stabile din punct de vedere termodinamic.

Creșterea temperaturii de cristalizare și implicit a energiei de activare a cristalizării, la creșterea turației rolei, se datorează creșterii vitezei de răcire a topiturii.

Aceste rezultate experimentale sunt în concordanță cu rezultatul interpretării ec.1.27, care arată că la creșterea vitezei de răcire a topiturii se micșorează fracția de germeni cristalini într-un volum dat de aliaj amorf.

### 2.8.3. Analiza metalografică optică și electronică a benzilor amorse.

Referitor la structura metalografică a benzilor amorse se cunoaște că atacul metalografic nu oferă contraste, aspect reliefat și în imaginile din figura 2.49. Aceste probe după șlefuire și lustruire au fost atacate cu reactivul Vilella [ $\text{HNO}_3$  (1,40) - 20 ml,  $\text{HCl}$  (1,19) - 20 ml, glicerină - 20 ml]

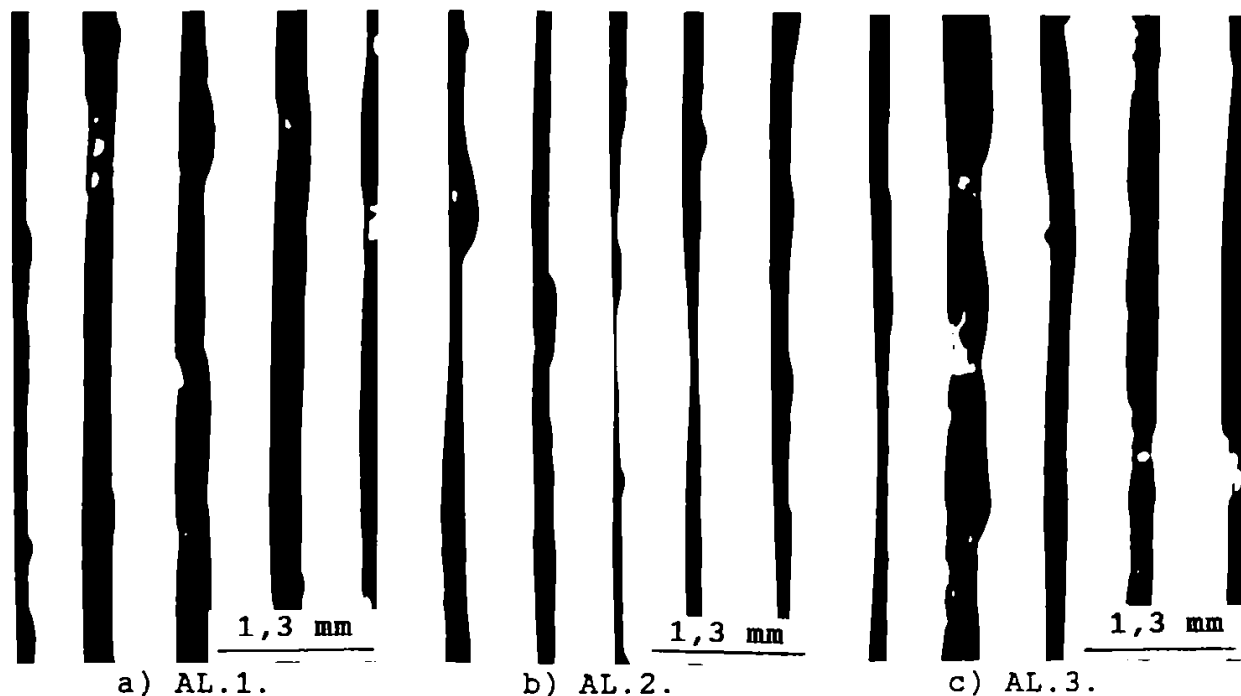


Fig.2.49. Aspectul metalografic al benzilor amorse în stare naturală, în urma atacului metalografic cu reactivul Vilella.

Așa cum s-a arătat, prin analizele de difracție de raze X, în urma încălzirii, la temperaturi apropiate de temperatura de cristalizare, în matricea amorfă încep să se formeze precipitări cristaline de  $\text{Fe}_0$  sau eutectice, formate din  $\text{Fe}_0$  și compuși chimici.

Atacul metalografic al benzilor amorse tratate termic la temperaturi situate peste temperatura de cristalizare,  $\theta = 650$  °C,



$t = 30$  min, pune în evidență precipitatele cristaline care se formează, așa cum se arată în figura 2.50. [20].

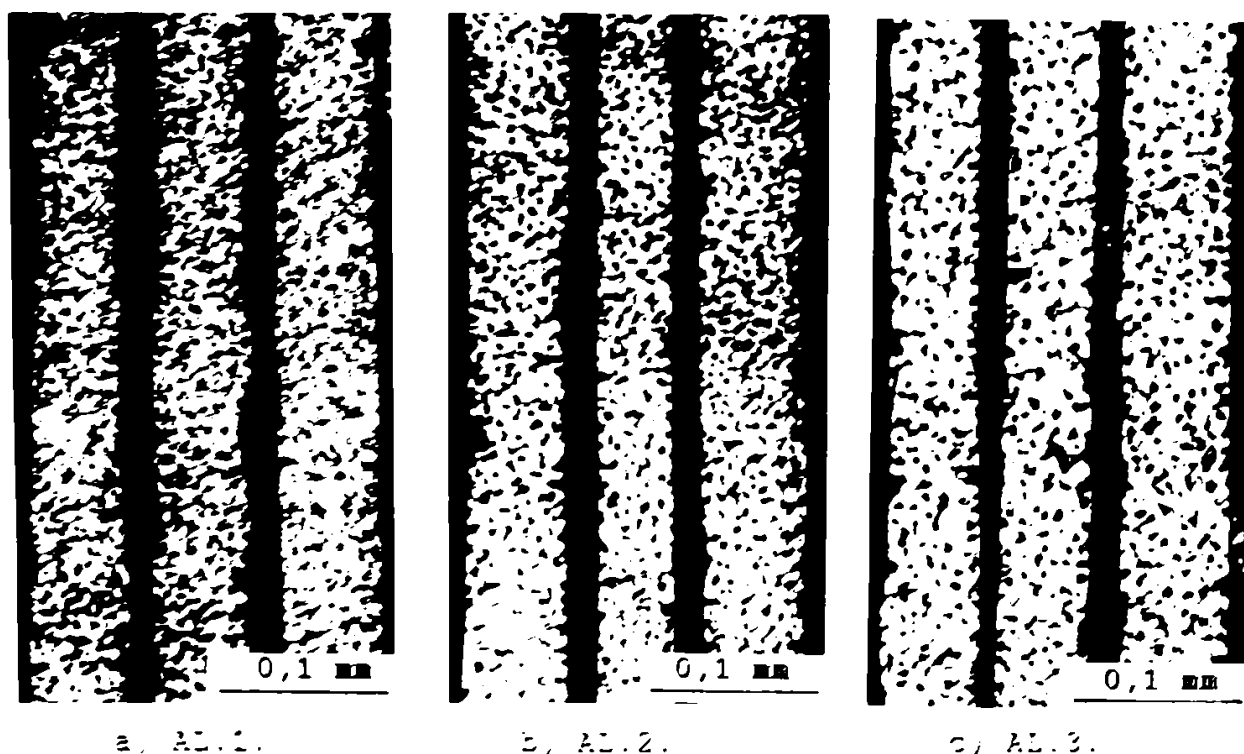


Fig.2.51. Microstructura benzilor amorfe cristalizate prin tratament termic și atacate cu reactivul Vilella.

Cristalizarea este aproximativ uniformă pe grosimea benzii, fapt explicat de temperatura mare de cristalizare, cu peste 100 °C mai mare decât temperatura ultimei etape de cristalizare.

Formarea fazelor cristaline, din matricea amorfă, a fost evidențiată și prin analiza microscopică electronică prin transmisie a structurii benzilor amorfe cristalizate și atacate metalografic cu reactivul Vilella, așa cum se arată în figurile 2.51., 2.52. și 2.53.

Astfel analiza microscopică electronică evidențiază apariția din matricea amorfă, în urma încălzirii, a componentilor metalografici cristalini sub formă de grăunți, și acestor necanion. [21], [22].



Fig.2.51. Bandă amorfă, AL.1., cristalizată.



Fig.2.52. Bandă amorfă, AL.2., cristalizată.



Fig.2.53. Bandă amorfă, AL.3., cristalizată.

## 2.9. Concluzii.

Pentru elaborarea benzilor amorfe Fe-Cr-P, în urma analizei digramei de echilibru Fe-P și Fe-Cr și ținând seama de influența favorabilă în obținerea stării amorfe a concentrației eutectice, s-a stabilit ca acestea să aibă o concentrație în P situată în vecinătatea concentrației eutecticului (16,75 % at.) din diagrama Fe-P.

Având în vedere cercetările proprii, cu privire la tehnologia de elaborare a benzilor amorfe, s-a stabilit ca aceasta să se desfășoare în două etape. În prima etapă au fost elaborate, prin topire prin inducție, prealiajele din materii prime ca Fe Armco, ferocrom FeCrC4 și ferofosfor FeP22. Topirea materiilor prime s-a făcut în creuzete de alumina sub atmosferă de argon pentru a împiedica impurificarea topiturii. Turnarea prealiajelor s-a făcut în cochilă în vederea asigurării unei viteze mari de răcire pentru micșorarea oxidării. În urma determinării compoziției chimice și a temperaturii de topire a acestora, unele din acestea au fost retopite în vederea modificării compoziției chimice. În final după determinarea temperaturilor de topire, prin analiză termică diferențială, s-au reținut numai trei prealije. Alegerea acestora s-a făcut pe baza următoarelor criterii: - concentrația în fosfor să fie apropiată de concentrația eutecticului din diagrama Fe-P; - temperatura de topire să fie cât mai mică; și - să aibă o concentrație în crom variabilă de la 1% at. la 7% at. Prealiajele alese după aceste criterii au fost simbolizate astfel

AL.1. ( $\text{Fe}_{82}\text{Cr}_{1,2}\text{P}_{15,8}\text{C}_{0,5}\text{Si}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}$ ), AL.2. ( $\text{Fe}_{79,5}\text{Cr}_{2,9}\text{P}_{16,6}\text{C}_{0,67}\text{Si}_{0,22}\text{Mn}_{0,1}$ ) și AL.3. ( $\text{Fe}_{76,7}\text{Cr}_{6,4}\text{P}_{15,3}\text{C}_{0,9}\text{Si}_{0,4}\text{Mn}_{0,3}$ )

Aceste prealiaje au fost analizate metalografic optic și electronic. Pe baza acestor analize s-a stabilit că structura lor este formată dintr-o matrice eutectică, soluție solidă feritică și compuși chimici. Starea structurală a prealiajelor s-a determinat prin difracția razelor X, evidențiindu-se ca faze cristaline, pentru toate acestea, ferita aliată cu Cr și P și compusul chimic  $\text{Fe}_3\text{P}$ .

Benzile amorfe au fost obținute din aceste prealiaje, în cea de a doua etapă, prin topirea lor în instalația de elaborat benzi. După mai multe încercări experimentale, având în vedere ec.1.40 și ec.1.42 s-au stabilit ca parametri de elaborare, presiunea de eiecție de  $10^5$  Pa și două turații ale rolei  $v_1 = 1.000$  rot/min. și

$v_2 = 1.500$  rot/min. Turnarea continuă a topiturii pe rola în rotație s-a făcut printr-o fantă dreptunghiulară, cu lungimea de 3 mm și lățimea de 0,45 mm, stituată la distanța constantă de 0,5 mm față de rolă. Au fost determinate grosimile benzilor obținute și, în urma prelucrării statistice a rezultatelor, s-a constatat că pentru fiecare aliaj, creșterea turației rolei de la 1.000 rot/min. la 1.500 rot/min. conduce la scăderea grosimi medii  $h$ , astfel: - pentru AL.1., de la 52  $\mu\text{m}$  la 35  $\mu\text{m}$ ; - pentru AL.2., de la 50  $\mu\text{m}$  la 32  $\mu\text{m}$ ; și - pentru AL.3., de la 48  $\mu\text{m}$  la 25  $\mu\text{m}$ . Se constată, de asemenea, că mărirea conținutului în Cr are drept consecință scăderea grosimii benzilor amorfe. Aceste modificări, ale grosimii benzilor amorfe, se datorează creșterii vitezei de extracție a benzii și creșterii turnabilității topiturii datorită măririi conținutului de crom.

Starea structurală a benzilor elaborate a fost pusă în evidență prin difracția razelor X, utilizându-se radiația caracteristică  $K_\alpha$  a molibdenului. Spectrele de difracție au fost ridicate în inervalul unghiular  $2\theta$  cuprins între  $7^\circ \dots 59^\circ$ . Acestea prezintă două maxime largi în jurul unghiului  $2\theta = 20^\circ$  și  $2\theta = 35^\circ$ . Acestor valori unghiulare, așa cum arată difratogramele de raze X pentru starea cristalizată a benzilor, le corespund fazele  $\text{Fe}_0(\text{Cr},\text{P})$  și  $\text{Fe}_3\text{P}$ .

Termostabilitatea benzilor amorfe elaborate s-a determinat prin analiza termică diferențială. S-a constatat că, indiferent de aliaj, procesul de cristalizare al benzile amorfe are loc în două etape, cristalizarea începând la temperaturi  $\theta \geq 470^\circ\text{C}$ .

În urma prelucrării rezultatrlor acestor măsurători au fost determinate energiile de activare ale cristalizării și s-a constatat că acestea sunt cuprinse între 2,5 eV și 5 eV, valori care sunt de regulă semnalate în literatură.

S-a constatat că atât temperatura cât și energia de cristalizare cresc la creșterea turației rolei, fapt datorat creșterii vitezei de răcire care diminuează numărul de germeni cristalini într-un volum dat de material amorf.

Formarea fazelor cristaline, în urma încălzirii benzilor peste temperatura de cristalizare, a fost evidențiată atât prin microscopie optică cât și electronică. Analiza prin microscopie electronică arată clar formarea constituenților metalografici cristalini sub formă de grăunți și amestec mecanic.

# CAPITOLUL III

## CORELAȚIA PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE ALE BENZILOR AMORFE Fe-Cr-P CU UNII PARAMETRI METALURGICI ȘI TEHNOLOGICI.

### 3.1. Influența compoziției și a stării structurale asupra proprietăților magnetice ale benzilor amorfe.

Dintre toate proprietățile aliajelor amorfe, cele magnetice au permis deschiderea unui câmp larg de aplicații ale acestor aliaje noi [1], [2]. Acest fapt se datorează influențelor structurale și compoziționale favorabile proprietăților magnetice. Faptul că feromagnetismul este prezent în aliajele amorfe, unde metalul de tranziție este Fe, Ni sau Co, se datorează dependenței acestuia de interacțiunile atomice la scurtă distanță [3]. Aliajele amorfe feromagnetice care aparțin familiei "metal de tranziție - metaloid", care sunt cele mai numeroase, se caracterizează de regulă prin: a) - inducție de saturație relativ mare.  $B_s = 1,7$  T și pierderi la frecvențe industriale mai mici decât aliajele Fe-Si cristaline (acelea care au ca metal de tranziție fierul); b) - susceptivitate magnetică mare  $\chi = 10^3$  și câmpuri coercitive mici  $H_c < 1,5$  A/m (acelea care au ca metal de tranziție fierul și nichelul); și c) - magnetostricțiune negativă sau nulă (acelea care au ca metal de tranziție fierul și cobaltul) [4].

Modificarea compoziției chimice, a acestora, permite obținerea de valori ale proprietăților magnetice în limite foarte largi. În cazul benzilor amorfe feromagnetice s-a căutat să se obțină această schimbare pe două căi: a) - substituția fierului cu alte metale de tranziție și b) - substituția borului cu alți metaloizi și variația conținutului acestora. În acest sens este edificator exemplul aliajului amorf  $Fe_{80}B_{20}$  cunoscut ca un aliaj magnetic moale. Modificarea compoziției chimice a acestui aliaj, prin adăugarea de neodim, conduce la un material amorf care prin cristalizare se caracterizează printr-un câmp coercitiv de  $10^7$  A/m, aliajul fiind transformat astfel din magnetic moale, în magnetic dur [5].

Prin modificarea compoziției chimice sunt semnificativ schimbate atât proprietățile magnetice intrinseci (magnetizația de saturație, temperatura Curie și magnetostricțiunea), cât și cele extinseci (câmpul coercitiv, raportul între remanență și saturație, susceptivitatea și pierderile magnetice) [6].

Starea structurală a benzilor metalice amorfe, datorită absenței simetriei cristaline, este favorabilă proceselor de magnetizare. Deși au o structură de domenii magnetice asemănătoare cu cea a aliajelor cristaline, datorită absenței linetelor de grăunte, pereții domeniilor magnetice se pot deplasa aproape liber și acestea se magnetizează cu ușurință.

Deoarece solidificarea ultrarapidă produce în benzile metalice amorfe o structură de domenii complexă, proprietățile magnetice ale acestora pot fi mult îmbunătățite prin tratamente termice [7].

Acestea, datorită relaxării structurale, modifică mult starea de tensiuni indusă, specifică stării lor naturale. Prin tratamentele termice, efectuate la anumite temperaturi, se modifică ordinea chimică și topologică la scurtă distanță, care influențează decisiv proprietățile magnetice.

Deoarece procesele de magnetizare și demagnetizare, în câmp alternativ, au loc prin variația mărimii domeniilor magnetice, materialul cu o structură complexă de domenii va prezenta pierderi semnificative de energie magnetică. De aceea, de regulă, benzilor metalice amorfe li se aplică înainte de utilizare, recoaceri simple sau în câmp magnetic, la temperaturi sub temperatura Curie. În urma acestor tratamente termice, datorită orientării favorabile a domeniilor magnetice, câmpul coercitiv, anizotropia indusă și implicit pierderile în miez sunt semnificativ micșorate.

### 3.2. Principalele caracteristici magnetice ale aliajelor amorfe.

Proprietățile magnetice ale aliajelor amorfe feromagnetice se datorează, pe de o parte stării structurale, iar pe de altă parte stării compoziționale. Datorită acestor factori, aceste materiale prezintă modificării ambientale electronice, care au o contribuție semnificativă asupra interacțiunilor dintre atomi și deci asupra proprietăților magnetice [8],[9].

#### \* Inducția magnetică de saturație.

În aliajele metalice amorfe feromagnetice, inducția magnetică de saturație  $B_s$ , ia valori care se situează în intervalul 0,4 T...1,8 T, fiind mai mică decât a materialelor cristaline magnetice, care au  $B_s = 1,8...2$  T. Valorile mai mici ale inducției de saturație se datorează în principal următoarelor cauze:

- a) - micșorării numărului de atomi cu moment magnetic din unitatea de volum, datorită prezenței atomilor de metaloid; și
- b) - micșorării momentului magnetic al atomilor metalici, datorită ocupării unora din stările cuantice ale substratului 3d de către electronii proveniți de la atomii de metaloid. Adăugarea metalelor de tranziției situate la stânga Fe în tabelul periodic (Mn, Cr, V), în compoziția aliajelor amorfe, produce o micșorare rapidă a momentului magnetic, aceasta fiind mai rapidă pentru Cr și V decât pentru Mn. Presupunerea uzuală este că momentele acestor atomi, aliniază aniferomagnetic momentele atomilor dominanți de fier.

#### \* Temperatura Curie.

Referitor la temperatura Curie, un număr de factori experimentali și conceptuali complică discuția despre acesta, în cazul aliajelor amorfe. În acest sens, trebuie să se țină seama că aliajelor amorfe le este specific un anumit aranjament al distanțelor interatomice, care are un rol hotărâtor în interacțiunile magnetice de schimb. Din acest motiv, numai pentru unele aliaje amorfe, temperatura Curie este bine definită experimental.

În general, aliajele care conțin un singur metal de tranziție au o temperatură Curie bine definită, iar aliajele care au două sau mai multe metale de tranziție nu prezintă o temperatură Curie bine definită, acest fapt datorându-se cu siguranță neomogenității chimice. O problemă, experimentală importantă, este că o serie de aliaje amorfe cristalizează sub temperatura Curie, astfel aceasta poate fi observată doar prin extrapolare. Reacoacerea sub temperatura de cristalizare, de asemenea, poate modifica sensibil temperatura Curie, datorită proceselor de relaxare pe care le implică [10],[11]. Referitor la modul cum ponderea metalelor de tranziție, Fe, Ni și Co, influențează valoarea temperaturii Curie, pe baza datelor experimentale, se pot face următoarele afirmații. Atunci când Fe este înlocuit cu Ni, se constată că până la 0,25 % Ni, avem o creștere ușoară sau o valoare constantă a  $T_c$ . Dacă ponderea Ni depășește această valoare, se constată o descreștere liniară a  $T_c$ , care tinde la zero, când Ni este singurul metal. În cazul aliajelor Fe-Co se constată un maxim larg atunci când raportul Fe/Co = 1, valorile  $T_c$  fiind aproximativ egale când avem numai Fe, respectiv Co. Pentru aliajele Co-Ni se constată o scădere bruscă a  $T_c$  atunci când Ni înlocuiește Co, astfel că la 50% Ni

valoarea  $T_c$  este sub 100 °C [8]. Cu privire la influența metaloizilor asupra valorii  $T_c$ , se constată că aliajele mai bogate în P au o temperatură mai mică decât cele mai bogate în B sau în B + Si. Rezultatele lui Chen [12] sugerează că, în aliajele binare pe bază de Fe,  $T_c$  descrește în ordinea: Fe-Si, Fe-B, Fe-C, Fe-P. Substituția Fe și Co prin metale de tranziție, ca Mn, V, Cr, conduce la scăderea rapidă a  $T_c$ .

#### \* Anizotropia magnetică.

Un aliaj amorf ideal, omogen izotrop, ar trebui să nu aibă anizotropie magnetică macroscopică. Adesea se întâmplă că aliajele amorfe reale să nu îndeplinească această condiție și deci prezintă stări diferite de anizotropie [13]. În aliajele obținute prin răcirea topiturii, tensiunile neomogene, care rezultă din contracția termică diferențiată, interacționează cu magnetostricțiunea pentru a crea o anizotropie magnetică locală. Cauza anizotropiei magnetice, în aliajele amorfe, se datorează probabil fluctuațiilor locale compoziționale și structurale. Anizotropiile, asociate acestor cauze, tind să dispară atunci când aliajele sunt omogenizate, chimic și structural, prin recoacere. Valorile constantei de anizotropie magnetică pentru aliajele amorfe sunt de ordinea  $K_H = 200 \dots 600 \text{ J/m}^3$ . Anizotropia magnetică prezentă în aliajele amorfe, împreună cu forma probei, determină structura domeniilor magnetice. De modul deplasării pereților domeniilor magnetice, sub influența câmpurilor magnetice, depinde ușurința de magnetizare și demagnetizare a materialelor magnetice moi. Deoarece anizotropia magnetică poate duce la creșterea câmpului coercitiv, benzile amorfe, rezultate în urma răcirii ultrarapide a topiturii, sunt supuse unui tratament termic de recoacere pentru simplificarea structurii domeniilor magnetice [14].

#### \* Magnetostricțiunea.

Forma curbilor de magnetizare, ale unui corp feromagnetic cristalin sau amorf, se modifică atât sub influența tensiunilor interne cât și externe. Aceasta arată că între magnetizare și deformările mecanice există o strânsă legătură [15]. Astfel, la magnetizare, corpul își schimbă forma și dimensiunile, și invers, prin deformare, un corp feromagnetic își schimbă starea magnetică. Fenomenul acesta, numit magnetostricțiune, se caracterizează prin



constanta de magnetostricțiune  $\lambda = dl/l$ , care poate fi pozitivă sau negativă, având valori absolute de ordinul  $10^{-6} \dots 10^{-5}$ .

Magnetostricțiunea se datorează deformărilor domeniilor Weiss, în timpul proceselor de magnetizare. În benzile metalice amorfe magnetostricțiunea este izotropă în planul benzii, valoarea ei fiind dată de relația:

$$\lambda = (2/3) \cdot (dl_0/l + dl_{90}/l) \quad (1)$$

în care,  $dl_0/l$  este alungimea probei măsurată într-un câmp magnetic paralel cu axa benzii, iar  $dl_{90}/l$  reprezintă alungirea probei măsurată într-un câmp magnetic perpendicular pe axa probei.

Prezența tensiunilor interne, în materialele amorfe cu magnetostricțiune diferită de zero, mărește câmpul coercitiv și scade mult susceptivitatea magnetică. Valoarea constantei de magnetostricțiune, a aliajelor amorfe, poate fi mult micșorată sau chiar anulată printr-o alegere adecvată a compoziției chimice și a tratamentelor termice [16].

#### \* Câmpul coercitiv.

După cum se cunoaște, din punct de vedere fenomenologic, câmpul coercitiv ( $H_c$ ) este câmpul necesar pentru a anula magnetizarea remanentă a unui corp. Câmpul coercitiv este determinat de procesele de rotație ireversibile, de întârzierea creșterilor germenilor de remagnetizare și de procesele de deplasare a frontierelor dintre domenii. Aliajele amorfe au câmpuri coercitive foarte scăzute, de ordinul a  $0,25 \dots 8$  A/m [17]. Aceasta se datorează stării structurale omogene, lipsită de limitele de grăunte și de particule de precipitate, care acționează ca centrii de blocare la deplasarea pereților de domenii. Pereți de domenii magnetice, bine definiți, există și în aliajele amorfe, prezența lor rezultând din discontinuitățile Barkhausen [18], observate în curbele de histereză, și din evidențierile directe, prin mai multe tehnici. Ca și în cazul aliajelor cristaline, câmpul coercitiv al aliajelor amorfe depinde de tehnicile de preparare, de compoziție, de tratamentul termic aplicat și de starea internă de tensiuni. În cazul benzilor metalice amorfe, starea suprafeței benzii și numărul de microfisuri au o contribuție importantă la valoarea câmpului coercitiv.

**\* Magnetizarea remanentă.**

Magnetizarea remanentă a benzilor metalice amorfe, ca și câmpul coercitiv, este dependentă de anizotropia rezultată din magnetostricțiune și de ceilalți factori dependenți de condițiile procesului de amorfizare. Magnetizarea remanentă poate fi mult modificată în urma tratamentelor termice aplicate. Valorile magnetizării remanente se deduc de regulă din raportul  $M_r/M_s$ , care pentru aliajele amorfe ia valori în intervalul 0,1.....0,9.

**\* Susceptivitatea magnetică.**

Aliajele metalice amorfe prezintă, de regulă, susceptivități magnetice  $\chi_{M\&I}$  cuprinse între  $10^4$ ..... $10^6$ , de cele mai multe ori ele fiind superioare materialelor magnetice moi cristaline.

Valorile susceptivității magnetice depind atât de compoziția chimică a benzii amorfe, de condițiile de elaborare cât și de tratamentele termice aplicate. Calitatea suprafețelor benzilor amorfe, microfisurile și microporozitățile influențază în mod hotărâtor mărimea acesteia.

**\* Pierderile în miez.**

Benzile metalice amorfe, datorită formei lor geometrice, cât și proprietăților magnetice și electrice, care determină pierderi magnetice mai mici, sunt un înlocuitor potențial al tablei silicioase.

Pierderile magnetice în fier sunt pierderi prin histerezis și pierderi prin curenți turbionari.

Pierderile prin histerezis sunt exprimate, de regulă, prin relația [19]:

$$P_h = f \cdot V \cdot S_{\text{ciclu}} \quad (2)$$

Având în vedere că, pentru aceeași frecvență și același volum de material utilizat, ciclul de histereză este mult mai mic pentru un material amorf decât pentru tabala silicioasă, rezultă că aceste aliaje prezintă pierderi prin histereză mai mici.

Referitor la pierderile prin curenți turbionari, în cazul unei table paralelipedice situată în câmp omogen de inducție B, orientat în lungul tablei și având o variație sinusoidală, acestea sunt exprimate de relația [19]:

$$P_t = (\pi^2/6) \cdot f^2 \cdot \sigma \cdot B^2 \cdot h^2 \cdot V \quad (3)$$

Deci, pentru aceeași frecvență f, același câmp B, același volum de

material  $V$ , pierderile prin curenți turbionari sunt direct proporționale cu conductivitatea,  $\sigma$  și cu grosimea benzii,  $h$ . Conductivitatea electrică și grosimea mai mică a tolelor din benzile amorfe micșorează semnificativ pierderile prin curenți turbionari.

### 3.3. Mărimi magnetice. Condiții experimentale pentru caracterizarea magnetică a benzilor amorfe din familia Fe-Cr-P.

În vederea caracterizării magnetice, a benzilor amorfe din familia Fe-Cr-P, am utilizat mărimile magnetice  $M$ ,  $J$ ,  $H$ ,  $\chi$  și  $P_h$ .

Semnificația acestor mărimi magnetice este următoarea [20][21]:

-  $M$ , [A/m], reprezintă magnetizația volumică sau simplă magnetizația, și se definește ca densitatea de volum a momentelor magnetice:

$$M = \lim (m/V) = dm/dv \quad (4)$$

unde  $V$  este volumul corpului, iar  $m$  momentul magnetic amperian. Pentru un corp omogen  $M$  reprezintă momentul magnetic al unității de volum.

-  $J$ , [T], este intensitatea de magnetizare sau polarizația magnetică, definită prin relația:

$$J = \lim (j/V) = dj/dV \quad (5)$$

unde  $j$  reprezintă momentul magnetic culombian.

Magnetizația  $M$  este legată de polarizația magnetică  $J$  prin relația:

$$J = \mu_0 \cdot M \quad (6)$$

unde  $\mu_0$  este permeabilitatea vidului, egală cu  $4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m.

-  $H$ , [A/m], este intensitatea câmpului magnetic exterior, care este determinat de efectul curenților de conducție;

-  $\chi$ , este susceptivitatea magnetică și caracterizează comportarea materialului aflat sub influența câmpului magnetic exterior;

$$M = \chi \cdot H \quad \text{sau} \quad J = \mu_0 \cdot \chi \cdot H \quad (7)$$

Dacă ținem seama de relația de legătură dintre vectorii  $B$ ,  $H$  și  $M$ , respectiv  $J$ , care este:

$$B = \mu_0 \cdot (H + M) = \mu_0 \cdot (H + \chi \cdot H) = \mu_0 \cdot (1 + \chi) \cdot H = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H \quad (8)$$

mai definim mărimea:

-  $\mu = \mu_0 \cdot \mu_r$ , [H/m], care reprezintă permeabilitatea magnetică absolută a mediului, unde:

-  $\mu_r = \mu/\mu_0 = 1 + \chi$ , reprezintă permeabilitatea magnetică

relativă;

-  $P_h$ , [J/m<sup>3</sup>/ciclu], reprezintă pierderile magnetice prin histerezis.

Determinările magnetice au fost efectuate cu ajutorul magnetometrului cu probă vibrată VSM 7.300, la temperatura ambiantă, la o frecvență fixă de vibrație a probei de 82 Hz.

În vederea reprezentării polarizației magnetice  $J$ , funcție de câmpul magnetic  $H$ , s-au determinat densitățile benzilor amorfe din cele trei aliaje și masa probelor. Densitățile au fost determinate pe baza legii lui Arhimede, prin imersia probei în petrol la temperatura de 20 °C. Astfel, densitățile determinate pentru benzile amorfe sunt: de 7.521 Kg/m<sup>3</sup> pentru aliajul AL.1., de 7.386 Kg/m<sup>3</sup> pentru aliajul AL.2. și de 7.218 Kg/m<sup>3</sup> pentru aliajul AL.3. Probele au constat dintr-un număr de 30.....40 de benzi amorfe cu lățimea de 3 mm și lungimea de 6 mm. Aceste benzi amorfe au fost împachetate prin așezarea uneia peste alta, legătura dintre ele fiind asigurată de o peliculă foarte subțire de acetat de celuloză.

Măsurătorile magnetice au fost efectuate atât pe benzile amorfe obținute în stare naturală, cât și pe benzile amorfe supuse tratamentelor termice izoterme.

Temperatura de recoacere izotermă a fost de 350 °C pentru toate benzile, indiferent de compoziția chimică a aliajului. Pentru stabilirea acestei temperaturi s-a ținut seama de valoarea temperaturii primului maxim de cristalizare al benzilor pentru cele trei compoziții ale benzilor amorfe, care este cuprinsă în intervalul 479 °C.....509 °C. Recoacerile au fost efectuate timp de 1 h, 2 h și 3 h, în vid înaintat, 10<sup>-5</sup> torr, în vederea diminuării cât mai mult a efectelor de oxidare la suprafața benzilor. La stabilirea valorilor acestor parametri, de tratament termic, s-a avut în vedere și numeroasele experimentări prealabile de recoacere a benzilor amorfe [22].

Având în vedere valoarea parametrilor de elaborare ai benzilor amorfe, am convenit să simbolizăm, pentru ușurința exprimării, în modul următor benzile amorfe: AL.11., AL.12., AL.21., AL.22., AL.31., AL.32.

În această simbolizare, primul indice se referă la compoziția chimică, iar al doilea indice la turația la care a fost obținută banda amorfa. Astfel, indicele al doilea notat cu 1, semnifică turația de 1.000 rot/min., iar atunci când acesta este notat cu 2,

semnifică turația de 1.500 rot/min.

### 3.3.1. Caracteristicile magnetice ale benzilor amorfe obținute din aliajul AL.1. - $\text{Fe}_{82}\text{Cr}_{1,2}\text{P}_{15,8}\text{C}_{0,5}\text{Si}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}$ -

Pentru dererminarea principalelor caracteristici magnetice ale benzilor amorfe obținute din aliajul AL.1., am ridicat ciclurile de histereză și curbele de primă magnetizare.

Astfel, în figurile 3.1., 3.2., 3.3. și 3.4. se prezintă pentru benzile amorfe AL.11., ciclurile de histereză în starea naturală, respectiv în starea recoaptă. Figurile 3.5., 3.6., 3.7., și 3.8. prezintă ciclurile de histereză pentru benzile amorfe AL.12., în starea naturală, respectiv recoaptă. Figurile 3.9. și 3.10. prezintă curbele de primă magnetizare pentru benzile amorfe AL.11., respectiv AL.12.

Pe baza valorilor mărimilor magnetice determinate în urma ridicării ciclurilor de histereză și curbelor de primă magnetizare, s-a reprezentat pentru banda amorfă AL.11. și AL.12., în figura 3.11. variația câmpului coercitiv cu timpul de recoacere, în figura 3.12. variația raportului  $M_r/M_s$  cu timpul de recoacere, în figura 3.13. variația susceptivității cu timpul de recoacere și în figura 3.14. variația pierderilor prin histereză cu timpul de recoacere.

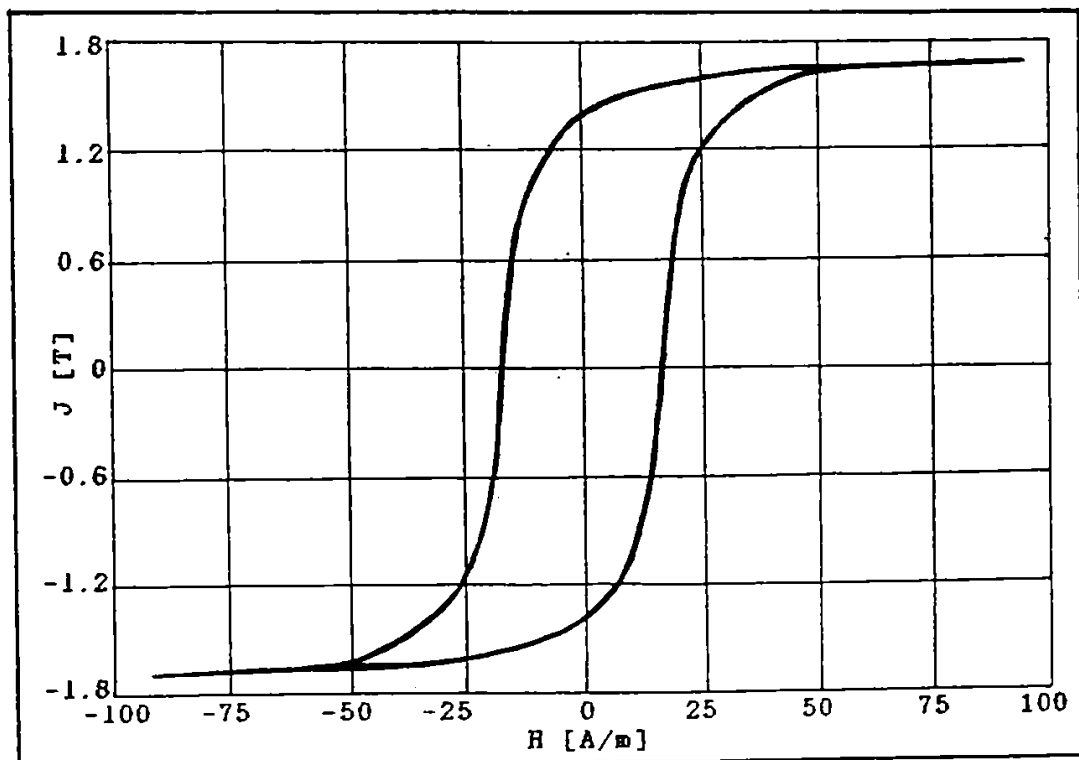


Fig.3.1. Ciclu de histereză pentru banda amorfă AL.11., în starea naturală.

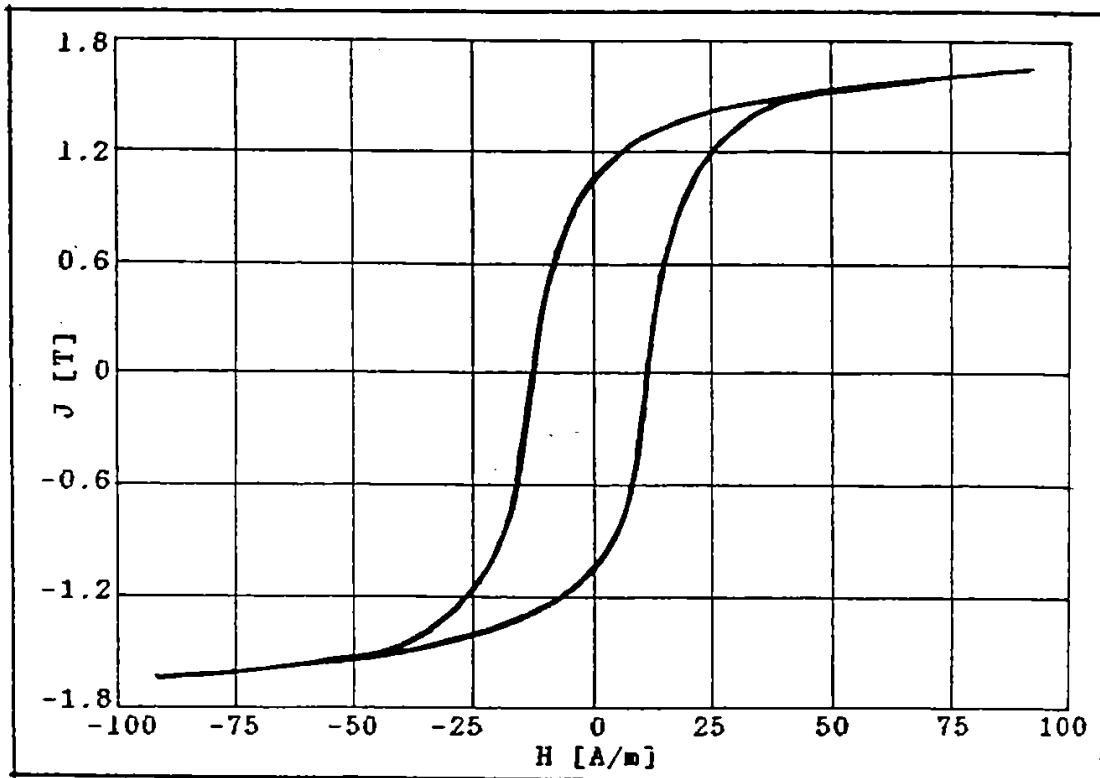


Fig.3.2. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.11. recoaptă la 350 °C/1 h.

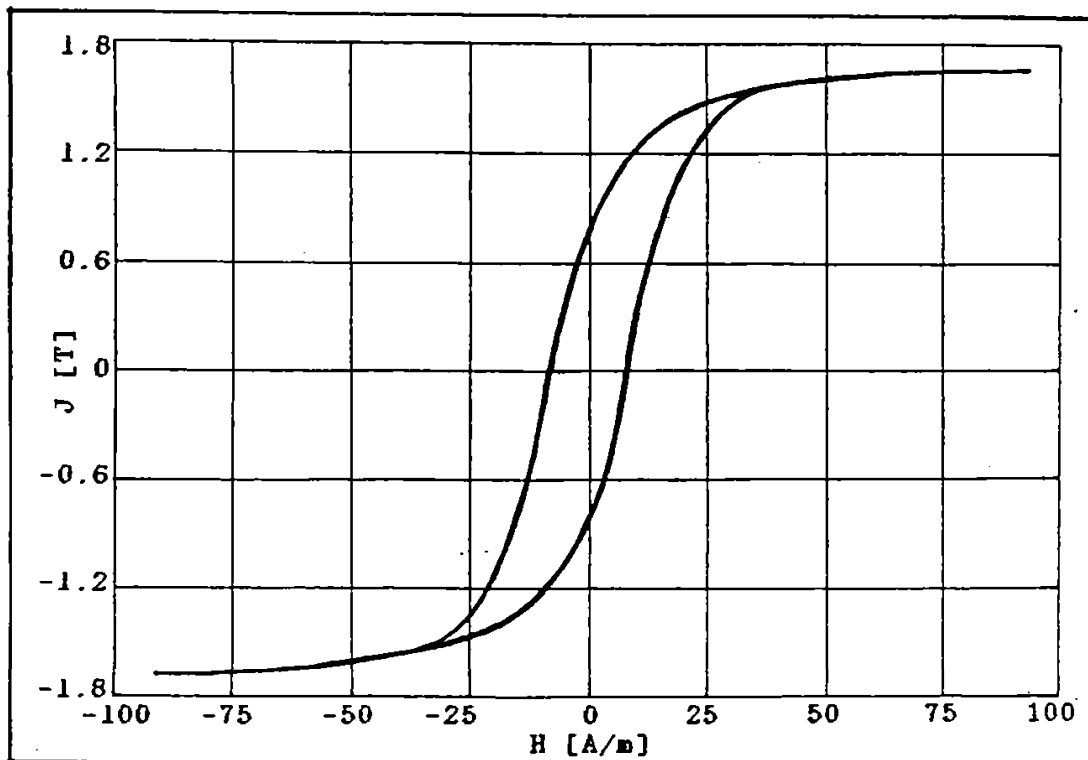


Fig.3.3. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.11., recoaptă la 350 °C/2 h.

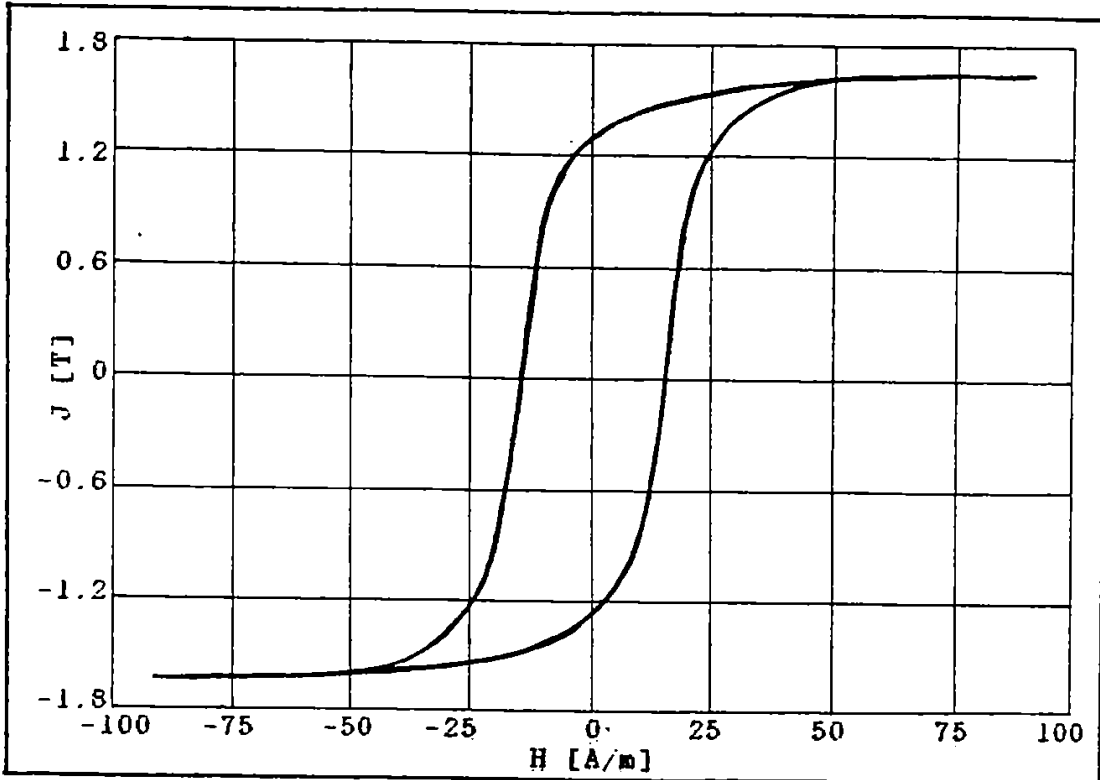


Fig.3.4. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.11., recoaptă 350 °C/3 h.

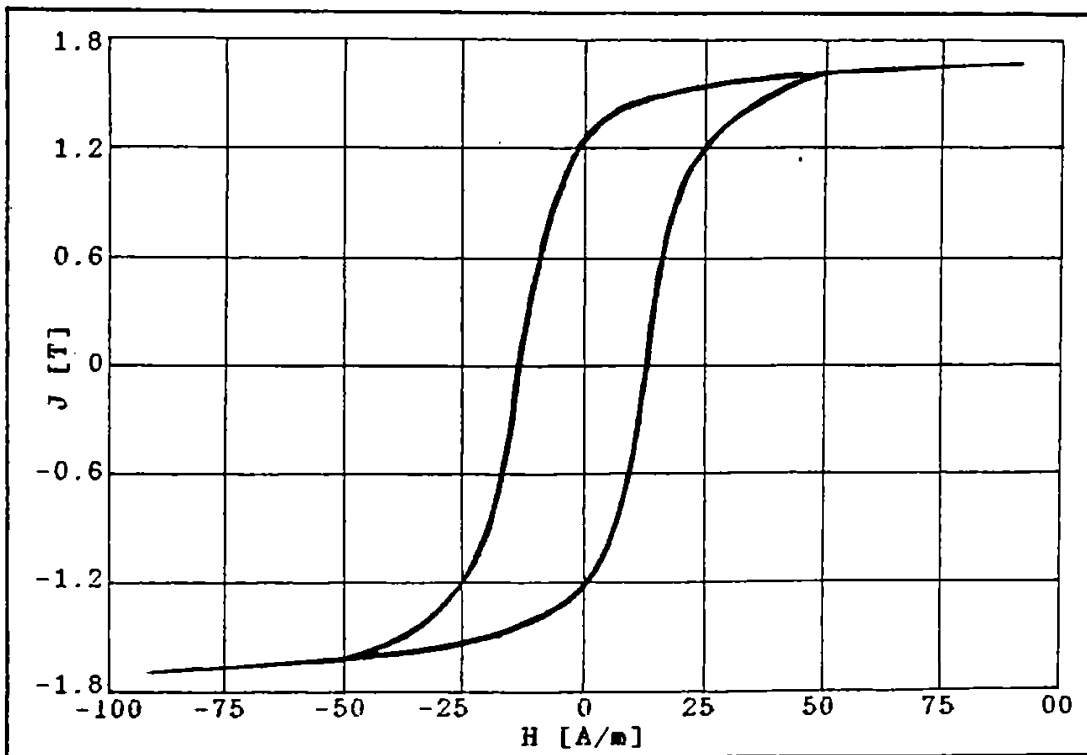


Fig.3.5. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.12., în starea naturală.

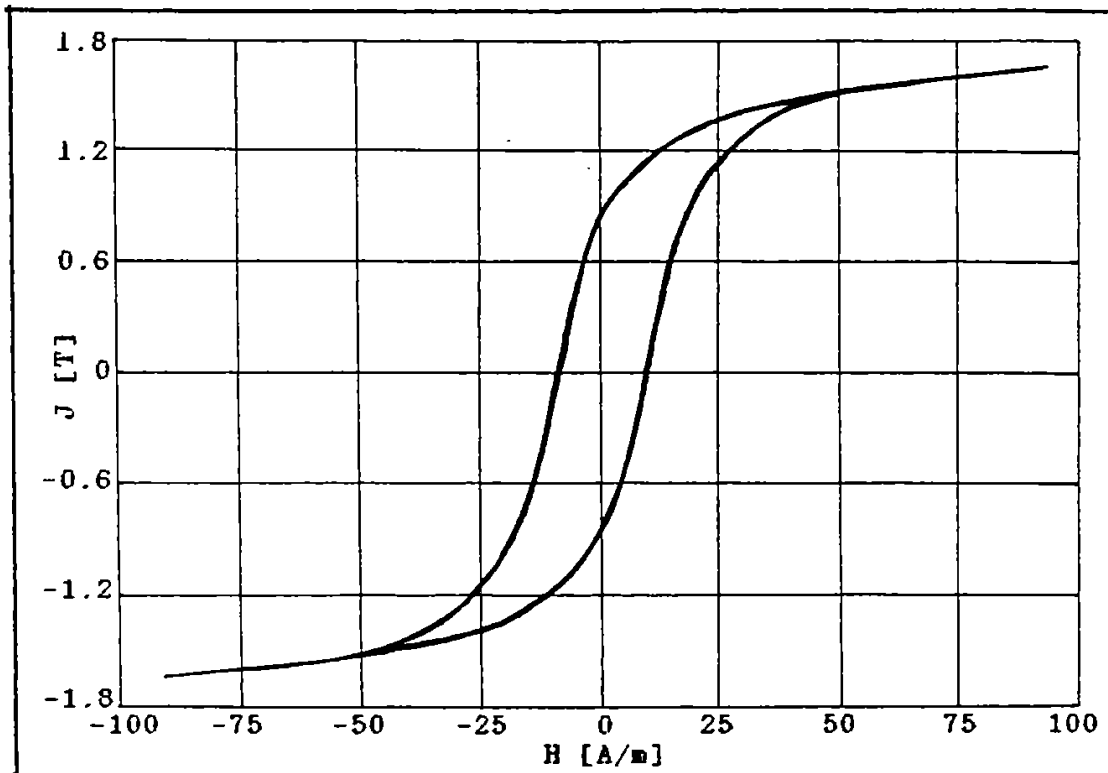


Fig.3.6. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.12., recoaptă la 350 °C/1 h.

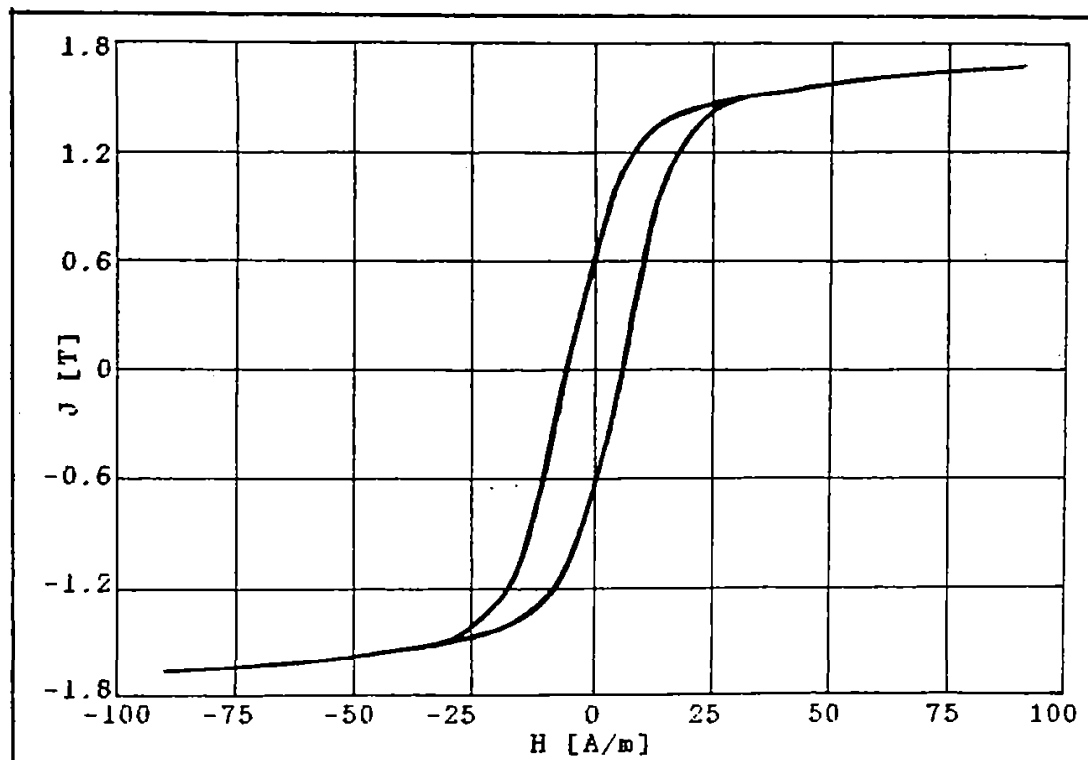


Fig.3.7. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.12., recoaptă la 350 °C/2 h.



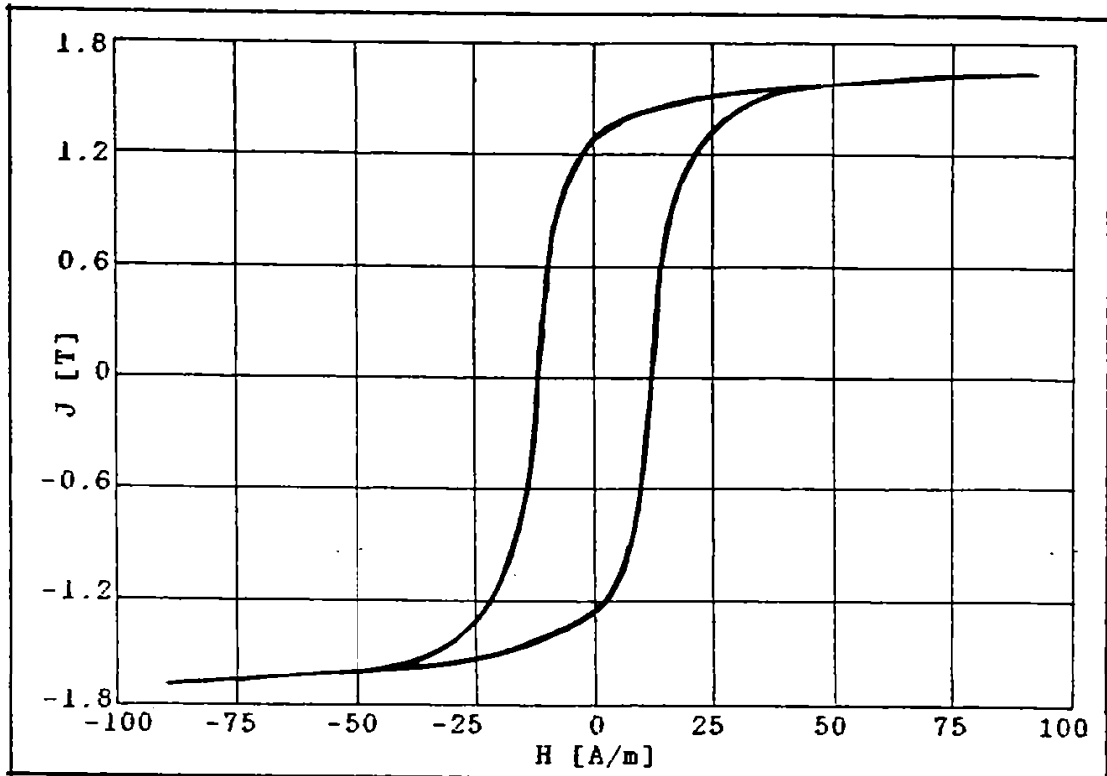


Fig.3.8. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.12., recoaptă la 350 °C/3 h.

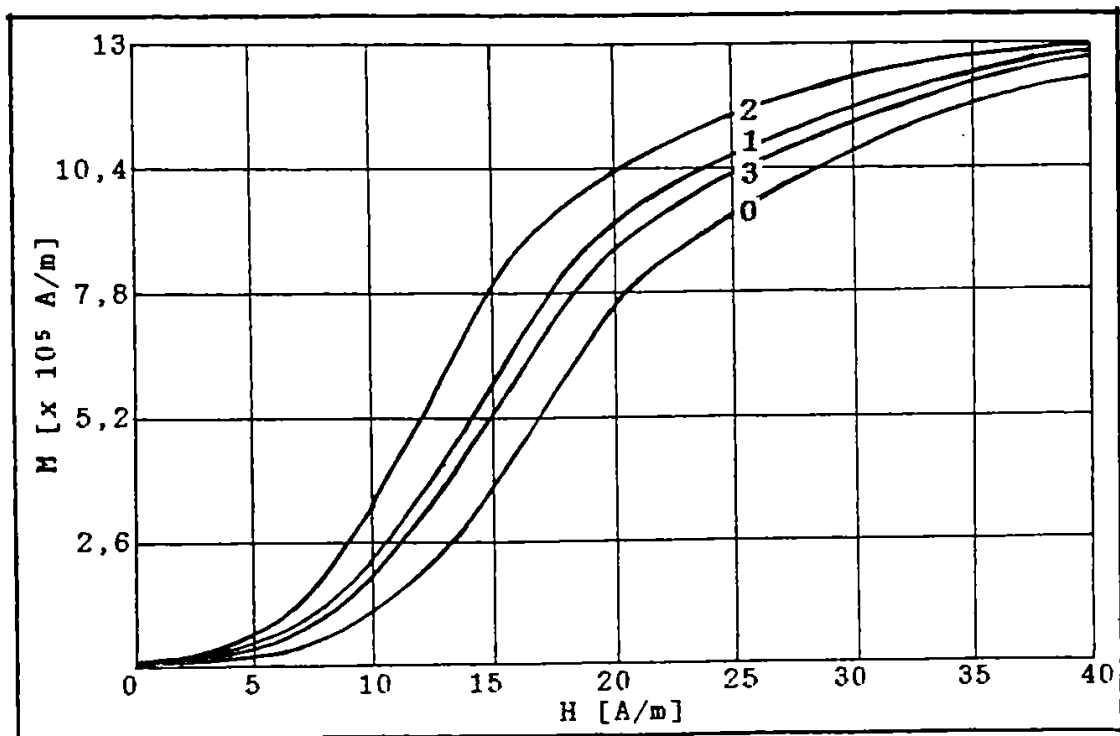


Fig.3.9. Curebele de primă magnetizare pentru banda amorfă AL.11. 0 - în starea naturală; 1 - recoaptă la 350 °C/1 h; 2 - recoaptă la 350 °C/2 h; 3 - recoaptă la 350 °C/3 h.

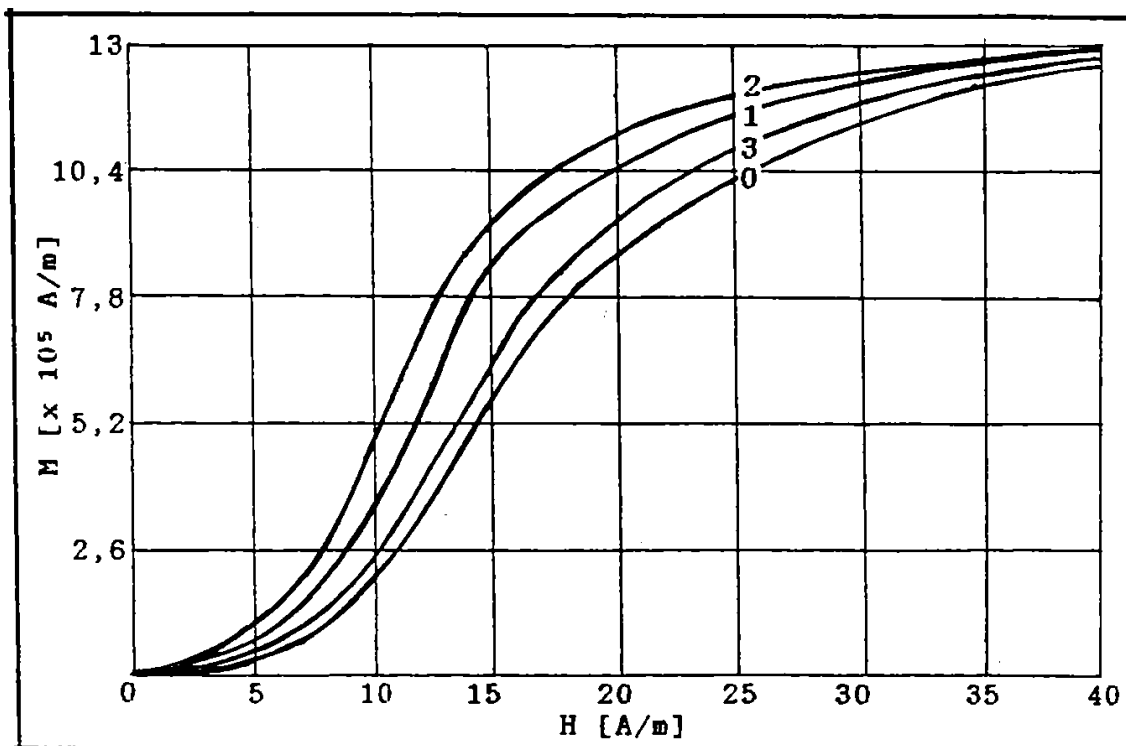


Fig.3.10. Curbele de primă magnetizare pentru banda amorfă AL.12. 0 - în starea naturală; 1 - recoaptă la 350 °C/1 h; 2 - recoaptă la 350 °C/2 h; 3 - recoaptă la 350 °C/3 h.

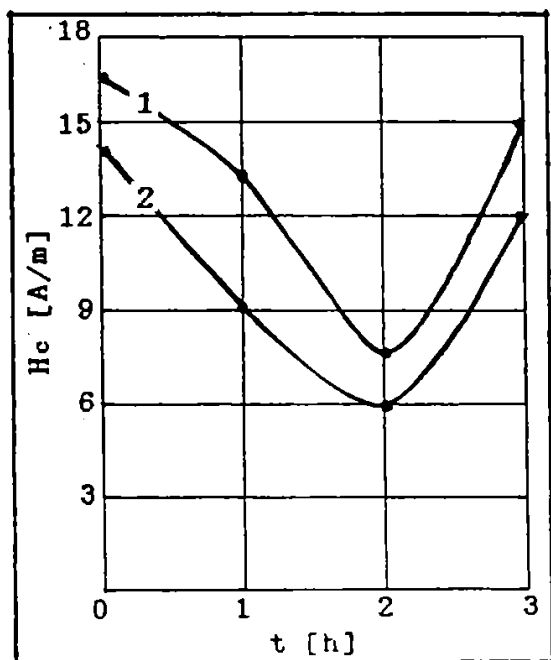


Fig.3.11. Variația câmpului coercitiv cu timpul de recoacere la  $\theta = 350$  °C.

(1 - pentru banda amorfă AL.11.; 2 - pentru banda amorfă AL.12.)

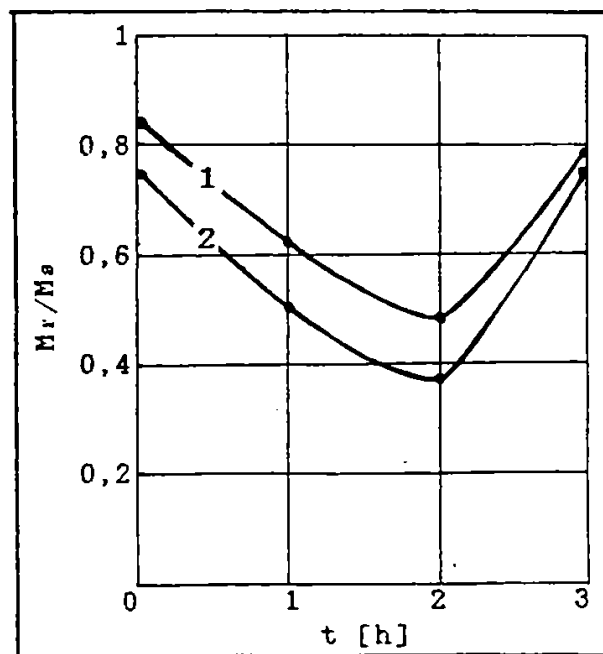


Fig.3.12. Variația raportului  $M_r/M_s$  cu timpul de recoacere, la  $\theta = 350$  °C.

(1 - pentru banda amorfă AL.11.; 2 - pentru banda amorfă AL.12.)

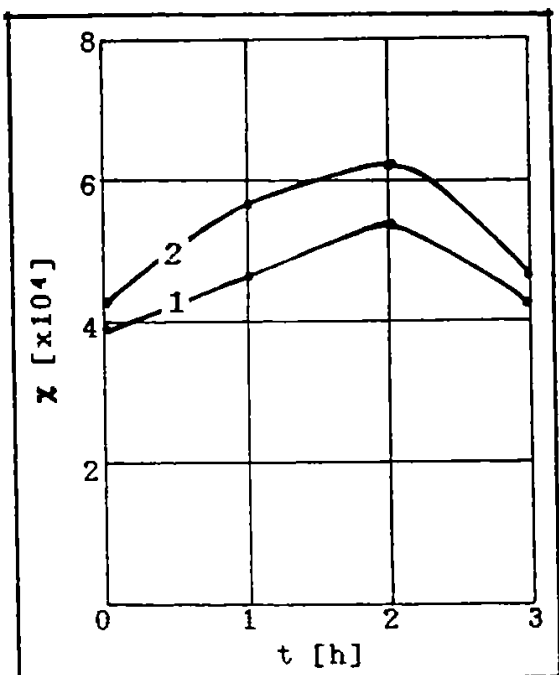


Fig.3.13. Variația susceptivității cu timpul de recocere, la  $\theta = 350^\circ\text{C}$ ;

(1 - pentru banda amorfă AL.11.; 2 - pentru banda amorfă AL.12.)

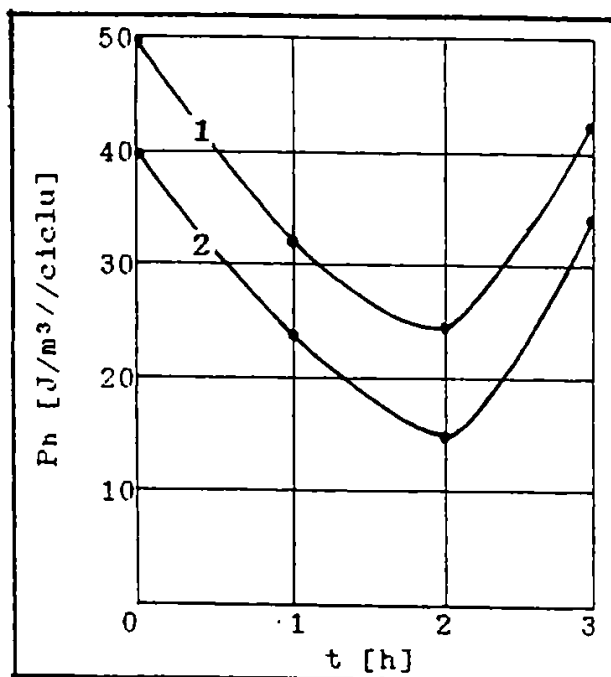


Fig.3.14. Variația pierderilor prin histereză cu timpul de recoacere la  $\theta = 350^\circ\text{C}$ ;

Având în vedere măsurătorile magnetice efectuate, asupra benzilor amorse din aliajul AL.1., se prezintă în tabelul 3.1. și în tabelul 3.2. valorile mărimilor magnetice determinate funcție de parametri de elaborare și de parametri tratamentelor termice.

Tabelul 3.1.

Parametri tratamentului termic.		Valorile mărimilor magnetice pentru banda amorfă AL.11. - $\text{Fe}_{82}\text{Cr}_{1,2}\text{P}_{15,8}\text{C}_{0,5}\text{Si}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}$ -				
$\theta$ ( $^\circ\text{C}$ )	t (h)	$J_s$ (T)	$H_c$ (A/m)	$M_r/M_s$	$\chi$	$P_h$ ( $\text{J/m}^3/\text{ciclu}$ )
350	0	1,65	16,5	0,829	38.950	50,0
	1	1,65	13,2	0,613	46.523	31,68
	2	1,65	7,8	0,477	54.457	24,51
	3	1,65	15,0	0,784	42.993	42,61

Tabelul nr.3.2.

Parametri tratamentului termic.		Valorile mărimilor magnetice pentru banda amorfă AL.12. - Fe <sub>82</sub> Cr <sub>1,2</sub> P <sub>15,8</sub> C <sub>0,5</sub> Si <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,2</sub> -				
$\theta$ (°C)	t (h)	J <sub>s</sub> (T)	H <sub>c</sub> (A/m)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>	$\chi$	P <sub>h</sub> (J/m <sup>3</sup> /ciclu)
350	0	1,65	14,2	0,75	42.993	39,91
	1	1,65	9,0	0,5	57.324	23,95
	2	1,65	5,9	0,363	62.969	14,76
	3	1,65	12,2	0,772	47.022	34,4

Având în vedere valorile mărimilor magnetice, prezentate în tabelul 3.1. și tabelul 3.2., constatăm că acestea sunt influențate atât de condițiile de elaborarea, cât și de parametri tratamentului termic. Pentru parametri optimi de tratament termic,  $\theta = 350$  °C și  $t = 2$  h, avem următoarele variații ale marimilor magnetice, atunci când turația rolei crește de la 1.000 rot/min la 1.500 rot/min:

- câmpul coercitiv scade de la 7,8 A/m la 5,9 A/m;
- susceptivitatea magnetică crește de la 54.457 la 62.969;
- pierderile magnetice prin histerezis scad de la 24,51 la 14,76 J/m<sup>3</sup>/ciclu.
- raportul M<sub>r</sub>/M<sub>s</sub> scade de la 0,477 la 0,363.

În concluzie se constată că valorile mărimilor magnetice, ale benzilor elaborate din alijul AL.1., pot fi îmbunătățite atât prin variația turației rolei, cât și prin modificarea valorilor parametrilor tratamentului termic. Astfel, la o turație mai mare viteza de răcire crește, obținându-se o structură amorfă cu o repartiție a atomilor mai aproape de starea lichidă. O astfel de structură, în urma relaxării prin tratamente termice în condiții optime, fiind mai favorabilă proceselor de magnetizare, prezintă valori mai mici ale câmpului coercitiv, respectiv mai mari pentru susceptivitatea magnetică.

3.3.2. Caracteristicile magnetice ale benzilor amorfe obținute din aliajul AL.2. -  $\text{Fe}_{79,5}\text{Cr}_{2,9}\text{P}_{16,6}\text{C}_{0,67}\text{Si}_{0,22}\text{Mn}_{0,1}$  -

Ciclurile de histereză pentru benzile amorfe AL.21. și AL.22. în starea naturală și după recoacere sunt prezentate în figurile 3.15., 3.16., 3.17. și 3.18., respectiv în figurile 3.19., 3.20., 3.21. și 3.22. Curbele de primă magnetizare sunt prezentate pentru banda amorfă AL.21. în figura 3.23., iar pentru banda amorfă AL.22. în figura 3.24. Mărimile magnetice  $H_c$ ,  $M_r/M_s$ ,  $\chi$ , și  $P_h$ , determinate din ciclurile de histereză și din curbele de primă magnetizare specifice benzilor amorfe din acest aliaj, în funcție de valorile parametrilor tratamentului termic, sunt prezentate în figurile 3.25., 3.26., 3.27. și 3.28.

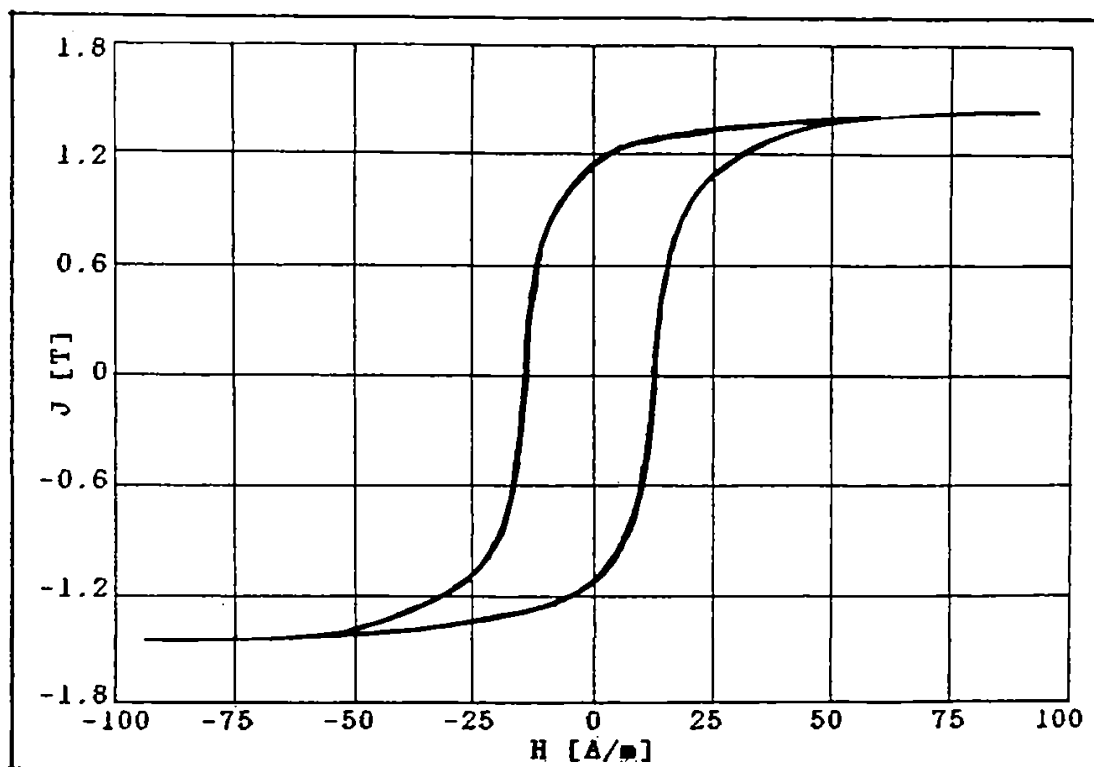


Fig.3.15. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.21., în starea naturală.

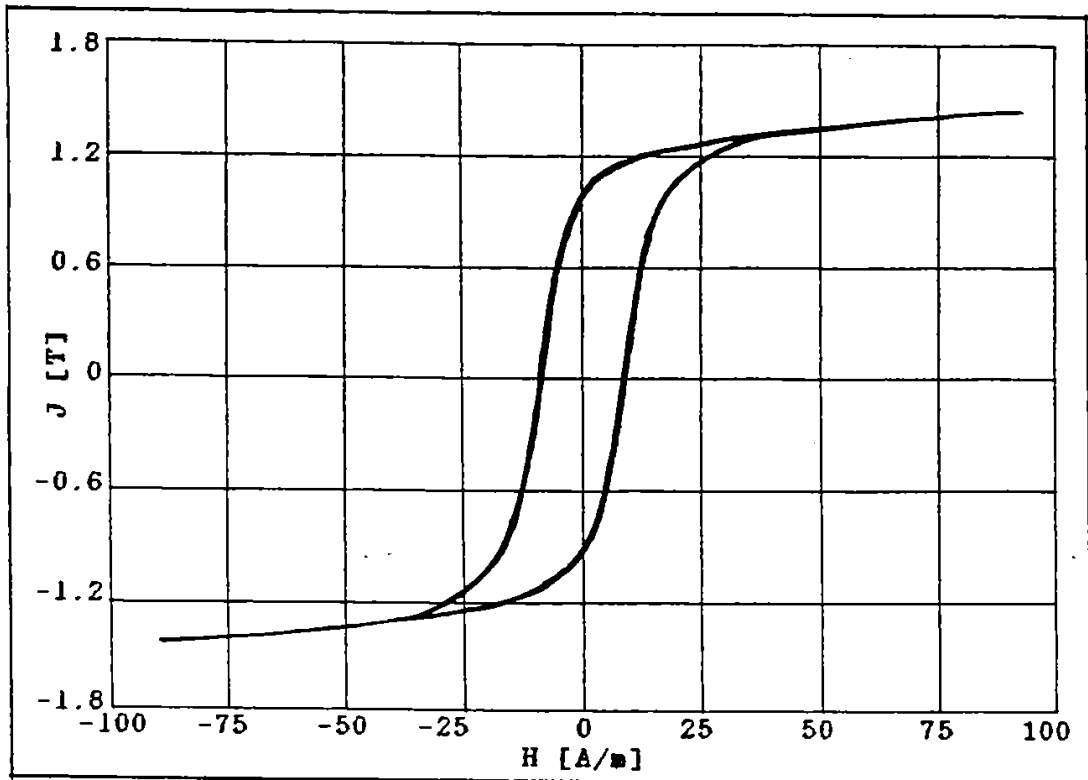


Fig.3.16. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.21., recoaptă la 350 °C/1 h.

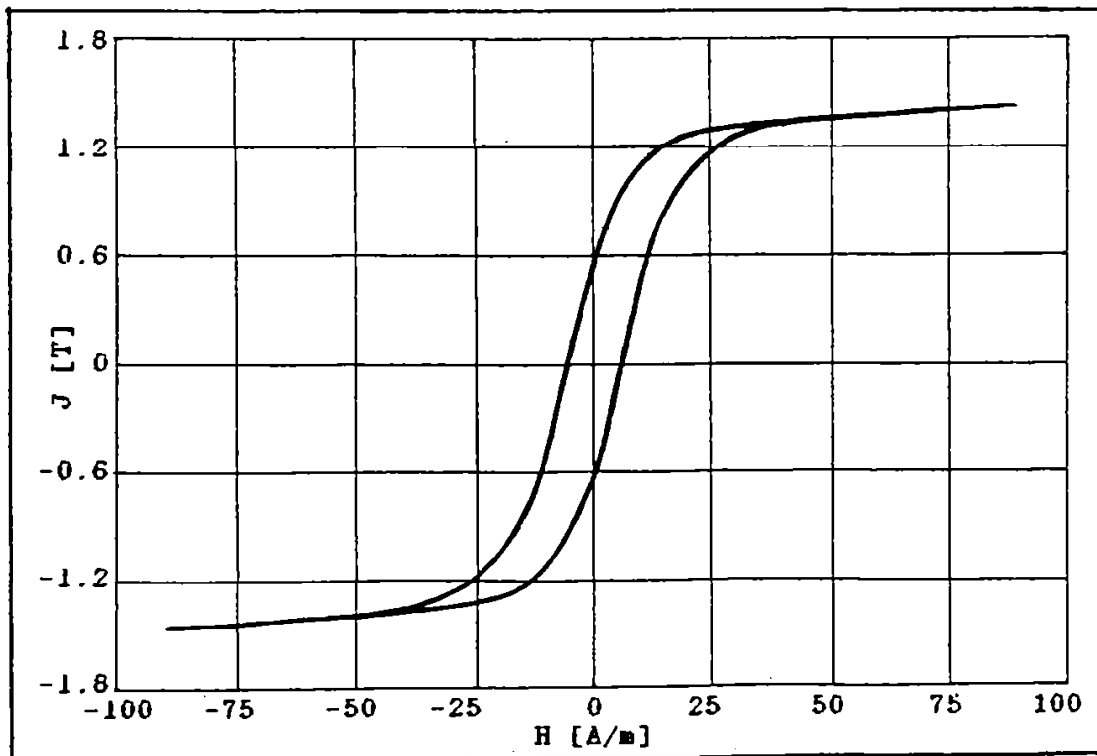


Fig.3.17. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.21., recoaptă la 350 °C/2 h.

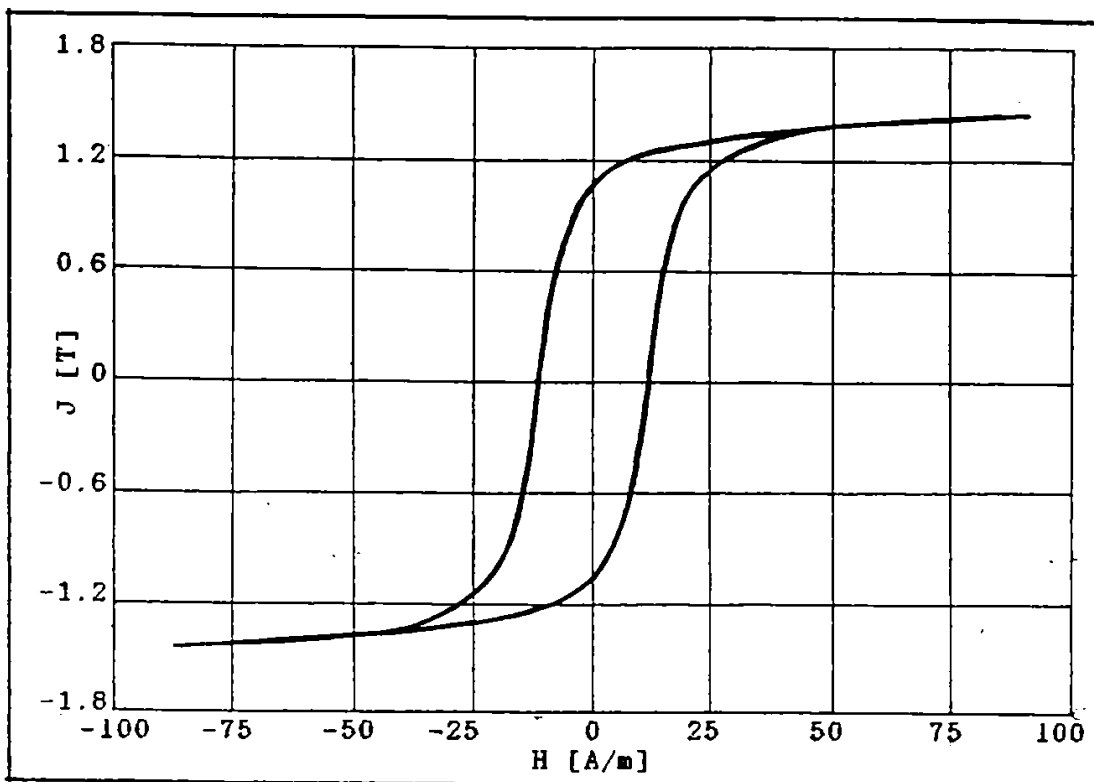


Fig.3.18. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.21., recoaptă la 350 °C/3 h.

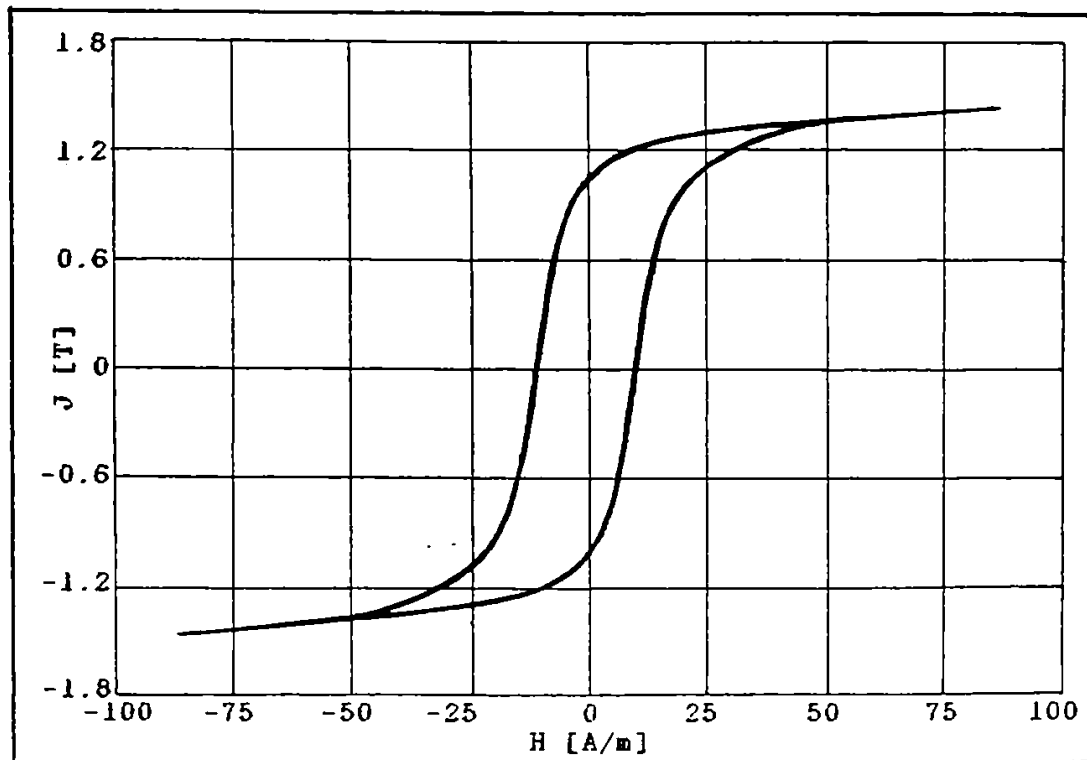


Fig.3.19. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.22., în starea naturală.

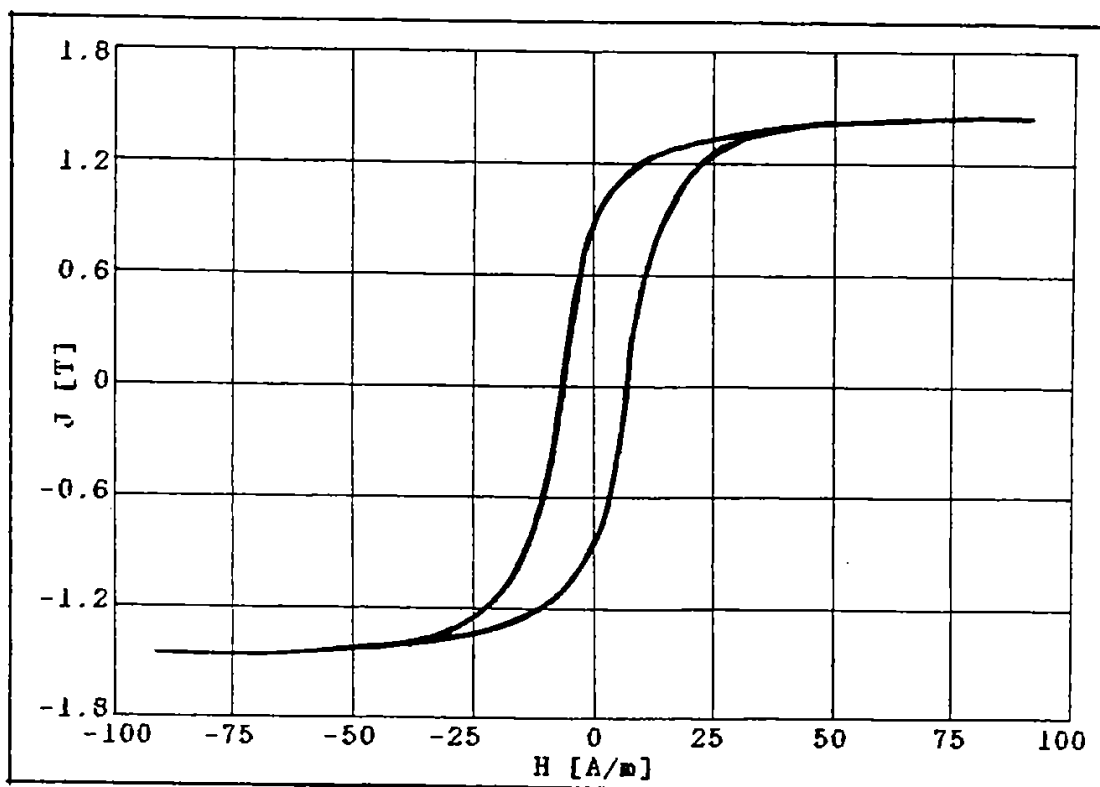


Fig.3.20. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.22., recoaptă la 350 °C/1 h.

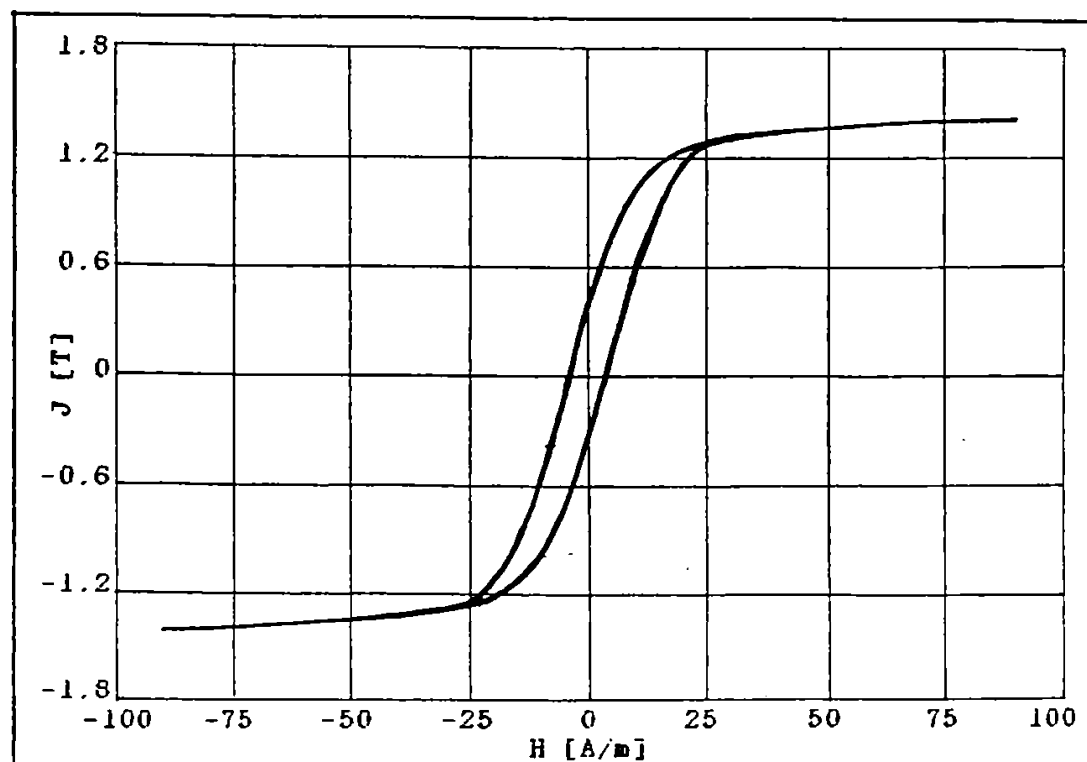


Fig.3.21. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.22., recoaptă la 350 °C/2 h.



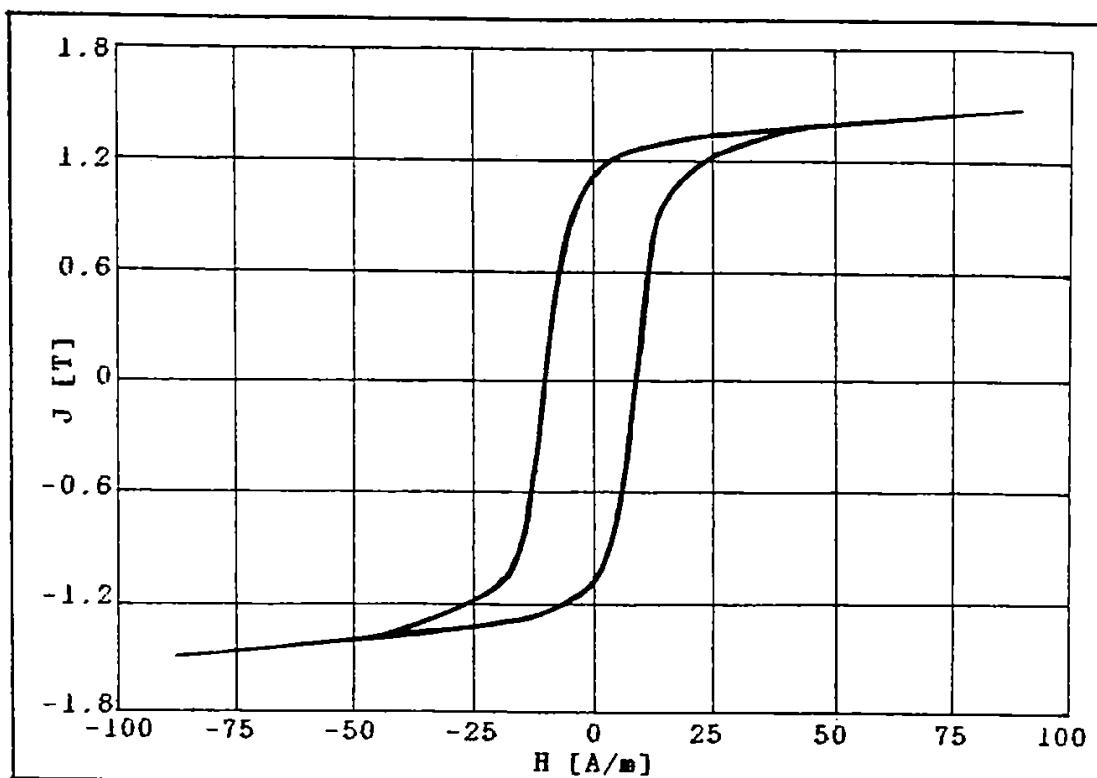


Fig.3.22. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.22., recoaptă la 350 °C/3 h.

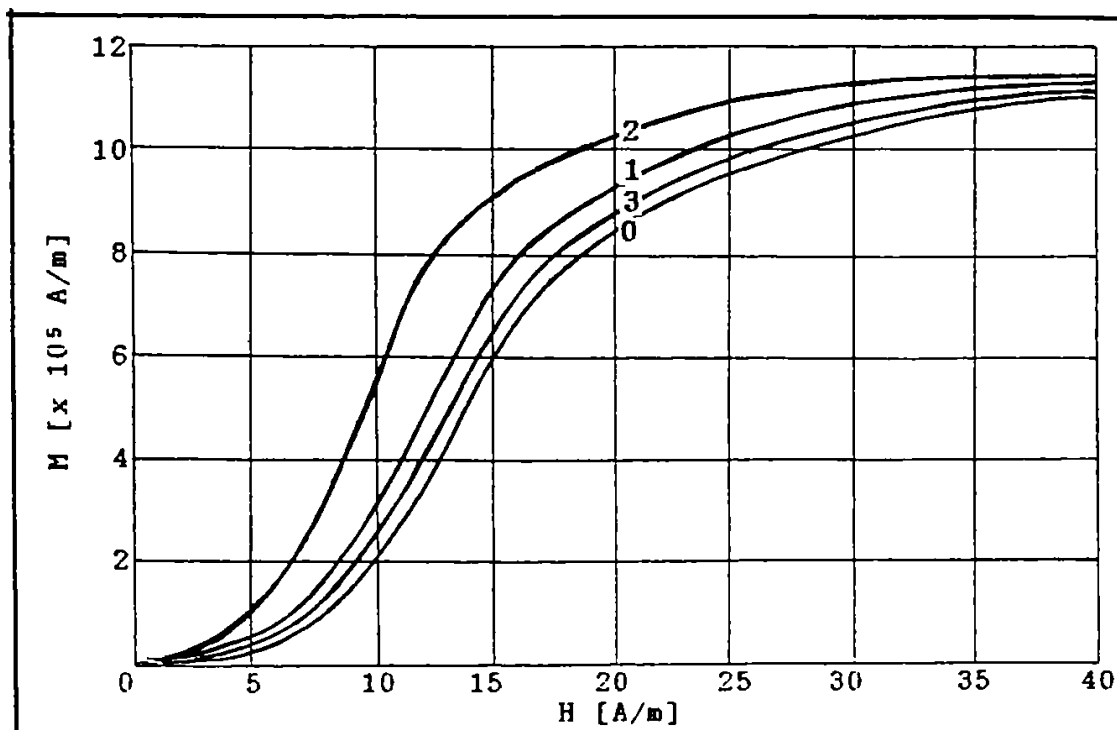


Fig.3.23. Curbele de primă magnetizare pentru banda amorfă AL.21. 0 - în starea naturală; 1 - recoaptă la 350 °C/1 h; 2 - recoaptă la 350 °C/2 h; 3 - recoaptă la 350 °C/3 h.

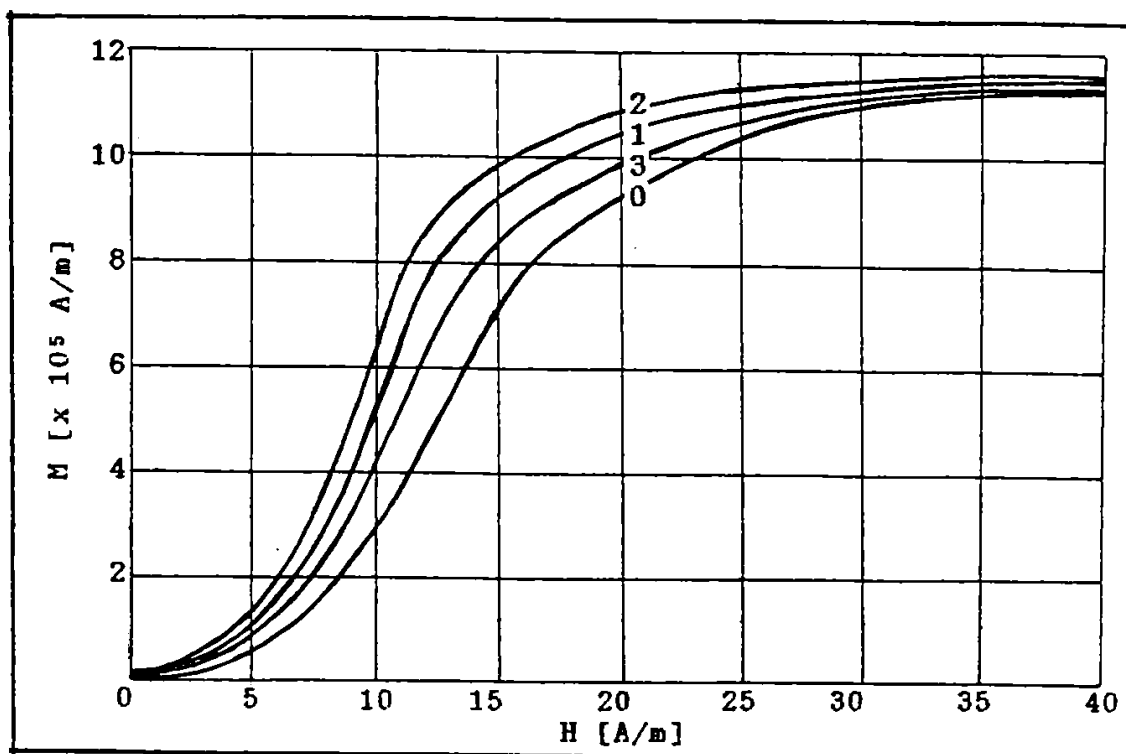


Fig.3.24. Curbele de primă magnetizare pentru banda amorfă AL.22. 0 - în starea naturală; 1 - recoaptă la 350 °C/1 h; 2 - recoaptă la 350 °C/2 h; 3 - recoaptă la 350 °C/3 h.

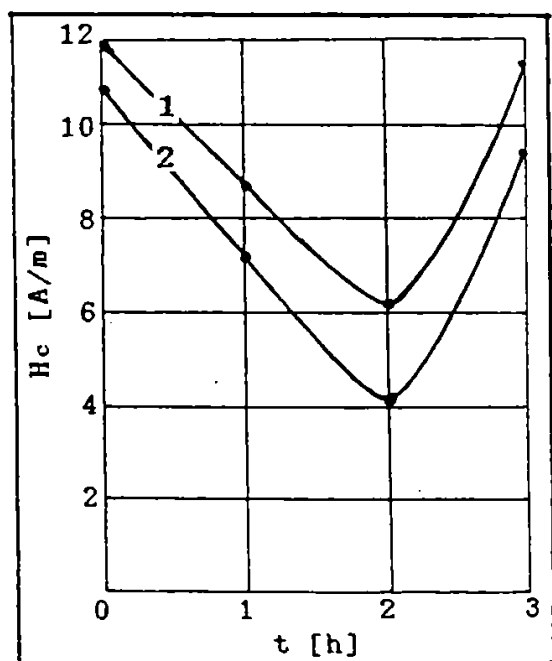


Fig.3.25. Variația câmpului coercitiv cu timpul de recoacere la  $\theta = 350$  °C.

(1 - pentru banda amorfă AL.21.; 2 - pentru banda amorfă AL.22.)

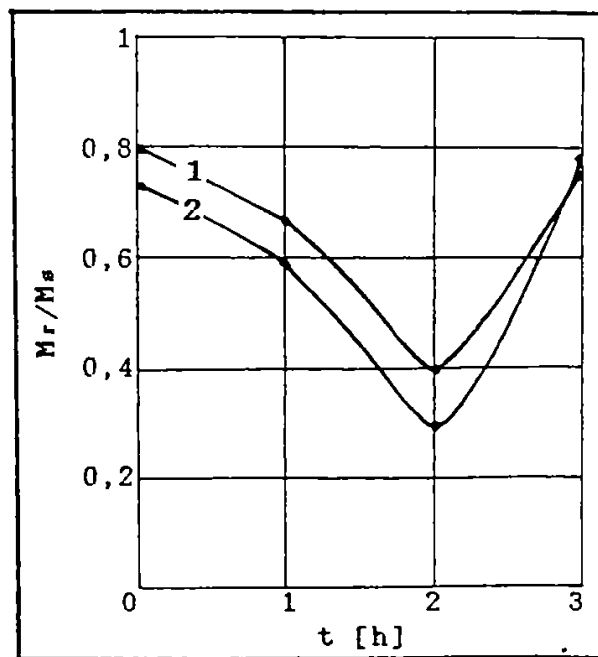


Fig.3.26. Variația raportului  $M_r/M_s$  cu timpul de recoacere, la  $\theta = 350$  °C.

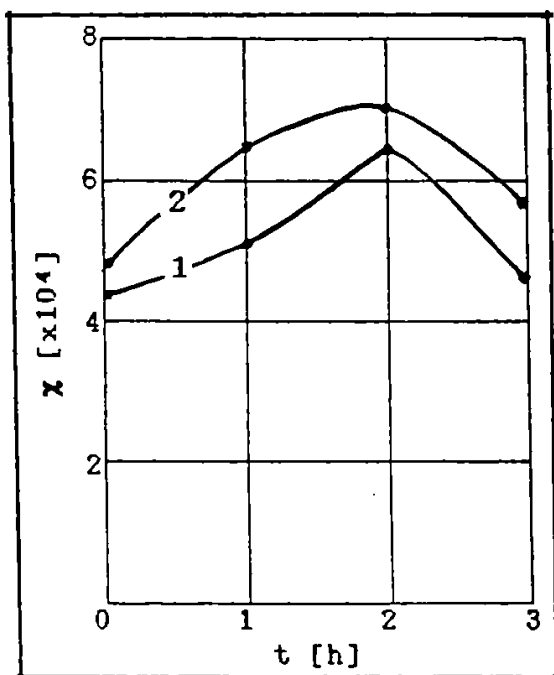
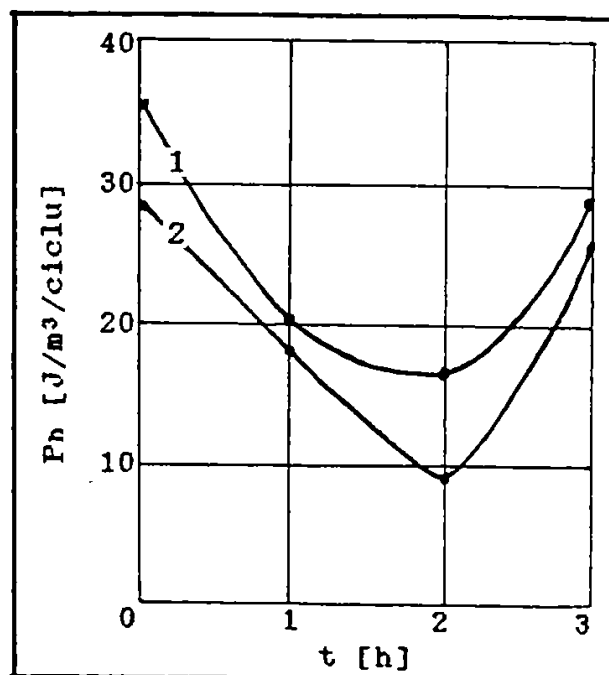


Fig.3.27. Variația susceptivității cu timpul de recoacere la  $\theta = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

(1 - pentru banda amorfă AL.21.; 2 - pentru banda amorfă AL.22.)



3.28. Variația pierderilor prin histereză cu timpul de recoacere la  $\theta = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Valorile mărimilor magnetice pentru benzile amorfe din aliajul AL.2., în funcție de parametri de elaborare și de parametri de tratament termic sunt prezentate în tabelul 3.3., respectiv în tabelul 3.4.

Tabelul 3.3.

Parametri tratamentului termic.		Valorile mărimilor magnetice pentru banda amorfă AL.21. - Fe <sub>79,5</sub> Cr <sub>2,9</sub> P <sub>16,6</sub> C <sub>0,67</sub> Si <sub>0,22</sub> Mn <sub>0,1</sub> -				
$\theta$ (°C)	t (h)	$J_s$ (T)	$H_c$ (A/m)	$M_r/M_s$	$\chi$	$P_h$ (J/m <sup>3</sup> /ciclu)
350	0	1,44	11,8	0,781	43.422	35,6
	1	1,44	8,8	0,664	50.429	20,34
	2	1,44	6,2	0,390	64.480	16,38
	3	1,44	11,5	0,742	45.859	29,08

Tabelul 3.4.

Parametri tratamentului termic.		Valorile mărimilor magnetice pentru banda amorfa AL.22. - Fe <sub>79,5</sub> Cr <sub>2,9</sub> P <sub>16,6</sub> C <sub>0,67</sub> Si <sub>0,22</sub> Mn <sub>0,1</sub> -				
$\theta$ (°C)	t (h)	$J_s$ (T)	$H_c$ (A/m)	$M_r/M_s$	$\chi$	$P_h$ (J/m <sup>3</sup> / ciclu)
350	0	1,44	10,8	0,721	47.315	28,35
	1	1,44	7,3	0,586	64.489	18,05
	2	1,44	4,1	0,286	70.398	8,93
	3	1,44	10,3	0,768	56.258	26,23

Valorile mărimilor magnetice, prezentate în tabelul 3.3. și în tabelul 3.4., arată că acestea depind atât de condițiile de elaborare cât și de parametri tratamentului termic. Variația acestor mărimi, atunci când turația rolei crește de la 1.000 rot/min la 1.500 rot /min, pentru parametri optimi de tratament termic,  $\theta = 350$  °C și  $t = 2$  h, este următoarea:

- câmpul coercitiv scade de la 6,2 A/m la 4,1 A/m;
- susceptivitatea magnetică crește de la 64.480 la 70.398;
- pierderile magnetice prin histereză scad de la 16,38 la 8,9 J/m<sup>3</sup>/ciclu.
- raportul  $M_r/M_s$  scade de la 0,390 la 0,286.

Îmbunătățirea proprietăților magnetice, ale benzilor amorse elaborate din aliajul AL.2. la creșterea turației rolei, se datorează structurii amorse mai omogene, care se obține la o viteză mai mare de răcire. Obținerea unor valori mai bune pentru câmpul coercitiv și susceptivitatea magnetică în urma tratamentelor termice, pentru anumite valori ale temperaturii și timpului, se datorează relaxării structurale, care presupune anularea defectelor chimice și structurale existente în banda amorsa. Astfel într-o structură mai omogenă chimic și structural magnetizarea și demagnetizarea are loc cu un consum mai mic de energie, deci valori mai mari pentru susceptivitatea magnetică și mai mici pentru câmpul coercitiv.

### 3.3.3. Caracteristicile magnetice ale benzilor amorfe obținute din aliajul AL.3. - $\text{Fe}_{76,7}\text{Cr}_{6,4}\text{P}_{15,3}\text{C}_{0,9}\text{Si}_{0,4}\text{Mn}_{0,3}$ -

În urma efectuării măsurătorilor magnetice, pentru benzile amorfe obținute din aliajul AL.3., au rezultat ciclurile de histereză prezentate în figurile 3.29., 3.30., 3.31. și 3.32., care corespund stării AL.31., respectiv ciclurile de histereză prezentate în figurile 3.33., 3.34., 3.35. și 3.36., care caracterizează starea AL.32. a acestor benzi. Curbele de primă magnetizare pentru benzile amorfe aflate în stările AL.31., respectiv AL.32. le prezentăm în figurile 3.37. și 3.38.

Din ciclurile de histereză și curbele de primă magnetizare ridicate pentru benzile amorfe AL.3. au fost determinate valorile mărimilor magnetice  $H_c$ ,  $M_r/M_s$ ,  $\chi$  și  $P_h$ , a căror variație, în funcție de parametri tratamentului de recoacere, o prezentăm în figurile 3.39., 3.40., 3.41. și 3.42.

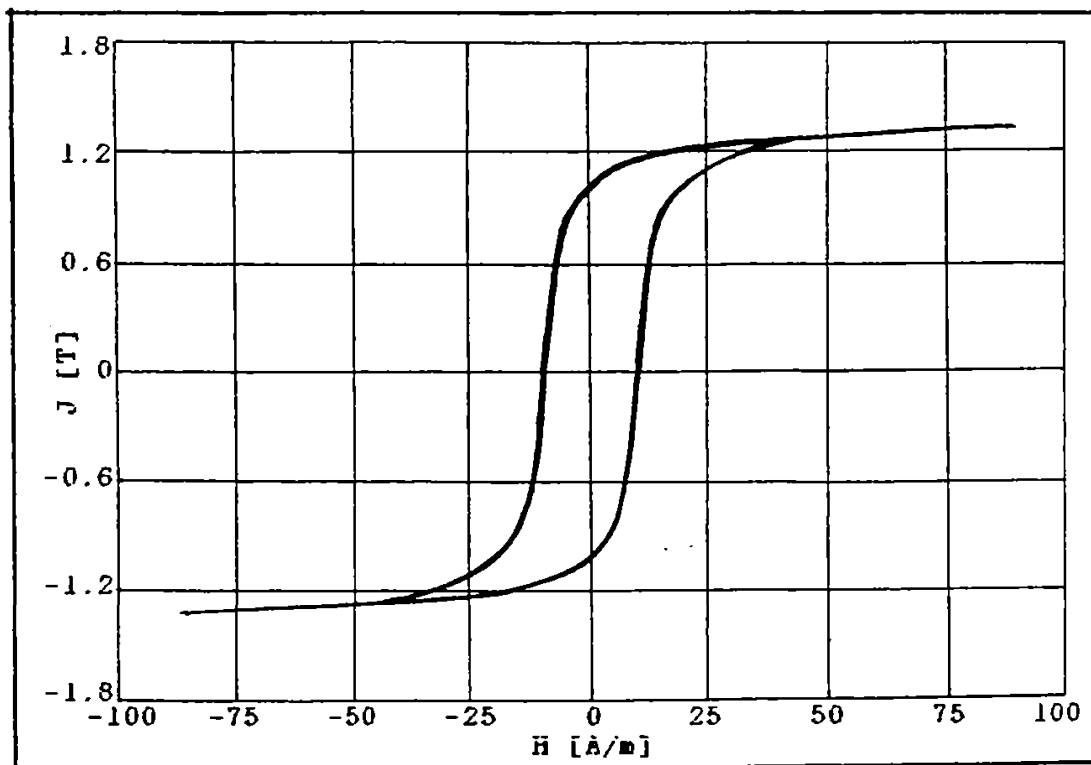


Fig.3.29. Ciclu de histereză pentru banda amorfă AL.31., în starea naturală.

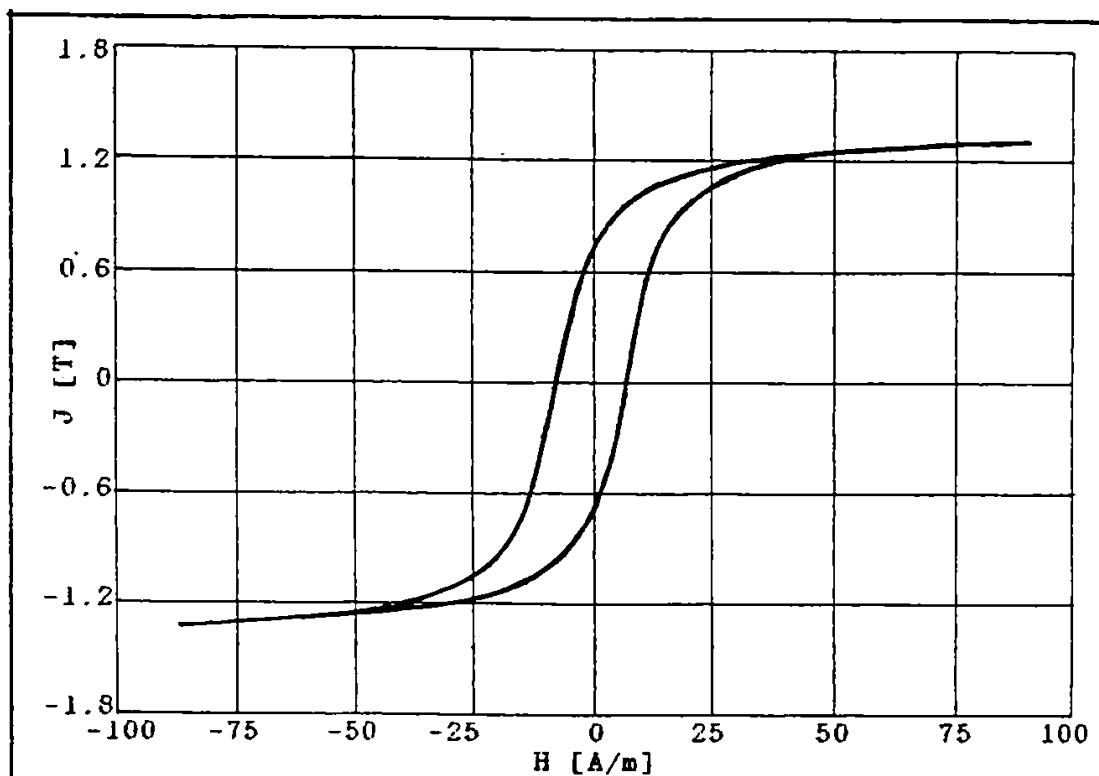


Fig.3.30. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.31., recoaptă la 350 °C/1 h.

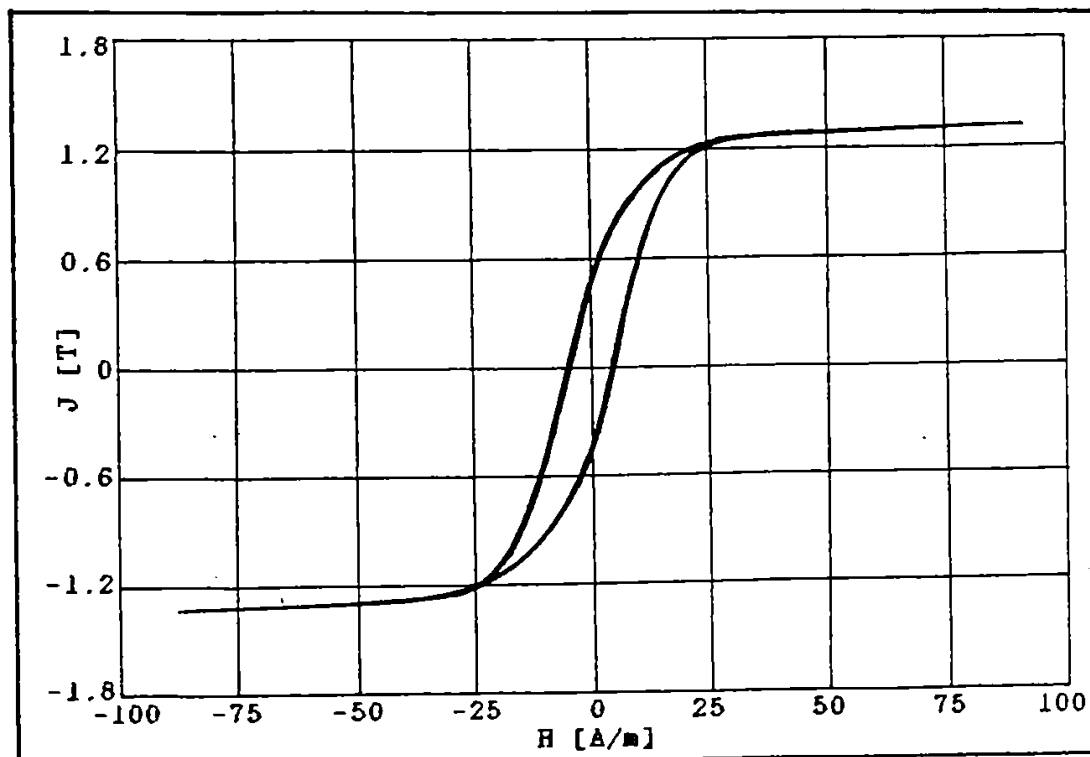


Fig.3.31. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.31., recoaptă la 350 °C/2 h.

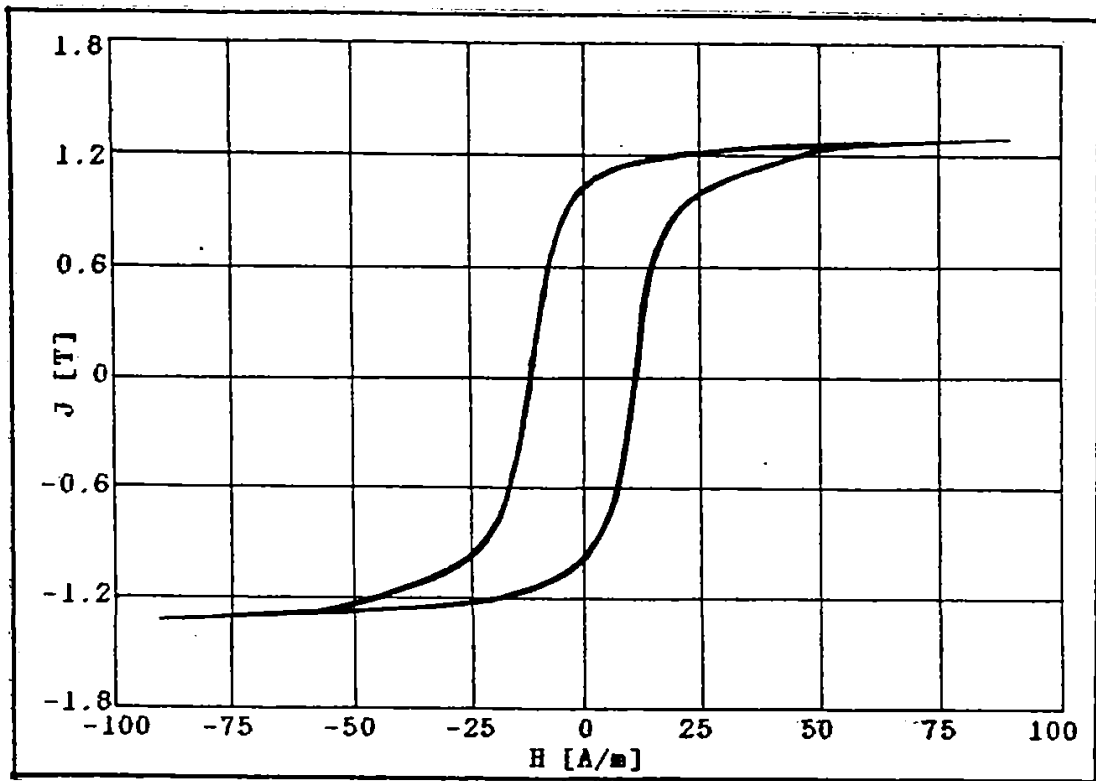


Fig.3.32. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.31., recoaptă la 350 °C/3 h.

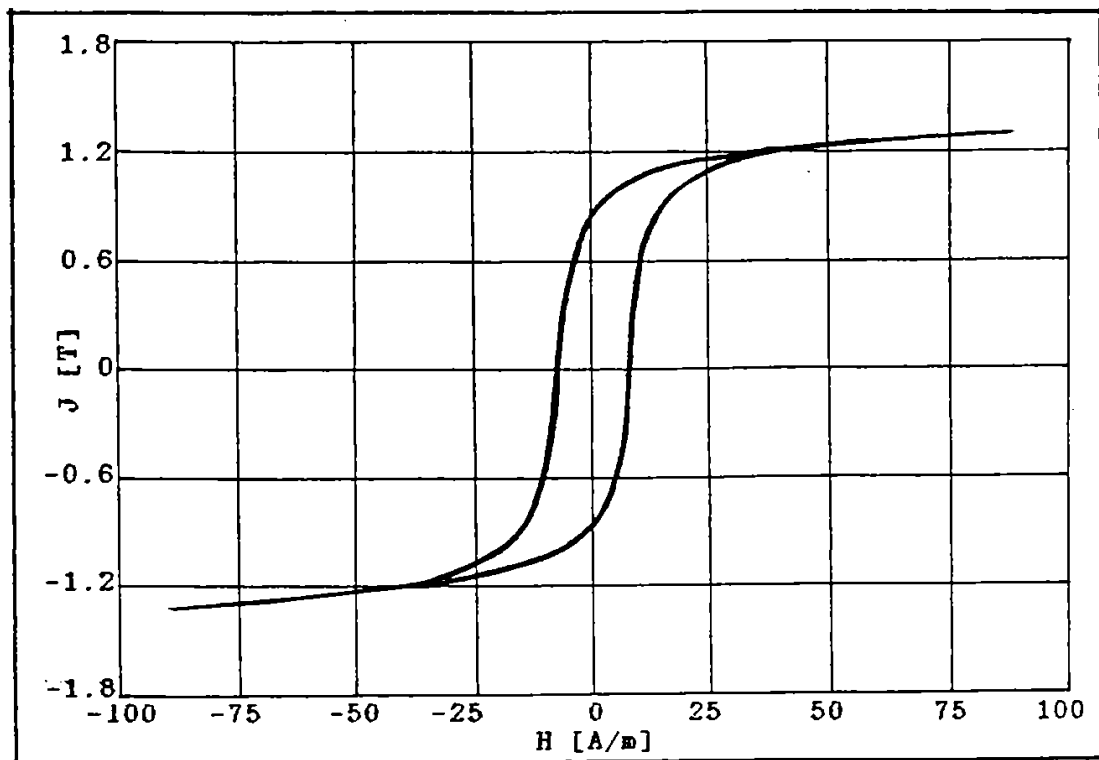


Fig.3.33. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.32., în starea naturală.

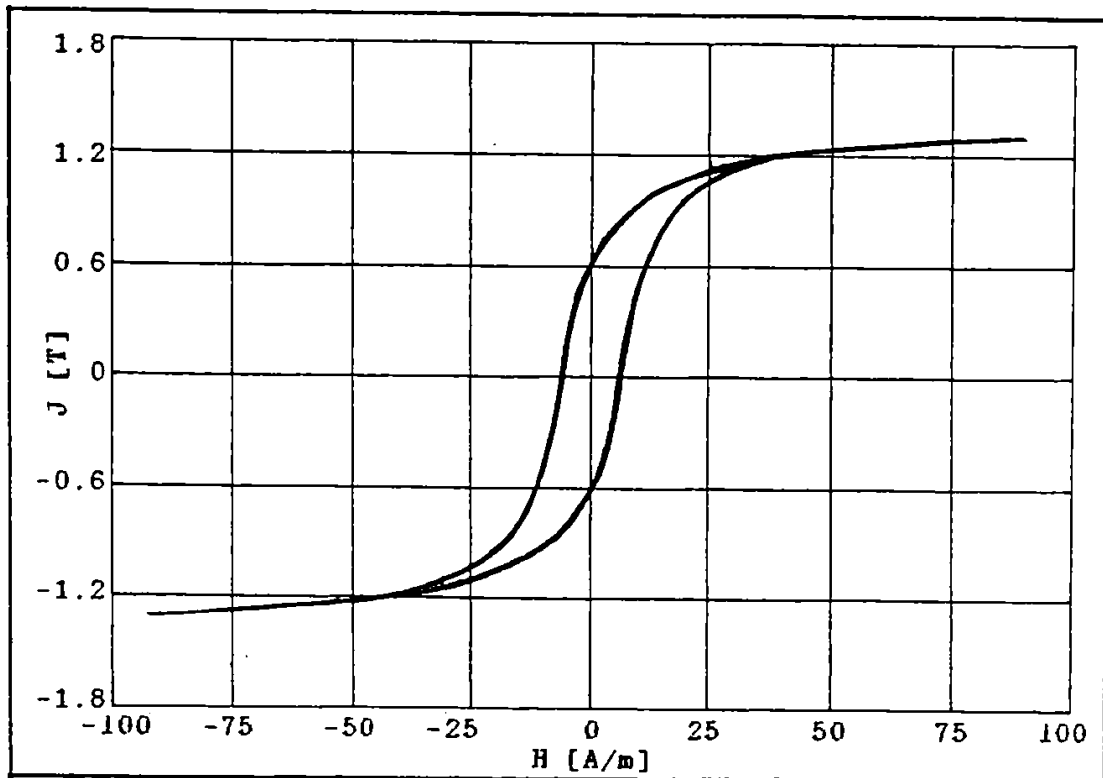


Fig.3.34. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.32., recoaptă la 350 °C/1 h.

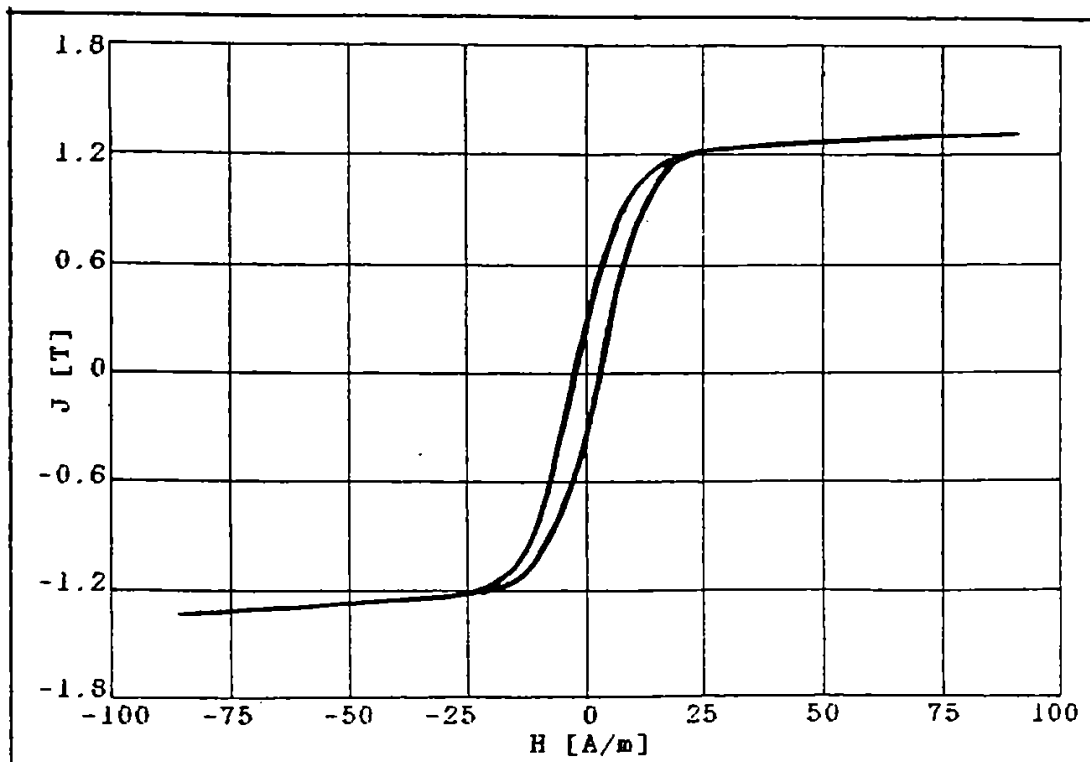


Fig.3.35. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.32., recoaptă la 350 °C/2 h.



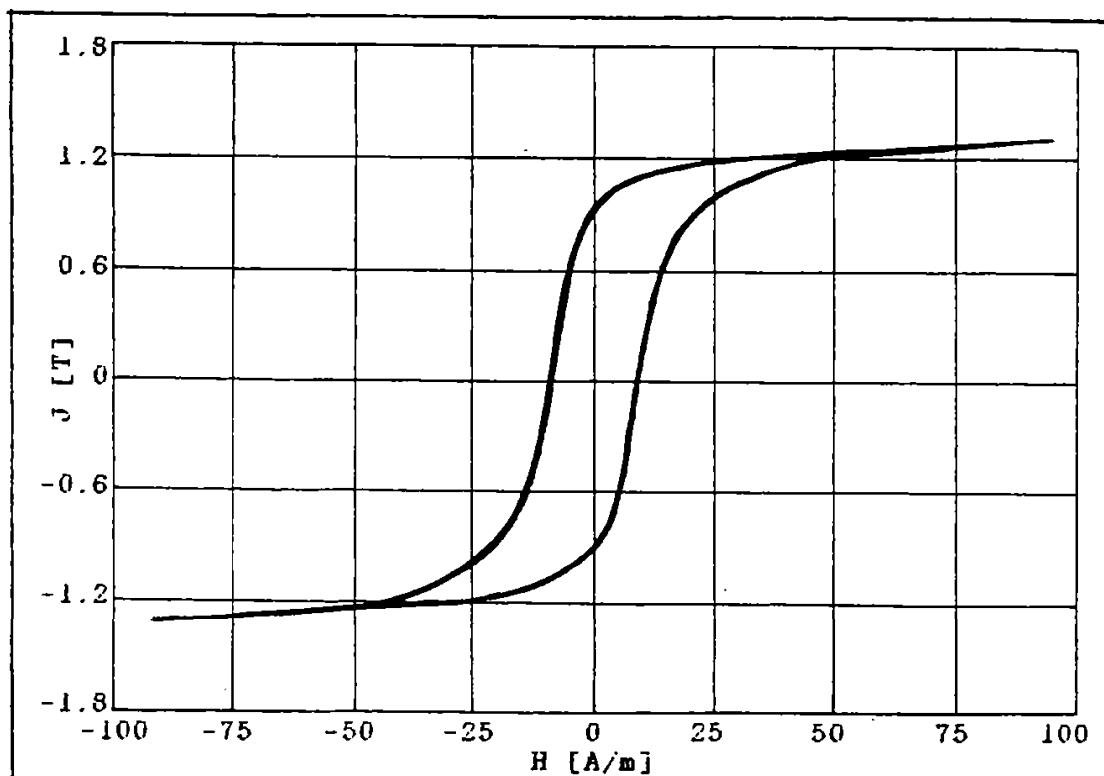


Fig.3.36. Ciclul de histereză pentru banda amorfă AL.32., recoaptă la 350 °C/3 h.

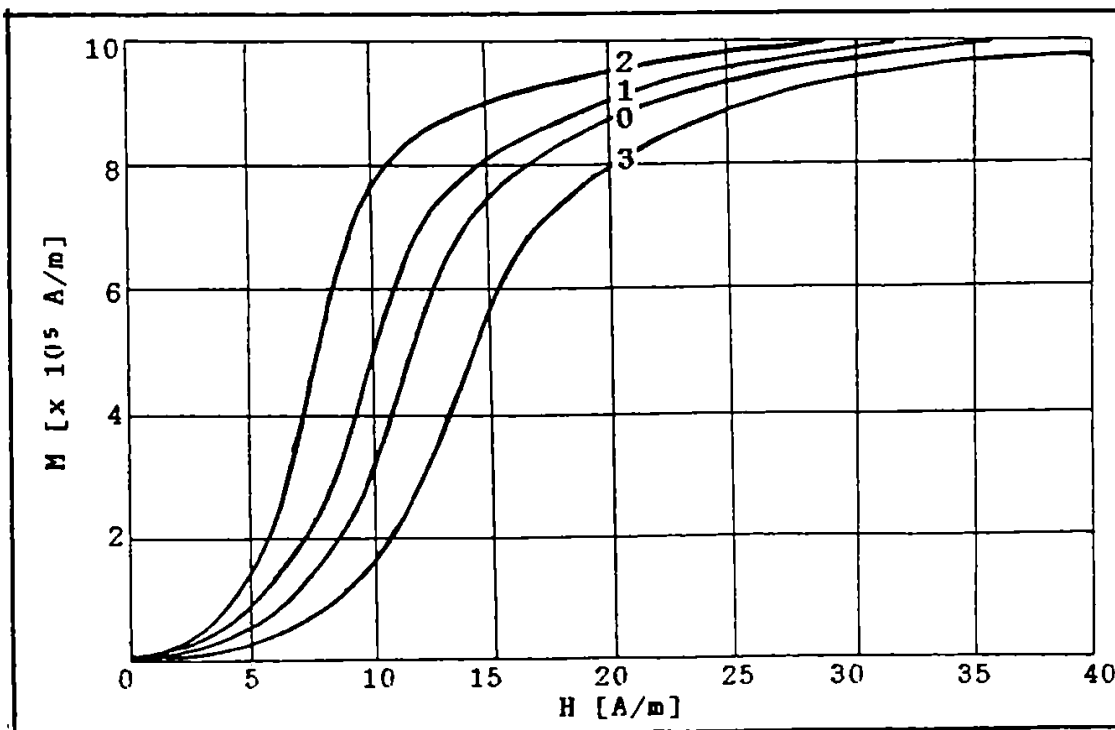


Fig.3.37. Curbele de primă magnetizare pentru banda amorfă AL.31. 0 - în starea naturală; 1 - recoaptă la 350 °C/1 h; 2 - recoaptă la 350 °C/2 h; 3 - recoaptă la 350 °C/3 h.

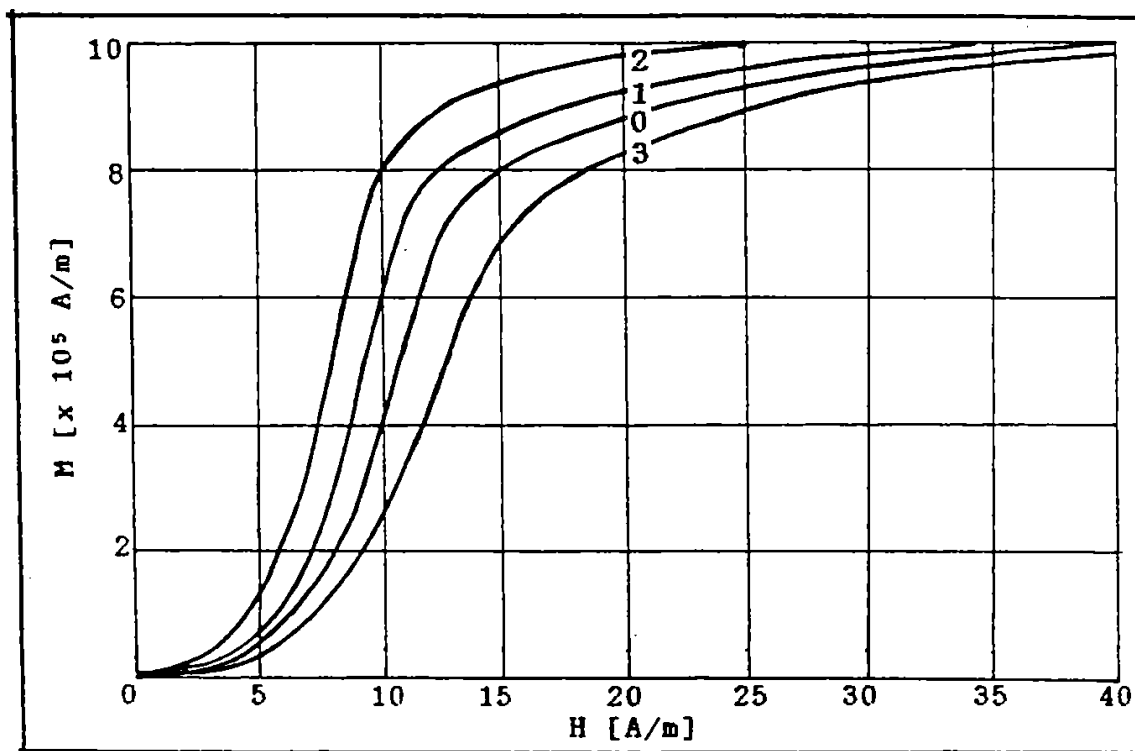


Fig.3.38. Curbele de primă magnetizare pentru banda amorfă AL.32. 0 - în starea naturală; 1 - recoaptă la 350 °C/1 h; 2 - recoaptă la 350 °C/2 h; 3 - recoaptă la 350 °C/3 h.

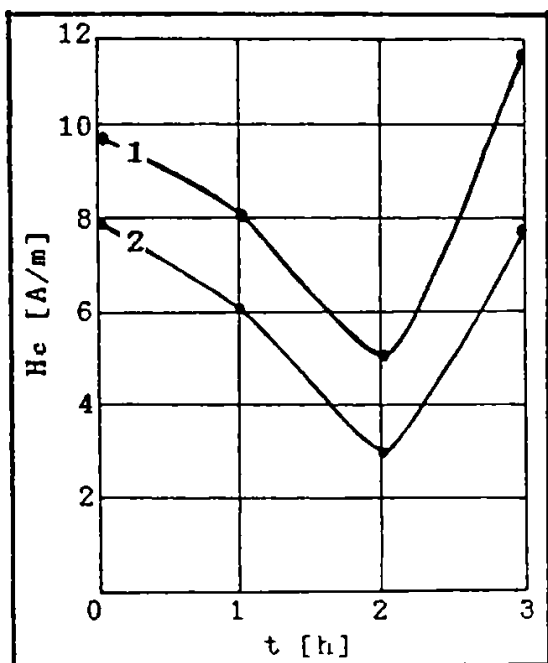


Fig.3.39. Variația câmpului coercitiv cu timpul de recoacere la  $\theta = 350$  °C.

(1 - pentru banda amorfa AL.31.; 2 - pentru banda amorfa AL.32.)

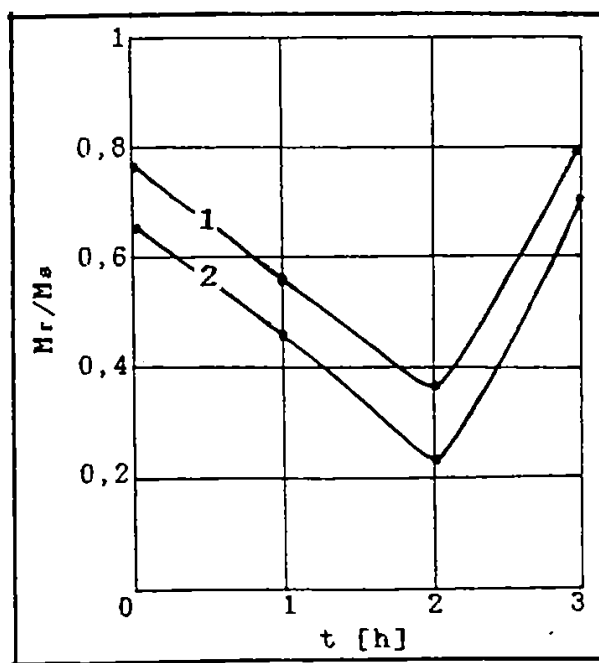


Fig.3.40. Variația raportului  $M_r/M_s$  cu timpul de recoacere la  $\theta = 350$  °C.

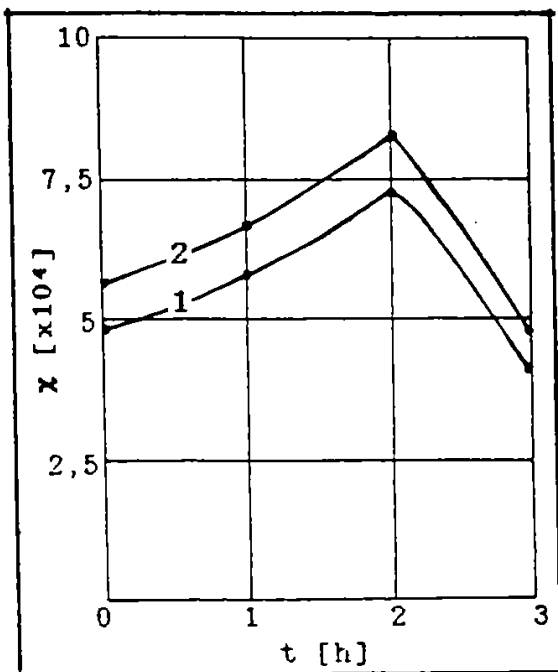


Fig.3.41. Variația susceptivității cu timpul de recoacere, la  $\theta = 350$  °C.

(1 - pentru banda amorfă AL.31.; 2 - pentru banda amorfă AL.32.)

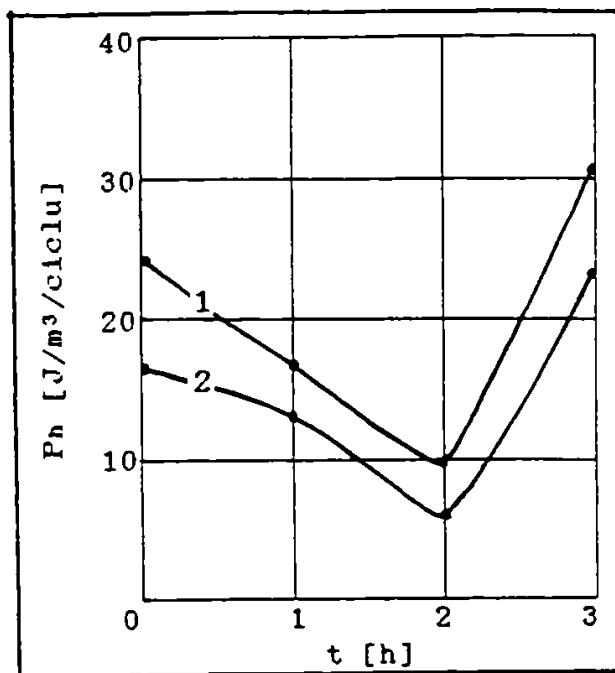


Fig.3.42. Variația pierderilor prin histereză cu timpul de recoacere, la  $\theta = 350$  °C.

Valorile mărimilor magnetice, obținute în urma determinărilor efectuate, funcție de parametri de elaborare și de parametri de tratament termic, pentru benzile amorse obținute din aliajul AL.3., sunt prezentate în tabelul 3.5. și în tabelul 3.6.

Tabelul 3.5.

Parametri tratamentului termic.		Valorile mărimilor magnetice pentru banda amorfă AL.31. - Fe <sub>76,7</sub> Cr <sub>6,4</sub> P <sub>1,5</sub> C <sub>0,5</sub> Si <sub>4</sub> Mn <sub>0,9</sub> -				
$\theta$ (°C)	t (h)	$J_s$ (T)	$H_c$ (A/m)	$M_r/M_s$	$\chi$	$P_h$ (J/m <sup>3</sup> /ciclu)
350	0	1,29	9,8	0,770	50.955	24,01
	1	1,29	8,2	0,566	58.518	16,44
	2	1,29	5,1	0,363	73.060	9,66
	3	1,29	11,7	0,799	41.855	30,82

Tabelul 3.6.

Parametri tratamentului termic.		Valorile mărimilor magnetice pentru banda amorfă AL.32. - Fe <sub>76,7</sub> Cr <sub>6,4</sub> P <sub>15,3</sub> C <sub>0,9</sub> Si <sub>0,4</sub> Mn <sub>0,3</sub> -				
$\theta$ (°C)	t (h)	$J_s$ (T)	$H_c$ (A/m)	$M_r/M_s$	$\chi$	$P_h$ (J/m <sup>3</sup> /ciclu)
350	0	1,29	8,0	0,654	57.324	16,31
	1	1,29	6,2	0,465	66.878	12,93
	2	1,29	3,0	0,232	82.802	5,48
	3	1,29	8,8	0,712	47.267	23,3

Având în vedere valorile mărimilor magnetice, prezentate în tabelul 3.5. și în tabelul 3.6., constatăm următoarele variații ale acestora, atunci când turația rolei crește de la 1.000 rot/min la 1.500 rot/min, pentru valorile optime ale parametrilor tratamentului termic  $\theta = 350$  °C și  $t = 2$  h.

- câmpul coercitiv scade de la 5,1 A/m la 3 A/m;
- susceptivitatea magnetică crește de la 73.060 la 82.802;
- pierderile magnetice prin histereză scad de la 9,66 la 5,48 J/m<sup>3</sup>/ciclu.
- raportul  $M_r/M_s$  scade de la 0,363 la 0,232.

Vitezele de răcire diferite ale topiturii metalice produc stări structurale diferite, în sensul că o viteză de răcire mai mare crează o structură cu o dezordine mai mare, deci și proprietăți magnetice diferite. Structura amorfă obținută la o viteză de răcire mai mare presupune o mai bună corelare statistică a cuplajelor atomice feromagnetice și de aici o ușurință mai mare în procesele de magnetizare a acesteia. În urma tratamentelor termice se modifică ordinea la scurtă distanță, chimică și topologică, care influențează semnificativ cupajele atomice feromagnetice. Pentru unele valori ale temperaturii și timpului tratamentului termic, anizotropia magnetică și tensiunile interne sunt mult diminuate. În această situație valorile câmpului coercitiv vor fi minime, iar ale susceptivității magnetice maxime.

### 3.4. Influența conținutului de Cr asupra caracteristicilor magnetice ale benzilor amorfe elaborate.

Având în vedere compozițiile chimice ale benzilor amorfe elaborate, constatăm următoarea participare a elementelor chimice:

- participarea cromului în compoziție este: - AL.1.: 1,2 % at.;
- AL.2.: 2,9 % at.; - AL.3.: 6,4 % at.
- participarea fosforului în compoziție este: - AL.1.: 15,8 % at.;
- AL.2.: 16,6 % at.; - AL.3.: 15,3 % at.
- elementele însoțitoare C, Si și Mn participă împreună în compoziție astfel: - AL.1.: 1 % at.; - AL.2.: 0,99 % at.;
- AL.3.: 1,6 % at.

Ținând seama de această situație, diferențe maxime în participarea fosforului de 1,3 % at. și diferențe maxime în participarea celor trei elemente însoțitoare C, Si și Mn de 0,7 % at., între cele trei aliaje, am considerat că acestea sunt ne semnificative și am reprezentat variația mărimilor magnetice, pentru parametri optimi ai tratamentului termic, funcție de conținutul de Cr și de turația rolei în figurile 3.43., 3.44., 3.45. și 3.46.

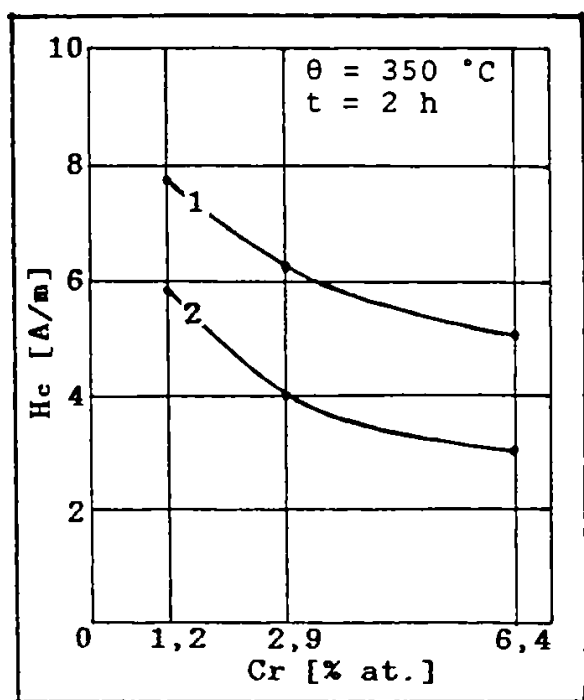


Fig.3.43. Variația câmpului coercitiv în funcție de conținutul de Cr. (1 - pentru turația de 1.000 rot/min.; 2 - pentru turația de 1.500 rot/min.)

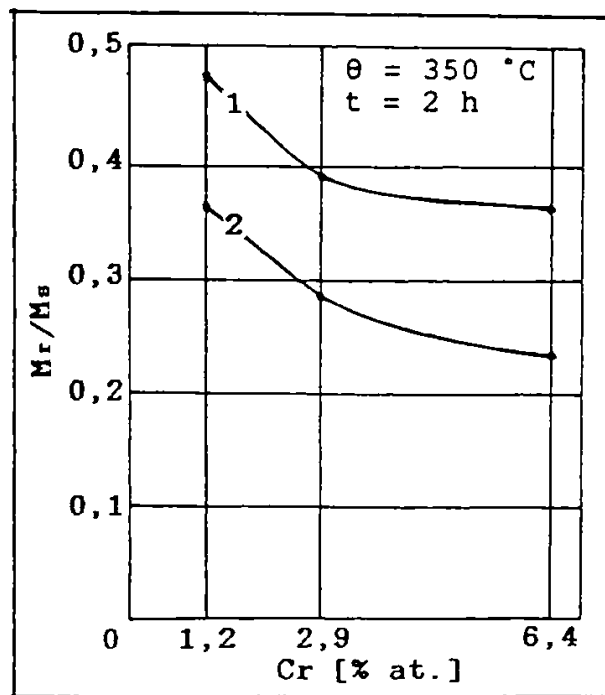


Fig.3.44. Variația raportului  $M_r/M_s$  în funcție de conținutul de Cr.

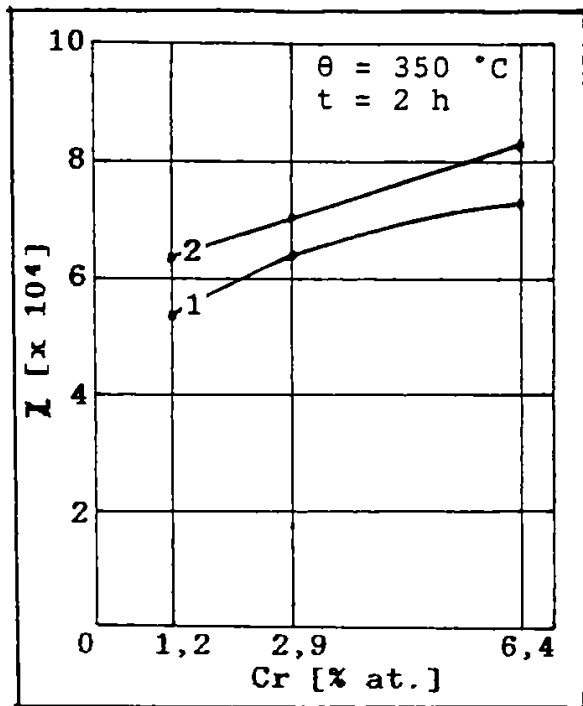


Fig.3.45. Variația susceptivității în funcție de conținutul de Cr.

(1 - pentru turația de 1.000 rot/min; 2 - pentru turația de 1.500 rot/min)

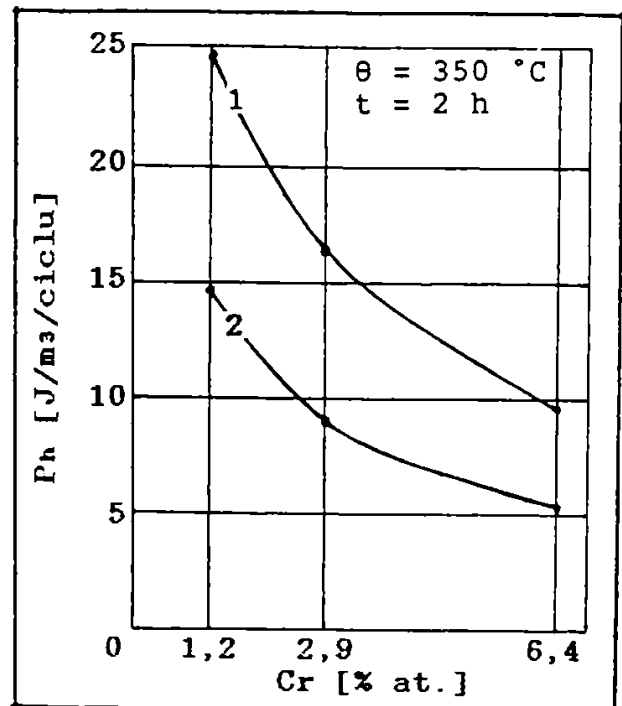


Fig.3.46. Variația pierderilor prin histereză în funcție de conținutul de Cr.

Astfel, având în vedere aceste reprezentări grafice, constatăm că creșterea conținutului de Cr de la 1,2 % at. la 6,4 % at. determină:

- scăderea câmpului coercitiv:

de la 7,8 A/m la 5,1 A/m, pentru turația rolei de 1.000 rot/min.; și de la 5,9 A/m la 3 A/m, pentru turația rolei de 1.500 rot/min.

- creșterea susceptivității magnetice:

de la 54.457 la 73.060, pentru turația rolei de 1.000 rot/min.; și de la 62.969 la 82.802, pentru turația rolei de 1.500 rot/min.

- scăderea raportului  $M_r/M_s$ :

de la 0,477 la 0,363, pentru turația rolei de 1.000 rot/min.; și de la 0,363 la 0,232, pentru turația rolei de 1.500 rot/min.

- scăderea pierderilor magnetice prin histerezis:

de la 24,51  $J/m^3/ciclu$  la 9,66  $J/m^3/ciclu$ , pentru turația rolei de 1.000 rot/min.;

și de la 14,76  $J/m^3/ciclu$  la 5,48  $J/m^3/ciclu$ , pentru turația rolei

de 1.500 rot/min.

Îmbunătățirea proprietăților magnetice enumerate mai sus, ale benzilor amorfe, la mărirea conținutului de crom din compoziția acestora, se poate explica dacă admitem următoarele efecte favorabile pe care le are cromul în procesul de elaborare "planar flow casting": a) - reduce proporția de fază cristalină; - astfel structura benzilor amorfe este mai omogenă chimic și structural, iar anizotropiile magnetice, defectele și tensiunile interne induse de călirea din topitură sunt mai mici; și b) - sacade turbulența topiturii și mărește capacitatea de turnare; - aceste influențe se regăsesc într-o bană amorfă cu grosimea medie mai mică, ce permite o viteză mai mare de răcire, deci o structură amorfă mai omogenă și mai stabilă, ce necesită energii mai mici în procesele de magnetizare.

### 3.5. Concluzii.

Pentru cunoașterea proprietăților magnetice ale benzilor amorfe elaborate din aliajele AL.1., AL.2. și AL.3., și pentru a vedea modul de dependență al acestora de factorii compoziționali și tehnologici au fost determinate valorile următoarelor mărimi magnetice: -  $J_s$ , polarizația magnetică; -  $H_c$ , câmpul coecitiv; -  $\chi$ , susceptivitatea magnetică; -  $P_h$ , pierderile prin histerezis; și -  $M_r/M_s$ , raportul dintre magnetizația remanentă și magnetizația de saturație.

Determinările au fost efectuate cu magnetometrul cu probă vibrată VSM 7.300, la temperatura ambiantă, la frecvența de vibrație de 82 Hz. Acestea au fost efectuate atât pe probele aflate în starea naturală, cât și pe probele relaxate structural în urma recoacerii izoterme la temperatura de 350 °C, timp de 1 h, 2 h și 3 h.

Polarizația magnetică pentru cele trei compoziții ale benzilor amorfe a avut următoarele valori: 1,65 T pentru AL.1., 1,44 T pentru AL.2. și 1,29 T pentru AL.3. Scăderea polarizației magnetice, la concentrație în P aproape constantă (15,8 % at. AL.1.; 16,6% at. AL.2.; și 15,3 % at. AL.3.) și la suma concentrațiilor elementelor însoțitoare Si, Mn și C, de asemenea, aproape constantă (1% at. AL.1.; 0,99 % at. AL.2.; și 1,6 % at. AL.3.), se datorează, pe de o parte, diminuării numărului de atomi de fier din unitatea de volum datorită creșterii ponderii cromului

(1,2 % at. AL.1.; 2,9 % at. AL.2.; și 6,4% at. AL.3.), și pe de altă parte, alinierii antiferomagnetice a momentelor atomilor de fier de către atomii de crom.

Creșterea turației rolei, de la 1.000 rot/min. la 1.500 rot/min., determină pentru toate cele trei compoziții caracteristici magnetice ( $H_c$ ,  $\chi$ ,  $P_h$  și  $M_r/M_s$ ) mai bune, atât în starea naturală cât și în starea optimă de tartament termic. Creșterea turației rolei, determinând mărirea vitezei de răcire, favorizează obținerea unei structuri amorfe mai omogene și mai stabile, cu o concentrație de defecte structurale mai mică, care se magnetizează și demagnetizează mai ușor. Astfel în starea naturală, funcție de concentrația de Cr, la turația rolei de 1.500 rot/min, valorile mărimilor magnetice, în ordinea AL.1., AL.2., AL.3 sunt:

$H_c = 14,2; 10,8; 8$  A/m;  $\chi = 42.993; 47.315; 57.324$ ;

$P_h = 39,91; 28,35; 16,31$  J/m<sup>3</sup>/ciclu;  $M_r/M_s = 0,750; 0,721; 0,654$ .

Pentru îmbunătățirea proprietăților magnetice ale benzilor amorfe elaborate s-a făcut recoacerea izotermă de relaxare structurală la 350 °C, timp de 1, 2 și 3 h. Astfel, s-a constatat că recoacerea timp de 2 h la această temperatură îmbunătățește semnificativ proprietățile magnetice ale acestora. Modificarea proprietăților magnetice ale benzilor amorfe feromagnetice, în urma recoacerii de relaxare, este legată de diminuarea gradului de anizotropie magnetică, datorată defectelor structurale, segregățiilor chimice și tensiunilor interne induse datorită călirii din topitură.

După recoacerea de relaxare izotermă la 350 °C, timp de 2 h, valorile mărimilor magnetice, ale benzilor elaborate la turația rolei de 1.500 rot/min., în funcție de creșterea concentrației cromului sunt:

$H_c = 5,9; 4,1; 3$  A/m;  $\chi = 62.969; 70.398; 82.802$ ;

$P_h = 14,76; 8,93; 5,48$  J/m<sup>3</sup>/ciclu;  $M_r/M_s = 0,363; 0,286; 0,232$ ;

Îmbunătățirea proprietăților magnetice, cu excepția polarizației magnetice, la creșterea conținutului în crom se datorează efectelor favorabile pe care le are acesta la obținerea structurii amorfe. Dintre aceste efecte enumerăm următoarele:

- diminuarea fracției cristaline; - scăderea turbulenței topiturii; și - mărirea capacității de turnare.

Pentru o comparație orientativă a valorilor mărimilor



magnetice, ale benzilor amorfe elaborate, dăm mai jos câteva valori ale caracteristicilor magnetice pentru tabla silicioasă (3,3 % Si):  $J_s = 1,74 \text{ T}$ ,  $H_c = 8 \text{ A/m}$ ,  $\chi = 40.000$  [23].

Având în vedere aceste valori constatăm, la o primă comparație, că benzile amorfe Fe-Cr-P pot să fie un bun înlocuitor al tablei silicioase la confecționarea tolelor de transformator, mai ales că acestea prezintă pierderi mici prin histerezis.

# CAPITOLUL IV

## PRODUCEREA ȘI CARACTERIZAREA PULBERILOR METALICE AMORFE ȘI CVASIAMORFE DIN FAMILIA Fe-Cr-P

### 4.1. Producerea pulberilor amorfe și cvasiamorfe.

Metodele producerii pulberilor metalice amorfe și cvasiamorfe s-au dezvoltat în principal datorită următoarelor motive:

1) - pulberile amorfe și cvasiamorfe au caracteristici fizice noi, care nu se întâlnesc, de regulă, la aliajele produse prin procedee clasice, mai ales atunci când dimensiunile particulelor sunt cuprinse în intervalul 50.....1.000 nm.

2) - practic se reclamă producerea unor componente, din aliaje metalice amorfe și cvasiamorfe, de volum mare și de forme care nu pot fi obținute din bandă amorfă.

Cu toate că, din multe aliaje metalice, se produc benzi amorfe cu lățimi relativ mari, până la 1 m, grosimea acestora este limitată la  $h < 60 \mu\text{m}$ , de viteza mare de răcire necesară amorfizării. Câteva metode au fost folosite pentru a consolida benzile metalice amorfe cu scopul de a obține materiale amorfe de volum mare. Dintre acestea sunt cunoscute metodele de consolidare a benzilor amorfe prin comprimare la cald sau la rece, prin compactizare dinamică, prin sudare cu laser sau prin înglobarea acestora într-o matrice metalică sau polimerică. Aceste metode de consolidare sunt într-un stadiu experimental și nu pot să asigure obținerea de produse de calitate, ieftine și cu un randament ridicat.

Produsele amorfe masive se pot obține cu ușurință prin compactarea pulberilor amorfe și cvasiamorfe cu ajutorul unui liant polimeric sau prin compactare dinamică. Pentru aceasta trebuie produse pulberi amorfe de calitate în cantitate mare.

Printre procedeele de producere a acestor pulberi semnalăm [1]: - atomizarea topiturii cu jet de gaz inert sau jet de apă la presiune mare; - atomizarea topiturii în plasmă sau în câmpuri electrice; - eroziunea electrică a unui aliaj amorfizabil; - pulverizarea topiturii prin centrifugare; - atomizarea topiturii prin metoda cavitației; - măcinarea mecanică a benzilor amorfe fragilizate prin tratamente termice; - alierea mecanică a unor pulberi cristaline care au tendința de a forma compuși chimici

complecși și metastabili;

Pentru producerea pulberilor amorfe și cvasiamorfe din familia de aliaje Fe-Cr-P am utilizat ultimile două procedee.

#### 4.2. Producerea pulberilor prin măcinarea mecanică a benzilor amorfe.

În acest caz materia primă o reprezintă benzile metalice amorfe obținute prin solidificarea rapidă a aliajului, prin procedee continue. Benzile amorfe trebuie să prezinte o anumită fragilitate pentru a putea fi mărunțite la dimensiuni cât mai mici. În cazul când acestea nu au o fragilitate naturală corespunzătoare, ea poate fi indusă artificial prin tratamente termice de recoacere în vid sau în atmosferă de gaz inert, la o temperatură situată sub temperatura de cristalizare.

Benzile amorfe utilizate pentru producerea pulberilor au fost obținute prin procedeul "planar flow casting". În urma efectuării analizei termice diferențiale s-a constatat ca procesul de cristalizare începe la 440 °C. După ce au fost supuse unui tratament de fragilizare în vid timp de 3 ore la 350 °C, benzile au fost introduse pentru măcinare într-o moară cu bile, figura 4.1., la un raport bile - bandă de 8:1.

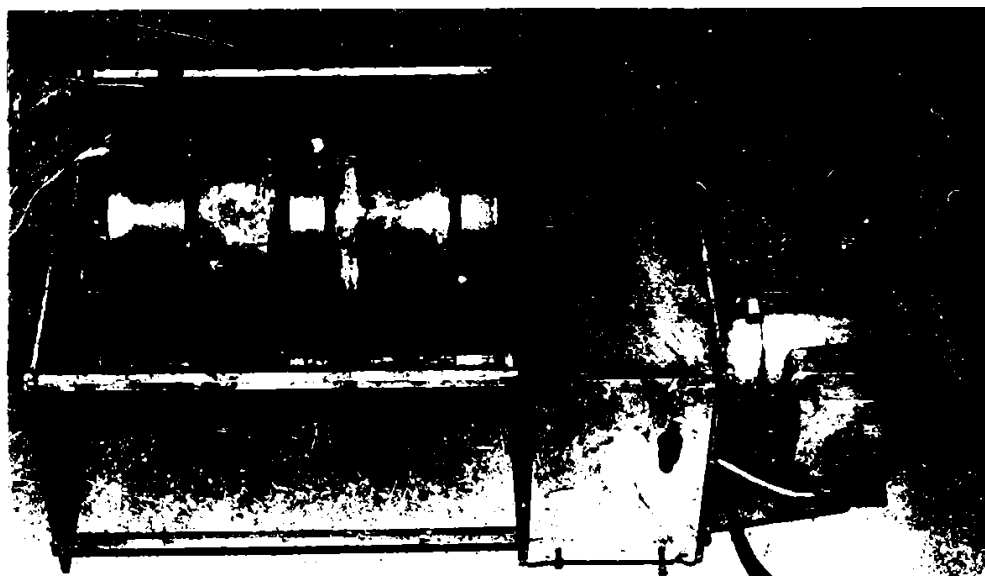


Fig.4.1. Moara cu bile utilizată la măcinarea benzilor.

Incinta morii cu bile de formă cilindrică, cu diametrul de 160 mm și lungimea de 400 mm, este confecționată din oțel manganos și este etanșă. Pentru înlăturarea oxidării, după încărcarea cu materialul de măcinat, aceasta a fost vidată la  $10^{-5}$  torr și apoi

umplută cu argon la presiunea de  $3 \cdot 10^5$  Pa. Au fost folosite pentru măcinare 5 Kg de bile de oțel cu duritatea de 58 HRC, cu diametrul cuprins între 7 și 20 mm.

După mai multe încercări s-a constatat că turația optimă de măcinare, în condițiile date, este de 150 rot/min. Astfel după 25 de ore de măcinare, din pulberea obținută, a fost sortată prin cernere proba nr.1, cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 0,3 mm și 0,15 mm. Așa cum se observă din figura.4.2., obținută în urma examinării acestei probe la stereomicroscopul Technival, forma particulelor este poliedrică.

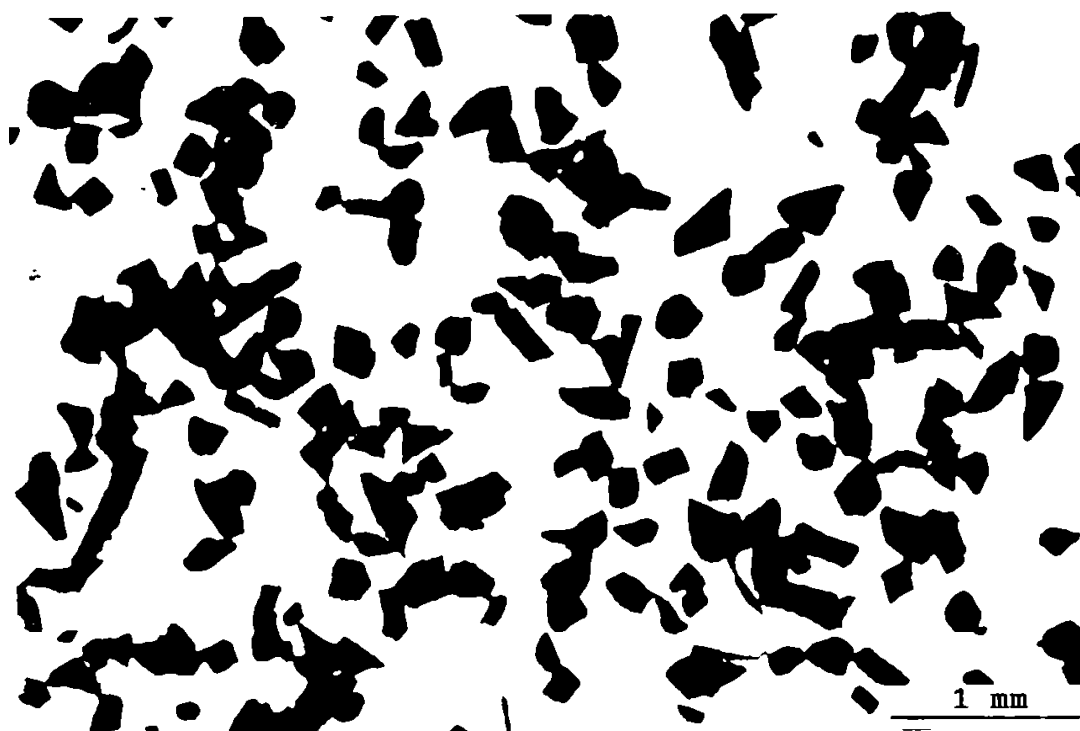


Fig.4.2. Aspectul particulelor probei nr.1.

În urma determinării pe cale umedă a compoziției chimice a probei obținute, expresia simbolică a acesteia este  $Fe_{82}Cr_6P_{12}$ .

Pentru a obține o pulbere cu dimensiunea particulelor cât mai mică, o masă de 125 g din proba nr.1 a fost supusă măcinării în continuare timp de 400 ore, la un raport bile - pulbere de 40:1, obținându-se proba nr.2.

Pentru caracterizarea dimensională aceasta a fost disperastă prin ultrasonare într-o emulsie polimerică și apoi a fost examinată la microscopul electronic prin transmisie Tesla BS 613. În figura 4.3. se prezintă aspectul dimensional al particulelor acestei probe.

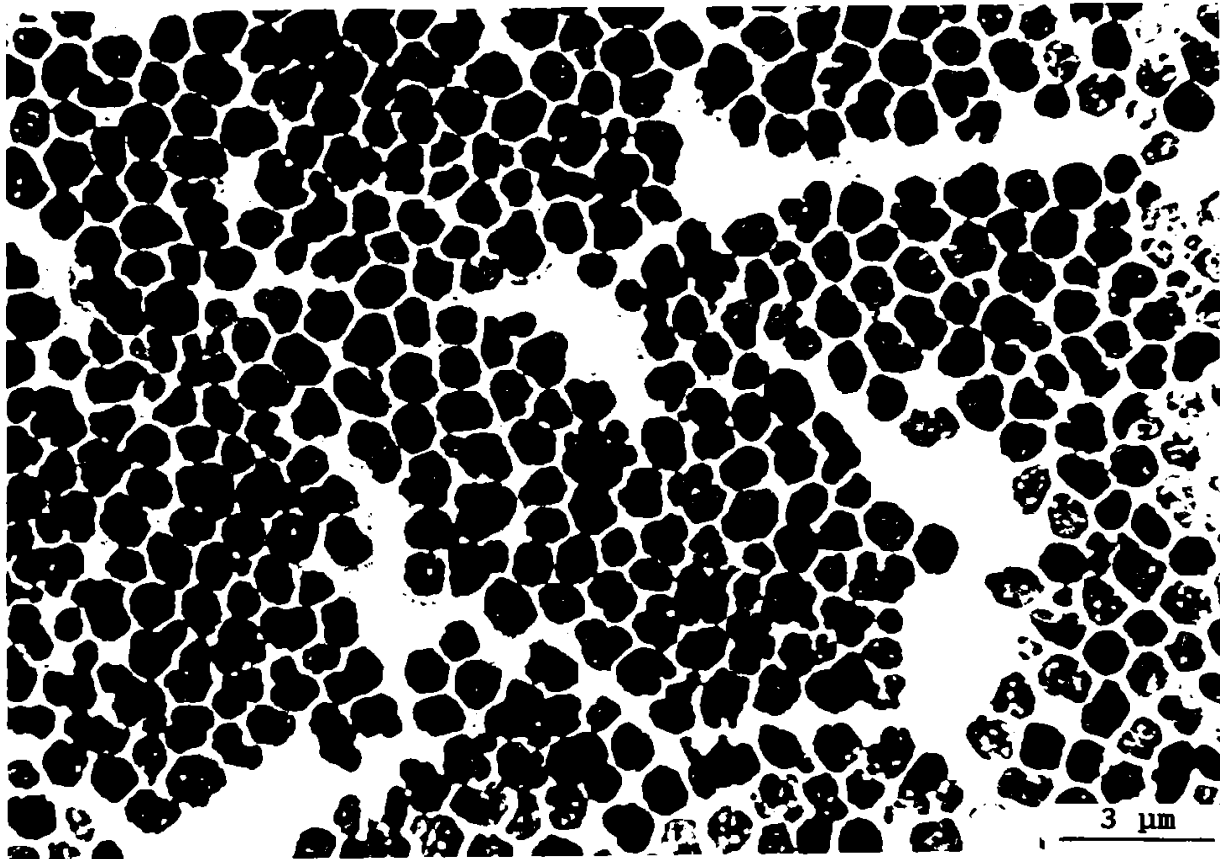


Fig.4.3. Aspectul dimensional al particulelor probei nr.2.

În urma măsurării dimensiunii particulelor, pe o selecție de 3.200, s-a găsit dimensiunea medie de 1.173 nm. După prelucrarea statistică a acestor rezultate s-a stabilit distribuția dimensională a particulelor, care este reprezentată în figura.4.4.

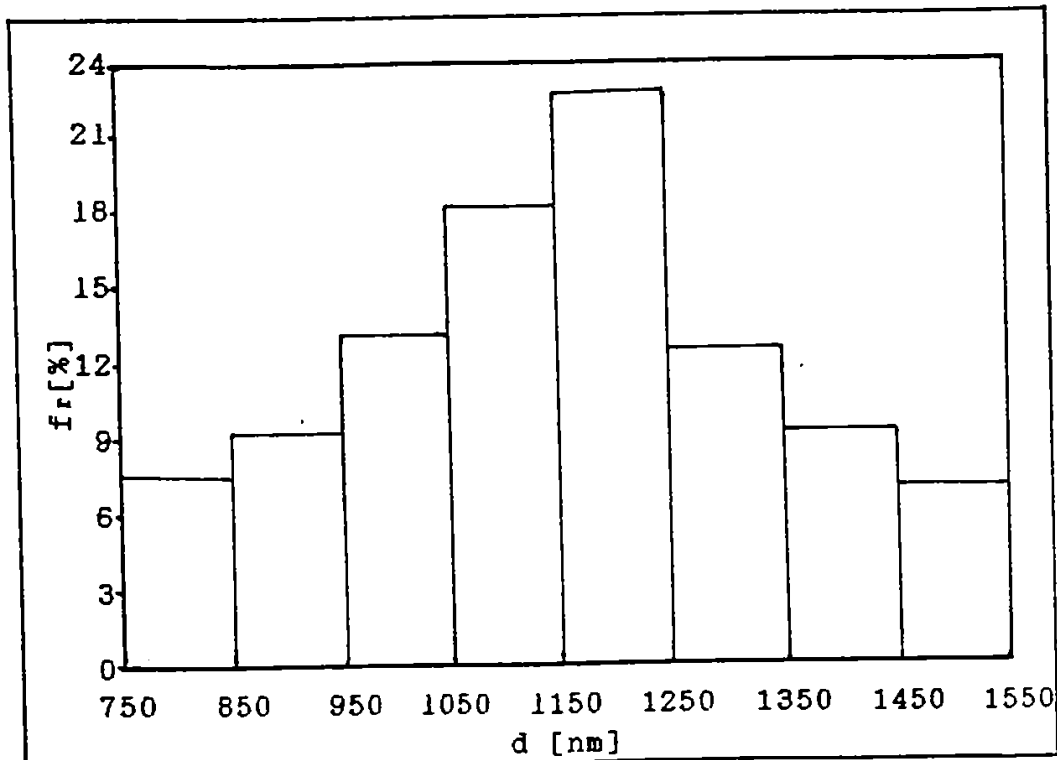


Fig.4.4. Histograma dimensiunii particulelor probei nr.2.



Astfel, din examinarea acestor difractograme, se constată că, indiferent de clasa dimensională a pulberii, se pastrează caracterul specific al difractogramei pentru un aliaj metalic amorf. De asemenea se evidențiază că în urma cristalizării probei nr.2 se formează următoarele faze cristaline:  $Fe_q(Cr,P)$ ,  $FeP$  și  $FeP_2$

#### 4.4. Stabilirea temperaturilor și energiilor de cristalizare pentru banda și pulberea amorfă.

Având în vedere că starea amorfă este o stare metastabilă s-a efectuat analiza termică diferențială atât a benzii amorfe, cât și a probei nr.2, pentru a determina numărul etapelor de cristalizare, temperaturile și energiile acestora. Determinările s-au efectuat cu ajutorul aparatului "Derivatograph C", în atmosferă de argon, la patru viteze de încălzire. În figura.4.6. sunt prezentate curbele DTA pentru banda amorfă.

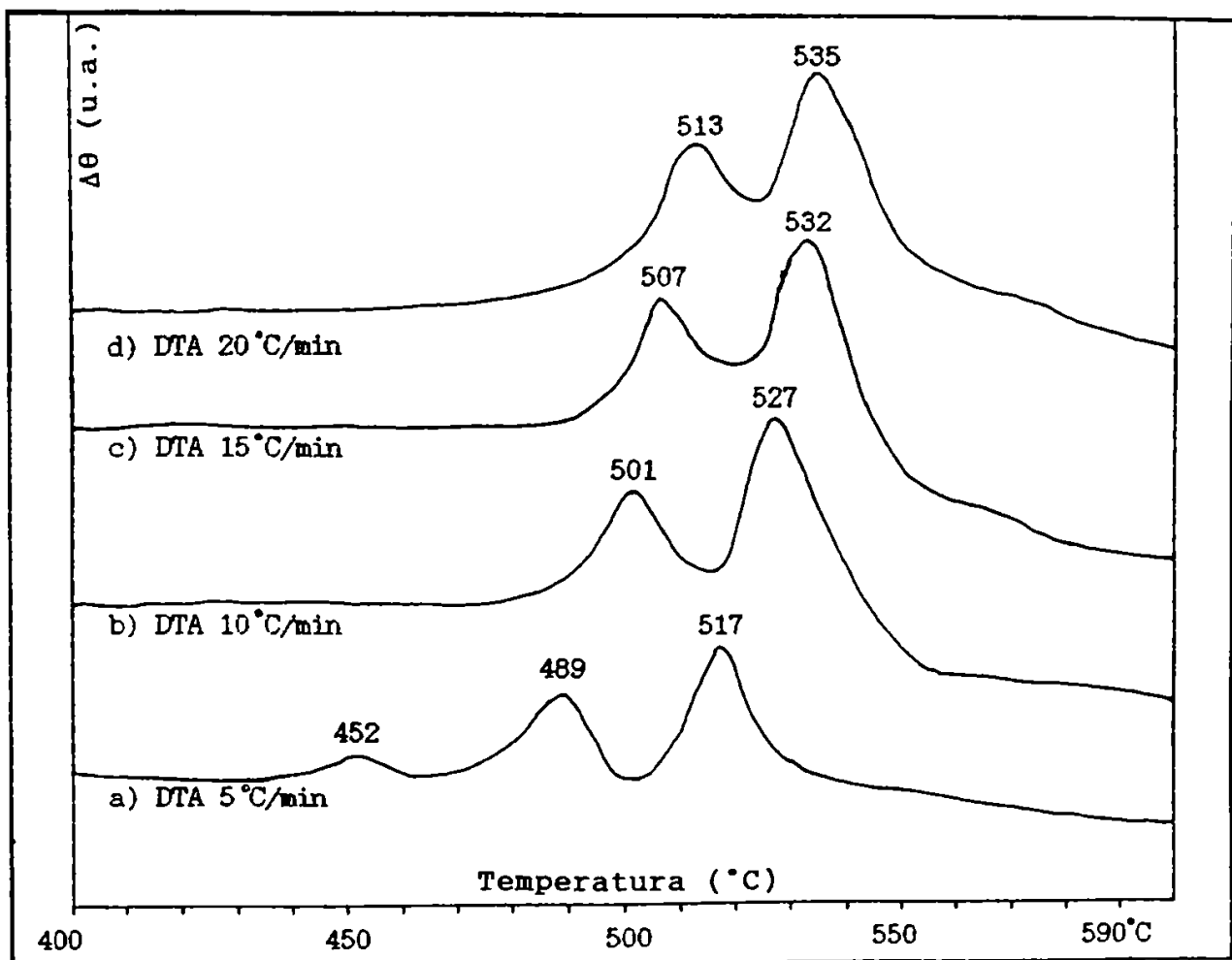


Fig.4.6. Curbele DTA pentru banda amorfă supusă măcinării mecanice.

Se constată că banda amorfă prezintă două etape distincte de

cristalizare, la vitezele de încălzire de 10 °C/min, 15 °C/min și 20 °C/min și trei etape de cristalizare la viteza de încălzire de 5 °C/min. Temperaturile de cristalizare, pentru aceste etape, în funcție de vitezele de încălzire sunt prezentate în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1.

Nr. crt.	Viteza de încălzire $V_i$ [K/s]	Temperatura vârfului $T_v$ [K]		
		Etapa nr.1	Etapa nr.2	Etapa nr.3
1.	0,0833	725	762	790
2.	0,1666	-----	774	800
3.	0,250	-----	780	805
4.	0,3333	-----	786	808

Cu ajutorul datelor din tabelul 4.1. și având în vedere relația lui Kissinger (2.1), s-au trasat dreptele care sunt prezentate în figura 4.7. și în figura 4.8.

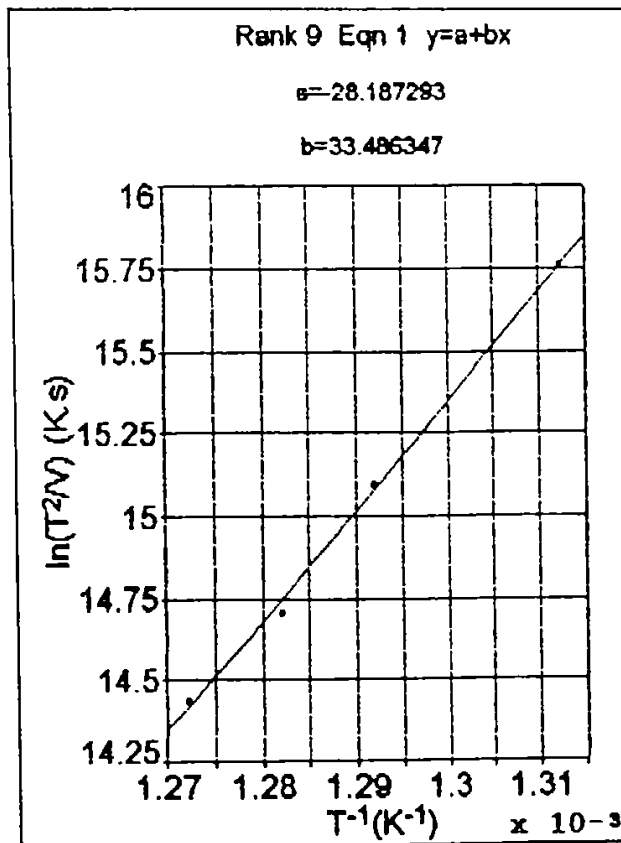


Fig.4.7 Graficul Kissinger pentru etapa nr.1.

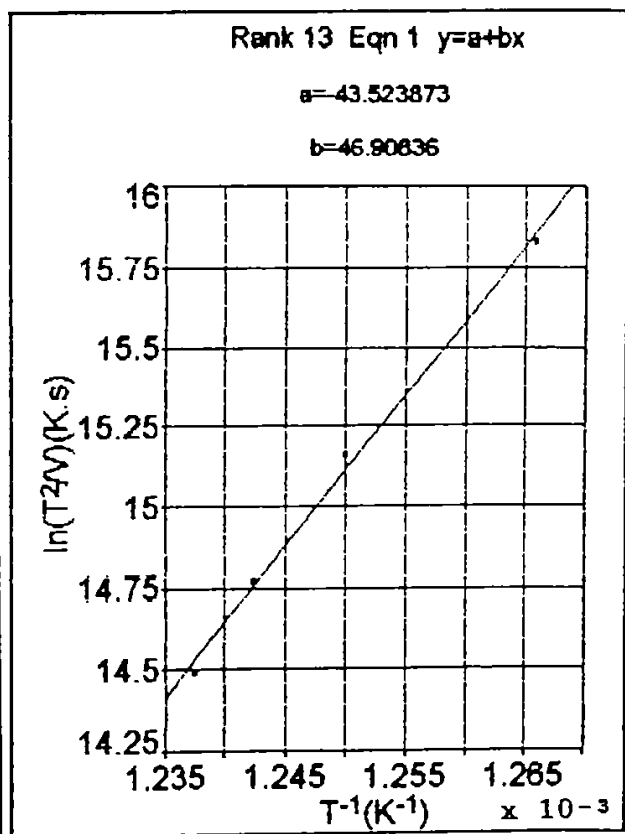


Fig.4.8 Graficul Kissinger pentru etapa nr.2.

Din panta acestor drepte s-au determinat, pentru cele două etape, energiile de activare ale cristalizării care sunt



prezentate în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2.

Nr.crt.	Etapa.	Energia de cristalizare. [eV]
1.	nr.1.	2,885
2.	nr.2.	4,0418

Curbele DTA pentru proba nr.2, care a fost obținută din banda amorfă după 425 de ore de măcinare mecanică, sunt prezentate în figura 4.9. Comparativ cu banda amorfă din care a fost obținută, această proba prezintă trei procese distincte de cristalizare pentru toate cele patru viteze de încălzire.

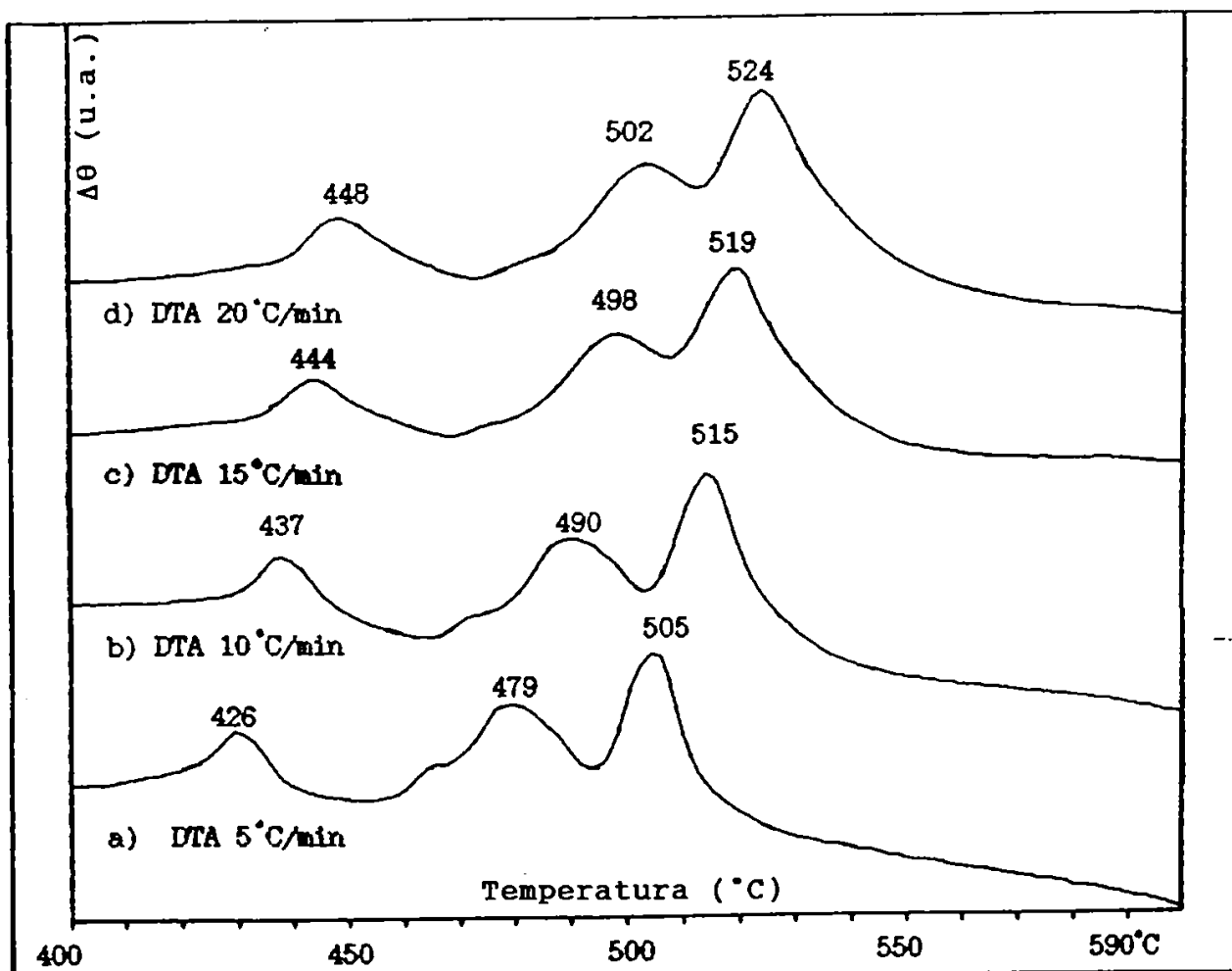


Fig.4.9. Curbele DTA pentru proba nr.2.

Valorile temperaturilor etapelor de cristalizare, funcție de vitezele de încălzire, sunt prezentate în tabelul 4.3.

Tabelul 4.3.

Nr. crt.	Viteza de încălzire $V_i$ [K/s]	Temperatura vârfului $T_v$ [K]		
		Etapa nr.1	Etapa nr.2	Etapa nr.3
1.	0,0833	699	752	778
2.	0,1666	710	763	788
3.	0,250	717	771	792
4.	0,3333	721	775	797

Pe baza acestor date, ținând seama de relația lui Kissinger (2.1), s-au ridicat dreptele care sunt prezentate în figura 4.10., figura.4.11. și figura 4.12.

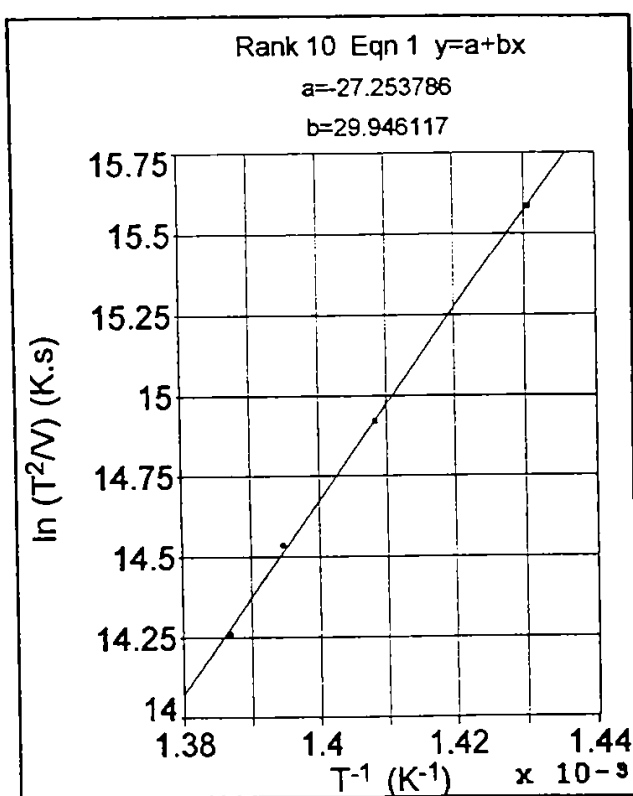


Fig.4.10. Graficul Kissinger pentru etapa nr.1.

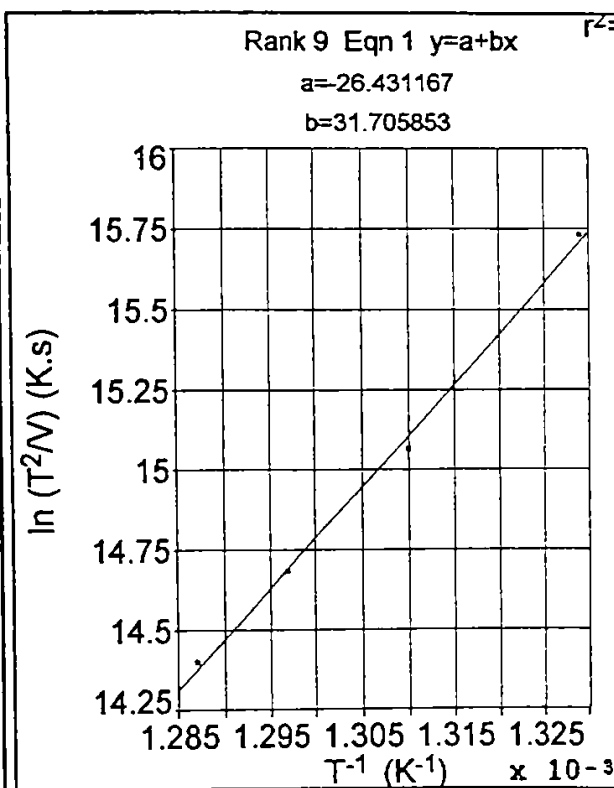


Fig.4.11. Graficul Kissinger pentru etapa nr.2

Din panta acestor drepte au fost determinate energiile etapelor de cristalizare specifice probei nr.2, care sunt prezentate în tabelul 4.4.

În concluzie, se constată că valorile energiilor de activare ale etapelor de cristalizare, specifice benzii amorse, sunt de 2,88 eV și 4,04 eV, iar pentru proba nr.2 de 2,58 eV, 2,73 eV și 3,78 eV, acestea fiind specifice aliajelor metalice amorse [2], [3]. Se constată că în urma procesului de fărâmițare energia de

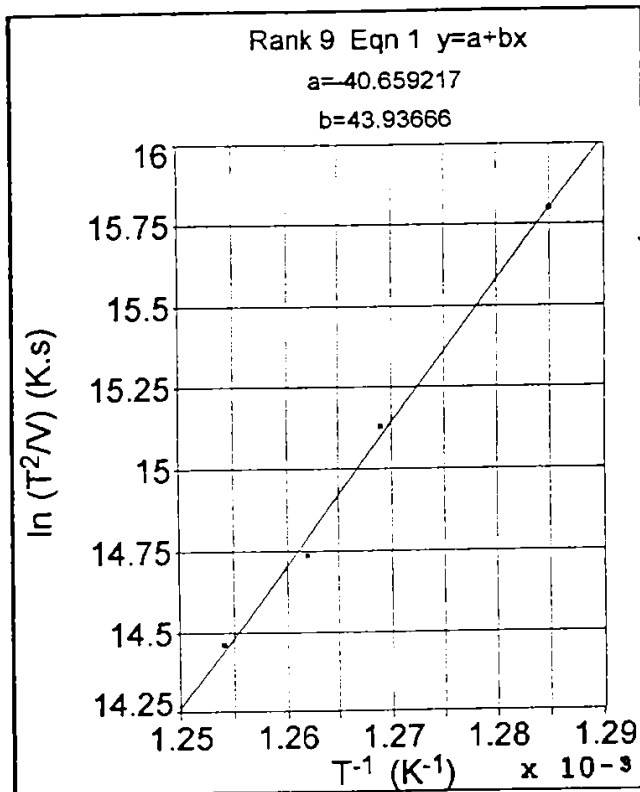


Fig.4.12. Graficul Kissinger pentru etapa nr.3.

Tabelul 4.4.

Nr. crt.	Etapa	Energia de cristalizare. [eV]
1.	nr.1	2,5803
2.	nr.2	2,731
3.	nr.3	3,7858

cristalizare scade, fapt atribuit creșterii suprafeței specifice a pulberii și măririi numărului defectelor de suprafață. Acestea constituie centre de activare a cristalizării ce necesită energii mult mai mici.

#### 4.5. Reacții la cristalizarea pulberii amorfe.

Pentru cunoașterea evoluției procesului de cristalizare, al probei nr.2, am efectuat recoaceri izoterme în vid ( $10^{-5}$  torr) la mai multe temperaturi. Temperaturile de recoacere izotermă au fost stabilite pe baza curbelor DTA obținute la viteza de încălzire de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . După fiecare recoacere izotermă a probei s-au ridicat difractogramele de raze X. Figura 4.13. prezintă difractogramele de raze X pentru câteva valori ale temperaturii și timpului de încălzire.

Astfel, pe baza acestor difractograme, se constată că în urma încălzirii izoterme a probei nr.2 încep să cristalizeze trei faze,  $\text{Fe}_q(\text{Cr},\text{P})$ ,  $\text{FeP}$  și  $\text{FeP}_2$ , încă de la atingerea temperaturii vârfului primei etape de cristalizare. Deoarece aceste faze se mențin și cresc cantitativ, pe măsura măririi valorilor parametrilor de cristalizare, rezultă că reacția de cristalizare este de tip eutectic. Această reacție de cristalizare presupune un proces discontinuu de precipitare [4]. La o anumită temperatură și pentru un timp dat, în zone favorabile din volumul particulei amorfe, cristalizarea eutectică conduce la formarea unui amestec fazic cu aceeași compoziție cu a matricii, dar la frontul de cristalizare

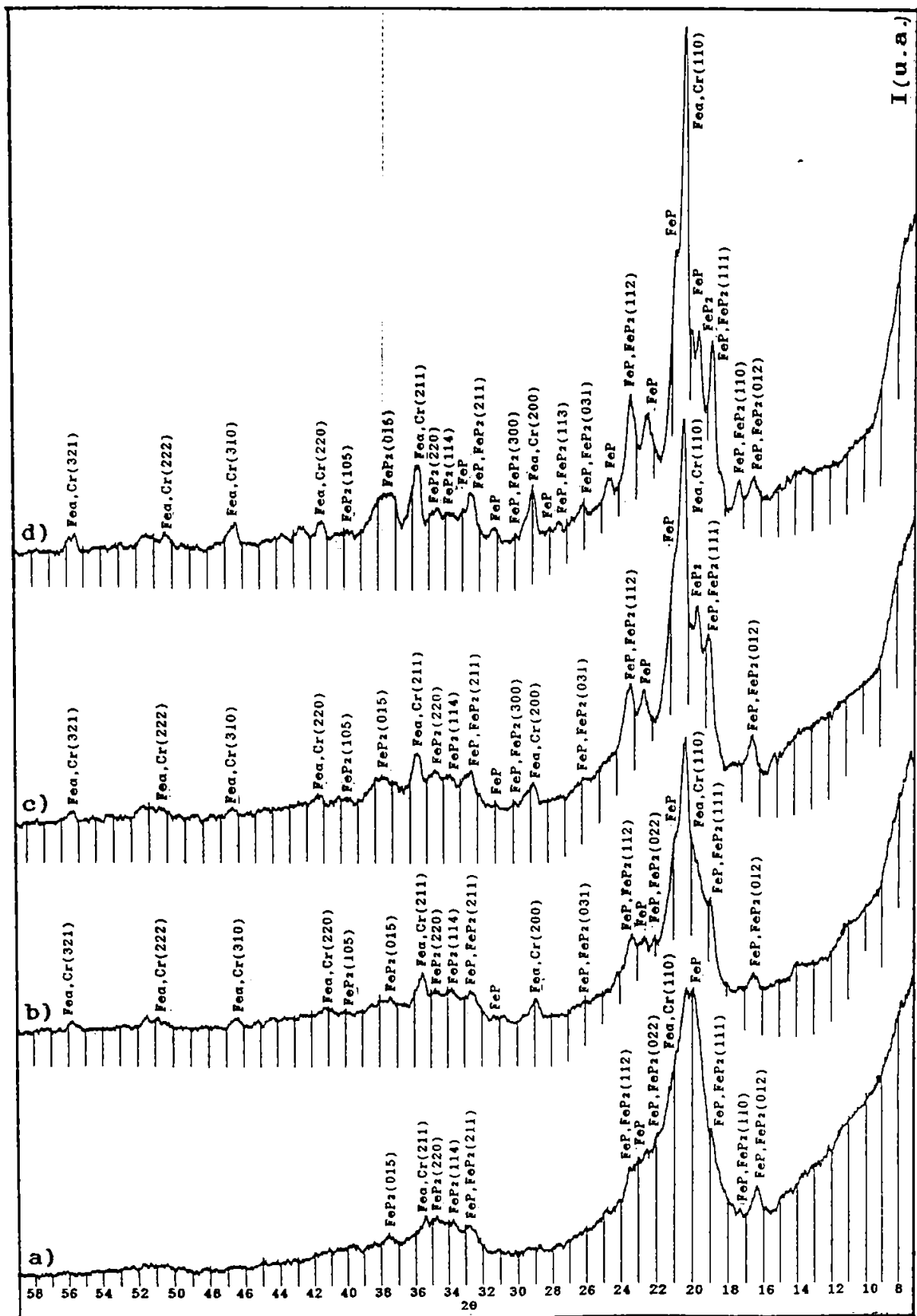


Fig.4.13. Difractogramele de raze X obținute la încălzirea izotermă a probei nr.2.: a)  $\theta = 440^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  min; b)  $\theta = 446^\circ\text{C}$ ,  $t = 5$  min; c)  $\theta = 490^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  min; și d)  $\theta = 660^\circ\text{C}$ ,  $t = 30$  min;

au loc procese de difuzie care asigură compozițiile diferite ale amestecului rezultat. Funcție de valoarea temperaturii și timpului, mecanismul continuă până la cristalizarea întregii matrici amorfe.

În concluzie, prin măcinarea mecanică a benzilor amorfe, se pot obține pulberi amorfe cu dimensiunea medie a particulelor în jur de 1 μm. Randamentul producerii acestora este dependent de condițiile de măcinare și poate fi mult îmbunătățit prin alegerea unei tehnologii adecvate. Datorită procesului înaintat de fărâmițare acestea au energii de cristalizare mai mici decât energiile benzilor amorfe din care provin. Totuși ele prezintă o bună termostabilitate, cristalizarea lor începând la 437 °C.

Forma și dimensiunea medie relativ mică, a particulelor acestor pulberi amorfe, asigură un bun factor de compactare al miezurilor magnetice, care se pot obține din acestea prin legarea lor cu un liant polimeric.

#### 4.6. Producerea pulberilor amorfe prin aliere mecanică.

În ultimul timp s-a constatat [5],[6],[7],[8] că aliajele amorfe sub formă de pulbere, pot fi obținute și printr-o reacție de tipul:

Amestec de pulberi =====> Măcinare =====> Aliaj amorf  
metalice cristaline                      mecanică

Pentru un bun randament de transformare și o mai mare stabilitate a pulberii amorfe obținută astfel, se impune ca în compoziția acestora să participe elemente amorfizante ca P,C,B,Si.

Amorfizarea care are loc în stare solidă se realizează prin procedeul cunoscut în literatură sub denumirea de aliere mecanică (AM). Acest procedeu este folosit în prezent pentru obținerea superaliajelor, care nu pot fi produse sau se produc greu prin procedee metalurgice clasice, a aliajelor superplastice, a materialelor pentru magneți permanenți pe bază de pământuri rare, a materialelor compozite cu matrice metalică, a aliajelor nanocristaline și cvasicristaline.

Pentru obținerea pulberilor metalice amorfe, materiile prime cristaline sub formă de pulbere, sunt măcinate în mori cu bile de mare energie de tipul morilor planetare, a morilor vibratoare sau a atritoarelor.

Materialul din care sunt confecționate cuvele morilor și bilele trebuie să fie rezistent la uzură, pentru a împiedica

impurificarea pulberilor care urmează a fi obținute. De regulă, cuvele morilor sunt confecționate din oțel manganos, iar bilele din oțel călit la martensită sau din carbură de wolfram ( $WC + 6\% Co$ ). Pentru evitarea oxidării pulberilor, măcinarea trebuie să se facă în atmosferă protectoare de argon.

#### 4.7. Mecanismul formării structurii amorfe prin aliere mecanică.

Mecanismul alierii mecanice, prin care se produc aliaje metalice cu microstructură controlată, constă în procesul de sudare la rece a pulberilor componente, urmat de sfărâmarea acestora în componente fine. Rezultate încurajatoare privind producerea de aliaje nanocristaline, cvasicristaline și amorfe prin aliere mecanică au fost semnalate în anul 1981, de către Ermakov și colab. [9]. Prima descriere a mecanismului producerii, prin aliere mecanică, a structurilor amorfe a fost făcută de Koch [10] pentru aliajul amorf Nb-Sn.

Astfel structura amorfă se poate obține prin aliere mecanică, dacă se folosesc drept componenți inițiali, atât pulberi cristaline pure cât și pulberi de compuși intermetalici de echilibru. Având în vedere acest fapt, prezentăm în continuare o descriere a mecanismului de formare a structurii amorfe prin aliere mecanică.

Aprecieri cu privire la acest mecanism se pot face dacă analizăm curbele de variație a energiei libere a unui component, cu concentrația, în cadrul unui sistem de aliaje binare. Astfel, în figura 4.14. sunt prezentate pentru un sistem de aliaje binare, format din componenții A și B, curbele de variație ale energiei libere  $F$  cu concentrația componentului B, unde: - starea (1) reprezintă energia amestecului de pulbere cristalină, format din elementele chimice pure A și B; în acest caz energia liberă variază cu concentrația aliajului după o linie dreaptă; - starea (2) reprezintă energia liberă a fazei amorfe, considerată ca fiind echivalentă cu cea a unui lichid suprarăcit; variația energiei libere cu concentrația aliajului se face după o curbă; - starea (3) se referă la un compus intermetalic  $A_nB_m$ , care are un interval îngust de existență; curba energiei libere prezintă un minim corespunzător compoziției chimice a compusului.

În cazul acestei situații, în zona de sudură la rece a componentelor cristalini, are loc un proces de interdifuzie, astfel

că energia liberă scade, trecând din starea (1) în starea (2). Datorită acestui fapt, cinetica de formare a fazei amorfe este mai rapidă decât cea a compusului intermetalic  $A_nB_m$ . Deci în acest caz, din punct de vedere termodinamic, forța motrice care stă la baza amorfizării este diferența dintre energia liberă a amestecului de pulbere cristalină și cea a fazei amorfe [11].

După Bhattacharya și Arzt [12], reacția de difuzie în stare solidă este puternic influențată de deformarea plastică la rece a amestecului de pulbere, proces care însoțește alierea mecanică. Prin deformarea plastică la rece densitatea de dislocații crește și se intensifică procesul de difuzie în volumul pulberii. Datorită acestui proces, în fiecare particulă crește concentrația de defecte cristaline, de tipul atomilor

interstițiali și a vacanțelor. Dacă zonele bogate în atomi interstițiali ai unei particule se sudează cu zonele bogate în vacanțe ale altei particule, procesul de difuzie în acest loc va fi puternic.

Având în vedere aceste considerente și ținând cont de faptul că în sistemul Fe-Cr-P au fost obținute primele benzi amorfe prin turnare continuă, s-a încercat să se obțină, în acest sistem de aliaje, pulberi amofre prin alierea mecanică a pulberilor cristaline de Fe, Cr și Fe-P.

#### 4.8. Stabilirea compoziției chimice a pulberilor cristaline din sistemul Fe-Cr-P în vederea amorfizării prin aliere mecanică.

Până în prezent au fost supuse alierii mecanice, în vederea amorfizării, pulberi cristaline aparținând unor sisteme binare, cum

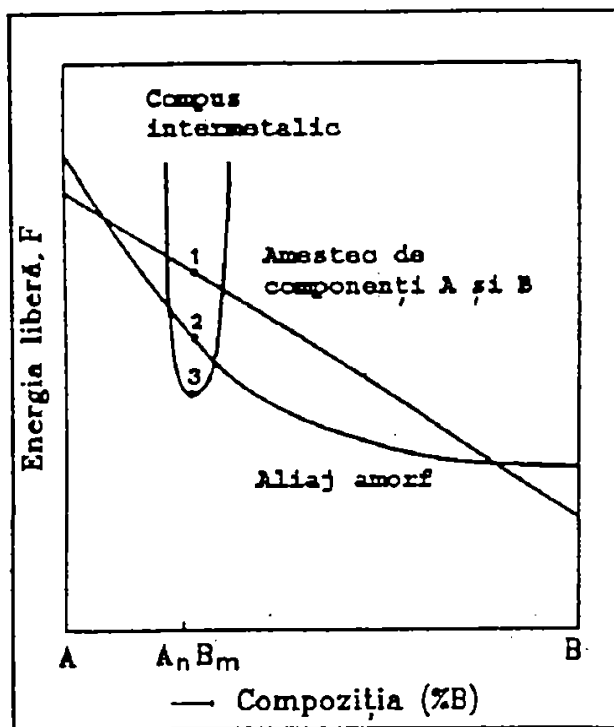


Fig.4.14. Variația energiei F în funcție de compoziție pentru un sistem de aliaje binare.

ar fi: Ni-Ti, Sm-Co, Ni-Nb, Fe-Zr [13], dar și a unor sisteme ternare ca: Fe-Zr-B, Co-P-Zr, Cu-Nb-Sn [14].

În urma cercetărilor efectuate s-a arătat că prin aliere mecanică, față de solidificarea ultrarapidă, pot fi obținute aliaje amorfe într-o gamă compozițională mult mai largă, chiar pentru compoziții mult depărtate de compoziția eutecticului.

În vederea obținerii de pulberi amorfe în sistemul Fe-Cr-P s-a pornit de la pulberea cristalină de Fe, Cr și FeP<sub>22</sub>. Dimensiunea particulelor acestor pulberi a fost mai mică decât 0,6 mm. Starea structurală cristalină a acestor pulberi este confirmată de difractogramele de raze X care sunt prezentate în figura 4.15.

Procesul de amorfizare prin aliere mecanică este dependent de următorii factori: - compoziția pulberilor inițiale; - caracteristicile morii utilizate (diametrul cuvei, dimensiunile și natura bilelor utilizate, felul mișcărilor pe care le efectuează cuva); - timpul de măcinare; - temperatura la care are loc procesul de măcinare. Ținând seama de toți acești factori, pentru a afla în cazul sistemului Fe-Cr-P compozițiile optime care se supun amorfizării prin aliere mecanică, am stabilit următoarele compoziții chimice care sunt prezentate în tabelul 4.5.

Având în vedere că în urma analizei chimice, elementele însoțitoare ale pulberii de FeP<sub>22</sub>, C, Si și Mn nu depășesc în total 1,2 % masice, iar concentrația în P a fost de 23,8 %, în calculele pe care le-am efectuat am considerat că pulberea de FeP<sub>22</sub> utilizată prezintă 25 % P.

Pentru început, pe baza unor experimentări anterioare [15], am stabilit că masa probei supusă amorfizării să fie de 125 g. Astfel ținând cont de datele din tabelul 4.5. și de masele atomice ale elementelor pulberilor cristaline,  $m_{Fe} = 57$ ,  $m_{Cr} = 52$  și  $m_P = 31$ , calculul concentrațiilor masice pentru probele stabilite s-a făcut cu ajutorul formulei:

$$C_{jB} = \sum (m_j/A_j) / (M/A_j) \cdot C_{jA} \quad (4.1)$$

În tabelul 4.6. prezentăm masa pulberilor inițiale utilizate la prepararea celor cinci amestecuri de pulberi cristaline, care au fost supuse alierii mecanice.

În vederea alierii mecanice, a acestor pulberi cristaline, s-a



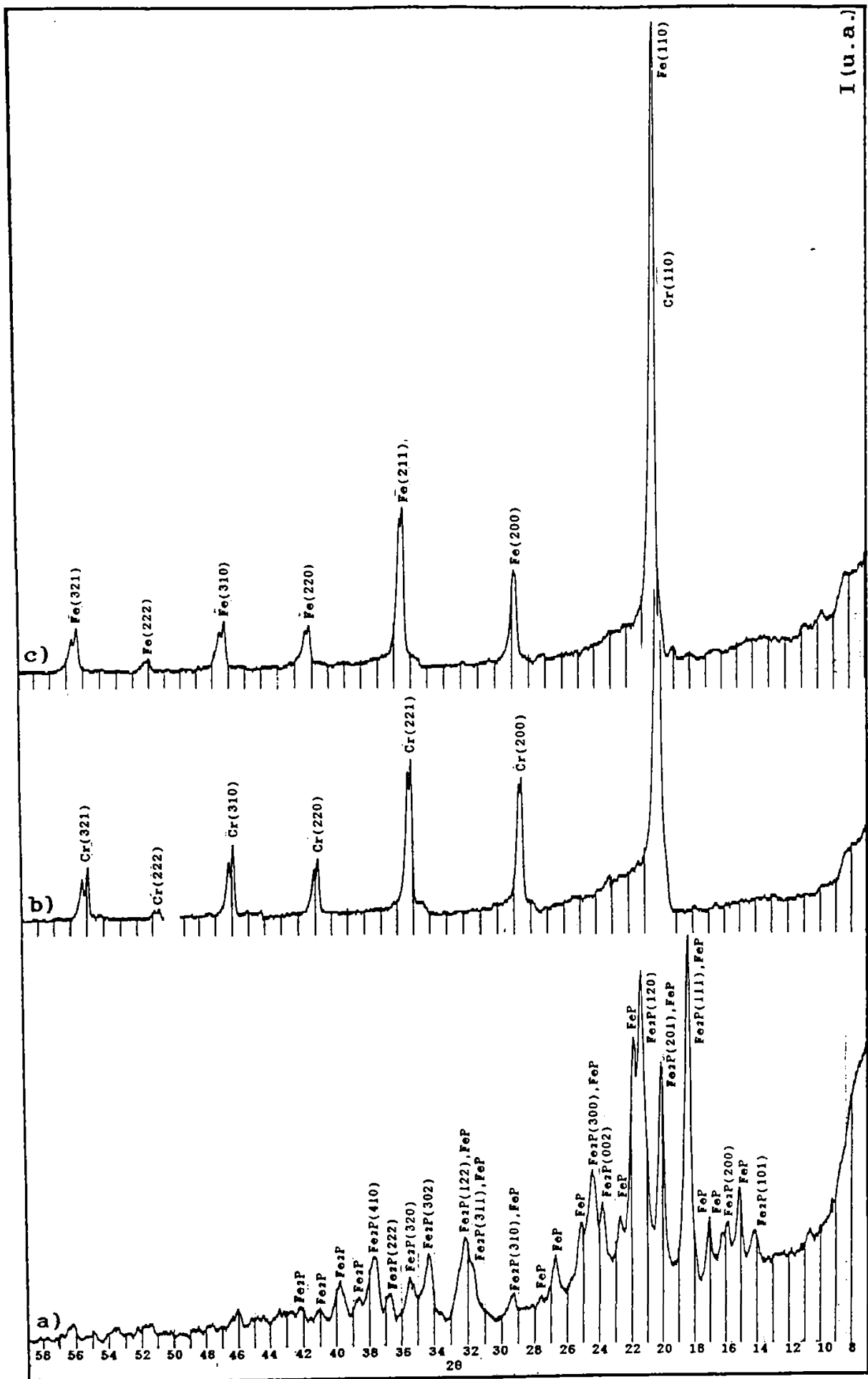


Fig.4.15. Difractogramele pulberilor cristaline utilizate la alierea mecanică. a) - pentru pulberea de FeP<sub>22</sub>; b) - pentru pulberea de Cr; și c) - pentru pulberea de Fe.

utilizat, de asemenea, moara cu bile pe care am prezentat-o în figura 4.1., la un raport bile - pulbere de 40:1. După încărcarea cu bile și amestecul de pulbere cristalină, moara a fost vidată la  $10^{-5}$  torr și apoi umplută cu argon la presiunea de  $3 \cdot 10^5$  Pa.

Tabelul 4.5

Nr. crt.	Proba	Elementele componente [% at.]		
		Fe	P	Cr
1.	(I)	79	20	1
2.	(II)	82	15	3
3.	(III)	77	20	3
4.	(IV)	73	25	3
5.	(V)	73	20	7

Tabelul 4.6

Nr. crt.	Proba	Masa pulberilor cristaline. [g]		
		Fe	FeP-22	Cr
1.	(I)	62,835	60,82	1,274
2.	(II)	76,635	44,62	3,735
3.	(III)	60,215	60,92	3,82
4.	(IV)	42,986	78,086	3,927
5.	(V)	54,905	61,12	8,91

Măcinarea s-a făcut de-a lungul a mai multor zile, fără oprirea morii. În experimentele inițiale, pentru stabilirea timpului optim de aliere mecanică, s-au luat probe la un interval de 80 de ore, care au fost analizate prin difracția razelor X.

#### 4.9. Caracterizarea prin difracția razelor X a pulberilor aliate mecanic.

Probele obținute, în urma efectuării experimentelor de aliere mecanică, au fost analizate inițial prin difracția razelor X.

Analizele de difracție au fost efectuate cu ajutorul difractometrului "Dron 3", la 40 kV și 30 mA, folosind radiația  $X_{K\alpha}$  a Mo,  $\lambda = 0,71$  Å. Pentru aceeași probă, aflată în stare inițială și aliată mecanic, s-au lăsat neschimbate condițiile de experiment, aranjament geometric și suprafață investigată. Astfel în figura 4.16. se prezintă difractogramele pentru proba (I), în figura 4.17. difractogramele pentru proba (II), în figura 4.18. difractogramele pentru proba (III), în figura 4.19. difractogramele pentru proba (IV) și în figura 4.20. difractogramele pentru proba (V).

Fig.4.16. Difractograma probei (I).

- a) - pentru amestecul inițial de pulberi cristaline.  
 b) - pentru pulberea aliată mecanic 299 ore.

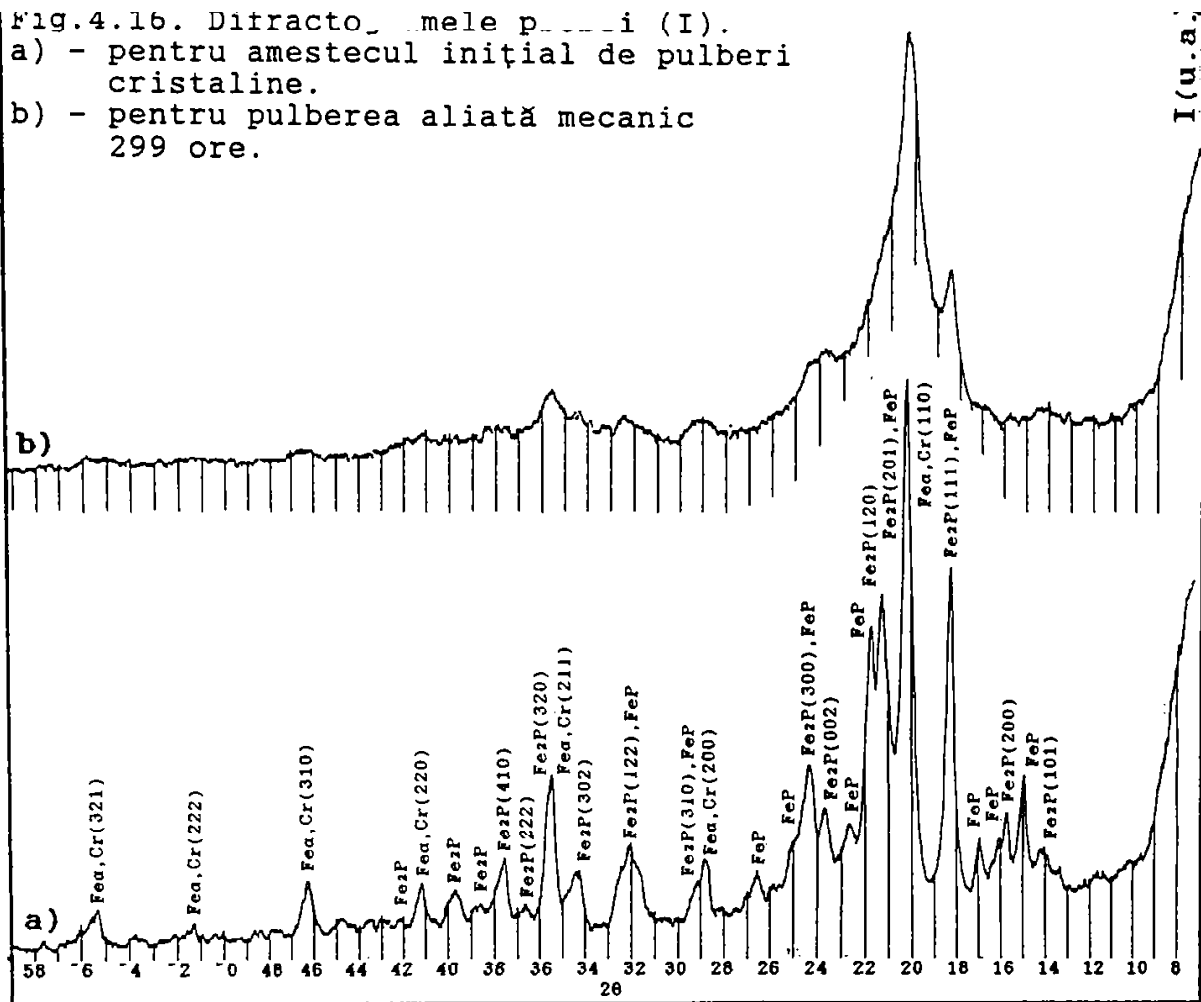
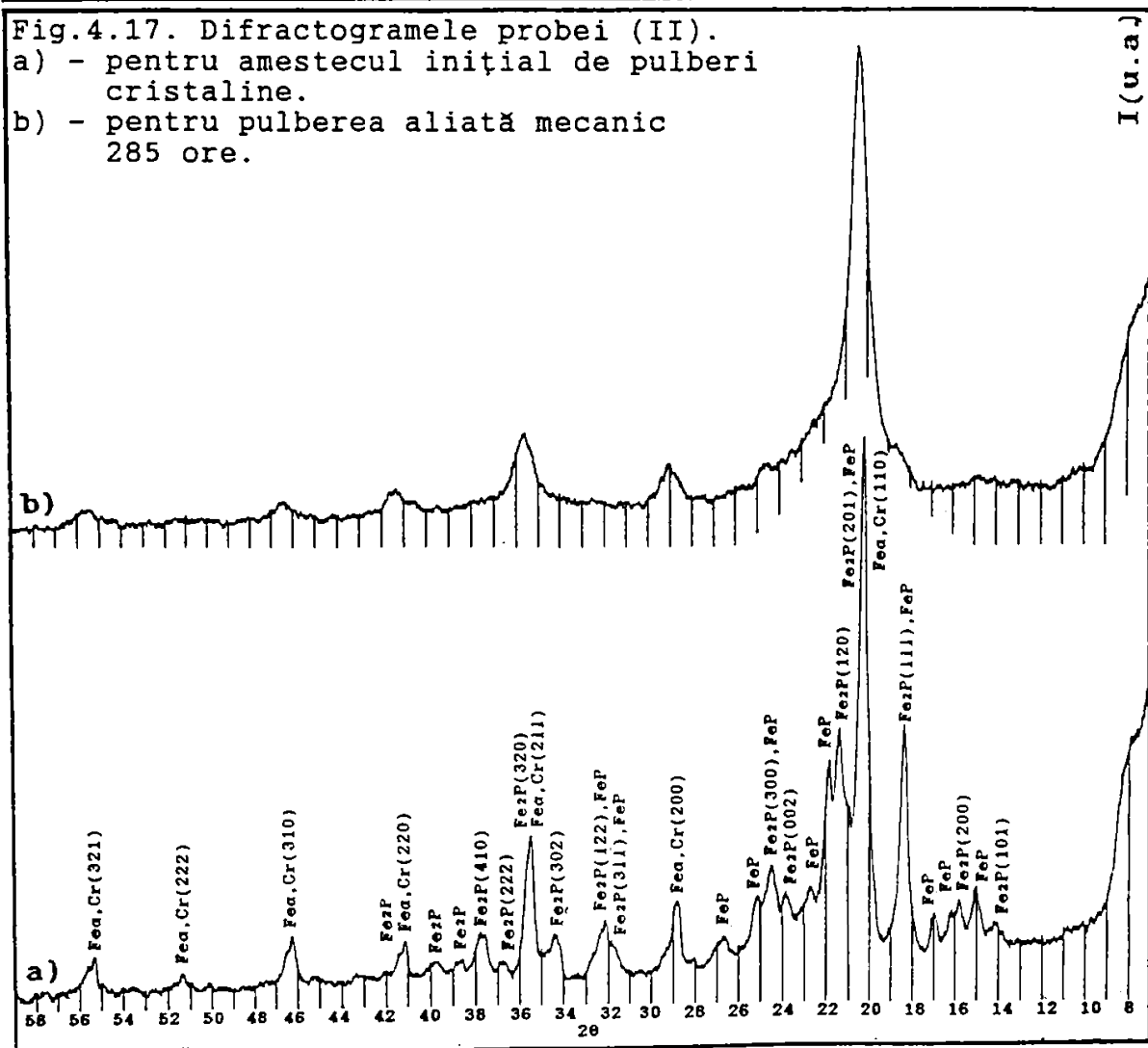
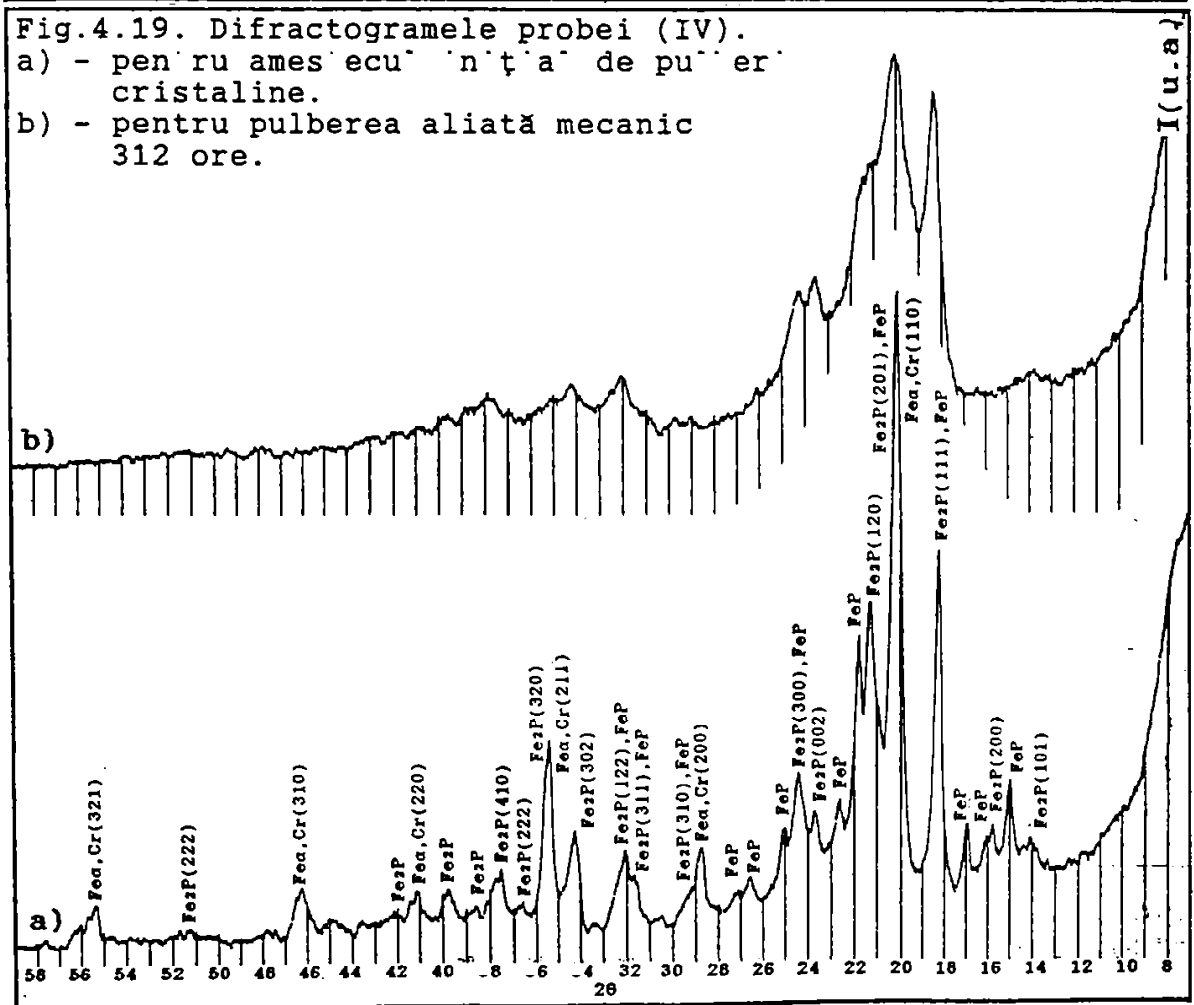
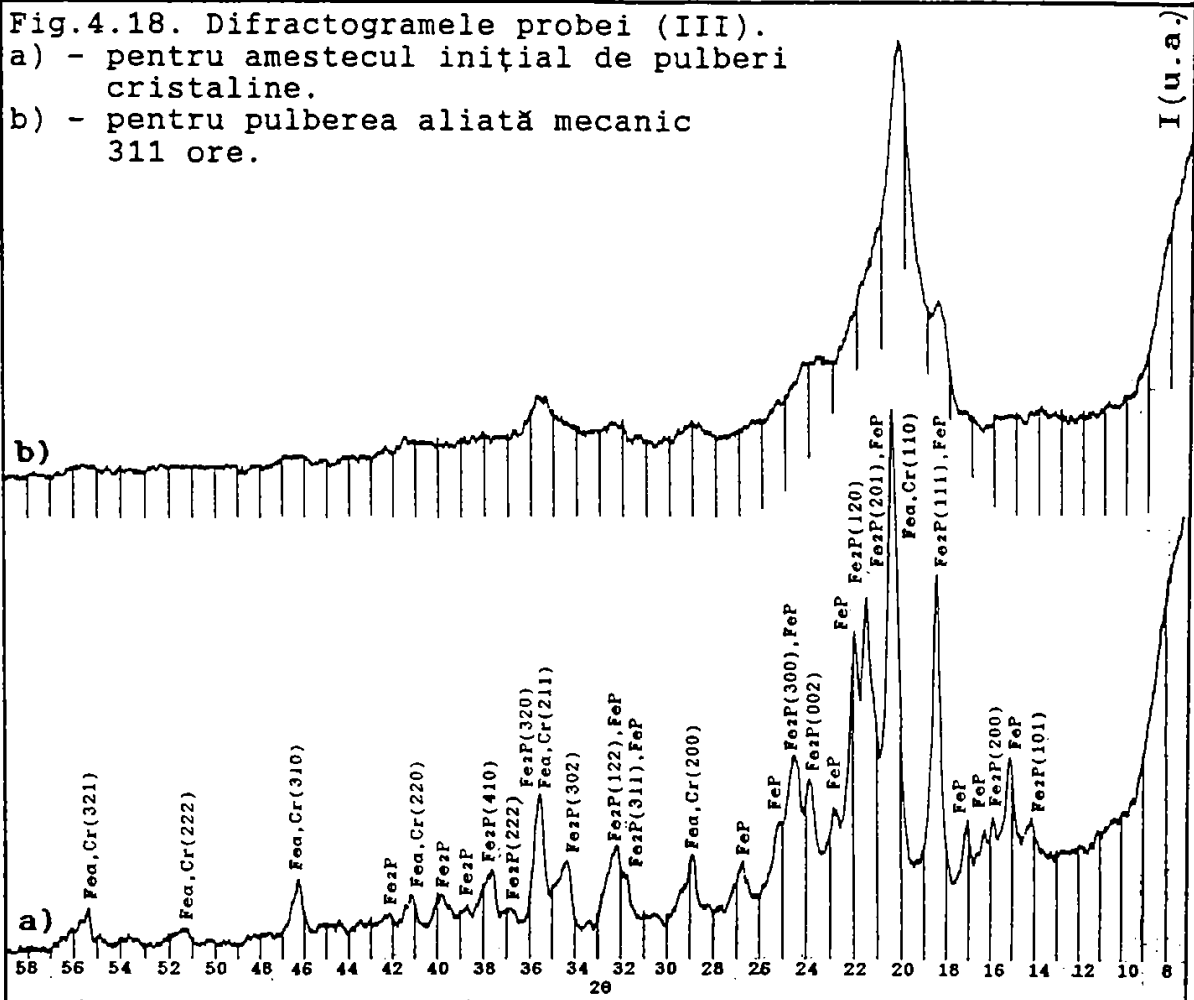
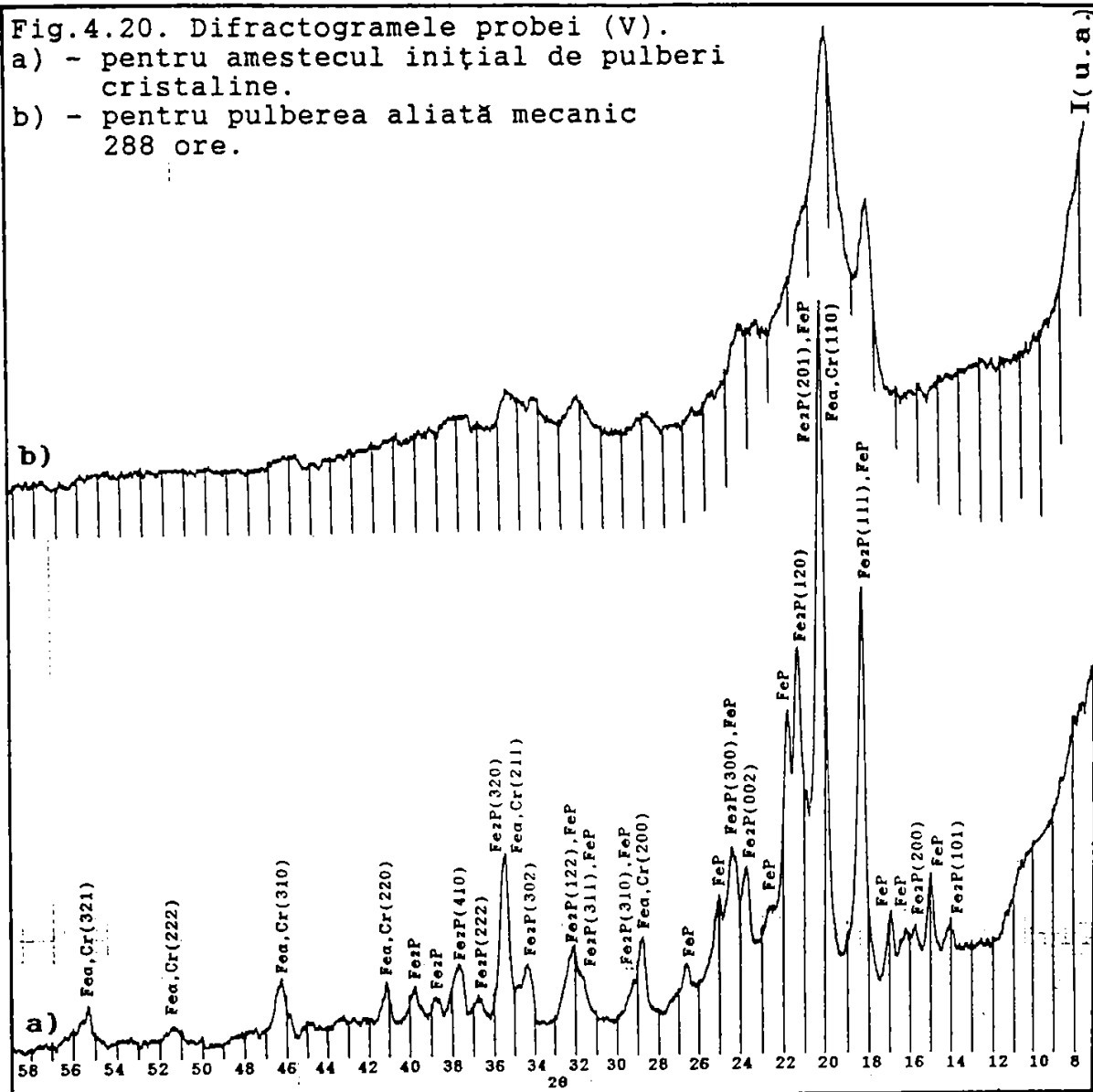


Fig.4.17. Difractogramele probei (II).

- a) - pentru amestecul inițial de pulberi cristaline.  
 b) - pentru pulberea aliată mecanic 285 ore.







În vederea confirmării mecanismelor complexe care au avut loc în timpul procesului de măcinare mecanică, pentru probele I, III și V, au fost efectuate difracții de raze X după recristalizarea acestora în vid ( $10^{-5}$  torr), la  $\theta = 520$  °C și  $t = 30$  min. Aceste spectre de difracție sunt prezentate în figurile 4.21., 4.22. și 4.23.

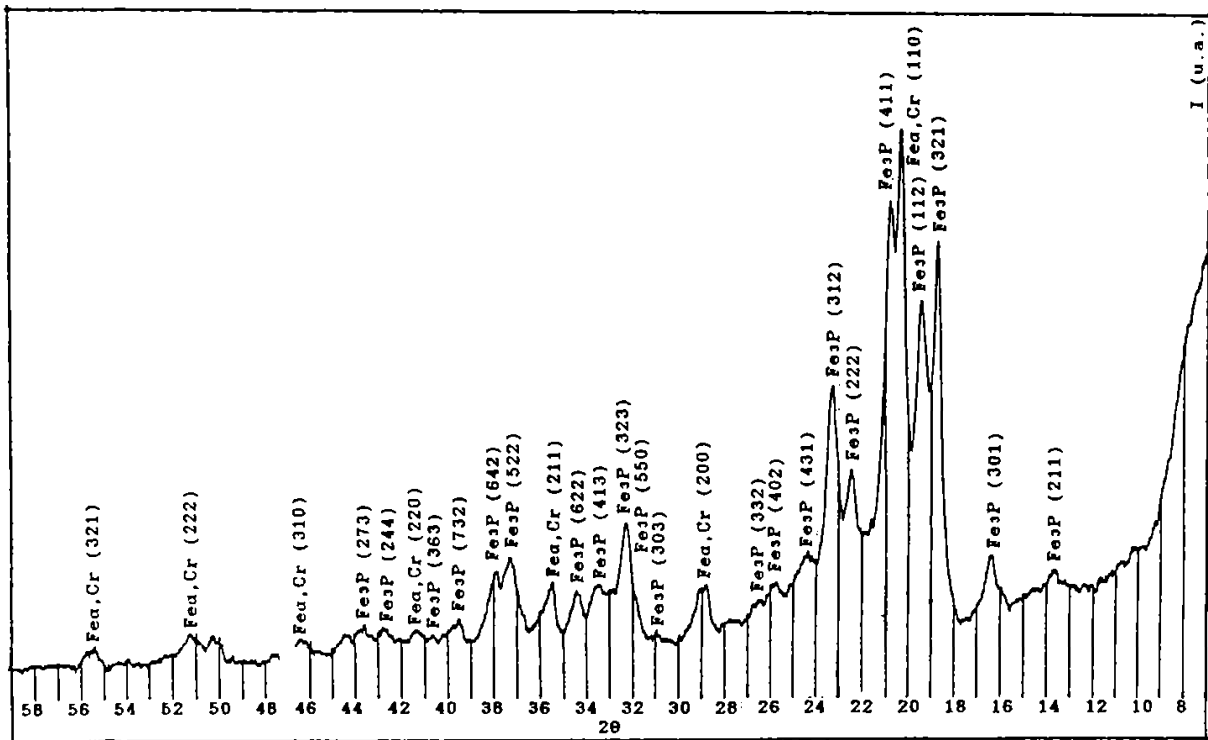


Fig.4.21. Difractograma de raze X pentru proba I, aliată mecanic și recristalizată la 520 °C/ 30 min.

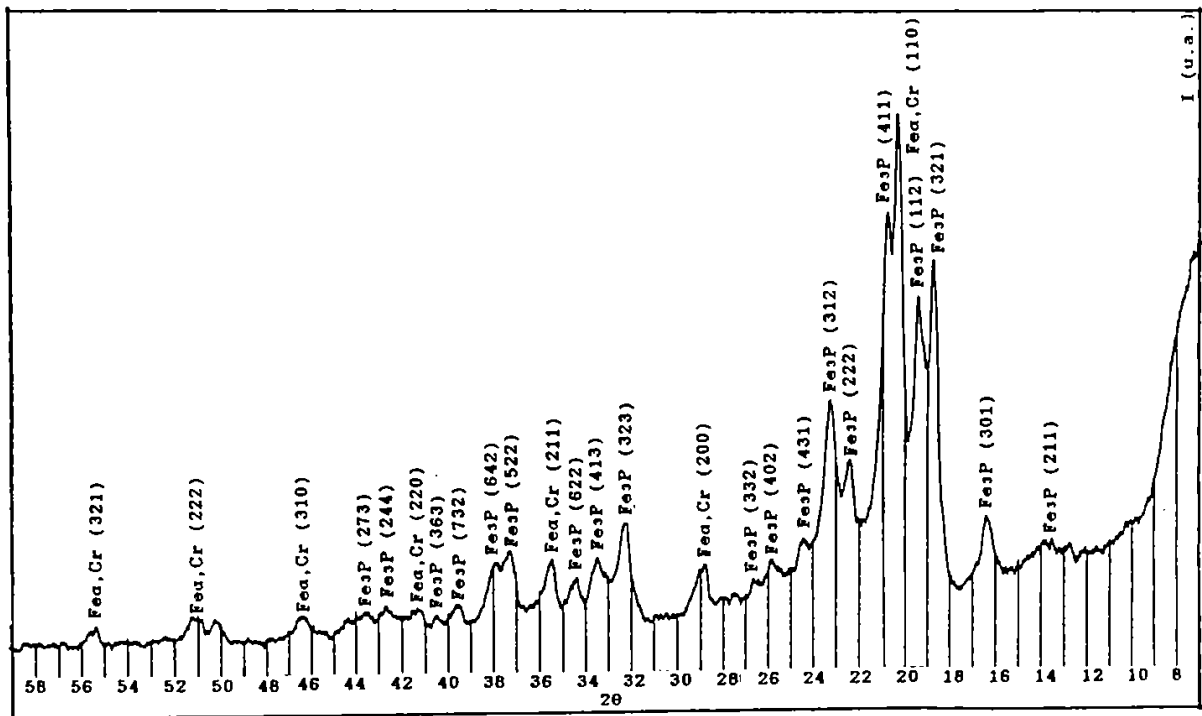


Fig.4.22. Difractograma de raze X pentru proba III, aliată mecanic și recristalizată la 520 °C/ 30 min.

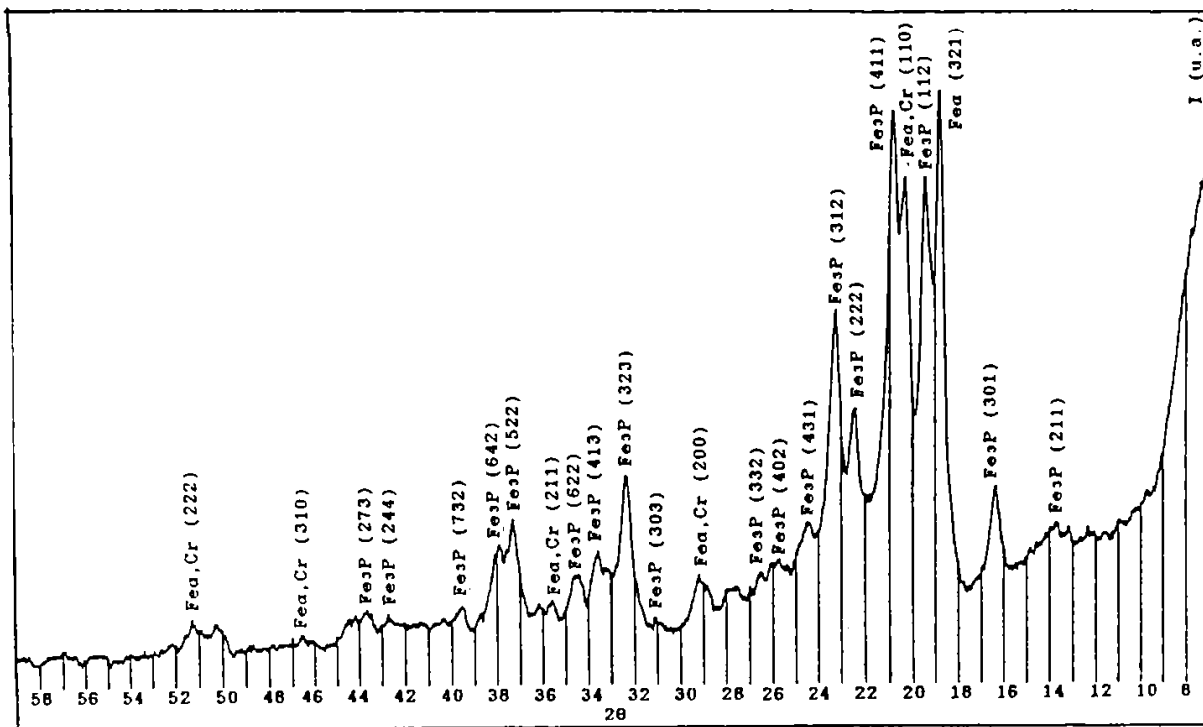


Fig.4.23. Difractograma de raze X pentru proba V, aliată mecanic și recristalizată la 520 °C/ 30 min.

Din analiza calitativă a difracogramelor de raze X ale pulberilor aliate mecanic, comparativ cu difracogramele stării inițiale ale aceluiași pulberi, se desprind următoarele observații:

- probele care prezintă o tendință mare de amorfizare sunt probele care conțin 20 % at. P, proba (I), (III) și (V), deci probele care au o concentrație apropiată de concentrația eutecticului.

- în cazul acestor probe, deși majoritatea liniilor inițiale nu mai sunt prezente, amorfizarea este mai mică decât la o bandă amorfă.

- pentru concentrații de 15 % at. P, proba (II), se constată prezența numai a liniilor Fe, care prezintă lărgimi semnificative.

- pentru concentrații de 25 % at. P, proba (IV), se constată prezența bine definită a liniilor compusului FeP și Fe<sub>2</sub>P.

- se consideră că, în condițiile date, timpul mare de măcinare în vederea obținerii amorfizării se datorează cantității mari de pulbere supusă măcinării.

Din compararea spectrelor de difracție ale probelor I, III și V, aflate în stare inițială (fig.4.16.a., fig.4.18.a. și 4.20.a.) cu spectrele de difracție ale aceluiași probe după alierea mecanică și recristalizare (fig.4.21., fig.4.22. și 4.23.) se constată că are loc trecerea de la ansamblul de faze Fe<sub>q</sub>(Cr,P), FeP și Fe<sub>2</sub>P la ansamblul de faze Fe<sub>q</sub>(Cr,P) și Fe<sub>3</sub>P.

#### 4.10. Distribuția dimensională a particulelor pulberilor aliate mecanic.

Deoarece dimensiunea particulelor, acestor probe, are un rol hotărâtor cu privire la starea lor structurală, proba (I), (III) și (V) au fost examinate prin microscopie electronică. Examinarea acestora s-a făcut la microscopul electronic prin transmisie Tesla BS 613, după ce în prealabil au fost dispersate într-o emulsie polimerică.

În figura 4.24. se prezintă imaginea particulelor pentru proba (I), iar în figura 4.25. histograma dimensiunilor particulelor acestei probe, în urma determinărilor pe o selecție de 3.250 de particule.

Pentru proba (III) aspectul și forma particulelor sunt prezentate în figura 4.26., iar în figura 4.27. se prezintă histograma dimensiunii acestor particule în urma măsurărilor efectuate o selecție de 3.125 de particule.

În figura 4.28. se prezintă aspectul și forma particulelor probei (V), iar în figura 4.29. histograma dimensiunilor particulelor acestei probe pe baza determinărilor efectuate pe o selecție de 3.447 particule.

Din examinarea imaginilor de microscopie electronică se constată că particulele probelor aliate mecanic au o formă ce tinde spre forma sferică și că ele prezintă o bună dispersie în emulsia polimerică.

În urma efectuării calcului statistic, cu privire la dimensiunea particulelor, s-au găsit următoarele valori pentru diametrul mediu al acestora, tabelul 4.7.

Tabelul 4.7

Nr. crt.	Proba	Timpul de A.M. [h]	Diametrul mediu. [nm]
1.	(I)	299	912
2.	(III)	311	931
3.	(V)	288	957

#### 4.11. Determinarea temperaturilor și energiilor de cristalizare pentru pulberile obținute prin aliere mecanică.

În cazul pulberilor obținute prin aliere mecanică cristalizarea prezintă caracteristici particulare funcție de



compoziția chimică, timpul de aliere și dimensiunea particulelor.

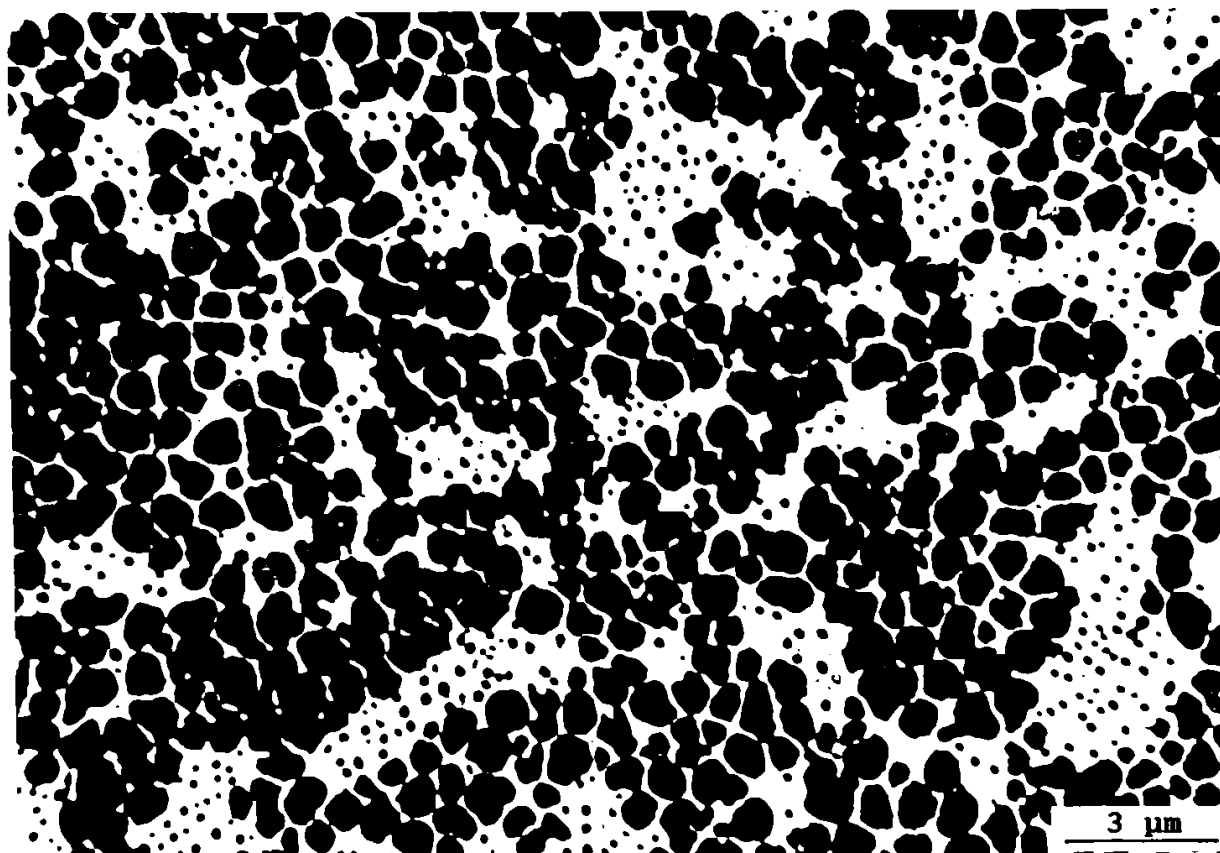


Fig.4.24. Aspectul mărimii și formei particulelor probei (I).

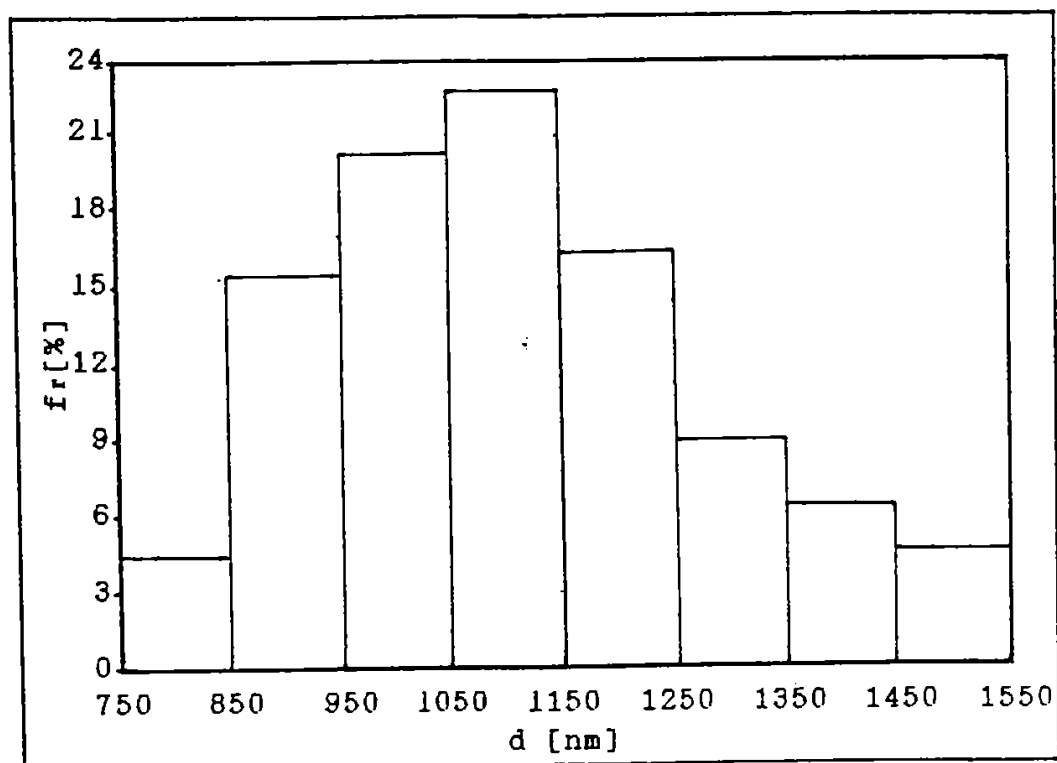


Fig.4.25. Histograma dimensiunilor particulelor probei (I).

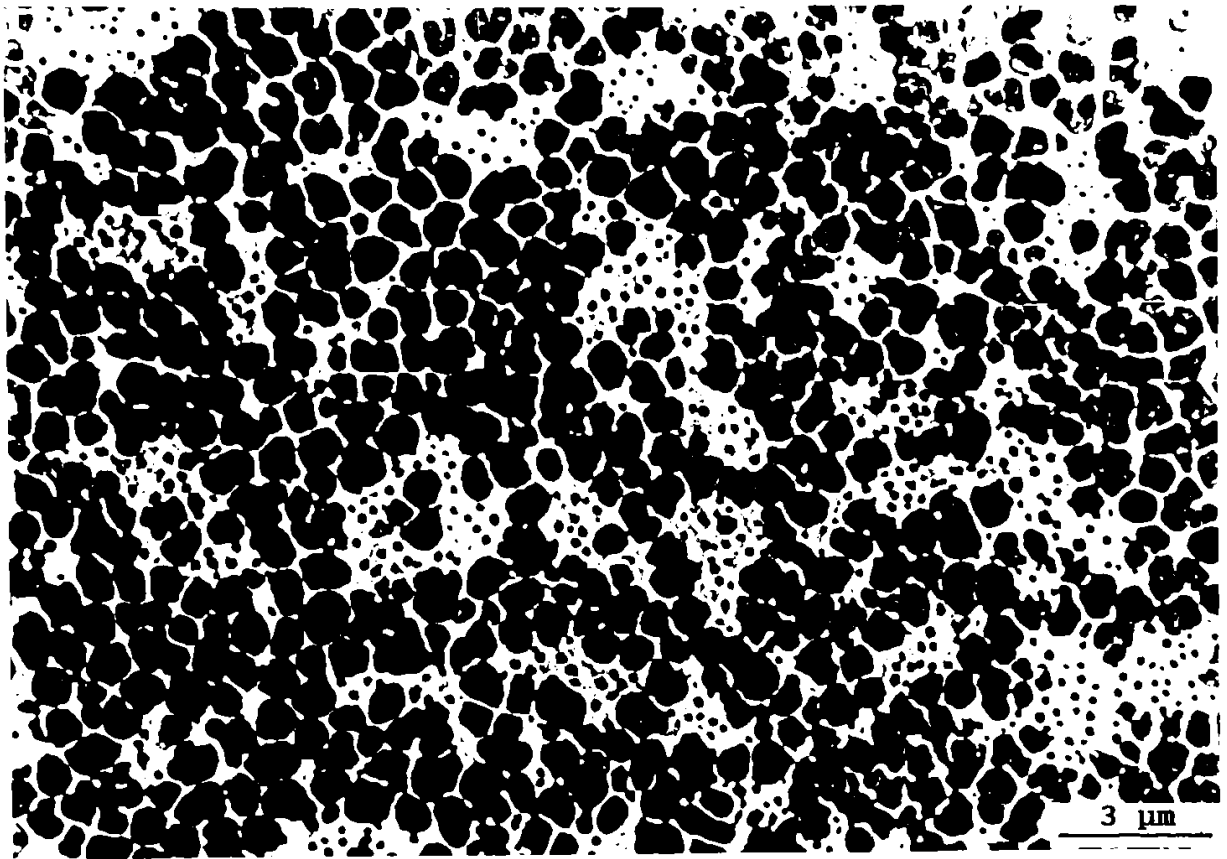


Fig.4.26. Aspectul mărimii și formei particulelor probei (III).

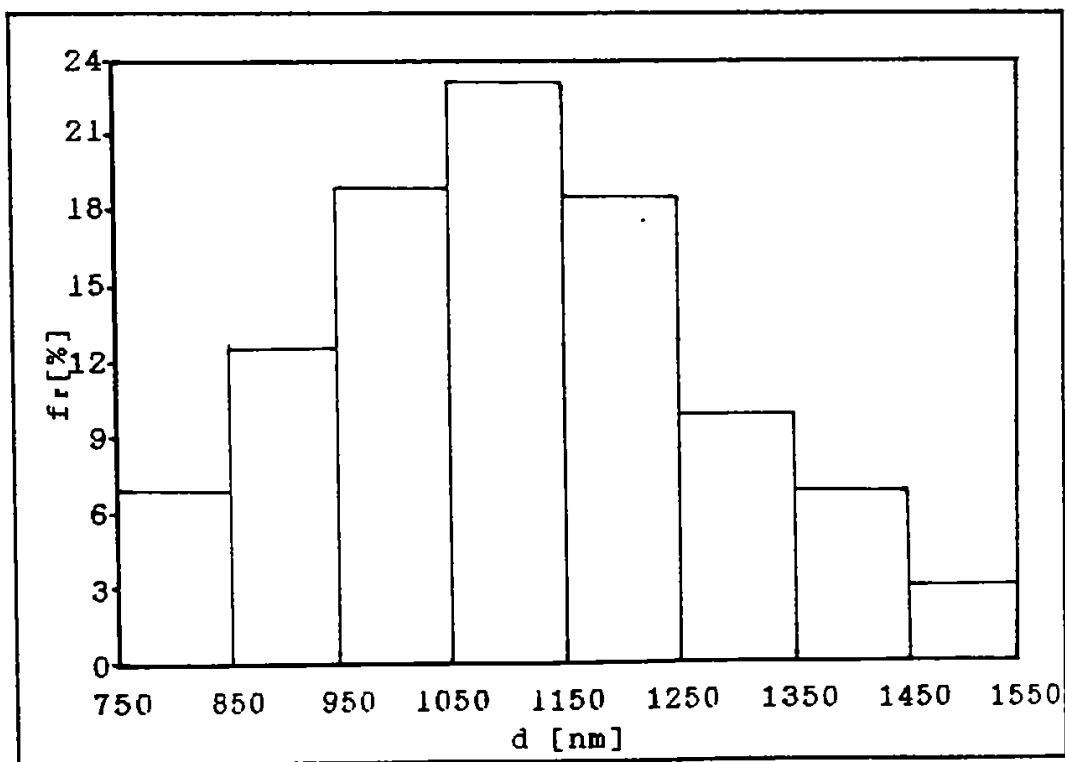


Fig.4.27. Histograma dimensiunilor particulelor probei (III).

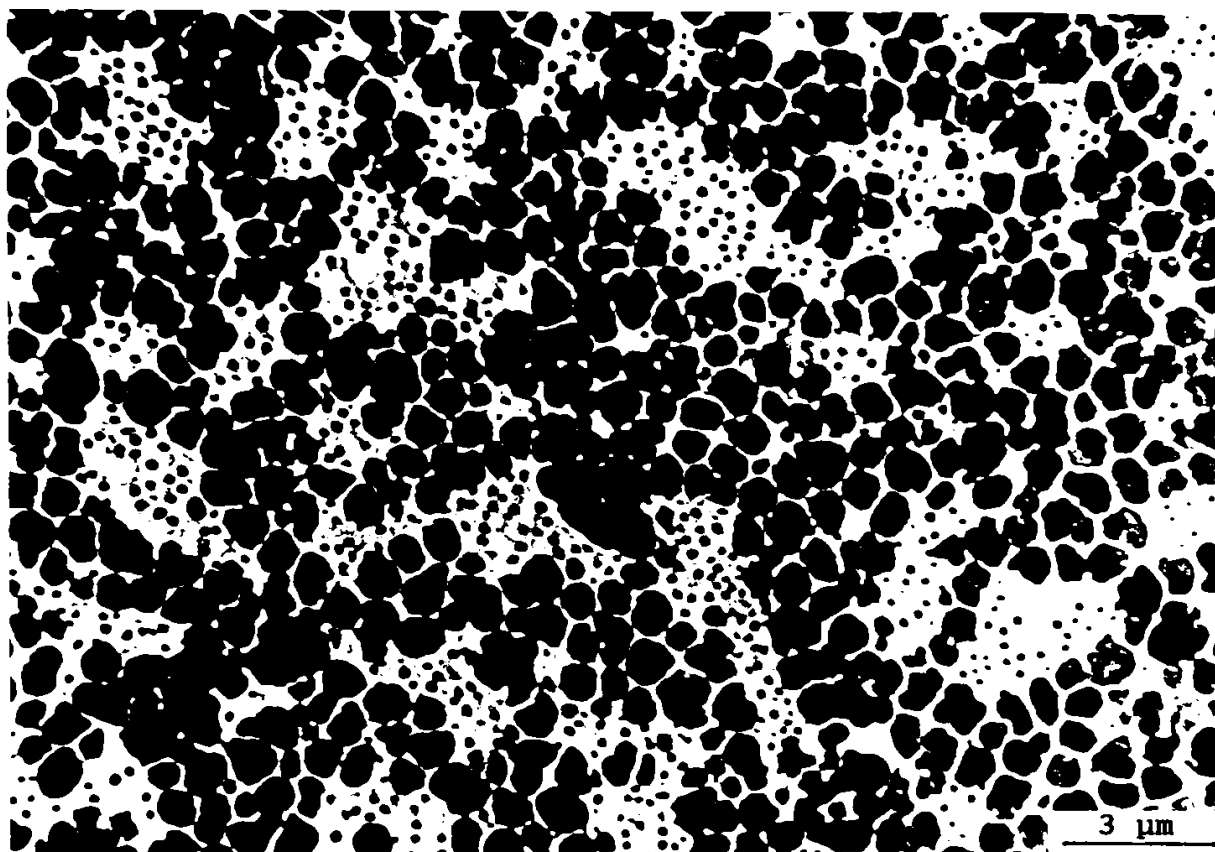


Fig.4.28. Aspectul mărimii și formei particulelor probei (V).

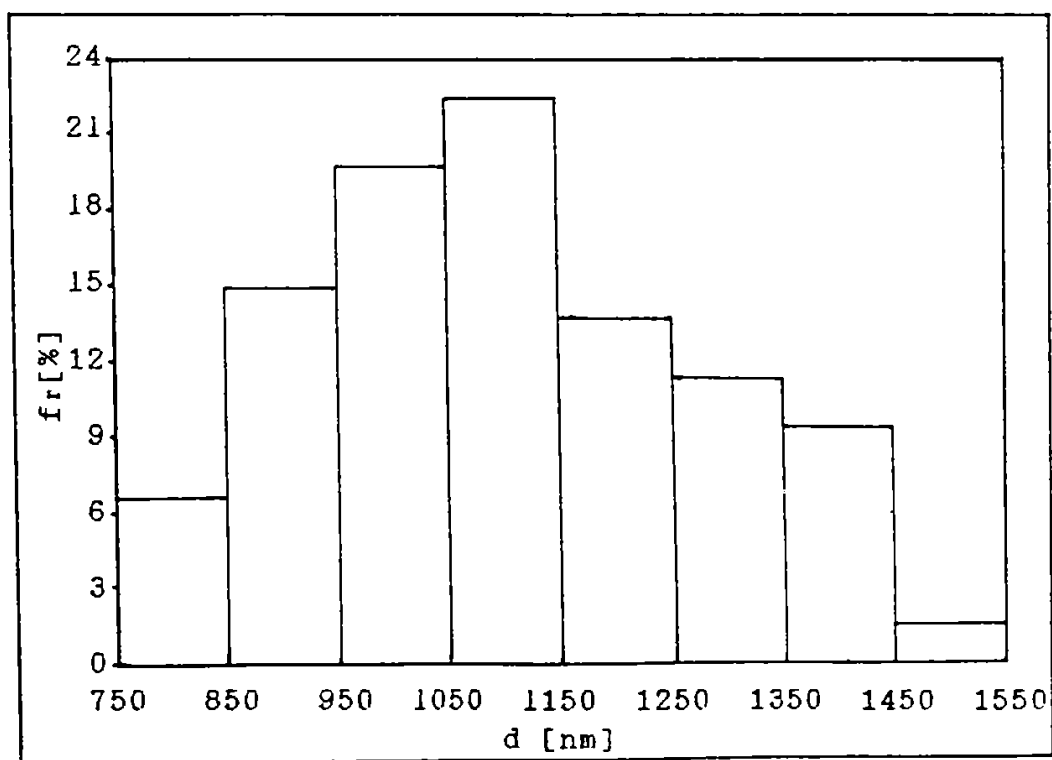


Fig.4.29. Histograma dimensiunilor particulelor probei (V).

Sabilitatea termică a acestora este dependentă de valoarea energiei libere a fazelor ce urmează să se formeze, natura și numărul germinilor cristalini care mai există în particulele rezultate în urma alierii, timpul de incubație necesar pentru germinare, vitezele de difuzie ale elementelor amorfizante.

Valoarea temperaturii de cristalizare și implicit valoarea energiei de activare a cristalizării, indiferent de complexitatea proceselor care au loc la cristalizare, reflectă posibilitatea acestora de a rămâne în starea metastabilă. Pornind de la aceste considerente s-au determinat temperaturile de cristalizare, prin analiză termică diferențială, pentru probele (I), (II), (III), (IV) și (V), la vitezele de încălzire de 5, 10, 15 și 20 °C/min. Folosind relația lui Kissinger (2.1) s-au determinat energiile de activare ale cristalizării. Determinările temperaturilor etapelor de cristalizare au fost efectuate cu ajutorul aparatului "Derivatograph C", prin încălzirea probelor în atmosferă de argon. Astfel în figura 4.30. se prezintă curbele DTA pentru proba (I).

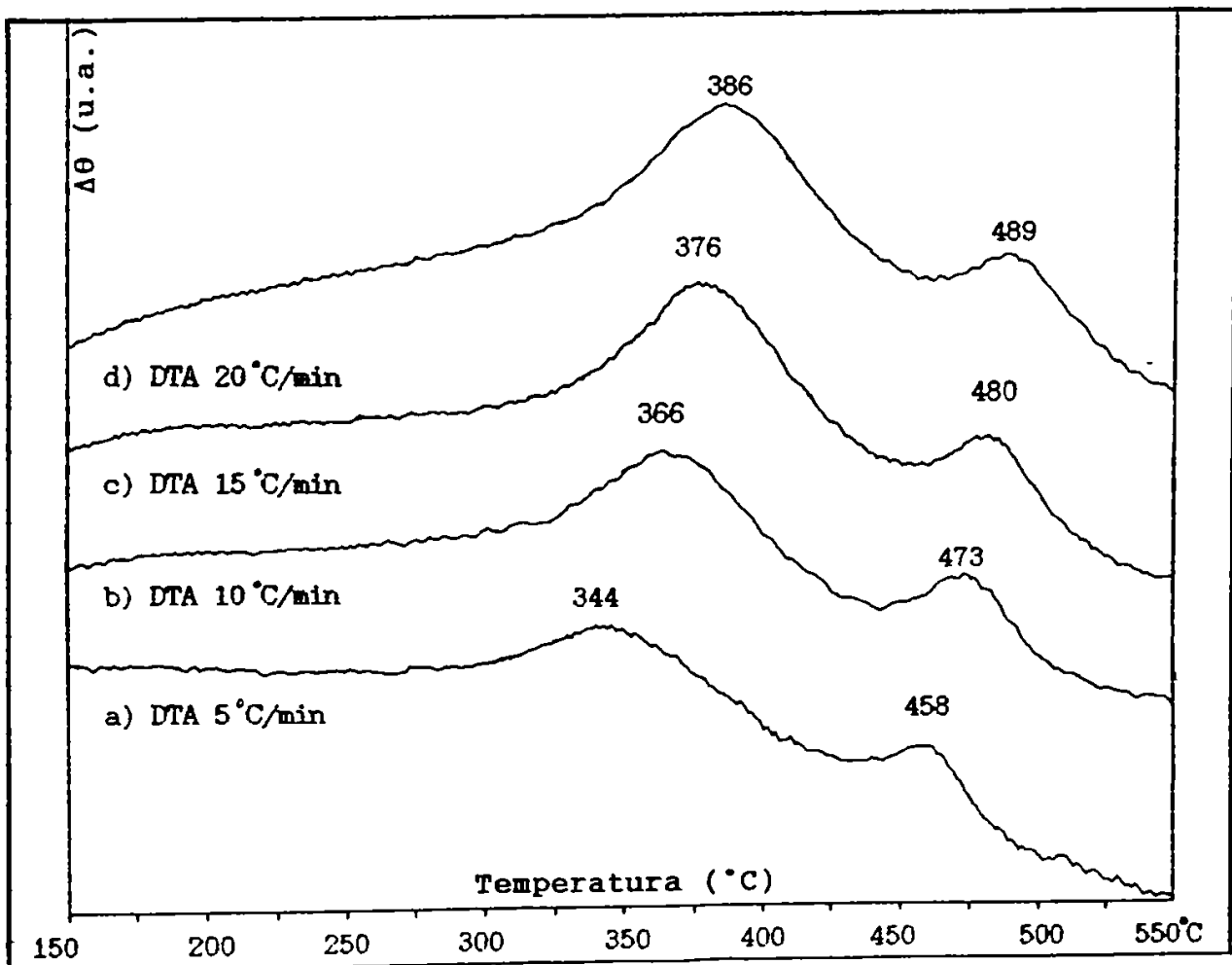


Fig.4.30. Curbele DTA pentru proba nr.I.

Se remarcă astfel, că acesta probă prezintă două etape distincte de cristalizare. Temperaturile de cristalizare funcție de vitezele de încălzire sunt prezentate în tabelul 4.8.

Tabelul 4.8.

Nr. crt.	Viteza de încălzire $V_i$ [K/s]	Temperatura vârfului $T_v$ [K]	
		Etapa nr.1	Etapa nr.2
1.	0,0833	617	731
2.	0,1666	639	746
3.	0,250	649	753
4.	0,3333	659	762

Prin prelucrarea acestor date, folosind relația lui Kissinger (2.1), s-au determinat energiile de activare ale cristalizării din panta graficelor prezentate în figura 4.31. și figura 4.32.

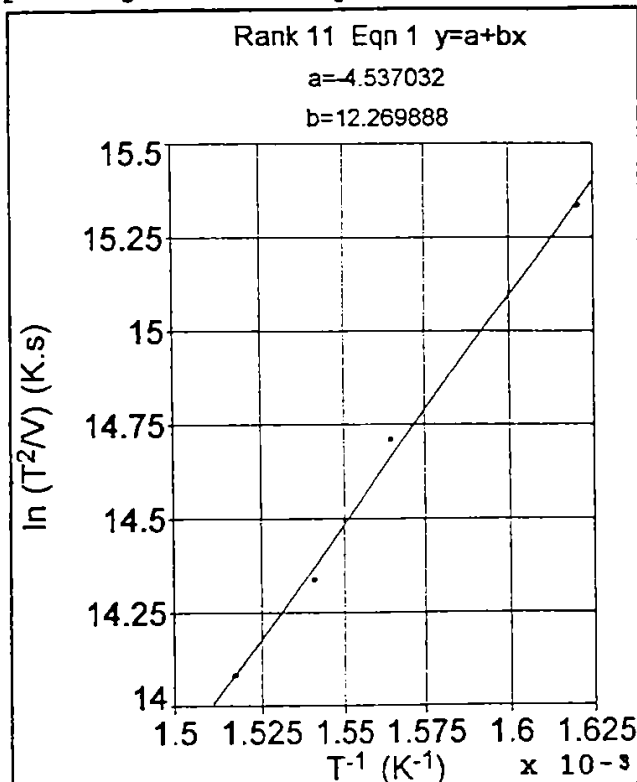


Fig.4.31 Graficul Kissinger pentru proba (I), etapa nr.1.

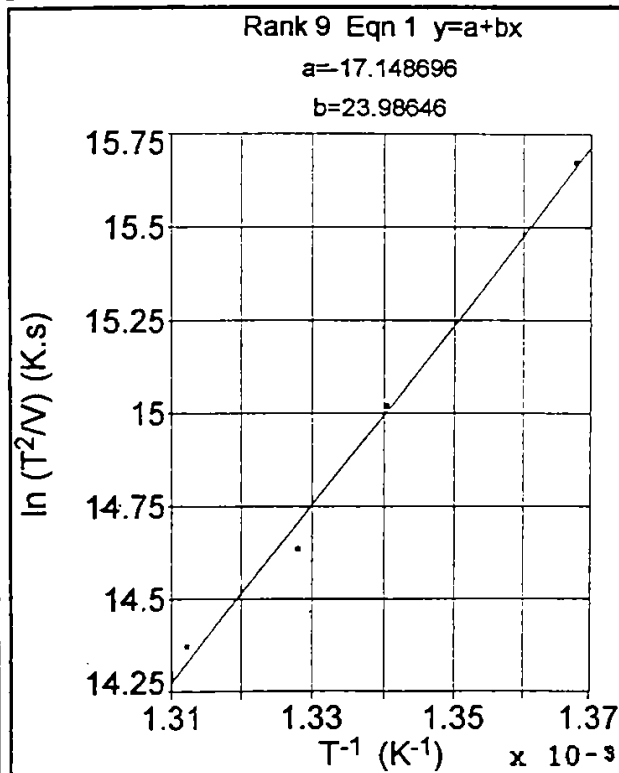


Fig.4.32 Graficul Kissinger pentru proba (I), etapa nr.2.

Astfel energiile de cristalizare determinate sunt de 1,057 eV, pentru primul proces și 2,066 eV pentru al doilea proces.

În mod analog s-a procedat și pentru probele (II), (III), (IV) și (V). Astfel în figura 4.33. se prezintă curbele DTA pentru proba (II), iar în tabelul 4.9. valorile temperaturilor de cristalizare.

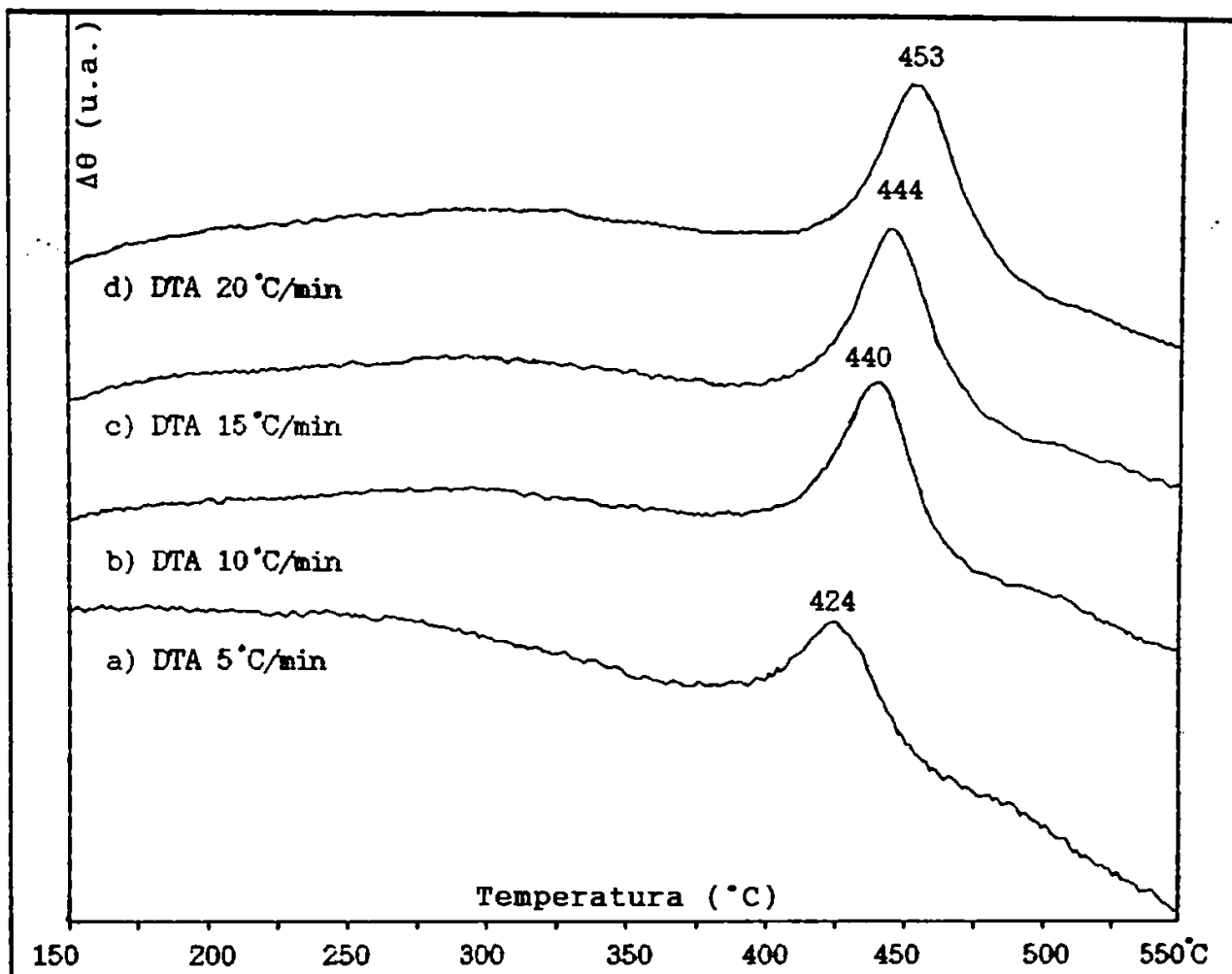


Fig.4.33. Curbele DTA pentru proba (II).

Tabelul 4.9

Nr. crt.	Viteza de încălzire $V_i$ [K/s]	Temperatura vârfului $T$ [K]
		Etapa
1.	0,0833	679
2.	0,1666	713
3.	0,250	717
4.	0,3333	726

Prin prelucrarea datelor prezentate în tabelul 4.9. a rezultat graficul Kissinger prezentat în figura 4.34.

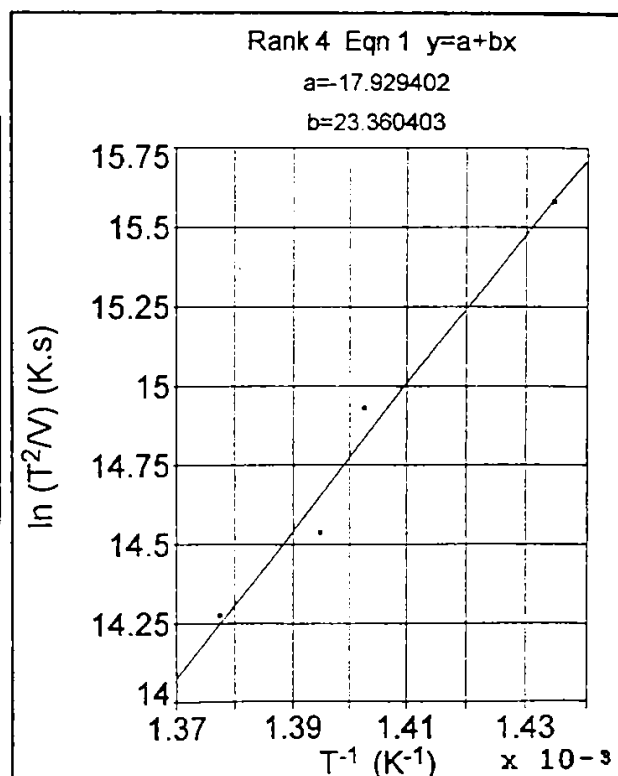


Fig.4.34. Graficul Kissinger pentru proba (II).

Energia de cristalizare determinată pentru proba (II) din panta acestui grafic este de 2,01 eV.

În figura 4.35. sunt prezentate curbele DTA pentru proba (III), iar în tabelul 4.10. valorile temperaturilor de cristalizare funcție de vitezele de încălzire.

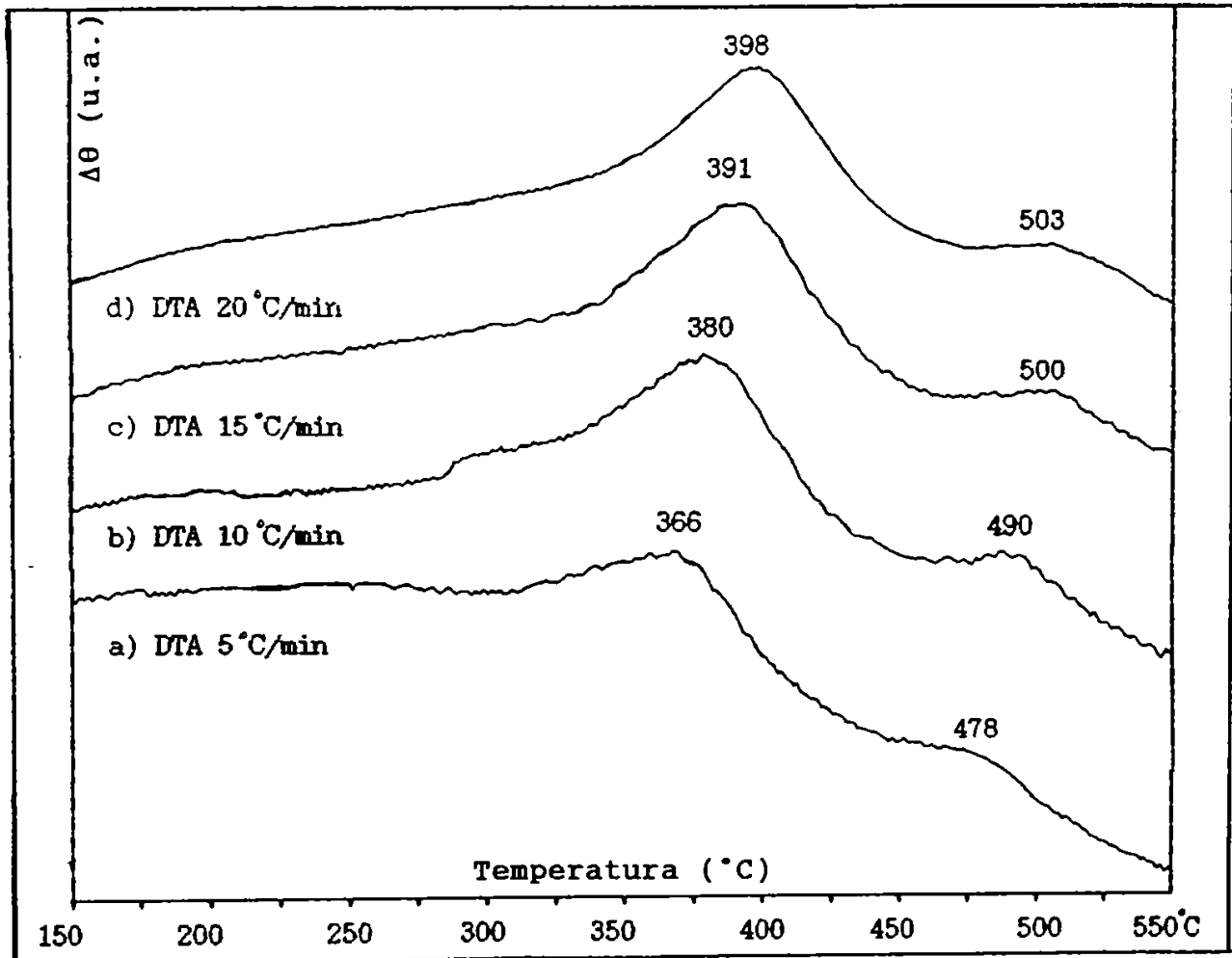


Fig.4.35. Curbele DTA pentru proba (III).

Tabelul 4.10.

Nr. crt.	Viteza de încălzire $V_i$ [K/s]	Temperatura vârfului $T_v$ [K]	
		Etapa nr.1	Etapa nr.2
1.	0,0833	639	751
2.	0,1666	653	763
3.	0,250	664	773
4.	0,3333	671	776

Având în vedere valorile temperaturilor de cristalizare prezentate în tabelul 4.10., s-a ridicat pentru proba (III) graficele Kissinger pe care le prezentăm în figurile 4.36. și 4.37.

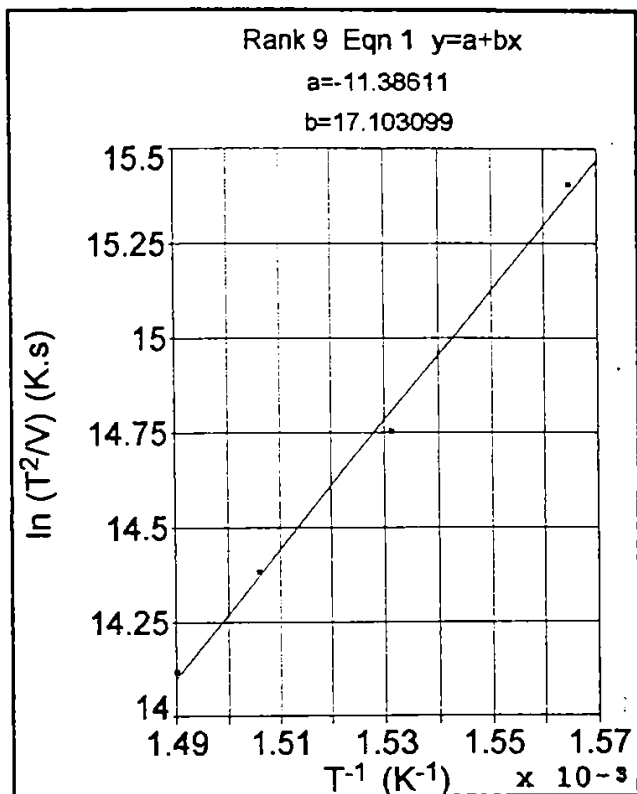


Fig.4.36. Graficul Kissinger pentru proba (III), etapa nr.1.

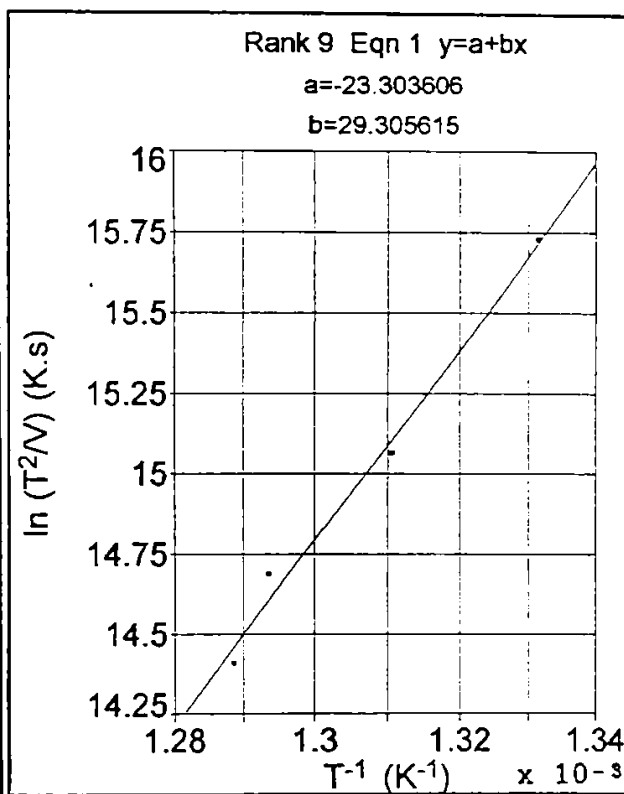


Fig.4.37. Graficul Kissinger pentru proba (III), etapa nr.2.

Energiile de activare ale cristalizării determinate din panta acestor drepte, pentru etapele procesului de cristalizare sunt de 1,47 eV și 2,5 eV.

În figura 4.38. prezentăm curbele DTA pentru proba (IV), iar în tabelul 4.11. valorile temperaturilor de cristalizare funcție de vitezele de încălzire.



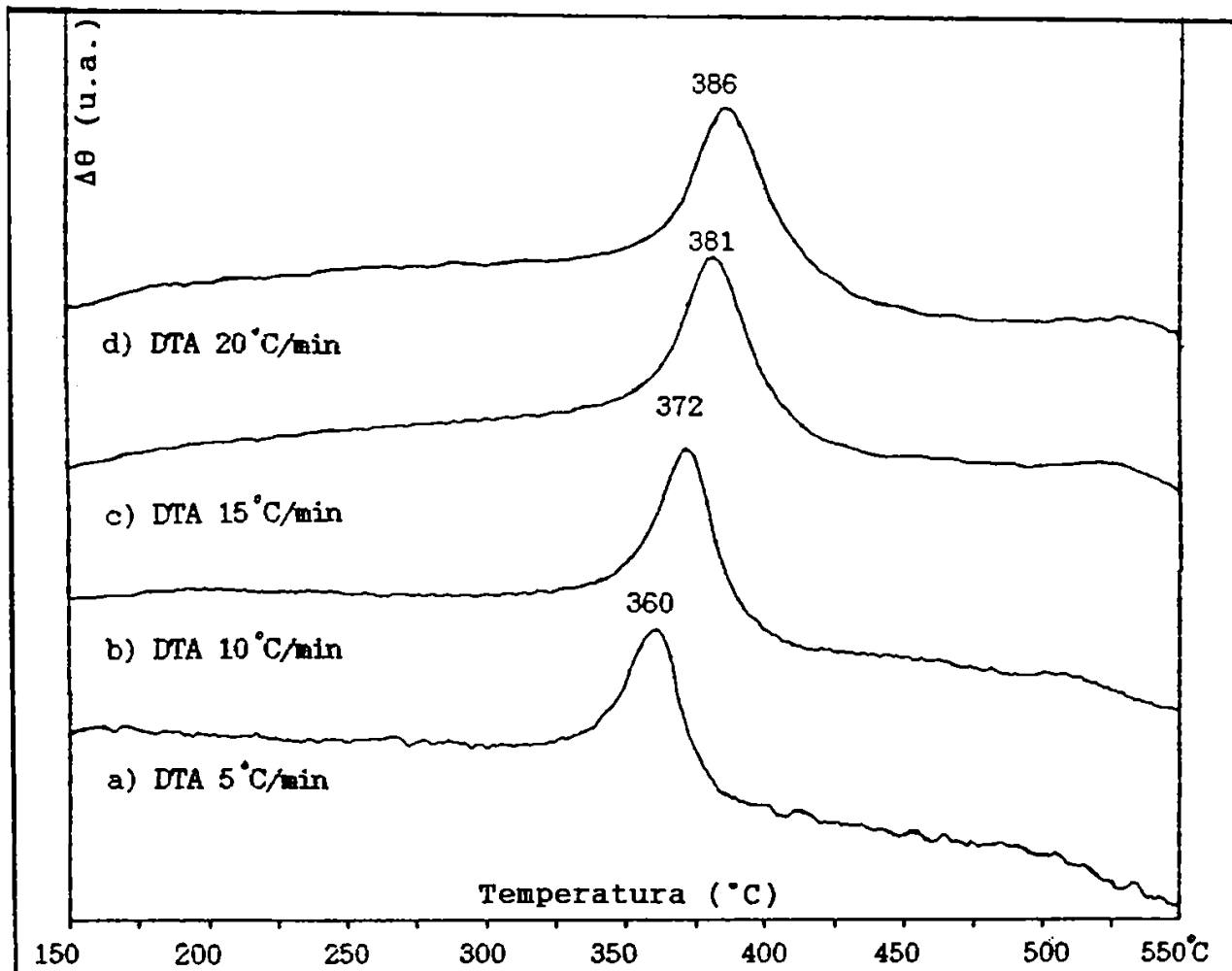


Fig.4.38. Curbele DTA pentru proba (IV).

Tabelul 4.11.

Nr. crt.	Viteza de încălzire $V_i$ [K/s]	Temperatura vârfului $T$ [K]
		Etapa
1.	0,0833	633
2.	0,1666	645
3.	0,250	654
4.	0,3333	659

Prin prelucrarea datelor prezentate în tabelul 4.11. a rezultat graficul Kissinger prezentat în figura 4.39.

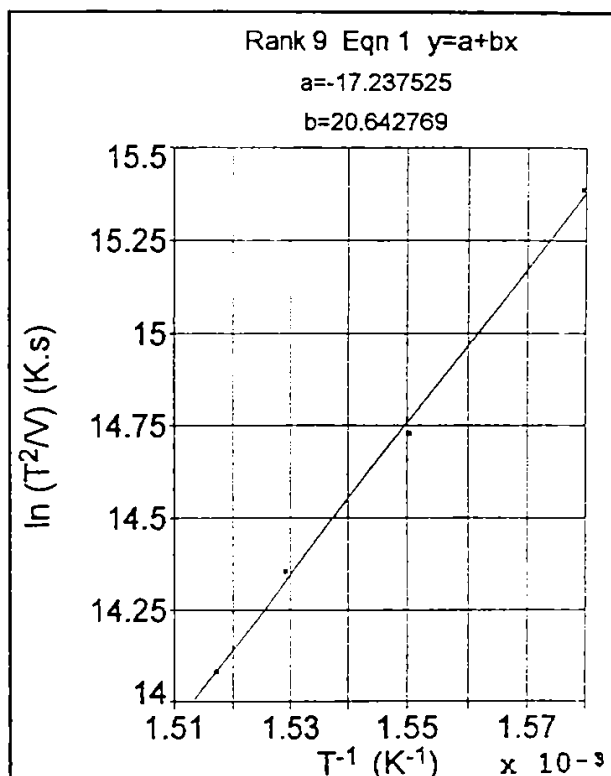


Fig.4.39. Graficul Kissinger pentru proba (IV).

Din panta acestei drepte s-a determinat energia etapei de cristalizare care este de 1,77 eV.

Figura 4.40. prezintă curbele DTA pentru proba (V), iar tabelul 4.12. valorile temperaturilor de cristalizare în funcție de vitezele de încălzire.

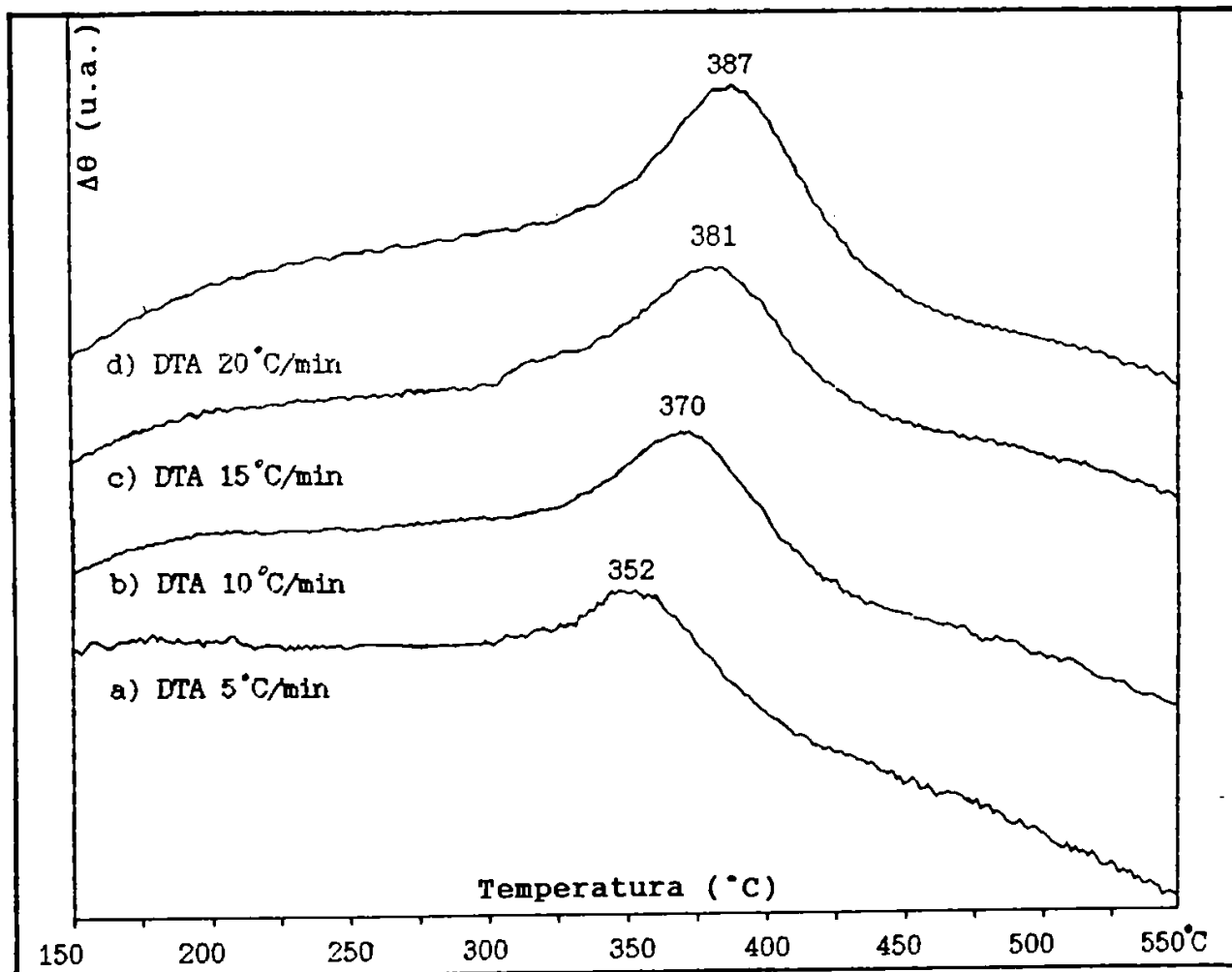


Fig.4.40. Curbele DTA pentru proba (V).

Tabelul 4.12.

Nr. crt.	Viteza de încălzire $V_i$ [K/s]	Temperatura vârfului T [K]
		Etapa
1.	0,0833	625
2.	0,1666	643
3.	0,250	654
4.	0,3333	660

Cu valorile temperaturilor de cristalizare din tabelul 4.12., având în vedere relația lui Kissinger, s-a ridicat graficul prezentat în figura 4.41. din panta căruia s-a determinat energia de activare a cristalizării ca fiind de 1,27 eV.

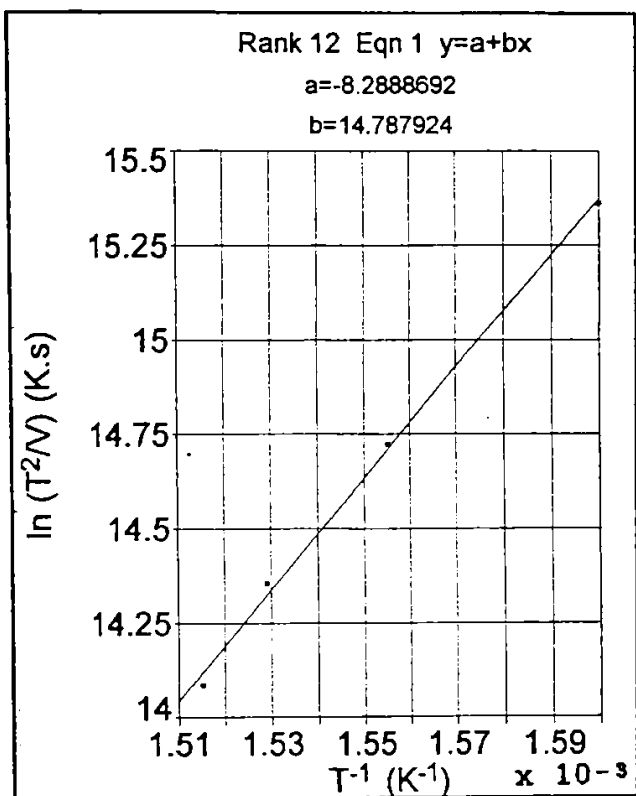


Fig.4.14. Graficul Kissinger pentru proba (V).

Având în vedere valoarea temperaturii de cristalizare, determinată pentru viteza de încălzire de 10 °C/min, se constată că cea mai mică valoare a acesteia, pentru probele obținute prin aliere mecanică, este de 366 °C. Se observă că picurile de cristalizare ale acestor probe sunt mult mai largi față de picurile de cristalizare ale benzilor amorfe. Acest fapt îl atribuim eterogenității structurale a particulelor acestor probe și proceselor specifice de cristalizare ale acestora, determinate în special de suprafața specifică mare.

Referitor la valoarea energiei de activare a cristalizării, în tabelul 4.13. se prezintă comparativ aceste energii. Astfel se constată, cu excepția primei etape de cristalizare a probei (I), că celelalte energii de cristalizare sunt la limita minimă a energiilor de cristalizare prezentate de benzile amorfe și pulberile amorfe obținute prin atomizare [16], [17].

Tabelul 4.13.

Nr.crt.	Proba	Etapa	Energia de cristalizare [eV]
1.	(I)	nr.1	1,0572
2.	(I)	nr.2	2,0668
3.	(II)	nr.1	2,0128
4.	(III)	nr.1	1,4736
5.	(III)	nr.2	2,525
6.	(IV)	nr.1	1,7786
7.	(V)	nr.1	1,2742

Ținând cont de aceste determinări și de aspectul difractogramelor de raze X pentru probele I, II și III, comparativ cu difractogramele de raze X ale benzilor și pulberilor amorfe, se conchide că aceste probe sunt în mare măsură amorfizate.

#### 4.12. Aspecte structurale ale pulberilor cvasiamorfe rezultate din spectroscopia Mössbauer.

Pentru cunoșterea stării de aliere mecanică a probelor cvasiamorfe I, III și V acestea au fost analizate prin spectrometrie Mössbauer. Spectrele au fost determinate cu ajutorul spectrometrului Promeda până la viteza maximă de 10 mm/s, utilizând sursa  $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ , cu o statistică sub  $10^6$  impulsuri/canal. Etalonarea s-a făcut cu Fe pur. Măsurătorile au fost făcute la temperatura camerei pe cele trei probe aflate în următoarele stări:

- proba I și proba III, în starea inițială (0 ore măcinare), în starea macinată mecanic la 299 h, respectiv la 311 h și în starea cristalizată; - proba V, în starea inițială (0 ore măcinare), în starea macinată mecanic la 80 ore, la 120 h și la 288 h și în starea cristalizată.

Spectrele au fost analizate cu ajutorul unui program de calcul performant, cu o subrutină de convergență puternică. Fitarea a fost lasată liberă, neimpunându-se restricții la ponderea sau lățimea de linie a picurilor corespunzătoare diferitelor faze ale Fe.

În figurile 4.42., 4.45. și 4.48. sunt prezentate spectrele Mossbauer pentru starea inițială a celor trei probe. Aceste spectre prezintă o despicare magnetică hiperfină, atribuită  $\text{Fe}_q$  cu caracteristici corespunzătoare materialelor masive, cât și trei despicări cuadрупolare corespunzătoare unor faze de Fe, de tipul  $\text{Fe}_2\text{P}$  și  $\text{FeP}$ , care la temperatura camerei sunt paramagnetice.

Existența acestor faze este confirmată și prin difracția razelor X (fig.4.16.a, 4.18.a, și 4.20.a). În urma determinărilor efectuate prin spectroscopie Mössbauer starea magnetică a acestor probe, la 0 h măcinare, este prezentată în tabelul 4.14.

Spectrele Mössbauer pentru cele trei probe, după măcinarea mecanică a acestora, sunt prezentate în figura 4.43., pentru proba I, în figura 4.46., pentru proba III și în figura 4.51. pentru proba V. Modificările pronunțate ale spectrelor Mossbauer pentru starea acestor probe, după măcinarea mecanică de 299 h, 311 h și respectiv 288 h, evidențiază că pe durata măcinării mecanice a avut

Tabelul 4.14.

Proba	Aria relativă a fazelor feromagnetice.	Aria relativă a fazelor paramagnetice.
I	50,06 %	49,94 %
III	48,07 %	51,93 %
V	43,85 %	56,15 %

loc alierea mecanică ce conduce la formarea aliajului metastabil (amorf) de tipul FeCrP. Produsul final conține un procent remanent de fază cristalină de tipul  $Fe_0$ .

În urma prelucrării acestor spectre a rezultat următoarea pondere a fazelor magnetice, care este prezentată în tabelul 4.15.

Tabelul 4.15.

Proba	Aria relativă a fazelor feromagnetice.	Aria relativă a fazelor paramagnetice.
I	87,0 %	13,0 %
III	86,2 %	13,8 %
V	70,7 %	29,3 %

Privind comparativ datele din tabelul 1 și 2, se constată că în timpul procesului de măcinare mecanică are loc creșterea ponderii fazelor feromagnetice și scăderea ponderii celor paramagnetice în cazul tuturor probelor. Modificarea mai mică, a ponderii acestor faze, în cazul probei V este explicată de conținutului mai mare de Cr al acesteia.

Modificările structurale care apar în timpul procesului de măcinare mecanică, care conduc la alierea mecanică a componentelor cristaline inițiale și la amorfizarea probei, sunt bine evidențiate în cazul probei V, de spectrele Mössbauer determinate la 80 h și la 120 h de măcinare mecanică, care sunt prezentate în figura 4.49. și 4.50. Astfel, se constată că până la o durată de măcinare de 120 h are loc o creștere a proporției fazei de tipul  $Fe_0$  pe seama scăderii ponderii fazelor  $Fe_2P$  și  $FeP$ .

În final, după o durată de măcinare mecanică de 288 h, procentul de  $Fe_0$  scade în materialul obținut până la o valoare de 12,3 %, restul reprezentând un aliaj amorf feromagnetic de tipul

FeCrP, având câmpul hiperfin distribuit uniform între 12,06 și 17,87 T.

Reprezentarea distribuției câmpului hiperfin în figura 4.53. pentru probele I-299, III-311 și V-288, arată existența unui maxim apropiat de valoarea care corespunde fazei teragonale de tipul  $Fe_3P$  ( $H_{hip} = 23,0$  T), în cazul probei I și III. Creșterea procentuală a atomilor de Cr conduce la micșorarea momentului magnetic pe atom de Fe [18] și totodată la micșorarea câmpului hiperfin. Ca rezultat, curba  $p(H_{hip})$  corespunzătoare probei V-288 este reprezentată doar de un segment crescător în intervalul 12,0 - 18,0 T.

Spectrele Mössbauer corespunzătoare stărilor cristalizate ale probelor aliate mecanic sunt prezentate în figura 4.44., pentru proba I, în figura 4.47., pentru proba III și în figura 4.52., pentru proba V. Astfel tratamentul de cristalizare în vid ( $10^{-5}$  torr), la  $\theta = 550$  °C și  $t = 30$  min, determină o formă complexă de linii ale spectrelor Mössbauer, a căror semilărgime este tipică fazelor cristaline.

Având în vedere că semilărgimea liniilor din spectrul probei V cristalizate este mai mică decât în cazul probelor I și III, rezultă o ordonare cristalină îmbunătățită în cazul probei V.

Cristalizarea probelor aliate mecanic dă naștere următoarelor faze feromagnetice  $Fe_0$ ,  $Fe_3P$  și  $(FeCr)_3P$ . Ponderea acestor faze în funcție de compoziția chimică a probei este prezentată în tabelul 4.16.

Tabelul 4.16.

Proba	Aria relativă a fazelor feromagnetice.		
	$Fe_0$	$Fe_3P$	$(FeCr)_3P$
I	13,57 %	77,78 %	8,64 %
III	18,23 %	56,18 %	25,57 %
V	6,09 %	45,39 %	48,48 %

Aceste spectre pot fi fitate foarte bine cu o suprapunere de sexteți ce corespunde unor faze cristaline de tipul  $Fe_0$  ( $H_{hip} = 33,4 - 33,9$  T), respectiv faze de tipul  $Fe_3P$  sau  $(Fe_3Cr)_3P$ . Întrucât valorile câmpurilor hiperfine corespunzătoare acestor faze sunt egale sau mai mici decât ale compușilor de tipul  $Fe_3P$  [19], aceasta

confirmă existența atomilor de Cr în vecinătatea celor de Fe. Cranshaw et al. [20] raportează că descreșterea câmpului hiperfin al Fe este aproximativ aceeași dacă atomii de Cr sunt prezenți în prima sferă de coordinație sau în următoarea. Schwartz et al.[21] arată că existența unui atom de Cr în prima vecinătate a atomilor de Fe conduce la o descreștere a câmpului hiperfin cu 7,5 %.

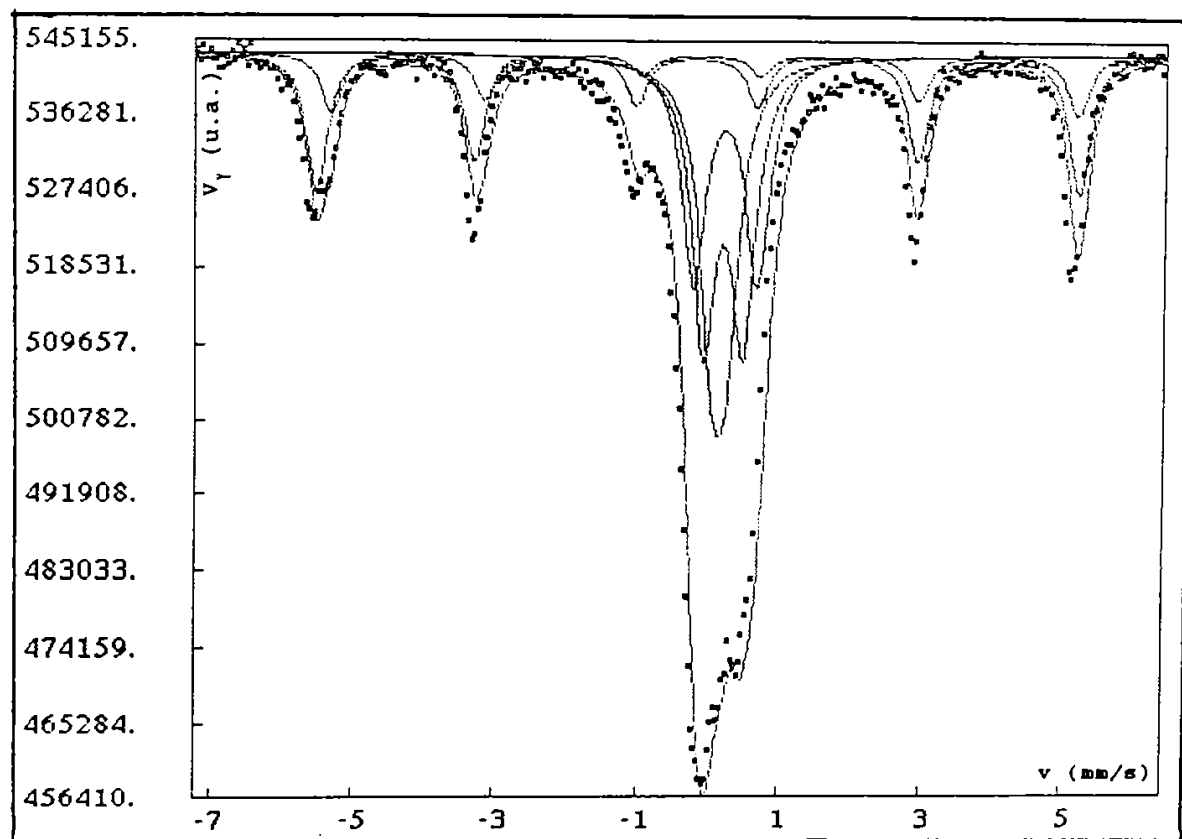


Fig.4.42. Spectrul Mössbauer pentru proba I, în starea inițială.

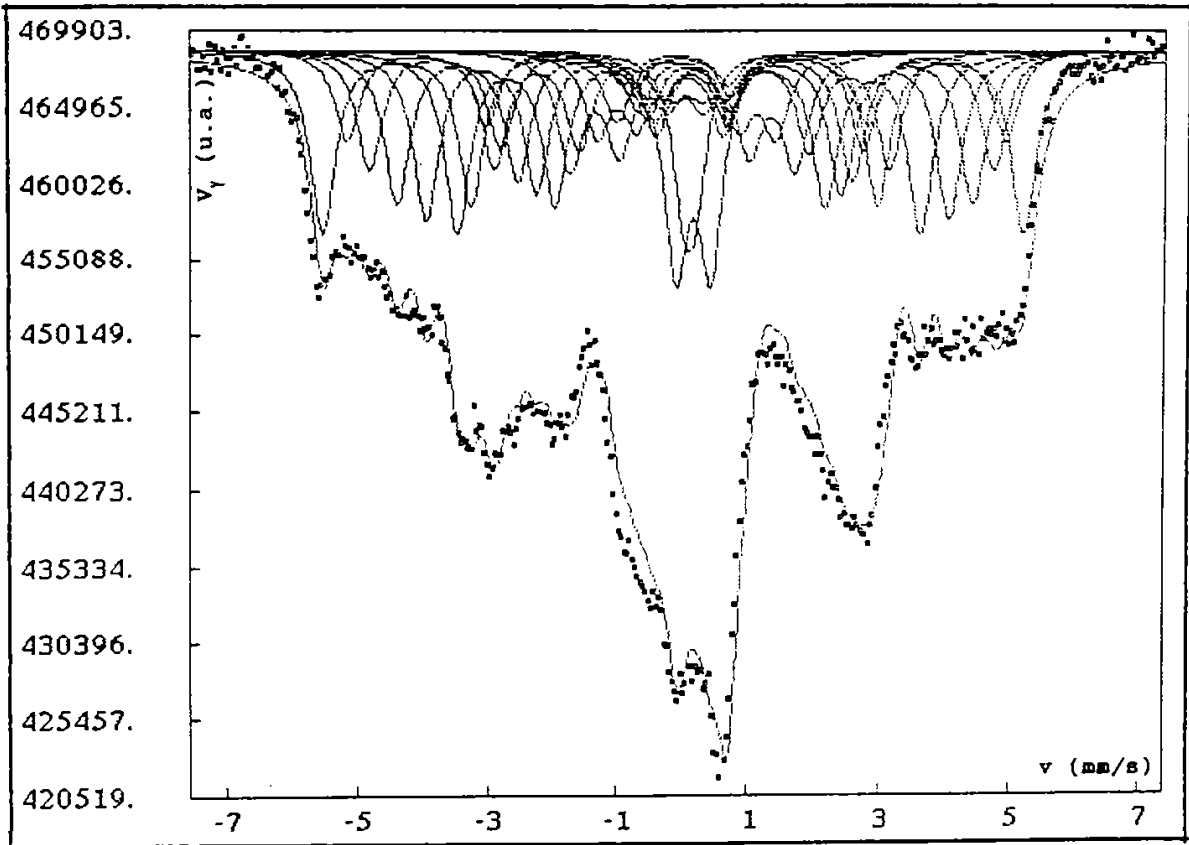


Fig.4.43. Spectrul Mössbauer pentru proba I, AM 299 h.

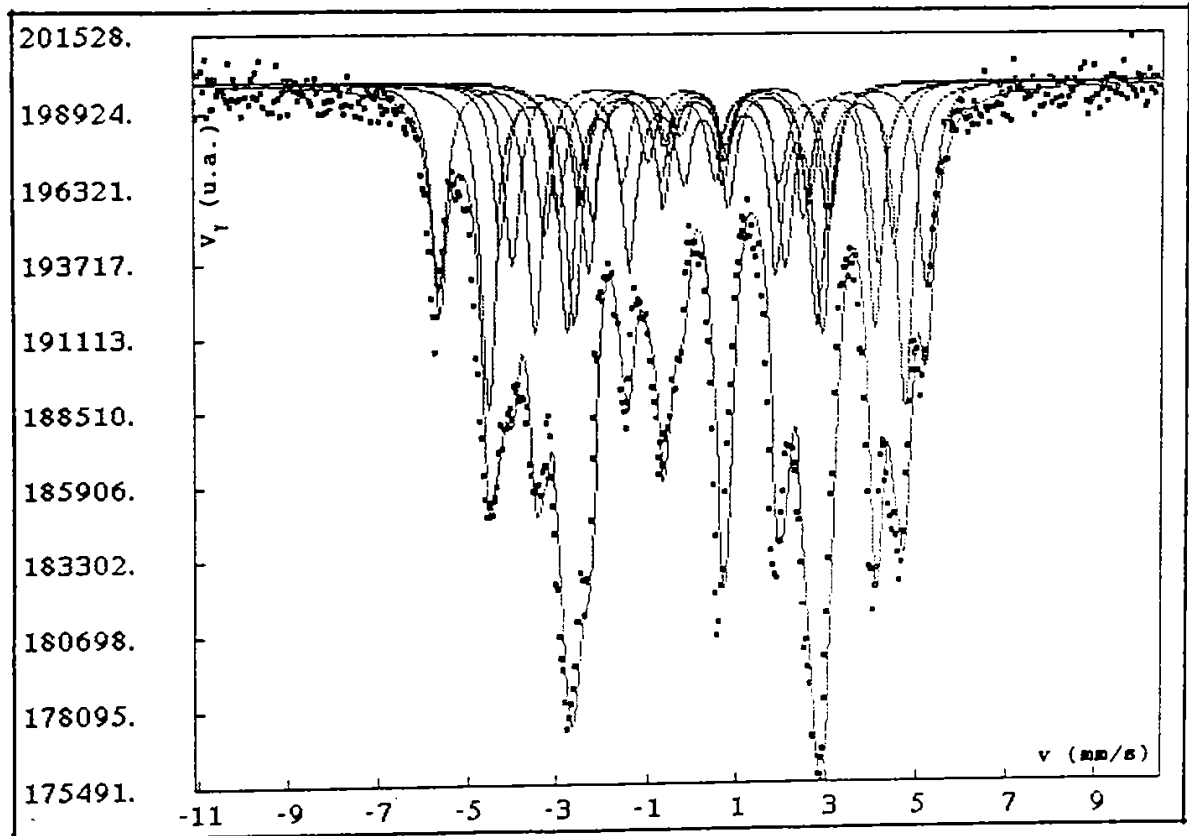


Fig.4.44. Spectrul Mössbauer pentru proba I, cristalizată după AM.



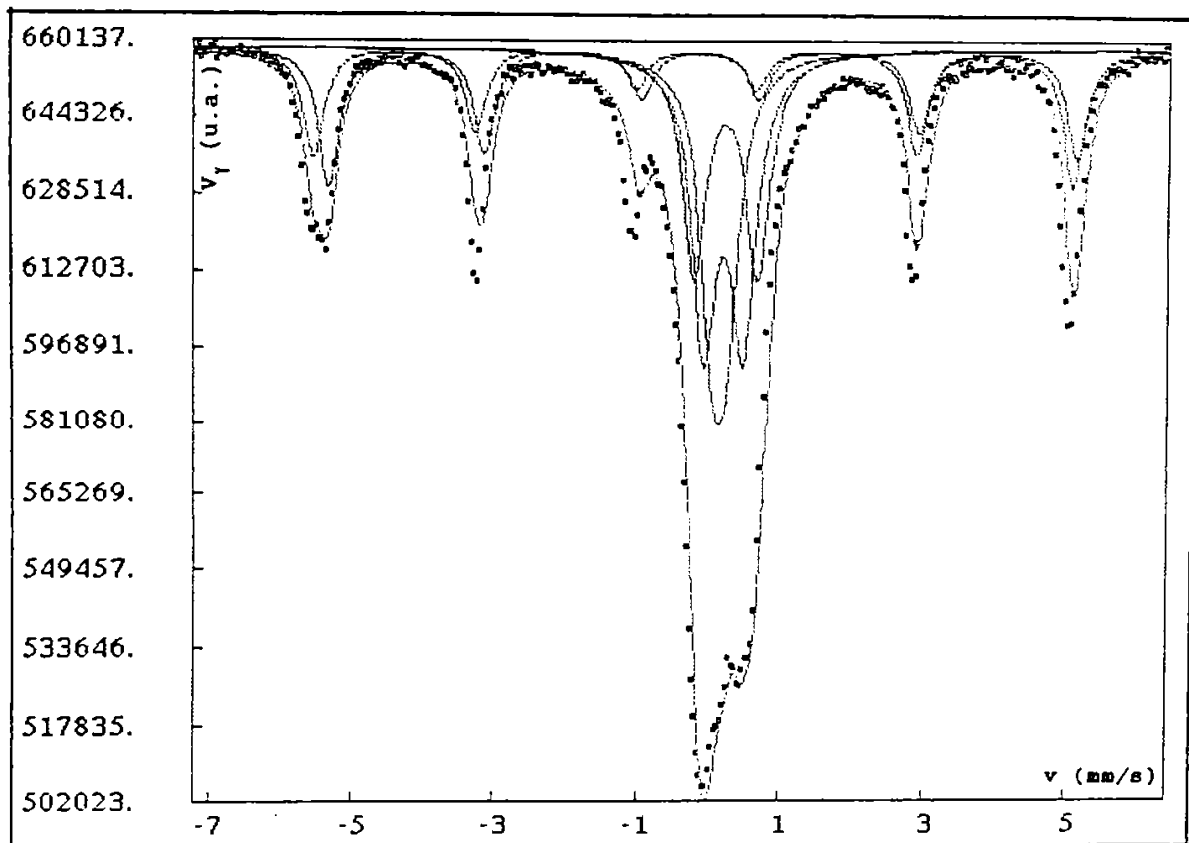


Fig.4.45. Spectrul Mössbauer pentru proba III, în stare inițială.

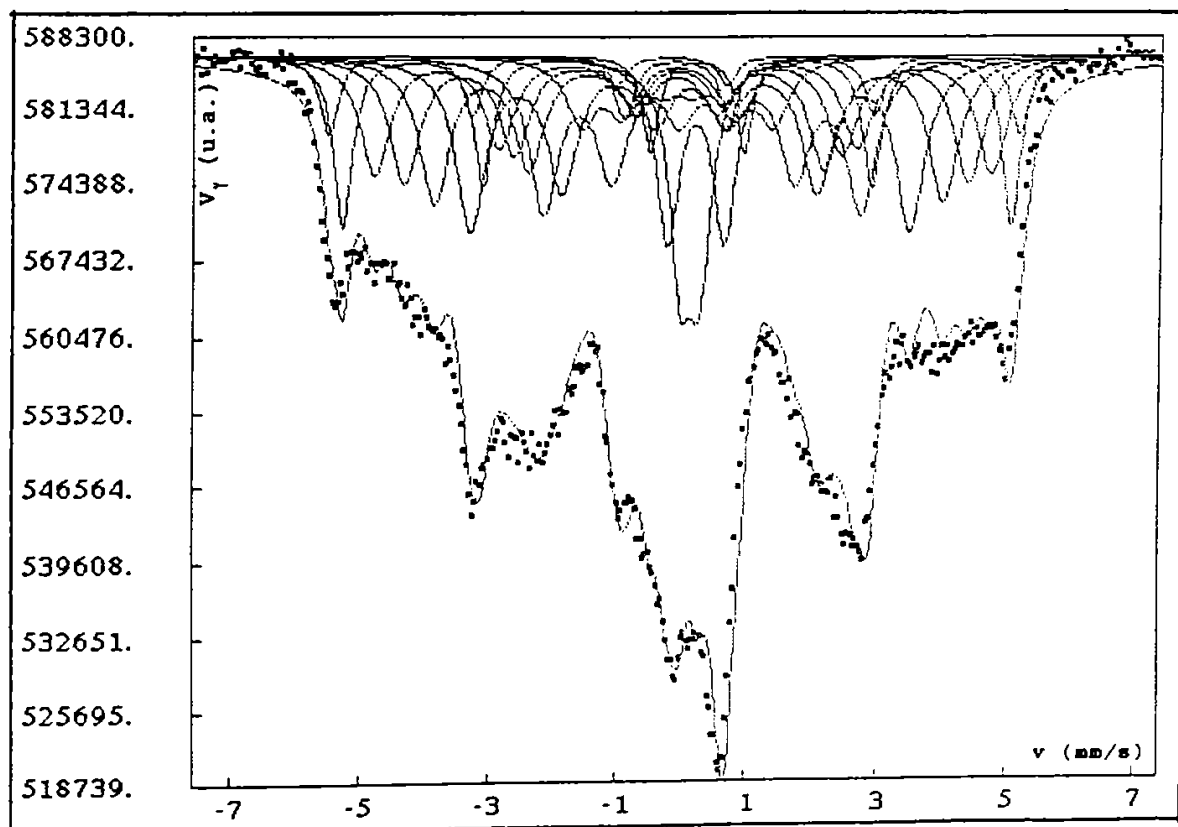


Fig.4.46. Spectrul Mössbauer pentru proba III, AM 311 h.

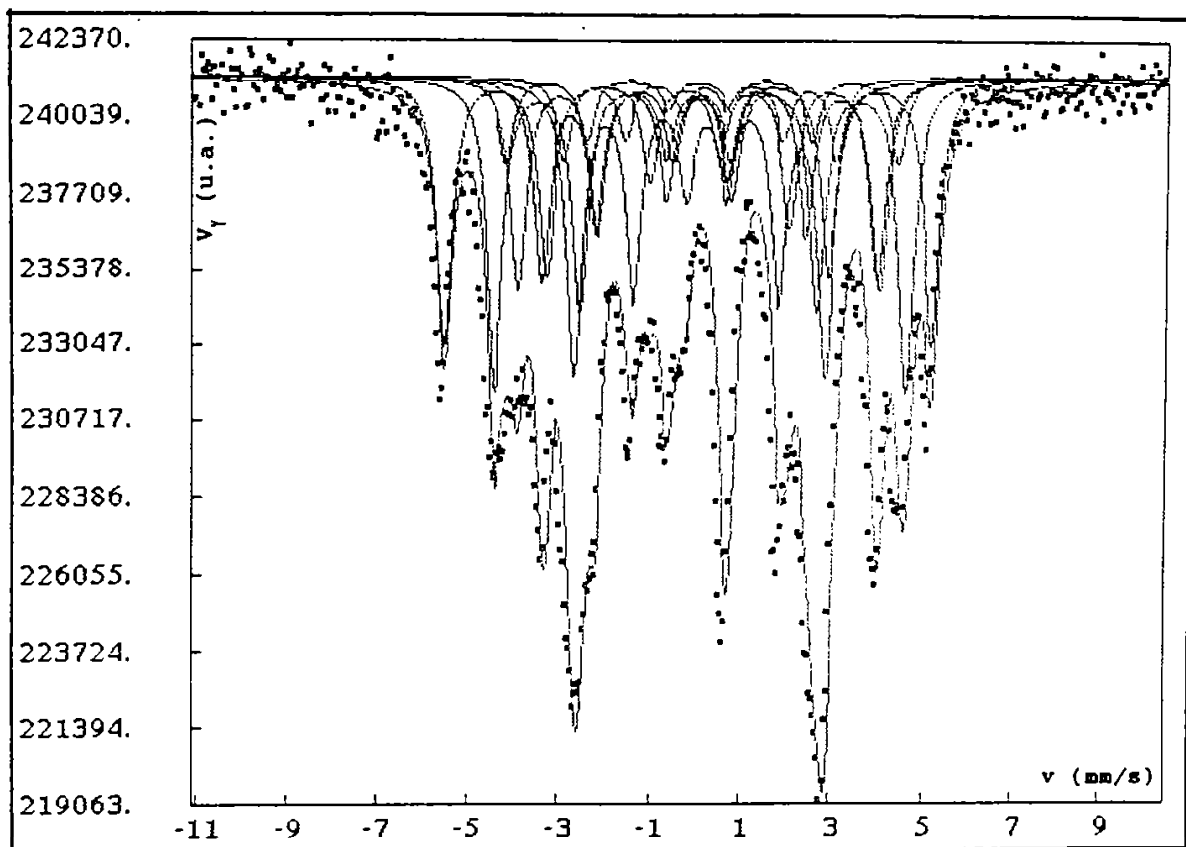


Fig.4.47. Spectrul Mössbauer pentru proba III, cristalizată după AM.

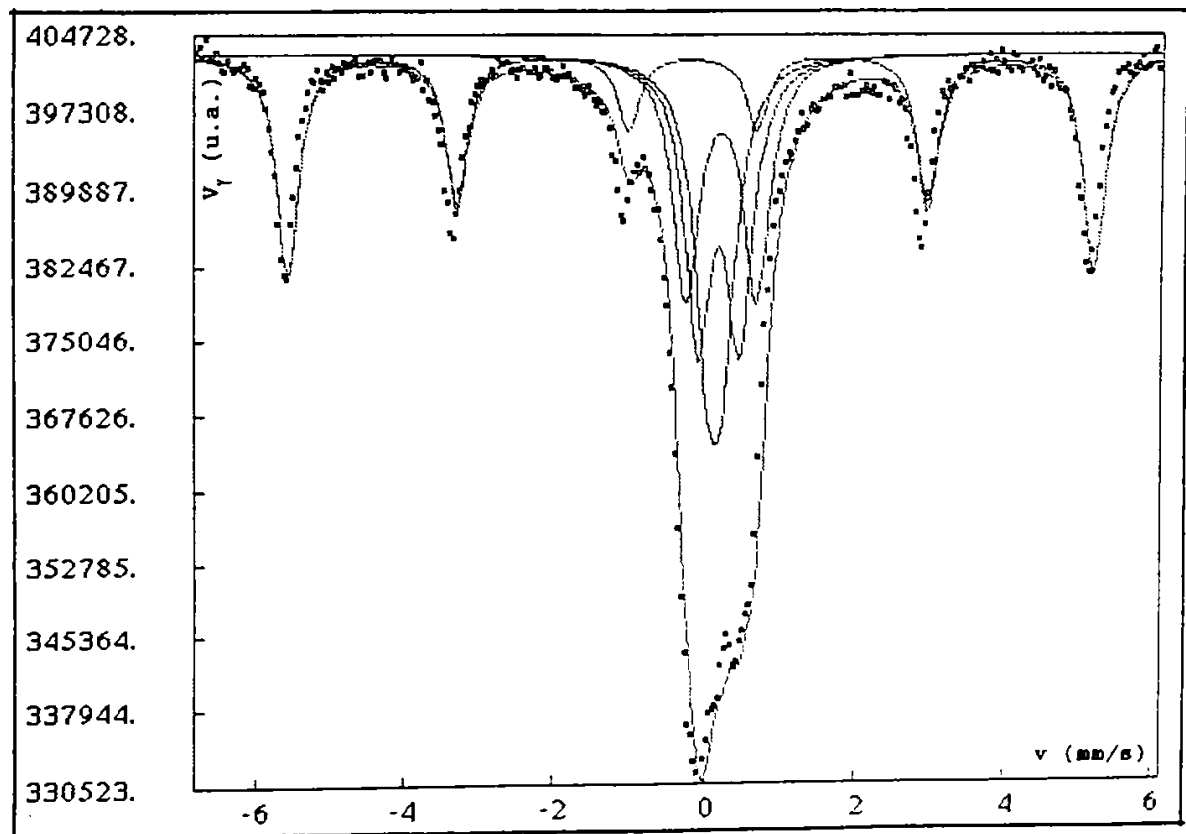


Fig.4.48. Spectrul Mössbauer pentru proba V, în stare inițială.

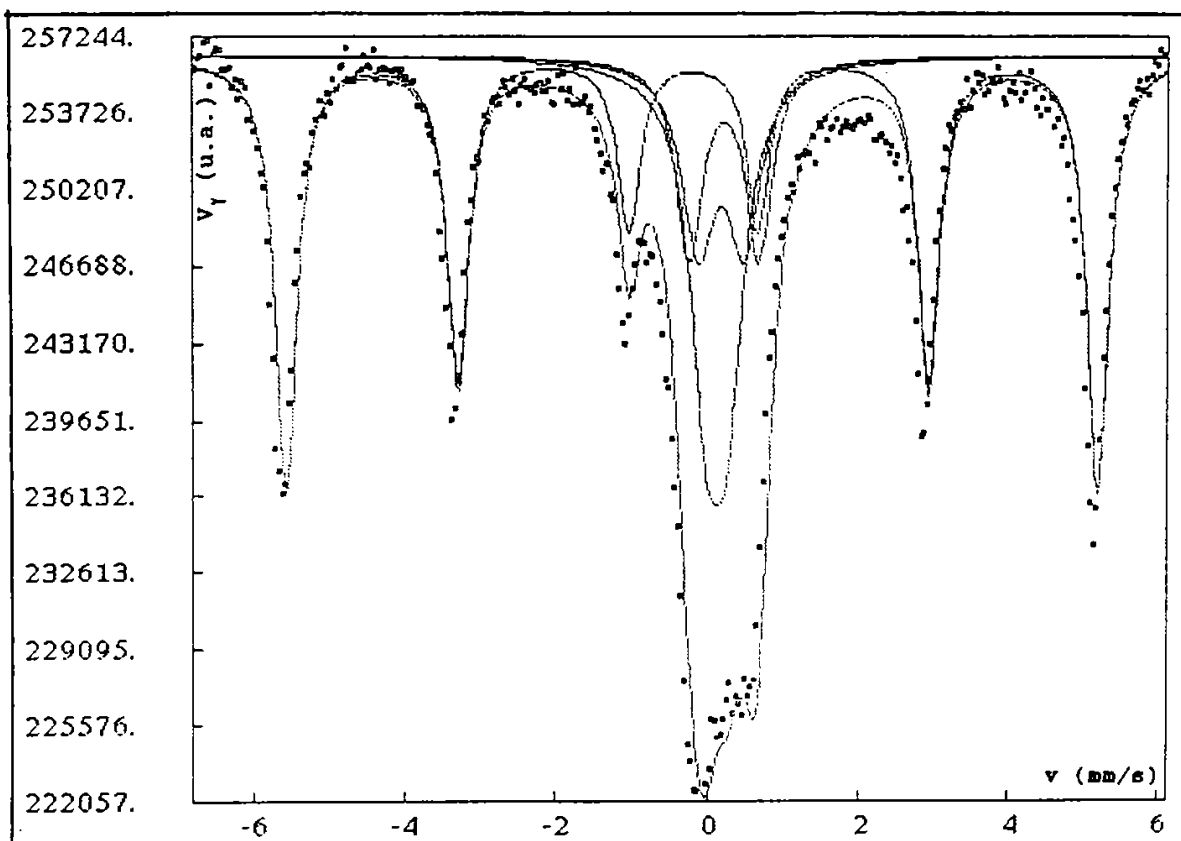


Fig.4.49. Spectrul Mössbauer pentru proba V, AM 80 h.

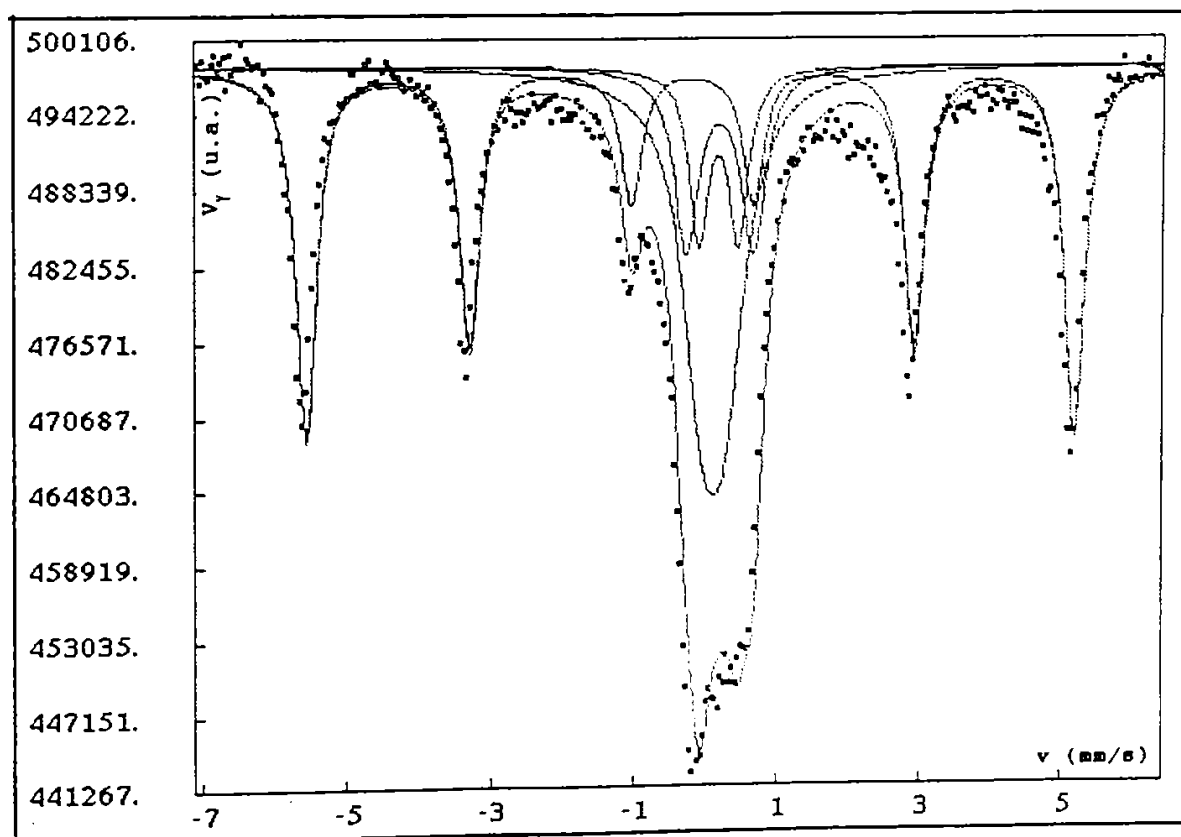


Fig.4.50. Spectrul Mössbauer pentru proba V, AM 120 h.

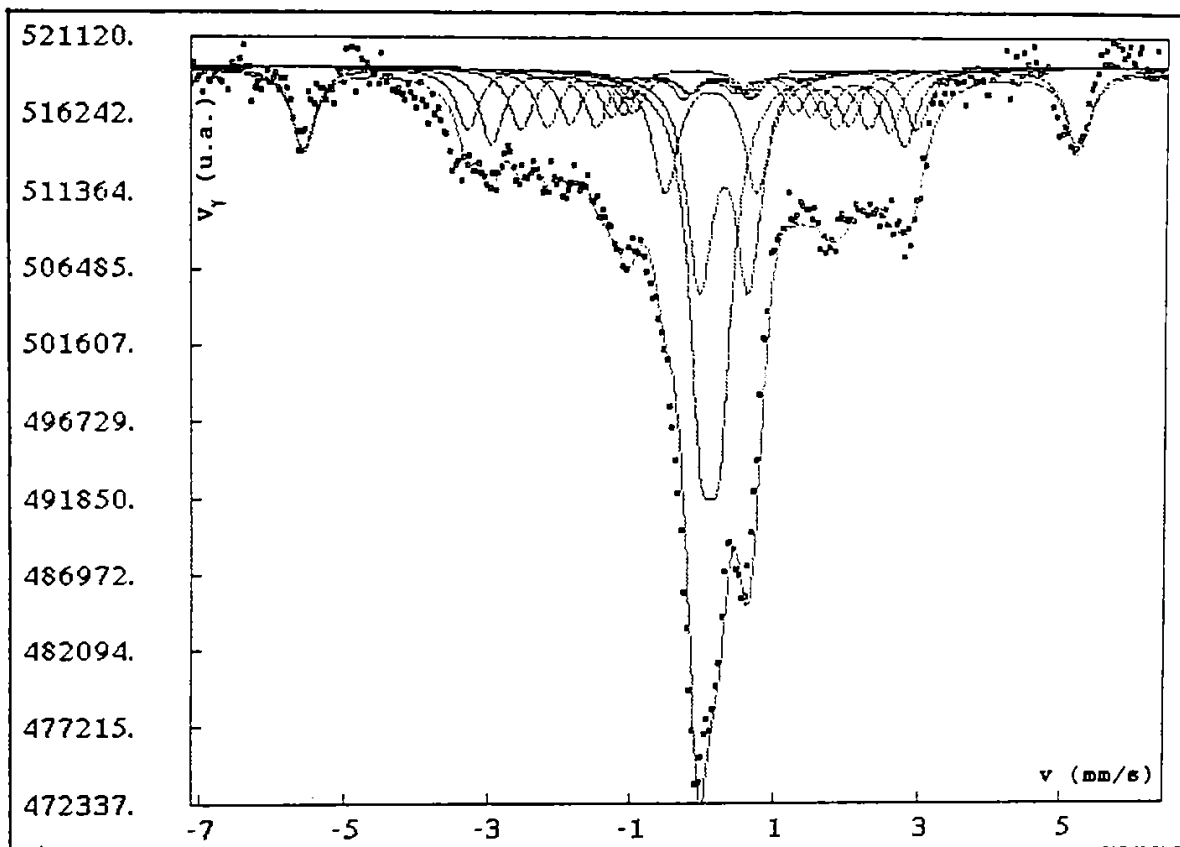


Fig.4.51. Spectrul Mössbauer pentru proba V, AM 288 h.

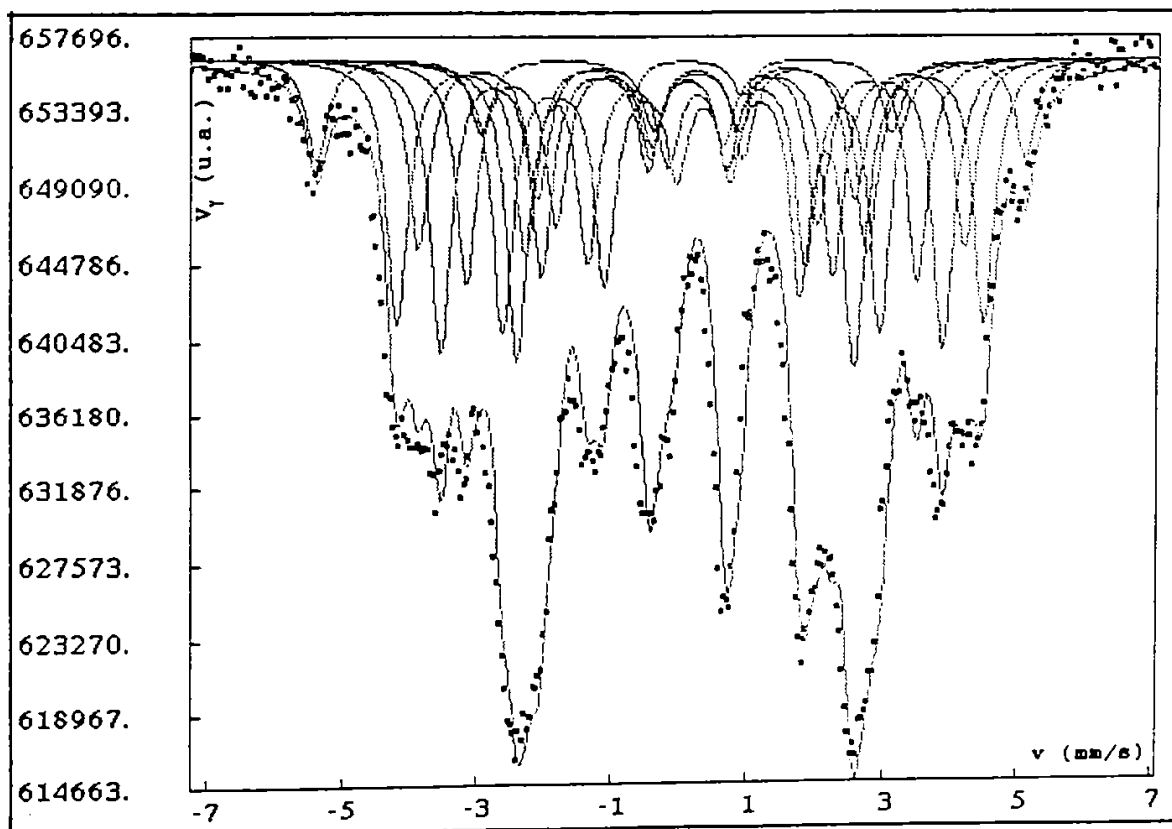


Fig.4.52. Spectrul Mössbauer pentru proba V, cristalizată după AM.

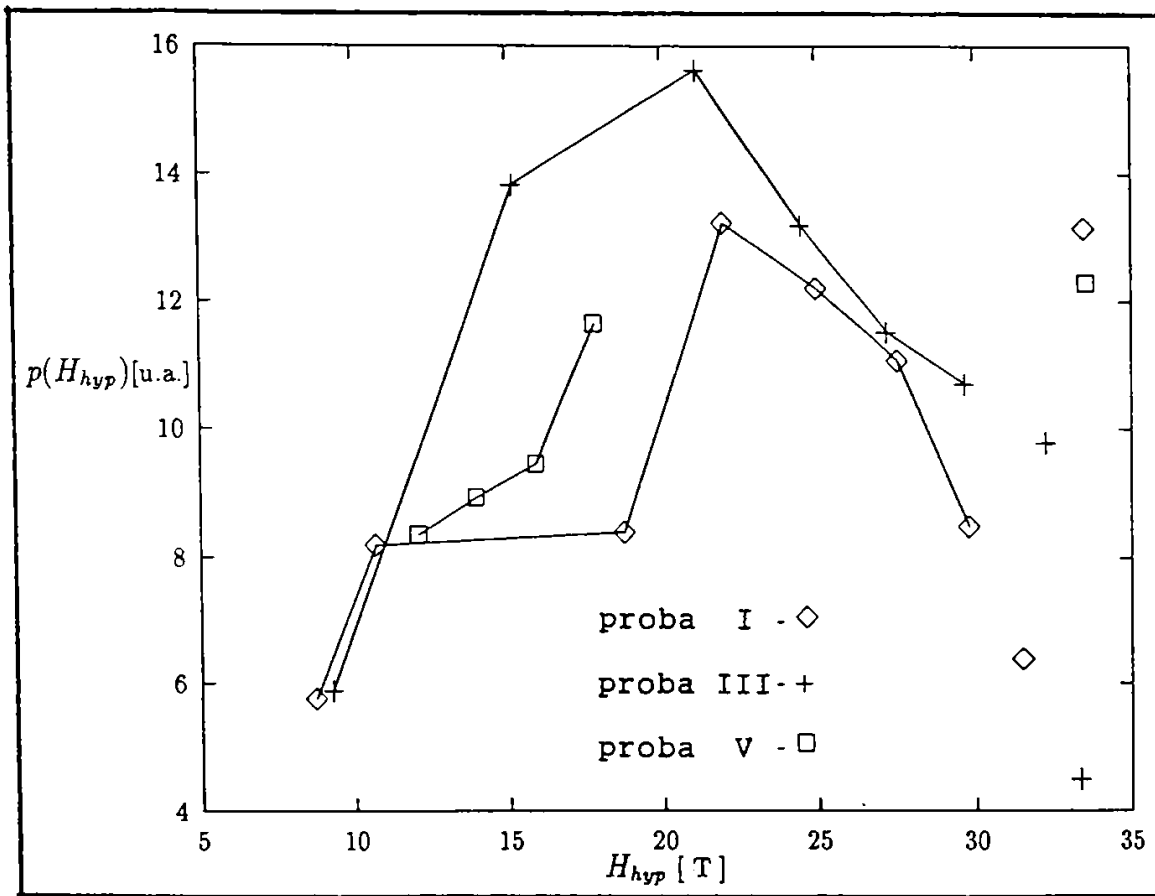


Fig.4.53. Curbele de distribuție ale câmpului hiperfin al fazelor care apar în probele aliate mecanic.

#### 4.13. Caracteristicile magnetice ale pulberilor amorfe și cvasiamorfe Fe-Cr-P.

Așa cum s-a arătat, pulberile amorfe și cvasiamorfe Fe-Cr-P au fost obținute prin măcinare mecanică. În urma acestui proces a avut loc o fărâmițare continuă a particulelor obținându-se pulberi cu un diametru mediu de aproximativ 1  $\mu\text{m}$ .

În legatură cu procesul de fărâmițare al materialelor magnetice o importanță deosebită o prezintă și problema proprietăților magnetice ale particulelor feromagnetice mici.

Astfel, în timpul acestui proces, materialul magnetic inițial, care conține un număr mare de domenii magnetice, poate fi divizat astfel încât dimensiunea particulelor obținute să devină comparabilă cu dimensiunile de echilibru ale domeniului. Datorită procesului de scădere a dimensiunilor particulelor, crește ponderea energiei de suprafață a straturilor de frontieră și această energie devine comparabilă cu energia de volum a câmpului magnetic propriu pe care ar avea-o un eșantion asemănător, dar fără structură de domenii cu flux închis. Deci, prin fărâmițarea continuă a eșantionului se ajunge în situația în care este mai favorabil din punct de vedere energetic ca întreg volumul particulei să fie ocupat de un singur domeniu. Aceasta înseamnă că va lua naștere o stare monodomenială, adică particula se va transforma într-un magnet permanent miniatural [22].

Pentru cunoașterea principalelor caracteristici magnetice, ale pulberilor amorfe și cvasiamorfe obținute, s-au făcut determinări magnetice în starea măcinată mecanic, în starea tratată termic și în starea cristalizată. Încălzirea probelor în vederea relaxării și cristalizării s-a făcut în vid înaintat ( $10^{-5}$  torr).

După mai multe încercări s-a constatat că parametri optimi de încălzire pentru relaxarea probei nr.2 sunt  $\theta = 320$  °C și  $t = 4$  h, iar pentru probele I, III și V aceștia sunt  $\theta = 220$  °C și  $t = 3$  h. Parametri de cristalizare pentru aceste probe s-au stabilit ținând seama de curbele de analiză termică. Astfel proba nr.2 a fost cristalizată la  $\theta = 600$  °C și  $t = 30$  min, iar probele I, III și V au fost cristalizate la  $\theta = 580$  °C și  $t = 30$  min.

Măsurătorile magnetice au fost făcute cu ajutorul magnetometrului cu proba vibrată VSM 7.300, la temperatura ambiantă, la frecvența de vibrație a probei de 82 Hz. Determinările au fost efectuate pe probe cilindrice cu diametrul

de 3 mm și înălțimea de 6 mm, obținute prin compactarea pulberilor cu o soluție de acetat de celuloză.

Astfel, pentru fiecare proba s-a ridicat cilul de histereză în cele trei stări structurale, după măcinarea mecanică, după tratamentul termic de relaxare și după cristalizare. Curba de primă magnetizare a fost determinată numai pentru starea relaxată, iar pe baza acesteia s-a reprezentat variația susceptivității cu câmpul. Pentru ca valorile susceptivității celor patru probe să fie comparabile, determinările au fost efectuate pe probe cu aceeași masă.

Pentru proba nr.2 cele trei curbe de histereză sunt prezentate în figurile 4.54. a, b și c. În figura 4.55. fiind prezentată curba de primă magnetizare pentru starea recoaptă, iar în figura 4.56. variația susceptivității cu câmpul pentru această stare.

Curbele de histereză pentru proba I sunt prezentate în figurile 4.57. a, b și c. Curba de primă magnetizare pentru starea recoaptă este prezentată în figura 4.58., iar variația susceptivității cu câmpul, pentru această stare, în figura 4.59.

În figurile 4.60. a, b și c sunt prezentate ciclurile de histereză pentru proba III. Curba de primă magnetizare pentru acesta probă, în starea recoaptă, este prezentată în figura 4.61., iar variația susceptivității cu câmpul în figura 4.62.

Ciclurile de histereză pentru cele trei stări structurale ale probei V sunt prezentate în figurile 4.63. a, b și c.

Pentru starea recoaptă, a acestei probe, figura 4.64. prezintă curba de primă magnetizare pe baza căreia s-a determinat variația susceptivității cu câmpul, care este prezentată în figura 4.65.

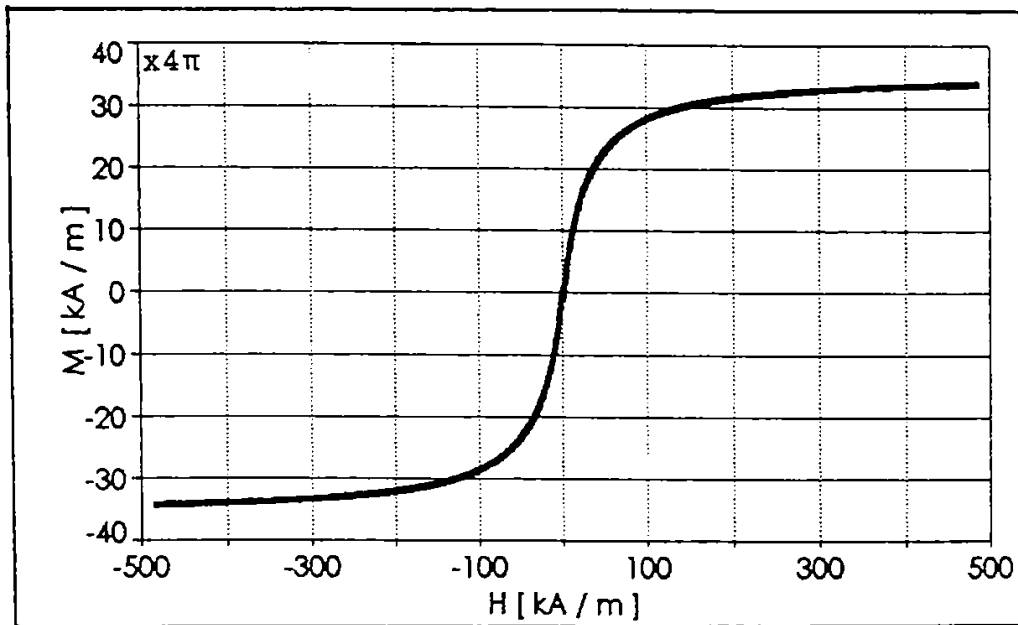
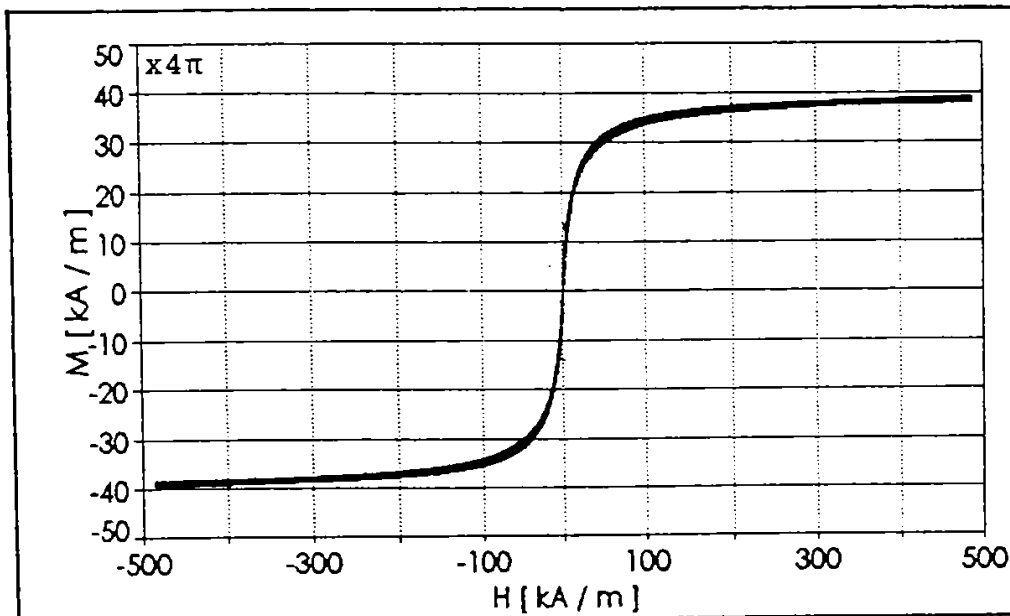
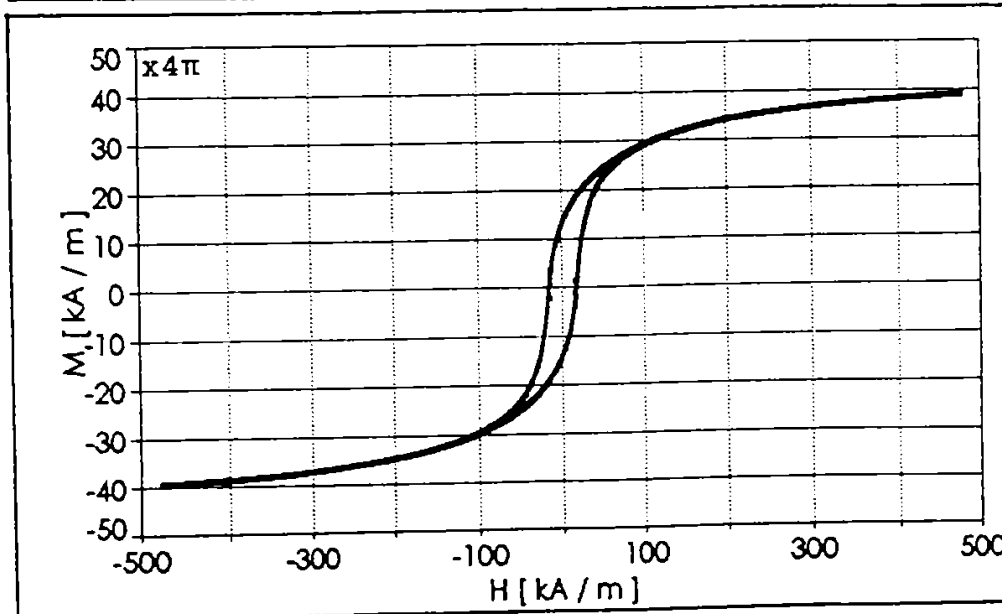


Fig. 4.54. Ciclul de histereză. Proba nr.2.  $\text{Fe}_{82}\text{Cr}_6\text{P}_{12}$

a) MM-425 h.



b) MM-425 h. Recoaptă la  $\theta = 320 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ .



c) MM-425 h. Cristalizată la  $\theta = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ .



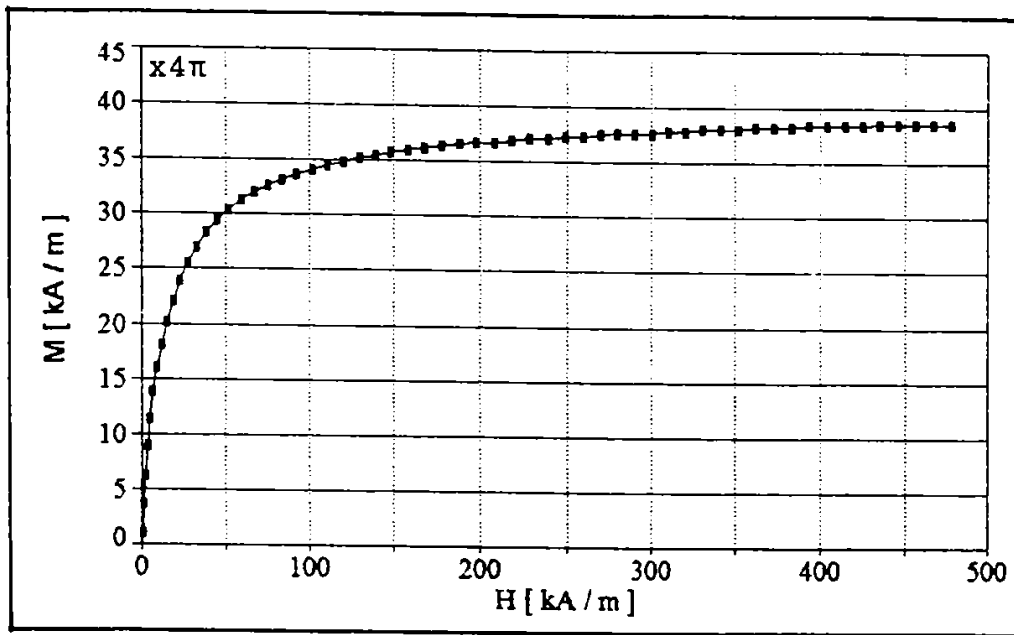


Fig.4.55. Curba de primă magnetizare pentru proba nr.2, recoaptă la  $\theta = 320 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ .

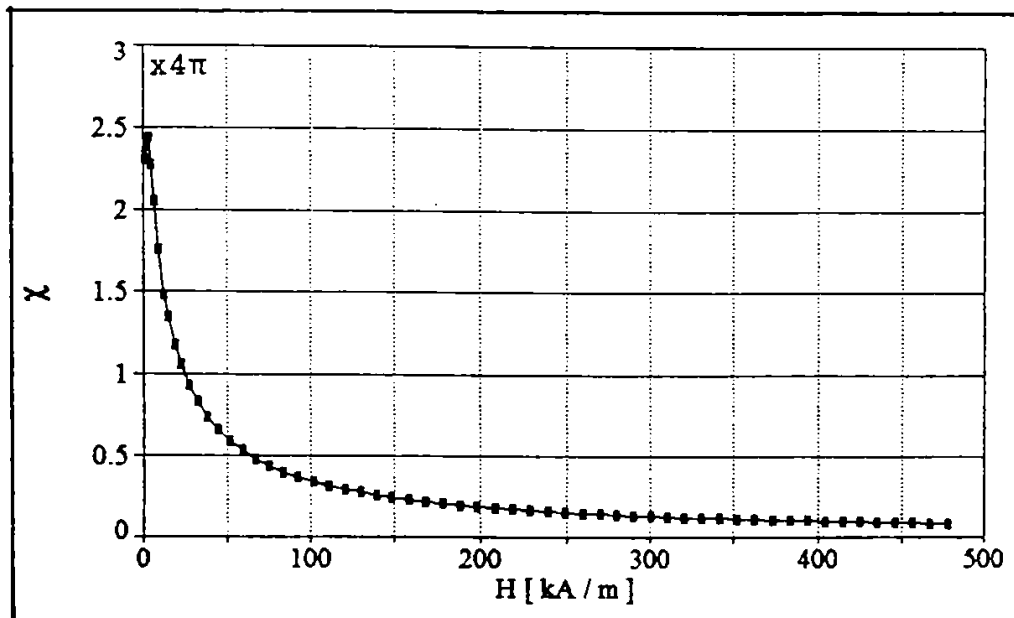


Fig.4.56. Variația susceptivității cu câmpul pentru proba nr.2, în stare recoaptă.

Valorile mărimilor magnetice caracteristice probei nr.2 sunt prezentate în tabelul 4.17.

Tabelul 4.17.

Nr. crt.	Starea probei nr.2.	Valorile mărimilor magnetice.			
		$M_s$ [kA/m]	$M_r/M_s$	$H_c$ [A/m]	$\chi_{\text{max}}$
1.	MM-425 h	439,6	0,0166	2.456	-----
2.	Recoaptă	483,1	0,0043	736	30,8
3.	Cristalizată	483,1	0,310	14.480	-----

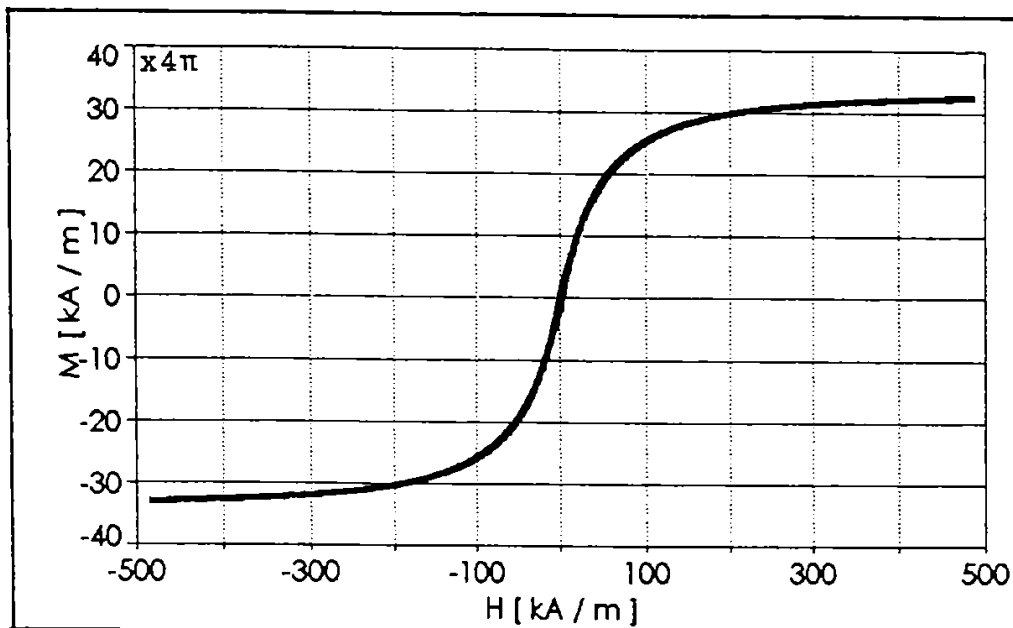
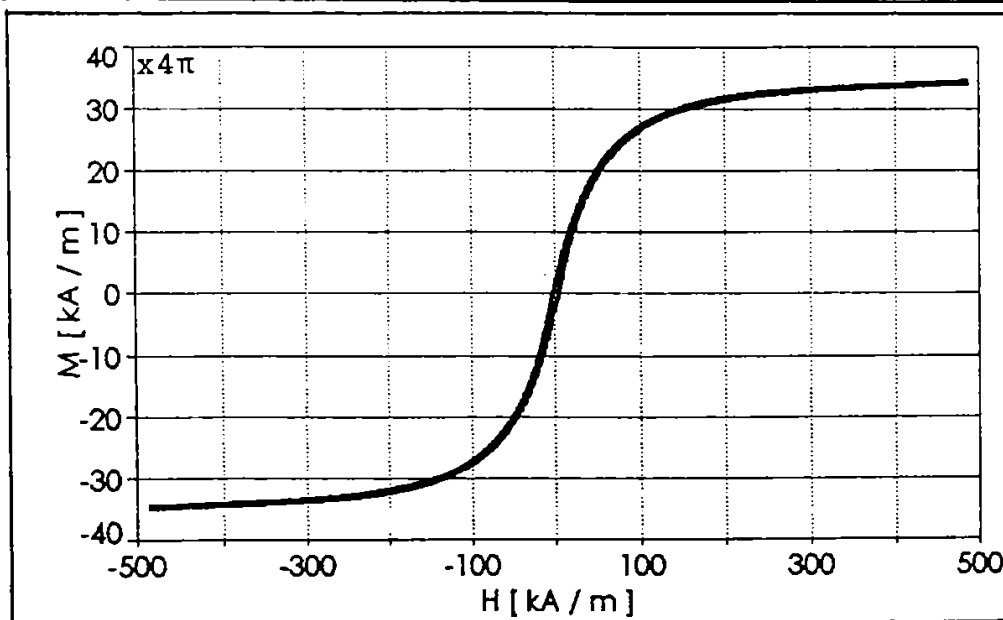
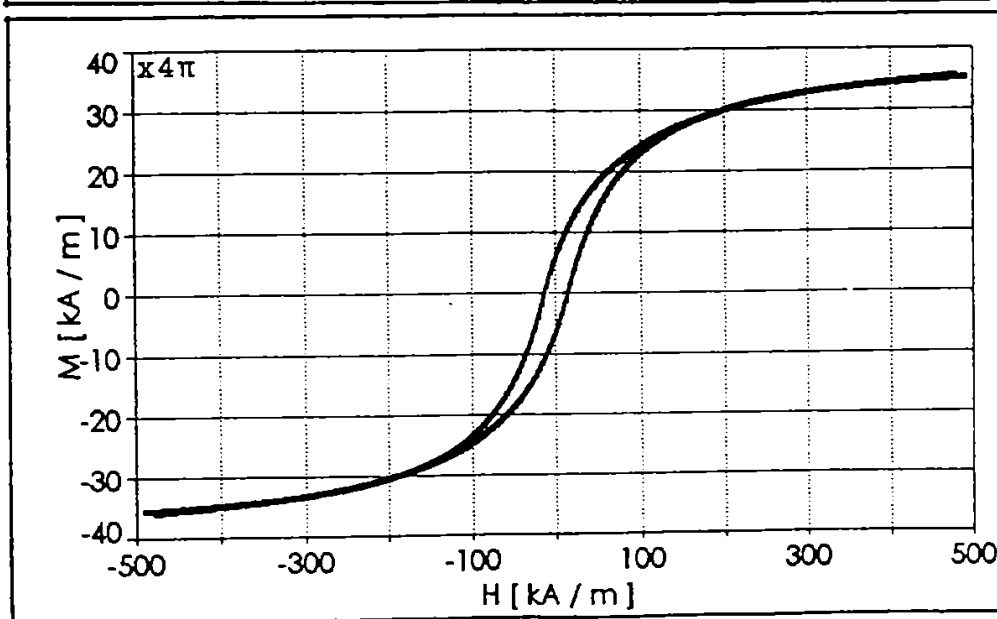


Fig.4.57.  
Ciclul de histereză.  
Proba I.  
 $\text{Fe}_{79}\text{Cr}_1\text{P}_{20}$

a) AM-299 h.



b) AM-299 h.  
Recoaptă la  
 $\theta = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $t = 3 \text{ h}$ .



c) AM-299 h.  
Cristalizată  
la  $\theta = 580 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $t = 30 \text{ min}$ .

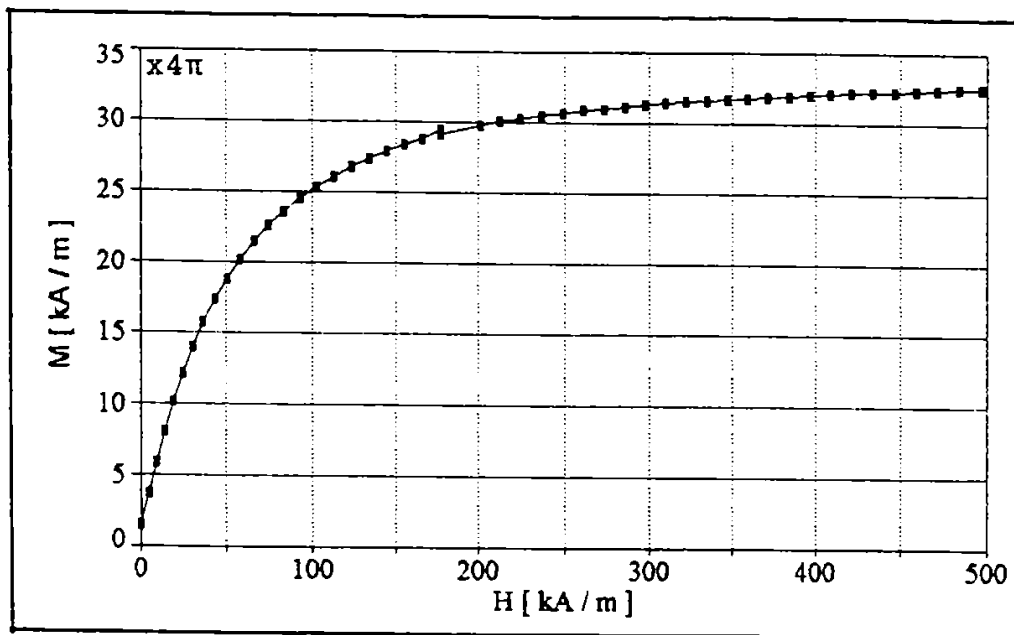


Fig.4.58. Curba de primă magnetizare pentru proba I, recoaptă la  $\theta = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ h}$ .

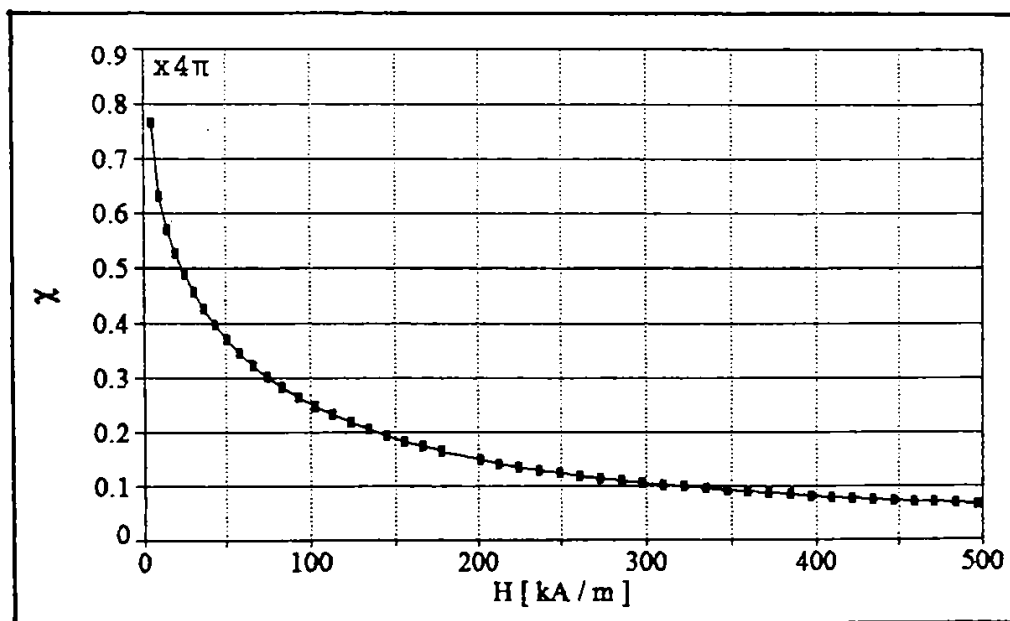


Fig.4.59. Variația susceptivității cu câmpul pentru proba I, în stare recoaptă.

În tabelul 4.18. sunt prezentate valorile mărimilor magnetice caracteristice probei I.

Tabelul 4.18.

Nr. crt.	Starea probei I.	Valorile mărimilor magnetice.			
		$M_s$ [kA/m]	$M_r/M_s$	$H_c$ [A/m]	$\chi_{\text{sat}}$
1.	AM-299 h	423,9	0,059	4.160	-----
2.	Recoaptă	439,6	0,051	3.976	9,69
3.	Cristalizată	439,6	0,180	16.720	-----

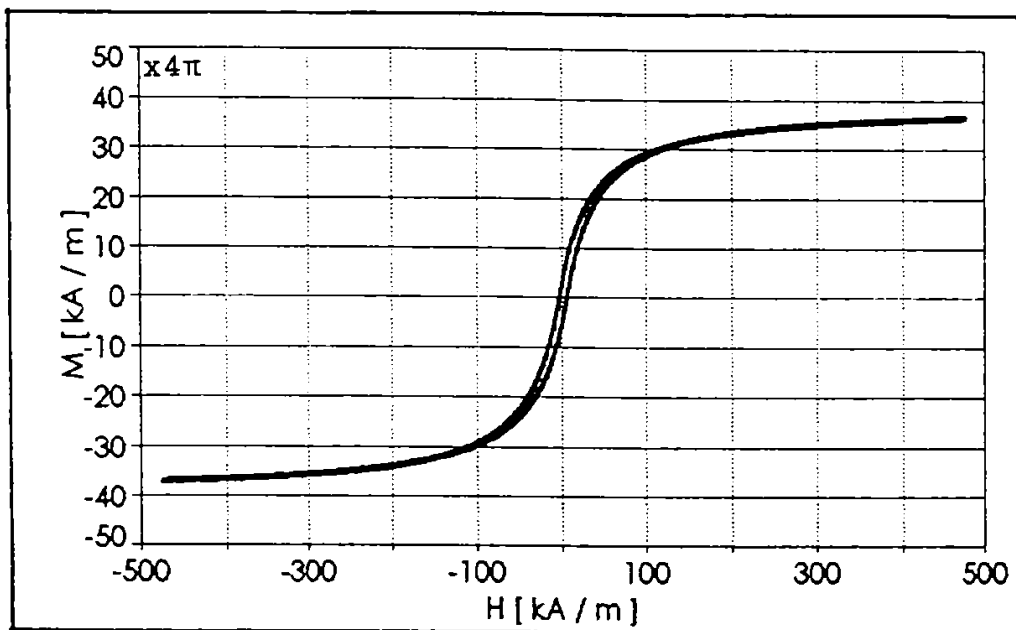
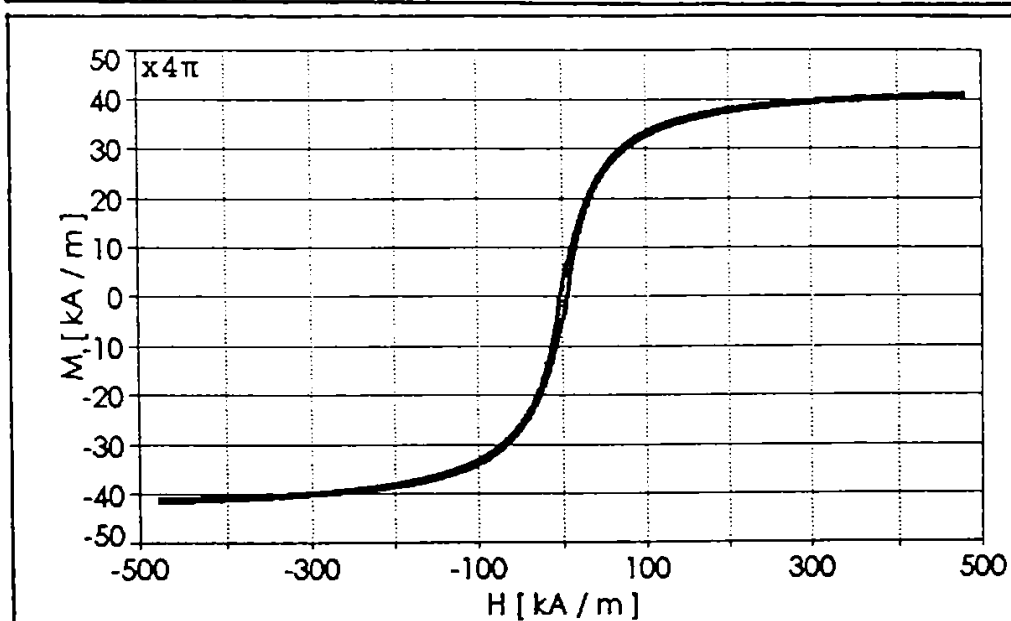
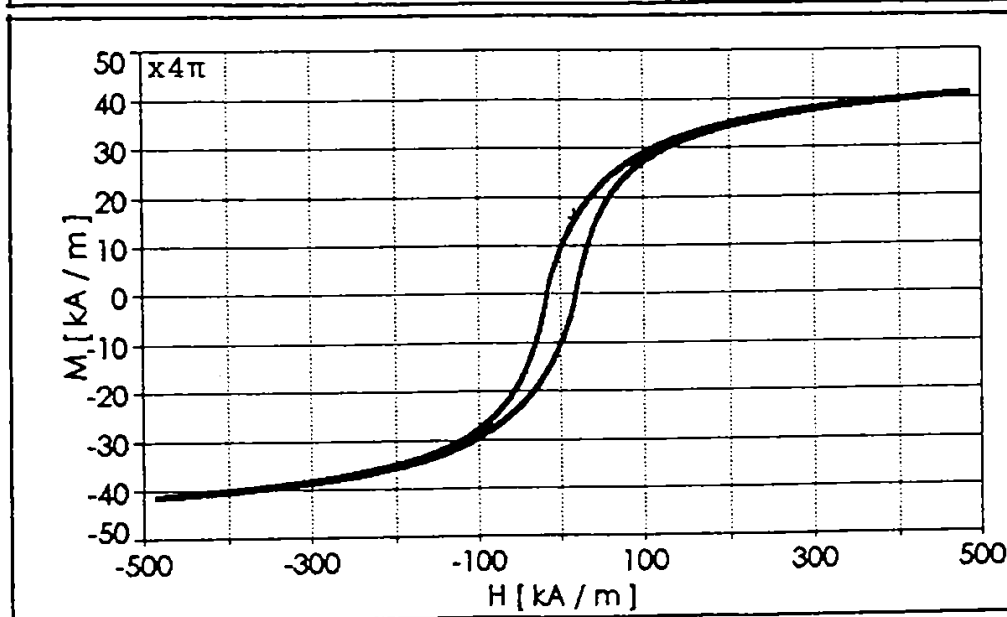


Fig.4.60.  
Ciclul de  
histerază.  
Proba III.  
 $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_3\text{P}_{20}$

a) AM-311 h.



b) AM-311 h.  
Recoaptă la  
 $\theta = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $t = 3 \text{ h}$ .



c) AM-311 h.  
Cristalizată  
la  $\theta = 580 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $t = 30 \text{ min}$ .

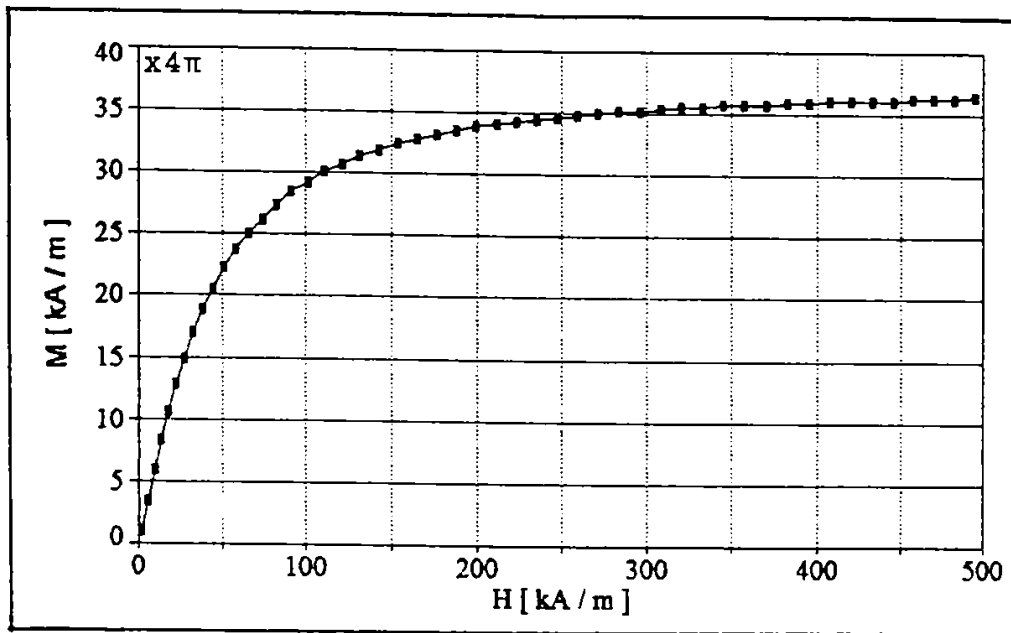


Fig.4.61. Curba de primă magnetizare pentru proba III, recoaptă la  $\theta = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ h}$ .

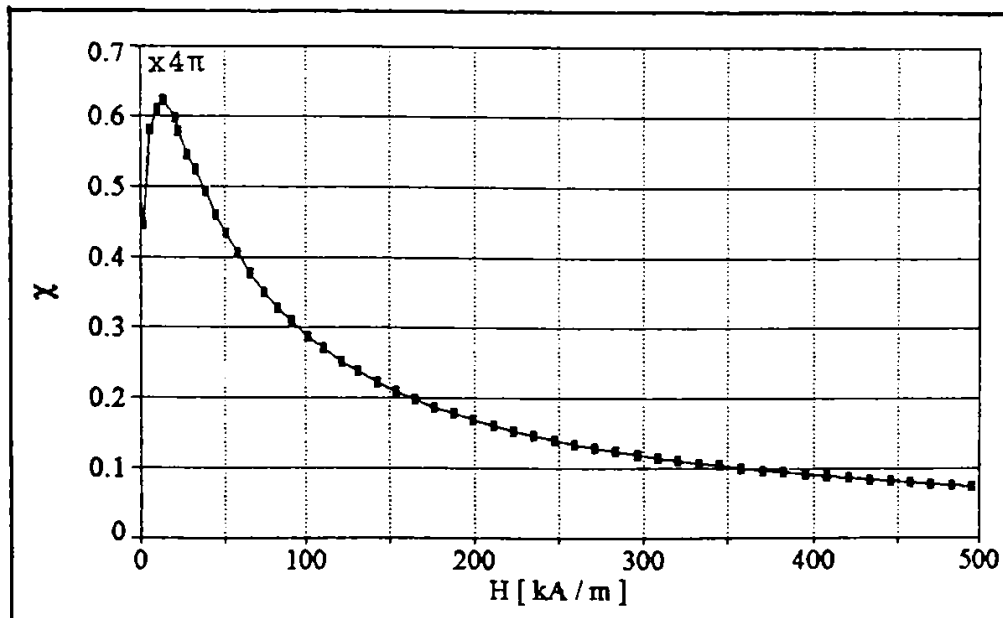


Fig.4.62. Variația susceptivității cu câmpul pentru proba III, în stare recoaptă.

Tabelul 4.19. prezintă valorile mărimilor magnetice caracteristice probei III.

Tabelul 4.19.

Nr. crt.	Starea probei III.	Valorile mărimilor magnetice.			
		$M_s$ [kA/m]	$M_r/M_s$	$H_c$ [A/m]	$\chi_{max}$
1.	AM-311 h	453,2	0,108	3.976	-----
2.	Recoaptă	492,7	0,045	3.288	7,96
3.	Cristalizată	492,7	0,229	17.120	-----

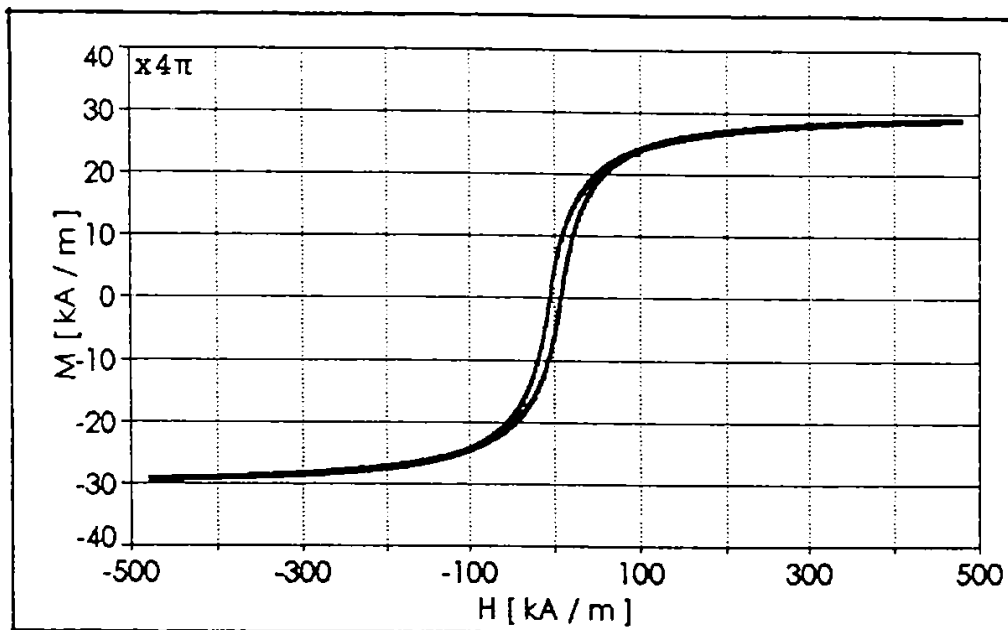
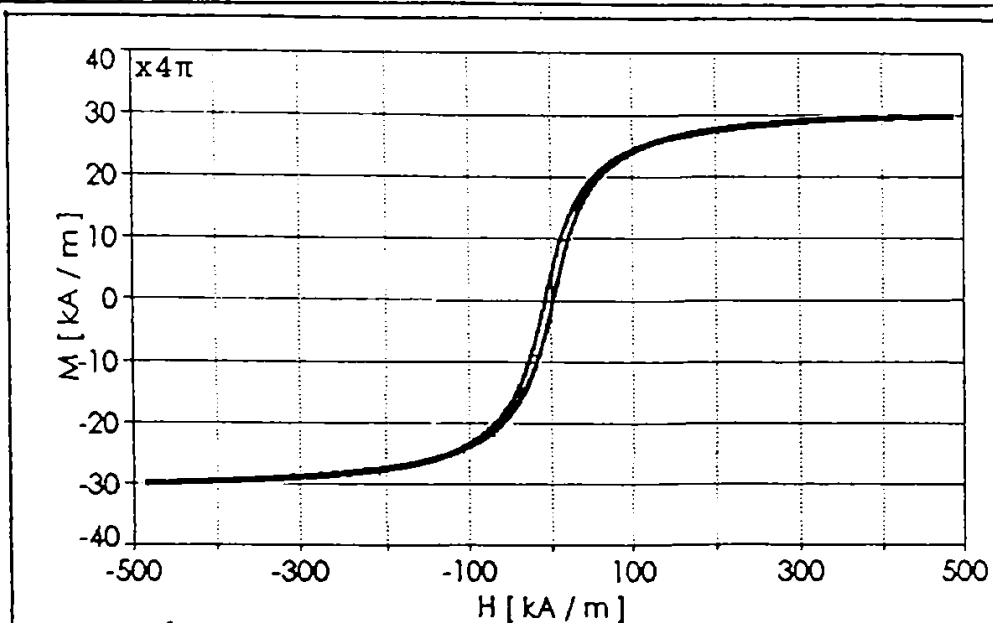
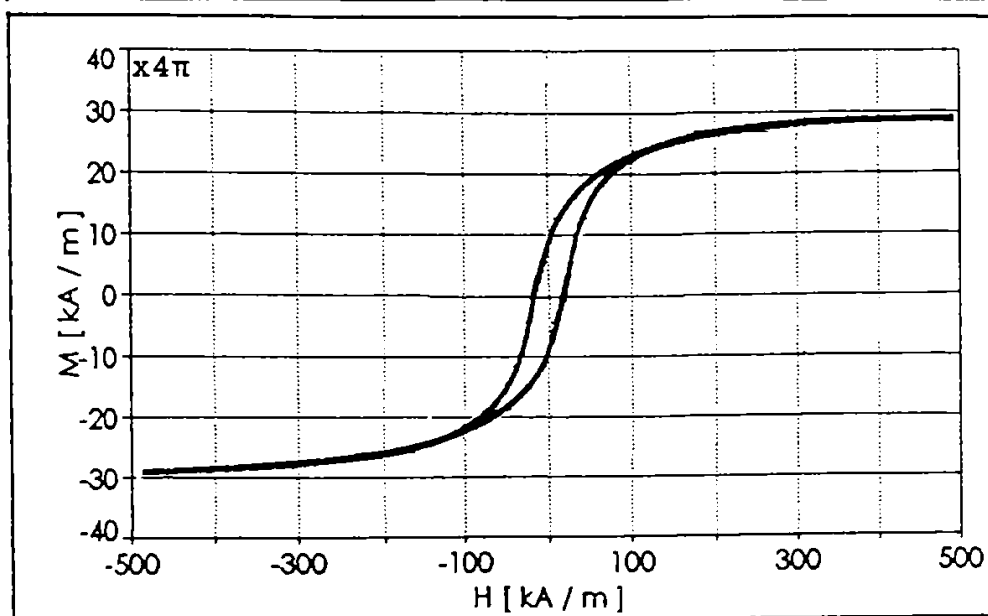


Fig.4.63.  
Ciclul de  
histereză.  
Proba V.  
 $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_7\text{P}_{20}$ .

a) AM-288 h.



b) AM-288 h.  
Recoaptă la  
 $\theta = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
 $t = 3 \text{ h}$ .



c) AM-288 h.  
Cristalizată  
la  $\theta = 580 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $t = 30 \text{ min}$ .

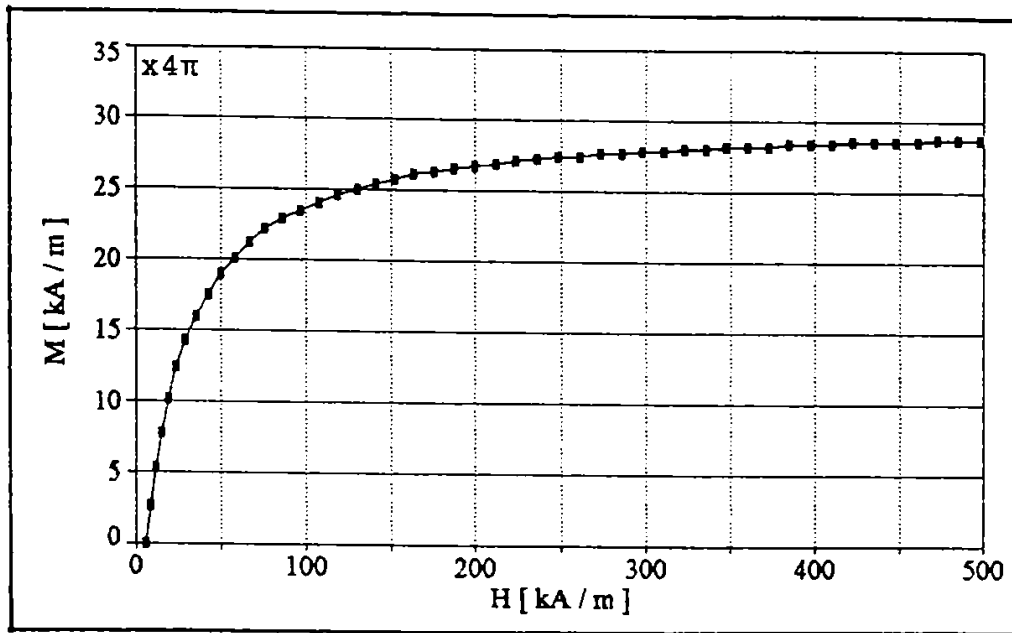


Fig.4.64. Curba de primă magnetizare pentru proba V, recoaptă la  $\theta = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ h}$ .

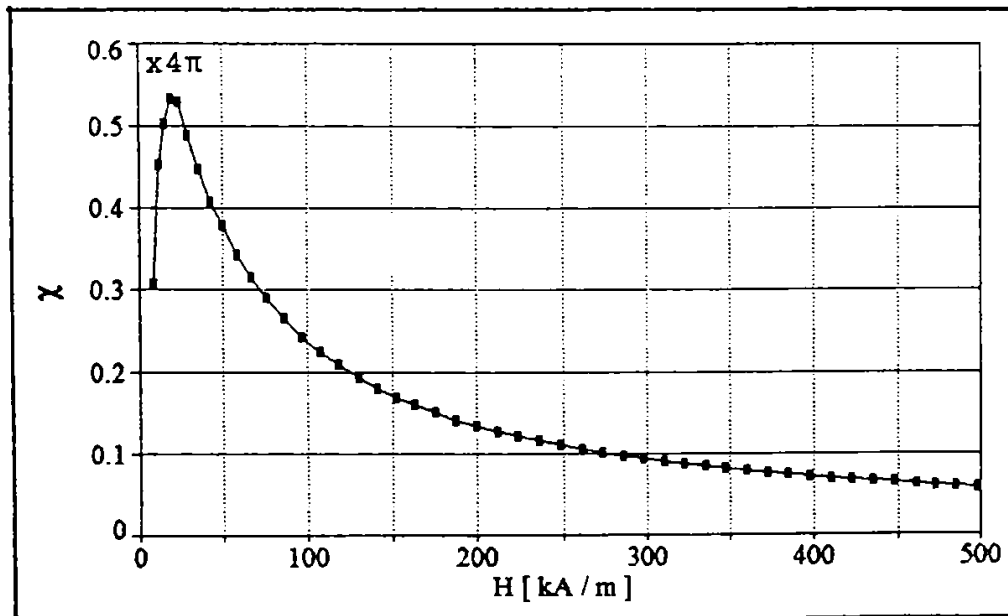


Fig.4.65. Variația susceptivității cu câmpul pentru proba V, în stare recoaptă.

Pe baza măsurătorilor efectuate proba V este caracterizată magnetic prin valorile care sunt prezentate în tabelul 4.20.

Tabelul 4.20.

Nr. crt.	Starea probei V.	Valorile mărimilor magnetice.			
		$M_s$ [kA/m]	$M_r/M_s$	$H_c$ [A/m]	$\chi_{R2X}$
1.	AM-288 h	360,1	0,198	6.000	-----
2.	Recoaptă	362,1	0,098	4.168	6,51
3.	Cristalizată	360,1	0,282	17.120	-----

În concluzie, din analiza curbelor de magnetizare specifice celor trei stări structurale ale probelor amorfe și cvasiamorfe, se constată: - micșorarea câmpului coercitiv în urma relaxării termice în intervalul 6.000 A/m.....736 A/m; - creșterea câmpului coercitiv la cristalizarea probelor, în intervalul 736 A/m ..... 17.120 A/m, creștere datorată în principal apariției limitelor de grăunte; - valori ale susceptivității maxime, relativ mici, cuprinse în intervalul 6,51.....30,8, pulberile având o comportare cvasisuperparamagnetică; și - valori mici ale magnetizației remanente, specifice stării relaxate, cuprinse în intervalul 2,08 kA/m.....35,5 kA/m.

#### 4.14. Concluzii.

Au fost produse pulberi amorfe și cvasiamorfe Fe-Cr-P prin măcinarea mecanică a benzilor amorfe, respectiv prin alierea mecanică a unor amestecuri de pulberi cristaline, cu dimensiunea medie a particulelor în jur de 1  $\mu$ m.

Procesul de măcinare mecanică a avut loc într-o moară cu bile în atmosferă de argon, la un raport bile - material de 40:1, și a durat în medie pentru o probă peste 300 de ore de măcinare continuă. Randamentul producerii acestor materii pulverulente, poate fi mult îmbunătățit dacă se folosește o tehnologie adecvată, mori cu bile de mare energie și o temperatură negativă de lucru, care să mărească fragilitatea materialului de măcinat.

Pulberile amorfe Fe-Cr-P, care au fost obținute prin fărâmițarea avansată a benzilor amorfe, prezintă o bună termostabilitate având temperatura de cristalizare de 437 °C.

Energiile de cristalizare ale acestor pulberi (2,6, 2,7 și 3,8 eV) sunt mai mici decât energiile de cristalizare ale benzilor amorfe din care au fost obținute (2,9 și 4,1 eV). Acest fapt se atribuie suprafeței specifice mari a pulberii amorfe, comparativ cu suprafața specifică a benzii din care provine.

Deși timpul de măcinare al pulberilor cristaline, în vederea amorfizării acestora, a fost destul de mare, s-au obținut pulberi Fe-Cr-P într-o stare structurală numai parțial amorfă.

Procesul de amorfizare parțială al particulelor acestor pulberi este atribuit numeroaselor defecte structurale produse în timpul măcinării, sudării și fragmentării multiple a acestora. Datorită defectelor structurale, de tipul vacanțelor și atomilor



interstițiali, în zona de sudură la rece a două particule a avut loc un intens proces de difuzie care a modificat sensibil ordinea la lungă distanță specifică pulberilor cristaline inițiale.

S-a constatat că o tendință mare de amorfizare o prezintă amestecurile de pulberi cristaline care au o concentrație situată în vecinătatea concentrației eutecticului aliajului respectiv.

Pulberile cvasiamorfe obținute prin aliere mecanică au temperaturi de cristalizare mai mari de 366 °C și energii de activare a cristalizării cuprinse în intervalul 1,1 eV.....2,5 eV.

Pulberile amorfe și cvasiamorfe Fe-Cr-P obținute constituie o clasă de materiale cu structură în afară de echilibru, cu termostabilitate bună, care pot fi utilizate în producerea de produse magnetice de volum cu structură amorfă, respectiv cvasiamorfă, prin compactarea lor cu un liant polimeric.

În vederea cunoașterii mecanismelor care au avut loc în timpul procesului de aliere mecanică al probelor Fe-Cr-P, I-299 h, III-311 h și V-288 h, s-au ridicat spectrele Mössbauer ale acestora pentru stările inițială, aliată mecanic și recristalizată. Astfel s-a constatat că în starea inițială cele trei probe prezintă spectre Mössbauer cu o despicare magnetică hiperfină, atribuită  $Fe_0$ , cu caracteristici corespunzătoare materialelor masive. S-au pus în evidență și trei despicări cuadropolare corespunzătoare unor faze de tipul  $Fe_2P$  și  $FeP$ , care la temperatura camerei sunt paramagnetice. Aria relativă a fazelor feromagnetice este în bună concordanță cu concentrația inițială a acestor probe.

Modificările pronunțate ale spectrelor Mössbauer, după măcinarea mecanică a probelor, evidențiază că pe durata acestui proces a avut loc alierea mecanică, care conduce la formarea aliajului metastabil (amorf) de tipul FeCrP. Totuși produsul final obținut mai conține un procent remanent de faze cristaline de tipul  $Fe_0$ ,  $Fe_2P$  și  $FeP$ . După alierea mecanică se constată creșterea ponderii fazelor feromagnetice, comparativ cu starea inițială, care este mai mare pentru proba I și III. Modificarea mai mică a ponderii acestor faze în cazul probei V este explicată de concentrația mai mare în Cr a acesteia.

Cristalizarea probelor aliate mecanic determină o formă complexă de linii a spectrelor Mössbauer, a căror semilărgime este tipică fazelor cristaline. Probele cristalizate au o comportare total feromagnetică, acesta fiind datorată următoarelor faze:

$Fe_0$ ,  $Fe_3P$  și  $(FeCr)_3P$ .

Modificările pronunțate ale spectrelor Mössbauer, ale celor trei probe, în urma procesului de măcinare mecanică și după cristalizarea acestora, își au explicația în noile tipuri de interacțiuni magnetice care au fost create datorită unui nou aranjament chimic și topologic. Astfel, determinările de spectroscopie Mössbauer vin să confirme rezultatele difracției de raze X cu privire la amorfizarea parțială a acestor probe datorită alierii mecanice [23].

Pentru caracterizarea magnetică a pulberilor amorfe și cvasi-amorfe au fost determinate ciclurile de histereză pentru trei stări structurale ale acestora: naturală, după relaxarea termică și după recristalizare. Determinările au fost efectuate pe probe cilindrice, de același volum, rezultate prin compactarea pulberilor cu o soluție pe bază de acetat de celuloză.

Pentru cunoașterea valorii optime a susceptivității maxime au fost ridicate curbele de primă magnetizare numai pentru starea relaxată termic. În urma determinărilor efectuate s-a constatat că polarizația magnetică de saturație a acestor probe este cuprinsă în intervalul 0,452 T.....0,618 T. Pentru toate probele, s-a constatat că relaxarea structurală micșorează aria ciclului de histereză și mărește valoarea câmpului coercitiv. În această stare valoarea câmpului coercitiv a fost cuprinsă între 736 A/m și 4.168 A/m, valoarea minimă corespunzând pulberii amorfe. Valoarea susceptivității maxime în starea relaxată a probelor a luat valori cuprinse în intervalul 6,51.....30,8, valoarea cea mai mare a corespuns pulberii amorfe. Se remarcă de asemenea valoarea mică a polarizației remanente, în starea relaxată, care este cuprinsă în intervalul 0,0026 T.....0,0445 T. Modul de dependență al susceptivității magnetice în funcție de câmp și valoarea mică a susceptivității maxime indică o comportare cvasisuperparamagnetică a acestor probe.

# CAPITOLUL V

## UTILIZAREA PULBERILOR AMORFE ȘI CVASIAMORFE Fe-Cr-P LA PRODUCEREA SUSPENSIIILOR MAGNETOREOLOGICE

### 5.1. Obținerea suspensiilor magnetoreologice cu particule amorfe și cvasiamorfe Fe-Cr-P.

Suspensiile magnetoreologice (SMR) reprezintă un nou material cu structură reversibilă, a cărui vâscozitate poate fi controlată magnetic [1], [2]. Acestea se obțin prin dispersia unor particule feromagnetice cu dimensiunea de aproximativ 1  $\mu\text{m}$  într-un lichid. La aplicarea unui câmp magnetic particulele feromagnetice se structurează și suspensia inițială, care prezintă consistența unui ulei de transformator, se rigidizează, vâscozitatea ei crescând de zeci de ori. Procesul este reversibil, astfel încât, atunci când se înlătură câmpul magnetic, vâscozitatea suspensiei revine la cea inițială. Caracteristicile reologice ale acestora depind de mai mulți factori printre care enumerăm:

- proprietățile magnetice și caracteristicile dimensionale ale particulelor feromagnetice;
- natura lichidului de dispersie;
- raportul masic, pulbere feromagnetică-lichid de dispersie.

Condițiile pe care trebuie să le satisfacă o suspensie magnetoreologică sunt: - să prezinte stabilitate în intervalul de temperatură  $-40\text{ }^{\circ}\text{C} \dots +150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; - particulele să prezinte remanență cât mai mică și să nu interacționeze chimic cu lichidul de dispersie; - să nu sedimenteze; - să prezinte un timp de răspuns și de relaxare de ordinul milisecundelor; - în aplicațiile practice să necesite surse de putere de până la 25 V și 2 A.

Aplicațiile practice ale acestui nou tip de material se bazează pe controlul vibrațiilor și amortizarea acestora, prin modificarea vâscozității lor de către un câmp magnetic comandat de factorul care produce vibrațiile [3], [4].

Având în vedere dimensiunile particulelor pulberilor amorfe și cvasiamorfe Fe-Cr-P, obținute în urma măcinării mecanice, s-a efectuat dispersia ultrasonică a aceleiași mase de pulbere, din fiecare probă, în aceeași cantitate de lichid. Înainte de dispersie pulberile feromagnetice au fost supuse tratamentului termic de relaxare. Astfel au fost obținute patru probe de SMR, notate cu indicii 2, I, III și V, cu următoarele densități:  $\rho_2 = 5\text{ g/cm}^3$ ;

$\rho_I = 4,8 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{III} = 4,6 \text{ g/cm}^3$  și  $\rho_v = 4,5 \text{ g/cm}^3$ .

Aspectul structural al lichidului de dispersie, care este un amestec dintr-o emulsie polimerică, cu denumirea comercială XK 432 și o substanță lichidă, cu denumirea comercială G 28, este evidențiat în imaginea de microscopie electronică din figura 5.1.

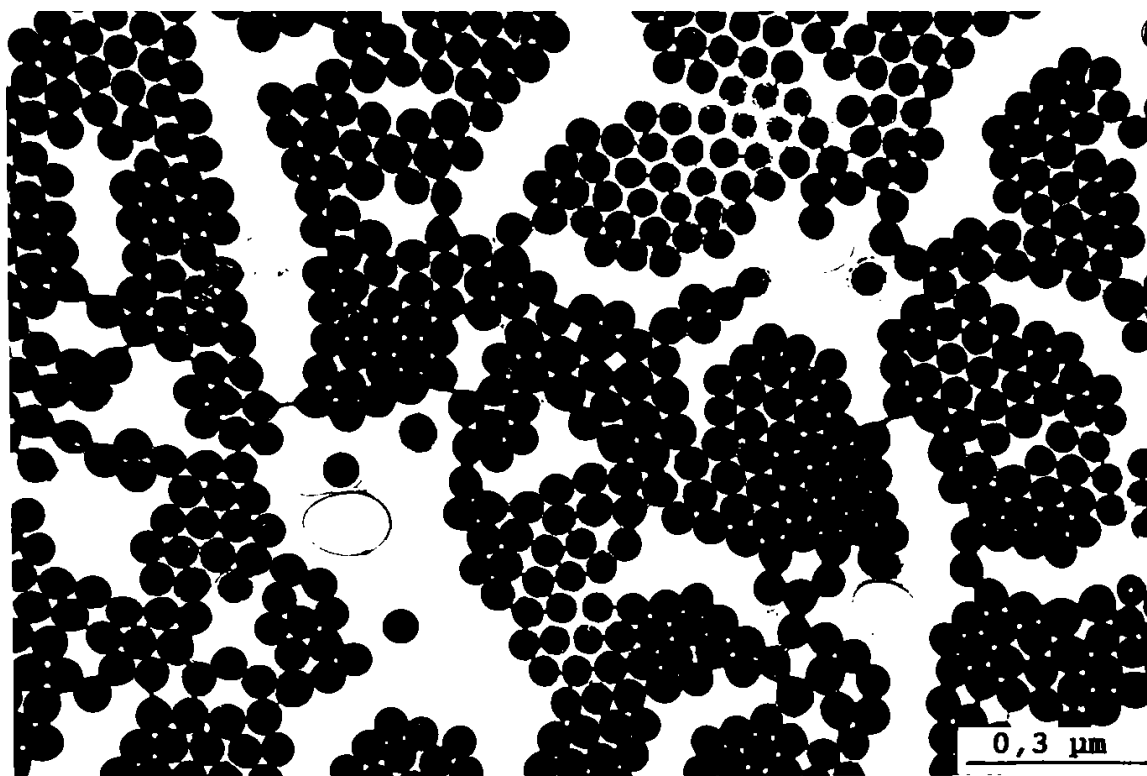


Fig.5.1. Aspectul structural al lichidului de dispersie.

Se observă că aceasta prezintă în structură grupări macromoleculare cu dimensiunea de  $0,05 \mu\text{m}$ . Aspectul structural al celor patru SMR a fost prezentat în figurile 4.3, 4.24, 4.26 și 4.28. Explicația dispersiei acestor particule feromagnetice, cu diametrul mediu relativ mare, se datorează adsorbției unui strat macromolecular al lichidului de dispersie de către fiecare particulă.

## 5.2. Caracteristicile magnetoreologie ale suspensiilor Fe-Cr-P.

Pentru cunoașterea factorului de creștere al vâscozității celor patru SMR, sub influența câmpului magnetic, au fost efectuate determinări experimentale, la temperatura ambiantă, cu ajutorul dispozitivului prezentat schematic în figura 5.2. Acesta este un sistem de doi cilindri cu diametrul interior de 15 mm, prevăzuți

cu pistoane care culisează cu frecare relativ mică, uniți printr-o conductă cu diametrul interior de 3 mm și lungimea de 25 mm.

Asupra pistonului superior au fost exercitate diverse forțe, iar în dreptul conductei de legătură dinre cei doi cilindri s-a stabilit un anumit câmp magnetic.

Viteza de deplasare a pistoanelor atât în absența câmpului magnetic, cât și în prezența acestuia a fost de 1 mm/s [5] [6].

În tabelul 5.1. se prezintă valorile forței și ale câmpului magnetic, pentru viteza de deplasare a pistoanelor de 1 mm/s, pentru cele patru SMR.

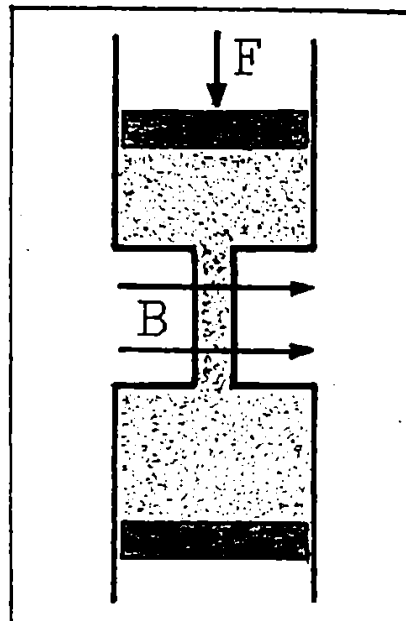


Fig.5.2. Schema sistemului dublu cilindru.

Tabelul 5.1.

Nr. crt.	F [N]	Inducția magnetică [T].			
		Proba.			
		nr. 2	I	III	V
1.	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2.	20,1	0,041	0,054	0,075	0,09
3.	30,3	0,077	0,09	0,10	0,14
4.	40,6	0,102	0,119	0,135	0,178
5.	52,7	0,130	0,154	0,18	0,21
6.	64,8	0,155	0,179	0,20	0,252
7.	85,0	0,183	0,224	0,26	0,29
8.	98,0	0,202	0,244	0,274	----

Pe baza acestor valori au fost reprezentate în figura 5.3. curbele de magnetovâscozitate ale celor patru suspensii. Se constată astfel, că cea mai bună comportare magnetoreologică, în condițiile date, o prezintă SMR-2, a cărei vâscozitate a crescut de nouă ori sub acțiunea unui câmp magnetic de numai 0,2 T.

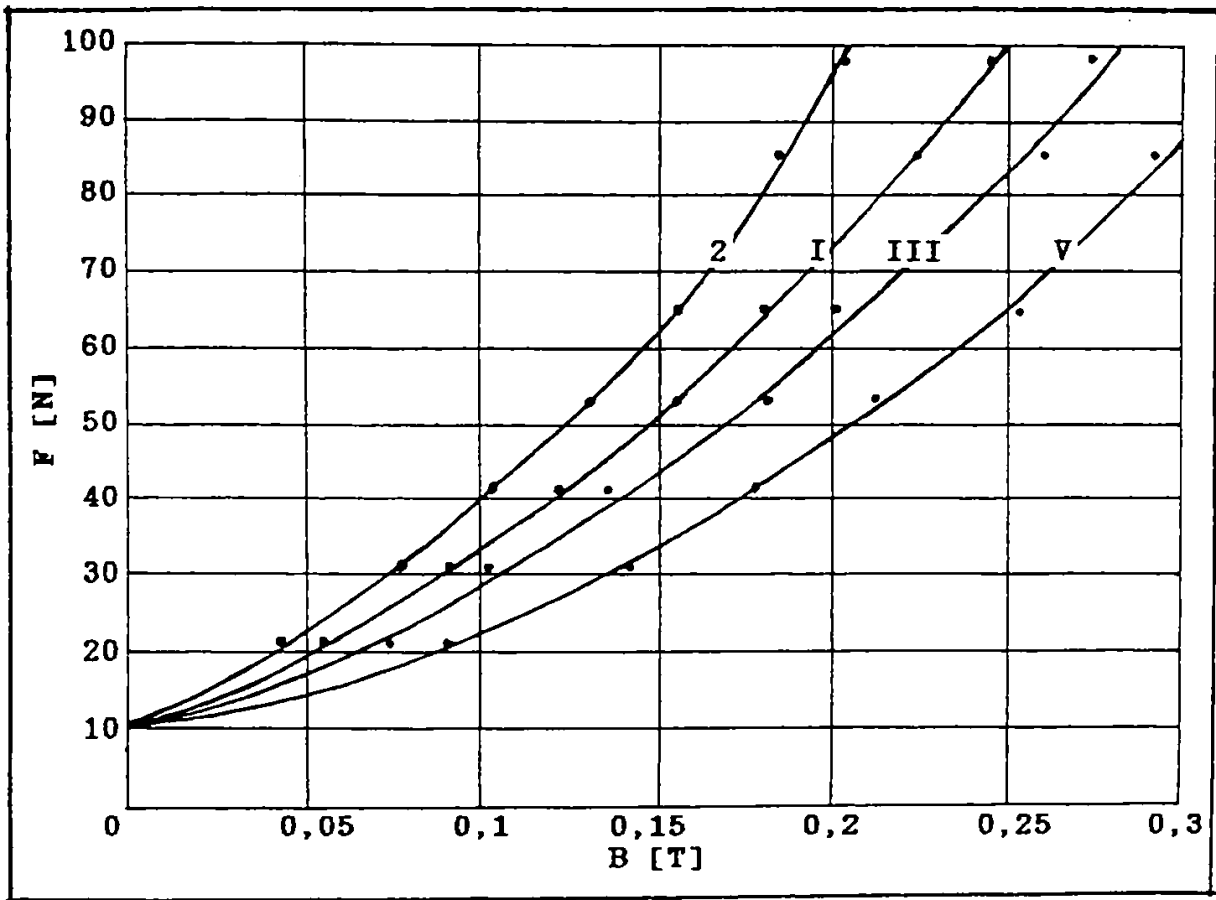


Fig.5.3. Curbele de magnetovâscozitate ale SMR.

Pentru cunoașterea mecanismului de rigidizare a SMR, sub acțiunea câmpului magnetic, s-au efectuat observații ale structurii acestora prin microscopie optică prin transmisie. Astfel în figura 5.4. și 5.5. sunt prezentate aspectele structurale ale SMR-2, pentru două orientări diferite ale câmpului magnetic.

Se constată astfel că sub influența câmpului magnetic suspensia are o structură specifică, datorită interacțiunilor magnetice dintre particule. O astfel de structură, necesitând la deformare forțe de forfecare mai mari, se caracterizează implicit printr-o vâscozitate mai mare.



Fig.5.4. Aspectul structural al SMR-2 sub acțiunea câmpului magnetic longitudinal.

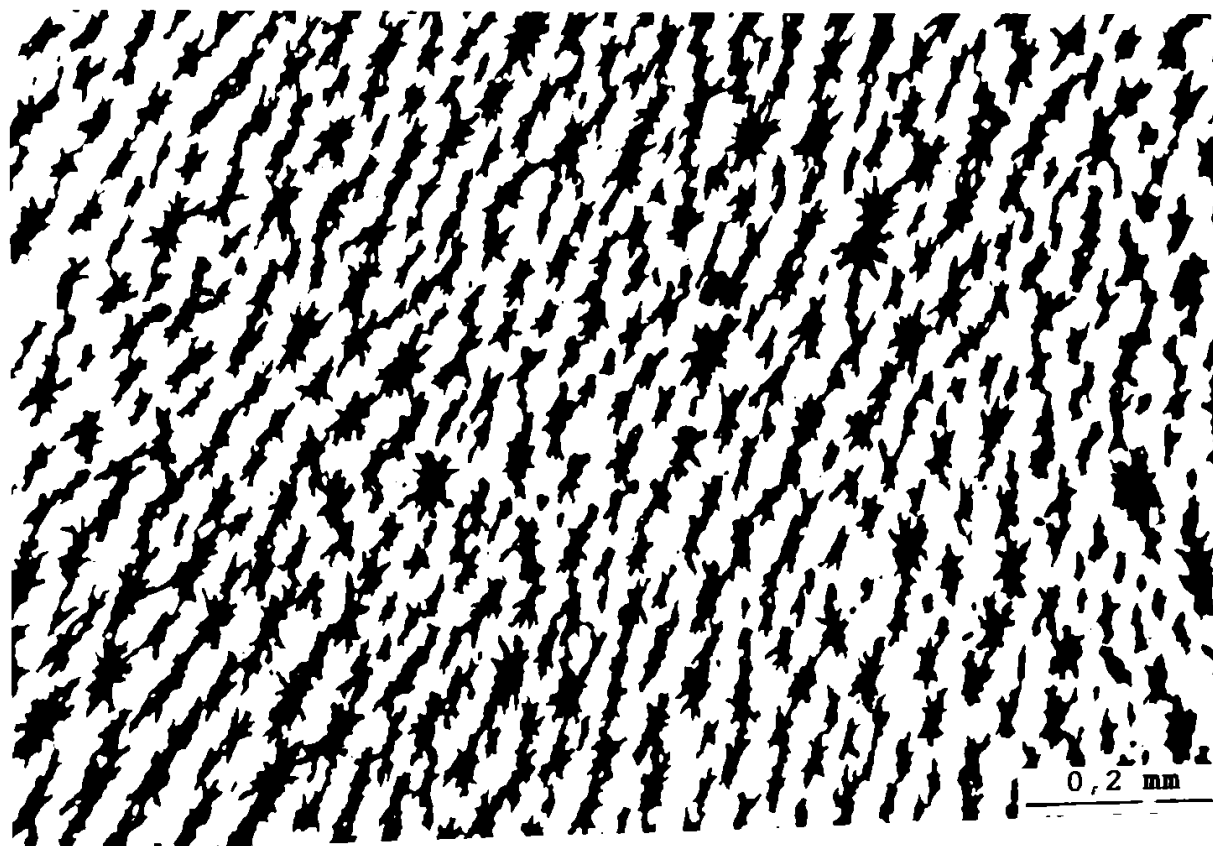


Fig.5.5. Aspectul structural al SMR-2 sub acțiunea câmpului magnetic transversal.

### 5.3. Stabilitatea în timp și cu temperatura a suspensiilor magnetoreologice.

Pentru cunoașterea stabilității chimice în timp, a SMR, au fost efectuate difracții de raze X, atât în momentul preparării, figura 5.6.a., cât și la un an după preparare, figura 5.6.b.

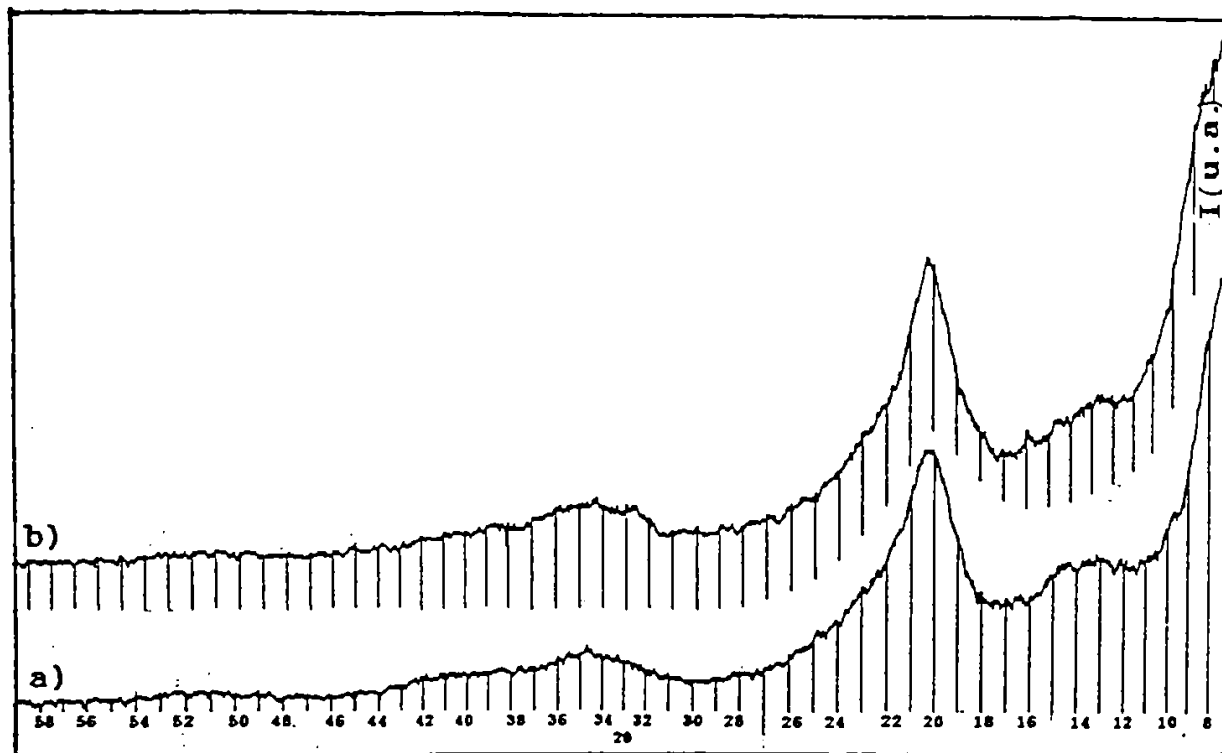


Fig.5.6. Difractogramele de raze X ale SMR-2. a) - în momentul preparării; și b) - la un an după preparare.

Determinările au fost efectuate cu difractometrul "Dron 3" (40 kV și 30 mA) cu radiația  $X_{K\alpha}$  a Mo ( $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ ), în aceleași condiții experimentale. Din analiza acestei figuri se constată identitatea celor două spectre de difracție, caracteristice SMR-2, ceea ce înseamnă că particulele feromagnetice nu au interacționat cu lichidul de dispersie. O comportare asemănătoare în timp au prezentat și celelalte SMR.

Pentru cunoașterea temperaturii maxime de utilizare a acestor suspensii s-a efectuat analiza termică a acestora. În figura 5.7., se prezintă curbele TG, DTG, și DTA, obținute pentru SMR-2., la viteza de încălzire de 10 °C/min la instalația "Derivatograph C".

Din analiza acestor curbe se constată că acest compozit nu prezintă transformări structurale până la temperatura de 100 °C,



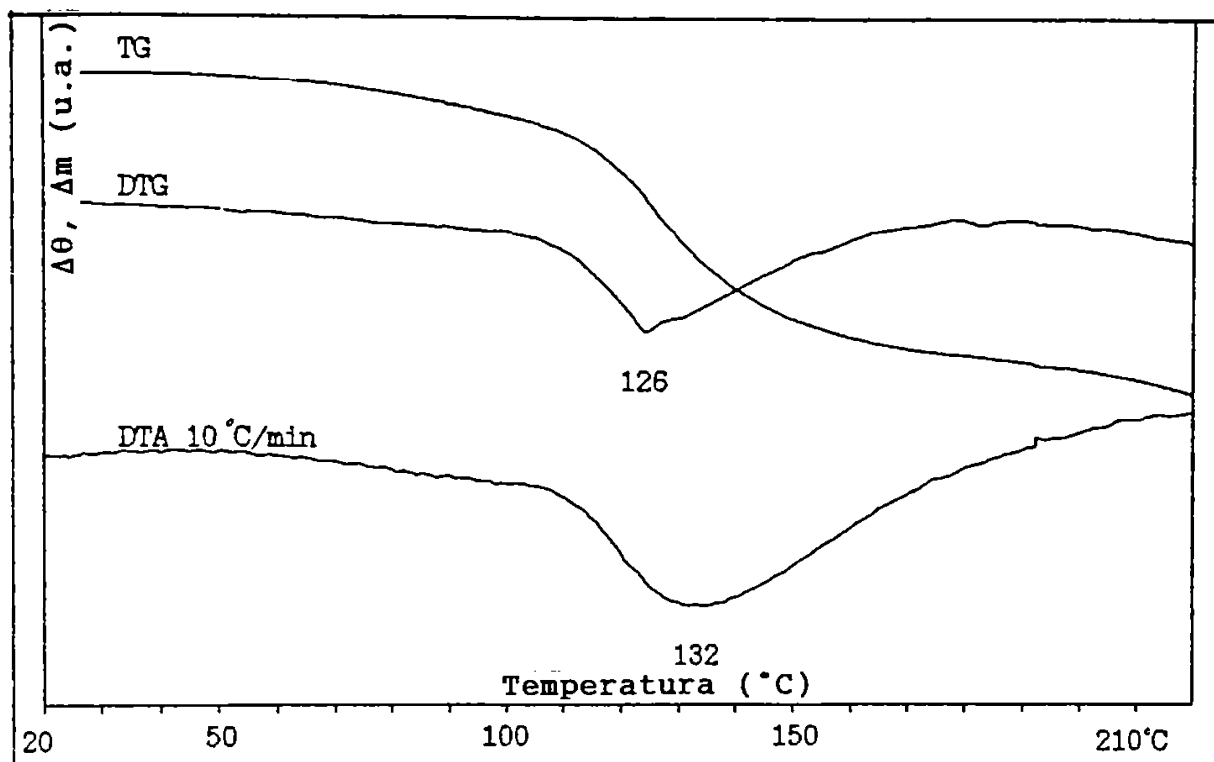


Fig.5.7. Curbele de analiză termică pentru SMR-2

deci în mod practic el poate fi utilizat sub 100 °C.

În urma determinărilor vâscozității lichidului de dispersie cu scăderea temperaturii s-a constatat că apar modificări semnificative ale vâscozității acestuia numai sub -25 °C.

În concluzie, rezultă că intervalul de temperatură în care pot fi utilizate cele patru suspensii magnetoreologice în dispozitivele pentru controlul și amortizarea vibrațiilor este de -25 °C.....+100 °C.

#### 5.4. Concluzii.

Având în vedere caracteristicile dimensionale ale particulelor pulberilor amorse și cvasiamorfe, proprietățile lor magnetice și nu în ultimul rând procedeul de obținere, care le-a conferit o suprafață specifică și o reactivitate superficială mare, acestea s-au utilizat pentru producerea suspensiilor magnetoreologice (SMR). Astfel prin dispersia ultrasonică a acestora într-o emulsie polimerică au fost obținute patru probe de SRM cu densitățile cuprinse între 4,5 g/cm<sup>3</sup> și 5 g/cm<sup>3</sup>. Acestea constituie un nou tip de material cu structura reversibilă a cărei vâscozitate poate fi controlată magnetic.

În urma determinării factorului de creștere al vâscozității acestora sub influența câmpului magnetic, într-un dispozitiv dublu cilindru, s-a constatat că cea mai bună comportare o prezintă SMR-2. Vâscozitatea acesteia crescând de nouă ori sub acțiunea unui câmp magnetic de numai 0,2 T. Identitatea spectrelor de difracție de raze X ale acestor suspensii, în momentul preparării și la un an după aceea, confirmă buna stabilitate chimică a acestora.

Determinările privind stabilitatea lor cu temperatura le recomandă că pot fi utilizate în intervalul cuprins între -25 °C și +100 °C.

Dintre posibilele dispozitive în care pot fi utilizate aceste suspensii amintim amortizoarele de vibrații, limitatoarele de cursă, cuplajele elastice, frânele electromagnetice, etc. Aceste dispozitive au caracteristici superioare, comparativ cu dispozitivele clasice similare, datorită controlului magnetic al vâscozității acestor medii în limite largi, sub influența factorului perturbator.

# CAPITOLUL VI

## CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI CONCLUZII FINALE

În această lucrare au fost cercetate unele aliaje metalice amorfe din familia Fe-Cr-P atât sub formă de bandă cât și sub formă de pulbere.

Astfel, cercetările întreprinse au avut ca prim scop cunoașterea modului de influență al parametrilor tehnologici și metalurgici asupra proprietăților magnetice ale benzilor amorfe și pulberilor amorfe și cvasiamorfe Fe-Cr-P.

Al doilea scop al lucrării a constat în utilizarea pulberilor amorfe și cvasiamorfe Fe-Cr-P la producerea unui nou tip de material și anume suspensiile magnetoreologice (SMR).

Contribuțiile tezei se evidențiază în plan teoretic, experimental și aplicativ.

Contribuțiile în plan teoretic au constat în realizarea unor studii documentare care au permis să se stabilească principalii factori cinetici, tehnologici și metalurgici în vederea obținerii benzilor metalice amorfe și pulberilor amorfe și cvasiamorfe.

Cu privire la realizarea benzilor metalice amorfe a fost analizat procesul de tranziție de la topitura metalică la solidul amorf. În acest context este analizat modul de variație al vâscozității lichidului suprarăcit cu temperatura și se pune în evidență rolul vitezei de răcire. În vederea cunoașterii valorii critice a vitezei de răcire a topiturii metalice, analiza cineticii de amorfizare a fost abordată pe baza evoluției parametrilor solidificării, frecvența de germinare I și viteza de creștere a solidului U.

\* A fost rescrisă ecuația Johnson-Mehl-Avrami ca o dependență dintre timpul minim de incubație  $t_1$  și gradul de subrăcire  $\Delta T$ , pentru formarea unei fracții minime  $x$  de cristale detectabilă prin metodele actuale.

\* Au fost ridicate curbele TTT pentru aliajele Fe-Cr-P, pe baza dependenței  $t_1 = f(\Delta T)$  și a valorilor date în literatură pentru proprietățile acestor aliaje.

\* S-a determinat că viteza critică de răcire a topiturii metalice pentru suprimarea cristalizării acestor aliaje este de  $1,6 \cdot 10^5$  K/s.

\* Au fost analizate condițiile de turnare în cazul procedurii "planar flow casting" și au fost stabiliți ca principali parametri ai procesului de elaborare, presiunea de ejecție a topiturii și turația rolei.

Referitor la producerea pulberilor cvasiamorfe, a fost analizat mecanismul amorfizării prin aliere mecanică, pe baza variației energiei libere cu concentrația, în cazul unui sistem de aliaje binare.

\* Au fost stabilite proporțiile și starea compozițională a pulberilor cristaline care au fost supuse amorfizării prin aliere mecanică.

În plan experimental prin această lucrare au fost aduse contribuții la producerea benzilor amorfe și pulberilor amorfe și cvasiamorfe și la analiza caracteristicilor geometrice, structurale, de termostabilitate și a proprietăților magnetice ale acestora.

În vederea producerii benzilor amorfe s-a optat pentru procedeul "planar flow casting".

\* A fost optimizată o instalație de elaborat benzi amorfe, care a fost proiectată și construită în cadrul colectivului nostru de cercetare.

Această instalație a permis reglarea și controlul temperaturii până la  $1.350$  °C, a turației rolei până la  $3.500$  rot/min. și turnarea unei cantități maxime de  $200$  g de aliaj la presiuni de ejecție care au putut fi modificate până la  $3 \cdot 10^5$  Pa.

\* Topirea prealiajelor s-a efectuat cu un cuptor cu rezistență electrică de  $2,4$  KW, conceput și realizat în acest scop.

\* Pentru elaborarea benzilor amorfe s-au folosit creuzete refractare de ceramică pe bază de  $Al_2O_3$ , care au fost produse pe baza experimentărilor proprii.

Elaborarea benzilor amorfe s-a efectuat în două etape. În prima etapă au fost elaborate din materiile prime prealiajele, iar în a doua etapă din acestea au fost obținute benzile amorfe cu ajutorul instalației de elaborat benzi.

\* Au fost stabilite două criterii experimentale în vederea selectării prealiajelor din care au fost elaborate benzile amorfe:  
- prealiajele să prezinte o temperatură de topire cât mai mică; și  
- concentrația în P a acestora să fie în vecinătatea concentrației eutectice din sistemul Fe-P (16,75% at.)

Satisfacerea acestor criterii a reclamat efectuarea mai multor topiri și alieri, urmate de analize termice diferențiale și determinări de compoziție chimică.

\* Au fost produse trei mărci de aliaje Fe-Cr-P, în vederea elaborării benzilor amorfe, care au fost simbolizate astfel:

AL.1. -  $Fe_{82}Cr_{1,2}P_{15,6}C_{0,5}Si_{0,3}Mn_{0,2}$ , cu  $\theta_t = 941$  °C;

AL.2. -  $Fe_{79,5}Cr_{2,9}P_{16,6}C_{0,67}Si_{0,22}Mn_{0,1}$ , cu  $\theta_t = 1.120$  °C;

AL.3. -  $Fe_{76,7}Cr_{6,4}P_{15,3}C_{0,9}Si_{0,4}Mn_{0,3}$ , cu  $\theta_t = 1.182$  °C.

S-au elaborat benzi amorfe pentru aceleași dimensiuni ale duzei creuzetului de 0,45 mm x 3 mm, situată la distanță constantă de 0,5 mm față de rolă, la aceeași presiune de ejecție a topiturii de  $10^5$  Pa, pentru două turații ale rolei de 1.000 rot/min. și 1.500 rot/min .

\* A fost pusă în evidență starea structurală amorfă a benzilor elaborate prin difracția radiației  $X_{K\alpha}$  a Mo.

Difractogramele ridicate în intervalul unghiular  $2\theta = 7^\circ \dots 59^\circ$ , cu ajutorul difractometrului "Dron 3" la parametri de funcționare  $U = 40$  KV și  $I = 40$  mA, prezintă două maxime largi centrate pe unghiurile  $2\theta$  de  $20^\circ$  și  $35^\circ$ , forma lor fiind specifică unei solid cu structură amorfă.

\* S-a determinat că mărirea turației rolei conduce la scăderea grosimii medii a benzilor amorfe astfel: - pentru aliajul AL.1., de la 52  $\mu\text{m}$  la 35  $\mu\text{m}$ ; - pentru aliajul AL.2., de la 50  $\mu\text{m}$  la 32  $\mu\text{m}$ ; și pentru aliajul AL.3., de la 48  $\mu\text{m}$  la 25  $\mu\text{m}$ .

Această modificare a grosimii medii a benzilor elaborate se datorează creșterii vitezei de extracție a topiturii și creșterii turnabilității acestora datorită măririi conținutului de crom.

Deoarece performanțele benzilor amorfe sunt dependente de termostabilitatea lor, au fost determinate temperaturile și energiile de cristalizare prin analiză termică diferențială cu ajutorul aparatului "Derivatograf C".

\* S-a determinat că indiferent de aliaj, procesul de cristalizare al benzilor amorfe se desfășoară în două etape, cristalizarea începând la temperaturi mai mari de 470 °C;

\* S-a determinat că energiile de cristalizare ale benzilor amorfe iau valori cuprinse în intervalul 2,5 eV:....5 eV.

Acest fapt se datorează pe de o parte parametrilor metalurgici, iar pe de altă parte parametrilor de elaborare.

Astfel, s-a constatat că atât temperatura cât și energia de cristalizare cresc cu creșterea turației rolei, datorită creșterii vitezei de răcire la elaborarea acestora.

\* A fost evidențiată prin difracția razelor X natura produșilor de cristalizare ai benzilor amofe, de tipul  $Fe_0(Cr,P)$  și  $Fe_3P$ , iar prin analiză microscopică electronică aspectul lor sub formă de grăunți de soluție solidă și amestec mecanic.

Referitor la producerea pulberilor metalice amorfe, prin măcinarea benzilor și prin alierea mecanică a unor amestecuri de pulberi cristaline, au fost aduse următoarele contribuții:

Măcinarea benzilor amorfe obținute prin procedeul "planar flow casting" și a amestecurilor de pulberi cristaline s-a efectuat într-o moară cu bile a cărei cuvă de măcinare a fost modificată în acest scop. Astfel măcinarea, benzilor amorfe și a pulberilor crtistaline, s-a efectuat în atmosferă de argon la presiunea de  $3 \cdot 10^5$  Pa, după ce în prealabil cuva morii a fost vidată la  $10^{-5}$  torr.

\* Prin măcinarea mecanică a benzilor amorfe s-a produs pulberea amorfă  $Fe_{82}Cr_6P_{12}$ , cu dimensiunea medie a particulelor de 1.173 nm.

În vederea evidențierii formei și mărimii particulelor acesteia s-a reușit dispersia ei într-o emulsie polimerică și examinarea la microscopul electronic prin transmisie Tesla BS 613.

Starea structurală a acestei pulberi a fost cercetată prin difracția radiației  $X_{I0}$  a Mo. Difractogramele ridicate sunt asemănătoare cu acelea ale benzilor amorfe.

\* A fost investigat mecanismul de cristalizare al pulberii amorfe  $Fe_{82}Cr_6P_{12}$ .

Pentru cunoașterea acestuia, probe din această pulbere au fost recoapte izoterm în vid ( $10^{-5}$  torr) pentru câteva valori ale temperaturii și timpului. Difractogramele de raze X ridicate arată că se formează și cresc cantitativ următoarele faze  $Fe_0(Cr,P)$ ,  $FeP$  și  $FeP_2$ , pe măsura măririi valorii parametrilor de cristalizare, ceea ce înseamnă că reacția de cristalizare este de tip eutectic.

\* A fost cercetată termostabilitatea pulberii amorfe  $\text{Fe}_{82}\text{Cr}_6\text{P}_{12}$ .

Analiza termică diferențială arată ca ea prezintă o bună termostabilitate, având temperatura de cristalizare de 437 °C și energii de cristalizare de 2,58 eV, 2,73 eV și 3,78 eV.

\* Au fost produse prin aliere mecanică cinci pulberi cvasiamorfe, din care cea mai pronunțată tendință de amorfizare au prezentat-o următoarele:  $\text{Fe}_{79}\text{Cr}_1\text{P}_{20}$  (I),  $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_3\text{P}_{20}$  (III) și  $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_7\text{P}_{20}$  (V).

Dimensiunile medii ale particulelor acestora, determinate în urma vizualizării lor prin microscopie electronică, au fost de: 912 nm (I), 931 nm (III) și 957 nm (V).

\* A fost confirmat procesul de amorfizare prin aliere mecanică prin difracția radiației  $X_{\text{Mo}}$  a Mo și prin spectrometrie Mössbauer.

Astfel, s-a constatat că în urma procesului de aliere mecanică, atât spectrele de raze X, cât și spectrele Mössbauer, au aspecte asemănătoare cu spectrele benzilor metalice amorfe.

\* S-a arătat prin analiza termică diferențială că pulberile produse prin aliere mecanică au temperaturi de cristalizare mai mari decât 366 °C și energii de cristalizare cuprinse în intervalul 1,1 eV.....2,5 eV.

Pentru cunoașterea dependenței proprietăților magnetice a acestor materiale feromagnetice de factorii metalurgici și tehnologici, probe din acestea au fost analizate cu ajutorul magnetometrului cu probă vibrată VSM 7.300.

Determinările valorilor mărimilor magnetice,  $J_s$  (polarizația magnetică),  $H_c$  (câmpul coercitiv),  $\chi$  (susceptivitatea magnetică),  $P_h$  (pierderile prin histereză) și  $M_r/M_s$  (raportul dintre magnetizația remanentă și magnetizația de saturație), a necesitat ridicarea ciclurilor de histereză și a curbelor de primă magnetizare, atât pentru starea naturală, cât și pentru starea relaxată termic a acestora.

\* S-au determinat valorile polarizației magnetice,  $J_s$ , ale benzilor amorfe, în funcție de compoziție, acestea fiind de: 1,65 T pentru AL.1.; 1,44 T pentru AL.2. și 1,29 T pentru AL.3.

Cum cele trei aliaje prezintă concentrații în P și în elementele însoțitoare (C, Si, Mn) aproape constante se constată scăderea valorii lui  $J_s$  la cerșterea conținutului de Cr din două

motive. Pe de o parte, datorita micșorarii numarului de atomi de fier din unitatea de volum, iar pe de altă parte, datorită alinierii antiferomagnetice a momentelor atomilor de fier de către atomii de crom.

\* Au fost determinate valorile mărimilor magnetice ale benzilor elaborate în starea naturală, în funcție de concentrația în Cr și de turația rolei.

Astfel aceste mărimi, în ordinea AL.1., AL.2., AL.3., au luat următoarele valori:

- pentru  $v = 1.000$  rot/min.:

$H_c = 16,5; 11,8; 9,8$  A/m;  $\chi = 38.950; 43.422; 50.955;$

$P_h = 50; 35,6; 24,01$  J/m<sup>3</sup>/ciclu;  $M_r/M_s = 0,829; 0,781; 0,770;$

- pentru  $v = 1.500$  rot/min.:

$H_c = 14,2; 10,8; 8$  A/m;  $\chi = 42.993; 47.315; 57.324;$

$P_h = 39,91; 28,35; 16,31$  J/m<sup>3</sup>/ciclu;  $M_r/M_s = 0,750; 0,721; 0,654;$

Pentru îmbunătățirea cracteristicilor magnetice ale benzilor amorfe s-a făcut recoacerea izotermă la 350 °C, timp de 1, 2 și 3 h.

\* Au fost determinate valorile mărimilor magnetice ale benzilor amorfe elaborate, pentru tratamentul optim de relaxare structurală ( $\theta = 350$  °C și  $t = 2$  h.) în funcție de turația rolei și de concentrația în crom.

Astfel aceste mărimi, în ordinea AL.1., AL.2., AL.3., au luat următoarele valori:

- pentru  $v = 1.000$  rot/min.

$H_c = 7,8; 6,2; 5,1$  A/m;  $\chi = 54.457; 64.480; 73.060.$

$P_h = 24,51; 16,38; 9,66$  J/m<sup>3</sup>/ciclu;  $M_r/M_s = 0,477; 0,390; 0,363.$

- pentru  $v = 1.500$  rot/min.

$H_c = 5,9; 4,1; 3$  A/m;  $\chi = 62.969; 70.398; 82.802.$

$P_h = 14,76; 8,93; 5,48$  J/m<sup>3</sup>/ciclu;  $M_r/M_s = 0,363; 0,286; 0,232.$

\* S-a arătat că mărirea turației rolei de la 1.000 rot/min. la 1.500 rot/min. și concentrației cromului de la 1,2 % at. la 6,4 % at. îmbunătățesc semnificativ proprietățile magnetice ( $H_c$ ,  $\chi$ ,  $P_h$ , și  $M_s/M_r$ ) ale benzilor amorfe, pentru toate cele trei compoziții.

Având în vedere valorile caracteristicilor magnetice ale tablei silicioase (3,3 % Si),  $J_s = 1,47$  T,  $H_c = 8$  A/m,  $\chi = 40.000$ , se constată că benzile metalice amorfe Fe-Cr-P pot să fie un bun înlocuitor al acesteia la confecționarea tolelor de transformator.



\* Au fost determinate valorile mărimilor magnetice ale probelor formate din pulberile amorfe și cvasiamorfe atât în starea naturală cât și după tratamentele termice de relaxare structurală.

Astfel, s-a găsit că proba formată din pulberea amorfă  $Fe_{82}Cr_6P_{12}$  se caracterizează în starea optimă de relaxare termică ( $\theta = 320$  °C,  $t = 4$  h) prin următoarele valori ale mărimilor magnetice:  $J_s = 0,607$  T,  $H_c = 736$  A/m și  $\chi = 30,8$ .

În urma determinărilor mărimilor magnetice pe probele formate din cele trei pulberi cvasiamorfe s-a constatat că cele mai bune valori corespund stării optime de relaxare termică ( $\theta = 220$  °C și  $t = 3$  h).

Astfel valorile mărimilor magnetice în ordinea I, III, V sunt:

$$J_s = 0,552; 0,619; 0,454 \text{ T};$$

$$H_c = 3.976; 3.288; 4.168 \text{ A/m};$$

$$M_s/M_T = 0,051; 0,045; 0,098;$$

$$\chi = 9,69; 7,96; 6,51.$$

Modul de dependență al susceptivității magnetice în funcție de câmp și valoarea mică a susceptivității maxime a pulberilor produse indică o comportare cvasisuperparamagnetică a acestora.

În plan aplicativ prin această lucrare, ținând cont de caracteristicile dimensionale și magnetice ale pulberilor amorfe și cvasiamorfe, se pun bazele producerii suspensiilor magnetoreologice (SMR) la noi în țară.

\* S-au produs patru probe de suspensii magnetoreologice, prin dispersia pulberilor Fe-Cr-P într-o emulsie polimerică, având densitățile cuprinse în intervalul  $4,5 \text{ g/cm}^3 \dots 5 \text{ g/cm}^3$ .

\* S-a determinat factorul de creștere al vâscozității SMR sub influența câmpului magnetic într-un dispozitiv dublu cilindru conceput în acest sens.

S-a găsit că cea mai bună comportare o are suspensia produsă cu pulberea amorfă, a cărei vâscozitate a crescut de nouă ori sub influența unui câmp magnetic de numai  $0,2$  T.

\* A fost confirmată stabilitatea SMR în timp prin difracția razelor X efectuată în condiții identice, în momentul producerii acestora și la un an de la prepararea lor, prin identitatea spectrogramelor.

\* S-a determinat că intervalul de temperatură în care SMR prezintă stabilitate este cuprins între  $-25$  °C și  $+100$  °C.

Prezenta teză de doctorat nu are pretenția de a fi epuizat problematica producerii și caracterizării aliajelor metalice amorfe Fe-Cr-P, ci mai degrabă ea poate fi considerată ca un punct de plecare în cercetarea interdisciplinară în continuare a acestora.

Dintre direcțiile care ar trebui abordate în continuare, având în vedere contribuțiile aduse prin această teză, ne referim la:

- elaborarea de noi familii de aliaje amorfe și cvasiamorfe, în special cele care au în compoziție pământuri rare, sub formă de benzi, fire și pulberi, în vederea producerii materialelor magnetice moi și dure;

- analiza caracteristicilor structurale, magnetice și de termostabilitate, ale acestor materiale amorfe și utilizarea lor la producerea miezurilor magnetice;

- optimizarea producerii suspensiilor magnetoreologice și utilizarea acestora la producerea dispozitivelor pentru controlul și amortizarea vibrațiilor.

# BIBLIOGRAFIE

## Capitolul I.

- [1]. DUWEZ P. - Les verres metallique. La Recherche nr.88, 1987, p.340-348.
- [2]. HASEGAWA R. - Amorphous Magnetic Materials, A History. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 100, 1991, p.1-12.
- [3]. DUVEZ P., LIN H.C.S. - Journal of Applied Physics, 38, 1967, p.4096.
- [4]. GUTHERODT J.H., BECK H. - Glassy Metals I - Topics in Applied Physics, (Springer-Verlag, Berlin), vol.46, 1981.
- [5]. DAVIS A.L., DE CRISTAFARO N., SMITH H.C. - Technology of Metallic Glasses, Conference on Metallic Glasses: Science and Technology, 30 June-4 July 1980, Budapest, Hungary.
- [6]. CĂLUGARU GH., APACHIȚEI I., CĂLIMAN R., TURCU L.O., BUJOREANU GH.L. - Pulberi metalice amorfe. Ed. Plumb, Bacău, 1995, p.32.
- [7]. HENRY M., GRENECHE M.J., BOURROUS M., VARRET F. - Proprietes magnetiques de verres metalliques  $MT_{80}Me_{20}$ . Memoires et Etudes Scientifiques Revue de Metallurgie - Mai 1985, p.233-245.
- [8]. CHEN S.H., LEAMY J.H., MILLER E.C. - Preparation of Glassy Metals. Ann. Rev. Mater. Sci., 10, 1980, p.363-391.
- [9]. TURNBULL D. - Thermodynamics and Kinetics of Formation of the Glass State and Initial Devitrification. Physics of Non-Crystallide Solids Ed. J.A. Prins, John Wiley, New York, 1965, p.41-56.
- [10]. DUBOIS M.J. - Preparation, proprietes et exploitation des verres metalliques. Traitement thermique, 222, 1988, p.21-31.
- [11]. TURNBULL D., COHEN H.M. - J. Chem. Phys. 29, 1985, p.1049.
- [12]. HILLIG B.W., - Reser, Smith and Insley, eds., Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts (American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1962) 77.
- [13]. GÂDEA S., PETRESCU M., PETRESCU N. - Aliaje amorfe solidificate ultrarapid. vol.1. Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1988.

- [14]. ȘERBAN.V.A. - Studii și cercetari asupra materialelor amorse cu proprietăți magnetice deosebite. Teză de doctorat, Universitatea "Politehnica" Timișoara, 1991.
- [15]. LIȚĂ M. - Influența conținutului în Cr și P asupra caracteristicilor magnetice ale aliajelor amorse Fe-Cr-P. Referatul II., 1996.
- [16]. LIȚĂ M. - Procese și mecanisme ce apar la solidificarea metalelor amorse. Referatul I., 1995.
- [17]. TAKAYAMA S., OI T. - The Analysis of Casting Conditions of Amorphous Alloys. Journal of Applied Physics 50, 7, 1979, p.4962-4965
- [18]. IFRIM A., NOȚINGHER P. - Materiale electrotehnice. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1992.
- [19]. \*\*\*\*\* - Catalog de produse refractare. Oficiul de documentare și publicații tehnice, București, 1986.

## Capitolul II.

- [1]. DUGDALE S.J., PAVUNA D., RHODES P. - Metallic Glasses: Properties and Applications. Endeavour, New series, Volume 9, nr.2, 1985, p.62-65.
- [2]. LACHOWICZ K. H. - Application of Metallic Glasses. Amorphous Metals - Summer School, Wilga, Poland, sept. 16-21, 1985, Ed. Matyja H., Zielinski G.P., p.313-338.
- [3]. MASUMOTO T., HASHIMOTO K. - Chemical Properties of Amorphous Metals. Ann. Rev. Mater. Sci. 8, 1978, p.215-233.
- [4]. TRIPȘA I. - Metalurgia feroaliajelor. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1966.
- [5]. TRUȘCULESCU M., ȘERBAN A.V., TRUȘCULESCU D. - Metale amorse. Ed. Tehnică, București, 1988.
- [6]. LESLIE S.A., THOMAS H.G., LEWIS L.K. - Aliaj amorf. Brevet, S.U.A. nr.86.182. Oficiul de Stat Pentru Invenții și Mărci, București, 1985.
- [7]. TRUȘCULESCU M., TRUȘCULESCU D., ȘERBAN A.V., RĂDUȚĂ A., GAVRILONI M.D., LIȚĂ M. - Cercetării asupra elaborării metalelor amorse Fe-Cr-Mn-P-C. Al-III-lea Simpozion de studiul metalelor și tratamente termice, Craiova, 1988, p.38-43.

- [8]. TRUȘCULESCU M., MIHALCA I., ȘERBAN A.V., RADUȚĂ A., LIȚĂ M.- Studii și cercetări asupra realizării și caracterizării aliajelor amorfe din familiile Fe-B-Si și Fe-Cr-P. Memoriile Științifice ale Academiei Române, seria IV, tom XII, nr.1/1989, p.353-364.
- [9]. KLUG P.H., ALEXANDER E.L. - Ray Diffraction Procedures. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York - London - Sydney - Toronto.
- [10]. BALLY D. - Metode fizice în studiul corpului solid. Ed. Didactică și Pedagogică, București 1966.
- [11]. VOGT E., FROMMEYER G. - Correlation of Pyrometrically Measured Cooling Rates and Microstructure of Iron 6,3 wt.% Silicon Meltspun Ribbons. Rapidly Solidified Materials Proceedings of an International Conference San Diego, California, USA 3-5 February 1985, p.291-296.
- [12]. LIEBERMANN H.H., GRAHAM C.D., - IEEE Trans. Magnetics MAG-12, 1976, p.912.
- [13]. TRUȘCULESCU M., ȘERBAN A.V., LIȚĂ M. - Cristalizarea aliajelor amorfe pe bază de fosfor. Metalurgia, nr.2., 1993, p.5-21.
- [14]. BURKE J. - The Kinetics of Phase Transformations in Metals. Pergamon Press, Oxford - London - Edinburgh - New York - Paris - Frankfurt.
- [15]. ȘERBAN A.V., RĂDUȚĂ A., LIȚĂ M., TRUȘCULESCU M. - Stabilitatea termică a aliajelor amorfe Fe-Cr-P prin dozajul componentelor. A-III-a Conferință națională de tehnologii și metode moderne de proiectare în construcția de mașini, Craiova, 1994, p.3-8.
- [16]. RĂDUȚĂ A., LIȚĂ M., TRUȘCULESCU M. - Thermostability of Fe-Ni-P-B Amorphous Alloys. International Conference on Powder Metallurgy, Romania, 4-5 July 1996, Cluj-Napoca, p.519-524.
- [17]. RĂDUȚĂ A., LIȚĂ M., TRUȘCULESCU M. - Aliaje amorfe Fe-Ni-P-B. Analiza stării amorfe și a recristalizării. Zilele Academice Timișene, Ediția a-IV-a, Timișoara 25-27, Mai 1995, p.29-39.
- [18]. SEGAL E., FĂTU D. - Introducere în cinetica neizotermă. Ed. Academiei României, București, 1983.

- [19]. ABOUELELA H.A., ELMOUSLY K.M., ABDU S.K. - Studies of Structural Relaxion and Crystallization Kinetics of  $Se_xTe_{1-x}$  Amorphous System by DTA Measurements. Journal of Materials Science 15, 1980, p.871-874.
- [20]. KOSTER U. - Crystallisation of Metallic Glasses. Summer School, Amorphous Metals, Wilga, Poland, Sept.16-21, 1985, p.112-131.
- [21]. RĂDUȚĂ A. - Studii și cercetări asupra proceselor solidificării rapide a materialelor magnetice moi. Teză de doctorat, Universitatea "Politehnica" Timișoara, 1997.
- [22]. ANCHEV V., ZAHARIDOVA ZH., KARAIVANOV L. - Crystallization Behaviour of Amorphous Alloy  $Co_{60}Ni_{12}Si_{14}B_{14}$ . Rapidly Solidified Materials. Proceeding of an International Conference San Diego, California, USA, 3-5 February 1985, p.215-218.

### Capitolul III.

- [1]. HILZINGER R.H. - Application of Metallic Glasses in the Electronics Industry. IEEE Transactions on Manetics. Vol.Mag.21, nr.5, Sept.1985, p.2020-2025.
- [2]. MATSUKI H., MURAKAMI K. - A New Cloth Inductor Using Amorphous Fiber. IEEE Transactions on Magnetics. Vol.Mag.21, nr.5, Sept.1985, p.1738-1740.
- [3]. VONSOVSKI V.S. - Magnetismul. Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1981.
- [4]. ALLIA P., FILHO C.P.S., KNOBEL M., TURTELLI S.R., SINNECKER P.J., VINAI F. - Stress and Bias Field Dependence of Initial Permeability in Amorphous  $Co_{75-x}Fe_xSi_{15}B_{10}$ . IEEE Transactions on Magnetics, Vol.30, nr.2, March 1994, p.480-482.
- [5]. FIDLER J., TAWARA Y. - TEM - Study of the Precipitation of Iron in Nd-Fe-B Sintered Magnets. IEEE Transactions on Magnetics. Vol.24, nr.2, March 1988, p.1951-1953.
- [6]. HILZINGER R., KUNZ W. - Amorphe Metalle mit hoher magnetischer Permeabilitat. Bundesministerium fur Forschung und Technologie. Bibliothek der Fachhochschule Dusseldorf. April 1984.

- [7]. SMITH H.R., JONES A.G., LORD G.D. - Domain Structures in Rapidly Annealed  $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ . IEEE Transactions on Magnetics. Vol.24, nr.2, March 1988, p.1868-1870.
- [8]. GRAHAM D.C., EGAMI T. - Magnetic Properties of Amorphous Alloys. Ann. Rev. Mater. Sci., 1978, p.422-457.
- [9]. NARITA K., YAMASAKI J., FUKUNAGA H. - Dependence on Metalloid Content for Magnetic Properties of Fe-Si-B Metallic Glasses. IEEE Transactions on Magnetics. Vol.Mag. 13, nr. 5, Sept. 1977, p.1544-1546.
- [10]. TARNOCZI T. - Effect of Structural Relaxion on the Curie Temperature in Metallic Glasses. Physics of Magnetic Materials. Tadwisin 1984, Poland, part 1, p.213-233.
- [11]. LIEBERMANN H.H., GRAHAM D.C., FLANDERS J.P. - Changes in Curie Temperature, Physical Dimensions, and Magnetic Anisotropy During Annealing of Amorphous Magnetic Alloys. IEEE Transactions on Magnetics. Vol.Mag.13, nr.5, Sept. 1977, p.1541-1543.
- [12]. CHEN S. H., SHERWOOD C.R. - The Influence of Composition and Aging on the Curie Temperature of Metallic Glasses. IEEE Transactions on Magnetics. Vol.Mag.13, nr.5, Sept. 1977, p.1538-1540.
- [13]. LUBORSKY E.F., WALTER L.J. - Magnetically Induced Anisotropy in Amorphous Alloys of Fe-Ni-P-B. IEEE Transactions on Magnetics. Vol.Mag.13, nr.5, Sept. 1977, p.1635-1638.
- [14]. GUO Q.H., FERNENGEL W., HOFMANN A., KRONMULLER H. - Analysis of the Activation Energy Spectra of the Induced Anisotropy in Aamorphous  $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ . IEEE Transactions on Magnetics. Vol.Mag.20, nr.5, Sept. 1984, p.1394-1396.
- [15]. ATALAY S., SQUIRE T.P. - Magnetoelastic Properties of Cold-Drawn Fe-Si-B Amorphous Wires. IEEE Transactions on Magnetics. Vol.28, nr.5, Sept. 1992, p.3144-3146.
- [16]. SIEMKO A., LACHOWICZ K.H. - Temperature and Stress Dependence of Magnetostriction in Co-based Metallic Glasses. IEEE Transactions on Magnetics. Vol.24, nr.2, March 1988, p.1984-1986.

- [17]. DONG Z.X., FERNENGEL W., KRONMULLER H. - Annealing Effects and Short-Range Ordering in the Non-Magnetostrictive Amorphous Alloy  $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ . Applied Physics A 28, 1982, p.103-107.
- [18]. DURIN G., BEATRICE C., BERTOTTI G. - Microstructural Study of Amorphous Magnetic Materials the Barkhausen Effect. IEEE Transactions on Magnetism. Vol.30, nr.2, March 1994, p.464-466.
- [19]. SAIMAC A., CRUCEANU C. - Electrotehnică. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.
- [20]. GERU N. - Teoria structurală a proprietăților metalelor. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980.
- [21]. BURZO E. - Magneți permanenți. Ed. Academiei Române. Vol.1, București, 1986.
- [22]. TRUȘCULESCU M., LIȚĂ M., RĂDUȚĂ A. - Identificarea transformărilor structurale care au loc la încălzirea benzilor și pulberilor amorfe Fe-Ni-P și Fe-Cr-P. Contract 205/1996 - M.C.T.
- [23]. CEDIGHIAN S. - Materiale magnetice. Ed. Tehnica, București, 1974.

#### Capitolul IV.

- [1]. CĂLUGĂRUL GH., APACHIȚEI I., CLIMAN R., TURCU L.O., BUJOREANU GH.L. - Pulberi metalice amorfe. Ed.Plumb, Bacău, 1995, p.52-93.
- [2]. CHENAL B., DUBOIS M.J., BLIDE A., VENTURINI G. - Etude de la cristallisation d'un alliage amorphe a base d'aluminium. C.R.Acad.Sc.Paris, t.304, Serie II, nr.10, 1987, p.501-506.
- [3]. WATANABE T., SCOTT M. - The Crystallization of the Amorphous Alloy  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . Journal of Materials Science, 15, 1980, p.1131-1139.
- [4]. GÂDEA S., PETRESCU M. - Metalurgie fizică și studiul metalelor, vol.3, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983, p.207.
- [5]. MARTIN E.V., ESCORIAL G.A., CARMONA F.- Magnetic Properties of Mechanically Alloyed Fe-Si. IEEE Transactions on Magnetism, vol.26, nr.5, 1990, p.223-2225.



- [6]. HUANG B., TOKIZANE N., ISHIHARA.K., SHINGUH.H.P., NASU S. - Amorphization of Al-Fe Alloys Formed by Ball Milling and Repeated Rolling. *Journal of Non-Crystalline Solids* 117/118, 1990, p.688-691.
- [7]. HUANG B., PEREZ J.R., LAVERNIA J.E., LUTON J.M. - Formation of Supersaturated Solid Solutions by Mechanical Alloying. *Nano-Structured Materials*, vol.7, nr.1/2, 1996, p.67-79.
- [8]. CAEKA A., POGANY P.A., SHANKS A.R., ENGELMAN H. - Re-Amorphization of Crystallized Metallic Glass  $Co_{70,3}Fe_{4,7}Si_{15}B_{10}$  Ribbons by Mechanical Alloying. *Materials Science and Engineering*, A 128, 1990, p.107-112.
- [9]. POLITIS C., JOHNSON L.W.- Preparation of Amorphous  $Ti_{1-x}Cu_x$  by Mechanical Alloying. *Journal of Applied Physics*, 3, 60, 1986, p.1147-1151.
- [10]. KIM S.M., KOCH C.C.- Structural Development During Mechanical Alloying of Crystalline Niobium and Tin Powders. *Journal of Applied Physics*, 8, 62, 1987, p.3450-3453.
- [11]. HELLSTEN E., SCHULTZ L. - Progress of the Amorphization Reaction During Mechanical Alloying in Fe-Zr. *Journal of Applied Physics*, 5, 63, 1988, p.1408-1413.
- [12]. BHATTACHARYA K.A., ARZT E. - Plastic Deformation and Its Influence on Diffusion Process During Mechanical Alloying. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 28, 1993, p.395-400.
- [13]. WECKER M., KATTER M., SCHULTZ L. - Mechanically Alloyed Sm-Co Materials. *Journal of Applied Physics*, 8, 69, 1991, p.6058-6060.
- [14]. MICHAELSEN C., SCHULTZ L. - Structural Study of Amorphous Zr-Fe-B by  $Fe^{57}$ -Mössbauer and Magnetization Measurement. *Acta Metallurgica et Materialia*, 5, 1991, p.987-994.
- [15]. LIȚĂ M., RĂDUȚĂ A., TRUȘCULESCU M. - Mechanic Synthesis of Fe-Cr-P Amorphous Powders. *International Conference on Powder Metallurgy*, 4-7 July, 1996, Cluj-Napoca, p.233-238.
- [16]. ZHANG J., LIU C., AI.B. - A Study on Crystallization and Phase Transition of an Amorphous Self-Fluxing Alloy Powder. *Rapidly Solidified Materials - Proceedings of an International Conference*, San Diego, California, USA 3-5 February 1985, p.179-186.

- [17]. BALOGH J., KEMENY T. - Amorphous Alloy by Mechanical Alloying and Consecutive Heat Treatment in  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  Powder Mixture. Journal of Applied Physics, vol. 77, nr.10, 15, 1995, p.4997-5003.
- [18]. KOVAC J., DUSA O., KONC M., SVEC T., SOVAK P. - Journal of Magnetism and Magnetic Materials 157/158 (1996) 197.
- [19]. WAPPLING et al., - Journal of Solid State Chemistry 3 (1971) 211.
- [20]. CRANSHAW E. T. - Journal of Physics F 2 (1972) 615.
- [21]. SCHWARTZ H. L., CHANDRA D. - Physics State Solid (b) 45 (1971) 211.
- [22]. FREI H.E., SHTRIKMAN S., TREVES D. - Physics Review 106, 446 (1957); Journal of Applied Physics 30, 443 (1959).
- [23]. LIȚĂ M., TRUȘCULESCU M., - Structural Characteristics and Magnetic Properties of Fe-Cr-P Quasi-amorphous Powder Obtained by Mechanical Alloying. Matehn'98. International Conference on Materials and Manufacturing Technologies. 10-13 September, 1998, Cluj-Napoca, România, p.127-132.

#### Capitolul V.

- [1]. KORDONSKY I.V., SHULMAN P.Z., GORODKIN R.S., DEMCHUK A.S., PROKHOROV V.I., ZALTSGENDLER A.E., KHUSID M.B. - Physical Properties of Magnetizable Structure-Reversible Media. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 85 (1990) 114-120.
- [2]. SULMAN P.Z., KORDONSKY I.V. - Magnetorheological Effect. Nauka i Tekhnika, Minsk, 1982.
- [3]. DYKE J.S., SPENCER Jr.F.B., SAIN K.M., CARLSON D.J. - Seismic Response Reduction Using Magnetorheological Dampers. Proceedings of the IFAC World Congress San Francisco, California, June 30 - July 5, 1996.
- [4]. SPENCER Jr.F.B. - Recent Trends in Vibration Control in the U.S.A. Proceedings of the 3rd International Conference on Motion and Vibration Control, September 1-6, Chiba, Japan, 1996.

- [5]. LIȚĂ M., NICOARĂ M. - The Use Amorphous and Quasi-amorphous Fe-Cr-P Powder for Fabrication of Magnetic Rheological Suspensions. Abstracts. 8-International Conference on Magnetic Fluid, June 29-July 3, 1998, Timișoara, România, p.178-179.
- [6]. LIȚĂ M., TRUȘCULESCU M. - Some Characteristics of Magnetorheological Suspensions Obtained by Means of the Amorphous and Quasi-amorphous Powders Fe-Cr-P. Matehn'98. International Conference on Materials and Manufacturing Technologies. 10-13 September 1998, Cluj-Napoca, România, p.451-456.

## ORIGINAL CONTRIBUTIONS AND FINAL CONCLUSIONS

This paper presents some conclusions concerning researches on some amorphous metallic alloys from the Fe-Cr-P-family, in the shape of ribbon or powder.

The main purpose of this study was to investigate the influence of the technological parameters upon the magnetic properties of Fe-Cr-P-amorphous ribbons, as well as amorphous and quasi-amorphous powders.

Another concern of these studies has been the use of Fe-Cr-P amorphous and quasi-amorphous powders in the production of some relatively new materials, which are the magneto-rheological suspensions (MRS).

The contributions of this thesis can be regarded as theoretical, experimental and practical.

Some theoretical contributions have been formulated in the form of a documentary research of the kinetic, technological and metallurgical factors, which influence the production of amorphous metallic ribbons, as well as amorphous and quasi-amorphous powders.

In the case of the production of metallic amorphous ribbons, an analysis of the transition process, from the metallic melt to amorphous solid has been performed. In this context, it has been analyzed the variation of undercooled liquid phase viscosity, for different temperature levels, and the role of the cooling rate has been emphasized. In order to determine the critical value of the cooling rate, it has been analyzed the solidification kinetics, regarding the dynamic of solidification parameters, i.e. the frequency of germination I and the growing rate of the solid phase U.

\* The Johnson-Mehl-Avrami equation has been reformulated as a relation between minimum incubation time  $t_i$  and the undercooling grade  $\Delta T$ , for the formation of a minimum crystallized proportion  $x$ , detectable by available investigation methods.

\* TTT curves for Fe-Cr-P alloys have been plotted, using a  $t_i = f(\Delta T)$  dependence and properties values extracted from

references.

\* The critical cooling rate necessary to avoid alloy crystallization was determined to be around  $1,6 \cdot 10^5$  K/s.

\* It have been analyzed the casting parameters of the "planar flow casting" technique. The most important showed out to be the melt ejection pressure and the cylinder rotation speed.

Amorphization mechanism by mean of mechanical alloying has been also studied, analyzing the variation of free energy versus concentration, in a binary alloying system.

\* It have been determined the proportions and the compositional state of crystalline powders, which were used for amorphization by mean of mechanical alloying.

The paper proposes some experimental contributions regarding the production of amorphous ribbons, amorphous and quasi-amorphous powders, as well as the analysis of thermostability and some geometrical, structural or magnetic characteristics.

For the production of amorphous ribbons a "planar flow casting"-type technique was chosen.

\* A specially designed installation for the producing of amorphous ribbons, which was previously constructed by our research team, was optimized.

This installation allowed the full control and a precise setting of the temperature up to  $1.350$  °C, of the cylinder rotation speed up to  $3.500$  rpm, and the successful casting of  $200$  g of alloy with ejection pressure up to  $3 \cdot 10^5$  Pa.

\* The alloys melting was performed in a furnace with electrical resistance heating and a power of  $2,4$  KW, design and constructed for this special purpose.

\* For the production of amorphous ribbons, self produced,  $Al_2O_3$  - based crucibles were used.

Amorphous ribbon production has two phases. In the first one raw material are transformed in pre-alloys, and in the second one amorphous ribbon are produced in the specially designed installation.

\* Two experimentally based criteria were established:  
- pre-alloys melting point must be as low as possible, and  
- phosphor concentration must be close to the eutectic value of the Fe-P system (16,75% at.)

In order to meet these criteria, a certain number of melting and alloying followed by thermal differential analysis and chemical composition investigations had to be done.

\* Three sorts of Fe-Cr-P alloys were produced in order to obtain amorphous ribbons:

- AL.1. -  $\text{Fe}_{82}\text{Cr}_{1,2}\text{P}_{15,6}\text{C}_{0,5}\text{Si}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}$ ,  
with the melting point at  $\theta_t = 941$  °C;  
AL.2. -  $\text{Fe}_{79,5}\text{Cr}_{2,5}\text{P}_{16,6}\text{C}_{0,67}\text{Si}_{0,22}\text{Mn}_{0,1}$ ,  
with the melting point at  $\theta_t = 1.120$  °C;  
AL.3. -  $\text{Fe}_{76,7}\text{Cr}_{6,4}\text{P}_{15,3}\text{C}_{0,9}\text{Si}_{0,4}\text{Mn}_{0,3}$ ,  
with the melting point at  $\theta_t = 1.182$  °C.

The amorphous ribbons were produced at the same dimensions as the crucible nozzle, which are 0,45 x 3 mm. The nozzle was positioned at a distance of 0,5 mm from the wheel, and the same ejection pressure was used, for two rotation speed values of the wheel: 1.000 rpm and 1.500 rpm.

\* The amorphous structural state of the ribbons was evidenced by diffraction of molybdenum  $X_{\text{K}\alpha}$  radiation.

Diffractionograms were performed in the angular range  $2\theta = 7^\circ \dots 59^\circ$ , using a "Dron 3" diffractometer, with  $U = 40$  kV and  $I = 40$  mA. Two large maximum values were found to be centered on the  $2\theta = 7^\circ$  and  $35^\circ$  angles, with a form specific to an amorphous solid structure.

\* It has been determined that increasing the wheel rotation speed the ribbon medium thickness will decrease, as follows: for AL.1. from 52  $\mu\text{m}$  to 35  $\mu\text{m}$ , for AL.2. from 50  $\mu\text{m}$  to 32  $\mu\text{m}$ , and for AL.3. from 48  $\mu\text{m}$  to 25  $\mu\text{m}$ .

These changes of medium thickness were caused by increased melt extraction speed and better castability, due to higher chrome content.

Since amorphous ribbons performances highly depended on their thermo-stability, energies and temperature levels for crystallization had to be determined by mean of a "Derivatograph C" installation.

\* It has been determined that regardless the used alloy, crystallization process of amorphous ribbons had two stages, beginning of crystallization being higher than 470 °C;

\* Amorphous ribbon crystallization energy ranged between 2,5 ... 5 eV.

This fact was caused by both metallurgical and production parameters.

Both crystallization energy and temperature increased as wheel rotation speed grew higher, because increased cooling rate during fabrication.

\* X-rays diffraction was used to evidence the nature of  $Fe_6(Cr, P)$  and  $Fe_3P$  - type crystalline constituents, within the amorphous ribbons, and electron microscopy analysis was used to reveal the grained structure, containing solid solution and mechanical mixture.

In the field of the production of amorphous metallic powders, by mean of mechanical milling of amorphous ribbons and mechanical alloying of some blends of crystalline powders the following contributions have been achieved:

For mechanical attrition of amorphous ribbons, obtained by mean of "planar flow casting", and of some blends of crystalline powders, a ball mill with a modified container was used for this purpose. Attrition and mechanical alloying of amorphous ribbons and crystalline powders were performed in a  $3 \cdot 10^5$  Pa argon atmosphere, after in the mill container a  $10^{-5}$  torr vacuum was applied.

\* Mechanical alloying was used for producing a  $Fe_{82}Cr_6P_{12}$  amorphous powder, with an average dimension of 1.173 nm.

In order to visualize the particle size and form, a dispersion in a polymeric emulsion was produced and examined on a Tesla BS 613 transmission electron microscope.

Structural state of the powder was investigated using the diffraction of the molybdenum  $X_{10}$  radiation. Diffractograms appeared to be similar with those obtained for amorphous ribbons.

\* It was also investigated the crystallization mechanism of the  $Fe_{82}Cr_6P_{12}$  amorphous powder.

It order to get better knowledge of this mechanism, some samples of powder were isothermally annealed in vacuum ( $10^{-5}$  torr),

applying different temperature levels for various time periods. X-rays diffractograms showed the formation and growing of some new phases such as  $Fe_0(Cr, P)$ ,  $FeP$  and  $FeP_2$ , as crystallization parameters grew higher, which meant that crystallization reaction is of an eutectic type.

\* It was investigated the thermostability of  $Fe_{82}Cr_6P_{12}$  amorphous powder.

Thermal differential analysis proved that powder had a good thermo-stability, having the recrystallization point at 437 °C and crystallization energies of 2,58 eV, 2,73 eV and 3,78 eV.

\* Using mechanical alloying five sorts of quasi-amorphous powder has been produced. The most pregnant tendency to amorphization has been observed at the following sorts:

$Fe_{79}Cr_1P_{20}$  (I),  $Fe_{77}Cr_3P_{20}$  (III) and  $Fe_{73}Cr_7P_{20}$  (V).

Average dimension of these particle, visually determined by electron microscopy, were 912 nm (I), 931 nm(III) and 957 nm (V).

\* The amorphization process by mean of mechanical alloying has been confirmed using the diffraction of the  $X_{k\alpha}$  radiation of Mo and the Mössbauer spectrometry.

As a consequence of mechanical alloying both X-rays and Mössbauer spectra seemed to be similar with those of the amorphous metallic ribbons.

\* Thermal differential analysis proved that that powders produced by mechanical alloying had crystallization temperature levels higher than 366 °C, and crystallization energies in the range between 1,1 eV ..... 2,5 eV.

In order to find the dependence between magnetic properties with metallurgical and technological factors, some samples were investigated using a VSM 7.300 magnetometer with vibrating sample. In determining the value of magnetic quantities, such as  $J_s$  (magnetic polarization),  $H_c$  (coercitive field),  $\chi$  (magnetic susceptibility),  $P_h$  (hysteresis losses), and  $M_r/M_s$  (ratio between remanent magnetization and saturation magnetization), it was necessary to plot the hysteresis cycle and the curve of first magnetization for both natural and thermally relaxed state of the material.



\* The determined values of magnetic polarization  $J_s$  of the amorphous ribbons were: 1,65 T for AL.1; 1,44 T for AL.2. and 1,29 T for AL.3.

Since all the three alloys had approximately the same concentration in P and other elements (C, Si, Mn), it has been concluded that  $J_s$  decreased as the Cr content increased, for two good reasons. In the first place the atomic proportion of iron grew lower, and secondly because the anti-magnetic alignment of the moments of the iron atoms, produced by the chrome atoms.

\* It has been determined the values of magnetic quantities for the ribbons, produced in a natural state, as a function of chrome content and wheel rotation speed.

These quantities, for AL.1., AL.2. and AL.3., respectively, had the following values:

- for  $v = 1.000$  rpm.:

$H_c = 16,5; 11,8; 9,8$  A/m;  $\chi = 38.950; 43.422; 50.955;$

$P_h = 50; 35,6; 24,01$  J/m<sup>3</sup>/cycle;  $M_r/M_s = 0,829; 0,781; 0,770;$

- for  $v = 1.500$  rpm.:

$H_c = 14,2; 10,8; 8$  A/m;  $\chi = 42.993; 47.315; 57.324;$

$P_h = 39,91; 28,35; 16,31$  J/m<sup>3</sup>/cycle;  $M_r/M_s = 0,750; 0,721; 0,654;$

For the amelioration of magnetic characteristics of amorphous ribbons an isothermal annealing has been performed, at 350°C, for periods of 1, 2 and 3 hours.

\* It has been determined the values of magnetic quantities for the produced ribbons, after an optimum treatment of structural relaxation ( $\theta = 350$  °C and  $t = 2$  h), as a function of chrome content and wheel rotation speed.

These quantities, for AL.1., AL.2. and AL.3., respectively, had the following values:

- for  $v = 1.000$  rpm.:

$H_c = 7,8; 6,2; 5,1$  A/m;  $\chi = 54.457; 64.480; 73.060.$

$P_h = 24,51; 16,38; 9,66$  J/m<sup>3</sup>/cycle;  $M_r/M_s = 0,477; 0,390; 0,363;$

- for  $v = 1.500$  rpm.:

$H_c = 5,9; 4,1; 3$  A/m;  $\chi = 62.969; 70.398; 82.802;$

$P_h = 14,76; 8,93; 5,48$  J/m<sup>3</sup>/cycle;  $M_r/M_s = 0,363; 0,286; 0,232.$

\* It has been demonstrated that increasing the wheel rotation speed from 1.000 rpm. to 1.500 rpm., and chrome content from

1,2 at.% to 6,4 at.%, would improve significantly the magnetic ( $H_c$ ,  $\chi$ ,  $P_h$ , and  $M_s/M_T$ ) properties of amorphous ribbons, for all the three compositions.

Considering the magnetic properties of silicon-alloyed steel plate (3,3% Si),  $J_s = 1,47$  T,  $H_c = 8$  A/m,  $\chi = 40.000$ , it may be concluded that Fe-Cr-P amorphous ribbons can be a good replacement for the core of electric transformers.

\* It has been determined the value of magnetic quantities for the samples made of amorphous and quasi-amorphous powders, in both natural state and after the heat treatments applied for structural relaxation.

So, it has been established that the  $Fe_{82}Cr_6P_{12}$  amorphous powder, being in an optimum thermal relaxation state ( $\chi = 350$  °C and  $t = 4$  h), had the following magnetic characteristics:

$J_s = 0,607$  T,  $H_c = 736$  A/m, and  $\chi = 30,8$ .

As a consequence of the determination of magnetic quantities, it may be decided that the best characteristics correspond to the optimum thermal relaxation state ( $\theta = 220$  °C and  $t = 3$  h).

Values of magnetic characteristics for I, III and V, were respectively as followed:

$J_s = 0,552; 0,619; 0,454$  T;

$H_c = 3.976; 3.288; 4.168$  A/m;

$M_s/M_T = 0,051; 0,045; 0,098$ ;

$\chi = 9,69; 7,96; 6,51$ .

The dependence of magnetic susceptibility versus the magnetic field, and the small value of powder maximum susceptibility, indicated a quasi-supermagnetic behavior.

Considering the dimensional and magnetic characteristics of the amorphous and quasi-amorphous powder, this paper creates applicative bases for the production in our country of magneto-rheological suspensions (MRS).

\* Four sorts of magneto-rheological suspensions were produced by dispersion of Fe-Cr-P powders in a polymeric emulsion. The sorts had densities between  $4,5$  g/cm<sup>3</sup>.....  $5$  g/cm<sup>3</sup>.

\* It has been determined the factor for MRS viscosity increase, under the influence of the magnetic field, using a

double-cylinder device, built up for this purpose.

It was concluded that the best behavior belong to the amorphous powder based suspension, which had a nine time viscosity increase, under the influence of a magnetic field of only 0,2 T.

\* MRS stability in time was confirmed by identical X-rays diffractograms, in the same experimental condition, immediately after producing and after one year.

\* The thermo-stability range of the MRS was between  $-25^{\circ}\text{C}$  and  $+100^{\circ}\text{C}$ .

The present Ph.D. thesis does not claim to exhaust the topic of fabrication and characterization of Fe-Cr-P metallic amorphous alloys. It may be merely a starting point in a multi-disciplinary research of these materials.

Some of the research directions we consider worth to continue, considering the contributions of this thesis are:

- fabrication of new families of amorphous and quasi-amorphous alloys, especially those which have in their composition rare earths, in the shape of ribbons, wires and powders, in order to realize soft and hard magnetic materials;

- the analysis of structural, magnetic and thermo-stability features of these amorphous materials, and their application as magnetic cores.

- the fabrication optimization of the magneto-rheological suspensions, and the application of these in the field of vibration control and amortization.

# CONTENTS

Introduction.....	5
Chapter I. Analysis of kinetical and technological factors in producing of metallic amorphous ribbons.....	8
1.1. Amorphous ferromagnetic alloys.....	8
1.2. Liquid-state formation of metallic amorphous alloys.....	9
1.3. Metallic melt-to-amorphous alloy transition.....	11
1.4. Estimation procedure for amorphization cooling rate of the Fe-Cr-P alloys.....	15
1.5. Selection of the method for producing metallic amorphous ribbons.....	20
1.6. Analysis of casting conditions for the "planar flow casting" technique.....	22
1.7. Selection of the heating method for the fabrication of amorphous ribbons.....	26
1.8. Design of crucible fabrication technology.....	28
1.9. Characteristics of continuous casting equipment for amorphous ribbons.....	29
1.10. Conclusions.....	31
Chapter II. Researches on fabrication and characterization of amorphous ribbons from the Fe-Cr-P alloy family.....	33
2.1. Analysis of the alloy equilibrium structure of the Fe-Cr-P system.....	33
2.2. Production of the Fe-Cr-P family primary alloys.....	36
2.3. Metallographic structural analysis of the primary alloys.....	38
2.4. X-rays diffraction structural analysis of the primary alloys.....	40
2.5. Investigation of the melting point for the primary alloys by mean of differential thermal analysis.....	42
2.6. Fabrication of Fe-Cr-P ribbons for certain technologica parameters.....	43
2.7. Influence of the metallurgical factors upon the geometrical characteristics of fabricated ribbons.....	45
2.8. Investigation of the ribbon structural state and thermo-stability.....	49

2.8.1.	X-rays diffraction analysis of the ribbon amorphous character.....	49
2.8.2.	Evaluation of the crystallization energy and temperature level for the amorphous ribbons.....	52
2.8.3.	Metallographic analysis of the amorphous ribbons by mean of optical and electron microscopy.....	64
2.9.	Conclusions.....	67

Chapter III. The correlation of the magnetic properties of Fe-Cr-P amorphous ribbons with the metallurgical and technological parameters.....69

3.1.	Influences of the composition and the structural state upon the magnetic properties of amorphous ribbons.....	69
3.2.	Principal magnetic characteristics of amorphous alloys..	70
3.3.	Magnetic quantities. Experimental features for the magnetic characterization of Fe-Cr-P amorphous ribbons....	75
3.3.1.	Magnetic characteristics of the amorphous ribbons obtained from the AL.1. - $Fe_{82}Cr_{1,2}P_{15,6}C_{0,5}Si_{0,3}Mn_{0,1}$ - alloy...	77
3.3.2.	Magnetic characteristics of the amorphous ribbons obtained from the AL.2. - $Fe_{79,5}Cr_{2,9}P_{16,6}C_{0,67}Si_{0,22}Mn_{0,1}$ - alloy.	85
3.3.3.	Magnetic characteristics of the amorphous ribbons obtained from the AL.3. - $Fe_{76,7}Cr_{6,4}P_{15,3}C_{0,9}Si_{0,4}Mn_{0,3}$ - alloy..	93
3.4.	Influence of the Cr content upon the magnetic characteristics of the amorphous ribbons.....	101
3.5.	Conclusions.....	103

Chapter IV. Fabrication and characterization of amorphous and quasi-amorphous Fe-Cr-P-family powders.....106

4.1.	Fabrication of amorphous and quasi-amorphous powders....	106
4.2.	Producing powders by mean of ribbon mechanical milling..	107
4.3.	X-rays diffraction analysis of the amorphous ribbons and the obtained powder.....	110
4.4.	Evaluation of crystallization energy and temperature level for the amorphous ribbon and powder.....	111
4.5.	Reaction at amorphous powder crystallization.....	115
4.6.	Producing amorphous powder by mean of mechanical alloying.....	117
4.7.	The mechanism for the formation of amorphous structure during mechanical alloying.....	118

4.8.	Evaluation of chemical composition for the Fe-Cr-P-system crystalline powder which is used in mechanical alloying.....	119
4.9.	X-ray diffraction characterization of the powder produced by mean of mechanical alloying.....	122
4.10.	Dimensional distribution of powder particles produced by mechanical alloying.....	128
4.11.	Evaluation of crystallization energy and temperature level for the powder produced by mechanical alloying.....	128
4.12.	Some structural aspects of quasi-amorphous powders resulting from Mössbauer spectroscopy.....	140
4.13.	Magnetic characteristics of amorphous and quasi-amorphous Fe-Cr-P powders.....	150
4.14.	Conclusions.....	160
Chapter V. Application of amorphous and quasi-amorphous Fe-Cr-P powders for the fabrication of magneto-rheological suspensions.....		163
5.1.	Fabrication of magneto-rheological suspensions with amorphous and quasi-amorphous Fe-Cr-P particles.....	163
5.2.	Magneto-rheological characteristics of Fe-Cr-P suspensions.....	164
5.3.	Thermal and over-time stability of magneto-rheological suspensions.....	168
5.4.	Conclusions.....	169
Chapter VI. Original contributions and final conclusions.....		171
References.....		179