

Rezumatul tezei

Conținutul acestei Teze de Abilitare a rezultat în urma unui proiect de cercetare condus și executat de autor- și prin extensie de Institutul Leibniz de Cercetare a Fizicii Corpului Solid și a Materialelor (IFW) din Dresda, Germania, pentru OCAS N.V. Zelzate, Belgia. OCAS (Onderzoeks Centrum voor de Aanwending van Staal, ArcelorMittal Global R&D Gent) este un centru avansat de cercetare în domeniul aplicațiilor pentru oțel, orientat către piața de consum. Situat în Belgia, OCAS este o societate mixtă dintre Regiunea Flamandă și ArcelorMittal, cel mai mare producător de oțel din lume.

Teza este dedicată sticlelor metalice masive care au în compoziție ca element principal fierul. În general, sticlele metalice masive stabilesc o nouă clasă de materiale avansate cu proprietăți deosebite. Ele au fost descoperite în 1988 și sunt în esență aliaje metalice cu structură amorfă. Dintre ele, cele cu fier ca element majoritar au fost create pentru prima oară în 1995 și din acel moment eforturi mari au fost canalizate către creerea de noi clase de aliaje amorfizabile. În ciuda compozițiilor chimice complicate, totuși prețul mic al elementelor folosite precum și posibilitățile folosirii prealiajelor industriale fac sticlele metalice masive cu fier ca element majoritar foarte atractive pentru aplicații industriale. Ca urmare este imperios necesară o imagine clară a ceea ce le poate afecta abilitatea de vitrificare, cu accentul pe impuritățile care pot fi prezente în aliajul primar.

Teza de față este structurată în 7 capitole și se deschide cu considerații teoretice despre sticlele metalice. În acest capitol sunt prezentate în special aspectele termodinamice și cinetice fundamentale ale tranziției vitroase. Mai departe este prezentată dezvoltarea cronologică a sticlelor metalice masive, cu accentul pe cele care conțin fier ca element majoritar.

Capitolul 2 prezintă metodologia și aliajele model alese pentru investigațiile ulterioare, precum și strategia de evaluare a abilității de tranziție vitroasă și a rolului impurităților. Aceasta trebuie făcută prin coroborarea datelor experimentale obținute în urma mai multor investigații: calorimetria diferențială, difracția de radiații X (la temperatura camerei precum și *in-situ* în timpul încălzirii), măsuratori magnetice, microscopie electronică (în transmisie) de înaltă rezoluție. Ca punct de plecare au fost alese aliajele $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ și $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$ (compoziția este exprimată în procente atomice). Mai departe este propusă evaluarea aditivilor de yttrium

(pentru că în literatură a fost deja arătat că yttriumul poate să crească abilitatea de tranziție vitroasă, fie datorită efectului de asanare al oxigenului din aliajul primar, fie datorită faptului că raza lui atomică mare nu îl face dorit în rețeaua cristalină). Mergând pe drumul urmat pentru creerea sticlelor metalice masive FeCoBSiNb, au fost sintetizate noi aliaje cu compozițiile chimice $(\text{Fe}_{77.5}\text{P}_{12.5}\text{C}_{10})_{96}\text{Nb}_4$ și $[(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77.5}\text{P}_{12.5}\text{C}_{10}]_{96}\text{Nb}_4$.

Capitolul 3 descrie în detaliu particularitățile experimentale, cu imagini ale instalațiilor folosite. O parte consistentă e dedicată difracției de radiații X în transmisie folosind radiația monocromatică synchrotron, de intensitate și energie înaltă. Acesta este un domeniu de cercetare în care autorul a fost pionier și a publicat un număr consistent de lucrări științifice care atrag numeroase citări.

În capitolul 4 se discută despre turnarea a 8 aliaje primare diferite (plus alte câteva similare, când cantitatea inițială nu a fost de ajuns pentru turnările de probe amorfe ulterioare) având compoziția țintă $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$. Compoziția lor chimică reală, precum și a prealiajelor folosite, a fost analizată cu grijă. Compoziția chimică reală a tuturor aliajelor primare nu este departe de cea țintă, însă micile deviații afectează rezultatele în mod diferit. În urma evaluărilor experimentale a diametrului maxim al unei bare ce se poate obține prin turnarea aliajului primar în cochilă de cupru s-a ajuns la concluzia că aliajul cu cea mai mare abilitate de tranziție vitroasă este cel fabricat numai din elemente pure. În continuare este prezentată în cele mai mici detalii comportarea termică și magnetică a unora din probele turnate, iar rezultatele sunt discutate în raport cu compoziția chimică reală a aliajului primar respectiv.

Tot în capitolul 4 este discutată și influența aditivilor de yttrium asupra aliajului $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$. În ciuda datelor prezentate în literatură, în cazul de față s-a găsit că yttriumul nu crește abilitatea de tranziție vitroasă. Apoi a fost evaluată influența atmosferei de turnare. S-a observat că cele mai bune rezultate s-au obținut când atmosfera nu a fost foarte curată, mai precis după turnarea în aer. Apoi a fost analizat conținutul de oxigen și cel de azot în diferite probe. Atât conținutul oxigenului cât și cel al azotului tind să descrească pe măsură ce presiunea parțială de aer crește în camera de turnare. Oricum, nu a fost observată o legătură clară între amorficitate și conținutul de oxigen sau azot din probe.

Studiile sticlelor metalice masive $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ continuă în capitolul 5. Aici se prezintă datele culese în urma difracției de radiații X în funcție de temperatură, precum și modul de cristalizare. Prin folosirea teoriei lui Kissinger, ca și

prin studiul curbelor Johnson-Mehl-Avrami, s-a găsit că energia de activare pentru cristalizare este de 536 kJ/mol. Aceasta este o valoare relativ mare și ca urmare indică o stabilitate termică ridicată a aliajului amorf. De asemenea, exponentul Avrami ia valoarea 1.43. Împreună cu un timp de incubație scurt (mai puțin de un minut) se concluzionează că probele amorfe cristalizează în urma unei reacții primare cu mecanism atermic și controlat de difuzie. Aceste rezultate sunt confirmate în continuare de studiile de difracție. Astfel s-a găsit că faza primară cristalizată care se formează este de tipul Fe_{23}B_6 și are o structură similară cubului centrat pe fețe. Parametrul lăței este aproximativ 1.2 nm și are 96 de atomi în celula sa unitate. Mai departe se arată că imediat după preparare probele amorfe pot conține chiar mici nuclee cristaline, dar care nu afectează proprietățile macroscopice. Dacă probele din aliajul $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ nu se amorfizează complet în urma turnării, fazele cristaline care cresc în matricea amorfă sunt cele de echilibru și nu metastabilul Fe_{23}B_6 . Așadar, elementele străine (impuritățile) care pot deteriora abilitatea de tranziție vitroasă sunt de fapt cele care stabilizează fazele de echilibru corespunzătoare.

Cel de-al doilea aliaj model, $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$, este analizat în capitolul 6. În total au fost turnate 11 aliaje primare folosind diverse combinații de elemente pure și feroaliaje. Abilitatea de tranziție vitroasă a fost evaluată din punct de vedere experimental și a fost stabilită o ierarhie între aliajele primare. De această dată s-a dovedit că puritatea elementelor folosite nu mai este așa de importantă. Mai mult, acest aliaj are nevoie de elemente străine, precum manganul, pentru amorfizarea completă. Aceste rezultate importante au fost patentate, iar detalii se pot găsi în: Nele Van Steenberge, Daniel Ruiz-Romera, Mihai Stoica, Uta Kühn and Jürgen Eckert, patent internațional WO 2013087627 A1 sau patent european EP2791376A1.

Precum pentru aliajul FeCoBSiNb și în acest caz au fost făcute analize termice detaliate și difracție de radiații X. Modul de cristalizare al probelor masive amorfe din aliajul $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$ este mult mai complicat decât cel observat pentru probele amorfe $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$. Din cauza complexității și pentru a nu exista dubii, datele actuale au fost comparate cu datele culese în urma măsurătorilor magnetice. Așadar s-a observat că probele complet amorfe cristalizează în mai mulți pași după cum urmează. Întâi se formează faza austenitică a fierului, împreună cu compuși de tipul Mo-P, Mo-C, Mo-B și/sau Mo-Si. Matricea reziduală amorfă cristalizează apoi prin formarea compusului $(\text{Fe},\text{Mo})_3\text{P}$, care coexistă cu cei descriși mai înainte. La sfârșit, faza austenitică se transformă în ferită (eveniment observat cu

mare claritate în curbele termomagnetice), compusul $(\text{Fe},\text{Mo})_3\text{P}$ va fi sărăcit în Mo, e posibil să se formeze și o fază de tipul Fe_{23}B_6 (având ca bază faza austenitică) plus ce mai rămâne din Mo-P, Mo-C, Mo-B și/sau Mo-Si.

Transferând cunoștințele acumulate studiind rolul impurităților asupra abilității de tranziție vitroasă în cazul aliajelor $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ și $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$, au fost create două compoziții noi (neprecizate în literatura de specialitate) care s-ar putea amorfiza, formând sticle metalice masive: $(\text{Fe}_{77.5}\text{P}_{12.5}\text{C}_{10})_{96}\text{Nb}_4$ și $[(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77.5}\text{P}_{12.5}\text{C}_{10}]_{96}\text{Nb}_4$. Aliajele primare sunt susceptibile de a precipita NbC și acest aspect a fost observat în câteva cazuri. Oricum, după optimizarea procedurii de obținere, precum și prin substituția parțială a fierului cu cobalt, cantitatea și dimensiunile intermetalicului NbC a fost drastic redusă. Ca urmare s-a concluzionat că aliajul primar trebuie fabricat în doi pași. Mai întâi eutecticul 25Fe75Nb (procente masice) trebuie obținut prin topire în arc, iar după aceea cantitățile necesare de elemente pure, împreună cu un prealiaj FeP, se pot topi în inducție. Ca alternativă la procedeul de laborator se poate imagina un proces de fabricare în care toate elementele (precum și prealiajul FeP), mai puțin carbonul, sunt topite în cuptorul cu arc folosind tehnica electrodului consumabil. În acest fel carbonul din electrodul de grafit se va alia în topitură treptat, împiedicând formarea carburilor intermetalice.