**MATERIALE METALICE AMORFE MASIVE DUALE PE BAZĂ DE ZIRCONIU ŞI FIER CU PROPRIETĂŢI MAGNETICE MOI**

Rezumat

Teza de doctorat intitulată *“MATERIALE METALICE AMORFE MASIVE DUALE PE BAZĂ DE ZIRCONIU ŞI FIER CU PROPRIETĂŢI MAGNETICE MOI”* este structurată pe șapte capitole, cuprinde 165 pagini, 160 figuri, 26 tabele şi 82 de titluri bibliografice.

În *capitolul întâi* sunt redate consideraţiile generale privind aliajele metalice amorfe masive. Aliajele metalice amorfe sunt acele materiale cu un aranjament atomic care se caracterizează printr-o ordonare a atomilor la scurtă distanţă, iar pe distanțe lungi se caracterizează printr-o lipsă a acesteia, în comparaţie cu structura cristalină a unui material metalic care prezintă o ordonare a atomilor atât la distanțe scurte cât și la lungă distanţă. O definiție arbitrară a aliajelor metalice amorfe masive este aceea prin care un aliaj metalic amorf este denumit masiv dacă poate să fie măsurat pe o scară de ordinul milimetrilor în ceea ce priveşte grosimea produselor obţinute. Aceste aliaje se pot obține sub diferite forme: cilindru, tuburi, plăci şi sfere. Aliajele amorfe masive se pot obţine prin solidificarea rapidă a topiturii, prin diverse metode de turnare în matriţă: metoda turnării sub presiune înaltă, metoda turnării libere, metoda turnării cu capac, turnare prin aspiraţie sau turnare prin comprimare. Aliajele metalice amorfe posedă caracteristici deosebite şi nemaiîntâlnite la nici o altă clasă de materiale cunoscute în ultimele decenii. Aceste proprietăți excepționale se datorează absenței cristalinității care conduce la valori foarte ridicate ale rezistenţei la rupere, compresiune și de asemenea, omogenitatea structurală prezentă într-un aliaj metalic amorf masiv, superioară aliajelor metalice cristaline conduce la creştere semnificativă a rezistenței la coroziune.

*Capitolul al doilea* cuprinde o sinteză privind materialele metalice amorfe masive duale. Materialele metalice amorfe masive cu faze duale sunt caracterizate prin prezenţa a două faze metalice cu structuri amorfe distincte, prezentând o reunire de proprietăţi specifice fiecărei faze componente şi astfel atrăgând un mare interes în perspectivele obţinerii de noi materiale. Materialele metalice amorfe masive cu faze duale, în mod similar unui material compozit, este de aşteptat să prezinte proprietăţile ambelor aliaje metalice amorfe din care sunt compuse. Cerințele pentru formarea unui material metalic amorf masiv dual impun pe de o parte o capacitate mare de amorfizare, iar pe de altă parte o puternică tendință de segregare a fazelor componente. Metodele de obţinere a materialelor metalice amorfe masive duale sunt bazate pe metalurgia pulberilor şi presupune parcurgerea următoarelor etape: obţinerea pulberilor metalice amorfe prin atomizare sau prin măcinare de benzi metalice amorfe, amestecarea fazelor din pulbere metalică în vederea omogenizării şi consolidarea materialului metalic amorf masiv dual prin presare la cald. Datorită proprietăților unice și în combinaţii neobişnuite, aliajele metalice amorfe masive pot fi utilizate în foarte multe domenii. O caracteristică foarte importantă este aceea că se pot fabricate relativ ușor prin turnare. Astfel, sunt posibile aplicații în domenii variate cu ar fi: industria aerospațială, navală, industria de echipament sportiv, obiecte de lux, sisteme de securitate, aplicații medicale şi aparate electrice.

În *capitolul al treilea* sunt definite scopul şi obiectivele cercetării. Scopul lucrării îl reprezintă realizarea unor materiale amorfe masive cu faze duale pe bază de Zr şi Fe din familiile Zr-Cu-Ni-Al-Ti respectiv Fe(Co,Mo,Cr-Al)-B-Si-P-C. Activităţiile aferente îndeplinirii acestui obiectiv major ce vor fi urmărite sunt:

* Elaborarea aliajelor metalice amorfe pe baza de Zr și Fe sub formă de pulberi.
* Caracterizarea pulberilor metalice amorfe din punct de vedere structural
* Obținerea materialelor metalice amorfe masive duale pe bază de Zr şi Fe prin presarea la cald.
* Caracterizarea materialelor metalice amorfe masive duale pe bază de Zr şi Fe din punct de vedere structural (prin difracţie cu raze X, analiză termică diferenţială şi prin microscopie electronică cu baleaj).
* Caracterizarea din punct de vedere al proprietatilor mecanice şi magnetice a aliajelor metalice amorfe masive duale elaborate.

*Capitolul al patrulea* se referă la cercetările experimentale privind elaborarea materialelor amorfe masive duale pe bază de zirconiu şi fier cu proprietăţi magnetice moi. În vederea obţinerii unui material metalic amorf cu faze duale pe baza de Fe şi Zr cu proprietăţi magnetice moi într-o prima etapă s-au ales compoziţiile chimice ale aliajelor primare corespunzatoare celor două faze ale materialului dual, compoziţii care sunt favorabile amorfizarii. Pentru obţinerea materialului dual, tehnologia de fabricarea a constat din parcurgerea a două etape succesive. Într-o prima etapa s-au obținut pulberile metalice amorfe pe bază de Zr şi Fe, (fie prin procedeul pulverizării atomice a topiturilor, fie prin macinarea mecanică a benzilor realizate prin melt spinning). Într-o a doua etapă pulberile metalice obţinute au fost compactate prin metoda presarii la cald, obținându-se astfel materialul dual masiv.

În *capitolul al cincilea* sunt prezentate caracterizările structurale ale aliajelor metalice elaborate. Investigaţiile structurale efectuate prin difracţie cu raze X, microscopie electronică de baleiaj (SEM), analiză calorimetrică diferenţială (DSC), au urmărit evidentierea structuri materialelor metalice elaborate aflate în diferite stări: turnate sub formă de aliaje primare, sub formă de benzi obţinute prin metota melt spinning, sub formă de pulbere rezultate în urma măcinării, pulberi de diferite compoziţii amestecate pentru obţinerea materialelor duale și apoi presate la cald. Analiza structurală prin difracţie de raze X pentru materialul metalic dual (Zr52.5Cu17.9Ni14.6Al10Ti5) 50%Vo (Fe74Mo4P10C7.5B2.5Si2) 50%Vo compactat prin presare la cald ne certifică obţinerea unui material metalic maisv cu structură amorfă duală, după cum se poate observa spectrul de difracţie prezintă două maxime largi, una corespunzătoare fazei de Zr şi cealaltă maximă este corespunzătoare fazei de Fe. Analizele de calorimetrie diferenţială de baleiaj (DSC) s-au obţinut curbe care certifică faptul că după presarea la cald probele din material amorf dual îşi pastrează structura amorfă dulă. Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) arată obţinerea unui nou material metalic amorf masiv dual cu o structură densă şi fără porozităţi. Material obţinut prin presarea la cald utilizând pulberi obţinute prin două procedee tehnologice diferite. Matricea materialului s-a realizat din faza de Zr, iar faza de Fe sub formă de particule cu o geometrie neregulata şi se observă cum este distribuită omogen în matrice. Din analizele prin difracţie cu raze X s-a constat că difratograma prezintă două maxime largi una corespunzatoare pulberilor metalice pe bază de Fe şi una corespunzatoare pulberilor metalice pe bază de Zr, specifice structurilor amorfe. În difratograma s-au identificat şi fazelor cristaline: Fe23(C,B)6 şi SiC din structura nano-cristalina a pulberilor metalice pe bază de Fe. Analiza structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) arată obţinerea unui material metalic amorf masiv dual, care însă prezintă porozităţi.

În *capitolul al şaselea* sunt prezentate proprietăţile mecanice şi magnetice ale aliajelor elaborate. Comparând curbele de compresiune ale aliajelor metalice masive duale compuse dintr-o fază amorfă pe bază de Zr şi o fază amorfă sau nanocristalină pe bază de Fe se observă faptul că odată cu reducerea proporţiei pe bază de Zr scade şi deformația de la 46% până sub 28%. Se mai observă faptul ca materialul dual are un comportament fragil şi sunt prezente doar mici deformaţii plastice. Materialele amorfe masive duale pe bază Zr şi Fe prezintă o foarte bună scurtarea procentuală la rupere în comparaţie cu aliajul metalic amorf masiv Fe60Co14Ga2P10B5Si3Al3C3 elaborat sub forma de bară cu un diametru de 1mm, la care scurtarea procentuală este doar 1%, dar care prezintă o rezistenţă mecanică la compresiune mai mare de 2458 N/mm2, este specifică aliajelor metalice de înaltă rezistenţă. Duritatea materialului metalic amorf masiv dual (Zr52.5Cu17.9Ni14.6Al10Ti5)50%Vo (Fe74Mo4P10C7.5B2.5Si2)50%Vo determinată pe proba cu numărul 1.2 este în jurul a 550 HV şi este mai mare faţă de probele 2.1-2.4 ale aliajelor metalice masive duale compuse dintr-o fază amorfă pe bază de Zr şi o fază nanocristalină pe bază de Fe care este în jurul a 350 HV. Această diferenţă se datorează prezenţei golurilor (porozităţi) din material apărute în urma presării la cald.

Analizând ciclurile de magnetizare, o prima observaţie se referă la faptul că valorile foarte mici ale campului coercitiv confirmă caracterul amorf sau nano-cristalin al structurii particulelor magnetice înglobate în matricea de zirconiu a materialului metalic dual. În ceea ce priveşte valorile, de asemenea foarte mici, ale remanenţei magnetice (JR), acestea pot fi atribuite parţial unui efect magnetostatic (efectul de depolarizare produs în interiorul particulelor de acţiunea campului demagnetizant). Aceasta stare de fapt indică în mod clar o comportare de tip superparamagnetic. În ceea ce priveşte valorile de saturaţie tehnică ale intensităţii de magnetizare (Js), compozitele analizate prezinta o apropiere de Ni tehnic pur (0.6 Tesla la temperatura camerei). Pentru comparaţie, a fost prezentat ciclul de magnetizare al unui eşantion dintr-o pulbere de Ni (Sigma Aldrich, 3 μm dimensiune medie, 98% puritate), din care constatăm uşor că atât intensitatea de magnetizare la remanenţa cât şi câmpul coercitiv sunt cu un ordin de mărime mai mari. Aceasta înseamnă că, în măsura în care dimensiunile particulelor sunt comparabile cu cele ale particulelor de Ni (sau mai mari), compozitele analizate, a caror comportare magnetică se apropie mult de superparamagnetism, prezintă posibile avantaje în diverse aplicaţii ca materiale electrotehnice (miezuri magnetice, ecrane magnetice, etc.), aplicaţii în care s-ar valorifica şi celelalte proprietăţi mecanice, cum ar fi rezistenţă la compresiune.

*Capitolul al şaptelea* prezintă concluziile finale, contribuţiile originale şi formulează perspectiva privind direcţiile de cercetare în tematica ce face obiectul tezei de doctorat. Prin prisma obiectivelor propuse, precum şi în urma rezultatelor cercetărilor teoretice şi experimentale obţinute pe parcursul elaborării tezei de doctorat, principalele contribuţii personale pot fi sintetizate după cum urmează:

* Realizarea unui studiu documentar complex privind stadiul actual al cercetărilor privind definirea, capacitatea de amorfizare şi procesarea materialelor metalice amorfe duale pe bază de Zr şi Fe.
* Obţinerea si caracterizarea mai multor aliaje amorfe duale pe bază de Zr şi Fe -cel mai performant fiind cel având compoziția (Zr52.5Cu17.9Ni14.6Al10Ti5)50%Vo(Fe74Mo4P10C7.5B2.5Si2) 50%Vo) - caracterizate printr-o imbinare spectaculoasă de caracteristici magnetice moi şi proprietăți de rezistență mecanică.
* Analiza morfologică și structurală atât a aliajelor primare, a pulberilor utilizate cât și a produselor obținute prin presarea la cald, realizată prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM), analiză calorimetrică diferențială (DSC) și tehnicii de difractie cu raze X.
* Promovarea unei tehnologii de fabricare a unor produse masive amorfe duale feromagnetice având la bază metalurgia pulberilor ce pot constitui suportul producerii la scară largă a unor componente ce pot răspunde unor solicitări complexe de natură magnetică si mecanică.
* Dezvoltarea unui tehnologii de elaborare prin presare la cald a pulberilor metalice amorfe care să nu altereze structura amorfă şi proprietăţile componentelor.
* Stabilirea rolului major al procesului de omogenizare a celor două componente (ce asigură și alierea mecanică) și a duratei acestuia în obținerea unor materiale amorfe duale cu grad ridicat de compactizare și redus de porozitate.
* Identificarea, prin investigații structurale, a mecanismului care asigură o porozitate scăzută și implicit proprietăți de exploatare ridicate: particulele mai mici de pulbere metalică cu structură amorfă pe bază Zr aderă cu succes prin metoda alierii mecanice în jurul particulelor de dimeniuni mai mari și neregulate de pulbere metalică cu structură amorfă pe bază Fe.