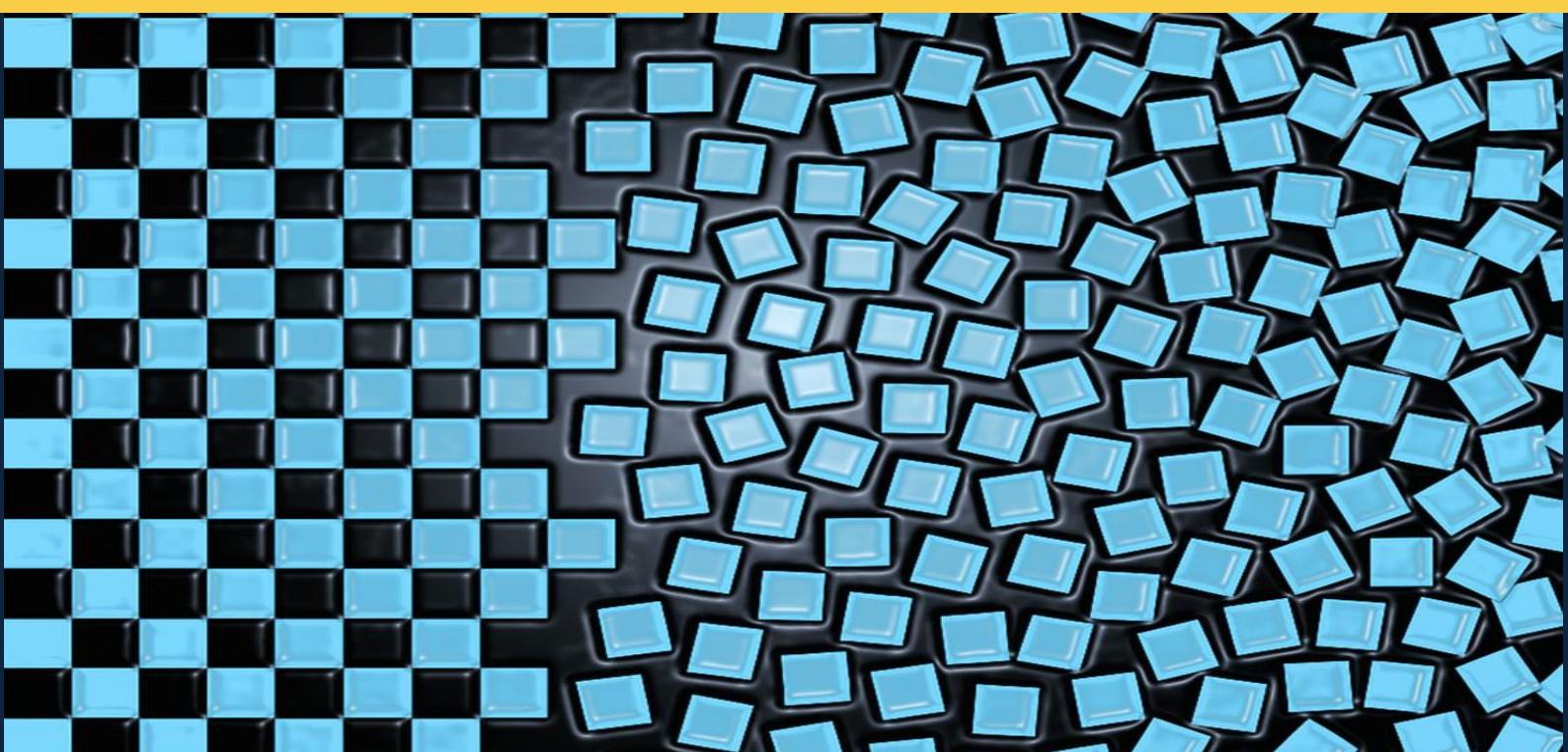


**Bogdan Viorel NEAMȚU**

# **Aliaje amorfe cu baza Fe și Co obținute prin aliere mecanică și răcire rapidă**



**U.T.PRESS**

**Cluj-Napoca, 2025**

**ISBN 978-606-737-796-5**

Bogdan Viorel NEAMȚU

# **Aliaje amorfe cu baza Fe și Co obținute prin aliere mecanică și răcire rapidă**



**U.T.PRESS**

**Cluj - Napoca, 2025**

**ISBN 978-606-737-796-5**



Editura U.T.PRESS  
Str. Observatorului nr. 34  
400775 Cluj-Napoca  
Tel.: 0264-401.999  
e-mail: [utpress@biblio.utcluj.ro](mailto:utpress@biblio.utcluj.ro)  
[www.utcluj.ro/editura](http://www.utcluj.ro/editura)

Recenzia: Prof.dr.ing.fiz. Ionel Chicinaș  
Prof.dr.ing.fiz. Petru Pășcuță

Pregătire format electronic on-line: Gabriela Groza

Copyright © 2025 Editura U.T.PRESS  
Reproducerea integrală sau parțială a textului sau ilustrațiilor din această carte este posibilă numai cu acordul prealabil scris al editurii U.T.PRESS.

**ISBN 978-606-737-796-5**

## Prefață

Lumea materialelor metalice a cunoscut o transformare semnificativă începând cu anii '60, odată cu descoperirea posibilității de a obține aliaje metalice în stare amorfă prin răcire rapidă din stare de topitură. Această descoperire a deschis un nou domeniu de cercetare, materialele amorse atrăgând un interes științific deosebit datorită proprietăților lor remarcabile: rezistență mecanică ridicată, comportament magnetic excepțional, rezistență crescută la coroziune, etc. În ultimele decenii, dezvoltarea unor metode alternative de sinteză, distincte față de răcirea rapidă din topitură, precum alierea mecanică sau măcinarea mecanică, a extins considerabil domeniul de aplicabilitate al acestor materiale și a deschis noi direcții de cercetare.

Prezenta lucrare își propune să prezinte obținerea și caracterizarea materialelor amorse pe bază de fier sau cobalt, două sisteme metalice de referință în cercetarea academică și cu potențial ridicat pentru aplicații industriale de ultimă generație. Alegerea acestor sisteme nu este întâmplătoare: aliajele cu baza Fe sau Co oferă o combinație unică de proprietăți magnetice, mecanice și chimice, ceea ce le recomandă pentru utilizări avansate în domenii precum aplicațiile structurale, tehnologiile de detecție (senzori) sau dispozitivele biomedicale.

Cartea oferă o perspectivă coerentă și actualizată asupra întregului lanț științific implicat în studiul acestor materiale – de la fundamentele teoretice ale stării amorse și mecanismele de formare a sticlelor metalice, până la analiza structurii la scară atomică, a proprietăților magnetice, a stabilității termice și a cineticii proceselor de cristalizare. De asemenea, sunt prezentate comparativ particularitățile acestor aliaje în funcție de metoda de obținere – aliere mecanică sau răcire rapidă pe disc rotitor de cupru – evidențiind influența procesului de fabricație asupra comportamentului fizico-chimic al materialului rezultat.

În capitolele III și IV sunt integrate, într-un cadru general, rezultatele cercetărilor realizate în cadrul proiectului de cercetare PN II-RU-TE-2012-3-0367, intitulat „*Pulberi și miezuri magnetice moi amorse cu baza fier și cu baza cobalt obținute prin aliere mecanică și sinterizare în plasmă*”, finanțat de Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică din România – CNCS,

prin Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI).

Această lucrare se adresează studenților, doctoranzilor și cercetătorilor interesați de aprofundarea cunoștințelor privind materialele amorfe pe bază de fier și cobalt, precum și inginerilor implicați în dezvoltarea și aplicarea acestora în soluții tehnologice avansate.

Cluj-Napoca, 2025

Bogdan Viorel Neamțu

# Cuprins

|                                                                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Capitolul I Materiale amorfă: noțiuni și principii fundamentale.....</b>                                                       | <b>5</b>  |
| 1.1 Structura amorfă.....                                                                                                         | 6         |
| 1.2 Scurtă istorie a dezvoltării materialelor cu structură amorfă .....                                                           | 9         |
| 1.3 Condiții esențiale pentru obținerea materialelor amorfă.....                                                                  | 10        |
| 1.4 Clasificarea aliajelor amorfă din punct de vedere al compoziției chimice.....                                                 | 18        |
| 1.4.1 Aliaje metal-metaloid.....                                                                                                  | 18        |
| 1.4.2 Aliaje metal-metal.....                                                                                                     | 19        |
| 1.5 Bibliografie.....                                                                                                             | 21        |
| <b>Capitolul II. Metode de obținere a materialelor amorfă.....</b>                                                                | <b>23</b> |
| 2.1 Introducere.....                                                                                                              | 24        |
| 2.2 Clasificarea tehnicilor de obținere a materialelor amorfă.....                                                                | 24        |
| 2.3 Metode de obținere din stare de vapori.....                                                                                   | 25        |
| 2.4 Metode de obținere a materialelor amorfă din stare lichidă.....                                                               | 27        |
| 2.4.1 Răcirea rapidă pe disc rotitor de cupru.....                                                                                | 27        |
| 2.4.2 Metoda extracției din topitură.....                                                                                         | 29        |
| 2.4.3 Turnarea în matriță de cupru.....                                                                                           | 30        |
| 2.4.4 Turnarea cu presiune înaltă.....                                                                                            | 31        |
| 2.4.5 Turnarea prin aspirare.....                                                                                                 | 32        |
| 2.4.6 Călirea în apă.....                                                                                                         | 34        |
| 2.4.7 Obținerea pulberilor amorfă prin pulverizare sau atomizare.....                                                             | 35        |
| 2.5 Metode de obținere din stare solidă.....                                                                                      | 37        |
| 2.5.1 Amorfizarea materialelor prin deformare plastică severă și implantare ionică.....                                           | 37        |
| 2.5.2 Amorfizarea materialelor prin tehnici de mecano-sinteză.....                                                                | 39        |
| 2.5.2.1 Aparatură specifică tehnicilor de mecano-sinteză.....                                                                     | 41        |
| 2.5.2.2 Obținerea aliajelor prin mecano-sinteză.....                                                                              | 43        |
| 2.5.2.3 Principalii parametri ai mecano-sintezei.....                                                                             | 45        |
| 2.6 Bibliografie.....                                                                                                             | 47        |
| <b>Capitolul III. Materiale amorfă cu baza Fe obținute prin aliere mecanică și răcire rapidă.....</b>                             | <b>49</b> |
| 3.1 Pulberi amorfă cu baza Fe - $Fe_{75}Si_{20}B_5$ (at.%).....                                                                   | 52        |
| 3.1.1 Obținerea aliajului amorf prin aliere mecanică.....                                                                         | 52        |
| 3.1.2 Influența agenților de control asupra amorfizării aliajului.....                                                            | 56        |
| 3.1.3 Morfologia și omogenitatea compozițională a pulberilor.....                                                                 | 60        |
| 3.1.4 Influența substituțiilor asupra amorfizării și caracteristicilor aliajului $Fe_{75}Si_{15}B_5M_5$ ( $M = Ti, Ta, Zr$ )..... | 62        |
| 3.1.4.1 Caracterizarea structurală a pulberilor $Fe_{75}Si_{15}B_5M_5$                                                            | 62        |
| 3.1.4.2 Morfologia și distribuția granulometrică a pulberilor                                                                     | 64        |
| 3.1.4.3 Stabilitatea termică a aliajelor.....                                                                                     | 65        |
| 3.1.4.4 Proprietățile magnetice ale aliajelor.....                                                                                | 67        |
| 3.2 Obținerea aliajului în stare amorfă prin răcire rapidă.....                                                                   | 69        |
| 3.2.1 Caracterizarea structurală a benzilor amorfă de $Fe_{75}Si_{20}B_5$ .....                                                   | 70        |
| 3.2.2 Stabilitatea termică și cinetica de cristalizare a benzilor amorfă                                                          | 71        |
| 3.2.3 Caracterizarea magnetică a benzilor amorfă.....                                                                             | 75        |

|                                                                                                         |                                                                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.4                                                                                                   | Benzi amorfe de tipul $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_5\text{M}_5$ ( $\text{M} = \text{Ti, Ta, Zr}$ ).....          | 76        |
| 3.3                                                                                                     | Bibliografie.....                                                                                                         | 80        |
| <b>Capitolul IV. 4. Materiale amorfe cu baza Co obținute prin aliere mecanică și răcire rapidă.....</b> |                                                                                                                           | <b>83</b> |
| 4.1                                                                                                     | Pulberi amorfe cu baza Co - $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$ (at.%).....                    | 84        |
| 4.1.1                                                                                                   | Obținerea aliajului amorf prin aliere mecanică.....                                                                       | 85        |
| 4.1.2                                                                                                   | Morfologia și omogenitatea compozițională a pulberilor.....                                                               | 88        |
| 4.1.3                                                                                                   | Stabilitatea termică și cinetica de cristalizare a aliajului amorf                                                        | 90        |
| 4.1.4                                                                                                   | Caracterizarea magnetică a aliajului amorf.....                                                                           | 94        |
| 4.1.5                                                                                                   | Influența substituțiilor asupra amorfizării și caracteristicilor aliajului Co-Fe-Ni-Si-B-M ( $\text{M} = \text{Zr, Ti}$ ) | 97        |
|                                                                                                         | 4.1.5.1 Caracterizarea structurală a pulberilor Co-Fe-Ni-Si-B-M ( $\text{M} = \text{Zr, Ti}$ ).....                       | 97        |
|                                                                                                         | 4.1.5.2 Stabilitatea termică a pulberilor amorfe Co-Fe-Ni-Si-B-M ( $\text{M} = \text{Zr, Ti}$ ).....                      | 100       |
|                                                                                                         | 4.1.5.3 Caracterizarea magnetică a pulberilor amorfe Co-Fe-Ni-Si-B-M ( $\text{M} = \text{Zr, Ti}$ ).....                  | 103       |
| 4.2                                                                                                     | Obținerea aliajelor amorfe cu baza Co prin răcire rapidă.....                                                             | 105       |
| 4.2.1                                                                                                   | Caracterizarea structurală a benzilor amorfe.....                                                                         | 105       |
| 4.2.2                                                                                                   | Stabilitatea termică a benzilor amorfe.....                                                                               | 197       |
| 4.2.3                                                                                                   | Caracterizarea morfologică și compozițională a benzilor amorfe.....                                                       | 109       |
| 4.2.4                                                                                                   | Caracterizarea magnetică a benzilor amorfe.....                                                                           | 112       |
| 4.3                                                                                                     | Bibliografie.....                                                                                                         | 116       |

## **Capitolul I**

### **MATERIALE AMORFE: NOȚIUNI ȘI PRINCIPII FUNDAMENTALE**

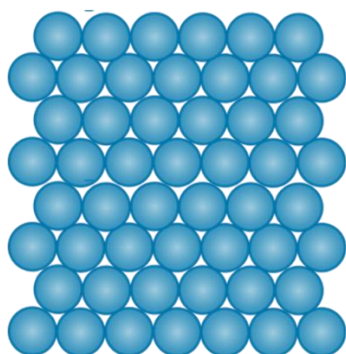
# 1. Materiale amorfe: noțiuni și principii fundamentale

## 1.1 Structura amorfă

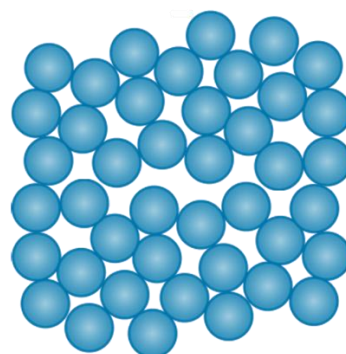
În mod tradițional, solidele sunt împărțite în două mari categorii, în funcție de caracteristicile structurii lor cristalografice: materiale cristaline și materiale amorfe. Materialele cristaline se disting printr-o organizare atomică periodică, regulată, în toate cele trei direcții ale spațiului, pe distanțe lungi.

Spre deosebire de materialele cristaline, care prezintă o structură atomică ordonată pe distanțe lungi, materialele amorfe sunt caracterizate prin lipsa ordinii pe distanțe lungi. Cu toate acestea, aranjamentul atomilor în interiorul unui material amorf nu este unul complet aleatoriu, caracteristic acestor materiale fiind existența unei ordini cristalografice, dar pe distanțe scurte (atomii își mențin vecinătățile imediate). Această structură, cu ordine cristalografică pe distanțe scurte, conferă materialelor amorfe proprietăți fizice, chimice și mecanice interesante pentru o serie largă de aplicații.

### Material CRISTALIN



### Material AMORF



**Figura 1.** Aranjamentul atomilor în cazul materialelor cristaline și a materialelor amorfe.

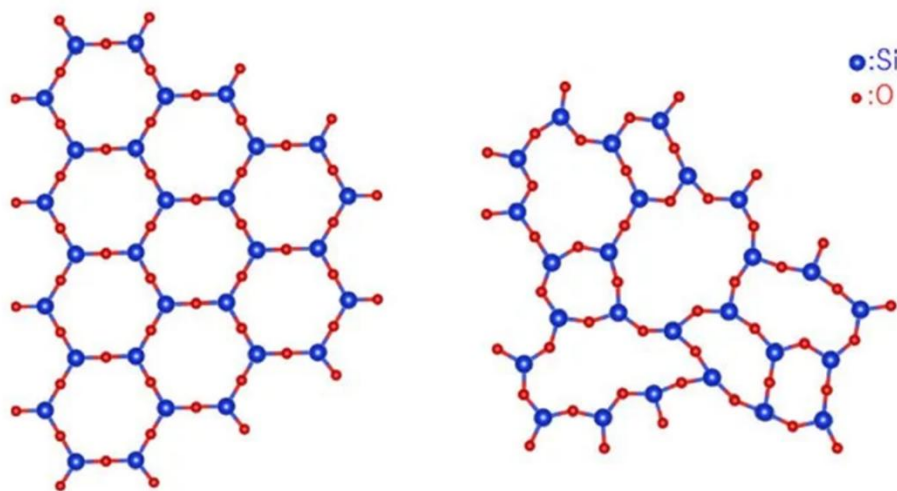
Materialele amorfe sunt cunoscute și utilizate încă din antichitate, chiar dacă natura lor fizico-chimică nu era înțeleasă în acele vremuri. Un exemplu reprezentativ este obsidianul, o sticlă vulcanică naturală, care se formează prin răcirea rapidă a lavei vulcanice. Această răcire rapidă împiedică ordonarea atomilor și formarea cristalelor, rezultând o structură amorfă. Acesta a fost utilizat de civilizațiile preistorice pentru a confecționa arme

(vârfuri de săgeți sau cuțite) și diferite unelte tăioase datorită durității sale deosebit e mari.

Primele indicii cu privire la producerea intenționată a materialelor amorse datează din jurul anului 3000 î.Hr., în Mesopotamia și Egipt, când sticla silicioasă se producea prin topirea amestecurilor de nisip ( $\text{SiO}_2$ ) și carbonat de sodiu ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Abia în secolul al XIX-lea au apărut primele studii științifice care au vizat o înțelegere mai profundă a materialelor amorse, respectiv descrierea științifică a sticlei. O contribuție semnificativă o constituie lucrările lui Tammann, care a studiat proprietățile termice și structurale ale sticlei. Cercetările respective au demonstrat că sticla nu este un solid cristalin cu defecte, ci un tip particular de solid cu structură dezordonată.

Un moment important în ceea ce privește înțelegerea naturii materialelor amorse îl constituie publicarea lucrării „The atomic arrangement in glass” în 1932 de către Zachariasen [1]. El a postulat că o sticlă anorganică, cum este  $\text{SiO}_2$ , formează o rețea atomică continuă, în care fiecare atom de siliciu este legat covalent de patru atomi de oxigen, dar fără simetrie pe distanțe lungi. Această teorie explică ordinea pe distanțe scurte și dezordinea pe distanțe lungi, fiind valabilă și în zilele noastre pentru majoritatea sticlelor oxidice.



**Figura 2.** Structura silicei ( $\text{SiO}_2$ ) în stare cristalină și stare amorfă [2].

Un alt moment important, care a impulsionat dezvoltarea materialelor amorse, a avut loc în anul 1960, când Pol Duwez și colaboratorii săi de la

California Institute of Technology (Caltech) au reușit, pentru prima dată, să obțină un metal (aliaj) în stare amorfă. Aceștia au împiedicat formarea rețelei cristalografice a unui aliaj Au-Si (Au-25 at.% Si) prin utilizarea unui proces de răcire extrem de rapidă, cu o viteză de aproximativ  $10^6$  K/s. Aliajul a fost solidificat din stare lichidă la această viteză răcire, rezultând un material cu structură cristalografică dezordonată, cunoscut astăzi sub denumirea de sticlă metalică (*metallic glass*) [3]. Aceste cercetări au demonstrat faptul că metalele, în stare solidă, nu trebuie neapărat să posede o structură cristalografică ordonată și că, în condiții cinetice adecvate, cristalizarea poate fi suprimată. Acest lucru permite „înghețarea” dezordinii atomice specifice stării lichide, rezultând un material solid care nu prezintă ordine cristalografică pe distanțe mari, ci o configurație dezordonată, caracteristică stării amorfe. Materialele obținute de Pol Duwez nu doar că prezentau o structură fundamental diferită, dar evidențiau și proprietăți mecanice, magnetice și chimice remarcabile, cum ar fi duritatea ridicată, elasticitatea sporită și rezistența la coroziune.

Datorită proprietăților remarcabile ale materialelor amorfe, care le fac deosebit de atractive pentru o gamă largă de aplicații tehnologice, cercetarea în acest domeniu a evoluat semnificativ pe două direcții principale:

- (i) dezvoltarea de noi tehnologii de obținere și prelucrare a materialelor amorfe;
- (ii) conceperea de noi compoziții de aliaje amorfe, care să permită obținerea structurii amorfe la viteze de răcire din ce în ce mai reduse.

Dezvoltarea acestor direcții a facilitat obținerea unor probe cu dimensiuni mai mari în comparație cu dimensiunile unei benzi amorfe (sticle metalice masive - bulk metallic glasses) și o integrare mai ușoară în aplicații practice a materialelor amorfe. Este important să subliniem încă de la început că în literatura de specialitate se face o distincție clară între sticlele metalice și materialele amorfe. Astfel, sticlele metalice sunt definite ca fiind aliaje obținute în stare amorfă prin răcire rapidă din starea lichidă, în timp ce aliajele sau materialele amorfe sunt considerate acele aliaje amorfe obținute prin metode alternative, diferite de răcirea rapidă din starea lichidă.

## 1.2 Scurtă istorie a dezvoltării materialelor cu structură amorfă

În ceea ce privește realizarea de noi compoziții de aliaje care să permită obținerea structurii amorfe cu viteze de răcire scăzute, menționăm următoarele etape importante ulterioare cercetărilor lui Pol Duwez:

- **1974** - H. S. Chen a demonstrat că aliajele ternare Pd-Cu-Si pot fi obținute în stare amorfă utilizând viteze de răcire de aproximativ  $10^3$  K/s [4]. Acest progres a marcat tranziția de la elaborarea materialelor amorfe sub formă de benzi subțiri la obținerea de probe masive în stare amorfă.
- **1982** - D. Turnbull a demonstrat că un aliaj ternar Pd-Ni-P poate forma sticlă metalică la viteze de răcire de aproximativ  $10^2$  K/s, semnificativ mai mici decât cele necesare anterior [5].
- **1992** - W. L. Johnson în colaborare cu A. Inoue au dezvoltat aliajul multicomponent Zr-Ti-Cu-Ni-Be, cunoscut sub denumirea de Vitreloy 1 ( $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ ), care poate fi obținut în stare amorfă folosind viteze de răcire de aproximativ 1 K/s [6].
- **2002** - N. Nishiyama și A. Inoue au investigat aliajul  $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$  și au demonstrat că acesta are o capacitate excepțională de formare a structurii amorfe, putând forma aceasta structura la o viteză critică de răcire extrem de mică, de doar 0.067 K/s [7].

Cele mai importante etape în evoluția tehnicilor de elaborare a materialelor cu structură amorfă sunt prezentate succint în cele ce urmează:

- **1959 – Răcire rapidă pe cuarț (Quenching on Quartz):** Aliajul topit este turnat direct pe o suprafață de cuarț (material cu o conductivitate termică mare) pentru a-i permite răcirea rapidă. Aceasta este prima tehnică folosită pentru obținerea materialelor metalice cu structură amorfă.
- **1960 – Răcire rapidă pe disc rotitor de cupru (Rotating Copper Wheel):** Această tehnică presupune turnarea metalului topit pe un disc de cupru rece aflat în mișcare de rotație. Discul de cupru extrage rapid căldura din metalul lichid și împiedică cristalizarea aliajului.
- **1974 – Turnare în matrițe de cupru (Copper Mold Casting):** Această metodă presupune turnarea metalului topit într-o matriță de

cupru, care absoarbe rapid căldura și răcește metalul la o viteză critică de aproximativ  $10^3$  K/s.

- **1982 – Turnare de probe masive în matrițe de cupru (Bulk Casting in Copper Molds):** Este o variantă a tehnicii de turnare în matriță de cupru, dar aceasta se realizează cu scopul de a obține probe masive de material amorf (mini lingouri de formă cilindrică).
- **1983 – Amorfizarea prin tehnici de mecanosinteză:** Sinteza unei faze amorfe prin mecanosinteză a fost raportată pentru prima dată în 1983, utilizând pulberi elementale de Ni și Nb. Studiile au demonstrat că prin măcinarea mecanică a acestora se poate obține o fază amorfă, evidențiind astfel potențialul semnificativ al acestei tehnici în obținerea materialelor amorfe, în comparație cu metodele tradiționale de răcire rapidă.
- **1990 – Turnare prin aspirare (Suction Casting):** Aceasta presupune aspirarea metalului lichid într-o matriță de cupru răcită prin crearea unei presiuni negative (vid) în interiorul cavității matriței.
- **2000 – Turnare cu presiune (Pressure Die Casting):** Această metodă presupune injectarea sub presiune a metalului topit într-o matriță de cupru. Această tehnică este folosită pentru obținerea probelor cu forme mai complexe și care necesită, de asemenea, o precizie dimensională crescută.

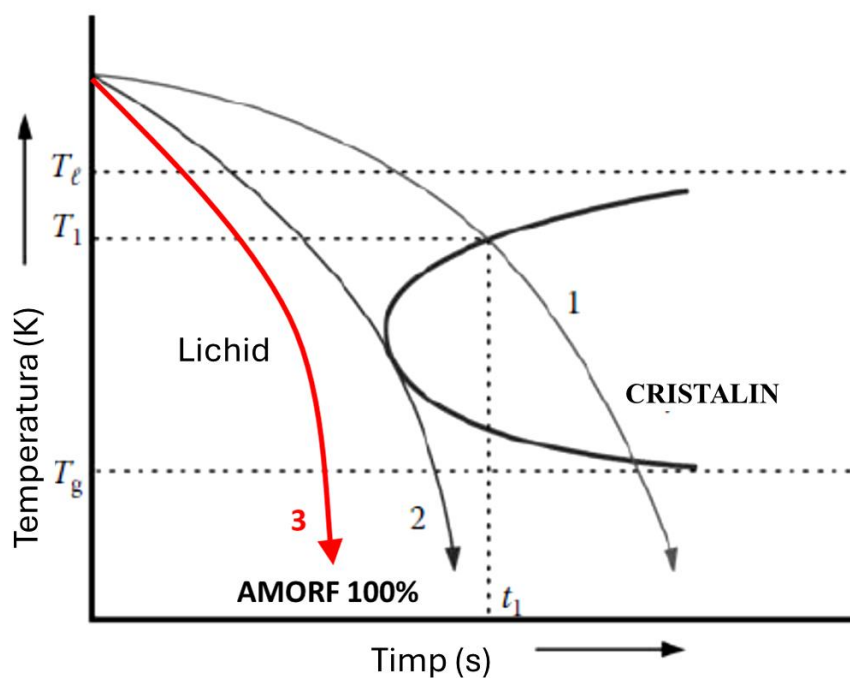
### 1.3 Condiții esențiale pentru obținerea materialelor amorfe

Capacitatea de formare a fazei amorfe/sticlei metalice, cunoscută în literatura de specialitate ca „Glass Forming Ability - GFA”, reprezintă măsura în care un aliaj poate forma o fază amorfă în urma solidificării, evitând formarea structurii cristaline. Acest concept este de o importanță deosebită în domeniul materialelor amorfe, deoarece determină fezabilitatea procesului de obținere a structurii amorfe prin metode precum răcirea rapidă sau alierea mecanică. Un aliaj cu GFA ridicată poate fi transformat în material amorf la viteze de răcire relativ mici, ceea ce permite obținerea de probe masive, cu diametre de ordinul centimetrilor sau chiar zecilor de centimetri. În schimb, aliajele cu GFA scăzută necesită viteze de răcire foarte mari (de ordinul  $10^6$  K/s), fiind astfel limitate la obținerea de filme subțiri sau benzi.

Ca urmare a acumulării de cunoștințe prin dezvoltarea de noi aliaje și diversificarea tehnicilor de obținere a materialelor amorse, în anii '90 A. Inoue a formulat un set de trei reguli care, dacă sunt respectate, cresc semnificativ șansele de obținere a unui material amorf. Aceste reguli sunt utilizate și în prezent ca ghid pentru proiectarea de noi compoziții de materiale amorse. Aceste reguli sunt [8]:

- **Aliajul trebuie să conțină cel puțin trei elemente chimice.**
- **Diferența dintre razele atomice ale componentilor aliajului trebuie să fie cât mai mare (minim 12%).**
- **Căldura de amestecare dintre principalii constituenți ai aliajului trebuie să fie negativă.**
- La aceste reguli s-a adăugat ulterior o a patra condiție: **șansele de obținere a unui material amorf cresc dacă compoziția chimică a aliajului corespunde unui eutectic adânc.**

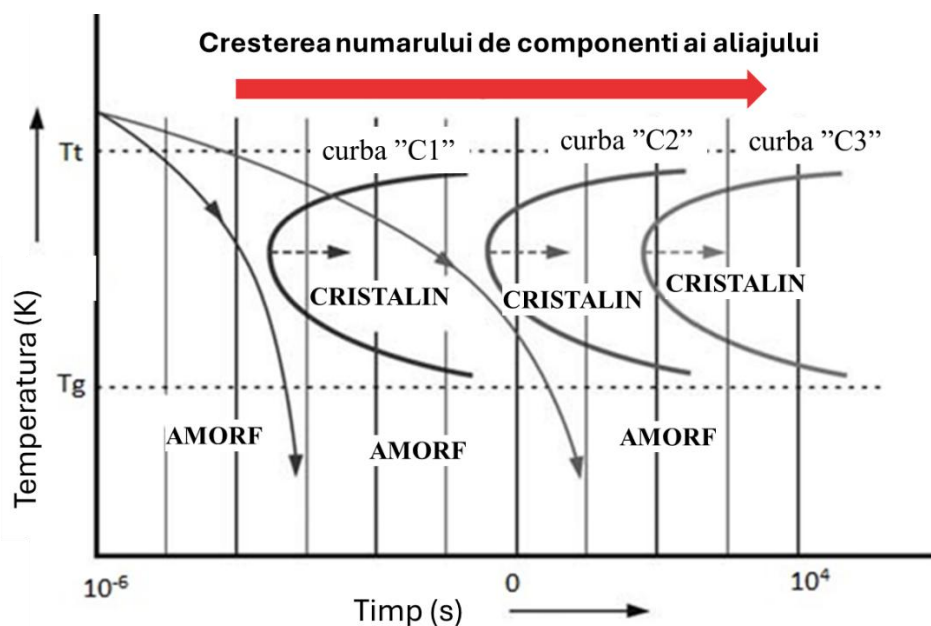
Necesitatea ca aliajul să conțină minim 3 componente, deși nu este obligatorie deoarece există și aliaje amorse binare, se poate explica prin analiza diagramei TTT (transformare-temperatura-timp) a unui aliaj ipotetic.



**Figura 3.** Diagrama TTT (transformare-temperatura-timp) a unui aliaj ipotetic.

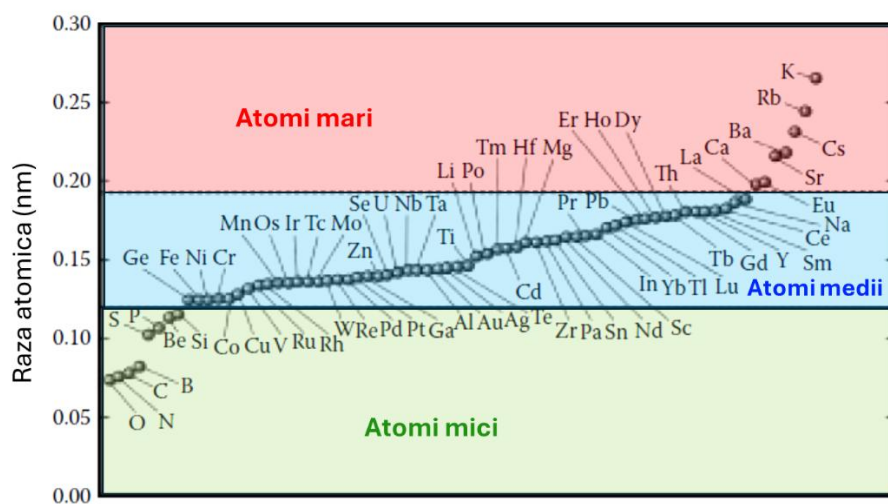
Atunci când un aliaj lichid este răcit de la o temperatură superioară temperaturii lichidus ( $T_l$ ) cu o viteză de răcire corespunzătoare curbei 1, solidificarea începe la temperatura  $T_l$  și timpul  $t_l$ . În acest caz, răcirea din stare lichidă conduce la formarea unei faze cristaline. Pe de altă parte, dacă același aliaj este răcit din nou de la o temperatură superioară temperaturii lichidus ( $T_l$ ), dar cu o viteză de răcire mai mare decât cea indicată de curba 2, lichidul intră într-o stare subrăcită (lichidul se află la o temperatură sub punctul său de solidificare/cristalizare, dar nu a trecut încă în stare solidă). Dacă procesul de răcire continuă până sub temperatura de tranziție vitroasă ( $T_g$ ), lichidul este „înghețat” într-o configurație dezordonată, conducând la formarea unei faze amorfe, cunoscută sub denumirea de sticlă metalică. Viteza de răcire corespunzătoare curbei 2 reprezintă așa-numita viteză critică de răcire, pragul minim necesar pentru a evita nucleația și creșterea cristalelor în timpul solidificării. Orice viteză de răcire superioară vitezei critice de răcire (e exemplu curba 3) asigură obținerea aliajului nostru ipotetic în stare amorfă. Înghețarea sau conservarea structurii dezordonate se explică prin faptul că, în timpul răcirii aliajului, volumul acestuia scade, iar viscozitatea crește. Dacă viteza de răcire este suficient de mare, astfel încât lichidul să ajungă într-o stare subrăcită (adică să rămână în stare lichidă la o temperatură la care, în condiții de echilibru, ar fi în stare solidă), datorită viscozității ridicate, deplasarea pe distanțe mari a atomilor devine practic imposibilă, ceea ce conduce la solidificarea materialului într-o stare dezordonată, adică cu structură amorfă. Din aceasta reiese concluzia că orice fenomen de cristalizare a unui aliaj reprezintă un proces de solidificare, însă nu orice proces de solidificare reprezintă un proces de cristalizare.

Numărul elementelor de aliere influențează în mod direct diagrama TTT. Mai exact, creșterea numărului componenților aliajului determină o deplasare spre dreapta, de-a lungul axei timpului, a curbei „C” asociată transformării lichid-solid. Această deplasare indică o stabilizare extinsă a fazei lichide la temperaturi mai scăzute și pe intervale de timp mai lungi, permițând astfel obținerea sticlelor metalice prin viteze de răcire semnificativ reduse. Așadar, obținerea unui aliaj amorf, cunoscut și sub denumirea de sticlă metalică, este cu atât mai facilă cu cât numărul componenților este mai mare. Acest lucru este cunoscut în literatura de specialitate ca efectul de confuzie – *confusion effect*.



**Figura 4.** Influența creșterii numărului de componenți ai aliajului asupra vitezei critice de răcire .

Referitor la diferența semnificativă dintre razele atomice ale componenților principali (mai mare de 12%), această diferență conduce la un grad de împachetare atomică ridicat și inhibă formarea rețelelor cristaline.

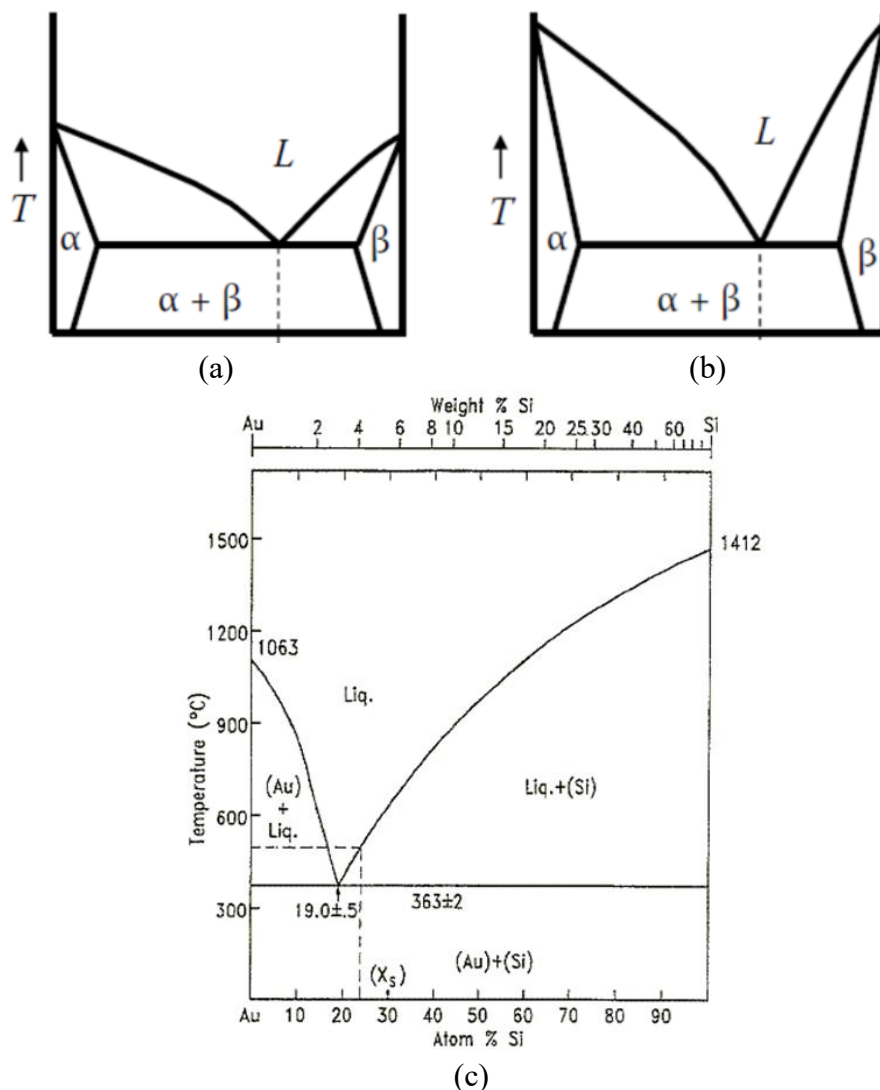


**Figura 5.** Clasificarea atomilor din sistemul periodic al elementelor în funcție de raza lor [8].

Acest grad de împachetare ridicat împiedică deplasarea atomilor pe distante mari, inhibând astfel formarea unei structuri cristalografice ordonate pe distante mari și favorizând tranziția spre o structură amorfă. În funcție de raza lor atomică, atomii din sistemul periodic se împart în atomi mici, atomi mijlocii și atomi mari conform figurii 5.

În ceea ce privește necesitatea ca căldura de amestecare dintre principalii constituenți ai aliajului să fie negativă, acest aspect se explică prin faptul că o astfel de condiție inhibă formarea centrilor de cristalizare și prelungește timpul în care aliajul rămâne în stare de lichid subrăcit. Cu cât aliajul se menține mai mult timp în această stare, iar temperatura sa continuă să scadă, cu atât vâscozitatea lichidului crește, făcând mai dificilă deplasarea atomilor pe distanțe mari, necesară pentru organizarea lor ordonată într-o structură cristalină. Separarea fazelor cristaline apare, de regulă, în sisteme care conțin elemente chimice cu călduri de amestecare pozitive.

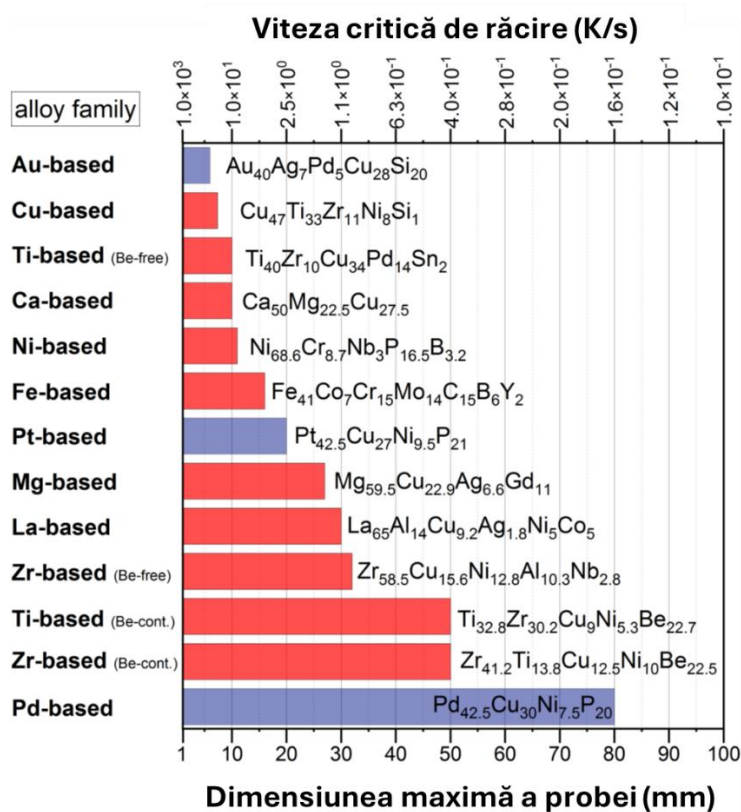
Pentru a obține un material amorf, este important ca aliajul să aibă o compoziție chimică apropiată de un eutectic adânc, deoarece acest tip de compoziție corespunde unei temperaturi de solidificare foarte scăzută. Astfel, se reduce intervalul de temperatură în care poate avea loc cristalizarea, iar lichidul subrăcit devine mai stabil. În plus, solidificarea eutectică are loc brusc, ceea ce limitează timpul disponibil pentru nucleare și creștere a cristalelor. Prin urmare, compozițiile eutectice adânci favorizează formarea structurii amorfe.



**Figura 6.** Diagrama de echilibru ipotetică cu formare de eutectic (a), cu formare de eutectic adânc (b) și diagrama de echilibru Au-Si, diagramă cu eutectic adânc.

În mod tradițional, aliajele amorfе se obțineau prin răcire rapidă la viteze de ordinul  $10^6$  K/s. Însă, odată cu descoperirea sistemelor multicomponente cu GFA ridicată, precum Vitreloy 1, a devenit posibilă obținerea de sticle metalice chiar și la viteze de răcire de doar câțiva K/s. Astfel, dimensiunea maximă a eșantionului amorf obținut (*critical casting thickness*) este direct

legată de GFA – cu cât această capacitate este mai mare, cu atât se pot obține probe mai voluminoase în stare amorfă.



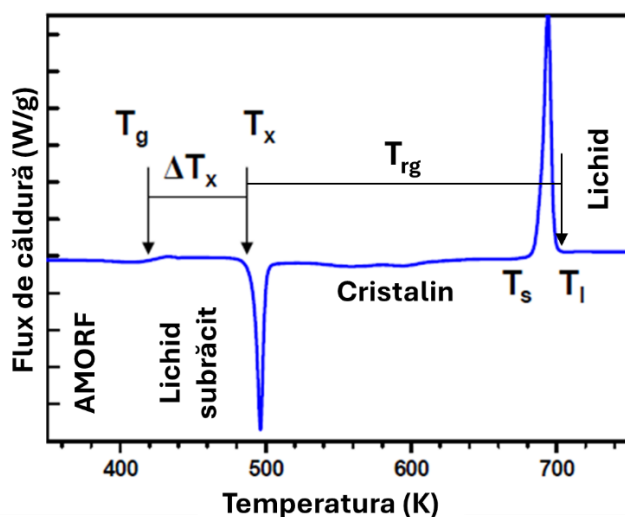
**Figura 7.** Dimensiunea maximă a probei și viteza critică de răcire pentru diferite familii de aliaje [9].

Un indicator indirect al GFA este diferența dintre temperatura de tranziție vitroasă ( $T_g$ ) și temperatura de cristalizare ( $T_x$ ):  $\Delta T_x = T_x - T_g$ . Temperatura de tranziție vitroasă este considerată temperatura la care o topitură subrăcită ajunge la o vâscozitate egală cu  $10^{12}$  Pa·s. O valoare mare a acestui interval indică o stabilitate termică crescută a lichidului subrăcit și o mai bună rezistență la cristalizare, favorizând astfel formarea și păstrarea structurii amorfe.

Un alt parametru folosit pentru estimarea capacității de formare a sticlei (GFA) este temperatura redusă a tranziției vitroase  $T_{rg}$  (*reduced glass transition*) care este raportul dintre temperatura de tranziție vitroasă ( $T_g$ ) și temperatura lichidus ( $T_l$ ) a aliajului considerat  $T_{rg} = T_g / T_l$ . Valori mai mari

ale acestui raport, de regulă peste 0,4 indică o stabilitate termodinamică ridicată a lichidului subrăcit și o tendință redusă de cristalizare, favorizând astfel obținerea unui material amorf.

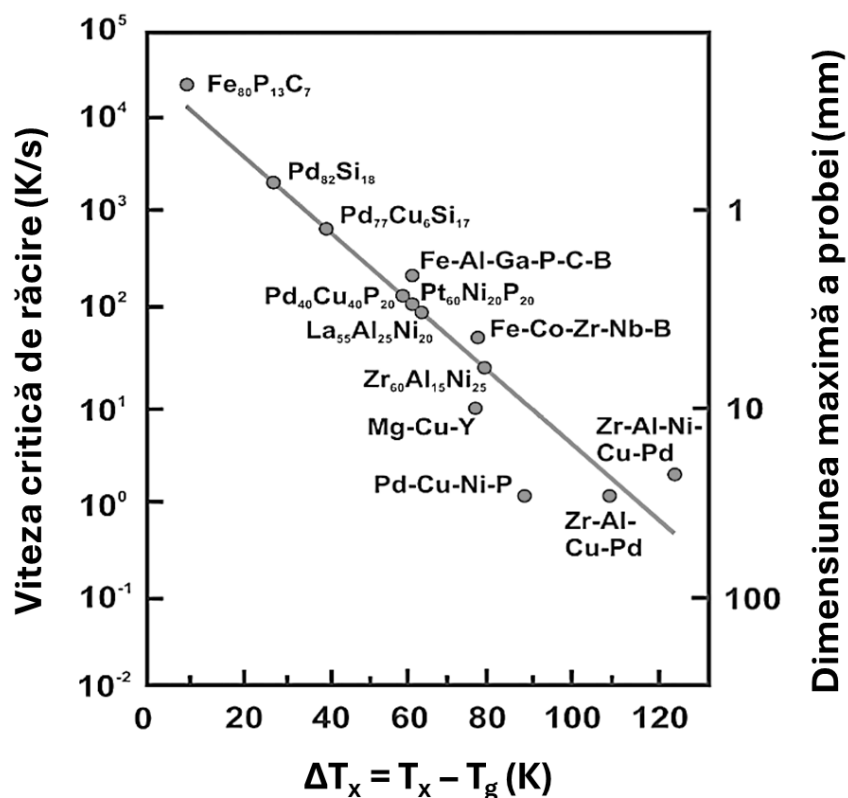
Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă, a temperaturii de cristalizare și a temperaturii de topire se realizează, în general, cu ajutorul analizei calorimetrice diferențiale (DSC – Differential Scanning Calorimetry).



**Figura 8.** Modul de definire a parametrilor  $\Delta T_x$  și  $T_{rg}$  pe o curbă DSC a unui material amorf.

O ilustrare a modului în care se definesc parametrilor  $\Delta T_x$  (intervalul de stabilitate termică) și  $T_{rg}$  (temperatura redusă a tranziției vitroase) pe o curbă DSC a unui material amorf ipotetic este prezentată în figura 8.

Analizând figura 9, se observă clar că, pe măsură ce valoarea lui  $\Delta T_x$  crește, viteza critică de răcire necesară pentru evitarea cristalizării scade semnificativ. Aceasta înseamnă că materialele cu un  $\Delta T_x$  mai mare pot forma faze amorse chiar și la viteze de răcire reduse. În paralel, se constată că dimensiunea maximă a probelor (exprimată prin diametru sau grosime) crește odată cu  $\Delta T_x$ , ceea ce indică posibilitatea obținerii probelor masive.



**Figura 9.** Corelația dintre valoarea intervalului de stabilitate termică ( $\Delta T_x$ ) și viteza critică de răcire sau dimensiunile maxime ale probelor (diametru/grosime) pentru diferite materiale amorfе [10].

#### 1.4 Clasificarea aliajelor amorfе din punct de vedere al compoziției chimice

Din perspectiva compoziției chimice, aliajele amorfе pot fi împărțite în două mari categorii:

- aliaje metal–metaloid
- aliaje metal–metal.

##### 1.4.1 Aliaje metal–metaloid

Această clasă de aliaje este caracterizată printr-o compoziție în care metalele constituie aproximativ 70–80% din total, iar restul este reprezentat de metaloizi, precum bor (B), carbon (C), fosfor (P) sau siliciu (Si). Metaloizii joacă un rol esențial în stabilizarea stării amorfе, prin formarea unor legături chimice direcționale care inhibă organizarea atomică specifică fazelor

cristaline. Aceste aliaje au fost printre primele sisteme în care s-a obținut starea amorfă prin răcire rapidă și prezintă adesea proprietăți magnetice remarcabile, motiv pentru care sunt intens utilizate în aplicații electromagnetice. Câteva exemple reprezentative sunt următoarele:  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ,  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ ,  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ,  $\text{Ni}_{75}\text{Si}_{18}\text{B}_{17}$

#### 1.4.2 Aliaje metal-metal

În cazul acestor aliaje, compoziția este alcătuită aproape exclusiv din metale, iar proporțiile între elemente pot varia considerabil. Nu există o formulă fixă, iar sistemele pot include două sau mai multe elemente metalice, care pot fi metale de tranziție sau metale simple. Absența metaloizilor este compensată printr-o selecție atentă a elementelor metalice astfel încât să se obțină un amestec cu structură atomică haotică și stabilitate ridicată a stării lichide subrăcite.

**Tabel 1.** Exemple de aliaje din familia metal-metaloid respectiv metal-metal [11]

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

Aceste aliaje sunt adesea preferate pentru obținerea sticlelor metalice datorită capacității lor superioare de a forma faze amorfe la viteze de răcire mai reduse, ceea ce permite fabricarea de probe masive. Câteva exemple reprezentative sunt următoarele:  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ ,  $\text{La}_{80}\text{Au}_{20}$ ,  $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$ , etc. Metalele care intră în compoziția acestor aliaje pot fi, la rândul lor, împărțite în:

- Metale de tranziție: cum ar fi Fe, Ni, Cu, Zr, Ti, Nb, care oferă o densitate electronică mare și formează legături metalice puternice;
- Metale simple sau netranziționale: cum ar fi Al, Mg, Ca, La, care pot modifica structura rețelei și influențează stabilitatea lichidului subrăcit.

## 1.5 Bibliografie

- [1] W. H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *Journal of the American Chemical Society*, 54 (1932) 3841–3851.
- [2] Rigaku, Structural Analysis of Amorphous Silica by PDF Analysis, Application Note, B-XRD1112.
- [3] P. Duwez, R. H. Willens, W. Klement, Metastable structures in metallurgy, *Journal of Applied Physics*, 31 (1960) 1136.
- [4] H. S. Chen, Thermal stability and glass forming ability of Pd–Cu–Si alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 27(2) (1978) 257–263.
- [5] A. J. Drehman, A. L. Greer, D. Turnbull, Bulk formation of a metallic glass: Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub>, *Applied Physics Letters*, 41(8) (1982) 716–717.
- [6] A. Peker, W. L. Johnson, A highly processable metallic glass: Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10.0</sub>Be<sub>22.5</sub>, *Applied Physics Letters*, 63(17) (1993) 2342–2344.
- [7] N. Nishiyama, A. Inoue, Glass-forming ability of Pd<sub>42.5</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>17.5</sub>P<sub>20</sub> alloy with a low critical cooling rate of 0.067 K/s, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 568–570.
- [8] C. Suryanarayana, A. Inoue, *Bulk Metallic Glasses*, (2011) CRC Press.
- [9] O. Gross, Precious metal based bulk glass-forming liquids: Development, thermodynamics, kinetics and structure, Teză de doctorat, Universităt des Saarlandes, (2018).
- [10] J. Basu, S. Ranganathan, Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials, *Sādhanā*, 28 (2003) 783–798.
- [11] M. Miller, P. K. Liaw, *Bulk Metallic Glasses: An Overview*, (2008) Springer.



## **Capitolul II**

### **METODE DE OBȚINERE A MATERIALELOR AMORFE**

## 2. Metode de obținere a materialelor amorfe

### 2.1 Introducere

Metodele de obținere a materialelor amorfe joacă un rol esențial în determinarea structurii și, implicit, a proprietăților acestor materiale. Diversitatea metodelor disponibile reflectă atât complexitatea procesului de amorfizare, cât și interesul manifestat pentru proprietățile acestor materiale. Dincolo de caracterul comun al stării amorfe – lipsa ordonării cristalografice pe distanță lungă – căile de obținere diferă semnificativ în ceea ce privește principiile fizice implicate, regimul termic aplicat și condițiile experimentale necesare pentru atingerea configurației metastabile caracteristice materialelor amorfe.

În cadrul acestui capitol, fără a avea pretenția că este un capitol exhaustiv, vor fi analizate principalele tehnici de sinteză a materialelor amorfe, de la metodele clasice de răcire rapidă a topiturilor, până la procedee moderne precum depunerea fizică din fază vapor (PVD) sau amorfizarea prin măcinare/aliere mecanică. Fiecare dintre aceste tehnici oferă avantaje specifice în ceea ce privește dimensiunea și forma probelor produse, controlul compoziției, morfologia sau puritatea fazei amorfe.

### 2.2 Clasificarea tehnicilor de obținere a materialelor amorfe

Tehnicile de obținere a materialelor amorfe pot fi clasificate în funcție de starea de agregare a materialului de la care se pornește procesul de amorfizare. Astfel, se disting trei categorii principale:

- Metode de obținere din stare de vapori;
- Metode de obținere din stare lichidă;
- Metode de obținere din stare solidă.

**Metode de obținere din stare de vapori.** Aceste metode implică vaporizarea materialului și apoi condensarea acestor vapori pe un substrat rece. Scopul este inhibarea formării structurii cristaline prin limitarea mobilității atomilor, ceea ce conduce la formarea unei structuri amorfe. Din această categorie fac parte tehnici precum depunerea fizică din fază vapori (PVD) și depunerea chimică din fază vapori (CVD), utilizate frecvent pentru realizarea de straturi subțiri amorfe, în special în domeniul semiconductorilor, a stocării magnetice a informației sau a optoelectronicii.

**Metode de obținere din stare lichidă.** În această abordare, amorfizarea se obține prin răcirea rapidă a unui material topit, astfel încât ordonarea atomică specifică fazei cristaline să fie suprimată. Este metoda clasică utilizată pentru obținerea sticlelor metalice, unde viteza de răcire este esențială pentru a îngheța configurația dezordonată a topiturii. Tehnicile asociate acestei categorii sunt: răcirea rapidă pe disc rotitor de cupru, turnare în matriță de cupru, turnarea sub presiune, turnarea prin aspirare, atomizarea, călirea în apă, etc

**Metode de obținere din stare solidă.** Aceste metode urmăresc transformarea structurii cristaline într-una amorfă prin inducerea unui număr mare de defecte structurale în materialul solid. Printre cele mai utilizate tehnici se numără macinarea/alierea mecanică, deformarea plastică severă, implantare ionică, etc.

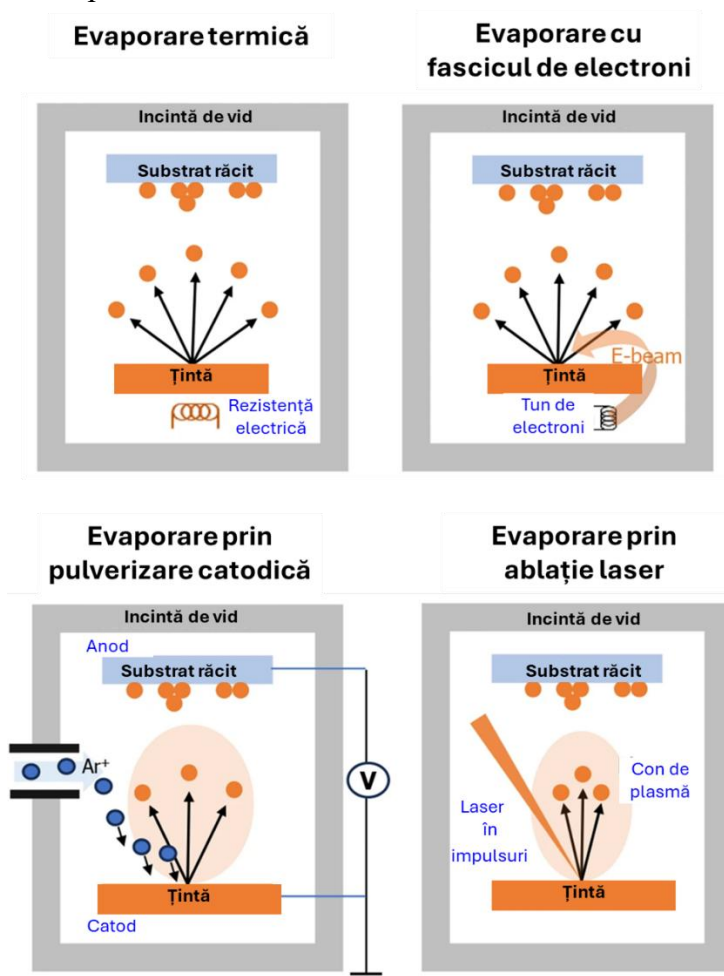
Dintre toate aceste metode, doar o parte se pretează la elaborarea de materiale amorfice masive, adecvate utilizării în aplicații industriale și compatibile cu producția la scară largă.

### 2.3 Metode de obținere din stare de vapori

Depunerea materialelor amorfice sub formă de filme subțiri reprezintă una dintre cele mai utilizate și versatile metode de sinteză, în special atunci când aplicațiile filmului depășesc se regăsesc în domenii precum microelectronica, optoelectronica, senzorialitatea sau stocarea informației. Dintre metodele de obținere a materialelor amorfice din fază de vapori, cea mai frecvent utilizată este depunerea fizică din fază de vapori (PVD). În cadrul acestor tehnici, materialul de interes este transformat în vapori, care sunt ulterior condensați pe un substrat rece, unde procesul de difuzie atomică este limitat, favorizând formarea unei structuri amorfe. Vitezele de răcire asigurate de depunerea fizică din stare de vapori se situează în jurul valorii de  $10^{10}$  K/s. În toate aceste tehnici, parametrii esențiali precum presiunea de lucru, distanța sursă-substrat, temperatura substratului și rata de depunere influențează decisiv gradul de amorfizare.

În funcție de modul de generare a vaporilor, se disting mai multe metode, dintre care cele mai reprezentative sunt: evaporarea termică, evaporarea cu fascicul de electroni, pulverizarea catodică și ablația laser.

**Evaporarea termică**, ca tehnică, constă în încălzirea directă a țintei (materialul sursă ce urmează să fie depus) cu ajutorul unei rezistențe electrice până la vaporizare. Vaporii astfel generați se deplasează și condensează pe substratul plasat deasupra sursei. Întregul proces se desfășoară într-o incintă vidată (cameră de depunere), în condiții de vid înalt. Deși este o tehnică simplă și eficientă, aplicabilă în special materialelor cu punct de topire scăzut, controlul compoziției filmului depus este adesea deficitar din cauza fenomenului de evaporare selectivă.



**Figura 1.** Obținerea filmelor subțiri amorse prin depunerea fizică din fază vapori [1].

În cazul *evaporării cu fascicul de electroni*, materialul țintă este bombardat cu un fascicul focalizat de electroni, generând temperaturi ridicate localizate care permit evaporarea acestuia. Prin această tehnică pot fi depuse filme subțiri amorfе din materiale cu temperaturi de topire și vaporizare mult mai ridicate decât cele compatibile cu evaporarea termică. Tehnica oferă o puritate ridicată a filmului, un control bun al ratei de depunere și o mai bună păstrare a stoechiometriei compoziționale.

*Pulverizarea catodică* este una dintre cele mai răspândite metode de depunere a filmelor subțiri, în care atomii țintei sunt pulverizați prin bombardare cu ioni (de obicei de argon). Atomii pulverizați se depun ulterior pe substratul răcit. Pulverizarea catodică permite obținerea de filme omogene, cu grosimi bine controlate, fiind compatibilă cu o gamă largă de materiale, inclusiv metale, oxizi sau nitruri. Rata relativ scăzută de difuzie la nivelul substratului (mai puțin de o distanță interatomică) favorizează obținerea structurii amorfе, mai ales în cazul depunerii la temperaturi joase.

Tehnica de *ablație laser* presupune focalizarea unui laser de mare intensitate (laser în impulsuri) asupra țintei solide, ceea ce duce la formarea unui con de plasmă ce conține atomi materialului sursă. Aceste specii atomice sunt transportate și depuse pe substrat, unde pot forma o structură amorfă în funcție de parametrii procesului (energie laser, distanță, temperatură, presiune). Ablația laser este deosebit de eficientă în transferul compozițional fidel și este utilizată frecvent pentru obținerea de filme amorfе complexe sau oxidice.

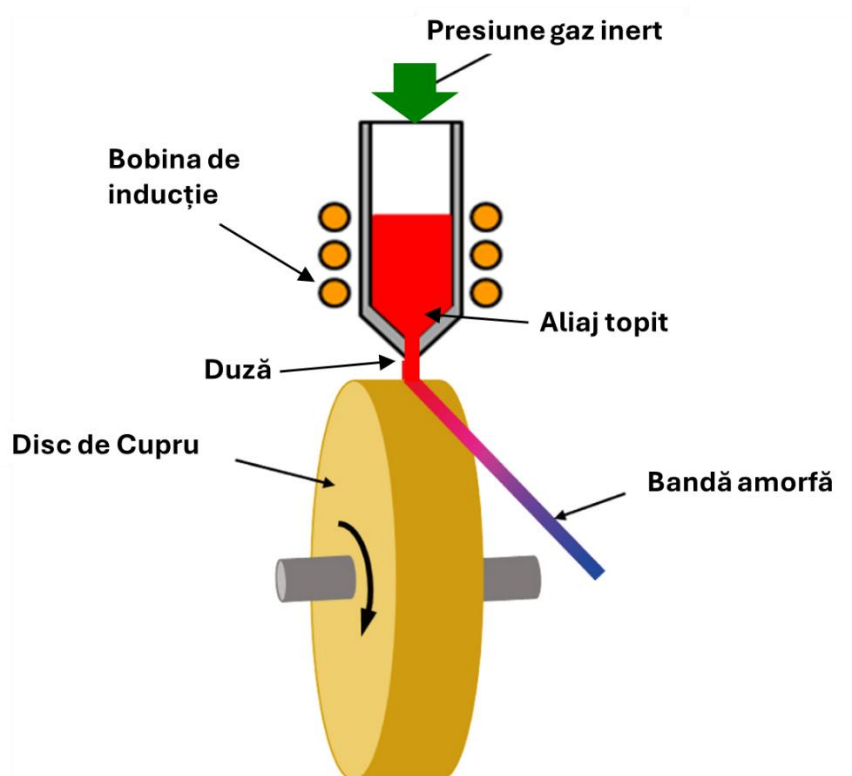
## **2.4 Metode de obținere a materialelor amorfе din stare lichidă**

### **2.4.1 Răcirea rapidă pe disc rotitor de cupru**

Una dintre cele mai utilizate metode pentru obținerea materialelor amorfе metalice, în special sub formă de benzi subțiri, este tehnica de răcire rapidă pe disc rotitor de cupru. Această metodă presupune solidificarea rapidă a unui aliaj topit prin contact direct cu o suprafață metalică masivă răcită. Această tehnică asigură viteze de răcire de ordinul  $10^5$ – $10^7$  K/s, suficiente pentru a suprima difuzia atomică pe distanțe lungi și a stabili structura amorfă [2].

În cadrul procesului, bucățile de aliaj sunt plasate într-un creuzet, de regulă confecționat dintr-un material refractar compatibil chimic cu aliajul (ex. cuarț

sau alumină), și sunt încălzite prin inducție până la o temperatură peste punctul de topire al aliajului. Odată ce topitura a atins temperatura dorită, aceasta este evacuată (prin suflare cu gaz inert) printr-o duză îngustă și este proiectată pe suprafața unui disc rotitor din cupru răcit apă. Duza este confecționată din materiale compatibile chimic cu aliajul procesat, cel mai adesea aceasta este confecționată din alumină, grafit, carbură de siliciu, safir, Pyrex sau cuarț.



**Figura 2.** Schema de principiu a unei instalații de obținere a benzilor amorge prin metoda răcirii rapide pe disc rotitor de cupru.

Discul, care se rotește cu viteze periferice de ordinul zecilor de metri pe secundă, asigură o evacuare extrem de rapidă a căldurii din topitură datorită conductivității termice ridicate a cuprului. Stratul subțire de metal care vine în contact cu discul de cupru se răcește aproape instantaneu, formând o bandă subțire amorfă, care este ulterior îndepărtată de pe suprafața discului datorită forței centrifuge.

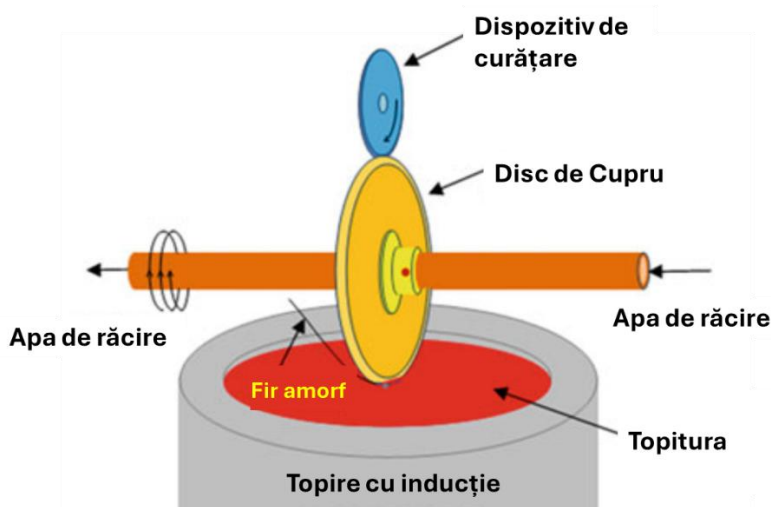
Benzile obținute au o grosime de ordinul micrometrilor iar lățimea poate varia de la câțiva milimetri la zeci de centimetri. Dimensiunile acestor benzi

pot fi controlate prin ajustarea parametrilor procesului, cum ar fi: viteza de rotație a discului, presiunea gazului care asigură evacuarea topiturii din creuzet (5 – 70 kPa), dimensiunea duzei (50 – 1250  $\mu\text{m}$ ), cantitatea de topitură procesată (de la câteva grame la zeci de kilograme), sau distanța dintre duză și suprafața discului.

Această tehnică, datorită simplității aparente, flexibilității și eficienței sale, rămâne una dintre cele mai accesibile metode pentru sinteza materialelor metalice amorse.

#### 2.4.2 Metoda extracției din topitură

Tehnica extracției din topitură este o metodă utilizată pentru obținerea de microfibre amorse și, într-o oarecare măsură, este similară cu tehnica anterior descrisă. Procesul implică extragerea directă a materialului dintr-o baie topită folosind un disc rotativ de cupru, care atinge tangențial suprafața topiturii. În timpul procedurii, un fir subțire este format atunci când periferia discului de cupru intră în contact cu suprafața lichidă a aliajului aflat într-un cuptor cu inducție. Viteza mare de rotație a discului extrage un volum mic de topitură, care este răcit extrem de rapid datorită contactului cu discul. Această răcire rapidă (peste  $10^5$  K/s) împiedică atomii să se ordoneze într-o rețea cristalină, rezultând astfel un material amorf sub formă de fir foarte subțire [4].

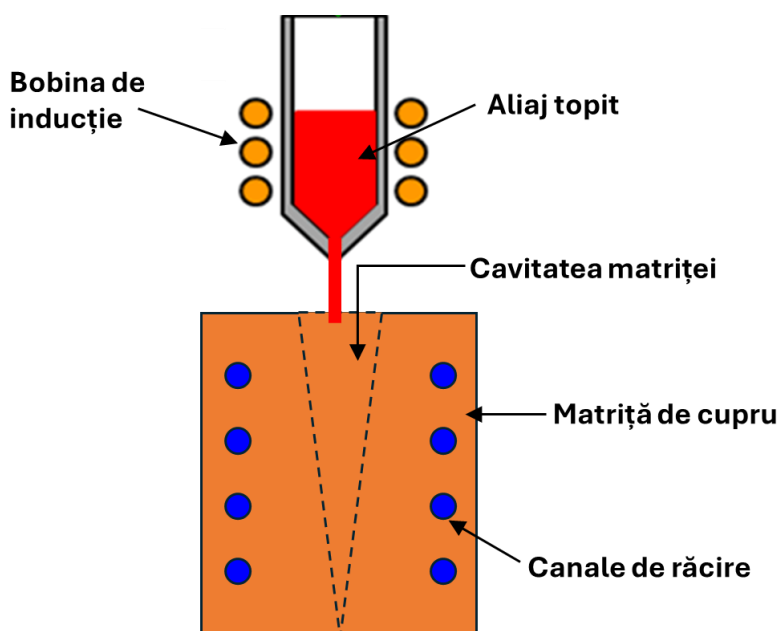


**Figura 3.** Schema de principiu a unei instalații de obținere a firelor amorse prin metoda extracției din topitură [3].

Pentru a menține temperatura scăzută a discului de cupru, acesta este prevăzut cu un sistem de răcire cu apă.

### 2.4.3 Turnarea în matriță de cupru

O metodă importantă pentru obținerea materialelor amorse este turnarea în matriță de cupru, procedeu care permite obținerea de aliaje amorse prin răcirea rapidă a lichidului topit. Procesul începe prin topirea aliajului, topire care se realizează, de regulă, cu ajutorul unei bobine de inducție, într-o încălț vidată sau într-o atmosferă protectoare (de obicei, argon). După atingerea temperaturii necesare, aliajul curge în cavitatea unei matrițe de cupru. Singura forță utilizată pentru introducerea topiturii în cavitatea matriței este forța gravitațională, adică aliajul curge sub propria greutate. Pentru a asigura o viteză de răcire corespunzătoare formării structurii amorse, matrița de cupru este prevăzută cu canale de răcire prin care circulă apă.



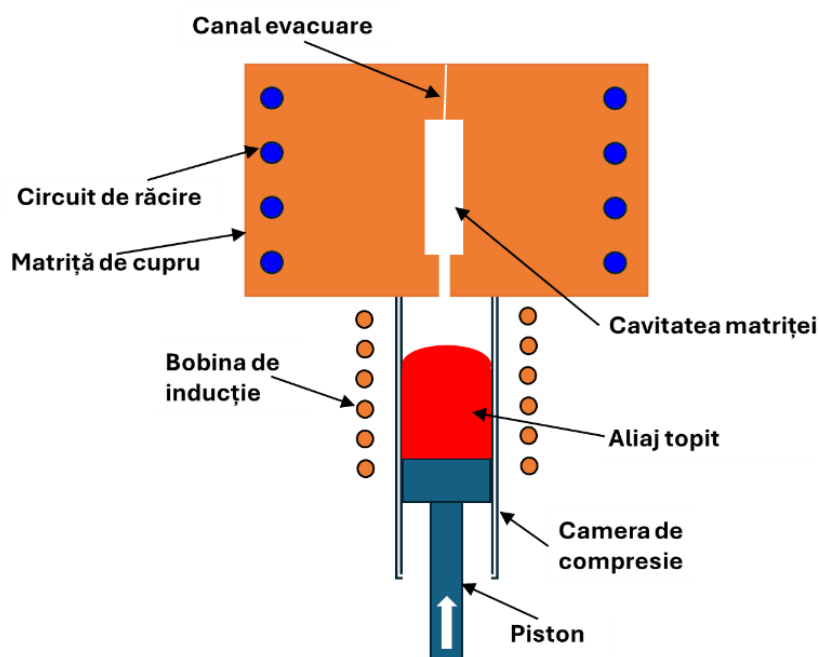
**Figura 4.** Schema de principiu a unei instalații de obținere a materialelor amorse prin metoda turnării în matriță de cupru.

Cavitatea matriței poate avea o formă cilindrică sau conică. Utilizarea unei matrițe cu cavitate conică oferă un avantaj semnificativ, permițând

determinarea diametrului critic la care se formează o structură complet amoră. Acesta este un parametru important, care permite calcularea matematică a vitezei critice de răcire. Pentru a determina diametrul critic, din proba conică turnată se debitează discuri la diferite intervale pe înălțimea conului, iar aceste discuri sunt analizate prin difracție de raze X pentru a evidenția structura cristalografică a acestora.

#### 2.4.4 Turnarea cu presiune înaltă

O variantă tehnologică îmbunătățită a turnării în matriță de cupru este turnarea cu presiune înaltă, prin intermediul căreia se obțin produse de calitate superioară, caracterizate printr-o viteză de răcire mai rapidă și o geometrie mai complexă. După implementarea metodei de turnare în matriță de cupru a urmat, în mod natural, implementarea turnării cu presiune înaltă, în speranța obținerii unor viteze de răcire mai mari, forme geometrice mai complexe, reducerea defectelor, obținerea unor semifabricate amorse de dimensiuni mai mari, etc.

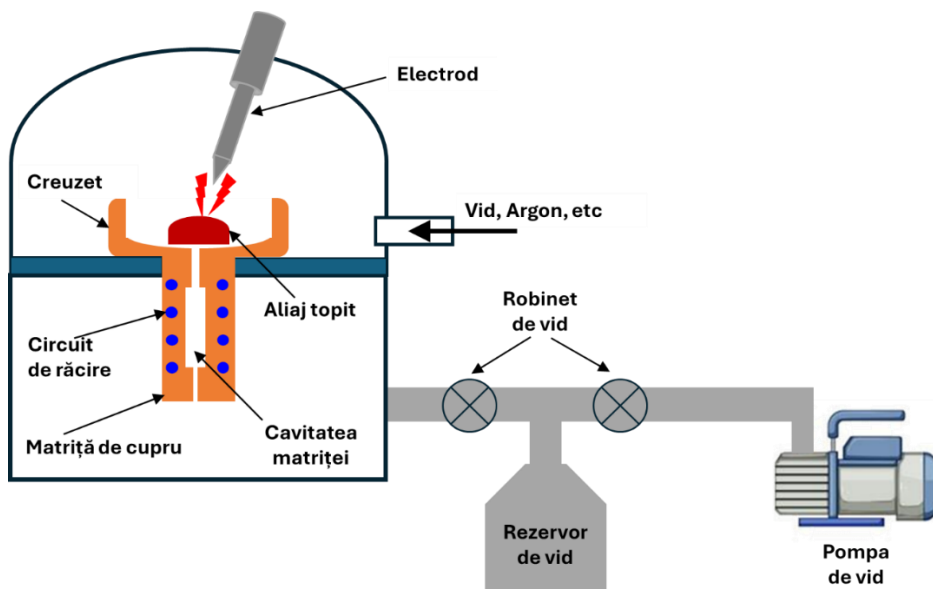


**Figura 5.** Schema de principiu a unei instalații de obținere materialelor amorse prin metoda turnării cu presiune înaltă.

Aliajul este topit cu ajutorul bobinei de inducție într-o atmosferă controlată de argon și este supus presiunii exercitate de un piston acționat hidraulic sau pneumatic. Presiunile utilizate în cadrul experimentelor raportate în literatura de specialitate variază considerabil, însă se situează, în general, în intervalul zecilor de MPa. Aceasta forțează aliajul să pătrundă în cavitatea matriței de cupru, care este răcită cu apă. Partea superioară a matrițelor este prevăzută cu canale/orificii de evacuare a gazelor, pentru a preveni acumularea acestora în timpul procesului, precum și evacuarea eventualului surplus de material. Foarte adesea, matrița de cupru este montată într-o matriță de oțel, aceasta din urmă având rolul de a prelua solicitările mecanice, în timp ce matrița de cupru are rolul de a extrage cât mai rapid căldura din aliajul injectat. Specific acestei tehnici este faptul că presiunea exercitată favorizează un contact mai bun între topitură și matrița de cupru, rezultând într-o disipare mai uniformă a căldurii și în obținerea unor viteze de răcire mai mari.

#### **2.4.5 Turnarea prin aspirare**

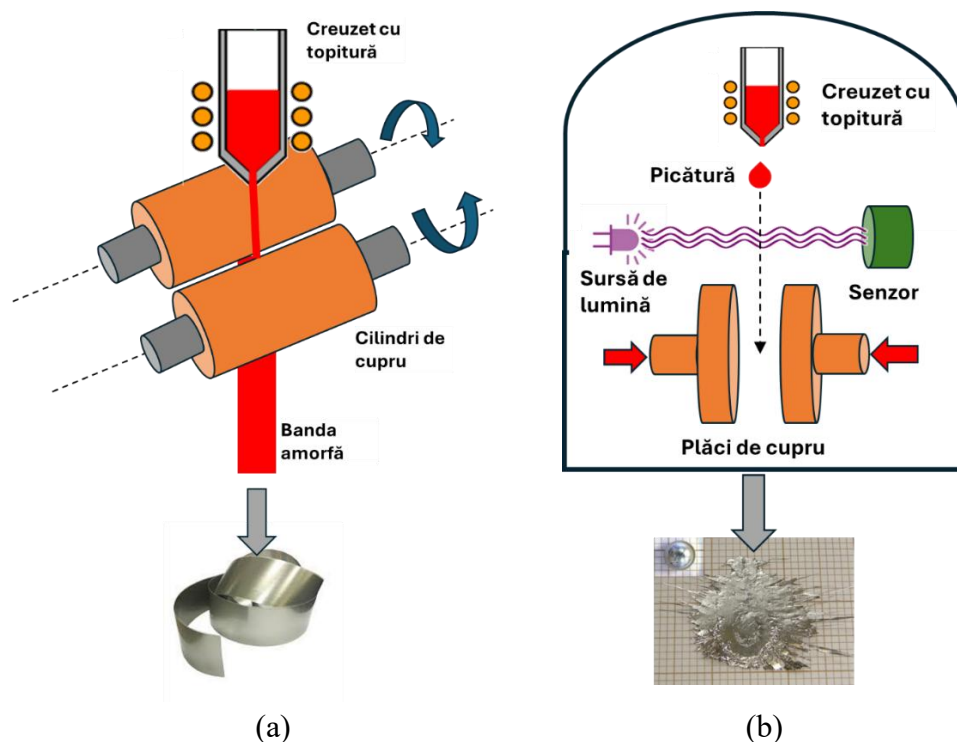
Această tehnică presupune aspirarea metalului lichid într-o matriță de cupru răcită cu apă prin crearea unei presiuni negative (vid) în interiorul incintei în care se afla matrița. Instalația este alcătuită din trei componente principale: incinta superioară destinată topirii aliajului, incinta inferioară în care are loc turnarea și solidificarea aliajului, și un sistemul de vid. Această configurație este adecvată pentru elaborarea de semifabricate sub formă de tije, cu diametre care nu depășesc 6 mm. Utilizarea diferenței de presiune are ca scop reducerea intervalului de timp dintre momentul topirii aliajului și umplerea cavității matriței de cupru. Funcționarea instalației presupune, în primă fază, crearea unei presiuni negative în rezervorul de vid, cu ajutorul unei pompe de vid, prin deschiderea unui robinet dedicat. Ulterior, aliajul în stare solidă este introdus în incinta cuptorului, în creuzetul de cupru. După închiderea incintei, urmează o etapă de spălare cu argon, care constă în minimum trei vidări ale incintei și trei umpleri succesive cu argon.



**Figura 6.** Schema de principiu a unei instalații de obținere materialelor amorse prin metoda turnării prin aspirație

Întregul proces de topire și turnare se desfășoară într-o atmosferă de gaz inert (de obicei argon), pentru a preveni oxidarea aliajului. Topirea aliajului se realizează prin formarea unui arc electric între electrod și bucățile de aliaj din creuzet. Odată ce topitura este formată, se deschide robinetul care face legătura între rezervorul de vid și partea inferioară a instalației, ceea ce determină aspirarea topiturii în matrița de cupru răcită cu apă. Solidificarea are loc imediat, în momentul contactului cu pereții reci ai matriței, permițând astfel obținerea unei structuri amorse, datorită vitezei mari de răcire.

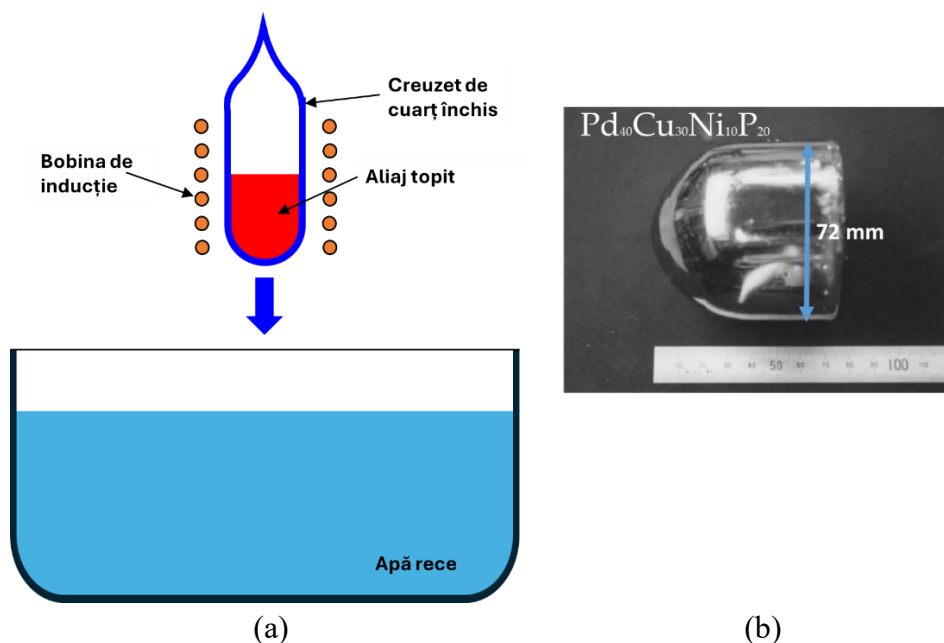
În afara metodelor prezentate până în acest moment, mai există și alte tehnici utilizate pentru elaborarea materialelor amorse, la care obținere stării amorse se bazează pe contactul direct dintre topitură și anumite corpuri metalice. Aceste tehnici vor fi menționate succint sub forma unor schițe sugestive, fără a fi detaliate în cadrul acestui capitol.



**Figura 7.** Alte metode de obținere a aliajelor amorse din stare lichidă. (a) Extruziune în stare lichidă urmată de laminarea jetului, (b) Forjarea din stare lichidă.

#### 2.4.6 Călirea în apă

Cea mai puțin complexă tehnică de obținere a sticlelor metalice este călirea în apă, un proces care se bazează pe un principiu similar cu cel al călirii martensitice a oțelurilor. În cadrul acestui proces, aliajul este topit într-un creuzet de cuarț închis la ambele capete, utilizând diverse surse de căldură, precum inducția electromagnetică sau arc electric. După topire, aliajul este rapid răcit prin imersia sa în apă. Viteza de răcire în acest proces este influențată de mai mulți factori, inclusiv cantitatea de aliaj, suprafața de schimb termic, volumul de apă utilizat și coeficientul de transfer termic al aliajului [5].



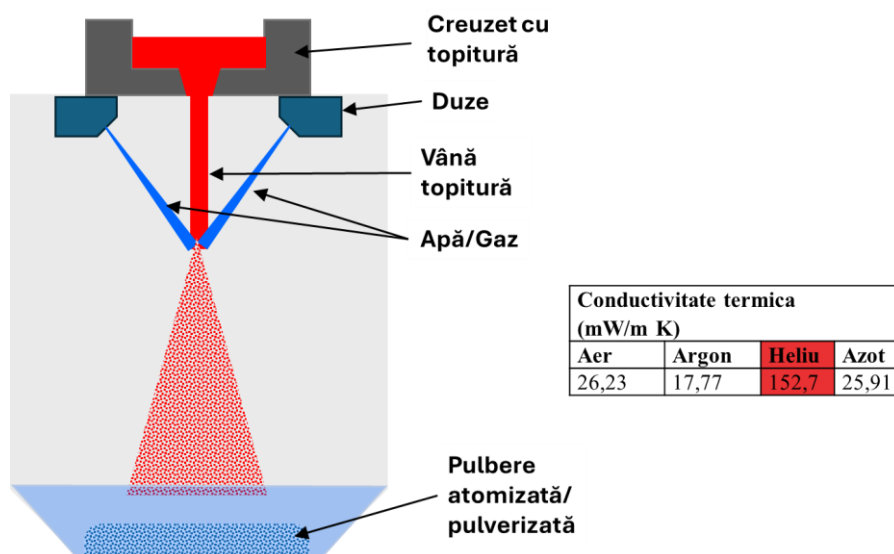
**Figura 8.** Schema de principiu a călirii în apă pentru obținerea materialelor amorse (a). Probă masivă din aliajul  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  cu diametrul de 72 mm obținută prin călire în apă (b) [6].

Prin această metodă s-au obținut viteze de răcire cuprinse între 10 și 100 K/s, suficient de rapide pentru a facilita formarea sticlelor metalice, în special în cazul unor aliaje care au tendința de a forma structuri amorse (GFA) cu ușurință. Viteza de răcire relativ scăzută este cauzată de efectul Leidenfrost, care constă în formarea unui strat de vapori ce acoperă în întregime creuzetul cu topitură. Stratul de vapori acționează ca un izolator termic, împiedicând evacuarea mai rapidă a căldurii din topitură.

#### 2.4.7 Obținerea pulberilor amorse prin pulverizare sau atomizare

Obținerea pulberilor metalice amorse pornind de la topitura aliajului se poate realiza prin diverse metode, dintre care atomizarea sau pulverizare topiturii (tehnici specifice tehnologiei pulberilor) reprezintă una dintre cele mai eficiente tehnici. În funcție de natura agentului de pulverizare utilizat pentru dezintegrarea jetului de metal topit, procesul poate fi clasificat în două categorii principale:

- **Atomizarea** presupune utilizarea unui jet de lichid (în general, apă) sub presiune pentru dezintegrarea jetului (vânei) de metal lichid în picături fine, care se răcesc rapid și solidifică în suspensie. Această metodă este utilizată pentru producerea pulberilor metalice datorită costurilor reduse și randamentului ridicat. Totuși, din cauza contactului direct cu apa, există riscul oxidării, motiv pentru care metoda este mai puțin adecvată pentru obținerea pulberilor amorse din aliaje sensibile la oxidare.
- **Pulverizarea cu gaz** implică utilizarea unui gaz comprimat (aer, azot, heliu sau argon) pentru dezintegrarea jetului de metal lichid în picături fine. Procesul permite obținerea unor pulberi cu morfologie sferică și cu un grad redus de oxidare. În cazul utilizării gazelor inerte, precum argonul sau heliul, se reduce semnificativ interacțiunea cu oxigenul, ceea ce face această metodă potrivită pentru elaborarea pulberilor amorse. Un parametru important de luat în considerare, atunci când se urmărește atingerea unei anumite viteze de răcire, este conductivitatea termică a gazului utilizat pentru pulverizare. Vitezele tipice de răcire obținute prin această tehnică se situează în jurul valorii de  $10^5$  K/s.



**Figura 9.** Obținerea pulberilor amorse prin pulverizare sau atomizare

Recent, au fost raportate în literatura de specialitate experimente privind obținerea pulberilor amorfe prin utilizarea unei tehnici hibride, care constă în folosirea simultană, ca agenți de pulverizare, a unui gaz comprimat și a unui jet de lichid. Această abordare are ca scop îmbunătățirea eficienței procesului de dezintegrare a topiturii metalice, precum și creșterea vitezei de răcire, esențială pentru formarea fazei amorfe [7].

Indiferent de natura agentului utilizat pentru pulverizare (gazos, lichid sau o combinație a acestora), s-a observat că fracțiile granulometrice mari prezintă un grad redus de amorfizare, datorită vitezei mai scăzute de răcire asociate masei mai mari a particulelor. În schimb, pulberile fine, cu dimensiuni reduse, tind să cristalizeze mai greu și prezintă o structură complet amorfă în întregul volum. Acest comportament este corelat direct cu raportul suprafață/volum și cu eficiența transferului termic în timpul pulverizării sau atomizării.

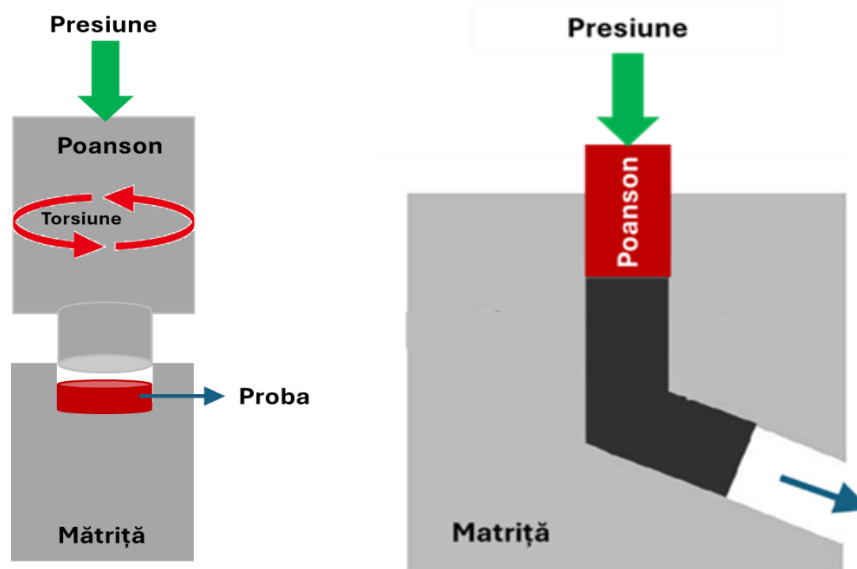
## **2.5 Metode de obținere din stare solidă**

Spre deosebire de metodele anterior prezentate, care implică plecarea de la o stare caracterizată prin dezordine cristalografică, stare ce se urmărește a fi menținută pe parcursul solidificării materialului, metodele de obținere a materialelor amorfe din stare solidă presupun utilizarea unui material cristalin ca punct de plecare, vizând transformarea acestuia într-o fază amorfă prin generarea unui număr ridicat de defecte structurale. Pe întreaga durată a procesului materialul se menține în stare solidă. Printre cele mai cunoscute metode de obținere a materialelor amorfe din stare solidă se numără: mecosinteza, deformarea plastică severă și implantarea ionică. Amorfizarea prin mecosinteză va fi prezentată pe larg în paragrafele următoare. Amorfizarea prin implantare ionică și prin deformare plastică severă va fi abordată succint, evidențiind doar mecanismele principale ale amorfizării.

### **2.5.1 Amorfizarea materialelor prin deformare plastică severă și implantare ionică**

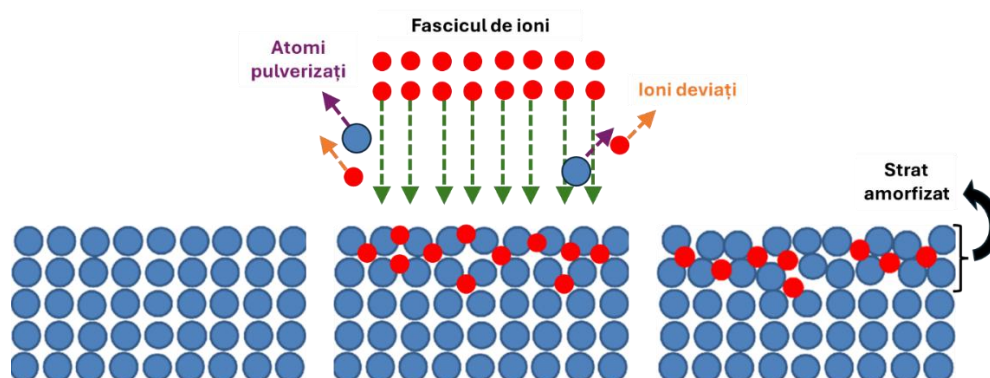
Deformarea plastică severă presupune aplicarea unor solicitări mecanice extreme asupra unui material cristalin, prin procese precum torsiunea la

presiune înaltă sau extrudarea la temperaturi joase, generând o densitate mare de dislocații și rearanjări atomice ce favorizează trecerea într-o stare amorfă.



**Figura 10.** Amorfizarea materialelor prin tehnici de deformare plastică severă prin torsiune la presiune înaltă respectiv extrudare într-o matriță cu canale unghiulare.

Implantarea ionică constă în bombardarea rețelei cristaline a unui material cu ioni energetici. Acest lucru conduce la formarea unui strat amorf superficial prin acumularea de defecte (vacanțe, dislocații, etc) produse în urma coliziunilor atomice.



**Figura 11.** Amorfizarea stratului superficial prin implantare ionică.

Implantarea ionică este larg utilizată în industria semiconductorilor, pentru dopajul materialelor și modificarea proprietăților electrice, dar și pentru formarea de straturi amorfe utile în crearea de bariere de difuzie.

### **2.5.2 Amorfizarea materialelor prin tehnici de mecanosinteză**

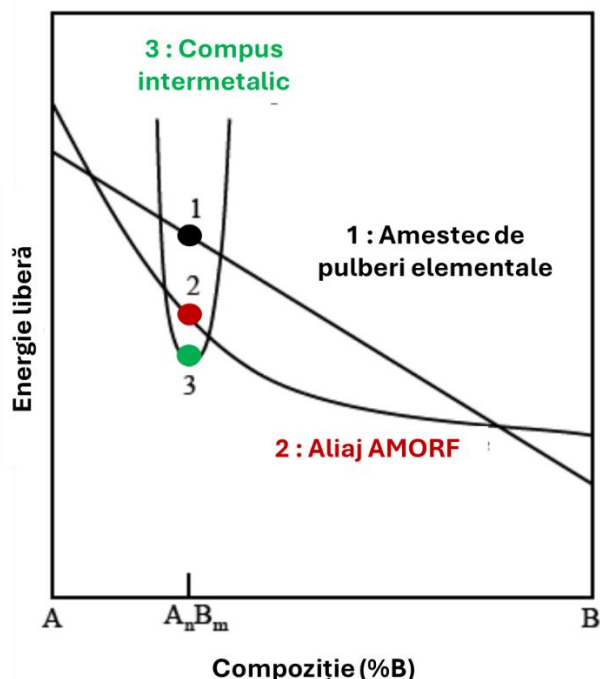
Mecanosinteza poate fi definită ca un ansamblu de tehnici care permit obținerea unui aliaj prin reacție în stare solidă între constituenți, utilizând măcinarea în mori de înaltă energie.

Mecanosinteza a fost dezvoltată în anii '60 de către John Benjamin, cu scopul de a produce superaliaje pe bază de nichel [9], durificate prin dispersie de oxizi. Ulterior, metoda a cunoscut o dezvoltare semnificativă, atât din punct de vedere experimental, pentru obținerea de noi materiale, cât și teoretic, în vederea înțelegerii detaliate a mecanismelor care stau la baza rezultatelor obținute.

De-a lungul timpului, au fost dezvoltate mai multe tipuri de tehnici de mecanosinteză, printre care se numără: măcinarea mecanică umedă, măcinarea criogenică, măcinarea mecanică combinată cu tratament termic, măcinarea mecanică dublă, măcinarea mecanică asociată cu introducerea de germeni nanocristalini, măcinarea mecanică reactivă etc [8].

Măcinarea mecanică/alierea mecanică este o tehnică utilizată pe scară largă la nivel global, datorită capacității sale de a produce aliaje amorfe sau nanocristaline, precum și de a genera aliaje pornind uneori chiar de la elemente care sunt imiscibile în condiții de echilibru [8]. În funcție de natura materialelor de plecare, scopul mecanosintezei poate fi fie inducerea unei structuri dorite (nanocristalină sau amorfă) în pulberile unui aliaj (măcinare mecanică), fie sinteza unui nou aliaj din pulberi elementale (aliere mecanică).

Este de remarcat faptul că procesul de măcinare mecanică oferă posibilitatea de a produce aliaje amorfe chiar și pentru compoziții greu de amorfizat chiar și prin răcire rapidă, în special pentru acele compoziții în care faza de echilibru corespunde unui compus intermetalic. Mecanismul de inducere a stării amorfe prin măcinare mecanică poate fi explicat prin analiza curbelor de variație a energiei libere în funcție de concentrația unui element, pentru un sistem binar A-B, care prezintă o căldură de amestecare negativă pentru faza amorfă (figura 12) [10].



**Figura 12.** Curbe de energie liberă pentru două elemente cu căldură de amestecare negativă [10].

Pentru aliajele a căror compoziție diferă de cea a unui compus intermetalic de tipul  $A_m B_n$ , formarea fazei amorfe, pornind de la pulberi elementale cristaline, are loc prin procesul de interdifuzie în stare solidă a elementelor componente, determinând tranziția sistemului de la starea energetică inițială (starea 1) la o stare finală (starea 2).

Din punct de vedere termodinamic, forța motrice care susține procesul de amorfizare este diferența dintre energia liberă a amestecului de pulberi și cea a fazei amorfe. După cum se poate observa în figura 12, nu există nici un motiv termodinamic pentru formarea fazei amorfe (starea 2). Energia liberă a compusului intermetalic este mai mică decât energia liberă a fazei amorfe [11].

Pentru anumiți compuși intermetalici, defectele cristalografice introduse în timpul măcinării pot determina creșterea energiei fazei intermetalice peste pragul energetic necesar formării fazei amorfe. Această situație poate favoriza apariția fazei amorfe, care devine astfel stabilă din punct de vedere energetic. De asemenea, s-a demonstrat că, în funcție de energia mecanică sau termică introdusă în sistem, este posibilă apariția unor condiții favorabile pentru

formarea fie a unei faze complet amorse, fie a unor amestecuri de faze amorse și cristaline [12].

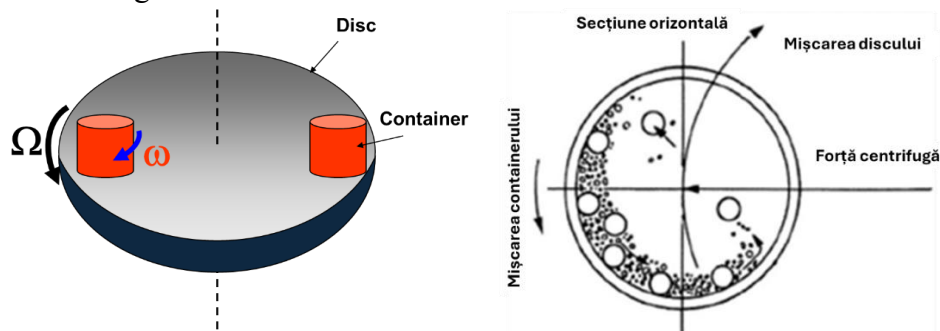
### 2.5.2.1 Aparatură specifică tehnicilor de mecanosinteză

O gamă largă de echipamente sunt utilizate în mecanosinteză, aceste echipamente sunt denumite generic de mori de înaltă energie. Componentele comune tuturor acestor mori sunt: unul sau mai multe containere de măcinare, bile sau bare de măcinare (generează energia necesară reacțiilor în stare solidă) și sistem de antrenare (motor electric și angrenaje).

Printre cele mai utilizate tipuri de mori în procesele de mecanosinteză se numără:

- Moara planetară,
- Moara vibratoare,
- Attritorul.

**Moara planetară** funcționează astfel: fiecare container se rotește în jurul propriei axe verticale, în sens opus rotației suportului (discului) care îl antrenează. Viteza de rotație atât a recipientelor, cât și a suportului poate fi controlată și ajustată. O reprezentare schematică a acestui tip de moară este ilustrată în figura 13.

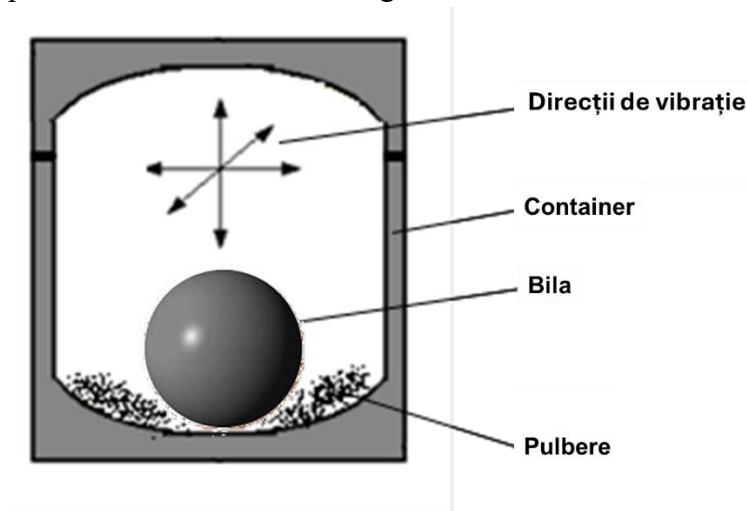


**Figura 13.** Reprezentarea schematică a morii planetare și a mișcării bilelor în container în timpul măcinării [8].

Forțele centrifuge generate de rotația independentă a discului și a containerelor acționează asupra bilelor și pulberilor. Având în vedere că sensul de rotație a discului și containerelor sunt opuse, forțele centrifuge se sincronizează alternativ și se anulează reciproc. Acest fenomen face ca, într-o primă fază, bilele să rămână pe peretele containerului (efect de frecare), iar

ulterior să fie proiectate către cealaltă parte a containerului, lovind pulberea [8]. În funcție de dimensiunea containerelor, capacitatea de procesare variază de la câteva zeci de grame până la câteva sute de grame.

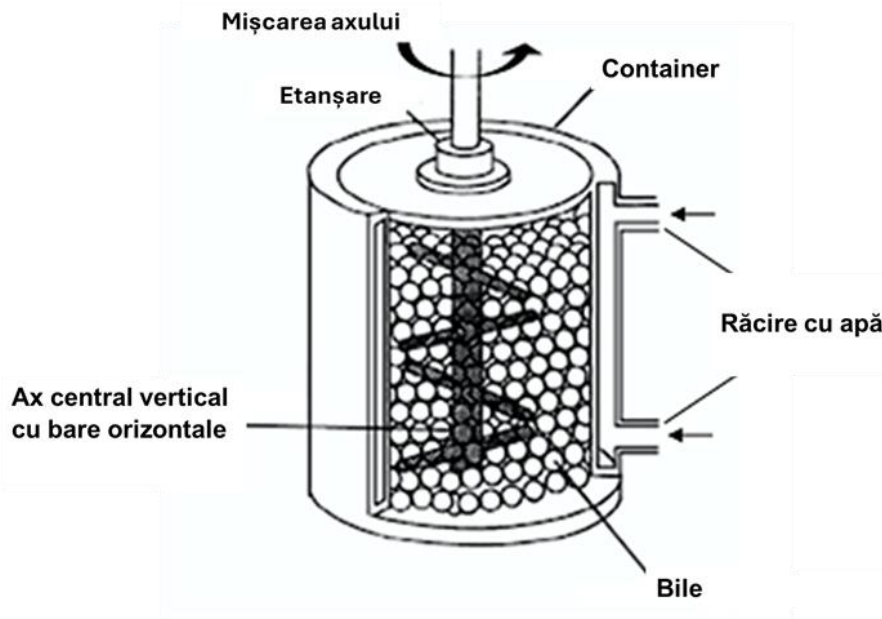
**Moara vibratoare** reprezintă un alt tip de moară de înaltă energie. Aceasta este compusă dintr-un container în care se află una sau mai multe bile și pulberea ce trebuie procesată. Containerul este supus unei mișcări vibratorii, cu o frecvență de câteva zeci de Hz. O reprezentare schematică a acestui tip de moară este ilustrată în figura 14.



**Figura 14.** Principiul de funcționare a morii vibratoare.

Capacitatea recipientelor utilizate cu acest tip de moară este de câteva zeci de grame, însă, dintre toate tipurile de mori folosite în mecatronică, moara vibratoare generează cea mai mare energie. Pentru comparație, viteza relativă medie a bilelor în cazul morii vibratoare variază între 3,9 și 6 m/s, în timp ce în cazul morii planetare aceasta se menține între 2,5 și 4,7 m/s, iar în cazul attritorului este de aproximativ 0,5 m/s [13].

**Attritorul:** Acest tip de moară constă, de obicei, dintr-un recipient staționar, răcit cu apă, în care un ax central, echipat cu bare verticale, execută o mișcare de rotație. Axul vertical este acționat în mișcarea sa de rotație prin intermediul unui motor electric. Pe măsură ce axul cu bare se rotește, bilele sunt antrenate/agitate, transferând astfel energia motorului electric spre pulberi [13]. O reprezentare schematică a acestui tip de moară este ilustrată în figura 15.



**Figura 14.** Principiul de funcționare a attritorului [8].

#### 2.5.2.2 Obținerea aliajelor prin mecanosinteză

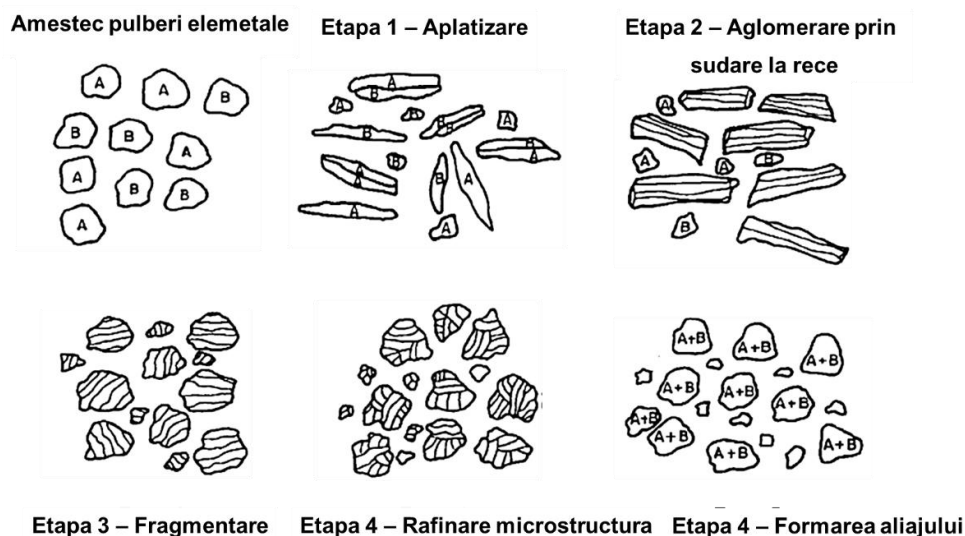
Înainte de a discuta despre mecanismele care conduc la formarea unei noi faze în timpul procesului de mecanosinteză, este necesar să menționăm că este convenabil să împărțim încărcătura containerului în trei sisteme, în funcție de caracteristicile pulberilor [8, 13]:

- ductil – fragil;
- fragil – fragil;
- ductil – ductil.

În cadrul sistemului ductil – fragil, în primele etape, pulberile ductile sunt aplatizate, iar pulberile fragile sunt fragmentate. În etapa următoare, particulele fragile sunt încorporate între lamelele pulberii ductile. Pe măsură ce timpul de măcinare crește, se obține un amestec uniform și intim între componentul ductil și cel fragil, ajungându-se chiar la un amestec la nivel atomic. Odată realizat acest amestec atomic între cei doi constituenți, se poate discuta despre formarea unui aliaj sau a unui compus intermetalic.

În cazul sistemelor fragil – fragil, pulberea mai puțin fragilă poate să se comporte ca un component ductil, iar formarea noii faze este similară cu cea descrisă pentru sistemul ductil – fragil.

În cazul sistemelor ductil – ductil, Benjamin și Volin [14] au identificat cinci etape în formarea unei noi faze, etapele sunt prezentate în figura 15.



**Figura 15.** Etape formării unei noi faze prin mecanosinteză [14].

- Prima etapă: Particulele sunt aplatizate datorită impactului de tip bilă-particulă-bilă.
- A doua etapă: Se formează particule mari prin sudare la rece a particulelor aplatizate.
- A treia etapă: Particulele sunt fragmentate, rezultând particule cu forme neregulate.
- A patra etapă: Formarea noii faze are loc datorită scăderii distanței de difuzie și creșterii densității defectelor rețelei cristaline a constituenților.
- A cincea etapă: Se stabilește un echilibru între fenomenele de fragmentare și sudare la rece, iar aliajul se formează prin difuzie atomică.

În cazul procesării pulberilor cu caracter ductil, fenomenele de sudare la rece predomină în detrimentul fragmentării particulelor. Această tendință este nefavorabilă procesului de aliere mecanică, întrucât succesul acestuia depinde de atingerea unui echilibru între fragmentare și sudare la rece, așa cum s-a menționat anterior.

Pentru a preveni fenomenele excesive de sudarea la rece, în procesul de aliere mecanică se introduc în container, pe lângă pulberi și bilele de măcinare, așa-numiții agenți de control ai procesului (PCA – Process Control Agents). Acești agenți pot fi solizi, lichizi sau gazoși, majoritatea fiind compuși organici [15]. Ei sunt adsorbiți pe suprafața particulelor de pulbere și contribuie la reducerea fenomenelor de sudare la rece, inhibând astfel formarea de aglomerate.

Cantitatea de agent de control utilizată în practică variază, de regulă, între 1–5% din masa totală a pulberii procesate. Majoritatea acestor agenți prezintă puncte de topire și fierbere relativ scăzute, ceea ce face posibilă evaporarea lor în timpul alierii mecanice, ca urmare a temperaturilor ridicate generate în timpul procesului. Totuși, utilizarea agenților de control poate duce la contaminarea pulberilor cu elemente precum carbonul și oxigenul rezultate din descompunerea lor.

### 2.5.2.3 Principali parametri ai mecosintezei

Principalele variabile ale procesului, care au un efect direct asupra produsului final, pot fi clasificate în trei grupuri, după cum urmează [16]:

- Factorii care depind de materialele procesate: compoziția chimică, entalpia de formare, parametrii rețelei cristalografice, plasticitatea, forma particulelor, distribuția granulometrică, suprafața specifică, etc.;
- Factorii care depind de echipamentele utilizate: forma și dimensiunea containerelor, duritatea materialelor containerelor și a bilelor, sensul de rotație a discului și containerelor, energia morii, raportul dintre viteza de rotație a discului și containerelor etc.).
- Factorii care depind de tehnica utilizată: atmosfera folosită pentru mecosinteză, configurația experimentului (continuu sau discontinuu), temperatura la care se efectuează măcinarea, utilizarea agenților de control sau nu, etc.

O scurtă descriere a celor mai importanți parametri ai mecosintezei este prezentată mai jos:

- **Energia morii** este direct proporțională cu viteza de măcinare. O energie mai mare conduce la un timp de măcinare mai scurt, dar poate cauza o creștere a temperaturii, ceea ce poate duce la oxidarea pulberii

sau cristalizarea unor faze amorfe. Viteza morii influențează și tipul de procese care predomină, cum ar fi frecarea sau ciocnirea.

- In cazul ideal, **materialul containerului și al bilelor** ar trebui să fie identic cu cel al pulberii procesate pentru a preveni contaminarea. Dacă nu este posibil, se folosesc materiale rezistente la uzură, cum ar fi oțeluri aliate și de scule, sau alte materiale speciale (cupru, titan, carbură de wolfram, agat sau alte materiale ceramice etc.).
- Un raport optim între **masa bilelor și masa pulberii** este esențial pentru a obține faza dorită într-un timp scurt. Dacă raportul este prea mare, cantitatea de pulbere procesată va fi mai mică, dar procesul va fi mai eficient și invers.
- **Timpul de măcinare** necesar pentru a obține faza dorită poate varia semnificativ. Creșterea timpului de măcinare crește riscul de contaminare, iar factorii cheie care influențează acest timp sunt energia morii și raportul masă bile/masă pulbere.
- Majoritatea proceselor de mecanosinteză se realizează într-o **atmosferă inertă** (de obicei argon), pentru a preveni oxidarea pulberii. Dacă scopul este obținerea de oxizi sau nitruri, măcinarea poate avea loc în aer.
- Pentru eficiență maximă, este necesar să existe un spațiu gol suficient în interiorul recipientului pentru a permite mișcarea bilelor. De obicei, **gradul de umplere** este între 50% și 60%.
- **Temperaturile** scăzute favorizează extinderea solubilității, iar temperaturile mai mari duc la soluții solide în echilibru termodinamic.

## 2.6 Bibliografie

- [1] H. Jang, H. Kim, G. Kim, H. Yang, 2D amorphous solids for sub-nanometer scale devices, *Nano Convergence*, 11 (2024) 46.
- [2] L.A. Jacobson, J. McKittrick, Rapid solidification processing, *Materials Science and Engineering R*, 11 (1994) 355–408.
- [3] H. Wang, F.X. Qin, H.X. Peng, J.F. Sun, *Melt Extracted Microwires*, Springer Series in Materials Science, Vol. 252 (2017) 53.
- [4] N. Jumate, I. Chicinaș, *Aliaje Amorfe și Nanocristaline*, Ed. UT Press, Cluj-Napoca, 2002
- [5] C. Suryanarayana, A. Inoue, *Bulk Metallic Glasses*, CRC Press, 2011.
- [6] A. Inoue, N. Nishiyama, H. Kimura, Preparation and thermal stability of bulk amorphous  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  alloy cylinder of 72 mm in diameter, *Materials Transactions JIM*, 38 (1997) 179.
- [7] T. Zhao, C. Chen, X.J. Wu, C. Zhang, A.A. Volinsky, J. Hao, FeSiBCrC amorphous magnetic powder fabricated by gas-water combined atomization, *Journal of Alloys and Compounds*, 857 (2021) 157991.
- [8] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46 (2001) 1–184.
- [9] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metallurgical and Materials Transactions*, 1(10) (1970) 2943–2951.
- [10] C.C. Koch, J.D. Whittenberger, Review: Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics*, 4 (1996) 339–355.
- [11] W.C. Johnson, J.K. Lee, G.J. Shiflet, Thermodynamic treatment of cyclic amorphization during ball milling, *Acta Materialia*, 54 (2006) 5123–5133.
- [12] M. Abdellaoui, E. Gaffet, The physics of mechanical alloying in a modified horizontal rod mill: mathematical treatment, *Acta Materialia*, 44 (1996) 725–734.
- [13] P.R. Soni, *Mechanical Alloying – Fundamentals and Applications*, Cambridge International Science Publishing, 2001.
- [14] J.S. Benjamin, T.E. Volin, The mechanism of mechanical alloying, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 5 (1974) 1929–1934.
- [15] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical processing for nanomaterials, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.

X, American Scientific Publishers, 2004, 1–39.

[16] Z. Spârchez, I. Chicinaș, Analysis of the parameters that influence the mechanical alloying/milling processes in a planetary ball mill, Proceedings EuroPM, 2 (2008) 15–20.

## **Capitolul III**

### **MATERIALE AMORFE CU BAZA Fe OBȚINUTE PRIN ALIERE MECANICĂ ȘI RĂCIRE RAPIDĂ**

### **3. Materiale amorfe cu baza Fe obținute prin aliere mecanică și răcire rapidă**

În ultimele decenii, materialele amorfe au atras un interes considerabil atât în domeniul cercetării fundamentale cât și pentru integrarea lor în diverse aplicații industriale. Absența ordinii atomice pe distanță lungă și lipsa defectelor cristalografice conferă acestor materiale un set unic de proprietăți funcționale, printre care se numără caracteristici magnetice moi remarcabile, rezistență mecanică ridicată, duritate sporită și o excelentă rezistență la coroziune. Datorită acestor calități, aliajele amorfe cu baza fier sunt considerate candidați promițători pentru numeroase aplicații în tehnologii moderne verzi legate de optimizarea consumului de energie electrică sau conversia mai eficientă a acesteia.

Aliajele amorfe cu baza Fe se remarcă prin proprietăți magnetice excelente: permeabilitate magnetică ridicată, magnetizare de saturație mare, coercitivitate redusă și pierderi magnetice mici. Aceste caracteristici le fac ideale pentru utilizare în transformatoare de înaltă eficiență, generatoare de electricitate, inductori sau motoare electrice.

Printre tehnicile utilizate pentru sinteza acestor materiale se numără răcirea rapidă, pulverizarea cu apă sau cu gaz, și alierea mecanică. Dintre acestea, răcirea rapidă este cea mai frecvent utilizată. Această metodă presupune răcirea topiturii metalice cu viteze extrem de mari (de ordinul  $10^5$ – $10^6$  K/s), permițând astfel obținerea structurii amorfe. Pentru a crește șansele de obținere a unei structuri amorfe, este esențial să se țină cont de regulile menționate în capitolul I al acestei cărți, reguli legate de numărul de constituți ai aliajului, diferența între razele atomice ale constituenților, căldurile de amestecare și alegerea unei compoziții chimice adecvate, de obicei apropiată de compoziția unui eutectice adânc din diagrama de echilibru a sistemului considerat.

Aliaje amorfe cu baza Fe au fost obținute prin aproape toate tehnicile de răcire rapidă printre care amintim doar câteva: răcire rapidă pe disc rotitor de cupru, turnare în matriță de cupru, turnare cu presiune înaltă, turnare prin aspirare, etc. Totuși, aceste metode conduc de regulă la obținerea de probe caracterizate de o geometrie simplă precum benzi subțiri, fire sau lingouri e dimensiuni mici. Această limitare geometrică reduce potențialul de integrare

a acestor materiale în dispozitive electromagnetice complexe, unde sunt adesea necesare forme tridimensionale sofisticate.

Ca alternativă la procedeele de obținere a materialelor prin răcire rapidă, alierea mecanică a devenit o metodă din ce în ce mai utilizată pentru sinteza aliajelor amorfe cu baza Fe. Procedul presupune procesarea pulberilor elementale în mori de înaltă energie unde acestea sugerează procese repetate de sudare la rece și fragmentare. În urma acestor procese, datorită defectelor induse, are loc reacția în stare solidă între componente, și ulterior amorfizarea pulberilor procesate.

Primul aliaj amorf obținut prin aliere mecanică,  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ , a fost raportat în 1983. De atunci, numeroase studii s-au concentrat pe amorfizarea aliajelor binare, ternare sau multicomponent. Produsele obținute prin această metodă sunt sub formă de pulberi, ceea ce permite ulterior compactizarea lor în forme tridimensionale prin tehnici specifice tehnologiei pulberilor precum presarea la cald sau sinterizarea în plasmă. Acestea permit obținerea unor compacte de dimensiuni considerabile, cu densitate apropiată de densitatea materialului masiv și conservarea stării amorfe a pulberilor.

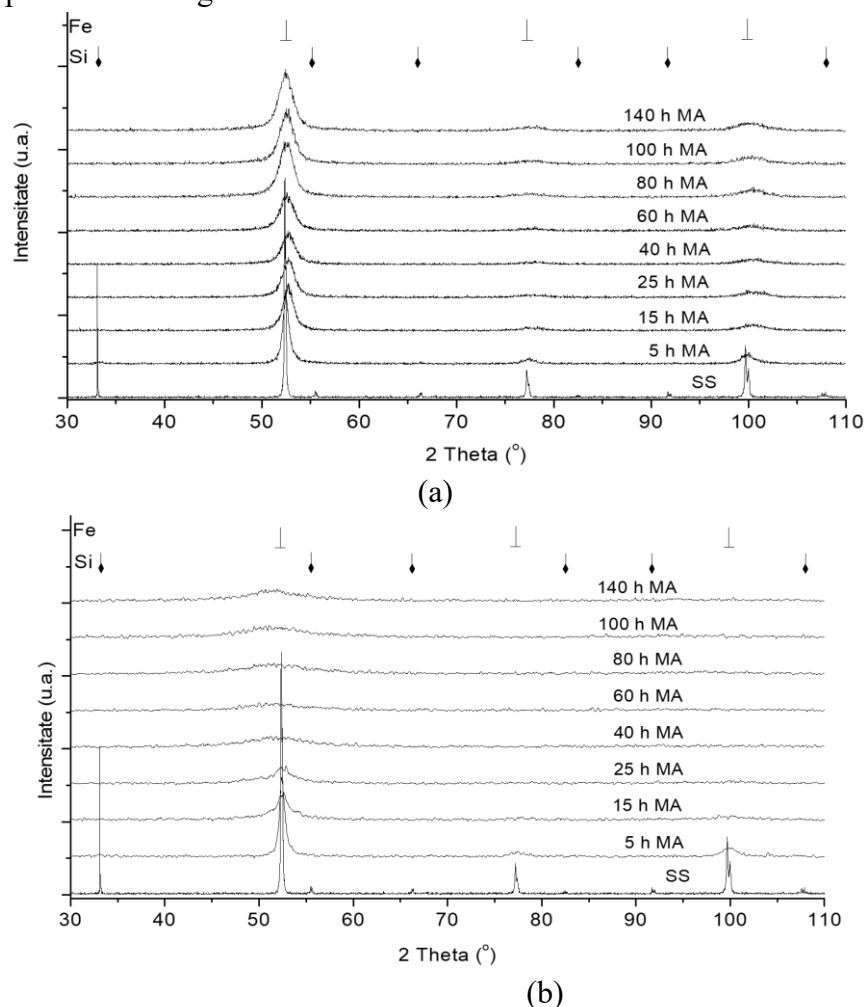
Spre deosebire de răcirea rapidă, alierea mecanică permite obținerea de materiale amorfe chiar și în cazul unor compoziții care se abat de la compoziția eutecticelor adânci sau când căldura de amestecare dintre componenți este pozitivă. În situațiile în care sunt procesate elemente cu caracter ductil, se impune utilizarea unor agenți de control al procesului pentru a preveni sudarea excesivă la rece și formarea de particule mari. Folosind acești aditivi se poate controla dimensiunea medie a particulelor obținute, însă, în același timp, există riscul contaminării pulberilor cu atomi rezultați din descompunerea agenților de control ai procesului.

O direcție relativ recentă presupune măcinarea mecanică a benzilor amorfe obținute inițial prin răcire rapidă, în scopul obținerii unor pulberi fine amorfe. Această abordare combină avantajele procedeelelor de răcire rapidă (control structural și compozițional bun) cu flexibilitatea de procesare a pulberilor oferită de alierea mecanică și tehnologia pulberilor, deschizând astfel calea spre fabricarea unor componente magnetice cu geometrie complexă și cu performanțe magnetice înalte.

### 3.1 Pulberi amorse cu baza Fe - $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$ (at.%)

#### 3.1.1 Obținerea aliajului amorf prin aliere mecanică

Evoluția difractogramelor cu timpul de măcinare obținute pe pulberile de  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  elaborate prin aliere mecanică uscată și aliere mecanică umedă sunt prezentate în figura 1.



**Figura 1.** Evoluția difractogramelor cu timpul de măcinare obținute pe pulberile de  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  (at.%) elaborate prin aliere mecanică uscată (a) și aliere mecanică umedă (b).

Pentru comparație, este prezentată și difractograma probei de star (amestecul de pulberi elementale - SS). În această pulbere se remarcă doar

prezența maximelor de difracție caracteristice fierului și siliciului. Maximele de difracție ale borului nu sunt vizibile, deoarece acesta se regăsește sub formă de pulbere amorfă.

Analizând difractogramele probelor supuse măcinării mecanice uscate, se poate concluziona că, în urma procesului de aliere mecanică uscată, nu a fost obținut un aliaj în stare amorfă. Astfel, după 140 de ore de procesare a amestecului de pulberi elementare de Fe, Si și B, se formează doar o soluție solidă nanocristalină de tip  $\alpha$ -Fe(Si,B), având structură de tip cubică cu volum centrat (CVC).

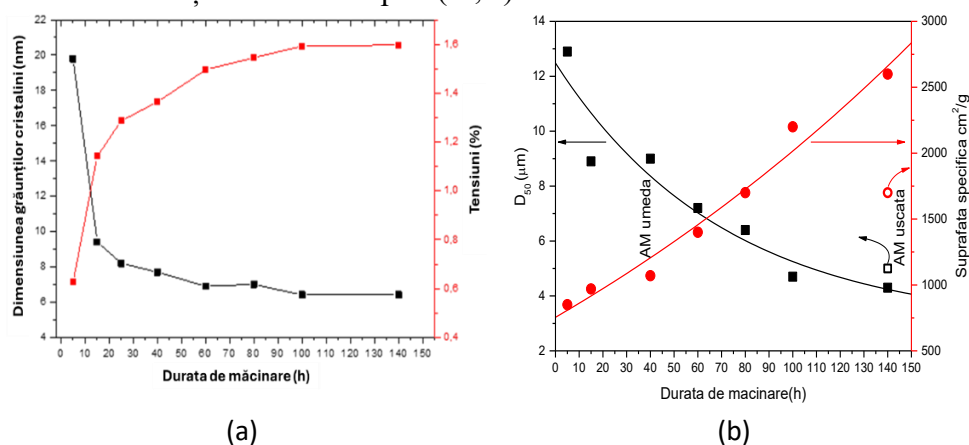
În cazul pulberilor măcinate mecanic în regim umed, folosind benzenul ca agent de control al procesului, se observă că după doar 5 ore de măcinare a amestecului de pulberi elementare se obține o soluție solidă de tip  $\alpha$ -Fe(Si,B), ale cărei maxime de difracție scad în intensitate și se largesc progresiv odată cu creșterea duratei de măcinare. Difracția de raze X obținută după 40 de ore de aliere mecanică umedă relevă un singur maxim de difracție foarte larg, situat în jurul unghiului de  $52^\circ$ , cu intensitate scăzută. Prezența acestui maxim larg indică lipsa ordinii atomice pe distanțe lungi, specifică stării amorfе, în pulberea cu compoziția  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  (at.%).

Având în vedere că singura diferență între experimentul de aliere mecanică uscată și cel umed a fost adăugarea benzenului ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) în containere – câte 1 ml după fiecare prelevare a unei probe – se pot trage următoarele concluzii:

- (i) alierea mecanică umedă este mai eficientă decât cea uscată în inducerea amorfizării pulberilor;
- (ii) amorfizarea indusă prin aliere mecanică umedă ar putea fi influențată și de o eventuală contaminare cu atomi de carbon proveniți din benzen [1, 2].

În figura 2a este prezentată evoluția dimensiunii medii a cristalitelor și a tensiunilor interne pentru pulberea supusă măcinării mecanice uscate până la 140 de ore. Se poate observa că ambele evoluții tind către un regim de saturație pentru timpi mari de aliere mecanică. Din figura 2a reiese că, în primele 40 de ore de măcinare, atât reducerea dimensiunii cristalitelor, cât și creșterea tensiunilor interne în rețeaua cristalină sunt mai accentuate, urmate de o relativă stabilizare a acestor parametri.

Această stabilizare sugerează o scădere a eficienței procesului de aliere mecanică în ceea ce privește rafinarea microstructurii și dezordonarea rețelei cristaline a soluției solide de tip Fe(Si,B) .



**Figura 2.** Evoluția dimensiunii medii a grăunților și a tensiunilor interne pentru pulberea măcinată mecanic uscat până la 140 de ore (a). Evoluția dimensiunii medii a particulelor și a suprafeței specifice a pulberilor cu timpul de măcinare mecanica umedă (b).

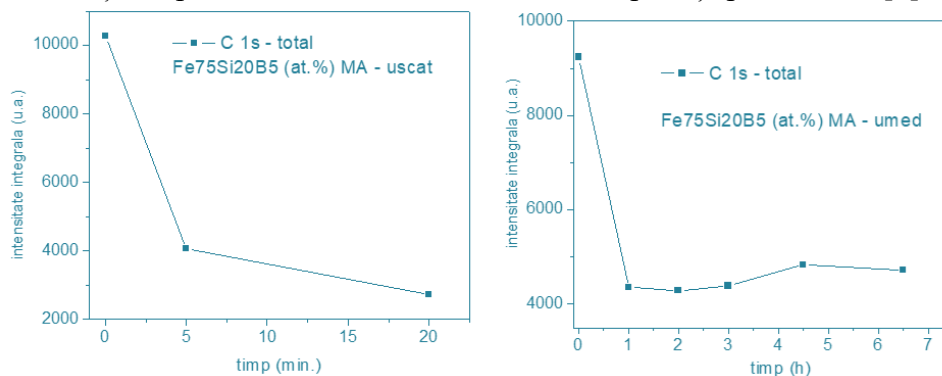
Evoluția distribuției granulometrice a particulelor de  $Fe_{75}Si_{20}B_5$  (at.%) supuse măcinării mecanice umede în funcție de timpul de procesare a fost investigată, iar variația dimensiunii medii a particulelor ( $D_{50}$ ) și a suprafeței specifice a pulberilor este prezentată în figura 2b. Pentru comparație, sunt prezentate și valorile corespunzătoare pentru diametrul mediu al particulelor și suprafața specifică ale pulberilor măcinate mecanic uscat timp de 140 de ore.

Diametrul mediu al particulelor obținute prin măcinare mecanică umedă prezintă o scădere accentuată în primele 80 de ore de procesare, urmată de o diminuare a ratei de scădere, ceea ce indică tendința către un regim de saturație. Această reducere pronunțată în dimensiunea particulelor în faza inițială este atribuită fragmentării intense a pulberii, favorizată de prezența benzenului pe suprafața particulelor, care împiedică sudarea la rece a acestora [1, 2].

Acest comportament este confirmat și de faptul că dimensiunea medie a particulelor obținute prin măcinare mecanică uscată este mai mare, așa cum se observă în figura 2b. Reducerea dimensiunii particulelor odată cu creșterea

timpulului de măcinare conduce, în mod natural, la o creștere a suprafeței specifice a pulberilor.

Elucidarea motivului pentru care amorfizarea pulberilor s-a obținut doar în cazul experimentelor de aliere mecanică umedă s-a făcut cu ajutorul analizelor de spectroscopie XPS. Profilul de concentrație al carbonului în adâncime, obținut prin analiza XPS a pulberii de  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  (at.%) aliată mecanic în regim uscat și umed timp de 140 de ore, este prezentat în figura 3. În cazul probei procesate prin aliere mecanică uscată, se observă o scădere semnificativă a concentrației carbonului de la suprafața particulelor spre interior, după doar 20 de minute de pulverizare catodică (sputtering). Concentrația ridicată a carbonului detectată la suprafață poate fi atribuită contaminării cu carbon din atmosferă. Pentru pulberile obținute prin aliere mecanică umedă, scăderea semnificativă a concentrației carbonului se produce după aproximativ o oră de pulverizare catodică, ceea ce sugerează o contribuție importantă a benzenului adsorbit la suprafața particulelor [3].



**Figura 3.** Profilul concentrației carbonului în adâncime obținut din analizele XPS realizate pe pulberea de  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  (at.%) aliate mecanic uscat (stânga) și umed (dreapta) timp de 140 h.

Un aspect remarcabil este faptul că, după o oră de sputtering, distribuția carbonului în volum devine relativ uniformă, ceea ce indică încorporarea acestuia în masa pulberii ca element de aliere. Prezența carbonului (un atom metaloid) în structura internă a particulelor aliate mecanic umed ar putea explica amorfizarea acestor pulberi.

### 3.1.2 Influența agenților de control asupra amorfizării aliajului

Având în vedere că investigațiile efectuate asupra pulberii  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  au sugerat că contaminarea cu carbon, provenită din descompunerea agentului de control (PCA) în timpul măcinării, favorizează amorfizarea, a fost propus un nou program de măcinare cu durate mai scurte. Deși durata măcinării a fost redusă, cantitatea totală de PCA adăugată a fost menținută astfel încât, cantitatea totală de PCA adăugată să fie echivalentă cu cea a programului anterior. În cadrul acestui nou program de măcinare au fost testați trei tipuri diferite de PCA cu conținut diferit de carbon:

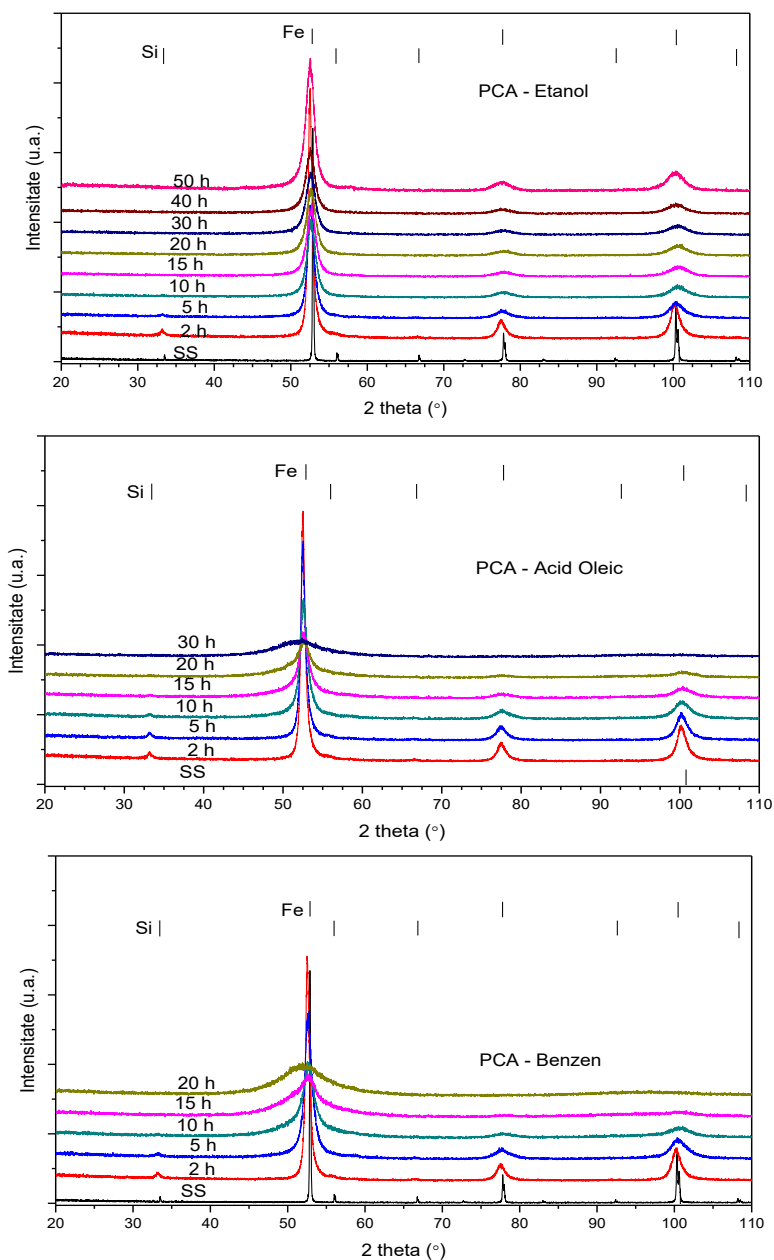
- benzen (92,3% C);
- acid oleic (76,6% C);
- etanol (52,2% C).

Difractogramele obținute pentru fiecare experiment sunt prezentate în figura 4. În cazul utilizării etanolului ca agent de control al procesului (PCA), după 10 ore de măcinare, difractograma indică în continuare prezența maximelor caracteristice siliciului. Acest fapt sugerează o cinetică mai lentă a reacției, posibil determinată de adsorbția etanolului la suprafața particulelor, care împiedică sudarea la rece și difuzia atomică.

Prelungirea duratei de măcinare nu conduce la amorfizarea pulberii, ceea ce indică faptul că etanolul nu conține o cantitate suficientă de carbon capabilă să contamineze pulberea și să inducă formarea structurii amorfe. Utilizarea acidului oleic ca PCA a condus la obținerea unei pulberi amorfe după 30 de ore de măcinare.

În cazul benzenului, care prezintă cel mai ridicat conținut de carbon dintre agenții analizați, starea amorfă a fost atinsă după doar 20 de ore de procesare.

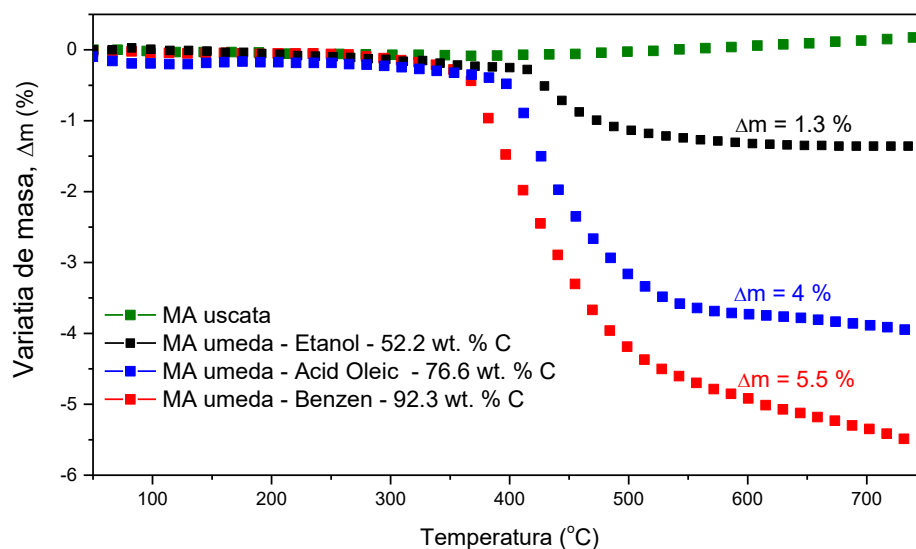
Aceste rezultate confirmă că prezența carbonului este un factor esențial în procesul de amorfizare a pulberii. Totuși, simpla prezență a acestuia nu este suficientă – este necesar un conținut semnificativ de carbon în agentul de control pentru a facilita amorfizarea [3]. Mai mult, se poate stabili o corelație între conținutul de carbon al PCA și durata necesară pentru atingerea stării amorfe în cadrul procesului de aliere mecanică.



**Figura 4.** Difractogramele probelor măcinate umed folosind ca PCA etanol, acid oleic și benzen

Pentru a cuantifica cantitatea de carbon dizolvată în aliaj, au fost realizate măsurători termogravimetrice (TG) în atmosferă de hidrogen. Această atmosferă a fost aleasă datorită efectului său decarburant. Curbele

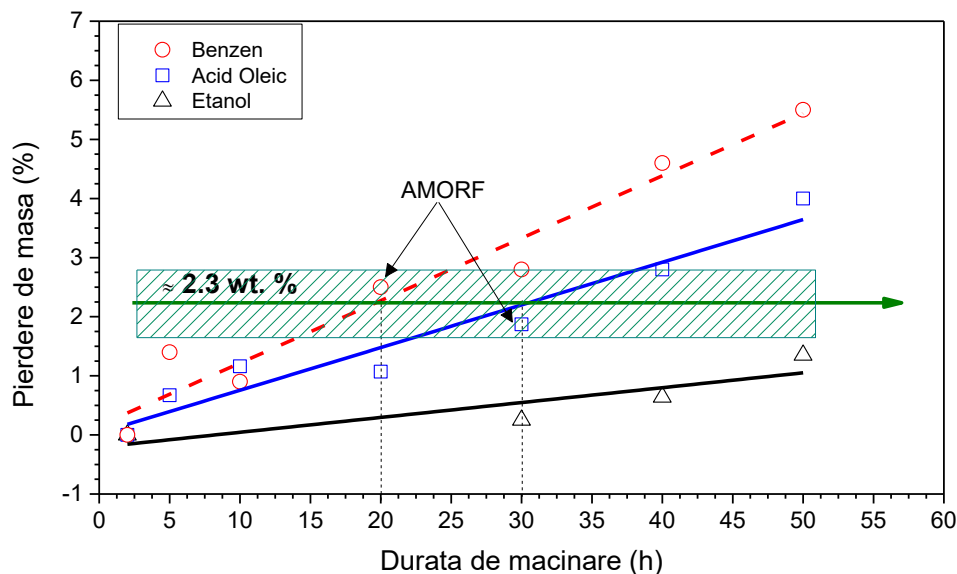
termogravimetrice corespunzătoare probelor măcinate timp de 50 de ore sunt prezentate în figura 5.



**Figura 5.** Curbele termogravimetrice corespunzătoare probelor măcinate timp de 50 de ore.

Analizând curbele din figura 5 putem observa că toate cele trei probe obținute prin aliere mecanică umedă prezintă o scădere sigmoidală a masei, în intervalul de temperatură 350–550 °C. Conform așteptărilor, proba măcinată mecanic umed în prezența benzenului evidențiază cea mai mare pierdere în masă, de aproximativ 5,5%. În cazul probei măcinate cu acid oleic, pierderea este ușor mai mică, de circa 4%, iar pentru proba măcinată cu etanol, pierderea în masă înregistrată este de doar 1,3%.

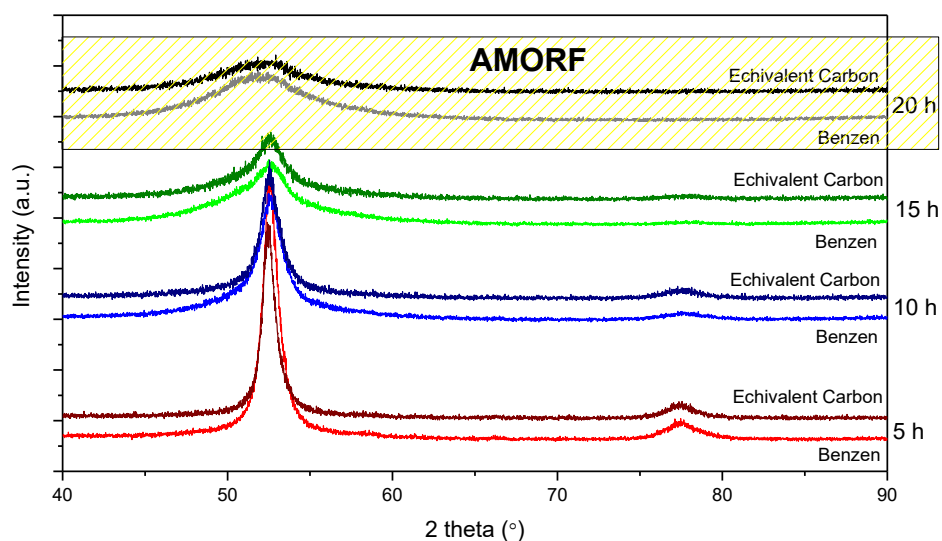
Pentru a susține ipoteza conform căreia o anumită cantitate de carbon este necesară în compoziția aliajului pentru a facilita amorfizarea prin mecanosinteză, mai multe probe au fost supuse unui proces de decarburare în aceleași condiții experimentale (750 °C, flux de  $H_2$ ), iar pierderea în masă aferentă a fost determinată. Evoluția pierderii de masă datorată decarburării, în funcție de durata de măcinare, pentru fiecare PCA analizat, este ilustrată în figura 6.



**Figura 6.** Evoluția pierderii de masă datorată decarburării, în funcție de durata de măcinare pentru probele măcinate mecanic umed cu diferiți agenți de control ai procesului.

Valorile obținute pentru pierderea de masă sunt corelate direct cu conținutul de carbon provenit din fiecare PCA utilizat. Pentru a estima cantitatea de carbon necesară obținerii unei pulberi amorfe, datele experimentale au fost mediate utilizând o funcție liniară. Estimările sugerează că o contaminare cu aproximativ 2,3% în procente de greutate cu carbon este necesară pentru amorfizarea aliajului prin aliere mecanică [3]. Această valoare este similară atât în cazul utilizării benzenului, cât al acidului oleic ca agent de control al procesului. Aceste rezultate confirmă că etanolul, utilizat ca agent de control al procesului, nu furnizează o cantitate suficientă de carbon pentru a permite amorfizarea pulberii în condițiile de măcinare utilizate.

Pentru a valida cantitatea de carbon necesară amorfizării aliajului, determinată din curbele termogravimetrice obținute anterior, a fost realizat un nou experiment, în condiții identice cu cele anterioare. Singura diferență a constat în utilizarea măcinării mecanice uscate, în locul celei umede, iar cantitatea necesară de carbon a fost adăugată sub formă de pulbere elementală de carbon. Compoziția chimică a aliajului în care s-a introdus carbon elemental este  $(\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5)_{91.5}\text{C}_{8.5}$  (at.%).



**Figura 7.** Comparație între difractogramele probelor obținute prin măcinare mecanică umedă folosind benzenul ca PCA și probele măcinate mecanic uscat în care s-a introdus suplimentar carbon elemental.

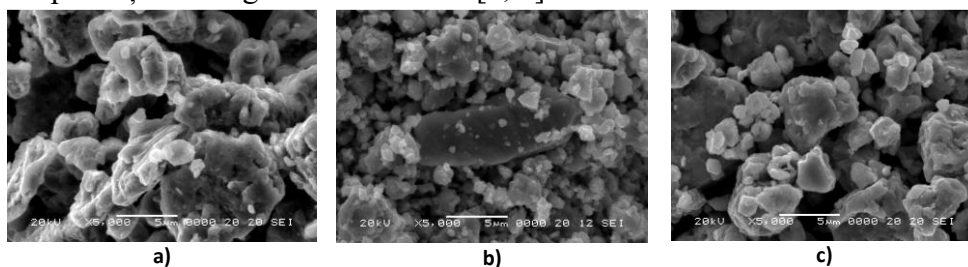
Din figura 7 se poate observa o evoluție similară a aliajului în funcție de timpul de măcinare, indiferent de metoda de introducere a carbonului. Aceasta susține concluzia că amorfizarea pulberii prin aliere mecanică este determinată în principal de cantitatea de carbon dizolvat în material și nu de modul de realizare a măcinării (umedă sau uscată). Carbonul necesar poate fi introdus fie prin intermediul unui agent de control al procesului lichid, fie sub formă de pulbere elementală, obținându-se același efect.

### 3.1.3 Morfologia și omogenitatea compozițională a pulberilor

Morfologia pulberilor a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM). Imaginile SEM ale pulberilor obținute prin măcinare mecanică umedă timp de 40 de ore sunt prezentate în figura 8, la mărimi de 1000x, 10.000x și 20.000x. La mărimi mici, se observă că pulberile sunt alcătuite din particule de dimensiuni variate, cuprinse între câțiva micrometri și câteva zeci de micrometri.

La mărimi mari, devine evident faptul că particulele de dimensiuni mai mari sunt, de fapt, aglomerări de particule submicrometrice și micrometrice, care s-au sudat la rece în timpul procesului de aliere mecanică. Această sudare

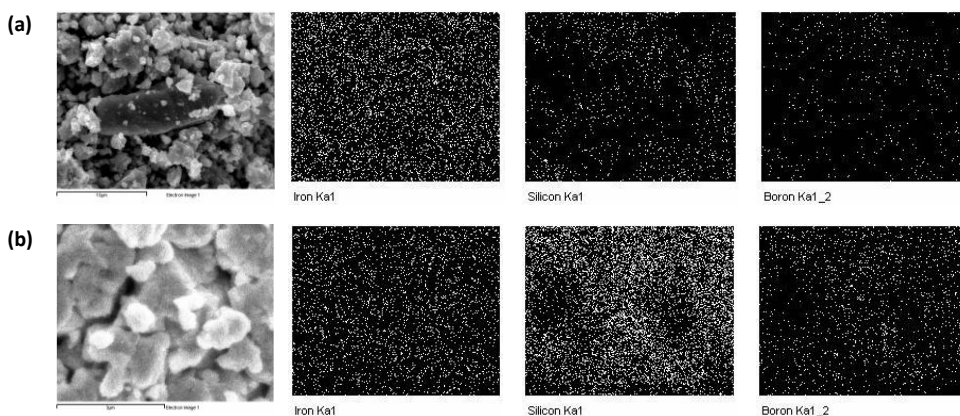
la rece este caracteristică procesului de măcinare mecanică, unde coliziunile intense dintre bilele de măcinare și pulbere determină formarea unor structuri compacte și neomogene dimensional [4, 5].



**Figura 8.** Imagini SEM ale pulberilor obținute prin aliere mecanică umedă timp de 40 de ore, la mărimi de 1000x, 10.000x și 20.000x.

Forma predominantă a particulelor obținute este poliedrală neregulată, cu margini rotunjite, aspect tipic pentru pulberile produse prin aliere mecanică.

Omogenitatea compozițională a fost evaluată utilizând analize de spectrometrie de raze X cu dispersie în energie (EDX), aplicate asupra particulelor de pulbere măcinate mecanic timp de 100 de ore în regim umed și uscat. Hărțile de distribuție pentru fier (Fe), siliciu (Si) și bor (B) sunt prezentate în figura 9a pentru proba măcinată umed și în figura 9b pentru proba măcinată uscat.



**Figura 9.** Hărțile de distribuție ale elementelor Fe, Si și B obținute prin analize EDX pe suprafața particulelor de pulbere măcinate mecanic timp de 100 de ore umed (a) respectiv uscat (b).

Analiza hârtilor de distribuție indică o distribuție uniformă a celor trei elemente pe suprafața particulelor în ambele cazuri. Această uniformitate sugerează o bună omogenizare a elementelor în cadrul soluției solide formate în timpul măcinării și confirmă rezultatele obținute prin difracție de raze X (XRD), conform cărora s-a obținut o fază solidă omogenă.

### **3.1.4 Influența substituțiilor asupra amorfizării și caracteristicilor aliajului $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_5\text{M}_5$ ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Zr}$ )**

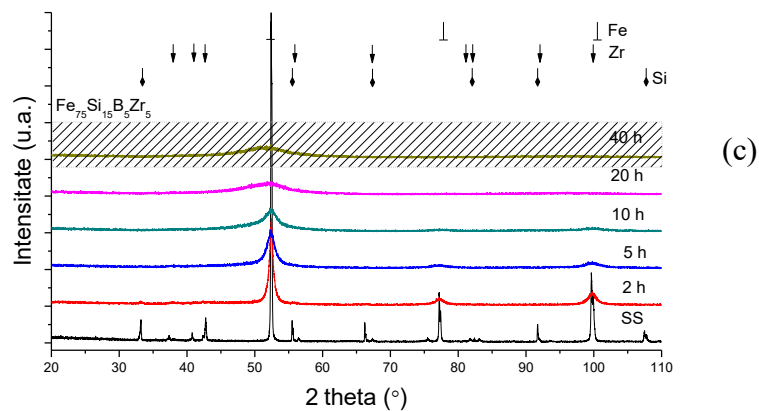
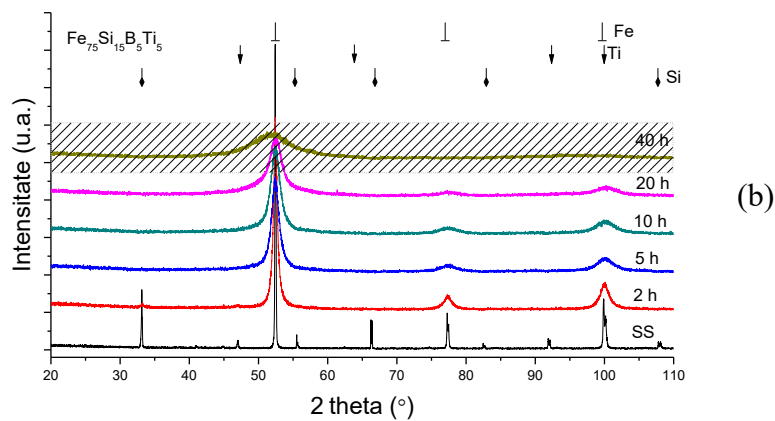
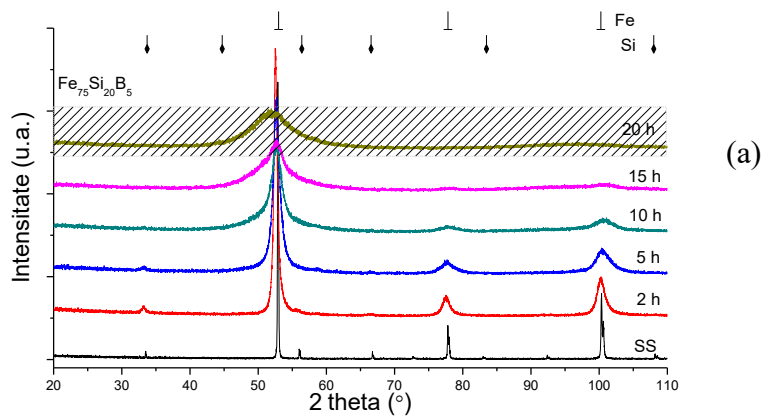
Pentru a studia influenței substituției Si în aliajul  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  (at.%) au fost elaborate patru tipuri de aliaje: unul ternar ( $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$ ) și trei aliaje cuaternare în care 5 at.% Si a fost substituit cu Ti, Ta sau Zr. Măcinarea s-a realizat în moară planetară și benzenul s-a folosit ca agent de control.

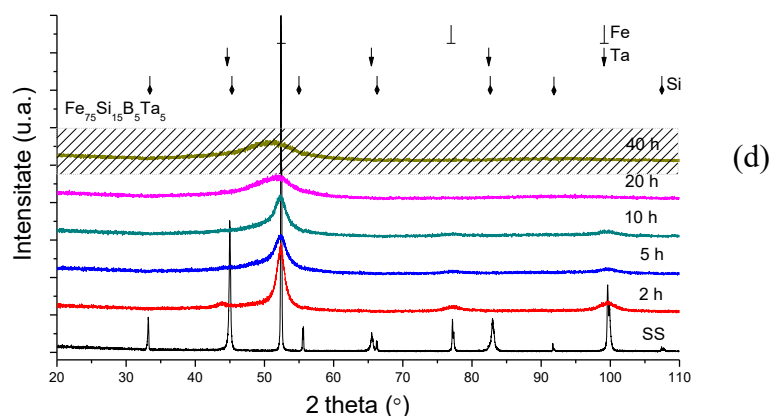
#### **3.1.4.1 Caracterizarea structurală a pulberilor $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_5\text{M}_5$**

Analiza prin difracție de raze X (XRD) a evidențiat tranziția pulberilor de la o stare cristalizată inițială la o stare nanocristalină și, în final, amorfă. Aliajul ternar  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  devine complet amorf după 20 de ore de măcinare umedă, în timp ce aliajele cu substituție parțială a Si cu Ti, Ta și Zr necesită până la 40 de ore de măcinare umedă pentru amorfizare [6].

Întârzierea procesului de amorfizare în cazul aliajelor cuaternare este atribuită diferențelor de rază atomică între Si și elementele de substituție, solubilității scăzute dinte Fe și elementele de substituție și afinității elementelor de tranziție pentru bor [7, 8]. Acestea stabilizează temporar structura și reduc mobilitatea atomică. Din aceste cauze amorfizarea aliajelor cuaternare a avut loc la durate mai lungi de măcinare.

Pentru timpi de măcinare foarte mari (peste 40 h), în toate sistemele s-a observat reapariția unor maxime de difracție înguste, semnalând cristalizarea indusă mecanic.

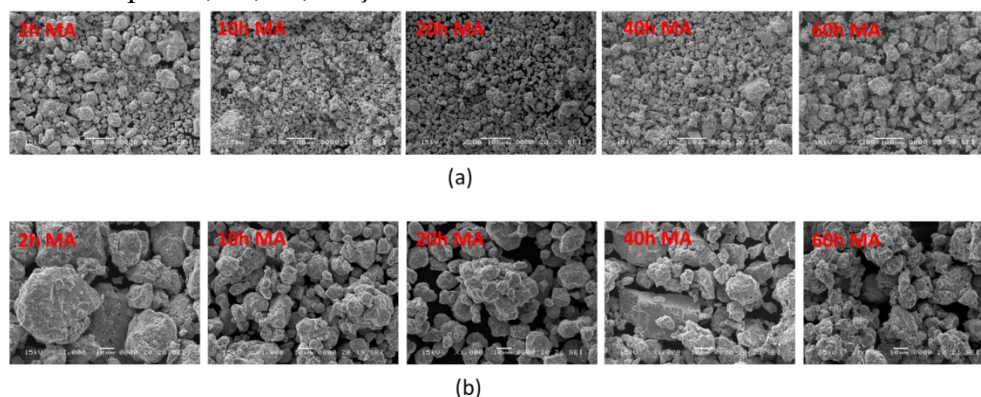




**Figura 10.** Evoluția difractogramelor de raze X pentru: (a) aliajul ternar  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$ , (b) aliajul cuaternar  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_5\text{Ti}_5$ , (c) aliajul cuaternar  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_5\text{Ta}_5$  și (d) aliajul cuaternar  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_5\text{Zr}_5$ .

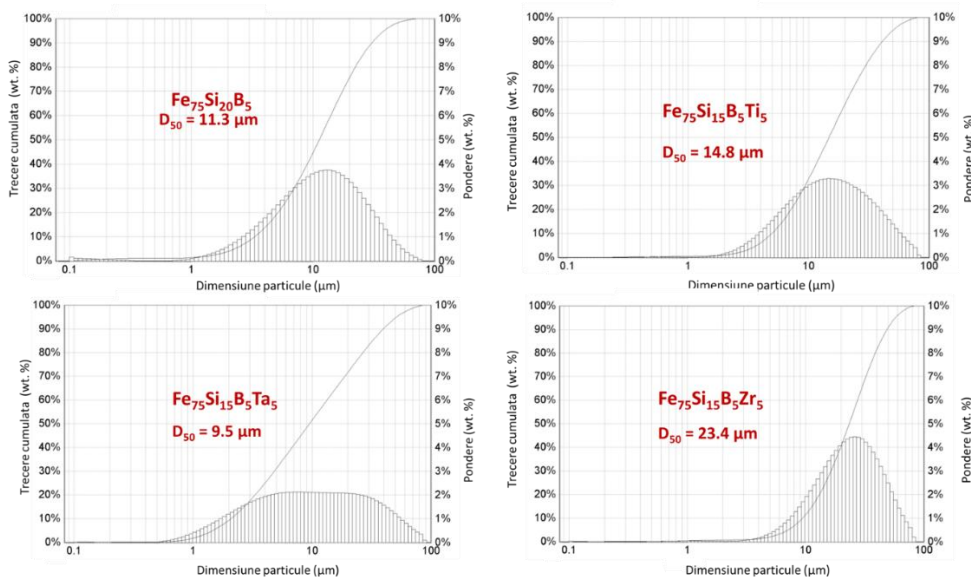
### 3.1.4.2 Morfologia și distribuția granulometrică a pulberilor

Imaginile SEM au arătat că particulele rezultate în urma măcinării prezintă o morfologie poliedrală neregulată, cu colțuri rotunjite și tendință de aglomerare. Pentru exemplificarea acestor aspecte, în figura 11 sunt prezentate imaginile SEM ale pulberilor de  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_5\text{Zr}_5$  măcinate mecanic umed timp de 2, 10, 20, 40 și 60 de ore.



**Figura 11.** Imaginile SEM ale pulberilor de  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_5\text{Zr}_5$  măcinate mecanic umed timp de 2, 10, 20, 40 și 60 de ore. (a) 100x, (b) 1000X.

Dimensiunea medie a particulelor urmează o distribuție Gaussiană, iar analiza granulometrică evidențiază valori mai mici ale parametrului  $D_{50}$  pentru probele care conțin tantal și mai mari pentru cele cu zirconiu.



**Figura 12.** Distribuția granulometrică pentru probe amorphe ale aliajului ternar și aliajelor cuaternare.

Valorile obținute pentru parametrul  $D_{50}$  sunt corelate cu duritatea elementului cu care Si a fost substituit. Tantalul fiind elementul cu duritatea cea mai mare dintre elementele de substituție folosite, favorizează o fragmentare mai eficientă a particulelor. În schimb, Zr, mai moale, determină formarea de particule mai mari prin favorizarea fenomenelor de sudare la rece în detrimentul fragmentărilor [6]. Adsorbția benzenului (folosit ca PCA) pe suprafața particulelor reduce fenomenul de sudare la rece, facilitând formarea particulelor de dimensiuni mici [9], dar diferențele între proprietățile mecanice ale elementelor introduse (Ti, Ta, Zr) rămân factorii dominanți care dictează valoarea dimensiunii medii a particulelor.

### 3.1.4.3 Stabilitatea termică a aliajelor

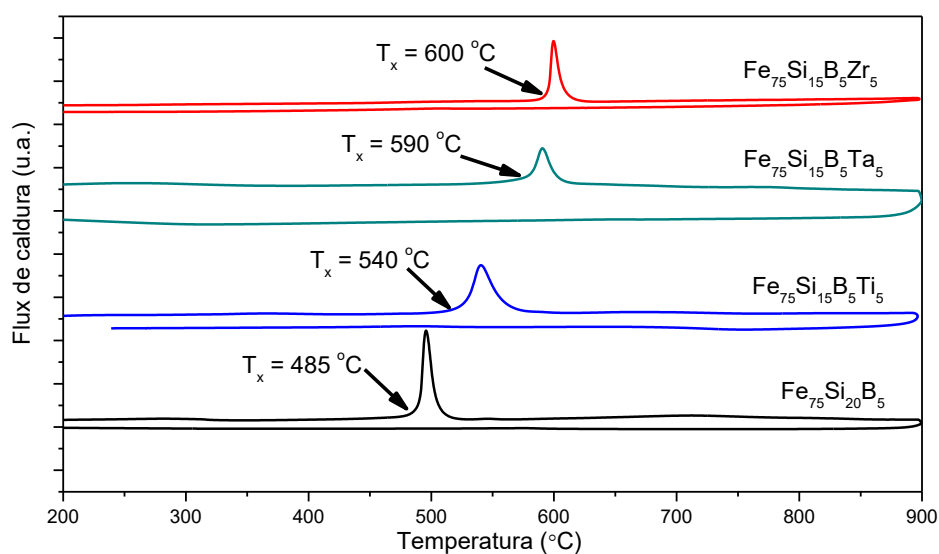
Pentru o mai ușoară analiză comparativă a stabilității termice a aliajelor pe bază de Fe, precum și a influenței diverselor substituții asupra temperaturii de cristalizare a acestora, în figura 13 sunt prezentate curbele DSC pentru aliajul ternar și pentru aliajele care conțin 5 % at. atomi de substituție. Este cunoscut faptul că stabilitatea termică a aliajelor amorphe este strâns legată de așa-numitele efecte geometrice și electronice [10, 11]. Aceste efecte cresc

difficultatea de rearanjare a atomilor (cristalizare) și sporesc, de asemenea, densitatea de împachetare a atomilor în structura amorfă.

În ceea ce privește efectele geometrice care conduc la creșterea stabilității termice a unui aliaj, putem aminti următoarele [12]:

- Creșterea numărului de constituenți ai aliajului;
- Creșterea raportului dintre razele atomice ale constituenților ( $\Delta r/r \geq 0,12$ );

S-a observat că substituția Si cu oricare din atomii Ti, Ta sau Zr conduce la o creștere a temperaturii de cristalizare ( $T_x$ ) a aliajului. Aliajul care conține Zr prezintă cea mai mare temperatură de cristalizare, tocmai datorită densității de împachetare mai mari a structurii. Acest fapt conduce la dificultăți în rearanjarea atomilor (deplasarea lor pe distanțe atomice mari) și, evident, la o stabilitate termică sporită. Analizele DSC ale pulberilor de tipul Fe-Si-B-Zr au evidențiat faptul că substituția a 5 % at. de Si cu Zr conduce la o creștere semnificativă a stabilității termice a fazei amorfе. Astfel, temperatura de cristalizare a aliajului  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_5\text{Zr}_5$  este cu peste 20 % mai mare decât temperatura de cristalizare a aliajului  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$ . Datorită faptului că temperatura de cristalizare a fazei amorfе a fost deplasată spre valori mai ridicate, în cazul aliajului  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_5\text{Zr}_5$  este vizibilă tranziția vitroasă [6].



**Figura 13.** Curbele DSC pentru probe amorfе ale aliajului ternar și aliajelor cuaternare.

**Tabelul 1.** Caracteristicile aliajelor obținute și a elementelor de substituție.

| Tip de substituție                                              |           |           |           |
|-----------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Fe<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>5</sub>M<sub>5</sub></b> | <b>Ti</b> | <b>Ta</b> | <b>Zr</b> |
| Temperatura de cristalizare [°C]                                | 540       | 590       | 600       |
| Tranziție vitroasă [°C]                                         | -         | -         | 580       |
| Raza atomică [ $10^{-12}$ m]                                    | 143       | 145       | 155       |
| Legătura de valență                                             | 2.9       | 4.6       | 3.4       |

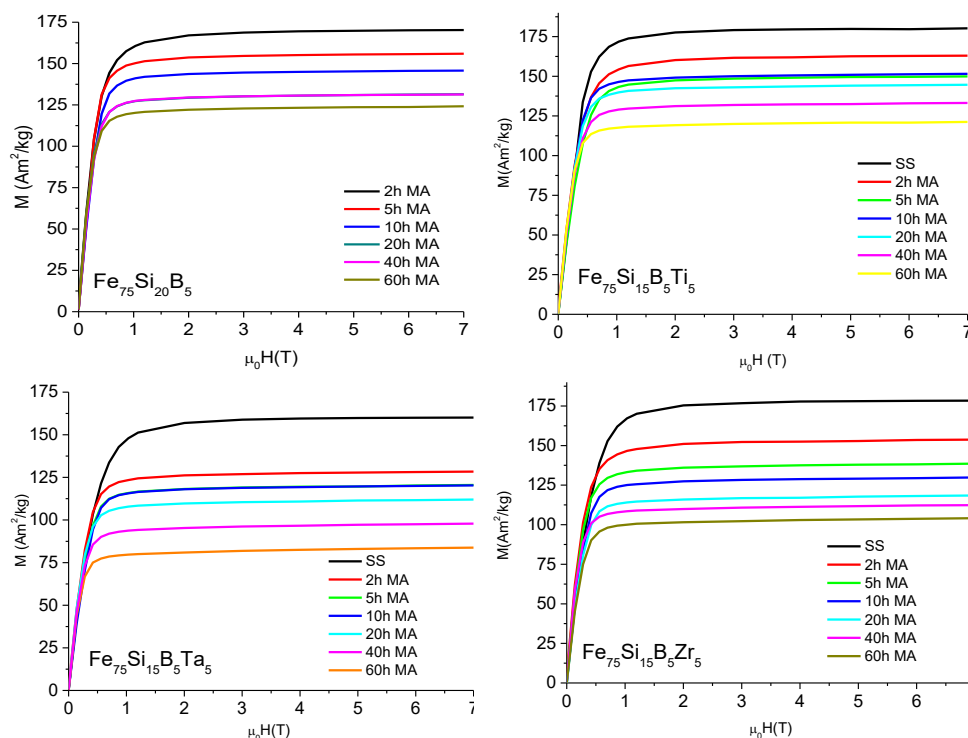
Creșterea temperaturii de cristalizare se datorează diferențelor mari de rază atomică dintre Si și elementele de substituție (Zr, Ta, Ti), care determină un grad de împachetare mai crescut al structurii și o stabilitate termodinamică crescută a stării amorfice. În plus, energia de amestecare negativă și afinitatea ridicată pentru bor a elementelor de tranziție contribuie la o rețea atomică mai stabilă, care necesită temperaturi mai mari pentru inițierea cristalizării.

#### 3.1.4.4 Proprietățile magnetice ale aliajelor

Curbele de magnetizare în funcție de durata de măcinare pentru probele aliajului ternar și probele aliajelor cuaternare sunt prezentate în figura 14. Se observă o scădere semnificativă a magnetizării la saturație a probelor odată cu creșterea timpului de măcinare mecanică. Această reducere a magnetizării la saturație, observată în cazul pulberilor obținute prin aliere mecanică umedă, poate fi explicată prin următoarele mecanisme:

- Odată cu creșterea duratei de măcinare, are loc dizolvarea atomilor nemagnetici (Si, B și Ti) în rețeaua fierului, fenomen evidențiat și prin analizele difracției de raze X (XRD). Această dizolvare modifică vecinătatea atomică a atomilor de Fe, diminuând interacțiunea magnetică dintre aceștia și conducând, implicit, la scăderea magnetizării la saturație a pulberii;
- Procesul de aliere mecanică generează un număr mare de defecte structurale și favorizează amorfizarea aliajului. Aceste fenomene determină o creștere a distanței interatomice dintre atomii de fier, ceea ce duce la o reducere a interacțiunii magnetice dintre atomii vecini de Fe și, implicit, la o diminuare a magnetizării la saturație;

- Prezența unui film de benzen adsorbit pe suprafața particulelor conduce la o scădere a numărului de atomi cu moment magnetic din unitatea de masă (considerată a fi compusă din Fe, Si și B), reducând astfel valoarea globală a magnetizării la saturație a pulberii;
- Contaminarea pulberilor în timpul procesului de măcinare cu atomi de carbon, proveniți din descompunerea benzenului, contribuie, de asemenea, la diminuarea magnetizării la saturație.



**Figura 14.** Curbele de magnetizare în funcție de durată de măcinare pentru probele aliajului ternar și probele aliajelor cuaternare.

Se remarcă faptul că magnetizarea la saturație a pulberilor de aliaj conținând 5 at.% Ti, măcinate mecanic timp de 40 de ore, este superioară celei corespunzătoare aliajului ternar amorf Fe-Si-B. Deși, teoretic, magnetizarea la saturație a aliajului Fe-Si-B ar fi trebuit să fie mai ridicată, având în vedere conținutul mai redus de atomi nemagnetici, rezultatele experimentale sugerează contrariul. Explicația acestui fapt poate fi o aranjare mai densă a atomilor în faza amorfă, aranjare indusă tocmai de prezența Ti în compoziția

chimică a aliajului. O aranjare mai densă a atomilor va conduce la distanțe mai mici între atomii de fier, la creșterea interacțiunii magnetice dintre atomii de fier vecini și, deci, la o sensibilă creștere a magnetizării la saturație a pulberilor [13].

### 3.2 Obținerea aliajului în stare amorfă prin răcire rapidă

Pentru obținerea benzilor amorfе prezentate în acest subcapitol, au fost preparate aliaje având compoziția chimică identică cu ce-a corespunzătoare aliajelor obținute prin aliere mecanică. Prepararea aliajelor s-a realizat într-un cuptor de topit cu arc electric prevăzut cu creuzet de cupru răcit cu apă. În vederea evitării contaminării aliajelor (oxidării în special), atmosfera folosită a fost argonul de înaltă puritate. O imagine a cuptorului folosit în cadrul acestui studiu este prezentată în figura 15.



(a)



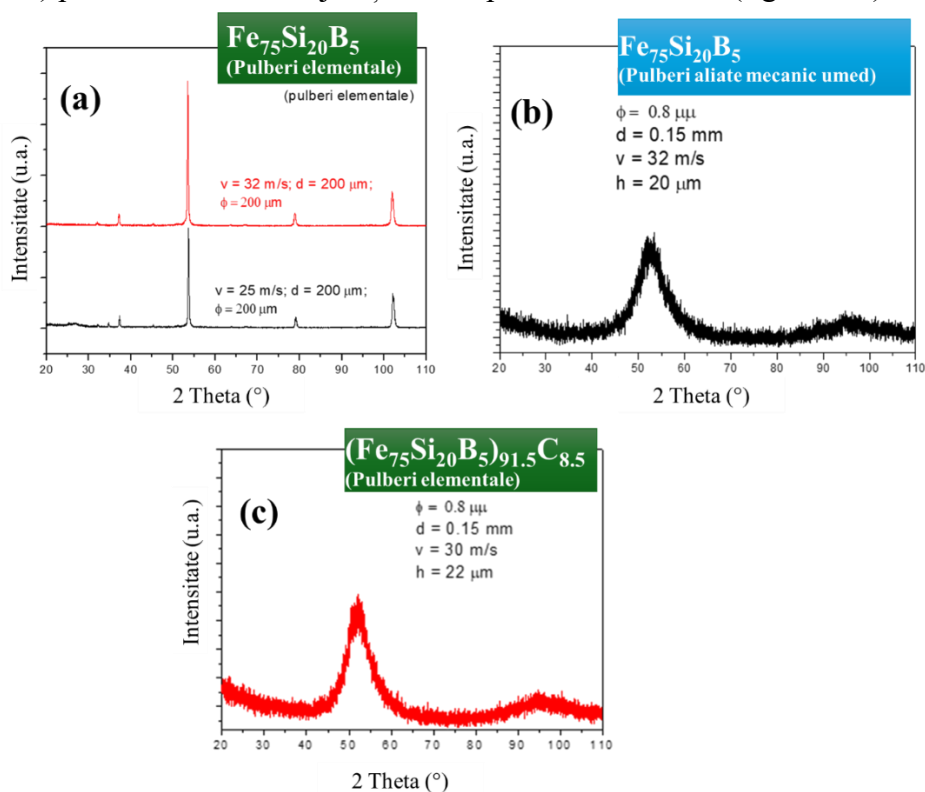
(b)

**Figura 15.** Cuptor de topit cu arc electric prevăzut cu creuzet de cupru răcit cu apă (a) și instalație de obținere a benzilor amorfе prin metoda răcirii rapide pe disc rotitor de cupru [14].

Obținerea benzilor amorfе s-a făcut prin metoda răcirii rapide pe disc rotitor de cupru. În vederea obținerii benzilor amorfе, o serie de parametri ai procesului au fost variați: diametrul duzei, distanța între discul rotitor și creuzet, viteza de rotație a discului, presiunea de injectare a metalului lichid, temperatura aliajelor lichide, etc.

### 3.2.1 Caracterizarea structurală a benzilor amorfe de $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$

Caracterizarea structurală a benzilor amorfe de  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  este prezentată în figura 16. Indiferent de parametrii utilizați pentru procesul de răcire rapidă, nu a fost posibilă obținerea unor benzi amorfe cu compoziția  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  (at.%) pornind de la un aliaj obținut din pulberi elementale (figura 15a).



**Figura 16.** Difractogramele benzilor obținute din aliajul  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  (at.%) obținut din (a) pulberi elementale, (b) din pulberi măcinate mecanic umed și (c) din amestec stoichiometric de pulberi elementale având compoziția  $(\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5)_{91.5}\text{C}_{8.5}$ .

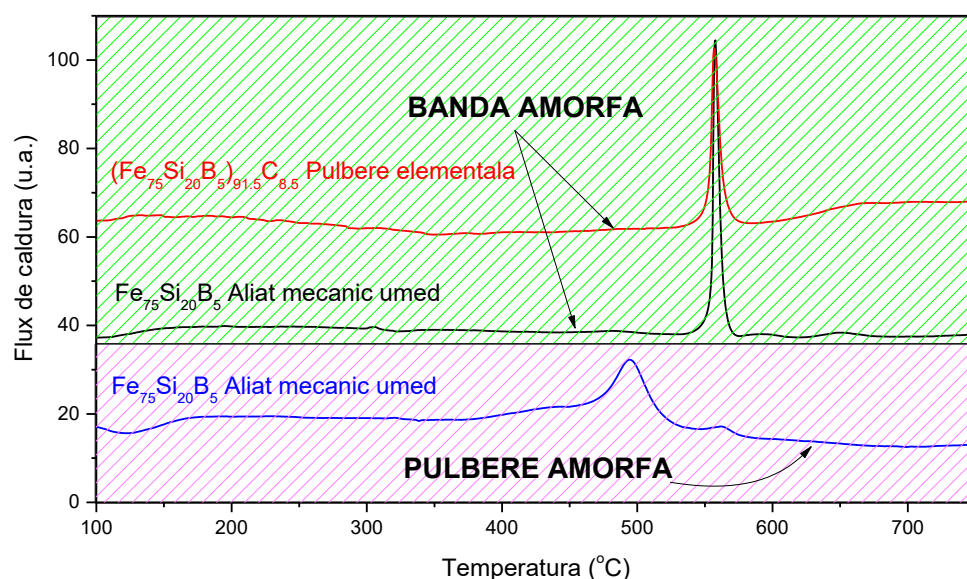
Benzile obținute din acest aliaj sunt cristaline, faza majoritară rezultată în urma cristalizării este  $\text{Fe}_3\text{Si}$  iar ca faza minoritară se obține borura de fier cu formula  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Acest lucru este în concordanță cu rezultatele obținute în cadrul experimentelor de aliere mecanică uscată a aceluiași aliaj care au arătat imposibilitatea amorfizării acestei compoziții chimice prin aliere mecanică uscată. Prin aliere mecanică umedă (folosind benzenul ca

PCA) amorfizarea acestui aliaj a fost posibilă datorită unui aport de atomi de metaloid (carbon), aport rezultat în urma descompunerii benzenului în timpul măcinării. Având în vedere acestea, s-au realizat benzi din pulberea de  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  obținută prin aliere mecanică umedă timp de 20 de ore. Difractograma corespunzătoare acestor benzi este prezentată în figura 16b și este caracteristică materialelor amorfe (prezintă un singur maxim de difracție foarte larg și mic în intensitate). Printr-o serie de studii de calorimetrie și termogravimetrie s-a determinat cantitatea de carbon asimilată de aliaj în timpul măcinării mecanice umede, ea fiind de aproximativ 8.5 at.% [3].

Folosind acest rezultat, s-a încercat obținerea benzilor amorfe dintr-un aliaj (realizat prin topirea pulberilor elementale) având următoarea compoziție chimică:  $(\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5)_{91.5}\text{C}_{8.5}$ . Și în cazul acestei compoziții, care imită compoziția chimică a pulberilor măcinate mecanic umed, a fost posibilă obținerea benzilor amorfe (figura 16c). Pentru aceeași compoziție chimică (cu carbon elemental) s-a reușit amorfizarea prin aliere mecanică uscată.

### 3.2.2 Stabilitatea termică și cinetica de cristalizare a benzilor amorfe

Caracterizarea stabilității termice s-a realizat prin analize DSC. În figura 17 este prezentată o comparație între curbele DSC corespunzătoare pulberii amorfe de  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  obținută prin aliere mecanică umedă și benzilor amorfe obținute din pulbere măcinată mecanic umed și din aliajul cu compoziția chimică  $(\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5)_{91.5}\text{C}_{8.5}$ . Se poate remarca faptul că, între curbele DSC corespunzătoare celor două tipuri de benzi amorfe, nu există nici o diferență, indicând compoziția chimică și structura cristalografică similară a acestora. Comparând aceste curbe DSC cu curba DSC a pulberii amorfe obținută prin aliere mecanică, se observă că temperatura de cristalizare a acesteia este cu aproximativ 100 °C mai scăzută [15]. Cu toate că acestea au compoziții chimice similare, se pare că procedeul de amorfizare influențează temperaturile critice de tranziție ale aliajului. Temperatura de cristalizare a pulberii amorfe este 495 °C iar pentru ambele probe amorfe obținute prin răcire rapidă temperatura de cristalizare este 557 °C. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că alierea mecanică induce o cantitate de tensiuni interne în aliaj mult mai mare decât răcirea rapidă [16]. Materialul având o structură metastabilă, prezența tensiunilor (în exces) favorizează cristalizarea la temperaturi mai mici a acestuia.



**Figura 17.** Comparație între curbele DSC corespunzătoare pulberii și benzilor amorfe cu baza Fe.

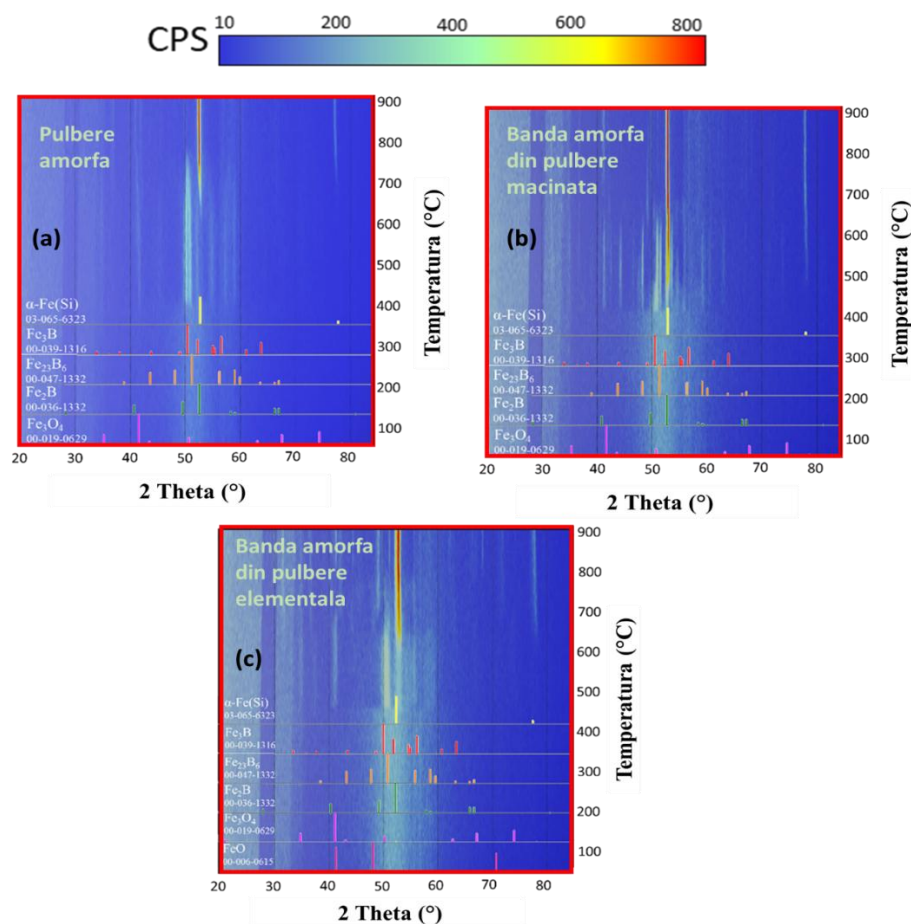
O alta ipoteză poate fi prezența unor germeni de cristalizare în pulberea aliată mecanic (germeni care nu au putut fi puși în evidență prin difracții de raze X), aceștia favorizând cristalizarea aliajului la temperaturi mai scăzute. Această ipoteză este susținută de faptul că măcinarea mecanică prelungită a unei pulberi amorfe duce la cristalizarea acesteia ca urmare a înmagazinării unei cantități suficiente de energie în pulbere astfel încât atomii să capete suficientă mobilitate pentru a forma structuri cristaline [17].

Pentru a determina natura fazelor ce se formează în timpul cristalizării probelor, au fost realizate studii de difracții de raze X la temperaturi înalte (in-situ high temperature X ray diffraction – HT-XRD) până la temperatura de 900 °C. Rezultatele analizelor HT-XRD pentru probele amorfe sunt prezentate în figura 18. Datorită caracterului multifazic al probelor cristalizate, s-a optat pentru o reprezentare 2D a datelor, reprezentare care oferă o imagine de ansamblu din perspectivă superioară a datelor înregistrate (vedere de sus).

În cazul probei amorfe obținute prin aliere mecanică, până la temperatura de 400 °C se observă doar un halo larg, specific structurii amorfe. Odată cu

creșterea temperaturii, se produce cristalizarea probei, evidențiată prin apariția mai multor maxime de difracție. Cristalizarea conduce, în principal, la formarea borurilor de fier:  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$  și  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ . Este important de menționat că fazele identificate pot conține atomi de carbon în poziții interstițiale sau de substituție. Având în vedere similaritatea razei atomice dintre bor și carbon, nu s-au observat deplasări semnificative ale pozițiilor maximelor de difracție. Există studii care au prezentat dizolvarea atomilor de carbon, rezultați în urma descompunerii agentului PCA, în fazele Fe-B [18]. De asemenea, în probele încălzite până la 900 °C nu a fost detectată formarea unor carburi. Totodată, pot fi identificate maxime slabe ca intensitate ale unui oxid de fier ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) și ale unei faze  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ . Faptul că mai multe faze cristalizează simultan la o temperatură specifică, indica faptul că cinetica de cristalizare a acestei probe este una de tip eutectic. O creștere suplimentară a temperaturii favorizează formarea continuă a fazei  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ , aspect vizibil în partea superioară a figurii 18a, unde se observă și al doilea maxim ca intensitate al acestei faze. Maximele asociate borurilor de fier tind să dispară la temperaturi de peste 750 °C. Acest fenomen este atribuit formării unei cantități mai mari de  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  odată cu creșterea temperaturii, fază care devine predominantă în detrimentul borurilor. Prezența oxidului de fier poate fi explicată prin afinitatea ridicată a fierului pentru oxigen, care poate proveni din atmosfera cuptorului (măsurătorile HT-XRD au fost realizate în atmosferă de vid preliminar  $10^{-2}$  Torr).

Difracția de raze X la temperaturi înalte (HT-XRD) realizată pe benzile obținute prin răcire rapidă indică o temperatură de cristalizare ușor mai ridicată în comparație cu temperatura de cristalizare a pulberilor, aspect evidențiat și de analizele DSC. Cristalizarea acestor benzi are, de asemenea, un caracter eutectic, însă faza  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  pare a fi prezentă într-o cantitate mai mare încă din primele etape ale procesului. Acest comportament pare a fi influențat atât de metoda de preparare, cât și de temperatura mai ridicată de cristalizare.



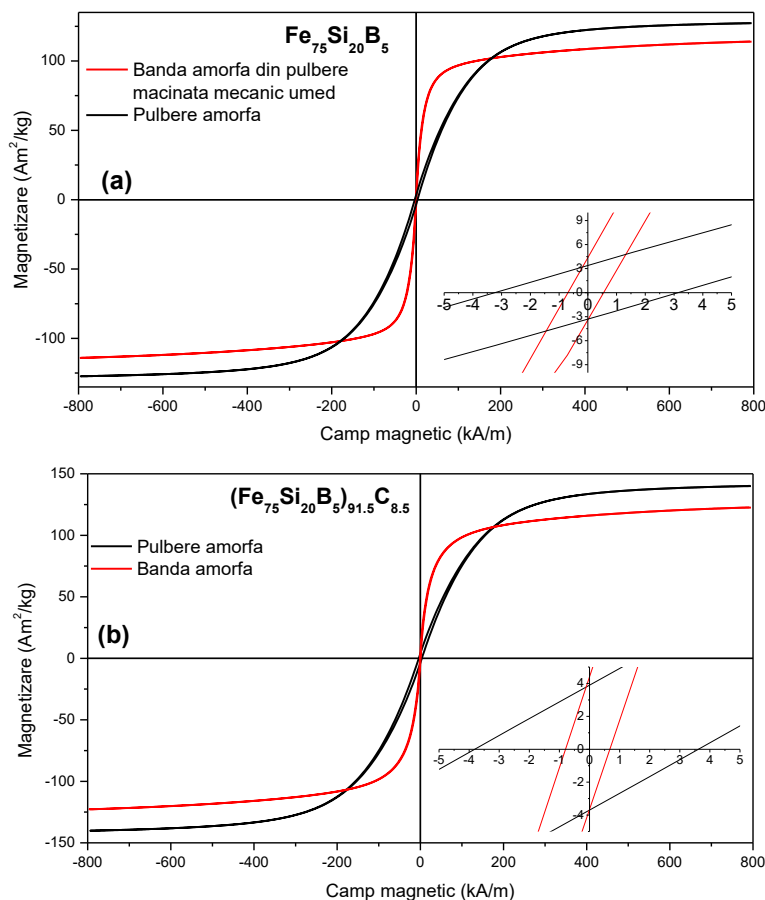
**Figura 18.** Difractogramele în temperatură pentru aliajul  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  (at.%). (a) pulberi amorfe obținute prin măcinare mecanică umedă, (b) benzi amorfe obținute prin topirea pulberilor măcinate mecanic umed (c) benzi amorfe obținute din amestec stoichiometric de pulberi elementale având compoziția  $(\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5)_{91.5}\text{C}_{8.5}$ .

Pe lângă faza  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ , măsurătorile HT-XRD evidențiază prezența borurilor de fier, similare cu cele observate în cazul cristalizării probei obținute prin aliere mecanică. În cazul benzilor amorfe cu compoziția  $(\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5)_{91.5}\text{C}_{8.5}$  at.%, la temperaturi ridicate se observă formarea oxidului de fier  $\text{FeO}$  prin transformarea oxidului  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  format inițial. Conform

diagramelor de echilibru Fe-O, această fază (FeO) este mai stabilă la temperaturi înalte.

### 3.2.3 Caracterizarea magnetică a benzilor amorse

Caracterizarea magnetică a benzilor amorse cu baza Fe a avut ca scop trasarea ciclurilor de histerezis, determinarea câmpului coercitiv și a magnetizării la saturație a acestora precum și compararea valorilor obținute cu cele determinate pe pulberile amorse cu aceeași compoziție obținute prin aliere mecanică umedă.



**Figura 19.** Ciclurile de histerezis magnetic pentru (a) pulberea de  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5$  obținută prin aliere mecanică umedă și pentru banda amorfă obținută din aceste pulberi și (b) pulberea de  $(\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5)_{91.5}\text{C}_{8.5}$  at.%, obținută prin aliere mecanică uscată și pentru banda amorfă cu aceeași compoziție obținută din pulberi elementale.

În figura 19a sunt prezentate ciclurile de histerezis magnetic pentru pulberea de Fe-Si-B obținută prin aliere mecanică umedă și pentru banda amorfă obținută din aceste pulberi. Se poate remarca faptul că magnetizarea la saturație a pulberilor amorfe este superioară magnetizării la saturație obținută pentru banda amorfă. Valoarea crescută a magnetizării la saturație a pulberilor în comparație cu banda amorfă poate fi explicată de o ușoară contaminare cu Fe provenit din bilele și containerul de măcinare. În același timp, câmpul coercitiv al benzilor amorfe este mult mai mic decât câmpul coercitiv al pulberilor. Acest lucru se poate datora tensiunilor interne induse de alierea mecanică, fiind cunoscut faptul că prezența tensiunilor într-un material magnetic moale duce la creșterea coercitivității materialului.

Probabil realizarea unui tratament termic de detensionare a pulberilor ar duce la reducerea considerabilă a coercitivității acestora.

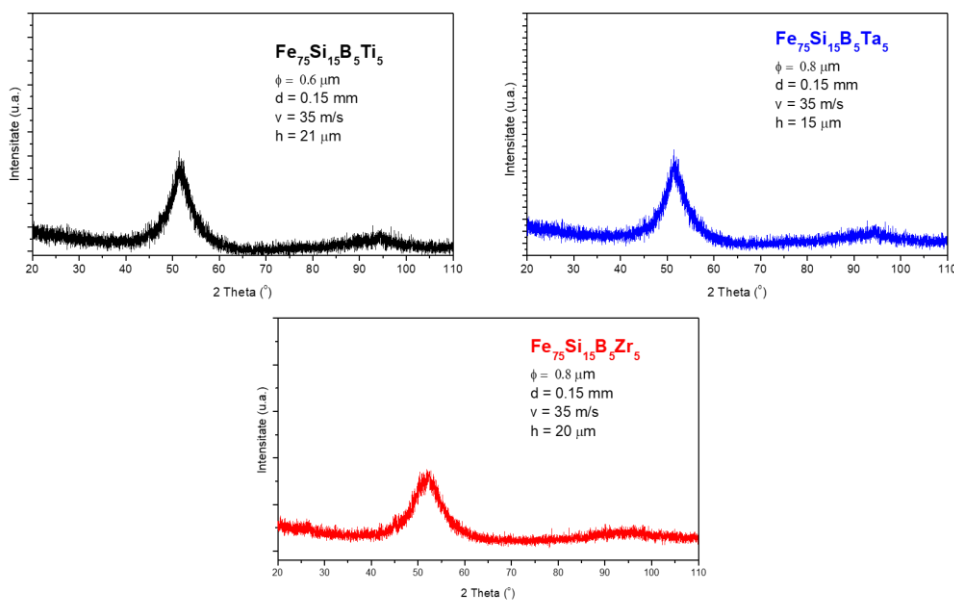
Comparația între ciclurile de histerezis ale pulberii și benzii amorfe având compoziția chimică  $(\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5)_{91.5}\text{C}_{8.5}$  este prezentată în figura 19b. Și în acest caz, pulberea obținută prin aliere mecanică prezintă o coercitivitate mult mai mare comparativ cu banda amorfă. De asemenea, magnetizarea la saturație a pulberii este superioară magnetizării la saturație a benzii amorfe din aceleași considerente menționate anterior.

### 3.2.4 Benzi amorfe de tipul $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_5\text{M}_5$ ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Zr}$ )

În scop comparativ și pentru a prezenta influența substituției a 5% Si cu același procent de Ti, Ta sau Zr, au fost realizate benzi amorfe având următoarele compoziții chimice:  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5\text{Ti}_5$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5\text{Ta}_5$  și  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5\text{Zr}_5$ . Acestea au fost realizate datorită faptului că, dintre aliajele obținute prin aliere mecanică umedă și prezentate în subcapitolul anterior, cele mai bune caracteristici de stabilitate termică și proprietăți magnetice le prezintă aliajele în care 5 procente atomice de Si au fost substituite cu același procent atomic de Zr, Ti sau Ta. Difractogramele acestor benzi sunt prezentate în figura 20. Se remarcă prezența unui singur maxim de difracție foarte larg și mic ca intensitate. Aceasta caracteristică a unei difractograme indică absența ordinii atomice pe lungă distanță în benzile elaborate.

Remarcabil este faptul că, spre deosebire de aliajul ternar (Fe-Si-B), care nu a putut fi obținut în stare amorfă prin răcire rapidă decât după adăugarea unei cantități suplimentare de carbon, în cazul aliajelor cuaternare

amorfizarea a fost obținută cu succes, fără a mai fi necesară adăugarea suplimentară a carbonului. Motivul cel mai probabil pentru care aceste benzi au fost obținute în stare amorfă, fără adăugare de atomi metaloizi, este prezența atomilor de dimensiuni mari (Zr, Ti, Ta) care au substituit o parte din atomii de siliciu. Este cunoscut faptul că, cu cât un aliaj conține mai multe specii atomice și cu cât diferența între razele atomice ale acestora este mai mare, șansele ca aliajul respectiv să fie obținut în stare amorfă cresc.

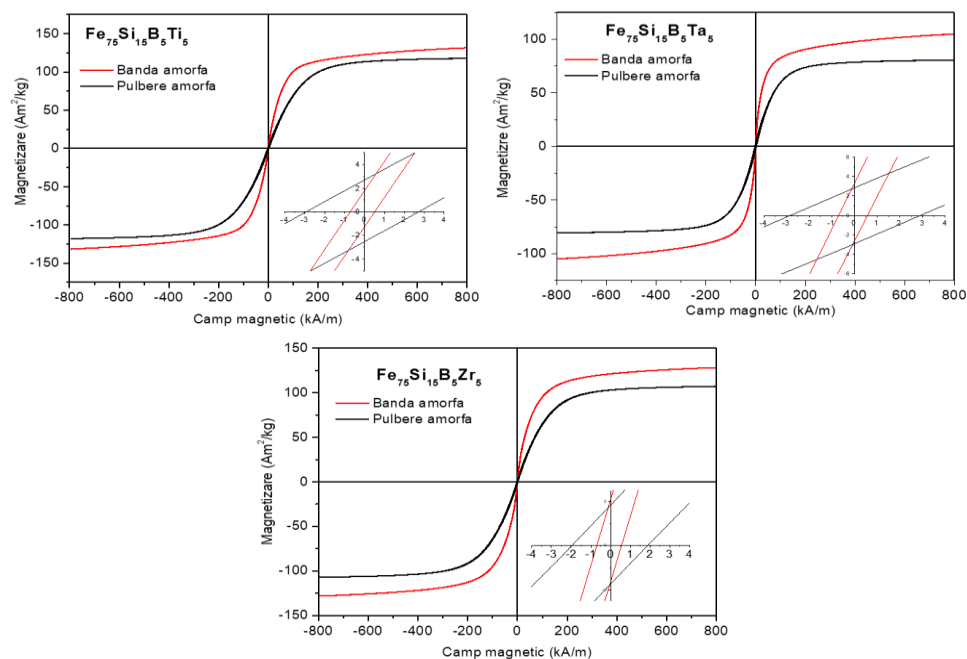


**Figura 20.** Difractogramele benzilor amorfе obținute prin răcirea rapidă pe disc rotitor de cupru a aliajelor  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5\text{Ti}_5$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5\text{Ta}_5$  și  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5\text{Zr}_5$ .

În ceea ce privește influența substituției parțiale a Si cu Zr, Ti sau Ta asupra stabilității termice a aliajului, s-a observat același efect în cazul benzilor amorfе ca în cazul pulberilor amorfе. Adăugarea de atomi cu raza atomică mare duce la creșterea stabilității termice a fazei amorfе.

Influența substituției parțiale a Si cu Zr, Ti sau Ta asupra ciclurilor de histerezis magnetic al benzilor amorfе este prezentată în figura 21. Pentru fiecare aliaj, alături de ciclul de histerezis al benzilor amorfе, în scop comparativ, este prezentat și ciclul de histerezis magnetic al pulberilor amorfе (având aceeași compoziție chimică) obținute prin aliere mecanică umedă. Indiferent de substituția realizată se poate observa faptul că pulberile amorfе au caracteristici magnetice inferioare benzilor amorfе. Magnetizarea la saturație a benzilor este mai mare cu valori cuprinse între 10% și 24%

comparativ cu magnetizarea la saturație a pulberilor amorfe. Câmpul coercitiv al benzilor amorfe este mai mic de 3 - 4.7 ori decât cel corespunzător pulberilor amorfe.



**Figura 21.** Ciclurile de histerezis pentru benzile și pulberile amorfe obținute din aliajele  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5\text{Ti}_5$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5\text{Ta}_5$  și  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{20}\text{B}_5\text{Zr}_5$ .

Valoarea mai scăzută a magnetizării la saturație a pulberilor comparativ cu benzile amorfe poate fi explicată din prisma particularităților procesului de aliere mecanică umedă. S-a demonstrat faptul că pulberile obținute prin această metodă sunt contaminate cu atomi rezultați în urma descompunerii agenților de control precum și faptul că suprafața acestora este acoperită cu un strat de agent de control adsorbit [19, 20]. Atomii încorporați sau moleculele adsorbite pe suprafața particulelor fiind atomi nemagnetici vor conduce la diminuarea valorii magnetizării la saturație a pulberilor.

**Tabel 2.** Valorile pentru magnetizarea la saturație și câmpul coercitiv pentru aliajele cu baza Fe ce fac obiectul acestui capitol.

| Aliaj (at.%)                                                                       | Pulbere/Bandă amorfă | Magnetizare la saturație [Am <sup>2</sup> /kg] | Câmp coercitiv [kA/m] |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------|-----------------------|
| <b>Fe<sub>75</sub>Si<sub>20</sub>B<sub>5</sub></b>                                 | Pulbere              | 127.2                                          | 3.18                  |
|                                                                                    | Bandă                | 113.9                                          | 0.63                  |
| <b>(Fe<sub>75</sub>Si<sub>20</sub>B<sub>5</sub>)<sub>91.5</sub>C<sub>8.5</sub></b> | Pulbere              | 139.6                                          | 3.72                  |
|                                                                                    | Bandă                | 122.4                                          | 0.75                  |
| <b>Fe<sub>75</sub>Si<sub>20</sub>B<sub>5</sub>Zr<sub>5</sub></b>                   | Pulbere              | 107.1                                          | 1.94                  |
|                                                                                    | Bandă                | 127.7                                          | 0.63                  |
| <b>Fe<sub>75</sub>Si<sub>20</sub>B<sub>5</sub>Ti<sub>5</sub></b>                   | Pulbere              | 117.4                                          | 2.87                  |
|                                                                                    | Bandă                | 130.4                                          | 0.61                  |
| <b>Fe<sub>75</sub>Si<sub>20</sub>B<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub></b>                   | Pulbere              | 80.9                                           | 2.88                  |
|                                                                                    | Bandă                | 104.5                                          | 0.63                  |
|                                                                                    | Bandă                | 103                                            | 0.29                  |

De asemenea, prezența unui strat foarte subțire de oxid pe suprafața pulberilor nu trebuie exclusă, aceasta ducând de asemenea la diminuarea valorii magnetizării la saturație a probei. În același timp, contaminarea cu Fe a pulberilor măcinate mecanic va conduce la creșterea valorii magnetizării la saturație. În cazul sistemelor incluse în acest capitol, factorul dominant este contaminarea pulberilor, contaminare care face ca magnetizarea lor să fie mai mică decât magnetizarea benzilor amorfe. Coercitivitatea crescută a pulberilor amorfe se explică, la fel ca în cazul sistemului cuaternar, prin starea tensionată a pulberilor.

Subliniez încă o dată că rezultatele prezentate în capitolul III provin din cercetările desfășurate în cadrul proiectului PN II-RU-TE-2012-3-0367, intitulat „Pulberi și miezuri magnetice moi amorfe cu baza fier și cu baza cobalt obținute prin aliere mecanică și sinterizare în plasmă”, finanțat de Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică – CNCS, prin Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI).

### 3.3 Bibliografie

- [1] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46 (2001) 1–184.
- [2] B. V. Neamțu, T. F. Marinca, I. Chicinaș, O. Isnard, V. Pop, P. Pășcuță, Preparation and soft magnetic properties of spark plasma sintered compacts based on Fe–Si–B glassy powder, *Journal of Alloys and Compounds*, 600 (2014) 1–7.
- [3] B.V. Neamțu, H.F. Chicinaș, T.F. Marinca, O. Isnard, O. Pana, I. Chicinaș, Amorphisation of Fe-based alloy via wet mechanical alloying assisted by PCA decomposition, *Materials Chemistry and Physics*, 183 (2016) 83 – 92
- [4] P.R. Soni, *Mechanical Alloying – Fundamentals and Applications*, Cambridge International Science Publishing, 2001.
- [5] J.S. Benjamin, T.E. Volin, The mechanism of mechanical alloying, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 5 (1974) 1929–1934.
- [6] B.V. Neamțu, H.F. Chicinaș, T.F. Marinca, O. Isnard, I. Chicinaș, F. Popa, Synthesis of amorphous Fe<sub>75</sub>Si<sub>20</sub>–xMxB<sub>5</sub> (M = Ti, Ta, Zr) via wet mechanical alloying and its structural, thermal and magnetic characterisation, *Advanced Powder Technology*, 27 (2016) 461 – 470
- [7] N. Jumate, I. Chicinaș, *Aliaje Amorfe și Nanocristaline*, Ed. UT Press, Cluj-Napoca, 2002, pp. 25–27.
- [8] C. Suryanarayana, A. Inoue, *Bulk Metallic Glasses*, CRC Press, 2011.
- [9] Dabhade, V.V., Rama Mohan, T.R., Ramakrishnan, P. (2007). Nanocrystalline titanium powders by high energy attrition milling, *Powder Technology*, 171(2), 177–183.
- [10] J. Basu, S. Ranganathan, Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials, *Sādhanā*, 28 (2003) 783–798.
- [11] M. Miller, P. K. Liaw, *Bulk Metallic Glasses: An Overview*, (2008) Springer.
- [12] M.D. Dolan, N.C. Dave, A.Y. Ilyushechkin, L.D. Morpeth, K.G. McLennan, Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes. *Journal of Membrane Science* 285 (2006) 30–55
- [13] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Materialia*, 48 (2000) 279–306.

- [14] <https://www.phys-iasi.ro/en/equipment-preparation-amorphous-and-nanocrystallinenanostructured-materials>
- [15] 7. B.V. Neamtu, H.F. Chicinas, G. Ababei, M. Gabor, T.F. Marinca, N. Lupu, I. Chicinas, A comparative study of the Fe-based amorphous alloy prepared by mechanical alloying and rapid quenching, *Journal of Alloys and Compounds*, 703 (2017) 19-25
- [16] M. Dehm, L. Deimling, P. Haberle, W. Krauss, H. Leitz, C. Politis, I. Wolf, Crystallization behaviour of rapidly quenched and mechanically alloyed materials. *Journal of Thermal Analysis*, 35 (1989), 555-568
- [17] T. Gheiratmand, H.R. Madaah Hosseini, P. Davami, M. Gjoka, M. Song, The effect of mechanical milling on the soft magnetic properties of amorphous FINEMET alloy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 381 (2015) 322–327.
- [18] M. Pilar, J.J. Suñol, J. Bonastre, L. Escoda, Influence of process control agents in the development of a metastable Fe–Zr based alloy, *Journal of Non-Crystalline Solid*, 353 (2007) 848-850
- [19] B. V. Neamtu, O. Isnard, I. Chicinas, C. Vagner, N. Jumate, P. Plaindoux, Influence of benzene on the Ni<sub>3</sub>Fe nanocrystalline compound formation by wet mechanical alloying: an investigation combining DSC, X-ray diffraction, mass and IR spectrometries, *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 364-369
- [20] B.V. Neamtu, I. Chicinas, O. Isnard, F. Popa, V. Pop, Influence of wet milling conditions on the structural and magnetic properties of Ni<sub>3</sub>Fe nanocrystalline powders, *Intermetallics*, 19 (2011) 19-25



## **Capitolul IV**

### **MATERIALE AMORFE CU BAZA Co OBȚINUTE PRIN ALIERE MECANICĂ ȘI RĂCIRE RAPIDĂ**

## **4. Materiale amorfe cu baza Co obținute prin aliere mecanică și răcire rapidă**

### **4.1 Pulberi amorfe cu baza Co - $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$ (at.%)**

În general, aliajele amorfe cu baza cobalt prezintă comportament feromagnetic și caracteristici de materiale magnetice moi, cu permeabilități magnetice ridicate și coercitivitate scăzută. Cel mai cunoscut exemplu este familia Vitrovac (Co-Fe-Mo-Si-B), caracterizată printr-o permeabilitate magnetică foarte mare, magnetostricțiune nulă și coercitivitate extrem de redusă. Proprietățile magnetice remarcabile ale acestor aliaje amorfe le recomandă drept materiale magnetice moi pentru aplicații de înaltă performanță.

Aliajele amorfe pe bază de cobalt pot fi obținute prin tehnici de răcire rapidă a topiturii sau prin alte procese de neechilibru, precum alierea sau măcinarea mecanică. În plus, sunt utilizate tot mai frecvent metode precum atomizarea/pulverizarea cu gaz sau lichide, care permit obținerea de pulberi amorfe, adesea cu formă sferică. Tehnici avansate, precum imprimarea 3D (SLM), sunt tot mai des utilizate pentru a transforma aceste pulberi amorfe în compacte cu geometrii din ce în ce mai complexe.

Compoziția chimică a acestor aliaje determină în mod crucial atât proprietățile magnetice, cât și capacitatea de formare a fazei amorfe. În general, adăugarea judicioasă de metaloizi și elemente de tranziție permite controlul și inhibarea tendinței de cristalizare. Borul (B) și siliciul (Si) creează legături covalente puternice, reduc energia liberă de cristalizare și sporesc gradul de împachetare a structurii, facilitând obținerea stării amorfe. Elementele de tranziție cu volum atomic mare (Ti, Zr, Nb, Ta) perturbă rețeaua metalică și întârzie procesele de nucleație. Astfel, aliajele Co care conțin Zr, Nb, Ti sau Ta pot fi turnate în mini lingouri cilindrice cu diametre de ordinul milimetrilor. Fierul (Fe) este adăugat pentru a crește magnetizarea la saturație, în timp ce nichelul (Ni) sau cuprul (Cu) pot fi introduși pentru a ajusta tensiunile interne, deși influența majoră este dată de elementele menționate anterior.

Prin urmare, compozițiile tipice ale aliajelor amorfe pe bază de cobalt combină cobaltul majoritar cu 10–30% atomi de B și/sau Si, alături de câteva procente de elemente de tranziție cu raze atomice mari. Această combinație asigură un echilibru optim între proprietățile magnetice moi și abilitatea de formare a fazei amorfe.

Performanța și utilizarea aliajelor amorfe pe bază de cobalt sunt direct dependente de stabilitatea fazei amorfe la încălzire și de grosimea maximă a probelor ce pot fi obținute în stare amorfă. Deși necesită, în general, viteze mari de răcire, unele sisteme complexe, precum Co–Fe–B–Si–Nb, permit obținerea unor probe amorfe cu diametre de până la 4,5–5,0 mm. De asemenea, anumite aliaje pot prezenta o diferență între temperatura de tranziție vitroasă ( $T_g$ ) și temperatura de cristalizare ( $T_x$ ) de peste 110 °C, ceea ce indică o stabilitate a fazei amorfe relativ ridicată.

#### 4.1.1 Obținerea aliajului amorf prin aliere mecanică

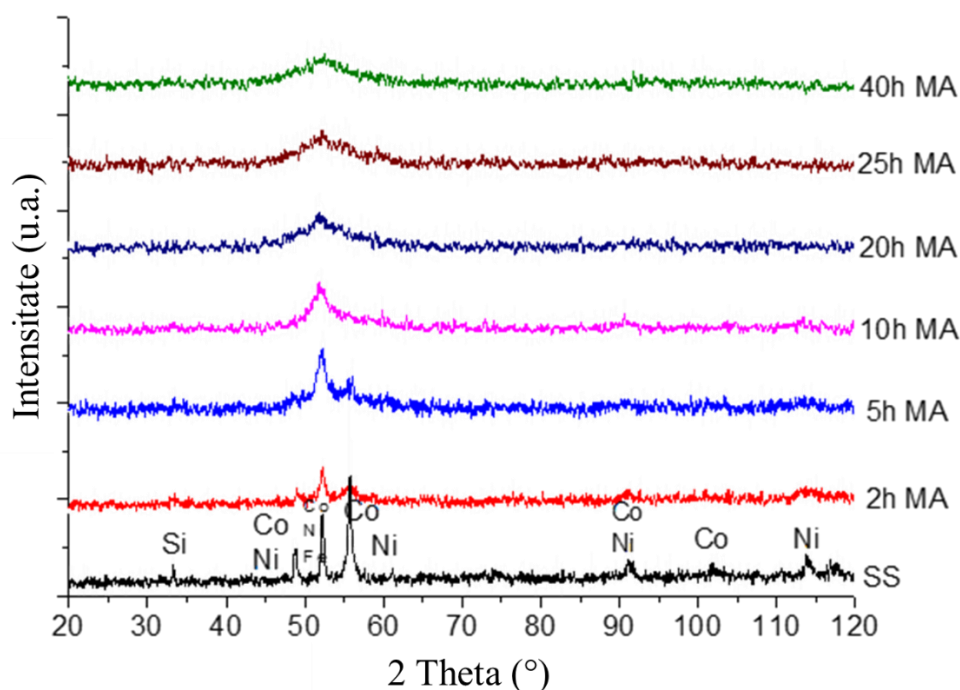
Pentru a obține pulberea amorfă  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  (at.%), a fost folosit un amestec de start format din pulberi elementale. Acesta a fost compus din pulberi de: cobalt (puritate 99,8%, dimensiunea particulelor între 45 și 150  $\mu\text{m}$ ), fier de tip NC 100.24 (puritate 98,5%, particule sub 150  $\mu\text{m}$ ), nichel de tip 123-carbonil (puritate 99,8%, particule sub 7  $\mu\text{m}$ ), siliciu (puritate 99,9%, particule sub 150  $\mu\text{m}$ ) și bor amorf (puritate 99,8%, particule sub 45  $\mu\text{m}$ ).

Pulberile elementale au fost omogenizate timp de 15 minute într-un aparat de tip Turbula, pentru a asigura o distribuție uniformă a particulelor. Ulterior, amestecul de pulberi elementale a fost procesat prin aliere mecanică umedă, utilizând o moară planetară de tip Pulverisette 6, în atmosferă de argon, folosind containere de 500 ml fabricate din oțel tratat termic. Raportul masă bile/masă pulbere (BPR) a fost de 16:1. S-au folosit bile de măcinare cu diametrul de 15 mm, gradul de umplere al containerul fiind de aproximativ 50%. Viteza de rotație a morii a fost de 350 rpm. În timpul procesului de aliere mecanică, după fiecare prelevare de probă, s-a adăugat 1 ml de benzen ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) pentru a compensa evaporarea acestuia. În total, pe parcursul experimentului s-au adăugat 5 ml de benzen [1].

Obținerea aliajului în stare amorfă a fost investigată prin difracții de raze X. Au fost analizate proba de start (ss) și probele supuse măcinării pentru durate de 2, 5, 10, 20, 25 și 40 de ore. În difractograma probei de start sunt

evidențiate maximele de difracție corespunzătoare fazelor Co și Si. Pentru cobalt, se remarcă maximele asociate a două structuri cristalografice: hexagonală compactă, din grupul spațial P63/mmc (#194), și cubică cu fețe centrate, din grupul spațial Fm-3m (#225). Coexistența acestor două forme alotropice este specifică cobaltului la temperatura camerei [2].

Maximele de difracție cele mai intense ale fierului și nichelului se suprapun peste maximul de difracție principal al structurii cubice a Co. Întrucât conținutul de Fe și Ni este mult inferior celui de Co, contribuția lor la intensitatea maximului de difracție este redusă. Prin urmare, aceste maxime nu pot fi identificate clar în difractograma probei de start, însă pozițiile lor teoretice sunt indicate pentru a facilita interpretarea evoluției structurale. Se observă că cel mai intens maxim de difracție corespunzător Co hexagonal, situat la aproximativ 56 °, are o intensitate mai mare decât cel al Co cubic, situat la aproximativ 52 °, sugerând o predominanță a formei hexagonale în proba inițială.



**Figura 1.** Investigarea prin direcții de raze X a obținerii aliajului  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  (at.%) în stare amorfă prin aliere mecanică.

După 2 ore de măcinare, în difractograma probei se evidențiază în continuare maximele de difracție caracteristice celor două forme alotropice ale Co, în timp ce maximul de difracție al Si devine abia detectabil. Acest comportament sugerează că în material au început să se formeze două tipuri de soluții solide pe bază de cobalt. De asemenea, după această durată de măcinare, structura cubică a Co devine dominantă față de structura hexagonală fenomen atribuit următoarelor mecanisme:

- reducerea dimensiunii grăunților cristalini ca urmare a măcinării mecanice;
- stabilizarea structurii cubice prin alierea Co cu Fe și Ni.

Prima ipoteză este susținută de lucrările lui Edwards și Lipson, care au demonstrat că cristalitele de dimensiuni reduse favorizează stabilitatea fazei cubice a cobaltului [3]. În sprijinul celei de-a doua ipoteze, conform diagramelor de fază Co–Fe și Co–Ni, atât fierul cât și nichelul stabilizează structura cubică a cobaltului.

Analiza prin difracție de raze X a indicat că, după 2 ore de măcinare, dimensiunea medie a grăunților cristalini este de aproximativ 19 nm pentru faza cubică și de 7 nm pentru faza hexagonală. La aceste dimensiuni, proporția atomilor situați în limitele de grăunți devine considerabilă, conducând la creșterea conținutului de fază amorfă sau cvasi-amorfă deoarece, în mod tradițional, se consideră că în limitele grăunților cristalini nu există ordine cristalografică pe distanțe lungi. De exemplu, pentru cristalite cu dimensiuni de aproximativ 10 nm, procentul de atomi situați în limitele de grăunți poate atinge 30% [4]. În cazul structurii hexagonale, mai mult de 30% dintre atomi sunt localizați în limitele grăunților cristalini.

După 5 ore de măcinare, maximele de difracție caracteristice fazelor hexagonală și cubică sunt în continuare prezente. Absența maximelor de difracție ale siliciului indică dizolvarea completă a acestuia în rețeaua cristalină a cobaltului. Dimensiunile medii ale cristalitelor se reduc suplimentar la 6 nm pentru faza cubică și la 3 nm pentru faza hexagonală, ceea ce sugerează o creștere substanțială a fracției de fază amorfă în materialul procesat.

În difractogramele probelor măcinate timp de 10, 20 și 25 de ore se observă un singur maxim de difracție situat în jurul unghiului  $2\theta$  de  $52^\circ$ .

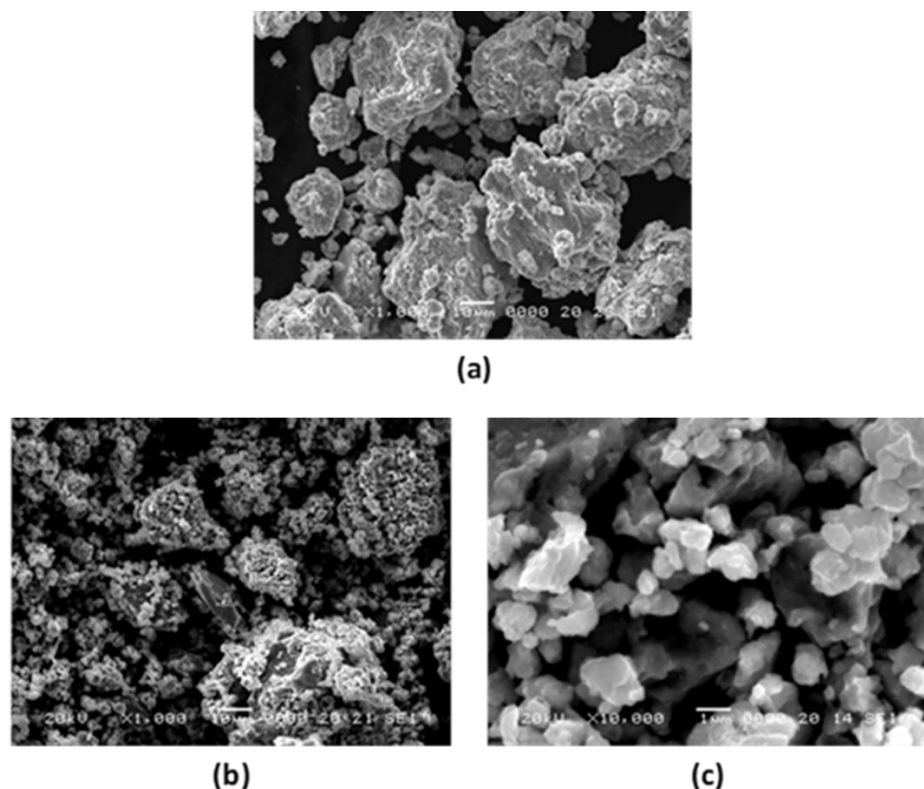
Acesta prezintă o asimetrie către partea dreaptă, indicând faptul că materialul nu este complet amorf și că mai există încă grăunți nanometrici de fază hexagonală.

Extinderea duratei de măcinare până la 40 de ore conduce la amorfizarea completă a pulberii. În difractograma probei respective se remarcă un maxim de difracție larg, simetric, mic ca intensitate, caracteristic materialelor amorfe. În concluzie, aliajul  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_{12}\text{Si}_{15}\text{B}_9$  poate fi obținut în stare amorfă sub formă de pulbere după 40 de ore de aliere mecanică umedă, utilizând benzenul drept agent de control al procesului [1].

#### **4.1.2 Morfologia și omogenitatea compozițională a pulberilor**

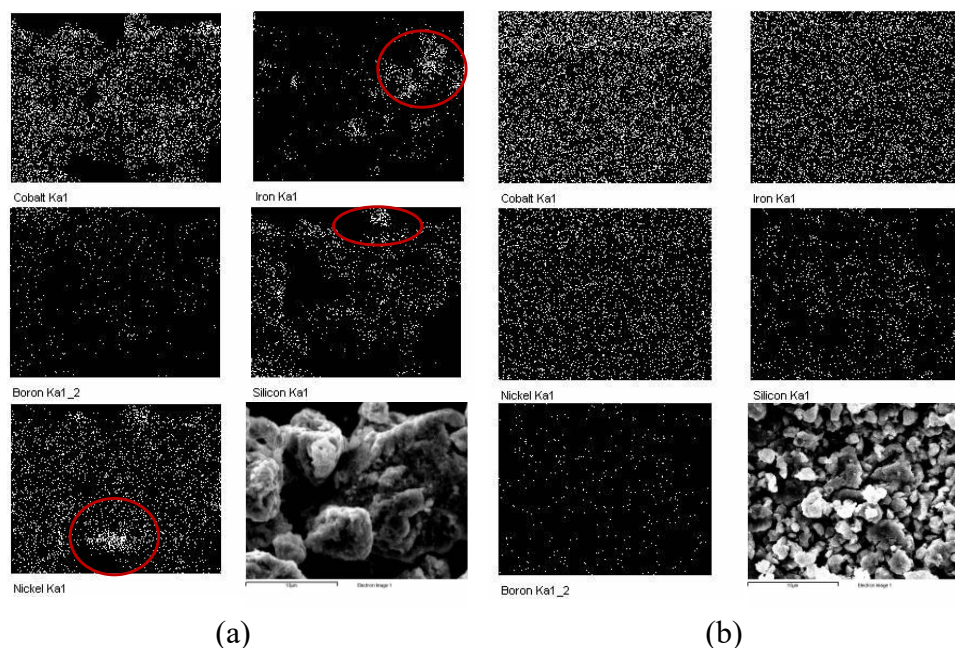
Morfologia și omogenitatea compozițională a pulberilor au fost investigate utilizând microscopie electronică de baleiaj (SEM) și microanaliză de raze X (EDX). Rezultatele obținute indică o tendință clară de reducere a dimensiunii particulelor odată cu creșterea duratei de aliere mecanică umedă. Pulberea supusă unui timp de măcinare de 2 ore (figura 2a) este alcătuită predominant din particule de dimensiuni mari, cu forme poliedrale neregulate, rezultate în principal din procesul de sudare la rece a pulberilor componente din amestecul de start. Această morfologie indică faptul că, în primele etape ale măcinării, parametrii procesului favorizează fenomenele de sudare la rece a particulelor fără a conduce la o rafinare semnificativă a dimensiunii acestora.

În contrast, pulberea măcinată timp de 40 de ore prezintă o morfologie diferită, caracterizată prin particule de ordin micrometric (figura 2b). La mărimi superioare (figura 2c), se poate observa că aceste particule sunt, de fapt, aglomerări compuse din particule de dimensiuni micrometrice și submicrometrice. Această evoluție morfologică reflectă competiția dintre procesele de fragmentare și sudare la rece care caracterizează procesul de aliere mecanică. În cazul pulberilor prezentate în acest capitol, pe măsură ce procesul de măcinare avansează, predomină fenomenele de fragmentare.



**Figura 2.** Evoluția morfologiei pulberilor de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  (at.%) obținute prin aliere mecanică umedă timp de 2 ore (a -1000x) și 40 de ore (b – 1000x) (c – 10 000X).

Investigarea omogenității chimice a suprafeței particulelor a evidențiat faptul că pulberea procesată timp de 2 ore prin aliere mecanică umedă prezintă regiuni în care speciile atomice componente ale amestecului de start sunt aglomerate. Hărțile de distribuție elementală obținute pentru această probă (figura 3a) indică zone distincte cu concentrații ridicate de fier, siliciu și nichel, semnalând că aceste elemente nu au fost încă complet dizolvate în soluțiile solide cu baza Co. Acest aspect a fost confirmat și de analizele de difracție de raze X, care au pus în evidență, pentru această durată de măcinare, prezența maximelor de difracție corespunzătoare pulberilor elementale din amestecul de start.

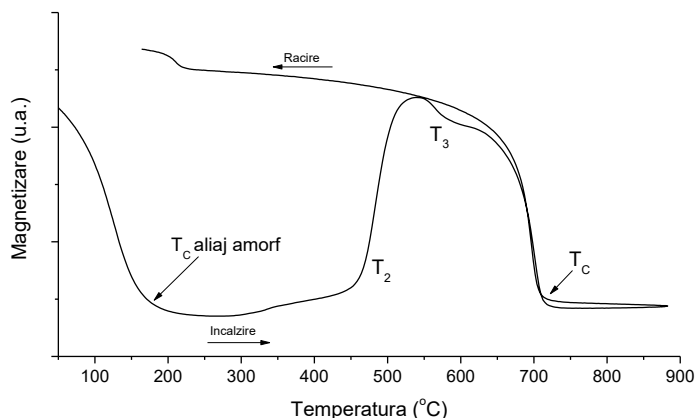


**Figura 3.** Evoluția omogenității chimice a pulberilor de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  (at.%) obținute prin aliere mecanică umedă timp de 2 ore (a) și 40 de ore (b).

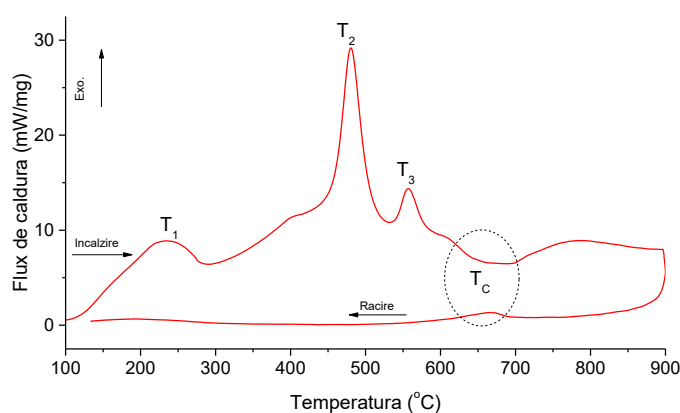
În schimb, hărțile de distribuție elementală realizate pentru pulberea procesată timp de 40 de ore relevă o distribuție uniformă a atomilor pe suprafața particulelor analizate. Această omogenizare avansată indică faptul că, la acest stadiu al alierii mecanice, procesul de difuzie a condus la o amestecare eficientă la scară atomică a speciilor atomice componente ale amestecului de start.

#### 4.1.3 Stabilitatea termică și cinetica de cristalizare a aliajului amorf

Curba de analiză calorimetrică diferențială (DSC) și curba de analiză termomagnetică (M(T)) pentru aliajul  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$ , obținut după 40 de ore de aliere mecanică umedă, sunt prezentate în figura 4. Pe ambele curbe pot fi identificate mai multe evenimente termice. Pentru o identificare corectă a acestor evenimente, au fost realizate analize de difracție de raze X pe proba supusă analizei DSC (figura 5).



(a)

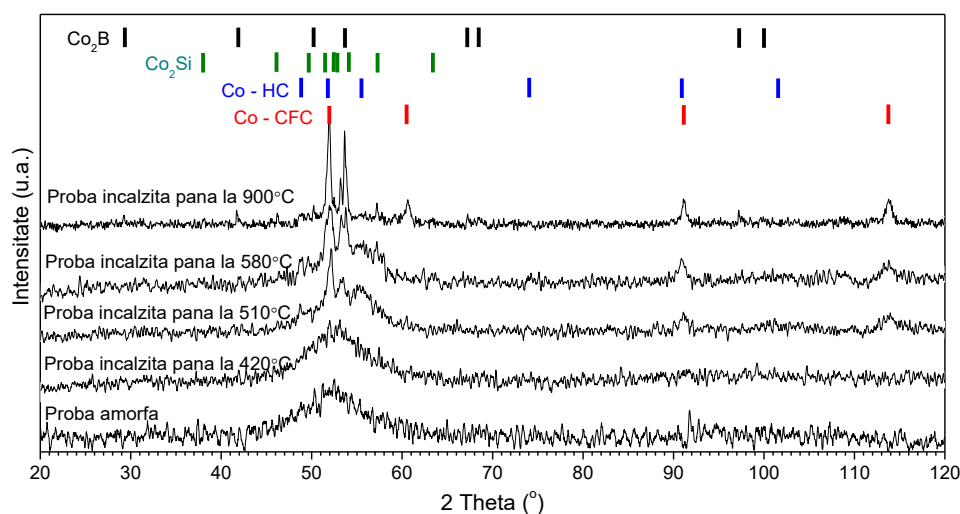


(b)

**Figura 4.** Analiza termomagnetică (a) și analiza calorimetrică diferențială (b) a pulberilor de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  (at.%) obținute prin aliere mecanică umedă timp de 40 ore.

Temperatura Curie a aliajului amorf, determinată din curba  $M(T)$ , este de aproximativ 165 °C și este observabilă, pe curba de încălzire, prin scăderea magnetizării probei (tranziție de la starea feromagnetică la starea paramagnetică). Primul eveniment termic observabil pe curba DSC este de natură exotermă și are loc într-un interval de temperatură cuprins între 200 °C și 300 °C. Acesta este atribuit eliminării tensiunilor interne acumulate în material în timpul procesului de aliere mecanică. Un astfel de comportament este caracteristic pulberilor obținute prin aliere mecanică, fiind raportat anterior și pentru alte materiale magnetice moi obținute prin metode similare [5, 6].

Al doilea fenomen termic, vizibil atât pe curba DSC cât și pe curba  $M(T)$ , este un maxim exoterm de intensitate ridicată, situat la aproximativ 480 °C și notat cu  $T_2$  pe ambele curbe. Pentru o interpretare riguroasă a acestui eveniment, au fost realizate analize de difracții de raze X pe proba încălzită până la 420 °C (înainte de eveniment) și respectiv până la 510 °C (după eveniment). Difractograma probei încălzite până la 420 °C este similară cu cea a probei inițiale, confirmând că primul eveniment termic este determinat exclusiv de eliminarea tensiunilor interne, fără inițierea cristalizării unei faze în aliaj.



**Figura 5.** Difractogramele pulberii amorfe de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  (at.%) încălzită până la temperaturile de 420 °C, 510 °C, 580 °C și 900 °C.

Evenimentul termic de la temperatura de 480 °C este asociat cu cristalizarea primară a fazei amorfe. Conform rezultatelor analizei prin difracții de raze X, în timpul acestui proces are loc formarea unei soluții solide cu baza Co cu structură cubica cu fețe centrate, precum și a unei structuri de tip  $\text{Co}_2\text{Si}$ , cu posibile urme de Fe, Ni și B. Această evoluție structurală este susținută și de creșterea magnetizării probei, atribuită în principal formării soluțiilor solide bogate în cobalt. În difractograma probei supuse tratamentului termic până la 510 °C, se observă și maxime de difracție caracteristice structurii soluției solide cu baza Co cu structură hexagonală, fenomen atribuit transformării parțiale a soluției solide cu baza Co cu

structură cubică în soluție solidă cu baza Co cu structură hexagonală în timpul răcirii probei de la 510 °C până la temperatura camerei.

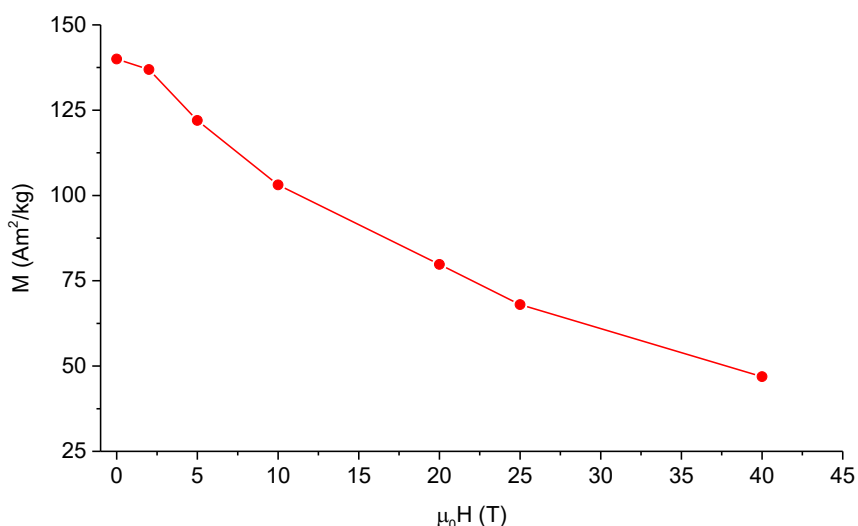
Prin continuarea creșterii temperaturii, un al doilea proces de cristalizare este evidențiat pe ambele curbe (DSC și  $M(T)$ ) la aproximativ 560 °C, fiind marcat cu  $T_3$  pe ambele curbe. Conform investigațiilor XRD, acest proces implică formarea borurii de cobalt,  $\text{Co}_2\text{B}$ . În această etapă,  $\text{Co}_2\text{B}$  se află în stare paramagnetică, fapt reflectat de scăderea magnetizării probei pe curba  $M(T)$ .

Un eveniment termic suplimentar, de natură reversibilă, apare la aproximativ 670 °C, evidențiat printr-o schimbare a pantei pe curba DSC, asociată cu modificarea capacității calorice a materialului. În același interval de temperatură, curba  $M(T)$  indică tranziția probei într-o stare paramagnetică. Deși atribuirea exactă a acestui punct Curie unei anumite faze este dificilă, având în vedere prezența simultană a soluției solide cu baza Co, a compusului  $\text{Co}_2\text{Si}$  și a borurii  $\text{Co}_2\text{B}$  (toate posibil dopate cu Fe, Ni și B), această temperatură este cel mai probabil asociată unei soluții solide de tipul  $\alpha\text{-Co(Fe,Ni,Si,B)}$  cu structură cubică cu fețe centrate. Această atribuire este susținută de faptul că  $\text{Co}_2\text{Si}$  devine paramagnetic la temperaturi de peste 110 °C [7], iar  $\text{Co}_2\text{B}$  are o temperatură Curie în jur de 160 °C [8]. Deși contaminarea cu alte elemente ar putea modifica ușor temperaturile Curie ale acestor faze, este improbabil ca acestea să atingă 670 °C. În schimb, cobaltul pur cu structură cubică prezintă o temperatură Curie de circa 1120 °C, iar aliajele Co–Fe cu structură cubică și conținut scăzut de fier au temperaturi Curie sub temperatura de 900 °C. În contextul scăderii temperaturii Curie prin aliere cu Ni, Si și B, se consideră rezonabil ca tranziția observată la 670 °C să fie atribuită fazei  $\alpha\text{-Co(Fe,Ni,Si,B)}$  cu structură cubică cu fețe centrate. Analiza prin difracții de raze X realizată după încălzirea probei până la temperatura de 900 °C confirmă că nu apar noi faze cristaline suplimentare față de cele identificate după tratamentul termic la 580 °C.

În final, pe curba de răcire  $M(T)$  se observă o creștere a magnetizării probei la temperaturi scăzute (în jur de 200 °C), fenomen atribuit trecerii compusului  $\text{Co}_2\text{B}$  din starea paramagnetică în stare feromagnetică.

#### 4.1.4 Caracterizarea magnetică a aliajului amorf

Evoluția magnetizării la saturație în funcție de timpul de măcinare a pulberii  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  este ilustrată în figura 6. Se observă că magnetizarea la saturație a pulberii scade în mod monoton odată cu creșterea timpului de măcinare.



**Figura 6.** Evoluția magnetizării la saturație în funcție de timpul de măcinare pentru aliajul  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$ .

Magnetizarea la saturație este influențată în principal de compoziția chimică a materialului și de vecinătatea atomilor magnetici. Scăderea magnetizării la saturație, pentru aliajul considerat, poate fi explicată prin următorii factori:

- încorporarea atomilor nemagnetici în structura aliajului. Pe măsură ce timpul de măcinare crește, atomii nemagnetici de siliciu și bor sunt încorporați progresiv în rețeaua cristalografică a atomilor feromagnetici (în principal atomi de cobalt), așa cum a reieșit și din analizele XRD. Această modificare a vecinătății atomice determină reducerea momentelor magnetice individuale ale atomilor, conducând astfel la o scădere a magnetizării la saturație a aliajului. Este bine documentat în literatura de specialitate faptul că legăturile chimice formate între bor, siliciu și metalele de tranziție determină reducerea

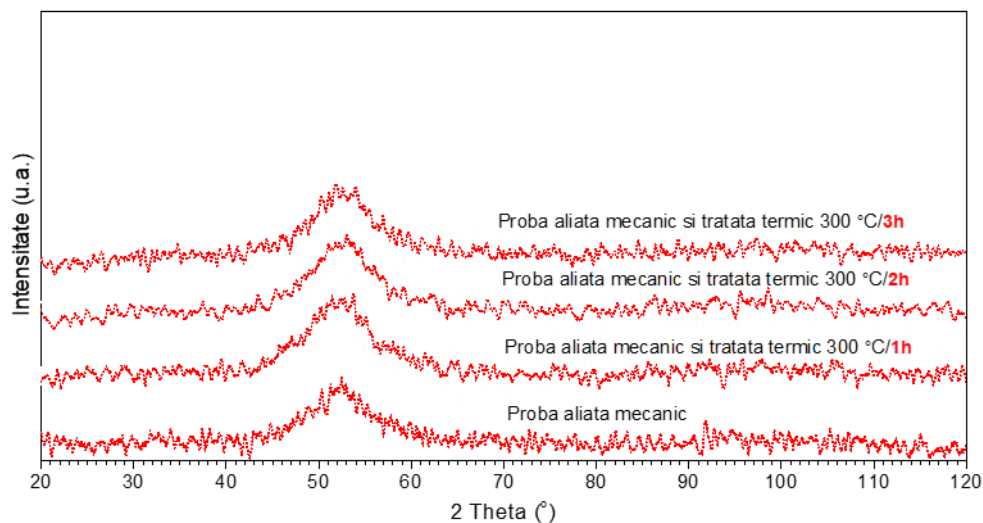
momentelor magnetice atomice, fenomen observat atât în materiale cristaline, cât și în cele amorfice [9–11].

- defectele structurale și amorfizarea progresivă induse prin aliere mecanică. Procesul de aliere mecanică induce tensiuni în structura cristalografică, unui număr mare de defecte structurale (cum ar fi dislocațiile sau vacanțele), reducerea dimensiunii cristalitelor și amorfizarea progresivă a pulberii. Toate aceste efecte pot duce la creșterea distanței dintre atomii magnetici, ceea ce diminuează interacțiunea magnetică dintre aceștia și determină o scădere a magnetizării la saturație a aliajului [12].
- prezența unui strat subțire de agent de control al procesului pe suprafața pulberilor.

Prezența unei pelicule subțiri de benzen (PCA), material nemagnetic, adsorbită pe suprafața particulelor de pulbere, contribuie suplimentar la scăderea magnetizării la saturație. Aceasta deoarece numărul atomilor magnetici per unitate de masă scade. Cum suprafața specifică a pulberii crește odată creșterea timpului de măcinare, cantitatea de benzen adsorbită crește de asemenea, accentuând efectul de reducere a magnetizării [5]. În concluzie, diminuarea constantă a magnetizării la saturație cu timpul de aliere mecanică este rezultatul cumulat al modificărilor compoziționale, structurale și de suprafață induse de alierea mecanică umedă.

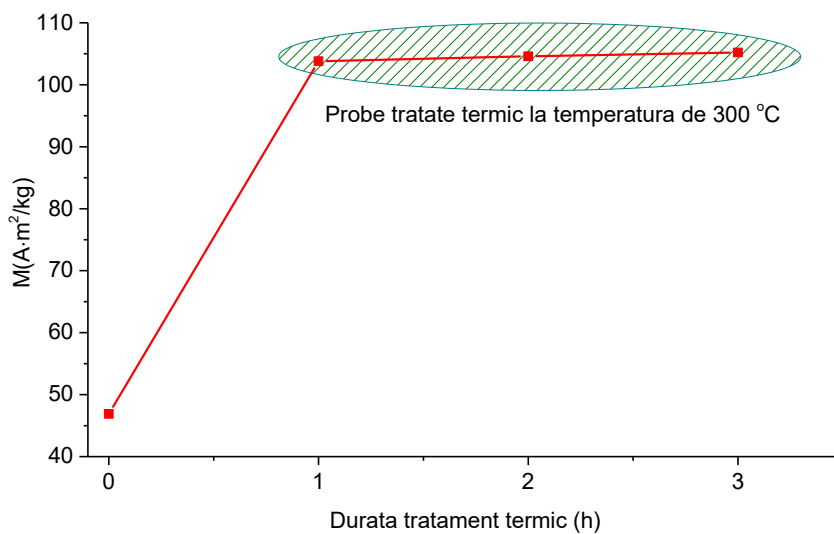
Dintre toate efectele anterior menționate care conduc la scăderea magnetizării la saturație a aliajului, tensiunile interne și pelicula de benzen adsorbită pe suprafața pulberilor pot fi eliminate prin realizarea unui tratament termic. În concordanță cu rezultatele analizei DSC, aliajul amorf  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  a fost supus unor tratamente termice de recoacere de detensionare la temperatura de 300 °C pentru durate de 1, 2 și 3 ore.

În figura 7 sunt prezentate difractogramele aliajului  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  în starea măcinată și după recoacere la 300 °C pentru diferite durate de timp. Se observă că difractogramele sunt similare pentru toate cele patru probe, fiind caracterizate prin prezența unui maxim de difracție larg, specific stării amorfice.



**Figura 7.** Difractogramele aliajului  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  în starea măcinată și după recoacere la 300 °C timp de 1, 2 și 3 ore.

Influența tratamentului termic și a duratei acestuia asupra magnetizării la saturație a aliajului amorf este prezentată în figura 8.



**Figura 8.** Influența tratamentului termic și a duratei acestuia asupra magnetizării la saturație a aliajului amorf.

Se remarcă influența pozitivă a tratamentului termic asupra proprietăților magnetice ale pulberii, evidențiată printr-o creștere semnificativă a magnetizării, indiferent de durata recoacerii. După tratamentul termic, magnetizarea aliajului amorf  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  devine de peste două ori mai mare comparativ cu starea nemăcinată. Conform analizelor de difracții de raze X, materialul rămâne în stare amorfă și după tratamentele de recoacere. Creșterea magnetizării la saturație este atribuită eliminării tensiunilor interne și reducerii densității defectelor structurale în urma recoacerii, ceea ce favorizează o interacțiune magnetică mai puternică între atomii magnetici.

Un alt factor care contribuie la creșterea magnetizării este îndepărtarea stratului subțire de agent de control al procesului, în acest caz benzen. Eliminarea atomilor nemagnetici de pe suprafața particulelor conduce la o creștere a concentrației de atomi magnetici raportată la unitatea de masă, ceea ce conduce la o creștere a magnetizării. Valoarea magnetizării la saturație obținută după tratamentul termic este comparabilă cu valorile raportate în literatură pentru benzi amorfe pe bază de cobalt cu compoziții similare [13].

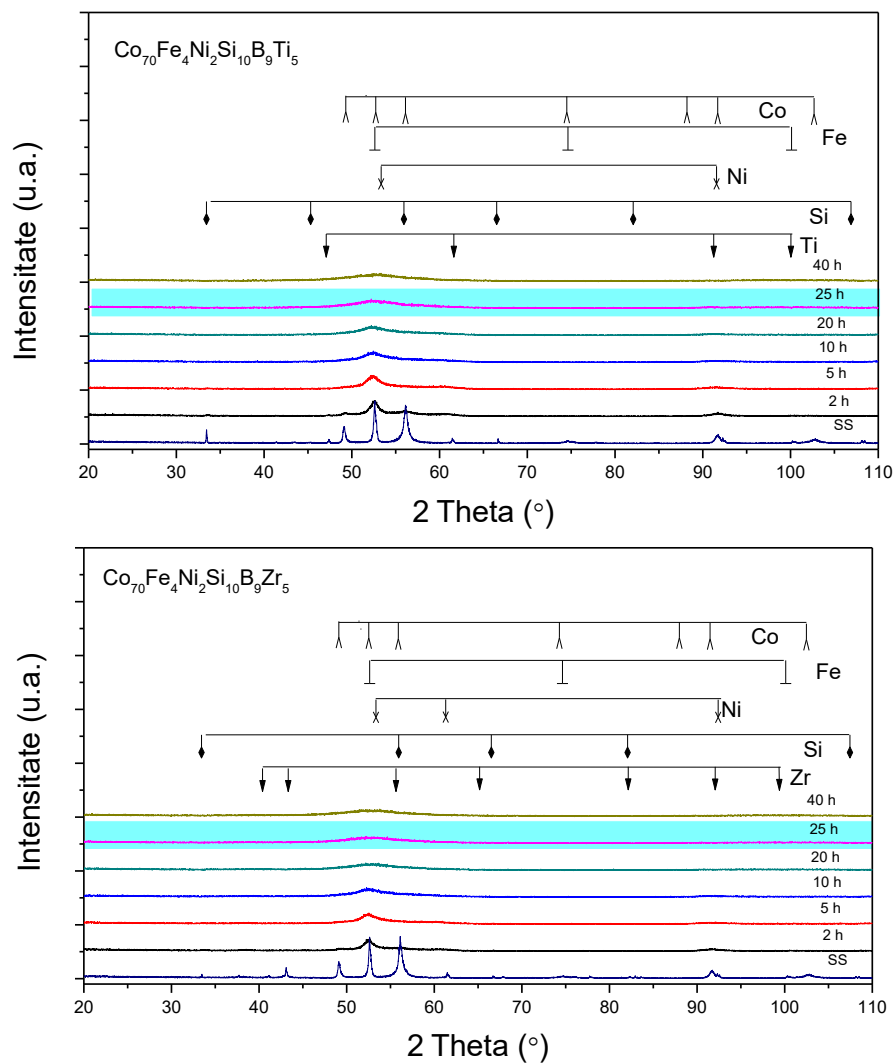
#### **4.1.5 Influența substituțiilor asupra amorfizării și caracteristicilor aliajului Co-Fe-Ni-Si-B-M (M = Zr, Ti)**

Pentru a studia influența substituțiilor, o serie de patru aliaje au fost realizate, în aceste aliaje 5% Si sau B au fost substituite cu 5% Zr sau Ti, rezultând următoarele compoziții chimice:  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Ti}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Ti}_5$ . Toate aceste aliaje au fost obținute prin aliere mecanică umedă folosind condiții identice de măcinare cu cele folosite pentru obținerea aliajului de referință  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$ .

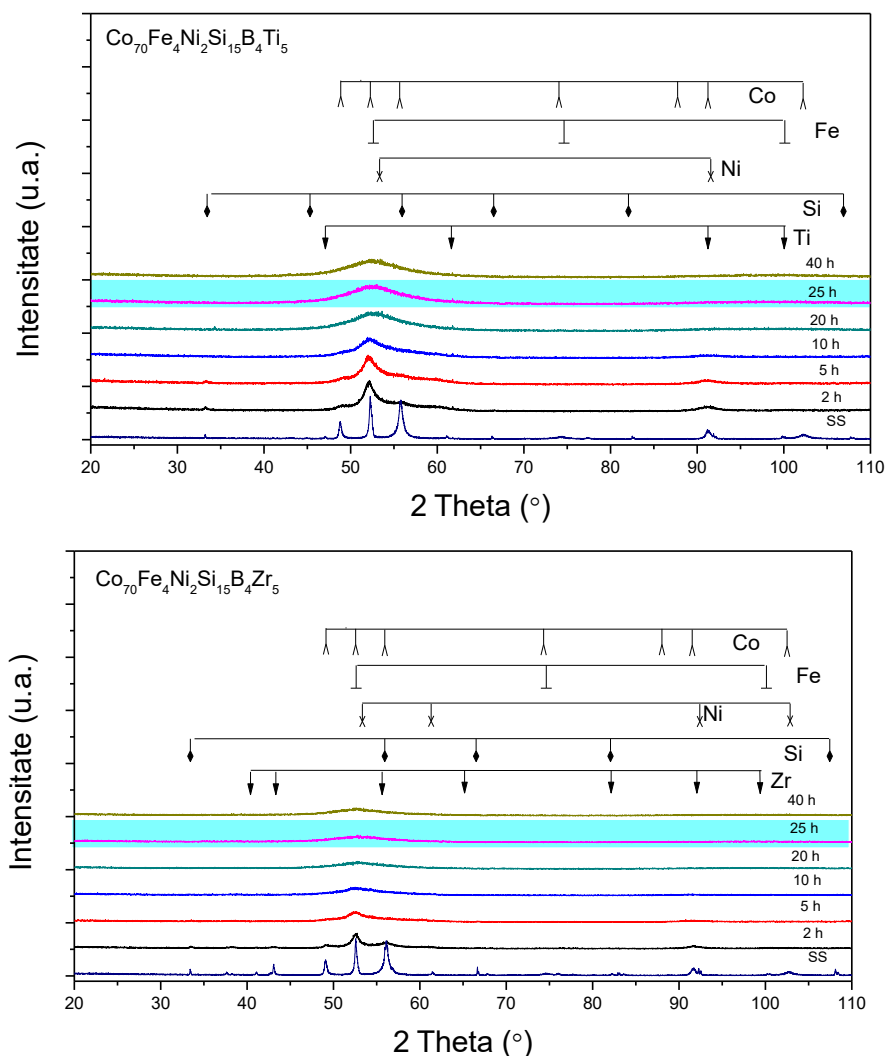
##### **4.1.5.1 Caracterizarea structurală a pulberilor Co-Fe-Ni-Si-B-M (M = Zr, Ti)**

În figura 9 sunt prezentate difractogramele în funcție de durata de măcinare pentru aliajele în care Si a fost parțial substituit cu Ti și Zr. În figura 10 sunt prezentate difractogramele de raze X corespunzătoare aliajelor în care B a fost parțial substituit cu Ti și Zr, în funcție de durata procesului de aliere mecanică. În ambele figuri, indiferent de elementul substituit și elementul

care substituie, se poate observa modul în care timpul de măcinare influențează evoluția structurii, respectiv tranziția de la o structură predominant policristalină spre una amorfă. În figurile 9 și 10 se poate observa că toate cele patru aliaje analizate ajung în stare amorfă după 25 de ore de aliere mecanică umedă. După 2 ore de măcinare, difractogramele tuturor compozițiilor evidențiază formarea a două soluții solide pe bază de cobalt, una cu structură cristalină hexagonal compactă și cealaltă cu structură cubică cu fețe centrate.



**Figura 9.** Investigarea obținerii aliajelor  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Ti}_5$  (at.%) în stare amorfă prin aliere mecanică.



**Figura 10.** Investigarea obținerii aliajelor  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Ti}_5$  (at.%) în stare amorfă prin aliere mecanică.

Continuarea procesului de măcinare conduce la rafinarea progresivă a microstructurii. Difractogramele înregistrate după 10 și 20 de ore de aliere prezintă un singur maxim de difracție, de intensitate scăzută și cu lărgime considerabilă. Totuși, acestea au un profil asimetric față de o axă verticală, sugerând prezența unei faze cristaline reziduale în matricea amorfă. După 25

de ore de măcinare, maximul de difracție devine simetric, ceea ce indică obținerea unei structuri amorfe omogene în întregul volumul pulberii.

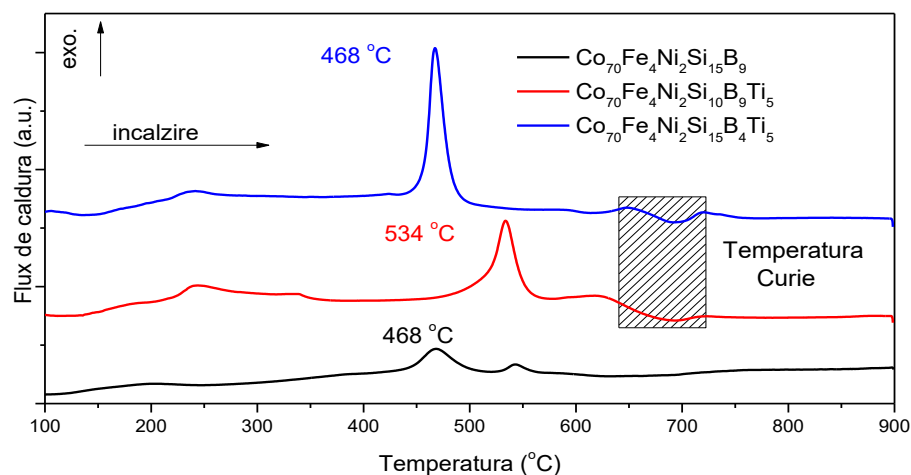
Toate cele patru compoziții au fost amorfizate cu succes prin aliere mecanică umedă după 25 de ore de procesare. O concluzie importantă care se desprinde din aceste investigații este că substituția parțială a atomilor de siliciu și bor cu titan și zirconiu conduce la reducerea semnificativă a timpului necesar pentru obținerea fazei amorfe. Trebuie menționat că, în cazul aliajului de referință, fără substituții ( $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  at.%), obținerea unei pulberi complet amorfe a necesitat aproximativ 40 de ore de aliere mecanică.

#### **4.1.5.2 Stabilitatea termică a pulberilor amorfe Co-Fe-Ni-Si-B-M (M = Zr, Ti)**

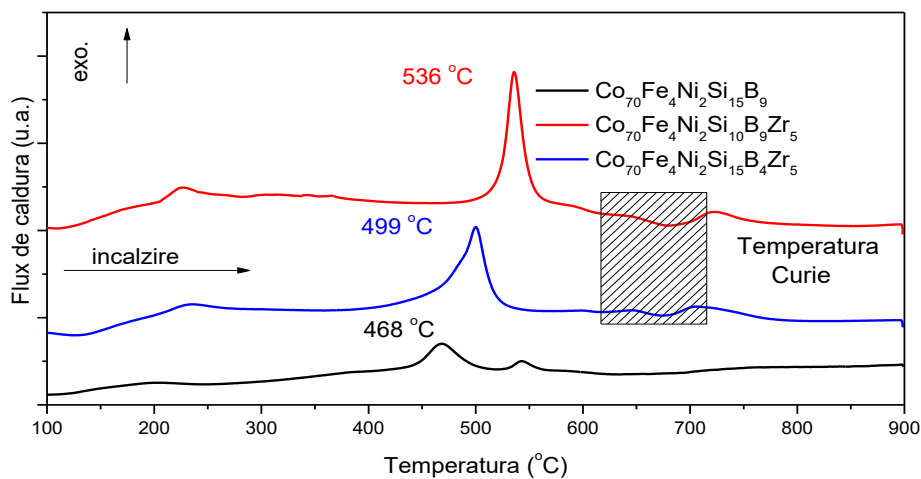
În figura 11 sunt prezentate curbele DSC corespunzătoare pulberilor de compoziție  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Ti}_5$  și  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Ti}_5$  (figura 11a), respectiv  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$  și  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Zr}_5$  (figura 11b), obținute prin aliere mecanică umedă timp de 40 de ore. Pentru comparație, în ambele grafice a fost inclusă și curba DSC a aliajului de referință (fără substituții).

Se poate observa că, în cazul în care titanul substituie borul, temperatura de cristalizare a aliajului rămâne practic neschimbată față de compoziția de referință. Totuși, o diferență notabilă constă în tipul de proces de cristalizare: aliajul cu substituție prezintă o cristalizare de tip eutectic, în timp ce aliajul de referință prezintă două maxime distincte de cristalizare, la temperaturile de 468 °C și, respectiv, 543 °C.

Pe de altă parte, substituția a 5% siliciu cu titan determină o creștere semnificativă a temperaturii de cristalizare a aliajului, depășind cu peste 13% valoarea corespunzătoare compoziției de referință. În ambele cazuri analizate, aliajele cristalizate prezintă o temperatură Curie de aproximativ 650 °C, ceea ce indică formarea unor faze feromagnetice prin cristalizarea fazei amorfe, faze ce își păstrează caracterul feromagnetic chiar și la temperaturi ridicate.



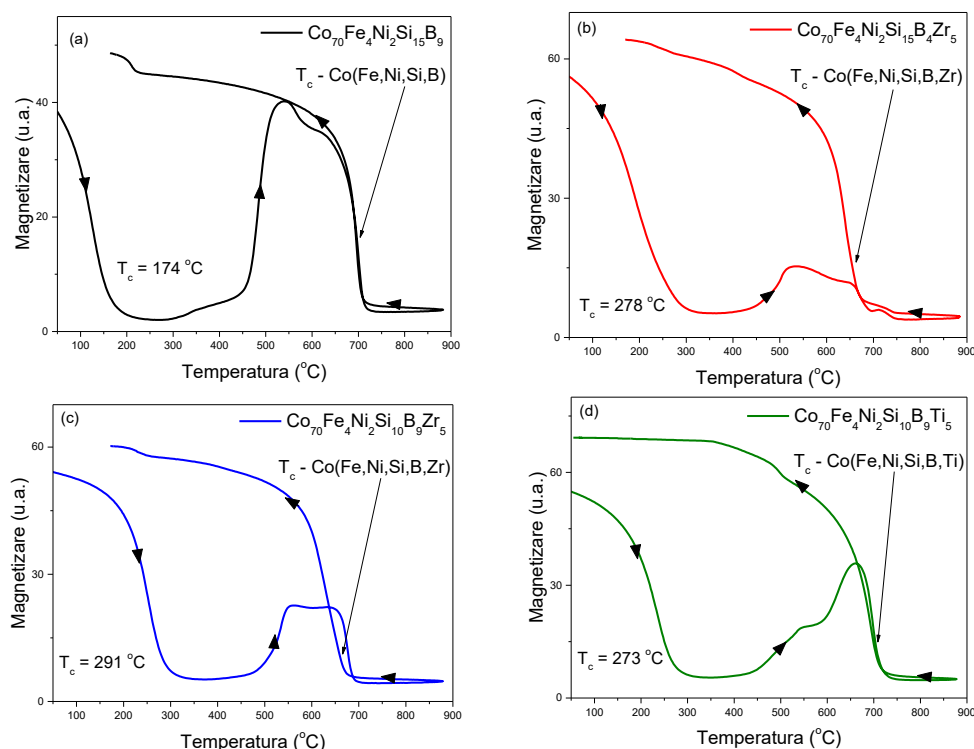
(a)



(b)

**Figura 11.** Curbele DSC corespunzătoare pulberilor de compoziție  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Ti}_5$  și  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Ti}_5$  (a), respectiv  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$  și  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Zr}_5$  (b), obținute prin aliere mecanică umedă timp de 40 de ore.

Pentru determinarea temperaturii Curie ( $T_c$ ) a aliajelor amorfe, au fost realizate măsurători termomagnetice. Curbele termomagnetice corespunzătoare aliajului de referință ( $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$ ) și aliajelor  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Ti}_5$  și  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$  sunt prezentate în figura 12.



**Figura 12.** Curbele termomagnetice corespunzătoare aliajului de referință  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  și aliajelor  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Ti}_5$  și  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$

Temperatura Curie a fost considerată temperatura la care magnetizarea începe să devieze de la comportamentul liniar în domeniul de temperatură în care magnetizarea scade accentuat. Pentru proba de referință aflată în stare amorfă, temperatura Curie este de 161 °C. Se observă că substituirea a 5% B sau Si cu Zr sau Ti, conduce la o creștere a  $T_c$  cu aproximativ 100 °C. Cea mai ridicată temperatură Curie dintre aliajele investigate (287 °C) a fost obținută pentru compoziția în care 5% Si a fost înlocuit cu Zr.

Creșterea observată a temperaturii Curie comparativ cu aliajul de referință poate fi explicată prin intensificarea interacțiunilor magnetice dintre atomii magnetici ai aliajelor. Introducerea unor atomi de dimensiuni mari, precum Zr sau Ti, poate induce modificări semnificative ale ordinii compoziționale la scurtă distanță, ceea ce influențează interacțiunile de schimb magnetic. Astfel, creșterea distanțelor interatomice în aliaj conduce

la întărirea interacțiunilor de schimb între atomii 3d, conform curbei Slater-Neel [14].

La temperaturi de peste 450 °C, magnetizarea probelor începe să crească odată cu temperatura, sugerând modificări de fază și, în special, cristalizarea acestora, fenomen evidențiat și de analizele DSC.

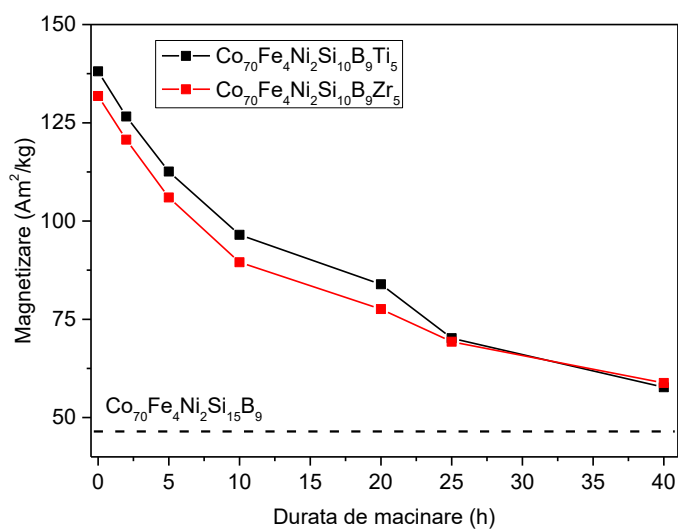
#### **4.1.5.3 Caracterizarea magnetică a pulberilor amorfe Co-Fe-Ni-Si-B-M (M = Zr, Ti)**

Evoluția magnetizării la saturație în funcție de timpul de măcinare pentru aliajele în care Si sau B au fost substituite cu Zr sau Ti este prezentată în figura 13. În scop comparativ, sunt prezentate valorile magnetizării la saturație pentru probele inițiale ale fiecărui aliaj (amestecul de pulberi elementale), precum și pentru aliajul de referință. Se observă o tendință generală de scădere a magnetizării la saturație odată cu creșterea timpului de măcinare, pentru toate aliajele analizate. Valorile magnetizării la saturație ale aliajelor nou formate prin măcinare sunt inferioare valorilor probelor de start, fenomen explicabil prin încorporarea progresivă a elementelor nemagnetice în rețeaua atomică bazată pe cobalt. În procesul de formare a aliajelor, metaloizii precum borul și siliciul realizează legături chimice cu atomii feromagnetici (Co, Fe și Ni), ceea ce conduce la scăderea momentelor magnetice [9–11], ca efect al hibridizării orbitale dintre electronii 3d ai metalelor de tranziție și electronii 2p ai metaloizilor.

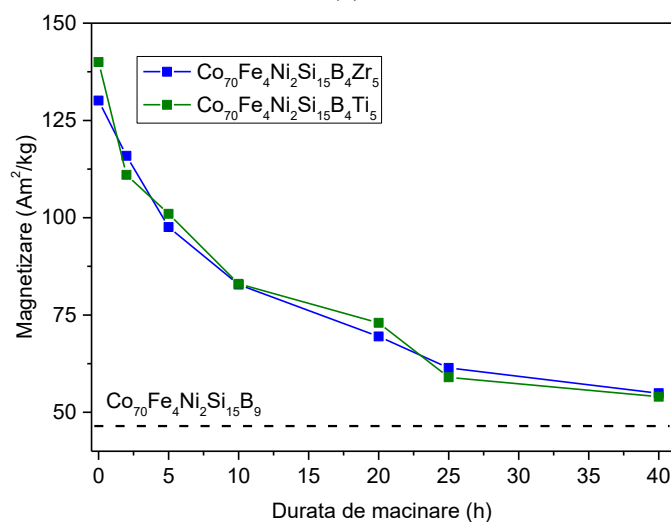
Pe măsură ce timpul de măcinare crește până la 40 de ore, diminuarea magnetizării continuă, fiind influențată de creșterea densității defectelor structurale și a tensiunilor interne generate prin măcinare mecanică de înaltă energie. În plus, condițiile de măcinare umedă favorizează două mecanisme suplimentare de reducere a magnetizației: (i) adsorbția agentului PCA pe suprafața particulelor; (ii) contaminarea cu atomi nemagnetici (în special carbon) proveniți din descompunerea PCA.

Transformarea treptată a structurii aliajelor de la fază cristalină la amorfă contribuie, de asemenea, la diminuarea magnetizării la saturație. Fenomene similare au fost raportate și pentru benzile  $\text{Co}_{70.3}\text{Fe}_{4.7}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  (at.%), supuse măcinării într-o moară vibratoare timp de până la 1500 de ore, unde scăderea magnetizării a fost atribuită apariției particulelor de dimensiuni reduse cu comportament superparamagnetic [13]. Un astfel de comportament este

plauzibil și în cazul nostru, întrucât alierea mecanică umedă favorizează procesele de fragmentare în detrimentul sudării la rece.



(a)



(b)

**Figura 13.** Evoluția magnetizării la saturație în funcție de timpul de măcinare pentru aliajele în care Si (a) sau B (b) au fost substituite cu Zr sau Ti.

Interesant este faptul că substituirea parțială a siliciului sau borului cu titan sau zirconiu conduce la obținerea unor aliaje cu magnetizare la saturație

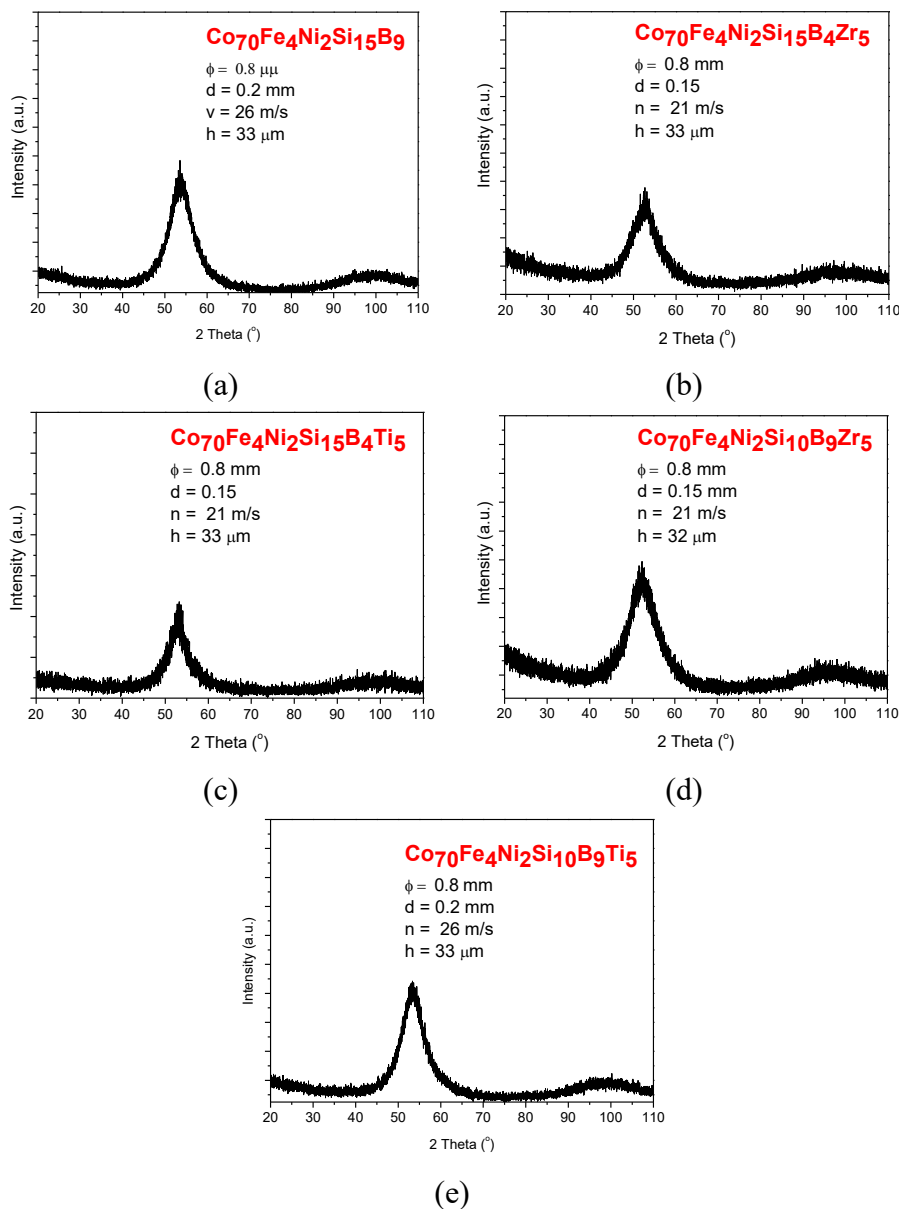
mai mari decât cea a aliajului de referință, în ciuda faptului că toate probele au fost supuse acelorași condiții de procesare [15]. Astfel, pentru aliajele în care B a fost parțial înlocuit cu Ti sau Zr, s-a constatat o creștere a magnetizării cu aproximativ 14% față de proba de referință, în timp ce substituția Si cu Ti sau Zr a determinat o creștere de aproximativ 20%. Aceste rezultate indică faptul că atomii de metaloizi reduc mai eficient momentul magnetic al elementelor feromagnetice (Fe, Co, Ni) decât atomii de metale de tranziție precum Ti sau Zr. Este bine cunoscut că atomii de Co și Fe formează legături puternice cu metaloizii B și Si, ducând la hibridizarea orbitalilor d și p și implicit la reducerea momentului magnetic [9]. Prin urmare, înlocuirea atomilor de metaloid cu metale de tranziție favorizează menținerea unui moment magnetic mai ridicat pentru cobalt, ceea ce explică valorile superioare ale magnetizării la saturație în noile compoziții comparativ cu aliajul de referință.

## **4.2 Obținerea aliajelor amorfe cu baza Co prin răcire rapidă**

Pentru obținerea benzilor amorfe din aliaje cu baza Co, au fost elaborate aliaje cu o compoziție chimică identică celei a aliajelor produse prin aliere mecanică. Pentru realizarea acestor aliaje s-au folosit pulberi elementale care au fost topite împreună într-un cuptor cu arc electric. Aliajele astfel obținute au fost transformate în benzi amorfe prin metoda răcirii rapide din topitură pe disc rotitor de cupru.

### **4.2.1 Caracterizarea structurală a benzilor amorfe**

Difractogramele obținute pe benzile amorfe de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Ti}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Ti}_5$  sunt prezentate în figura 14. Indiferent de tipul de substituție realizat (înlocuirea parțială a Si sau B cu Zr sau Ti), difractogramele obținute evidențiază un maxim de difracție de intensitate scăzută și foarte larg. Acest aspect indică lipsa ordinii atomice pe distanțe lungi, trăsătură specifică materialelor amorfe. Aceleași caracteristici le prezintă și difractograma aliajului de referință.



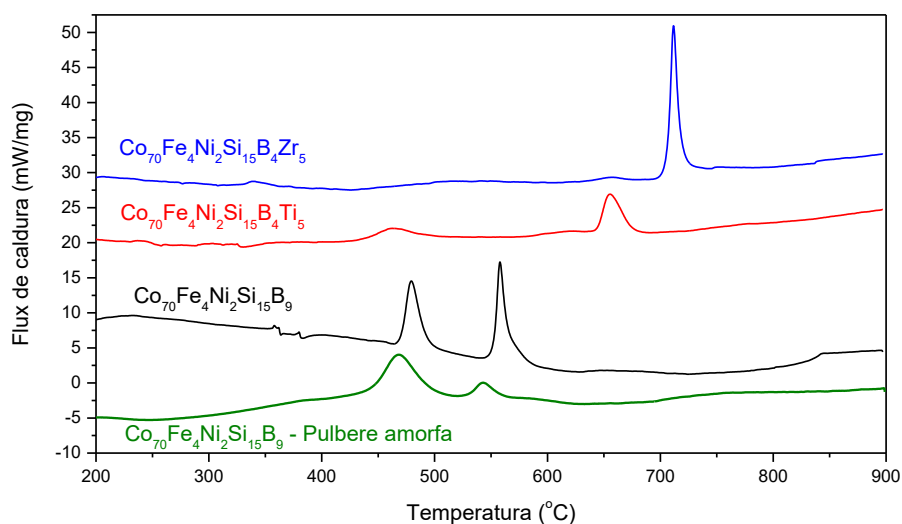
**Figura 14.** Difractogramele obținute pe benzile amorfе de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Ti}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Ti}_5$ .

Analizând parametrii procesului de răcire rapidă, se constată că viteza de rotație a discului de cupru necesară pentru obținerea benzilor amorfе cu baza Co este semnificativ mai mică decât cea necesară pentru benzile amorfе cu

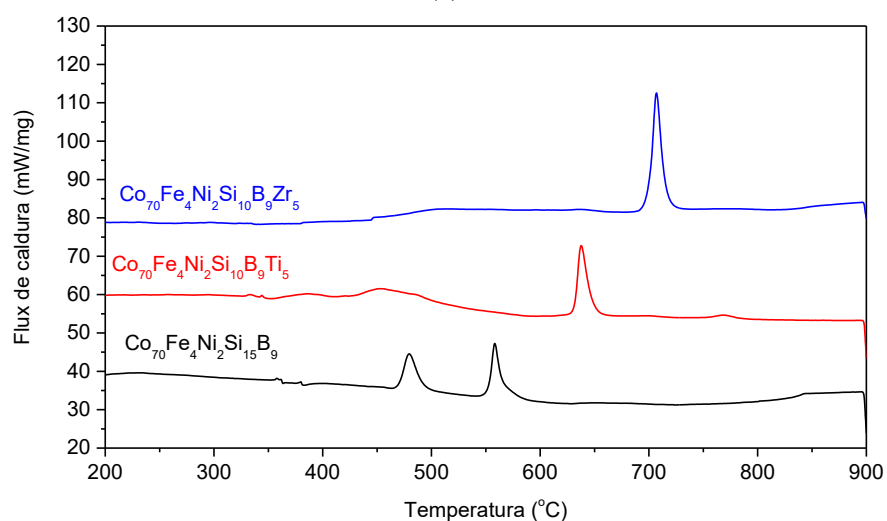
baza Fe. Astfel, pentru benzile cu baza Fe, viteza optimă de rotație se situează între 30 și 35 rot/min, în timp ce pentru cele cu baza Co, intervalul optim este de 21–26 rot/min. De asemenea, grosimea benzilor amorfe obținute în sistemele cu baza Co este superioară celei înregistrate pentru benzile cu baza Fe. Aceste observații indică o capacitate de amorfizare mai ridicată a aliajelor cu baza de cobalt, comparativ cu aliajele cu bază de fier prezentate în capitolul anterior. Creșterea capacității de amorfizare în cazul sistemelor cu baza Co se poate atribui compoziției chimice mai complexe a acestora, caracterizată printr-un număr mai mare de elemente componente. Această complexitate compozițională îngreunează difuzia atomică și rearanjarea ordonată a atomilor în timpul procesului de solidificare rapidă, favorizând astfel conservarea configurației dezordonate specifice fazei lichide.

#### 4.2.2 Stabilitatea termică a benzilor amorfe

Curbele DSC pentru benzile amorfe de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Ti}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Ti}_5$  sunt prezentate în figura 15. Pentru comparație, în figura 15a este prezentată și curba DSC a pulberii amorfe obținută prin aliere mecanică umedă. Se poate observa ca, curbele DSC corespunzătoare benzii amorfe și pulberii amorfe a aliajului de referință ( $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$ ) sunt similare. În intervalul de temperatură 440–550 °C, se observă inițierea unei reacții exoterme majore, asociată cu cristalizarea primară a fazei amorfe. Temperatura de început a acestei cristalizări este influențată de compoziția chimică a probei. Comparând temperatura de cristalizare a aliajului de referință cu cea a aliajelor în care 5 % Si sau B au fost substituite cu 5 % Ti sau Zr, se constată că temperatura la care are loc cristalizarea primară a fazei amorfe nu se schimbă semnificativ. Un aspect important este acela că în cazul substituției a 5% procente atomice de Si sau B cu același procent de Zr sau Ti, cristalizarea secundară a aliajelor amorfe este mult împinsă înspre temperaturi superioare. Astfel, în cazul aliajelor care conțin Zr sau Ti, cristalizarea secundară are loc în intervalul de temperaturi 640 °C – 712 °C.



(a)

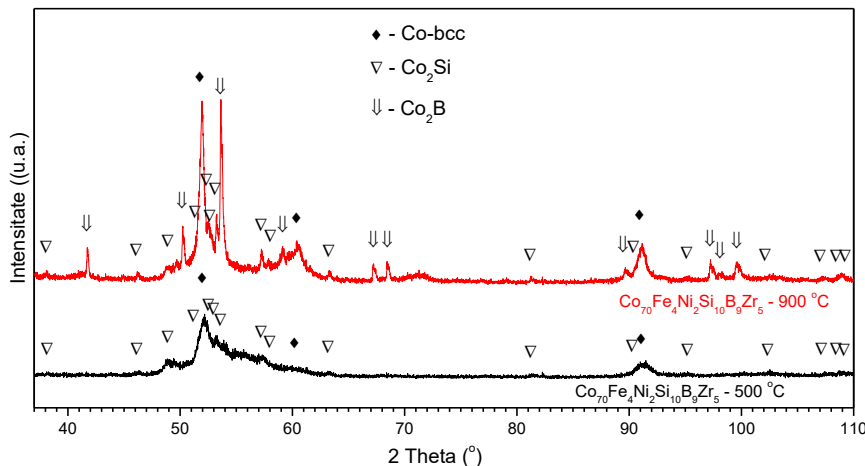


(b)

**Figura 15.** Curbele DSC pentru benzile amorse de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_4\text{Ti}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$ ,  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Ti}_5$ .

Creșterea stabilității termice a fazei amorse, în cazul substituției Si cu Zr sau Ti, poate fi corelată cu efecte de natură geometrică. Introducerea unor atomi cu raze atomice diferite favorizează o structură cu grad de împachetare mai mare. O astfel de structură reduce mobilitatea atomică necesară

procesului de cristalizare, ceea ce duce la stabilizarea stării amorse. Studii anterioare [16, 17] au demonstrat că adăugarea de atomi mari conduce la creșterea vâscozității aliajului și, implicit, la creșterea temperaturii de cristalizare.



**Figura 16.** Difractogramele aliajului amorf  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$  după cristalizarea primară și cristalizarea secundară.

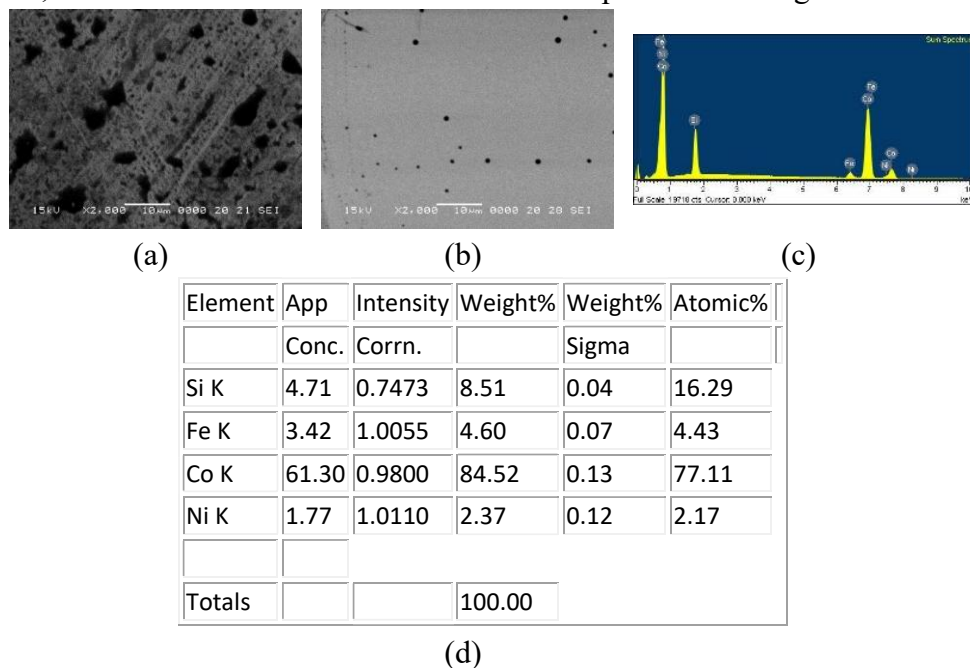
Conform analizelor efectuate prin difracție de raze X, prezentate în figura 16, cristalizarea primară a probelor – inclusiv a celor cu substituție – conduce la formarea unei soluții solide cu baza Co cu structura cubică cu fețe centrate și a compusului  $\text{Co}_2\text{Si}$ . Conform datelor prezentate în figura 16, în timpul procesului de cristalizare secundară, din matricea amorfă se formează compusul  $\text{Co}_2\text{B}$ . Având în vedere că această fază se caracterizează printr-o anizotropie magnetocristalină ridicată, deplasarea procesului de cristalizare secundară către temperaturi mai înalte reprezintă un avantaj. Acest aspect este important deoarece formarea fazei  $\text{Co}_2\text{B}$  conduce la degradarea proprietăților magnetice ale aliajelor, manifestată prin creșterea câmpului coercitiv și reducerea permeabilității magnetice.

#### 4.2.3 Caracterizarea morfologică și compozițională a benzilor amorse

Benzile amorse pe bază de cobalt au fost caracterizate morfologic și compozițional utilizând microscopie electronică de baleiaj (SEM-EDX). Deoarece morfologia și concluziile generale privind compoziția chimică sunt similare pentru toate probele analizate, în această secțiune vor fi prezentate doar aspectele relevante ale caracterizării morfologice și compoziționale

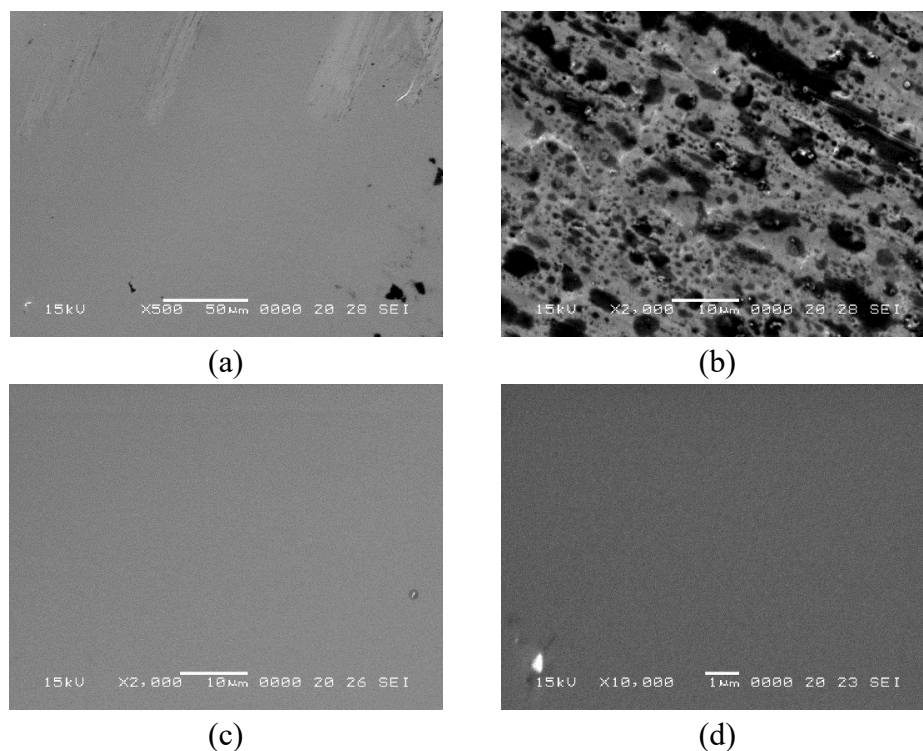
pentru două dintre compozițiile reprezentative:  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  și  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$ .

În figura 17 este ilustrată morfologia benzii amorse  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$ . Se pot distinge clar cele două fețe caracteristice ale benzii: figura 17a prezintă fața mată, solidificată în contact direct cu discul de cupru, iar figura 17b prezintă fața lucioasă, expusă mediului ambiant în timpul procesului de răcire rapidă. Spectrul de energie al radiației X emisă de probă este redat în figura 17c, iar rezultatele analizei chimice locale sunt prezentate în figura 17d.



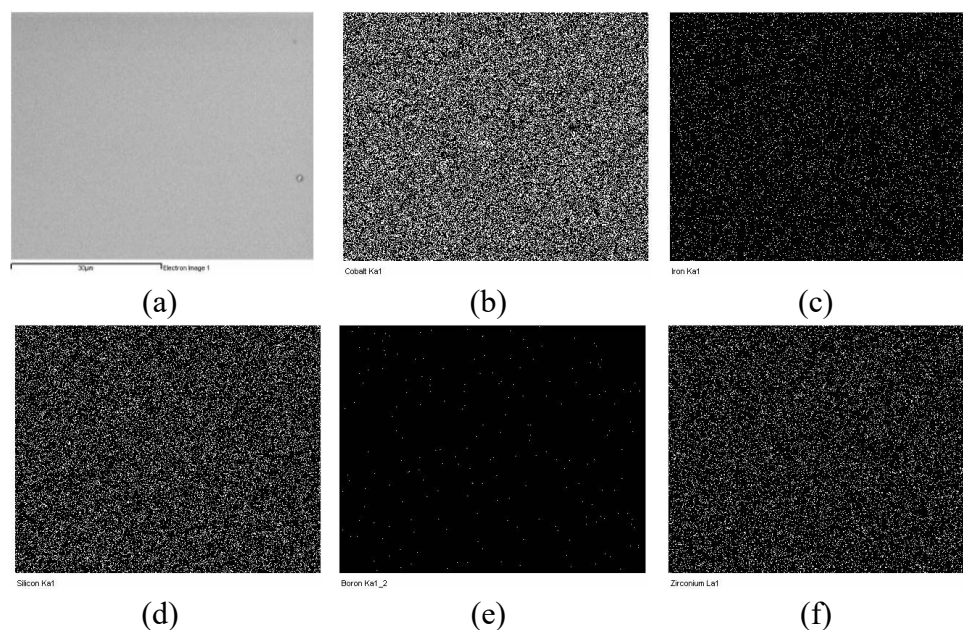
**Figura 17.** Imagini SEM ale benzii amorse de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  la mărirea de 2000x (a, b), spectrul de energie al radiației X emis de proba (c) și analiza compozițională (d).

În ceea ce privește analiza compozițională, se observă abateri față de compoziția teoretică. Aceste deviații sunt în principal atribuite dificultății de detectare a borului prin tehnica EDX. Deoarece borul nu este cuantificat direct, se presupune că întreaga sa cantitate este distribuită relativ uniform între elementele detectate. Din acest motiv, concentrațiile atomice determinate experimental sunt cu aproximativ 9% mai mari decât valorile teoretice corespunzătoare.



**Figura 18.** Imaginile SEM ale benzii amorfe de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$  la mărire de 500x (a, b), 2000x (c) și 10 000x (d).

Imaginile SEM ale benzii amorfe cu compoziția  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$ , obținute la mărimi de 500x, 2000x și 10.000x, sunt prezentate în figura 18. Imaginile la mărimi mari (2000x și 10.000x) au fost realizate având în vedere observațiile din literatura de specialitate, care indică faptul că apariția unor germeni de cristalizare – nedetectabili prin analiza difracției de raze X – poate fi evidențiată prin formarea unor structuri insulare cu morfologie dendritică pe suprafața benzilor amorfe [18]. Prezența unor astfel de insule pe suprafața probelor nu a putut fi pusă în evidență indiferent de mărirea la care au fost realizate imaginile SEM.

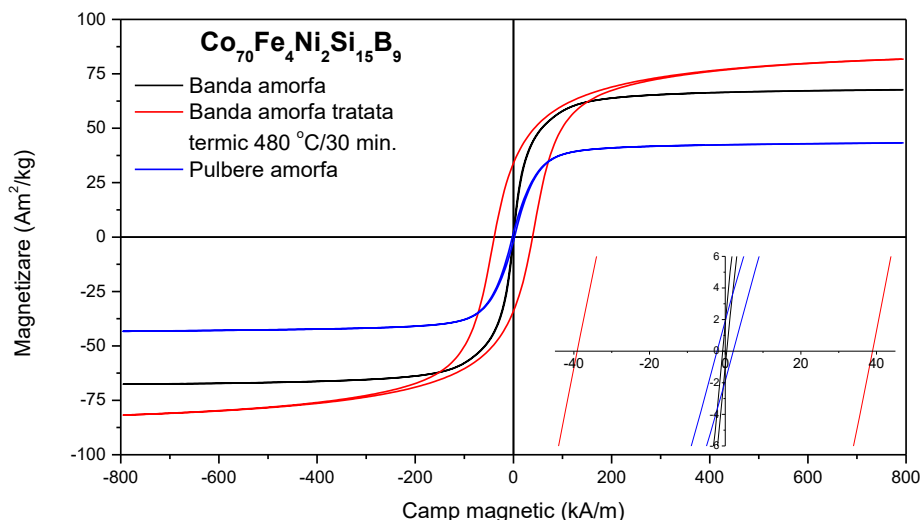


**Figura 20.** Hărțile de distribuție a elementelor Co, Fe, Si, B și Zr pe suprafața lucioasă a benzii de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$ .

Hărțile de distribuție a elementelor Co, Fe, Si, B și Zr pe suprafața lucioasă a benzii de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{10}\text{B}_9\text{Zr}_5$  arată o distribuție omogenă a acestora. Nici cu această analiză nu s-a putut pune în evidență prezența unor zone care să prezinte concentrații ale unor elemente (germeni de cristalizare), acest lucru fiind în concordanță cu difracțiile de raze X care au pus în evidență structura amorfă a benzilor.

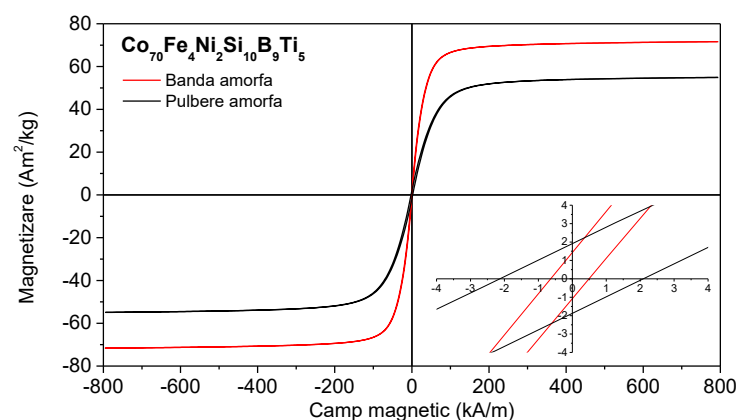
#### 4.2.4 Caracterizarea magnetică a benzilor amorfe

Ciclurile de histerezis magnetic înregistrate pentru benzile amorfe cu baza Co sunt prezentate în figurile 21 și 22. Pentru comparație, ciclurile de histerezis magnetic ale benzilor sunt comparate cu ciclurile de histerezis magnetic înregistrate pentru pulberile amorfe.

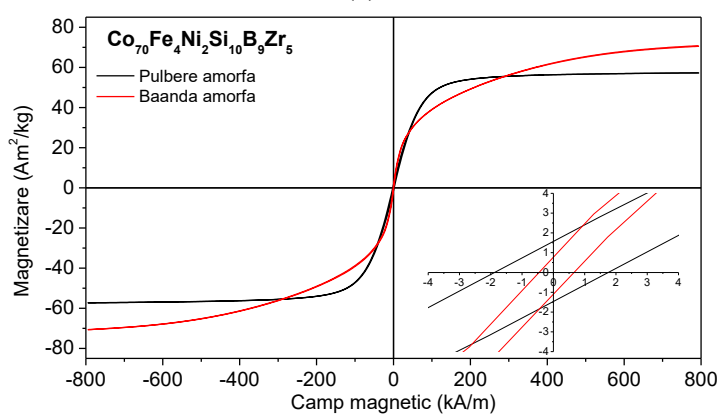


**Figura 21.** Ciclurile de histerezis magnetic pentru banda și pulberea amorfă de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  precum și ciclul de histerezis magnetic pentru banda amorfă tratată termic la temperatura de 480 °C timp de 30 de minute.

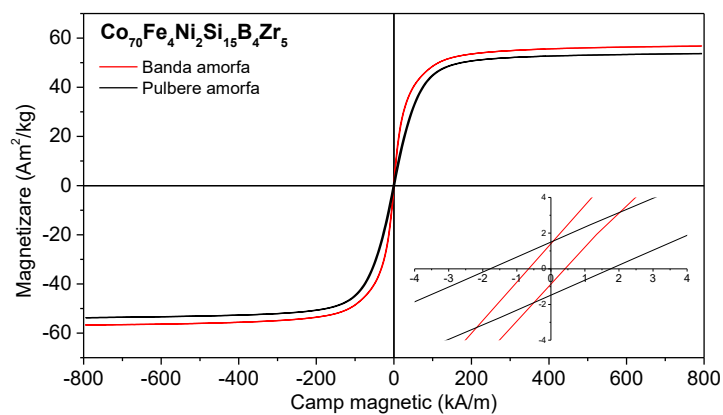
În figura 21 sunt prezentate ciclurile de histerezis magnetic pentru banda și pulberea amorfă de  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_9$  precum și ciclul de histerezis magnetic pentru banda amorfă tratată termic la temperatura de 480 °C timp de 30 de minute. Din detaliul prezentat în figura 21 se poate observa că pulberea amorfă prezintă o coercitivitate de 4 ori mai mare decât banda amorfă cu aceeași compoziție. Realizarea unui tratament termic la temperatura de 480 °C timp de 30 de minute conduce la creșterea coercitivității benzii amorfе cu aproximativ 2 ordine de mărime. Coercitivitatea crescută a pulberilor amorfе comparativ cu banda amorfă se poate explica prin starea mai tensionată a pulberilor comparativ cu banda amorfă. De asemenea, prezența porilor din ansamblul de pulberi aflate în suportul de probă al magnetometrului poate fi considerată ca o fază secundară nemagnetică.



(a)



(b)



(c)

**Figura 22.** Comparație între ciclurile de histerezis magnetic pentru benzile și pulberile amorse cu baza Co.

Aceasta împiedică deplasarea pereților de domeniu magnetic și va conduce la creșterea coercitivității materialului. Există referințe bibliografice care arată că prin compactizarea pulberilor (fără cristalizarea acestora) are loc și o reducere a câmpului coercitiv detectat tocmai datorită reducerii porozității [18]. Câmpul coercitiv extrem de mare obținut pentru banda amorfă tratată termic se explică prin cristalizarea fazei  $\text{Co}_2\text{Si}$ . Aceasta are anizotropie magnetocristalină foarte mare și se situează în domeniul materialelor magnetice dure. Având în vedere cele prezentate mai sus, probabil tratamentul termic optim constă în detensionarea materialului amorf și evitarea cristalizării acestuia sau realizarea unui tratament termic de cristalizare controlată în cadrul căruia apariția fazei  $\text{Co}_2\text{Si}$  să fie evitată.

Analizând comparativ caracteristicile magnetice (câmp coercitiv și inducție la saturație) pentru benzile amorfe și pulberile amorfe care conțin Zr sau Ti se pot trage următoarele concluzii:

- Benzile amorfe prezintă coercitivitate mai mică;
- Inducția la saturație a benzilor amorfe este mai mare.

În ceea ce privește câmpul coercitiv, valoarea crescută a coercitivității pulberilor față de benzile amorfe cu aceeași compoziție se poate explica în principal pe baza tensiunilor interne și a porozității așa cum s-a detaliat mai sus. Magnetizarea la saturație mai mare a benzilor se datorează procedului de obținere a acestora care este mai „curat” comparativ cu alierea mecanică umedă. În cazul aliajelor cu baza Fe s-a observat același fenomen, și a fost explicat pe baza contaminării aliajului cu atomi nemagnetici precum și pe baza prezentei benzenului adsorbit pe suprafața pulberilor. Atât valorile câmpului coercitiv cât și valorile magnetizării la saturație pentru benzile amorfe se încadrează în valorile raportate în literatura de specialitate pentru aliajele amorfe cu baza Co [12, 19].

Țin să reamintesc că rezultatele prezentate în capitolul IV provin din cercetările desfășurate în cadrul proiectului PN II-RU-TE-2012-3-0367, intitulat „Pulberi și miezuri magnetice moi amorfe cu baza fier și cu baza cobalt obținute prin aliere mecanică și sinterizare în plasmă”, finanțat de Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică – CNCS, prin Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI).

### 4.3 Bibliografie

- [1] B.V. Neamțu, T. F. Marinca, I. Chicinaș, O. Isnard, F. Popa, Structural and magnetic characteristics of Co-based amorphous powders prepared by wet mechanical alloying, *Advanced Powder Technology* 26 (2015) 323-328.
- [2] J.Y. Huang, Y.K. Wu, H.Q. Ye, Allotropic transformation of cobalt induced by ball milling, *Acta Materialia* 44 (1996) 1201–1209.
- [3] O.S. Edwards, H. Lipson, Imperfections in the structure of cobalt. Experimental work and proposed structure, *Proceedings of the Royal Society A* 180 (1942) 268–277.
- [4] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, *International Materials Reviews* 40 (1995) 41–64.
- [5] B.V. Neamtu, O. Isnard, I. Chicinas, C. Vagner, N. Jumate, P. Plaindoux, Influence of benzene on the Ni<sub>3</sub>Fe nanocrystalline compound formation by wet mechanical alloying: an investigation combining DSC, X-ray diffraction, mass and IR spectrometries, *Materials Chemistry Physics* 125 (2011) 364–369.
- [6] B.V. Neamtu, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop, Structural and magnetic properties of nanocrystalline NiFeCuMo powders produced by wet mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 3632–3637.
- [7] G. Liu, Y.C. Lin, L. Liao, L. Liu, Y. Chen, Y. Liu, N.O. Weiss, H. Zhou, Y. Huang, X. Duan, Domain wall motion in synthetic Co<sub>2</sub>Si nanowires, *Nano Letters* 12 (2012) 1972–1976.
- [8] S. Morimoto, A. Ito, Mossbauer studie of Co<sub>2</sub>B by doping 1 at% <sup>57</sup>Fe, *Hyperfine Interactions* 41 (1988) 451–454.
- [9] B.W. Corb, R.C. O’Handley, N.J. Grant, Chemical bonding, magnetic moments, and local symmetry in transition-metal-metalloid alloys, *Physical Review B* 27 (1983) 636–641.
- [10] O. Isnard, D. Fruchart, Magnetism in Fe-based intermetallics: relationships between local environments and local magnetic moments, *Journal of Alloys and Compounds* 205 (1994) 1–15.
- [11] C. Chacon, O. Isnard, Crystal and magnetic structure of YCo<sub>4-x</sub>Fe<sub>x</sub>B, *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 71–75.
- [12] A.H. Taghvaei, M. Stoica, M.S. Khoshkhoo, J. Thomas, G. Vaughan, K. Janghorban, J. Eckert, Microstructure and magnetic properties of

amorphous/nanocrystalline Co<sub>40</sub>Fe<sub>22</sub>Ta<sub>8</sub>B<sub>30</sub> alloy produced by mechanical alloying, *Materials Chemistry and Physics* 143 (2012) 1214–1224.

[13] J. Bednarcík, J. Kovác, P. Kollár, S. Roth, P. Sovák, J. Balcerski, K. Polanski, T. Svec, Crystallization of CoFeSiB metallic glass induced by long-time ball milling, *Journal of Non-Crystalline Solids* 337 (2004) 42–47.

[14] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press (2010).

[15] B.V. Neamțu, H.F. Chicinaș, T.F. Marinca, O. Isnard, I. Chicinaș, Preparation and characterisation of Co–Fe–Ni–M–Si–B (M = Zr, Ti) amorphous powders by wet mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 673 (2016) 80-85.

[16] J.L. Walter, The effects of addition on the crystallization temperatures of amorphous Fe<sub>82-x</sub>M<sub>x</sub>B<sub>18</sub> alloys, *Materials Science and Engineering* 50 (1981) 137-142.

[17] B.V. Neamțu, H.F. Chicinaș, T.F. Marinca, O. Isnard, I. Chicinaș, F. Popa, Synthesis of amorphous Fe<sub>75</sub>Si<sub>20-x</sub>M<sub>x</sub>B<sub>5</sub> (M = Ti, Ta, Zr) via wet mechanical alloying and its structural, thermal and magnetic characterisation, *Advanced Powder Technology*, 27 (2016) 461 – 470.

[18] M.R. Jaffari Jazeh, M. Tavoosi, A. Ghasemi, R. Farshadnia, Structural and dielectric properties of NiO-doped lead bismuth silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 427 (2015) 26–33.

[19] A.H. Taghvaei, M. Stoica, K.G. Prashanth, J. Eckert, Fabrication and characterization of bulk glassy Co<sub>40</sub>Fe<sub>22</sub>Ta<sub>8</sub>B<sub>30</sub> alloy with high thermal stability and excellent soft magnetic properties, *Acta Materialia* 61 (2013) 6609–6621.