

ALIAJE AMORFE FEROMAGNETICE MASIVE CU APLICABILITATE LA REALIZAREA ECRANELOR MAGNETICE

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

Ing. Dragoș Buzdugan

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing Viorel-Aurel ȘERBAN
prof.univ.dr.ing. Corneliu MUNTEANU
conf.univ.dr.fiz. Aurel ERCUȚA
conf.univ.dr.ing. Aurel RĂDUȚĂ

Ziua susținerii tezei: 03.02.2012

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

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

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

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației al Universității „Politehnica” din Timișoara.

Teza concretizează cercetările realizate în laboratoarele din cadrul Departamentului de Ingineria Materialelor și Departamentul de Mecanică și Rezistența Materialelor de la Universitatea Politehnica din Timișoara, din cadrul Facultății de Fizică de la Universitatea de Vest din Timișoara, din cadrul Universității de Știință și Tehnologie din Lille, Franța și din cadrul Universității de Științe Aplicate din Gelsenkirchen, Germania.

Mulțumesc în primul rând conducătorului de doctorat, prof.dr.ing. Viorel-Aurel Șerban pentru îndrumarea, încrederea și încurajarea acordată în timpul cercetării doctorale, colectivelor din cele patru instituții în care mi-am desfășurat activitatea de cercetare și nu în ultimul rând familiei.

Timișoara, 02.2012

Dragoș Buzdugan

Familiei mele.

Buzdugan, Dragoș

Aliaje amorfe feromagnetice masive cu aplicabilitate la realizarea ecranelor magnetice

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 23, Editura Politehnica, 2012, 186 pagini, 178 figuri, 33 tabele.

Cuvinte cheie:

aliaje amorfe masive, capacitate de amorfizare, feromagnetism, ecran magnetic,

Rezumat,

În capitolul întâi sunt redată succint considerațiile generale privitoare la specificitatea acestor aliaje metalice și perspectivele utilizării lor. Capitolul al doilea cuprinde metodele de obținere a aliajelor amorfe masive și capacitatea de amorfizare a acestora. În capitolul al treilea sunt definite scopul și obiectivele cercetării. Cercetările întreprinse au avut ca prim scop elaborarea unor aliaje amorfe masive rezistente la solicitări mecanice și la coroziune. Capitolul al patrulea se referă la cercetările experimentale privind elaborarea aliajelor amorfe masive feromagnetice prin turnare în matriță de cupru. În capitolul al cincilea s-a studiat procesul de amorfizare prin metoda experimentului factorial și distribuția câmpului termic în timpul obținerii aliajelor amorfe masive prin metoda turnării topiturii în matrița de cupru. În capitolul al șaselea sunt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale privind structura, proprietățile mecanice, proprietățile magnetice și rezistența la coroziune a aliajelor metalice amorfe masive elaborate. În capitolul al șaptelea sunt prezentate cercetări privind obținerea unor ecrane magnetice sub forma de capac din aliaje amorfe masive rezistente la coroziune și la solicitări mecanice. Capitolul al optulea prezintă concluziile finale, contribuțiile originale și formulează perspectiva privind direcțiile de cercetare în tematica ce face obiectul tezei de doctorat.

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijin parțial din grantul strategic POSDRU/6/1.5/S/13, ID6998, cofinanțat din Fondul Social European "Investește în oameni", în cadrul Programului Operațional Sectorial Dezvoltare Resurse Umane 2007-2013.

CUPRINS

CAPITOLUL 1. CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA ALIAJELOR METALICE AMORFE MASIVE 9

1.1	Scurt istoric	9
1.2	Definirea aliajelor metalice amorfe masive	11
1.3	Structura aliajelor amorfe masive	12
1.4	Formarea și stabilitatea structurii amorfe	15
1.4.1	Tendința de formare	15
1.4.2	Difuzia	18
1.4.3	Stabilitatea termică a aliajelor amorfe masive.....	19
1.5	Familii de aliaje amorfe masive.....	20
1.6	Aliaje metalice amorfe feromagnetice	22
1.7	Proprietățile aliajelor amorfe masive.....	24
1.7.1	Proprietățile mecanice	25
1.7.2	Proprietățile fizice	29
1.7.2.1	Densitatea	29
1.7.2.2	Proprietățile termice.....	30
1.7.2.3	Proprietățile electrice.....	32
1.7.3	Proprietățile magnetice	33
1.7.4	Proprietățile chimice ale aliajelor amorfe masive	35
1.8	Aplicații	36
1.8.1	Articole sportive.....	36
1.8.2	Micro-componente mecanice de precizie și rezistență.....	37
1.8.2.1	Roți dințate	37
1.8.2.2	Micromotoare	38
1.8.2.3	Arcuri	40
1.8.3	Componente din structura avioanelor	41
1.8.4	Micro-componente din construcția senzorilor și debitmetrelor	41
1.8.4.1	Diafragme pentru senzori de presiune	41
1.8.4.2	Tuburi pentru debitmetre de masă fluidizată	43
1.8.5	Componente utilizate în domeniul chimic.....	44
1.8.6	Micro-componente în domeniul magnetic.....	45
1.8.7	Componente utilizate în domeniul biomedical.....	46
1.8.8	Aliaje nanocristaline obținute prin devitrifierea controlată a fazei amorfe	47
1.8.8.1	Aplicațiile aliajelor nanocristaline obținute prin devitrifierea controlată a fazei amorfe	49

CAPITOLUL 2. OBȚINEREA ALIAJELOR AMORFE MASIVE 50

2.1	Capacitatea de amorfizare.....	50
2.2	Metode și procedee de obținere	56
2.2.1	Metoda răcirii topiturii în apă	58
2.2.2	Metoda turnării în matrită	60
2.2.2.1	Procedeul turnării sub presiune înaltă	60
2.2.2.2	Procedeul turnării libere.....	61
2.2.2.3	Procedeul turnării cu capac	62
2.2.2.4	Procedeul turnării prin aspirație	63
2.2.2.5	Metoda turnării prin comprimare.....	64

2.2.2.6 Metoda turnării și topirii prin arc electric	65
2.2.2.7 Metoda turnării și topirii cu vibrații electromagnetice	65
CAPITOLUL 3. SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII	67
CAPITOLUL 4. ELABORAREA ALIAJELOR AMORFE MASIVE	68
4.1 Alegerea domeniului compozițional	68
4.2 Tehnologia de elaborare a aliajelor amorfe masive	69
4.2.1 Elaborarea aliajului primar	69
4.2.1.1 Caracterizarea aliajului primar	72
4.2.2 Elaborarea aliajelor amorfe masive sub formă de roduri	77
4.3 Concluzii	80
CAPITOLUL 5. MODELAREA MATEMATICĂ A PROCESULUI DE AMORFIZARE	82
5.1 Modelarea matematică a compoziției chimice favorabile amorfizării	82
5.1.1 Metoda experimentului factorial	82
5.1.2 Analiza procesului de amorfizare prin experiment factorial complet de tipul 2 ⁿ	83
5.2 Simularea câmpului termic prin metoda elementului finit	88
5.2.1 Introducere	88
5.2.2 Analiza termică folosind metoda elementelor finite	90
5.2.3 Condiții la limită	92
5.2.3.1 Condiții la limită temporale	92
5.2.3.2 Condiții la limită spațiale	92
5.2.4 Ipoteze simplificatoare	92
5.2.5 Condiții de frontieră	94
5.2.6 Discretizarea modelului	95
5.2.7 Distribuția câmpului termic în procesul de obținere al aliajelor amorfe masive	96
5.3 Concluzii	111
CAPITOLUL 6. CARACTERIZAREA ALIAJELOR ELABORATE	113
6.1 Analiza structurală	113
6.1.1 Analiza structurală prin difracție de raze X	113
6.1.2 Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă a temperaturii de cristalizare și a temperaturii de topire prin analiza termică diferențială ...	115
6.1.3 Cinetica cristalizării și determinarea energiei de activare	117
6.1.4 Concluzii	127
6.2 Determinarea proprietăților mecanice	128
6.2.1 Generalități	128
6.2.2 Determinarea rezistenței la compresiune	129
6.2.2.1 Analiza suprafeței de rupere	130
6.2.3 Determinarea microdurității	132
6.2.4 Testul de nanoindentare	133
6.2.4.1 Determinări experimentale	135
6.2.4.2 Calculul modului de elasticitate	137
6.2.4.3 Determinarea durtății prin testul de nanoindentare	138
6.2.5 Concluzii	142
6.3 Determinarea proprietăților magnetice	143
6.3.1 Generalități	143

6.3.2	Determinarea proprietăților magnetice.....	143
6.3.3	Concluzii	152
6.4	Rezistența la coroziune	152
6.4.1	Considerații generale	152
6.4.2	Coroziune în ceață salină.....	153
6.4.3	Coroziune electrochimică.....	159
6.4.4	Concluzii	162
CAPITOLUL 7. CERCETĂRI PRIVIND OBȚINEREA ECRANELOR		
MAGNETICE ANTICOROZIVE TIP „CAPAC DE PROTECȚIE”		
CONFEȚIONATE DIN ALIAJE AMORFE MASIVE..... 163		
7.1	Utilizarea aliajelor amorfe masive feromagnetice la fabricarea ecranelor magnetice.....	163
7.2	Tehnologia de obținere	164
7.3	Caracterizarea structurală	166
7.4	Caracterizarea magnetică	167
7.5	Concluzii	170
CAPITOLUL 8. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE..... 171		
8.1	Concluzii finale	171
8.2	Contribuții originale.....	174
8.3	Direcții viitoare de cercetare.....	174

Introducere

Se poate spune că nu există un domeniu industrial de vârf a cărui dezvoltare să nu fie influențată de proprietățile materialelor componente. Preocupările specialiștilor de îmbunătățire a performanțelor materialelor existente ori de obținere a unor materiale noi, care să răspundă corespunzător solicitărilor diverse, se înscriu astfel firesc în tematica cercetărilor științifice de mare amploare ce au loc în zilele noastre.

După milenii de dezvoltare a tehnicilor și elaborării materialelor metalice, în care s-au produs exclusiv metale și aliaje cristaline, în ultimul sfert de secol s-a dezvoltat o nouă categorie de materiale metalice - aliajele amorfe având o structură non-cristalină, fiind numite deseori și sticle metalice. Aliajele metalice cu structură amorfă apar la mijlocul secolului precedent, cunoscând ulterior o dezvoltare spectaculoasă, în ciuda dimensiunilor specifice – grosimi de ordinul micrometrilor – datorate limitărilor impuse de metodele tehnologice de obținere.

Descoperirea structurii amorfe în cazul materialelor metalice este meritul profesorului american Pol Duwez. Căutările echipei sale de cercetare de a promova noi structuri metastabile s-au concretizat în anul 1960, prin obținerea unei "sticle metalice" în sistemul Au-Si, printr-o metodă de răcire rapidă a topiturii metalice pe un substrat răcit. Remarcabila descoperire a lui Pol Duwez a generat noi domenii de cercetare ce au condus la obținerea acestor noi materiale, la apariția și perfecționarea de noi tehnologii și metode de obținere [1].

Actualele metode și procedee permit însă obținerea unor produse de dimensiuni reduse, cu grosimi de 20-50 μm , de tipul pulberilor, benzilor, fibrelor, constituind în multe cazuri un impediment pentru aplicațiile practice.

Problemele legate de dimensiunile reduse ale aliajelor amorfe au fost soluționate prin dezvoltarea unei noi generații de aliaje metalice amorfe: aliajele amorfe masive, (cunoscute în literatură ca „bulk metallic glasses”, BMGs), având grosimi mai mari de 1 mm.

Lucrarea abordează un domeniu intens cercetat în prezent și își propune promovarea acestor noi categorii de materiale prin obținerea și caracterizarea unor noi aliaje amorfe feromagnetice masive, ale căror proprietăți să le confere condiții de utilizare eficiente.

CAPITOLUL 1. CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA ALIAJELOR METALICE AMORFE MASIVE

1.1 Scurt istoric

Materialele metalice amorfe sunt tratate în ultimul timp ca fiind materiale noi, atât din punct de vedere al proprietăților unice, cât și din punct de vedere al utilizărilor practice. În figura 1.1 este prezentată pe o scară temporală dezvoltarea aliajelor metalice amorfe masive în raport cu alte aliaje [2].

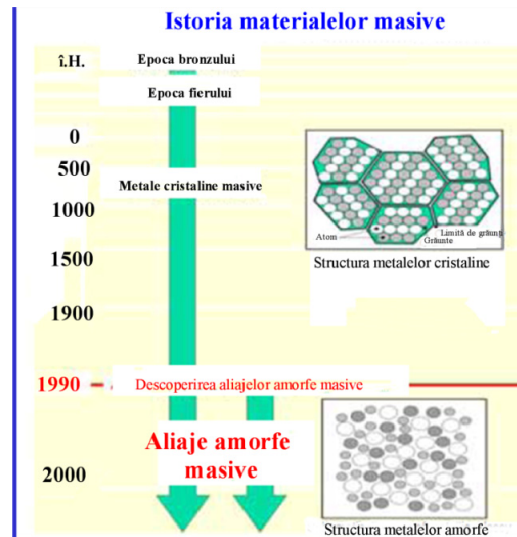


Figura 1.1. Dezvoltarea aliajelor amorfe masive în raport cu alte aliaje (prelucrare din [2])

Utilizarea pe scară tot mai largă a materialelor metalice amorfe se datorează unor combinații de proprietăți excelente: duritate, rezistență mecanică și ductilitate superioară materialelor metalice cristaline, permeabilitate magnetică ridicată și câmp coercitiv redus, conductivitate electrică aproape independentă de temperatură și rezistență foarte mare la coroziune. Având legături interatomice de tip metalic, aliajele amorfe prezintă proprietăți care le diferențiază net de metalele clasice, cum ar fi: ductilitatea care le asigură posibilitatea de a fi prelucrate prin deformare plastică și comportare nefragilă la rupere, conductivitate termică și proprietăți optice specifice (opacitate și luciu metalic) [1].

Datorită naturii lor vitroase și caracterului termodinamic metastabil, în aliajele amorfe se manifestă transformări în stare solidă inexistente în materialele metalice cristaline, dar prezente în sticlele clasice, ca de exemplu: relaxarea structurală, tranziția vitroasă, cristalizarea prin devitrifiere, etc [3].

10 Considerații generale asupra aliajelor metalice amorfe masive - 1

Pe plan mondial este disponibilă o gamă largă de procedee de formare a aliajelor amorfe. Aceste procedee permit însă obținerea unor produse de dimensiuni reduse, cu grosimi de 20-50 μm , de tipul pulberilor, benzilor, fibrelor, constituind în multe cazuri un impediment pentru aplicațiile practice, chiar dacă cantitățile de material procesate pe șarjă prin aceste metode sunt destul de mari, de ordinul kilogramelor în cazul procedeelor continue și chiar de ordinul tonelor în procesele industriale de atomizare (frecvent utilizate în SUA, Japonia, Germania). Productivitățile sunt și ele mari, de ordinul 100 kg/oră în cazul atomizării și de ~ 100 km fire/oră în procedeele continue de solidificare [1]. Problemele legate de dimensiunile reduse ale aliajelor amorfe au fost soluționate prin dezvoltarea aliajelor amorfe masive, care au o regiune mare a lichidului subrăcit și o capacitate de formare a structurii amorfe ridicată [4-6], figura 1.2 [7].

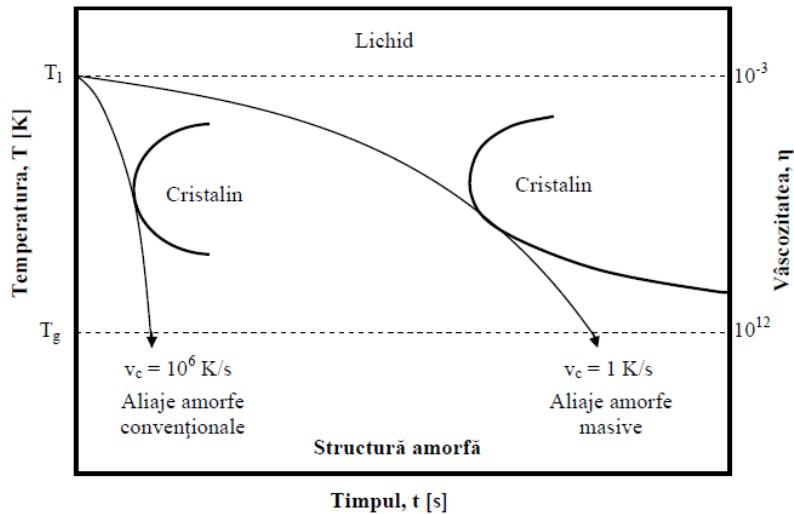


Figura 1.2. Comparație între vitezele critice de răcire între aliajele amorfe și aliajele amorfe masive (prelucrare din [7])

Primele aliaje amorfe masive, cu compozițiile chimice $(\text{Pd}_{1-x}\text{M}_x)_{0.835}\text{Si}_{0.165}$ (M poate fi fier, cobalt, nichel, cupru, argint și aur), Pt-Ni-P și Pd-Ni-P, cu un diametru de 3 mm și o lungime de câțiva centimetri, au fost obținute în 1974, prin metoda răcirii topiturii în apă [8]. În 1982, grupul de cercetători conduși de Drehman au elaborat aliajul amorf masiv $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, cu o grosime de 6 mm, prin răcirea lentă a topiturii, cu o viteză de răcire de $1,4 \text{ K s}^{-1}$ [9]. În 1984 s-a dezvoltat aliajul amorf masiv $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, cu o grosime de 10 mm, prin metoda topirii sub flux [10].

Între 1988-1989, au fost obținute aliajele amorfe masive pe bază de Mg și Ln, de către un grup de cercetători japonezi conduși de profesorul Inoue de la Universitatea Tohoku din Sendai. Ei au realizat aliaje metalice masive, în anumite sisteme multicomponent, cu compoziții chimice situate în zona unor eutectice, având temperaturi de topire foarte joase, compoziții ce pot „îngheța” la temperatura camerei în configurații atomice vitroase, având grosimi de câțiva milimetri. Demn de menționat este faptul că aceste compoziții pot fi amorfizate la viteze de răcire reduse, prin turnarea obișnuită într-o matrită de cupru. În paralel, un alt grup de cercetători americani conduși de profesorul W.L. Johnson de la Caltech, Pasadena,

au lărgit gama de aliaje amorfe masive dezvoltând seria pe bază de Zr, cu adaosuri considerabile de Be și Ti. Ulterior s-au obținut alte aliaje amorfe masive pe bază de Fe, Co, Ni și Ti [11].

Diametrele maxime ale aliajelor amorfe masive, precum și anii în care s-au obținut, sunt prezentate în figura 1.3 [8].

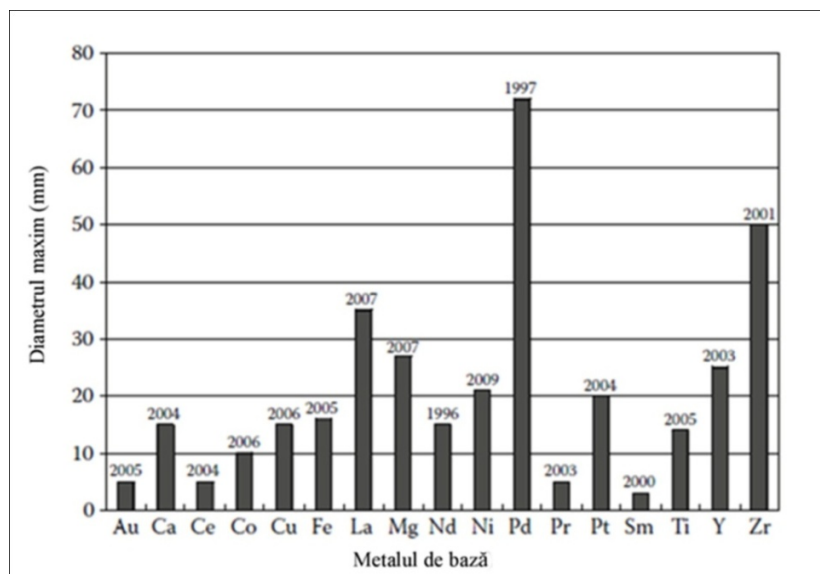


Figura 1.3. Diametrul maxim obținut pentru aliajele amorfe masive (prelucrare din [8])

1.2 Definirea aliajelor metalice amorfe masive

Definiția materialelor amorfe este un termen general, care se referă la acea stare solidă având aranjamente atomice non-periodice. Definiția structurii amorfe nu este clară. În general, este evident că materialul amorf este un material care are o regiune ordonată (cristalite) nu mai mare de 1 nm [7]. Structura amorfă este caracterizată prin lipsa de ordine la lungă distanță, însă distribuția în spațiu a atomilor nu este complet întâmplătoare, ci gruparea atomilor vecini în jurul unui atom dat are anumite trăsături geometrice caracteristice, constituind ordinea la scurtă distanță, pe un domeniu restâns de 15...20 Å [1].

Pe baza dimensiunii cristalitelor, materiale ar putea fi clasificate în: amorfe, nanocristaline, microcristaline și cristaline, figura 1.4 [7].

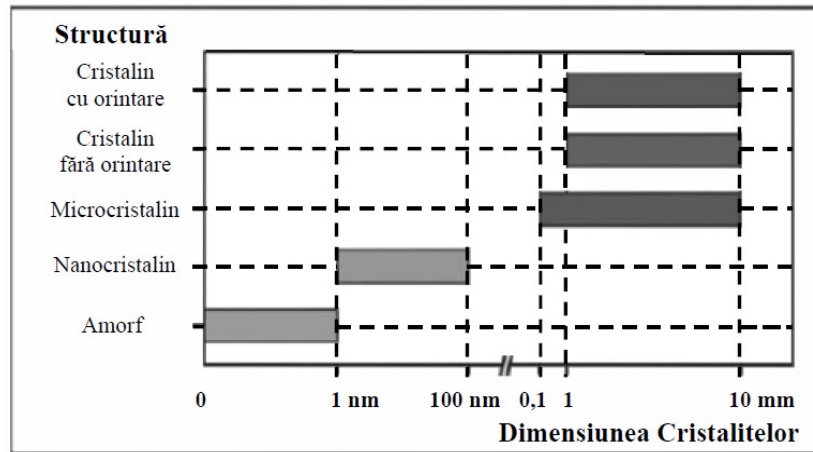


Figura 1.4. Clasificarea materialelor în funcție de dimensiunea cristalitelor (prelucrare din [7])

Aliajele amorfe masive sunt acele solide non-cristaline, obținute prin răcirea continuă din stare lichidă. Sunt considerate masive acele aliaje amorfe cu o grosime de cel puțin 1 mm. Principalele cerințe ale aliajelor amorfe masive sunt:

- Aliajul trebuie să fie constituit din minim trei componente; cel mai adesea numărul elementelor componente este mult mai mare. Există însă și aliaje amorfe masive binare. Diametrul maxim al aliajelor amorfe masive obținut pentru aceste aliaje binare este de obicei de 1 sau 2 mm, observându-se chiar și în aceste secțiuni, un volum mic de faze nanocristaline, dispersate în matricea amorfă [8].

- Aliajele amorfe masive pot fi obținute la rate de solidificare scăzute, de obicei, 10^3 K s^{-1} sau mai puțin. Cea mai scăzută rată de solidificare pentru care s-a obținut un aliaj amorf masiv este de circa 0.067 K s^{-1} [12];

- Aliajele amorfe prezintă un domeniu larg de lichid subrăcit. Diferența dintre temperatura de tranziție vitroasă și temperatura de cristalizare este mare, de obicei de câteva zeci de grade. Cea mai ridicată valoare raportată până în prezent este de 131 K, pentru aliajul $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$ [13].

1.3 Structura aliajelor amorfe masive

Aranjamentul atomic al aliajelor amorfe nu prezintă ordine pe distanțe lungi și simetrie de translație, caracteristice aliajelor cristaline. Cu toate acestea, aliajele amorfe prezintă un tip de ordine în aranjamentul atomic manifestat la distanță scurtă și medie. Aranjamentul atomic la scurtă distanță se dezvoltă în jurul primei celule coordonatoare, pe o distanță mai mică de 0,5 nm. Ordonarea atomică la distanță medie se referă la aranjamentul atomilor vecini, extinzându-se și mai mult, la distanțe de peste 1 nm [14]. La nivel atomic, aliajele amorfe sunt formate din clustere care formează unități structurale [15]. În figura 1.5 este prezentată structura aliajelor cristaline și cea a aliajelor amorfe, precum și o comparație între spectrele de difracție de raze X pentru structura amorfă și cea cristalină [16].

Conform lui Inoue, configurațiile atomice pentru aliajele amorfe masive sunt diferite [17]. Structura amorfă pentru aliajele pe bază de Zr, Hf și Ti este formată

din clustere icosaedre, în timp ce pentru aliajele de tip Fe-MT(Ln)-B și Co-MT-B (MT = Zr, Hf, Nb, Ta) structura este formată din prisme trigonale [18] (MT – metal de tranziție).

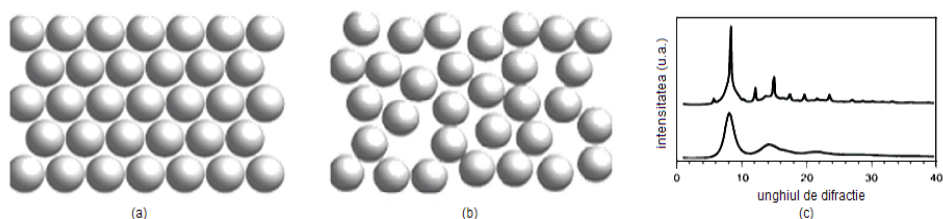


Figura 1.5. Aranjamentul atomic pentru: a) structura cristalină; b) structura amorfă; c) comparație între spectrele de difracție pentru cele două structuri (prelucrare din [16])

Așa cum este prezentat în figura 1.6, prismele trigonale care formează structura sunt conectate între ele prin atomi de legătură (Zr, Nb, B) [19].

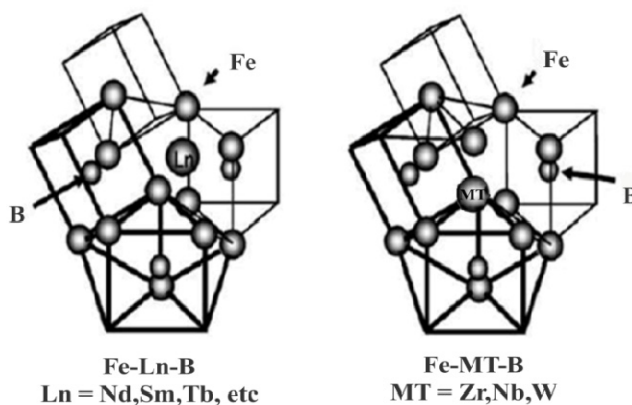


Figura 1.6. Configurația atomică pentru aliajele Fe-Ln-B și Fe-MT-B (prelucrare din [19])

Caracterizarea structurii amorfe este mult mai dificilă din cauza extinderii modelelor de difracție și a lipsei de reflecție în cursul investigațiilor cu raze X. Analizarea materialelor amorfe masive poate fi realizată prin metode convenționale, cum ar fi: analiza prin difracție de raze X, spectroscopie Mössbauer, difracție cu neutroni, microscopie cu transmisie de electroni sau prin modelare asistată de calculator [7].

Informațiile despre poziționarea atomilor în cazul structurii amorfe ar putea fi obținute prin descrierea funcției de distribuție radială $g(r)$ [20], figura 1.7 [21].

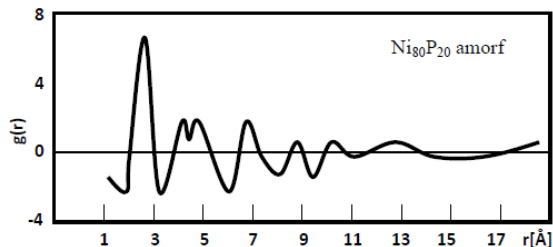


Figura 1.7. Funcția de distribuție radială pentru aliajele amorfе (prelucrare din [21])

Această metodă permite determinarea distanței la care se află amplasați în spațiu atomii din jurul unui atom de referință și numărul acestora. O comparație a funcției de distribuție radiale pentru materiale amorfе cu cea a aliajelor cristaline poate da unele informații suplimentare referitoare la structura amorfă [20].

Structura materialelor amorfе ar putea fi descrisă prin aranjamentele chimice și topologice ale atomilor. Aranjamentul topologic este un rezultat al dispersiei distanțelor atomice. Aranjamentul chimic este un rezultat al mediului fiecărui atom. În cazul structurii amorfе se poate determina dispunerea atomilor atât pe distanțe lungi cât și pe distanțe scurte [7].

Pentru caracterizarea structurală a metalelor amorfе s-au dezvoltat două modele structurale alternative, pornindu-se de la modelele structurale create pentru sticlele oxidice, și anume: modelul microcristalin și modelul cu distribuție întâmplătoare continuă. Modelul microcristalin consideră structura solidului amorf ca fiind o asamblare de mici cristale cu diametrul mai mic de 20 Å, separate prin discontinuități similare cu limitele de grăunți. Modelul cu distribuție întâmplătoare continuă nu presupune existența unei ordini cristaline la scară oricât de mică, cu excepția ordinii la scurtă distanță în care sunt implicați numai atomii vecini, cei mai apropiați de un atom dat. Având în vedere modelul cvasicristalin, conform căruia aliajul amorf se caracterizează printr-un aranjament ordonat al particulelor într-un domeniu restrâns, chimic și topologic, s-au creat diferite modele de aranjare a atomilor [21]. Unul dintre aceste modele este reprezentat de modelul de legături întâmplătoare ale unității moleculare (Random Packing and Molecular Units – RPMU), conceput de P.M. Gaskell, care are la bază ideea că atomii de metaloid sunt înconjurați de atomi de metal, dispuși într-o configurație geometrică de prismă triunghiulară (figura 1.8). Se observă că ordinea aranjării atomilor se păstrează pe distanțe mici, în jurul atomilor de metaloid (reprezențați prin cerculețe albe). Neajunsul acestui model rezidă din faptul că prisma triunghiulară este un element de construcție la un număr mare de compuși chimici cristalini, ceea ce face ca să nu apară diferențe semnificative între structurile diverselor metale amorfе [22].

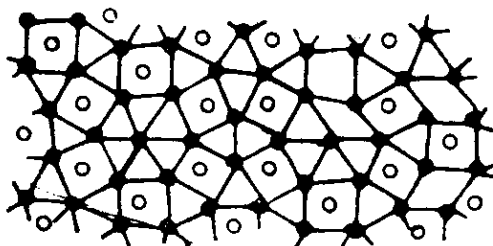


Figura 1.8. Modelul de aranjament atomic RPMU (prelucrare din [22])

Bernal-Finney construiește un alt model de împachetare densă din sfere rigide și spițe, în care lungimea spițelor corespunde funcției de distribuție a atomilor în argonul lichefiat. Acest model este descris ca o asamblare de goluri poliedrice în a căror vârfuri sunt plasați atomii considerați sfere rigide. Aceste ansamble, denumite poliedrele lui Bernal sunt schematizate în figura 1.9. Luând în considerare algoritmul compresiei gazelor, Finney a distribuit statistic „n” sfere și apoi pe cele suprapuse le-a deplasat până când ele au devenit tangente. Densitatea finală de împachetare pentru un număr finit de sfere este de 63...66% [21].

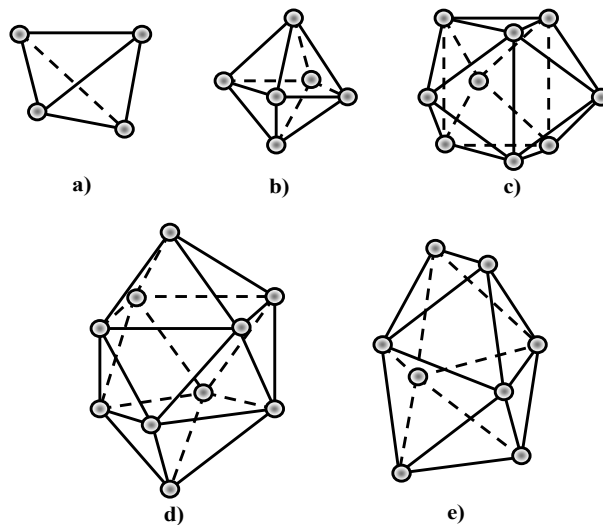


Figura 1.9. Forme ale golurilor poliedrice ale lui Bernal [12]: a) tetraedru; b) octaedru; c) prisma trigonală; d) antiprismă arhimedică; e) dodecaedru tetragonal (prelucrare din [21])

1.4 Formarea și stabilitatea structurii amorfe

1.4.1 Tendința de formare

Procesul de formare al aliajelor amorfe poate fi discutat în termeni structurali sau în termeni cinetici. Astfel, formarea aliajelor amorfe a fost explicată pe baza structurii atomice, a efectelor de legătură și a efectelor mărimii atomice. Criteriile structurale au la bază noțiunea de energie liberă a amorfelor, în sensul că aceasta trebuie să fie destul de scăzută pentru a fi evitată cristalizarea [23].

Din punct de vedere cinetic, accentul este pus pe factorii procesului care determină cristalizarea. Aceasta teorie, dezvoltată de Turnbull, presupune că orice topitură poate fi transformată, în timpul procesului de răcire, într-un solid amorf, cu condiția ca vitezele de răcire ale topiturii să fie suficient de mari pentru evitarea cristalizării [24].

Formarea aliajelor amorfe, prin tehnica răcirii, impune trecerea de la starea lichidă la starea amorfă într-un timp foarte scurt. Temperatura care marchează trecerea de la starea de lichid la starea de solid amorf este cunoscută ca

temperatura de tranziție vitroasă T_g . Valoarea temperaturii de tranziție vitroasă depinde de mai mulți factori, cum ar fi rata de răcire impusă și temperatura de subrăcire [23]. Nu există o valoare unică a temperaturii de tranziție vitroasă pentru un anumit material (spre deosebire de temperatura de topire sau de îngheț, care este definită termodinamic). Prin urmare, temperatura de tranziție vitroasă, precum și formarea structurii amorfice este dependentă de viteza de răcire. Cu cât un aliaj este solidificat mai repede din stare lichidă, cu atât mai mare este valoarea temperaturii de tranziție vitroasă.

La temperatura de tranziție vitroasă, mai multe proprietăți fizice prezintă modificări în funcție de temperatură, cum ar fi volumul specific, căldura specifică și constanta elastică. În figura 1.10 este prezentat modul de variație al volumului specific cu temperatura [8].

Atunci când temperatura topirii scade, volumul acestuia scade odată cu scăderea temperaturii, până la punctul de topire. La temperatura de topire, apare o scădere bruscă a volumului specific topitului, până la valoarea caracteristică pentru metalele cristaline. Scăderea în continuare a temperaturii sub temperatura de topire determină o scădere lentă a volumului topitului, în funcție de coeficientul de dilatare termică.

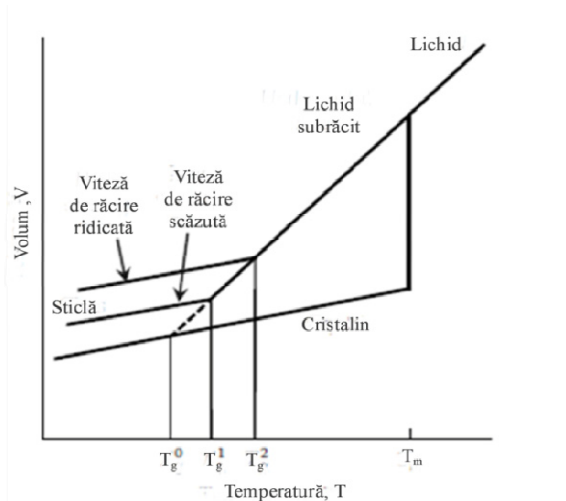


Figura 1.10. Variația volumului specific cu temperatura pentru un aliaj cristalin și amorf (prelucrare din [8])

Variația căldurii specifice, C_p , cu temperatura este prezentată în figura 1.11. Căldura specifică a lichidului subrăcit crește odată cu scăderea temperaturii, iar diferența dintre căldura specifică a lichidului subrăcit și a aliajului amorf continuă să crească până la valoarea temperaturii de tranziție vitroasă. La atingerea temperaturii T_g se înregistrează o scădere bruscă a valorii căldurii specifice lichidului subrăcit. Odată cu formarea structurii amorfice, există o diferență foarte mică între căldura specifică a aliajului cristalin față de cel amorf.

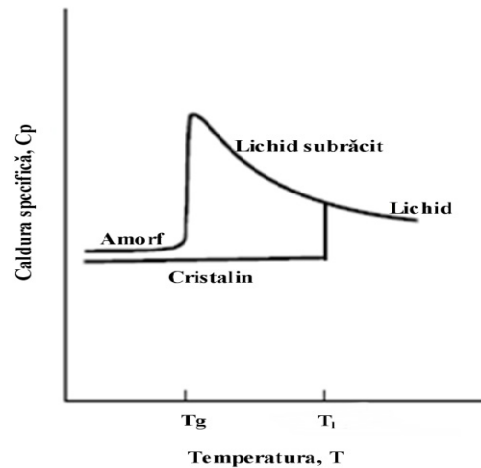


Figura 1.11. Variația căldurii specifice cu temperatura (prelucrare din [8])

Prezintă importanță din punct de vedere al cineticii formării aliajelor amorfe și variația vâscozității cu temperatura, precum și modul de aranjare al atomilor în lichidul subrăcit. Creșterea vâscozității lichidului joacă un rol important în amorfizarea aliajelor metalice. În figura 1.12 este prezentată variația vâscozității cu temperatura în cazul formării cristalizării și amorfizării materialelor.

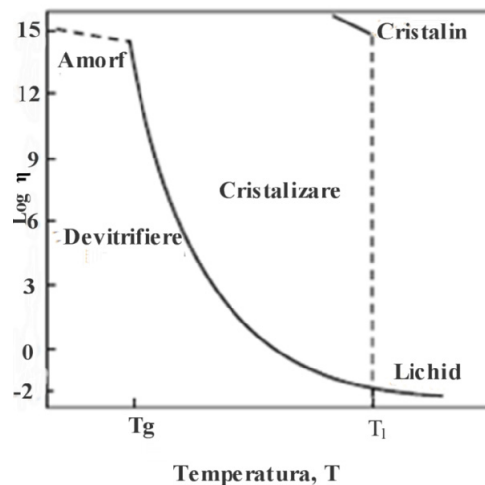


Figura 1.12. Variația vâscozității cu temperatura pentru formarea cristalizării și amorfizării materialelor (prelucrare din [8])

În stare lichidă, vâscozitatea crește treptat odată cu scăderea temperaturii. Această tendință continuă până sub punctul de îngheț, chiar dacă rata de creștere este mai rapidă odată cu scăderea temperaturii în lichidul subrăcit. La temperatura de tranziție vitrosă, vâscozitatea este atât de mare încât nu mai există nici un debit de lichid. La trecerea în stare solidă, vâscozitatea rămâne constantă.

Formarea structurii amorfe depinde de asemenea de relaxarea structurală ce apare în timpul încălzirii ulterioare, la temperaturi mai mari, dar sub temperatura de cristalizare. Cu cât este mai mare relaxarea structurală, cu atât este mai ridicată capacitatea de amorfizare [8].

Totodată, tendința de formare a sticlelor metalice și stabilitatea lor este guvernată de proprietățile de transport atomic, în principal de difuzie.

1.4.2 Difuzia

Studiul fenomenului de difuzie este foarte important atât în cazul aliajelor amorfe convenționale, cât și în cazul aliajelor amorfe masive. Este important a determina dacă mecanismul de difuzie în cazul aliajelor amorfe este diferit de cel al aliajelor cristaline.

Trecerea aliajelor amorfe masive din starea de neechilibru în starea de echilibru se realizează prin tratamentul de recoacere, la temperaturi suficient de ridicate, cu o durată de menținere mare. În timpul tratamentului de recoacere, în funcție de temperatură, aliajele amorfe se relaxează structural, are loc separarea fazelor și fenomenul de cristalizare. Toate aceste procese presupun difuzia, prin urmare stabilitatea termică a aliajelor amorfe masive este determinată de comportamentul la difuzie al acestora [6].

În cazul benzilor amorfe, studiile mecanismului de difuzie au fost efectuate mai ales în starea amorfă, la temperaturi sub temperatura de cristalizare [25,26]. Din cauza regiunii mici a lichidului subrăcit ($\Delta T_x = T_x - T_g$), în cazul benzilor amorfe nu a fost posibil studiul difuziei în această regiune. Studiul mecanismului de difuzie în regiunea lichidului subrăcit este posibil în cazul aliajelor amorfe masive, deoarece ΔT_x este cu câteva zeci de grade mai mare, în unele cazuri depășind 100 K.

Pentru determinarea comportamentului la difuzie al aliajelor amorfe masive se utilizează, în general, tehnicile cu indicatori chimici. Un strat subțire de atomi ai indicatorului chimic este depus pe suprafața bine lustruită a probei testate, realizându-se apoi o difuzie izotermă la temperatura dorită și durata de timp necesară. Profilul de adâncime și concentrația se obțin prin secționarea probei și determinarea numărului de atomi difuzați. Concentrația poate fi determinată utilizând legea a doua a difuziei a lui Fick ca:

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (1.1)$$

unde $C(x,t)$ este concentrația indicatorului determinată la timpul t , M este cantitatea inițială a indicatorului, D este coeficientul de difuzie, iar x este adâncimea penetratorului.

În tabelul 1.1 sunt prezentați parametrii fenomenului de difuzie în cazul aliajelor amorfe masive [8].

Tabelul 1.1. Parametrii difuziei pentru aliajele amorfe masive [8]

Aliaj	Indicator	Temperatură ridicată		Temperatură joasă		Ref
		D_0 (m^2s^{-1})	Q (eV)	D_0 (m^2s^{-1})	Q (eV)	
Pd ₄₃ Cu ₂₇ Ni ₁₀ P ₂₀	Co	1.6×10^{10}	3.2			[27]
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	Co	1.3×10^9	3.2			[27]
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	Ni			3.3×10^7	3.1	[28]
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	Pd			9.4×10^{12}	3.45	[28]
Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₅	Ni			3.0×10^{-12}	0.95	[28]
Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₅	Ni	4.5×10^9	3.76	6.8×10^{-15}	0.61	[29]
Zr _{46.25} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	Al	2.2×10^{12}	4.1			[30]
	B	2.84×10^2	2.59	1.89×10^{-4}	1.87	[30]

Notă: D_0 , factor pre-exponențial; Q, energia de activare efectivă.

În cazul aliajelor amorfe masive, se obțin valori mai ridicate ale factorului exponențial, D_0 , și a energiei de activare Q, în regiunea lichidului subrăcit decât în starea amorfă. Aceste diferențe indică faptul că mecanismele operative sunt diferite în aceste două regiuni. Este nevoie de saltul unui singur atom pentru explicarea comportamentului de difuzie pentru starea amorfă [31].

1.4.3 Stabilitatea termică a aliajelor amorfe masive

Aliajele amorfe masive prezintă în general o stabilitate termică ridicată, datorită unui domeniu larg de lichid subrăcit, ΔT_x , definită ca diferența dintre temperatura de cristalizare și temperatura de tranziție vitroasă ($\Delta T_x = T_x - T_g$) [32]. Temperatura de cristalizare nu este un parametru termodinamic, cum este temperatura de topire a unui aliaj, ci este o valoare cinetică.

Aliajele amorfe masive pot fi considerate ca fiind "stabile" pe termen nedefinit la temperatura camerei. Temperatura de cristalizare nu este o temperatură bine definită, fiind utilizată pentru aprecierea stabilității termice a aliajelor amorfe masive. Cu cât este mai mare valoarea lui T_x , cu atât este mai mare stabilitatea termică [8].

Deoarece structura amorfă este o structură metastabilă, se poate transforma prin încălzire într-o structură stabilă printr-un proces de cristalizare. În cursul încălzirii ulterioare la o temperatură suficient de înaltă, ea revine la starea cristalină inițială printr-un proces de germinare și creștere. Dacă temperatura de încălzire este mai joasă, (inferioară temperaturii de cristalizare) sau dacă timpul de menținere are valori scăzute, apare un fenomen de relaxare a structurii cu păstrarea caracterului amorf [1].

În consecință, printr-o încălzire ulterioară, starea amorfă trece într-o altă stare cu energie liberă mai mică, ce poate fi o stare structurală amorfă mai stabilă (proces numit relaxare), ori o stare cristalizată total sau parțial, după cum se poate observa din figura 1.13 [21]. Dacă o topitură metalică se răcește lent, solidificarea va fi însoțită de modificarea drastică a volumului, vâscozității și a entalpiei, structura rezultată fiind cristalină (curba I). În schimb, o răcire rapidă conduce la conservarea stării lichide subrăcite. Contractia volumică scade liniar până la temperatura de tranziție vitroasă. Structura amorfă astfel rezultată (curba II) prezintă un volum specific și o energie liberă mai mare. În cursul încălzirii ulterioare aliajul pierde din energia sa liberă, evoluând într-o primă etapă spre o stare metastabilă amorfă (proces numit relaxare structurală).

Volumul specific scade atingând valoarea corespunzătoare stării lichidului subrăcit în punctul T_g . Creșterea temperaturii conduce la scăderea continuă a volumului V_s . Intersecția cu curba corespunzătoare stării cristaline are loc în punctul T_x (temperatura de cristalizare). La această temperatură se consideră că procesul cristalizării a fost inițiat.

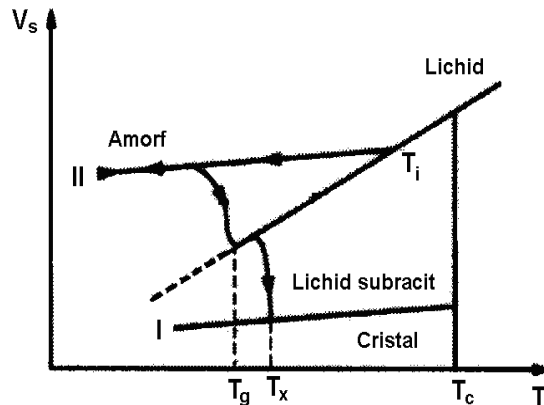


Figura 1.13. Variația volumului specific V_s în cursul răcirii unei topituri metalice (prelucrare din [21])

Relaxarea structurală este evidențiată în procesul de încălzire la temperaturi inferioare lui T_g și la durate scurte de menținere. Tehnicile moderne de investigație au condus la interpretarea că acest proces este rezultatul unui rearanjament atomic cu modificări minore în dispunerea atomilor la distanțe interatomice și o diminuare a energiei libere [1].

1.5 Familii de aliaje amorphe masive

Aliajele amorphe masive pot fi clasificate în două grupe: grupa metal-metaloid și grupa metal-metal [33], tabelul 1.2 [34]. Grupa metal-metaloid conține în primul rând aliaje pe bază de Fe, Co, Ni, Pd și Pt. În cadrul acestei grupe, atomii de metal sunt în proporție de circa 80%, iar atomii de metaloid sunt de aproximativ 20%. Din grupa metal-metal fac parte în principal aliajele pe bază de Ni și Cu. Aliajele amorphe masive pe bază de Ni aparțin ambelor grupe.

În cazul aliajelor de tip metal-metal, investigațiile efectuate prin difracție de raze X și difracție de neutroni relevă faptul că structura amorfă este formată din cvasicristale.

În practică se utilizează mai mult aliajele care fac parte din grupa metal-metal, cum ar fi cele din familiile Ni-Nb-(Ti, Zr, Hf), Cu-Ti-(Zr, Hf) și Cu-Al-(Zr, Hf), decât cele din grupa metal-metaloid, cum ar fi cele din familiile: Fe-(Al, Ga)-metaloid, Fe-(Cr, Mo)-(C, B), Fe-(metal de tranziție)-B, Fe-Ln-B și Fe-(B, Si)-Nb. Din păcate, aliajele din grupa metal-metal prezintă o capacitate de amorfizare mai scăzută decât cele din grupa metal-metaloid. Diametrul critic, D_{max} , pentru aliajele din grupa metal-metal este de obicei limitat la 1,5 mm. Pentru a extinde gama de aplicații, este necesar optimizarea compoziției acestor aliaje [33].

Tabelul 1.2. Clasificarea aliajelor amorfe masive [34]

Metal de bază	Metal - metaloid	Metal - metal
Fe	Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si) Fe-Ga-(P, C, B, Si) Fe-Ga-(Nb, Cr, Mo)-(P, C, B) (Los Alamos) Fe-(Cr, Mo)-(B, C) Fe-Ln-B, Fe-(Zr, Hf, Nb, Ta)-B, Fe-(B, Si)-Nb	Fe-Nd-Al
Co	Co-Ga-(Cr, Mo)-(P, C, B) Co-(Zr, Hf, Nb, Ta)-B Co-Ln-B	Co-Nd-Al Co-Sm-Al
Ni	Ni-(Nb, Cr, Mo)-(P, B) Ni-(Ta, Cr, Mo)-(P, B) Ni-Zr-Ti-Sn-Si (Yonsei University) Ni-Pd-P	Ni-Nb-Ti, Ni-Nb-Zr, Ni- Nb-Hf Ni-Nb-Zr-Ti Ni-Nb-Zr-Ti-M (M = Fe, Co, Cu) Ni-Nb-Hf-Ti Ni-Nb-Sn (Cal Tech)
Cu	Cu-Pd-P Cu-Ni-Pd-P	Cu-Zr-Ti, Cu-Hf-Ti Cu-Zr-Ti-Ni, Cu-Hf-Ti-Ni Cu-Zr-Ti-Be, Cu-Hf-Ti-Be Cu-Zr-Al, Cu-Hf-Al Cu-Zr-Al-M, Cu-Hf-Al-M (M = Ni, Co, Pd, Ag) Cu-Zr-Ga, Cu-Hf-Ga Cu-Zr-Ga-M, Cu-Hf-Ga-M Cu-Zr-Al-Y (Cal Tech)
Pt	Pt-Cu-P Pt-Cu-Co-P (Cal Tech) Pt-Pd-Cu-P	
Pd	Pd-Cu-Ni-P	

Dimensiunea critică pentru tranziția de la faza de cluster icosaedru la faza icosaedră este în jurul valorii de 8 nm [15].

O altă clasificare este prezentată în tabelul 1.3 [34]. Aliajele amorfe masive din sistemul ternar pot fi împărțite în cinci grupe. Grupa I este formată dintr-un metal și un metal de tranziție, cum ar fi aliajele amorfe masive din familia Cu-Zr-Al și Cu-Hf-Al. Grupa II cuprinde un metaloid și un metal de tranziție sau Ln, spre exemplu cele din familia Fe-(B, Si)-Nb, Fe-(Zr, Hf, Nb)-B, Fe-Ln-B și Fe-(Cr, Mo)-(C, B).

Grupa III este compusă din Fe, un metaloid și Al sau Ga. Grupa IV este exemplificată prin aliajele care fac parte din familia Ni-Nb-Ti și familia Cu-(Zr, Hf) Ti. Grupa V este formată din aliajele din familiile Ni-Pd-P și Cu-Pt-P. Așa cum reiese și din tabelul 1.3, toate aliajele amorfe masive clasificate în diferite grupe aparțin sistemelor ternare, fiind compuse din trei tipuri de elemente cu raze atomice diferite. Prin urmare, se poate concluziona că stabilizarea răcirii rapide a topiturii

22 Considerații generale asupra aliajelor metalice amorfe masive - 1

este mai degrabă influențată de dezechilibrul dintre dimensiunile atomice al elementelor constitutive, decât de energia negativă a amestecului [33].

Tabelul 1.3. Clasificarea aliajelor amorfe masive care aparțin aliajelor amorfe masive ternare [33]

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

De la prima sinteză a aliajelor amorfe masive care conțin mai mult de 50% metale de tranziție, între 1996 și 2001 au fost elaborate aliajele amorfe masive din familia Fe-(Al, Ga)-(P, C, B) [35], inclusiv cele din familia Co-Ga-(Cr, Mo)-(B, C, P) [36], Ni-Nb-(Zr, Ti, Hf)-(Co, Fe, Cu, Pd) [37], Cu (Zr, Hf)-Ti [38] și $W_{35}Mo_{20}Cr_{15}Fe_5Ni_5P_6B_6C_5Si_3$ [8].

1.6 Aliaje metalice amorfe feromagnetice

Aliajele amorfe feromagnetice au, de obicei, în componență unul sau mai multe metale de tranziție (Fe, Co, Ni, Cr) și unul sau mai mulți metaloizi (B, C, P, Si) și chiar și alte elemente, cum ar fi Zr, Gd, Sm, Nb. Gubanov a fost primul cercetător care a emis ipoteza existenței feromagnetismului în aliajele amorfe. Dezvoltarea aliajelor feromagnetice a început în anul 1965, după observarea experimentală a domeniilor magnetice în filmele amorfe Fe-P, Co-P de către A. Brenner [39].

În comparație cu majoritatea celorlalte aliaje amorfe, cum ar fi cele pe bază de Zr și Pd, aliajele amorfe pe bază de Fe oferă câteva avantaje importante: costuri mult mai mici ale materialelor, rezistență mecanică mai mare, rezistență mai bună la coroziune și mai mare stabilitate termică (temperatura de tranziție vitrosă este în jurul valorii de 900 K) [40]. Primul aliaj amorf masiv pe bază de Fe, cu compoziția chimică $Fe_{73}Al_5Ga_2P_{11}C_5B_4$, a fost dezvoltat în 1995 de către un grup de cercetători conduși de Inoue [35].

Un obstacol major în dezvoltarea aliajelor amorfe masive pe bază de Fe este reprezentat de capacitatea de amorfizare scăzută a acestora [41]. Îmbunătățirea formării structurii amorfe în cazul aliajelor pe bază de Fe s-a realizat prin adăugarea în compoziția lor chimică a pământurilor rare [40, 42, 43]. De exemplu, adăugarea ytriumului reglează compoziția mai aproape de eutectic și elimină impuritățile din aliaj prin formarea oxidului de ytriu [42]. În tabelul 1.4 este prezentată clasificarea aliajelor amorfe masive feromagnetice pe bază de Fe [44].

Tabelul 1.4. Clasificarea aliajelor amorfe masive pe bază de Fe [44]

Grupa	Exemple de aliaje metalice amorfe masive pe bază de Fe
I	Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si) Fe-(Cr, Mo, Nb)-(P, C, B, Si) Fe-Ga-(P, C, B, Si)
II	Fe-(Zr, Hf, Nb, Ta)-B
III	Fe-(Cr, Mo)-(C, B)
IV	Fe-B-Si-Nb Fe-Co-B-Si-Nb Fe-Co-Ni-B-Si-Nb
V	Fe-Nd-Al

Un alt dezavantaj al aliajelor amorfe masive pe bază de Fe este reprezentat de fragilitatea relativ ridicată a acestora. Se fac eforturi pentru îmbunătățirea ductilității acestora [45]. În tabelul 1.5 sunt prezentate câteva aliaje amorfe masive pe bază de Fe, precum și proprietățile termice, mecanice și magnetice ale acestora [19].

Tabelul 1.5. Proprietățile termice, mecanice și magnetice ale aliajelor amorfe masive pe bază de Fe [19]

Compoziția, at %	D_{ma} x mm	T_{gr} K	ΔT x K	σ_{fr} GP a	E , GP a	ϵ_{pl} %	HV	T_c K	J_s T	H_c A/ m
Fe ₇₃ Al ₅ Ga ₂ P ₁₁ C ₅ B ₄	1	73 2	53	-	-	-	-	60 6	1.2 6	82
Fe _{65.5} Cr ₄ Mo ₄ G ₄ P ₁₂ C ₅ B _{5.5}	3	75 7	60	2.8	161	0.15	-	-	0.7 8	62
Fe ₃₀ Cr ₃₀ Mo ₁₅ C ₁₅ B ₁₀	1	94 0	69	Rezistență mare la coroziune, rata de coroziune ; 10 μm/an în 12M HCl						
Fe ₄₁ Co ₇ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B 6Y ₂	16	83 8	50	3.5	-	-	125 3	-	-	-
Fe ₆₆ Nb ₄ B ₃₀	2	84 5	31	3.8	-	-	119 3	55 0	1	1.5
Fe ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Er ₂	12	84 3	50	4.2	213	0	-	-	-	-

Pentru obținerea aliajelor amorfe masive pe bază de Fe, deseori este folosit ca aliaj primar aliajul Fe₈₀B₂₀. În compoziția chimică a fost adăugat apoi niobiul, care prezintă o temperatură de topire ridicată. Adăugarea de cantități mici de Nb în familia (Fe, Co, Ni) - (B, Si) este eficace pentru creșterea capacității de amorfizare prin creșterea stabilității lichidului subrăcit împotriva cristalizării [52]. Prin adăugarea de Ni în compoziția chimică se pot îmbunătăți în mod semnificativ proprietățile magnetice moi ale aliajelor amorfe masive pe bază de Fe, fără deteriorarea capacității de amorfizare [33]. Metaloidele, cum ar fi Si și B au un rol

crucial în formarea aliajelor amorfe masive pe bază de Fe. Acestea influențează capacitatea de amorfizare, stabilitatea termică, cristalizarea și proprietățile acestora. Aceste elemente au o puternică afinitate cu elemente de bază ale aliajelor amorfe masive, de exemplu Fe și pământurile rare [53].

1.7 Proprietățile aliajelor amorfe masive

Aliajele amorfe masive prezintă caracteristici excepționale neîntâlnite la nicio altă clasă de materiale cunoscute. Absența cristalinității conduce la valori ridicate ale rezistenței la rupere, ușurință deosebită de magnetizare, atenuarea extrem de redusă a undelor acustice și o rezistivitate electrică apreciabilă. De asemenea, omogenitatea structurală și o anumită compoziție conduc la o mare rezistență la coroziune.

Solubilitatea nelimitată a componentelor chimice din compoziția sticlelor metalice, în comparație cu solubilitățile limitate manifestate în majoritatea sistemelor de aliaje cristaline, stă la baza unor proprietăți de transport electronic la temperaturi joase neîntâlnite la alte clase de materiale [1]. În figura 1.14 sunt prezentate cele mai importante proprietăți ale aliajelor amorfe masive [8].

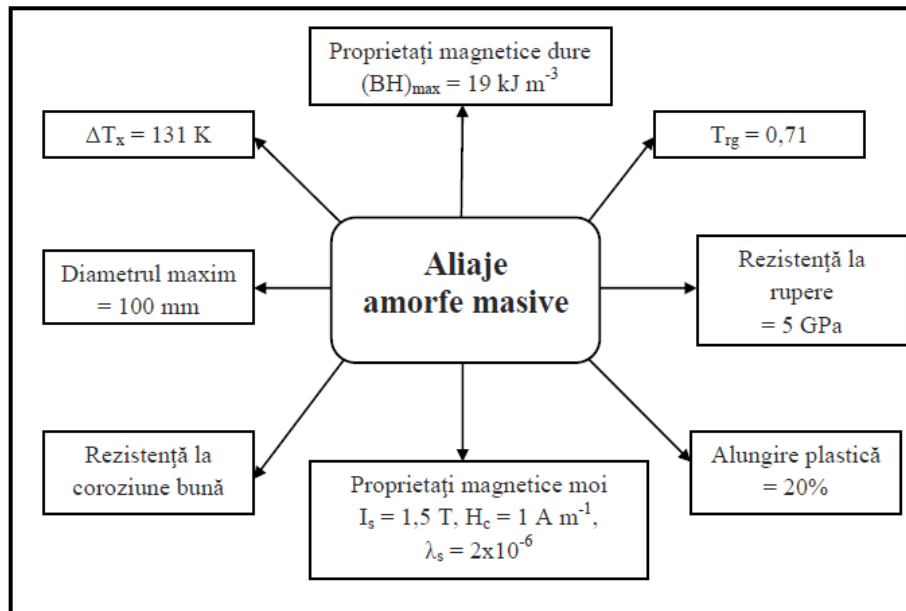


Figura 1.14. Proprietățile aliajelor amorfe masive (prelucrare din [8])

Datorită proprietăților unice pe care le posedă, aliajele amorfe masive sunt utilizate în multe domenii. În tabelul 1.6 sunt prezentate domeniile de aplicație ale aliajelor amorfe masive în funcție de proprietățile acestora [15].

Tabelul 1.6. Principalele aplicații și proprietăți ale aliajelor amorfe masive [15]

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

1.7.1 Proprietățile mecanice

Proprietățile mecanice ale materialelor joacă un rol foarte important în utilizarea acestora pentru diverse aplicații. Materiale metalice prezintă, în general, o structură cristalină, comportamentul mecanic al acestora fiind determinat în principal de natura și densitatea dislocațiilor, precum și de capacitatea acestora de a se deplasa. Prezența dislocațiilor în cristale reprezintă cauza rezistenței lor scăzute (în comparație cu valoarea teoretică) și a comportamentului lor la deformare plastică. Datorită structurii lor non-cristaline și prin urmare a lipsei dislocațiilor, aliajele amorfe masive prezintă o rezistență mecanică ridicată [1].

Una dintre cele mai importante proprietăți ale aliajelor amorfe (atât în cazul benzilor, cât și în cazul barelor -„rod”-urilor-) este reprezentată de rezistența mecanică ridicată, cu valori de peste 1 GPa în majoritatea cazurilor [8]. Aliajele amorfe masive prezintă o rezistență mecanică mai mare decât cea a aliajelor cristaline și o elasticitate comparabilă cu cea a polimerilor, după cum se poate observa în figura 1.15 [16].

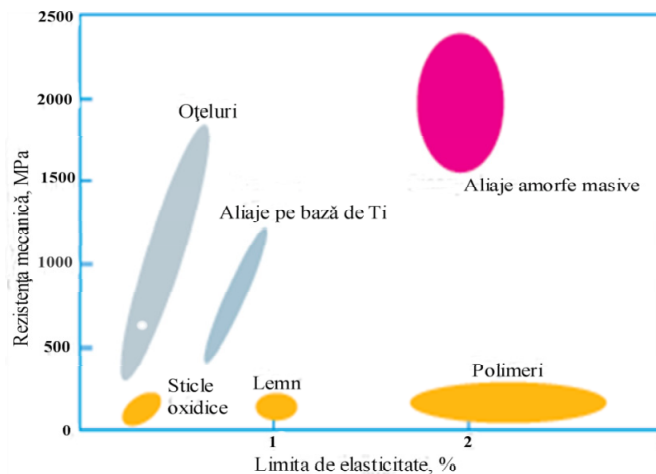


Figura 1.15. Rezistența mecanică și limita de elasticitate a aliajelor amorfe masive în comparație cu alte materiale (prelucrare din [16])

La temperatura ambiantă, în general la o temperatură sub temperatura de tranziție vitroasă, aliajele amorfe masive prezintă un comportament elastic izotrop, suportând deformații elastice mari, fără curgere plastică. Modulul de elasticitate al aliajelor amorfe masive este cu aproximativ 5% mai mic în comparație cu cel al aliajelor cristaline. Modulul de elasticitate transversal este cu 10-15% mai mic față de cel al aliajelor cristaline, iar modulul lui Young cu 20-25% mai mic.

Comparativ cu aliajele cristaline, aliajele amorfe masive pot fi considerate ca fiind relativ moi în cazul forfecării elastice. Acest lucru este reflectat printr-o valoare ridicată a coeficientului lui Poisson, $\nu \approx 0.37-0.40$.

În cazul solicitării de tracțiune, aliajele amorfe masive se deformează elastic. Deformația elastică este de aproximativ 2%, producându-se apoi ruperea. În cazul solicitării de compresiune, curba efort-deformație prezintă o porțiune de deformare elastică, urmată de o cantitate mică (până la 1%) de deformare plastică.

În cazul solicitării de tracțiune, deformarea elastică a aliajelor amorfe masive este de $0.02 + 0.004$, mult mai mare decât cea pentru aliajele cristaline (ϵ mai mic sau egal cu 0,01). Limita la curgere a aliajelor amorfe masive este relativ mare în cazul solicitărilor de tracțiune și de compresiune. După deformație, aliajele amorfe prezintă o curgere plastică [59]. În figurile 1.16 și 1.17 sunt prezentate variația rezistenței la tracțiune, respectiv duritatea aliajelor amorfe în funcție de modulul lui Young [8].

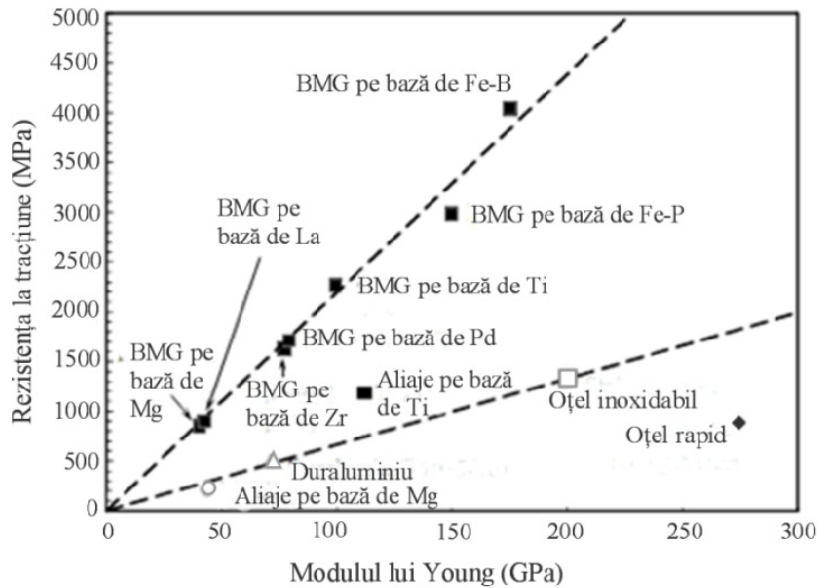


Figura 1.16. Variația rezistenței la compresiune în funcție de modulul lui Young (prelucrare din [8])

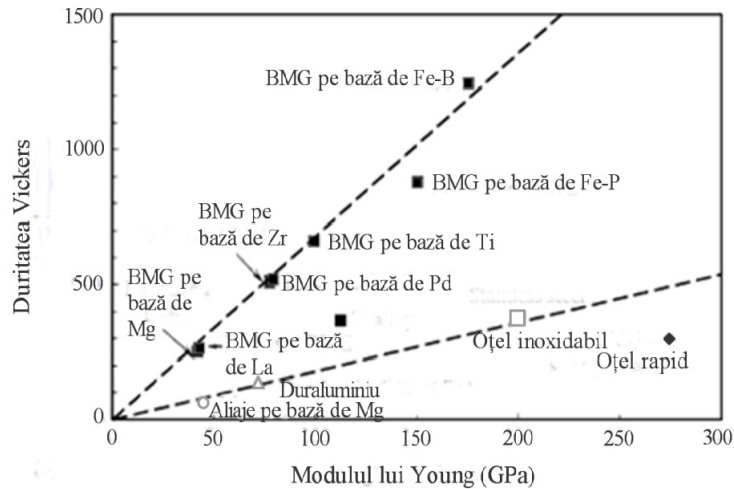


Figura 1.17. Variația durității cu modulul lui Young (prelucrare din [8])

În tabelul 1.7 sunt prezentate proprietățile mecanice ale unor aliaje amorfe masive, în cazul încercărilor de compresiune [8]. Se poate observa că aliajele amorfe masive au o rezistență la rupere ridicată și o rezistență la curgere foarte mare, atingând valori de până la aproximativ 5 GPa. Deformația la rupere este de aproximativ 2% [54].

Tabelul 1.7. Proprietățile mecanice ale aliajelor amorfe [8]

Material	E (GPa)	Rata deformației (s^{-1})	σ_v (MPa)	σ_f (MPa)	ϵ_v (%)	ϵ_p (%)
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$	268	5×10^{-4}		5185	2	
$Cu_{47}Ti_{33}Zr_{11}Ni_6Sn_2Si_1$			1930	2250		
$Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$	87	8×10^{-4}	1547	2265	2.0	16
$Fe_{65}Mo_{14}C_{15}B_6$	195	1×10^{-4}	3400	3800		0.6
$Fe_{59}Cr_6Mo_{14}C_{15}B_6$	204	1×10^{-4}	3800	4400		0.8
$(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{64.5}Mo_{14}C_{15}B_6Er_{0.5}$	192	1×10^{-4}	3700	4100		0.55
$Fe_{71}Nb_6B_{23}$		1×10^{-4}		4850		1.6
$Fe_{72}Si_4B_{20}Nb_4$	200			4200	2.1	1.9
$Fe_{74}Mo_6P_{10}C_{7.5}B_{2.5}$		2.1×10^{-4}	3330	3400		2.2
$Fe_{49}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Er_1$	220	4×10^{-4}	3750	4140		0.25
$Gd_{60}Ni_{15}Al_{25}$	64	5×10^{-4}		1280		2.01
$Mg_{75}Cu_{15}Gd_{10}$	50	5×10^{-4}		743	1.5	0
$Ni_{61}Zr_{22}Nb_7Al_4Ta_6$		1×10^{-4}		3080		5
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	96	1×10^{-4}	1700			
$Ti_{41.5}Zr_{2.5}Hf_5Cu_{42.5}Ni_{7.5}Si_1$	95	3×10^{-4}		2040		0
$Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$	96		1900	1900	2	

Notă: E, modulul lui Young; σ_v , rezistența la curgere; σ_r , rezistența la rupere; ϵ_v , alungirea la curgere; ϵ_p , deformare plastică.

Rezistența la rupere a aliajelor amorfe masive depinde de temperatura de tranziție vitroasă. Aceasta crește odată cu creșterea temperaturii de tranziție vitroasă, figura 1.18 [55].

Comportamentul la oboseală al aliajelor amorfe masive este superior aliajelor cristaline la sarcini mari, dar inferior acestora la sarcini mici. Astfel, în absența concentratorilor de tensiune, aliajele amorfe masive manifestă durată de viață, până la ruperea prin oboseală, de circa 600 cicluri sub sarcini ciclice cu amplitudinea de 0 până la $0,99 \cdot \sigma_f$ (unde σ_f este limita la rupere), în timp ce în asemenea condiții de solicitare oțelurile de rezistență mecanică comparabile se rup după câteva cicluri.

Diferența poate fi atribuită faptului că sticlele metalice se comportă elastic până la eforturi apropiate de limita de rupere și, ca urmare, este dificil să se genereze deformarea plastică locală necesară pentru a iniția o fisură [1]. În figura 1.19 este prezentată variația rezistenței la oboseală cu rezistența la curgere în cazul aliajelor amorfe masive și cele cristaline [56-60].

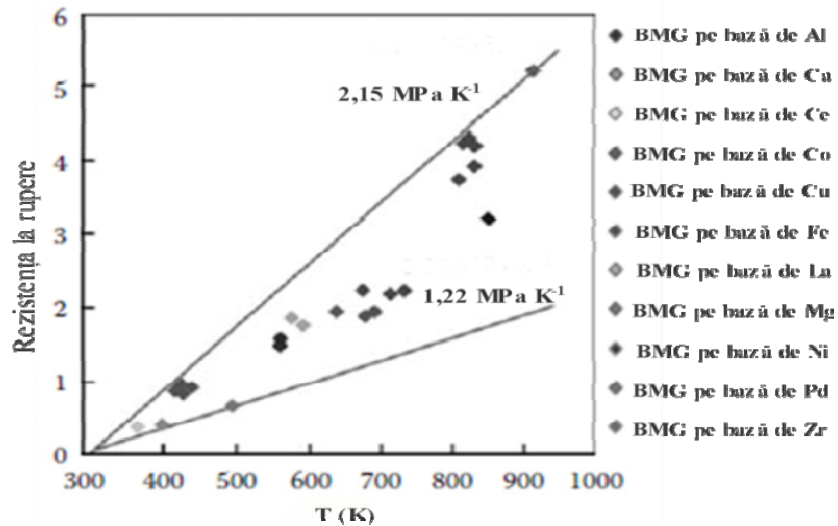


Figura 1.18. Variația rezistenței la rupere cu temperatura de tranziție vitroasă (prelucrare din [55])

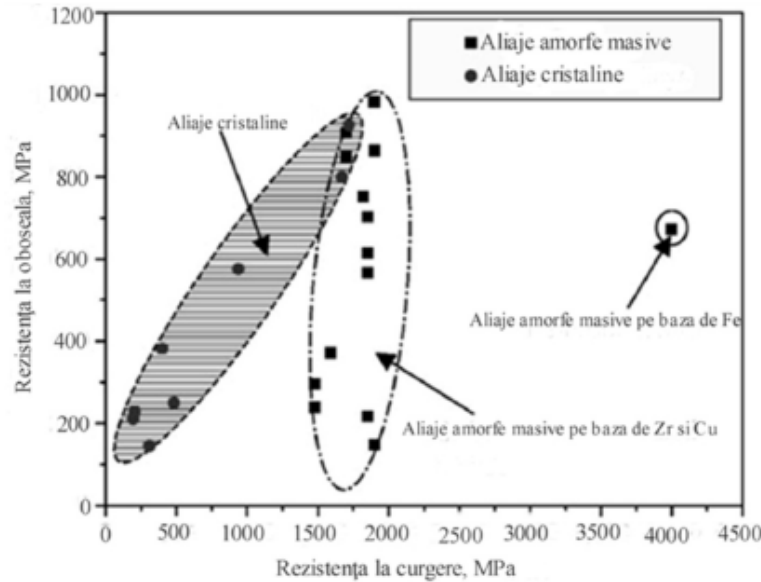


Figura 1.19. Variația rezistenței la oboseală cu rezistența la curgere în cazul aliajelor amorfe masive și cristaline (prelucrare din [56-60])

1.7.2 Proprietățile fizice

1.7.2.1 Densitatea

Aliajele amorfe masive nu sunt așa dense ca aliajele cristaline. Diferențele de densitate între un aliaj amorf masiv și unul similar aflat în stare cristalină sunt destul de greu de evaluat.

Densitatea aliajelor amorfe masive este cu aproximativ 0,5% mai mică decât cea a aliajelor cristaline. Această diferență poate fi uneori chiar de 1%. Ținând cont de faptul că densitatea unui material determină aranjamentul elementelor constitutive, măsurarea valorilor densității poate oferi o înțelegere a configurației atomice aleatoare a aliajelor amorfe masive. În tabelul 1.8 sunt prezentate valorile densităților câtorva familii de aliaje amorfe masive [61].

Majoritatea acestora au fost obținute prin metoda de turnare în matriță de cupru și turnare prin comprimare, excepție făcând aliajele amorfe masive din familia Pd-Ni-Fe-P, obținute prin răcire în apă. Totodată se poate observa o diferență mai ridicată de 1% între densitatea aliajelor amorfe obținute prin metoda răcirii cu apă și omoloagele lor cristaline. Nu este clar în ce măsură tehnica utilizată pentru obținerea aliajelor amorfe (rată de răcire diferite) influențează densitatea acestora.

Tabelul 1.8. Densitățile aliajelor amorfe masive [8]

Compoziția chimică al aliajului	Metoda de obținere	Diametrul rodului (mm)	ρ_{amorf} (g cm ⁻³)	$\rho_{\text{cristalin}}$ (g cm ⁻³)	% $\Delta\rho_{\text{cristalizat}}$
Mg ₆₅ Cu _{7.5} Ni _{7.5} Ag ₅ Zn ₅ Y ₅ Gd ₅	C	V	3.572	3.607	0.98
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	W	2	9.270	9.341	0.76
Pd ₄₀ Ni _{33.5} Fe _{6.5} P ₂₀	W	7	9.259	9.371	1.21
Pd ₄₀ Ni _{31.5} Fe _{8.5} P ₂₀	W	7	9.236	9.350	1.23
Pd ₄₀ Ni ₂₀ Fe ₂₀ P ₂₀	W	7	9.062	9.123	0.67
Zr _{62.5} Al _{7.5} Ni ₁₀ Cu ₂₀	S	T	6.77	6.8	0.44
Zr ₆₀ Cu ₃₀ Al ₁₀	C	5	6.72	6.74	0.3
Zr ₆₀ Cu ₂₀ Al ₁₀ Ti ₂ Ni ₈	C	3	6.64	6.66	0.3
Zr _{57.5} Cu ₂₀ Al _{12.5} Ni ₁₀	S	T	6.6	6.63	0.46
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅	C	5	6.82	6.85	0.44
Zr _{52.5} Cu ₂₀ Ti _{2.5} Al _{1.5} Ni ₁₀	S	T	6.49	6.52	0.46
Zr _{46.7} Ti _{8.3} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	C	10			0.8

Notă: C, turnare în matriță de Cu; W, răcire în apă; S, turnare prin comprimare; V, formă conică (15 mm la vârf și 6 mm la bază); T, placă de grosime 2.5 mm.

Ratele de răcire diferă în funcție de tehnica utilizată pentru obținerea aliajelor amorfe masive, prin urmare este de așteptat ca și volumul liber să fie diferit, explicându-se astfel diferențele dintre densitățile aliajelor amorfe masive sintetizate prin metode diferite. Aceste diferențe sunt destul de mici însă. Este posibil ca această diferență de densitate (și volum) să determine diferențe în cinetica de cristalizare și în comportamentul mecanic al aliajelor amorfe masive obținute prin metode diferite [8].

1.7.2.2 Proprietățile termice

Determinarea proprietăților termice a aliajelor amorfe poate oferi informații utile despre relaxarea structurală a acestora [1]. Coeficientul de dilatare termică (CDT) a fost determinat pentru starea complet amorfă, starea amorfă relaxată structural, starea de lichid subrăcit și pentru starea cristalină. Determinarea coeficientului de dilatare termică se realizează de obicei prin metoda dilatometrică, dar se pot utiliza și alte tehnici [8]. Spre exemplu, Yavari [66-69] a obținut informații despre relaxarea structurală a aliajelor amorfe prin determinarea modificărilor apărute în vectorul de undă:

$$Q_{\text{max}} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (1.2)$$

unde θ este poziția unghiului corespunzător picului de maximă intensitate, iar λ este lungimea de undă a radiației folosite.

Vectorul de undă este determinat de distanța interatomică medie față de atomul de referință. Prin măsurarea modificării acestui vector în funcție de temperatura Q_{max} , se poate determina volumul coeficientului de dilatare termică cu relația:

$$\left[\frac{Q_{\max}(T^0)}{Q_{\max}(T)} \right]^3 = \frac{V(T)}{V(T^0)} = 1 + \alpha_{th}(T - T^0) \quad (1.3)$$

unde T^0 este temperatura de referință, iar α_{th} este volumul dilatării termice [8].

În tabelul 1.9 sunt prezentate valorile măsurate pentru coeficientului de dilatare termică pentru diverse aliaje amorfe masive [65-70]. Se poate observa că valorile coeficientului de dilatare termică pentru starea complet amorfă sunt cuprinse între $10-15 \times 10^{-6} K^{-1}$, excepție făcând aliajele amorfe pe bază de Sm, a căror valoare este de $125 \times 10^{-6} K^{-1}$. Valorile coeficientului de dilatare termică pentru aliajele amorfe sunt mai mari decât cele ale metalelor pure [65], excepție făcând aliajele amorfe pe bază de Cu, ale cărui valori sunt mai mici [8]. Valoarea coeficientului de dilatare termică nu este influențată de rata de încălzire.

Tabelul 1.9. Coeficienții liniar ai expansiunii termice pentru diferite aliaje amorfe masive [70-75]

Compoziția chimică al aliajului (at.%)	Intervalul de temperatură (K)	Starea aliajului	Coeficientul de dilatare termic liniar ($\times 10^{-6} K^{-1}$)
Metal pur Cu	300	Cristalin	16.5
Cu ₅₅ Hf ₂₅ Ti ₁₅ Pd ₅	300-600	Amorf (înainte de relaxare structurală)	12
		După relaxare structurală	14
	650-750	Lichid subrăcit	42
		Amorf	15 (TMA)
Cu ₄₇ Ti ₃₃ Zr ₁₁ Ni ₈ Si ₁	Până la 373	Amorf	13.6
Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	Până la 373	Amorf	10.9
Cu ₅₅ Zr ₃₀ Ti ₁₀ Ni ₅	300-600	Amorf (înainte de relaxare structurală)	12.7
Sm ₅₅ Al ₂₅ Cu ₁₀ Co ₁₀	Până la 450	Amorf	125
Cu ₅₅ Zr ₃₀ Ti ₁₀ Ni ₅	300-600	Amorf	13 (TMA)
Cu ₅₅ Zr ₃₀ Ti ₁₀ Ni ₅		Lichid suprarăcit	30
Metal pur Mg	300	Cristalin	26.1
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Tb ₁₀	350-487	Amorf	44
Metal pur Pd	300	Cristalin	11.2
Pd ₄₃ Cu ₂₇ Ni ₁₀ P ₂₀		Amorf	12.3
		Lichid suprarăcit	30
		Lichid	30
		Amorf	17
	Cristalin	14.7	

1.7.2.3 Proprietățile electrice

Conductivitatea electrică (numită și conductibilitatea electrică specifică) este mărimea fizică prin care se caracterizează capacitatea unui material de a permite transportul sarcinilor electrice atunci când este plasat într-un câmp electric. Rezistivitatea electrică este mărimea ce caracterizează comportarea distinctă a materialelor, sub acțiunea unui curent electric. Rezistivitatea este caracteristică fiecărui tip de material și stă la baza calculării rezistenței electrice a diferitelor corpuri făcute din materialul respectiv [71].

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

Investigațiile cu privire la rezistivitatea electrică a aliajelor amorphe masive sunt limitate. Cercetările au fost efectuate mai ales în cazul aliajelor amorphe masive pe bază de Pd și Zr, rezultatele fiind prezentate în tabelul 1.10 [72-76]. Rezistența electrică este măsurată prin încălzirea probelor de la temperatura camerei până la starea de lichid subrăcit și uneori până în stare lichidă [75,76]. Determinarea rezistivității electrice are ca scop studierea fenomenului de tranziție vitroasă precum și relaxarea structurală a aliajelor amorphe masive.

Tabelul 1.10. Rezistivitatea electrică a aliajelor amorphe masive [72-76]

Aliajul	P_{300} ($\mu\Omega\text{m}$)	$[\frac{dp_{300}}{dT}]/\rho$ ($\times 10^{-5}$)	$[\frac{dp_{sls}}{dT}]/\rho$ ($\times 10^{-5}$)	TCR ($\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$)	Referință
$\text{Au}_{81}\text{Ge}_{11}\text{Si}_8$				-20	72
$\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$				15 (aliaj în stare turnată)	72
				40 (aliaj în stare relaxată)	72
$\text{Pd}_{81}\text{Au}_4\text{Si}_{15}$	0.9			15	72
$\text{Pd}_{76}\text{Cu}_6\text{Si}_{18}$	0.81				73
$\text{Pd}_{40}\text{Cu}_3\text{Ni}_{37}\text{P}_{20}$	2.33			-11	73
$\text{Pd}_{40}\text{Cu}_3\text{Ni}_{37}\text{P}_{20}$	1.37	7.3			74
$\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$	-	-8.61	-41.7		75
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	1.29	12.8	24.2		74
$\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{37}\text{P}_{20}$	1.41	3.9	23.3		74
$\text{Zr}_{60}\text{Ti}_2\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8\text{Al}_{10}$	1.4 (g)		-7 (g)		76
	-		-13 (sls)		76
	0.73 (c)		85 (c)		76
$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{35}$	2.56			-6.8	8
$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$	2.6			-10.9	8
$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{10}$	2.53			-15.9	8
$\text{Zr}_{52}\text{Ti}_5\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{15}\text{Al}_1$ 0	1.6 (g)		-9 (g)		76
	-		-20 (sls)		76
	1.1 (c)		10 (c)		76

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

În cazul aliajelor amorfe masive cu compoziția chimică $Zr_{60}Ti_2Cu_{18}Ni_{15}Al_{10}$ și $Zr_{52}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$, rezistivitatea electrică scade cu creșterea temperaturii în regiunea amorfă. Variația este lentă și prezintă o înjumătățire în jurul temperaturii de tranziție vitroasă. Scăderea rezistivității electrice este determinată de fenomenul de cristalizare, determinat prin curbele DSC [8].

1.7.3 Proprietățile magnetice

Proprietățile magnetice prezintă o importanță fundamentală în cazul aplicațiilor din industria electrică și electronică. Proprietăților magnetice ale aliajelor amorfe masive au fost investigate în cea mai mare parte în cazul aliajelor pe bază de Fe și Ni. Au fost efectuate investigații asupra proprietăților magnetice și în cazul aliajelor amorfe masive pe bază de Co, Nd și Pr.

Investigațiile magnetice în cazul aliajelor amorfe masive sunt foarte similare cu cele efectuate în cazul benzilor amorfe, fiind observate diferențe minore între proprietățile acestora, în special în ceea ce privește acele proprietăți care sunt afectate de relaxarea structurală: magnetostricțiunea și câmpul coercitiv [8].

În starea amorfă, caracterizată prin lipsa ordonării în dispunerea atomilor, are loc o ordonare a stării magnetice în care momentele magnetice sunt dispuse mai mult sau mai puțin paralel, fapt ce reprezintă cauza apariției unei magnetizări puternice spontane; intensități de câmp de numai câțiva A/m sunt suficiente pentru a produce magnetizarea.

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

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

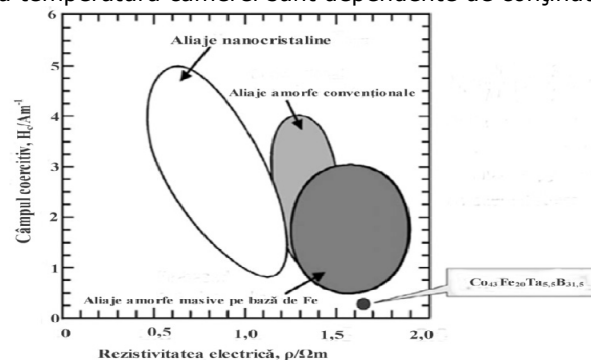


Figura 1.20. Corelația câmpului coercitiv cu rezistivitatea electrică în cazul aliajelor amorfe masive pe bază de Fe, comparativ cu alte materiale (prelucrare din [34])

Câmpul coercitiv scade odată cu creșterea conținutului de Co [33]. Corelația câmpului coercitiv cu rezistivitatea electrică pentru aliajele amorfe masive pe bază de Fe, comparativ cu alte materiale, este prezentată în figura 1.20 [34]. Aliajele amorfe masive pe bază de Fe prezintă o combinație bună de câmp coercitiv redus și rezistivitate electrică ridicată față de aliajele amorfe convenționale și aliajele nanocristaline. Valoarea redusă a câmpului coercitiv se datorează unei valori scăzute a anizotropiei magnetice și tensiunilor interne [33]. În figura 1.21 este prezentată corelația dintre câmpul coercitiv și magnetostricțiunea de saturație și magnetizarea de saturație în cazul aliajelor amorfe masive pe bază de Fe [34].

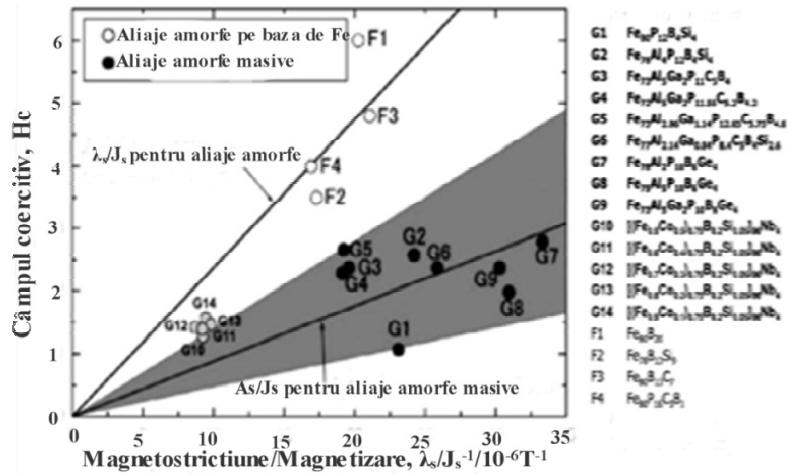


Figura 1.21. Relația dintre câmpul coercitiv și raportul dintre magnetostricțiunea de saturație și magnetizarea de saturație în cazul aliajelor amorfe masive pe bază de Fe (prelucrare din [34])

În tabelul 1.11 sunt prezentate proprietățile magnetice pentru aliajele amorfe masive pe bază de fier și cobalt [8].

Tabelul 1.11. Proprietățile magnetice ale aliajelor amorfe masive pe bază de Fe și Co [8]

Aliajul	Forma	Grosimea (mm)	I _s (T)	H _c (A/m)	μ _e	λ _s (10 ⁻⁶)
Co ₄₃ Fe ₂₀ Ta _{5.5} B _{31.5}	Bandă	0.02	0.51	0.9	40000	
Co ₄₃ Fe ₂₀ Ta _{5.5} B _{31.5}	Rod	2	0.49			
Co ₄₃ Fe ₂₀ Ta _{5.5} B _{31.5}	Rod	3	0.49	0.25	550000	
(Co _{0.705} Fe _{0.045} Si _{0.1} B _{0.15}) ₉₆ Nb ₄	Rod	1	0.59	< 3		
[(Co _{0.6} Fe _{0.4}) _{0.75} B _{0.2} Si _{0.05}] ₉₆ Nb ₄	Bandă	0.02				
Fe ₃₀ Co ₃₀ Ni _{1.5} Si ₈ B _{1.7}	Rod	1.2	0.92	3		
Fe _{37.5} Ni _{22.5} Cr ₅ Co ₁₀ B ₁₅ Si ₁₀	Bandă	20-25	0.89	3720		7.6
Fe ₅₂ Co _{9.5} Nd ₃ Dy _{0.5} B ₃₅	Bandă		1.26	1		15.7
Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₁₀ B ₂₀	Bandă		0.92		5100	
Fe ₅₆ Co ₇ Ni ₇ Zr ₁₀ B ₂₀	Bandă	0.015	0.92	5.2		
Fe ₆₂ Nb ₈ B ₃₀	Bandă	0.035	0.75			9.8
Fe ₆₂ Co _{9.5} Nd ₃ Dy _{0.5} B ₂₅	Bandă		1.37	4	9.6	17.9
[(Fe _{0.8} Co _{0.1} Ni _{0.1}) _{0.25} B _{0.2} Si _{0.05}] ₉₆ Nb ₄	Rod	2.5	1.1	3		

1.7.4 Proprietățile chimice ale aliajelor amorfe masive

Structura amorfă și omogenitatea acesteia sunt factori favorizanți ai unei rezistențe înalte la coroziune, întrucât nu oferă locuri preferențiale de coroziune cum sunt defectele frecvent întâlnite în structurile cristaline. Structura monofazică de soluție solidă omogenă a aliajelor amorfe facilitează formarea unui film de pasivare uniform cu condiția ca în compoziția sticlei metalice să fie prezente elemente protectoare ca aluminiu, crom, titan sau zirconiu. Pe lângă uniformitate, filmul de pasivare format la suprafața aliajelor amorfe este mai bogat în element protector (crom de exemplu) decât în aliajele cristaline de aceeași compoziție [1].

Determinarea rezistenței la coroziune a aliajelor amorfe masive este importantă atunci când aceste aliaje sunt utilizate în medii agresive și ostile (temperaturi ridicate, atmosfera oxidantă și medii corozive). Cunoașterea comportamentului la coroziune devine crucial atunci când aceste aliaje sunt utilizate pentru aplicații biomedicale și decorative sau atunci când este important aspectul suprafeței. Datorită omogenității chimice și lipsei microstructurii, rezistența la coroziune a aliajelor amorfe este superioară rezistenței aliajelor cristaline. Aliajele amorfe masive nu prezintă în structură dislocări și alte defecte, factori care determină apariția fenomenului de coroziune în cazul aliajelor cristaline. Rezistența la coroziune a aliajelor amorfe masive a fost determinată prin teste electrochimice.

În tabelul 1.12 sunt prezentate valorile rezistenței la coroziune a aliajelor amorfe masive [77-80].

Tabelul 1.12. Rezistența la coroziune a aliajelor amorfe masive [80]

Material (at. %)	T (K)	Electrolit	η_{pit} (mV)	CPR ($\mu\text{m an}^{-1}$)	Referințe
$\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5$	298	0.5 M NaCl	-435 ^a	200	[77]
$\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5\text{Nb}_5$	298	0.5 M NaCl	-335 ^a	13	[77]
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	298	0.5 M NaCl	-	290	[77]
$\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$	298	1 M NaCl	A	340	[77]
$\text{Cu}_{55.2}\text{Hf}_{23}\text{Ti}_{13.8}\text{Nb}_8$	298	1 M NaCl	50	< 1	[77]
$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Er}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$	295	0.6 M NaCl	P, Pit	3 ^a	[78]
$\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{30}\text{Mo}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$	295	1 M NaCl	P, N	1 ^a	[78]
$\text{Fe}_{46}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{18}\text{B}_4$	298	1 M NaCl	P, N	23	[78]
$\text{Fe}_{44}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{18}\text{B}_6$	298	1 M NaCl	P, N	8	[78]
$\text{Fe}_{46}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{18}\text{B}_4$	298	6 M NaCl	P, N	37	[79]
$\text{Fe}_{44}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{18}\text{B}_6$	298	6 M NaCl	P, N	10	[79]
$\text{Fe}_{42}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{18}\text{B}_8$	298	6 M NaCl	P, N	7	[79]
$\text{Fe}_{44}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{18}\text{B}_6$	298	12 M NaCl	A, N	47	[79]
$\text{Fe}_{42}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{18}\text{B}_8$	298	12 M NaCl	A, N	25	[79]
$\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{P}_{16}\text{B}_4$	303	6 M NaCl	P, N	< 1	[80]
$\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{Ta}_5\text{P}_{16}\text{B}_4$	303	6 M NaCl	P	< 1	[80]
$\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{15}\text{Ta}_5\text{P}_{16}\text{B}_4$	303	6 M NaCl	P	-	[80]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{10}$	298	6 M NaCl	P, N	< 1	[80]
$\text{Ni}_{55}\text{Co}_5\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{10}$	298	6 M NaCl	P, N	< 1	[80]

Notă: A- dizolvare activă; P- pasivare; Pit- coroziune prin pitting; N- lipsa coroziunii prin pitting

^a Valorile ratei de coroziune au fost determinate utilizând legea lui Faraday

Aliajele amorfe masive pe bază de Ni prezintă cea mai mare rezistență la coroziune generală și localizată. Chiar și în soluții extrem de agresive, acestea

prezintă o bună pasivitate. În soluții agresive, în special în soluții care conțin ioni de clor, rezistența la coroziune localizată a aliajelor amorfe masive pe bază de Zr și Cu este mai scăzută decât cea a aliajelor amorfe masive pe bază de Fe și Ni. Cele pe bază de Zr prezintă mai bune proprietăți la coroziune decât cele pe bază de Cu. Aliajele amorfe masive pe bază de Cu nu prezintă fenomene de pasivare într-o soluție de 0,5 NaCl, producându-se astfel dizolvarea activă [8].

1.8 Aplicații

Datorită proprietăților excelente, cum ar fi: rezistența mecanică ridicată, elasticitate ridicată și capacitatea ușoară de formare în regiunea de lichid subrăcit, aliajele amorfe masive se pot utiliza în diferite aplicații structurale. Aceste aliaje pot lua forme complexe cu ușurință [8].

1.8.1 Articole sportive

Datorită proprietăților mecanice excelente, aliajele amorfe masive pe bază de Zr au fost utilizate pentru confecționarea croselor de golf, rachetelor de tenis, bătelor de baseball și softball, schiuri și snowboarduri, piese de biciclete, echipamente de pescuit, precum și în aplicații marine [81].

Aliajele amorfe masive sunt în general produse sub formă de roduri sau plăci. În figura 1.22 sunt prezentate crosesele de golf confecționate din aliajele amorfe masive pe bază de zirconiu [82].



Figura 1.22. Crosesele de golf confecționate din aliaje amorfe masive pe bază de zirconiu (prelucrare din [82])

În acest scop, s-a dezvoltat metoda de turnare "mold-clamp", pentru a produce o placă de 250x220x3mm dintr-un aliaj pe bază de Zr, având compoziția chimică $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ [82].

Distanța totală parcursă de minge a fost de 225 m în cazul aliajelor amorfe masive, față de numai 213 m pentru aliajele de titan. Având în vedere că valoarea ϵ_y pentru aliajele amorfe masive este de cel puțin două ori mai mare decât cea a unui aliaj cristalin, modulul de elasticitate este de cel puțin patru ori mai mare decât a

unui material cristalin. Prin urmare, pentru aliajele amorfe masive, 99% din energia de impact a capului crosei este transferată mingii, față de numai 70% în cazul aliajelor pe bază de titan [8].

Liquidmetal Tehnologies denumește acest transfer de 99% al energiei ca "transfer pur de energie". Această companie a produs băte de baseball, rachete de tenis, precum și alte articole sportive (figura 1.23). Rachetele de tenis produse de HEAD Radical Liquidmetal oferă un control mai bun asupra lor, precum și mai puține vibrații [82].



Figura 1.23. Băte de baseball și rachete de tenis confecționate din aliaje amorfe masive (prelucrare din [82])

1.8.2 Micro-componente mecanice de precizie și rezistență

1.8.2.1 Roți dințate

Aliajele amorfe masive sunt materiale ideale pentru geometrii mici, deoarece acestea sunt extrem de omogene, chiar și la o scară nano, din cauza absenței structurii cristaline. Datorită obținerii directe a unei forme finale a suprafeței, aliajele amorfe masive sunt foarte utilizate în domeniul micro-componentelor [8]. Este posibilă producerea unor piese extrem de mici prin utilizarea aliajelor amorfe masive datorită caracteristicilor excelente de umplere ale acestora. De exemplu, roțile dințate solare sunt de obicei obținute prin asamblarea a cinci părți prelucrate individual. Folosind aliaje amorfe masive este posibilă producerea acestora într-o singură etapă [84].

Roata dințată solară, obținută din aliajul amorf masiv $Ni_{53}Nb_{20}Zr_8Ti_{10}Co_6Cu_3$ este prezentată în figura 1.24. Aceasta constă dintr-o micro-roată, placă de transport și trei pini. Diametrul exterior al roții dințate este de 0,65 mm, are 14 dinți și modulul de 0,04. Micro-roata este așezată pe o placă transportatoare de 1.7 mm în diametru. În partea de jos a plăcii sunt situați trei pini, cu diametrul de 0,30 mm și lungimea de 0,45 mm [85].

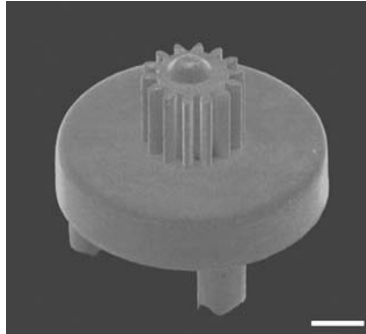


Figura 1.24. Suprafața exterioră a roții dințate solare obținute din aliajul amorf masiv $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_8\text{Ti}_{10}\text{Co}_5\text{Cu}_3$ prin metoda turnării în matriță, topirea realizându-se prin arc electric (prelucrare din [85])

În figura 1.25 este prezentat: a) ansamblul și b) arcurile sub formă elicoidală obținute din aliajul amorf masiv cu compoziția chimică $\text{Zr}_{44}\text{Ti}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{25}$ [86].

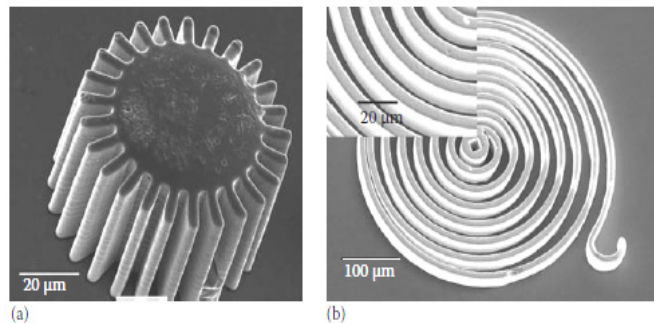


Figura 1.25. a) ansamblul; b) arcuri sub formă elicoidală obținute din aliajul $\text{Zr}_{44}\text{Ti}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{25}$ (prelucrare din [86]).

1.8.2.2 Micromotoare

Micromotoarele sunt utilizate în domenii de inginerie diferite. Odată cu dezvoltarea tehnologiei a crescut și nevoia de miniaturizare a componentelor, dimensiunea motoarelor scăzând constant. În anul 1985, dimensiunea minimă a motoarelor a fost de 12 mm, fiind redusă la 7 mm în 2000 și la 2,4 mm în anul 2005. În general, microcomponentele cu forme complexe sunt fabricate prin litografie, microprelucrare sau gravare chimică sau ionică [8]. În figura 1.26 a sunt prezentate imaginile roților dințate obținute din aliaje amorphe masive pe bază de Ni, după 2500 h de încercări de durabilitate (1.875 miliarde revoluții), iar în figura 1.26 b aspectul roților fabricate din oțel carbon, după 8 h (corespunzătoare la 6 milioane de rotații). În cazul roților confecționate din oțel carbon, dinții sunt grav avariați, chiar și după numai 8 ore de utilizare. În cazul aliajelor amorphe masive, dinții sunt în stare foarte bună, chiar și după 2500 de ore de utilizare [8].

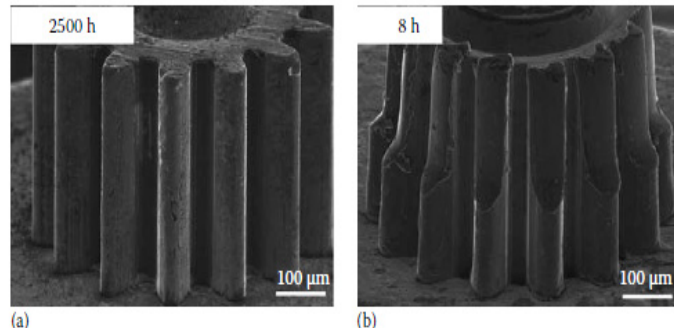


Figura 1.26. Imagini obținute cu microscopul optic cu baleaj pentru: a) roțile dințate obținute din aliaje amorfe după 2500 h de utilizare; b) roțile dințate obținute din oțel carbon după 8 h (prelucrare din [8])

Cel mai mic micromotor a fost confecționat dintr-un aliaj amorf masiv pe bază de Ni, cu compoziția chimică $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_8\text{Ti}_{10}\text{Co}_6\text{Cu}_3$, având un diametru de 1,5 mm și o lungime de 9,4 mm. Componentele acestui motor nu se pot obține prin oricare altă metodă de prelucrare mecanică. Figura 1.27 prezintă diferitele componente ale acestui motor. Acestea constau dintr-o roată dințată solară, șase bucăți de mecanisme planetare și un arbore de ieșire [87].

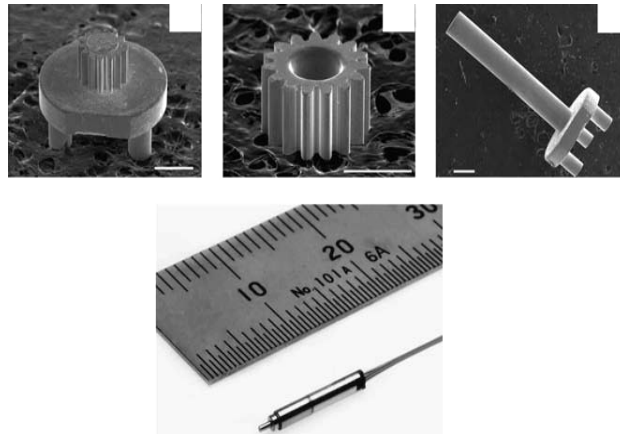


Figura 1.27. Componentele unui micromotor confecționat din aliajul amorf masiv $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_8\text{Ti}_{10}\text{Co}_6\text{Cu}_3$ (prelucrare din [87])

Aceste micromotoare sunt utilizate în echipamente medicale avansate, cum ar fi: endoscoape, micropompe, catetere pentru îndepărtarea cheagurilor de sânge, figura 1.28 [8]

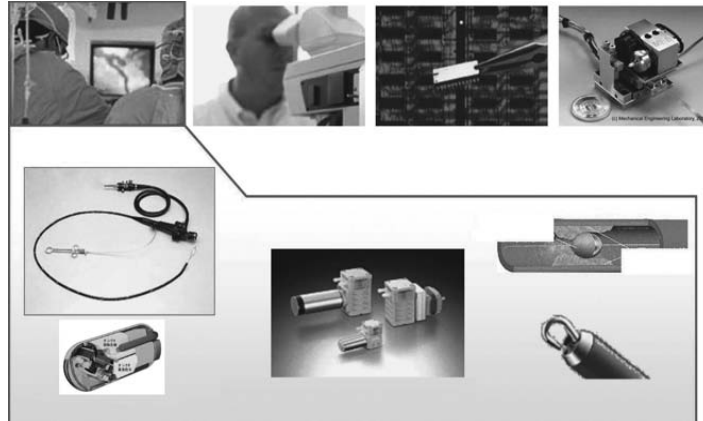


Figura 1.28. Domenii de aplicații ale micromotoarelor (prelucrare din [8])

1.8.2.3 Arcuri

Datorită proprietăților mecanice, aliajele amorfe masive sunt ideale pentru utilizarea acestora ca materiale pentru obținerea arcurilor. Ele prezintă o limită de curgere ridicată și o elasticitate ridicată, ambele crescând modulul de reziliență. Datorită rezistenței mecanice ridicate și a modulului lui Young mic, spirele pot fi mai subțiri și arcul mai scurt. Prin utilizarea unei compoziții corespunzătoare pentru obținerea aliajelor amorfe masive în vederea confecționării arcurilor supapelor de automobile, ar trebui să fie posibilă scăderea greutateii motoarelor prin reducerea dimensiunii capului cilindru și, prin urmare, a consumului de combustibil [8].

În cazul în care arcurile confecționate dintr-un oțel revenit și sablat cu alică sunt înlocuite cu cele confecționate din aliaje amorfe masive pe bază de Zr sau Ti sau, greutatea totală a motorului va scădea cu 4 kg. Prin răcirea unui disc aflat în rotație, Son a obținut arcuri amorfe cu diametre cuprinse între 1.4 - 5 mm. În cazul acestui procedeu, aliajul topit a fost injectat într-o canelură semicirculară pe un disc rotativ de cupru cu diametrul de 500 mm. Prin variația parametrilor de proces, cum ar fi diametrul duzei (500-900 μm), presiunea de injecție (30-50 kPa), precum și viteza de rotație a discului de cupru ($0.47 - 0.58 \text{ ms}^{-1}$) s-a obținut un fir cu o secțiune transversală uniformă și cu o bună calitate a suprafeței. Firele metalice au fost apoi bobinate pe o matriță metalică, încălzită la 683-700 K (sub temperatura de cristalizare) pentru a obține arcuri elicoidale. În figura 1.29 sunt prezentate arcurile elicoidale, obținute din aliajul amorf masiv $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ [88].

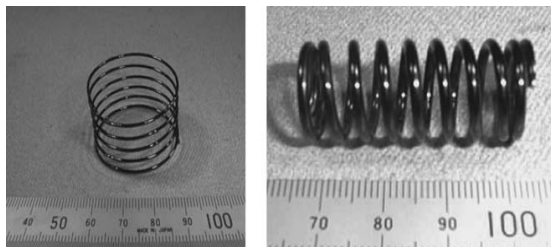


Figura 1.29. Arcuri elicoidale obținute din aliajul amorf masiv $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ (prelucrare din [88]).

1.8.3 Componente din structura avioanelor

Aliajele amorfe masive sunt utilizate în domeniul aviației pentru acoperirea voeturilor încadrând un set de șine folosite la partea din față a aripilor, figura 1.30. Aceste piese sunt fabricate în mod normal prin prelucrare și în ultimul timp prin formarea superplastică din aliaje cristaline de titan. Aliajele amorfe masive pot fi formate la temperaturi și la solicitări mai mici în regiunea lichidului subrăcit.

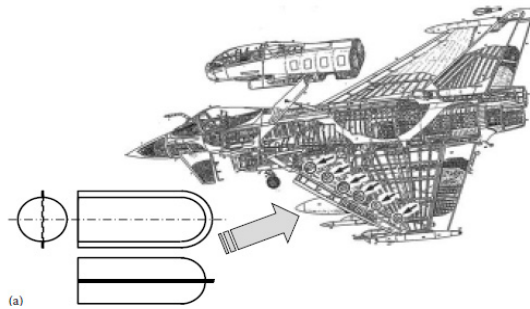


Figura 1.30. Câteva zone dintr-un avion unde s-ar putea folosi aliaje amorfe masive (prelucrare din [89])

Fața interioară a capacului necesită o rezistență mare la coroziune, din cauza expunerii la mediul ambiant. În suprafața exterioară a capacului nu trebuie să existe scurgeri, deoarece aceasta acționează ca parte a rezervorului de combustibil. Se pot obține componente mai subțiri și mai ușoare prin utilizarea aliajelor amorfe masive, reducând astfel consumul de combustibil și prețul de cost. Un astfel de volet a fost realizat din aliajul $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, figura 1.31 [89].



Figura 1.31. Volet fabricat prin lipirea a două părți identice din aliajul amorf masiv $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ (prelucrare din [89])

1.8.4 Micro-componente din construcția senzorilor și debitmetrelor

1.8.4.1 Diafragme pentru senzori de presiune

Senzorii de presiune sunt utilizați în sistemul de injecție, cu scopul reducerii consumului de carburant și noxelor automobilelor. În cazul unui oțel inoxidabil (SUS

42 Considerații generale asupra aliajelor metalice amorfe masive - 1

630), limita de curgere este de 1200 MPa, iar modulul lui Young de 200 GPa. Pentru aliajele amorfe masive pe bază de Zr, limita de curgere este de 2000 MPa și modulul lui Young de 100 GPa, iar pentru aliajele amorfe masive pe bază de Ni, limita de curgere este de 2700 MPa, respectiv 135 GPa modulul lui Young. Prin urmare, aliajele amorfe masive pe bază de Zr sunt adecvate pentru producerea diafragmelor cu o sensibilitate înaltă, iar cele pe bază de Ni pentru diafragme care necesită o bună rezistență la înaltă presiune.

Aliajele amorfe masive prezintă un potențial mare de a produce diafragme miniaturizate, cu sensibilitate ridicată [8]. În figura 1.32 este prezentată diafragma obținută din aliajul amorf masiv $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ prin procedeul de depunere la temperatură scăzută [90].

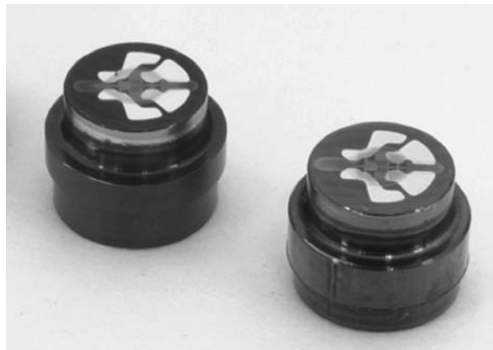


Figura 1.32. Diafragme obținute din aliajele amorfe masive pe bază de Zr (prelucrare din [90])

Sensibilitatea senzorilor confecționați din oțelul inoxidabil și aliaje amorfe masive pe bază de Zr a fost evaluată prin monitorizarea tensiunii de ieșire, la o anumită presiune aplicată.

Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 1.13 [91].

Proces	Tensiunea de ieșire (mV)	
	Oțel inoxidabil (SUS 630)	$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ BMG
Plasma CVD	60	-
Cat-CVD	50	100
Recoacere prin fascicul laser	110	230

Se poate observa că gradul de sensibilitate al diafragmei obținute din aliajele amorfe masive pe bază de Zr crește de patru ori față de cel obținut în cazul unei diafragme convenționale [99]. În figura 1.33 sunt prezentate diferite componente ale unui automobil în care ar putea fi utilizați senzorii de presiune [8].

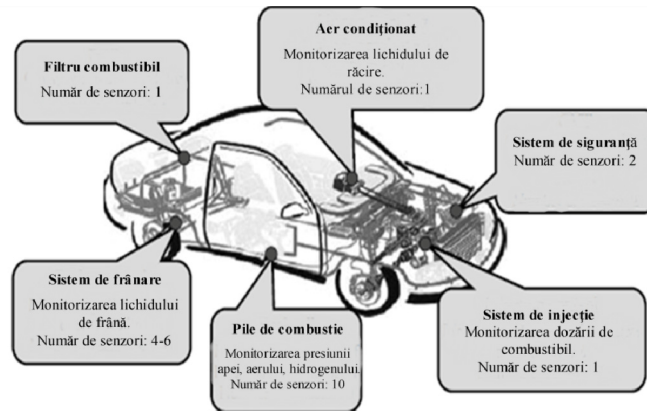


Figura 1.33. Părți de automobile unde s-ar putea folosi senzori de presiune cu diafragma din aliaj amorf masiv (prelucrare din [8]).

1.8.4.2 Tuburi pentru debitmetre de masă fluidizată

Debitmetrele de masă fluidizată sunt utilizate pentru a măsura direct masa unui fluid. Acestea sunt fabricate din oțeluri inoxidabile sau Hastelloy datorită rezistenței mari la coroziune. Aliajele amorphe masive prezintă avantajul unei rezistențe la coroziune mare, o limită de curgere înaltă și modulul lui Young mic [8]. Au fost obținute prin metoda turnării prin aspirație tuburi din aliajul amorf masiv $Ti_{50}Cu_{25}Ni_{15}Zr_5Sn_5$, cu diametrul exterior de 2 și 6 mm. În timp ce tubul cu diametrul de 2 mm prezintă o structură amorfă cu nanoparticule de aproximativ 5 nm în diametru dispersate uniform, cel cu diametrul de 6 mm prezintă o structură cristalină în cea mai mare parte [99]. În figura 1.34 sunt prezentate tuburile obținute din aliajele amorphe masive pe bază de Ti [92].

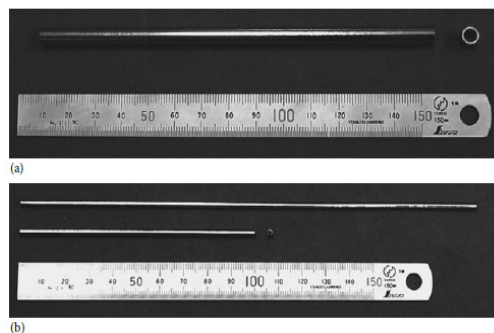


Figura 1.34. Tuburi obținute din aliajele amorphe masive pe bază de Ti (prelucrare din [92])

În figura 1.35 sunt prezentate debitmetrele de masă fluidizată obținute din aliajele amorphe masive pe bază de Ti. Sensibilitatea acestora a fost evaluată în comparație cu un debitmetru electromagnetic [8].

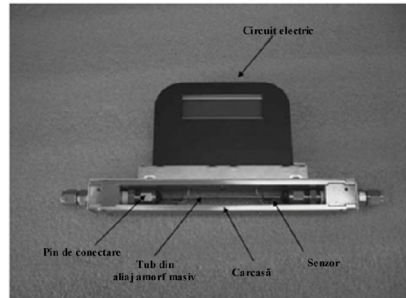


Figura 1.35. Debitmetru cu tub din aliajele amorfe masive pe bază de Ti (prelucrare din [8])

În figura 1.36 sunt prezentate sensibilitățile debitmetrelor obținute din aliajele amorfe masive pe bază de Ti, cu diametrul de 6 mm și 2 mm și cele obținute în cazul oțelului inoxidabil.

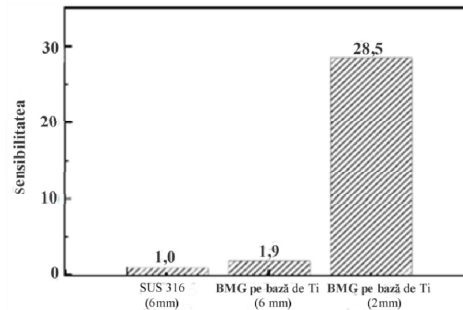


Figura 1.36. Sensibilitățile debitmetrelor folosind tuburi din aliaj amorf pe bază de titan cu diametrul de 2 și 6 mm și cu tub din oțel inoxidabil (prelucrare din [92])

Coeficienții de corelație liniară a datelor măsurate pentru fiecare debitmetru sunt 0.9997 în cazul aliajului amorf cu diametrul de 2 mm, 0.995 pentru diametrul de 6 mm și 0.997 pentru oțelul inoxidabil. Debitmetrele cu diametrul de 2 mm au o sensibilitate de aproximativ 30 ori mai mare decât cele confecționate din oțel inoxidabil, îmbunătățind astfel performanțele acestora [92].

1.8.5 Componente utilizate în domeniul chimic

Rezistența superioară la coroziune a aliajelor amorfe masive, comparativ cu aliajele cristaline, joacă un rol important în cazul aplicațiilor chimice. S-au realizat progrese semnificative în dezvoltarea celulelor de combustibil prin utilizarea rezistenței superioare la coroziune a aliajelor amorfe masive. Datorită rezistenței mecanice ridicate și a unei rezistențe superioare la coroziune, aliajele amorfe masive sunt ideale pentru utilizarea ca separator de celule de combustibil [8]. Rezistența la coroziune a aliajelor amorfe masive pe bază de Ni este mai ridicată decât cea a aliajelor amorfe masive pe bază de Fe și decât cea a oțelurilor inoxidabile [93], realizându-se un prototip al separatorului celulei de combustibil, cu caneluri de 0,9 mm în lățime, 0,6 mm în adâncime și un pas de 2,7 mm, folosind aliajul amorf masiv $Ni_{60}Nb_{15}Ti_{15}Zr_{10}$ [94].

În figura 1.37 a și b sunt prezentate prototipul separatorului celulei de combustibil, respectiv profilul secțiunii. Se poate observa faptul că secțiunea transversală este extrem de bună. Testele efectuate arată că prototipul pe baza de Ni generează o tensiune mai mare decât cea a unui separator din oțel inoxidabil. În plus, la încercarea de durabilitate, la o densitate de curent de $0,5 \text{ Am}^{-2}$, acesta nu prezintă nicio degradare după 350 h de utilizare, figura 1.37 c. De asemenea, aliajele amorfe masive din familia Ni-Nb-Pt-Sn pot fi utilizate ca anod pentru celulele de combustibil, deoarece prezintă o activitate catalitică mai mare, precum și o durată de viață mai lungă decât cea a platinei policristaline, care este utilizată în prezent [95].

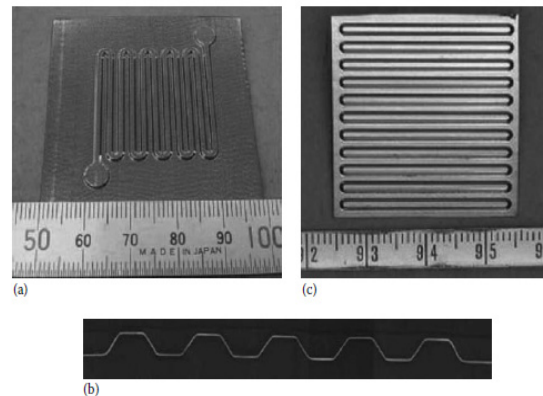


Figura 1.37. (a) Prototipul separatorului celulei de combustibil din aliaj amorf masiv; (b) profilul în secțiune; (c) separatorul după 350h de funcționare (prelucrare din [95])

1.8.6 Micro-componente în domeniul magnetic

La ora actuală, miniaturizarea dispozitivelor electronice a ajuns la ordinul micrometrilor și chiar la nivel nanometric. Microsistememele electromecanice și sisteme nanoelectromecanice sunt cuvintele operative de astăzi. O altă cerință importantă este reprezentată de multifuncționalitatea acestora. Toate acestea vor conduce la o integrare și o prelucrare mai rapidă. Dezvoltarea actuatorilor liniari de ordinul nanometrilor este extrem de benefică.

Aliajele amorfe masive moi, cu permeabilitate ridicată și câmp coercitiv mic sunt cele mai potrivite materiale pentru producerea acestor actuatori liniari [8]. Nishiyama a realizat aliajul amorf masiv, cu compoziția chimică $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_4\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_3$, sub formă de plăci, având 30 mm lungime, 20 mm lățime și 1 mm grosime, prin procedeul de turnare prin comprimare. Aceste aliaje au excelente proprietăți magnetice moi ($E = 1.32 \text{ T}$; $\mu_{\text{max}} = 110000$; $H_c = 33 \text{ A m}^{-1}$) putând fi îmbunătățite prin tratamente de recoacere ($\mu_{\text{max}} = 160000$ și $H_c = 2,7 \text{ A m}^{-1}$).

Folosind acest material, un jug magnetic și un actuator liniar prototip au fost fabricate, acestea fiind prezentate în figura 1.38 [96]. Testele arată că forța de acționare generată folosind aliaje amorfe masive pe bază de Fe este mai mare, în gama de frecvențe de 20-45 Hz, decât atunci când este folosit un magnet permanent din ferită. Valoarea ridicată a forței Lorentz sugerează că motoarele liniare obținute din aliajele amorfe masive pe bază de Fe prezintă o bună accelerare

și decelerare. În plus, permeabilitatea relativă mare permite actuatorului producerea unor impulsuri de curent de înaltă frecvență, ceea ce duce la un control fin.

Având permeabilitatea mare și câmpul coercitiv mic, aliajele amorfe masive pe bază de Fe ar fi potrivite pentru miezuri magnetice pentru bobine de impedanță [97]. Aliajul amorf masiv $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{15}\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{C}_{5.75}\text{B}_{4.6}\text{Si}_3$ a arătat o pierdere în miez de 610 kW m^{-3} la 100kHz într-un câmp magnetic de $0,1 \text{ Tesla}$. Datorită acestor proprietăți magnetice, s-au realizat ecrane magnetice sub formă de plăci pentru laptop-uri (figura 1.39) [8].

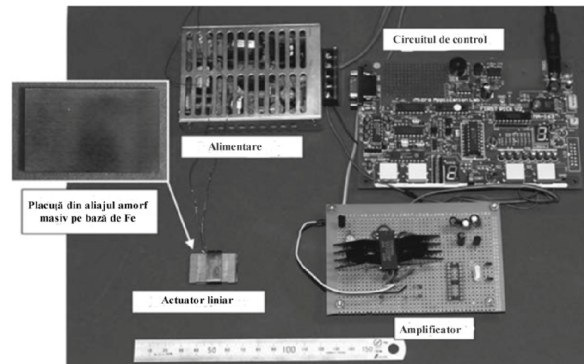


Figura 1.38. Jug magnetic din aliajul amorf masiv $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_4\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_3$ pentru un actuator prototip liniar (prelucrare din [96])

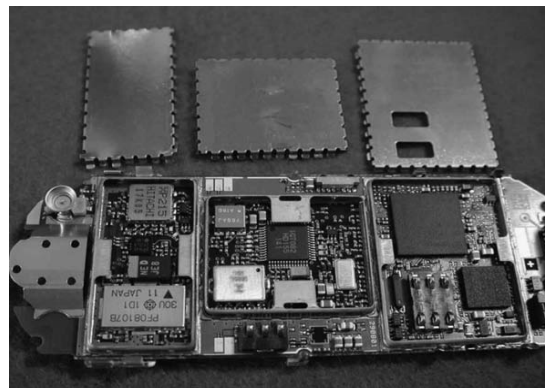


Figura 1.39. Aliaj amorf masiv pentru ecranare magnetică folosit la plăcile de laptop (prelucrare din [8]).

1.8.7 Componente utilizate în domeniul biomedical

Pentru aplicațiile biomedicale au fost folosite diferite materiale metalice, inclusiv oțeluri inoxidabile, vitallium și alte aliaje pe bază de Co și de Ti. Aliajele amorfe masive însă au o rezistență mecanică ridicată, limita la alungire elastică de aproximativ 2%, și un modul al lui Young mic, putând fi ușor turnate în forme complexe. Mai mult, aliajele pe bază de Ti au o densitate scăzută, biocompatibilitate

excelentă și o bună rezistență la coroziune, fiind excelente pentru utilizarea lor în aplicații biomedicale.

Multe dintre aliajele amorfe masive pe bază de Ti conțin elemente toxice, cum ar fi Al, Ni, și Be [8]. Grupul de cercetători conduși de Zhu a dezvoltat aliaje amorfe masive pe bază de Ti care nu conțin niciun element toxic, având compoziția chimică $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{40-x}Pd_{10+x}$ (unde $x = 0, 2, 4, 6, 8,$ și 10) și diametre cuprinse între 4-7 mm. S-au obținut roduri de 7 mm pentru aliajele $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{36}Pd_{14}$ și $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34}Pd_{16}$.

Aliajul $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{36}Pd_{14}$ prezintă o rezistență la compresiune de 1950 MPa, modulul lui Young de 82 GPa, și o alungire elastică de 2,3%. Acest aliaj este utilizat ca un bun înlocuitor al dinților sau plăci și șuruburi de fixare pentru oase, figura 1.40 [98].

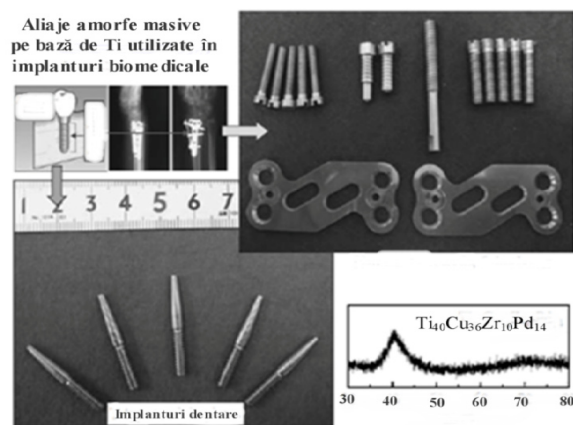


Figura 1.40. Aliaj amorf masiv $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{36}Pd_{14}$ folosit la implanturi (prelucrare din [98])

1.8.8 Aliaje nanocristaline obținute prin devitrifierea controlată a fazei amorfe

În 1988, Yoshizawa, Oguma și Yamauchi au introdus o nouă clasă de aliaje – aliaje nanocristaline -, pe bază de fier, care prezintă un comportament magnetic moale, superior celorlalte aliaje. Proprietățile acestora constau într-o combinație unică de pierderi mici, permeabilitate ridicată (figura 1.41 [99]) și magnetostricțiune aproape de zero, fiind superioare proprietăților obținute în cazul permalloys-urilor și a aliajelor amorfe pe bază de Co, dar cu o saturație de magnetizare până la 1,3 Tesla - mult mai mare decât cea oferită de oricare dintre materialele convenționale. Noile materiale prezintă o microstructură cubică cu volum centrat, ultrafină, cu dimensiuni ale grăunților de 10-15 nm, de unde și proprietățile moi ale acestora.

Nanocristalizarea a fost realizată prin cristalizarea unui aliaj amorf din familia Fe-Si-B, cu mici adaosuri de Cu și Nb, o combinație până în prezent oarecum neobișnuită, care s-a dovedit însă a fi cheia obținerii unei structuri speciale, de grăunți ultrafini și a unor proprietăți magnetice moi [100]. Până în prezent, optimizarea cristalizării metalelor amorfe pentru obținerea unor bune proprietăți magnetice moi a condus la deteriorarea acestora în mod semnificativ, microstructura obținută fiind relativ grosieră, cu dimensiunile grăunților de aproximativ 0.1-1 micrometri [101].

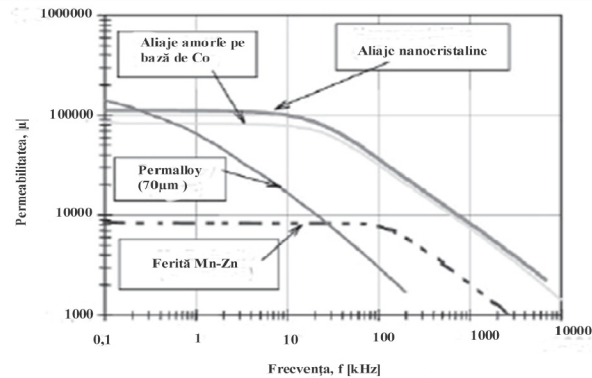


Figura 1.41. Permeabilitatea în funcție de frecvența pentru aliajele nanocristaline, amorphe pe bază de Co, permalloy și ferită Mn-Zn (prelucrare din [99])

Devitrifierea aliajelor amorphe este un procedeu de nanostructurare, ce implică parcurgerea a două etape: amorfizarea completă a aliajului urmată de cristalizarea (devitrifierea) controlată. Amorfizarea se realizează de regulă prin metode de răcire ultrarapidă a topiturii, iar devitrifierea presupune un tratament termic de recoacere, de regulă în atmosferă protectoare, a cărui parametri sunt în asemenea mod determinați încât să permită obținerea unor nanocristale cu dimensiuni de până la 100 nm într-o matrice amorfă [102]. Schema de principiu a metodei este redată în figura 1.42 [1].

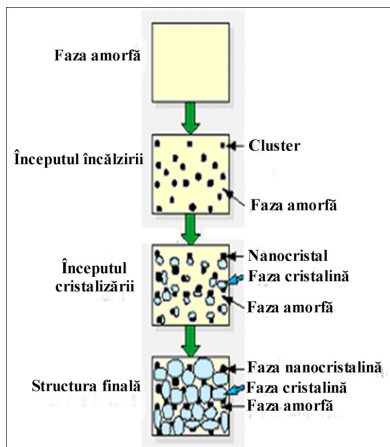


Figura 1.42. Metoda devitrifierii controlate a fazei amorphe (prelucrare din [1])

Parametrii de proces sunt temperatura de încălzire și durata de menținere. Temperatura de încălzire este situată de regulă în jurul temperaturii de cristalizare a aliajului amorf, iar durata de menținere se alege astfel încât se obțină o anumită proporție de nanocristale, cu o anumită dimensiune [103].

1.8.8.1 Aplicațiile aliajelor nanocristaline obținute prin devitrifierea controlată a fazei amorfe

Datorită proprietăților magnetice excelente, câmp coercitiv redus, permeabilitate ridicată, magnetizare de saturație înaltă, aliajele nanocristaline se pot utiliza în diferite aplicații.

Surse de alimentare

În funcție de puterea de ieșire, sursele de alimentare funcționează la frecvențe cuprinse între 10 și 100 kHz. În sursele de comutație sunt utilizate diverse componente magnetice, cum ar fi: bobinele de uz comun, care sunt utilizate ca filtre pentru partea de intrare, transformatoare de putere și magme de reglementare independente de tensiunile de ieșire și bobine de depozitare.

Bobinele de uz comun

Bobinele cu miez magnetic sunt utilizate pentru atenuarea interferenței în circuitul electric. Proprietățile de atenuare sunt determinate de curba de impedanță pe întregul spectru de interferență. Principalele cerințe pe care aceste bobine trebuie să le îndeplinească sunt:

1. permeabilitate magnetică ridicată a miezului în domeniul de frecvență 10kHz și 10 MHz;
2. saturație ridicată a densității de flux magnetic, pentru a preveni efectele de saturație la amplitudine ridicată a zgomotului sau la valori instabile ale curenților;
3. stabilitate termică ridicată, până la temperaturi de ordinul 150°C.

Cerințele de mai sus sunt cel mai bine îndeplinite prin utilizarea aliajelor nanocristaline [108]. Aliajele nanocristaline prezintă un nivel de atenuare mult mai mare, în special la frecvențe mici [104]. Aceste materiale permit reducerea volumului miezurilor cu peste 50% și mai bune caracteristici de atenuare a zgomotului, comparativ cu un miez de ferită [99].

Miezuri pentru amplificatoare magnetice

Miezurile pentru amplificatoarele magnetice sunt obținute în principal din aliaje amorf pe bază de cobalt. Acestea sunt utilizate în special ca surse de alimentare pentru calculatoare și servere. Aliajele nanocristaline s-au dovedit a fi mai potrivite pentru obținerea acestor miezuri [105].

Transformatoare electrice

Aliajele nanocristaline sunt ideale pentru obținerea transformatoarelor, datorită pierderilor reduse, permeabilitate constantă, o mai bună stabilitate a temperaturii și funcționare mai sigură. Avantajele utilizării aliajelor nanocristaline sunt:

1. reducerea volumului și implicit a cantității de material magnetic;
2. stabilitatea termică;
3. putere transmisă foarte mare, de până la 500kW, utilizând un singur transformator [106]

CAPITOLUL 2. OBȚINEREA ALIAJELOR AMORFE MASIVE

2.1 Capacitatea de amorfizare

Unul dintre cele mai mari obstacole în obținerea aliajelor amorfe masive este reprezentat de capacitatea de amorfizare a acestora (glass forming ability, GFA). Înțelegerea pe deplin a formării structurii amorfe și a capacității de amorfizare reprezintă cheia dezvoltării acestor noi categorii de materiale metalice cu proprietăți îmbunătățite. Capacitatea de amorfizare reprezintă ușurința cu care un lichid poate fi răcit pentru a forma o structură amorfă, fără să formeze faze cristaline. Capacitatea de amorfizare depinde în principal de compoziția chimică a aliajului, de metoda și condițiile tehnologice de elaborare utilizate.

În raport cu devitrifierea, capacitatea de amorfizare poate fi evaluată în mod direct de viteza de răcire critică (R_c) sau de dimensiunea maximă atinsă. Cu cât viteza de răcire critică este mai mică sau cu cât este mai mare diametrul D_{max} , cu atât este mai ridicată capacitatea de amorfizare. Cu toate acestea, determinarea experimentală a vitezei de răcire este dificilă, iar diametrul maxim depinde de metoda de elaborare folosită.

Cercetările desfășurate au fost îndreptate spre identificarea factorilor structurali și termodinamici care determină formarea structurii amorfe în urma răcirii rapide a topiturii, cinetica formării structurii amorfe nefiind luată în considerare. În plus, aceste criterii sunt foarte dificil de pus în practică, deci nu pot fi utilizate drept ghid pentru a găsi o compoziție necesară formării structurii amorfe [33].

Parametrii care influențează capacitatea de amorfizare pentru diferite aliaje metalice au fost deduși prin luarea în considerare a proceselor cinetice, și anume, rata de creștere a cristalelor, rata de nucleație sau cinetica de transformare. S-au realizat progrese semnificative privind înțelegerea mecanismelor fizice de formare a structurii amorfe masive, cum ar fi mecanismele de cristalizare, efectele alierii, vâscozitatea topiturii, precum și macro și micro-mecanismele de formare [107, 108].

Pe baza temperaturilor caracteristice și a altor proprietăți fizice ale aliajelor amorfe au fost determinați noi parametri pentru caracterizarea capacității de amorfizare. Unul dintre acești parametri este reprezentat de temperatura de tranziție vitroasă redusă, T_{rg} (raportul dintre temperatura de tranziție vitroasă și temperatura de topire), propus de Turnbull [109]. Este important de subliniat faptul că indicatorul T_{rg} a fost inițial dezvoltat pentru un sistem monoatomic, care într-o mare măsură, limitează aplicabilitatea sa unor sisteme multicomponent [33]. Grupul de cercetători conduși de Lu a confirmat că temperatura de tranziție vitroasă redusă, exprimată prin raportul T_i/T_g prezintă o mai bună corelare cu capacitatea de amorfizare decât raportul T_g/T_i , pentru diferite sisteme de aliaje multicomponent [110, 111].

În figura 2.1 se prezintă variația dintre viteza critică de răcire, temperatura de tranziție vitroasă și grosimea maximă obținută pentru diferite aliaje amorfe masive [112].

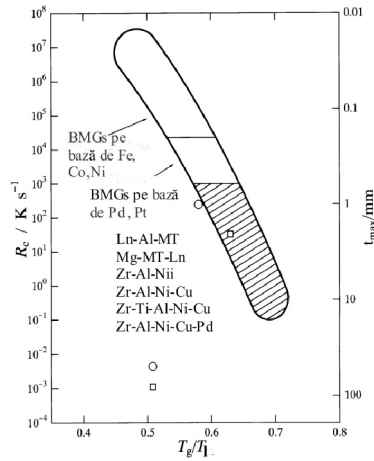


Figura 2.1. Variația vitezei critice de răcire, temperatura de tranziție vitrosă redusă și grosimea maximă obținută pentru diferite aliaje amorfice masive (prelucrare din[112]).

Pe baza considerentelor stabilității răcirii rapide a topiturii împotriva cristalizării, Inoue și alții au propus un nou indicator al capacității de amorfizare și anume diferența de temperatură dintre temperatura de cristalizare și cea de tranziție vitrosă, ΔT_x [113]. S-a observat că viteza critică de răcire scade cu creșterea lui ΔT_x , iar grosimea maximă a aliajului amorf masiv crește, figura 2.2.

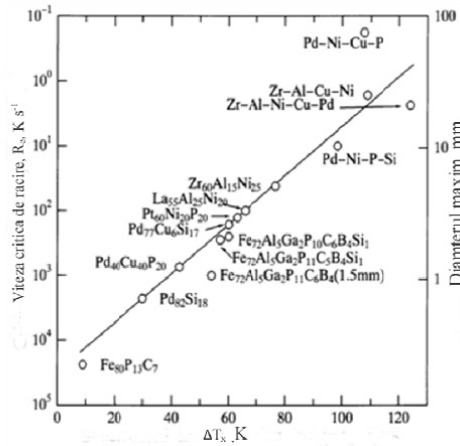


Figura 2.2: Variația vitezei de răcire critice cu ΔT_x [112]

Deși ΔT_x și T_g/T_l au fost utilizați în mod obișnuit ca indicatori ai capacității de amorfizare pentru aliajele amorfice masive rezultatele trebuie interpretate cu precauție întrucât deseori ele au prezentat tendințe contradictorii [33]. De exemplu, Waniuk și alții au confirmat că temperatura de tranziție vitrosă redusă influențează pozitiv capacitatea de amorfizare pentru aliajul Zr-Ti-Cu-Ni-Be, în timp ce ΔT_x nu influențează în niciun fel capacitatea de amorfizare [114].

Inoue și alții au demonstrat că în aliajele ternare Cu-Zr-Ti și Cu-Hf-Ti capacitatea de amorfizare depinde mai degrabă de raportul T_g/T_l decât de ΔT_x [115, 116]. Pe de altă parte, s-a constatat că raportul T_g/T_l nu este suficient de fiabil pentru a stabili capacitatea de amorfizare relativă pentru aliajele $Pd_{40}Ni_{40-x}Fe_xP_{20}$ ($20 \geq x \geq 0$) [117], Fe-(Co, Cr, Mo, Ga, Sb)-P-B-C [118] și $Mg_{65}Cu_{15}M_{10}Y_{10}$ (M=Ni, Al, Zn, și Mn) [119]. Dimpotrivă, ΔT_x s-a dovedit a fi un indicator fiabil și util pentru optimizarea formării structurii amorfe pentru aceste familii [33]. Un alt parametru important utilizat pentru evaluarea capacității de amorfizare este reprezentat de parametrul γ [8], definit ca:

$$\gamma = T_x \left[\frac{1}{2(T_g + T_l)} \right] = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (2.1)$$

Conceptul prin care s-a dezvoltat acest parametru este prezentat în figura 2.3 [121].

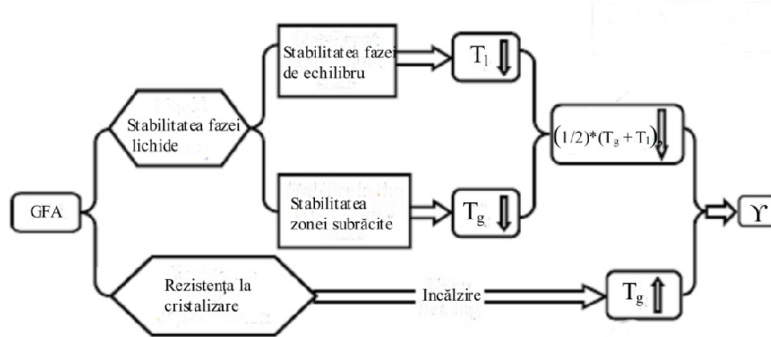


Figura 2.3. Conceptul dezvoltării parametrului γ (prelucrare din [121])

Stabilitatea fazei lichide este legată în special de distanța redusă între elementele componente, de ordonarea structurală a atomilor în stare lichidă și de stabilitatea termodinamică a lichidului, exprimată prin energia liberă minimă pentru anumite compoziții chimice. Din punct de vedere fizic, stabilitatea fazei lichide este definită ca natura stării topite (fără referire la toți factorii cinetici). Stabilitatea fazei lichide pentru formarea structurii amorfe este determinată de stabilizarea topiturii până la starea de echilibru (de exemplu, faza stabilă) și de stabilitatea topiturii în timpul răcirii rapide (de exemplu, faza metastabilă). Pentru două lichide care au aceeași valoare a temperaturii de tranziție vitroasă, dar temperaturi de topire diferite, stabilitatea relativă a fazei lichide este determinată de stabilitatea fazelor lor stabile (de exemplu, valorile lui T_l). Cu cât este mai mică valoarea temperaturii de topire, cu atât este mai mare stabilitatea fazei lichide. În cazul în care două lichide au aceeași temperatură de topire și temperaturile de tranziție vitroasă diferite, stabilitatea lor relativă este dată de stabilitatea fazelor lor metastabile (de exemplu, valorile lui T_g). Cu cât este mai mică valoarea lui T_g cu atât mai mare va fi stabilitatea fazei lichide. Pentru lichide cu T_l și T_g diferite, stabilitatea fazei lichide este determinată prin valoarea $(1/2)*(T_g + T_l)$, care este media de stabilitate a lichidelor în stare de echilibru și stare metastabilă [8].

În tabelul 2.1 sunt prezentate valorile temperaturii de tranziție vitroasă redusă, ΔT_x , parametrului γ , vitezei critice de răcire, și a diametrului maxim obținut.

Tabelul 2.1. Valorile lui T_{rg} , ΔT_x , parametrului γ , vitezei critice de răcire și a diametrului maxim obținut [110, 111, 114,113,120]

Aliajul	$T_x - T_g$	T_g/T_1	$T_x/(T_g + T_1)$	$R_c (K s^{-1})$	$D_{max} (mm)$
Mg ₈₀ Ni ₁₀ Nd ₁₀	16.3	0.517	0.353	1,251.4	0.6
Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀	20.4	0.570	0.379	46.1	2.8
Mg ₇₀ Ni ₁₅ Nd ₁₅	22.3	0.553	0.373	178.2	1.5
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	42.1	0.571	0.397	30.0	3.5
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	54.9	0.551	0.401	50.0	7.0
Zr ₆₆ Al ₈ Ni ₂₆	35.6	0.537	0.368	66.6	
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₇ Ni ₁₉	58.4	0.552	0.387	22.7	
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₁₂ Ni ₁₄	77.4	0.559	0.401	9.8	
Zr ₆₆ Al ₉ Cu ₁₆ Ni ₉	79.5	0.561	0.403	4.1	
Zr ₆₅ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀	79.1	0.562	0.403	1.5	16.0
Zr ₅₇ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈	43.3	0.591	0.395	10.0	10.0
Zr _{38.5} Ti _{16.5} Ni _{9.75} Cu _{15.25} Be ₂₀	48.0	0.628	0.415	1.4	
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	49.0	0.626	0.415	1.4	50.0
Zr _{42.63} Ti _{12.37} Cu _{11.25} Ni ₁₀ Be _{23.75}	89.0	0.589	0.424	5.0	
Zr ₄₄ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ Be ₂₅	114.0	0.518	0.404	12.5	
Zr _{45.38} Ti _{9.62} Cu _{8.75} Ni ₁₀ Be _{26.25}	117.0	0.503	0.397	17.5	
Zr _{46.25} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	105.0	0.525	0.402	28.0	
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	64.3	0.521	0.388	67.5	3.0
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₅ Cu ₅	67.6	0.526	0.394	34.5	
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	79.8	0.560	0.420	22.5	5.0
La ₆₆ Al ₁₄ Cu ₂₀	54.0	0.540	0.399	37.5	2.0
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	74.0	0.685	0.458	0.1	72.0
Pd _{42.5} Cu ₃₀ Ni _{7.5} P ₂₀	86.0	0.688	0.469	0.067	
Pd _{42.5} Cu _{27.5} Ni ₁₀ P ₂₀	81.0	0.670	0.457	0.083	
Pd ₄₀ Cu _{32.5} Ni _{7.5} P ₂₀	86.0	0.609	0.436	0.133	
Pd ₄₀ Cu ₂₅ Ni ₁₅ P ₂₀	72.0	0.655	0.444	0.15	
Pd ₄₅ Cu ₂₅ Ni ₁₀ P ₂₀	80.0	0.673	0.456	0.1	
Pd ₄₅ Cu ₃₀ Ni ₅ P ₂₀	82.0	0.670	0.458	0.083	
Pd _{37.5} Cu ₃₀ Ni _{12.5} P ₂₀	75.0	0.616	0.431	0.133	
Pd _{81.5} Cu ₂ Si _{16.5}	37.0	0.577	0.387		2.0

Rezistența la cristalizare este determinată în principal de doi factori: de stabilitatea relativă a fazei amorfe solide în comparație cu faza cristalină (forța motrică pentru cristalizare) și de stabilitatea cinetică determinată de creșterea fazei cristaline. În cazul în care faza lichidă este stabilă în timpul răcirii (de exemplu, stabilitate ridicată a fazei lichide) și/sau fazele cristaline sunt dificil de format (rezistență mare la cristalizare), ar fi facilitată formarea structurii amorfe. Rezistența la cristalizare este determinată de valoarea temperaturii de cristalizare, T_x . Cu cât este mai mare T_x , cu atât va fi mai ridicată stabilitatea fazei amorfe [8, 120].

În figura 2.4 a este prezentată corelația între viteza de răcire critică și parametrul γ , respectiv a diametrului maxim, figura 2.4 b [122].

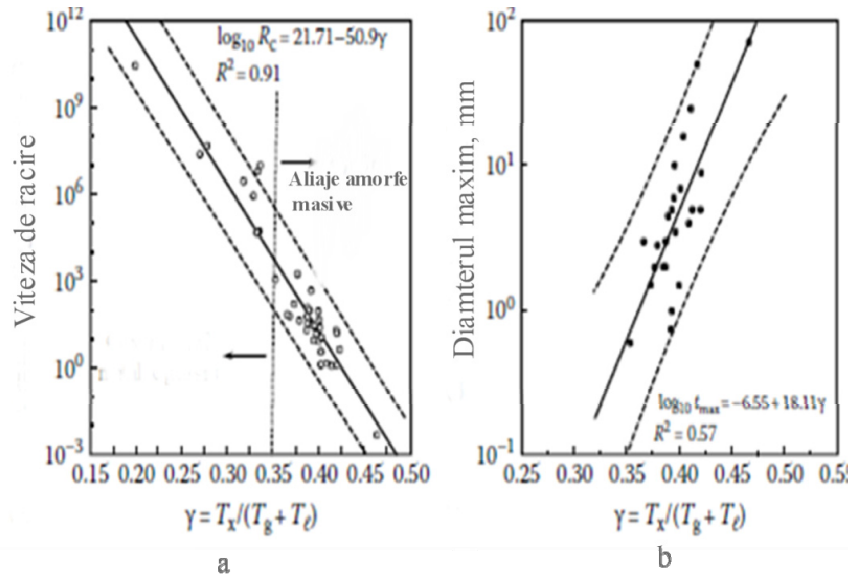


Figura 2.4. a) Corelația vitezei de răcire critică cu parametrul γ ; b) corelația grosimii cu parametrul γ (prelucrare din [123])

Chiar dacă corelația dintre γ și viteza de răcire critică este foarte bună, trebuie avut în vedere faptul că valorile vitezei de răcire critică pentru diferite aliaje amorfe masive sunt greu de determinat. În majoritatea cazurilor, aceste valori au fost determinate prin calcule empirice. Parametrul γ poate fi determinat printr-o singură curbă DTA, prin determinarea valorilor temperaturii de tranziție vitroasă, a temperaturii de cristalizare și a temperaturii de topire. Aceste valori depind de viteza de încălzire folosită în timpul DTA [8].

Pentru evaluarea capacității de amorfizare a aliajelor amorfe masive au fost propuse și alte teorii și criterii, cum ar fi modele structurale [124], teoria electronilor liberi [125], factori chimici (de exemplu, electronegativitatea, transferul de electroni, ionizarea) [126] diagrame de fază [127], criteriul volumului minim [128], criteriul dimensiunii atomice [129], modelul soluției solide [130], etc.

Unul dintre criteriile dezvoltate pentru evaluarea capacității de amorfizare este reprezentat de criteriul lui Inoue. Acesta a propus patru reguli empirice pentru formarea aliajelor amorfe masive și pentru obținerea unei capacități de amorfizare ridicată [8], figura 2.5 [123]:

1. Aliajul trebuie să conțină mai mult de trei elemente. Formarea structurii amorfe devine mai ușoară cu creșterea numărului componentelor aliajului.
2. Ar trebui să existe o diferență semnificativă între dimensiunile atomice ale elementelor constitutive ale aliajului. Această diferență trebuie să fie de aproximativ 12%.
3. Energie negativă a principalelor elemente componente.
4. Aliajul trebuie să fie eutectic.

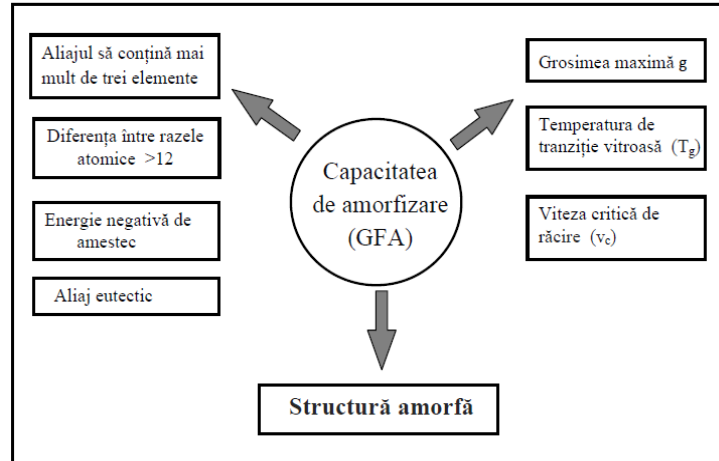


Figura 2.5. Parametrii care influențează capacitatea de amorfizare (prelucrare din [7])

Pentru formarea structurii amorfe este necesar ca energia liberă a acesteia să fie mai mică decât cea a fazei cristaline. Această reducere a energiei libere ar putea fi obținută prin creșterea entropiei de fuziune, sau prin micșorarea entalpiei de fuziune. Creșterea entropiei de fuziune se poate obține prin creșterea numărului elementelor componente.

Al doilea criteriu este legat de aspectele topologice în formarea structurii amorfe. Elementele constitutive aliajelor amorfe masive trebuie să prezinte o diferență semnificativă între dimensiunile lor atomice. Dimensiunile atomice ale elementelor din tabelul periodic pot fi clasificate în trei grupe: mici, medii și mijlocii, figura 2.6 [8].

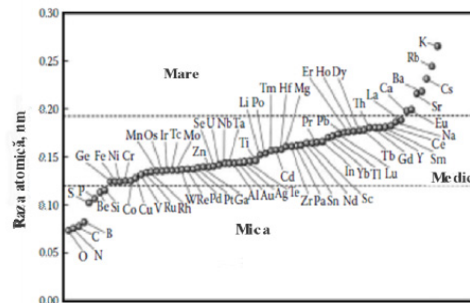


Figura 2.6. Razele atomice ale elementelor care pot forma aliaje amorfe masive (prelucrare din [8])

Diferențele semnificative între dimensiunile atomice ale elementelor constitutive și căldura negativă de amestec conduc la un aranjament ordonat de clustere și, prin urmare, la creșterea densității de atomi aranjați aleator în lichidul subrăcit.

Această lucră conduce la creșterea energiei la interfața lichid-solid și la scăderea difuziei atomice, ambele contribuind la formarea structurii amorfe.

Un alt parametru important pentru evaluarea capacității de amorfizare a aliajelor amorfe masive este reprezentat de diametrul maxim al acestora. Dacă aliaje amorfe masive cu diametre diferite sunt solidificate de la aceeași temperatură de topire, atunci este ușor de înțeles faptul că rata de solidificare în centrul aliajului va fi mai mare, iar diametrul mai mic. Prin urmare, în cazul în care un aliaj are o capacitate de amorfizare ridicată este posibil atunci obținerea fazei amorfe la o viteză scăzută de răcire, iar diametrul maxim al rodului care poate fi realizat ar trebui de asemenea să fie mare. Diametrul maxim al aliajelor, sau grosimea secțiunii, crește cu scăderea vitezei de răcire critice R_c , figura 2.7 [8].

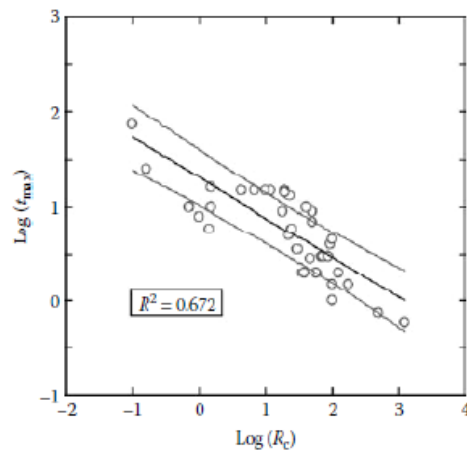


Figura 2.7. Relația dintre grosimea maximă a aliajelor amorfe masive (t_{max}) și viteza critică de răcire (R_c) (prelucrare din [8])

Este important să se țină cont de faptul că rata de solidificare depinde de metoda utilizată pentru obținerea aliajului amorf. Prin metoda de turnare la presiune înaltă, menținând toți ceilalți parametri constanți, se vor obține rate de solidificare mai ridicate decât prin metoda de turnare în matrița de cupru. Prin turnarea în matriță de cupru se vor obține însă rate mai mari de solidificare decât în cazul metodei de răcire în apă [8].

2.2 Metode și procedee de obținere

Schema unui itinerar tehnologic pentru obținerea de "produse" amorfe masive cu precizarea principalelor tehnici de topire și de turnare este arătată în figura 2.8. [7]

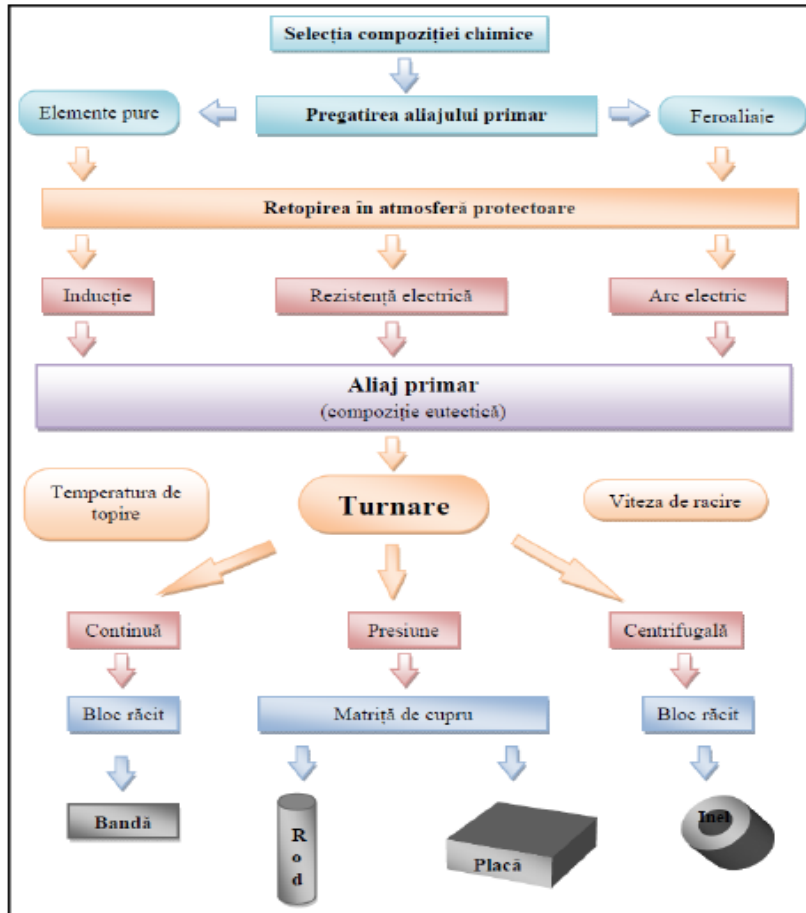


Figura 2.8. Reprezentarea itinerariului tehnologic de obținere a unor produse din aliaje amorse cu menționarea principalelor procedee de topire și turnare (prelucrare din [7])

În funcție de aplicațiile pentru care sunt utilizate, aliajele amorse masive se pot obține sub diferite forme (în figura 2.9) [8].

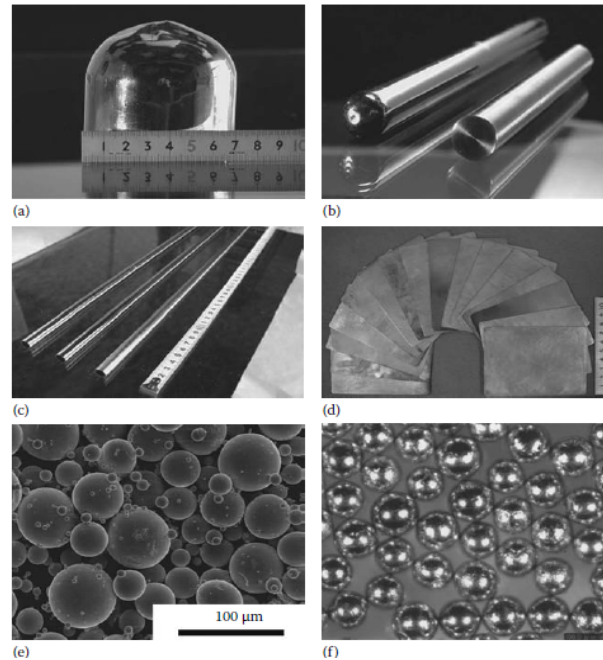


Figura 2.9. Diferitele forme ale aliajelor amorfe masive. a) cilindru; b) roduri; c) tuburi; d) plăci; e) pulbere; f) sfere (prelucrare din [8]).

2.2.1 Metoda răcirii topiturii în apă

Vitezele de răcire obținute prin această metodă depind de eficiența transferului de căldură a mediului de răcire, de dimensiunea tipului de material și de proprietățile acestuia de a transfera căldură. Vitezele de răcire obținute prin această metodă sunt cuprinse între $10\text{-}100\text{ K s}^{-1}$. Această metodă este destul de simplă. Aliajele primare sunt topite prin metode convenționale, prin arc electric sau prin inducție. Acestea sunt introduse apoi într-un tub de cuarț, adăugându-se, dacă este necesar, un flux (cum ar fi B_2O_3 , care este cunoscut pentru îmbunătățirea capacității de amorfizare, prin eliminarea impurităților din aliaje) și încălzite la o temperatură mai ridicată decât temperatura de topire, în vederea topirii complete a acestora.

Tubul de cuarț este apoi introdus într-un flux continuu de apă sau agitat într-un vas cu apă. Grosimea peretelui tubului de cuarț este de obicei de aproximativ 1 mm, iar lungimea tuburilor poate fi de câțiva cm (până la 15). Viteza de răcire este de obicei de aproximativ 10^2 K s^{-1} [8].

Chiar dacă cuarțul este materialul cel mai des utilizat pentru confecționarea acestor tuburi folosite pentru topirea aliajelor, Amiya și Inoue au remarcat faptul că atunci când s-a folosit un tub de cuarț pentru topirea aliajelor pe bază de Mg, diametrul rodurilor obținute nu a depășit 4 mm. În schimb, atunci când un tub de fier a fost folosit pentru topirea aliajelor pe bază de Mg, s-au obținut dimensiuni ale rodurilor de până la 12 mm. S-a observat că, atunci când pentru topirea aliajelor primare s-a folosit tub de cuarț, siliciul s-a dizolvat în topitura de magneziu, impurificând topitura, conducând astfel la scăderea capacității de amorfizare a

aliajului. Pe de altă parte, când s-a folosit un tub de fier, nu a existat nici o interacțiune între fier și topitura de magneziu, prin urmare putându-se obține roduri amorge cu diametre mari. Astfel, compatibilitatea dintre topitură și tub este o problemă importantă care trebuie să fie luată în considerare. Un avantaj al metodei de răcire rapidă este lipsa tensiunilor reziduale ale rodului obținut prin turnare datorită vitezelor scăzute de solidificare [131].

În tabelul 2.2 se enumeră câteva dintre aliajele amorge masive care au fost produse prin această metodă [8].

Tabelul 2.2. Aliaje amorge masive obținute prin metoda răcirii în apă [8]

Familii de aliaje	Diametrul rodului (mm)	Rata critică de răcire	Anul	Referințe
$(Pd_{1-x}M_x)_{0.835}Si_{0.165}$	1-3	$< 10^3$	1974	[142]
$(Pd_{1-x}T_x)_{1-x}P_{xP}$	1-3	$< 10^3$	1974	[142]
$(Pt_{1-x}Ni_x)_{1-x}P_{xP}$	1-3	$< 10^3$	1974	[142]
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	5-6	-1	1982	[143]
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ (sub strat de flux)	10		1984	[144]
$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$	< 16	1.5	1993	[145]
$Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$	14	< 10	1993	[146]
$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$	40	1.57	1996	[142]
$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ (sub strat de flux)	50-72	0.1	1997	[142]
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	7	100	1999	[147]
$Pd_{40}Ni_{32.5}Fe_{7.5}P_{20}$	7	100	1999	[147]
$Pd_{40}Ni_{20}Fe_{20}P_{20}$	7	100	1999	[147]
$Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_5Pd_5$	12		2001	[141]

Primele roduri amorge, cu diametrul cuprins între 1-3 mm, $(Pd_{1-x}M_x)_{0.835}Si_{0.165}$, $(Pd_{1-x}TM_x)_{1-x}P_{xP}$ și $(Pt_{1-x}Ni_x)_{1-x}P_{xP}$ (cu $0.20 \leq x_p \leq 0,25$, în cazul în care metalul poate fi Cu, Ag, Au, Fe, Co sau Ni, iar ca metale de tranziție poate fi Fe, Co, sau Ni) au fost obținute prin metoda răcirii în apă [132]. Mai mult, aliajul amorf $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$, produs de Turnbull și grupul său, cu dimensiuni de 5 și 10 mm au fost de asemenea produse prin această metodă [133, 134]. Inoue a produs roduri amorge, cu diametrul de 1,2 mm, având compoziția chimică $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$, prin metoda răcirii în apă .

În figura 2.10 este prezentat cilindrul amorf, având compoziția chimică $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ și diametrul de 72 mm, produs prin această metodă. Acesta prezintă luciu metalic, tipic aliajelor amorge, suprafața acestuia fiind foarte netedă [8].

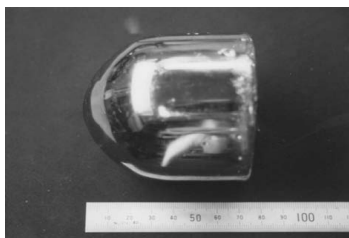


Figura 2.10. Cilindrul amorf de 72 mm obținut prin răcire în apă (prelucrare din [8])

2.2.2 Metoda turnării în matriță

2.2.2.1 Procedeele turnării sub presiune înaltă

Turnarea în matriță este o metodă des utilizată în industrie pentru a produce diferite tipuri de produse. În comparație cu metodele convenționale de turnare în formă temporară (nisip), turnarea în matriță oferă viteze mai mari de solidificare (deoarece căldura este absorbită mai rapid de matriță). De asemenea, prin această metodă pot fi obținute forme mai complexe. În figura 2.11. este prezentată instalația de turnare în matriță sub presiune înaltă pentru producerea aliajelor amorphe masive [135].

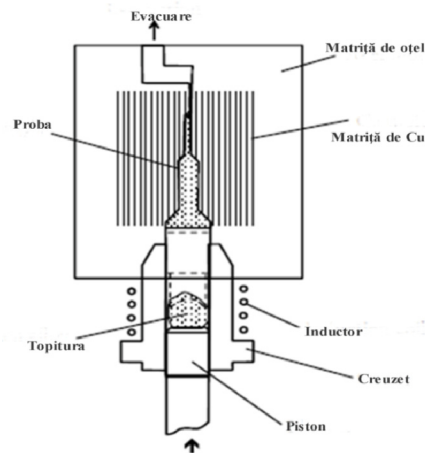


Figura 2.11. Instalația de turnarea în matriță sub presiune înaltă pentru producerea aliajelor amorphe masive (prelucrare din [135])

Aliajul metalic este topit în atmosferă controlată de argon prin inducție de înaltă frecvență. După ce aliajul este topit, pistonul acționat hidraulic împinge aliajul topit în matrița de cupru, acesta solidificându-se în contact cu pereții matriței. În general, nu este necesară utilizarea unui lubrifiant. Cu toate acestea, un lubrifiant poate fi depus în interiorul matriței de cupru, în cazul în care devine dificilă scoaterea aliajului din matriță. Întreg ansamblul este prevăzut cu un orificiu de evacuare a gazelor, cu scopul evitării porozității în topitură. Pistonul este confecționat dintr-un oțel de scule rezistent la temperatură (SKD61).

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

De asemenea, defectele ce apar în cadrul acestei metode de turnare, cum ar fi retasurile, ce apar ca urmare a contracției metalului în timpul solidificării, sunt reduse. Folosind această metodă, este posibilă producerea unor forme cât mai complexe, chiar și pentru aliajele cu vâscozitate ridicată. Prin modificarea formei matriței, ar putea fi posibilă obținerea unor plăci sau roduri. Trebuie subliniat faptul că spre deosebire de metodele convenționale de solidificare rapidă, turnarea sub

presiune înaltă poate sintetiza aliaje cu dimensiuni mult mai mari. Această metodă a fost folosită pentru a produce aliajele amorse masive de tipul Mg-Cu-Y [136] și La-Al-MT (MT metal de tranziție) [137].

Prin această metodă au fost obținute roduri cu o lungime cuprinsă între 40 și 80 mm, având diametre variind între 1 și 9 mm și plăci cu lungime de 80 mm și grosimi variind între 0.5 - 9.0 mm. În figura 2.12 sunt prezentate imaginile macroscopice ale rodurilor și plăcilor din familia Mg-Cu-Y obținute prin această metodă. Se observă o suprafață lucioasă și netedă, tipic sticlelor amorse și nu sunt vizibile defecte de suprafață [136].

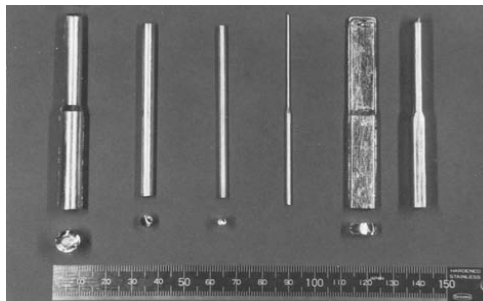


Figura 2.12. Rodurile și plăcile amorse din familia Mg-Cu-Y obținute prin metoda de turnare în matriță sub presiune (prelucrare din [136])

2.2.2.2 Procedul turnării libere

Turnarea în matriță de cupru reprezintă metoda cea mai utilizată pentru producerea aliajelor amorse masive. În figura 2.13 este prezentat schematic echipamentul utilizat pentru turnarea aliajelor amorse masive în matriță de cupru [138].

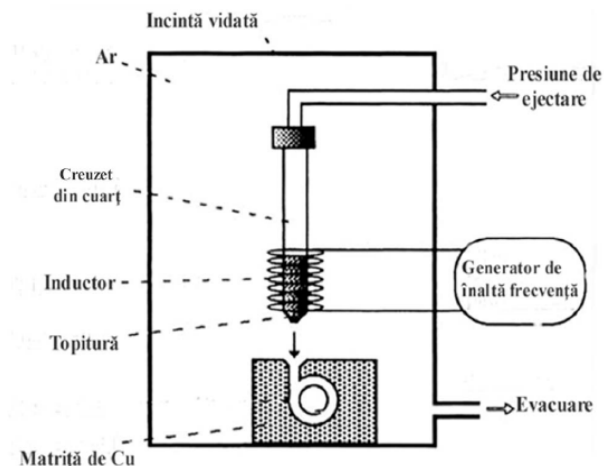


Figura 2.13. Instalația de turnare în matrița de cupru pentru producerea aliajelor amorse masive (prelucrare din [138])

În cadrul acestei metode, aliajul este topit și turnat într-o matriță de cupru, acesta solidificându-se rapid, din cauza absorbției rapide a căldurii de către matriță. Pentru producerea aliajelor se pot folosi fie metale pure, fie aliaje primare ale unora dintre elementele constitutive și/sau combinații ale acestora. Creuzetul în care se efectuează topirea poate fi confecționat din cuarț [139], nitrură de bor (BN) [140] sau grafit [141], etc.

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

Pentru ejectarea topiturii din creuzet în matriță se aplică în general o presiune scăzută (în jurul a 0,05 MPa). Turnarea se poate face în aer sau vid, atmosferă inertă, sau în atmosfera controlată cu argon, în cazul în care trebuie evitată oxidarea. Matrița folosită poate avea diferite forme. Cea mai simplă formă prezintă o cavitație cilindrică sau în formă de tijă, având o lungime predeterminată. Folosirea unor matrițe cu diametre interne diferite ar putea fi evitată prin utilizarea unei matrițe sub formă de pană sau con. Avantajul utilizării unei astfel de matrițe este că vor putea fi obținute exemplare de diferite diametre într-un singur experiment, acest lucru ajutând la determinarea diametrului maxim al aliajului amorf masiv [8].

2.2.2.3 Procedul turnării cu capac

Aliajul amorf masiv $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ prezintă proprietăți mecanice excelente, cum ar fi tenacitate ridicată, rezistență înaltă la oboseală, fiind un material potrivit pentru realizarea micro-motoreductoarelor, senzorilor de presiune, croșe de golf și piese optice [89].

Utilizarea lui în alte aplicații este însă limitată deoarece, diametrul maxim al acestui aliaj amorf masiv produs prin metode convenționale de turnare nu a depășit 16 mm. În scopul creșterii diametrului acestuia, grupul de cercetători conduși de Yokoyama a dezvoltat tehnica turnării cu capac [142]. În figura 2.14 se prezintă schematic metoda turnării cu capac [8].

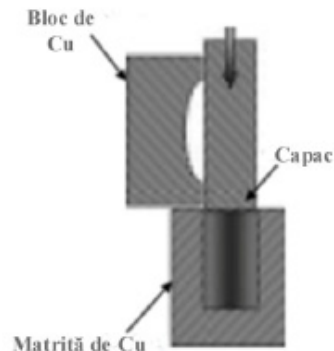


Figura 2.14. Principiul turnării cu capac (prelucrare din [8])

Aliajul topit este turnat într-o matriță de cupru, după care se apasă un capac. Solidificarea se realizează rapid, din partea de sus, datorită contactului dintre capacul metalic și metalul topit. În același timp este aplicată o presiune mică, de aproximativ 1 kN, pentru a împinge metalul topit către capac.

Cel mai mare avantaj al acestei metode este că vitezele ridicate de răcire sunt realizate nu numai pe părțile laterale și în partea de jos, datorită contactului cu matrița, ci și în partea superioară a modelului turnat, datorită contactului cu capacul. Folosind această metodă, s-a obținut aliajul amorf masiv $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, având un diametru de 30 mm. În urma analizei microscopice, efectuată în centru și la 10 mm din partea de jos a rodului obținut, nu s-a observat prezența vreunei incluziuni cristaline, indicând faptul că aliajul obținut este amorf în totalitate, figura 2.15 [8].

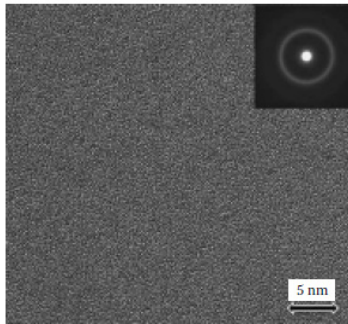


Figura 2.15. Analiza microscopică a aliajului amorf masiv $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ (preluare din [8])

2.2.2.4 Procedul turnării prin aspirație

Principiul acestei metode constă în aspirația aliajului topit într-o matriță cu ajutorul diferenței de presiune între incinta de topire și cea de turnare [143, 144]. Instalația de turnare prin aspirație este formată din două incinte: incinta superioară, în care este topit aliajul și o incintă inferioară, unde are loc procesul de turnare în matrița de cupru, figura 2.16 [145].

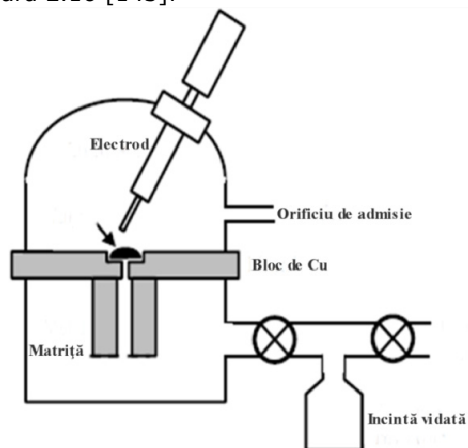


Figura 2.16. Instalația de turnare prin aspirație (prelucrare din [145])

Cele două incinte sunt legate printr-un orificiu, al cărui diametru este de 2 mm [146], putând fi în unele cazuri de 16 mm [147]. Baza matriței este conectată la o sursă de vid care, atunci când este decuplată, crează o diferență de presiune care forțează topitura să pătrundă în incinta inferioară. Atunci când pistonul ce separă incinta de topire de cea de turnare, este îndepărtat, diferența de presiune dintre aceste două incinte permite aliajului topit să fie aspirat în incinta de turnare și să fie solidificat în matrița de cupru.

2.2.2.5 Metoda turnării prin comprimare

Aliajele amorfe masive obținute prin turnare prezintă uneori porozitate. Metoda turnării prin compresiune presupune solidificarea metalului topit sub presiune ridicată, într-o cavitate închisă, prin utilizarea unei prese hidraulice [148]. Zhang și Inoue au folosit această metodă în 1998 pentru a produce plăci amorfe din familia Zr-Ti-Al-Ni-Cu, având o grosime de 2,5 mm, 35 mm lățime și 80 mm în lungime. Placa prezintă o suprafață netedă și luciu metalic. Nu s-a observat prezența fazelor cristaline pe întreaga suprafață a plăcii. Mai mult, placa este densă și nu prezintă defecte de turnare. Determinarea proprietăților mecanice în diferite secțiuni ale plăcii au arătat că acestea sunt aproape uniforme, în special rezistența la rupere, care este foarte sensibilă la prezența unor defecte. Mai mult, aceste proprietăți mecanice s-au dovedit a fi aproape constante pentru fiecare lot obținut [149].

Această metodă a fost utilizată pentru a obține foi de 4-5 mm grosime, utilizate pentru obținerea croselor de golf și pentru dezvoltarea aliajului amorf masiv $Mg_{65}Cu_{15}Ag_{10}Y_{10}$ [150].

În cadrul acestei metode, aliajul primar este retopit în vid prin inducție, într-un creuzet de grafit și ejectat prin presare cu un piston hidraulic, într-o matriță de cupru răcită cu apă, având diametrul de 10 mm și 75 mm lungime. După umplerea completă a matriței, presiunea de 100 MPa, este menținută timp de 2 min până la solidificarea completă a aliajului. Suprafața aliajelor amorfe masive obținute prin turnare prin compresiune prezintă un luciu strălucitor, care reflectă îndeaproape suprafața matriței. Nu au fost observate pe suprafață pori sau alte defecte.

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

Aceste avantaje includ: (1) creșterea coeficientului de transfer termic între metalul topit și suprafața matriței, (2) subrăcirea topiturii are loc la o temperatură sub cea de solidificare din diagrama de echilibru a aliajului și (3) eliminarea completă a porozității [8].

2.2.2.6 Metoda turnării și topirii prin arc electric

Această metodă poate fi utilizată pentru obținerea aliajelor amorfe masive cu o compoziție chimică care necesită viteze scăzute de răcire. În cadrul acestei metode, aliajul este topit prin arc electric. După topirea aliajului, blocul de cupru absoarbe căldura din topitură. O reprezentare schematică a procedurii este prezentată în figura 2.17 [8].

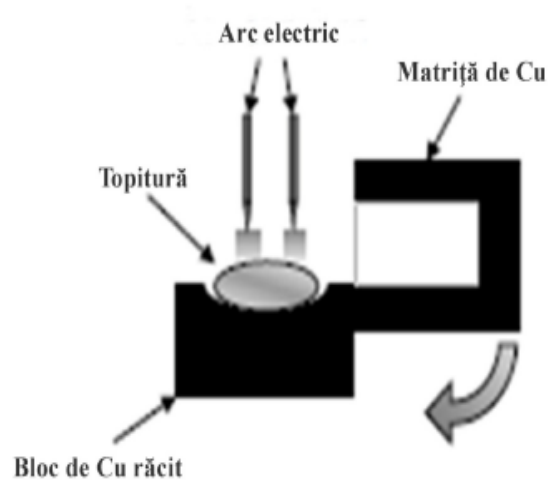


Figura 2.17. Reprezentarea schematică a procedurii de topire prin arc electric (prelucrare din [8])

Acest procedeu este asemănător cu turnarea convențională într-o matriță de metal [151, 152]. În urma investigațiilor structurale efectuate obținute pe aliaje amorfe masive prin această metodă, se observă prezența zonelor columnare pe suprafața de contact dintre topitura și pereții matriței, precum și o structură amorfă în centrul aliajului turnat [153]. Dezavantajul acestei metode este faptul că este dificilă evitarea formării, cel puțin la suprafață, a unei cantități mici de fază cristalină. Cauza apariției fazei cristaline se datorează formării nucleației eterogene, ca urmare a topirii incomplete a aliajului de la marginea de jos, care este în contact cu blocul de cupru [8].

2.2.2.7 Metoda turnării și topirii cu vibrații electromagnetice

Grupul de cercetători conduși de Tamura au arătat că vibrațiile electromagnetice produse de interacțiunea dintre câmpurile electrice și magnetice staționare ar putea acționa ca forțe puternice în topitură, eliminând prezența clusterilor care formează faza cristalină. Prin eliminarea acestora din stare lichidă, capacitatea de amorfizare crește substanțial. Însă, prin creșterea timpului între topire și răcire, aliajul topit are suficient timp pentru a forma clusteri, micșorându-se astfel capacitatea de amorfizare a aliajului [154].

Pentru efectuarea investigațiilor s-a utilizat aliajul $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, care are o bună capacitate de amorfizare. Aliajul, având un diametru de 2 mm și o lungime de

12 mm, a fost plasat între doi electrozi de molibden într-un tub de alumină. Apoi a fost topit și menținut la această temperatură timp de 2 min. Răcirea topiturii s-a realizat prin pulverizarea cu apă în tubul de alumină. Condițiile optime de prelucrare ar putea fi determinate variind densitatea de flux magnetic și durata de aplicație a vibrațiile electromagnetice.

S-a observat că atunci când nu a fost aplicat un flux magnetic (0T), aliajul avea o structură cristalină. Prin creșterea densității fluxului magnetic până la 10 T se poate obține o structură complet amorfă. În mod similar, se poate obține structura amorfă prin aplicarea vibrațiilor electromagnetice, timp de 10 s; micșorarea duratei conduce la formarea unei structuri amorfe cu faze cristaline sau o structură complet cristalină [8].

CAPITOLUL 3. SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII

Utilizarea pe scară tot mai largă a aliajelor metalice amorfe se datorează unor combinații de proprietăți excelente: rezistență mecanică și ductilitate superioară aliajelor metalice cristaline, permeabilitate magnetică ridicată și câmp coercitiv redus, conductivitate electrică aproape independentă de temperatură și rezistență foarte mare la coroziune.

Aceste asocieri ale unor proprietăți sunt nemaintâlnite la materialele convenționale. Spre exemplu, este cunoscut că materialele magnetice moi au proprietăți de rezistență mecanică mai reduse; mai mult, caracteristicile magnetice sunt afectate negativ la acțiunea unor sollicitări mecanice. Ori aliajele metalice amorfe feromagnetice elimină aceste inconveniențe, devenind astfel în multe aplicații soluția optimă de utilizare.

Astăzi, pe plan mondial este disponibilă o gamă largă de metode și procedee de obținere a aliajelor amorfe. Urmare a constrângerilor de natură tehnologică, acestea au permis însă obținerea unor produse cu dimensiuni reduse, de tipul benzilor, firelor, etc. Necesitatea obținerii unor produse cu grosimi mai mari, care să corespundă cerințelor din diverse aplicații industriale, a determinat, în ultimii ani, intensificarea cercetărilor privind posibilitatea procesării unor aliaje amorfe a căror compoziție chimică le permite amorfizarea în condiții mai puțin severe. Numite și aliaje amorfe masive (frecvent apar în literatura de specialitate sub abrevierea BMGs) ele au reprezentat în ultimii ani preocupările constante ale unor puternice centre de cercetare în domeniul materialelor avansate.

În acest context, cercetările din prezenta lucrare au avut ca scop îmbunătățirea performanțelor ecranelor magnetice prin utilizarea aliajelor metalice amorfe masive. Pentru atingerea scopului, cercetările din cadrul activității doctorale au fost orientate spre următoarele obiective principale:

- Elaborarea unui aliaj amorf feromagnetic masiv sub formă de bare (rod-uri) cu proprietăți magnetice moi și rezistență ridicată la coroziune;
- Caracterizarea aliajelor obținute din punct de vedere structural (prin difracție de raze X, analiza termică diferențială, microscopie optică, microscopie electronică cu baleaj), mecanic (prin încercări de compresiune, microdurate și nanoindentare), magnetic și al comportării la coroziune;
- Modelarea matematică a procesului de amorfizare a aliajelor amorfe masive;
- Obținerea unor produse tip ecran magnetic din aliaje amorfe masive feromagnetice.

CAPITOLUL 4. ELABORAREA ALIAJELOR AMORFE MASIVE

4.1 Alegerea domeniului compozițional

Obținerea stării amorfe pentru aliajele metalice este condiționată de o anumită compoziție chimică și de viteza de răcire aplicată topiturii. Cercetările recente au condus la descoperirea unor aliaje multicomponent, care la viteze de răcire mai mici ($0,1...10^2$ K/s) pot forma structuri amorfe la grosimi ale produselor obținute de până la 100 mm. S-a observat că aceste aliaje se caracterizează prin o valoare ridicată a temperaturii de tranziție vitroasă reduse și un domeniu larg de stabilitate a lichidului subrăcit, deasupra temperaturii de cristalizare. Un factor important în obținerea acestor aliaje este reprezentat de alegerea cu atenție a compoziției chimice.

Datorită structurilor aproape omogene, aliajele amorfe masive pe bază de Fe prezintă proprietăți feromagnetice moi deosebite. De asemenea, aceste aliaje prezintă și o bună rezistență la coroziune, rezistență mecanică și stabilitate termică ridicată. Una dintre aplicațiile aliajelor amorfe pe bază de Fe este cea de ecranare magnetică a unor circuite din diverse aparate electronice. Sunt cunoscute utilizările la scară industrială a benzilor familiilor de aliaje magnetice amorfe din sistemul Fe – Si – B [8].

Obținerea aliajelor amorfe masive pe bază de fier necesită o anumită proporție a metaloizilor P, Si, C, Ga care să favorizeze un domeniu larg de stabilitate a topiturii subrăcite și implicit o capacitate de amorfizare ridicată.

Fierul, fiind un metal de tranziție, reprezintă elementul de bază al aliajelor amorfe masive de tipul metal-metaloid, proporția acestuia în aliaj fiind de 70-80%. Acesta contribuie la creșterea saturației magnetice.

Introducerea fosforului în compoziția chimică are un rol benefic asupra amorfizării. Conduce însă la creșterea drastică a tendinței de fragilizare și scade magnetizarea de saturație. Concentrația optimă a acestuia are valori cuprinse între 10% și 20%.

Siliciul, spre deosebire de fosfor, are o influență mai redusă asupra capacității de amorfizare. Mărește însă stabilitatea termică și contribuie la îmbunătățirea unor proprietăți magnetice. De asemenea, crește temperatura de cristalizare, permițând astfel aliajului amorf tratarea termică la temperaturi mai ridicate.

Carbonul se utilizează în proporții mai scăzute, din cauza favorizării fragilizării. Influențează pozitiv proprietățile magnetice moi și asigură o eficiență sporită tratamentelor termice, contribuind la procesul de relaxare structurală.

Galiul este unul din elementele chimice care măresc domeniul de stabilitate al lichidului subrăcit, mărinđ implicit capacitatea de amorfizare.

Cromul se introduce pentru a crește capacitatea de turnare a aliajului. De asemenea, ridică ușor temperatura de cristalizare, scade temperatura Curie, crește permeabilitatea magnetică, reduce pierderile magnetice și conduce la creșterea rezistenței mecanice și la coroziune [54].

Având în vedere cerințele impuse ecranelor magnetice – proprietăți magnetice moi și rezistență la coroziune ridicată - cercetările experimentale preliminare întreprinse au condus la concluzia că o compoziție chimică favorabilă se va alege din familia Fe-Cr-Ga-P-Si-C. Urmare a efectului pozitiv al galiului asupra tendinței de amorfizare a aliajului, alături de o proporție de maxim 20% at. de metaloizi (P, Si, C), se estimează un grad ridicat de amorfizare. Utilizarea produselor din aliaje amorfe masive în medii corozive necesită în compoziția chimică a acestora prezența cromului, iar cercetările efectuate au urmărit determinarea unui ecart optim. În acest scop s-au elaborat mai multe compoziții, alegându-se în final un număr de cinci aliaje, în care s-a variat conținutul de crom în detrimentul conținutului de fier, celelalte elemente chimice menționate prezentând procente fixe (urmare a prelucrării matematice a datelor experimentale) rezultând astfel familia de aliaje $Fe_{73-x}Cr_{2+x}Ga_4P_{13}Si_5C_3$ ($x=0\dots4$).

4.2 Tehnologia de elaborare a aliajelor amorfe masive

Pentru obținerea aliajelor amorfe masive este necesară parcurgerea a două etape din cauza faptului că elaborarea acestora într-o singură secvență întâmpină dificultăți și nu se poate garanta compoziția chimică prescrisă a aliajului, omogenitatea și puritatea impusă. Aceste etape constau în:

- elaborarea unui aliaj primar cu o compoziție chimică favorabilă obținerii structurii amorfe;
- obținerea aliajelor amorfe masive prin retopirea și turnarea continuă a aliajului primar.

În prima etapă, aliajele prezintă o structură cristalină, iar după cea de-a doua etapă tehnologică de elaborare, datorită vitezelor mari de răcire a topiturii, se obține structura amorfă.

Într-o primă fază a experimentărilor s-a urmărit obținerea unor aliaje amorfe masive sub forma unor bare de secțiune cilindrică, denumite în literatura de specialitate „roduri”.

4.2.1 Elaborarea aliajului primar

Așa cum s-a menționat, elaborarea aliajelor primare ca primă etapă în procesul tehnologic de obținere a structurilor amorfe este necesară pentru:

- omogenizarea compoziției chimice;
- evitarea apariției zgurii;
- micșorarea timpului de elaborare;

Elaborarea aliajelor primare pe bază de materii prime pure, deși asigură un control riguros asupra compoziției chimice și posibilitatea obținerii unor proprietăți superioare, nu se justifică din cauza prețului de cost ridicat și a dificultăților de elaborare. Amestecul pulberilor elementelor pure este un procedeu complex, iar condițiile de preparare (de exemplu: presiunea, temperatura și timpul necesar pentru obținerea aliajului dorit) sunt dificil de controlat cu o mare precizie pentru a obține aliaje omogene, fără defecte. Așadar, au fost folosite ca materii prime pentru elaborarea aliajelor primare pe lângă elemente pure și feroaliaje. În acest scop s-au utilizat pulberi din metale pure (Fe, Cr, Ga, C) și feroaliajele $FeSi_{75}$ și FeP_{27} [155-159]. Compoziția chimică a materiilor prime folosite este prezentată în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1: Compoziția chimică a materiilor prime utilizate

Elementul	Fe	Si	Al	C	Mn	P	S	Cr	Ga
Fe pur	99,98	0.005	0.003	0.005	0.001	0.003	0.002	0.001	0
Cr metalic	0	0	0	0	0	0	0	99,99	0
Ga	0	0	0	0	0	0	0	0	99,99
C	0	0	0	99,99	0	0	0	0	0
FeP ₂₇	71.12	0.5	0	0.05	1.28	27	0.05	0	0
FeSi ₇₅	25	72...75	1,8	0	0,7	0,05	0,04	0,7	0

În tabelul 4.2 sunt redată cantitățile de materiale folosite pentru obținerea unui aliaj primar cu masa de 20 grame. Topirea materiilor prime în vederea elaborării aliajului primar s-a realizat în creuzete de cuarț, într-un cuptor cu încălzire prin inducție, figura 4.1, în atmosfera de Ar, din dotarea catedrei S.M.S. Creuzetul este acoperit cu un strat de nitrură de bor pentru a evita lipirea topiturii de pereții acestuia.

Tabelul 4.2: Cantitatea de materii prime folosite la elaborare

Aliaje	Cantitatea pentru 20 grame					
	FeSi ₇₅	FeP ₂₇	Fe	Cr	Ga	C
Fe ₇₃ Cr ₂ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	0,70	5,92	11,74	0,412	1,10	0,14
Fe ₇₂ Cr ₃ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	0,70	5,92	11,62	0,61	1,10	0,14
Fe ₇₁ Cr ₄ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	0,70	5,92	11,38	0,82	1,10	0,14
Fe ₇₀ Cr ₅ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	0,70	5,92	11,17	1,03	1,10	0,14
Fe ₆₉ Cr ₆ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	0,70	5,92	10,96	1,24	1,11	0,14

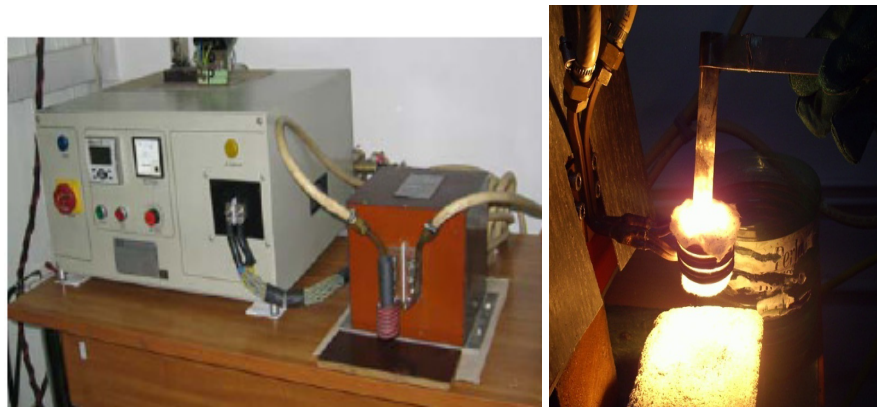


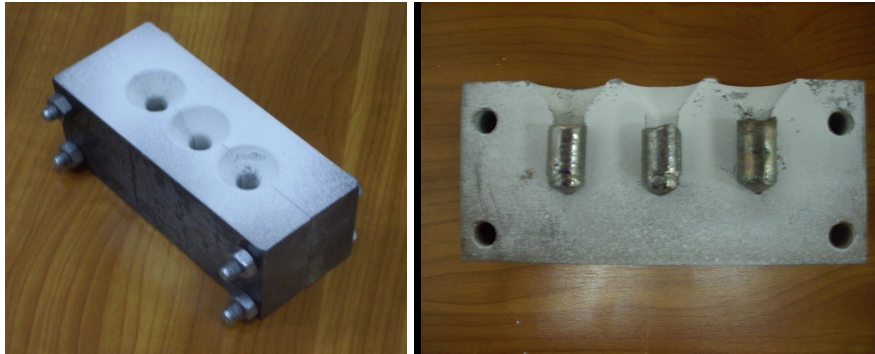
Figura 4.1. Instalația utilizată pentru elaborarea aliajelor primare

Procesul tehnologic de elaborarea a aliajului primar a parcurs următoarele operații:

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

S-a optat pentru turnarea în matriță metalică, pe de-o parte pentru a înlătura impurificarea aliajului primar, iar pe de altă parte pentru a obține dimensiuni precise ale semifabricatului turnat.

Forma de turnare este din oțel, compusă din două semiforme simetrice, care sunt îmbinate prin intermediul a patru șuruburi și este prezentată în figura 4.2 a. Din figura 4.2 b pot fi observate cele trei cuiburi și aliajele primare obținute sub formă de bare.



a) Matrița de turnare

b) Semimatrița metalică de turnare a aliajelor primare

Figura 4.2. Matrița de turnare pentru obținerea aliajelor primare și semifabricatele realizate

Aliajul primar a fost retopit de patru ori, sub strat de flux de B_2O_3 , care are rolul de a elimina impuritățile din topitură și evită oxidarea. S-au obținut astfel bare de 10 mm în diametru și lungime de 20 - 25 mm, figura 4.3.



Figura 4.3. Aliajul primar obținut sub formă de bară

4.2.1.1 Caracterizarea aliajului primar

Pentru certificarea compoziției chimice, aliajele primare astfel elaborate au fost supuse analizei EDX, realizată cu un microscop electronic cu baleaj de tip XL 30 ESEM, din dotarea laboratorului de Știința Materialelor de la Universitatea de Științe Aplicate din Gelsenkirchen, Germania. Aspectele diagramelor EDX și procentajul elementelor componente sunt redată în figura 4.4.a pentru aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, 4.4.b pentru $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, 4.4.c pentru aliajul $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, 4.4.d pentru aliajul cu compoziția chimică $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_5\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ și 4.4.e pentru aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$.

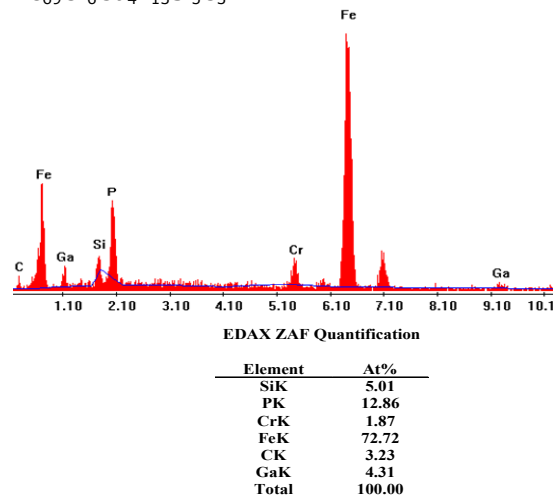


Figura 4.4.a. Diagrama EDX pentru aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

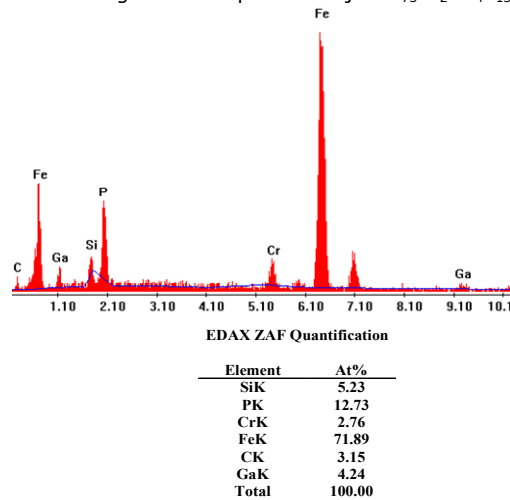


Figura 4.4.b. Diagrama EDX pentru aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

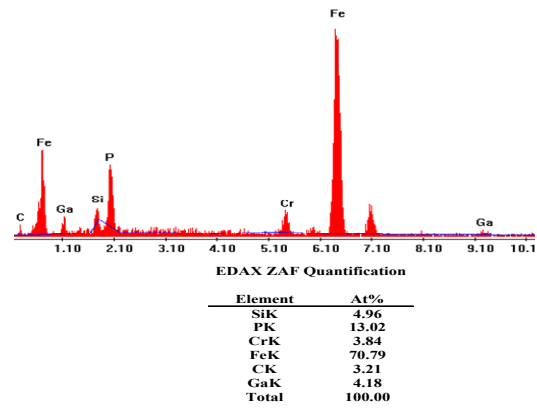


Figura 4.4.c. Diagrama EDX pentru aliajul $Fe_{71}Cr_4Ga_4P_{13}Si_5C_3$

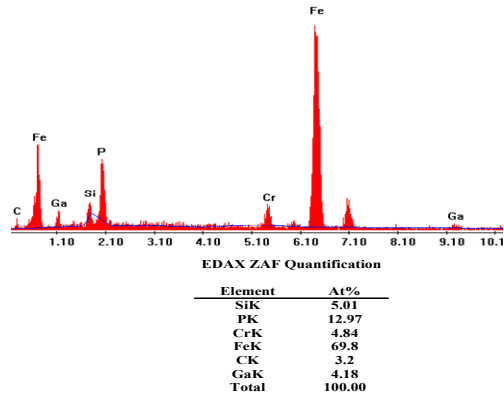


Figura 4.4.d. Diagrama EDX pentru aliajul $Fe_{70}Cr_5Ga_4P_{13}Si_5C_3$

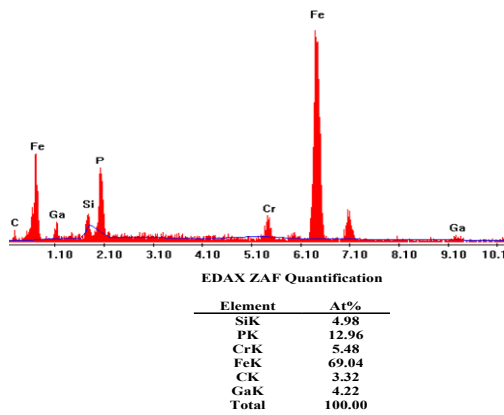


Figura 4.4.e. Spectrele EDX ale aliajelor primare elaborate

După cum se poate observa din spectrele EDX, compoziția chimică a aliajelor primare elaborate este foarte apropiată de cea teoretică. Determinarea mai precisă a compoziției chimice s-a realizat prin metoda spectrală, cu un echipament tip Quantovac, din dotarea Facultății de Inginerie Hunedoara (tabelul 4.3). În urma analizelor chimice efectuate se remarcă valori ușor ridicate a conținutului de Ga și C și mai scăzute ale conținutului de Cr.

Tabelul 4.3. Certificarea compoziția chimică determinată prin metoda spectrală

Aliajul	Elementul											
	Fier [% at.]		Crom [% at.]		Galiu [% at.]		Fosfor [% at.]		Siliciu [% at.]		Carbon [% at.]	
	V _t	V _e	V _t	V _e	V _t	V _e	V _t	V _e	V _t	V _e	V _t	V _e
Fe ₇₃ Cr ₂ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	73	72,66	2	1,75	4	4,3	13	12,9	5	5,23	3	3,16
Fe ₇₂ Cr ₃ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	72	71,8	3	2,73	4	4,28	13	12,82	5	5,01	3	3,36
Fe ₇₁ Cr ₄ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	71	70,85	4	3,82	4	4,16	13	12,99	5	4,95	3	3,23
Fe ₇₀ Cr ₅ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	70	69,94	5	4,76	4	4,18	13	12,97	5	5,03	3	3,12
Fe ₆₉ Cr ₆ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	69	68,98	6	5,81	4	4,15	13	12,93	5	4,84	3	3,29

Notă: V_t – valoare teoretică; V_e – valoare efectivă

În figurile 4.5., 4.6. sunt prezentate structurile microscopice ale aliajelor primare, analizată prin microscopie electronică cu baleaj (SEM), în cadrul departamentului IMF, Facultatea de Mecanică Timișoara, pentru aliajele Fe₇₃Cr₂Ga₄P₁₃Si₅C₃ și Fe₆₉Cr₆Ga₄P₁₃Si₅C₃. Se poate observa prezența unui eutectic polinar fin, cu aspect lamelar, a unor cristale dendritice ce aparțin unei soluții solide pe bază de fier, precum și compuși chimici.

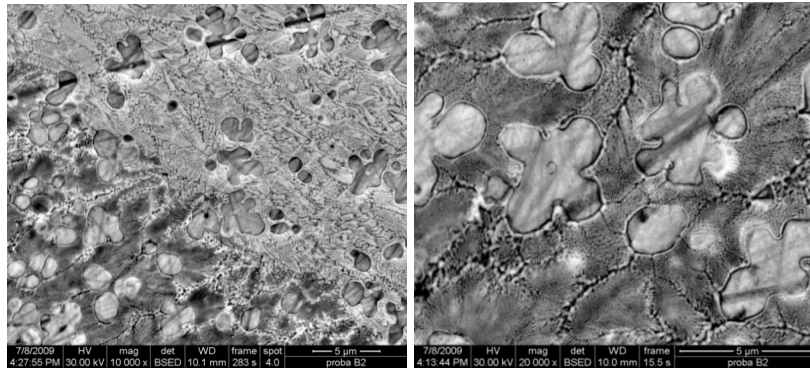


Figura 4.5. Imaginile SEM a aliajului primar Fe₇₃Cr₂Ga₄P₁₃Si₅C₃

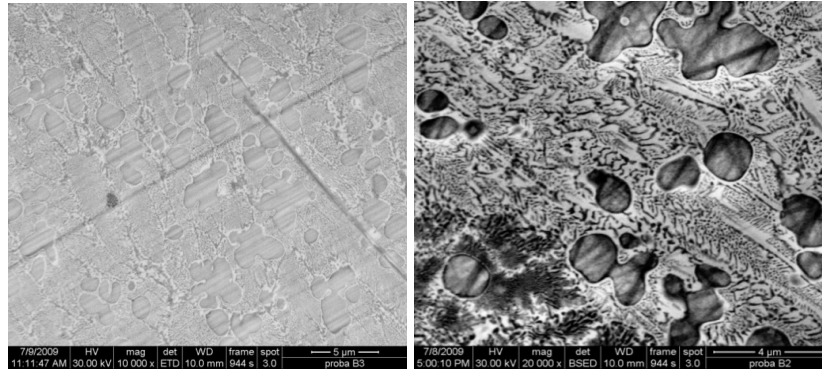


Figura 4.6. Imaginile SEM a aliajului primar $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

Constituenții structurali, în special combinațiile chimice au fost puse în evidență prin spectrele de difracție de raze X ale aliajelor primare, figura 4.6 pentru aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, 4.7 pentru aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, 4.8 pentru aliajul $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, 4.9 pentru $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_5\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ și 4.10 pentru $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$.

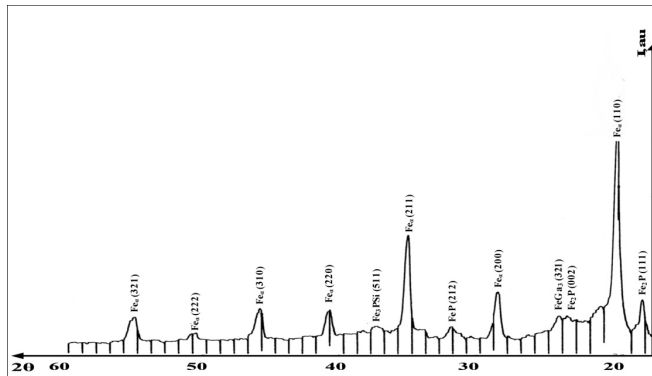


Figura 4.6. Spectrul de raze X pentru aliajul primar $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

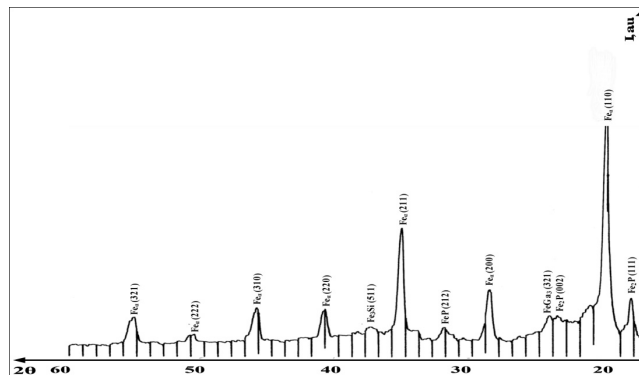


Figura 4.7. Spectrul de raze X pentru aliajul primar $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

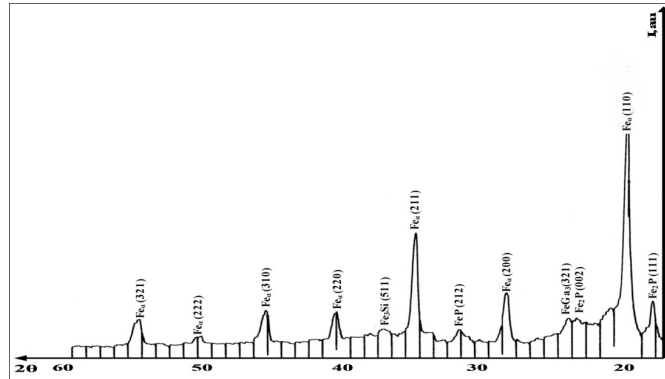


Figura 4.8. Spectrul de raze X pentru aliajulul primar $Fe_{71}Cr_4Ga_4P_{13}Si_5C_3$

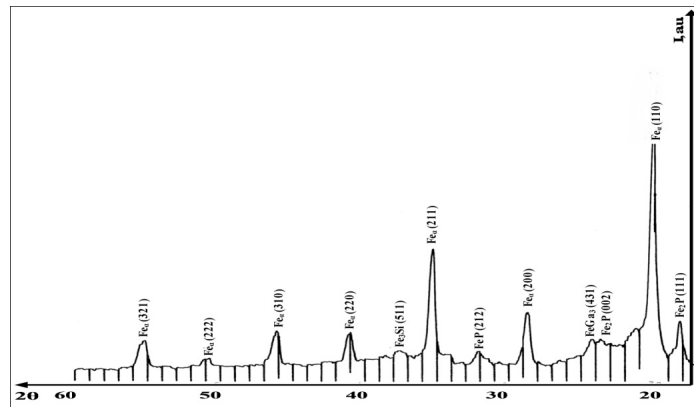


Figura 4.9. Spectrul de raze X pentru aliajulul primar $Fe_{70}Cr_5Ga_4P_{13}Si_5C_3$

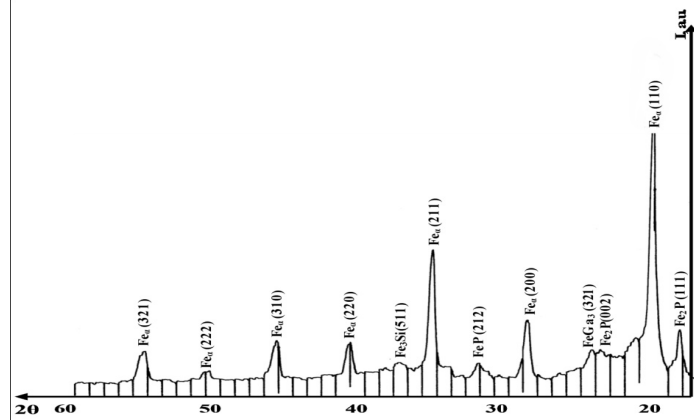


Figura 4.10. Spectrul de raze X pentru aliajulul primar $Fe_{69}Cr_6Ga_4P_{13}Si_5C_3$

Analiza structurală a aliajelor elaborate s-a realizat prin difracție de raze X, cu ajutorul difractometrului DRON 3 aflat în dotarea catedrei SMS, utilizând radiația unui anod de Mo cu lungimea de undă $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$. Analiza structurală prin difracția

razelor X a celor cinci aliaje primare a permis indentificarea fazelor cristaline specifice fiecărui aliaj primar în parte și compararea ulterioară a acestora cu fazele cristaline care iau naștere la cristalizarea aliajelor amorfe masive. În urma indexării spectrelor de difracție, s-au indentificat ca faze cristaline prezente în aliajele primare elaborate, Fe_2P , $FeGa_3$, Fe_3Si și Fe_0 .

4.2.2 Elaborarea aliajelor amorfe masive sub formă de roduri

Pentru obținerea aliajelor amorfe masive sub formă de roduri am ales metoda turnării topiturii într-o matriță de cupru. În comparație cu metodele convenționale de turnare, turnarea în matriță oferă viteze mai mari de solidificare, deoarece căldura este absorbită mai rapid de matriță. Pentru elaborare s-a utilizat instalația din dotarea catedrei SMS. Schema de principiu a instalației este prezentată în figura 4.11. De asemenea, defectele ce apar în cadrul acestei metode de turnare, cum ar fi retasurile, ce apar ca urmare a contracției metalului în timpul solidificării, sunt reduse.

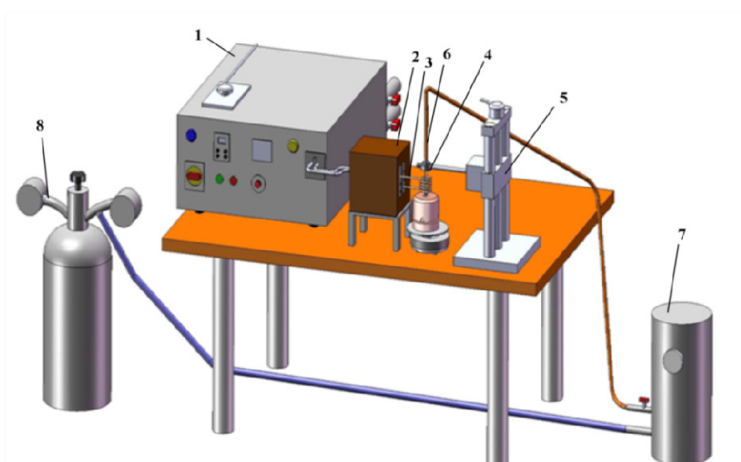


Figura 4.11. Schema de principiu a instalației utilizate la elaborarea aliajelor amorfe masive

Principalele elemente componente ale instalației sunt:

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

Generatorul este de tip convertizor CTC, care transmite curenți de medie frecvență, cu frecvențe între 70 și 120 kHz. Pe lângă tabloul de frecvență și comandă, generatorul mai are în componență un transformator pe care se montează inductorul. Prin inductor se realizează topirea materialului.

Creuzetul este elementul cel mai sensibil al instalației, acesta trebuie să reziste la temperaturi mari, în jur de 1200 °C și să suporte șocuri termice. Creuzetul

78 Elaborarea aliajelor amorfe masive - 4

folosit este din cuarț, sub formă de tub, prevăzut la capăt cu un orificiu de 1 mm. Sistemul mecanic de poziționare al creuzetului este compus dintr-un dispozitiv de deplasare pe verticală. Creuzetul se poate deplasa cu ajutorul unui șurub micrometric, aceasta deplasare fiind necesară în timpul procesului de turnare.

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

S-a urmărit obținerea unor produse din aliaje metalice amorfe sub formă de bare (roduri) cu diametrul de 1 mm, drept pentru care s-a proiectat, figura 4.12 și realizat o matriță de cupru, figura 4.13 Proiectarea matriței s-a realizat în soft-ul CAD SolidWorks.

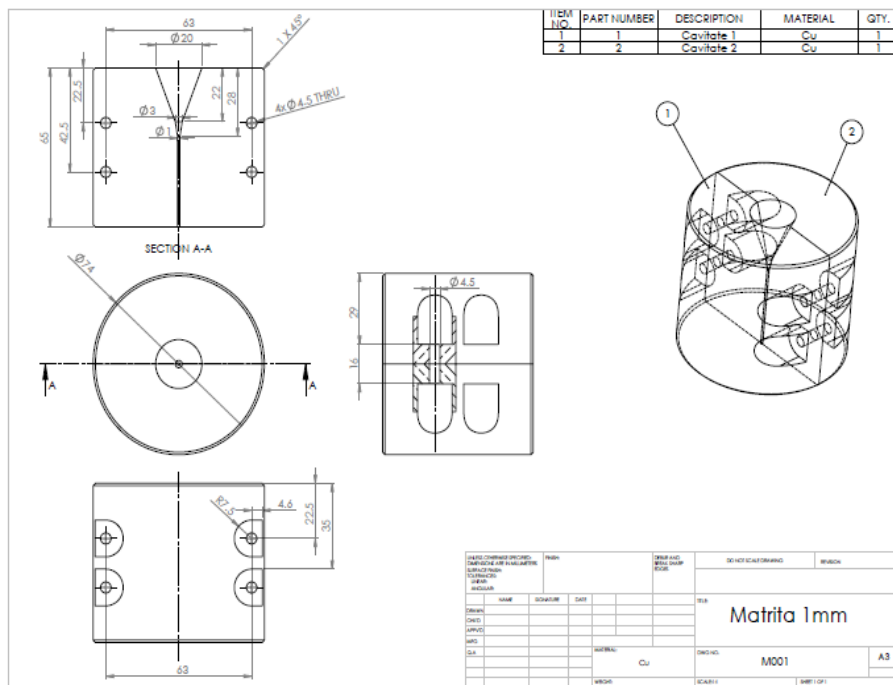


Figura 4.12. Desenul de execuție al matriței

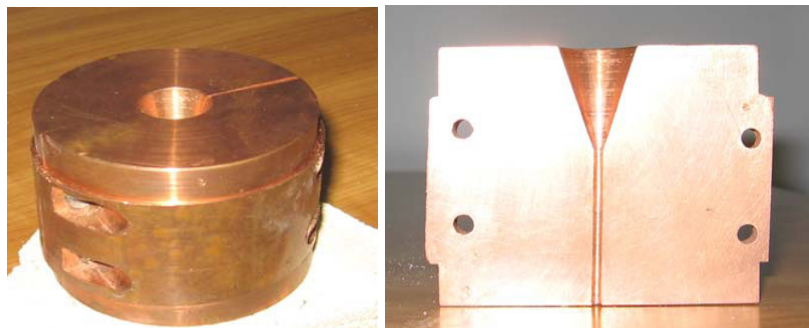


Figura 4.13. Matrița din cupru pentru obținerea aliajelor amorfe masive

Tehnologie de elaborare presupune parcurgerea următoarelor operații:

- Debitarea aliajului primar, astfel încât să se obțină bucăți de aproximativ 1,20 grame;
- Introducerea aliajului primar în creuzetul de cuarț
- Încălzirea inductivă și topirea aliajului primar;
- Poziționarea relativă a creuzetului față de matrița de cupru și ejectarea topiturii în cavitatea matriței.

Principalii parametri de proces au fost:

- temperatura de elaborare, care este mai mare cu 100°C decât temperatura de fuziune a

aliajului;

- suprapresiunea aplicată topiturii: 0,5 atm;

Aliajul primar elaborat este debitat în bucăți, apoi topit sub un strat de flux de trioxid de bor. După ce aliajul este topit, la o temperatură cuprinsă între 1200-1300 °C, creuzetul este coborât în dreptul matriței și se aplică o presiune de 0,5 atm, iar topitura este ejectată în matriță. Se menționează că pe toată durata încălzirii aliajului primar până la topire, creuzetul este în interiorul inductorului, pentru a asigura o temperatură constantă în întreaga masă a topiturii. Se evită astfel și înghețarea topiturii în duză.

Pentru a crește viteza critică de răcire, matrița de cupru este răcită suplimentar printr-un dispozitiv de răcire format din țevi de cupru, în formă de serpentină, prin care circula apa. Acest dispozitiv se mulează perfect pe suprafața exterioară a matriței, asigurând astfel o răcire continuă. Din cauza răcirii matriței, aliajul topit ejectat prin presiune, se solidifică în contact cu pereții acesteia și nu reușește să intre în cavitate. Acest inconvenient a fost înlăturat prin adăugarea unui sistem de aspirație la baza matriței (figura 4.14), care să forțeze aliajul topit să intre în cavitatea matriței.



Figura 4.14. Procedul de turnare în matrița prin aspirație

Urmând această tehnologie, din fiecare aliaj primar au fost obținute roduri cu diametrul de 1 mm și o lungime variind între 20 și 35 mm. Aspectul rodurilor obținute sunt prezentate în figura 4.15. Acestea prezintă luciul metalic, tipic aliajelor amorfe, suprafața acestora fiind foarte netedă și nu sunt vizibile defecte de suprafață.

Pentru investigarea structurii s-au efectuat analize prin difracție cu raze X. În figura 4.16 este prezentată difractograma unui rod obținut certificându-se starea amorfă obținută (detalii se prezintă în capitolul 6.1.)



Figura 4.15. Aspectul rodurilor obținute prin metoda turnării în matrită prin aspirație

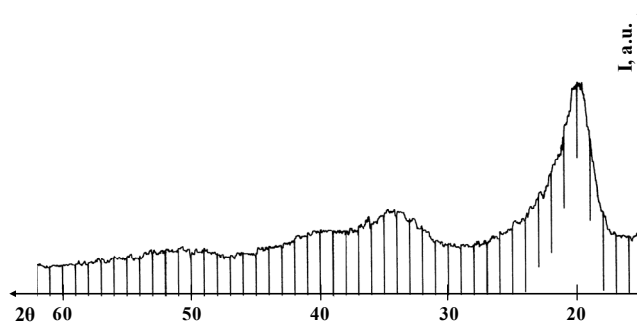


Figura 4.16. Spectrul de difracție de raze X pentru rodul din aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

4.3 Concluzii

În vederea obținerii unor aliaje amorfe masive feromagnetice cu proprietăți magnetice și anticorozive deosebite utilizate pentru ecranare magnetică, s-a ales un aliajul din familia Fe-Cr-Ga-Si-P-C.

Elaborarea aliajelor amorfe masive s-a realizat în două etape. În prima etapă au fost elaborate aliaje primare din materii prime ca Fe pur, Cr metalic, Ga, C, și feroaliaje FeSi_{75} și FeP_{27} . Topirea materiilor prime s-a realizat prin inducție în cruzete de cuarț, sub un strat de flux de trioxid de bor pentru a împiedica impurificarea topiturii. Pentru omogenizarea compoziției chimice, aliajele obținute au fost retopite de patru ori.

Aceste aliaje primare au fost analizate structural prin microscopie electronică cu baleaj. Pe baza acestei analize s-a observat că structura lor este formată dintr-o matrice eutectică, soluție solidă pe bază de Fe și compuși chimici. Constituenții de fază s-au determinat prin difracția razelor X, evidențiindu-se ca faze cristaline Fe_2P , $FeGa_3$, Fe_3Si și Fe_a . Compoziția chimică a fost determinată prin intermediul diagramelor EDX, observându-se valori ușor ridicate ale conținutului de Ga și C și mai scăzute ale conținutului de C.

A doua etapă a elaborării aliajelor metalice amorfe masive a constat în retopirea și turnarea aliajului primar prin presiune și aspirație, în matrița de cupru.

Prin această tehnologie, din fiecare aliaj primar, au fost obținute roduri amorfe cu diametrul de 1 mm și o lungime variind între 20mm și 30 mm, certificate prin difracție cu raze X.

CAPITOLUL 5. MODELAREA MATEMATICĂ A PROCESULUI DE AMORFIZARE

5.1 Modelarea matematică a compoziției chimice favorabile amorfizării

5.1.1 Metoda experimentului factorial

O caracteristică de bază a științelor experimentale este aceea că ele își bazează cunoașterea în problemele abordate cel mai adesea pe rezultate experimentale, obținute în urma unor procese de măsurare. La ora actuală se acceptă că orice rezultat experimental este afectat cel puțin de erorile aleatoare de măsurare și, ca atare, formularea concluziilor și luarea deciziilor trebuie făcută în condițiile în care se ține seama de existența acestor erori, deci se acceptă implicit faptul că afirmațiile făcute vor avea o certitudine inferioară valorii de 100%, respectiv probabilitatea ca evenimentul prevăzut se produce pe baza analizei rezultatelor experimentale este subunitară.

Pe de altă parte, prezența erorilor de măsurare arată că este rațional ca prelucrarea datelor să se facă luând în considerare totalitatea rezultatelor măsurărilor și nu rezultatele individuale, luate ca atare. Dacă se abordează problema în acest mod, denumit statistic, se realizează un salt considerabil privind calitatea și cantitatea informațiilor ce se pot extrage din șirul de date experimentale analizat. Prelucrarea statistică a datelor experimentale formează obiectul unei ramuri speciale a matematicii, numită statistică matematică, care este indisolubil legată de teoria probabilităților [160].

Identificarea unui sistem sau proces presupune investigarea experimentală. Folosirea mijloacelor și metodelor de măsurare trebuie încadrată într-un proces mai larg de analiză, modelare și interpretare a rezultatelor investigației experimentale.

Obținerea modelelor prin construire se bazează pe cunoașterea a unui set de parametri care influențează procesul. Pe baza unor legi generale, cunoscute anterior, se stabilesc relațiile dintre parametrii. Modelele matematice prin proiectarea experimentelor necesită studii teoretice aprofundate asupra procesului analizat.

Identificarea unui proces se bazează pe alegerea unui model matematic de formă prestabilită, conținând un set de parametri, cu ajutorul cărora poate fi descris cât mai bine procesul respectiv. Stabilirea valorii coeficienților modelului matematic se realizează prin prelucrarea unor date rezultate din experimente [157, 161].

Această metodă se aplică în cazul modelării unor procese noi sau insuficient cunoscute și necesită efectuarea unor experimente în care este modificată valoarea anumitor factori de influență (parametrii de intrare) și urmărită funcția de răspuns.

Este evident că pentru definirea cât mai corectă a unui sistem (în vederea optimizării), este necesară luarea în studiu a cât mai mulți parametri. Aceasta implică însă și un număr mare de experimente. De aceea se folosește metoda planificării experimentelor care, în scopul achiziționării datelor experimentale, trebuie să respecte următoarele criterii:

- să faciliteze achiziția progresivă de date;
- să minimizeze numărul de experiențe;
- să ofere o precizie cât mai bună.

Deoarece literatura de specialitate consultată nu pune la dispoziție un model matematic suficient de precis și operativ în descrierea interdependențelor menționate se optează pentru elaborarea modelului matematic pe cale statistică [162].

Planificarea experimentelor reprezintă strategia de programare a încercărilor în vederea obținerii unor rezultate utile și cu un nivel de încredere satisfăcător. Prin aceste planuri se determină factorii semnificativi, interacțiunile semnificative dintre factori și se permite obținerea ecuației care exprimă fenomenul cercetat în funcție de efectele reținute ca fiind influențe. În cercetarea experimentală s-au conceput și aplicat mai multe tipuri de planuri experimentale:

- planuri factoriale complete cu și fără repetarea experiențelor;
- planuri factoriale incomplete;
- planuri factoriale fracționate;
- planuri factoriale de tip pătrat latin și pătrat greco-latin.

În raport cu numărul variabilelor independente studiate simultan în cadrul aceluiași experiment putem distinge:

- a. scheme de proiectare experimentală de bază, când o singură variabilă este supusă tratamentului experimental;
- b. scheme de proiectare experimentală factorială, când se cercetează simultan mai multe variabile independente [163].

5.1.2 Analiza procesului de amorfizare prin experiment factorial complet de tipul 2ⁿ

Metoda experimentului planificat permite, pe lângă reducerea considerabilă a numărului de experimente, stabilirea unor corelații matematice (prin intermediul ecuațiilor de regresie) între influențele manifestate de diferiți parametri interdependenți ai procesului analizat. Dintre multiplele posibilități pe care le pune la dispoziție matematică statistică, sunt de preferat acele metode care să asigure ulterior o conducere eficientă a procesului analizat. Se adoptă, prin urmare, metoda regresiei în experiment activ, planificarea experimentelor făcându-se pe baza experimentului factorial complet de tipul 2ⁿ. Pentru acest experiment factorial s-a folosit soft-ul de analiză Minitab, bazat pe tehnici matematice și statistice care permit modelarea funcțiilor de răspuns în funcție de factorii de influență [161].

Una dintre cele mai mari dificultăți în obținerea aliajelor amorfe masive este reprezentat de capacitatea de amorfizare a acestora. Înțelegerea pe deplin a formării structurii amorfe și a capacității de amorfizare reprezintă un pas important în dezvoltarea acestor noi categorii de materiale metalice cu proprietăți îmbunătățite. Capacitatea de amorfizare reprezintă ușurința cu care un lichid poate fi răcit pentru a forma o structură amorfă, fără să formeze faze cristaline. Capacitatea de amorfizare depinde în principal de compoziția chimică a aliajului [33].

Un indicator al capacității de amorfizare este diferența dintre temperatura de cristalizare a aliajului și temperatura de tranziție vitrosă (ΔT_x). Cu cât această diferență este mai mare cu atât scade viteza critică de răcire [8].

Scopul cercetărilor experimentale îl constituie identificarea și cercetarea sistematică a factorilor responsabili de creșterea capacității de amorfizare, astfel încât să se poată preciza un complex optim al acestora care să asigure o capacitate de amorfizare cât mai bună.

Pentru realizarea modelului matematic al procesului de amorfizare s-a ales aliajul din familia Fe-Cr-Ga-P-Si-C, în care s-a urmărit influența unor elemente chimice din compoziție asupra capacității de amorfizare reprezentată de diferența ΔT_x . Având în vedere cele de mai sus s-au identificat patru factori a căror influență asupra funcției obiectiv se dorește a fi analizată:

- conținutul de fosfor (procente atomice) cu valori limită între 12 – 13 (% at);
- conținutul de galiu (procente atomice) cu valori limită între 3 – 4 (% at);
- conținutul de siliciu (procente atomice) cu valori limită între 5 – 6 (% at);
- conținutul de carbon (procente atomice) cu valori limită între 2 – 3 (% at).

Utilizând metoda experimentului factorial s-a generat o matrice în care s-au definit factorii de influență ai procesului cu limitele acestora, iar în final programul a generat un set de încercări cu valori limita pentru factorii de influență.

Tabelul 5.1: Matrice-program pentru experimentul factorial complet 2^4

Nr.crt.	StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	P [% at]	Ga [% at]	Si [% at]	C [% at]	ΔT_x [°]
1	5	1	1	1	12	3	6	2	27
2	13	2	1	1	12	3	6	3	31
3	6	3	1	1	13	3	6	2	32
4	11	4	1	1	12	4	5	3	36
5	1	5	1	1	12	3	5	2	32
6	8	6	1	1	13	4	6	2	34
7	15	7	1	1	12	4	6	3	33
8	7	8	1	1	12	4	6	2	28
9	3	9	1	1	12	4	5	2	37
10	10	10	1	1	13	3	5	3	41
11	16	11	1	1	13	4	6	3	36
12	9	12	1	1	12	3	5	3	35
13	12	13	1	1	13	4	5	3	42
14	2	14	1	1	13	3	5	2	40
15	4	15	1	1	13	4	5	2	37
16	14	16	1	1	13	3	6	3	33

Parametrul de estimare al capacității de amorfizare ΔT_x a fost determinat experimental pentru toate cele 16 variante propuse de soft. Valorile obținute au fost introduse ulterior în matricea program.

În urma prelucrării valorilor obținute, s-au trasat următoarele reprezentări grafice pentru funcția de răspuns analizată: diagrama Pareto, graficul efectelor factorilor de influență, graficul de interacțiune între factorii de influență, graficul de contur al funcție de răspuns și graficul de optimizare.

Diagrama Pareto este o metodă de decizie și control care permite utilizarea priorităților după diferite criterii și constă într-o reprezentare grafică a diferitelor neconformități. Analiza Pareto(G) este o tehnică statistică de clasificare a sarcinilor reduse ca număr, dar cu efect semnificativ. Se bazează pe principiul Pareto (cunoscut și sub denumirea de regula 80/20), care stabilește că 20% din resurse generează 80% din întreagul proces, sau, în termeni de ameliorare a calității, majoritatea problemelor (80%) au câteva cauze cheie (20%). Diagrama Pareto reprezintă o histogramă ordonată a frecvenței aparițiilor problemelor, care ilustrează modul în care majoritatea rezultatelor sunt generate de tipuri sau categorii de cauze neidentificate [162].

Diagrama Pareto rezolvă eficient o problemă prin identificarea și ierarhizarea principalelor cauze în ordinea importanței acestora, stabilește prioritatea multor

aplicații practice, (eforturile de ameliorare ale unui process) și arată în ce direcție trebuie îndreptate eforturile.

Analizând diagrama Pareto, pentru factorul de răspuns ΔT_x , din figura 5.1. se poate observa că principalul factor de influență este conținutul de siliciu deoarece depășește verticala, care indică pragul de 5%.

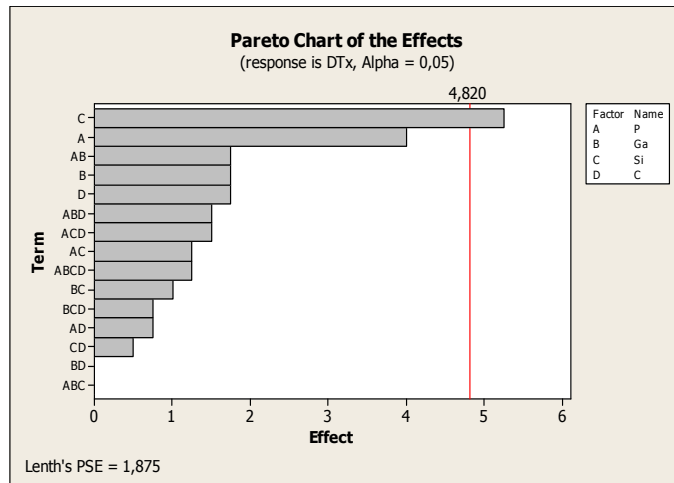


Figura 5.1. Diagrama Pareto

Modul de influență al factorilor de influență asupra ΔT_x este pus în evidență prin graficul efectelor factorilor de influență din figura 5.2. Panta mai mare a dreptelor indică o influență mai mare, iar direcția de înclinare indică faptul că are o influență negativă sau pozitivă.

Din graficul efectelor factorilor de influență se poate observa cum un conținut mai ridicat de siliciu influențează negativ capacitatea de amorfizare, în timp ce un conținut mai ridicat al celorlalte elemente cresc capacitatea de amorfizare.

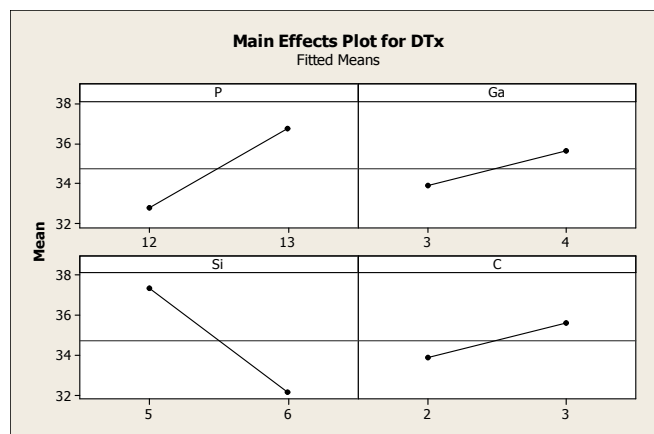


Figura 5.2. Graficul efectelor factorilor de influență

Analizând graficul de interacțiune din figura 5.3, se poate evalua dacă între factorii de influență există sau nu interacțiuni. Dacă dreptele din grafic sunt paralele sau aproximativ paralele atunci se poate spune că nu există interacțiuni. Dacă diferența de paralelism este mai mare atunci există interacțiuni între factori. Din grafic se observă că nu există interacțiuni între factori, dreptele fiind aproape paralele.

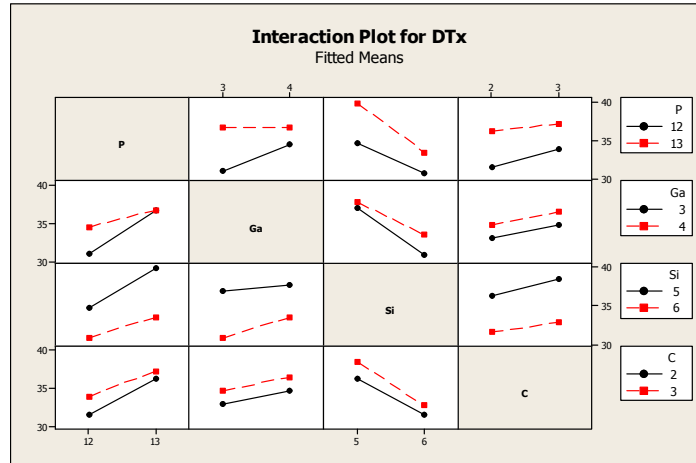


Figura 5.3. Graficul de interacțiune între factorii de influență

Graficul de contur prezentat în figura 5.4 este folosit pentru determinarea valorilor de răspuns dorite funcție de câte doi factori. Din moment ce sunt patru factori de influență, de fiecare dată doi dintre ei vor fi menținuți constanți în timp ce se realizează graficul dintre ceilalți doi. Evident, se pot observa combinațiile de factori care conduc la valori ale ΔT_x cuprinse între 28 - 40 grade.

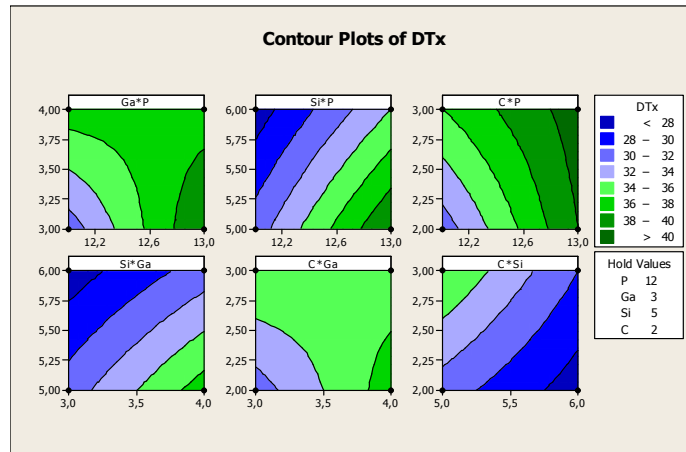


Figura 5.4. Graficul de contur al funcției de răspuns

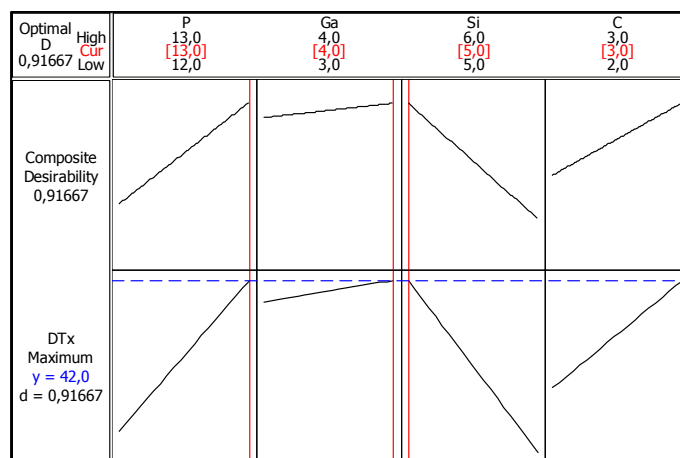


Figura 5.5. Graficul de optimizare al funcției de raspuns

Valorile optime determinate de program sunt prezentate în graficul de optimizare, figura 5.5. Metoda de optimizare constă în obținerea unei valori individuale dorite pentru funcția de răspuns, precum și combinarea valorilor individuale dorite, în vederea obținerii unei valori compuse dorite. Astfel, pentru obținerea unei capacități de amorfizare cât mai ridicată în domeniul de valori ale factorilor de influență, compoziția chimică a aliajului trebuie să conțină 12 % at P, 4 % at Ga, 5 % at Si și 3 % at C. Optimizarea procesului a asigurat valorile dorite, în proporție globală de 91%.

Pasul următor în analiza legăturii dintre variabilele statistice, atunci când acestea sunt corelate, este stabilirea concretă a naturii legăturii liniare dintre ele, descriind-o printr-o ecuație matematică. Modul de prezentare a legăturii liniare dintre variabile, se numește metoda regresiei liniare. Regresia liniară, prin metoda celor mai mici pătrate, este metoda de modelare cea mai des utilizată. Metoda regresiei liniare multiple este generalizată prin teoria "modelului liniar general", în care se permit mai multe variabile dependente simultan și, de asemenea, variabile factoriale care nu sunt independente liniar.

În urma analizei cu experiment factorial, programul generează o ecuație de regresie liniară multiplă de forma:

$$\Delta T_x = -1,5 + 4,50 \cdot X + 1,50 \cdot Y - 5,75 \cdot Z + 2,50 \cdot T$$

unde:

- X - P [% at]
- Y - Ga [% at]
- Z - Si [% at]
- T - C [% at]

O capacitate de amorfizare ridicată se obține atunci când în compoziție intră 13 % at de fosfor, 4 % at de galiu, 5 % at siliciu și 3 % at de carbon. Având în vedere că parametrul de amorfizare ΔT_x cuprins între 40-50 °C poate fi apreciat ca favorabil obținerii structurii amorfe, rezultă prin utilizarea funcției de raspuns mai sus descrise, că o capacitate de amorfizare ridicată se obține atunci când în

compoziție intră în jurul a 12-14 % at de fosfor, 3-4 % at de galiu, 5-6 % at siliciu și 2-3 % at de carbon.

În concluzie, se poate spune că analiza de regresie multiplă a urmărit evaluarea influenței elementelor chimice din compoziția chimică a unui aliaj asupra capacității de amorfizare. A fost identificată o relație de tip liniar între funcția de răspuns și factorii de influență. Ecuația de regresie liniară multiplă obținută prezintă o precizie de 90 %.

5.2 Simularea câmpului termic prin metoda elementului finit

5.2.1 Introducere

Bazele analizei cu elemente finite au fost pentru prima dată formulate în 1943 de către matematicianul german Richard Courant (1888-1972), care, îmbinând metoda Ritz cu analiza numerică în probleme de calcul variațional și minimizare, a obținut soluții satisfăcătoare pentru analiza sistemelor cu vibrații. Începând cu anii '70, metoda elementelor finite a fost folosită la rezolvarea celor mai complexe probleme din domeniul structurilor elastice continue, de la construcțiile civile, industriale sau de baraje până la construcțiile de nave maritime, respectiv cosmice [164].

În metoda elementului finit se utilizează, ca punct de plecare, un model integral al fenomenului studiat. El se aplică separat pentru o serie de mici regiuni ale unei structuri continue obținute prin procedeul discretizării, denumite elemente finite, legate între ele în puncte numite noduri. Aceste elemente finite trebuie astfel concepute încât ansamblul lor să reconstituie cât mai fidel posibil structura reală analizată. În principiu, aceste legături trebuie astfel concepute încât să permită o convergență numerică către soluția exactă, atunci când structura este discretizată în elemente finite cu dimensiuni din ce în ce mai reduse. Modelul astfel realizat trebuie să conțină următoarele informații:

- geometria domeniului studiat, împărțită în elemente finite;
- materialele, cu toate proprietățile necesare analizei;
- încărcările modelului;
- constrângerile, determinate de condițiile de frontieră [165].

Elementele finite asamblate conduc la obținerea domeniului, în care se observă existența unor noduri (punctele în care se întâlnesc elementele finite) și a unor elemente, împreună formând rețeaua de discretizare.

Fiecare nod al rețelei are un potențial, cu unul sau mai multe grade de libertate, care în cazul unei analize termice este temperatura, reprezentată printr-o mărime scalară cu un singur grad de libertate pe fiecare nod al rețelei. În comparație cu acest caz particular, pentru analize structurale, potențialul îl constituie un vector deplasare, care are 6 grade de libertate, respectiv 3 translații și 3 rotații.

Fiecare dintre gradele de libertate ale unui nod pot fi neconstrânse sau constrânse. Un mod de constrângere constă în cunoașterea valorii gradului de libertate (constrângere singulară) dintr-un nod, care în cazul concret al unei analize termice este cunoașterea temperaturii într-un nod.

Un alt mod de constrângere constă în cunoașterea nu a valorii unui grad de libertate a potențialului ci cunoașterea relației existente între acesta și alte valori ale potențialului, în general în alte noduri ale rețelei. Acest tip de constrângere este cunoscut sub numele de constrângere multinod.

În general majoritatea nodurilor sunt neconstrânse, iar scopul analizei cu elemente finite este de a calcula valoarea potențialului în fiecare dintre nodurile rețelei [166].

În toate analizele cu metoda elementelor finite, obținerea temperaturii se realizează prin minimizarea unei funcții a energiei, care conține toate energiile asociate modelului. Deoarece legea conservării energiei prevede că variația energiei unui sistem este egală cu cantitatea de energie introdusă din exterior sau evacuată în exterior, deci pe ansamblu putem spune că, exceptând energia atomică, energia totală a unui sistem este nulă și, prin urmare, și funcția energiei sistemului cu elemente finite trebuie să fie minimă.

Realizarea acestui lucru se face prin egalarea derivatei funcției cu zero, pentru fiecare nod al domeniului. Prin urmare, ecuația de bază în analiza cu elemente finite este:

$$\frac{\partial F}{\partial p} = 0 \quad (5.1)$$

unde:

F este funcția, iar

p este potențialul necunoscut al nodului din rețea care trebuie calculat.

Această ecuație stă la baza analizei cu elemente finite, atât funcția F cât și potențialul p depinzând de tipul analizei.

Indiferent de tipul problemei fizice care se modelează cu ajutorul metodei elementelor finite, există două categorii mari de probleme:

A. Probleme în care încărcările și condițiile de frontieră sunt constante în timp, ceea ce face ca soluția căutată să aibă ca scop determinarea potențialului câmpului în condiții „staționare”, iar soluția să fie „soluție staționară”, respectiv să nu depindă de timp.

În aceste condiții analiza poate folosi pentru rezolvarea sistemului de ecuații diferite metode matematice de simplificare: Euler, Gauss, etc.

B. Probleme în care fie încărcările, fie condițiile de frontieră sunt variabile în timp, cunoscându-se modul lor de variație. Scopul analizei este în aceste condiții, determinarea evoluției în timp a potențialului câmpului. Și în aceste condiții există soluții de simplificare matematică a sistemelor de ecuații ce trebuie rezolvate. În principiu, în aceste cazuri, analiza constă într-o înlanțuire de „rezolvări” pentru „pași” de timp succesivi, fiecare soluție obținută pentru un anumit pas al timpului, stabilind condițiile inițiale ale „pasului” următor.

Problemele legate de mediile continue provin din studierea fenomenelor naturale, care sunt caracterizate de ecuații diferențiale parțiale și de condiții de frontieră. Generic, aceste probleme sunt numite și probleme de valoare pe frontieră, iar soluțiile lor se caută într-un domeniu definit de o frontieră, pe care se cunosc anumite condiții (numite condiții de frontieră). Domeniul definit de frontieră poate fi finit sau infinit, funcție de extremitățile frontierei. Totodată, în cazul în care condițiile care influențează soluția problemei sunt specificate oriunde pe frontieră (chiar în

cazul în care o parte a frontierei se poate extinde până la infinit), domeniul este închis [167, 168].

În general problemele mediilor continue sunt formulate printr-o ecuație diferențială parțială, cu următoarea formă generală:

$$A_1 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + A_2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} + A_3 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = A_4 \left(x, y, \Phi, \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) \quad (5.2)$$

unde A_1 , A_2 , A_3 și A_4 sunt funcții numai de x și y , iar forma funcției A_4 determină caracterul liniar sau neliniar al ecuației (5.2).

Dacă $A_2^2 - A_1 \cdot A_3 < 0$, ecuația este eliptică.

Dacă $A_2^2 - A_1 \cdot A_3 = 0$, ecuația este parabolică.

Dacă $A_2^2 - A_1 \cdot A_3 > 0$, ecuația este hiperbolică.

Pentru ecuațiile parabolice și hiperbolice, domeniul soluțiilor este de obicei deschis, pe când în cazul ecuațiilor eliptice domeniul soluțiilor este definit prin frontiere închise. Deoarece A_1 , A_2 și A_3 pot fi funcții în fiecare punct din spațiul soluțiilor, încadrarea într-o clasă se poate schimba dintr-un punct în altul. Prin urmare, aplicarea metodei elementelor finite pentru găsirea soluțiilor ecuațiilor diferențiale va depinde de încadrarea ecuației care guvernează fenomenul într-o anumită clasă numai din punctul de vedere al condițiilor de frontieră. În cazul în care sunt specificate în mod corespunzător condițiile de frontieră, metoda elementelor finite va putea fi aplicată, în principiu, oricăror ecuații cu diferențiale parțiale liniare și neliniare, valabile pe un domeniu cu orice formă geometrică.

Datorită performanțelor sale ridicate, metoda elementului finit a devenit aproape o metodă standard de analiză și proiectare în ingineria construcțiilor și alte domenii [169].

5.2.2 Analiza termică folosind metoda elementelor finite

Căldura se transmite întotdeauna spontan de la sursa termică caldă spre zonele cu temperatură mai scăzută. Acest proces este descris de ecuația fluxului termic [166]:

$$q = -K \frac{\partial T}{\partial n} \quad (5.3)$$

unde:

q - fluxul termic;

T - temperatura;

n - coordonatele spațiale pe direcția fluxului termic;

K - conductivitatea termică a materialului.

Semnul minus semnifică faptul că fluxul termic este considerat a fi pozitiv în sensul în care temperatura scade.

Considerând un element paralelipedic, cu lungimea infinit de mică dx și secțiunea unitară.

Conform figurii 5.6, se poate scrie ecuația de echilibru termic sub forma:

$$q_i + Idx = q_0 + \rho \cdot C dx \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5.4)$$

În care:

q_i - reprezintă fluxul de căldură care este introdusă în volumul de material considerat;

q_0 - fluxul de căldură care iese din microvolumul considerat;

I - viteza specifică cu care se generează căldură internă;

ρC - capacitatea termică;

t - timpul.

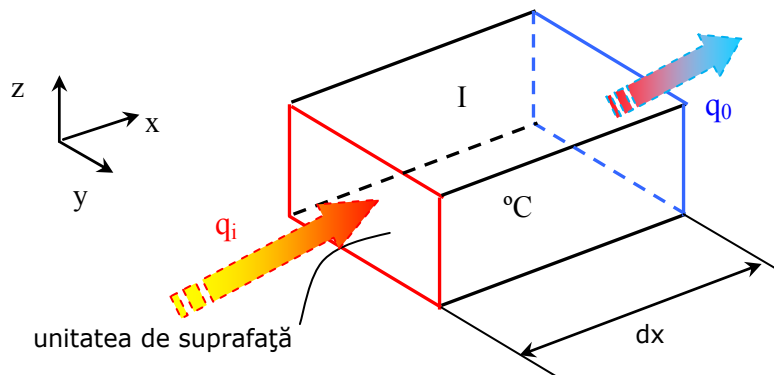


Figura 5.6. Echilibrul termic stabilit într-un element de volum unitar, în cazul transmiterii căldurii unidirecțional (prelucrare din [169]).

Ținând cont de ecuația (5.4), se poate scrie:

$$-K \frac{\partial T}{\partial x} + Idx = -K \frac{\partial T}{\partial x} + \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \cdot \left(-K \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx + \rho C dx \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad (5.5)$$

După integrare și gruparea termenilor rezultă următoarea relație:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left(K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + I = \rho C \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad (5.6)$$

Dacă extindem această ecuație de echilibru energetic, pentru cazul unui sistem tridimensional, va rezulta ecuația generală a conductivității termice:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left(K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) \left(K \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \left(\frac{\partial}{\partial z} \right) \left(K \frac{\partial T}{\partial z} \right) + I = \rho C \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad (5.7)$$

5.2.3 Condiții la limită

Ecuțiile prezentate în paragraful anterior descriu fenomenele în forma lor generală. Pentru studierea cazurilor concrete, la aceste ecuații trebuie adăugate condiții la limită (numite de unii autori și condiții de unicitate), care sunt temporale sau spațiale.

5.2.3.1 Condiții la limită temporale

Aceste condiții temporale stabilesc distribuția temperaturii la începutul procesului modelat.

$$T = f(x, y, z)_{t=0} = f(x, y, z) \quad (5.8)$$

5.2.3.2 Condiții la limită spațiale

Odată stabilită ecuația care guvernează fenomenul studiat, în cazul nostru transmiterea căldurii, mai trebuie determinate condițiile de pe frontierele mediului continuu. Aceste condiții definesc parametrii după care are loc schimbul de căldură pe frontieră. Din acest punct de vedere, pe frontiere pot fi întâlnite una sau mai multe dintre următoarele trei condiții.

Condiția de tip Dirichlet, care presupune că variabila dependentă are valori cunoscute pe frontieră, acestea putând fi constante sau variabile în timp și/sau spațiu de la un punct la altul. Matematic, acest lucru s-ar poate scrie prin următoarea ecuație:

$$T = T_p \quad (5.9)$$

A doua condiție de frontieră, așa numită condiție de încărcare pe frontieră, mai este cunoscută și sub denumirea de condiția de tip Cauchy. Matematic, expresia acestei condiții este următoarea:

$$K_x \frac{\partial T}{\partial x} \cos \theta_x + K_y \frac{\partial T}{\partial y} \cos \theta_y + q + \alpha(T - T_a) = 0 \quad (5.10)$$

În această relație q , α și T sunt constante, $\cos \theta_x$ și $\cos \theta_y$ sunt cosinuzii directori ai normalei n la suprafața frontierei, față de axele Ox și respectiv Oy , iar T_a este temperatura mediului ambiant [169].

5.2.4 Ipoteze simplificatoare

Pentru simularea matematică a procesului de turnare a aliajelor amorfe masive pe bază de fier $Fe_{73}Cr_2Ga_4P_{13}Si_5C_3$, folosind metoda elementelor finite, am făcut câteva simplificări, cu scopul de a face mai ușoară rezolvarea sistemului de ecuații obținut, fără însă a ne îndepărta prea mult de realitate.

Pentru determinarea vitezei critice de răcire a topiturii, s-a folosit modelul geometric 3D al matriței de Cu și al rodului obținut în urma turnării, cu ajutorul analizei cu element finit tranzitoriu.

S-a realizat o simplificare geometrică din cauza faptului că modelul 3D poate genera un sistem de ecuații cu multe necunoscute, ce poate depăși limitele de calcul disponibile ale sistemului.

Pentru a simula câmpul termic în timpul obținerii aliajului amorf $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ am făcut următoarele ipoteze simplificatoare:

- s-a considerat că geometria este axial perfect simetrică (s-au neglijat găurile pentru șuruburi, precum și decupajele care permite accesul la acestea);
- având în vedere simplificarea geometrică de mai sus, s-a considerat ca suprafețele care limitează regiunea analizată de restul matriței sunt perfect izolate, astfel încât să nu aibă loc nici un transfer de căldură prin intermediul acestora;
- analiza efectuată a fost una tranzitorie, care a permis vizualizarea evoluției procesului de solidificare, precum și răcirea rodului analizat. Având în vedere acest aspect, s-a realizat o altă simplificare, și anume că aliajul topit (topitura) umple deja cavitatea matriței în momentul inițial;
- o altă ipoteza simplificatoare constă în faptul că toate suprafețele care separă matrița și rodul de mediul exterior au fost considerate a fi suprafețe prin care căldura este transferată prin convecție în mediul exterior, pierderea de căldură prin radiație care a avut loc la începutul procesului de turnare fiind neglijată, în cazul în care aliajul topit are o temperatură foarte ridicată [158].

Aceste ipoteze simplificatoare au oferit posibilitatea de a analiza doar o mică parte din matriță și rod (figura 5.7), reducând numărul de elemente și noduri ale modelului 3D (de la 3487493 pentru modelul complet la 241349).

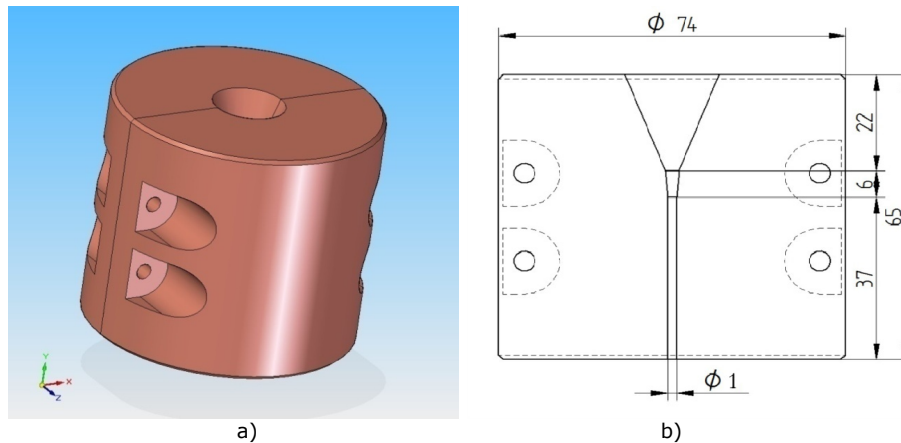


Figura 5.7. Matrița de cupru folosită la obținerea aliajelor amorphe masive
a) vedere generală, b) detaliu cavitate

Acest lucru a permis de asemenea discretizare cât mai fină în zona rodului, în cazul în care evoluția termică este importantă în această zonă, cum se poate observa în figura 5.8.

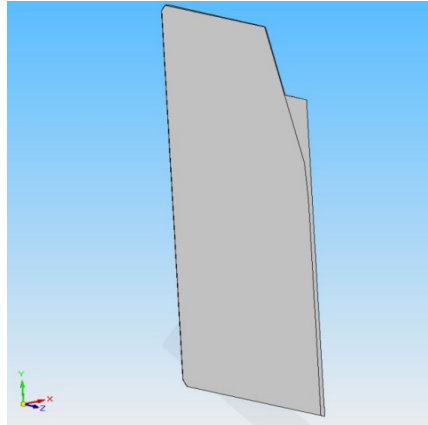


Figura 5.8. Simplificarea modelului 3D

5.2.5 Condiții de frontieră

Având în vedere geometria modelului și ipotezele simplificatoare enunțate anterior, s-au stabilit frontierele modelului:

- frontiera 1 – realizează un schimb de căldură prin convecție cu exteriorul (figura 5.9 a);
- frontiera 2 – realizează un schimb de căldură prin conducție ca urmare a contactului dintre aliajul topit și matriță (figura 5.9 b).

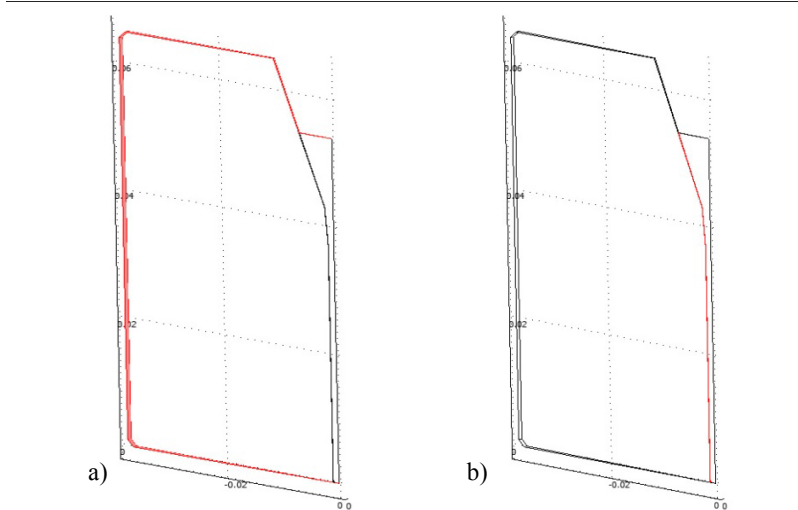


Figura 5.9. Frontierele modelului geometric analizat

5.2.6 Discretizarea modelului

Sistemul de ecuații matematice generate de ecuația diferențială a transmiterii căldurii în regim tranzitoriu împreună cu ecuațiile care definesc stările și schimburile de căldură pe frontiere, scrise pentru fiecare punct din domeniul sistemului format din rod și matriță, se assemblează, formând un sistem complex care va fi rezolvat cu ajutorul calculatorului. Pentru aceasta, modelul geometric trebuie discretizat.

Metoda elementelor finite, (FEM) este o metodă de aproximare, și ca urmare apar o serie de erori inevitabile, care pot conduce la rezultate necorepunzătoare, care vor determina obținerea unor soluții neadecvate realității. Principala cauză a acestor erori se datorează echipamentului de calcul, care are la dispoziție un număr limitat de cifre pentru descrierea oricărui număr, întreg sau zecimal, care uneori se poate dovedi a fi prea mic pentru acest gen de probleme. Pentru a minimiza efectele acumulării erorilor de calcul, la discretizarea domeniului s-au avut în vedere următoarele aspecte:

Alegerea rețelei de discretizare trebuie să țină cont de următoarele aspecte divergente:

- o rețea de discretizare grosiera permite scurtarea procesului de calcul, care poate dura foarte mult, dar acest lucru poate conduce la instabilitatea sistemului și obținerea unor rezultate neconcludente în special în zona de contact dintre matriță și rod, unde temperatura se modifică foarte rapid atât în timp cât și în spațiu;
- o rețea de discretizare fină și un număr mare de pași de timp, cu durate scurte, conduce la obținerea unui sistem stabil și a unor rezultate corespunzătoare, cu indicarea destul de precisă a evoluției temperaturii în timp, în zona de interes maxim pentru cercetarea și modelarea procesului de obținere a aliajelor amorfe, dar lungeste foarte mult durata calculului matematice [166].

Tinând cont de aspectele prezentate anterior, s-a realizat o discretizare mult mai fină în zonele în care evoluția temperaturii este mai rapidă și prezintă interes mai mare (zona rodului).

Suprafața de contact dintre aliajul turnat (rod) și matriță este considerată o suprafață prin care căldura este transferată prin conducție, ca urmare a contactului dintre acestea.

În figura 5.10 este prezentată discretizarea structurii, atât în imagine de ansamblu, cât și în detaliu din zona rodului.

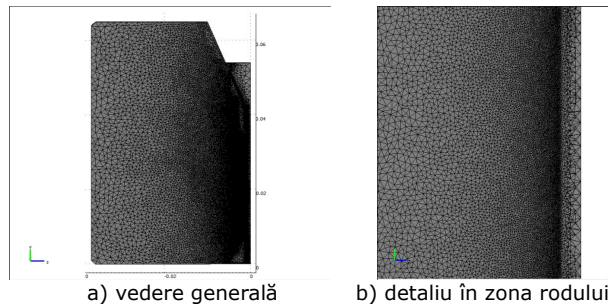
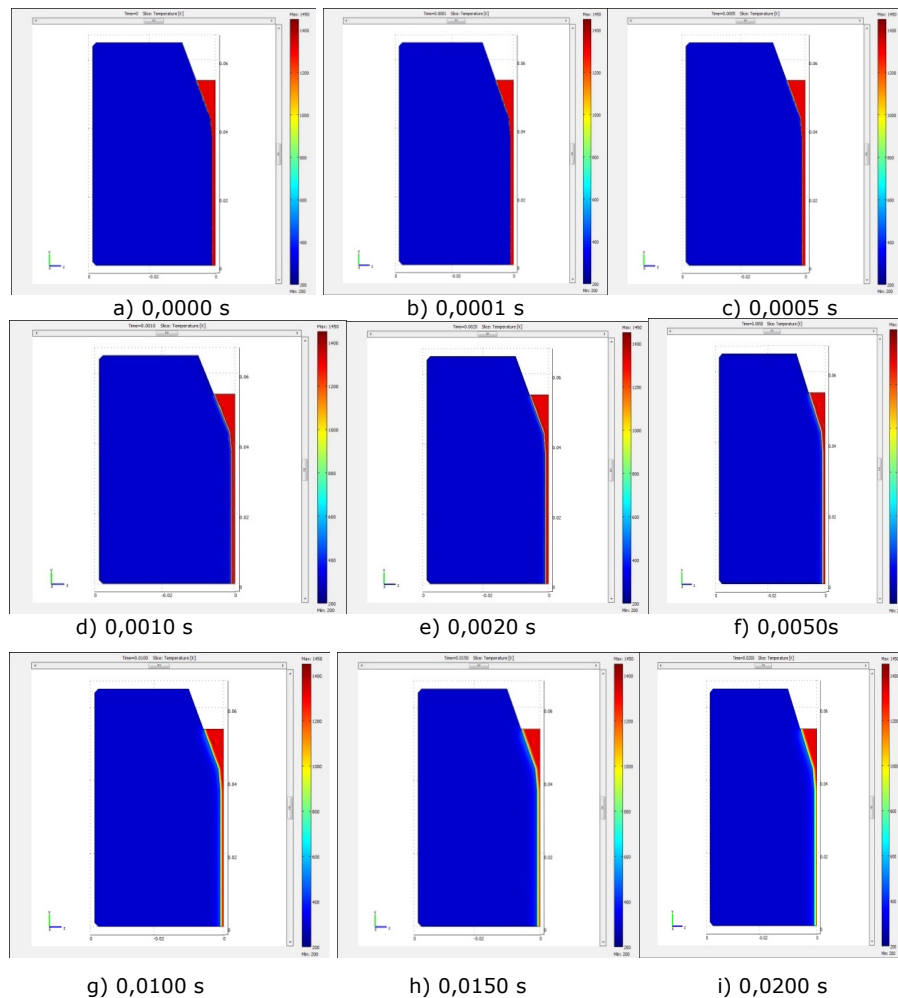


Figura 5.10. Discretizarea modelului 3D simplificat

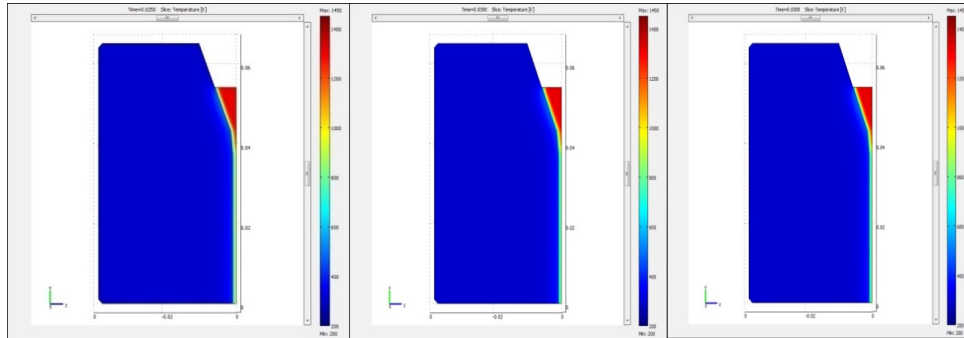
5.2.7 Distribuția câmpului termic în procesul de obținere al aliajelor amorse masive

Analizele efectuate prin simulare cu element finit au furnizat date privind evoluția temperaturii în timpul procesului de răcire pentru ansamblul matriță - rod. Această analiză a permis verificarea îndeplinirii condițiilor din punctul de vedere al vitezei de răcire, pentru obținerea aliajului amorf masiv $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$.

În figura 5.11 este prezentată evoluția temperaturilor în secțiunea longitudinală a ansamblului matriță-rod. Se observă în primele 0,3 s din timpul de răcire, aliajul turnat este deja răcit la temperatura camerei.



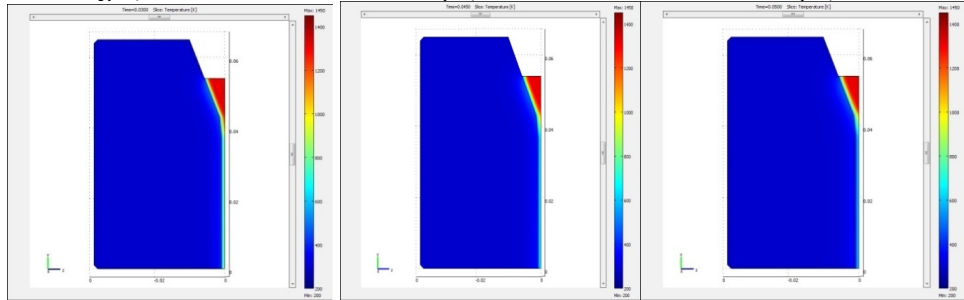
5.2 –Simularea câmpului termic prin metoda elementului finit 97



j) 0,0250 s

k) 0,0300 s

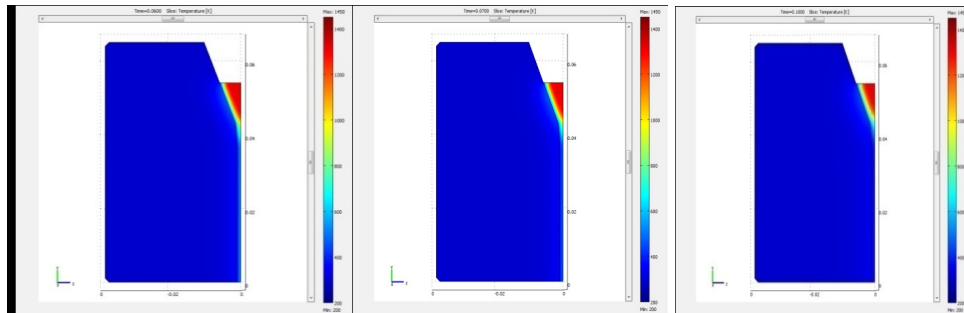
l) 0,0350 s



m) 0,0400 s

n) 0,0450 s

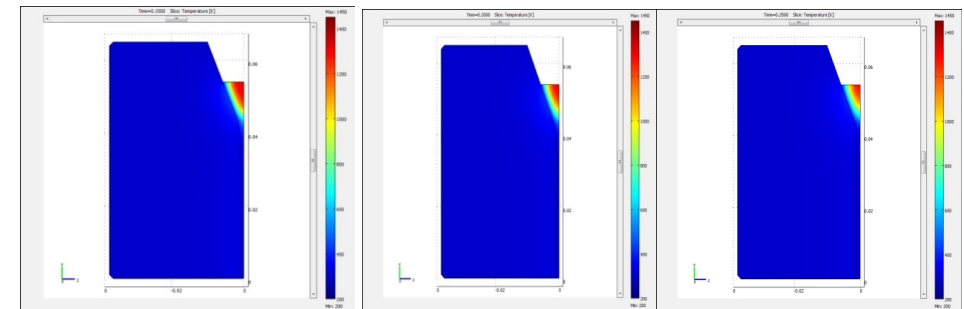
o) 0,0500 s



p) 0,0600 s

q) 0,0700 s

r) 0,1000 s

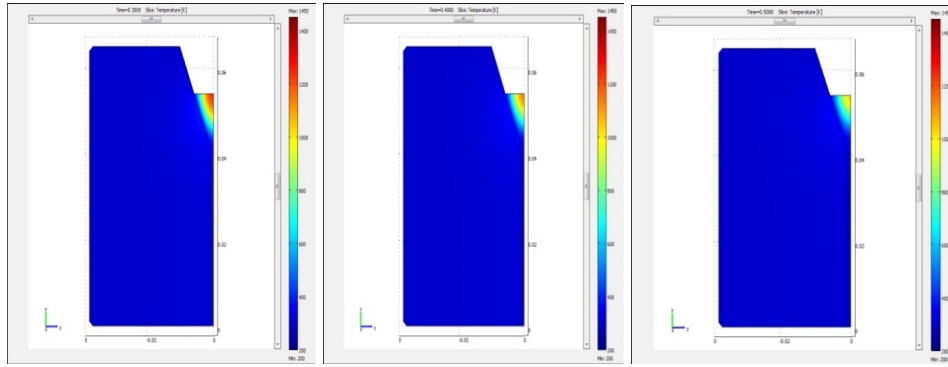


s) 0,1500 s

t) 0,2000 s

u) 0,2500 s

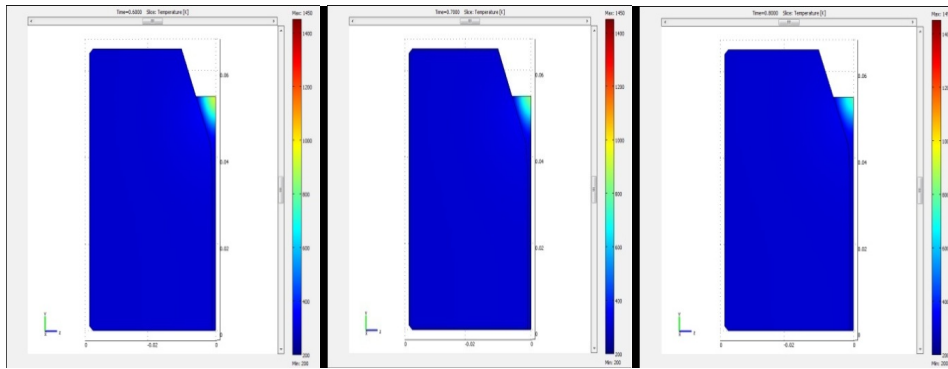
98 Modelarea matematică a procesului de amorțizare - 5



v) 0,3000 s

x) 0,4000 s

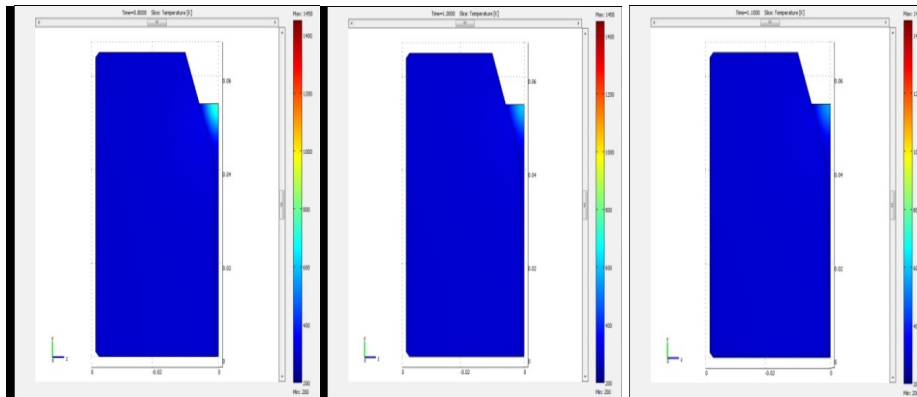
y) 0,5000 s



z) 0,6000 s

aa) 0,7000 s

ab) 0,8000 s



ac) 0,9000 s

ad) 1,0000 s

ae) 1,1000 s

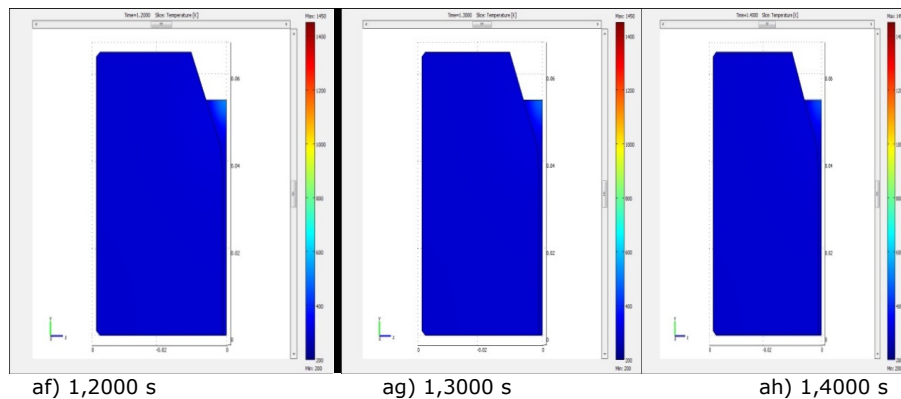


Figura 5.11. Evoluția temperaturilor în secțiunea longitudinală

Analizând evoluția temperaturii pe suprafațele de separare perfect izolate ale modelului, pe durata întregului proces de răcire, se poate observa cum căldura acumulată în topitura se disipă foarte repede în matriță, fără o încălzire semnificativă a acesteia, aliajul topit răcindu-se complet în doar 1,4 s. În zona rodului, temperatura scade brusc de la 1350 K până la 295 K în 0,20 s, ceea ce corespunde unei viteze de răcire de 5275 K/s.

Pentru o mai bună înțelegere a distribuției temperaturii în rod, s-au trasat curbe de variație a temperaturii în funcție de timp în diferite puncte. În acest scop s-au ales trei seturi de puncte amplasate de-a lungul a patru direcții amplasate în plane transversale. Primul plan transversal este poziționat la distanța de 1 mm de baza matriței, al doilea în centrul rodului (la 18 mm de baza matriței) și al treilea plan în apropierea maseletei (la 36 mm de baza matriței). Poziționarea acestor puncte este prezentată în figura 5.12.

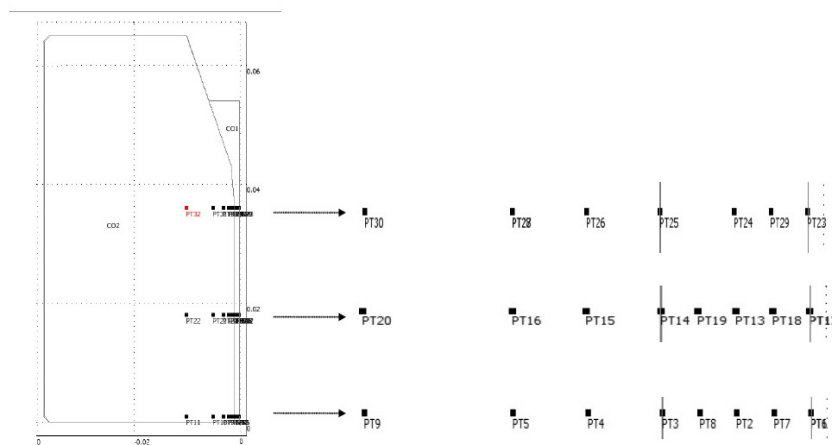


Figura 5.12. Poziționarea punctelor de interes pentru distribuția câmpului termic

Punctele pentru care s-a determinat distribuția câmpului termic sunt sintetizate în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2: Punctele corespunzătoare celor trei direcții

Direcția	Punctul	Rod/Matriță	x (mm)	y (mm)	z (mm)	
1	6	rod	0	1	0	
	7				-0,25	
	2				-0,50	
	8				-0,75	
	3	rod/matriță			-1	
	4	matriță			-1,5	
	5				-2	
	9				-3	
	10				-5	
	11				-10	
	2				12	rod
18			-0,25			
13		-0,50				
19		-0,75				
14		rod/matriță	-1			
15		matriță	-1,5			
16			-2			
20			-3			
21			-5			
22			-10			
3	23		rod	0	37	0
	29	-0,25				
	24	-0,5				
	25	rod/matriță	-1			
	26	matriță	-1,5			
	28		-2			
	30		-3			
	31		-5			
	32		-10			

Reprezentările grafice a variațiilor de temperatură pe cele trei direcții sunt redată în figurile 5.13, 5.14, 5.15.

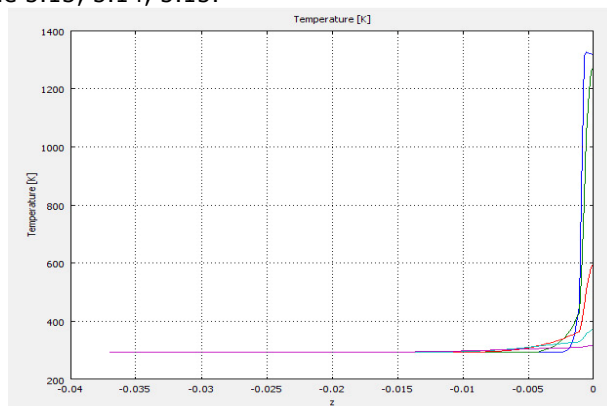


Figura 5.13. Variația temperaturii pe direcția 1

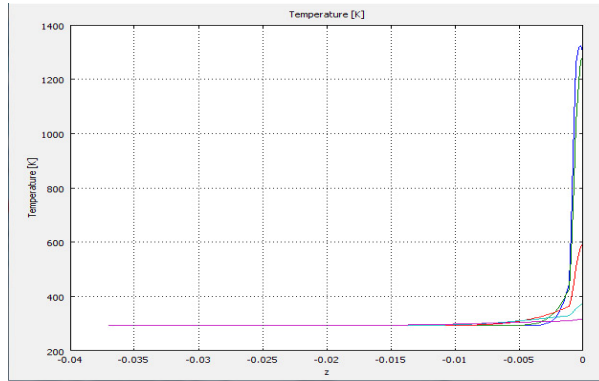


Figura 5.14. Variația temperaturii pe direcția 2

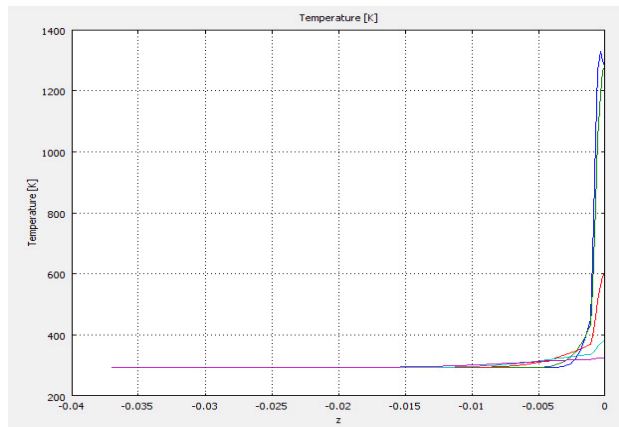


Figura 5.15. Variația temperaturii pe direcția 3

Reprezentările grafice a variațiilor de temperatură în funcție de timp pentru punctele de interes pe direcția 1 sunt redată în figurile 5.16 5.25.

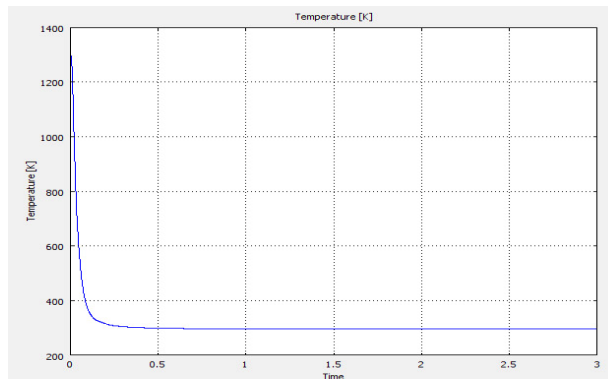


Figura 5.16. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 6

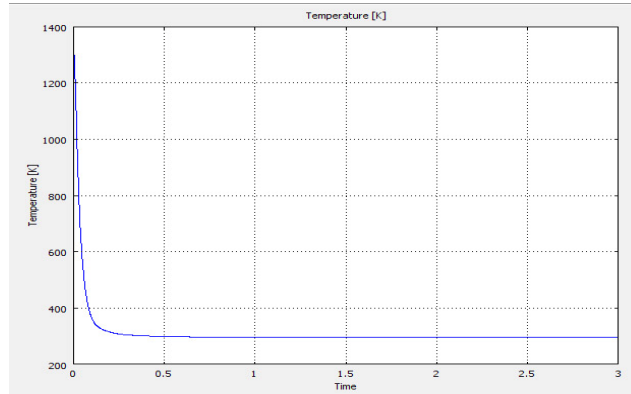


Figura 5.17. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 7

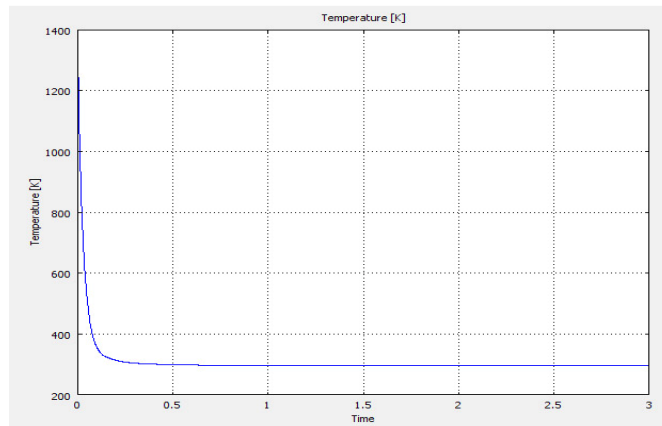


Figura 5.18. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 2

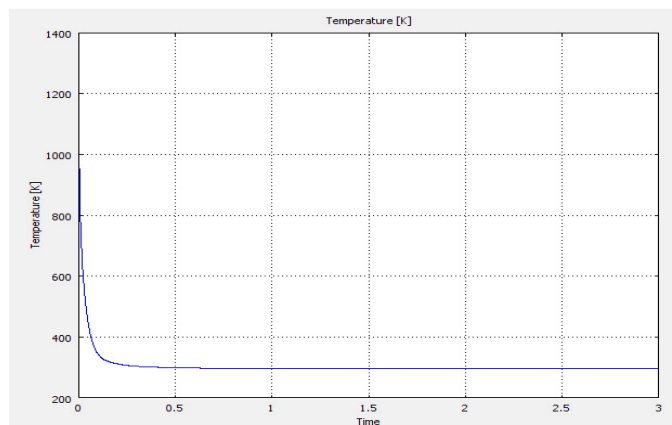


Figura 5.19. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 8

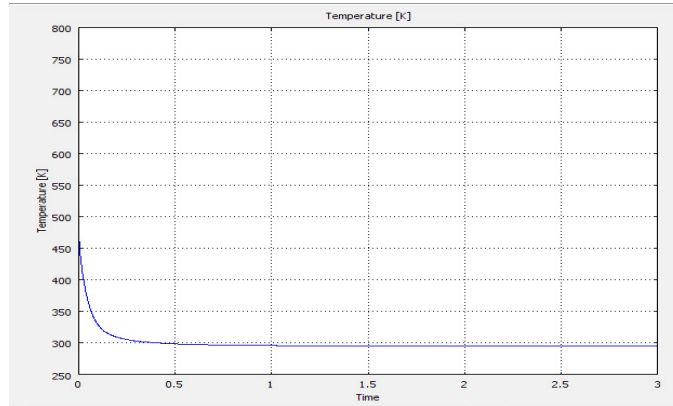


Figura 5.20. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 3

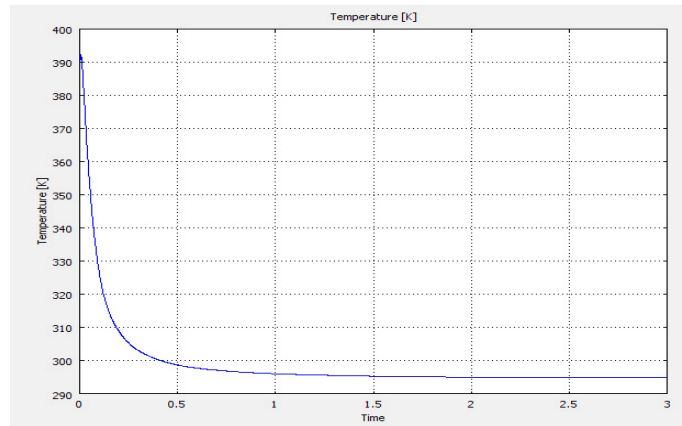


Figura 5.21. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 4

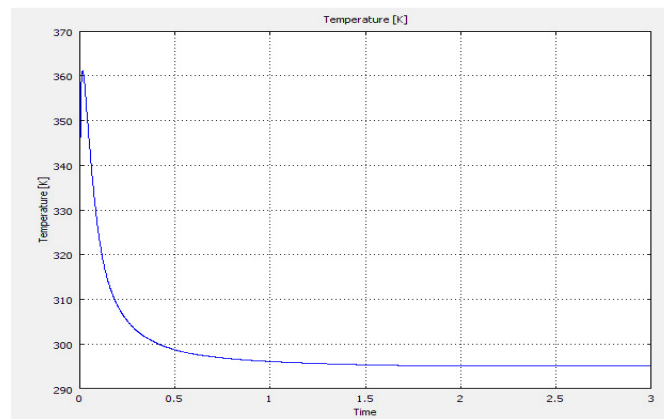


Figura 5.22. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 5

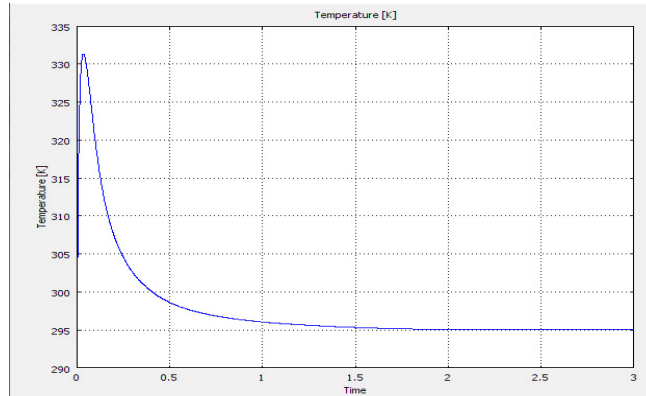


Figura 5.23. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 9

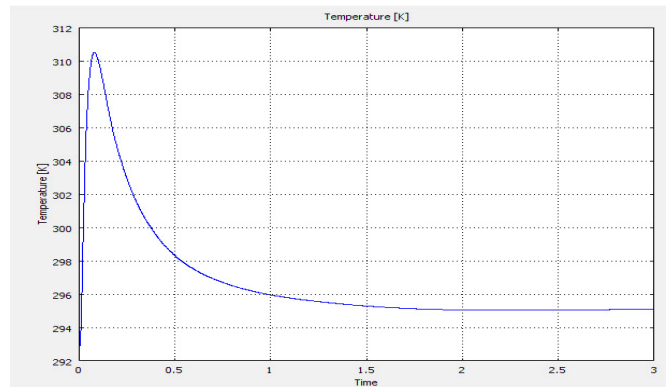


Figura 5.24. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 10

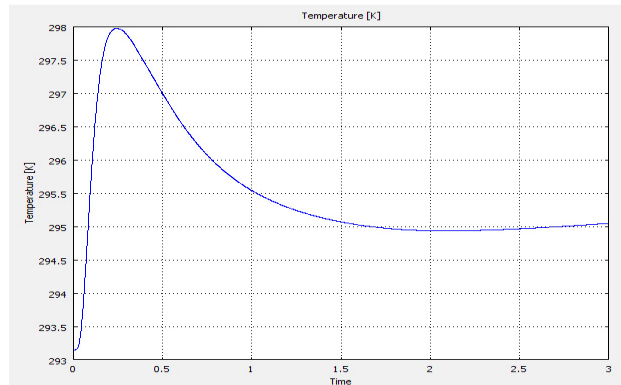


Figura 5.25. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 11

Reprezentările grafice a variațiilor de temperatură în funcție de timp pentru punctele de interes pe direcția 2 sunt redată în figurile 5.26 5.35.

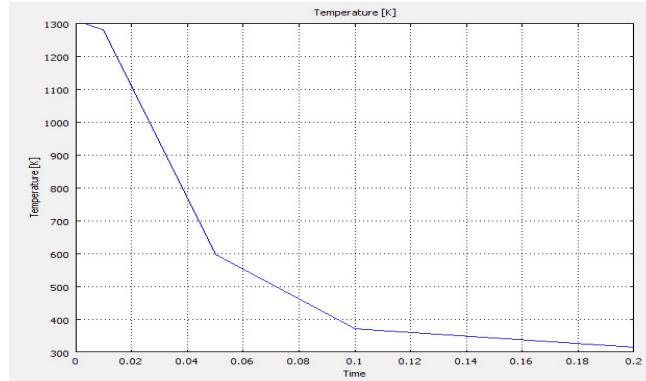


Figura 5.26. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 12

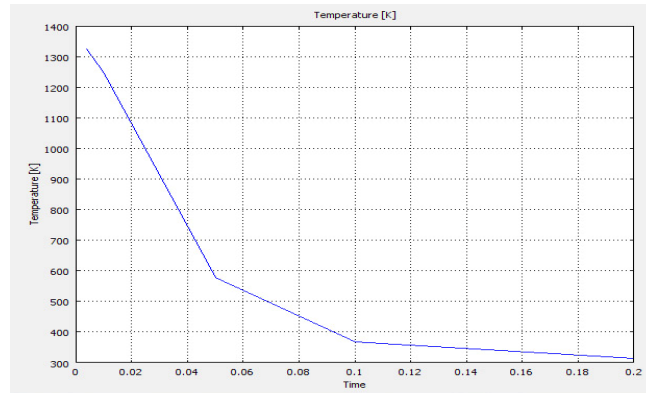


Figura 5.27. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 18

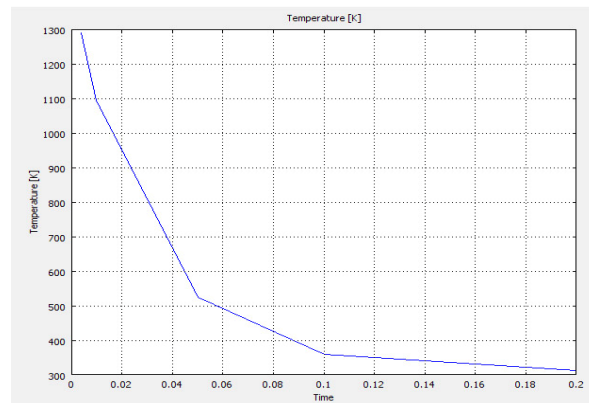


Figura 5.28. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 13

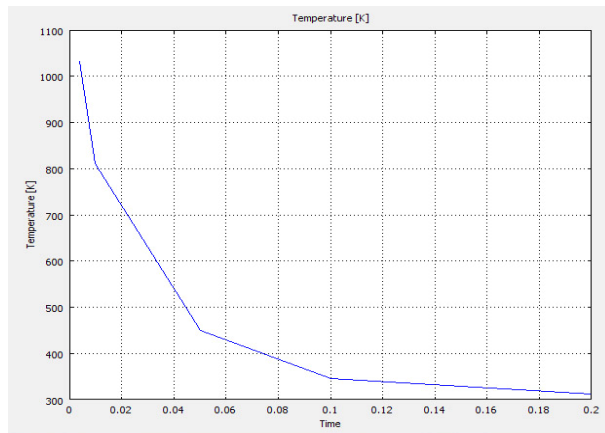


Figura 5.29. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 19

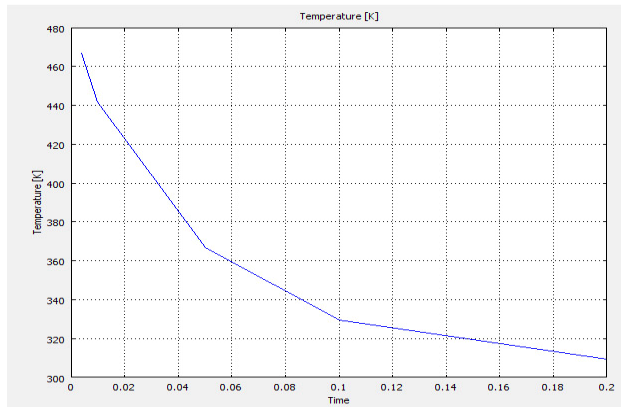


Figura 5.30. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 14

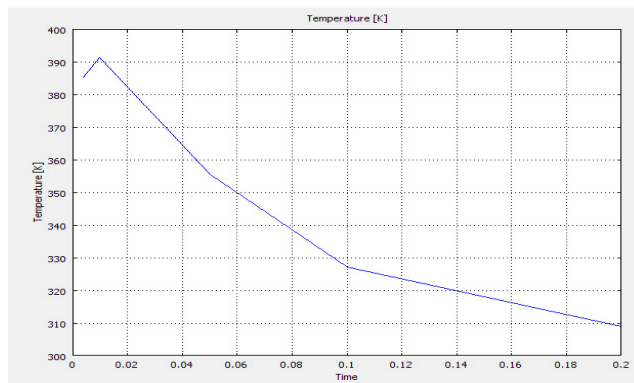


Figura 5.31. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 15

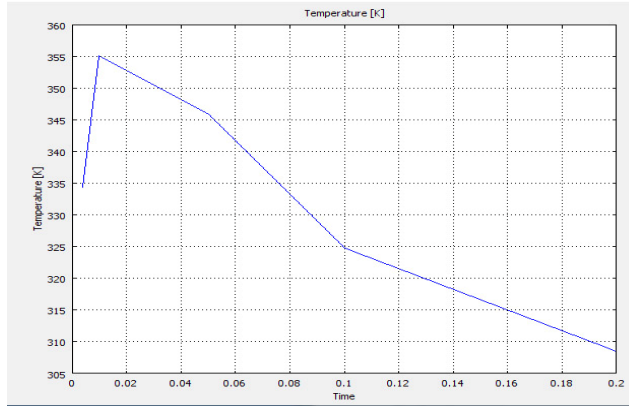


Figura 5.32. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 16

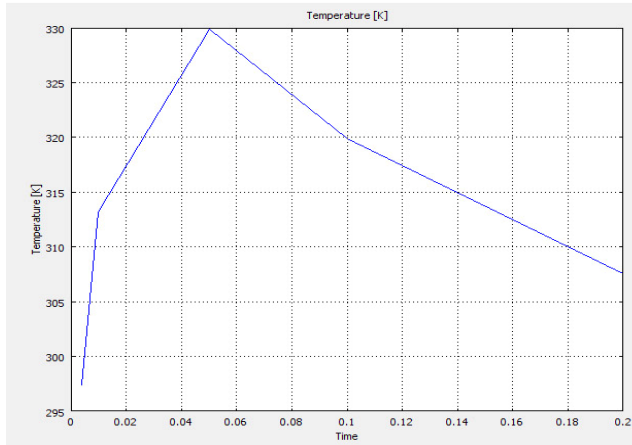


Figura 5.33. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 20

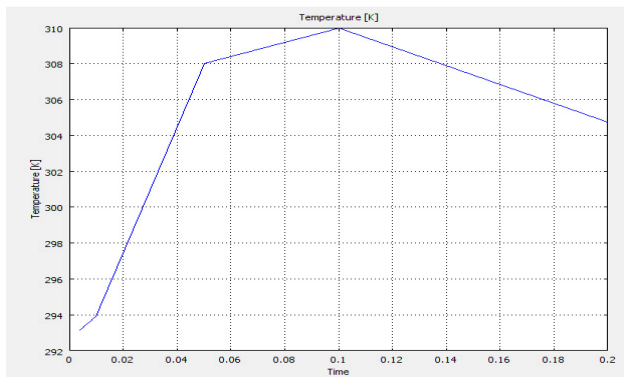


Figura 5.34. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 21

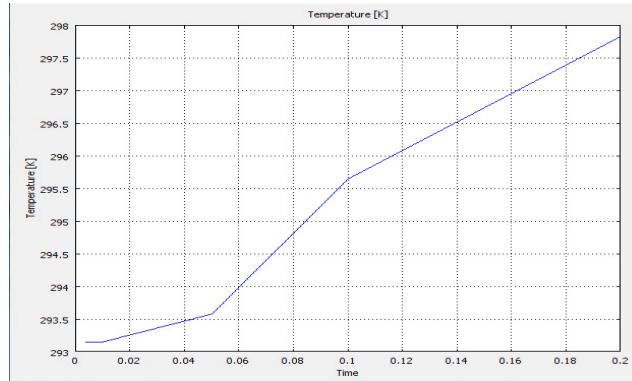


Figura 5.35. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 22

Reprezentările grafice a variațiilor de temperatură în funcție de timp pentru punctele de interes pe direcția 3 sunt redată în figurile 5.36 5.44.

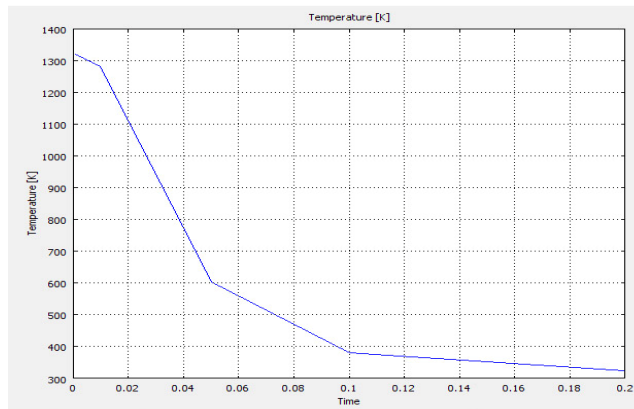


Figura 5.36. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 23

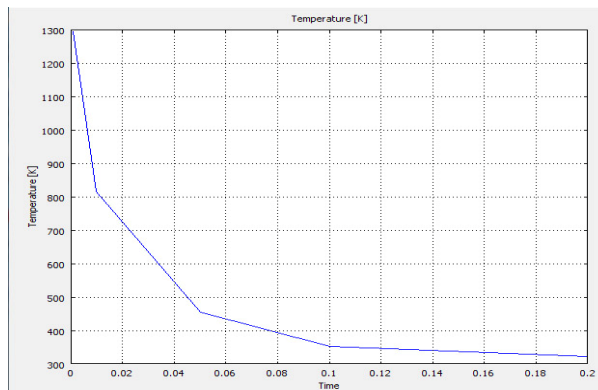


Figura 5.37. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 29

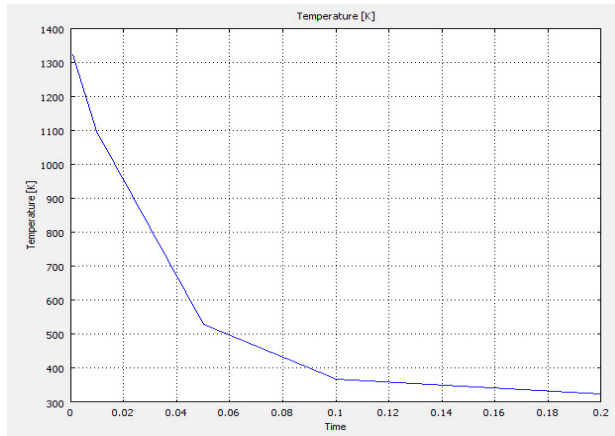


Figura 5.38. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 24

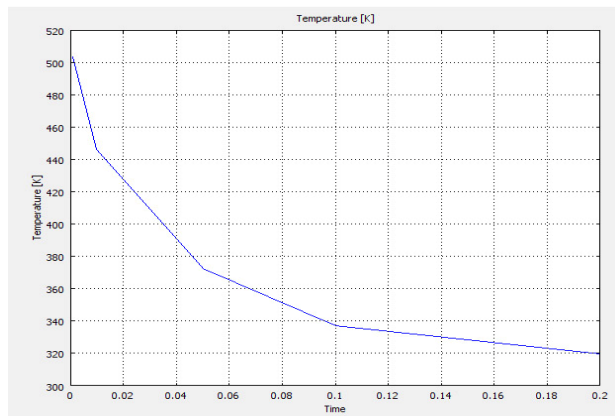


Figura 5.39. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 25

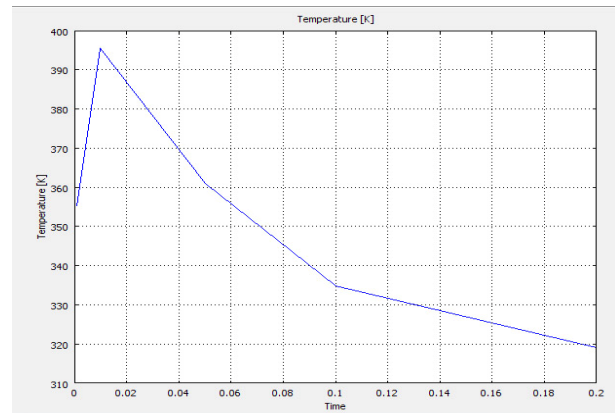


Figura 5.40. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 26

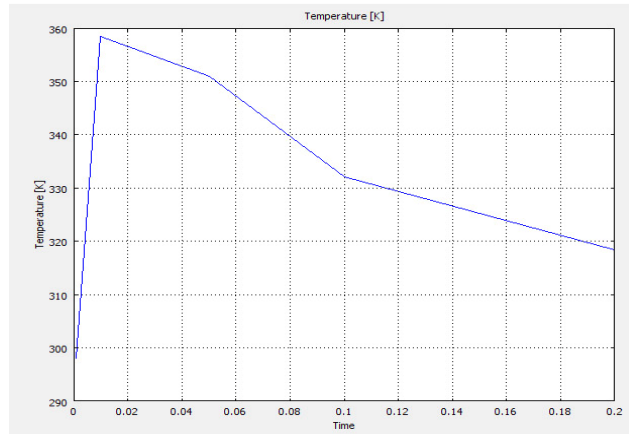


Figura 5.41. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 28

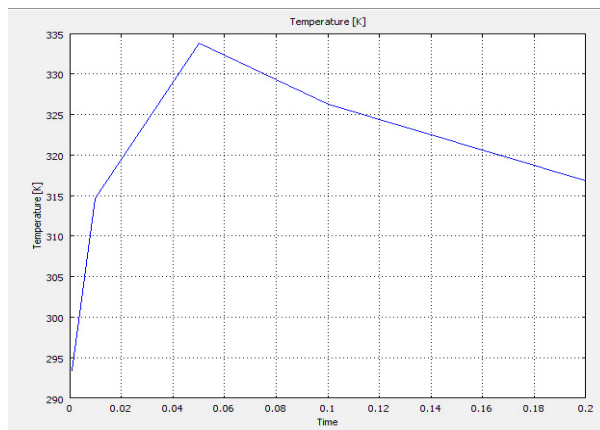


Figura 5.42. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 30

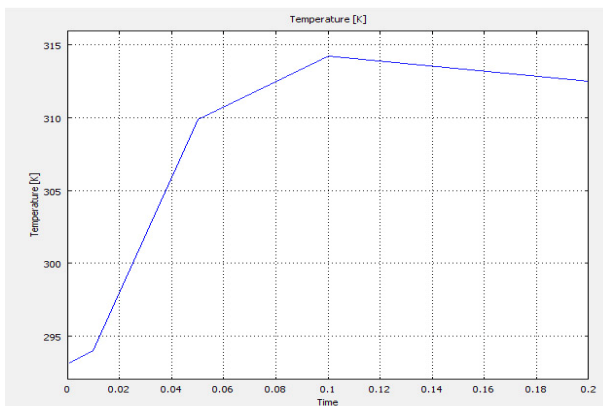


Figura 5.43. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 31

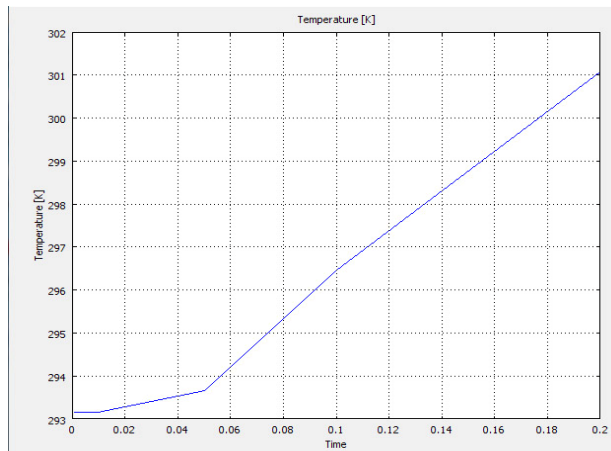


Figura 5.44. Variația temperaturii în funcție de timp pentru punctul 32

Analizând variația temperaturii pe lungimea rodului în punctele 6, 12 și 23 (figurile 5.16, 5.26 și 5.36) se remarcă că aceasta scade brusc într-un interval de timp foarte scurt, de la 1330 K la 350 în 0,11s ceea ce corespunde unei viteze de răcire medii de 9100 K/s. Pentru punctele 7, 18 și 29 s-a determinat o viteză de răcire medie de 10000 K/s, pentru punctele 2, 13, 24 o viteză medie de răcire de 10700 K/s, iar pentru punctele 8 și 19 o viteză medie de 12750 K/s. La interfața dintre matriță și rod s-a înregistrat cum era de așteptat viteza de răcire cea mai mare, de 14 500 K/s. Se poate observa că viteza de răcire crește odată cu apropierea de zona de contact dintre matriță și rod.

Prin analiza variației temperaturii în punctele situate în matriță (punctele 4, 5, 9, 10, 11, 15, 16, 20, 21, 22, 26, 28, 30, 31, 32) se poate observa că aceasta se încălzește doar cu câteva grade în zona de contact cu aliajul topit, temperatura în matrița ajungând la aproximativ 400 K, asigurând astfel viteze mari de racire aliajului topit. Aceste valori de răcire viteze au permis îndeplinirea condițiilor impuse pentru a obține un aliaj amorf masiv. Acest fapt este confirmat și de analizele structurale prin difracție de raze X.

5.3 Concluzii

În acest capitol s-a studiat procesul de amorfizare prin metoda experimentului factorial și distribuția câmpului termic în timpul obținerii aliajelor amorse masive prin metoda turnării topiturii în matrița de cupru.

Prin modelarea matematică s-a determinat influența compoziției chimice asupra capacității de amorfizare, aceasta fiind stabilită prin diferența dintre temperatura de cristalizare și temperatura de tranziție vitroasă, ΔT_x . Pentru aliajul din familia Fe-Cr-Ga-P-Si-C s-a studiat influența elementelor Ga, P, Si și C asupra capacității de amorfizare printr-un experiment factorial complet 2^n cu ajutorul programului Minitab. După introducerea datelor de intrare și ieșire s-au trasat următoarele reprezentări grafice pentru funcția de răspuns analizată: diagrama Pareto, graficul efectelor factorilor de influență, graficul de interacțiune între factorii de influență, graficul de contur al funcției de răspuns și graficul de optimizare. Astfel

s-a constatat că un conținut mai ridicat de siliciu influențează negativ capacitatea de amorfizare.

O capacitate de amorfizare ridicată se obține atunci când în compoziție intră 13 % at de fosfor, 4 % at de galiu, 5 % at siliciu și 3 % at de carbon. Având în vedere că parametrul de amorfizare ΔT_x cuprins între 40-50 °C poate fi apreciat ca favorabil obținerii structurii amorfe, rezultă prin utilizarea funcției de răspuns mai sus descrise, că o capacitate de amorfizare ridicată se obține atunci când în compoziție intră în jurul a 12-14 % at de fosfor, 3-4 % at de galiu, 5-6 % at siliciu și 2-3 % at de carbon. Analiza de regresie multiplă a urmărit evaluarea influenței elementelor chimice din compoziția chimică a unui aliaj asupra capacității de amorfizare. A fost identificată o relație de tip liniar între funcția de răspuns și factorii de influență, prezentând o precizie de 90 %.

Analiza cu element finit a furnizat un model fiabil pentru distribuirea câmpului termic în rodul obținut $Fe_{73}Cr_2Ga_4P_{13}Si_5C_3$ și conduce la concluzia că viteza de răcire medie de 12000 K/s este suficient de mare pentru obținerea unui aliaj amorf masiv.

CAPITOLUL 6. CARACTERIZAREA ALIAJELOR ELABORATE

Caracterizarea acestor materiale metalice implică studiul structurii și determinarea principalelor proprietăți. Dimensiunile reduse ale aliajelor elaborate a implicat un efort deosebit în determinarea și interpretarea proprietăților acestora.

6.1 Analiza structurală

Pentru obținerea informațiilor structurale și de stabilitate a rodurilor obținute s-a utilizat analiza prin difracție de raze X și analiza termică diferențială.

6.1.1 Analiza structurală prin difracție de raze X

Metoda de analiză prin difracție de raze X reprezintă unul din principalele criterii de stabilire a structurii amorse. Informațiile structurale privind caracterul materialului sunt date de spectrele de difracție. Astfel, în cazul structurilor amorse, datorită ordinii la scurtă distanță, spectrul de difracție de raze X prezintă unul sau mai multe maxime largi [54].

Experimentările s-au realizat pe instalația DRON 3, din cadrul catedrei S.M.S., folosindu-se radiația unui anod de Mo cu lungimea de undă $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$, la o tensiune $U = 30 \text{ kV}$ și o intensitate $I = 30 \text{ mA}$.

Analiza prin difracție de raze X a fost realizată atât pe rodurile obținute, cât și pe rodurile cristaline obținute prin turnare în matrița încălzită. Pentru ca datele să fie comparative, experimentul a avut aceași parametri și același volum de material investigat. Difractogramele de raze X pentru rodurile obținute din cele cinci aliaje sunt prezentate în figura 6.1, pentru aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, în figura 6.2, pentru aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, în figura 6.3, pentru aliajul $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, în figura 6.4, pentru aliajul $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_5\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ și în figura 6.5 pentru aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$.

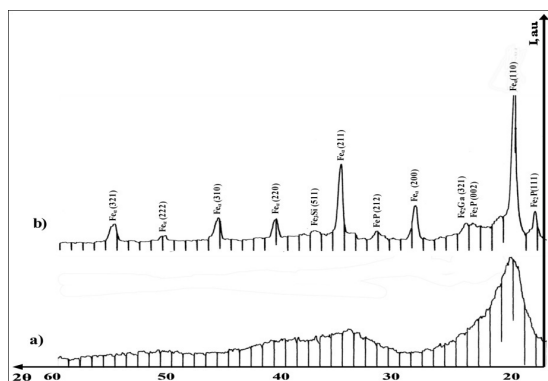


Figura 6.1. Difractogramele de raze X pentru rodurile din aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ aflate în stările: a) amorfă; b) cristalină

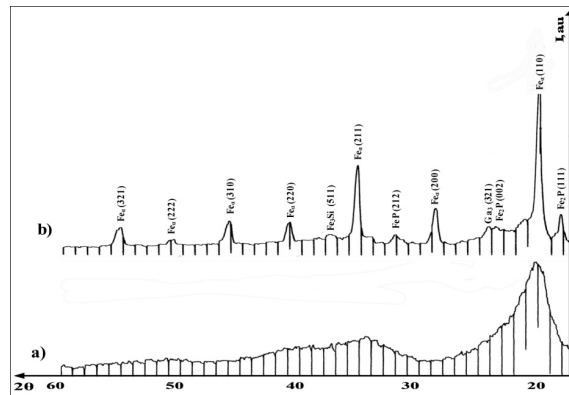


Figura 6.2. Difractogramele de raze X pentru rodurile din aliajul $Fe_{72}Cr_3Ga_4P_{13}Si_5C_3$ aflate în stare: a) amorfă; b) cristalină

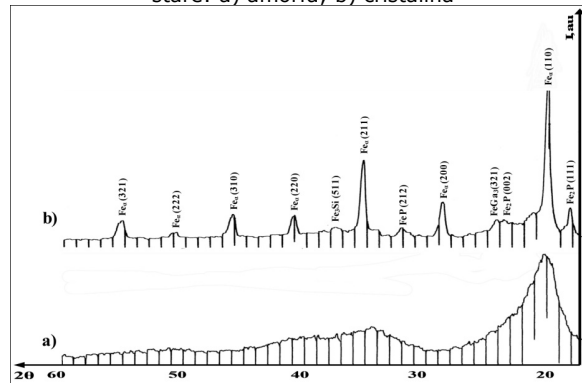


Figura 6.3. Difractogramele de raze X pentru rodurile din aliajul $Fe_{71}Cr_4Ga_4P_{13}Si_5C_3$ aflate în stările: a) amorfă; b) cristalină

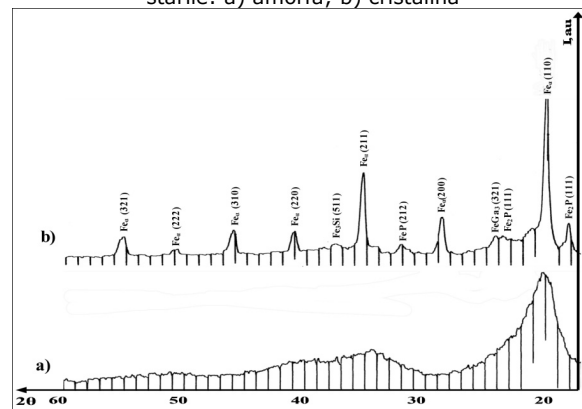


Figura 6.4. Difractogramele de raze X pentru rodurile din aliajul $Fe_{70}Cr_5Ga_4P_{13}Si_5C_3$ aflate în stările: a) amorfă; b) cristalină

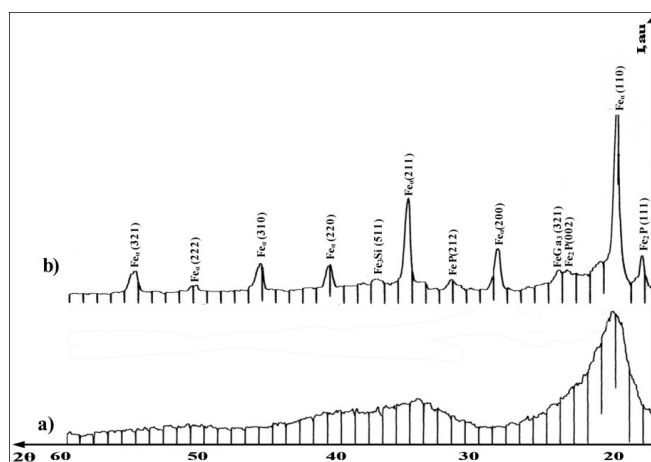


Figura 6.5. Difractogramele de raze X pentru rodurile din aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ aflate în stările: a) amorfă; b) cristalină

Având în vedere spectrele de difracție ale rodurilor în starea amorfă prezentate anterior, se constată că acestea prezintă două maxime largi, unul în jurul unghiului $2\theta = 20^\circ$, iar celalalt în jurul unghiului $2\theta = 35^\circ$. Acest lucru certifică starea structurală amorfă a rodurilor obținute.

6.1.2 Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă a temperaturii de cristalizare și a temperaturii de topire prin analiza termică diferențială

Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă T_g , temperaturii de cristalizare T_x și a temperaturii de topire ale rodurilor amorf obținute s-a făcut prin analiza termică diferențială cu ajutorul aparatului DTA 701 Baehr din dotarea catedrei S.M.S., prin încălzire continuă. Încălzirea s-a efectuat în atmosfera protectoare de argon pentru a nu se suprapune efectele de cristalizare cu cele de oxidare. Probele au fost încălzite până la temperatura de 1300°C , cu viteza de $20^\circ/\text{min}$ [170].

Determinările au fost efectuate pe aceeași masa de aliaj amorf, din fiecare proba, de 20 mg. Aceste curbe de analiză termică sunt prezentate în figura 6.6.

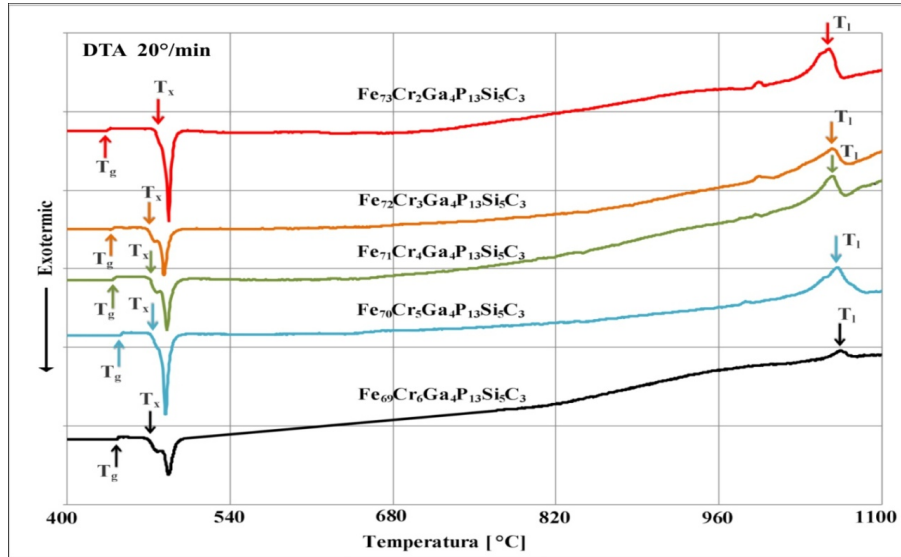


Figura 6.6. Curbele DTA pentru determinarea temperaturii de tranziție vitroasă T_g , a temperaturii de cristalizare T_x , și a temperaturii de topire T_l prin analiza termică diferențială

Curbele obținute indică într-o primă fază o tranziție vitroasă, urmată de o regiune de lichid subrăcit $\Delta T_x = (T_x - T_g)$, urmată de cristalizarea completă a fazei amorfe, iar în final topirea aliajului. În urma acestei transformări, se trece de la o stare energetică mai mare, specifică aliajelor amorfe, la o stare energetică mai mică, specifică structurii cristaline. Cristalizarea fazei amorfe prezintă un efect exotermic, în timp ce topirea aliajului prezintă un efect endoterm. În urma analizei DTA se poate observa o bună stabilitate a fazei amorfe, temperaturile de început a proceselor de cristalizare situându-se la 476° C în cazul aliajului Fe₇₃Cr₂Ga₄P₁₃Si₅C₃, 471° C în cazul aliajul Fe₇₂Cr₃Ga₄P₁₃Si₅C₃, 472° C în cazul aliajului Fe₇₁Cr₄Ga₄P₁₃Si₅C₃, 482° C în cazul aliajul Fe₇₀Cr₅Ga₄P₁₃Si₅C₃, respectiv 469° C pentru aliajului Fe₆₉Cr₆Ga₄P₁₃Si₅C₃. Valorile obținute pentru temperaturiile de tranziție vitroasă, de cristalizare și de topire sunt prezentate în tabelul 6.1.

Tabelul. 6.1. Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă a temperaturii de cristalizare și a temperaturii de topire

Aliajul	Temperatura de tranziție vitroasă T_g	Temperatura de cristalizare T_x	Temperatura de topire T_l	$T_{ra} (T_g/T_l)$	$\Delta T_x (T_x - T_g)$
Fe ₇₃ Cr ₂ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	435	476	1056	0,41	41
Fe ₇₂ Cr ₃ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	439	471	1059	0,41	32
Fe ₇₁ Cr ₄ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	441	472	1060	0,41	31
Fe ₇₀ Cr ₅ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	445	473	1061	0,41	27
Fe ₆₉ Cr ₆ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	443	469	1070	0,41	26

Cea mai mare valoare a parametrului capacității de amorfizare ΔT_x , s-a obținut pentru aliajul cu concentrația în crom cea mai scăzută. Se poate observa că această valoare crește odată cu scăderea concentrației în crom. Acest lucru indică o influență negativă a cromului asupra capacității de amorfizare.

6.1.3 Cinetica cristalizării și determinarea energiei de activare

Starea amorfă, ca rezultat al rigidizării stării lichide dezordonate, este o stare structurală metastabilă. În cursul încălzirii ulterioare la o temperatură suficient de înaltă, ea revine la starea cristalină inițială printr-un proces de germinare și creștere. Dacă însă temperatura de încălzire este mai joasă decât temperatura de cristalizare sau dacă timpul de menținere are valori scăzute, apare un fenomen de relaxare a structurii cu păstrarea caracterului amorf. Privită în primul rând prin prisma aplicațiilor, cunoașterea fenomenelor de cristalizare și relaxare devine astfel esențială.

Studiul cineticii cristalizării necesită metode complexe de investigație, care să urmărească creșterea în timp a fracției de material cristalizat din faza amorfă. Pentru studiul cineticii procesului de cristalizare a aliajului amorf se utilizează relația Johnson-Mehl-Avrami ce stabilește o relație între fracția de cristale ce apare la o temperatură, într-un anumit interval de timp [171].

$$X = 1 - e^{-b \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k \cdot T}\right)^n} \quad (6.1)$$

unde:

- x – fracția de cristale;
- b – constanta preexponențială;
- E_a [J/mol] – energia de activare;
- T [K] – temperatura de încălzire;
- t [min] – timpul de încălzire;
- n – exponent care indică tipul transformării;

Experimental, curba cinetică de cristalizare s-a trasat utilizând spectrele de difracție ale aliajului amorf încălzit în jurul temperaturii de cristalizare și menținut între 5-15 minute. Probe din fiecare aliaj au fost încălzite într-un cuptor cu vid. Efectul încălzirii asupra structurii a fost analizat prin difracție de raze X.

În figurile 6.7, 6.8, 6.9, 6.10 și 6.11, sunt prezentate difractogramele de raze X pentru cele 5 aliaje metalice amorse, încălzite în jurul temperaturii de cristalizare până la cristalizarea completă.

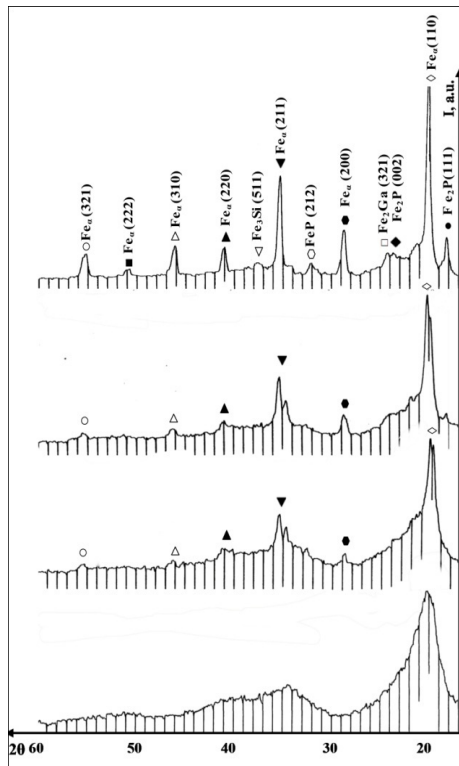


Figura 6.7. Difractogramele de raze X pentru aliajul Fe₇₃Cr₂Ga₄P₁₃Si₅C₃ în a) stare inițială și încălzit la temperatura de 470 °C, timp de : b) 5 min; c) 10 min; d) 20 min

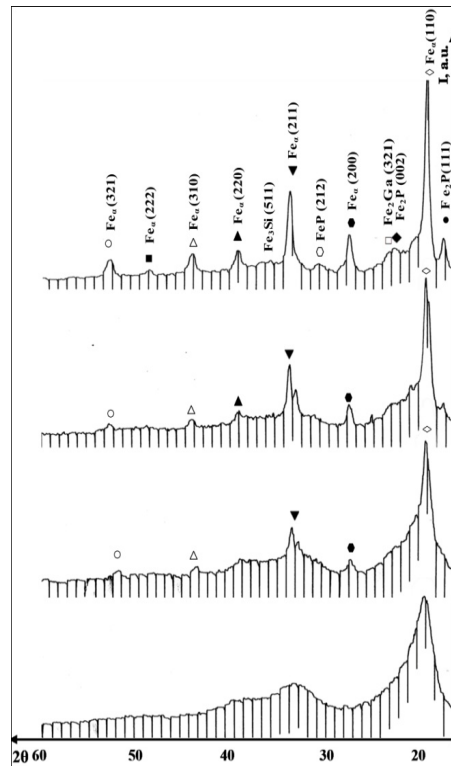


Figura 6.8. Difractogramele de raze X pentru aliajul Fe₇₂Cr₃Ga₄P₁₃Si₅C₃ în a) stare inițială și încălzit la temperatura de 470 °C, timp de : b) 5 min; c) 10 min; d) 20 min

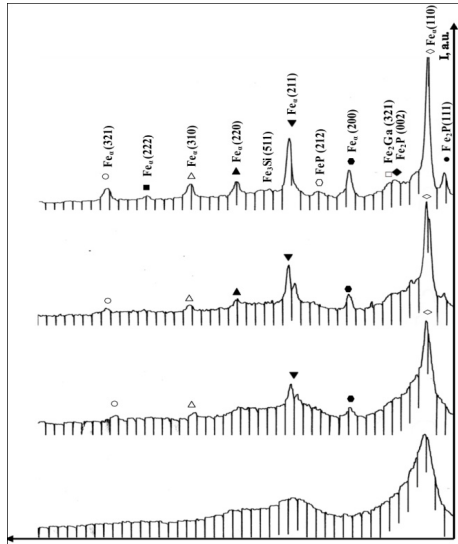


Figura 6.9. Difractogramele de raze X pentru aliajul $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ în a) stare inițială și încălzit la temperatura de $470\text{ }^\circ\text{C}$, timp de : b) 5 min; c) 10 min; d) 20 min

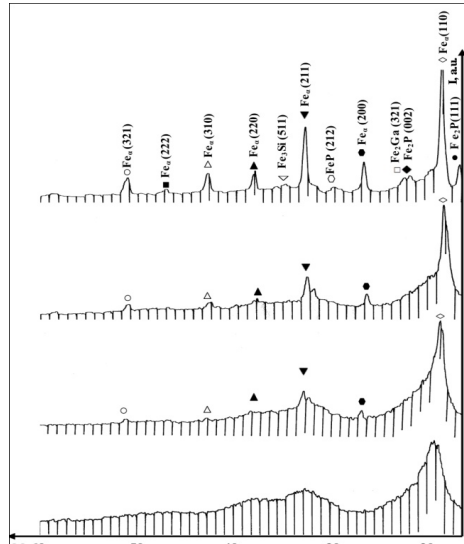


Figura 6.10. Difractogramele de raze X pentru aliajul $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_5\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ în a) stare inițială și încălzit la temperatura de $470\text{ }^\circ\text{C}$, timp de : b) 5 min; c) 10 min; d) 20 min

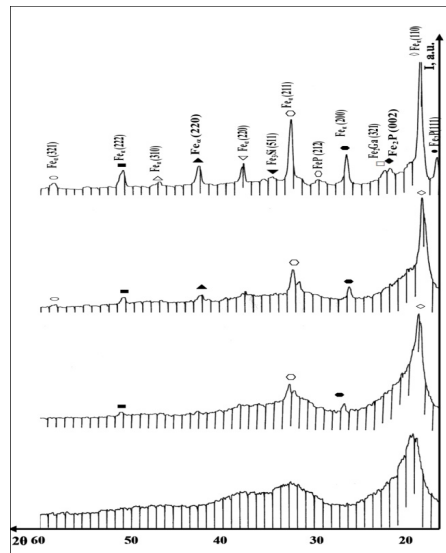


Figura 6.11. Difractogramele de raze X pentru aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ în a) stare inițială și încălzit la temperatura de $470\text{ }^\circ\text{C}$, timp de : b) 5 min; c) 10 min; d) 20 min

Difractogramele obținute arată că după un timp de menținere în jurul temperaturii de cristalizare, din matricea amorfă începe să germineze o fază cristalină, o soluție solidă pe bază de fier. Pe măsură ce durata de menținere crește, proporția de fază cristalină din structura aliajului devine tot mai mare. Prin urmare, prin controlul temperaturii de încălzire, se poate controla proporția de fază cristalină ce apare în faza amorfă.

Pentru fiecare aliaj s-au trasat curbele cinetice de cristalizare. Acestea sunt prezentate în figurile 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, și 6.16.

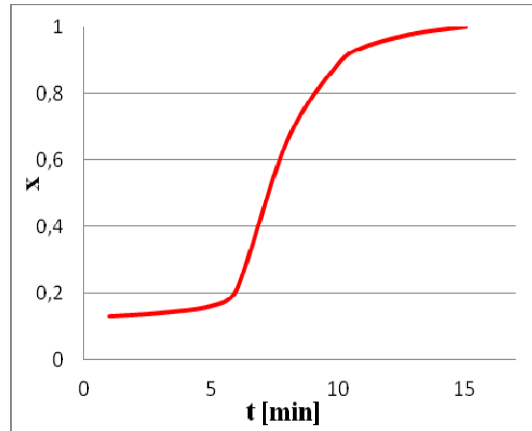


Figura 6.12. Frația de cristale x , funcție de timpul de menținere pentru aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

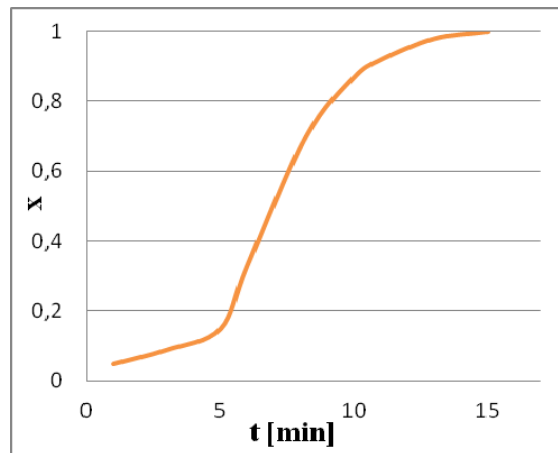


Figura 6.13. Frația de cristale x , funcție de timpul de menținere pentru aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

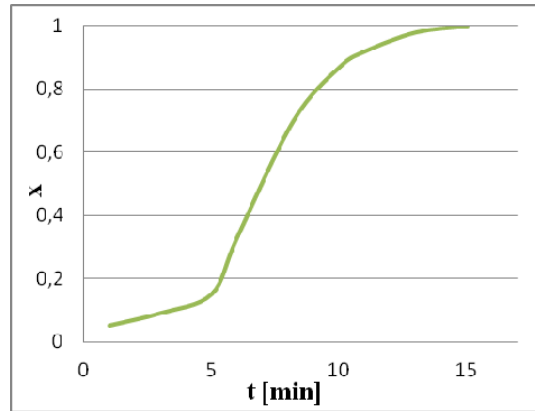


Figura 6.14: Frația de cristale x , funcție de timpul de menținere pentru aliajul $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

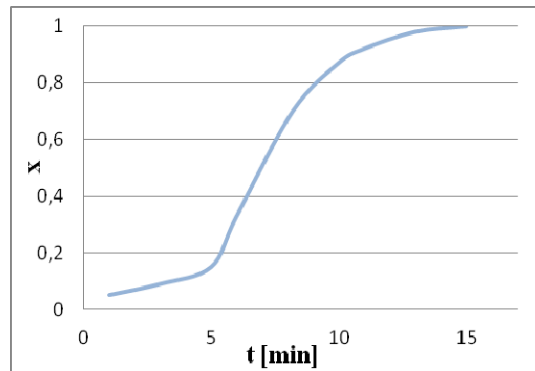


Figura 6.15: Frația de cristale x , funcție de timpul de menținere pentru aliajul $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_5\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

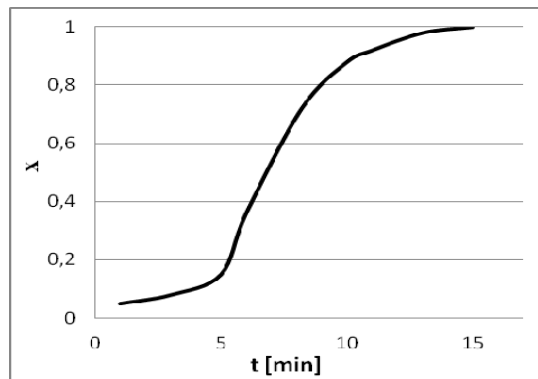


Figura 6.16: Frația de cristale x , funcție de timpul de menținere pentru aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

Curbele cinetice de cristalizare au fost determinate în urma calculului proporției de fază cristalină pentru fiecare durată de menținere. Se poate observa aspectul sigmoidal al acestora. La început, viteza de cristalizare este scăzută, dar după un timp de menținere de 5 minute începe să crească, apoi descrește până când aliajul cristalizează complet.

Energia de activare a fost determinată prin analize termice efectuate la diferite viteze de încălzire: 5 °C/min, 10 °C/min, 15°C/min și 20 °C/min. 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, care se bazează pe acest lucru.

$$\ln\left(\frac{T_v^2}{v_i}\right) = \frac{E_a}{R \cdot T_v} + A \quad (6.2)$$

unde:

T_v [K] – temperatura ce corespunde maximului de cristalizare a fazei (vârful picului ce indică separarea de fază);

V_i [K/s]- viteza de încălzire;

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

R [L/mol·K] – constanta gazelor;

A – constanta dependentă de material [171].

Prin urmare, pentru calcularea energiei de activare trebuie determinate temperaturile ce corespund vârfului picului ce marchează separarea fazei cristaline pe o curbă DTA.

Pentru aliajul $Fe_{73}Cr_2Ga_4P_{13}Si_5C_3$ curbele DTA la cele patru viteze de încălzire sunt prezentate în figura 6.17.

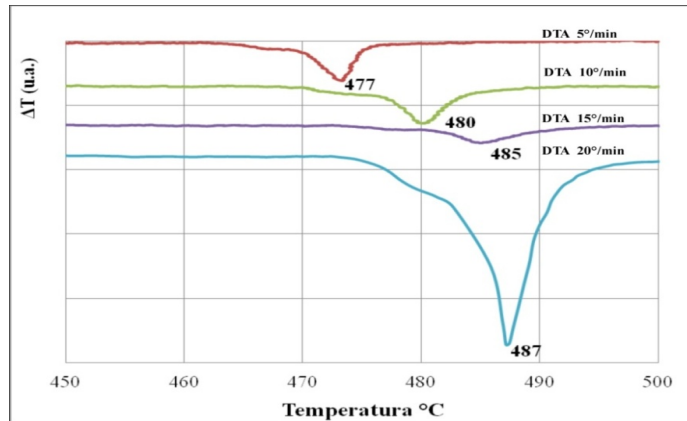
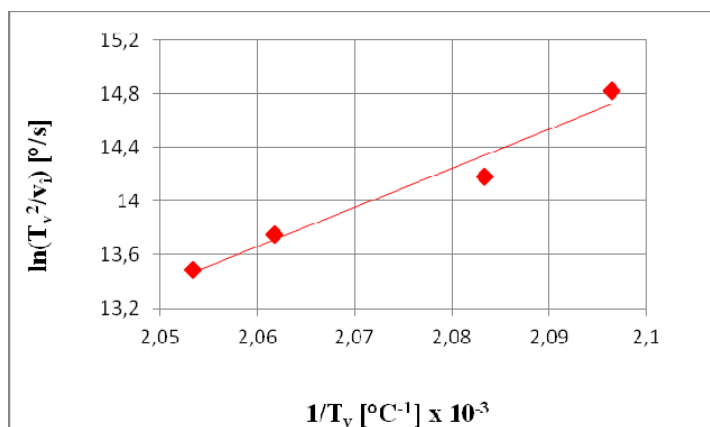


Figura 6.17. Curbele DTA obținute pentru aliajul $Fe_{73}Cr_2Ga_4P_{13}Si_5C_3$ la $v_i = 5, 10, 15$ și $20^\circ C$

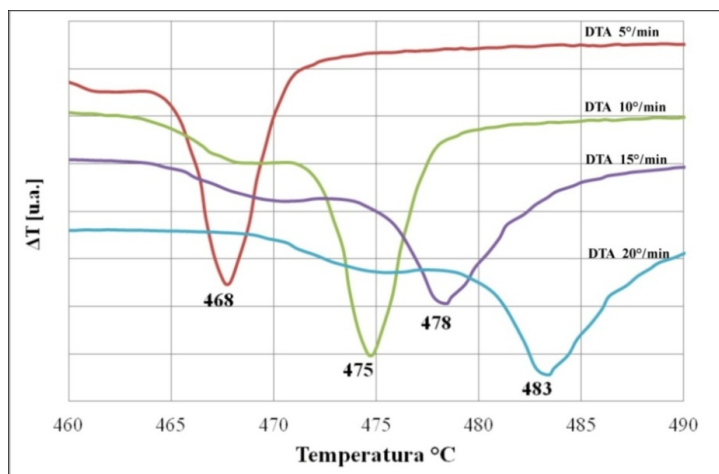
Temperaturile maximelor de cristalizare, corespunzătoare celor patru viteze de încălzire, sunt prezentate în tabelul 6.2. Pe baza acestor valori s-a trasat dreapta Kissinger, care este prezentată în figura 6.18. Energia de activare a cristalizării s-a determinat din panta dreptei Kissinger pentru fiecare aliaj în parte.

Tabelul 6.2. Energia de activare pentru aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

Nr. crt.	Viteza de încălzire v_i [$^{\circ}\text{C}/\text{s}$]	Temperatura vârfului T_v [$^{\circ}\text{C}$]	$1/T_v$ [$^{\circ}\text{C}^{-1}$] $\times 10^{-3}$	$\ln(T_v^2/v_i)$ [$^{\circ}/\text{s}$]	Energia de activare [kJ/mol]
1	0,083	477	2,096436	14,82395	258,57
2	0,166	480	2,083333	14,18015	
3	0,250	485	2,061856	13,75459	
4	0,333	487	2,053388	13,48519	

Figura 6.18. Dreapta Kissinger pentru aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

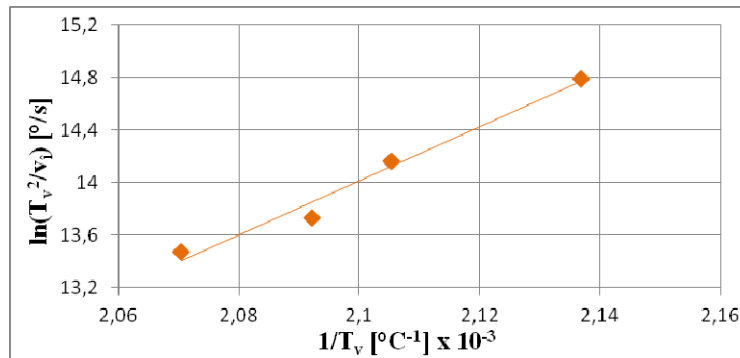
În figura 6.19 se prezintă curbele DTA pentru aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ la cele 4 viteze de încălzire.

Figura 6.19. Curbele DTA obținute pentru aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ la $v_i = 5, 10, 15$ și 20 $^{\circ}\text{C}$

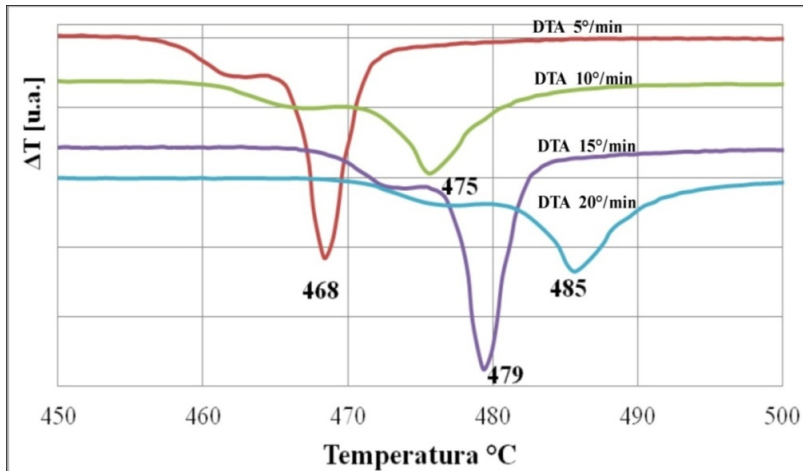
Temperaturile maximelor de cristalizare corespunzătoare celor patru viteze de încălzire sunt prezentate în tabelul 6.3. Pe baza acestor valori s-a trasat dreapta Kissinger, care este prezentată în figura 6.20.

Tabelul 6.3. Energia de activare Energia de activare pentru aliajul $Fe_{72}Cr_3Ga_4P_{13}Si_5C_3$

Nr. crt.	Viteza de încălzire v_i [$^{\circ}C/s$]	Temperatura vârfului T_v [$^{\circ}C$]	$1/T_v$ [$^{\circ}C^{-1}$] $\times 10^{-3}$	$\ln(T_v^2/v_i)$ [$^{\circ}C^2/s$]	Energia de activare [kJ/mol]
1	0,083	468	2,136752	14,78585	165,03
2	0,166	475	2,105263	14,15921	
3	0,250	478	2,09205	13,72552	
4	0,333	483	2,070393	13,4687	

Figura 6.20. Dreapta Kissinger pentru aliajul $Fe_{72}Cr_3Ga_4P_{13}Si_5C_3$

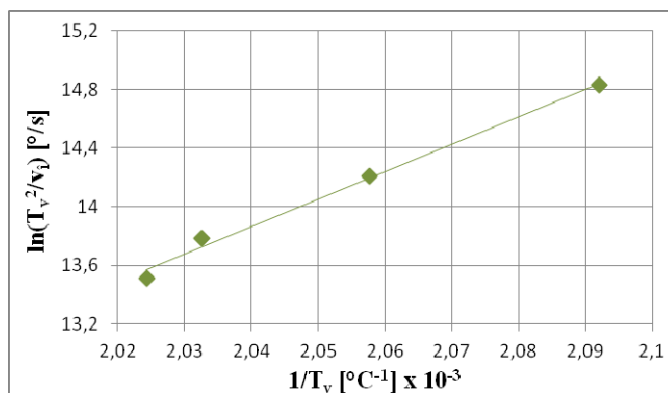
Pentru aliajul $Fe_{71}Cr_4Ga_4P_{13}Si_5C_3$ curbele DTA la cele patru viteze de încălzire sunt prezentate în figura 6.21.

Figura 6.21. Curbele DTA obținute pentru aliajul $Fe_{71}Cr_4Ga_4P_{13}Si_5C_3$ la $v_i = 5, 10, 15$ și 20 $^{\circ}C$

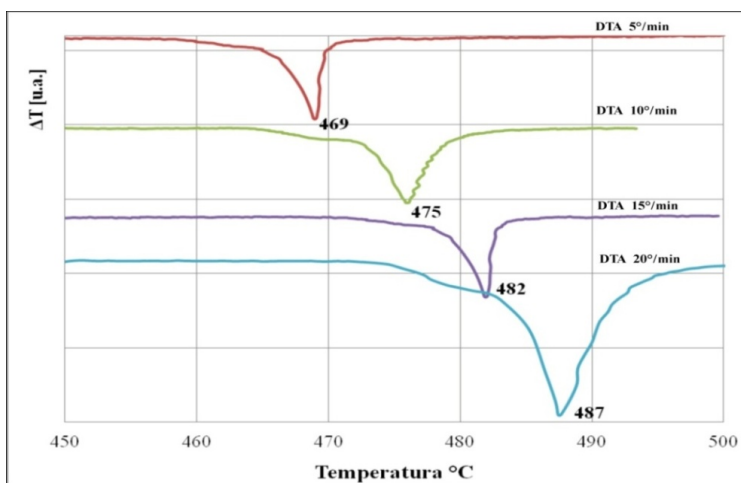
În tabelul 6.4 se prezintă temperaturile maximelor de cristalizare corespunzătoare celor patru viteze de încălzire sunt prezentate în tabelul 6.4. Pe baza acestor valori, s-a trasat dreapta Kissinger (figura 6.22.).

Tabelul 6.4. Energia de activare pentru aliajul $Fe_{70}Cr_4Ga_4P_{13}Si_5C_3$

Nr. crt.	Viteza de încălzire v_i [°/s]	Temperatura vârfului T_v [°C]	$1/T_v$ [°C ⁻¹] x 10^{-3}	$\ln(T_v^2/v_i)$ [°/s]	Energia de activare [kJ/mol]
1	0,083	468	2,136752	14,78585	145,30
2	0,166	475	2,105263	14,15921	
3	0,250	479	2,087683	13,7297	
4	0,333	485	2,061856	13,47696	

Figura 6.22. Dreapta Kissinger pentru aliajul $Fe_{71}Cr_4Ga_4P_{13}Si_5C_3$

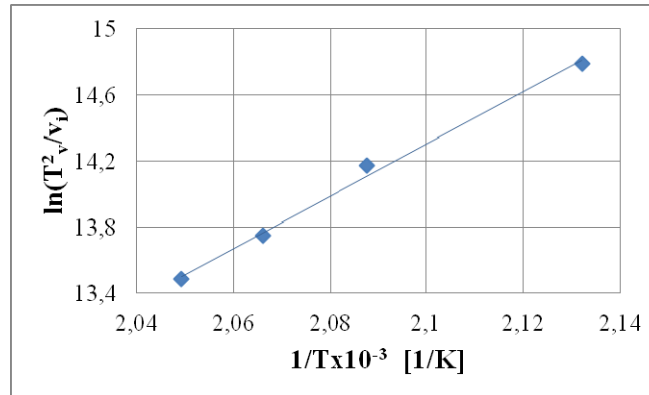
În figura 6.23 se prezintă curbele DTA pentru aliajul $Fe_{70}Cr_5Ga_4P_{13}Si_5C_3$ la cele 4 viteze de încălzire.

Figura 6.23. Curbele DTA obținute pentru aliajul $Fe_{70}Cr_5Ga_4P_{13}Si_5C_3$ la $v_i = 5, 10, 15$ și 20 °C

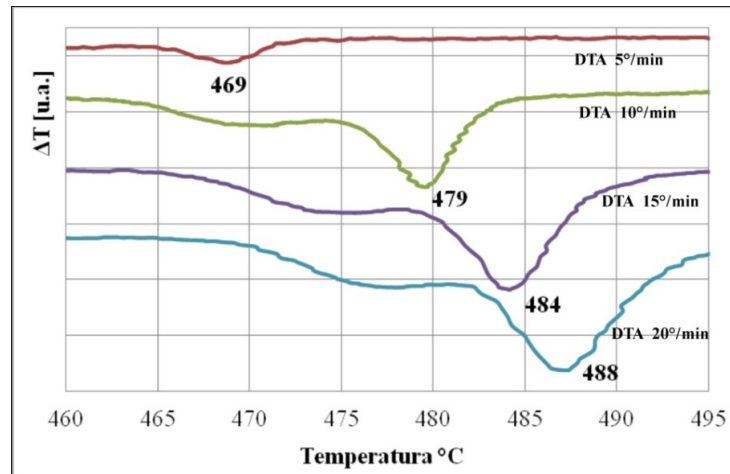
În mod similar se determină temperaturile maxime de cristalizare corespunzătoare celor patru viteze de încălzire (tabelul 6.5.). Pe baza acestor valori, s-a trasat dreapta Kissinger, care este prezentată în figura 6.24.

Tabelul 6.5. Energia de activare pentru aliajul $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_5\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

Nr. crt.	Viteza de încălzire v_i [$^{\circ}\text{C}/\text{s}$]	Temperatura vârfului T_v [$^{\circ}\text{C}$]	$1/T_v$ [$^{\circ}\text{C}^{-1}$] $\times 10^{-3}$	$\ln(T_v^2/v_i)$ [$^{\circ}/\text{s}$]	Energia de activare [kJ/mol]
1	0,083	469	2,132196	14,79012	137,67
2	0,166	475	2,105263	14,15921	
3	0,250	482	2,074689	13,74218	
4	0,333	487	2,053388	13,48519	

Figura 6.24. Dreapta Kissinger pentru aliajul $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_5\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

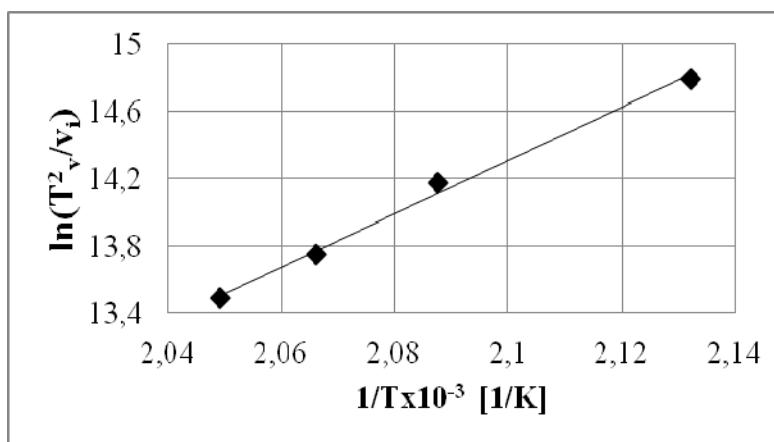
În figura 6.25 se prezintă curbele DTA pentru aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ la cele 4 viteze de încălzire.

Figura 6.25. Curbele DTA obținute pentru aliajul $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ la $v_i = 5, 10, 15$ și 20°C

Temperaturile maximelor de cristalizare corespunzătoare celor patru viteze de încălzire sunt prezentate în tabelul 6.6. Pe baza acestor valori, s-a trasat dreapta Kissinger, care este prezentată în figura 6.26.

Tabelul 6.6. Energia de activare pentru aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

Nr. crt.	Viteza de încălzire v_i [$^{\circ}\text{C}/\text{s}$]	Temperatura vârfului T_v [$^{\circ}\text{C}$]	$1/T_v$ [$^{\circ}\text{C}^{-1}$] x 10^{-3}	$\ln(T_v^2/v_i)$ [$^{\circ}/\text{s}$]	Energia de activare [kJ/mol]
1	0,083	469	2,132196	14,79012	130,28
2	0,166	479	2,087683	14,17598	
3	0,250	484	2,066116	13,75046	
4	0,333	488	2,04918	13,48929	

Figura 6.26. Dreapta Kissinger pentru aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

În urma testelor de analiză termică diferențială cu diferite viteze de încălzire, se observă că rodul amorf din aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ este cel mai stabil din punct de vedere termodinamic, având cea mai mare valoare a energiei de activare a cristalizării. Energia de activare scade de la 258,57 kJ/mol la 130,28 kJ/mol. Odată cu creșterea conținutului de crom, termostabilitatea rodurilor scade. Creșterea temperaturii de cristalizare și implicit a energiei de activare se datorează creșterii vitezei de răcire a topiturii.

6.1.4 Concluzii

Starea structurală a aliajelor metalice amorse elaborate a fost pusă în evidență prin difracție de raze X. Spectrele de difracție prezintă două maxime largi, unul în jurul unghiului 2θ de 20° , iar celălalt în jurul unghiului 2θ de 35° . În urma difractogramelor pe aliaje, încălzite în jurul temperaturii de cristalizare și menținute între 5-15 min, a fost evidențiată evoluția stării structurale, ordinea de apariție și creșterea compușilor chimici.

Termostabilitatea aliajelor elaborate s-a determinat prin analiza termică diferențială. În urma prelucrării rezultatelor au fost determinate energiile de activare ale cristalizării și s-a constatat că acestea scad odată cu creșterea conținutului de crom, de la 258,57 kJ/mol la 130,28 kJ/mol.

6.2 Determinarea proprietăților mecanice

6.2.1 Generalități

Aliajele amorfe îmbină comportarea ductilă la îndoire, forfecare cu duritate, limita de curgere și rezistența la rupere foarte ridicate. Spre exemplu, valoarea rezistenței la rupere este de ordinul $E/50$, unde E este modulul de elasticitate, valoare ce se apropie de cea teoretică. Acest comportament este în contrast cu rezistența mecanică scăzută și fragilitatea tipică sticlelor oxidice și cu rezistențele mecanice reduse, asociate cu comportarea ductilă a metalelor cristaline.

Mecanismul deformărilor și al ruperilor sticlelor metalice este total diferit față de cel al materialelor cristaline. Aliajele amorfe prezintă o deformare elastică de aproximativ 2 %, dar, la temperatura camerei, plasticitatea lor macroscopică este slabă. La temperaturi mai mici sau în jurul tranziției vitroase și la o deformare destul de ridicată sticlele metalice se deformează prin formarea benzilor de forfecare localizate. Din cauza lipsei de plane cristalografice de alunecare, multe sticle metalice au rezistențe mecanice foarte bune și valori ale durității care depășesc cu ușurință aceleași proprietăți care aparțin unor aliaje convenționale. În absența cristalinității, aliajele amorfe sunt caracterizate de ductilitate și duritate net superioare materialelor metalice obișnuite.

O altă caracteristică ce reflectă rezistența intrinsecă a materialelor amorfe este microduritatea. Este cunoscută o corelație între duritatea Vickers și limita de curgere exprimată printr-un raport de aproximativ 3 la materialele metalice cristaline, iar la cele amorfe valori cuprinse între 2,5 și 4.

Aliajele amorfe masive prezintă un grad ridicat de aplicabilitate datorită proprietăților lor mecanice. Acestea prezintă o rezistență ridicată datorită lipsei de deformare plastică la temperaturi normale; lipsa deformării plastice conduce de obicei la o ductilitate scăzută. Dimensiunile aliajelor amorfe precum și geometria lor constituie un impediment major privind investigarea caracteristicilor mecanice la valoarea reală [33].

Proprietățile mecanice, cum ar fi duritatea, modul de elasticitate și tenacitatea aliajelor amorfe masive pot fi determinate prin intermediul testelor de indentare. În general, testul de indentare constă în penetrarea suprafeței materialului cu ajutorul unui penetrator, cu o anumită sarcină de apăsare. În acest scop, indentorul poate avea diferite forme geometrice, cum ar fi sferice, conice sau piramidale, obiectivul fiind producerea unei deformări elastoplastice a materialului. Sarcina de apăsare poate fi nano, micro sau macro, permițând astfel studiul proprietăților mecanice local sau global. Proprietățile mecanice sunt determinate prin analiza dimensiunilor geometrice ale urmei lăsate de indentor sau prin analizarea curbei sarcină-adâncime de patrundere. În general, indentele având forma piramidală sunt utilizate pentru determinarea durității, modulului de elasticitate și rezistenței la rupere a materialului, iar indentele sferice sunt folosite în principal pentru a determina proprietățile de tracțiune și modul de elasticitate [172].

6.2.2 Determinarea rezistenței la compresiune

Deformabilitatea metalelor și aliajelor caracterizează capacitatea acestora de a se deforma permanent fără ruperea legăturilor interioare. Rezistența mecanică la compresiune este proprietatea corpurilor solide de a se opune deformării sub acțiunea a două forțe axiale de sens contrar, orientate către interiorul piesei [173].

Încercările la compresiune s-au efectuat pe o mașină de încercat Instron, din dotarea laboratorului de Rezistența Materialelor din cadrul Facultății de Mecanică, Timișoara, la temperatura mediului ambiant, viteza de aplicare a sarcinii fiind de $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Curbele de compresiune obținute, prezentate în figura 6.27, arată un comportament fragil al aliajelor $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ și $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$.

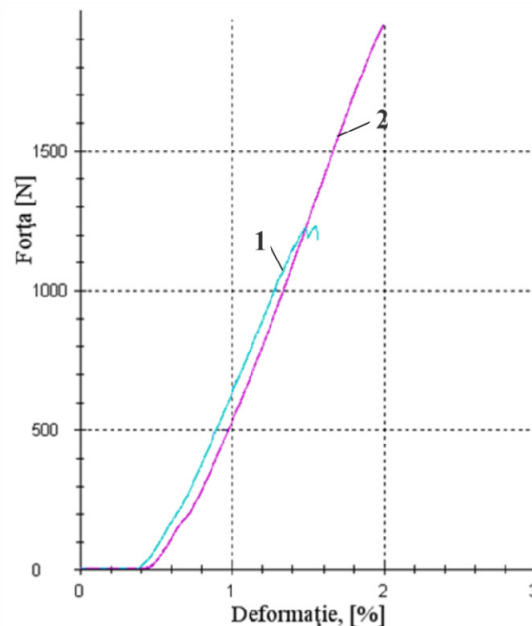


Figura 6.27. Curbele de compresiune ale aliajelor 1- $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ și 2- $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

În urma încercării de compresiune s-a determinat rezistența mecanică la rupere a celor două aliaje amorfe. Rezistența la rupere care reprezintă raportul dintre forța maximă înregistrată pe curba caracteristică F_{\max} , și aria secțiunii inițiale a epruvetei S_0 , conform relației:

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

Rezultatele încercării de compresiune, sunt prezentate în tabelul 6.7.

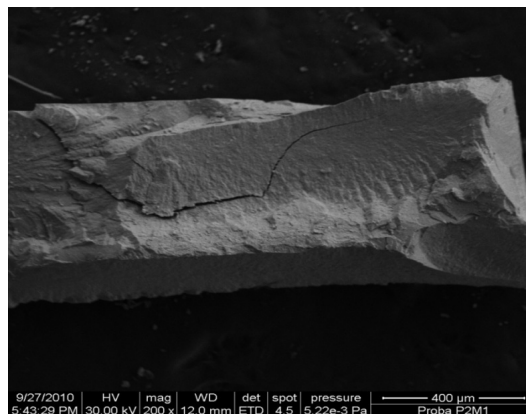
Tabelul 6.7. Rezultatele încercării de compresiune.

Marcaj epruvetă	Diametrul d [mm]	Lungimea L [mm]	Forța maximă F_{max} [N]	Rezistența mecanică R_m [N/mm ²]
1 - Fe ₇₃ Cr ₂ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	1	1,94	1180	1503
2 - Fe ₆₉ Cr ₆ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	1	1,85	1960	2497

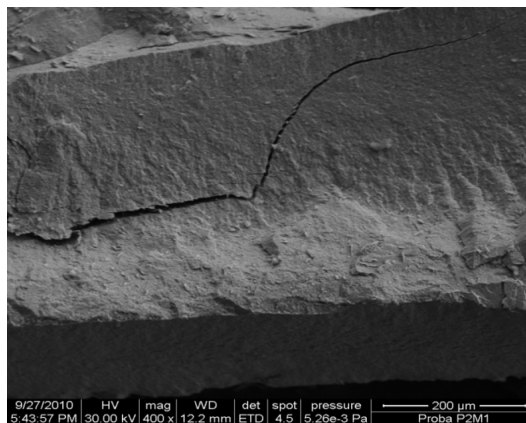
Se remarcă că o creștere a conținutului în Cr conduce la o creștere semnificativă a rezistenței mecanice la valori ce încadrează aceste aliaje în categoria aliajelor metalice de înaltă rezistență.

6.2.2.1 Analiza suprafeței de rupere

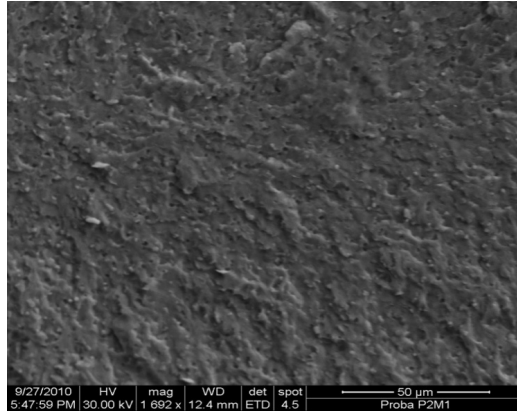
Analiza suprafeței de rupere s-a realizat cu ajutorul microscopului electronic cu baleaj în vederea stabilirii modului de comportare a materialului la solicitarea de compresiune. Imaginile suprafeței de rupere pentru cele două aliaje amorse masive sunt prezentate în figura 6.28 a,b,c,d,e,f.



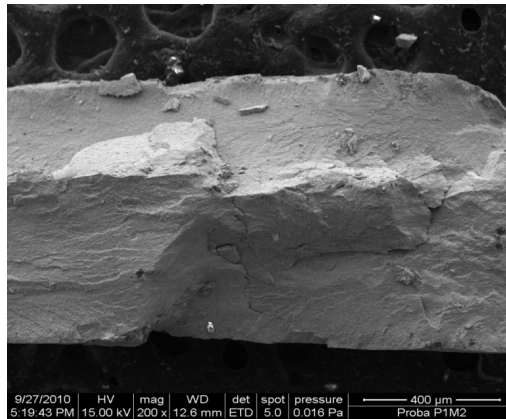
a)



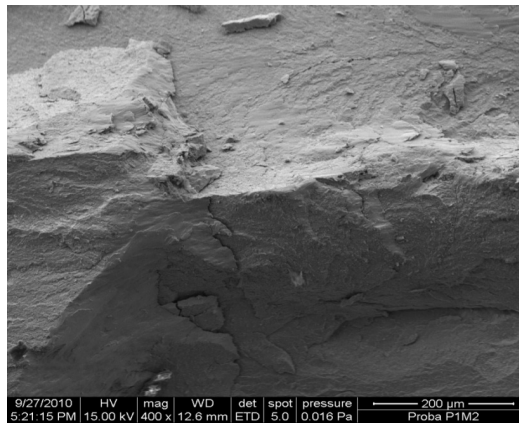
b)



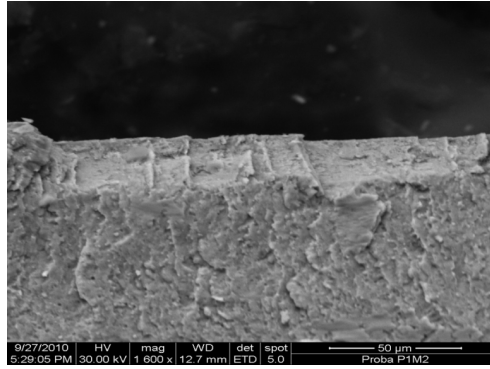
c)



d)



e)



f)

Figura 6.28. Aspectul suprafeței de rupere în urma încercării de compresiune pentru cele două aliaje:

a), b), c) $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$; d), e), f) $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

Se observă că ambele aliaje se comportă fragil la încercarea de compresiune. Se observă că propagarea fisurilor este favorizată la aliajul cu conținut redus de crom și duce la scăderea rezistenței mecanice. De asemenea, se constată lipsa planelor de forfecare în cazul ambelor aliaje, suprafețele de rupere având un aspect specific ruperii prin clivaj, caracteristic ruperii fragile.

6.2.3 Determinarea microdurtății

Scopul încercărilor de duritate este de a obține informații cu privire la caracteristicile mecanice ale materialului. În termeni specifici, duritatea este corelată cu proprietățile elastice și plastice ale materialului. Mărimea deformării permanente produse depinde de rezistența la compresiune a volumului de material supus presiunii induse de penetrator, de rezistența la forfecare (alunecare) și de rezistența la crearea și deplasarea dislocațiilor. În timpul încercării se realizează o stare de tensiuni destul de complicată și neomogenă și se produc deformări elastice și plastice. În materialele fragile se formează micro și macrofisuri [173].

Încercările de microduritate s-au efectuat cu ajutorul unui Volpert Micro-Vickers Hardness Tester digital, din dotarea catedrei SMS, utilizând o sarcină de 500 gF. Amprenta lasată de penetrator în probă este prezentată în figura 6.29.

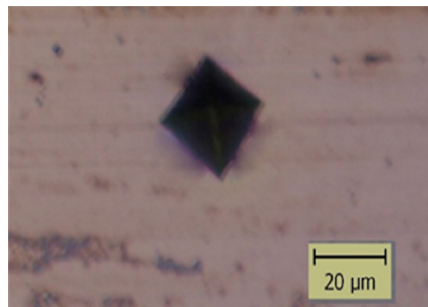


Figura 6.29. Urma lăsată de penetrator

În urma încercărilor de duritate s-au obținut valorile, prezentate în tabelul 6.8. Variația microdurității în raport cu conținutul de crom este prezentată în figura 6.30. Se observă o creștere a durității odată cu creșterea conținutului de crom în detrimentul fierului.

Tabelul 6.8. Rezultatele încercării de microduritate

Aliaj	Compoziția chimică	HV 0,5
1	$\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$	770.1
2	$\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$	793.5
3	$\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$	804.2
4	$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_5\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$	811.4
5	$\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$	822.5

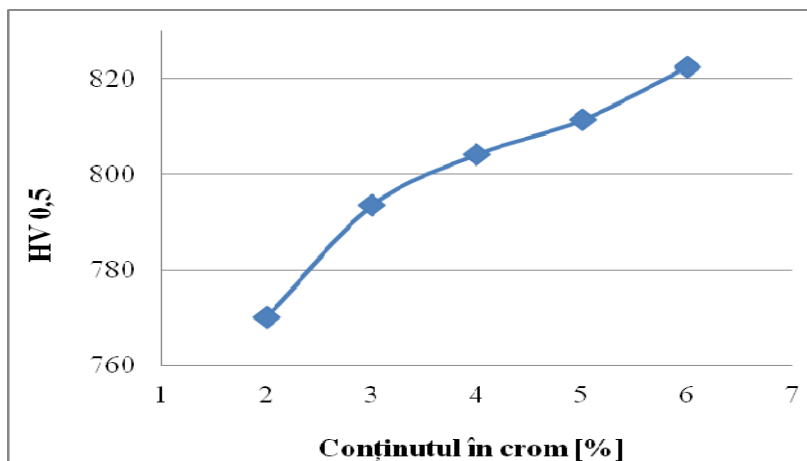


Figura 6.30. Variația microdurității în raport cu conținutul de crom

6.2.4 Testul de nanoindentare

Testul de indentare este, probabil, mijlocul cel mai frecvent aplicat pentru testarea proprietăților mecanice ale materialelor. Un astfel de test constă în presarea cu o sarcină cunoscută a unui indenter de diamant pe probă. După un timp, sarcina este eliminată. Este măsurată zona de indentare în proba și duritatea, H, definită ca fiind capacitatea maximă de încărcare, P, împărțită la aria suprafeței de indentare reziduală, Ar.

Testul de nanoindentare presupune determinarea adâncimii de indentare în domeniul submicrometrilor, acest tip de test fiind posibil prin dezvoltarea unor mașini care pot face astfel de mici creștături, înregistrând sarcina de încărcare și de deplasare cu o precizie și acuratețe foarte mare și a unor modele de analiză prin

care datele de deplasare ale sarcinii pot fi interpretate pentru a obține duritatea, modul de elasticitate și alte proprietăți mecanice.

În practică, toate instrumentele de indentare realizează încercări controlate. În ciuda acestui fapt, alegerea tehnologiilor pentru traductorul de forță de acționare și pentru măsurătorile deplasării conduc la diferențe semnificative între acest tip de instrumente [172].

Un echipament performant de încercare a durității (figura 6.31) este alcătuit din trei componente de bază: a) un penetrator caracteristic geometriei de obicei montat într-o coloană rigidă prin intermediul căreia este transmisă forța de apăsare, b) un dispozitiv pentru aplicarea forței, și c) un senzor pentru măsurarea adâncimii de pătrundere.

Instrumentul se bazează în special pe adâncimea de pătrundere și înregistrarea continuă a deplasării în timpul procesului de încărcare. Acest aparat folosește sarcini mici de încercare de 1nN și deplasări de 0,1nm. Este dotat cu sisteme de control cu rezoluție mare, monitorizare a încărcării și deplasării penetratorului în timp ce acționează asupra materialului examinat.

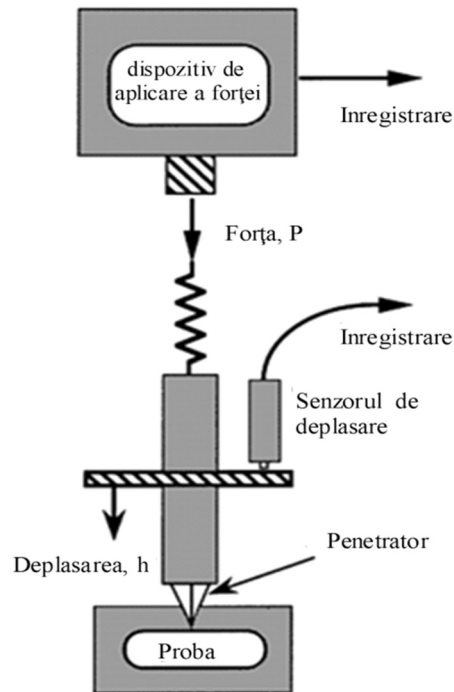


Figura 6.31. Reprezentarea schematică a unui instrument de nanoindentare (prelucrare din [172])

Odată ce instrumentul de nanoindentare a colectat datele de încărcare-deplasare, o serie de analize diferite pot fi folosite pentru a determina proprietățile mecanice ale probei testate. Un avantaj important în utilizarea acestui tip de test este că se pot obține mult mai multe informații decât o simplă duritate.

6.2.4.1 Determinări experimentale

Pentru a se vedea influența cromului asupra comportamentului mecanic prin teste de nanoindentare, au fost alese aliajele cu conținut minim și maxim de crom, cu următoarea compoziție chimică: $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, respectiv $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$.

Probele au fost înglobate în rășină sintetică și slefuite, apoi lustruite. Probele lustruite au fost spălate cu apă, degresate cu alcool și apoi uscate într-un curent de aer cald.



Figura 6.32. Probă folosită la testul de nanoindentare

Piesa este fixată în aparatul de încercat CSM Nanoindenter, aflat în dotarea Laboratorului Mecanic din Lille, Franța (figura 6.33) prin intermediul unui dispozitiv de strângere cu șurub, piesa este poziționată sub ocularul de vizualizare în vederea alegerii zonei de amprentare. Deplasarea piesei din zona de vizualizare la penetrator se face prin intermediul unui sistem de deplasare în coordonate x,y,z .

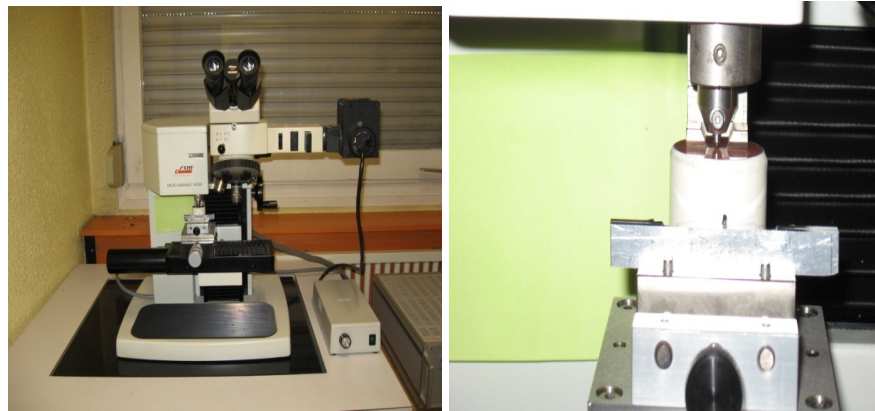


Figura 6.33. Aparatul de nanoduritate folosit și fixarea probei

În vederea obținerii unor rezultate cât mai precise, s-au realizat 20 de măsurători de nanoindentare, sarcina de apăsare variind între 100 și 10000 mN.

Rezultatele obținute pentru cele două aliaje în urma încercărilor efectuate sunt prezentate în tabelul 6.9. Sunt obținute valori pentru sarcina de apăsare, F , adâncimea maximă de penetrare, h_m , rigiditatea materialului, $S_{h_{max}}$, respectiv adâncimea de contact, h_c .

Tabelul 6.9. Valorile obținute în urma testului de nanoindentare

Nr. încercare	$\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$				$\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$			
	F [mN]	h_m [nm]	S_{hmax} [mN/nm]	h_c [nm]	F [mN]	h_m [nm]	S_{hmax} [mN/nm]	h_c [nm]
1	107.97	591.17	0.5992	455.37	104.02	562.41	0.7055	452.78
2	154.39	763.11	0.7534	608.83	153.67	700.88	0.7985	556.44
3	208.77	937.4	0.868	757.9	207.02	917.81	0.9151	747.38
4	259.26	1089.23	0.9182	877	257.52	1052.13	1.0358	866.04
5	309.87	1168.95	0.9688	927.42	305	1149.95	1.0586	935.45
6	360.09	1316.15	0.9946	1043.98	358.18	1283.06	1.0601	1026.91
7	408.84	1441.89	1.0502	1148.65	407.72	1355.61	1.0547	1063.82
8	455.13	1530.14	1.095	1211.14	458.5	1499.84	1.1909	1209.11
9	510.14	1687.04	1.1782	1359.89	507.58	1561.74	1.2099	1244.81
10	610.01	1822.47	1.23	1446.82	606.14	1747.01	1.2923	1393.79
11	709.67	2022.81	1.3043	1610.44	707.62	1923.19	1.3396	1524.37
12	806.05	2161.91	1.3788	1718.97	809.63	2056.56	1.4237	1627.45
13	908.85	2288.17	1.4222	1803.62	910.15	2261.74	1.488	1801.84
14	1010.85	2557.98	1.3559	1971.62	1009.48	2444.51	1.486	1919.27
15	1506.01	3315.8	1.4402	2511.19	1510.57	3039.94	1.717	2362.41
16	2007.7	3743.2	1.6465	2770.73	2006.14	3637.79	1.8898	2827.26
17	3015.14	4778.85	1.8971	3528.48	3013.18	4634.75	2.1063	3515.92
18	5013.39	6562.66	2.0747	4609.13	5012.58	6198.38	2.2749	4465.01
19	7015.85	8247.42	2.0926	5503.43	7020.71	8192.89	2.4205	5826.71
20	10027.2	10595.99	2.1147	6669.42	10020.21	9828.63	2.4584	6467.41

6.2.4.2 Calculul modului de elasticitate

În 1992, Oliver și Pharr au propus ca modulul de elasticitate să fie calculat din capacitatea elastică totală a probei și a indenterului, care rezultă din contribuția cadrului de încărcare la modificarea adâncimii de pătrundere și a deformării materialului. Când se aplică sarcina, reacțiunea forței produce o deviere a cadrului de încărcare. Această deviere se adaugă la adâncimea de pătrundere. Devierea este de obicei direct proporțională cu forța aplicată. Corecția acestei devieri se realizează prin scăderea din adâncimea de pătrundere înregistrată de instrument, h_m a produsului dintre sarcina aplicată, F și capacitatea elastică a indenterului, C_f .

$$h = h_m - C_f \cdot F \quad (6.4)$$

Elasticitatea de contact este foarte importantă pentru calibrarea adâncimii de indentare înainte de a calcula modulul de elasticitate. Chiar și așa, nu este posibilă calibrarea înainte de a se efectua un număr suficient de măsurători, pentru a observa cum este influențată valoarea devierii în funcție de condițiile de testare. Pentru a obține valoarea devierii se reprezintă grafic inversul contactului de rigiditate $1/S$ funcție de inversul adâncimii de contact $1/h_c$ [174]. Reprezentarea este liniară, iar panta dreptei obținute este direct proporțională cu modulul de elasticitate al materialului.

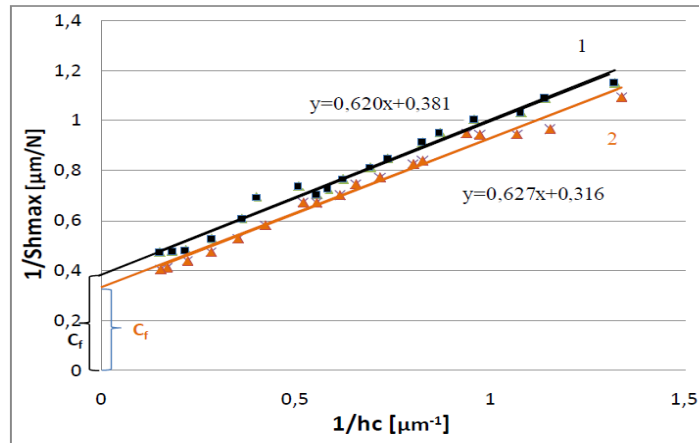


Figura 6.34. Reprezentarea grafică a inversului contactului de rigiditate $1/Sh_{\max}$ funcție de inversul adâncimii de pătrundere $1/h_c$ pentru cele două aliaje testate:
1 – $Fe_{73}Cr_2Ga_4P_{13}Si_5C_3$ și 2 – $Fe_{69}Cr_6Ga_4P_{13}Si_5C_3$

Modulul de elasticitate redus E_R poate fi calculat din panta dreptei sau cu următoarea relație:

$$\frac{1}{S(h_{\max})} = C_f + \sqrt{\frac{\pi}{24,5}} \cdot \frac{1}{2 \cdot \beta \cdot \gamma \cdot E_R} \cdot \frac{1}{h_c} \quad (6.5)$$

unde:

C_f - capacitatea elastică (devierea) a indenterului;

β - factor de corecție ce depinde de forma geometrică a indentorului (pentru Vickers $\beta=1.05$);

γ - factor de corecție ce depinde de tipul indentorului (pentru Vickers $\gamma = 1,068$)

h_c - adâncimea de contact;

S - rigiditatea materialului;

În urma calculelor efectuate, pentru aliajul $Fe_{73}Cr_2Ga_4P_{13}Si_5C_3$ s-a obținut un modul de elasticitate redus de 254,37 GPa, iar pentru aliajul $Fe_{69}Cr_6Ga_4P_{13}Si_5C_3$ s-a obținut o valoare de 257,17 GPa.

Modulul de elasticitate al materialului (E_m) se determină conform ecuației:

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1 - \nu_m^2}{E_m} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (6.6)$$

unde:

E_R - modulul de elasticitate redus;

ν_m - coeficientul lui Poisson pentru materialul examinat;

ν_i - coeficientul lui Poisson pentru penetratorul de diamant;

E_i - modulul de elasticitate al penetratorului de diamant;

Așadar, considerând modulul de elasticitate al penetratorului de diamant de 1140 GPa și coeficientul lui Poisson de 0,07, iar coeficientul lui Poisson al materialului de 0,3, rezultă un modul de elasticitate de 297,55 GPa pentru aliajul cu un conținut scăzut în crom, respectiv 301,78 GPa pentru aliajul cu un conținut ridicat de crom.

6.2.4.3 Determinarea durității prin testul de nanoindentare

Duritatea materialului reprezintă capacitatea acestuia de a rezista la deformări plastice prin indentare. Formula generală de calcul a durității este dată de relația:

$$H = \frac{F}{A} \quad (6.7)$$

unde H este duritatea, F este sarcina aplicată și A reprezintă aria urmei de indentare.

De regulă, în cazul testelor de indentare, duritatea se calculează în funcție de aria de contact reală și cea de contact proiectată. Aria de contact reală este utilizată pentru calcularea durității folosind indentor Vickers, în timp ce aria de contact proiectată se folosește pentru calcularea durității Meyer, H_m . Formulele de calcul pentru aceste durități sunt prezentate în tabelul 6.10.

Tabelul 6.10. Formulele de calcul pentru durități [174]

	Aria de contact reală	Aria de contact proiectată
Indentor Vickers	$HV = 1.8544 \frac{F}{d^2}$	$Hm = 2 \frac{F}{d^2}$

Pentru testele de nanoindentare care permit o reprezentare grafică a curbei sarcină funcție de adâncimea de pătrundere, calculul duriității se realizează folosind adâncimea maximă de pătrundere (adâncimea maximă de pătrundere a penetratorului în timpul testului), h_m , adâncimea de pătrundere reziduală (adâncimea obținută în urma retragerii indentorului), h_r , sau adâncimea de contact, h_c . Formulele duriității în funcție de aceste adâncimi sunt prezentate în tabelul 6.11.

Tabelul 6.11. Formulele duriității în funcție de adâncimi [174]

Adâncimea de pătrundere	Maximă	Reziduală	De contact
Aria de contact reală	$HM = \frac{F}{26.43h_m^2}$	$H = \frac{F}{26.43h_r^2}$	$H = \frac{F}{26.43h_c^2}$
Aria de contact proiectată	$H = \frac{F}{24.5h_m^2}$	$H = \frac{F}{24.5h_r^2}$	$HIT = \frac{F}{24.5h_c^2}$

În teste de nanoindentare sunt folosite duritatea Martens, HM și duritatea de contact HIT.

Așadar, duritatea Martens, HM este egală cu duritatea Vickers HV considerând diagonala penetratorului Vickers egală cu adâncimea de pătrundere.

Valorile duriității de contact HIT și a duriității Martens, HM, pentru cele două aliaje, sunt prezentate în tabelul 6.12.

Tabelul 6.12. Valorile duriității de contact HIT și a duriității Martens, HM

Nr. Încercare	Fe ₇₃ Cr ₂ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃				Fe ₆₉ Cr ₆ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃			
	F [mN]	h _{true} [nm]	HM [GPa]	HIT [GPa]	F [mN]	h _{true} [nm]	HM [GPa]	HIT [GPa]
1	0.107	0.568	12.62	21.252	0.104	0.548	13.08	20.709
2	0.154	0.723	11.17	17.000	0.153	0.671	12.90	20.257
3	0.208	0.876	10.27	14.834	0.207	0.871	10.32	15.127
4	0.259	1.009	9.63	13.758	0.257	0.989	9.95	14.014
5	0.309	1.069	10.24	14.704	0.305	1.072	10.03	14.226
6	0.360	1.197	9.49	13.485	0.358	1.188	9.59	13.863
7	0.408	1.304	9.08	12.647	0.407	1.245	9.94	14.704
8	0.455	1.375	9.10	12.664	0.458	1.373	9.19	12.800
9	0.510	1.511	8.44	11.258	0.507	1.420	9.52	13.370
10	0.610	1.608	8.91	11.894	0.606	1.574	9.25	12.735
11	0.709	1.771	8.55	11.168	0.707	1.718	9.06	12.429
12	0.806	1.873	8.68	11.134	0.809	1.819	9.25	12.476
13	0.908	1.960	8.94	11.403	0.910	1.992	8.67	11.442
14	1.010	2.191	7.96	10.613	1.009	2.144	8.30	11.185
15	1.506	2.760	7.47	9.7477	1.510	2.581	8.57	11.047
16	2.007	2.997	8.45	10.674	2.006	3.022	8.30	10.243
17	3.015	3.648	8.56	9.8847	3.013	3.701	8.32	9.949
18	5.013	4.671	8.69	9.6322	5.012	4.633	8.83	10.262
19	7.015	5.593	8.48	9.4546	7.020	5.993	7.39	8.440
20	10.027	6.794	8.21	9.2010	10.020	6.681	8.49	9.777

În figura 6.35 sunt prezentate amprente rezultate în urma determinării durității prin nanoindentare.

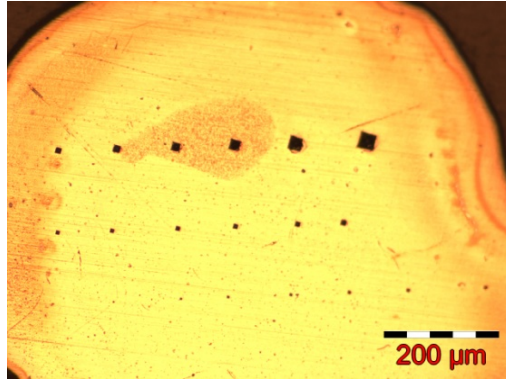


Figura 6.35. Urmele lăsate de indenter

În urma testului de nanoduritate s-a obținut o duritate Martens medie de 8,92 GPa pentru aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, respectiv de 9,15 GPa pentru aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$.

Indiferent de forma sau tipul indenterului, duritatea poate fi independentă de sarcina aplicată, poate varia cu sarcina aplicată, în funcție de material. Dependența sarcină-duritate reprezintă efectul de indentare (ISE). Acest fenomen este influențat de numeroși factori, cum ar fi: rugozitatea, forma indenterului, energia suprafeței, compoziție chimică diferită și o anizotropie a cristalelor. Pentru analizarea efectului de indentare se folosește un factor de scară al lungimii durității bazat pe teoria deformării plastice propusă de Nix și Gao.

Relația dintre duritate și adâncimea de indentare este:

$$\left(\frac{H}{H_0}\right)^2 = 1 + \left(\frac{h^*}{h}\right) \quad (6.8)$$

unde:

- H_0 – reprezintă macroduritatea;
- h^* – caracteristica lungimii de scară;
- h – adâncimea de indentare.

Comportamentul la indentare este evidențiat prin reprezentarea grafică a pătratului durității în funcție de pătratul adâncimi de indentare (figura 6.36). Panta dreptei obținute, exprimată ca o funcție între duritatea macro și caracteristica lungimii de scară, este proporțională cu duritatea de indentare, exprimată în $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Acest parametru poartă denumirea de factorul de scară al lungimii durității H_{LSF} și este echivalent cu:

$$H_{LSF} = H_0 \sqrt{h^*}, \text{ cand } H^2 = H_0^2 + \frac{(H_0 \sqrt{h^*})^2}{h} \quad (6.9)$$

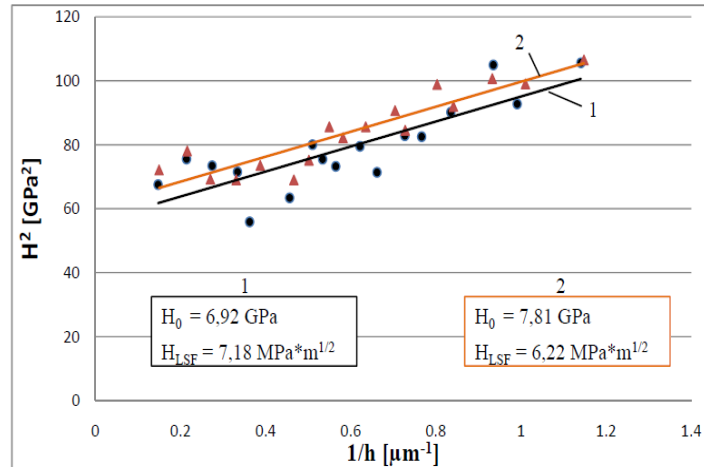


Figura 6.36. Comportamentul la indentare al celor două aliaje testate

Factorul de scară al lungimii duriității este folosit pentru ajustarea valorii sarcinii aplicate, prin relația 10, obținându-se în final curba de încărcare-descărcare în cazul testului de nanoindentare.

$$F = P_0 + 26.43 \cdot \left(HM_0^2 + \frac{H_{LSF}^2}{h} \right)^{1/2} \cdot h^2 \quad (6.10)$$

unde:

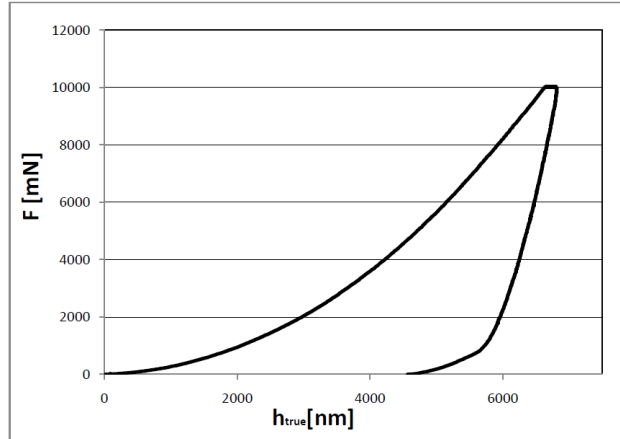
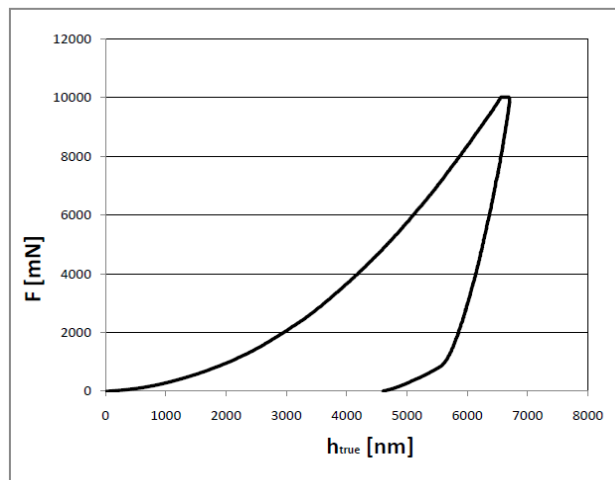
P_0 – constantă ce reprezintă devierea inițială care apare la contactul inițial dintre indenter și suprafața probei sau o imperfecțiune a penetratorului;

HM_0 – duritatea Martens;

H_{LSF} – factorul de scară al lungimii duriității;

h – adâncimea de indentare;

Forța aplicată este generată progresiv atât la încărcare cât și la descărcare iar pe baza valorii forței și a pătrunderii penetratorului în piesă este descrisă curba caracteristică din figurile 6.37 și 6.38. Forța crește progresiv pînă la valoarea maximă a forței nominale după care urmează o menținere de aproximativ 15 secunde, apoi descărcarea progresivă forței.

Figura 6.37. Curba de încărcare-descărcare pentru aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ Figura 6.38. Curba de încărcare-descărcare pentru aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

6.2.5 Concluzii

Pentru determinarea proprietăților mecanice ale aliajelor amorfe masive obținute și pentru a vedea modul de dependență al acestora de compoziția chimică (s-a urmărit în special dependența proprietăților mecanice de conținutul în Cr al aliajelor) s-au efectuat încercări de compresiune, microduritate și teste de nanoindentare.

În urma încercărilor mecanice de compresiune, s-au obținut valori ale rezistenței mecanice de 1503 N/mm^2 pentru aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, respectiv 2497 N/mm^2 în cazul aliajului $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$. Valoarea durității $\text{HV}_{0,5}$ crește odată cu creșterea conținutului în crom, de la 770,10 pentru aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, la 822,50 în cazul aliajului $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$.

Comportamentul acestor aliaje din punct de vedere mecanic variază semnificativ cu conținutul în crom. Un conținut redus de crom favorizează propagarea fisurilor și duce la scăderea rezistenței mecanice.

Prin teste de nanoindentare, pentru duritatea Martens s-au obținut valori de 8,92 GPa pentru aliajul $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ și de 9,15 GPa în cazul aliajului $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, iar valorile modulului de elasticitate cresc de la 297,55 GPa în cazul aliajului $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ la 301,78 GPa pentru aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$. Astfel se poate concluziona că duritatea crește odată cu creșterea conținutului de crom.

6.3 Determinarea proprietăților magnetice

6.3.1 Generalități

Dintre toate proprietățile aliajelor amorfe masive, cele magnetice au permis deschiderea unui câmp larg de aplicații în industria electrotehnică și electronică. Acest lucru se datorează influențelor structurale și compoziționale favorabile proprietăților magnetice. După cum se știe, prezența feromagnetismului în aliajele amorfe masive pe bază de Fe, Ni sau Co, este rezultatul ordonării spontane (magnetizării spontane) la mare distanță a momentelor magnetice ale ionilor, prin intermediul interacțiunii de schimb dintre aceștia (un efect pur cuantic, fără corespondent în fizica clasică). Aliajele amorfe masive care aparțin familiei metal de tranziție-metaloid se caracterizează prin:

- susceptibilitate magnetică mare și câmp coercitiv redus în cazul aliajelor pe bază de Fe și Ni;
- magnetostricțiune negativă sau nulă pentru aliajele pe bază de Fe și Co;
- inducție de saturație relativ mare.

Proprietățile magnetice, atât cele intrinseci (magnetizația de saturație M_s , temperatura Curie T_c , magnetostricțiunea λ), cât și cele extrinseci (câmpul coercitiv H_c , raportul M_r/M_s , permeabilitatea μ și pierderile prin histerezis W) pot suferi modificări semnificative prin adaosul unor elemente de aliere, în funcție de raza atomică și structura electronică ale acestora.

Structura a aliajelor amorfe masive este favorabilă proceselor de magnetizare. Astfel, deși au o structură de domenii magnetice asemănătoare cu cea a aliajelor cristaline, pereții Bloch care le separă se pot deplasa sub acțiunea unor câmpuri mult mai slabe (ale căror valori pot coborî până la fracțiuni din intensitatea câmpului magnetic terestru), datorită absenței limitelor de grăunți. Cu alte cuvinte, aceste aliaje se vor magnetiza cu ușurință.

6.3.2 Determinarea proprietăților magnetice

Pentru studiul proprietăților magnetice a fost proiectat și realizat (prin colaborare cu Facultatea de Fizică a Universității de Vest din Timișoara) un stand de măsură în curent alternativ, la frecvența de operare de 9Hz; forma de bară a probelor a determinat alegerea unei variante constructive de tip circuit magnetic deschis. Instalația permite trasarea curbei fundamentale de magnetizare $M=M(H)$ și a dependenței de câmp a susceptibilității magnetice $\chi = \chi(H)$, precum și înregistrarea în format ASCII a ciclului de histerezis magnetic. Schema instalației experimentale este prezentată în figura 6.39.

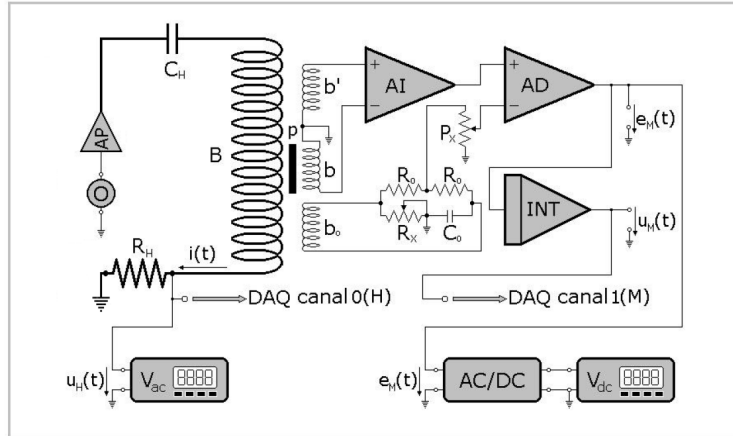


Figura 6.39. Schema bloc a standului utilizat în studiul proprietăților magnetice în circuit deschis

Principalele elemente componente ale instalației sunt:

- O - oscilator de joasă frecvență;
- AP - amplificator de putere;
- B - bobină de câmp de tip solenoid;
- R_H - rezistor de precizie;
- b, b' - dispozitiv de sondaj compensat, b_0, R_0, C_0, R_x, P_x - circuit de compensare fină (cu rețea defazoare);
- AI - amplificator liniar (de instrumentație), AD - amplificator diferențial INT - integrator analogic;
- AC / DC - convertor ca/cc de precizie;
- V_{ac} , V_{dc} - voltmetre digitale de precizie (clasa 0,01%), DAQ canal 0,1 - intrări analogice ale unui sistem de achiziție de date (NuDAQ-8125 HG) cu conversie analog/digitală (12 bit)

Oscilatorul de audiofrecvență (O) generează un semnal cu formă de undă sinusoidală de frecvență și amplitudine reglabile, care este aplicat pe intrarea unui amplificator de putere (AP) a cărei sarcină conține circuitul primar de magnetizare, compus din bobina de câmp de tip solenoid B, condensatorul de acord C_H și rezistorul de precizie noninductiv R_H . Curentul electric de intensitate $i(t) = I_{max} \sin(\omega t)$ va genera în interiorul bobinei B, în direcția axială, un câmp magnetic $H(t) = H_{max} \sin(\omega t)$ în fază cu intensitatea curentului și proporțională cu aceasta $H(t) = k_H i(t)$, unde $k_H = 12,0 \times 10^3 \text{ Am}^{-1}/\text{A}$ este constanta de câmp a bobinei. Corespunzător, la bornele rezistorului calibrat $R_H = 3,80 \Omega$ se obține o tensiune:

$$u_H(t) = \frac{R_H}{k_H} H(t) \quad (6.11)$$

care constituie o măsură directă a valorii instantanee a câmpului magnetizant.

Având în vedere forma de undă simetrică (sinus) a semnalului $u_H(t)$ acesta este transmis, pe de o parte, la intrarea unui voltmetru digital de precizie V_{ac} (V541- MERATRONIC - clasa de precizie 0,01%), iar pe de altă parte, canalului 0(H) al sistemului de achiziții de date. Indicația voltmetrului:

$$U_H = \frac{2 R_H}{\pi k_H} H_{max} \quad (6.12)$$

este o măsură directă a amplitudinii intensitatii câmpului.

În centrul bobinei de câmp se introduce o pereche de bobine identice b și b' ($n=7500$ spire, Cu Em $\phi = 0,08$ mm, 20 mm lungime, $\phi_{ext} = 8$ mm, $\phi_{int} = 4$ mm) înseriate în opoziție și orientate cu axele paralele cu cea a bobinei de câmp; ele constituie dispozitivul de sondaj compensat pentru fluxul în aer. Compensarea de precizie (fină) este asigurată de rețeaua auxiliară $b_0, R_0 C_0 R_x P_x$ care furnizează un semnal de corecție aplicat pe intrarea neinversoare a amplificatorului diferențial AD. Plasând în interiorul bobinei sondă b proba feromagnetică, la ieșirea AD apare o diferență de potențial:

$$e_M(t) = -ngS_p\mu_0(1-N_d)\frac{dM}{dt} \quad (6.13)$$

unde:

- g este câștigul total (de ordinul zecilor de dB, reglabil în funcție de caracteristicile probei) în cc al lanțului AI,AD;
- S_p este aria secțiunii transversale a probei;
- $\mu_0 = 4 \pi 10^{-7}$ H/m este permeabilitatea magnetică a vidului;
- N_d - factorul de demagnetizare a probei;
- M - magnetizația.

Pentru factorul de demagnetizare N_d , dependent de geometria probei (mai exact, de raportul dintre dimensiunea transversală și lungime) se utilizează valori tabelate; ele intervin și în corecția pentru câmpul demagnetizant:

$$\vec{H}_d = -N_d\vec{M} \quad (6.14)$$

produs de sarcinile magnetice care apar la extremitățile probei. Corespunzător, câmpul magnetic în interiorul probei este diminuat cu această cantitate.

Semnalul $e_M(t)$ este transmis, pe de o parte, unui convertor AC/DC, iar pe de altă parte, integratorului analogic INT. Convertorul, având ca principiu de funcționare redresarea de precizie dublă alternantă, urmată de filtrare activă trece-jos, furnizează la ieșire o tensiune continuă:

$$U_M = \frac{4}{T} g g' n S_p \mu_0 (1 - N_d) M_{max} \quad (6.15)$$

unde

- M_{max} reprezintă valoarea maximă a magnetizării pe parcursul ciclului de histerezis
- T este perioada ciclului
- g' câștigul în cc al convertorului (în funcție de caracteristicile probei, acesta poate fi modificat corespunzător).

Tensiunea U_M este măsurată cu ajutorul volmetrului digital de precizie de același tip (V541- MERATRONIC). Integratorul analogic (INT) furnizează la ieșire semnalul:

$$u_M(t) = \frac{g\mu_0 n_b}{\tau_{INT}} S_p (1 - N_d) M(t) \quad (6.16)$$

unde τ_{INT} este constanta de timp a integratorului (în cazul de față, $\tau_{INT} \sim 10s$). În expresia de mai sus s-a omis pentru simplitate un termen parazit datorat derivatei integratorului; experiența arată că aceasta devine neglijabilă pe durate cu unul sau doua ordine de mărime mai mari decât perioada semnalului, cu condiția unei compensări corecte a tensiunii echivalente decalaj la intrare. Semnalul $u_M(t)$ este aplicat la intrarea canalului 1(M) al sistemului de achiziții de date.

Deoarece solidificarea rapidă produce în rodurile metalice amorphe o structură de domenii complexă, proprietățile magnetice ale acestora pot fi mult îmbunătățite prin tratamente termice. Acestea, datorită relaxării structurale, modifică mult starea de tensiuni indusă, specifică stării lor naturale. Prin tratamente termice, se modifică ordinea chimică și topologică la scurtă distanță, care influențează în mod decisiv proprietățile magnetice.

Având în vedere considerentele de mai sus, s-au efectuat determinări asupra aliajelor elaborate, aflate în stare nativă, în stare tratată la 450 °C și în stare cristalină după tratament la 600°C. Pentru aliajele $Fe_{72}Cr_3Ga_4P_{13}Si_5C_4$ și $Fe_{71}Cr_4Ga_4P_{13}Si_5C_4$, s-au determinat următoarele caracteristici magnetice:

- **$Fe_{72}Cr_3Ga_4P_{13}Si_5C_4$:**

ciclul de histerezis în stare nativă- figura 6.40; curba fundamentală de magnetizare - figura 6.41; susceptibilitatea magnetică - figura 6.42; ciclul de histereză în stare tratată la 450 °C - figura 6.43; curba fundamentală de magnetizare în stare tratată la 450 °C - figura 6.44; susceptibilitatea magnetică în stare tratată la 450 °C - figura 6.45; ciclul de histereză în stare cristalizată - figura 6.46;

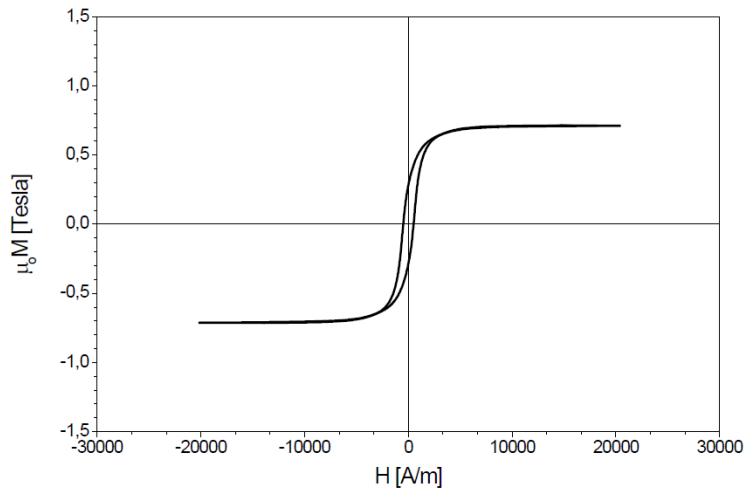


Figura 6.40. Ciclul de histereză pentru aliajul amorf masiv $Fe_{72}Cr_3Ga_4P_{13}Si_5C_4$ în stare nativă

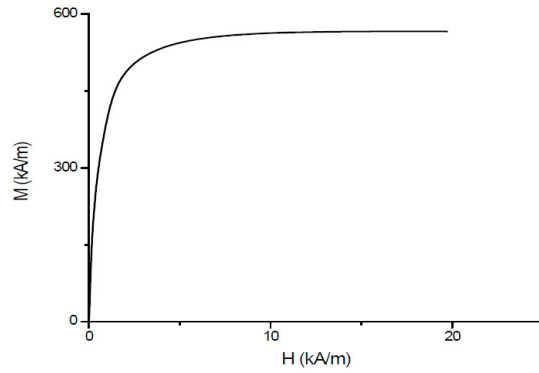


Figura 6.41: Curba fundamentală de magnetizare pentru aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$ în stare nativă

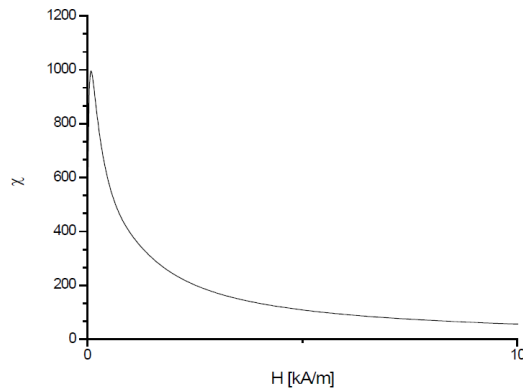


Figura 6.42: Dependența de câmp a susceptibilității magnetice pentru aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$ în stare nativă

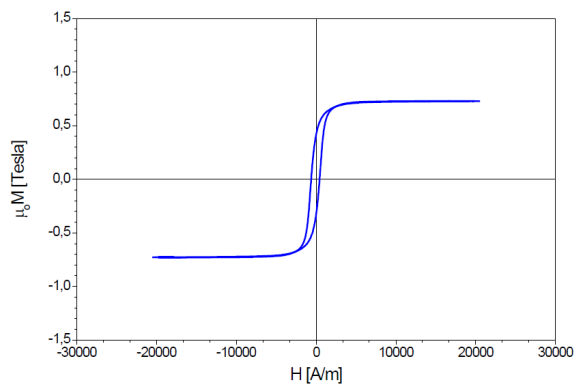


Figura 6.43: Ciclul de histereză pentru aliajul amorf masiv $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$ în stare tratată 450°C

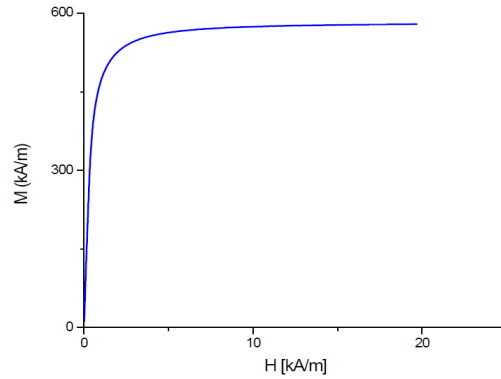


Figura 6.44: Curba fundamentală de magnetizare pentru aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$ în stare tratată $450\text{ }^\circ\text{C}$

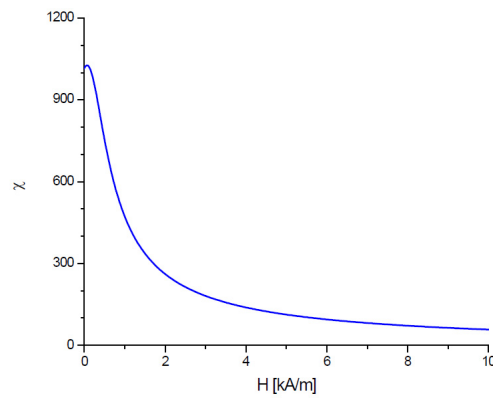


Figura 6.45: Dependența de câmp a susceptibilității magnetice pentru aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$ în stare tratată $450\text{ }^\circ\text{C}$

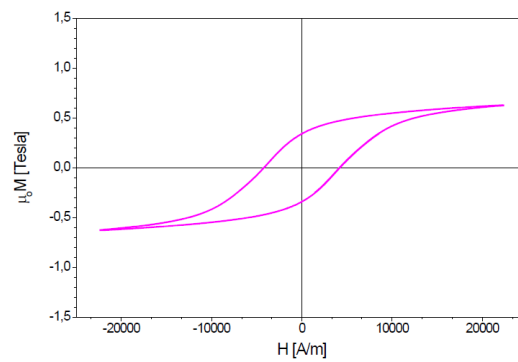


Figura 6.46: Ciclul de histereză pentru aliajul amorf masiv $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$ în stare cristalină

- **Fe₇₁Cr₄Ga₄P₁₃Si₅C₄:**

ciclul de histerezis în stare nativă- figura 6.47; curba fundamentală de magnetizare - figura 6.48; susceptibilitatea magnetică - figura 6.49; ciclul de histerezis în stare tratată la 450 °C - figura 6.50; curba fundamentală de magnetizare în stare tratată la 450 °C - figura 6.51; susceptibilitatea magnetică în stare tratată la 450 °C - figura 6.52; ciclul de histereză în stare cristalizată – figura 6.53;

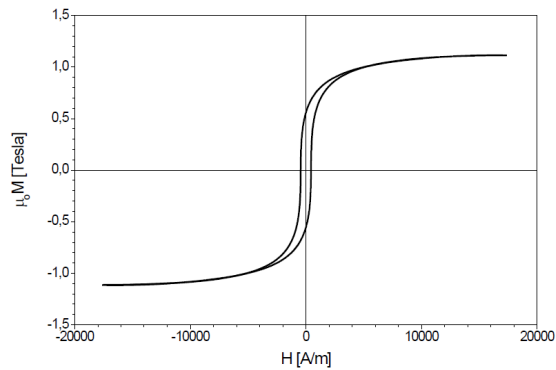


Figura 6.47. Ciclul de histereză pentru aliajul amorf masiv Fe₇₁Cr₄Ga₄P₁₃Si₅C₄ în stare nativă

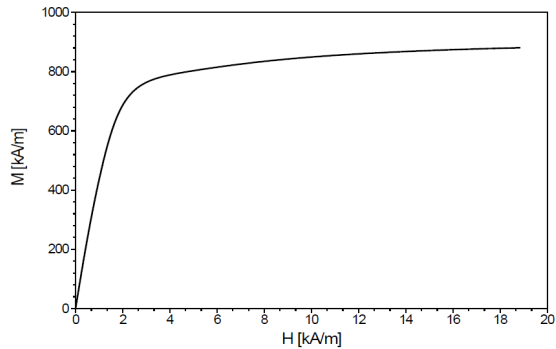


Figura 6.48: Curba fundamentală de magnetizare pentru aliajul Fe₇₁Cr₄Ga₄P₁₃Si₅C₄ în stare nativă

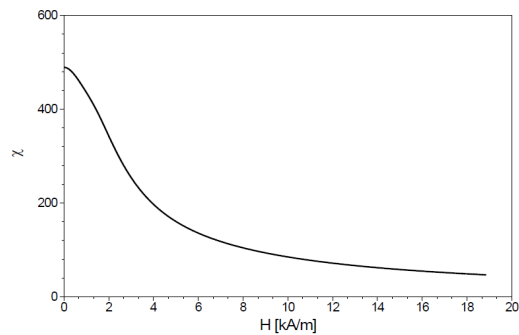


Figura 6.49: Dependența de câmp a susceptibilității magnetice la aliajul Fe₇₁Cr₄Ga₄P₁₃Si₅C₄ în stare nativă

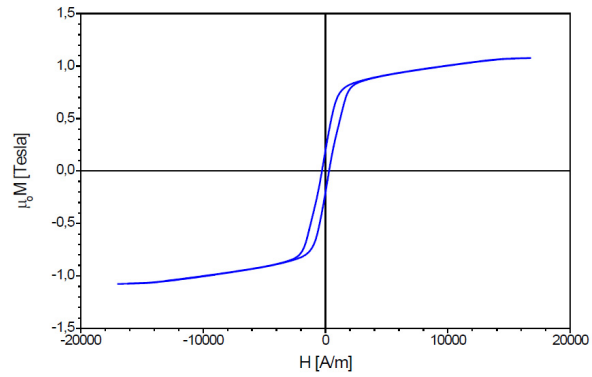


Figura 6.50. Ciclul de histereză pentru aliajul amorf masiv $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$ în stare tratată 450°C

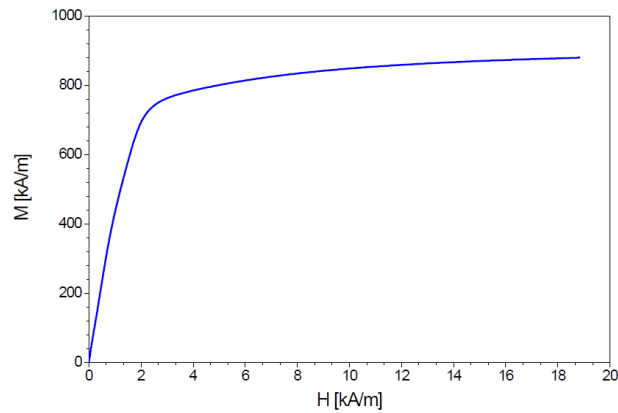


Figura 6.51: Curba fundamentală de magnetizare pentru aliajul $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$ în stare tratată 450°C

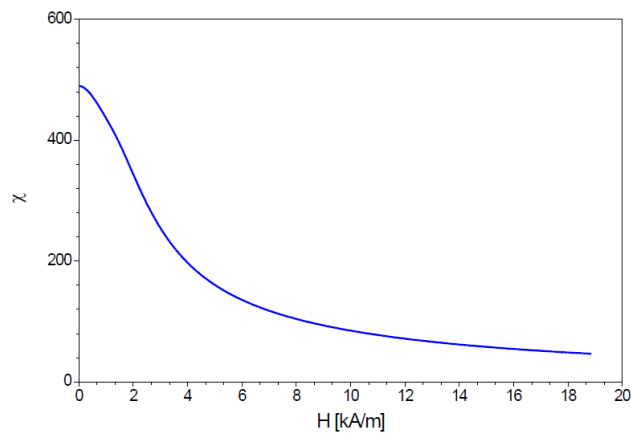
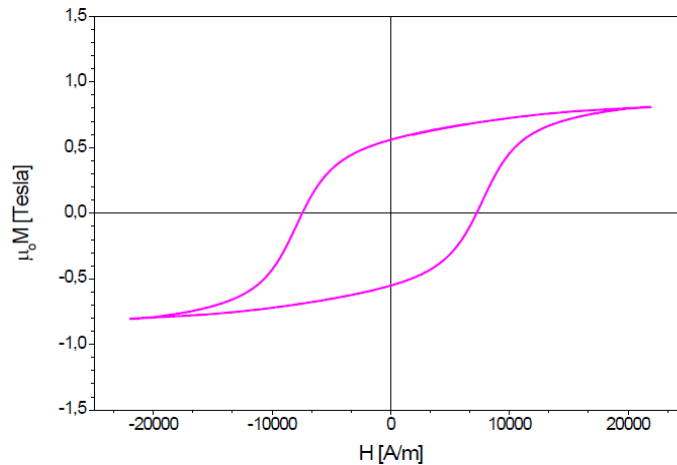


Figura 6.52: Dependența de câmp a susceptibilității magnetice la aliajul $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$ în stare tratată 450°C

Figura 6.53. Ciclu de histereză pentru aliajul amorf masiv $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$ în stare cristalină

În tabelul 6.16 sunt prezentate valorile mărimilor magnetice determinate în urma testelor efectuate.

Tabelul 6.13. Valorile caracteristicilor magnetice

Aliajul	Starea	Caracteristica magnetică		
		Intensitatea de magnetizare la saturație $\mu_0 M_{\text{sat}}$ [T]	Câmpul coercitiv H_c [Am ⁻¹]	Susceptibilitatea maximă χ_{max}
$\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$	amoră	0,70	400	1000
	tratată termic la 450 °C	0,72	340	1000
	cristalină (tratată termic la 600 °C)	0,78	7250	-
$\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$	amoră	1,12	380	500
	tratată termic la 450 °C	1,0	250	500
	cristalină (tratată termic la 600 °C)	0,78	7818	-

Se constată că în cazul aliajului cu un conținut mai ridicat de Cr, magnetizația de saturație (M_{sat}) este mai mare, iar câmpul coercitiv (H_c) scade față de celalalt aliaj. Se remarcă o îmbunătățire a proprietăților magnetice odată cu creșterea conținutului în Cr. Așa cum se poate observa și din ciclurile de histerezis prezentate, tratament termic conduce la o îmbunătățire a caracteristicilor magnetice (o reducere a H_c), datorită relaxării structurale, prin care se înlătură tensiunile interne existente în rodurile amorfe. Astfel, într-o stare omogenă chimic și structural, magnetizarea și demagnetizarea are loc cu un consum mai mic de energie, prin urmare se obțin valori mai mari pentru susceptibilitatea magnetică.

Cristalizarea aliajelor, prin tratamentul termic de 600°C, duce la o modificare drastică a proprietăților magnetice, câmpul coercitiv crescând de la valori de 340 A/m pentru aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$ și 250 A/m pentru aliajul $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$ la 7250 A/m în cazul aliajului $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$, respectiv la 7818 A/m în cazul aliajului $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_4$.

6.3.3 Concluzii

În cadrul studiului proprietăților magnetice ale aliajelor amorfe masive elaborate și a modului de influență al cromului, s-au determinat câmpul coercitiv, inducția magnetică de saturație și susceptibilitatea magnetică. În acest scop a fost proiectat și realizat un stand de măsură în curent alternativ, la frecvențe de operare de 9Hz. Forma de bară și durezza magnetică a aliajelor obținute a determinat alegerea unei variante constructive de tip circuit magnetic deschis.

În urma rezultatelor obținute, s-a observat cum creșterea conținutului de Cr de la 3% at. la 4% at. determină:

- scăderea câmpului coercitiv, de la 400 Am^{-1} în cazul aliajului $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ la 380 Am^{-1} pentru aliajul $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$;
- creșterea inducției magnetice de saturație, de la 0,70 T în cazul aliajului $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$, la 1,12 T pentru aliajul $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$;
- scăderea susceptibilității magnetice de la 1000 la 500.

Proprietățile magnetice pot fi îmbunătățite printr-un tratament termic de relaxare sub temperatura de cristalizare a aliajului. Tratamentul termic peste temperatura de cristalizare duce la cristalizarea aliajului și implicit la deteriorarea drastică a proprietăților magnetice.

6.4 Rezistența la coroziune

6.4.1 Considerații generale

Termenul de coroziune este convențional și cuprinde o serie de procese, de schimbări chimice și electrochimice prin care metalele trec dintr-o formă elementară într-o formă combinată. Această trecere este posibilă deoarece în natură, în mod obișnuit, metalele se găsesc sub formă combinată ca: oxizi, carbonați, hidroxizi, a căror energie liberă este mai mică decât a metalului pur, ceea ce determină tendința naturală a metalelor de a trece la forme cu energie liberă mai redusă. Prin coroziune se înțelege distrugerea materialelor datorită reacțiilor chimice sau electrochimice cu mediul înconjurător [174].

Comportamentul la coroziune al aliajelor amorfe masive este deosebit de important atunci când acestea se utilizează în aplicații biomedicale, fiind de asemenea, relevant pentru alte aplicații, cum ar fi ceasurile de mână și carcasa electronice. Rezistența la coroziune reprezintă un factor deosebit de important pentru luarea în considerare a utilizării lor în medii ostile sau corozive [33, 175].

Rezistența la coroziune a aliajelor amorfe se așteaptă a fi superioară rezistenței aliajelor cu structură cristalină, datorită omogenității lor chimice și a lipsei microstructurii acestora. Lipsa limitelor de grăunți, a dislocărilor și a altor defecte, care reprezintă frecvent factorii principali ce conduc la apariția coroziunii în cazul aliajelor cristaline, conduc la o rezistență mai ridicată în cazul aliajelor amorfe. Răcirea rapidă a topiturii necesară producerii aliajelor amorfe determină obținerea unei omogenității chimice, deoarece nu există timp pentru formarea unei stări solide de difuzie. Cu toate acestea, această afirmație nu s-a dovedit a fi întotdeauna adevărată pentru aliajele amorfe masive [1].

6.4.2 Coroziune în ceață salină

Comportamentul la coroziune al aliajelor elaborate s-a determinat într-un mediu agresiv prin încercări de rezistență în ceață salină, în cadrul Facultății din Gelsenkirchen, Germania. Instalația de încercări în ceață salină este destinată determinării rezistenței diferitelor produse industriale, la degradările produse de aerosoli salini. Testele de coroziune în ceață salină oferă un mediu coroziv controlat și sunt folosite pentru a determina rezistența relativă la coroziune de contact pentru probe metalice. Aceste teste presupun pulverizarea uniformă a unor vapori de soluție salină asupra probelor testate, susținute sau suspendate.

Acest test reprezintă cel mai vechi mod de determinare a rezistenței la coroziune și cel mai utilizat pe scară largă de către utilizatorii de materiale extrem de rezistente la coroziune, devenind un test universal, motivul principal fiind faptul că prezintă numeroase avantaje. Unul dintre avantaje ar fi faptul că pot fi testate o gamă largă de materiale, iar durata testului este scurtă în comparație cu testarea în mediul natural.

Soluția utilizată este o soluție de 5% de masă NaCl, (un conținut mai mare decât apa mării, care are numai 1,8% până la maxim 3% NaCl). Temperatura procesului este menținută la 50 °C. PH-ul soluției este de așa natură încât atunci când este atomizat la 35 °C, soluția salină va avea un pH cuprins între 6.5 - 7.2. Experimentul este continuu pe întreaga durată de testare.

Testul de coroziune în ceață salină are și dezavantaje. Este un test distructiv, foarte dispersat și nu poate fi corelat cu performanța reală. În general nu este posibilă evaluarea comportamentului unui material metalic într-un mediu natural folosind rezultatele unui test de coroziune în ceață salină. Numeroase experimente anterioare confirmă acest fapt și de regulă nu există nicio legătură directă între rezistența la coroziune în ceață salină și rezistența într-un alt mediu. Prin urmare acest test nu reproduce condițiile reale de funcționare, acesta conducând adesea la coroziune și reacții care sunt diferite de cele din mediul real de lucru.

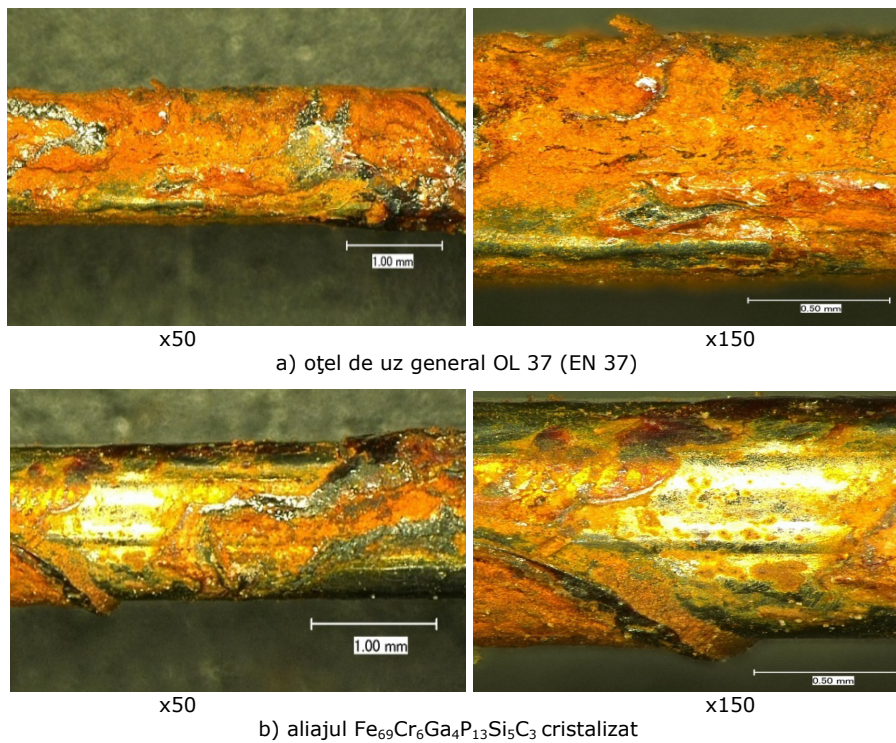
Aliajele amorfe masive elaborate au fost testate în ceață salină și s-a urmărit influența cromului asupra comportamentului la coroziune. Coroziunea în ceață salină este o metodă comparativă, iar pentru aprecierea comportării la coroziune s-a folosit ca referință un oțel obișnuit OI 37 (EN C 37) (0,17% C) și aliajul $Fe_{69}Cr_6Ga_4P_{13}Si_5C_3$ cristalizat.

Înainte de efectuarea experimentului probele au fost degresate în acetonă, spălate cu apă distilată și uscate în aer. Probele au fost suspendate în camera de ceață salină printr-un fir de nylon (figura 6.46). Timpul de menținere a fost de 48 de ore într-un mediu corosiv cu o concentrație de 1 M NaCl, la temperatura de 50°C.



Figura 6.46. Probele suspendate în camera de ceață salină

După realizarea testului de coroziune în ceață salină, probele amorfe își pastrează luciul metalic, spre deosebire de aliajul cristalin și oțelul de referință, care prezintă vizibil urme de rugină. Imaginiile microscopice ale oțelului de uz general, a aliajului $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ cristalizat și a aliajului amorf masiv cu conținutul cel mai ridicat de crom, la mărimi de 50x și 150x, sunt prezentate în figura 6.47.



x50

a) oțel de uz general OL 37 (EN 37)

x150

x50

b) aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ cristalizat

x150

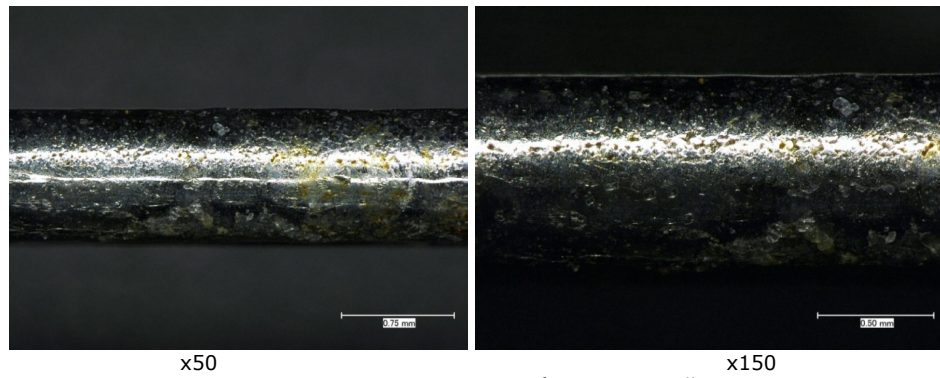
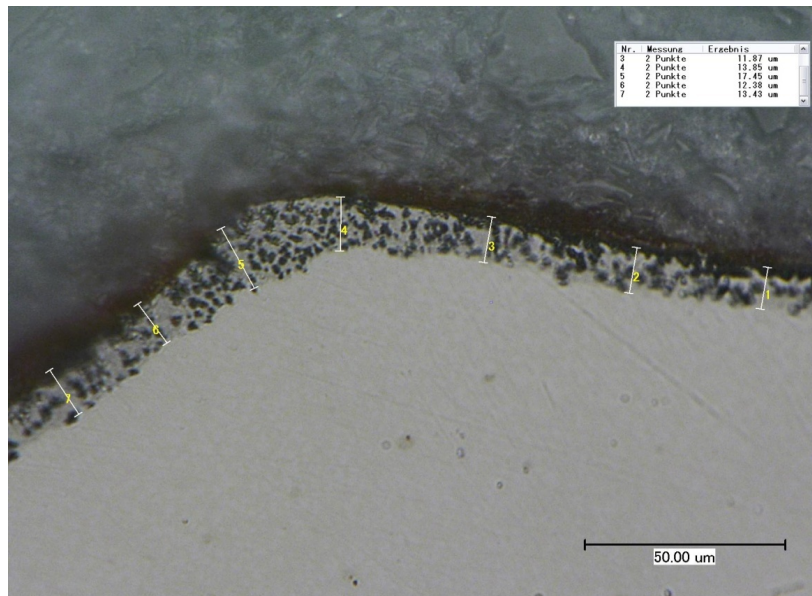
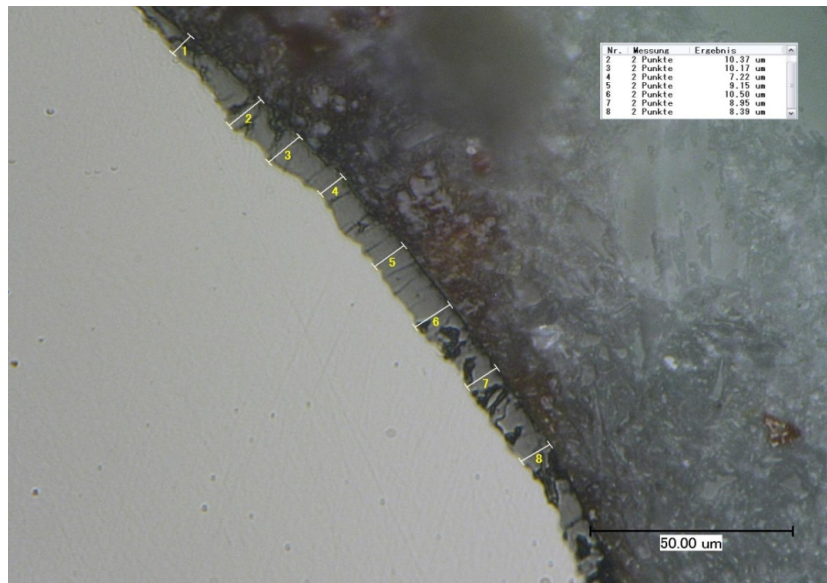
c) Aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ în stare amorfă

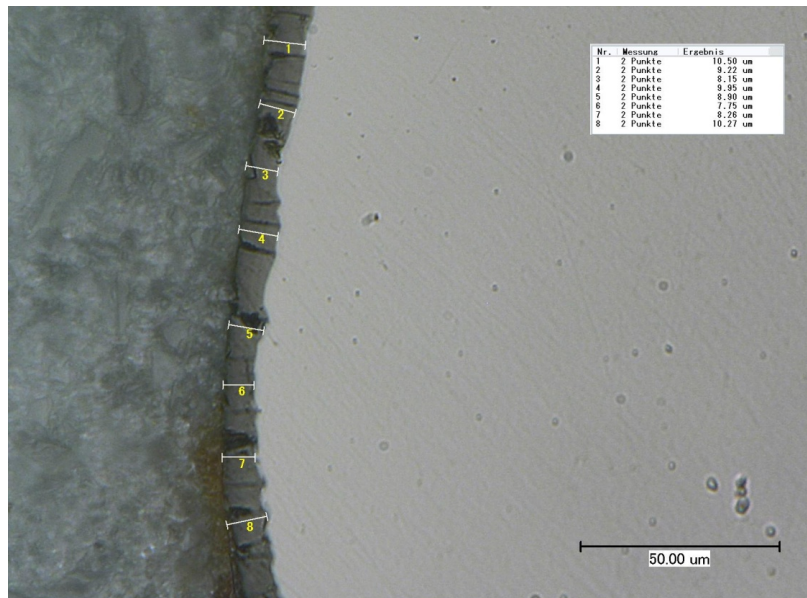
Figura 6.47: Imagini microscopice ale aliajelor testate

Grosimea stratului corodat a fost măsurată cu ajutorul unui microscop digital 3D KEYENCE VHX-600 la o mărire de 2500x (figura 6.47 a, b, c, d, e, f, g), aflat în dotarea Facultății din Gelsenkirchen.

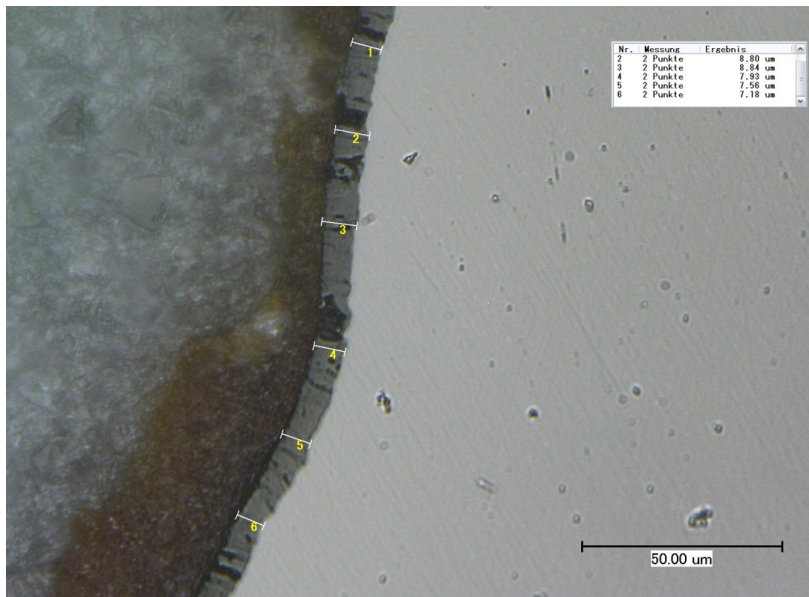
a) $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$



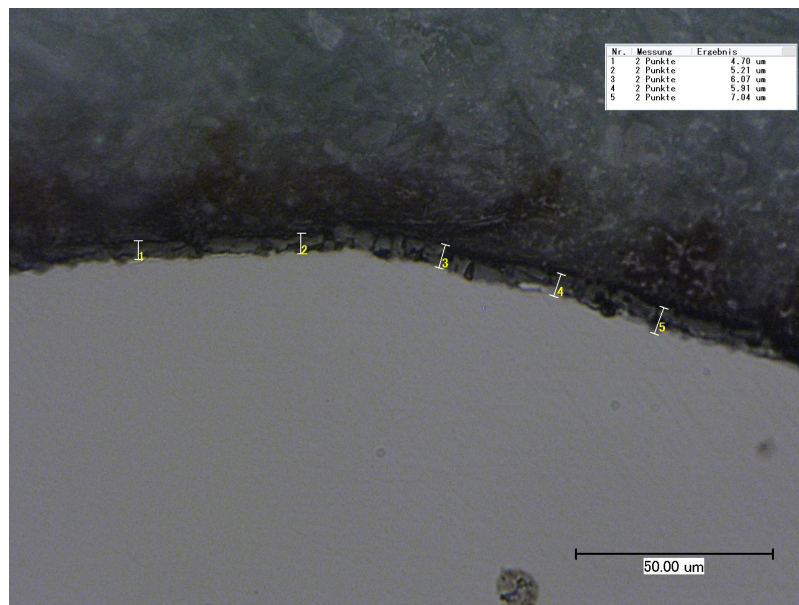
b) $Fe_{72}Cr_3Ga_4P_{13}Si_5C_3$



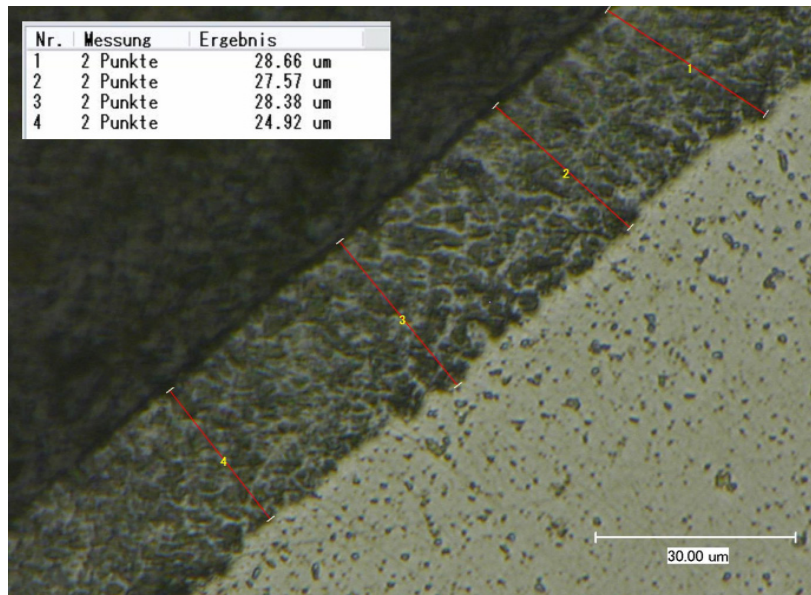
c) $Fe_{71}Cr_4Ga_4P_{13}Si_5C_3$



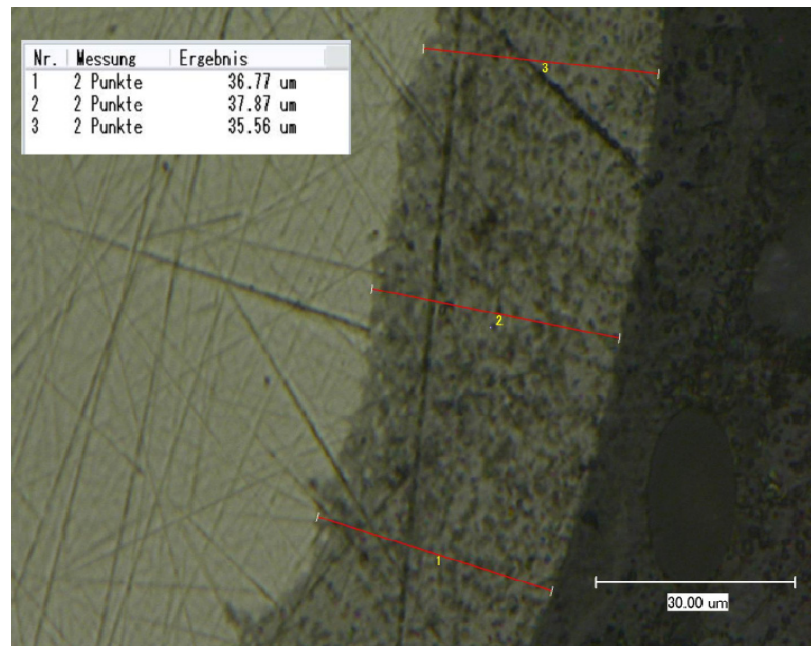
d) $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_5\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$



e) $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$



f) $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ cristalizat



g) oțel de uz general OL 37 (EN C 37)

Figura 6.47: Grosimea stratului corodat

Aliajele amorfe prezintă o rezistență la coroziune superioară față de cea a oțelului și față de cea a aliajului $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ cristalizat, după cum se poate observa din grosimea stratului corodat (tabelul 6.14). Variația grosimii de strat corodat în raport cu conținutul de crom este prezentată în figura 6.48. Se observă o îmbunătățire a rezistenței la coroziune a aliajelor amorfe prin creșterea conținutului de crom.

Tabelul 6.14. Grosimea stratului corodat

Aliaj	Conținutul în crom în procente atomice	Grosimea stratului corodat [μm] Media
$\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$	2	12,84
$\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$	3	8,31
$\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$	4	8,20
$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_5\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$	5	8,18
$\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$	6	6,33
$\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ cristalizat	6	27
OI 37 (EN C 37)	0	37

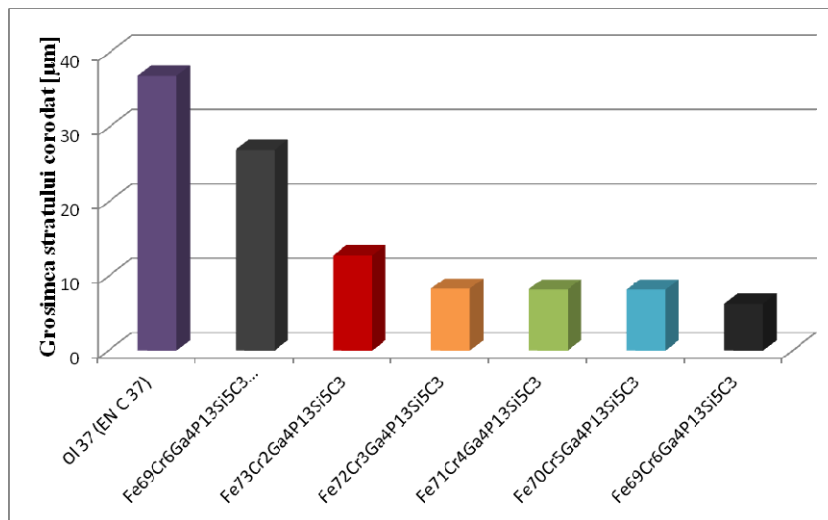


Figura 6.48. Grosimea stratului corodat funcție de conținutul în crom

6.4.3 Coroziune electrochimică

Coroziunea electrochimică se referă la procesele de degradare a metalelor și aliajelor în soluții de electroliti, în prezența umidității, fiind însoțite de trecerea curentului electric prin metal. La contactul cu soluția corozivă, atomii metalici de la suprafață cedează electroni și trec în soluție ca ioni pozitivi. Zona unde are loc acest proces este numită zona anodică. Electronii acumulați pe suprafața metalului în această zonă pot migra sub influența diferenței de potențial în altă zonă. Porțiunile mai active din metal vor fi cele care vor coroda, iar porțiunile mai puțin active vor fi locurile unde se formează hidrogenul.

Unul dintre cele mai importante exemple ale coroziunii electrochimice este reprezentat de coroziunea unui metal într-o soluție apoasă. Forța conducătoare pentru transportului curentului de la anod spre catod reprezintă diferența de potențial în soluție (EX - EM). Curentul i este un parametru relevant, deoarece aceasta este proporțional cu rata de penetrare a coroziunii (RPC) în metal (de exemplu, curent extern = 0; potențial = E_{corr}) [176].

Comportamentul la coroziune al aliajelor amorfe masive sub formă de roduri, cu diametrul de 1mm, s-a testat electrochimic în 3% NaCl, utilizând o celulă electrochimică și un potențostat/galvanostat PGP201 din dotarea Facultății de Chimie din cadrul Universitatii Politehnica din Timisoara, figura 6.49. Potențialul aplicat a fost de 200mV, viteza de scanare fiind de 2mV/s. Compoziția chimică a aliajelor testate, în procente atomice, este prezentată în tabelul 6.16.



Figura 6.49: Instalația folosită pentru determinarea comportamentului la coroziune

Prin reprezentarea pe scară logaritmică și trasarea tangentelor (pantelor) la ramura anodică, respectiv catodică (figura 6.51), s-au determinat valorile curentului de coroziune (i_{corr}) și respectiv al potențialului de coroziune (E_{corr}) pentru cele 5 probe analizate. Valorile obținute în urma testului de coroziune sunt prezentate în tabelul 6.15.

Tabelul 6.15: Valorile obținute în urma coroziunii în 3%NaCl

Aliaj	b_a [V/dec]	b_c [V/de c]	R_p [Ohm] $\times 10^4$	-E _{corr} [V]	Rata de coroziune [mm/an] $\times 10^{-1}$	i_{corr} [A/cm 2] $\times 10^{-7}$
Fe ₇₃ Cr ₂ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	0,096	0,298	1,173	0,357	1,123	7,649
Fe ₇₂ Cr ₃ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	0,055	0,392	1,503	0,366	0,917	6,246
Fe ₇₁ Cr ₄ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	0,068	0,329	1,71	0,450	0,856	5,689
Fe ₇₀ Cr ₅ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	0,102	0,351	2,66	0,322	0,752	5,195
Fe ₆₉ Cr ₆ Ga ₄ P ₁₃ Si ₅ C ₃	0,068	0,407	2,44	0,556	0,721	4,917

Notă: b_a - panta anodică; b_c -panta catodică; R_p -rata de polarizare; E_{corr} - potențialul de coroziune; i - densitatea curentului.

În urma comparării valorilor densității curentului pentru probele testate prin voltametrie liniară, se observă că i_{corr} a fost deplasat de la $7,649 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ (în cazul aliajului cu conținut de crom cel mai scăzut) la $4,917 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ pentru aliajul cu conținutul maxim de crom. O deplasare a valorilor i_{corr} la valori cât mai mici indică o îmbunătățire a comportamentului la coroziune, proba cu conținutul de crom cel mai mare având cea mai bună rezistență la coroziune.

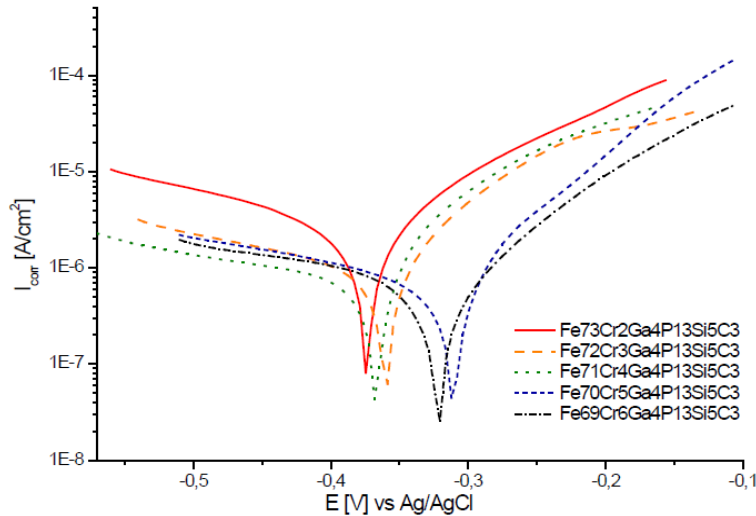


Figura 6.51: Curbele de polarizare ale probelor testate în 3% NaCl

În figura 6.52 este prezentată rata de coroziune pentru cele cinci aliaje elaborate. Se poate observa o micșorare a ratei de coroziune odată cu creșterea conținutului în crom.

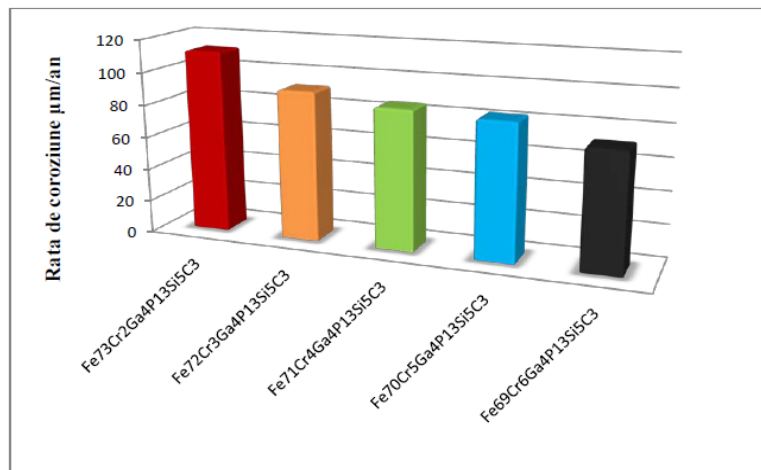


Figura 6.52: Ratele de coroziune obținute pentru cele 5 probe testate

6.4.4 Concluzii

Comportamentul la coroziune al aliajelor elaborate s-a determinat electrochimic, într-o soluție de 3% NaCl, și prin încercări de rezistență în ceață salină.

Aliaje amorfe masive sub formă de roduri, cu diametrul de 1 mm, din familia Fe-Cr-Ga-P-Si-C au fost testate în ceață salină și prin polarizare liniară, urmărindu-se influența cromului asupra comportamentului la coroziune. Probele au fost suspendate în camera de ceață salină printr-un fir de nylon. Timpul de menținere a fost de 48 de ore într-un mediu coroziv cu o concentrație de 1 M NaCl, la temperatura de 50 °C. Se observă că grosimea stratului corodat scade odată cu creșterea conținutului de crom, de la 12,84 $\mu\text{m}/\text{an}$ în cazul aliajului $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ la 6,33 $\mu\text{m}/\text{an}$ pentru aliajul $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_6\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$. Comparativ cu rezistența la coroziune a unui oțel de uz general, rezistența la coroziune a aliajelor amorfe masive crește de aproximativ șase ori.

În cazul coroziunii electrochimice, s-a utilizat o celulă electrolică și un potențiostat/galvanostat PGP201, testele efectuându-se la temperatură camerei. Potențialul aplicat a fost de 200 mV, viteza de scanare fiind de 2 mV/s. S-a observat o îmbunătățire a rezistenței la coroziune a aliajelor amorfe prin creșterea conținutului de crom prin scăderea ratei de coroziune de la 112 $\mu\text{m}/\text{an}$ la 70 $\mu\text{m}/\text{an}$.

CAPITOLUL 7. CERCETĂRI PRIVIND OBȚINEREA ECRANELOR MAGNETICE ANTICOROZIVE TIP „CAPAC DE PROTECȚIE” CONFEȚIONATE DIN ALIAJE AMORFE MASIVE

Perspectivile deosebite oferite de ansamblul de proprietăți, în special cele magnetice, au impus abordarea unor domenii de utilizare a acestei noi clase de materiale. În prezent, în domeniul aparatelor de măsură și control se folosesc materiale magnetice moi, de regulă pe bază de nichel, materiale deficitare și cu costuri ridicate. Există așadar, posibilitatea ca unele din aceste componente să se realizeze din aliaje amorfe masive [177].

7.1 Utilizarea aliajelor amorfe masive feromagnetice la fabricarea ecranelor magnetice

În construcția aparatelor de măsură și control, ecranarea circuitelor magnetice se realizează utilizând ecrane tip capac (figura 7.1). Sunt confeționate de regulă din permalloy ($Fe_{20}Ni_{80}$) și protejează circuitele magnetice la câmpuri mici [178].

Ecranele magnetice se realizează și funcționează pe baza a două principii:

1. principiul devierii și concentrării câmpului magnetic în ecrane de reluctanță minimă (principiul șuntului magnetic);
2. principiul reducerii câmpului magnetic prin contribuția magnetică a curenților turbionari induși în ecranele de conductivitate electrică mare (principiul reflexiei / curenților turbionari).

Ecranele ce funcționează pe principiul 1, au permeabilitate mare și secțiune mare (pereți groși). Ele sunt voluminoase și grele. Se pot folosi la frecvențe joase [179].

Ecranele ce funcționează pe principiul 2 au rezistivitate electrică mică (Cu, Al, Cu argintat). Nu ecranează în câmpuri statice.

Un ecran magnetic poate lucra, în funcție de materialul din care este confeționat, pe baza unui singur principiu sau pe baza ambelor principii. Pentru eficiențe mai mari se folosesc ecrane magnetice multiple introduse unul în altul, care funcționează pe principii diferite (eficiența va fi mai mare atât la frecvențe joase cât și la frecvențe înalte). Eficiența de ecranare reală mai depinde și de:

- numărul de bucăți din care este confeționat ecranul (trebuie să fie mic);
- calitatea îmbinărilor respective;
- numărul, forma, dimensiunea porilor [54, 180];

Caracteristicile de exploatare impuse acestei aplicații conduc la recomandarea construcției lor din aliaje amorfe masive.

Unul dintre obiectivele cercetărilor experimentale a constat în obținerea unor ecrane magnetice din aliaje amorse feromagnetice masive rezistente la solicitări mecanice cât și în medii agresive.

7.2 Tehnologia de obținere

Așa cum s-a menționat în capitolul 4, pentru obținerea aliajelor amorse este necesar elaborarea într-o primă fază a unui aliaj primar cu o compoziție favorabilă amorfizării.

În urma cercetărilor preliminare, s-a stabilit că produsul sub formă de capac să fie obținut din două jumătăți. Astfel, pentru a obține un produs sub formă de capac cu diametrul de 8 mm, înălțimea de 15 mm și grosimea peretelui de 1 mm, s-a proiectat (desenul de execuție este prezentat în figura 7.1) și realizat o matrița de cupru (figura 7.2) [156].

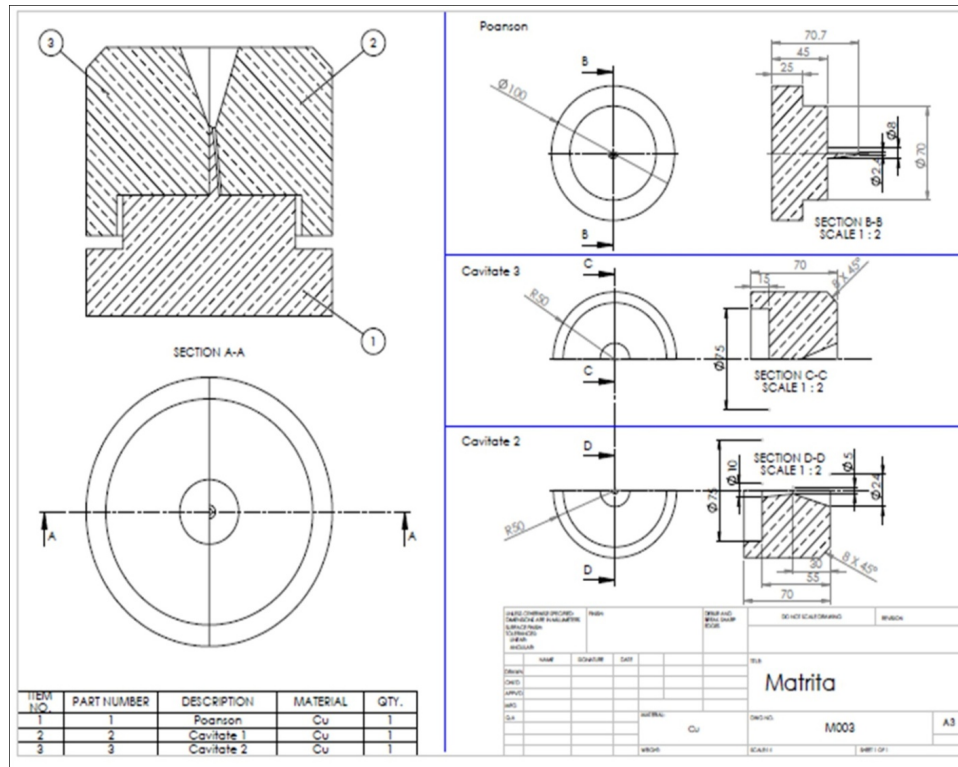


Figura 7.1. Desenul de execuție al matriței de cupru

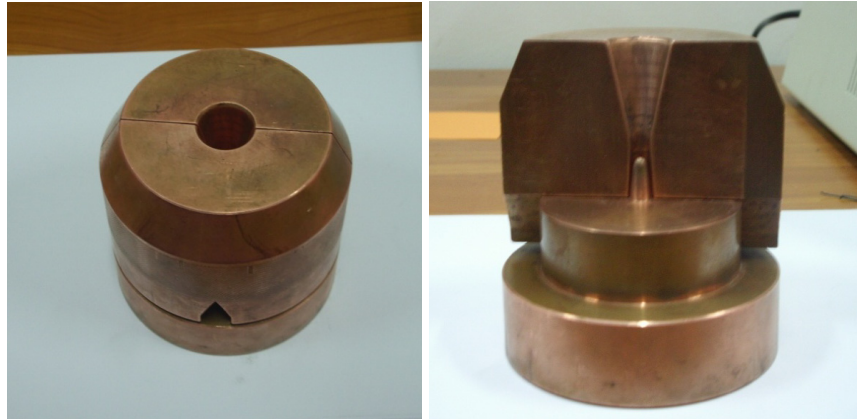


Figura 7.2. Matrița de cupru folosită pentru obținerea capacelor

În urma analizării ansamblului de proprietăți obținute, (prezentate în capitolele precedente), s-a selectat pentru obținerea capacelor aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$. S-a optat pentru acest aliaj întrucât o proporție de 3% at de crom asigură un optim între capacitatea de amorfizare și termostabilitatea –care se diminuează cu creșterea conținutului de crom- și proprietățile magnetice, mecanice și anticorozive superioare -care cresc odata cu creșterea conținutului de crom.

Ca și în cazul rodurilor, tehnologia de elaborare presupune parcurgerea următoarelor operații:

- Debitarea aliajului primar, astfel încât să se obțină bucăți de aproximativ 2 grame;
- Introducerea aliajului primar în creuzetul de cuarț;
- Încălzirea inductivă și topirea aliajului primar;
- Poziționarea relativă a creuzetului față de matrița de cupru și ejectarea topiturii în cavitatea matriței.

Principalii parametri de proces au fost:

- temperatura de elaborare, care este mai mare cu 100 °C decât temperatura de topire a aliajului;
- suprapresiunea aplicată topiturii: 0,5 atm;

Aliajul primar elaborat este debitat în bucăți, apoi topit sub un strat de flux de trioxid de bor. După ce aliajul este topit, la o temperatură cuprinsă între 1200-1300 °C, creuzetul este coborât în dreptul matriței și se aplica o presiune de 0,5 atm, iar topitura este ejectată în matriță. La turnarea capacului nu mai este nevoie de aspiratie cum a fost în cazul elaborării rodurilor, datorită capilarității matriței care permite aliajului topit să umple complet cavitatea matriței.

Prin turnarea în matriță s-au obținut jumătăți de capace cu raza de 4 mm, înălțime de 15 mm și grosimea peretelui de 1 mm, prezentate în figura 7.3.

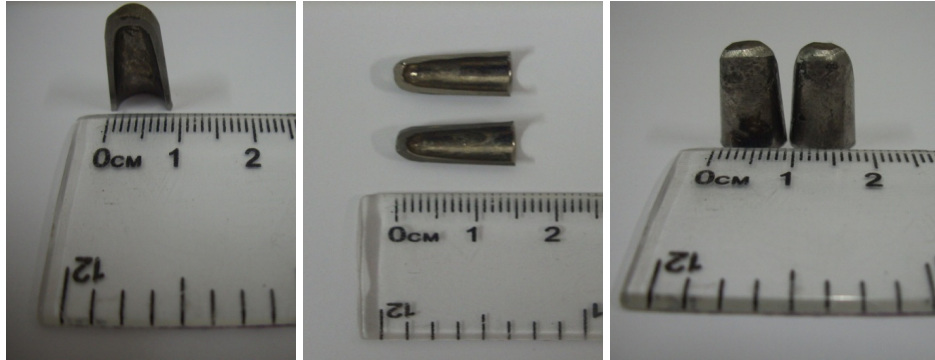


Figura 7.3. Imagini cu produsele obținute

În urma turnării în matrița de cupru prezentată anterior, s-a obținut produsul sub formă de capac în două jumătăți compacte și omogene. Aceste jumătăți au fost ulterior lipite, obținându-se în final capacul întreg (figura 7.4).



Figura 7.4. Produsul sub formă de capac obținut din aliaj amorf masiv

7.3 Caracterizarea structurală

Caracterizarea structurală a produsului obținut s-a determinat prin analiza structurală de raze X. Spectrul de difracție este prezentat în figura 7.5. Acesta prezintă, ca și în cazul rodului, două maxime largi, unul în jurul unghiului $2\theta = 20^\circ$, iar celălalt în jurul unghiului $2\theta = 35^\circ$. Acest lucru certifică starea structurală amorfă a capacului obținut.

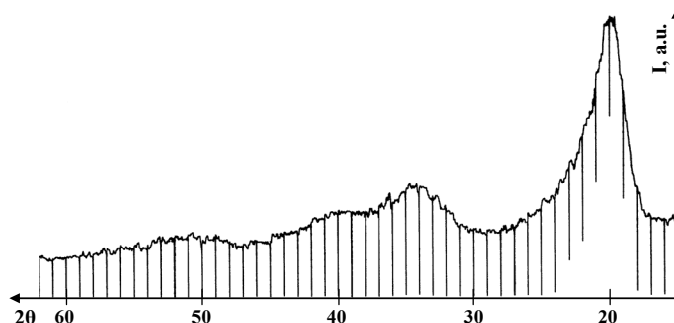


Figura 7.5. Spectrul de difracție de raze X pentru capacul din aliajul $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$

7.4 Caracterizarea magnetică

Capacitatea de ecranare a capacului obținut s-a realizat, prin măsurarea câmpului magnetic interior raportat la câmpul magnetic exterior. Standul folosit pentru experimentări (din dotarea laboratorului de la Facultatea de Fizică a Universității de Vest din Timișoara) permite măsurarea câmpului magnetic în interiorul unei incinte, la diferite valori ale câmpului magnetic exterior aplicat. Incinta reprezintă chiar capacul obținut. Standul de experiment, este prezentat în figura 7.6a.

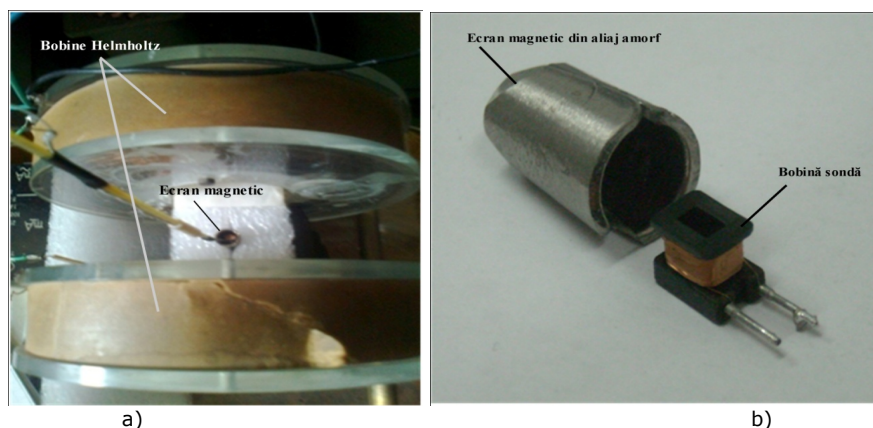


Figura 7.6. Stand experimental pentru determinarea capacității de ecranare

Astfel, se remarcă o pereche de bobine Helmholtz pentru generarea câmpului magnetic. În centrul ansamblului este fixat ecranul pe un suport de polistiren expandat. Pentru măsurarea câmpului magnetic în interiorul ecranului s-a utilizat o bobină sondă (figura 7.6.b), iar ansamblul ecran-bobină s-a orientat astfel încât axa sondei să fie situată pe direcția câmpului magnetic. Alimentând bobinele Helmholtz în curent alternativ (50 Hz) s-a determinat intensitatea câmpului magnetic în interiorul ecranului pentru valori diferite ale amplitudinii curentului de alimentare. Repetându-se măsurătorile pentru aceleași valori ale amplitudinii curentului, dar în

absența ecranului, s-au determinat valorile amplitudinale. Principiul metodei este prezentat succint în continuare.

Plasând o bobină multistrat cu „ n_{sp} ” spire într-un câmp magnetic variabil, în miezul acesteia se induce o tensiune electromotoare:

$$e(t) = -\frac{d\Phi_m}{dt} \quad (7.1)$$

unde Φ_m este fluxul magnetic total prin spirele bobinei. Dacă axa bobinei face unghiul α cu direcția câmpului \vec{H} , fluxul magnetic total prin spirele bobinei va fi:

$$\Phi_m(t) = n_{sp} \langle S \rangle \vec{H}(t) \cdot \vec{n} \quad (7.2)$$

unde \vec{n} este versorul axei bobinei, iar $\langle S \rangle$ aria medie a unei spire.

Corespunzător, semnalul $e(t)$ are forma din figura 7.7

$$e(t) = -\mu_0 \cdot n_{sp} \langle S \rangle \cos \alpha \omega \cdot H_0 \quad (7.3)$$

Pentru $\alpha = 0$, amplitudinea semnalului este:

$$e_0 = \mu_0 \cdot n_{sp} \langle S \rangle \omega \cdot H_0 \quad (7.4)$$

Prin urmare, pentru $\omega = \text{constant}$ (fixat), e_0 este o măsură directă a amplitudinii H_0 a câmpului aplicat. Valorile H_0 în absența ecranului se determină cunoscând amplitudinea I_0 a curentului prin bobinele Helmholtz.

$$H_0 = B_H \cdot I_0 \quad (7.5)$$

unde $B_H = 18073 \text{ Am}^{-1}/\text{A}$.

Așadar, valorile intensității câmpului în interiorul ecranului se vor determina pe baza relației:

$$H_{\text{int}} = \gamma \cdot H_0 \quad (7.6)$$

unde $\gamma = \frac{e^{\text{int}}}{e_0}$ este raportul amplitudinilor semnalelor furnizate de bobina

sondă în cele două situații. Rezultatele sunt prezentate în figura 7.8

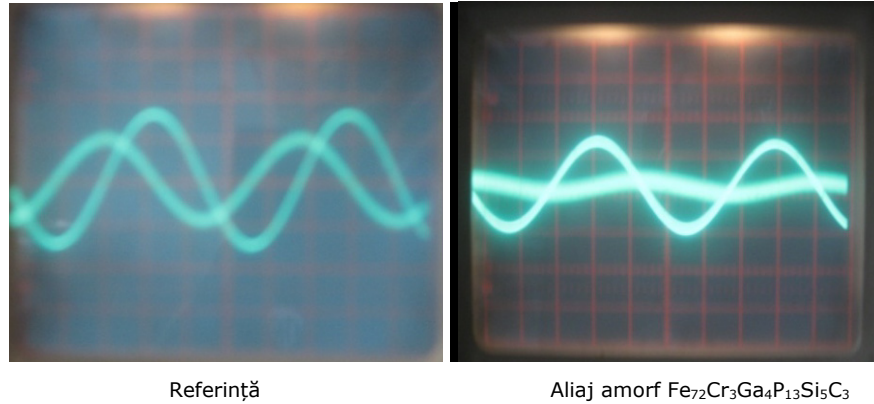


Figura 7.7. Semnalul tensiunii electromotoare

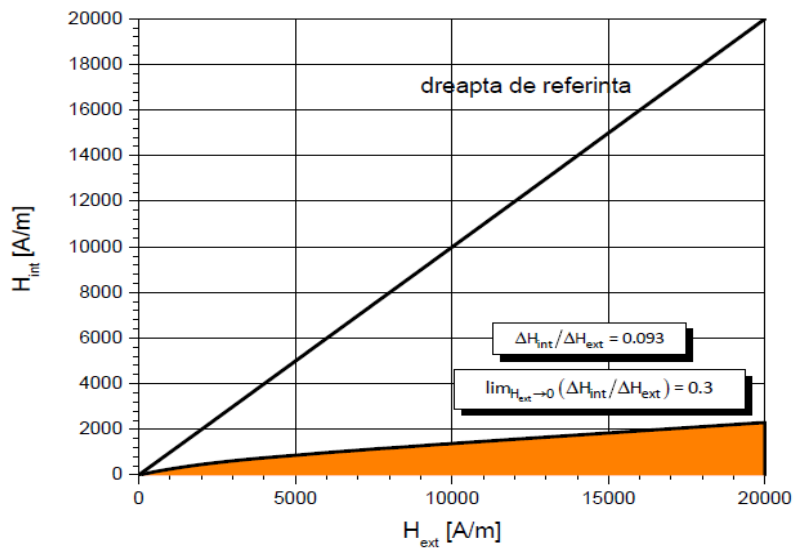


Figura 7.9. Exprimarea capacității de ecranare prin măsurarea câmpului magnetic interior raportat la câmpul magnetic exterior

Se constată că aliajul amorf asigură o capacitate bună de ecranare magnetică, în concordanță cu obiectivul urmărit.

7.5 Concluzii

Aliajele amorse feromagnetice prezintă un mare interes atât științific, dar și aplicativ datorită proprietăților magnetice deosebite, net superioare materialelor metalice feromagnetice clasice.

Obținerea produselor masive din aliaje feromagnetice cu structură amoră este posibilă prin procedee de turnare. S-a selectat pentru obținerea capacelor aliajul $Fe_{72}Cr_3Ga_4P_{13}Si_5C_3$. În cazul obținerii unor ecrane magnetice din aliaje feromagnetice amorse și masive s-a optat pentru un produs de tip capac, care se poate realiza prin turnare sub presiune. Tehnologia realizării unui astfel de produs va presupune într-o primă etapă elaborarea unui aliaj primar cu o compoziție chimică favorabilă amorfizării, iar în a doua etapă se va retopi aliajul primar și se va turna în matriță de cupru.

Testând capacitatea de ecranare a aliajelor amorse prin măsurarea câmpului magnetic interior raportat la câmpului magnetic exterior, s-a constatat că acestea prezintă o bună capacitate de ecranare.

CAPITOLUL 8. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

8.1 Concluzii finale

Lucrarea de față prezintă cercetările întreprinse asupra aliajelor din familia Fe-Cr-Ga-P-Si-C, în vederea obținerii unei game noi de aliaje amorfe masive feromagnetice moi. Scopul cercetărilor a fost direcționat în vederea îmbunătățirii performanțelor ecranelor magnetice prin utilizarea aliajelor metalice amorfe masive, urmărindu-se următoarele obiective principale:

- Elaborarea unui aliaj amorf feromagnetic masiv sub formă de bare (rod-uri) cu proprietăți magnetice moi și rezistență ridicată la coroziune;
- Caracterizarea aliajelor obținute din punct de vedere structural (difracție de raze X, analiză termică diferențială, microscopie optică, microscopie electronică cu baleaj), mecanic (compresiune, microduritate și nanoindentare), magnetic și al comportării la coroziune;
- Modelarea matematică a procesului de amorfizare a aliajelor amorfe masive;
- Obținerea unor produse tip ecran magnetic din aliaje amorfe masive feromagnetice.

Cercetările tezei se evidențiază în plan teoretic, experimental și aplicativ.

Studiile teoretice au constat în realizarea unor studii documentare care au permis stabilirea principalilor factori cinetici, tehnologici și metalurgici în vederea obținerii aliajelor amorfe masive.

Astfel, cercetările întreprinse au avut ca prim scop elaborarea unor aliaje amorfe masive rezistente la solicitări mecanice și la coroziune.

Rezultatele obținute se pot concretiza astfel:

- S-au elaborat cinci aliaje, în care s-a variat conținutul de crom în detrimentul conținutului de fier, având compoziția $Fe_{73-x}Cr_{2+x}Ga_4P_{13}Si_5C_3(x=0..4)$;
- S-a utilizat o tehnologie de elaborare a aliajelor amorfe masive în două etape:
 - a) în prima etapă au fost elaborate aliaje primare din materii prime ca Fe pur, Cr metalic, Ga, C, și feroaliaje $FeSi_{75}$ și FeP_{27} . Topirea materiilor prime s-a realizat prin inducție în creuzete de cuarț, sub un strat de flux de trioxid de bor pentru a împiedica impurificarea topiturii. Pentru omogenizarea compoziției chimice, aliajele obținute au fost retopite de patru ori.
 - b) a doua etapă a elaborării aliajelor metalice amorfe masive a constat în retopirea și turnarea aliajului primar prin presiune și aspirație, în matrița de cupru.

- Au fost obținute, prin această tehnologie, din fiecare aliaj primar roduri amorfe cu diametrul de 1 mm și o lungime variind între 20 și 30 mm;
- S-au efectuat investigații structurale prin microscopie electronică cu baleaj și difracție cu rază X. Pe baza acestei analize s-a observat că structura aliajelor primare este formată dintr-o matrice eutectică, soluție solidă pe bază de Fe și compuși chimici. Constituenții de fază s-au determinat prin difracția razelor X, evidențiindu-se ca faze cristaline Fe_2P , $FeGa_3$, Fe_3Si și Fe_0 . Compoziția chimică a fost determinată prin intermediul diagramelor EDX, și prin metode spectrale cu ajutorul unui echipament tip Quantovac, observându-se o ușoară creștere a conținutului de Ga și C, iar în compensație, o diminuare a conținutului de Cr. Spectrul de difracție de raze X pentru rodurile elaborate certifică structura amorfă.
- S-a determinat, prin metoda analizei de regresie, o ecuație ce exprimă influența compoziției chimice asupra capacității de amorfizare, aceasta fiind stabilită prin diferența dintre temperatura de cristalizare și temperatura de tranziție vitroasă, ΔT_x . Pentru aliajul din familia Fe-Cr-Ga-P-Si-C s-a studiat influența elementelor Ga, P, Si și C asupra capacității de amorfizare printr-un experiment factorial 2^n cu soft-ul Minitab. După introducerea datelor de intrare și ieșire s-au trasat următoarele reprezentări grafice pentru funcția de răspuns analizată: diagrama Pareto, graficul efectelor factorilor de influență, graficul de interacțiune între factorii de influență, graficul de contur al funcției de răspuns și graficul de optimizare. Astfel s-a constatat că un conținut mai ridicat de siliciu influențează negativ capacitatea de amorfizare. În urma analizei funcției de răspuns, o capacitate de amorfizare ridicată se obține atunci când în compoziție intră în jurul a 13 % at de fosfor, 4 % at de galiu, 5 % at siliciu și 3 % at de carbon.
- S-a elaborat un model de încredere al distribuției câmpului termic prin analiză cu element finit în rodul $Fe_{73}Cr_2Ga_4P_{13}Si_5C_3$, concluzionându-se că viteza de răcire medie de 12000 K/s, este suficient de mare pentru obținerea unui aliaj amorf masiv.
- Starea structurală a aliajelor metalice amorfe elaborate a fost pusă în evidență prin difracție de raze X. Spectrele de difracție prezintă două maxime largi, unul în jurul unghiului 2θ de 20° , iar celălalt în jurul unghiului 2θ de 35° .
- Au fost evidențiate evoluția stării structurale, ordinea de apariție și creșterea compușilor chimici prin analiza difractogramelor aliajelor încălzite în jurul temperaturii de cristalizare și menținute între 5-15 min.
- S-a determinat termostabilitatea aliajelor elaborate prin analiza termică diferențială. În urma prelucrării rezultatelor au fost determinate energiile de activare ale cristalizării și s-a constatat că acestea scad odată cu creșterea conținutului de crom de la 258,57 KJ/mol la 130,28 KJ/mol.
- S-au efectuat încercări de compresiune, microduritate și teste de nanoindentare pentru determinarea proprietăților mecanice ale aliajelor amorfe masive obținute și pentru a vedea modul de dependență al acestora de factorii compoziționali (s-a urmărit în special dependența proprietăților mecanice de conținutul în Cr al aliajelor).
- S-a constatat, prin încercări mecanice de compresiune și duritate că aliajele amorfe elaborate au caracteristici de rezistență ridicate ($R_m = 2497$ N/mm², $HV_{0,5} = 822$, $E = 301,78$ GPA), prezentând un comportament fragil. Comportamentul acestor aliaje din punct de vedere mecanic variază

semnificativ cu conținutul în crom. Un conținut redus de crom favorizează propagarea fisurilor și duce la scăderea rezistenței mecanice. Prin teste de microduritate și nanoduritate s-a observat că duritatea crește odată cu creșterea conținutului de crom.

- S-au determinat principalele caracteristici magnetice - câmpul coercitiv și intensitatea de magnetizare la saturație - rezultatele obținute ($H_c = 250 \dots 400 \text{ A/m}$, $\mu_0 M_{\text{sat}} = 0,70 \dots 1,12 \text{ T}$) au condus la concluzia că aliajele elaborate intră în categoria materialelor magnetice moi.
- S-a determinat influența principalelor elemente chimice asupra mărimilor magnetice. În acest scop a fost proiectat și realizat un stand de măsură în curent alternativ, la frecvențe de operare de 9 Hz și 50 Hz. Forma de bară și duritatea magnetică medie a aliajelor obținute a determinat alegerea unei variante constructive de tip circuit magnetic deschis. În urma rezultatelor obținute, s-a observat că, creșterea conținutului de Cr de la 3% at. la 4% at. determină:
 - a) scăderea câmpului coercitiv, de la 400 Am^{-1} în cazul aliajului $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ la 380 Am^{-1} pentru aliajul $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$;
 - b) creșterea intensității de magnetizare la saturație, de la $0,72 \text{ T}$ în cazul aliajului $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_3\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$ la $1,12 \text{ T}$ pentru aliajul $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{13}\text{Si}_5\text{C}_3$;
- S-a analizat comportamentul la coroziune al aliajelor elaborate într-un mediu agresiv prin încercări de rezistență în ceață salină. Aliaje amorse masive sub formă de roduri cu diametrul de 1 mm din familia Fe-Cr-Ga-P-Si-C au fost testate în ceață salină. Probele au fost suspendate în camera de ceață salină printr-un fir de nylon. Timpul de menținere a fost de 48 de ore într-un mediu coroziv cu o concentrație de 1 M NaCl, la temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$. S-a observat că aliajele amorse masive prezintă o rezistență la coroziune superioară celei unui oțel de uz general și aliajului cristalizat, grosimea stratului corodat fiind de $6 \text{ }\mu\text{m}$, față de $27 \text{ }\mu\text{m}$ în cazul aliajului cristalizat și $37 \text{ }\mu\text{m}$ pentru oțelul de uz general.
- S-a studiat influența conținutului de crom asupra comportamentului la coroziune. În urma testelor de coroziune în ceață salină și teste de electrocoroziune. A rezultat o îmbunătățire a rezistenței la coroziune a aliajelor amorse prin creșterea conținutului de crom, apreciindu-se că, un conținut de 6 % crom asigură un comportament la coroziune excepțional.

Un alt obiectiv major al tezei de doctorat se referă la obținerea unor produse tip ecran magnetic din aliaje amorse masive feromagnetice rezistente mecanic și în medii agresive. Experimentările efectuate s-au concretizat prin următoarele rezultate:

- proiectarea și executarea unor variante de matrițe metalice speciale pentru turnarea ecranelor magnetice prin diferite procedee.
- adoptarea unei tehnologii ce asigură o calitate superioară produsului turnat; forma de capac a fost turnată în două jumătăți compacte și omogene. Aceste jumătăți au fost ulterior lipite, obținându-se în final capacul întreg.
- capacele elaborate prezintă o bună capacitate de ecranare, suficientă pentru obiectivul urmărit.

8.2 Contribuții originale

Prin prisma obiectivelor propuse, precum și în urma rezultatelor cercetărilor teoretice și experimentale obținute pe parcursul elaborării tezei de doctorat, principalele contribuții personale pot fi sintetizate după cum urmează.

- Un studiu documentar privind stadiul actual al particularităților formării și stabilității structurii amorse, al capacității de amorfizare, al procesării și caracterizării principalelor familii de aliaje amorse masive, al metodelor și procedeele de obținere și al aplicațiilor actuale și potențiale.
- Producerea și caracterizarea unor aliaje amorse masive din familia $Fe_{73-x}Cr_{2+x}Ga_4P_{13}Si_5C_3$ ($x=0.4$), caracterizate printr-o îmbinare spectaculoasă de caracteristici magnetice moi, rezistente mecanic și la coroziune.
- Dezvoltarea unui procedeu și tehnologie de elaborare a rod-urilor din aliaje amorse feromagnetice ce au fost supuse brevetării. (cerere acceptată și publicată în Buletinul Oficial de Proprietate Industrială, cu numărul RO 00647/26 februarie 2011).
- Determinarea capacității de amorfizare pentru familiile de aliaje amorse masive feromagnetice cu rezistență mecanică și la coroziune ridicată, în funcție de proporția elementelor chimice componente.
- Stabilirea vitezei de răcire critice pentru obținerea structurii amorse la turnarea în matrițe metalice prin modelarea cu element finit.
- Determinarea caracteristicilor de rezistență și a modulului de elasticitate ale aliajelor amorse feromagnetice prin aplicarea testelor de nanoindentare.
- Studiul influenței cromului în aliajele amorse masive feromagnetice asupra caracteristicilor mecanice, magnetice și comportamentului la coroziune.
- Conceperea și realizarea unei matrițe metalice speciale pentru turnarea ecranelor magnetice.
- elaborarea unei tehnologii de fabricare, ce asigură o calitate superioară capacelor de ecranare magnetică.

O parte a cercetărilor efectuate au fost valorificate atât prin grantul de cercetare IDEI ID_ 18 cât și prin publicarea unui număr de 13 articole în reviste de specialitate, dintre care 5 în circuitul ISI și 2 în Bazele de Date Internaționale.

8.3 Direcții viitoare de cercetare

Rezultatele obținute deschid calea unei noi direcții privind dezvoltarea aliajelor amorse masive. Se pot aborda astfel următoarele direcții de cercetare:

- elaborarea și caracterizarea unor aliaje amorse masive cu dimensiuni mai mari și forme mai complexe;
- elaborarea și caracterizarea unor noi familii de aliaje amorse feromagnetice masive cu o gamă variată de proprietăți prin înlocuirea metaloizilor cu metale de tranziție (Co, Zr);
- obținerea și caracterizarea aliajelor feromagnetice nanocristaline prin devitrifierea controlată a aliajelor amorse masive.

Bibliografie

- [1] Codrean C., Șerban V.A., *Metale amorfe și nanocristaline*, Ed. Politehnica, Timișoara, 2007, pp. 9-114;
- [2] Inoue A., *Metallic glasses*, www.ijsst.go.jp;
- [3] Stași I.V., *Cercetări privind obținerea și caracterizarea unor sticle metalice din sistemul Cu-Zr-Me*, Teză de doctorat, Galați, 2010, pp. 1-165;
- [4] Basu J., Ranganathan S., *Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials*, Sadhana- Academy Proceeding in Engineering Science, Vol. 28 (3-4), 2003, pp.783-798;
- [5] Inoue A., *High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates (overview)*, Materials Transactions, JIM, Vol. 36, No.7, 1995, ISSUE 7, pp.866-875;
- [6] Inoue A., *Bulk amorphous and nanocrystalline alloys with high functional properties*, Materials Science and Engineering, Vol. 304-306, pp.1-10;
- [7] Babilas R., Nowosielski R., *Iron - based bulk amorphous alloys*, Archives of Materials Science and Engineering, Vol.44, pp. 5-27;
- [8] Suryanaryana C., Inoue A., *Bulk metallic glasses*, Ed. CRC Press, 2010, pp.1-523;
- [9] Drehman A.J., Greer A.L., Turnbull D., *Bulk formation of a metallic glass: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀*, Applied Physics Letters, Vol. 41, 1982, pp.3289-3291;
- [10] Kui H.W., *Formation of a bulk metallic glass by fluxing*, Applied Physics Letters, Vol. 45, 1984, pp. 615-616;
- [11] Schneider S., *Bulk metallic glasses*, Journal of Physics: Condensed Matter, 2001, pp.7723-7736;
- [12] N. Nishiyama, A. Inoue, *Glass-forming ability of Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ alloy with a low critical cooling rate of 0.067 K/s*, Applied Physics Letters, 2002, Vol. 80, No. 4, pp. 568-570;
- [13] Lu I.R., Wilde G., Gorler G.P., Willnecker R., *Thermodynamic properties of Pd-based glass-forming alloys*, Journal of Non-Crystalline solids, Vol. 250-52, 1999, pp. 577-681;
- [14] Greer A.L., Ma E., *Bulk metallic glasses: At the cutting edge of metals research*, MRS Bulletin, Vol. 32, 2007, pp. 611-615;
- [15] Wang W.H., Dong C., Shek C.H., *Bulk metallic glasses*, Materials Science and Engineering R, Vol. 44, 2004, pp. 45-89;
- [16] Rao B.R., *Bulk Metallic Glasses: Materials of Future*, DRDO Science Spectrum, 2009, pp. 212-218;
- [17] Inoue A., Takeuchi A., *Recent progress in bulk glassy alloys*, Materials Transactions, Vol. 43, 2002, pp. 1892-1906;
- [18] Inoue A., Takeuchi A., *Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys*, Materials Science and Engineering A 375-377, 2004, pp.16-30;

- [19] Gostin D., *Corrosion behaviour of Advanced Fe-Based Bulk Metallic Glasses*, Lucrare de dizertație, 2011, p.1-88;
- [20] Hasegawa R., *Glassy metals: magnetic, chemical and structural properties*, CRC Press, Florida, 2000;
- [21] Gâdea S., Petrescu M., Petrescu N., *Aliaje amorfe solidificate ultrarapid*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, Vol.1, 1988;
- [22] Trușculescu M., Șerban V.A., Trușculescu D., *Metale Amorfe*, Editura Tehnică, București, 1988;
- [23] Liță M., *Corelația între proprietățile magnetice ale aliajelor amorfe Fe-Cr-P cu unii parametrii metalurgici si tehnologici*, Teză de doctorat, Timișoara, 1998, pp. 5-171;
- [24] Turnbull D., *Thermodynamics and Kinetics of Formation of the Glass State*, Ed. J. A. Prins, New York, 1965, p. 41-56;
- [25] Cantor B., Cahn R.W., *Atomic diffusion in amorphous alloys*, Amorphous Metallic Alloys, Ed. F.E. Luborsky, London, U.K., 1983, pp. 487-505;
- [26] Horvath J., *Diffusion in amorphous alloys*, Diffusion in Solid Metals and Alloys, Ed. H. Meher, Landolt-Bornstein, New Series, Vol. 26, Berlin 1990, Germany, pp. 437-470;
- [27] Zollmer V., Ratzke K., Faupel F., *Diffusion and isotope effect in bulkmetallic glass-forming Pd-Cu-Ni-P alloys from the glass to the equilibrium melt*, Journal of Materials Research, 2003, Vol.18, pp. 2688-2696;
- [28] Nakajima H., Kojima T., Nonaka T., Zhang T., Inoue A., Nishiyama N., *Self-diffusion in $Zr_{55}Al_{10}Ni_{10}Cu_{25}$ and $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ bulk metallic glass*, Supercooled Liquid, Bulk Glassy and Nanocrystalline States of Alloys, Vol. 644, pp. L.2.2.1-L.2.2.10;
- [29] Inoue A., *Bulk Amorphous Alloys: Preparation and Fundamental Characteristics*, Materials Science Foundation, Ed. Trans Tech Publications, Zurich, 1998, pp.124;
- [30] Fielitz P., Macht M.P., Naundorf V., Frohberg G., *Diffusion in ZrTiCuNiBe bulk glasses at temperatures around the glass transition*, Journal of Non-Crystalline solids, 1999, Vol. 250-252, pp. 674-678;
- [31] Sjogren L., *Temperature dependence of viscosity near the glass transition*, Z Phys., Vol B 79, 1990, pp. 5-13;
- [32] Haruyama O., Kimura H.M., Inoue A., *Thermal stability of Zr-based glassy alloys examined by electrical resistance measurement*. Materials Transactions JIM, Vol. 37, 1996, pp. 1741-1747;
- [33] Miller M., Liaw P., *Bulk Metallic Glasses An Overview*, Ed. Springer Science+Business Media, LLC, 2008, pp. 1-227;
- [34] Inoue A., Shen B., Takeuchi A., *Developments and applications of bulk glassy alloys in late transition metal base system*, Materials Transactions JIM, Vol 47, 2006, pp.1275-1285;
- [35] Inoue A., Shinohara Y., Gook J.S., *Thermal and magnetic properties of bulk Fe based glassy alloys prepared by copper mold casting*, Materials Transactions JIM, Vol. 36(12), 1995, pp. 1427-1433;

- [36] Inoue A., Katsuya A., *Multicomponent Co-based amorphous alloys with wide supercooled liquid region*, Materials Transactions JIM, Vol. 37(6), 1996, pp.1332–1336;
- [37] Inoue A., Kim S.G., Japan Patent, P2000-345309A ;
- [38] Inoue A., Zhang T., Kurosaka K., Zhang W., *High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti-Be system*, Materials Transactions, Vol 42, 2001, pp.1800–1804;
- [39] Borugă T, Teză de doctorat, Ed. Politehnica, Timișoara, 2001;
- [40] Lu Z.P., Liu C.T., Thompson J.R., Porter W.D., *Structural amorphous steels*, Physical Review Letters, Vol. 92, 2004, 245503;
- [41] Ponnambalam V., Poon S.J., Shiflet, Keppens G.J., Taylor V.M., Petculescu R.G., *Synthesis of iron-based bulk metallic glasses as nonferromagnetic amorphous steel alloys*, Applied Physics Letters, Vol. 83, 2003, pp. 1131–1133;
- [42] Lu, Liu C.T., Porter W.D., *Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses*, Applied Physics Letters, Vol. 83, 2003, pp. 2581–2583;
- [43] Ponnambalam V., Poon S.J., Shiflet G.J., *Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter*, Journal of Materials Research, Vol. 19, 2004, pp.1320–1323;
- [44] Inoue A., Shen B.L., Chang C.T., *Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000 MPa*, Intermetallics, Vol. 14, 2006, pp. 936-944;
- [45] Gu X.J., Poon S.J., Shiflet G.J., *Mechanical properties of iron-based bulk metallic glasses*, Journal of Materials Research, Vol. 22, 2007, pp. 344–351;
- [46] Stoica M, Degmova J., Roth S., Eckert J., Grahl H., Schultz L., Yavari A., Kvik A., Heunen A., *Magnetic properties and phase transformations of bulk amorphous Fe-Based alloys obtained by different techniques*, Materials Transactions, Vol. 43, 2002, pp. 1966–1973;
- [47] Stoica M., Eckert J., Roth S., Zhang Z., Schultz L., Wang W., *Mechanical behavior of $Fe_{65.5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5.5}$ bulk metallic glass*. Intermetallics Vol. 13, 2005, pp.764 – 769;
- [48] Pang S., Zhang T., Asami K., Inoue A., *Effects of chromium on the glass formation and corrosion behavior of bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys*, Materials Transactions JIM , Vol. 43, 2002, pp. 2137–2142;
- [49] Shen J., Chen Q. J., Sun J. F., Fan H. B., Wang G., *Exceptionally high glass forming ability of an FeCoCrMoCBy alloy*. Applied Physics Letters, Vol. 86, 2005;
- [50] Stoica M., Hajlaoui K., Lemoulec A., Yavari, A., *New ternary Fe-based bulk metallic glass with high boron content*. Philosophical Magazine Letters, Vol. 86, 2006, pp. 267–275;
- [51] Stoica M., Hajlaoui K., Das J., Eckert J., Yavari A. R., *FeNbB bulk metallic glass with high boron content*, Reviews on Advanced Materials Science, Vol. 18, 2008, pp. 61–65;
- [52] Hashimoto K., Whitney W.R., Award Lecture: *In pursuit of new corrosion-resistant alloys*, 2002, Corrosion 58, 715–72;
- [53] SerbanV. A., *Studii și cercetări asupra materialelor amorfe feroase cu proprietăți magnetice deosebite*, Teză de doctorat, Timișoara, 1991, pp. 6-191;

- [54] W.L. Johnson, Bulk Amorphous Metal—An Emerging Engineering Material, JOM, March 2002, p. 40-43;
- [55] Yang, B., Liu C.T., Nieh T.G., *Unified equation for the strength of bulk metallic glasses*, 2006, Appl. Phys. Lett. 88: 221911-1-221911-3;
- [56] Gilbert C.J., Lippmann J.M., Ritchie R.O., *Fatigue of a Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk amorphous metal: Stress/life and crack-growth behavior*, Scripta Mater. 38: 537-542;
- [57] Flores K.M., W. L. Johnson, and R. H. Dauskardt, Fracture and fatigue behavior of a Zr-Ti-Nb ductile phase reinforced bulk metallic glass matrix composite, *Scripta Mater.* 49, 1181-1187 (2003).
- [58] Yokoyama Y., Nishiyama N., Fukaura K., Sunada H., *Fatigue properties and microstructures of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk glassy alloys*, 2000, Mater. Trans. JIM 41: 675-680;
- [59] Gilbert C.J., Schroeder V., Ritchie R.O., *Mechanisms for fracture and fatigue-crack propagation in a bulk metallic glass*, 1999, Metall. Mater. Trans. A 30: 1739-1753;
- [60] Peter W.H., *Fatigue Behavior of A Zirconium-Based Bulk Metallic Glass*, Dissertation, 2005;
- [61] Shen, T.D., He Y., Schwarz R.B., *Bulk amorphous Pd-Ni-Fe-P alloys: Preparation and characterization*, 1999, J. Mater. Res. 14: 2107-2115;
- [62] Yavari A.R., Nikolov N., Nishiyama N., Zhang T., Inoue A., Uriarte J.L., Heunen G., *The glass transition of bulk metallic glasses studied by realtime diffraction in transmission using high-energy synchrotron radiation*, 1999, Mater. Sci. Eng. A 375-377: 709-712,
- [63] Hajlaoui K., Benameur T., Vaughan G., Yavari A.R., *Thermal expansion and indentation-induced free volume in Zr-based metallic glasses measured by real-time diffraction using synchrotron radiation*, 2004, Scr. Mater. 51: 843-848;
- [64] Louzguine-Luzgin D., Inoue A., Yavari A.R., Vaughan G., *Thermal expansion of a glassy alloy studied using a real-space pair distribution function*, 2006, Appl. Phys. Lett. 88: 121926-1-121926-3;
- [65] Martienssen W., Warlimont H., *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Berlin, Germany: Springer, 2005;
- [66] Louzguine D.V., Yavari A.R., Ota K., Vaughan G., Inoue A, *Synchrotron X-radiation diffraction studies of thermal expansion, free volume change and glass transition phenomenon in Cu-based glassy and nanocomposite alloys on heating*, 2005, J. Non-Cryst. Solids 351:1639-1645;
- [67] Louzguine-Luzgin D., Inoue A., Yavari A.R., Vaughan G., *Thermal expansion of a glassy alloy studied using a real-space pair distribution function*, 2006, Appl. Phys. Lett. 88: 121926-1 - 121926-3;
- [68] Lin T., Bian X.F., Jiang J., *Relation between calculated Lennard-Jones potential and thermal stability of Cu-based bulk metallic glasses*, 2006, Phys. Lett. A 353: 497-499;

- [69] Li G., Li Y.C., Jiang Z.K., Xu T., Huang L., Liu J., Zhang T., Liu R.P., *Elasticity, thermal expansion and compressive behavior of Mg₆₅Cu₂₅Tb₁₀ bulk metallic glass*, 2009, *J. Non-Cryst. Solids* 355: 521-524;
- [70] Lu I.R., Gorler G.P., Fecht H.-J., Willnecker R., *Investigation of specific heat and thermal expansion in the glass-transition regime of Pd-based metallic glasses*, 2000, *J. Non-Cryst. Solids* 274: 294-300;
- [71] Haruyama, O., H.M. Kimura, A. Inoue, and N. Nishiyama (2000). *Change in electrical resistivity associated with the glass transition in a continuously cooled Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ melt*, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 76, pp 2026-2028.
- [72] Chen H.S., *The influence of structure on electrical resistivities of Pd-Au-Si and Au-Ge-Si glass forming alloys*, 1980, *Solid State Commun.* 33:915-919;
- [73] Haruyama O., Kimura H.M., Nishiyama N., Inoue A., *Change in electron transport property after glass transition in several Pd-based metallic glasses*, 1999, *J. Non-Cryst. Solids* 250-252: 781-785;
- [74] Haruyama O., Annoshita N., Kimura H.M., Nishiyama N., Inoue A., *Anomalous behavior of electrical resistivity in glass transition region of a bulk Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ metallic glass*, 2002, *J. Non-Cryst. Solids* 312-314: 552-556;
- [75] Haruyama O., Kimura H.M., Inoue A., Nishiyama N., *Change in electrical resistivity associated with the glass transition in a continuously cooled Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ melt*, 2000, *Appl. Phys. Lett.* 76: 2026-2028;
- [76] Mattern N., Kuhn U., Hermann H., Roth S., Vinzelberg H., Eckert J., *Thermal behavior and glass transition of Zr-based bulk metallic glasses*, 2004, *Mater. Sci. Eng. A* 375-377: 351-354;
- [77] Qin C. L., Zhang W., Kimura H., Asami K., Inoue A., *New Cu-Zr-Al-Nb bulk glassy alloys with high corrosion resistance*, 2004, *Mater. Trans.* 45(6), 1958-1961;
- [78] Pang S.J., Zhang T., Asami K., Inoue A., *Formation of bulk glassy Fe_{75-x-y}Cr_xMo_yC₁₅B₁₀ alloys and their corrosion behavior*, 2002, *J. Mater. Res.* 17(3), 701-704;
- [79] Qiao D.C., Liaw P.K., Liu C.T., Morrison M., Buchanan R.A., Brooks C.R., Unpublished;
- [80] Habazaki H., Ukai H., Izumiya K., Hashimoto K., *Corrosion behaviour of amorphous Ni-Cr-Nb-P-B bulk alloys in 6M HCl solution*, 2001, *Mater. Sci. Eng. A* 318 (1-2). 77-86;
- [81] Liquidmetal Technologies homepage, <http://www.liquidmetal.com>;
- [82] Kakiuchi H., Inoue A., Onuki M., Takano Y., Yamaguchi T., *Application of Zr-based bulk glassy alloys to golf clubs*, 2001, *Mater. Trans.* 42: 678-681;
- [83] Sharma P., Zhang W., Amiya K., Kimura H.M., Inoue A., *Nanoscale patterning of Zr-Al-Cu-Ni metallic glass thin films deposited by magnetron sputtering*, 2005, *J. Nanosci. Nanotech.* 5: 416-420;
- [84] Ishida M., Takeda H., Watanabe D., Amiya K., Nishiyama N., Kita K., Saotome Y., Inoue A., *Fillability and imprintability of high-strength Ni-based bulk metallic glass prepared by the precision die-casting technique*, 2004, *Mater. Trans.* 45: 1239-1244;

- [85] Ishida M., Takeda H., Nishiyama N., Kita K., Shimizu Y., Saotome Y., Inoue A., *Wear resistivity of super-precision microgear made of Ni-based metallic glass*, 2007, Mater. Sci. Eng. A 449-451: 149-154;
- [86] Schroers J., Nguyen T., O’Keeffe S., Desai A., *Thermoplastic forming of bulk metallic glass – Applications for MEMS and microstructure fabrication*, 2007, Mater. Sci. Eng. A 449-451: 898-902;
- [87] Inoue A., Shen B.L., Takeuchi A., *Developments and applications of bulk glassy alloys in late transition metal base system*, 2006, Mater. Trans. 47: 1275-1285;
- [88] Son K., Soejima H., Nishiyama N., Wang X.M., Inoue A., *Process development of metallic glass wires by a groove quenching technique for production of coil springs*, 2007, Mater. Sci. Eng. A 449-451: 248-252;
- [89] Soejima H., Nishiyama N., Takehisa H., Shimanuki M., Inoue A., *Viscous flow forming of Zr-based bulk metallic glasses for industrial products*, 2005, J. Metastable Nanocryst. Mater. 24-25: 531-534;
- [90] Nishiyama N., Amiya K., Inoue A., *Recent progress of bulk metallic glasses for strain-sensing devices*, 2007, Mater. Sci. Eng. A 449-451: 79-83;
- [91] Nishiyama N., Amiya K., Inoue A., *Novel applications of bulk metallic glass for industrial products*, 2007, J. Non-Cryst. Solids 353: 3615-3621;
- [92] Ma C.L., Nishiyama N., Inoue A., *Fabrication and characterization of Coriolis mass flowmeter made form Ti-based glass tubes*, 2005, Mater. Sci. Eng. A 407: 201-206;
- [93] Jayaraj J., Kim Y.C., Seok H.K., Kim K.B., Fleury E., *Development of metallic glasses for bipolar plate applications*, 2007, Mater. Sci. Eng. A 449-451: 30-33;
- [94] Inoue A., Shimizu T., Yamaura S., Fujita Y., Takagi S., Kimura H.M., *Development of glassy alloys separators for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)*, 2005, Mater. Trans. 46:1706-1710;
- [95] Sistiaga M, Pierna A.R., *Application of amorphous materials for fuel cells*, 2003, J. Non-Cryst. Solids 329: 184-187;
- [96] Nishiyama N., Amiya K., Inoue A., *Bulk metallic glasses for industrial products: New structural and functional applications*, In *Amorphous and NanoCrystalline Metals*, Symposium Proceedings, eds. R. Busch, T.C. Hufnagel, J. Eckert, A. Inoue, W.L. Johnson, A.R. Yavari, Vol. 806, 2004, pp. 387-392;
- [97] Yoshida S., Mizushima T., Hatanai T., Inoue A., *Preparation of new amorphous powder cores using Fe-based glassy alloys*, 2000, IEEE Trans. Magn. 36: 3424-3429;
- [98] Zhu S.L., Wang X.M., Qin F.X., Inoue A., *A new Ti-based bulk glassy alloy with potential for biomedical application*, 2007, Mater. Sci. Eng. A 459: 233-237;
- [99] Cantor B., *Novel Nanocrystalline Alloys and Magnetic Nanomaterials*, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2005, ISBN 0750310022, pp. 295-301;
- [100] Herzer G., *Nanocrystalline soft magnetific alloys*, Handbook of Magnetic Materials, 1997, pp. 417-420;
- [101] Buzdugan D., Şerban V.-A., Codrean C., Uţu I.D., Opreş C., *“Experiments regarding the elaboration of ferromagnetic bulk nanocrystalline alloys”*, Scientific

Bulletin of "Politehnica" University of Timișoara, Transactions on Mechanics, ISSN: 1224-6077, Ed. Politehnica Timișoara, Roumania, vol. 54, no. Special ISSUE 1, Nov. 2009, pp. 7-12;

[102] Buzdugan D., Codrean C., Șerban V.-A. and Uțu I.D., "Obtaining Ferromagnetic Bulk Nanocrystalline Alloys with High Mechanical Strength", Annals of DAAAM for 2010 and Proceedings of the 21th International DAAAM Symposium Intelligent Manufacturing and Automation: Focus on Interdisciplinary Solution, DAAAM, ISSN: 1726-9679, vol 21, nr 1. 20-23 October, 2010, Zadar, Croatia, pp. 1455-1456;

[103] Șerban V.-A., Buzdugan D., Codrean C., Uțu I.D., "Technology of obtaining bulk nanocrystalline alloys by devitrifications of Fe-Cr-Ga-P-Si-C bulk amorphous alloys", Modern Technologies, Quality and Innovation, ModTech 2011, Vadul lui Vodă, Chișinău, Republic of Moldova, ISSN: 2069-6736, Volume II, 25-27 Mai, 2011, pp. 997-1000;

[104] Petzold J., Klingner R., PCIM Europe 6, 2000;

[105] Petzold J., Joint European Magnetic Symposia JEMS'01, Grenoble 2001;

[106] Petzold J., *Advantages of softmagnetic nanocrystalline materials for modern electronic applications*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, pp. 84-89;

[107] Li Y., Ng S.C., Ong K., Hng H.H., Goh T.T., *Glass forming ability of bulk glass forming alloys*, 1997, Scripta Mater. 36: 783-787;

[108] Nascimento M.L.F., Souza L.A., Ferreira E.B., Zanotto E.D., *Can glass stability parameters infer glass forming ability?*, 2005, J. Non-Cryst. Solids 351: 3296-3308;

[109] Turnbull D., *Under what conditions can a glass be formed?*, 1969, Contemp. Phys. 10: 473-483;

[110] Lu Z.P., Tan H., Li Y., Ng S.C., *The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses*, 2000, Scripta Mater. 42: 667-673;

[111] Lu Z.P., Li Y., Ng S.C., *Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys*, 2000, J. Non-Cryst. Solids 270: 103-114;

[112] Inoue A., Takeuchi A., Zhang T., *Ferromagnetic bulk amorphous alloys*, 1998, Metallurgical and Materials Transactions A 29: 1779-1793;

[113] Inoue A., Zhang A., Masumoto T., *Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region*, 1990, Mater. Trans. JIM 31: 177-183;

[114] Waniuk T.A., Schroers J., Johnson W.L., *Critical cooling rate and thermal stability of Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloys*, 2001, Appl. Phys. Lett. 78: 1213-1216;

[115] Inoue A., Zhang W., Zhang T., Kurosaka K., *High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems*, 2001, Acta Mater. 29: 2645-2652;

[116] Inoue A., Zhang W., Zhang T., Kurosaka K., *Formation and mechanical properties of Cu-Hf-Ti bulk glassy alloys*, 2001, J. Mater. Res. 16: 2836-2844;

- [117] Shen T.D., Schwarz R.B., *Bulk amorphous Pd-Ni-Fe-P alloys: Preparation and characterization*, 1999, J. Mater. Res. 14: 2107-2115;
- [118] Shen T.D., Schwarz R.B., *Bulk ferromagnetic glasses prepared by flux melting and water quenching*, 1999, Appl. Phys. Lett. 75: 49-52;
- [119] Murty B.S., Hono K., *Formation of nanocrystalline particles in glassy matrix in melt-spun Mg-Cu-Y based alloys*, 2000, Mater. Trans. JIM 41: 1538-1544;
- [120] Lu I.R., Wilde G., Gorler G.P., Willnecker R., *Thermodynamic properties of Pd-based glass-forming alloys*, 1999, J. Non-Cryst. Solids 250-252: 577-581;
- [121] Liu Z.P., Liu C.T., *A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses*, 2002, Acta Mater. 50: 3501-3512;
- [122] Liu Z.P., Liu C.T., *Glass formation criterion for various glass-forming systems*, 2003, Phys. Rev. Lett. 91: 115505;
- [123] Liu Z.P., Tan H., Li Y., Ng S. C., *The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses*, Scripta. Mater. 42, 2000, pp. 667-673;
- [124] Polk D.E., *Structure of glassy metallic alloys*, 1972, Acta Metall. 20: 485-491;
- [125] Nagel S.R., Tauc J., *Nearly-free-electron approach to theory of metallic glass alloys*, 1975, Phys. Rev. Lett. 35: 380-383;
- [126] Chen H.S., Park B.K., *Role of chemical bonding in metallic glasses*, 1973, Acta Metall. 21: 395-400;
- [127] Dubey K.S., Ramachandrarao P., *Phase-diagram features and glass forming ability of liquid-quenched binary alloys*, 1990, Int. J. Rapid Solidif. 5: 127-135;
- [128] Ramachandrarao P., *On glass-formation in metal-metal systems*, 1980, Z. Metallkd. 71: 172-177;
- [129] Egami T., Waseda Y., *Atomic size effect on the formability of metallic glasses*, 1984, J. Non-Cryst. Solids 64: 113-134;
- [130] Whang S.H., *New prediction of glass-forming ability in binary-alloys using a temperature composition map*, 1983, Mater. Sci. Eng. 57: 87-95;
- [131] Amiya K., Inoue A., *Preparation of bulk glassy Mg₆₅Y₁₀Cu₁₅Ag₅Pd₅ alloy of 12 mm in diameter by water quenching*, 2001, Mater. Trans. 42: 543-545;
- [132] Chen H.S., *Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses*, 1974, Acta Metall. 22: 1505-1511;
- [133] Drehman A.J., Greer A.L., Turnbull D., *Bulk formation of a metallic glass: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀*, 1982, Appl. Phys. Lett. 41: 716-717;
- [134] Kui H.W., Greer A.J., Turnbull D., *Formation of bulk metallic glass by fluxing*, 1984, Appl. Phys. Lett. 45: 615-616;
- [135] Inoue A., Zhang T., Nishiyama N., Ohba K., Masumoto T., *Preparation of 16 mm diameter rod of amorphous Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} alloy*, 1993, Mater. Trans. JIM 34: 1234-1237;
- [136] Peker A., Johnson W.L., *A highly processable metallic glass: Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}*, 1993, Appl. Phys. Lett. 63: 2342-2344;
- [137] Shen T.D., He Y., Schwarz R.B., *Bulk amorphous Pd-Ni-Fe-P alloys: Preparation and characterization*, 1999, J. Mater. Res. 14: 2107-2115;

- [138] Inoue A., Nakamura T., Nishiyama N., Masumoto T., *Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method*, 1992, Mater. Trans. JIM 33: 937-945;
- [139] Inoue A., Nakamura T., Sugita T., Zhang T., Masumoto T., *Bulky La-Al-TM (TM = Transition Metal) amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method*, 1993, Mater. Trans., JIM 34: 351-358;
- [140] Inoue A., Shinohara Y., Yokoyama Y., Masumoto T., *Solidification analysis of bulky $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ glass produced by casting into wedge-shape copper mold*, 1995, Mater. Trans., JIM 36: 1276-1281;
- [141] Ma H., Ma E., Xu J., *A new $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$ bulk metallic glass with strong glass-forming ability*, 2003, J. Mater. Res. 18: 2288-2291;
- [142] Amiya A., Inoue A., *Formation the thermal stability of Ca-Mg-Ag-Cu bulk glassy alloys*, 2002, Mater. Trans. 43: 2578-2581;
- [143] Park E.S., Kim D.H., *Formation of Ca-Mg-Zn bulk glassy alloy by casting into cone-shaped copper mold*, 2004, J. Mater. Res. 19: 685-688;
- [144] Yokoyama Y., Mund E., Inoue A., Shultz L., *Production of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ glassy alloy rod of 30 mm in diameter by a cap-cast technique*, 2007, Mater. Trans. 48: 3190-3192;
- [145] Inoue A., Zhang T., *Fabrication of bulky Zr-based glassy alloys by suction casting into copper mold*, 1995, Mater. Trans., JIM 36: 1184-1187;
- [146] Figueroa I.A., Carroll P.A., Davies H.A., Jones H., Todd I., *Preparation of Cu-based bulk metallic glasses by suction casting*. In *SP-07, Proceedings of the Fifth Decennial International Conference on Solidification Processing*, Sheffield, U.K., 2007, pp. 479-482;
- [147] Gu X., Xing L.Q., Hufnagel T.C., *Glass-forming ability and crystalization of bulk metallic glass $(Hf_xZr_{1-x})_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$* , 2002, J. Non-Cryst. Solids 311: 77-82;
- [148] Lynch R.F., Olley R.P., Gallagher P.C.J., *Squeeze casting of brass and bronze*, 1975, Trans. AFS 83: 561-568;
- [149] Zhang T., Inoue A., *Mechanical properties of Zr-Ti-Al-Ni-Cu bulk amorphous sheets prepared by squeeze casting*, 1998, Mater. Trans., JIM 39: 1230-1237;
- [150] Kang H.G., Park E.S., Kim W.T., Kim D.H., Cho H.K., *Fabrication of bulk Mg-Cu-Ag-Y glassy alloy by squeeze casting*, 2000, Mater. Trans., JIM 41: 846-849;
- [151] Flemings M.C., *Solidification Processing*, New York: McGraw-Hill;
- [152] Abbaschian R., Abbaschian L., Reed-Hill R.E., *Physical Metallurgy Principles*, 4th edn. Stamford, 2009, CT: CENGAGE Learning;
- [153] Inoue A., *Bulk amorphous alloys: Preparation and Fundamental Characteristics*, p. 33, 1998, Uetikon-Zurich, Switzerland: Trans Tech Publications;
- [154] Tamura T., Amiya K., Rachmat R.S., Mizutani Y., Miwa K., *Electromagnetic vibration process for producing bulk metallic glasses*, 2005, Nat. Mater. 4: 289-292;
- [155] Șerban V.-A., Codrean C., Buzdugan D., Uțu I.D., "Formation of ferromagnetic bulk amorphous $Fe_{70}Cr_6Ga_4P_{12}Si_5C_3$ alloys", *Optoelectronics and Advanced materials – Rapid Communication*, JOAM, ISSN 1842-6573, Vol 4, nr 7, July 2010, pp. 934-938;

- [156] Șerban V.-A., Codrean C., Uțu I.D., Buzdugan D., "Bulk Amorphous Metal Products – Technological Solution For Obtaining of Miniaturized Components", 6th INTERNATIONAL CONFERENCE on Energy, Environment, Ecosystem and Sustainable Development, WSEAS, ISSN: 1792-5924, Timisoara, 21-23 October, 2010, pp 170-175;
- [157] Buzdugan D., Codrean C., Vodă M., Șerban V.-A., "A mathematical model for determination of glass forming ability based on the chemical composition of ferromagnetic bulk amorphous alloys", 4th International Conference on Advanced Materials and Structures, AMS '11, Timisoara, Romania, 27-28 October, 2011;
- [158] Radu B., Buzdugan D., Codrean C., Șerban V.-A., "Simulation of Thermal Field in $Fe_{73}Cr_2Ga_4P_{13}Si_5C_3$ Bulk Metallic Glasses", 4th International Conference on Advanced Materials and Structures, AMS '11, Timisoara, Romania, 27-28 October, 2011;
- [159] Codrean C., Șerban V.-A., Buzdugan D., Uțu I.D., "Experiments regarding the elaboration of bulk amorphous soft magnetic iron based alloys as rod shape", Scientific Bulletin of "Politehnica" University of Timișoara, Transactions on Mechanics, ISSN: 1224-6077, Ed. Politehnica Timișoara, Roumania, vol. 53, no. 4, Nov. 2008, pp. 16-19;
- [160] Box E.P. George, Hunter J. Stuart, Hunter G. William, *Statistics for Experiments*, 2005, New Jersey: John Willey and Sons, Inc.;
- [161] Dean A., Voss D., *Design and Analysis of Experiments*, 1999, New York: Springer;
- [162] Wu C.F., Hamada M., *Experiments: planning, analysis, and parameter design optimization*, 2000, New York: Wiley – Interscience;
- [163] Connor W.S., Zelen M., *Fractional factorial experiment designs for factors at three-levels*, 1959, Washington: U.S. Gov.;
- [164] Radu B., *A Mathematical Model of Heat Developed During Conventional Friction Welding*, 1999, Buletinul Științific al Universității "Politehnica" din Timișoara, Tom 44(58), Mecanica, Fascicola 2, 205-210;
- [165] Radu B., *A Mathematical Model of Thermal Field During Continuous Friction Welding*, 1999, Buletinul Științific al Universității "Politehnica" din Timișoara, Tom 44(58), Mecanica, Fascicola 2, 211-216;
- [166] Radu B., Belgiu G., *Thermal Evolution Model for Dissimilar Friction Welded Joints*, 1999, Buletinul Științific al Universității "Politehnica" din Timișoara, Tom 43(57), Mecanica, Fascicola 1, 245-253;
- [167] Radu B., *Modelarea matematică a câmpului termic în cazul îmbinărilor disimilare sudate prin frecare*, A IV-a conferință, cu participare internațională "Tehnologii și metode moderne de proiectare în construcția de mașini", Craiova 16-17 octombrie 1998, Vol. III, pp. 48-53;
- [168] Radu, B., Codrean, C., *Finite element modeling of thermal field developed in induction brazing of stainless steels with quasi-amorphous brazing alloys*, M.T.P., IXth Edition Timișoara academic Days International Symposium, May 26-27, 2005, p.67-72;

- [169] Codrean Cosmin, *Cercetări privind procesul de lipire tare cu aliaje amorfe a oțelurilor inoxidabile și refractare*, teză de doctorat, Timișoara, 2005.
- [170] V.-A. Șerban, D. Buzdugan, C. Codrean and M. Liță, *Crystallization behaviour of $Fe_{72}Cr_3Ga_4P_{13}Si_5C_3$ bulk amorphous alloy*, *Metalurgia International*, ISSN: 1582-2214, vol 16, Special ISSUE no. 4, 2011, pp. 85-88.
- [171] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939), pp. 1103–1112.
- [172] Chicot, D.; Roudet, F.; Soom, A. & Lesage J. *Interpretation of instrumented hardness measurements on stainless steel with different surface preparations*. *Surface Engineering*, Vol. 23, No. 1, 2007, pp 32-39.
- [173] Mocanu D.R, *Încercarea materialelor*, vol 1, Editura Tehnică, București 1982
- [174] Long Z.L., Y. Shao, X.H. Deng, Z.C. Zhang, Y. Jiang, P. Zhang, B.L. Shen, A. Inoue *Cr effects on magnetic and corrosion properties of Fe-Co-Si-Be-Nb-Cr bulk glassy alloys with high glass-forming ability* *Intermetallics* 15 (2007) pp 1453-1458.
- [175] S. L. Wang, H.X. Li, X.F. Zhang, S. Yi, *Effects of Cr contents in Fe-based bulk metallic glasses on the glass forming ability and the corrosion resistance*, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 113, 2009, pp. 878–883.
- [176] P.F. Gostin, A. Gebert, L. Schultz, *Comparison of the corrosion of bulk amorphous steel with conventional steel*, *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, pp 273–281.
- [177] V.A. Șerban, C. Codrean, D. Uțu, A. Ercuța, *Alloying Strategies about the Obtaining of Bulk Metallic Glasses Used for Magnetic Shielding* *Journal of Physics: Conference Series* 144 012037, 2009.
- [178] S. Roth, M. Stoica, J. Degmova, U. Gaitzsch, J. Eckert, L. Schultz, *Fe-Based Bulk Amorphous Soft Magnetic Materials*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 304, 2006.
- [179] A. Inoue, H. Koshiba, T. Itoi, *Ferromagnetic Bulk Glassy Alloys with Useful Engineering properties*, *Materials Science forum*, Vols.343-346, 2000, pp. 81-89.
- [180] Nowosielski R., Babilas R., *Preparation, structure and properties of Fe-based bulk metallic glasses*, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 40/2, 2010, pp. 123-130.