

# ALIAJE METALICE AMORFE SI NANOCRISTALINE

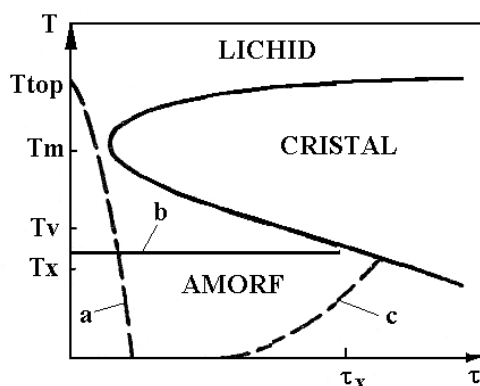
## *1 - Conditiiile de formare a unei structuri amorfe*

Este cunoscut deja faptul ca solidificarea unui aliaj metalic are loc, in conditii normale, dupa ramurile descendente ale curbelor corespunzatoare vitezelor de germinare si crestere a fazei solide cristaline si ca, odata cu cresterea gradului de subracire al topitunii, vitezele arnelor procese se maresc. Este, de asemenea, cunoscut faptul ca, prin metode speciale care permit atingerea unor viteze de racire de ordinul a  $10^5$  K/s, metalele sau aliajele metalice solidifica sub forma amorfa, numindu-se "sticle metalice".

In figura 70 se indica schematic diagrama TTT corespunzatoare procesului de racire a unei topituri metalice, pentru diferite viteze de racire. La subracirea fazei lichide sub temperatura de topire  $T_{top}$  de echilibru, viteza de cristalizare atinge un maxim la temperatura  $T_m$ . Daca topitura este subracita cu o viteza mai mare decat cea critica, pana la temperatura de vitrificare  $T_v$ , atunci intregul sistem va "ingheta", formandu-se stare a amorfa. Viteza critica de racire pentru diferite aliaje amorfe variaza intre  $10^3$ - $10^{10}$  K/ s.

Din diagrama figurii 70 rezulta de asemenea ca daca aliajul amorf este incalzit ulterior pana la o temperatura  $T < T_m$  si este mentinut izoterm un timp  $\tau_x$  acesta va incepe sa cristalizeze. Daca insa aliajul amorf este incalzit lent pana la temperatura camerei, atunci cristalizarea va incepe la  $T_x$ , temperatura care va creste pe masura ce creste viteza de incalzire. Conditiiile de trecere din starea amorfa in starea cristalina variaza in limite foarte largi pentru diferite sisteme amorfe.

*Figura 70 - Schema diagramei procesului de formare a fazelor intr-o topitura subracita: a - viteza critica de racire cu obtinerea starii amorfe; b - mentinerea izoterma a fazei amorfe, ce duce la cristalizarea acesteia in timpul  $\tau_x$ ; c - incalzirea lenta a fazei amorfe, ce duce la cristalizare la temperatura  $T_x$  ;*



Structura aliajelor amorfe este similara structurii lichidelor inghetate. Solidificarea se produce atat de rapid, incat atomii practic "ingheata" in pozitiile pe care le ocupa in faza

lichida. Structura amorfă este caracterizată de lipsa ordinii la lungă distanță, deci vor lipsi anizotropia cristalină, limitele de grăunțe, de subgrăunțe și alte defecte structurale tipice pentru aliajele policristaline.

Ca urmare structura amorfă are proprietăți chimice, mecanice, magnetice și electrice deosebite. Permeabilitatea magnetică este atât de ridicată încât, în aliajele amorfe cu inducție magnetică ridicată, nivelul pierderilor electromagnetice este mult mai scăzut decât în toate aliajele cristaline cunoscute. Unele aliaje amorfe prezintă o rezistență la coroziune neobisnuită. De asemenea multe dintre acestea au durități și rezistențe mecanice la întindere foarte ridicate, un coeficient termic de dilatare apropiat de zero și o rezistivitate electrică specifică de 3-4 ori mai mare decât cea a fierului și aliajelor sale.

Solidificarea și formarea structurii amorfe este posibilă principal pentru toate metalele și aliajele. Se utilizează de obicei aliajele metalelor de tranziție (Fe, Co, Mn, Cr, Ni etc) în care pentru formarea structurii amorfe se introduc elemente amorfizante (B, C, Si, P, S). Asemenea aliaje amorfe conțin de obicei în jur de 80% at. Metal de tranziție (MT) și ~ 20% nemetal, care se adaugă pentru formarea și stabilizarea structurii amorfe. Compoziția aliajelor amorfe este apropiată de formula  $M_{80}X_{20}$ , unde M – metal de tranziție, iar X - un element de amorfizare. Sunt cunoscute aliaje amorfe cu următoarea formulă:  $Fe_{70}Cr_{10}P_{15}B_5$ ,  $Fe_{40}Ni_{40}S_{14}B_6$ ,  $Fe_{80}P_{13}B_7$  etc. Elementele de amorfizare scad temperatura de topire și asigură o răcire rapidă a aliajului sub temperatura de vitrificare  $T_v$  astfel încât în final să se formeze faza amorfă. O influență puternic pozitivă asupra stabilității termice a aliajelor amorfe o au siliciul și borul. Aliajele amorfe cu bor și carbon au rezistențe mecanice ridicate, iar cele cu crom și fosfor au rezistență la coroziune ridicată.

Aliajele amorfe se află într-o stare termodinamică în afara de echilibru. Ca urmare a naturii lor amorfe, sticlele metalice prezintă proprietăți proprii sticlelor nemetalice: la încălzire are loc o relaxare structurală, devitrificare și recristalizare. De aceea, pentru o exploatare eficientă și stabilă a produselor din aliaje metalice amorfe, este necesar ca temperatura acestora să nu depășească o temperatură de lucru proprie fiecărui aliaj în parte.

## ***2 – Metode de obținere ale aliajelor amorfe***

Vitezele ultrarapide de răcire ale metalului lichid pentru obținerea structurii amorfe se pot atinge prin diferite metode. Numitorul comun al acestor metode este acela de a se asigura viteze  $> 10^6$  K/s. Sunt cunoscute deja metodele de catapultare a picăturii pe o placă rece, de

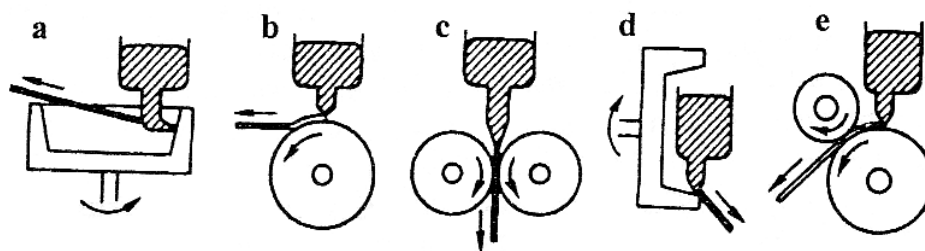
pulverizare a jetului de topitura, de centrifugare a picaturilor sau a jetului, de racire ultrarapida din mediul gazos, sau de topire superficiala prin laser a unei pelicule foarte subtiri cu racirea ultrarapida a acesteia prin absorbtia de caldura de catre masa de baza a metalului. Utilizarea acestor metode permite obtinerea fazei amorfe sub forma de banda de diferite grosimi si latimi, de fibre sau pulbere.

#### ***a) Obținerea de banda amorfa***

Cele mai eficiente metode industriale de obtinere a benzii amorfe sunt racirea jetului de metal lichid pe suprafata exterioara (calire pe disc) sau interioara (calire centrifugala) a unor discuri in rotatie, racite la interior cu apa, sau laminarea topiturii intre doi cilindri reci, confectionati din materiale cu conductibilitate termica mare.

In figura 71 sunt aratate schemele de principiu ale acestor metode. Topitura, obtinuta intr-un cuptor cu inductie, este impinsa din creuzet cu ajutorul unui gaz neutru, solidificandu-se la atingerea de suprafata rece a corpului in rotatie. Trebuie subliniat faptul ca in metoda de calire pe disc sau in cea de calire centrifugala, banda se raceste numai pe o latura. Ca urmare, problema care se pune este aceea de a se obtine o suprafata exterioara suficient de curata.

*Figura 71 – Metode de obtinere de banda subtire amorfa prin calirea ultrarapida a topiturii – „melt-spinning”: a, d – calire centrifugala; b – calire pe disc; c – laminarea jetului de topitura; e – calire planetara pe disc;*



Metoda de laminare a topiturii permite obtinerea unei calitati bune pentru ambele suprafete ale benzii, fapt deosebit de important in cazul benzilor amorfe care se utilizeaza pentru capetele de inregistrare magnetica.

Fiecare metoda are limitele sale in ceea ce priveste dimensiunile benzii, deoarece exista diferente atat in procesul de solidificare ultrarapida, dar si in conceptia tehnologica a fiecarei instalatii. Astfel, daca in metoda de calire centrifugala latimea benzii este de aprox. 5 mm, in metoda de laminare se obtine banda cu latime de 10 mm si chiar mai mult. Metoda de calire pe disc, constructiional mult mai simpla, permite obtinerea unei game mult mai largi de latimi,

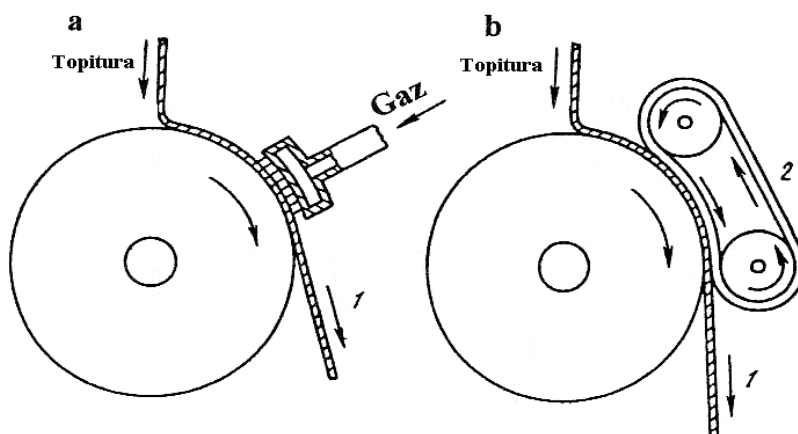
in functie de latimea orificiului de la baza creuzetului, intre 0,1 pana la 100 mm.

In toate instalatiile de calire a topiturii, metalul solidifica ultrarapid. Daca compozitional aliajul este omogen, viteza de racire depinde de grosimea jetului de topitura si de caracteristicile masei de racire. Grosimea topiturii depinde de viteza de rotatie a discului si de viteza de curgere a topiturii prin orificiul creuzetului, adica de diametrul orificiului si de presiunea gazului asupra topiturii.

O deosebita importanta o are alegerea unghiului de inclinare a topiturii pe disc, care permite cresterea duratei de contact al metalului cu discul de racire. Viteza de racire depinde de asemenea si de proprietatile aliajului in cauza: vascozitate, densitate, conductibilitate termica.

Cresterea timpului de contact al metalului pe disc se poate realiza cu ajutorul unor dispozitive speciale: un jet de gaz care mentine timp mai indelungat banda lipita pe disc, sau o curea din aliaj de cupru cu beriliu care se misca cu aceeasi viteza ca cea de rotatie a discului (Figura 72). In acest fel, grosimea maxima a benzii amorfe depinde de viteza de racire a aliajului, care daca este mai mica decat cea critica, atunci amorfizarea nu are loc.

*Figura 72 – Dispozitiv pentru cresterea timpului de contact al benzii solidificate ultrarapid cu discul: a – utilizarea unui jet de gaz; b – utilizarea unei curele de apasare;*

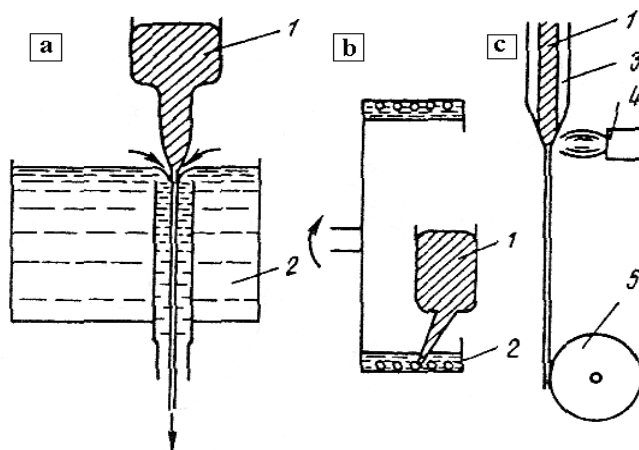


#### ***b) Obtinerea de fibre amorfe***

Pentru obtinerea de fibre amorfe subtiri se utilizeaza diferite metode de extractie a fibrelor din topitura. In prima metoda (figura 73, a) metalul topit este tras printr-o teava introdusa intr-o solutie apoasa de saruri. In cea de-a doua metoda (figura 73, b) jetul de metal topit cade in lichidul care este mentinut prin forta centrifuga pe suprafata interioara a unui disc in rotatie. In cea de-a treia metoda, fibra amorfa este trasa printr-un capilar de sticla cu o

viteza ultrarapidă (figura 73, c). Aceasta ultimă metodă, denumită metoda Taylor, permite obținerea unei fibre îmbracate în sticlă, cu un diametru de 2-5  $\mu\text{m}$ .

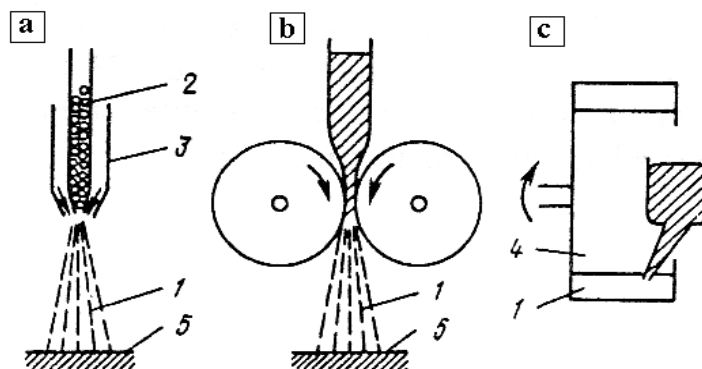
**Figura 73** – Metode de obținere a fibrelor subțiri, solidificate ultrarapid din topitura: a – tragerea topiturii printr-un lichid rece; b – solidificarea centrifugală a fibrelor; c – tragerea topiturii printr-un capilar de sticlă; 1 – topitura; 2 – lichidul de răcire; 3 – sticlă; 4 – injector de căldură; 5 – bobina de înfășurare a fibrelor;



### c) Obținerea de pulbere amorfă

Pentru obținerea de pulberi metalice amorfe, se utilizează aceleași metode industriale de obținere a pulberilor metalice obișnuite. Figura 74 indică schematic câteva metode de obținere pe scară industrială a pulberilor amorfe. Dintre acestea cele mai cunoscute sunt metodele de pulverizare – figura 74.

**Figura 74** – Metode de obținere a pulberilor amorfe: a – metoda pulverizării (metoda spray); b – metoda cavitațională; c – metoda de pulverizare a topiturii pe un disc în rotație; 1 – pulberea; 2 – materie primă; 3 – injector; 4 – lichid de răcire; 5 – suport de răcire;



### ***3 - Proprietatile si utilizările aliajelor amorfe***

Proprietatile fizico-mecanice si chimice deosebite contureaza caracterul unic al sticlelor metalice. Lipsa periodicitatii structurale proprii cristalelor este cauza rezistentei mecanice ridicate, a comportamentului ca materiale magnetice moi, a pierderilor acustice foarte scazute si a rezistentei electrice ridicate. In ceea ce priveste procesele de rupere prin oboseala si de magnetizare a sticlele metalice, acestea sunt asemanatoare cu cele din materialele metalice cristaline. In plus, uniformitatea chimica asigura o rezistenta la coroziune ridicata a sticlelor metalice in medii acide, sau in solutii care contin ioni de clor. Solubilitatea practic nelimitata a elementelor in stare vitroasa prezinta de asemenea un deosebit interes pentru studierea proceselor de transfer electronic la temperaturi scazute.

Multe din proprietatile sticlelor metalice se deosebesc de cele ale sticlelor nemetalice, datorita caracterului metalic al legaturilor interatomice ale primelor, prin intermediul caruia se explica si mecanismul de rupere, conductibilitate electrica si termica mare, proprietati optice.

Densitatea aliajelor amorfe este cu doar 1-2% mai mica decat densitatea solidului cristalin corespunzator. Sticlele metalice au o structura compacta, total diferita de cea a sticlelor nemetalice cu legaturi orientate si distante mari interatomice.

Aliajele amorfe sunt materiale cu rezistente mecanice ridicate dar si cu plasticitate mare la compresiune (pana la 50%) si indoire. La temperatura camerei acestea pot fi supuse unei laminari la rece in folie subtire. Folia aliajului amorf  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_2$  cu o grosime de 25  $\mu\text{m}$  poate fi indoita in sectiune longitudinala fara formare de fisuri. Dar la intindere, alungirea relativa nu este mai mare de 1-2%. Aceasta se explica prin faptul ca deformarea plastica are loc numai in benzile de alunecare foarte inguste (10-40nm) iar in afara acestor benzi deformarea nu se mai dezvoltă, ceea ce si duce de fapt la valori mici ale plasticitatii macroscopice la intindere. Valorile limitei de curgere a aliajelor amorfe  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ,  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ,  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{28}$  sunt corespunzator 2400, 3600 si respectiv 4500 MPa, in timp ce limita de curgere a otelurilor cu rezistente mecanice inalte nu depaseste 2500 MPa.

Pentru aliajele amorfe exista o legatura directa intre duritate si rezistenta mecanica. Pentru aliajele pe baza de Fe, Ni, Co are loc relatia  $\text{HV} = 3,2 \sigma_T$ , fapt ce permite utilizarea durimetrului pentru indicarea rezistentei aliajului. Energia de rupere si rezilienta aliajelor amorfe sunt superioare celor corespunzatoare materialelor cristaline si cu atat mai mult sticlelor anorganice. Ruperea sticlelor metalice este de tip ductil, fiind conditionata de incalzirea adiabatica ca urmare a deformarii plastice.

Multe sticle metalice pe baza de Fe, Co, Ni trec în stare cristalină la 700 K (aproximativ  $\frac{1}{2} T_{top}$ ) în decateva minute. Exploatarea îndelungată a acestor materiale timp de câțiva ani este posibilă doar la temperaturi mai mici cu  $\sim 300\text{K}$  decât valoarea indicată. Alierea suplimentară cu elemente chimice – metale sau metaloizi – în vederea creșterii stabilității termice, duce la ridicarea temperaturii și energiei de activare a cristalizării. Creșterea energiei de activare duce la creșterea bruscă a stabilității termice, deci a perioadei de existență a stării amorfe la temperaturi ponderate.

De asemenea, aliajele amorfe reprezintă materiale cu rezistențe mecanice înalte, dar și cu caracteristici de plasticitate ridicate, ecruisarea fiind practic inexistentă. Aliajele de tip *elinvar* amorfe sunt utilizate pentru fabricarea de: seismografe, membranele manometrelor, traductoare de viteză, arcurile mecanismelor de ceas, cantare, indicatoare tip ceas, alte mecanisme de precizie cu arc. În Germania se fabrică aliajul **Vitrovac – 0080**, ce conține 78% Ni, bor și siliciu. Aliajul are: rezistență la întindere  $\sigma_m = 2000\text{ MPa}$ , modulul Young  $= 15 \times 10^4\text{ MPa}$ , densitatea  $\rho = 8\text{ g/cm}^3$ , rezistența electrică  $0,9\ \Omega\text{-mm}^2/\text{m}$ , limita rezistenței la îndoire  $\sim 800\text{ MPa}$  pentru  $10^7$  cicluri. Aliajul este recomandat pentru fabricarea de arcuri, membrane și contacte electrice.

Aliajele amorfe sunt utilizate de asemenea pentru armarea țevelor care lucrează la presiuni ridicate. Este posibilă în perspectivă utilizarea acestora și pentru fabricarea de volanți, care pot fi utilizați pentru acumularea de energie în centralele electrice, sau în industria automobilelor.

Rezistența mecanică ridicată în combinație cu rezistența la coroziune, permite utilizarea aliajelor amorfe pentru confecționarea de cabluri care lucrează în apă de mare și a produselor care lucrează în medii agresive. Din banda amorfă se pot confecționa și obiecte de uz casnic, cum ar fi lame de ras, rulete etc.

Aliajele amorfe cu conținut ridicat de carbon, ce conțin Cr, Mo, W prezintă o rezistență la rupere și stabilitate termică ridicată: de exemplu, aliajul  $\text{Fe}_{54}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{12}\text{C}_{18}$  are limita rezistenței la rupere de  $3800\text{ MPa}$ , iar temperatura de cristalizare de  $880\text{ K}$ . Aceste aliaje au de asemenea rezistență la coroziune ridicată, nefiind susceptibile la fragilizare la îmbătrânire. Aceste aliaje sunt destinate materialelor compozite cu rezistențe mecanice înalte.

Aliajele Fe-Si-B cu densitate magnetică mare au fost propuse pentru înlocuirea aliajului cristalin Fe-Si, utilizat pentru miezurile de transformatoare și a aliajului Ni-Fe cu permeabilitate magnetică ridicată. Lipsa anizotropiei magneto-cristaline combinată cu rezistența electrică ridicată, diminuează pierderile prin curenți Foucault, mai ales la frecvențe

ridicate. Pierderile in miezul de transformator, pentru un aliaj amorf  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  fabricat in Japonia, sunt de 0,06 W/kg, adica de 20 de ori mai mici decat pierderile din benzile texturate din otel de transformator. Economia datorata scaderii pierderilor prin histerezis a energiei, in cazul utilizarii aliajului  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_2$  in locul otelurilor de transformator, reprezinta numai in SUA 300 mil. \$/an. Acest domeniu prezinta cea mai mare perspectiva de utilizare a acestor aliaje.

Aliajele amorfe pe baza de cobalt prezinta pe langa magnetostrictiune nula si permeabilitate initiala mare, mai ales la frecvente ridicate (10 kHz), si duritate si rezistenta la coroziune ridicate, motiv pentru care sunt utilizate pentru capetele magnetice de inregistrare. Un exemplu in acest sens este aliajul  $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ , elaborat in Japonia. Prin calirea ultrarapida prin metoda laminarii intre cilindri, se obtine banda cu grosime de 50  $\mu\text{m}$  si latime de 15 mm cu ambele suprafete de buna calitate (rugozitate  $\pm 3 \mu\text{m}$ ). Capetele de inregistrare pentru orice aparatura de inregistrare (audio, video, computere etc) confectionate din aceste materiale sunt mult superioare aliajelor feritice, sau din permalloy, datorita densitatii magnetice ridicate si a fiabilitatii mari.

Sunt posibile si alte utilizari ale aliajelor metalice amorfe, de exemplu ca inductori in dispozitivele de separare magnetice, sau ca dispozitive din fibre amorfe impletite pentru ecrane magnetice. Avantajul acestor materiale consta in faptul ca ele pot fi taiate si indoite pentru obtinerea formei necesare, nepierzandu-se astfel din caracteristicile magnetice.

O alta posibilitate de utilizare a materialelor metalice amorfe este aceea de catalizatori chimici. De exemplu, aliajul amorf Pd-Rh actioneaza ca un catalizator in reactia de descompunere a NaCl in NaOH si  $\text{Cl}_2$ .

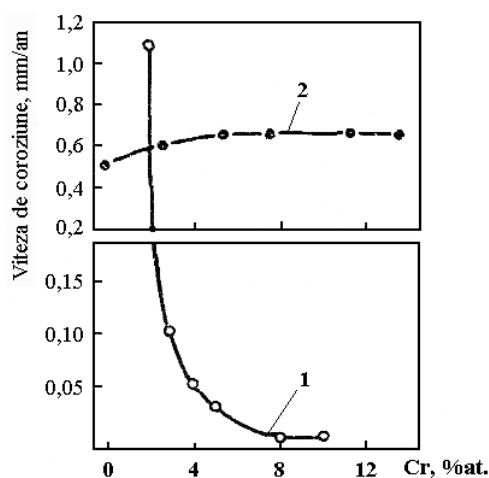
Procesul de cristalizare al sticlei metalice, aplicabil dupa amorfizare, favorizeaza obtinerea unei faze cristaline mult mai fina si mai omogena decat cea obtinuta in conditii clasice, fapt ce permite, printre alte avantaje, realizarea unor suduri pe benzi subtiri. O asemenea banda este usor de indoit, de taiat, de matritat, sudura realizand un bun contact in toate punctele produsului supus sudurii, avand o buna rezistenta la coroziune. Acest avantaj este exploatat in mod direct in aviatie si in industria aerospatiale. Prin cristalizarea fazei initiale amorfe se preconizeaza in viitor obtinerea de cabluri supraconductoare.

Din punct de vedere al rezistentei la coroziune, cele mai rezistente aliaje amorfe s-au dovedit a fi aliajele pe baza de nichel si fier ce contin crom. Astfel, in figura 75 se indica valorile vitezei de coroziune pentru probe cristaline din oteluri crom si aliaje amorfe  $\text{Fe}_{80-x}\text{Cr}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$ , reprezentate prin pierderea de masa a probelor mentinute in solutie concentrata de



NaCl. Rezistența la coroziune a aliajelor cu conținut de crom mai mare de 8% depășește cu câteva ordine de mărime rezistența oțelurilor inox clasice.

**Figura 75** – Influența conținutului de crom asupra vitezei de coroziune a aliajului amorf  $Fe_{80-x}Cr_xP_{13}C_7$  (1) și a aliajului Fe-Cr cristalin (2) într-o soluție 1n de NaCl la 30 °C.



Aliajul amorf ce nu conține crom se corodează mai repede decât fierul cristalin, însă pe măsură creșterii conținutului de crom viteza de coroziune a aliajului amorf scade brusc astfel încât începând cu 8% Cr nu se înregistrează nici o variație a greutății timp de 168 ore.

Aliajele amorfe practic nu suferă coroziune de tip *pitting*, chiar și în situația unei polarizări anodice în acid clorhidric. Acest fapt se explică prin formarea la suprafața a unor pelicule pasivizante, cu proprietăți de protecție ridicate, ce se formează rapid și uniform. În afara de crom, rezistența la coroziune este mult îmbunătățită și de prezența fosforului în compoziția aliajelor amorfe. În pelicula oțelurilor cristaline înalte aliate cu crom apar întotdeauna micropori, care cu timpul se transformă în surse de coroziune. În schimb, în cazul aliajelor amorfe cu un anumit conținut de crom și fosfor, pelicula pasivizantă foarte omogenă se formează chiar și pentru o soluție foarte slabă 1n de HCl, fiind asigurată de omogenitatea structurală și chimică a fazei amorfe, fără defecte de rețea, fără fenomene de segregare sau formare de faze secundare la limita de grăunțe. Aliajul  $Fe_{45}Cr_{25}Mo_{10}P_{13}C_7$ , se pasivează într-o soluție foarte concentrată cum ar fi soluția 12n de HCl la 60°C. De aceea, acest aliaj practic nu se corodează, depășind prin rezistența sa la coroziune tantalul metalic.

În concluzie, proprietățile sticlelor metalice depășesc cu mult pe cele ale aliajelor cristaline similare. Singurul impediment actual îl reprezintă prețul ridicat, temperatura de stabilitate și sudabilitatea scăzute, și dimensiunile reduse ale benzilor, fibrelor sau pulberii amorfe.