

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÂNTULUI

Conf. dr. ing. CONSTANTIN BACIU

Prof. dr. ing. IOAN ALEXANDRU

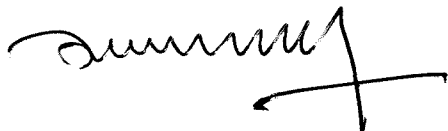
Conf. dr. ing. RADU POPOVICI

Șef lucr. ing. MARIA BACIU

ȘTIINȚA MATERIALELOR METALICE

Domnului prof. dr. VASILE BURLUI -
președinte al FUNDATIEI APOLLONIA Iasi,
furnizor de destine, știință și școală
universitară la Iasi, cu considerație
din partea autorilor.

6.02.1997



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, R.A.
BUCUREȘTI 1996

ISBN 973-30-5409-7

Redactor: ing. Viorica Georgeta MURARIU
Tehnoredactor: Elena STAN
Tehnoredactare computerizată: Iulian HOLIC
Grafică: Silvia SUSAN
Copertă: Dumitru ȘMALENIC

Prefață

Una din revoluțiile științifice care au loc în prezent, marcată de un caracter permanent, este cu certitudine cea pe care o cunoaște Știința Materialelor. Pentru a-i aprecia efectele este suficient să se stabilească dacă mutațiile tehnologice actuale din orice ramură industrială importantă și la nivelul oricărui sector de activitate productivă ar fi posibilă fără numitorul lor comun – materialele. De fapt, mai mult de un sfert din activitatea economică a țărilor industrializate este legată de materiale.

Și mai discret este însă efortul echipelor de cercetători în domeniul stării solide, ale căror reușite oferă posibilitatea să se acționeze asupra structurii microscopice pentru a se crea noi materiale sau pentru a le transforma pe cele existente. În prezent, unele tipuri de materiale sunt cunoscute în totalitate din punctul de vedere al structurii lor atomice și al microstructurii, putându-se astfel prevedea prin calcule proprietățile macroscopice; este cazul în special al materialelor anorganice. Bineînțeles, evoluția programelor de calcul și a capacității calculatoarelor constituie baza celor mai noi metode de testare a caracteristicilor materialelor, dar la rândul lor chiar și aceste puternice unelte ale informaticii sunt ele însele tributare dezvoltării materialelor.

Este evident faptul că un învățământ unitar în Știința Materialelor este indispensabil, cu atât mai mult cu cât astăzi empirismul este puternic afectat de dinamica inovației științifice în domeniu.

În prezenta lucrare, se fac referiri concrete asupra complexității aspectelor legate de formarea structurilor și de comportamentul materialelor metalice aflate sub acțiunea solicitărilor exterioare, punându-se accent în mod deosebit pe proprietățile mecanice. În acest sens, au fost abordate trei mari subiecte: descrierea elementară a principalelor clase de materiale metalice; studiul succint al structurii cristaline, al echilibrelor și transformărilor de fază, introducerea noțiunii de sistem de aliaje și descrierea microstructurii; analiza

comportamentului materialelor sub acțiunea tensiunilor mecanice până în domeniul ruperii finale.

S-a optat permanent pentru realizarea unui echilibru între aspectele teoretice fundamentale și aplicațiile practice concrete, legătura fiind asigurată de prezentarea comportamentului microscopic al materialelor ca o consecință a constituției microstructurale, dar și a proprietăților la scară atomică.

Aspectul didactic al lucrării este favorabil studenților de la facultățile tehnice care se dedică într-o măsură mai mare unei specializări în domeniul Științei Materialelor, dar și tuturor celor care doresc să cunoască aspectele specifice acestei discipline. Lucrarea ar trebui să fie apreciată de specialiștii care abordează numai un subiect limitat al acestei Științe, dar care intenționează să-și facă o vedere de ansamblu asupra ei, plasându-și astfel activitatea într-un context mai larg.

Lucrarea este deosebit de utilă absolvenților care își pregătesc licența, inginerilor care se perfecționează postuniversitar prin master și doctorat, dar și celorlalți specialiști din acest domeniu.

Citind această carte vor rezulta sugestii și aprecieri. Vă mulțumim anticipat pentru ele, deoarece vor constitui factori dinamizatori ai eforturilor noastre.

Autorii

CUPRINS

Prefață	3
Cap. 1. Materialele	13
1.1. Structura stării solide a materialelor	13
1.2. Clase de materiale	16
1.3. Proprietățile materialelor	18
1.4. Utilizarea materialelor	19
Cap. 2. Atomul, legăturile chimice și forțele de coeziune	20
2.1. Atomul. Numerele cuantice ale electronului	20
2.2. Ionizarea, electroafinitatea și electronegativitatea atomilor	22
2.3. Legăturile chimice interatomice. Forțe și energii de coeziune internă	23
2.3.1. Legături interatomice principale	25
2.3.2. Legături interatomice secundare. Legătura Van der Waals	28
Cap. 3. Structura și organizarea stării solide	29
3.1. Stările fizice ale materialelor	29
3.1.1. Ordinea și dezordinea	29
3.1.2. Aranjamentul atomilor în solide	30
3.2. Descrierea stării cristaline	31
3.2.1. Rețele și structuri cristaline	31
3.2.2. Celule elementare. Celule primitive	33
3.2.3. Simetria rețelei cristaline	34
3.2.4. Structuri metalice tipice. Alotropia metalelor	36
3.2.5. Compactitatea rețelei cristaline	37
3.2.6. Puncte, direcții și plane cristalografice	38
3.3. Anizotropia metalelor	40
3.4. Defecte ale structurii cristaline	41
3.4.1. Defecte punctiforme	42
3.4.2. Defecte liniare (dislocații)	45
3.4.3. Defecte bidimensionale (de suprafață)	52
Cap. 4. Termodinamica sistemelor metalice	56
4.1. Metalele și aliajele metalice ca sisteme termodinamice	56
4.2. Constituția fizico-chimică și natura fazelor din aliaj	57

4.2.1. Soluții solide	58
4.2.2. Compuși chimici	60
4.3. Constituenți metalografici	63
4.4. Energia internă a sistemelor metalice	64
4.5. Entropia sistemelor metalice	66
4.6. Echilibru termodinamic în sistemele de aliaje metalice	67
4.6.1. Variația cu concentrația a energiei libere a aliajelor	68
4.6.2. Variația cu temperatura a solubilității în stare solidă	70
Cap. 5 Cristalizarea primară a sistemelor metalice	75
5.1. Cristalizarea primară. Gradul de subrăcire termica	75
5.2. Transformări de faze la solidificare	76
5.3. Mecanismele solidificării în sistemele metalice	78
5.4. Procese de germinare la solidificare	79
5.4.1. Germinarea omogenă	79
5.4.2. Germinarea eterogenă	82
5.4.3. Influența unor efecte mecanice asupra germinării	84
5.5. Cinetica procesului de solidificare	85
5.6. Procese de creștere a germenilor	86
5.6.1. Creșterea germenilor la scară atomică	86
5.6.2. Creșterea la scară microscopică	88
5.7. Regimuri termice la nivelul interfeței solid-lichid	88
5.7.1. Formarea microstructurii dendritice și caracteristicile acesteia	90
5.7.2. Formarea structurii eutectice	93
Cap. 6 Echilibrul termodinamic al sistemelor de aliaje	94
6.1. Principii și noțiuni de bază privind diagramele de echilibru termodinamic	94
6.2. Termodinamica echilibrului de faze	96
6.3. Legea fazelor. Baza construirii diagramelor de echilibru	100
6.4. Clasificarea diagramelor de echilibru termodinamic a sistemelor de aliaje	103
6.5. Diagrame de echilibru termodinamic ale sistemelor de aliaje binare	105
6.5.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă A_1-B_1	105
6.5.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și insolubilitate în stare solidă (A_1-B_3)	110
6.5.3. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu solubilitate totală în stare lichidă și solubilitate parțială în stare solidă (A_1-B_2)	116
6.5.4. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu solubilitate totală în stare lichidă și cu formare de compuși chimici	122
6.5.5. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu solubilitate parțială în stare lichidă (cu lacună de miscibilitate în stare lichidă)	124

6.5.6. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu insolubilitate în stare lichidă și în stare solidă (A_3-B_3)	127
6.6. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu transformări secundare (în stare solidă)	128
6.6.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu transformări secundare datorate variației cu temperatura a solubilității în stare solidă	128
6.6.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu transformări polimorfe	132
6.6.3. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu transformări secundare datorate alotropiei unui component și variației cu temperatura a solubilității reciproce a componentelor	135
6.7. Transformări invariante în sistemele de aliaje binare	136
6.8. Dependența proprietăților fizico-mecanice și tehnologice de forma diagramelor de echilibru ale sistemelor de aliaje binare (Legea lui Kurnakov)	137
6.9. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje ternare	139
6.9.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje ternare cu solubilitate totală în stare lichidă și insolubilitatea componentelor în stare solidă	141
6.9.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje ternare cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și în stare solidă	144
6.10. Stări în afară de echilibru ale sistemelor de aliaje metalice	146
6.10.1. Stări în afară de echilibru obținute în urma transformărilor primare	147
6.10.2. Stări în afară de echilibru obținute în urma transformărilor secundare	149
6.11. Influența presiunii asupra echilibrului termodinamic la sistemele de aliaje metalice	150
Cap. 7 Difuzia în sistemele metalice	154
7.1. Mecanismele difuziei și autodifuziei	154
7.2. Legile difuziei (Legile lui Fick). Coeficientul de difuzie	157
7.2.1. Prima lege a lui Fick	158
7.2.2. A doua lege a lui Fick	161
7.2.3. Soluții ale ecuațiilor de difuzie	163
7.3. Difuzia reciprocă	166
7.4. Difuzia negativă	167
7.5. Influența diferiților factori asupra procesului de difuzie	168
7.6. Scurt-circuitele difuziei	170
Cap. 8 Comportarea materialelor metalice la solicitări mecanice	172
8.1. Deformarea elastică a corpurilor solide	172
8.1.1. Tracțiunea uniaxială	172
8.1.2. Forfecarea simplă	174
8.1.3. Compresiunea uniformă (hidrostatică)	175
8.1.4. Relații între diferitele module de elasticitate	175
8.1.5. Legăturile între variația mărimilor termodinamice în timpul deformării și fenomenele care au loc la scară atomică	176

8.1.6. Limita de elasticitate și mecanisme de durificare a solidelor cristaline	177
8.2. Deformarea elastică și văscocelasticitatea	183
8.2.1. Deformarea plastică la temperaturi joase	184
8.2.2. Tracțiunea și forfecarea	185
8.2.3. Mecanisme ale deformării plastice la temperaturi joase a metalelor	189
8.2.4. Deformarea plastică la temperaturi înalte	190
8.3. Ruperea și tenacitatea	193
8.3.1. Ruperea fragilă	194
8.3.2. Elemente de mecanica rupei	198
8.3.3. Ruperea ductilă	200
Cap 9 Sisteme de aliaje fier-carbon	202
9.1. Fierul. Stări alotropice. Proprietăți	202
9.2. Diagrama de echilibru termodinamic	204
9.2.1. Influența carbonului asupra punctelor critice ale fierului	206
9.2.2. Faze și constituenți în sistemul metastabil Fe-Fe ₃ C	207
9.2.3. Tipuri de transformări în sistemul metastabil Fe-Fe ₃ C	209
9.2.4. Proportia fazelor și constituenților în aliajele sistemului Fe-Fe ₃ C	211
9.3. Formarea structurilor de echilibru în sistemul metastabil Fe-Fe ₃ C	213
9.3.1. Formarea structurii de echilibru într-un oțel cu 0,01% C	213
9.3.2. Formarea structurii de echilibru în oțelul hipoeutectoid cu 0,3% C	214
9.3.3. Formarea structurii de echilibru în oțelul eutectoid cu 0,77% C	215
9.3.4. Formarea structurii de echilibru în oțelul hipereutectoid cu 1,2% C	216
9.3.5. Formarea structurii de echilibru în fonta albă hipoeutectică cu 3% C	217
9.3.6. Formarea structurii de echilibru în fonta albă eutectică cu 4,3% C	218
9.3.7. Formarea structurii de echilibru în fonta albă hipereutectică cu 5% C	219
9.4. Oțeluri carbon tehnice	220
9.4.1. Proprietățile fizico-mecanice ale oțelurilor carbon	220
9.4.2. Elemente însoțitoare în oțelurile carbon și influența lor asupra structurii și proprietăților	223
9.4.3. Clasificarea și standardizarea oțelurilor carbon	229
Cap. 10 Fonte cenușii	234
10.1. Diagrama de echilibru a sistemului stabil Fe-C _{grafit} Faze și constituenți	234
10.2. Formarea fontelor cenușii	235
10.3. Compoziția chimică a fontelor cenușii	238
10.4. Structura fontelor cenușii	240
10.5. Fontele cenușii pentru turnare	246
10.5.1. Fontele cenușii obișnuite pentru turnătorie	246
10.5.2. Fontele modificate	247
Cap. 11 Transformări în stare solidă	253
11.1. Condiții generale	253

11.2. Termodinamica transformărilor în stare solidă. Forța motrice a transformărilor	254
11.3. Fluctuații termice și de compoziție. Rolul lor în procesul germinării	255
11.4. Morfologia transformărilor	257
11.5. Tipuri de interfețe dintre faze	258
11.6. Mecanismele transformărilor de faze în stare solidă	259
11.7. Cinetica transformărilor de faze în stare solidă	261
11.7.1. Cinetica procesului de germinare	261
11.7.2. Cinetica procesului de creștere	261
11.7.3. Cinetica globală a transformărilor de fază în stare solidă	262
11.8. Clasificarea transformărilor în stare solidă	263
11.9. Transformări alotropice	265
11.9.1. Termodinamica transformărilor alotropice	265
11.9.2. Mecanismul transformărilor alotropice	268
11.9.3. Cinetica transformărilor alotropice	268
11.9.4. Influența elementelor de aliere asupra transformărilor alotropice	269
11.10. Transformarea ordine-dezordine	270
11.11. Precipitarea din soluții solide suprasaturate	272
11.11.1 Precipitarea continuă	272
11.11.2 Descompunerea spinodală	276
11.12. Formarea soluțiilor solide la încălzirea amestecurilor mecanice bifazice (Transformarea amestecurilor ferito-cementitice în austenită la încălzirea oțelurilor)	278
11.13. Transformarea eutectoidă	283
11.14. Transformarea martensitică	287
11.15. Transformarea bainitică	290
11.16. Transformarea martensitei la încălzire. Revenirea oțelurilor călite	292
11.17. Diagrame termocinetice ale transformării austenitei la răcire	294
Cap. 12. Sisteme de aliaje fier-carbon complexe.	
Oțeluri și fonte aliate	300
12.1. Influența elementelor de aliere asupra fierului	300
12.2. Comportarea elementelor de aliere față de carbon	302
12.3. Influența elementelor de aliere asupra poziției punctelor critice din diagrama Fe-Fe ₃ C și asupra transformării austenitei la răcire	304
12.4. Influența elementelor de aliere asupra structurii și proprietăților oțelurilor	307
12.5. Clasificarea și simbolizarea oțelurilor aliate	311
12.5.1. Oțeluri aliate de construcții	311
12.5.2. Oțeluri aliate pentru scule	313
12.5.3. Oțeluri și aliaje pe bază de fier cu proprietăți speciale	314
12.6. Fonte aliate	321

Cap. 13 Particularitățile transformărilor în stare solidă în aliajele fier-carbon complexe	327
13.1. Influența elementelor de aliere asupra omogenității austenitei la încălzire	327
13.2. Influența elementelor de aliere asupra transformărilor austenitei la răcire	328
13.3. Influența elementelor de aliere asupra transformărilor care au loc la revenirea oțelurilor aliate	330
13.4. Influența elementelor de aliere asupra călibilității oțelurilor	331
Cap. 14 Influența prelucrărilor la cald asupra structurii și proprietăților materialelor	332
14.1. Influența prelucrării prin turnare asupra structurii și proprietăților materialelor metalice	332
14.2. Influența prelucrării prin deformare plastică asupra structurii și proprietăților materialelor metalice	335
14.3. Influența prelucrării prin sudare, lipire și brazare asupra structurii și proprietăților materialelor metalice	338
14.3.1. Structura comparativă a sudurii prin topire față de cea a unui material turnat	339
14.3.2. Sudarea prin presiune	342
14.3.3. Lipirea și brazarea	342
14.4. Influența prelucrării prin metalurgia pulberilor asupra structurii și proprietăților materialelor metalice	343
14.4.1. Transformări structurale la presarea pulberilor	343
14.4.2. Transformări structurale la sinterizarea comprimatelor	344
14.4.3. Sisteme sinterizabile	346
14.4.4. Proprietățile și utilizările produselor sinterizate	346
14.5. Influența tratamentelor termice asupra structurii și proprietăților aliajelor Fe-C	349
14.5.1. Tratamente termice de recoacere	349
14.5.2. Tratamentul termic de călire	355
14.5.3. Călibilitatea oțelurilor	366
14.5.4. Tratamentul de revenire a oțelurilor	369
14.6. Influența tratamentelor termomecanice asupra structurii și proprietăților aliajelor	373
14.7. Influența tratamentelor termochimice asupra structurii și proprietăților oțelurilor	374
14.7.1. Carburarea	376
14.7.2. Niturarea	379
14.7.3. Carbonitrurarea și cianizarea	380
14.7.4. Sulfizarea și sulfocianizarea	380
14.7.5. Metalizarea prin difuzie	381
14.8. Tratamente termomagnetice	384
14.9. Tratamente termoultrasonice	385
14.10. Particularitățile tratamentelor termice aplicate oțelurilor aliate	385

14.11. Influența tratamentelor termice asupra structurii și proprietăților fontelor	388
14.11.1. Transformări structurale la tratamentele termice ale fontelor	388
14.11.2. Influența tratamentului termic asupra structurii fontelor cu grafit lamelar	389
14.11.3. Influența tratamentelor termice asupra structurii fontelor cu grafit nodular	391
14.12. Tratamente termice de maleabilizare	392
Cap. 15. Materiale metalice neferoase tehnice	394
15.1. Cuprul și aliajele de cupru	394
15.1.1. Aliaje Cu-Zn (alame)	395
15.1.2. Aliaje Cu-Sn (bronzuri)	399
15.1.3. Alte aliaje ale cuprului	407
15.2. Aluminiul și aliajele de aluminiu	409
15.2.1. Aliaje de aluminiu deformabile	410
15.2.2. Aliaje de aluminiu pentru turnare	413
15.3. Magneziul și aliajele magneziului	414
15.3.1. Aliaje Mg-Al	415
15.3.2. Aliaje Mg-Zn	415
15.3.3. Aliaje Mg-Mn	416
15.3.4. Aliaje Mg-Si	416
15.4. Aliajele metalelor grele ușor fuzibile (Pb, Sn, Sb, Zn)	416
15.4.1. Aliajele plumbului	416
15.4.2. Aliajele zincului	422
15.5. Aliaje neferoase greu fuzibile	422
15.6. Nichelul și aliajele sale	425
15.6.1. Aliaje Ni-Mn	425
15.6.2. Aliaje Ni-Fe	425
15.6.3. Aliaje Ni-Cu	426
15.6.4. Aliaje Ni-Cr	426
15.7. Vanadiul și aliajele de vanadiu	427
15.8. Aliaje dure	427
15.8.1. Aliaje dure turnate	427
15.8.2. Aliaje dure sinterizate	428
Cap. 16. Aliaje cu destinație precizată	429
16.1. Aliaje electrotehnice și energetice	429
16.1.1. Aliaje pentru rezistențe de reglare	429
16.1.2. Aliaje pentru rezistențe de precizie	429
16.1.3. Aliaje pentru contacte electrice	430
16.1.4. Materiale pentru rezistențe de încălzire	430
16.1.5. Materiale pentru reactoare nucleare	431
16.2. Materiale compozite	434
16.2.1. Materiale compozite cu matrice metalică obținute prin solidificare dirijată	435

16.2.2. Materiale compozite durificate prin dispersie	440
16.2.3. Materiale compozite cu particule înglobate	442
16.2.4. Materiale compozite ranforsate cu fibre	444
16.2.5. Orientarea fibrelor	446
16.2.6. Materiale compozite laminate	449
16.2.7. Structuri sandwich	451
16.3. Materiale metalice amorfe	452
16.4. Materiale cu memoria formei (marmem-uri)	455
16.5. Aliaje dentare metalice	457
16.5.1. Aliaje dentare nobile, seminobile și slab nobile	458
16.5.2. Aliaje nenobile dentare	460
Cap. 17 Metode specifice de investigație a stării metalice	464
17.1. Analize macrostructurale	464
17.1.1. Analize macroscopice ale materialelor metalice pe suprafețe nepregătite	464
17.1.2. Cercetarea macroscopică a materialelor metalice pe suprafețe pregătite	466
17.2. Analize microstructurale	467
17.3. Metode de cercetare a microstructurii fără microscop	472
17.3.1. Cercetarea metalografică cu ajutorul sondei electronice	473
17.3.2. Autoradiografia	473
17.3.3. Metalografia magnetică	474
17.4. Metalografia cantitativă	474
17.5. Cercetarea microstructurală la temperaturi diferite de temperatura mediului ambiant	476
17.6. Analiza röntgeno-structurală	477
17.6.1. Metoda Laue	479
17.6.2. Metoda Debye-Scherrer	479
17.6.3. Metoda difractometrică	481
17.7. Metode fizice de determinare a punctelor critice de transformare	482
17.7.1. Analiza termică	482
17.7.2. Analiza dilatometrică	483
17.7.3. Analiza magnetică	485
Bibliografie	487

CAPITOLUL 1

MATERIALELE

Materialele au definit, din totdeauna, nivelul de dezvoltare a civilizației umane. Primii pași ai umanității au fost marcați prin epoca de piatră, epoca bronzului și cea a fierului. Astăzi, materialele au un rol determinant în toate mutațiile tehnologice. Indiferent de specialitatea sa, inginerul nu poate nici să conceapă nici să construiască obiective noi fără a ține seama de comportamentul și proprietățile materialelor, care limitează permanent performanțele mașinilor și echipamentelor.

Proprietățile materialelor sunt definite prin natura legăturilor chimice dintre atomi, aranjamentul atomilor, microstructura, starea tensională și densitatea de defecte ale rețelei cristaline.

Studiul relațiilor dintre organizarea materialelor la scară atomică, microstructura și proprietățile materialelor constituie domeniul Științei Materialelor.

Utilizarea materialelor depinde, în mod egal, de disponibilitatea lor în natură, de prețul de cost, de posibilitățile de prelucrare tehnologică și de compatibilitatea lor cu mediul înconjurător.

1.1. STRUCTURA STĂRII SOLIDE A MATERIALELOR

Materia din care este formată lumea înconjurătoare este compusă din particule discrete de mărime submicroscopică, ale căror legi de comportare sunt descrise de teoriile atomice.

Între aceste particule, se exercită forțe de interacțiune care au caracterul unor forțe de atracție sau de respingere. Când forțele de atracție sunt predominante în comparație cu mișcarea de agitație termică, materialul respectiv se consideră a fi în stare solidă. Stabilitatea stării solide va fi determinată de anumite condiții de presiune și de temperatură, modificarea valorilor acestor parametri conducând la trecerea spre o altă stare de agregare.

Stările de organizare a materiei sunt foarte variate, de la dezordinea completă a atomilor, până la ordinea aproape perfectă (cvasi-perfectă) a atomilor dintr-un monocristal.

Din punctul de vedere al gradului de ordonare, adică al distanțelor pe care se menține o anumită dispunere a particulelor constitutive (atomi sau molecule), corpurile aflate în stare solidă se pot clasifica în trei stări structurale: stare amorfă (vitroasă); stare mezomorfă; stare cristalină.

Starea structurală amorfă este caracterizată prin dispunerea complet dezordonată în spațiu a particulelor constitutive, lipsind deci orice orientare și periodicitate preferențială. Între aceste particule, se exercită totuși forțe de interacțiune.

Starea amorfă (numită și starea sticloasă sau vitroasă) se prezintă ca un „lichid” înghețat în care viscozitatea mare împiedică creșterea cristalelor. În anumite condiții corpurile amorse încep să cristalizeze.

Stările precristaline sau mezomorfe prezintă un început de ordonare uni – și bidimensională a particulelor constitutive, fiind caracteristice cristalelor lichide. Substanțele care trec în fază de cristal lichid prin modificarea temperaturii se numesc cristale lichide termotrope.

Din punctul de vedere al simetriei structurii, acestea pot fi clasificate în cristale lichide nematice, cristale lichide colesterice și cristale lichide smectice.

Cristalele lichide nematice sunt caracterizate prin ordine la mare distanță, în care moleculele de formă alungită tind să-și alinieze în mod spontan axa mare paralel cu o direcție comună, care va fi definită prin vectorul director \vec{n} (fig. 1.1).

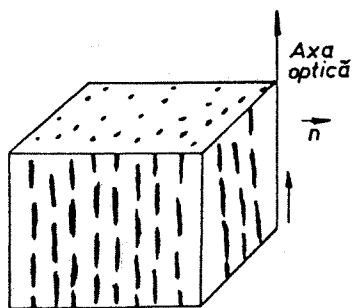


Fig. 1.1. Starea nematică obișnuită.

Alinierea perfectă a axelor tuturor moleculelor, adică obținerea „mono-cristalului” ideal, are loc la temperatura de 0 K, când nu se mai produc fluctuații termice. Dar, la temperaturi scăzute, toți compușii aparținând fazei nematice trec din starea de cristal lichid la cea de cristal solid, făcând practic greu de realizat acest „monocristal” nematic ideal.

Cristalele lichide colesterice sunt asemănătoare cu cele nematice prin faptul că moleculele au axele mari orientate preferențial, constatându-se însă o modificare continuă a direcției vectorului \vec{n} .

Structura de echilibru a acestor cristale este formată dintr-o serie de plane succesive, la nivelul cărora direcția comună de orientare a moleculelor se rotește în mod continuu, astfel încât după ce parcurge distanța p pe axa Oz – numită pasul cristalului colesteric, vectorul director a executat o rotație completă de 360° (fig. 1.2).

Structura elicoidală a „mono-cristalului” colesteric ideal se poate obține în absența perturbațiilor exterioare de tipul: gradientilor termici, câmpurilor electrice sau magnetice etc. Mărimea pasului aranjamentului elicoidal este puternic influențată de temperatură, compoziție chimică, precum și de perturbațiile exterioare.

Cu toate că cele două tipuri de cristale lichide nematice și colesterice au unele caracteristici structurale comune, proprietățile lor fizice sunt foarte diferite.

Cristalele moleculare smectice sunt realizate prin dispunerea orientată a moleculelor la nivelul unor straturi echidistante. Direcția comună de orientare a axelor mari ale moleculelor dintr-un strat (direcția vectorului \vec{n}) poate fi perpendiculară sau înclinată sub diferite unghiuri în raport cu planul pe care îl formează centrele de masă ale acestora (fig. 1.3).

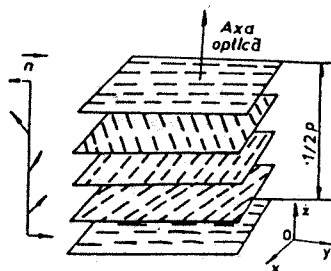


Fig. 1.2. Structura cristalelor lichide colesterice.

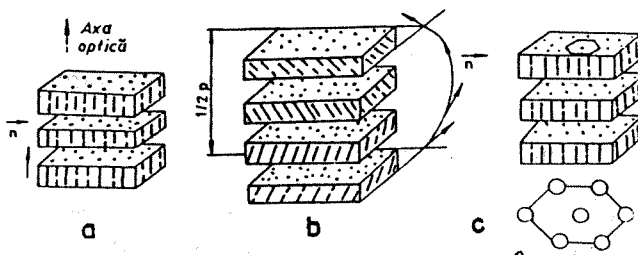


Fig. 1.3. Structura unor cristale lichide smectice:

a – structura smectică A; b – structura smectică C-rotită; c – structura smectică B normală și rețeaua cristalină hexagonală bidimensională, specifică acesteia (se consideră că moleculele au secțiune circulară).

În funcție de orientarea vectorului \vec{n} față de planul straturilor, de gradul de ordonare a moleculelor la nivelul fiecărui strat și de modul de aranjare a moleculelor în interiorul straturilor, determinat de tipul de rețea cristalină bidimensională specifică, formată de centrele de masă ale moleculelor, pot exista opt tipuri de cristale smectice.

Dintre toate cristalele lichide, cele smectice cu straturi structurale au cel mai mare grad de ordonare. Straturile solide ale acestor cristale pot aluneca unul peste altul, iar forțele de interacțiune dintre moleculele straturilor vecine vor asigura o viscozitate mare pentru cristalele lichide smectice.

Starea structurală cristalină prezintă cel mai mare grad de ordonare spațială a particulelor constitutive, rezultând o aranjare periodică după cele trei direcții spațiale. Corpul cristalin este delimitat de fețe plane, muchii și colțuri, el fiind caracterizat de o simetrie remarcabilă. La aceste corpuri, domeniile

ordonate se constituie în grăunți cristalini (cristalite). În această categorie sunt incluse majoritatea substanțelor solide anorganice și unele substanțe solide organice.

Principalele proprietăți ale corpurilor cristaline sunt:

– obținerea cristalelor (naturale sau artificiale), în care se constată existența unor plane de creștere cu configurație geometrică regulată, se face prin procese de germinare și creștere;

– existența unei simetrii interne (simetrie cristalină sau microsimetrie) datorată aranjării periodice regulate în spațiu a particulelor constitutive, cât și a unei simetrii externe (simetrie geometrică sau macrosimetrie) care face referire la forma poliedrică exterioară;

– un cristal se poate deforma (elastic sau plastic) sau se poate rupe sub acțiunea solicitărilor exterioare, numai de-a lungul unor plane și direcții cristalografice (caracterizate de o anumită densitate atomică), numite plane și direcții de alunecare, respectiv de rupere;

– planele reticulare din cristale (plane pe care sunt dispuși atomii) se comportă ca o rețea de difracție pentru razele X, fasciculele de electroni și cele de neutroni;

– caracterul vectorial sau tensorial pe care îl prezintă majoritatea proprietăților fizico-mecanice este determinată de puternica anizotropie specifică cristalelor, în comparație cu substanțele amorfe care sunt izotrope. Anizotropia este o caracteristică fundamentală care își are originea în faptul că distanțele interatomice sunt diferite pe direcții cristalografice diferite.

Având în vedere aceste aspecte se poate defini noțiunea de cristal ca fiind un agregat de atomi (ioni, molecule) omogen, anizotrop din punct de vedere al proprietăților vectoriale, caracterizat printr-o aranjare periodică a particulelor constitutive.

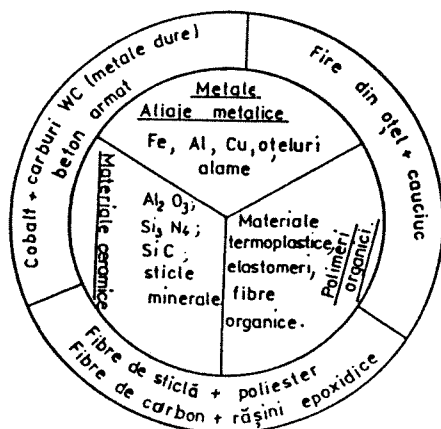
1.2. CLASE DE MATERIALE

Diversele materiale pot fi clasificate urmărind compoziția chimică, microstructura și proprietățile pe care le prezintă. Astfel se poate face distincția între trei grupe importante de materiale (fig. 1.4): metale și aliaje metalice; polimeri organici și materiale ceramice.

Metalele și aliajele metalice reprezintă materiale în stare solidă constituite dintr-o singură specie de atomi (metale pure: Fe, Al, Cu etc.), respectiv din combinații de două sau mai multe specii de atomi ai unor elemente metalice (uneori și nemetalice), formând aliaje (oțeluri, fonte, alame, bronzuri, siluminuri etc.).

Polimerii organici sunt compuși moleculari formați în general din lungi legături de atomi de carbon de care sunt fixați și atomi ai altor elemente, precum: hidrogen, sulf, azot, siliciu, clor sau grupuri de atomi alcătuiind radicalii organici.

Fig. 1.4. Cele trei grupe de materiale: metale, ceramice și polimeri organici, cu câteva posibilități de combinare pentru a forma materiale compozite.



Polimerii organici cei mai cunoscuți sunt polyclorura de vinil (PVC), polyetilena (PE) și polystyrenul (PS). Acestea sunt cunoscute sub următoarele denumiri comerciale principale: polymetacrilatul de metil – Plexiglas, polyamide – Nylon, poly tetrafluoretilena – Teflon. Polimerii organici au proprietăți fizice foarte diversificate, ei fiind, de obicei, izolatoare electrice și termice (până la 200° C).

Materialele ceramice sunt materiale anorganice care rezultă din combinarea unui anumit număr de elemente metalice (Mg, Al, Fe, ...) cu elemente nemetalice, cel mai frecvent fiind oxigenul. Inițial termenul de „ceramic“ a fost rezervat oxidilor (SiO₂ – silice, Al₂O₃ – alumina etc.). Ulterior, în această grupă au fost incluse și alte combinații de atomi, precum carburile (WC – carbura de wolfram) și nitrurile (Si₃N₄ – nitrura de siliciu).

Materialele ceramice se disting prin caracterul lor refractar dat de rezistența mecanică și termică mare. Majoritatea acestor materiale sunt izolatoare electrice și termice, deși se întâlnesc printre acestea și cele mai bune conductoare termice (diamantul, grafitul etc.). Sticlele minerale sunt combinații de oxizi (SiO₂+Na₂O+CaO) și au structura amorfă, aparținând în același timp și grupei ceramicelor.

Cele trei tipuri de materiale pot fi regăsite și în numeroase combinații formând materialele compozite. Un material compozit este constituit din două sau mai multe materiale diferite care combină într-o manieră sinergetică proprietățile lor specifice. Astfel este cazul rășinilor epoxidice armate cu fibre de carbon, care formează un compozit ușor și cu mare rezistență mecanică, sau al betonului – rezultat prin aglomerare de ciment și pietriș.

1.3. PROPRIETĂȚILE MATERIALELOR

Comportamentul unui material este determinat prin reacția sa la o anumită solicitare. Proprietatea unui material se definește ca fiind măsura comportamentului acestuia la o anumită încercare. După tipul solicitărilor exterioare se pot distinge trei categorii de proprietăți:

- proprietățile mecanice, care reflectă comportamentul materialelor deformatate de sistemele de forțe mecanice;
- proprietățile fizice care măsoară comportamentul materialelor aflate sub acțiunea temperaturii, a câmpurilor electrice sau magnetice, a luminii;
- proprietățile chimice care caracterizează comportamentul materialelor într-un mediu mai mult sau mai puțin agresiv.

Într-un mare număr de cazuri, structura internă a materialelor este formată din grăunți cristalini (cristalite) sau din particule de mărime microscopică, care prezintă o morfologie proprie, constituind microstructura.

La majoritatea materialelor, microstructura este posibil de observat prin microscopie optică și electronică.

Pentru a înțelege comportamentul materialelor, trebuie stabilită legătura între fenomenele care au loc la scară microscopică și submicroscopică și proprietățile materialului. Această legătură implică traversarea a nouă ordine de mărime, de la nanometru (10^{-9} m) până la metru (fig. 1.5).

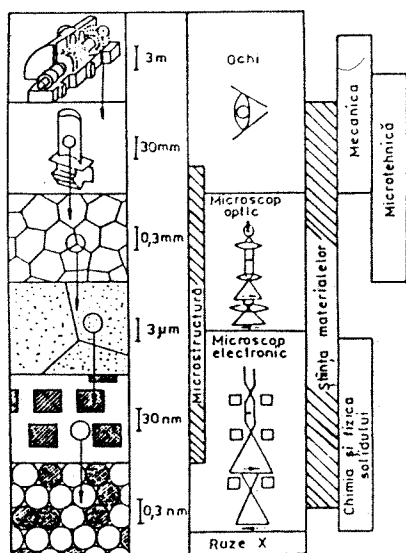


Fig. 1.5. Raportul de mărime între structuri și microstructuri în corelație cu principalele domenii de aplicabilitate ale științei și tehnologiei.

Structura elicoidală a „mono-cristalului” colesteric ideal se poate obține în absența perturbațiilor exterioare de tipul: gradientilor termici, câmpurilor electrice sau magnetice etc. Mărimea pasului aranjamentului elicoidal este puternic influențată de temperatură, compoziție chimică, precum și de perturbațiile exterioare.

Cu toate că cele două tipuri de cristale lichide nematice și colesterice au unele caracteristici structurale comune, proprietățile lor fizice sunt foarte diferite.

Cristalele moleculare smectice sunt realizate prin dispunerea orientată a moleculelor la nivelul unor straturi echidistante. Direcția comună de orientare a axelor mari ale moleculelor dintr-un strat (direcția vectorului \vec{n}) poate fi perpendiculară sau înclinată sub diferite unghiuri în raport cu planul pe care îl formează centrele de masă ale acestora (fig. 1.3).

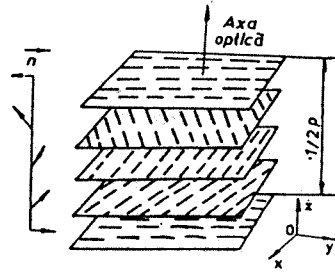


Fig. 1.2. Structura cristalelor lichide colesterice.

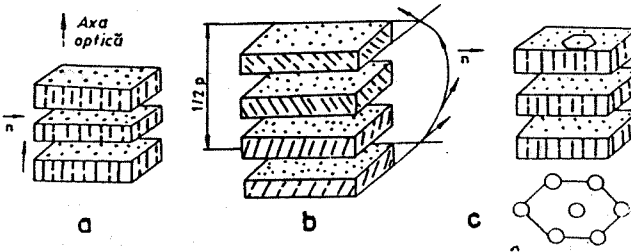


Fig. 1.3. Structura unor cristale lichide smectice:

a – structura smectică A; b – structura smectică C-rotită; c – structura smectică B normală și rețeaua cristalină hexagonală bidimensională, specifică acesteia (se consideră că moleculele au secțiune circulară).

În funcție de orientarea vectorului \vec{n} față de planul straturilor, de gradul de ordonare a moleculelor la nivelul fiecărui strat și de modul de aranjare a moleculelor în interiorul straturilor, determinat de tipul de rețea cristalină bidimensională specifică, formată de centrele de masă ale moleculelor, pot exista opt tipuri de cristale smectice.

Dintre toate cristalele lichide, cele smectice cu straturi structurale au cel mai mare grad de ordonare. Straturile solide ale acestor cristale pot aluneca unul peste altul, iar forțele de interacțiune dintre moleculele straturilor vecine vor asigura o viscozitate mare pentru cristalele lichide smectice.

Starea structurală cristalină prezintă cel mai mare grad de ordonare spațială a particulelor constitutive, rezultând o aranjare periodică după cele trei direcții spațiale. Corpul cristalin este delimitat de fețe plane, muchii și colțuri, el fiind caracterizat de o simetrie remarcabilă. La aceste corpuri, domeniile

ordonate se constituie în grăunți cristalini (cristalite). În această categorie sunt incluse majoritatea substanțelor solide anorganice și unele substanțe solide organice.

Principalele proprietăți ale corpurilor cristaline sunt:

– obținerea cristalelor (naturale sau artificiale), în care se constată existența unor plane de creștere cu configurație geometrică regulată, se face prin procese de germinare și creștere;

– existența unei simetrii interne (simetrie cristalină sau microsimetrie) datorată aranjării periodice regulate în spațiu a particulelor constitutive, cât și a unei simetrii externe (simetrie geometrică sau macrosimetrie) care face referire la forma poliedrică exterioară;

– un cristal se poate deforma (elastic sau plastic) sau se poate rupe sub acțiunea solicitărilor exterioare, numai de-a lungul unor plane și direcții cristalografice (caracterizate de o anumită densitate atomică), numite plane și direcții de alunecare, respectiv de rupere;

– planele reticulare din cristale (plane pe care sunt dispuși atomii) se comportă ca o rețea de difracție pentru razele X, fasciculele de electroni și cele de neutroni;

– caracterul vectorial sau tensorial pe care îl prezintă majoritatea proprietăților fizico-mecanice este determinată de puternica anizotropie specifică cristalelor, în comparație cu substanțele amorfe care sunt izotrope. Anizotropia este o caracteristică fundamentală care își are originea în faptul că distanțele interatomice sunt diferite pe direcții cristalografice diferite.

Având în vedere aceste aspecte se poate defini noțiunea de cristal ca fiind un agregat de atomi (ioni, molecule) omogen, anizotrop din punct de vedere al proprietăților vectoriale, caracterizat printr-o aranjare periodică a particulelor constitutive.

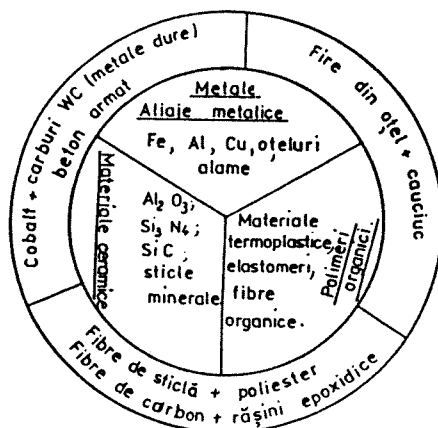
1.2. CLASE DE MATERIALE

Diversele materiale pot fi clasificate urmărind compoziția chimică, microstructura și proprietățile pe care le prezintă. Astfel se poate face distincția între trei grupe importante de materiale (fig. 1.4): metale și aliaje metalice; polimeri organici și materiale ceramice.

Metalele și aliajele metalice reprezintă materiale în stare solidă constituite dintr-o singură specie de atomi (metale pure: Fe, Al, Cu etc.), respectiv din combinații de două sau mai multe specii de atomi ai unor elemente metalice (uneori și nemetalice), formând aliaje (oțeluri, fonte, alame, bronzuri, siluminuri etc.).

Polimerii organici sunt compuși moleculari formați în general din lungi legături de atomi de carbon de care sunt fixați și atomi ai altor elemente, precum: hidrogen, sulf, azot, siliciu, clor sau grupuri de atomi alcătuiind radicalii organici.

Fig. 1.4. Cele trei grupe de materiale: metale, ceramice și polimeri organici, cu câteva posibilități de combinare pentru a forma materiale compozite.



Polimerii organici cei mai cunoscuți sunt polyclorura de vinil (PVC), polyetilena (PE) și polystyrenul (PS). Acestea sunt cunoscute sub următoarele denumiri comerciale principale: polymetacrilatul de metil – Plexiglas, polyamide – Nylon, poly tetrafluoretilena – Teflon. Polimerii organici au proprietăți fizice foarte diversificate, ei fiind, de obicei, izolatoare electrice și termice (până la 200° C).

Materialele ceramice sunt materiale anorganice care rezultă din combinarea unui anumit număr de elemente metalice (Mg, Al, Fe, ...) cu elemente nemetalice, cel mai frecvent fiind oxigenul. Inițial termenul de „ceramic“ a fost rezervat oxidilor (SiO_2 – silice, Al_2O_3 – alumina etc.). Ulterior, în această grupă au fost incluse și alte combinații de atomi, precum carburile (WC – carbura de wolfram) și nitrurile (Si_3N_4 – nitrura de siliciu).

Materialele ceramice se disting prin caracterul lor refractar dat de rezistența mecanică și termică mare. Majoritatea acestor materiale sunt izolatoare electrice și termice, deși se întâlnesc printre acestea și cele mai bune conductoare termice (diamantul, grafitul etc.). Sticlele minerale sunt combinații de oxizi ($\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$) și au structura amorfă, aparținând în același timp și grupei ceramicelor.

Cele trei tipuri de materiale pot fi regăsite și în numeroase combinații formând materialele compozite. Un material compozit este constituit din două sau mai multe materiale diferite care combină într-o manieră sinergetică proprietățile lor specifice. Astfel este cazul rășinilor epoxidice armate cu fibre de carbon, care formează un compozit ușor și cu mare rezistență mecanică, sau al betonului – rezultat prin aglomerare de ciment și pietriș.

1.3. PROPRIETĂȚILE MATERIALELOR

Comportamentul unui material este determinat prin reacția sa la o anumită solicitare. Proprietatea unui material se definește ca fiind măsura comportamentului acestuia la o anumită încercare. După tipul solicitărilor exterioare se pot distinge trei categorii de proprietăți:

- proprietățile mecanice, care reflectă comportamentul materialelor deformate de sistemele de forțe mecanice;
- proprietățile fizice care măsoară comportamentul materialelor aflate sub acțiunea temperaturii, a câmpurilor electrice sau magnetice, a luminii;
- proprietățile chimice care caracterizează comportamentul materialelor într-un mediu mai mult sau mai puțin agresiv.

Într-un mare număr de cazuri, structura internă a materialelor este formată din grăunți cristalini (cristalite) sau din particule de mărime microscopică, care prezintă o morfologie proprie, constituind microstructura.

La majoritatea materialelor, microstructura este posibil de observat prin microscopie optică și electronică.

Pentru a înțelege comportamentul materialelor, trebuie stabilită legătura între fenomenele care au loc la scară microscopică și submicroscopică și proprietățile materialului. Această legătură implică traversarea a nouă ordine de mărime, de la nanometru (10^{-9} m) până la metru (fig. 1.5).

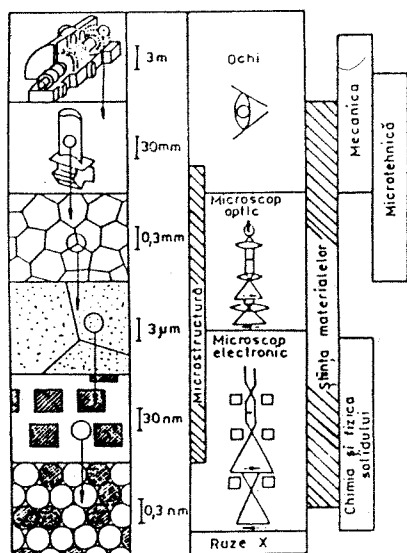


Fig. 1.5. Raportul de mărime între structuri și microstructuri în corelație cu principalele domenii de aplicabilitate ale științei și tehnologiei.

Structura elicoidală a „mono-cristalului” colesteric ideal se poate obține în absența perturbațiilor exterioare de tipul: gradientilor termici, câmpurilor electrice sau magnetice etc. Mărimea pasului aranjamentului elicoidal este puternic influențată de temperatură, compoziție chimică, precum și de perturbațiile exterioare.

Cu toate că cele două tipuri de cristale lichide nematice și colesterice au unele caracteristici structurale comune, proprietățile lor fizice sunt foarte diferite.

Cristalele moleculare smectice sunt realizate prin dispunerea orientată a moleculelor la nivelul unor straturi echidistante. Direcția comună de orientare a axelor mari ale moleculelor dintr-un strat (direcția vectorului \vec{n}) poate fi perpendiculară sau înclinată sub diferite unghiuri în raport cu planul pe care îl formează centrele de masă ale acestora (fig. 1.3).

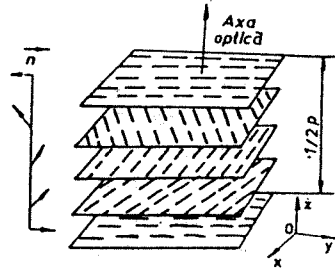


Fig. 1.2. Structura cristalelor lichide colesterice.

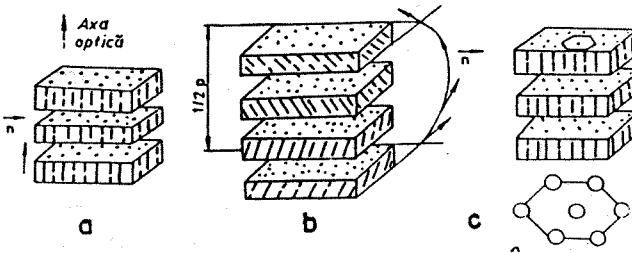


Fig. 1.3. Structura unor cristale lichide smectice:

a – structura smectică A; b – structura smectică C-rotată; c – structura smectică B normală și rețeaua cristalină hexagonală bidimensională, specifică acesteia (se consideră că moleculele au secțiune circulară).

În funcție de orientarea vectorului \vec{n} față de planul straturilor, de gradul de ordonare a moleculelor la nivelul fiecărui strat și de modul de aranjare a moleculelor în interiorul straturilor, determinat de tipul de rețea cristalină bi-dimensională specifică, formată de centrele de masă ale moleculelor, pot exista opt tipuri de cristale smectice.

Dintre toate cristalele lichide, cele smectice cu straturi structurale au cel mai mare grad de ordonare. Straturile solide ale acestor cristale pot aluneca unul peste altul, iar forțele de interacțiune dintre moleculele straturilor vecine vor asigura o viscozitate mare pentru cristalele lichide smectice.

Starea structurală cristalină prezintă cel mai mare grad de ordonare spațială a particulelor constitutive, rezultând o aranjare periodică după cele trei direcții spațiale. Corpul cristalin este delimitat de fețe plane, muchii și colțuri, el fiind caracterizat de o simetrie remarcabilă. La aceste corpuri, domeniile

ordonate se constituie în grăunți cristalini (cristalite). În această categorie sunt incluse majoritatea substanțelor solide anorganice și unele substanțe solide organice.

Principalele proprietăți ale corpurilor cristaline sunt:

– obținerea cristalelor (naturale sau artificiale), în care se constată existența unor plane de creștere cu configurație geometrică regulată, se face prin procese de germinare și creștere;

– existența unei simetrii interne (simetrie cristalină sau microsimetrie) datorată aranjării periodice regulate în spațiu a particulelor constitutive, cât și a unei simetrii externe (simetrie geometrică sau macrosimetrie) care face referire la forma poliedrică exterioară;

– un cristal se poate deforma (elastic sau plastic) sau se poate rupe sub acțiunea solicitărilor exterioare, numai de-a lungul unor plane și direcții cristalografice (caracterizate de o anumită densitate atomică), numite plane și direcții de alunecare, respectiv de rupere;

– planele reticulare din cristale (plane pe care sunt dispuși atomii) se comportă ca o rețea de difracție pentru razele X, fasciculele de electroni și cele de neutroni;

– caracterul vectorial sau tensorial pe care îl prezintă majoritatea proprietăților fizico-mecanice este determinată de puternica anizotropie specifică cristalelor, în comparație cu substanțele amorse care sunt izotrope. Anizotropia este o caracteristică fundamentală care își are originea în faptul că distanțele interatomice sunt diferite pe direcții cristalografice diferite.

Având în vedere aceste aspecte se poate defini noțiunea de cristal ca fiind un agregat de atomi (ioni, molecule) omogen, anizotrop din punct de vedere al proprietăților vectoriale, caracterizat printr-o aranjare periodică a particulelor constitutive.

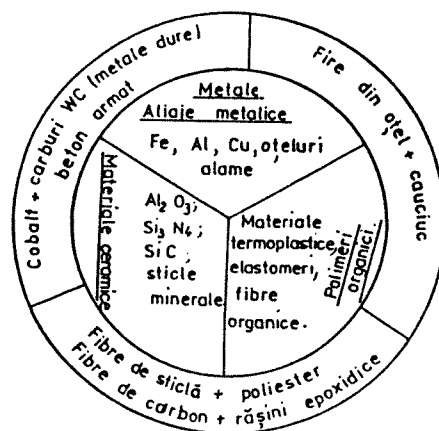
1.2. CLASE DE MATERIALE

Diversele materiale pot fi clasificate urmărind compoziția chimică, microstructura și proprietățile pe care le prezintă. Astfel se poate face distincția între trei grupe importante de materiale (fig. 1.4): metale și aliaje metalice; polimeri organici și materiale ceramice.

Metalele și aliajele metalice reprezintă materiale în stare solidă constituite dintr-o singură specie de atomi (metale pure: Fe, Al, Cu etc.), respectiv din combinații de două sau mai multe specii de atomi ai unor elemente metalice (uneori și nemetalice), formând aliaje (oțeluri, fonte, alame, bronzuri, siluminuri etc.).

Polimerii organici sunt compuși moleculari formați în general din lungi legături de atomi de carbon de care sunt fixați și atomi ai altor elemente, precum: hidrogen, sulf, azot, siliciu, clor sau grupuri de atomi alcătuiind radicalii organici.

Fig. 1.4. Cele trei grupe de materiale: metale, ceramice și polimeri organici, cu câteva posibilități de combinare pentru a forma materiale compozite.



Polimerii organici cei mai cunoscuți sunt polyclorura de vinil (PVC), polyetilena (PE) și polystyrenul (PS). Acestea sunt cunoscute sub următoarele denumiri comerciale principale: polimetacrilatul de metil – Plexiglas, poliamide – Nylon, poly tetrafluoretilena – Teflon. Polimerii organici au proprietăți fizice foarte diversificate, ei fiind, de obicei, izolatoare electrice și termice (până la $200^{\circ}C$).

Materialele ceramice sunt materiale anorganice care rezultă din combinarea unui anumit număr de elemente metalice (Mg, Al, Fe, ...) cu elemente nemetalice, cel mai frecvent fiind oxigenul. Inițial termenul de „ceramic“ a fost rezervat oxizilor (SiO_2 – silice, Al_2O_3 – alumina etc.). Ulterior, în această grupă au fost incluse și alte combinații de atomi, precum carburile (WC – carbura de wolfram) și nitrurile (Si_3N_4 – nitrura de siliciu).

Materialele ceramice se disting prin caracterul lor refractar dat de rezistența mecanică și termică mare. Majoritatea acestor materiale sunt izolatoare electrice și termice, deși se întâlnesc printre acestea și cele mai bune conductoare termice (diamantul, grafitul etc.). Sticlele minerale sunt combinații de oxizi ($SiO_2 + Na_2O + CaO$) și au structura amorfă, aparținând în același timp și grupei ceramicelor.

Cele trei tipuri de materiale pot fi regăsite și în numeroase combinații formând materialele compozite. Un material compozit este constituit din două sau mai multe materiale diferite care combină într-o manieră sinergetică proprietățile lor specifice. Astfel este cazul rășinilor epoxidice armate cu fibre de carbon, care formează un compozit ușor și cu mare rezistență mecanică, sau al betonului – rezultat prin aglomerare de ciment și pietriș.

1.3. PROPRIETĂȚILE MATERIALELOR

Comportamentul unui material este determinat prin reacția sa la o anumită solicitare. Proprietatea unui material se definește ca fiind măsura comportamentului acestuia la o anumită încercare. După tipul solicitărilor exterioare se pot distinge trei categorii de proprietăți:

- proprietățile mecanice, care reflectă comportamentul materialelor deformate de sistemele de forțe mecanice;
- proprietățile fizice care măsoară comportamentul materialelor aflate sub acțiunea temperaturii, a câmpurilor electrice sau magnetice, a luminii;
- proprietățile chimice care caracterizează comportamentul materialelor într-un mediu mai mult sau mai puțin agresiv.

Într-un mare număr de cazuri, structura internă a materialelor este formată din grăunți cristalini (cristalite) sau din particule de mărime microscopică, care prezintă o morfologie proprie, constituind microstructura.

La majoritatea materialelor, microstructura este posibil de observat prin microscopie optică și electronică.

Pentru a înțelege comportamentul materialelor, trebuie stabilită legătura între fenomenele care au loc la scară microscopică și submicroscopică și proprietățile materialului. Această legătură implică traversarea a nouă ordine de mărime, de la nanometru (10^{-9} m) până la metru (fig. 1.5).

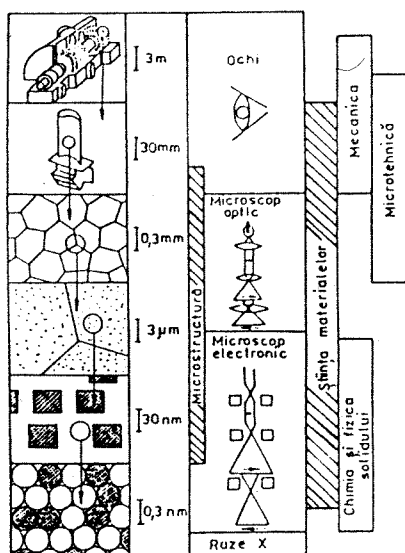


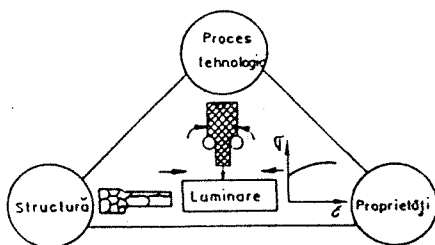
Fig. 1.5. Raportul de mărime între structuri și microstructuri în corelație cu principalele domenii de aplicabilitate ale științei și tehnologiei.

Analiza microscopică va putea fi efectuată în principal prin microscopie optică (investigații între 10^{-3} m și 10^{-6} m), în timp ce prin microscopie electronică (investigații între 10^{-4} m și 10^{-9} m) și prin difracția de raze X va fi posibilă identificarea aranjamentului la scară atomică.

Constituenții structurali ai unui material pot fi definiți prin numeroși parametri, și anume: compoziția chimică, aranjamentul atomic, cantitatea relativă, morfologică și mărime.

Microstructura determină un număr mare de proprietăți mecanice, fizice, chimice și tehnologice ale materialelor. În acest sens, modificarea controlată a microstructurii prin diferite procedee tehnologice de prelucrare va permite obținerea unei game largi de proprietăți (fig. 1.6).

Fig. 1.6. Tripla interdependență: structură – proprietăți – proces de prelucrare.



1.4. UTILIZAREA MATERIALELOR

Utilizarea materialelor implică studiul alegerii celui mai potrivit material corespunzător aplicațiilor avute în vedere. Criteriile de alegere a materialelor trebuie să țină seama de următorii factori:

- funcțiile principale ale construcției, determinate de starea de solicitări la care este supusă și de condițiile generale de utilizare;
- comportamentul intrinsec al materialului; adică rezistența la rupere, rezistența la uzare, rezistența la coroziune, conductibilitatea termică și electrică etc;
- prețul de cost stabilit pe baza analizei diferitelor soluții tehnologice posibile.

Știința Materialelor poate fi considerată ca o corelație strânsă între descrierea structurii și comportamentul de ansamblu al materialelor. Unul dintre obiectivele științei materialelor este cel de cunoaștere a modului de variație a proprietăților în funcție de modificările microstructurale și de punere în evidență a fenomenelor responsabile de aceste modificări. Această știință este completată de *Ingineria Materialelor*, care se ocupă de analiza, proiectarea și perfecționarea procedeelelor de obținere, determinarea transformărilor de fază specifice și extinderea variantelor tehnologice optime de prelucrare a materialelor pentru o valorificare superioară a acestora.

CAPITOLUL 2

ATOMUL, LEGĂTURILE CHIMICE ȘI FORȚELE DE COEZIUNE

2.1. ATOMUL. NUMERELE CUANTICE ALE ELECTRONULUI

Atomul este constituit din particule cuantice elementare (nucleoni și electroni), având sarcini electrice diferite și care se supun legilor mecanicii cuantice. Conform ultimelor teorii nu este posibilă cunoașterea cu precizie a poziției electronilor care rămân înconjurați de porțiuni determinate ale spațiului, numite orbitali, unde va fi maximă probabilitatea de existență a electronilor și deci și densitatea de sarcină negativă. Fiecare atom posedă un anumit număr de orbitali electronici care sunt caracterizați de valori definite ale energiei. Numai orbitalii cu energiile cele mai joase sunt ocupați de electroni.

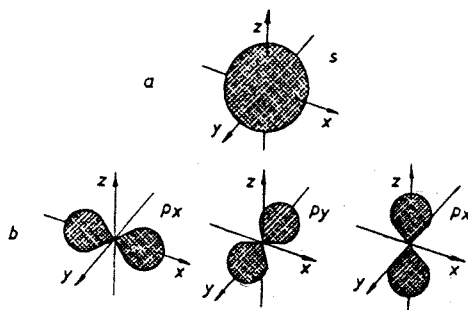
Un orbital al unui atom este în întregime caracterizat prin valorile a trei numere cuantice:

1) n - numărul cuantic principal, care fixează mărimea orbitalului (valoarea semiaxe mari a unei traiectorii eliptice), care poate avea valori întregi pozitive și nenule, $n = 1, 2, 3, \dots$; el a fost introdus de Bohr și indică starea energetică a electronului; stările energetice notate prin n sunt denumite niveluri energetice;

2) l - numărul cuantic unghiular, care determină forma orbitei (valoarea semiaxe mici a unei traiectorii eliptice); acest număr este legat de valoarea lui n și poate avea valori cuprinse între 0 și $n - 1$. Se notează subnivelurile energetice corespunzătoare fiecărei valori a numărului cuantic unghiular $l = 1, 2, 3, \dots$, cu o literă s, p, d, f, \dots , care este așezată după numărul cuantic principal n (de exemplu, nivelul energetic $2p$ corespunde numerelor cuantice $n=2$ și $l=1$); faptul că numărul cuantic l determină forma orbitalului este prezentat în figura 2.1. Se constată că orbitalii s (adică $l = 0$) au o simetrie sferică (fig. 2.1, a), în timp ce orbitalii de ordin superior p, d, \dots au forme mult mai complexe; de exemplu, orbitalii p sunt constituiți fiecare din doi lobi separați printr-un plan nodal, la nivelul căruia densitatea electronică este nulă (fig. 2.1, b). Caracterul orientat al orbitalilor p, d, f, \dots explică orientarea specifică a anumitor legături chimice.

3) m_l - numărul cuantic magnetic, care fixează orientarea orbitalului în spațiu; el poate avea valori întregi, cuprinse între $-l$ și $+l$. Valoarea lui m_l determină numărul de orbitali echivalenți pentru fiecare din subnivelurile energetice $s, p, d, f...$ Astfel, pentru subnivelul s (adică $l=0$), va corespunde $m_l=0$ și deci, nu există decât un singur orbital; în cazul orbitalului p (adică $l=1$), vor corespunde $m_l = -1, 0, +1$ și deci îi sunt specifici trei orbitali distincți p_x, p_y și p_z , care au planele nodale $[(y,z), (x,z), (x,y)]$, orientate perpendicular unele pe altele.

Fig. 2.1. Reprezentarea schematică a două tipuri de orbitali atomici:
a- orbitalul s ; b- orbitali p .



Primele trei numere, cantice n, l și m_l caracterizează deci dimensiunea, forma și orientarea orbitalilor. A fost necesar să se introducă și al patrulea număr cuantic m_s , care face referire la mișcarea de spin a electronului, care generează un câmp magnetic. Acesta se numește număr cuantic magnetic de spin și poate avea două valori determinate $\pm 1/2$, care sunt asociate momentului cinetic de spin al electronului.

Dacă regula lui Pauli arată că doi electroni nu pot avea identice cele patru numere cantice, regula lui Hund indică faptul că doi electroni care se găsesc pe același orbital au, în mod obligatoriu, spinii opuși. Acest fenomen stă la baza proprietăților magnetice ale materiei. Substanțele care au toți electronii împerecheați (cuplați) sunt diamagnetice, în timp ce atomii sau ionii care au unul sau mai mulți electroni neîmperecheați (necuplați) sunt paramagnetici. În majoritatea cazurilor, aceștia interacționează și provoacă forme mult mai complexe de magnetism, precum: feromagnetismul, ferimagnetismul și antiferomagnetismul (fig. 2.2).

În cazul materialelor feromagnetice (Fe, Co, Ni), momentele magnetice atomice sunt egale, cu orientare paralelă și în același sens. La materialele antiferomagnetice (Cr, Mn), aceste momente magnetice sunt egale, cu orientare paralelă, dar de sens opus. Dacă momentele magnetice atomice sunt inegale, de orientare paralelă și de sens opus, materialele vor avea un comportament ferimagnetic.

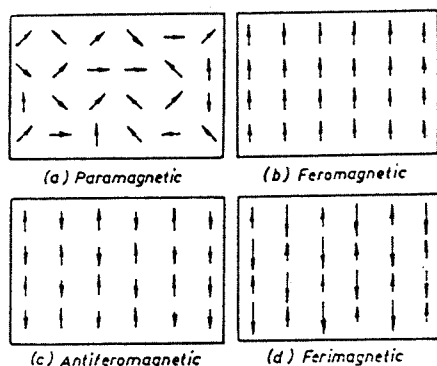


Fig. 2.2. Dispunerea momentului magnetic atomic de spin într-un cristal paramagnetic, feromagnetic, antiferomagnetic și ferimagnetic.

Ferimagnetismul este magnetismul unei clase particulare de materiale ceramice, numite ferite, care sunt combinații complexe de oxizi ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; etc). Majoritatea feritelor sunt utilizate ca magneți permanenți și au rol important în informatică, unde reprezintă materialele pentru stocarea informațiilor.

2.2. IONIZAREA, ELECTROAFINITATEA ȘI ELECTRONEGATIVITATEA ATOMILOR

Electronii periferici sunt, mai mult sau mai puțin, legați de atom, în funcție de gradul de ocupare a stratului electronic exterior. Acceptarea sau donarea unuia sau mai multor electroni transformă atomul neutru într-un ion negativ (anion) sau ion pozitiv (cation).

Esența formării unui cation depinde de energia de ionizare, adică de energia consumată pentru a extrage un electron de pe stratul de valență al atomului. Această energie sau potențial de valență se poate determina cu relația:

$$I = e \cdot U, \quad (2.2)$$

în care e reprezintă sarcina electronică elementară, iar U – potențialul de accelerare a electronilor care realizează ionizarea atomilor.

Energiile de ionizare primară, secundară, terțiară corespund extragerii primului, celui de-al doilea, respectiv, al treilea electron de pe stratul de valență.

Valoarea energiei de ionizare dă informații asupra tendinței atomilor de a ceda electroni și de a forma ioni pozitivi; astfel, cu cât valoarea energiei de ionizare este mai mică, cu atât tendința atomilor de a ceda electroni va fi mai mare. Potențialele de ionizare cele mai mici le au metalele alcaline (Li, Na, ...), iar cele mai mari corespund gazelor rare (He, Ne, Ar, ...).

Ușurința în formarea unui ion negativ (anion) este determinată de electroafinitatea atomului respectiv. Electroafinitatea (afinitatea pentru electroni)

reprezintă energia care se degajează când un atom acceptă un electron pe stratul său de valență.

Atât energia de ionizare cât și afinitatea pentru electroni au caracter calitativ, ele indicând tendința unor elemente de a deveni electropozitive (dacă donează ușor electroni) sau electronegative (dacă acceptă ușor electroni). Pentru a aprecia cantitativ această tendință a elementelor a fost introdusă noțiunea de electronegativitate.

Electronegativitatea este o caracteristică a elementelor, specifică procesului de formare a legăturilor chimice. Ea reprezintă o noțiune complexă, neexistând o metodă de determinare a valorii sale absolute.

Pentru a facilita caracterizarea comparativă a comportării atomilor, Pauling a introdus noțiunea de electronegativitate relativă, exprimată prin relația:

$$K = \frac{I_A - A_A}{I_{Li} - A_{Li}}, \quad (2.3)$$

în care I_A și A_A reprezintă potențialul de ionizare și electroafinitatea atomului considerat; I_{Li} și A_{Li} sunt energia de ionizare și afinitatea pentru electroni ale litiului.

În general, nemetalele (metaloizii) sunt puternic electronegative, având $K > 2$ ($2,1 \leq K \leq 4$), cel mai electronegativ fiind fluorul ($K_F = 4$). Metalele sunt mai puțin electronegative, având $K < 2$ ($0,7 \leq K \leq 2,1$), ele fiind considerate electropozitive. Cunoscându-se valorile electronegativității atomilor dintr-o combinație chimică, se poate aprecia tipul legăturii chimice care se va stabili între atomi.

2.3. LEGĂTURI CHIMICE INTERATOMICE. FORȚE ȘI ENERGII DE COEZIUNE INTERNĂ

Existența compușilor poliatomici stabili indică faptul că atomii sunt capabili să se unească pentru a forma agregate a căror energie este mult mai mică decât cea a atomilor separați. Legătura chimică este un concept indispensabil pentru a explica coeziunea materiei și ea are rol esențial la determinarea proprietăților materialelor.

Legăturile care se stabilesc între atomi pot fi grupate, din punctul de vedere al electronegativității acestora, în:

– legătura heteropolară, realizată între atomi cu electronegativitate de semne opuse: metal⁺ – metaloid⁻ ;

– legătura homopolară, realizată între atomi cu electronegativitate de același tip: metal⁺ – metal⁺, respectiv metaloid⁻ – metaloid⁻.

Factorii care determină starea de agregare a materialelor sunt: natura și intensitatea forțelor interatomice, temperatura și presiunea.

Forțele de interacțiune dintre atomi pot fi de natură electrică, magnetică și gravitațională, însă, dintre acestea, numai cea electrică este de același ordin de mărime cu energia de sublimare, celelalte două fiind mult mai mici, de obicei, neglijabile.

Forța totală de interacțiune de natură electrică reprezintă suma forțelor de atracție și de respingere dintre atomi și poate fi determinată cu relația:

$$F_t = F_a + F_r = -\frac{A}{r^M} + \frac{B}{r^N}, \quad (2.4)$$

în care: r – este distanța interatomică; A – constanta forței de atracție; B – constanta forței de respingere; M și N – constante care depind de tipul legăturii dintre atomi.

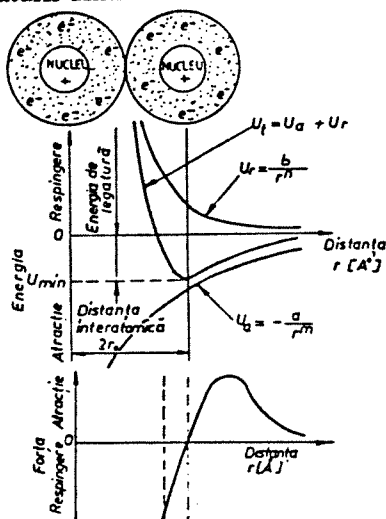


Fig. 2.3. Energia și forța de interacțiune dintre atomi.

Forța de atracție F_a este predominantă când distanța dintre atomi este mare, în timp ce forța de respingere F_r crește în intensitate o dată cu reducerea distanței interatomice. La o anumită distanță r_0 dintre atomi, forțele de atracție și de respingere devin egale, iar atomii se află în poziție de echilibru (fig. 2.3). Distanței de echilibru îi corespunde anularea forței totale de interacțiune F_t , condiție din care se poate calcula valoarea acesteia cu relația:

$$r_0 = \left(\frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{N-M}}. \quad (2.5)$$

Prin integrarea funcției F , ce definește forța de interacțiune, se va obține energia potențială de interacțiune și anume:

$$U_p = \int F(r)dr = \int \left(-\frac{A}{r^M} + \frac{B}{r^N}\right)dr = -\frac{A}{M-1} \cdot \frac{1}{r^{M-1}} + \frac{B}{N-1} \cdot \frac{1}{r^{N-1}} + C. \quad (2.6)$$

Pentru $r = r_0$ energia de interacțiune dintre atomi are valoare minimă, în timp ce pentru $r \rightarrow \infty$, energia $U_p = 0$ și deci $C = 0$. Notându-se $\frac{A}{M-1} = a$;

$\frac{B}{N-1} = b$; $m = M-1$ și $n = N-1$ se va obține pentru energia potențială următoarea relație de calcul:

$$U_p = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \quad (2.7)$$

Prin anularea derivatei în raport cu r a relației de definiție a energiei potențiale, se va determina valoarea minimă a acestei energii, numită energie de coeziune sau energie de disociere, astfel:

$$\left(\frac{dU_p}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{ma}{r_0^{m+1}} - \frac{nb}{r_0^{n+1}} = 0, \quad (2.8)$$

de unde :

$$b = \frac{m}{n} a r_0^{n-m} \quad (2.9)$$

și deci energia potențială corespunzătoare distanței de echilibru r_0 va fi:

$$U_{min} = U_p(r_0) = U_c = -\frac{a}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right). \quad (2.10)$$

Valoarea energiei minime de interacțiune dintre atomi, este specifică fiecărui tip de legătură interatomică, (tabelul 2.1).

Tabelul 2.1

Valoarea energiei de coeziune pentru diferite tipuri de legături chimice

Tipul legăturii chimice	Energia de coeziune (kJ / mol)
Ionică	150 - 370
Covalentă	125 - 300
Metalică	25 - 200
Van der Waals	< 10

În ceea ce privește ceilalți factori care determină starea de agregare, se constată că presiunea se adaugă forțelor care tind să apropie atomii, în timp ce creșterea temperaturii duce la creșterea energiei cinetice a sistemului. Dacă energia de vibrație a atomilor depășește U_{min} , forțele de atracție nu mai sunt capabile să mențină coeziunea interatomică. Rezultă că unui material cu punct de topire înalt sau cu punct de fierbere înalt îi vor corespunde forțe de atracție intense.

2.3.1. LEGĂTURI INTERATOMICE PRINCIPALE

2.3.1.1. LEGĂTURA HETEROPOLARĂ SAU LEGĂTURA IONICĂ

Legătura ionică a cărei esență a fost explicată de Kossel se realizează între atomi cu diferență mare a electronegativității și constă în atracția electrostatică dintre ionii pozitivi (metal $^+$) și negativi (metaloïd $^-$), obținuți prin cedarea și acceptarea de electroni, ca urmare a tendinței de formare a unui octet pe stratul de valență (configurație electronică exterioară stabilă), fig. 2.4.

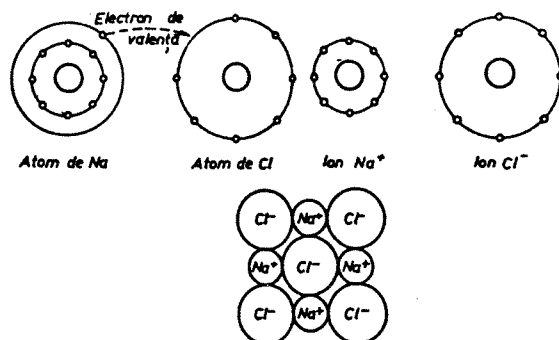


Fig. 2.4. Formarea legăturii ionice într-un cristal de NaCl.

Prin transferul de electroni, ambii atomi devin ioni cu sarcini electrice de semn contrar. Electronii fixați prin legătură ionică nu pot fi dirijați prin aplicarea unei diferențe de potențial, fapt pentru care materialele care prezintă o astfel de legătură au conductivitatea electrică foarte scăzută. Forțele de legătură de natură ionică conferă duritate mare, fragilitate accentuată și absența plasticității.

Legătura ionică nu este orientată, deoarece câmpul de atracție dintre ioni are o simetrie sferică. Această legătură este specifică halogenurilor alcaline (NaCl, KCl, ...) și alcalino-pământoase ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$; ...), precum și la majoritatea oxizilor (ceramici), cum ar fi MgO, CaO, ...

2.3.1.2. LEGĂTURA HOMOPOLARĂ

a) *Legătura covalentă metaloid-metaloid* se bazează pe punerea în comun de electroni de valență între doi sau mai mulți atomi vecini electronegativi, în scopul realizării unei configurații electronice exterioare stabile.

Ea este bazată pe existența unor forțe de interacțiune de tip cuantic și este specifică formării moleculelor de H_2 , Cl_2 , N_2 a cristalelor de diamant și de bor.

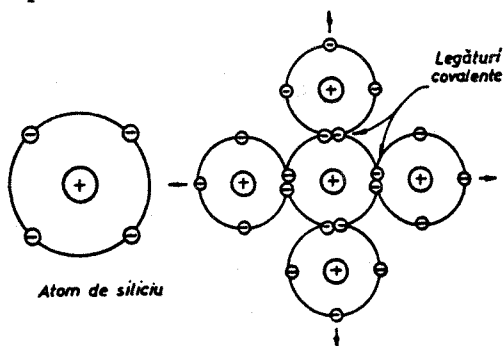


Fig. 2.5. Realizarea legăturii covalente în cazul siliciului (fiecare atom de siliciu este legat de patru atomi vecini prin patru legături covalente).

Pentru a se forma legături covalente atomii trebuie să fie aranjați astfel încât să permită stabilirea unor relații direcționale între ele. În cazul siliciei (SiO_2), acest aranjament are forma unui tetraedru cu unghiurile de aproximativ 109° între legăturile covalente realizate (fig. 2.6).

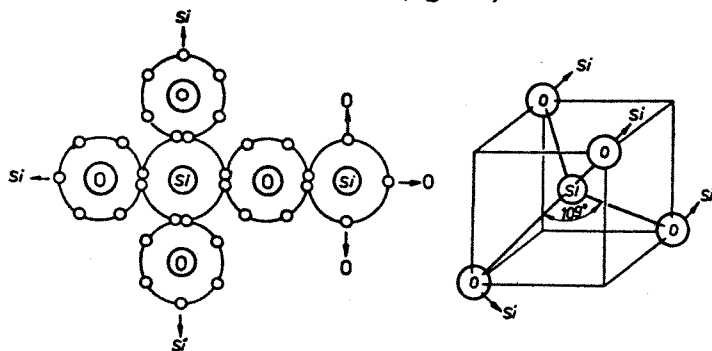


Fig. 2.6. Structura tetraedrică a siliciei (SiO_2).

Legătura covalentă conferă cristalelor duritate accentuată, fragilitate, punct de topire înalt, absența conductivității electrice, materialele fiind izolatoare.

Covalența este specifică elementelor din partea dreaptă a tabelului periodic, care au atomi cu un număr mare de electroni de valență.

b) Legătură metalică: metal⁺ – metal⁺. În acest caz, legătura dintre atomi este determinată de punerea în comun a unor electroni de valență. Spre deosebire de legătura covalentă, unde colectivizarea electronilor de valență se realizează între doi atomi vecini, în cazul legăturii metalice, colectivizarea electronilor se realizează între toți atomii care formează cristalul. Acești electroni se pot deplasa liber în cristal, nefiind sub atracția unui nucleu bine determinat și vor forma așa numitul „gaz electronic” sau „nor electronic”.

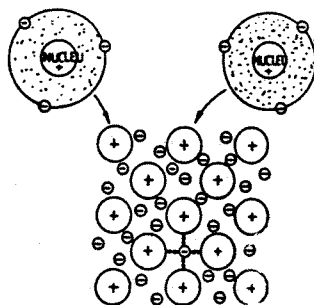


Fig. 2.7. Legătura metalică și „norul de electroni”

Se poate spune astfel că metalele sunt formate din ioni pozitivi (așezați în nodurile rețelei cristaline) și gazul de electroni. Între electronii liberi și ioni, există forțe electrostatice de atracție.

2.3.2. LEGĂTURI INTERATOMICE SECUNDARE. LEGĂTURA VAN DER WAALS

Dacă legăturile interatomice principale provoacă deplasări importante ale electronilor periferici ai atomilor, legăturile secundare nu cauzează decât modificări minime ale poziției electronilor de valență. Forțele de legătură secundare rezultă în principal din interacțiunile electrostatice dintre dipolii electrici.

Legăturile secundare au fost introduse de Van der Waals pentru a explica lichefierea elementelor gazoase, fapt pentru care se numesc în mod obișnuit forțe Van der Waals.

Cristalele care prezintă acest tip de legături interatomice se caracterizează prin puncte de topire foarte scăzute, fiind numite cristale moleculare, și reprezintă materiale organice. Legăturile moleculare care intervin în cazul acestor substanțe le asigură coeziunea intermoleculară.

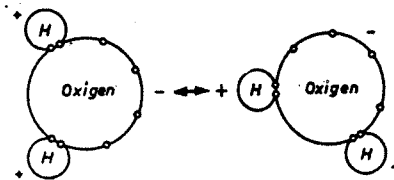


Fig. 2.8. Legătura Van der Waals reprezentată prin legătura de hidrogen în molecula de apă.

Natura legăturilor interatomice determină în mare parte proprietățile fazelor condensate (solidă și lichidă). Astfel, ductilitatea metalelor rezultă în principal din caracterul izotrop al legăturii metalice. Fragilitatea unui număr mare de materiale aflate în stare solidă, organice sau ceramice, este determinată de caracterul orientat al legăturii covalente sau iono-covalente care face dificilă deformarea plastică a acestor materiale la temperatura ambiantă.

Numeroase proprietăți fizice, precum conductivitatea electrică, luciul sau transparența, sunt direct legate de mobilitatea electronilor. În acest sens, razele de lumină, ca unde electromagnetice, sunt reflectate la interacțiunea cu norul electronic al materialelor metalice. Aceasta conduce la opacitatea metalelor și luciul suprafeței lor, dacă aceasta nu este oxidată.

CAPITOLUL 3

STRUCTURA ȘI ORGANIZAREA STĂRII SOLIDE

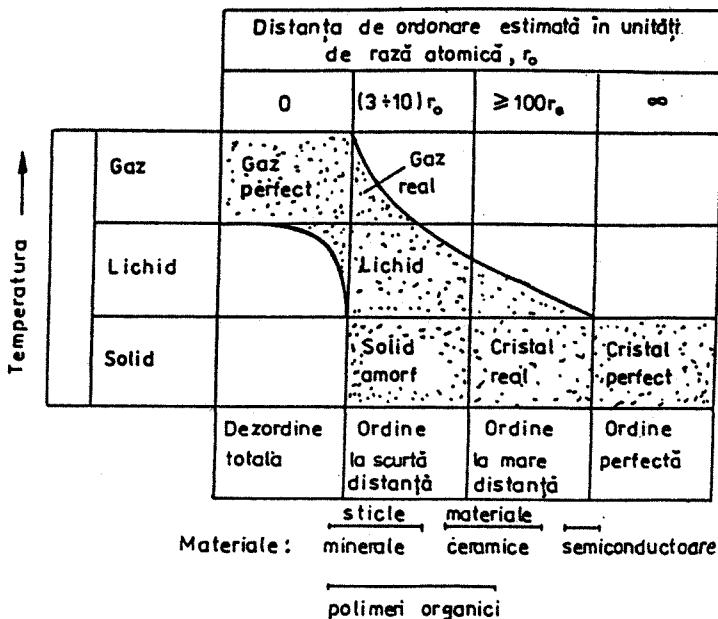
3.1. STĂRILE FIZICE ALE MATERIALELOR

3.1.1. ORDINEA ȘI DEZORDINEA

Starea fizică a unei substanțe (solidă, lichidă, gazoasă) este determinată de echilibrul dintre energia sa de coeziune, care apropie atomii și energia termică, care tinde să-i depărteze. Energia termică este proporțională cu temperatura ($E_t = k_B \cdot T$), în timp ce energia de coeziune este, într-o primă aproximație, independentă de aceasta. Astfel se explică tranziția structurilor și a stărilor materiei cu temperatura (tabelul 3.1).

Tabelul 3.1

Evoluția gradului de ordonare a atomilor cu creșterea temperaturii



Starea gazoasă reprezintă o formă complet dezordonată a materiei, limita sa fiind reprezentată prin gazul perfect, situație în care se pot neglija interacțiunile dintre molecule. Proprietățile fizice (compresibilitatea, conductivitatea termică) depind numai de energia termică (cinetică) a atomilor sau moleculelor. Într-un gaz perfect, poziția unui atom sau a unei molecule este independentă de poziția unui alt atom sau molecule luate ca referință.

Dacă energia termică este scăzută, mișcările de translație a atomilor sunt dificile. Astfel, se diminuează energia potențială a sistemului și elementele constitutive ale materiei au tendința să se organizeze, ajungându-se în mod treptat la starea solidă cristalină care reprezintă forma cea mai ordonată.

Starea lichidă constituie o stare intermediară între starea gazoasă și cea solidă cristalină. Dacă se examinează structura lichidelor prin difracție cu raze X, se constată că numai primii vecini ai unui atom sau moleculă date au o poziție bine determinată, vecinii de ordinul doi sau trei nemaifiind bine localizați. Rezultă astfel că lichidele sunt caracterizate prin ordine la scurtă distanță.

Acest aranjament parțial dezordonat (structură amorfă) este datorat prezenței spațiilor libere care sunt caracterizate prin mobilitate foarte mare, comparabilă cu mișcarea browniană a atomilor sau moleculelor dintr-un gaz.

3.1.2. ARANJAMENTUL ATOMILOR ÎN SOLIDE

În cazul unui cristal perfect sau ideal, aranjamentul regulat al atomilor se extinde pe o distanță foarte mare, definind astfel ordinea la mare distanță sau ordinea îndepărtată.

Un cristal este caracterizat printr-un aranjament regulat și periodic al atomilor, legați între ei prin forțe de coeziune. Spre deosebire de cristalul ideal, caracterizat printr-o structură regulată și periodică, în majoritatea materialelor cristaline reale, se va constata prezența unui număr mare de defecte sau imperfecțiuni, având diferite dimensiuni.

Materialele cristaline există sub formă monocristalină sau policristalină. Metalele, numeroasele materiale ceramice și polimerii au structura policristalină, realizată dintr-o multitudine de microcristale (grăunți cristalini sau cristalite), unite între ele prin zone mai puțin ordonate, numite limite de gărunți, (fig.3.1).

Modificând această microstructură policristalină este posibil să se schimbe considerabil comportamentul materialelor. Astfel, o micșorare a dimensiunii grăunților va conduce la îmbunătățirea rezistenței mecanice a materialului.

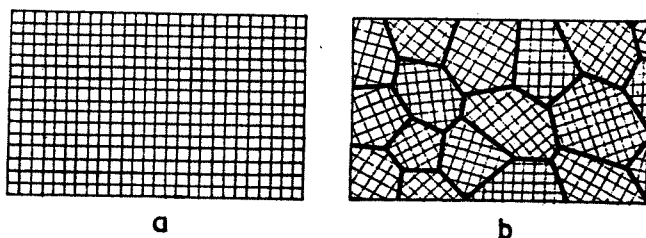


Fig. 3.1. Reprezentarea schematică a unui cristal:

a - cristal unic (monocristal); *b* - structură policristalină (ansamblu de grăunți cristalini și limitele dintre aceștia).

Ordinea la mare distanță a materialelor mono- sau policristaline poate fi însă absentă la un număr mare de materiale. Este cazul sticlelor minerale, al majorității polimerilor organici și al unor aliaje metalice răcite rapid, care prezintă gama materialelor metalice amorse. Dar starea vitroasă (sticlă metalică) este o formă instabilă a materiei care tinde să se transforme în stare cristalină, dacă condițiile termodinamice devin favorabile.

Din punctul de vedere al tendinței de cristalizare, materialele ceramice se situează între metale și polimeri. Se întâlnesc materiale ceramice cristaline, reprezentate prin majoritatea oxidurilor, precum și ceramice cu structură vitroasă. În prezent, termenul de „sticlă” caracterizează structura unui mare număr de sticle amorse, care nu prezintă însă în mod obligatoriu transparență; astfel, se fabrică nu numai sticle minerale și sticle organice (de exemplu, plexiglasul), dar și sticle metalice.

3.2. DESCRIEREA STĂRII CRISTALINE

3.2.1. REȚELE ȘI STRUCTURI CRISTALINE

Materialele solide cristaline sunt caracterizate printr-un ansamblu de atomi aranjați periodic pe cele trei direcții ale spațiului, într-o ordine care definește structura cristalină.

La baza descrierii structurii cristaline stau două noțiuni fundamentale: rețeaua cristalină și baza (motivul).

Rețeaua cristalină directă (există și rețea reciprocă) este obținută prin translația în spațiu după trei vectori necoplanari \vec{a}_1 , \vec{a}_2 și \vec{a}_3 a unui număr infinit de puncte, numite noduri. Această rețea va reda periodicitatea repetării în spațiu a diferitelor particule materiale, a unor grupări de astfel de particule sau a locurilor „vacante” dintre ele.

Poziția unui nod din rețeaua directă, în raport cu o origine, este dată prin vectorul de poziție \vec{R} ;

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3; \quad n_i (i = 1, 2, 3) \in \mathbb{N}. \quad (3.1)$$

În funcție de tipul rețelei cristaline vectorii \vec{a}_i sunt orientați sub unghiurile α_i ($i = 1, 2, 3$), de mărimi diferite.

O rețea cristalină poate fi exprimată nu numai vectorial ci și sub formă matriceală. Pentru aceasta, se consideră descompunerea vectorilor \vec{a}_i după versorii $\vec{i}_1, \vec{i}_2, \vec{i}_3$ aparținând unui sistem de axe triortogonal:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= a_{11} \vec{i}_1 + a_{12} \vec{i}_2 + a_{13} \vec{i}_3 \\ \vec{a}_2 &= a_{21} \vec{i}_1 + a_{22} \vec{i}_2 + a_{23} \vec{i}_3 \\ \vec{a}_3 &= a_{31} \vec{i}_1 + a_{32} \vec{i}_2 + a_{33} \vec{i}_3 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Cele nouă componente scalare a_{ij} ($i = 1 \dots 3, j = 1 \dots 3$) au proprietatea de a defini complet rețeaua cristalină sub forma matricei:

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Baza sau motivul structurii cristaline reprezintă unitatea structurală prin a cărei repetare, după nodurile rețelei cristaline, va fi generat cristalul. Baza poate fi monoatomică sau din o grupare din mai mulți atomi prezentând orientare și geometrie proprii bine determinat.

Structura cristalină se obține prin atașarea bazei de atomi la fiecare nod al rețelei cristaline, (fig. 3.2).

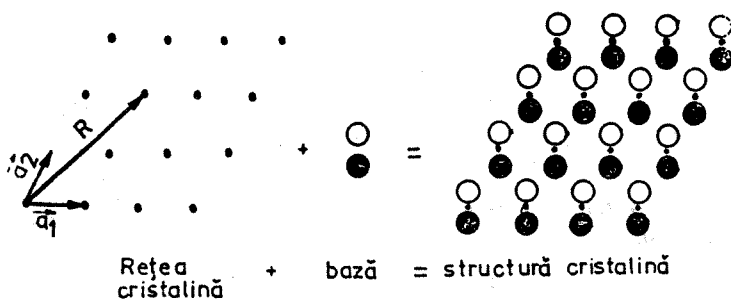


Fig. 3.2. Reprezentarea schematică a modului de formare a structurii cristaline.

3.2.2. CELULE ELEMENTARE. CELULE PRIMITIVE

Celulele elementare reprezintă ansamblul cel mai mic de noduri cu care se poate obține întreaga rețea cristalină prin operația de translație. Celulele elementare se construiesc pe vectorii fundamentali de translație, forma și dimensiunile acestora fiind date de valoarea absolută a vectorilor fundamentali \vec{a}_i și de unghiurile α_i dintre ei.

O celulă elementară poate avea noduri în colțuri, la intersecția diagonalelor spațiale, cât și la intersecția diagonalelor diferitelor fețe.

Celulele care conțin noduri numai în colțuri se numesc celule primitive; pe o celulă primitivă revine întotdeauna un singur atom întreg (fig. 3.3).

Celulele care conțin și alte noduri decât cele din colțuri se numesc neprimitive sau complexe. De exemplu, celulele cu fețe centrate au câte un nod și la intersecția diagonalelor fețelor iar celulele cu volum centrat au câte un nod și la intersecția diagonalelor spațiale (fig. 3.4).

Pe lângă celula primitivă, cu valoare minimă

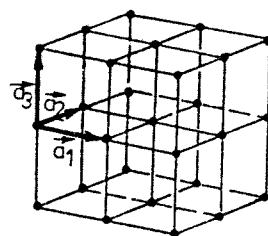


Fig. 3.3. Celula primitivă într-o rețea cristalină.

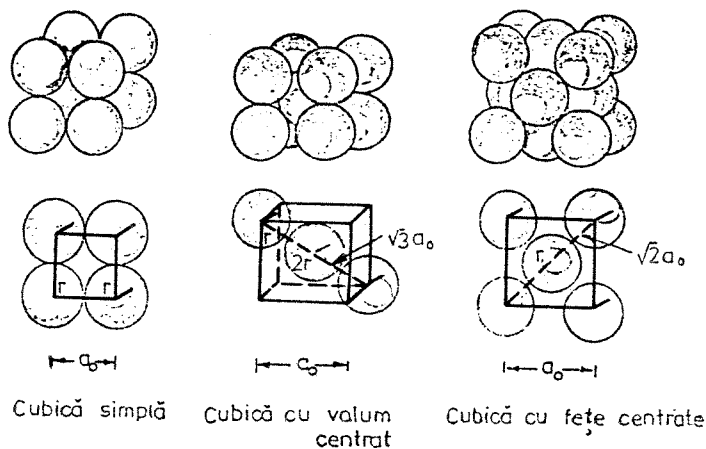


Fig. 3.4. Celule aparținând sistemului cubic: celulă primitivă P, celulă cubică cu volum centrat I și celulă cubică cu fețe centrate F.

de noduri, construită pe vectorii fundamentali de translație, mai există un alt tip de celulă primitivă numită celulă Wigner – Seitz. În cazul plan, aceasta se realizează ducându-se drepte mediatoare pe segmentele care unesc un nod dat cu nodurile vecine de același ordin (fig. 3.5).

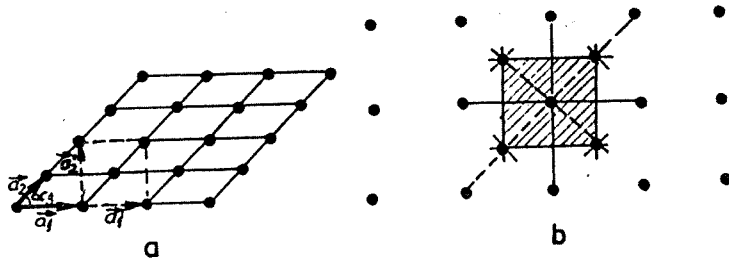


Fig. 3.5. Construirea unei celule primitive Wigner -Seitz într-o rețea cristalină plană:
a – celulă primitivă clasică; *b* – celulă Wigner -Seitz.

În jurul acestui nod al rețelei plane, se delimitează un poligon închis care are suprafața egală cu cea a celulei primitive clasice și care conține un singur nod întreg.

Numărul de noduri întregi care aparțin unei celule elementare din sistemul cubic poate fi calculat cu relația:

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8}, \quad (3.4)$$

în care: N_i este numărul de noduri din interiorul celulei, N_f – numărul de noduri de pe fețe, iar N_c – numărul de noduri din colțurile celulei.

3.2.3. SIMETRIA REȚELEI CRISTALINE

Caracteristica fundamentală a oricărei rețele cristaline periodice este simetria. Cristalele le sunt proprii două tipuri de simetrii: una a formelor exterioare, numită macrosimetrie, și alta a rețelei cristaline, numită microsimetrie. Corelația dintre acestea este dată de faptul că microsimetria determină macrosimetria.

Atât macrosimetria, cât și microsimetria sunt caracterizate prin operații de simetrie simple sau compuse, cărora le corespund elemente de simetrie specifice.

Elementele de simetrie exterioară ale unui cristal pot să apară singure sau combinate. O combinație distinctă de elemente de simetrie se numește formulă de simetrie. Este posibil ca aceeași formulă de simetrie să aparțină mai multor cristale. Totalitatea cristalelor caracterizate de aceeași formulă de simetrie formează o clasă de simetrie. Există 32 de clase de simetrie în care sunt grupate cele 48 de cristale simple. Cele 32 de clase de simetrie sau grupuri punctuale de simetrie, se pot grupa la rândul lor în 7 sisteme cristalografice, numite și singonii.

În cazul microsimetriei, se definește noțiunea de rețea Bravais ca fiind ansamblul de particule identice și la fel distribuite care posedă toate elementele simetriei de translație a cristalului.

În funcție de valorile vectorilor fundamentali de translație \vec{a}_i , și a unghiurilor α_i dintre ei, combinațiile posibile de egalități și inegalități dintre aceste elemente permit existența a 14 tipuri distincte de rețele Bravais spațiale sau 5 tipuri de rețele Bravais plane (tabelul 3.2).

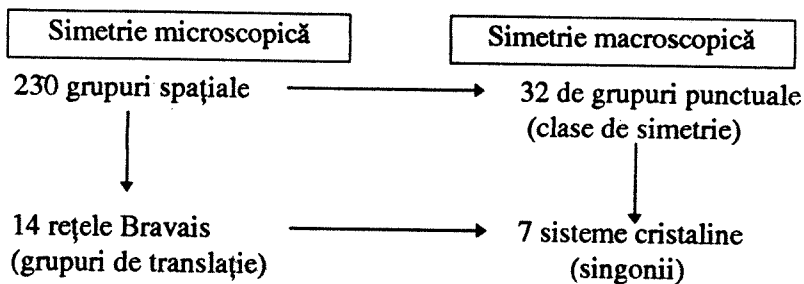
Tabelul 3.2

Sisteme și rețele cristaline

Sistemul cristalin	Relații între parametrii rețelei cristaline	Rețele Bravais specifice
Cubic	$a_1 = a_2 = a_3 = a$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$	- simplă - cu volum centrat - cu fețe centrate
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$	- simplă - cu volum centrat
Rombic (ortorombic)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$	- simplă - cu volum centrat - cu baze centrate - cu fețe centrate
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ; \alpha_3 = 120^\circ$	- simplă
Romboedric	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$	- simplă
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ; \alpha_3 \neq 90^\circ$	- simplă - cu baze centrate
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3 \neq 90^\circ$	- simplă

Ca și în cazul simetriei macroscopice, operațiile de simetrie microscopică se pot întâlni simple sau combinate. Fiecare combinație de elemente de microsimitrie se numește grup spațial de simetrie, iar acțiunea lui asupra unui grup determinat de atomi are ca efect reproducerea acestuia. Toate tipurile de structuri cristaline corespund la 230 de grupuri spațiale.

Dependența reciprocă dintre microsimitrie și macrosimitrie poate fi reprezentată schematic în modul următor:



3.2.4. STRUCTURI METALICE TÎPICE. ALOTROPIA METALELOR

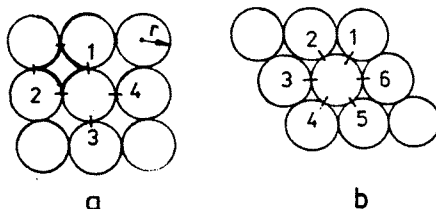
Pentru a forma o imagine asupra structurii ordonate a materialelor, se recurge la modele în care atomii sunt reprezentați prin sfere egale și incompresibile.

La aranjarea sferelor într-un singur strat (în plan), sunt posibile două cazuri:

– când o sferă are 4 puncte de contact, câte unul cu fiecare din cele 4 sfere vecine; între sfere se formează interstiții pătratice, iar celula primitivă bidimensională realizată va fi un pătrat cu latura $a = 2r$ (r - raza sferei), (fig. 3.6, a);

– cazul când o sferă dată este în contact cu 6 sfere vecine; între sfere se formează interstiții triunghiulare iar celula primitivă bidimensională va fi un romb cu latura $a = 2r$, (fig. 3.6, b).

Fig. 3.6. Posibilități de aranjare ordonată a atomilor într-un plan:
a - formarea unei celule primitive bidimensionale cu interstiții pătratice; b - formarea unei celule primitive bidimensionale cu interstiții rombice.



Suprapunându-se pe verticală straturi succesive caracterizate prin cele două tipuri de aranjamente plane, se vor obține structurile spațiale. Sferele primului strat sunt notate cu A , sferele stratului doi cu B , iar sferele celui de-al treilea strat, cu C . Pentru aceste ultime sfere există două variante de dispunere: sfere B suprapuse peste golurile dintre sferele primului strat, obținându-se o alternanță în plasarea atomilor pe straturi succesive de tip $AB AB AB \dots$, sau poziționarea sferelor C peste golurile dintre sferele stratului 2, sfere B , care la rândul lor se suprapun peste golurile existente între sferele primului strat – în acest mod se va obține o împachetare de tip $ABC ABC \dots$

Dacă se examinează sistemul periodic al elementelor se constată că 15 metale cristalizează în rețea c.v.c. (Fe_{α} , Ti_{β} , W , Mo , Nb , Ta , K , Na , V , Cr , Zr), 15 metale au rețea c.f.c. (Fe_{γ} , Cu , Al , Au , Ag , Pb , Ni , Pt) și 25 de metale au rețea h.c. (Ti_{α} , Mg , Zn , Be , Co , Cd , ...); mult mai rar se întâlnesc rețelele tetragonală, rombică, romboedrică și monoclinică.

Unele metale pot prezenta două sau mai multe rețele cristaline diferite, stabile pe anumite intervale de temperaturi; această proprietate se numește alotropie. Rețelele cristaline specifice reprezintă formele alotropice ale metalului, iar trecerea de la o formă alotropică la alta se numește transformare alotro-

pică sau polimorfică. O transformare alotropică este monotropă dacă ea are caracter ireversibil (de exemplu polimorfismul carbonului între structura cubică a diamantului și cea hexagonală a grafitului α), în timp ce o transformare reversibilă – determinată de condițiile de presiune și temperatură – este numită enantiotropă. Majoritatea metalelor care prezintă transformări alotropice aparțin grupelor secundare ale sistemului periodic – metale de tranziție, lantanide și actinide.

Aliajele metalice care prezintă transformări alotropice pot fi prelucrate prin diferite tratamente termice, existând astfel posibilitatea ca prin răcire rapidă să/ se păstreze la temperaturi joase forma alotropică specifică temperaturilor înalte sau conținutul de elemente de aliere de la aceste temperaturi.

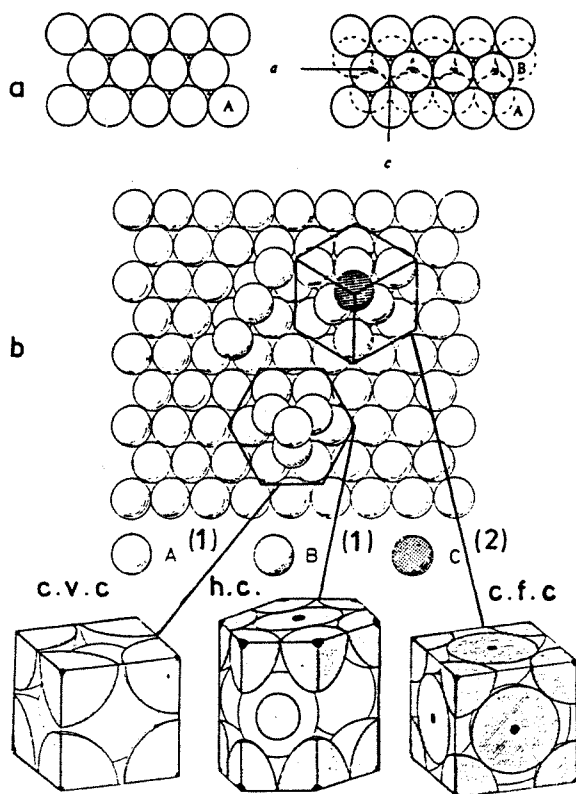


Fig. 3.7. Împachetări compacte de sfere rigide:
a – împachetare compactă în două plane succesive (AB...); *b* – împachetare compactă în trei plane succesive: 1 – ordine de împachetare AB AB AB ... (corespunzătoare celulelor c.v.c. și h.c.) 2 – ordine de împachetare ABC ABC ABC ... (corespunzătoare celulei c.f.c.).

3.2.5. COMPACTITATEA REȚELEI CRISTALINE

Compactitatea unei rețele cristaline se poate aprecia prin numărul de coordinație și prin gradul de compactitate. Numărul de coordinație C reprezintă numărul de atomi vecini care înconjoară un atom dat, aflați la distanță minimă și egală de acesta. Gradul de compactitate φ reprezintă raportul dintre volumul efectiv ocupat de atomii unei celule elementare și volumul celulei:

$$\varphi = \frac{\text{(numărul de atomi ai celulei elementare)} \cdot \text{(volumul fiecărei specii de atomi)}}{\text{volumul celulei elementare}} \quad (3.5)$$

Considerându-se că atomii sunt reprezentați prin sfere rigide și incompresibile, tangente de-a lungul diagonalelor celulei elementare, se poate calcula gradul de compactitate (tabel 3.3).

Tabelul 3.3

Gradul de compactitate al unor celule elementare

Celula elementară	Parametrul celulei elementare – a_0 , exprimat în funcție de raza atomică – r	Numărul de coordinație, C	Gradul de compactitate, φ
c.s.	$a_0 = 2r$	6	0,52
c.v.c.	$a_0 = 4r/\sqrt{3}$	8	0,68
c.f.c.	$a_0 = 4r/\sqrt{2}$	12	0,74
h.c.	$a_0 = 2r$ $c_0 = 1,633 a_0$	12	0,74

În legătură cu compactitatea unei rețele cristaline se află și densitatea unui metal, care poate fi determinată cu relația:

$$\rho = \frac{(\text{nr. de atomi ai celulei elementare}) \cdot (\text{masa atomică a fiecărei specii de atomi})}{(\text{volumul celulei elementare}) \cdot (\text{nr. lui Avogadro} - N_A)} \quad (3.6)$$

3.2.6. PUNCTE, DIRECȚII ȘI PLANE CRISTALOGRAFICE

Punctele sau nodurile unei celule elementare (respectiv ale rețelei cristaline) reprezintă pozițiile în care vor fi plasați atomii sau grupurile de atomi ai bazei pentru a forma structura cristalină.

Poziția unui astfel de punct se exprimă în cadrul unui sistem de axe $Oxyz$, căruia i s-a stabilit valoarea distanței interatomice (parametrul de rețea) pentru fiecare axă în parte (fig. 3.8).

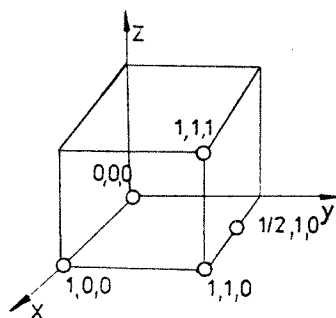


Fig. 3.8. Coordonatele unor noduri aparținând unei celule elementare cubice.

Prin nodurile unei rețele cristaline se pot trasa direcții și plane cristalografice, fiecare având o orientare definită în spațiu.

Orientarea unei direcții într-o rețea cristalină poate fi definită cu ajutorul coordonatelor a două puncte care îi aparțin. Coordonatele $[uvw]$ exprimate prin cele mai mici numere întregi reprezintă indicii cristalografici ai direcției respective (fig. 3.9); indicii negativi se scriu barați superior $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$.

Direcțiile cristalografice paralele au aceiași indici. Direcțiile cristalografice legate

între ele prin relații de simetrie (de exemplu, diagonalele celulei cubice) formează o familie de direcții $\langle uvw \rangle$. Diferite direcții aparținând familiei se vor obține prin permutarea celor trei indici; astfel, familia $\langle 110 \rangle$ va conține următoarele 12 direcții cristalografice:

$$\langle 111 \rangle = \begin{bmatrix} [110]; \\ [101]; \\ [011]; \end{bmatrix}; \begin{bmatrix} [1\bar{1}0]; \\ [10\bar{1}]; \\ [0\bar{1}1]; \end{bmatrix}; \begin{bmatrix} [\bar{1}\bar{1}0]; \\ [\bar{1}0\bar{1}]; \\ [0\bar{1}\bar{1}]; \end{bmatrix}; \begin{bmatrix} [\bar{1}10]; \\ [\bar{1}01]; \\ [0\bar{1}1]; \end{bmatrix}$$

Pentru determinarea planelor cristalografice se utilizează sistemul de notare cu indici Miller ($h k l$). Indicii cristalografici ($h k l$) reprezintă valorile inverse ale segmentelor determinate de plan pe axele de coordonate, segmente măsurate în parametri de rețea ai fiecărei axe (fig. 3.10).

Din figura 3.10, se constată că indicii cristalografici ai planului (ABC) sunt:

$$h = \frac{1}{OA} = \frac{1}{3a};$$

$$k = \frac{1}{OB} = \frac{1}{2b};$$

$$l = \frac{1}{OC} = \frac{1}{6c}.$$

Dacă am considera că planul (ABC) aparține sistemului cubic, atunci $a = b = c$, iar indicii Miller ai acestuia vor fi:

$$(hkl) = \left(\frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{1}{6} \right) = \left(\frac{2}{6} \frac{3}{6} \frac{1}{6} \right) = (231).$$

Când un plan este paralel cu una dintre axele de coordonate, indicele Miller corespunzător va fi egal cu zero ($\frac{1}{\infty} \rightarrow 0$).

Planele cristalografice legate prin relații de simetrie formează o familie de plane $\{h k l\}$. Indicii Miller ai oricărui plan aparținând familiei se obțin prin

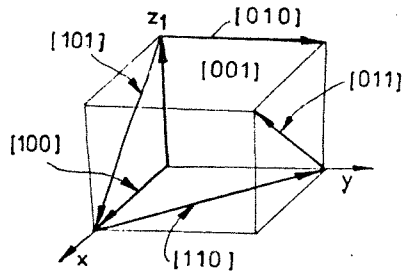


Fig. 3.9. Direcții cristalografice aparținând familiilor $\langle 100 \rangle$ și $\langle 110 \rangle$.

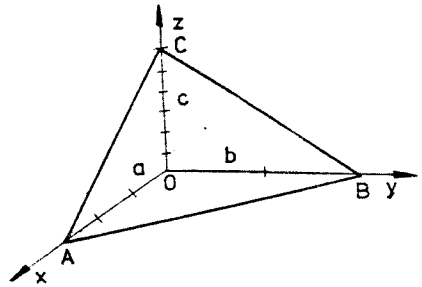


Fig. 3.10. Determinarea indicilor Miller ai planului cristalografic (ABC).

permutarea pozițiilor succesive ale acestora; astfel, familiile de plane cristalografice $\{100\}$ și $\{110\}$ vor conține 6, respectiv 12 plane:

$$\{100\} = \begin{pmatrix} 100 \\ \bar{1}00 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 010 \\ 0\bar{1}0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 001 \\ 00\bar{1} \end{pmatrix}$$

$$\{110\} = \begin{pmatrix} 110 \\ \bar{1}\bar{1}0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 101 \\ 10\bar{1} \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 011 \\ 0\bar{1}\bar{1} \end{pmatrix}$$

Între planele paralele și vecine se poate determina distanța interplanară d , măsurată pe perpendiculara lor comună. Pentru sistemul cubic, această distanță se poate calcula cu relația:

$$d_{hkl} = a_0 / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}, \quad (3.7)$$

în care a_0 este parametrul rețelei cristaline, iar h, k, l sunt indicii Miller ai planelor considerate.

3.3. ANIZOTROPIA METALELOR

Planele și direcțiile cristalografice nu sunt echivalente, ele deosebindu-se după orientare și densitate de atomi. Direcțiile și planele cristalografice cu cea mai compactă împachetare de atomi sunt prezentate în tabelul 3.4.

Tabelul 3.4

Direcții și plane cristalografice cu cea mai mare compactitate de atomi

Elementele cristalografice	Celula elementară			
	Cubică simplă	c.v.c.	c.f.c.	h.c.
Direcțiile cristalografice	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$ $\langle 110 \rangle$
Planele cristalografice	-	-	{111}	(0001) (0002)

Deoarece proprietățile fizice și mecanice depind de modul de distribuire a atomilor, deci și de distanțele dintre ei, rezultă că toate cristalele sunt anizotrope, adică proprietățile lor sunt dependente de direcția cristalografică. De exemplu, valorile modulului de elasticitate longitudinal al unor materiale sunt date în tabelul 3.5.

Variația modului de elasticitate cu direcția cristalografică

Valori ale modului de elasticitate ($E \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$)	Materialul						
	Al	Cu	Fe	Nb	W	MgO	NaCl
Pentru direcția [100]	9,2	9,7	19,1	22,0	59,2	35,6	6,3
Pentru direcția [111]	11,0	27,8	40,4	11,8	59,2	48,7	4,7
Valori aleatoare	10,0	18,1	30,0	14,9	59,2	45,0	5,3

Deoarece materialele amorfe nu sunt caracterizate prin dispuneri ordonate ale atomilor, ele sunt considerate izotrope. Experiențele arată că și materialele metalice pot prezenta o anumită izotropie care face însă referire la orientarea absolut întâmplătoare a grăunților cristalini. În acest mod, proprietățile agregatului cristalin vor avea caracter izotrop, deși fiecare grăunte cristalin în parte este anizotrop. Astfel, se stabilește cvasiizotropia metalelor. Dacă o parte a grăunților cristalini primesc o orientare comună, atunci cvasiizotropia se reduce parțial și corpul devine anizotrop și din acest punct de vedere. Orientarea preferențială se numește textură și ea se poate obține prin dirijarea procesului de solidificare prin deformare plastică la rece etc. Textura poate fi caracterizată prin două elemente cristalografice: axa de textură și planul de textură, acestea fiind specifice deformării plastice prin trefilare, respectiv prin laminare.

3.4. DEFECTE ALE STRUCTURII CRISTALINE

Condițiile tehnologice de elaborare și prelucrare pot provoca abateri de la structura cristalină ideală a metalelor, obținându-se astfel cristale reale. Cristalul real este un aranjament atomic caracterizat prin prezența defectelor de structură cristalină care modifică în măsură considerabilă proprietățile metalelor.

Abaterile de la structura ideală sunt determinate de imperfecțiunile de rețea, de distorsiunile elastice provocate de tensiunile interne formate la nivelul rețelei cristaline și de vibrațiile atomilor în cristalele reale.

Imperfecțiunile structurale sau de rețea reprezintă domenii restrânse din cristale având dimensiuni de ordinul distanțelor interatomice pe care apar abateri de la dispunerea ordonată a atomilor. În funcție de scara dimensională, defectele de rețea pot fi: punctiforme (care sunt de ordinul de mărime al volumului unui atom), liniare sau dislocații (care sunt perturbații ale structurii unui cristal situate în lungul unui șir reticular de atomi) și defecte bidimensionale sau defecte plane (care implică imperfecțiunile situate la nivelul planelor atomice care despart două cristale).

Distorsiunile elastice ale rețelei cristaline reprezintă abateri cu $\pm 1\%$ ale parametrilor rețelei cristaline, datorate unor tensiuni interne de întindere sau de compresie. Tensiunile interne prezente în structura cristalină sunt caracterizate

printr-o sursă (cauză) și un câmp (efect). Sursa tensiunilor interne poate fi o forță mecanică exterioară, o diferență de temperatură, existența unor imperfecțiuni de rețea etc., în timp ce câmpul acestor tensiuni are rolul de a reda intensitatea și distribuția deformațiilor elastice.

Vibrațiile atomilor în cristalele reale au loc cu frecvențe care depind de natura și intensitatea legăturii interatomice și cu amplitudini care cresc cu temperatura. O sursă de vibrații care au loc în corpurile solide este reprezentată de agitația termică. Vibrațiile termice ale rețelei cristaline se propagă în cristale sub formă de unde elastice, numite unde termice. Pe baza dualismului undă-particulă se asociază undelor termice o serie de cvasiparticule numite fononi, care reprezintă cuante de energie termică.

Vibrațiile atomilor la nivelul rețelei cristaline pot influența proprietățile metalelor în mod direct (de exemplu, modulele de elasticitate E și G , conductivitatea termică și electrică, căldura specifică) sau în mod indirect prin formarea de imperfecțiuni structurale și prin interacțiunea dintre acestea.

Unul din aspectele cele mai importante ale științei materialelor este determinat de caracterizarea defectelor structurii cristaline, analiza influenței acestora asupra proprietăților și studiul metodelor care permite inducerea, într-o manieră controlată a defectelor pentru a putea obține un comportament optim al materialelor.

3.4.1 DEFECTE PUNCTIFORME

Când un defect există la scară atomică, el se numește defect punctiform. Ca oricare defect structural, și defectele punctiforme deformează rețeaua și generează un câmp de tensiuni în cristal care se manifestă într-un volum mai mare decât cel al defectului.

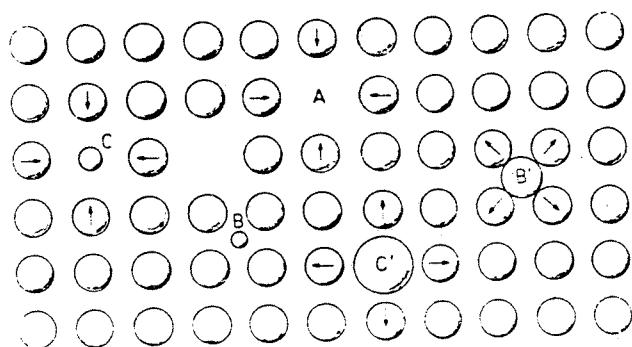


Fig. 3.11. Tipuri de defecte punctiforme într-un cristal:
 A - vacanță; B - atom străin interstițial; B' - atom propriu interstițial; C și C' - atomi străini substituționali.

Se disting trei tipuri principale de defecte punctiforme: vacanțe, atomi interstițiali și atomi străini (fig.3.11).

Vacanțele reprezintă locuri libere, neocupate de atomi, în nodurile rețelei cristaline. În jurul unei vacanțe, se creează tensiuni elastice care permit atomilor învecinați să treacă dintr-o poziție în alta, învingând bariera energetică ce le separă (fig. 3.12).

Vacanțele constituie tipul de defect punctiform cel mai important deoarece facilitează deplasarea atomilor în cristal. Acest proces este numit difuzie și controlează în mare măsură comportamentul materialelor metalice la temperaturi înalte (fluaj, tratamente termice etc.).

Atomii interstițiali reprezintă atomi proprii cristalului care ocupă însă poziții intermediare (interstițiale) între nodurile rețelei. Aceste defecte se formează cu un consum mare de energie (circa 4eV), dar se pot deplasa ușor prin cristal căci au o energie de mișcare de numai 0,1eV.

Atomii străini reprezintă specii de atomi diferiți existenți în rețeaua cristalină a unui metal. Dacă prezența lor este accidentală și nedorită ei se numesc impurități și se pot regăsi ca atomi interstițiali sau substituționali, formând împreună cu atomii metalului de bază soluții solide.

Metalele de puritate tehnică au o concentrație mare de impurități care poate fi însă redusă considerabil până la $10^{-4} \dots 10^{-7}$, prin aplicarea metodelor de purificare (de exemplu, topirea zonară). Atomii străini a căror prezență afectează favorabil proprietățile materialelor metalice sunt reprezentați prin atomii elementelor de aliene.

Existența atomilor străini provoacă deformări elastice ale rețelei care vor induce efecte de durificare. Aglomerările de atomi străini sub forma unor regiuni compacte, numite clusteri, premerg procesele de precipitare și determină durificarea structurală prin tensiuni interne care este mult mai importantă în comparație cu durificarea prin aliene.

Defectele punctiforme pot fi prezente individual, conjugate (de tip – vacanță, vacanță - interstițial) sau sub forma unor grupuri mai ample de defecte (trivacanțe, complexe tetraedrice de vacanțe, clusteri, crowdion etc.).

Dacă în cristalele metalice defectele punctiforme pot exista independente unele de altele, în cristalele ionice neutralitatea electrică trebuie menținută și în consecință defectele se vor grupa în perechi cu sarcină electrică opusă. Astfel, se vor forma defectele Schottky – compuse dintr-o vacanță anionică și una cationică și defectele Frenkel, reprezentate printr-un ansamblu format dintr-o vacanță (anionică sau cationică) și un ion (anion sau cation) interstițial (fig. 3.13).

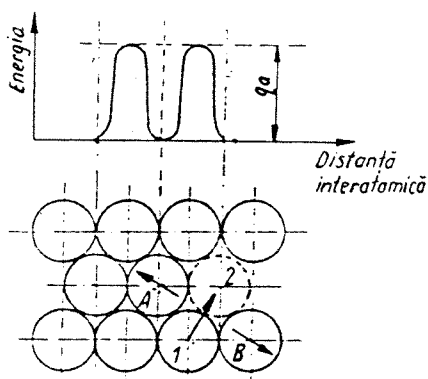


Fig. 3.12. Distribuția tensiunilor elastice în jurul unei vacanțe, pentru a da posibilitatea atomului 1 să efectueze un salt în poziția 2 prin învingerea barierei energetice q_0 .

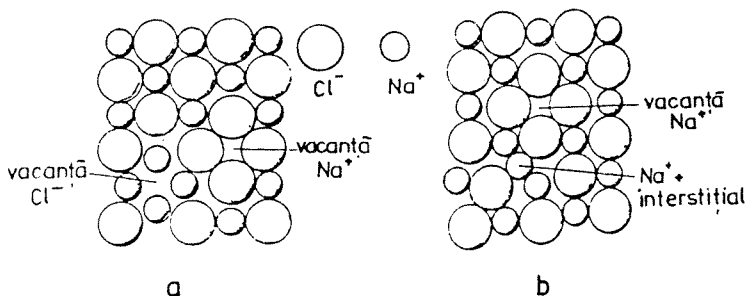


Fig. 3.13. Defecte punctiforme în cristalele ionice (de exemplu în NaCl):
a – defectul Schottky; *b* – defectul Frenkel.

Fiecărei temperaturi îi este specifică o anumită concentrație de echilibru a vacanțelor, care este nulă la 0 K și crește o dată cu temperatura. În cazul cuprului, se constată că în apropierea temperaturii de topire (1083°C), concentrația de vacanțe este de aproximativ o vacanță la 3 000 de poziții atomice ocupate (0,3%). La această temperatură, există circa 10^{19} vacanțe/cm³ de cupru ($\sim 10^{23}$ atomi). La temperaturi joase, concentrația de echilibru se diminuează foarte mult, ajungând la valori $x_v = 10^{-17}$, comparativ cu valoarea de $3 \cdot 10^{-4}$ ce corespundea temperaturii de topire (fig. 3.14).

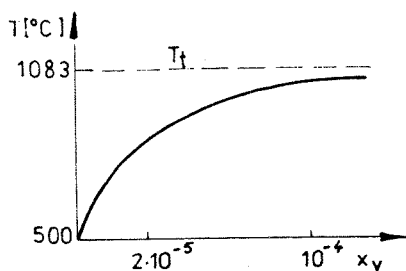


Fig. 3.14. Variația concentrației (fracției molare x_v) vacanțelor în funcție de temperatură într-un monocristal de cupru.

nale pe care a provocat-o. Până la o concentrație determinată, formarea defectelor punctiforme va conduce la reducere a entalpiei libere G a sistemului, conform relației:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (3.8)$$

În aceste condiții, concentrația de echilibru a defectelor de rețea cristalină – de exemplu, a vacanțelor – în condiția menținerii constante a presiunii și

temperaturii va corespunde minimului entalpiei libere. În consecință valoarea acestei concentrații se va determina din condiția: $d\Delta G/dx_v=0$, (fig. 3.15).

Cunoscându-se variația entalpiei libere de formare ΔG_f , a unui tip de defecte se poate calcula concentrația de echilibru a acestora. Astfel, dacă un cristal conține N atomi identici și n_v defecte punctiforme de tipul vacanțelor, se poate calcula concentrația de echilibru a acestora cu relația:

$$x_v^* = \frac{n_v}{N} = \exp(-\Delta G_f / RT), \quad (3.9)$$

în care R este constanta gazelor perfecte ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$); T – temperatura.

Concentrația de vacanțe dintr-un cristal se abate într-un mare număr de cazuri de la valoarea de echilibru. Astfel, printr-o răcire rapidă (călire) de la temperaturi înalte va fi posibil să se mențină o concentrație relativ mare de vacanțe până la temperaturi joase. Această suprasaturare în vacanțe poate fi disipată prin menținerea îndelungată a materialului la temperatură constantă situată mult sub temperatura de topire (recoacere izotermă).

Se poate obține o concentrație mare a vacanțelor și prin iradierea materialelor cu radiații ionizante (de exemplu, cu raze γ).

3.4.2. DEFECTE LINIARE (DISLOCAȚII)

Deoarece toate procesele legate de deformarea plastică a metalelor sunt determinate de existența defectelor liniare, modalitatea cea mai simplă de introducere a noțiunii de dislocație este bazată pe alunecarea reciprocă a părților din cristal. Dacă două părți din cristal alunecă una peste alta, atomii aflați în planul de alunecare se deplasează față de cei situați sub acest plan. La un moment dat, unii atomi ajung în noile lor poziții, în timp ce alții nu ajung, astfel încât deplasarea părții superioare a cristalului în raport cu partea inferioară variază de la o regiune la alta a planului de alunecare. Liniile conținute în planul de alunecare care separă regiunile în care s-a produs alunecarea de cele în care procesul nu a avut loc se numesc linii de dislocații sau, mai simplu, dislocații.

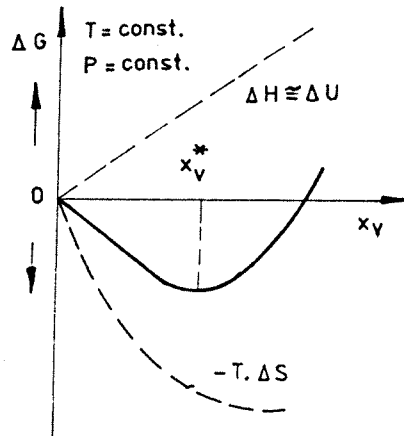


Fig. 3.15. Variația entalpiei libere ΔG a unui cristal în funcție de fracția molară a vacanțelor (x_v). ΔH – variația entalpiei; ΔS – variația entropiei; x_v^* – concentrația de echilibru a vacanțelor, la temperatura T .

În funcție de direcția în care s-a efectuat alunecarea în raport cu linia de dislocație, aceste defecte liniare pot fi: dislocații marginale – când deplasarea atomilor are loc pe o direcție perpendiculară pe linia de dislocație (linia AB) sau dislocații elicoidale – când deplasarea atomilor are loc pe o direcție paralelă cu linia de dislocație (fig. 3.16).

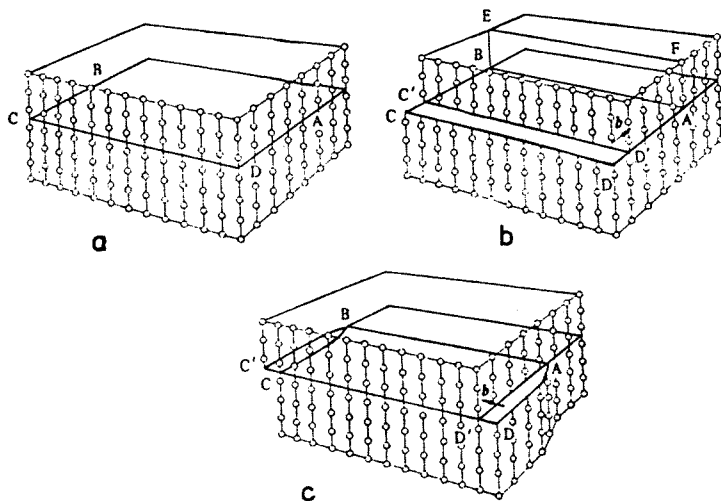


Fig. 3.16. Tipuri de dislocații formate într-o rețea cristalină:
a – rețea perfectă; *b* – dislocație marginală; *c* – dislocație elicoidală (pentru ambele dislocații a fost indicat vectorul Burgers caracteristic).

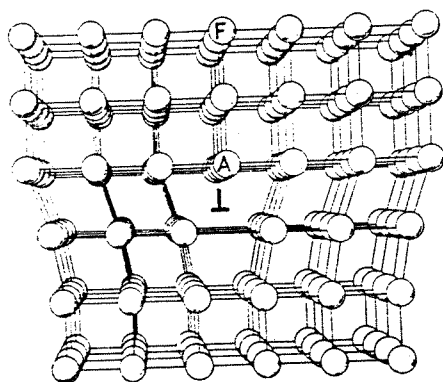


Fig. 3.17. Reprezentarea în spațiu a unei dislocații marginale pozitive existentă într-un cristal cu rețea cubică (linia de dislocație este înconjurată de cinci atomi).

La exteriorul cristalului în care este prezentă o dislocație marginală se constată formarea unei trepte $CC'D'D$, iar în cazul existenței unei dislocații elicoidale corespund treptele ADD' și BCC' . Mărimea acestor trepte caracterizează deplasarea atomilor la nivelul planului de alunecare $ABCD$.

Orice altă deplasare în planul $ABCD$ a cărei direcție ar forma un unghi oarecare cu linia AB va reprezenta o dislocație mixtă, adică o dislocație care are în același timp și o componentă marginală, dar și una elicoidală.

Dislocațiile marginale pot fi pozitive (\perp) sau negative (T) după cum semiplanul atomic suplimentar este plasat deasupra sau sub planul de alunecare, figura 3.17.

În partea cristalului care conține semiplanul atomic suplimentar, atomii vor fi mai apropiați și tensiunile interne vor fi de compresiune, în timp ce în restul cristalului, atomii vor fi mai distanțați, iar tensiunile vor fi de tracțiune. Deplasarea atomilor față de poziția lor de echilibru în regiunea liniei dislocației are ca efect creșterea energiei interne a cristalului. Dacă în figura 3.17, se face o rotație cu 180° în jurul liniei de dislocație, se obține o dislocație marginală negativă.

Dislocația elicoidală nu conține un plan atomic suplimentar. În acest caz, planele reticulare perpendiculare pe linia de dislocație sunt ușor deformate și se rotesc în spirală în lungul liniei de dislocație considerată ca axă. Sensul de rotație face ca aceste dislocații să fie pe stânga sau pe dreapta.

Mărimea, direcția și sensul deplasării unei dislocații sunt definite cu ajutorul vectorului Burgers (\vec{b}). Acesta poate fi determinat cu ajutorul circuitului Burgers stabilit la nivelul unui plan reticular (fig. 3.18). Un astfel de circuit se efectuează plecându-se de la un atom de referință și el impune parcurgerea, în același sens, a unui număr egal de distanțe interatomice în toate direcțiile.

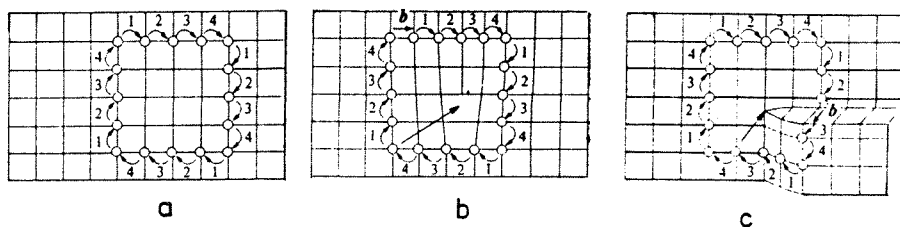


Fig. 3.18. Circuitul Burgers și vectorul Burgers al unei dislocații:

a – circuitul Burgers într-un cristal perfect se închide ($|\vec{b}| = 0$); b – circuitul Burgers în jurul unei dislocații marginale ($|\vec{b}| \neq 0$); c – circuitul Burgers în jurul unei dislocații elicoidale ($|\vec{b}| \neq 0$).

Dacă se parcurge acest circuit dintr-un cristal perfect (fig. 3.18, a), se va ajunge în final la atomul de plecare și deci $|\vec{b}| = 0$ (circuitul se închide). Dacă circuitul este stabilit în jurul unei dislocații marginale (fig. 3.18, b) sau a unei dislocații elicoidale (fig. 3.18, c), nu se mai revine la atomul de plecare și pentru închiderea circuitului va fi necesar un vector care este egal cu vectorul Burgers al dislocației și deci $|\vec{b}| \neq 0$.

Se constată că pentru o dislocație marginală, vectorul Burgers este perpendicular pe linia de dislocație, în timp ce în cazul dislocației elicoidale, vectorul Burgers este paralel cu linia de dislocație. Rezultă deci că planul de alunecare al unei dislocații marginale este definit în mod unic cu ajutorul liniei de dislocație și a vectorului Burgers corespunzător. Pentru o dislocație elicoi-

dală, linia de dislocație și vectorul ei Burgers nu vor putea defini în mod univoc planul de alunecare, deoarece oricare plan reticular de mare densitate în atomi, care trece prin linia de dislocație, va constitui un posibil plan de alunecare. În acest fel, dislocația elicoidală va avea libertate de deplasare mult mai mare în comparație cu o dislocația marginală.

În funcție de valoarea vectorului Burgers, dislocațiile pot fi: unitare, dacă $|\vec{b}| = a$ (a fiind distanța interatomică), parțiale – dacă $|\vec{b}| = a/n$ și multiple – dacă $|\vec{b}| = n \cdot a$. Din punctul de vedere al mobilității, dislocațiile pot fi: mobile (glisile), apte să se deplaseze prin alunecare în planul lor de alunecare, sau imobile (sesile) – care nu se pot deplasa prin alunecare, ci numai prin cățărare (climb).

Tipul unei dislocații poate să se modifice prin reacțiile dintre dislocațiile care au loc la nivelul rețelei cristaline, în urma cărora este posibil să se formeze obstacole în calea deplasării dislocațiilor mobile (de exemplu, barierele Cottrell-Lomer) sau un segment de dislocație elicoidală la nivelul unei dislocații marginale inițiale.

Densitatea dislocațiilor reprezintă o măsură a lungimii totale a liniilor de dislocații existente în unitatea de volum. Această densitate se calculează cu relația:

$$N_d = \rho = \frac{\text{lungimea dislocațiilor}}{\text{volumul cristalului}} \left[\text{m}^{-2} \right]. \quad (3.7)$$

În metale, densitatea dislocațiilor crește considerabil ca urmare a deformării plastice; astfel, pentru un metal căruia i s-a aplicat un tratament termic de recoacere $\rho = 10^5 \dots 10^6 \text{ [cm}^{-2}\text{]}$, în timp ce în urma deformării plastice se ajunge la densitatea de $10^{11} \dots 10^{12} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$. Aceasta arată că într-un cristal deformat, aproximativ 10^{20} atomi sunt implicați în procesul de formare a dislocațiilor; deoarece 1 cm^3 dintr-un cristal metalic conține cam 10^{23} atomi, rezultă că fracția de atomi perturbați ($\sim 10^{-3}$) este relativ mică și deci structura cristalină va rămâne în cea mai mare parte nemodificată.

Energia dislocațiilor. Introducerea unei dislocații într-un cristal necesită consumarea unei energii care se conservă sub forma lucrului mecanic de deformare elastică a rețelei cristaline. Calcularea energiei dislocației se va putea face prin determinarea lucrului mecanic necesar introducerii unei dislocații sau prin efectuarea diferenței:

$$U_{\text{dislocație}} = U_{\text{cristal cu dislocație}} - U_{\text{cristal fără dislocație}} \quad (3.8)$$

Energia unei dislocații se determină cu relația:

$$U_m = \frac{Gb^2L}{4\pi(1-\gamma)} \ln \frac{r}{r_0}, \text{ pentru dislocații marginale;} \quad (3.9)$$

$$U_e = \frac{Gb^2L}{4\pi} = \ln \frac{r}{r_0}, \text{ pentru dislocații elicoidale;}$$

$$U_{mixt} = \frac{Gb^2L}{4\pi(1-\nu)} (1 - \nu \cos^2 \alpha) \ln \frac{r}{r_0}, \text{ pentru dislocații mixte,}$$

în care ν este coeficientul lui Poisson, α – unghiul dintre direcția vectorului Burgers și linia dislocației și L – lungimea dislocației.

Tensiunea liniară a dislocației. O dislocație va fi cu atât mai stabilă cu cât energia sa va fi mai mică. Reducerea energiei unei dislocații va fi posibilă o dată cu micșorarea lungimii liniei de dislocație. Pentru aceasta, va fi necesar să se aplice o forță T la capetele dislocației care va aduce linia dislocației la forma unui segment de dreaptă. Forța aplicată se numește tensiune liniară a dislocației și poate fi calculată cu relația generală:

$$T = dU/dL \quad (3.10)$$

care devine:

$$T_m = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r}{r_0}, \text{ pentru dislocații marginale,}$$

respectiv

$$T_e = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{r}{r_0}, \text{ pentru dislocații elicoidale.}$$

Ca relație de calcul simplificată se poate admite însă formula lui Nabarro, conform căreia:

$$T \cong Gb^2/2. \quad (3.11)$$

Multiplicarea dislocațiilor. Creșterea substanțială a numărului de dislocații în cazul materialelor metalice deformate plastic are loc ca urmare a mecanismului de multiplicare a dislocațiilor.

Acest mecanism ia în considerație existența în cristal a unei dislocații mobile cu capetele blocate. Sub acțiunea tensiunii tangențiale τ aplicată asupra dislocației, aceasta va începe să se curbeze din ce în ce mai mult, până când capetele ei se vor atinge.

În acest mod, se va forma o buclă de dislocație și un nou segment de dislocație mobilă cu capetele blocate care va avea rolul unei surse Frank-Read (fig.3.19).

Menținerea efortului τ la nivelul planului de alunecare va determina dezvoltarea buclei de dislocație, dar și îndreptarea și apoi curbarea treptată a noului segment de dislocație cu capetele blocate.

În timpul acțiunii mecanismului de multiplicare, o fază importantă este cea la nivelul căreia raza de curbură $R = L/2$, când:

$$\tau = \tau_{cr} = \frac{Gb}{2R} = \frac{Gb}{L} \quad (3.12)$$

Dacă tensiunea tangențială aplicată $\tau < \tau_{cr}$ va avea loc inhibarea acțiunii sursei Frank – Read, în timp ce pentru $\tau \geq \tau_{cr}$, va exista posibilitatea continuării procesului de multiplicare.

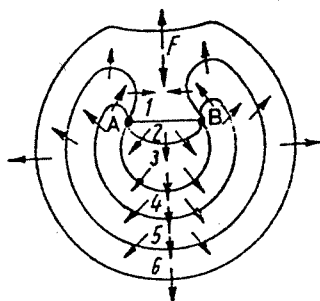


Fig. 3.19. Etapele succesive ale mecanismului de multiplicare al dislocațiilor mobile.

cristalului, ele se vor elimina, producând o treaptă de alunecare egală cu valoarea absolută a vectorului Burgers \bar{b} . Dacă buclele de dislocație nu reușesc să se elimine atunci ele vor forma în interiorul cristalului o „aglomerare de dislocații”. Datorită suprapunerii câmpurilor de tensiuni din jurul dislocațiilor se vor exercita forțe de respingere între defectele liniare de același semn, grupate în fața unor obstacole existente pe planul de alunecare. Acest fapt va provoca exercitarea unei presiuni asupra sursei Frank – Read care în final va putea fi blocată.

Mișcarea dislocațiilor. Procesul de deplasare a dislocațiilor pe planele de alunecare constituie elementul de bază al mecanismului de deformare plastică la temperaturi joase ($T < 0,4 T_f$) care are loc în majoritatea materialelor. Dacă numărul dislocațiilor mobile este mare, numeroase trepte de dislocații microscopice formate vor produce o modificare a formei macroscopice a cristalului.

Deformarea plastică este favorizată de prezența dislocațiilor, deoarece în absența acestora ar fi necesară creșterea accentuată a tensiunilor tangențiale aplicate asupra cristalului, determinată de ruperea simultană a tuturor legăturilor interatomice la nivelul planului de alunecare.

Mișcarea dislocațiilor prin cristal poate avea loc prin alunecare (pentru dislocațiile marginale și cele elicoidale) sau prin difuzie (cățărare sau climb) – numai în cazul dislocațiilor marginale. În figura 3.20, este reprezentată schematic deplasarea prin alunecare a unei dislocații marginale. Se constată că la trecerea acestei dislocații prin cristal are loc ruperea simultană a unui număr limitat de legături, ceea ce implică participarea unui număr restrâns de atomi. Astfel se explică de ce dislocațiile se pot mișca cu ușurință, provocând deformarea plastică a cristalului.

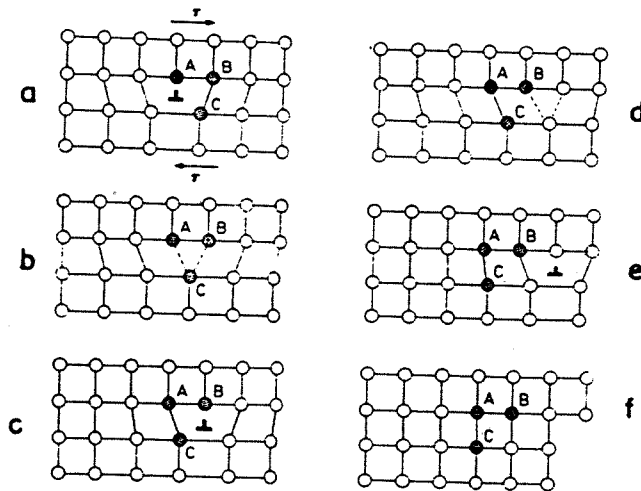


Fig. 3.20. Mișcarea atomilor implicați în deplasarea unei dislocații marginale sub acțiunea tensiunilor tangențiale τ ; linia dislocației este perpendiculară pe planul figurii.

Pentru a înțelege mai bine procesele care intervin la mișcarea dislocațiilor, se poate face analogia cu deplasarea unui covor de lungime mare, așezat pe o suprafață plană. Modalitatea cea mai simplă de a deplasa acest covor constă în formarea unui pli la o extremitate și împingerea acestuia pe toată lungimea sa (fig. 3.21).

Trebuie subliniat că mișcarea dislocațiilor se face întotdeauna într-o direcție perpendiculară pe linia dislocației. Formarea treptelor la suprafața cristalului prismatic după trecerea dislocațiilor nu oferă nici o informație asupra tipului dislocației care au efectuat deplasarea.

După ce o dislocație a traversat cristalul, se constată formarea unei trepte de alunecare a cărei mărime este egală cu valoarea vectorului Burgers (fig. 3.22).

În cazul cristalelor metalice (cu legături izotrope), planele de alunecare preferențiale pentru deplasarea dislocațiilor sunt plane cristalografice cu mare densitate atomică: planele $\{111\}$ pentru cristalele cu rețea c.f.c., planele $\{110\}$ pentru cristalele cu rețea c.v.c. și planele $\{0001\}$ pentru cristalele h.c. Viteza de deplasare a unei dislocații depinde de tensiunea mecanică aplicată și ea poate atinge viteza sunetului.

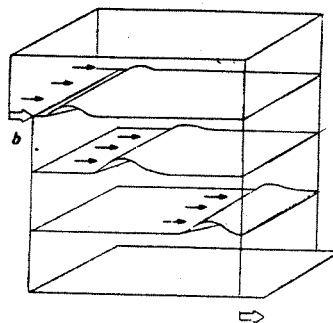


Fig. 3.21. Deplasarea unui covor prin translarea unui pli format la o extremitate:

a - poziția inițială; *b* - defect localizat; *c* și *d* - deplasarea pliului; *e* - poziția finală a covorului după deplasarea completă a defectului liniar (a pliului).

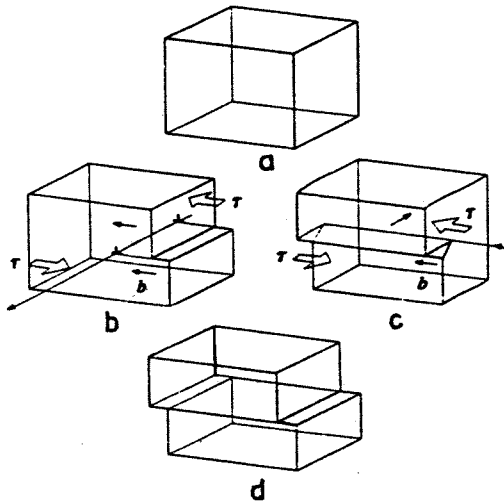


Fig. 3.22. Formarea unei trepte de alunecare prin mișcarea unei dislocații marginale sau a unei dislocații elicoidale:

a – cristal nedeformat; b – deplasarea unei dislocații marginale; c – deplasarea unei dislocații elicoidale; d – cristal deformat în urma deplasării dislocației marginale sau a celei elicoidale.

În cazul cristalelor ionice, mișcarea dislocațiilor este mult mai dificilă deoarece sistemul de alunecare efectiv nu depinde numai de structura cristalină. Modurile de alunecare favorizate sunt cele care nu pun în contact ioni de același semn. În cristalele cu legătură covalentă, caracterul orientat al legăturilor face dificilă deplasarea dislocațiilor. În aceste condiții, ceramicele ionice și cele covalente au puține dislocații iar mobilitatea acestora este redusă. Deformarea plastică a materialelor ceramice este foarte dificilă, fapt pentru care ele au, în general, un component fragil.

Numai la temperaturi apropiate de punctul de topire se poate observa o deformare plastică importantă.

3.4.3. DEFECTE BIDIMENSIONALE (DE SUPRAFAȚĂ)

Aceste defecte sunt suprafețe în interiorul cristalului care separă regiuni ce se deosebesc între ele din punctul de vedere al structurii cristaline, al orientării cristalografice, al orientării magnetizării spontane etc. Ele sunt reprezentate prin: limite de grăunți, defecte de împachetare și macles, pereții domeniilor magnetice ș.a.

3.4.3.1. LIMITELE DE GRĂUNȚI

Un mare număr de materiale au o structură policristalină, fiind formate din cristale de mici dimensiuni, numite grăunți. Regiunile de contact dintre acești grăunți se numesc limite de grăunți. Acestea constituie zone de tranziție caracterizate printr-o structură mai mult sau mai puțin perturbată care permite acomodarea geometrică și cristalografică a cristalitelor.

Din punctul de vedere al unghiului de dezorientare dintre grăunți, limitele pot fi: limite la unghiuri mari ($\theta_{dezorientare} > 20^\circ$) și limite la unghiuri mici ($\theta_{dezorientare} < 20^\circ$). S-a constatat că energia limitelor crește până la unghiuri de

dezorientare $\theta = 20^\circ$, după care rămâne practic constantă; de aceea s-a impus valoarea critică a acestui unghi $\theta_{cr} = 20^\circ$.

În cazul limitelor la unghiuri mari, pot exista trei situații distincte (fig. 3.23):

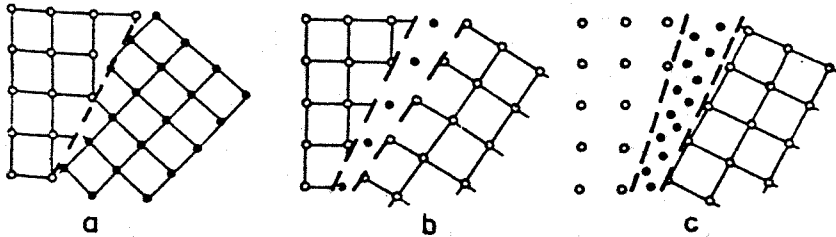


Fig. 3.23. Tipuri de limite la unghiuri mari:

a - limită coerentă; b - limită incoerentă; c - strat amorf.

- limita coerentă, formată între doi grăunți vecini care au structură perfectă până la nivelul suprafeței de separație;
- limita incoerentă, când apar tranziții în dispunerea ordonată a atomilor la nivelul defectului bidimensional;
- stratul amorf, când trecerea dintre grăunți se face printr-o zonă la nivelul căreia atomii au o distribuție dezordonată.

Limitele la unghiuri mici sunt reprezentate prin limita de flexiune (limita înclinată), care conține axa de rotație a grăunților, și limita de torsiune (limita răsucită), care este perpendiculară pe această axă (fig. 3.24).

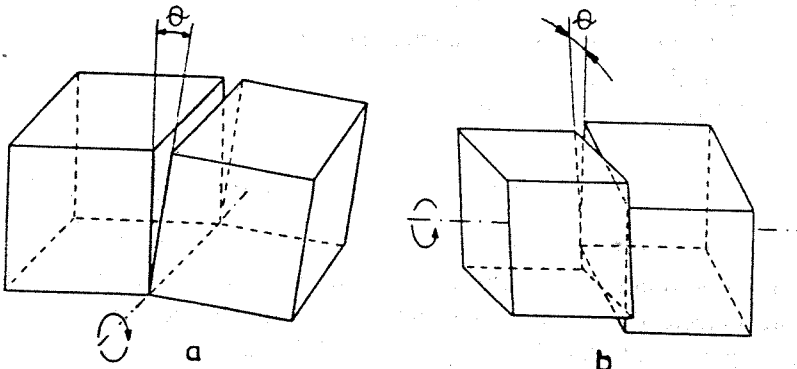


Fig. 3.24. Tipuri de limite la unghiuri mici:

a - limita de flexiune; b - limita de torsiune.

Considerându-se cazul a doi grăunți cu rețea cristalină cubică între care inițial exista un unghi de dezorientare θ de câteva grade (fig. 3.25, a), se constată că limita dintre grăunți va putea fi formată dintr-o serie ordonată de dislocații marginale (fig. 3.25, b).

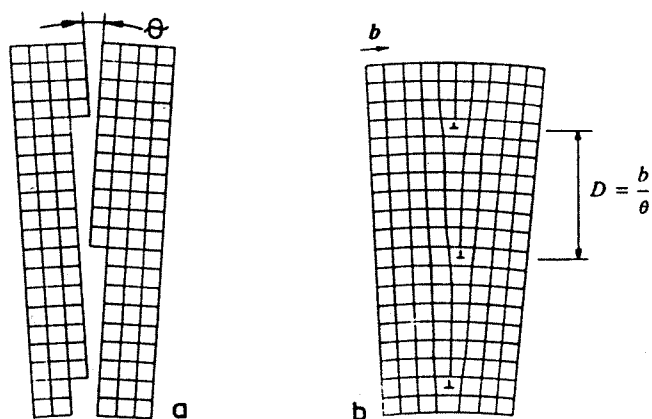


Fig. 3.25. Limită de grăunți la unghiuri mici într-o rețea cubică:

a - zonă de tranziție între două cristalite între care există un unghi de deorientare θ ; b - repartiția regulată a dislocațiilor marginale la nivelul limitei, după acomodarea poziției atomilor din această regiune.

Deși unghiul θ dintre grăunți rămâne mic, este posibil de identificat dislocațiile individuale care sunt dispuse la o distanță D dată de relația:

$$D = \frac{b}{2 \sin \theta / 2} \cong \frac{b}{\theta}. \quad (3.13)$$

Când unghiul de deorientare θ este mare, nu mai este posibil să se distingă dislocațiile individuale. Perturbațiile la nivelul structurii cristaline vor fi mai numeroase și limitele de grăunți se vor prezenta ca regiuni cu mare dezordine atomică, dar cu extindere foarte limitată (până la trei distanțe interatomice).

Limitele de grăunți au densitate mare de defecte punctiforme și liniare ale rețelei cristaline și deci sunt caracterizate prin reactivitate chimică puternică, devenind locul de amorsare a transformărilor în stare solidă. Limitele de grăunți au un rol deosebit de important în cadrul proceselor de difuzie.

3.4.3.2. SUBLIMITE DE GRĂUNȚI

Diferența dintre sublimite și limite de grăunți este dată de valoarea unghiului de rotație θ . Dacă $\theta < 10^\circ$, se face referire la sublimitele de grăunți. Aceste defecte de suprafață se formează la nivelul rețelei cristaline a unui grăunte și ele pot fi descrise cu ajutorul rețelelor de dislocații. Se poate face și în acest caz distincție între sublimitele de flexiune formate dintr-un ansamblu de dislocații marginale paralele și sublimite de torsiune realizate dintr-o rețea de dislocații elicoidale.

La nivelul rețelei cristaline a unui grăunte, prezența sublimitelor va delimita existența unor regiuni de mici dimensiuni ($10^{-8} \dots 10^{-4} \text{m}$), numite „blocuri în mozaic”. În interiorul acestora, structura cristalină este aproape

perfectă, fapt pentru care ele difuzează coerent (în aceeași fază) razele X în cadrul proceselor de difracție.

Formarea și rotația blocurilor în mozaic are acțiune favorabilă asupra deformării plastice măbind plasticitatea metalelor.

3.4.3.3. DEFECTE DE ÎMPACHETARE ȘI MACLE

În anumite cazuri, în particular în structurile cristaline compacte (c.f.c. și h.c.), pot apărea anomalii în modurile de împachetare a planelor atomice. Aceste anomalii se manifestă când există un ansamblu cu mai mult de două plane cristaline. De exemplu, într-o structură cristalină c.f.c., ordinea de împachetare a straturilor atomice este de tipul *ABC ABC ABC*; un defect de împachetare va fi constituit dintr-o secvență anormală de tipul *ABCAB ABC...*

Este posibil să se ajungă la structura *ABC ABC BACBA...* sărind peste structura simetrică *CBACBA* urmând secvența *ABC ABC BACBA...* În acest caz, se formează o maclă; cele două părți ale cristalului au în comun un plan compact care este un plan de simetrie (fig. 3.26).

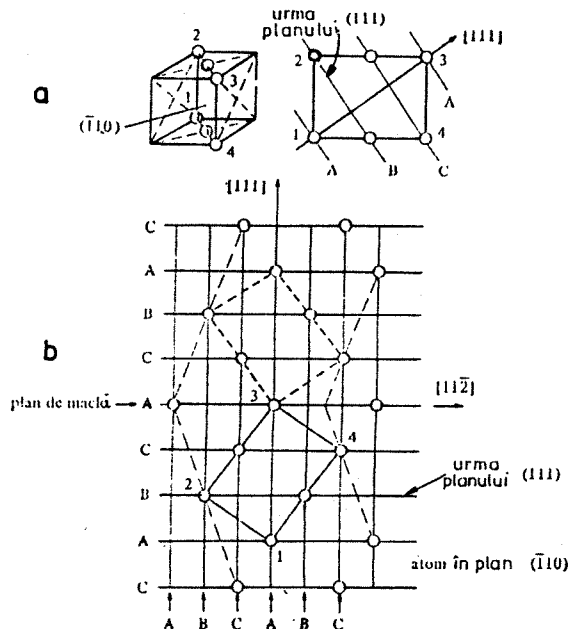


Fig. 3.26. Macle în structură c.f.c.:

a – planul $(\bar{1}10)$ considerat; *b* – secțiune perpendiculară pe planul de mare densitate (111) cu atomii în planul $(\bar{1}10)$.

CAPITOLUL 4

TERMODINAMICA SISTEMELOR METALICE

4.1. METALELE ȘI ALIAJELE METALICE CA SISTEME TERMODINAMICE

Sistemul reprezintă totalitatea aliajele metalice care se pot forma cu unul, doi sau mai multe componente. Sistemul poate fi un element chimic, un compus chimic, respectiv mai multe elemente chimice sau compuși chimici, care în anumite condiții de temperatură și presiune sunt sau nu sunt capabili de a reacționa între ei.

Componentele sistemelor sunt elemente sau compuși chimici care concură la formarea sistemelor și care se regăsesc în toate fazele sistemului. După numărul de componente sistemele pot fi: cu un component (unare) și cu mai multe componente polinare (binare, ternare, cuaternare etc.).

Fazele sistemelor sunt părți omogene ale unui sistem, cu aceleași proprietăți fizice, chimice și structură, delimitate de restul sistemului prin suprafețe nete, la nivelul cărora proprietățile variază brusc; ele nu pot fi desfăcute în părți mai simple prin mijloace fizice. După numărul fazelor care coexistă la un moment dat în sistem, acesta poate fi omogen sau monofazic și eterogen sau polifazic.

Aliajele metalice sunt sisteme obținute prin topirea, vaporizarea, difuzia sau sinterizarea a două sau mai multor componente dintre care cel puțin unul este metal. În mod curent, aliajele se obțin prin topire și solidificare.

Constituentul metalografic este parte formativă a structurii microscopice a sistemelor metalice; el poate fi monofazic sau polifazic când se poate numi și amestec mecanic.

În timp ce metalele pure sunt alcătuite în principiu dintr-o singură specie de atomi, aliajele sunt materiale metalice alcătuite din două sau mai multe specii de atomi care aparțin componentelor aliajelor. Componentul preponderent are caracter principal sau de bază și dă denumirea aliajului: aliaje feroase, aliaje de aluminiu, aliaje de cupru etc. Celelalte componente prezente se numesc elemente de aliere sau componente secundare.

Transformările fizice și chimice care au loc în metale și aliaje sunt întotdeauna însoțite de transformări ale energiei dintr-o formă în alta, ceea ce permite studierea termodinamică a acestora și abordarea sistemelor metalice ca sisteme termodinamice.

Sistemul termodinamic reprezintă, în general, o porțiune delimitată din univers în interiorul căruia au loc fenomene însoțite de schimb de energie.

Sistemele termodinamice se clasifică în:

- sistem închis, care nu face schimb de substanță cu exteriorul, ci doar schimb de lucru mecanic sau de căldură;
- sistem deschis, care face schimb de substanță și de energie cu exteriorul;
- sistem izolat, care nu face schimb de substanță, de lucru mecanic sau de căldură cu exteriorul;
- sistem omogen, care este constituit dintr-o singură fază; el prezintă pe toată întinderea, compoziție, structură și proprietăți identice care variază continuu de la un punct la altul;
- sistem eterogen, care este format din două sau mai multe faze, care se constituie în regiuni omogene, separate prin suprafețe la nivelul cărora proprietățile prezintă salturi valorice.

4.2. CONSTITUȚIA FIZICO-CHIMICĂ ȘI NATURA FAZELOR DIN ALIAJ

În ansamblu, un aliaj posedă proprietăți metalice și este omogen la scară microscopică. Din punct de vedere microscopic, cristalitele sau grăunții cristalini care alcătuiesc un aliaj pot fi în totalitate de aceeași natură fizico-chimică (aliaj monofazic) sau pot fi de natură fizico-chimică diferită (aliaj polifazic). Aliajele polifazice, deși apar omogene macroscopic, sunt eterogene la scara microscopică, fiind formate din grăunți de faze distincte.

Din punctul de vedere al constituției fizico-chimice, atomii componentelor unui aliaj se pot asocia în următoarele moduri:

- atomi de aceeași specie, care formează cristale distincte de metal pur;
- atomi ai elementelor de aliere care se încorporează în rețeaua cristalină a metalului de bază formând cristale de soluție solidă;
- atomi de specii diferite, care se combină între ei pentru a forma cristale de compuși chimici.

Există deci trei tipuri de faze în aliajele solide: metalul pur, soluția solidă și compușii chimici.

În general, componentele aliajelor se simbolizează prin majuscule latine: A, B, C, ..., iar fazele prin litere grecești: α , β , γ etc.

În cazul metalelor pure există o singură specie de atomi, la solidificare formându-se o singură fază (faza component pur sau metal pur) caracterizată prin: conductivitate electrică și termică mare, plasticitate mare, proprietăți de rezistență mecanică (duritate, rezistență la curgere și la rupere) scăzute.

Faza component pur poate fi întâlnită și în aliajele cu insolubilitate a componentelor în stare lichidă sau solidă (Cu-Pb, Fe-Pb, Al-Si, Pb-Sb etc.). De asemenea componentul pur se poate separa din soluții lichide sau solide la răcirea lentă a aliajelor (cazul grafitului în fonte).

4.2.1. SOLUȚII SOLIDE

Soluțiile solide reprezintă faze cu distribuție statistică, la nivelul aceleași rețele cristaline, a două sau mai multor specii de atomi. Când componentele sunt solubile în orice proporție, se formează soluții solide continue sau totale, iar când solubilitatea este limitată numai în anumite domenii de concentrație, soluțiile solide vor fi parțiale.

Soluțiile solide din aliaje pot fi clasificate din punctul de vedere al amplasării atomilor componentelor în rețeaua cristalină, în: soluții solide de substituție și soluții solide de interstiție.

Soluțiile solide de substituție sunt faze formate prin înlocuirea atomilor componentului de bază (dizolvant) din structura sa cristalină cu atomi ai componentului sau componentelor de aliere (dizolvat), formând o soluție solidă ordonată sau, cel mai frecvent, neordonată (fig. 4.1).

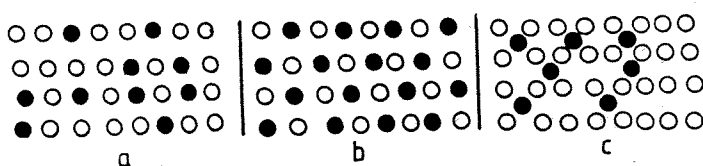


Fig.4.1. Tipuri de soluții solide:

a - de substituție neordonată; b - de substituție ordonată; c - de interstiție sau pătrundere.

Solubilitatea în stare solidă la formarea soluțiilor solide de substituție depinde de anumite condiții care reprezintă regulile lui W. Hume-Rothery; acestea sunt prezentate în continuare.

a) Izomorfismul structurilor cristaline ale metalului de bază și elementelor de aliere; dacă această condiție nu este îndeplinită, va exista numai o solubilitate limitată.

b) Factorul dimensional. Solubilitatea în stare solidă depinde de diferența diametrelor atomice ale dizolvantului d_A și dizolvatului d_B ; dacă această diferență relativă este de peste 15%, solubilitatea este foarte redusă, în timp ce pentru valori sub 8%, solubilitatea este totală. Deci, pentru:

$$\frac{d_A - d_B}{d_A} > 15\%, \text{ va corespunde o solubilitate redusă;}$$

$$\frac{d_A - d_B}{d_A} = 8 \dots 15\%, \text{ va corespunde o solubilitate parțială;}$$

$$\frac{d_A - d_B}{d_A} < 8\%, \text{ va corespunde o solubilitate totală.}$$

c) Electronegativitatea componentelor, care depinde de poziția reciprocă a elementelor în sistemul periodic. Această regulă mai este cunoscută și sub numele de „efect de afinitate chimică“ sau „efect electrochimic“. Conform acestei reguli, pentru a se forma soluții solide cu solubilitate nelimitată, este necesar ca cele două elemente să fie asemănătoare din punct de vedere electrochimic; în caz contrar, dacă în elemente solvenți electropozitive sunt dizolvate elemente din ce în ce mai electronegative, apare tendința de formare a compușilor intermetalici.

d) Valența relativă, care se referă la raportul dintre numărul electronilor de valență și numărul de atomi din aliaj, raport denumit concentrație electronică. Concentrația electronică se modifică la alierea unui metal de bază cu un element care are valență diferită de cea a acestuia.

Efectul factorului concentrație electronică sau valență relativă este reprezentat prin faptul că solubilitatea unui element în altul este limitată de valoarea concentrației electronice. Astfel, în metalele monovalente cu rețea c.f.c., cum sunt cuprul, argintul, aurul, în condițiile în care factorii dimensionali și electrochimici sunt favorabili, se pot dizolva elemente cu valență superioară numai până la 1,36 electroni pe atom (aproximativ 1,4 electroni de valență pe atom). De exemplu: zincul bivalent se dizolvă în cupru până la 36% unități atomice.

În cazul în care atomii elementului dizolvat au dimensiuni mai mici decât atomii dizolvantului, ei pot pătrunde în interstițiile din rețeaua cristalină a acestuia, formând soluții solide interstițiale. Pentru aceasta este necesar să fie îndeplinită condiția $r_B \leq 0,59 r_A$.

Cu excepția hidrogenului care are cea mai mică rază atomică ($r_H = 0,59 \text{ \AA}$), toți ceilalți atomi de metaloizi care formează soluții solide interstițiale ($r_B = 0,98 \text{ \AA}$, $r_N = 0,71 \text{ \AA}$, $r_C = 0,77 \text{ \AA}$) au diametre ceva mai mari decât interstițiile în care pătrund. În consecință, solubilitatea în stare solidă va fi limitată, iar prezența acestor atomi va provoca distorsionări ale rețelei cristaline a metalului dizolvant.

Se constată deci că pătrunderea prin substituție sau interstiție a atomilor de element dizolvat produce distorsionarea rețelei cristaline a solventului. La concentrații mici ale elementului dizolvat, distorsiunile sunt locale, pentru ca la concentrații mari să se producă modificări sensibile ale parametrilor rețelei cristaline. Parametrii rețelei scad sau cresc liniar la dizolvarea substituțională a unui element cu atomi mai mici sau mai mari decât ai solventului conform legii lui Vegard.

La soluțiile solide de interstiție sau pătrundere, parametrii rețelei cresc întotdeauna. În soluțiile solide din aliaje, modificarea parametrilor rețelei cu compoziția chimică prezintă abateri de la variația liniară exprimată de legea Vegard (valabilă pentru sărurile ionice), aceasta având loc după o linie curbă.

Distorsionarea rețelei cristaline a solventului datorată prezenței atomilor străini are ca rezultat înmagazinarea în rețeaua cristalină a acestuia a unei energii potențiale ce va produce un efect de durificare de mare importanță în aliajele utilizate în tehnică, efect manifestat prin creșterea caracteristicilor de rezistență mecanică și o anumită diminuare a plasticității soluției solide în raport cu proprietățile mecanice similare ale metalului de bază. Distorsiunile rețelei cristaline conduc și la modificări importante ale unor proprietăți fizice, exemplu scăderea conductivității electrice a metalului solvent chiar la concentrații foarte reduse ale elementelor dizolvante.

4.2.2. COMPUȘI CHIMICI

Compușii chimici reprezintă o categorie de faze care se formează la compoziții determinate, corespunzător unor anumite rapoarte între elementele chimice componente, exprimabile printr-o formulă chimică de tipul A_mB_n , (compus binar), $A_mB_nC_p$ (compus ternar) etc.

Se consideră sistemul de aliaje $A-B$ (fig. 4.2). În acest aliaj aflat în fază lichidă, atomii de tip A și B se pot găsi grupați în regiuni diferite sau pot forma soluții lichide.

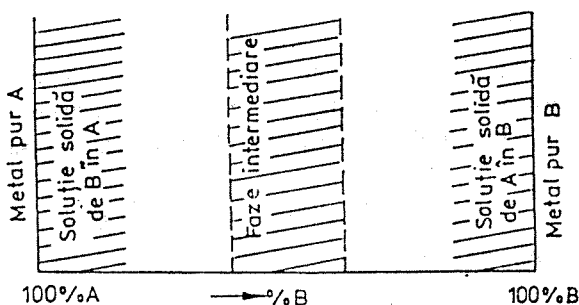


Fig.4.2. Faze intermediare în sistemele de aliaje.

În stare solidă, cele două specii de atomi se pot respinge formând amestecuri mecanice, pot fi indiferente una față de alta formând soluții solide

sau se atrag formând compuși chimici care reprezintă faze intermediare cu structură proprie și proprietăți diferite de cele ale componentelor A și B.

Din punctul de vedere al respectării legilor valenței se poate constata că în cazul compușilor chimici din aliaje, aceasta se respectă foarte rar, raporturile între componente fiind deseori complexe (de exemplu, compușii: FeZn_7 ; $\text{Na}_3\text{Si}_{136}$; $\text{Mo}_{31}\text{Cr}_{18}\text{Co}_{51}$) și variabile (de exemplu, compușii: Cu_5Sn ; $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$; Cu_3Sn etc.). Existența valenței variabile conduce la concluzia că domeniul de concentrație în care există o fază unică poate fi mai mic sau mai mare și ca urmare acești compuși se numesc intermetalici. În cazul când legile valenței se păstrează, compușii chimici se numesc definiți.

Unii compuși intermetalici sunt extrem de stabili (de exemplu, NiAl), având puncte de topire mult mai înalte decât ale metalelor componente; acești compuși se topesc în mod congruent (sunt stabili până la temperatura de topire când trec direct în faza lichidă). Alți compuși au o stabilitate mai redusă (de exemplu, NiAl_3 , Ni_2Al_3), fiind deci cu topire incongruentă, descompunându-se la încălzire înainte de topire. Compușii cu topire congruentă cristalizează direct din topitură, iar compușii cu topire incongruentă cristalizează prin reacție peritectică solid-lichid, din acest motiv fiind dificilă sinteza lor în stare pură.

Din punctul de vedere al criteriilor de formare, compușii intermetalici se clasifică în trei categorii: compuși electrochimici, compuși de tip geometric și compuși electronici.

a) *Compușii electrochimici sau semimetali* sunt compuși de valență normală cu legătură interatomică ionică sau covalentă. Domeniul de solubilitate în acești compuși, dacă există, este extrem de îngust, întrucât compușii sunt bine definiți. Compușii electrochimici se caracterizează prin formule chimice simple și structuri cristaline tip clorură de sodiu (NaCl) sau clorură de cesiu (CsCl), de exemplu: MgSe ; CaSe ; SnSe ; PbSe ; CaTe ; SrTe ; BaTe ; SnTe ; PbTe ; florură de calciu (CaF_2), de exemplu: PtAl_2 , PtCa_2 , PtSn_2 , AuIn_2 etc.; sulfură de zinc (blenda- ZnS), de exemplu: BeS ; ZnS ; CdS ; HgS ; BeSe ; ZnSe ; CdS ; MnS ; HgS ; BeSe ; ZnSe ; AlP ; CdS ; MnS ; MgTe etc. Unii dintre acești compuși electrochimici prezintă proprietăți utilizabile în tehnică, de exemplu: proprietăți semiconductoare, magnetice, supraconductoare etc.

b) *Compușii de tip geometric* sunt compuși al căror criteriu predominant de formare îl constituie raportul dintre dimensiunile atomilor componente. Când diferența de dimensiune atomică este mare, se formează grupul numit compuși interstițiali sau faze de pătrundere Hägg; la dimensiuni atomice relativ apropiate se formează grupul compușilor de substituție sau al fazelor Laves și sigma.

Compușii interstițiali sau fazele de pătrundere Hägg sunt compuși formați între metalele de tranziție și metaloizi cu diametrul atomic mic (H, N, C, B). Acești compuși au un domeniu de omogenitate centrat pe o compoziție care

corespunde uneia din formulele: M_4X , M_2X , MX și MX_2 , de exemplu: Zr_4H ; Mn_4N ; Fe_4N ; Zr_2H ; W_2N ; Fe_2N ; W_2C ; Mo_2C ; ZrH ; TiH ; WN ; WC ; $VCZrH_2$. Aceste faze de întrepătrundere sunt în general foarte stabile, au refractaritate bună și prezintă durtăți excepțional de mari, datorită faptului că legătura interatomică nu este pur metalică, ci are și o componentă covalentă. Prezintă interes practic mai ales carburile metalice: Fe_3C (cementita); TiC ; ZrC ; VC ; TaC ; MoC ; WC ; Mo_2C ; W_2C ; Cr_3C_2 ; Cr_7C_3 ; $Cr_{23}C_6$; V_2C etc., care se formează în oțelurile aliate, conferind acestora proprietăți speciale.

Fazele Laves sunt compuși intermetalici cu structura chimică de tip AB_2 cristalizând în rețele tip $MgCa_2$ (cubică), $MgZn_2$ (hexagonală). Raportul între razele atomice este $1,17 \leq \frac{r_A}{r_B} \leq 1,29$, valoarea optimă fiind $\frac{r_A}{r_B} = 1,225$.

Fazele sigma sunt compuși intermetalici cristalizați într-o rețea complexă cu 30 de atomi pe celula elementară, care la nivelul straturilor sunt dispuși într-un aranjament asemănător cu al celulei hexagonale. Fazele sigma se formează între metalele de tranziție din grupele V și VI ale sistemului periodic cu metale de tranziție din grupele VII și VIII, de exemplu: VMn ; VFe ; VCo ; $CrCo$; $MoMn$; $MoFe$ etc. Formarea fazelor sigma are loc când diferența dintre diametrele atomice ale componentelor este mai mică de 8%, iar rețelele cristaline ale celor două componente sunt c.v.c., respectiv c.f.c.

c) *Compușii electronici* sunt faze al căror criteriu de formare îl constituie concentrația electronică, adică raportul între numărul electronilor de valență n_e care revin numărului total de atomi n_a . Se cunosc trei tipuri de compuși electronici:

– fazele β cu $\frac{n_e}{n_a} = \frac{3}{2} = 1,5$, cu rețea cristalină c.v.c., de exemplu: $CuZn$;

$AgCd$; $CuBe$; Cu_3Al etc.;

– fazele γ sau δ , cu $\frac{n_e}{n_a} = \frac{21}{13} = 1,62$, cu rețea cristalină cubică complexă cu

52 atomi pe celulă, de exemplu: Cu_5Zn_8 ; Mn_5Zn_{21} ; Fe_5Zn_{21} etc.;

– fazele cu $\frac{n_e}{n_a} = \frac{7}{4} = 1,75$, cu rețea cristalină hexagonală compactă, de

exemplu: $CuZn_3$; Ag_5Al_3 ; Au_3Sn etc.

Compușii electronici pot exista pe un domeniu de concentrații sub forma de soluții solide secundare caracterizate prin distribuție ordonată sau dezordonată a atomilor.

4.3. CONSTITUENȚI METALOGRAFICI

Constituenții metalografici sunt părți constitutive ale metalelor și aliajelor; la analiza metalografică microscopică, ei prezintă aspecte caracteristice.

Constituenții metalografici pot fi: metale pure, soluții solide, compuși intermetalici și amestecuri mecanice (constituenți bi sau polifazici).

În cazul metalului pur și al soluțiilor solide omogene dacă atacul cu reactivi este de scurtă durată apar numai limitele dintre cristalite (fig. 4.3, a) în timp ce la un atac prelungit, cristalitele se vor colora diferit. Soluțiile solide neomogene au aspect microscopic dendritic (fig. 4.3, b).

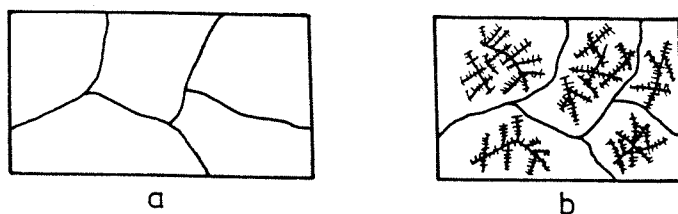


Fig.4.3. Aspectul microscopic al structurii constituenților monofazici:
a-metal pur, soluție solidă omogenă și compuși intermetalici; b-soluție solidă neomogenă:

Sub denumirea de amestecuri mecanice se înțeleg constituenții polifazici formați prin agregarea a două sau mai multor faze de natură diferită. Fazele dintr-un amestec mecanic se separă simultan, la temperatură constantă și cea mai scăzută, fie din soluție lichidă în care caz amestecul mecanic se numește eutectic, fie din soluție solidă în care caz se numește eutectoid. În general aspectul microscopic al amestecului mecanic este lamelar sau globular (fig. 4.4).

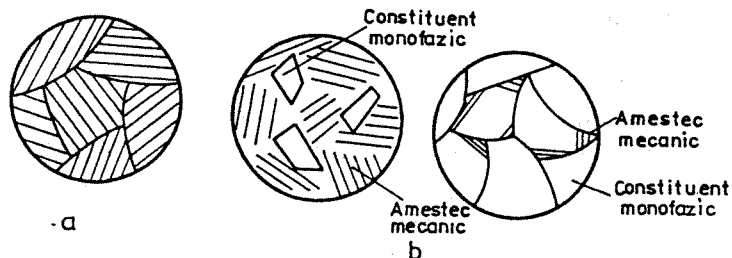


Fig.4.4. Aspectul microscopic al structurii formate din amestec mecanic (a) și amestec mecanic împreună cu o fază solidă (b).

4.4. ENERGIA INTERNĂ A SISTEMELOR METALICE

Un sistem metalic conține o anumită cantitate de energie care depinde de masă, natura chimică și condițiile fizice (temperatură, volum etc.) ale sistemului.

Energia internă U a unui sistem cuprinde energia tuturor formelor de mișcare și interacțiune a particulelor componente: energia de translație și de rotație a moleculelor, energia de vibrație a atomilor sau ionilor, energia legăturilor inter și intramoleculare, energia stărilor electronice etc.

Valoarea absolută a energiei interne a unui sistem într-o anumită stare U_1 nu se poate evalua. Pentru analiza termodinamică este însă suficientă măsurarea variației ΔU la trecerea sistemului într-o altă stare energetică:

$$\Delta U = U_2 - U_1 . \quad (4.3)$$

Această variație totală a energiei sistemului se datorește transferului de energie între sistem și mediul ambiant, care poate avea loc cu sau fără modificarea parametrilor exteriori (presiune, volum).

În cazul sistemelor metalice, schimbul de energie cu mediul înconjurător se face prin variația temperaturii acestora, la presiune și volum constante. De aceea, dacă un sistem metalic are o energie internă inițială U_0 , energia internă a acestuia U , în urma încălzirii la temperatura T se va determina cu relația:

$$U = U_0 + \int_0^T c_v \cdot dT = U_0 + \int_0^T c_p \cdot dT , \quad (4.4)$$

întrucât, în aceste condiții $c_v \approx c_p$; termenii: $\int_0^T c_v \cdot dT = \int_0^T c_p \cdot dT$ reprezintă creșterea energiei de vibrație termică a ionilor din rețeaua cristalină.

La un metal pur, energia internă U_0 este determinată numai de interacțiunea dintre atomi, pentru ca în cazul soluției solide formată din atomi cu diametre diferite, să se adauge energia de deformare elastică a rețelei cristaline, factorul electrochimic etc. Când diferența dintre diametrele atomice este mică, energia de deformare elastică poate fi neglijată și atunci se va lua în considerare numai interacțiunea dintre atomi.

Fie un aliaj binar, cu formare de soluție solidă nelimitată realizată din N atomi de tip A și atomi de tip B; fracția molară X_A va reprezenta ponderea atomilor componentului A, $X_B = 1 - X_A$ va fi fracția molară a componentului B, iar Z numărul de coordinație. Atomii A vor avea ca vecini fie atomi A în care caz se vor forma perechi de atomi AA, fie atomi B, rezultând perechi de atomi AB. În mod similar, atomii B pot avea ca vecini tot atomi B formând perechi de atomi BB sau pot avea ca vecini atomi A, realizând perechi BA. Prin urmare un atom A are Z atomi vecini care sunt de tipul A și B deci în rețea vor fi $Z \cdot X_A$ atomi vecini de tipul A și $Z \cdot (1 - X_A)$ de tipul B.

Dacă se notează cu U_{AA} energia de interacțiune dintre atomii unei perechi AA, cu U_{BB} energia de interacțiune dintre atomii unei perechi BB, cu U_{AB} energia de interacțiune dintre atomii unei perechi AB (și BA), cu N_{AA} numărul de perechi AA, cu N_{BB} numărul de perechi BB și cu N_{AB} numărul de perechi AB și BA, atunci energia internă U_o a cristalului este:

$$U_o = N_{AA} \cdot U_{AA} + N_{BB} \cdot U_{BB} + N_{AB} \cdot U_{AB} . \quad (4.5)$$

Deoarece în cristal există $N \cdot X_A$ atomi de tipul A, fiecare din aceștia având $Z \cdot X_A$ vecini de tipul A, numărul de perechi AA este:

$$N_{AA} = \frac{1}{2} N \cdot Z \cdot X_A^2 \quad (4.6)$$

în care factorul 1/2 are rolul de a elimina posibilitatea luării în considerare de două ori a aceleiași perechi. În mod asemănător, rezultă numărul de perechi BB:

$$N_{BB} = \frac{1}{2} \cdot N \cdot Z (1-X_A)^2 . \quad (4.7)$$

Întrucât în cristal sunt $N \cdot X_A$ atomi de tipul A, fiecare din aceștia având $Z \cdot (1-X_A)$ atomi vecini de tipul B, rezultă că numărul N_{AB} al perechilor AB,

$$N_{AB} = N \cdot Z \cdot X_A (1-X_A) . \quad (4.8)$$

Substituind relațiile 4.6, 4.7 și 4.8 în relația 4.5 rezultă:

$$U_o = \frac{NZ}{2} \cdot \left[X_A U_{AA} + (1-X_A) U_{BB} + X_A (1-X_A) (2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB}) \right] \quad (4.9)$$

Primii doi termeni din această relație reprezintă energia internă a fazelor omogene formate numai din atomi A sau numai din atomi B, așa cum erau înainte de amestec. Termenul $2 U_{AB} - U_{AA} - U_{BB} = 2 U_{AB} - (U_{AA} + U_{BB})$ reprezintă diferența dintre energia $2U_{AB}$ necesară formării soluției solide și energia $U_{AA} + U_{BB}$ necesară formării la 0 K a unui amestec mecanic.

Dacă $2U_{AB} > U_{AA} + U_{BB}$, soluția solidă va fi, din punct de vedere termodinamic, mai puțin stabilă în raport cu amestecul mecanic, în timp ce pentru $2U_{AB} < U_{AA} + U_{BB}$, soluțiile solide sau compușii intermetalici vor fi mai stabili decât amestecul mecanic de cristale A și B.

4.5. ENTROPIA SISTEMELOR METALICE

În termodinamica clasică entropia este definită cantitativ prin relația:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}, \quad (4.10)$$

în care ΔS este variația entropiei; ΔQ - variația căldurii (energiei termice) transferate de la corpul mai cald la corpul mai rece; T - temperatura absolută la care are loc transferul energiei termice.

Entropia unui sistem metalic este cauzată de dezordinea de la nivelul rețelei cristaline, introdusă de vibrația atomilor, precum și de prezența unor atomi străini cu dimensiuni diferite comparativ cu atomii de bază.

Entropia (gradul de dezordine) determinată de agitația termică a atomilor din rețeaua cristalină se numește entropie de vibrație. Conform relației (4.10) $dS = dQ/T$ în care $dQ = c_p \cdot dT$ și deci:

$$S_{vib} = \int_0^T c_p \cdot \frac{dT}{T}. \quad (4.11)$$

Entropia determinată de configurația atomilor de bază și străini existenți în rețeaua cristalină se numește entropie de configurație sau de amestec și este dată de relația:

$$S_{conf} = k_B \cdot \ln W, \quad (4.12)$$

în care k_B este constanta lui Boltzmann ($k=13,805 \cdot 10^{-24} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, iar W este probabilitatea termodinamică de stare a sistemului considerat. În cazul unei soluții solide formată din atomi de specii A și B, dacă N este numărul total de noduri din rețeaua cristalină, N_1 - numărul nodurilor ocupate de atomii de specie A și $(N-N_1)$ - numărul nodurilor ocupate de atomii de specie B, atunci probabilitatea termodinamică de stare va fi:

$$W = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}. \quad (4.13)$$

Pentru un metal pur $N = N_1$ și deci $W = 1$. Rezultă că entropia de configurație sau de amestec se determină cu expresia:

$$S_{conf} = k_B \cdot \ln W = k_B \cdot \ln \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}. \quad (4.14)$$

Folosindu-se relația lui Stirling valabilă pentru numere mari $\ln N! = N \cdot \ln N - N$ se găsește, pentru entropia de configurație a unei soluții solide, relația:

$$S_{conf} = k_B [N \cdot \ln N - N_1 \cdot \ln N_1 - (N - N_1) \cdot \ln (N - N_1)] \quad (4.15)$$

Întrucât fracția molară X_A a componentului A este egală cu N_1/N , iar fracția molară a componentului B este: $X_B = 1 - X_A = (N - N_1)/N$, relația 4.15 devine:

$$S_{conf} = -k_B \cdot N \cdot [X_A \cdot \ln X_A + (1 - X_A) \cdot \ln (1 - X_A)] \quad (4.16)$$

În figura 4.5, se prezintă variația cu compoziția a entropiei de configurație a unei soluții solide binare pentru un mol de substanță. Așa cum se observă, pentru $X_A = X_B = 0,5$, $S_{conf} = S_{max} = 1,38$ cal/grad·mol.

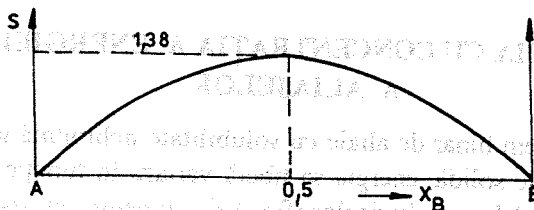


Fig.4.5. Variația cu compoziția a entropiei de configurație a unei soluții solide.

La o temperatură oarecare T , entropia totală a unei soluții solide binare va fi dată de suma entropiilor de vibrație și de configurație :

$$S = \int_0^T c_p \cdot \frac{dT}{T} - k_B \cdot N \cdot [X_A \cdot \ln X_A + (1 - X_A) \cdot \ln (1 - X_A)] \quad (4.17)$$

4.6. ECHILIBRUL TERMODINAMIC ÎN SISTEMELE DE ALIAJE METALICE

Echilibrul termodinamic este starea unică pentru condiții exterioare date (presiune, temperatură, câmpuri electrice și magnetice) spre care se postulează că tinde fiecare sistem și care este caracterizată prin lipsa oricărei modificări în timp.

Structura cristalină a metalelor și aliajelor, considerată ca sistem termodinamic, este în stare de echilibru termodinamic atâta timp cât nu se modifică factorii fizici externi sau interni de care depinde sistemul: temperatura, presiunea etc.

Pentru menținerea echilibrului termodinamic factorul temperatură, ca măsură a intensității agitației termice a particulelor, are cea mai mare importanță. De aceea, pentru un sistem izolat, condiția de echilibru termodinamic este dată de relația:

$$S = \max, \quad (4.18)$$

unde S este entropia sistemului. În acest caz energia liberă Helmholtz, notată cu F , este minimă:

$$F = U - T \cdot S = \min; \quad (4.19)$$

sau

$$F = U_0 + \int_0^T c_p dT - T S_{conf} - T \cdot \int_0^T c_p \frac{dT}{T} = \min. \quad (4.20)$$

4.6.1. VARIAȚIA CU CONCENTRAȚIA A ENERGIEI LIBERE A ALIAJELOR

Pentru un sistem binar de aliaje cu solubilitate nelimitată în stare solidă și cu formare de soluție solidă, energia sa liberă variază în funcție de concentrație după o curbă convexă la axa absciselor (fig. 4.6, a); pentru un sistem de aliaje cu solubilitate totală în stare lichidă și insolubilitate în stare solidă a componentelor cu formare de amestec mecanic de tip eutectic, energia liberă variază liniar cu concentrația (fig. 4.6, b). În cazul sistemului binar cu solubilitate totală în stare lichidă a componentelor și parțială în stare solidă a componentelor, curba de variație a energiei libere cu concentrația prezintă două minime în punctele a și b și două puncte de inflexiune în punctele e și f (fig. 4.6, c).

În domeniile de concentrații $a \dots x_\alpha$ și $x_\beta \dots b$ vor fi stabile soluțiile solide α , respectiv β , pentru ca în intervalul $x_\alpha \dots x_\beta$ să fie stabil amestecul mecanic de faze $\alpha + \beta$ căruia îi corespunde o energie liberă medie mică.

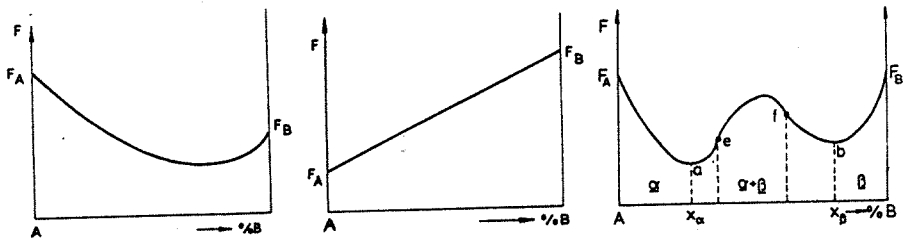


Fig.4.6. Variația energiei libere cu concentrația pentru un aliaj binar:

- a – aliaj cu solubilitate totală în stare lichidă și solidă a componentelor; b – aliaj cu formare de amestec mecanic primar;
c – aliaj cu solubilitate parțială în stare solidă a componentelor.

La reprezentarea grafică a variației cu concentrația a termenilor din ecuația 4.20 vor exista trei posibilități care corespund condițiilor: $2U_{AB} < U_{AA} + U_{BB}$; $2U_{AB} = U_{AA} + U_{BB}$ și $2U_{AB} > U_{AA} + U_{BB}$, (fig. 4.7).

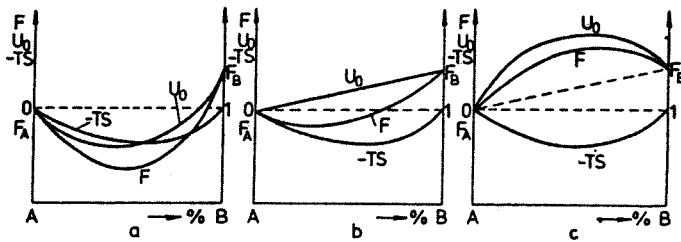


Fig.4.7. Variația termenilor energiei libere cu concentrația:
a - aliaje soluție solidă; *b, c* - aliaje cu amestecuri mecanice.

Primul caz corespunde formării unei soluții solide, iar ultimele două cazuri corespund formării unui amestec mecanic de două faze. Când $2U_{AB} > U_{AA} + U_{BB}$ se formează aliaje în care componentele sunt insolubile în stare solidă la temperatura ambiantă însă pe măsura creșterii temperaturii, va fi posibil ca între cele două componente să apară o solubilitate parțială. În acest caz, variația în funcție de concentrație a energiei libere U_0 și a termenilor ecuației 4.20 este dată în fig. 4.8.

Fig.4.8. Variația cu concentrația a termenilor energiei libere într-un aliaj cu solubilitate parțială.

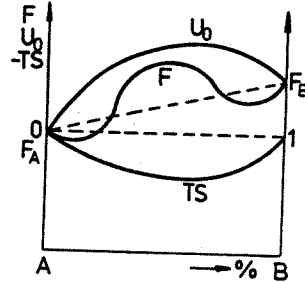
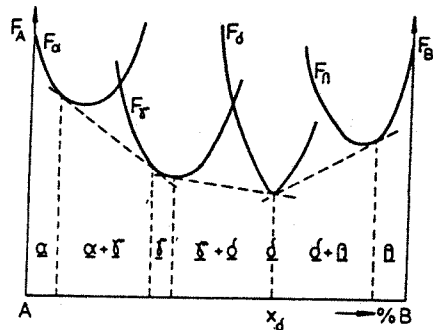


Fig.4.9. Variația cu concentrația a energiei libere a aliajelor cu faze intermediare (compuși chimici).



Variația energiei libere cu concentrația fazelor intermediare (compuși chimici, faze de pătrundere, compuși intermetalici, compuși electronici etc.), este reprezentată de o curbă în forma literii *U*, deoarece energia liberă a acestor faze este mai mică decât energia liberă a componentelor (fig. 4.9).

Când faza intermediară este o soluție ordonată curba de variație a energiei libere este largă (fazele α , β , γ , din fig. 4.9), iar când faza intermediară este un compus de compoziție constantă, curba de variație a energiei libere este îngustată (faza δ , din fig. 4.9).

4.6.2. VARIAȚIA CU TEMPERATURA A SOLUBILITĂȚII ÎN STARE SOLIDĂ

În majoritatea sistemelor de aliaje binare în care componentele A și B sunt total solubile în faza lichidă și parțial solubile în starea solidă, solubilitatea reciprocă a componentelor crește o dată cu creșterea temperaturii, iar limitele de solubilitate se vor dispune pe linii curbe (fig. 4.10).

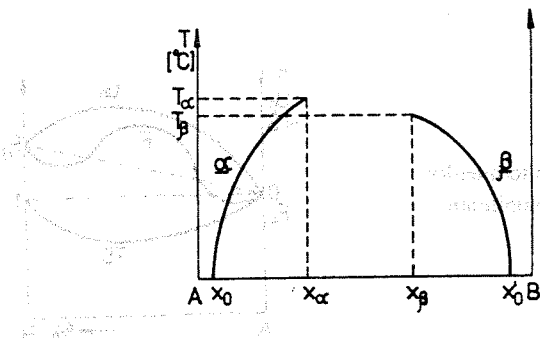


Fig.4.10. Curbele de variație cu temperatura a solubilității în stare solidă.

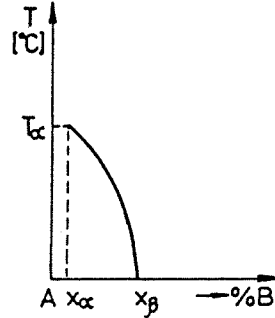
Creșterea solubilității cu temperatura este datorată faptului că o soluție solidă are o entropie mai mare decât un amestec mecanic (crește rolul termenului TS din: $F = U - TS$), ca urmare creșterea temperaturii determină scăderea energiei libere a soluției solide mai rapid decât pentru un amestec mecanic.

În foarte puține cazuri, de exemplu, pentru aliajele Cu-Zn, solubilitatea componentelor scade când temperatura crește, marcând astfel fenomenul de solubilitate retrogradă (fig. 4.11).

Înlocuind în relația energiei libere $F = U - TS$ termenii dați de relațiile (4.4), (4.9) și (4.17) în care pentru simplificare s-au notat: $U_{AA} = U_{BB} = V_0$ și

$2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB} = 2V$, se obține ecuația completă a energiei libere Helmholtz a unui sistem cu solubilitate parțială în stare solidă:

Fig.4.11. Curba de variație cu temperatura a solubilității în stare solidă în cazul solubilității retrograde.



$$F = \frac{NZ}{2} \cdot V_0 + NZX_A(1-X_A)V + \int_0^T c_p dT - T \int_0^T c_p \frac{dT}{T} +$$

$$+ Nk_B T [X_A \ln X_A + (1-X_A) \ln(1-X_A)]. \quad (4.21)$$

Întrucât termenii $\frac{N \cdot Z \cdot V_0}{2}$, $\int_0^T c_p dT$ și $T \int_0^T c_p \frac{dT}{T}$ nu depind de concentrație, în determinarea formei curbei de variație cu concentrația a energiei libere, aceștia pot fi neglijați, și ca urmare relația (4.21) devine:

$$F = NZX_A(1-X_A)V + k_B T [X_A \ln X_A + (1-X_A) \ln(1-X_A)]. \quad (4.22)$$

Pentru un atom se definește energia liberă atomică $f = F/N$ a cărei ecuație va avea forma

$$f = ZX_A(1-X_A)V + k_B T [X_A \ln X_A + (1-X_A) \ln(1-X_A)]. \quad (4.23)$$

În această relație Z și X_A sunt numere adimensionale; $Z \cdot V$ și $k_B T$ au dimensiunile energiei, iar raportul $Z \cdot V/k_B$ are dimensiunea temperaturii; rezultă deci că temperatura sistemului poate fi dată prin parametrul adimensional $k_B \cdot T/Z \cdot V$. Forma curbelor de variație a energiei libere atomice în funcție de concentrația (X_B) pentru diferite valori ale parametrului $k_B \cdot T/Z \cdot V$ egale cu 0; 0,2; 0,3; 0,4 și 0,5 sunt date în figura 4.12.

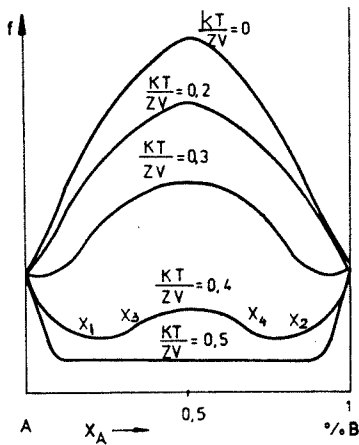


Fig.4.12. Variația energiei libere atomice cu concentrația pentru diferite valori ale temperaturii date prin parametrul $k_B \cdot T/Z \cdot V$.

La valori mici ale parametrului $k_B \cdot T/Z \cdot V$ (temperaturi scăzute) energia liberă atomică este maximă spre centrul diagramei (curbele superioare din fig. 4.12). La creșterea temperaturii, datorită influenței compensatoare a entropiei de configurație, curba de variație a energiei libere atomice pentru $k_B \cdot T/Z \cdot V = 0,4$ va prezenta două minime în x_1 și x_2 și două puncte de inflexiune în x_3 și x_4 . Pe măsura creșterii temperaturii punctele de minim se unesc într-unul singur la $k_B \cdot T/Z \cdot V = 0,5$. Peste temperatura corespunzătoare raportului adimensional, dacă topirea aliajului nu a început (cazuri rare, de exemplu, la Au-Pt), aliajul formează o singură soluție solidă, când curbele de variație a solubilității cu temperatura se unesc într-un maxim (fig. 4.13).

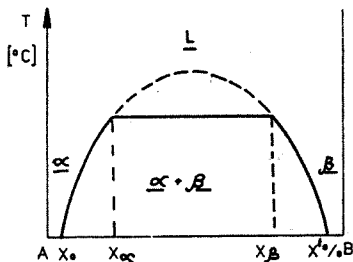
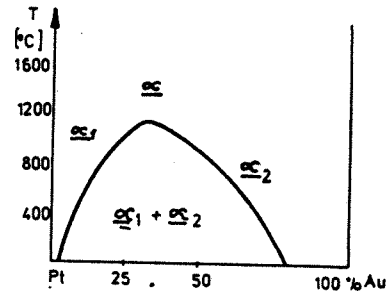


Fig.4.13. Curbele de variație cu temperatura a solubilității în stare solidă la aliajele Au-Pt.

Dacă temperatura corespunzătoare parametrului $k_B \cdot T/Z \cdot V = 0,5$ este situată deasupra temperaturii de început de topire a aliajului, atunci curbele de variație a solubilității cu temperatura au valorile maxime unite printr-o izotermă, (fig. 4.14), care indică temperatura minimă la care începe topirea, sau se termină solidificarea (la răcire) unui amestec mecanic bifazic.

Fig.4.14. Curbele de variație a solubilității în stare solidă la aliaje cu solubilitate parțială, pentru care temperatura corespunzătoare valorii $k_B \cdot T/Z \cdot V=0,5$ se află deasupra temperaturii de topire.



Pentru a determina forma curbelor de variație a solubilității cu temperatura prezentate în figura 4.10, se pleacă de la faptul că limitele maxime de solubilitate x_α și x_β coincid cu pozițiile minimelor energiei libere f date de $\frac{df}{dX_A}$; astfel:

$$ZV(1-2X_A) + k_B T [\ln X_A - \ln(1-X_A)] = 0. \quad (4.24)$$

sau:

$$\frac{k_B T}{ZV} = -\frac{1-2X_A}{\ln X_A - \ln(1-X_A)}. \quad (4.25)$$

de unde:

$$\frac{X_A}{1-X_A} = e^{-\frac{ZV(1-2X_A)}{k_B \cdot T}} \quad (4.26)$$

În domeniul valorilor mici se poate considera $1-X_A \approx (1-2X_A) = 1$, iar ecuația (4.26) devine:

$$X_A = e^{-\frac{ZV}{k_B T}} \quad (4.27)$$

și indică o variație exponențială a solubilității cu temperatura (fig. 4.15).

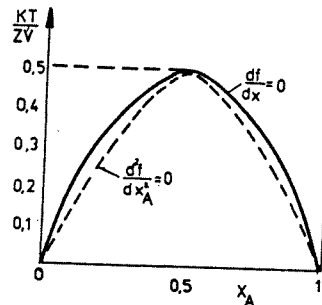


Fig.4.15. Variația solubilității cu temperatura la aliaje cu solubilitate parțială în stare solidă.

Poziția punctelor de inflexiune x_3 și x_4 ale curbei de variație a energiei libere atomice cu temperatura se obține prin anularea derivatei de ordinul doi a funcției respective:

$$\frac{d^2 f}{dX_A^2} = -2ZV + k_B T \left(\frac{1}{X_A} + \frac{1}{1-X_A} \right) = 0 , \quad (4.28)$$

de unde rezultă expresia:

$$X_A(1-X_A) = \frac{k_B T}{2ZV} . \quad (4.29)$$

căreia îi corespunde curba punctată din fig. 4.15, numită curbă spinodală.

CAPITOLUL 5

CRISTALIZAREA PRIMARĂ A SISTEMELOR METALICE

Cristalizarea metalelor și aliajelor reprezintă procesul de formare a structurilor cristaline ordonate în stare solidă, din structuri inițiale mai puțin ordonate aflate în stare gazoasă, lichidă sau solidă.

Se pot deci distinge trei procese de cristalizare: cristalizarea din stare de vapori prin condensare; cristalizarea din topitură prin solidificare și cristalizarea direct din stare solidă prin procese de recristalizare, ca urmare a aplicării unor tratamente termice specifice.

Deoarece căldura latentă de topire a unui metal este relativ mică (1/25...1/40 din căldura latentă de evaporare), rezultă că starea lichidă este mult mai apropiată de starea solidă, decât de starea gazoasă; în această condiție, cel mai frecvent proces de cristalizare va face referire la solidificarea unei topituri turnată în forme.

5.1. CRISTALIZAREA PRIMARĂ. GRADUL DE SUBRĂCIRE TERMICĂ

Cristalizarea primară reprezintă procesul de formare a grăunților cristalini (cristalite) prin solidificarea unei topituri metalice. Acest proces poate fi analizat cu ajutorul curbelor de răcire; pentru un metal pur, curba de răcire are aspectul din figura 5.1.

Temperatura de solidificare va coincide cu temperatura de topire numai dacă răcirea sau încălzirea se vor efectua cu viteze foarte mici. Deoarece în practică această condiție nu este respectată, apare o diferență între temperatura teoretică T_s și temperatura reală de solidificare T_r , numită grad de subrăcire:

$$\Delta T = T_s - T_r.$$

Fenomenul de subrăcire caracterizează toate transformările la răcire ale metalelor (atât solidificarea cât și transformările în stare solidă).

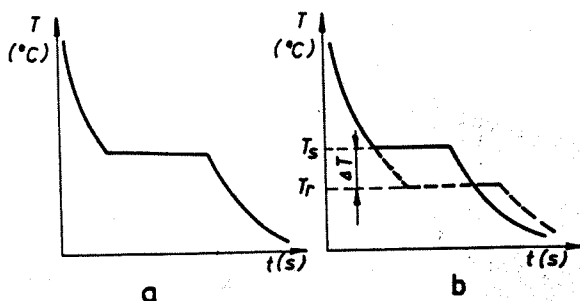


Fig. 5.1. Curba de răcire a unui metal pur:
a-curba teoretică; *b*-curba reală și formarea gradului de subrăcire termică ΔT .

Subrăcirea maximă care poate fi obținută la unele topituri metalice este dată în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1

Subrăcirea maximă obținută la unele metale

Metallul	Hg	Sn	Bi	Pb	Al	Ag	Au	Cu	Fe	Ni	Co
ΔT [°C]	77	76	90	80	130	227	230	236	295	319	330

5.2. TRANSFORMĂRI DE FAZE LA SOLIDIFICARE

Procesul de trecere de la metalul topit, care prezintă o organizare a atomilor în domenii cu ordine apropiată, la metalul solid caracterizat printr-o ordonare la mare distanță are loc prin mecanisme de germinare și creștere.

Germeii cristalini sunt grupări de atomi, care prezintă aranjamentul specific al viitoarei rețele cristaline. După germinare are loc creșterea progresivă a nucleelor de fază solidă anterior formate, obținându-se grăunți cristalini care vor ocupa tot spațiul disponibil transformării.

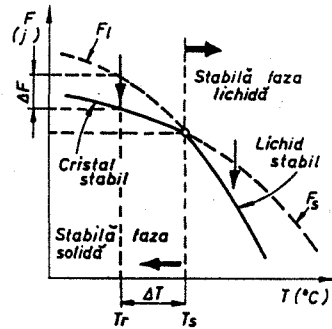
Procesul de apariție a unui germene de fază nouă este determinat de condiții termodinamice specifice. Ca o transformare fazică precum cristalizarea să se producă spontan, este necesar ca temperatura sistemului să fie inferioară temperaturii de echilibru termodinamic cu valoarea ΔT a gradului de subrăcire (fig.5.2).

Când procesul de solidificare are loc la presiune normală, energia liberă a unui sistem este dată de relația:

$$F = U - TS, \quad (5.2)$$

în care U reprezintă energia internă a sistemului; T -temperatura; S -entropia.

Fig. 5.2. Variația cu temperatura a energiei libere a fazelor solide F_s și lichidă F_l .



Așa cum se observă din figura 5.2, la temperatura teoretică de solidificare, energiile libere ale fazelor lichidă și solidă sunt egale; rezultă deci că pentru a se produce transformarea lichid-solid va fi necesară o diferență între energiile libere respective, condiție realizată la temperatura reală de solidificare $T_r < T_s$. Deci, corespunzător gradului de subrăcire ΔT , va apărea o diferență ΔF dată de relația:

$$\Delta F = F_s - F_l = (U_s - U_l) - T_r \cdot (S_s - S_l) = \Delta U_s - T_r \cdot \Delta S_s, \quad (5.3)$$

în care: ΔU_s reprezintă variația de energie internă la temperatura de subrăcire; iar ΔS_s - variația de entropie la solidificare.

La temperatura teoretică de solidificare T_s , variația energiei libere este nulă, $\Delta F = 0$, situație în care variația de energie internă va fi:

$$U_s = T_s \cdot S_s = Q_s, \quad (5.4)$$

unde Q_s este căldura latentă de solidificare.

Introducându-se mărimile ΔU_s și ΔS_s din relația 5.4 în relația 5.3 se va obține:

$$\Delta F = Q_s - T_r \cdot (Q/T_s) = Q_s \cdot (\Delta T/T_s). \quad (5.5)$$

Relațiile (5.3) și (5.5) permit determinarea valorii forței motrice a transformării de faze la solidificare. Noua fază solidă astfel formată nu este întotdeauna caracterizată de energia liberă cea mai mică, dat fiind faptul că numeroase metale pot prezenta ulterior și transformări polimorfice, când se obțin faze cu un grad de ordonare mult mai mare.

Deși unei topituri metalice i s-au asigurat subrăcirea necesară și deci și variația de energie liberă, se constată ca solidificarea nu începe de la sine, ci ea trebuie activată.

Atomii din metalele topite execută mișcări de oscilație în jurul poziției de echilibru, fiind caracterizați printr-o valoare minimă U_l a energiei de interac-

țione. Variația energiei de interacțiune dintre atomii unui metal aflat în stare lichidă, în funcție de distanța dintre ei $U_l = f(x_l)$ este reprezentată printr-o curbă cu un minim energetic; deoarece o curbă asemănătoare caracterizează și interacțiunea dintre atomii unui corp solid $U_s = f(x_s)$ rezultă că variația totală a energiei de interacțiune U cu distanța x dintre atomii unui metal aflat în proces de cristalizare se va reprezenta printr-o curbă cu două minime. În funcție de temperatură o astfel de curbă poate avea unul din aspectele din figura 5.3.

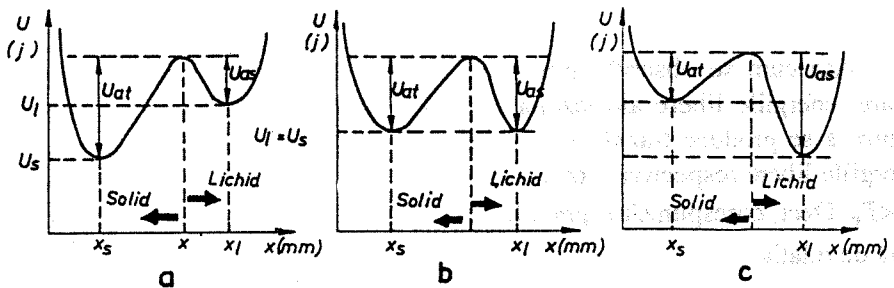


Fig. 5.3. Variația totală a energiei de interacțiune în funcție de distanța interatomică:
 a - stare solidă stabilă; b - stare de echilibru când sunt stabile ambele faze; c - starea lichidă stabilă.

Se observă că la $T_r < T_s$, (fig. 5.3, a), domeniul care corespunde topiturii subrăcite, în echilibru energetic se află starea solidă, în timp ce starea lichidă este metastabilă, $U_s < U_l$; la $T = T_s$, (fig. 5.3, b) $U_l = U_s$, fapt ce înseamnă că la această temperatură, faza lichidă se află în echilibru energetic cu faza solidă; la $T > T_s$, (fig. 5.3, c) în echilibru se află faza lichidă, $U_l < U_s$. Solidificarea va avea loc în condiția existenței unei subrăcirii a topiturii metalice, concomitent cu furnizarea unei energii de activare pentru solidificare (U_{as}), necesară pentru a depăși bariera de potențial dintre cele două minime. Activarea transformărilor la solidificare se face pe baza fluctuațiilor de energie în microvolumele topiturii metalice, iar orice surplus de energie existent într-un microvolum poate fi suficient pentru activarea cristalizării.

5.3. MECANISMELE SOLIDIFICĂRII ÎN SISTEMELE METALICE

Micșorând temperatura unei topituri, în volumul acesteia au loc fluctuații de energie în urma cărora mici grupări de atomi se ordonează în spațiu ocupând poziții caracteristice viitoarei structuri cristaline. Aceste grupări se numesc centre de cristalizare; ele sunt instabile în topitura adiacentă datorită menținerii încă a unei mobilități mari a atomilor. Prin răcire ulterioară, centrele de cristalizare devin stabile formând germeni, sau nuclee de cristalizare, capabili să crească progresiv până la dimensiunile finale ale grăunțurilor cristaline (fig. 5.4).

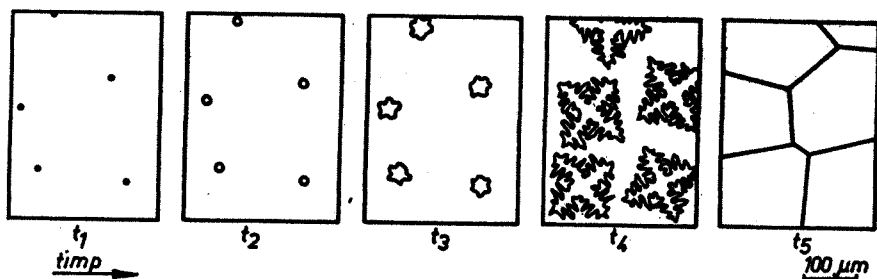


Fig. 5.4. Formarea grăunților cristalini prin procese de germinare și creștere, la solidificare.

Germinarea poate fi amorsată din interiorul metalului lichid, cazul germinării omogene, sau pe suprafețe-suport preexistente în topitură, cazul germinării eterogene. Deci, mecanismele cristalizării primare în metale și sisteme de aliaje vor fi reprezentate prin: germinarea (omogenă sau eterogenă) a nucleelor de fază solidă și creșterea germenilor, pentru formarea grăunților cristalini.

5.4. PROCESE DE GERMINARE LA SOLIDIFICARE

5.4.1. GERMINAREA OMOGENĂ

Formarea unei faze noi prin procesul germinării omogene implică realizarea unei interfețe solid-lichid S/L . Apariția germenului este însoțită de variația energiei libere ΔF a sistemului metalic, care este compusă din doi termeni: variația energiei libere de volum la cristalizare, ΔF_V și variația de energie liberă la formarea interfeței S/L dintre germene și topitură ΔF_S . Deci:

$$\Delta F = \Delta F_V + \Delta F_S \quad (5.6)$$

La o temperatură inferioară temperaturii de echilibru ($T_f < T_s$), fiecare nou germene de fază solidă formată contribuie la diminuarea energiei libere a sistemului metalic, proporțional cu volumul său. Deci, valoarea energiei libere de volum ΔF_V va fi dată de produsul dintre volumul V al germenului solid și variația energiei libere corespunzătoare unității de volum de fază nouă, Δf_V . Din figura 5.2, se constată că $\Delta f_V < 0$ la orice temperatură $T_f < T_s$ și deci termenul ΔF_V va fi negativ, el reprezentând astfel forța motrice a transformării lichid-solid.

Al doilea termen, ΔF_S , este totdeauna pozitiv, căci realizarea unei interfețe este însoțită de creștere a energiei libere. Valoarea acestei energii este proporțională cu produsul dintre aria interfeței S/L și energia superficială specifică sau tensiunea superficială σ , care reprezintă variația de energie liberă

pe unitatea de interfață formată în condiții de temperatură și presiune constante. Deoarece $\Delta F_s > 0$ acest termen va reprezenta forța de frânare la realizarea condiției generale $\Delta F < 0$.

Considerând formarea unui germene sferic de rază r , componentele volumică și superficială ale energiei libere vor fi date de relația:

$$\Delta F_V = -V \cdot \Delta f_V = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta f_V \quad (5.7)$$

$$\Delta F_S = A \cdot \sigma = 4\pi r^2 \cdot \sigma$$

Deci:

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta f_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (5.8)$$

Reprezentarea grafică a relației (5.8) este data în figura 5.5.

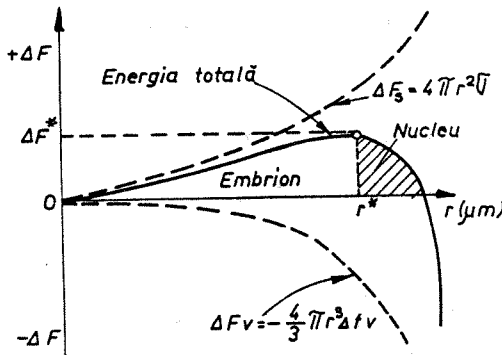


Fig. 5.5. Variația energiei libere ΔF în funcție de raza germenului sferic, la germinarea omogenă.

Curba $\Delta F=f(r)$ are un maxim la $r = r^*$, care reprezintă barierea de potențial ΔF^* la germinarea omogenă. Dacă $r < r^*$, gruparea de atomi va fi instabilă deoarece conduce la creșterea energiei libere a sistemului. Deci acest germene va avea tendința să se redizolve în topitură. Dacă $r \geq r^*$, creșterea de volum a germenului prin atașarea de noi atomi va conduce la diminuarea energiei libere a sistemului; în această condiție este posibil ca germele să devină stabil din punct de vedere energetic și să se dezvolte; totuși nu există încă o certitudine totală asupra acestei evoluții deoarece $\Delta F > 0$. Eliminarea acestei incertitudini va fi posibilă când $\Delta F < 0$, deci după depășirea barierei de potențial.

Maximul funcției ΔF se va obține prin anularea derivatei acesteia:

$$\frac{d(\Delta F)}{dr} = \frac{d}{dr} \left(-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f_V + 4\pi r^2 \sigma \right) = 0, \quad (5.9)$$

deci:

$$-4\pi r^2 \Delta f_V + 8\pi r \sigma = 0,$$

de unde:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta F_v} \quad (5.10)$$

Ținându-se seama de faptul că variația energiei libere de volum este:

$$\Delta F_v = Q_s \cdot \frac{\Delta T}{T_s} \quad (5.11)$$

se va obține relația de calcul a razei critice r^* a germeului de fază solidă:

$$r^* = \frac{2\sigma \cdot T_s}{Q_s \cdot \Delta T} = \frac{const.}{\Delta T} \quad (5.12)$$

Se constată astfel că pentru $T_s = T_r$ ($\Delta T = 0$), raza critică devine infinită și în consecință solidificarea nu poate avea loc. Deci, o transformare de fază de tipul cristalizării primare nu poate fi amorsată la temperatura teoretică de solidificare. Pentru ca procesul de germinare spontană prin germeni proprii să se declanșeze este necesar ca sistemul să se găsească la o temperatură $T_r < T_s$. Deci prezența gradului de subrăcire este o condiție necesară procesului de solidificare.

Nucleația la solidificarea spontană prin germeni proprii va fi cu atât mai ușoară cu cât gradul de subrăcire ΔT va fi mai mare, deoarece creșterea lui ΔT va avea ca efect reducerea razei critice și a variației critice ΔF^* a energiei libere totale (fig. 5.6).

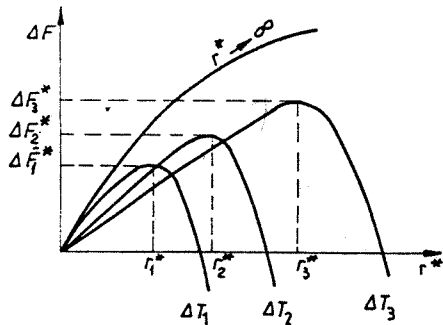


Fig. 5.6. Variația energiei libere critice și a razei critice pentru diferite valori ale gradului de subrăcire ($\Delta T_1 > \Delta T_2 > \Delta T_3$).

O altă modalitate de reducere a razei critice și a energiei libere totale la solidificare este asigurată de micșorarea energiei libere superficiale a interfeței S/L . Această a doua variantă va fi posibilă prin introducerea în topitură a unor cantități foarte mici de impurități solubile. Acestea fiind superficial active se concentrează prin absorbție pe suprafața de separație S/L , micșorând tensiunea superficială σ . În acest mod, adaosurile de substanțe superficial active vor

acționa ca modificatori pentru finisarea structurii de solidificare (reducerea dimensiunii grăunților cristalini).

Pentru topituri complet lipsite de particule străine, ce pot acționa ca germeni eterogeni, poate fi dedusă teoretic și determinată experimental valoarea gradului critic de subrăcire ΔT^* , la care începe efectiv cristalizarea prin germinare strict omogenă. În ipoteza unei cantități foarte mici de metal supus solidificării, gradul critic de subrăcire se va putea calcula cu relația:

$$\Delta T^* \approx 0,2T, . \quad (5.13)$$

Subrăcirile măsurate la solidificarea unui volum mare de topitură metalică, în condiții obișnuite de cristalizare, sunt mici $\Delta T = 1...10^\circ \text{C}$. Rezultă că solidificarea topiturilor implicate în diferitele procedee de turnare va fi posibilă în special prin mecanismul germinării eterogene. În tabelul 5.2, sunt prezentate valorile mărimilor T_s , Q_s , σ și ΔT pentru unele metale.

Tabelul 5.2

Valori ale temperaturii teoretice de solidificare, căldurii latente de solidificare, energiei libere superficiale specifice la interfața S/L și maximul subrăcirii pentru unele metale

Metalul	Temperatura de solidificare, [$^\circ \text{C}$]	Căldura latentă de solidificare, [J/cm^3]	Energia superficială specifică, $10^{-7}[\text{J}/\text{cm}^2]$	Maximul subrăcirii, [$^\circ \text{C}$]
Ga	30	488	56	76
Bi	271	543	54	90
Pb	327	237	33	80
Ag	962	965	126	250
Cu	1085	1628	177	236
Ni	1453	2756	255	480
Fe	1538	1737	204	420

În calculele efectuate s-a considerat formarea unui singur germene sferic de fază solidă. În realitate, în sistemele metalice, germinarea nu are caracter izolat, existând simultan un mare număr de germeni de cristalizare, de care va trebui să se țină seama la aprecierea variației totale a energiei libere în procesul de solidificare.

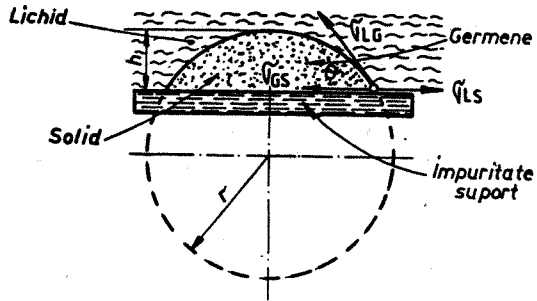
5.4.2. GERMINAREA ETEROGENĂ

Posibilitatea de realizare practică a germinării omogene este relativ redusă, căci topiturile metalice conțin permanent un număr apreciabil de incluziuni (substanțe refractare, pelicule de oxizi, reziduuri catalitice etc.) care vor reprezenta suprafețe-suport pentru germenii de cristalizare și vor crea condițiile favorabile pentru germinarea eterogenă.

Germinarea pe suprafețe preexistente asigură reducerea energiei necesară formării interfeței dintre germene și topitură, făcând posibilă declanșarea procesului de cristalizare primară și la grade mici de subrăcire. Din punct de vedere energetic germinarea eterogenă va implica și existența unor tensiuni superficiale solid-solid de valori reduse, care vor fi afectate de introducerea în topitură a unor agenți de germinare eterogenă (agenți inoculanți sau modificatori).

Micșorarea energiei necesară germinării eterogene este datorată posibilității ca nucleul format pe o suprafață-suport să ajungă repede la valoarea razei critice ca urmare a modificării formei sale sferice, reprezentat în acest caz printr-o calotă sferică (fig. 5.7).

Fig. 5.7. Formarea unui germene de fază solidă prin germinare eterogenă pe o suprafață-suport preexistentă.



În acest mod, numărul de atomi necesar formării acestui nou tip de germene se va reduce considerabil, în comparație cu nucleul sferic specific germinării omogene și în consecință posibilitatea ca germenii să ajungă la valoarea razei critice va fi mult mai mare, chiar la grade mici de subrăcire, motiv pentru care germinarea eterogenă se consideră a fi instantanee.

Ecuția echilibrului tensiunilor superficiale corespunzătoare suprafețelor de contact dintre suport, germene și topitura va fi:

$$\sigma_b = \sigma_{gs} - \sigma_{lg} \cdot \cos \theta, \quad (5.14)$$

în care σ_b reprezintă tensiunea superficială a suprafeței de separație lichid/suport; σ_{gs} – tensiunea superficială a suprafeței de separație germene/suport; σ_{lg} – tensiunea superficială a suprafeței de separație lichid/germene; θ – unghiul de contact la joncțiunea triplă germene g , suport s , topitura l .

Din ecuația 5.14, se poate determina valoarea unghiului de contact:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ls} - \sigma_{gs}}{\sigma_{lg}}. \quad (5.15)$$

La mărirea unghiului θ se constată creșterea suprafeței de contact dintre germene și topitură, astfel că la limita superioară când $\theta = 180^\circ$, germenii ia formă sferică, iar germinarea devine omogenă, anulându-se astfel rolul supra-

feței-suport inițiale. La micșorarea unghiului θ , forma germenului se aplatisează, astfel încă la limita inferioară, $\theta = 0^\circ$ germenele va fi format dintr-un strat monoatomic care continuă structura cristalină a suportului. Deoarece între suport și germene nu se constată discontinuități din punct de vedere cristalografic, stabilindu-se chiar și unele relații de orientare reciprocă între cele două rețele cristaline, modul curent de creștere a germenului va avea caracter epitaxial. Creșteri coerente pe suprafețe-suport preexistente sunt specifice nu numai solidificării metalelor ci și depunerii electrolitice sau condensării din vapori.

Fenomene ale germinării eterogene intervin și în cazul transformărilor în stare solidă, de exemplu transformarea eutectoidă. Astfel, la transformarea austenitei în perlită lamelară în oțelurile eutectoide sau hipoeutectoide, germinarea unei lamele de ferită α are caracter eterogen, declanșându-se la limita grăuntelui austenitic.

Dat fiind rolul important al particulelor active în procesul germinării eterogene, se poate recurge la creșterea numărului lor prin introducerea în topitură a unor substanțe insolubile care formează cu componentele aliajului compuși greu fuzibili. Aceste substanțe, numite modificatori sau inoculanți pentru germinarea eterogenă, permit reglarea procesului de cristalizare și de finisare a structurii de solidificare.

5.4.3. INFLUENȚA UNOR EFECTE MECANICE ASUPRA GERMINĂRII

Efectele mecanice care pot influența procesul de germinare sunt reprezentate de vibrațiile mecanice cu frecvențe sonice sau ultrasonice, precum și de curenții de convecție turbulenți din topitură care măresc viteza de germinare. Acest efect este rezultatul unui fenomen de cavitație (formare și dispariție bruscă a unor goluri în lichidul supus modificărilor foarte rapide ale presiunii) care se produce la nivelul pereților formelor de turnare sau pe alte suprafețe. În momentul dispariției golurilor generate de cavitație vor avea loc creșteri locale de presiune în lichid care pot atinge valori de până la 10 GPa.

Considerând ecuația Clausius-Clapeyron,

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H}, \quad (5.16)$$

în care ΔV reprezintă variația de volum care însoțește transformarea de fază, ΔH -variația de entalpie, T - temperatura de echilibru a transformării.

Se constată că realizarea unei variații locale a presiunii în topitură va avea ca efect creșterea locală a temperaturii de topire și accentuarea gradului de

subrăcire; subrăcirea obținută prin procesul de cavitație va putea permite declanșarea unui proces de germinare omogenă.

5.5. CINETICA PROCESULUI DE SOLIDIFICARE

Procesul de solidificare depinde de doi parametri importanți: viteza de germinare și viteza de creștere a germenilor formați.

Viteza de germinare sau capacitatea de cristalizare v_g reprezintă numărul de germeni care se formează în unitatea de timp și în unitatea de volum de topitură. Viteza de creștere a germenilor v_c reprezintă variația dimensiunilor liniare ale unui germene în unitatea de timp.

Aceste două mărimi variază cu gradul de subrăcire specific cristalizării primare, conform figurii 5.8.

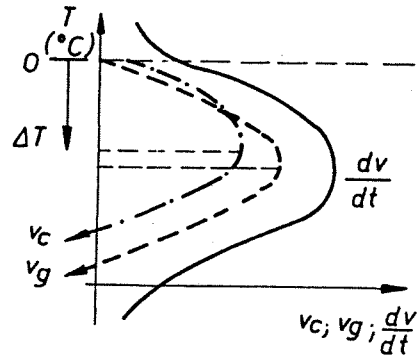
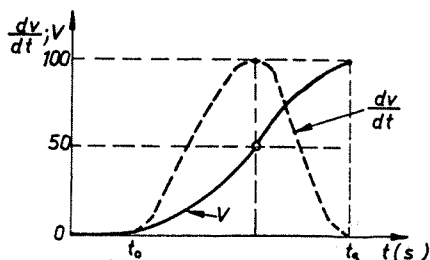


Fig. 5.8. Variația vitezei de germinare, a vitezei de creștere a germenilor și a vitezei de solidificare cu gradul de subrăcire.

Din aceasta figură se observă că variația vitezei de creștere a cristalelor o dată cu gradul de subrăcire prezintă un maxim situat la valori mai mici decât maximum corespunzător vitezei de germinare, iar însumarea celor două viteze v_c și v_g va reprezenta viteza de solidificare (dv/dt). Maximumul acestei viteze macroscopice de solidificare va corespunde valorii de timp t_{50} când un volum de 50% din topitură a trecut în stare solidă. Până la această valoare creșterea vitezei de solidificare este datorată creșterii suprafețelor de separație lichid-solid, între care se face schimbul de atomi; după această valoare, viteza de solidificare scade deoarece se micșorează numărul de germeni de cristalizare formați și se reduce procesul de creștere a cristalelor datorită întâlnirii limitelor grăunților. Variația vitezei de solidificare în funcție de timpul de solidificare $dv/dt=f(t)$ este prezentă în figura 5.9.

Fig. 5.9. Variația în timp a vitezei de solidificare și a volumului de metal solidificat.



Cu linie continuă este indicată variația volumului V de metal solidificat pe durata de desfășurare a procesului de cristalizare primară. Se constată astfel că solidificarea începe după un anumit interval de timp t_0 , numit perioada de incubație, necesar stabilirii gradului de subrăcire și ea se finalizează o dată cu epuizarea transformării întregii cantități de topitură inițială în metal solidificat.

5.6. PROCESE DE CREȘTERE A GERMENILOR

5.6.1. CREȘTEREA GERMENILOR LA SCARĂ ATOMICĂ

După formarea unui germene stabil, creșterea fazei noi se face prin adăugarea de atomi sau de molecule la interfața solid-lichid. Se formează astfel un flux de atomi sau de molecule dinspre topitură spre germenele de fază solidă și altul în sens invers. Creșterea va avea loc dacă fluxul orientat spre germene va fi mai mare decât cel orientat spre faza lichidă.

Viteza de creștere este în mare măsură influențată de probabilitatea ca atomii sau moleculele să se fixeze pe interfața S/L , fapt pentru care ea va trebui să prezinte un număr oarecare de goluri la nivelul cărora să se realizeze noile legături atomi-interfață. Probabilitatea de fixare depinde astfel de numărul de legături formate între atomii sau moleculele fazei în creștere și atomii sau moleculele care aderă la suprafață.

O interfață foarte denivelată la scară atomică este favorabilă aderării, în timp ce o suprafață plană este defavorabilă acestui proces, fapt pentru care mecanismul creșterii va depinde în mod esențial de structura interfeței.

Conform figurii 5.10, pot fi luate în considerație trei cazuri principale, privind structura interfeței S/L .

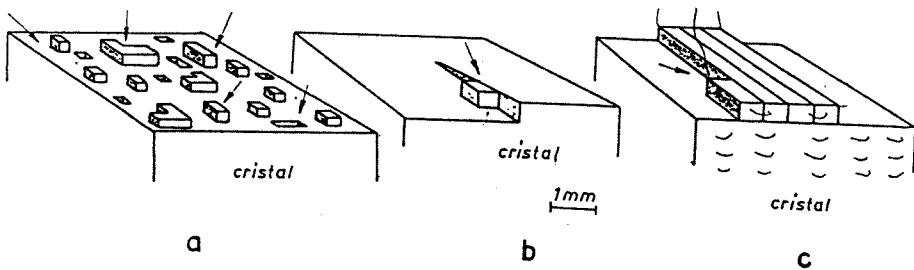


Fig. 5.10. Structuri ale interfeței solid-lichid și mecanismele cristalizării:

a - interfață denivelată; b - interfață plană, dar care conține un defect permanent;
c - interfață plană care nu conține defecte. Atomii sunt reprezentați schematic sub forma unor cuburi, iar săgețile indică locurile de absorbție.

O interfață S/L denivelată la scară atomică (fig.10, a) este caracterizată printr-un număr mare de trepte și goluri de suprafață. Substanțele care au entropia de topire mare, cum ar fi metalele și substanțele organice, cristalizează cu formarea unei astfel de interfețe; creșterea cristalelor unor astfel de substanțe este extrem de rapidă și viteza de creștere va corespunde unei ecuații de tipul:

$$v_c = K_1 \cdot \Delta T, \quad (5.17)$$

unde K_1 va trebui să aibă o valoare mare astfel încât pentru un grad mic de subrăcire să fie asigurată o viteză de creștere mare.

Pentru cristalele acestor substanțe creșterea are loc practic la temperatura de topire, iar posibilitatea de reglare a vitezei de creștere aparține difuziei (prin intermediul căldurii, în cazul metalelor pure, sau a unuia din componentele, în cazul aliajelor).

Situația extremă, cea a interfețelor plane (care nu conțin defecte, fig. 5.10, c) este specifică polimerilor, caracterizați printr-o entropie de topire mare. Cristalizarea acestor substanțe este foarte lentă și necesită grade mari de subrăcire ($\Delta T \sim 50$ K), iar viteza de creștere are o variație exponențială dată de relația:

$$v_c = K_2 \exp(-K_2/\Delta T). \quad (5.18)$$

Există cazuri intermediare când interfața S/L este plană, dar ea conține și un număr de defecte de rețea; în figura 5.10, b este prezentat cazul când la suprafața cristalului există o dislocație elicoidală care rămâne activă în timpul creșterii. Acest tip de solidificare este specific materialelor ceramice, pentru care viteza de creștere corespunde unei relații de tipul:

$$v_c = K_3 (\Delta T)^2. \quad (5.19)$$

Analizând dependența vitezei de creștere a germenilor cristalini de valoarea gradului de subrăcire pentru cele trei tipuri de interfețe S/L rezultă că

procesul de creștere, la scară atomică, a materialelor ceramice este mai dificil în raport cu cel al metalelor, dar cu mult mai ușor decât cel al polimerilor organici.

5.6.2. CREȘTEREA LA SCARĂ MICROSCOPICĂ

În materialele metalice cu o dezvoltare rapidă a interfeței S/L , fenomenele care au loc la scară atomică nu sunt în general limitate de viteză și ele nu reprezintă decât o parte a procesului de transformare de fază. O altă parte a procesului este constituită de structurarea materiei la scară mult mai mare și care este puternic influențată de fenomenele de difuzie.

Rezultă că aceste fenomene conduc spre o microstructură cristalină variată, având dimensiuni cuprinse între ordinul $10^{-6} \dots 10^{-3}$ mm, observabilă deci prin microscopie optică. Această microstructură de solidificare este reprezentată în principal, prin cristale dendritice și grăunți eutectici, morfologii exemplificate schematic în figura 5.11, când ele se află într-un stadiu intermediar, cuprins între germinare și finalul creșterii.

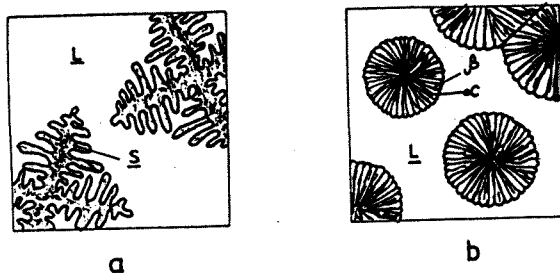


Fig. 5.11. Morfologii importante ale creșterii cristalelor:
a - formarea dendritelor la solidificarea unui metal; *b* - grăunți eutectici sferici.

5.7. REGIMURI TERMICE LA NIVELUL INTERFEȚEI SOLID - LICHID

Analiza procesului de solidificare arată că pentru a asigura evoluția acestuia este necesar ca temperatura T a interfeței S/L să fie inferioară temperaturii de echilibru T_s a transformării primare. În acest mod se realizează subrăcirea cinetică $\Delta T_k = T_s - T$, a cărei existență este marcată prin întreținerea fluxului de atomi orientat dinspre faza lichidă spre cea solidă. La metalele pure singurul tip de subrăcire prezentă în procesul de solidificare este subrăcirea cinetică produsă prin mijloace termice, în timp ce aliajelor metalice le va fi caracteristică și subrăcirea constituțională, determinată de variația compoziției chimice a topiturii la nivelul lichidului în stratul limită adiacent frontului de solidificare.

În funcție de regimul termic stabilit în fața frontului de solidificare este posibil ca subrăcirea cinetică să fie caracterizată fie printr-un gradient termic pozitiv în topitură, fie printr-un gradient termic negativ.

În condiția existenței unui gradient termic pozitiv, vor rezulta două tipuri distincte ale formei interfeței S/L: interfață fațetată și interfață netedă.

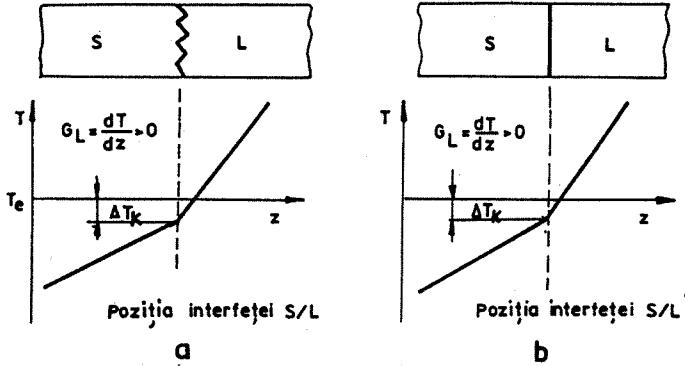


Fig. 5.12. Morfologiile ale interfeței S/L specifice solidificării metalelor pure în condiția existenței unui gradient termic pozitiv în topitură:
a - interfață fațetată; b - interfață netedă.

O interfață fațetată va conduce la dezvoltarea unor cristale idiomorfe, în timp ce o interfață netedă va asigura dezvoltarea unor cristale alotrimorfe.

Datorită degajării căldurii latente de solidificare Q_s este posibil ca gradul de subrăcire să fie minim la nivelul frontului de cristalizare. În acest mod temperatura în topitură va scădea pe măsură ce ne îndepărtăm de interfața S/L și gradientul termic în lichid va fi negativ. Existența unui gradient termic negativ în topitură va conduce la transformarea frontului plan de solidificare, într-un dendritic (fig. 5.13).

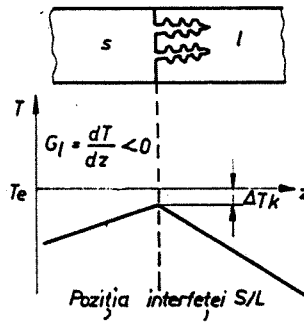


Fig. 5.13. Morfologia interfeței S/L la solidificarea cu gradientul termic negativ în topitură.

5.7.1. FORMAREA MICROSTRUCTURII DENDRITICE ȘI CARACTERISTICILE ACESTEIA

Mecanismul creșterii dendritice, în condiția existenței unui gradient termic negativ în lichid, este determinat de caracterul anizotrop al vitezei de creștere și formarea unor proeminențe la nivelul interfeței S/L . Vârful proeminenței se va afla într-un lichid subrăcit mai intens decât restul suprafeței plane și el va avansa în topitura adiacentă mai repede decât restul frontului, formând ramura primară a viitoarei structuri dendritice (fig. 5.14).

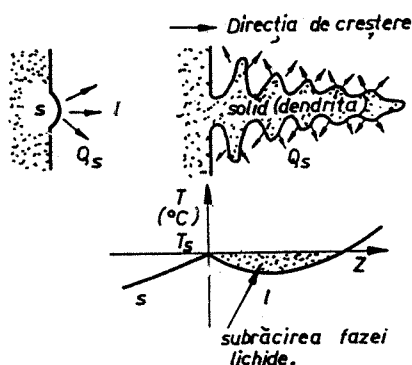


Fig. 5.14. Formarea unei dendrite la solidificarea cu gradient termic negativ în topitură.

Degajarea căldurii latente de solidificare pe direcția dendritei primare va conduce însă la micșorarea gradului de subrăcire și la reducerea corespunzătoare a procesului ei de creștere. În continuare, se constată creșterea accelerată la nivelul unor noi direcții cristalografice, dezvoltându-se astfel ramurile secundare ale structurii dendritice, perpendiculare pe ramura primară. Dar și dezvoltarea dendritelor secundare va avea loc până la diminuarea gradului de subrăcire din fața vârfurilor lor.

Creșterea dendritică va continua ulterior, în mod similar, permițând o ramificare din ce în ce mai diversificată (ramuri terțiare, cuaternare, etc.), până la solidificarea întregii cantități de fază lichidă inițială (fig. 5.15).

O dendrită va reprezenta un monocristal dezvoltat dintr-un singur germene de cristalizare, iar axele dendritei sunt direcții cristalografice favorabile creșterii cristalului, care în funcție de tipul rețelei cristaline vor fi $\langle 100 \rangle$ pentru rețelele cubice și $\langle 1 \bar{1} 00 \rangle$ pentru cristalele hexagonale.

Între ramurile paralele ale aceleiași dendrite pot apărea mici diferențe de orientare cristalografică, care vor conduce la formarea unor dislocații dispuse sub forma pereților de dislocație ce vor alcătui sublimitele. În acest mod, într-un material policristalin dendritic, obținut prin turnare, vor fi prezente limitele de grăunți cu aspect dantelat și sublimate situate în interiorul cristalelor.

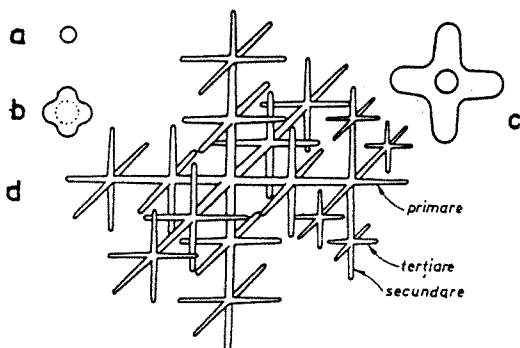


Fig. 5.15. Mecanismul dezvoltării unei dendrite echiaxiale:

a – germene cristalin; *b* – dezvoltarea proeminențelor de la suprafața cristalului; *c* – primul stadiu în formarea unei dendrite; *d* – dendrită în curs de solidificare.

Structura dendritică obținută prin solidificare prezintă următoarele caracteristici principale: fracția creșterii dendritice, timpul de solidificare și spațiul dintre ramurile dendritelor secundare.

Fracția creșterii dendritice. În metale pure, creșterea dendritică normală reprezintă numai o parte a structurii finale de solidificare. În această situație se poate determina fracția creșterii dendritice cu relația:

$$f = \frac{c \cdot \Delta T}{Q_s}, \quad (5.20)$$

în care *c* reprezintă căldura specifică a topiturii metalice.

Se constată proporționalitatea dintre fracția creșterii dendritice și gradul de subrăcire; deoarece gradul de subrăcire la germinarea omogenă este diferit de cel al germinării eterogene, rezultă că și valorile fracțiilor dendritice corespunzătoare creșterii dendritice pentru două moduri de solidificare vor fi diferite.

Timpul de solidificare. Viteza de creștere a grăunților cristalini formați la solidificare depinde de viteza de răcire, deci de viteza de evacuare a căldurii. Dar viteza de răcire este determinată de timpul în care se realizează solidificarea, deci acest parametru va influența și viteza de creștere.

Timpul de solidificare, în cazul unei turnări obișnuite, poate fi calculat cu relația lui Chvorinov:

$$t_s = B \left(\frac{V}{A} \right)^n. \quad (5.21)$$

în care: *V* reprezintă volumul de material turnat în formă; *A* – aria suprafețelor de contact dintre topitură și formă (suprafețele de evacuare a căldurii); *B* – constantă specifică topiturii, care depinde de proprietățile aliajului, de temperatura inițială a topiturii și a formei de turnare; *n* – este o constantă (în mod frecvent $n=2$).

Reducerea timpului de solidificare are ca efect micșorarea dimensiunilor grăunților cristalini, favorizând în același timp creșterea valorii tensiunilor interne din materialul solidificat și deci duritatea acestuia.

Spațiul dintre ramurile dendritelor secundare. Această caracteristică a microstructurii dendritice (fig. 5.16) este determinată de timpul de realizare a solidificării și ea se poate calcula cu relația:

$$SRDS = k \cdot t_s^m, \quad (5.22)$$

în care termenii m și k depind de compoziția chimică a materialului metalic solidificat (fig. 5.17).

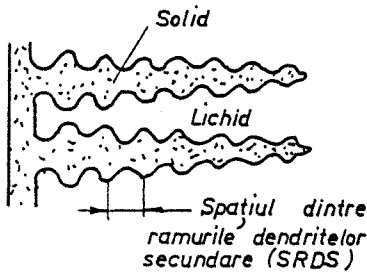


Fig. 5.16. Spațiul dintre ramurile dendritelor secundare (SRDS).

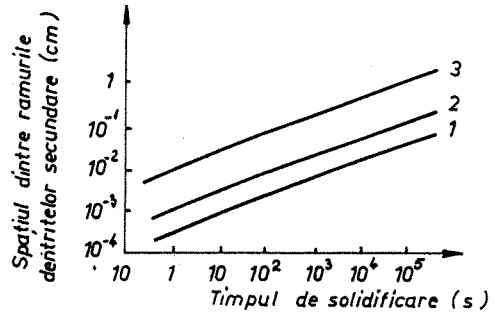


Fig. 5.17. Influența timpului de solidificare t_s asupra spațiului dintre ramurile dendritelor secundare (SRDS) pentru diferite materiale metalice:
1 - aliaje pe bază de aluminiu; 2 - aliaje pe bază de zinc; 3 - cupru

Micșorarea spațiului dintre ramurile dendritelor secundare are ca efect creșterea stării de tensiuni interne formate în materialul solidificat și reducerea corespunzătoare a plasticității acestuia (fig. 5.18).

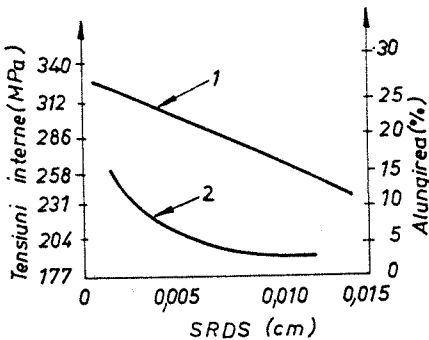
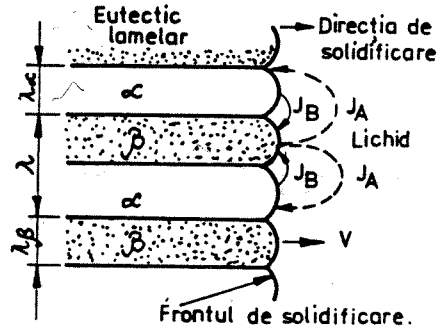


Fig. 5.18. Influența spațiului dintre ramurile dendritelor secundare asupra stării de tensiuni interne 1 și a alungirii 2.

5.7.2. FORMAREA STRUCTURII EUTECTICE

În timpul creșterii eutectice din topitură se pot forma și crește simultan două faze solide α și β . Microstructura cea mai frecventă în cazul solidificării eutectice are o morfologie lamelară, care corespunde mecanismului de creștere reprezentat în figura 5.19.

Fig. 5.19. Mecanismul de dezvoltare a unei structuri eutectice lamelare.



Această morfologie implică existența unor fluxuri de difuzie laterale, paralele cu frontul de cristalizare și perpendiculare pe direcția de solidificare.

La solidificarea lamelei α este rejeat în lichid un flux de atomi J_B , corespunzător elementului B, care este dirijat prin difuzie laterală, pe distanța $\lambda/2$, în fața lamelei β . În mod similar, se formează și fluxul J_A între lamelele de fază β și α , pentru a realiza cristalizarea lamelei α .

Între cei doi parametri ai solidificării eutectice, viteza de creștere v și distanța interlamelară λ , se poate stabili o relație de dependență de tipul:

$$\lambda^2 \cdot v = \text{const.} , \quad (5.23)$$

care arată că o finisare a microstructurii eutectice, însoțită de efectul de durificare corespunzător, va fi posibilă prin creșterea vitezei de deplasare a frontului de solidificare.

CAPITOLUL 6

ECHILIBRUL TERMODINAMIC AL SISTEMELOR DE ALIAJE

6.1. PRINCIPII ȘI NOȚIUNI DE BAZĂ PRIVIND DIAGrameLE DE ECHILIBRU TERMODINAMIC

Noțiunea de aliaj a fost rezervată inițial metalelor. Într-o accepțiune clasică, un aliaj este un material cu caracter metalic rezultat prin combinarea a două sau mai multor metale și eventual a unor nemetale. Această noțiune, care este astăzi în plină evoluție, poate fi extinsă în mod progresiv și la alte materiale (ceramice, polimeri), definindu-se ca o combinație de atomi, ioni sau molecule care formează un material ale cărui proprietăți diferă de cele ale componentelor inițiale.

După numărul componentelor, aliajele pot fi: binare, ternare, cuaternare, polinare. Se consideră elemente componente acele elemente sau combinații chimice care participă în cantitate suficientă pentru a putea să modifice în sens pozitiv una sau mai multe proprietăți ale aliajului. Impuritățile prezente în aliaj influențează negativ sau nu influențează proprietățile aliajului.

La topire și răcire ulterioară, elementele componente reacționează între ele și formează cristale de: soluții solide, compuși chimici și intermetalici, amestecuri mecanice. Acestea definesc la rândul lor constituenții structurali sau fazele aliajului. Un aliaj este format din una sau mai multe faze. Faza reprezintă o parte a sistemului în care compoziția (natura și concentrația constituenților prezenți) și organizarea atomică (amorfa, structură cristalină) sunt bine determinate. Într-un sistem aflat în echilibru, fiecare fază are o compoziție unică și omogenă pe tot domeniul pe care-l ocupă. Fazele sistemului sunt separate între ele prin interfețe. În sistemele în afară de echilibru, compoziția poate fi variabilă în timp precum și în diferite puncte ale sistemului.

Pentru un sistem de aliaje, dependența dintre temperatură, presiune și concentrație, în condițiile echilibrului termodinamic, este reprezentată prin diagrama de echilibru.

Întrucât la încălzirea și răcirea aliajelor presiunea rămâne constantă, pentru trasarea diagramei de echilibru fazic este necesar un număr de axe de coordonate egal cu numărul n de componente ale sistemului, și anume o axă pentru temperatură și $(n-1)$ axe pentru valorile independente ale concentrației componentelor sistemului, deoarece al n -lea component se obține prin diferență. Rezultă deci că pentru sistemele monocomponente reprezentarea grafică se face pe o axă, sistemele binare se reprezintă grafic în plan, sistemele ternare se reprezintă grafic în spațiu; iar pentru sistemele complexe ($n > 3$) nu se pot face decât reprezentări simplificată ale diagramei de echilibru fazic.

Pentru trasarea grafică a diagramei de echilibru termodinamic a sistemelor monocomponente se poate lua în considerare ca parametru variabil și presiunea, astfel obținându-se o diagramă $P-T$ (P -presiunea și T -temperatură), (fig. 6.1). În figura 6.2 se prezintă diagrama $P-T$ pentru fierul pur.

În diagramele presiune-temperatură-concentrație, se pot efectua secțiuni izobare, izoterme și izocomponente. Întrucât în cazul materialelor metalice, în general, presiunea este egală cu cea atmosferică

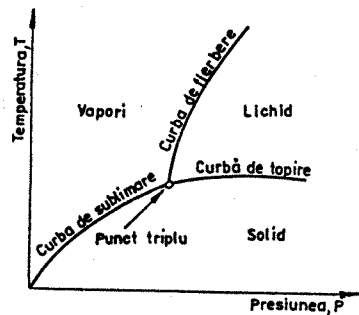


Fig. 6.1. Diagrama $P-T$ a unui sistem monocomponent.

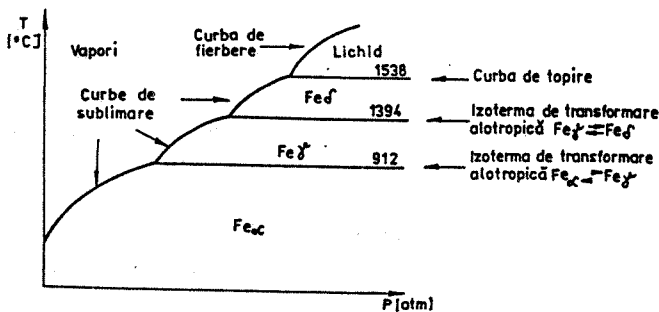


Fig. 6.2. Diagrama $P-T$ a fierului pur.

($P=1 \text{ atm}$), diagramele de echilibru vor reprezenta secțiuni izobare prin diagramele $P-T-X$ (X reprezintă fracția molară a unuia din componente). În aceste condiții, în cazul unui sistem monocomponent, diagrama constă dintr-o singură axă, axa temperaturilor, pe care se reprezintă punctele critice care indică temperaturile la care au loc transformări polimorfice, magnetice, schimbarea stării de agregare etc. (fig. 6.3).

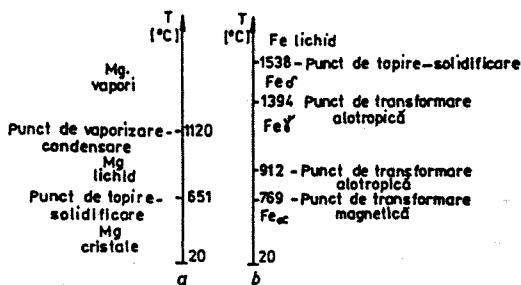


Fig. 6.3. Diagrama de echilibru a unui sistem monocomponent:
a-Mg; b-Fe.

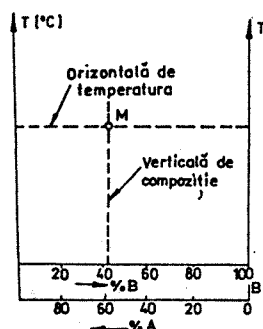


Fig. 6.4. Reprezentarea stării de echilibru la un sistem binar de aliaje.

Diagrama de echilibru a sistemelor binare are două axe: ordonată este axa temperaturilor, iar abscisa este axa de variație a concentrației aliajului în componente: A și B. Într-o astfel de diagramă (fig. 6.4), starea unui aliaj se reprezintă printr-un punct *M* aflat la intersecția dintre orizontala de temperatură și verticala de compoziție.

Într-o diagramă de echilibru sunt trasate o serie de linii curbe care reprezintă moduri de variație a solubilității cu concentrația; ele separă în spațiul diagramei domenii de existență a anumitor faze în echilibru care satisfac legea fazelor.

În orice diagramă de echilibru a unui sistem binar există curbe care indică transformări primare (solidificarea) reprezentate prin liniile lichidus și solidus și curbe care indică transformări secundare (transformări polimorfe, variația solubilității în stare solidă cu concentrația etc.). De exemplu, procesele de solidificare și de topire au loc între liniile lichidus și solidus, prezente în orice diagramă de echilibru.

Linia lichidus reprezintă locul geometric al tuturor punctelor critice de început al solidificării (la răcire) sau de sfârșit de topire (la încălzire). Deasupra liniei lichidus în diagrama de echilibru aliajul se află în totalitate în stare lichidă, iar între liniile lichidus și solidus coexistă fazele lichidă și solidă.

Linia solidus, situată întotdeauna sub curba lichidus, reprezintă locul geometric al tuturor punctelor critice unde se termină solidificarea (la răcire) sau unde începe topirea (la încălzire). Sub linia solidus, aliajul se află în totalitate în stare solidă.

6.2. TERMODINAMICA ECHILIBRULUI DE FAZE

Potențialul termodinamic Gibbs ($G = H - TS$) și energia liberă Helmholtz ($F = U - TS$) sunt funcții de stare, deoarece la rândul lor entropia *S*, entalpia *H* și

energia internă U sunt funcții de stare; prin urmare, diferențiala lor este o diferențială totală exactă în raport cu temperatura T , volumul V și presiunea P . Rezultă deci că pentru funcția $G = f(P, T)$ se vor obține:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \cdot dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \cdot dT, \quad (6.1)$$

în timp ce pentru funcția $F = g(V, T)$, va exista relația:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \cdot dT. \quad (6.2)$$

Pe de altă parte:

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT = V \cdot dP - S \cdot dT; \quad (6.3)$$

$$dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT = -P \cdot dV - S \cdot dT. \quad (6.4)$$

Dacă $T = \text{const.}$, $S \cdot dT = 0$ și deci,

$$\left(\frac{dG}{dP} \right)_T = V; \quad \left(\frac{dF}{dV} \right)_T = -P, \quad (6.5)$$

și respectiv pentru $V = \text{const.}$, $-P \cdot dV = 0$ rezultă:

$$(dF/dT)_V = -S, \quad (6.6)$$

iar la $P = \text{const.}$, $V \cdot dP = 0$, rezultă:

$$(dG/dT)_P = -S. \quad (6.7)$$

Înlocuindu-se valorile lui P , V și S , date de relațiile (6.5), (6.6) și (6.7), în relațiile care definesc potențialul termodinamic Gibbs, respectiv energia liberă Helmholtz, se obțin ecuațiile lui Gibbs și Helmholtz:

$$G - H = T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P; \quad (6.8)$$

$$F - U = T \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (6.9)$$

Scriind relația (6.8) pentru două stări distincte (1 și 2) ale sistemului, se obțin:

$$G_1 - H_1 = T \cdot \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P \quad \text{și} \quad G_2 - H_2 = T \cdot \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_P, \quad (6.10)$$

pentru care, făcând diferența, rezultă:

$$\Delta G - \Delta H = T \cdot \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P. \quad (6.11)$$

Împărțind ambii membri ai ecuației (6.11) cu T^2 și reordonând termenii, se obține:

$$-\frac{\Delta H}{T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P - \frac{\Delta G}{T^2} . \quad (6.12)$$

Membrul doi al relației (6.12) reprezintă derivata în raport cu temperatura a fracției $\Delta G/T$, deci:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = -\frac{\Delta H}{T^2} . \quad (6.13)$$

În mod analog, se obține și relația:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta F}{T} \right) = -\frac{\Delta U}{T^2} , \quad (6.14)$$

în timp ce:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V ; \quad (6.15)$$

iar:

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = -\Delta S \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_T = P .$$

Ecuațiile (6.13) și (6.14) au aplicații în calculul deplasării în funcție de temperatură a echilibrului termodinamic al sistemului considerat.

Echilibrul sistemelor metalice în condiții izoterm-izobare se realizează când potențialul termodinamic Gibbs al sistemului este constant.

Considerând două stări, starea înainte 1 și după transformare 2, la echilibru se impune ca:

$$G(T, P)_1 = G(T, P)_2 \text{ sau } \Delta G = 0 . \quad (6.16)$$

Mobilitatea echilibrului termodinamic al unui sistem metalic se supune principiului lui Le Chatelier: dacă asupra unui sistem în echilibru acționează o forță exterioară, sistemul va suferi acea transformare care tinde să micșoreze efectul acțiunii.

Considerând un sistem monocomponent bifazic aflat inițial în echilibru termodinamic, prin modificarea temperaturii se constată că echilibrul se va distruge. În aceste condiții, pentru a menține echilibrul, va fi necesar ca la modificarea temperaturii să se modifice și presiunea. Rezultă deci că unei modificări cu valoarea dG_1 a potențialului termodinamic (entalpiei libere), dintr-o fază, trebuie să-i corespundă o modificare dG_2 , de aceeași valoare, în cealaltă fază. Deci:

$$dG_1 = dG_2 \text{ sau } d \Delta G = 0 . \quad (6.17)$$

Însă, pe baza relației (6.3) se poate scrie:

$$dG_1 = dG_2 \Rightarrow V_1 \cdot dP - S_1 \cdot dT = V_2 \cdot dP - S_2 \cdot dT . \quad (6.18)$$

Separând termenii, se obține:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} . \quad (6.19)$$

Dar în procesele izoterme, rezultă relația:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{\Delta H}{T} , \quad (6.20)$$

care, substituită în relația (6.19), conduce la:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)} , \quad (6.21)$$

relație cunoscută sub denumirea de ecuația Clausius-Clapeyron.

Pentru a evidenția rolul presiunii asupra mobilității echilibrului termodinamic se consideră, pentru procesele izoterme, relația (6.15), $(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V$, în care V ia valori mari când la transformare participă gaze și când presiunea are rol deosebit. Înlocuind pe ΔV din legea gazelor perfecte,

$$\Delta V = \Delta n \frac{R \cdot T}{P} , \quad (6.22)$$

în relația (6.15), se obține relația:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta n \frac{R \cdot T}{P} , \quad (6.23)$$

care exprimă influența presiunii în transformările izoterme.

Transformările izoterme la care se formează gaze sunt caracterizate prin $\Delta V > 0$, care determină $\frac{\partial \Delta G}{\partial P} > 0$, deci stabilitatea crește cu creșterea presiunii,

în timp ce la transformările care consumă gaze $\Delta V < 0$, fapt ce implică $\frac{\partial \Delta G}{\partial P} < 0$, constatându-se astfel o scădere a stabilității la creșterea presiunii.

Întrucât sistemele metalice în stare de agregare lichidă și solidă sunt practic incompresibile, procesele de transformare nu sunt influențate de presiune sau sunt afectate numai de presiunile foarte mari, când liniile sau suprafețele din diagramele de echilibru se deplasează.

6.3. LEGEA FAZELOR. BAZA CONSTRUIRII DIAGRAMELOR DE ECHILIBRU

Un sistem de aliaje se poate găsi în echilibru, starea lui nemodificându-se în timp, când o serie de factori fizici (temperatura, presiunea etc.) rămân constanți. Factorii care, prin variația lor, produc reacții și transformări în interiorul sistemelor se numesc factori de echilibru: temperatura, presiunea, concentrația etc. Un sistem își poate păstra însă starea de echilibru când factorii de echilibru variază numai între anumite limite.

Numărul factorilor de echilibru care pot varia fără a distruge echilibrul sistemului (fără a modifica numărul de faze existent în sistem) reprezintă variația sistemului sau numărul gradelor de libertate ale sistemului.

Legătura dintre variația sistemului V , numărul componentelor n , numărul maxim de faze f și factorii de echilibru ($p = 2$) este dată de legea fazelor, stabilită de J.W. Gibbs în 1875; astfel,

$$V = n - f + 2,$$

în care $n-f$ reprezintă numărul de variabile dependente de concentrație, iar 2 reprezintă cei doi factori de echilibru rămași: temperatura și concentrația.

În funcție de valoarea variației, sistemele pot fi: invariante ($V = 0$), monovariante ($V = 1$), bivariante ($V = 2$) etc., stabilindu-se deci numărul de factori care pot fi modificați fără a afecta numărul de faze existente în sistem.

Pentru a demonstra legea fazelor se pleacă de la faptul că variabilele sistemelor de aliaje polifazice sunt legate între ele prin două tipuri de ecuații.

Primul tip de ecuații arată că, pentru fiecare fază, suma fracțiilor molare ale tuturor componentelor este egală cu unitatea. Astfel, considerând că sistemul conține N^i moli de fază i și N_A^i, N_B^i, N_C^i etc. moli de component A, B, C... existenți în faza i , se poate scrie:

$$N_A^i + N_B^i + N_C^i + \dots + N_j^i + \dots = N^i$$

sau împărțind cu N^i și notând rapoartele N_j^i / N^i cu n_j^i , se obține:

$$n_A^i + n_B^i + n_C^i + \dots + n_j^i + \dots = 1; \quad (6.24)$$

în care n_j^i reprezintă fracția molară a componentului j în faza i . Întrucât i poate lua valori între 1 și f , rezultă că există f ecuații de forma (6.24).

Al doilea tip de ecuații se obține considerându-se că variația energiei libere, la transferul componentelor dintr-o fază în alta, în condiții de echilibru termodinamic, este nulă.

Notând N_j^i numărul molilor de component j în faza i , cu G_i energia liberă a fazei i , atunci variația δG_i a energiei libere a fazei i la transferul unei cantități mici δN_j^i de component j din faza i este:

$$\delta G_i = \frac{\partial G_i}{\partial N_j^i} \cdot \delta N_j^i . \quad (6.24)$$

Dacă toată cantitatea δN_j^i se transferă din faza i în faza k , rezultă:

$$\delta N_j^i = \delta N_j^k = \delta N_j . \quad (6.25)$$

Variația totală a energiei la transferul componentelor dintr-o fază i într-o fază k fiind nulă, se poate scrie relația:

$$\delta G = \delta G_i + \delta G_k = \left(\frac{\partial G_i}{\partial N_j^i} + \frac{\partial G_k}{\partial N_j^k} \right) \cdot \delta N_j = 0 , \quad (6.26)$$

din care rezultă condiția de echilibru pentru un sistem bifazic:

$$\frac{\partial G_i}{\partial N_j^i} = \frac{\partial G_k}{\partial N_j^k} . \quad (6.27)$$

În acest mod se pot scrie ecuațiile complete de echilibru pentru cele f faze și n componente prezente în aliajul polifazic:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_1}{\partial N_A^1} &= \frac{\partial G_2}{\partial N_A^2} = \dots = \frac{\partial G_f}{\partial N_A^f} ; \\ \frac{\partial G_1}{\partial N_B^1} &= \frac{\partial G_2}{\partial N_B^2} = \dots = \frac{\partial G_f}{\partial N_B^f} ; \\ &\vdots \\ \frac{\partial G_1}{\partial N_n^1} &= \frac{\partial G_2}{\partial N_n^2} = \dots = \frac{\partial G_f}{\partial N_n^f} . \end{aligned} \quad (6.28)$$

În cele $[n \cdot (f - 1)]$ ecuații (n coloane cu $(f - 1)$ ecuații pe fiecare orizontală), termenul $\frac{\partial G_i}{\partial N_j^i}$ definește viteza de variație a energiei libere a fazei i , la modificarea numărului de moli de component j , când toate celelalte variabile T , P , N_A , N_B etc. rămân constante. Acest termen reprezintă potențialul chimic al componentului j în faza i și se notează cu μ . În această situație, condiția de

echilibru a unui sistem de aliaje polifazice constă în egalitatea potențialelor chimice ale fiecărui component în toate fazele:

$$\begin{aligned} \mu_A^1 &= \mu_A^2 = \mu_A^3 = \dots = \mu_A^f ; \\ \mu_B^1 &= \mu_B^2 = \mu_B^3 = \dots = \mu_B^f ; \\ &\vdots \\ \mu_n^1 &= \mu_n^2 = \mu_n^3 = \dots = \mu_n^f . \end{aligned} \quad (6.29)$$

Cele $(nf+2)$ variabile sunt legate între ele prin f ecuații de forma (6.24) și $[n(f-1)]$ ecuații de forma (6.28) sau (6.29).

Într-un sistem de ecuații, numărul de variabile independente care reprezintă numărul gradelor de libertate sau varianța sistemului rezultă din diferența dintre numărul total de variabile și numărul total de ecuații:

$$V = n \cdot f + 2 - f - (f-1) \cdot n = n - f + 2, \quad (6.30)$$

relație care reprezintă legea fazelor.

Procesele metalurgice având loc la presiune constantă, numărul factorilor de echilibru este unu, iar legea fazelor care stabilește condiția de echilibru în sistemele de aliaje metalice devine:

$$V = n - f + 1. \quad (6.31)$$

Sistemele de aliaje aflate în echilibru au întotdeauna varianță pozitivă $V \geq 0$; când varianța este negativă, sistemul este în afară de echilibru. Sistemele simple (formate dintr-un singur component) pot să aibă la echilibru maximum două faze, situație în care varianța este nulă ($V = 1 + 1 - 2 = 0$); sistemele de aliaje binare au la echilibru maximum trei faze ($V = 2 + 1 - 3 = 0$), când sistemul devine invariant etc.

Când într-un sistem binar există, la echilibru, două faze, sistemul este univariant, iar când este prezentă o singură fază, sistemul este bivariant, putându-se deci modifica atât temperatura, cât și concentrația, în anumite limite, fără să se distrugă echilibrul.

Rezultă că în sistemele binare poate exista o singură valoare a concentrației pentru care solidificarea are loc la temperatură constantă (sistem invariant), când vor exista în echilibru trei faze pentru restul compozițiilor, solidificarea efectuându-se într-un interval de temperatură.

S-a văzut că un sistem polifazic se află în echilibru când potențialul chimic al fiecărui component este același în toate fazele.

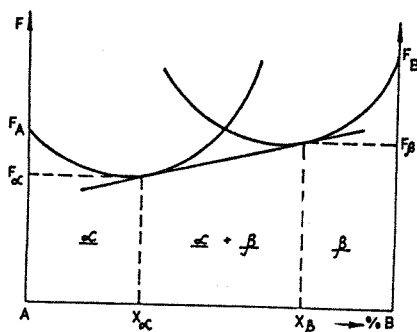
Pentru sistemele de aliaje solide și lichide (condensate) $G = F$, iar relația (6.27) care descrie echilibrul unui sistem bifazic va avea forma:

$$\frac{dF_\alpha}{dx_\alpha} = \frac{dF_\beta}{dx_\beta} = \frac{F_\beta - F_\alpha}{x_\beta - x_\alpha}, \quad (6.32)$$

în care F_α și F_β sunt energiile libere ale fazelor α și β iar x_α și x_β sunt fracțiile molare corespunzătoare ale acestor faze (limitele maxime de solubilitate a componentului B în A și respectiv A în B).

Condiția de echilibru (6.32) pentru două faze dintr-un sistem de aliaje cu solubilitate parțială a componentelor în stare solidă este reprezentată grafic prin tangenta comună dusă la cele două minime ale curbelor de variație a energiilor libere, a fazelor α și β , cu concentrația aliajului (fig. 6.5).

Fig. 6.5. Condiția de echilibru a două faze dintr-un aliaj cu solubilitate parțială în stare solidă.



6.4. CLASIFICAREA DIAGRAMELOR DE ECHILIBRU TERMODINAMIC A SISTEMELOR DE ALIAJE

Sistemele de aliaje metalice, deci și diagramele de echilibru ce le reprezintă, se clasifică după mai multe criterii: după numărul componentelor, după solubilitatea reciprocă a componentelor, după natura reacțiilor dintre faze, după capacitatea componentelor de a forma compuși intermetalici, după natura transformărilor secundare etc. Deoarece cele mai reprezentative diagrame de echilibru sunt cele binare și cele ternare, se vor face referiri speciale mai ales asupra lor.

Cea mai generală clasificare a diagramei de echilibru se face după solubilitatea reciprocă a componentelor.

A – După solubilitatea reciprocă a componentelor în stare lichidă se disting:

A_1 – diagrame ale sistemelor cu solubilitate totală, când cele două componente formează o singură soluție lichidă omogenă nelimitată; este cazul majorității aliajelor metalice: Cu-Ni; Fe-C; Cu-Al; Pb-Sb; Pb-Sn etc;

A_2 – diagrame ale sistemelor cu solubilitate limitată (parțială), când cele două componente formează o soluție lichidă numai pentru anumite concentrații și temperaturi; pentru restul concentrațiilor are loc descompunerea acestora în două soluții lichide conjugate, dispuse după greutatea specifică; de exemplu, Cu-Fe; Cu-Pb; Zn-Pb; Al-Bi etc;

A₃ – diagrame ale sistemelor cu insolubilitate totală a componentelor; în stare lichidă acestea se separă după greutatea specifică în straturi suprapuse. Acest caz se întâlnește foarte rar, când componenle au raze atomice, greutate specifică, punct de fuziune etc. foarte diferite; de exemplu, Pb-Fe; Fe-Ca. În condiții normale de solidificare, aceste componente nu pot forma aliaje obișnuite, ci numai materiale metalice stratificate.

B – După solubilitatea reciprocă a componentelor în stare solidă.

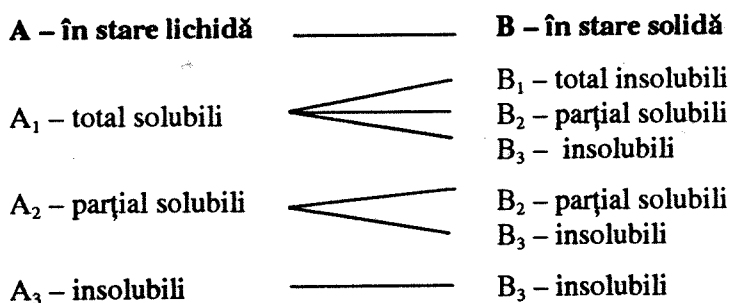
Pentru cazul în care componentele sunt solubile nelimitat în stare lichidă (**A₂**), se disting următoarele cazuri privind solubilitatea în stare solidă:

B₁ – diagrame ale sistemelor cu solubilitate totală, când componentele sunt solubile reciproc unele în altele în orice proporție, formând în timpul solidificării o singură soluție solidă omogenă; de exemplu, Cu-Ni; Ag-Au; Au-Ni; Co-Ni; Au-Pt; Bi-Sb etc;

B₂ – sisteme cu solubilitate limitată (parțială), când cele două componente formează soluții solide numai pentru anumite concentrații, până la atingerea limitei de saturație (solubilitate maximă); în rest, se formează amestecuri mecanice de tip eutectic sau peritectic. Această situație se întâlnește la marea majoritate a aliajelor metalice: Fe-C; Cu-Zn; Cu-Sn; Al-Si etc;

B₃ – diagrame ale sistemelor cu insolubilitate totală în stare solidă a componentelor, când în timpul solidificării se formează un amestec mecanic de două faze, de tip eutectic. Această situație se întâlnește la sistemele formate din componente cu structuri cristaline diferite: Bi-Cu; Pb-Sb; Ag-Pb etc.

Clasificarea diagramelor sistemelor binare de aliaje după solubilitatea reciprocă a componentelor se poate face sintetic după următoarea schemă:



După natura transformărilor în stare solidă, diagramele de echilibru pot fi: cu transformări polimorfice (alotropice); cu descompunere parțială a soluțiilor solide și cu descompunere totală a soluțiilor solide cu formare de eutectoid.

Diagramele de echilibru se pot construi teoretic luându-se în considerație variația cu temperatura și concentrația energiei libere a fazelor lichide și solide sau pe cale experimentală folosindu-se diferite metode fizice, ca: analiza termică, dilatometrică, röntgenografică etc.

6.5. DIAGrame DE ECHILIBRU TERMODINAMIC ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE

6.5.1. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU SOLUBILITATE TOTALĂ A COMPONENTELOR ÎN STARE LICHIDĂ ȘI SOLIDĂ (A₁-B₁)

Forma diagramei de echilibru a acestor sisteme cu serii continue de soluții solide rezultă din analiza variației energiei libere F a fazelor lichidă și solidă cu concentrația și temperatura.

În figura 6.6, *a, b, c, d, e* sunt prezentate variațiile energiilor libere F_L și F_α ale celor două faze: lichidă - L și solidă - α , la diferite temperaturi ($T_1 < T_2 < T_A < T_3 < T_4 < T_B < T_5$), T_A și T_B sunt temperaturile de topire a celor două componente A și B ale sistemului binar.

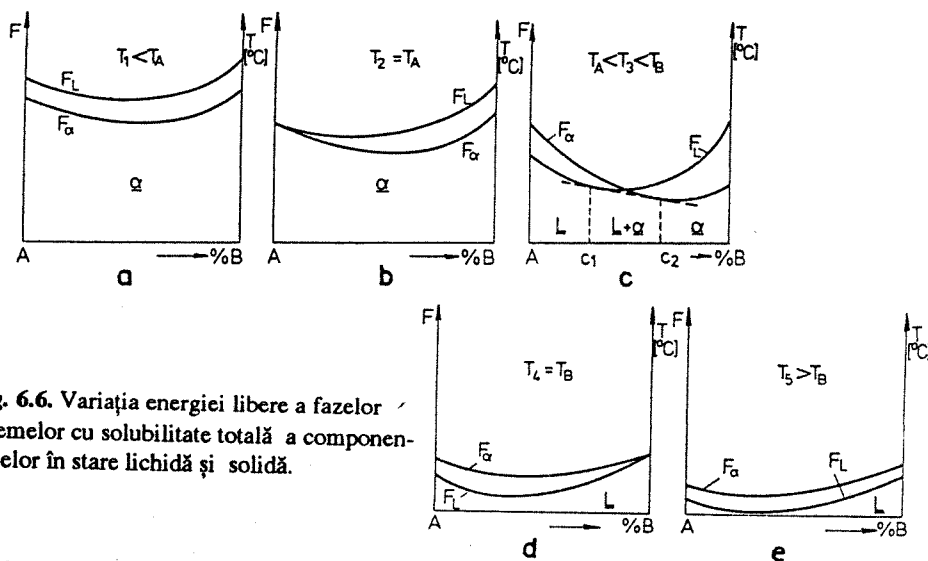


Fig. 6.6. Variația energiei libere a fazelor sistemelor cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă.

La temperatura $T_1 < T_A$, curba de variație a energiei libere a soluției solide F_α se află în totalitate sub curba de variație a energiei libere a lichidului F_L , (fig. 6.6, *a*), ca atare, tot sistemul se va afla sub formă de soluție solidă α , aceasta fiind stabilă din punct de vedere energetic.

La creșterea temperaturii $T_2 = T_A$ (fig. 6.6, *b*), se va micșora atât energia liberă a soluției solide cât și a fazei lichide, însă energia liberă a fazei lichide scade cu o viteză mai mare, iar cele două curbe de variație a energiilor libere vor avea un punct comun pe ordonata componentului A; ca atare, toate aliajele se vor afla în stare solidă, cu excepția componentului A care se va găsi atât în stare

solidă, cât și lichidă. În continuare, la $T_A < T_3 < T_B$ energiile libere ale celor două faze se vor micșora, curbele de variație coboară apropiindu-se de axa absciselor și se vor intersecta (fig. 6.6, c). Tangenta comună la minimele celor două curbe determină intervalul de concentrații $c_1 c_2$ în care se află în echilibru cele două faze $L + \alpha$; în intervalul de concentrații Ac_1 există numai fază lichidă, iar în intervalul $c_2 B$ există în echilibru numai fază solidă α . La creșterea temperaturii la $T_4 = T_B$, (fig. 6.6, d), cele două curbe se vor intersecta într-un punct pe ordonata componentului B, care marchează începutul topirii acestuia. La această temperatură, curba de variație a energiei libere a fazei lichide se află sub curba de variație a energiei libere a soluției solide, ca atare toate aliajele, cu excepția componentului B, se vor afla în fază lichidă. La temperatura $T_5 > T_B$ (fig. 6.6, e), $F_L < F_\alpha$ pentru totalitatea concentrațiilor sistemului, ca urmare aliajele se vor găsi în stare lichidă.

Într-un plan temperatură-concentrație, se trasează izotermele $T_1, T_2 = T_A, T_3, T_4 = T_B$ și T_5 , iar pe fiecare din ele se fixează concentrațiile fazelor lichidă și solidă aflate în echilibru. Unind punctele de același fel (cele care reprezintă concentrațiile fazei lichide, respectiv cele care reprezintă concentrațiile fazei solide) se obține curba lichidus, respectiv curba solidus, care determină diagrama de echilibru (fig. 6.7). Deasupra curbei lichidus, aliajele se află în stare lichidă, între curbele lichidus și solidus coexistă cristale de soluție solidă și soluție lichidă, iar sub linia solidus pe tot intervalul de concentrații, aliajul se află sub formă de soluție solidă.

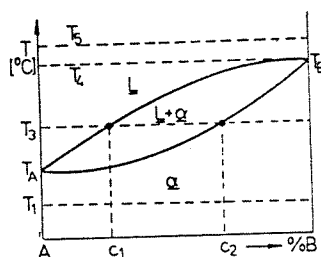


Fig. 6.7. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje binare cu solubilitate totală în stare lichidă și solidă.

pe curbele de răcire într-un plan alăturat în coordonate temperatură-concentrație și unind punctele critice de același fel, se obțin curbele lichidus și solidus (fig. 6.8).

Conform legii fazelor, în domeniile monofazice (L sau α), aliajele sunt bivariante $V = 2 - 1 + 1 = 2$, iar în intervalul de solidificare (bifazic), sunt monovariante $V = 2 + 1 - 2 = 1$.

Astfel de diagrame de echilibru prezintă un număr foarte mare de sisteme binare: Cu-Ni; Bi-Sb; Au-Pt; Ag-Au; Au-Ni; Co-Ni; Mg-Cd; Pt-Cu; Ge-Si; Mo-Ti; Mo-W; Ti-W etc.

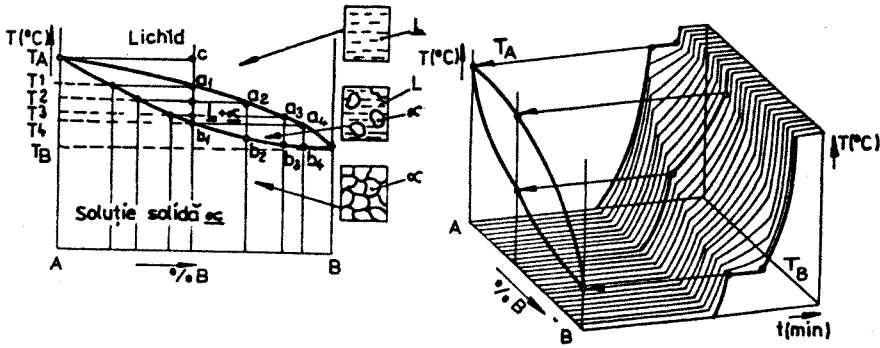


Fig. 6.8. Trasarea diagramelor de echilibru prin metoda analizei termice.

Diagramele de echilibru ale sistemelor cu solubilitate totală în stare lichidă și solidă pot prezenta și unele aspecte particulare, când liniile lichidus și solidus au un punct comun, formându-se un maxim, minim sau punct de inflexiune (fig. 6.9, a, b, c).

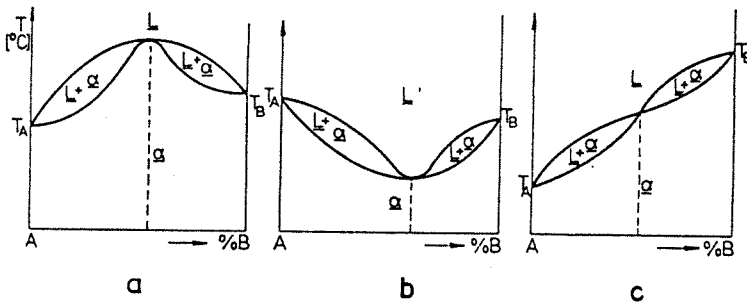


Fig. 6.9. Forme particulare ale diagramei de echilibru a sistemelor binare cu solubilitate totală în stare solidă și lichidă:

a - cu punct de maxim; b - cu punct de minim; c - cu punct de inflexiune.

Un asemenea punct comun al curbelor lichidus și solidus se numește punct congruent, la nivelul căruia aliajul cu concentrația respectivă se solidifică și se topește la o temperatură fixă, spre deosebire de restul aliajelor care solidifică într-un interval de temperatură.

Diagrame cu punct de minim se întâlnesc la numeroase sisteme, cum sunt As-Sb; Au-Cu; Au-Cu; Au-Ni; Cr-Mo; Cu-Mg; Fe-V etc., în timp ce diagrame cu punct de maxim se întâlnesc mai ales la sistemele cu formare de compuși chimici, și anume: Co-Ge; Au-Mn; Al-Ni; Al-Cu etc.

6.5.1.1. REGULA PÂRGHIEI. APLICAREA EI LA SISTEMLA CU SOLUBILITATE TOTALĂ ÎN STARE LICHIDĂ ȘI SOLIDĂ

Regula pârghiei sau regula orizontalei (regula segmentelor inverse) permite determinarea cantității fazelor existente la o anumită temperatură, în intervalul de solidificare (între curba lichidus și curba solidus). În timpul solidificării, pe măsura coborîrii temperaturii, raportul dintre fazele lichidă și solidă se modifică permanent; astfel, în timp ce cantitatea de fază solidă crește, cantitatea de fază lichidă descrește până la dispariție.

Considerând aliajul Bi-Sb cu concentrația medie c_0 aflat la temperatura $T_0 = 500^\circ\text{C}$, corespunzător punctului k din diagrama din figura 6.10, cantitatea de soluție solidă existentă la temperatura respectivă este Q_S , iar cantitatea de lichid este Q_L ($Q_S + Q_L = 100$).

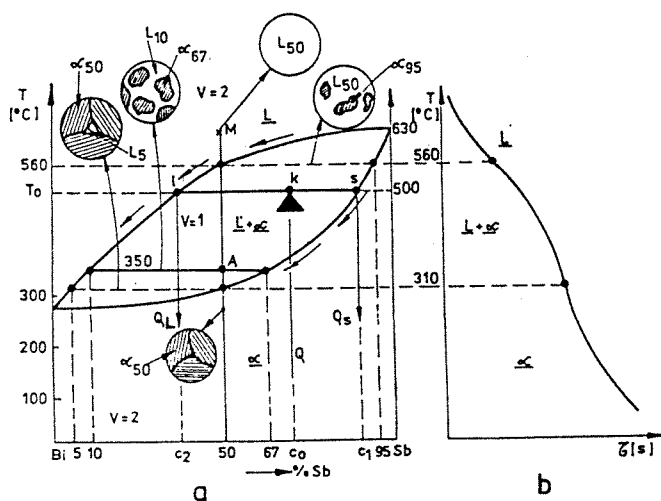


Fig. 6.10. Aplicarea regulii pârghiei la sistemele binare cu solubilitate totală în stare lichidă și solidă a componentelor :

a - diagrama de echilibru; b - curba de răcire a aliajului cu 50% Sb.

Dacă $Q_L \cdot c_2$ reprezintă cantitatea de component B din soluția lichidă, iar $Q_S \cdot c_1$ reprezintă cantitatea de component B din soluția solidă α , c_1 și c_2 fiind concentrațiile componentului B în solid, respectiv în lichid, atunci suma lor va determina cantitatea de component B în tot aliajul aflat în stare solidă și lichidă la un loc și având concentrația c_0 :

$$Q_S \cdot c_1 + Q_L \cdot c_2 = Q \cdot c_0, \quad (6.33)$$

dar $Q_S + Q_L = Q$, deci:

$$Q_S \cdot c_1 + Q_L \cdot c_2 = (Q_S + Q_L) \cdot c_0, \quad (6.34)$$

de unde:

$$Q_S(c_1 - c_2) = Q_L(c_0 - c_2), \quad (6.35)$$

sau:

$$\frac{Q_L}{Q_S} = \frac{c_1 - c_0}{c_0 - c_2} = \frac{ks}{kl}. \quad (6.36)$$

Relația (6.36) reprezintă regula pârghiei, deoarece $c_1 - c_0 = ks$ și $c_0 - c_2 = kl$ sunt brațele pârghiei ls având punctul de sprijin în k .

Regula pârghiei arată că raportul cantităților de lichid și solid, la o anumită temperatură din intervalul de solidificare, este direct proporțional cu inversul raportului segmentelor determinate pe izoterma respectivă de curbele lichidus și solidus.

Înlocuind în relația (6.36), $Q_L = 100 - Q_S$, respectiv $Q_S = 100 - Q_L$, se pot obține cantitățile de fază lichidă, respectiv de fază solidă, raportate la cantitatea totală a aliajului:

$$Q_L = \frac{c_1 - c_0}{c_1 - c_2} \cdot 100 = \frac{ks}{ls} \cdot 100 \quad [\%]; \quad (6.37)$$

$$Q_S = \frac{c_0 - c_2}{c_1 - c_2} \cdot 100 = \frac{ks}{ls} \cdot 100 \quad [\%]. \quad (6.38)$$

6.5.1.2. SOLIDIFICAREA ALIAJELOR CU SOLUBILITATE TOTALĂ ÎN CONDIȚII DE ECHILIBRU

Aliajele metalice cu solubilitate totală se află în stare de echilibru când ele se obțin în urma solidificării cu viteze de răcire foarte mici, compoziția lichidului și a solidului fiind uniformă în tot intervalul de solidificare. Pentru a urmări modul cum se produce solidificarea în condiții de echilibru a unui asemenea aliaj, se consideră ca exemplu diagrama de echilibru a sistemului Bi-Sb (fig. 6.10), din care se analizează aliajul cu 50% Sb aflat în stare topită în punctul M .

În timpul răcirii aliajul se menține în stare topită până la intersecția verticalei cu linia lichidus (560°C), când se formează primele cristale de soluție solidă α cu concentrație de 95% Sb, lichidul având 50% Sb.

La răcire ulterioară se depun noi cristale de soluție solidă, astfel încât în punctul A , intersecția verticalei cu izoterma de la 350°C , ele conțin 67% Sb, lichidul existent având doar 10% Sb, concentrație dată de intersecția izotermei cu linia lichidus. Când temperatura scade la 310°C , la atingerea liniei solidus, ultima cantitate de lichid săracă în stibiu (5% Sb) și bogată în bismut trece în fază solidă.

Se constată că în timpul solidificării, compoziția chimică a fazelor lichidă și solidă se modifică continuu, urmărindu-se liniile lichidus, respectiv solidus.

Curba de răcire a aliajului considerat are aspect exponențial în afara domeniului cuprins între punctele de inflexiune care marchează valorile termice de început și de sfârșit de solidificare; în interiorul acestui interval de temperaturi, se înregistrează abateri de la aspectul normal al curbei.

Dacă viteza de răcire este foarte mică, în timpul solidificării are loc uniformizarea concentrației în soluția lichidă și în soluția solidă prin difuzia stibiului din faza solidă în faza lichidă și difuzia bismutului din faza lichidă în faza solidă, obținându-se în final o soluție solidă omogenă cu concentrația de 50% Sb și 50% Bi.

Deoarece procesul difuziei în stare solidă este foarte lent, solidificarea în condiții de echilibru are o durată lungă și nu prezintă interes din punct de vedere practic. Structura obținută ca rezultat al solidificării unei soluții solide în condiții de echilibru are caracter omogen, fiind formată din grăunți echiaxiali, cu contur geometric neregulat.

6.5.2. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU SOLUBILITATE TOTALĂ A COMPONENTELOR ÎN STARE LICHIDĂ ȘI INSOLUBILITATE ÎN STARE SOLIDĂ (A_1 - B_3)

Sistemele de aliaje formate din componente complet solubile în stare lichidă, dar la care în timpul solidificării componentelor se separă formând amestecuri mecanice de tip eutectic se numesc sisteme cu insolubilitate în stare solidă.

Diagramele de echilibru ale acestor aliaje au linia lichidus formată din două curbe care se întâlnesc într-un punct pe linia solidus, reprezentată printr-o izotermă situată la o temperatură inferioară temperaturilor de topire ale celor două componente și două linii verticale pe cele două ordonate.

Nu există sisteme de aliaje la care prin răcire se separă componente pure, deoarece la solidificare se formează întotdeauna soluții solide, dar care au concentrații foarte apropiate de cea a componentelor pure (au dizolvate în ele cantități infime din al doilea component); deci, în mod teoretic, nu există nici diagrame cu insolubilitate totală perfectă, însă pentru simplificare, solubilitatea reciprocă foarte redusă a componentelor, în stare solidă, se consideră practic insolubilitate. Din această categorie fac parte sistemele de aliaje: Pb-Sb, Fe-S, Bi-Cu, Sb-Ge, Zn-Ge, Bi-Cd; Pb-As etc.

Forma diagramei de echilibru a sistemelor cu insolubilitate în stare solidă se obține analizându-se curbele de variație a energiei libere F cu concentrația, a amestecului mecanic F_s și a fazei lichide F_L aflate într-un proces de încălzire (fig. 6.11, a, b, c, d, e, f).

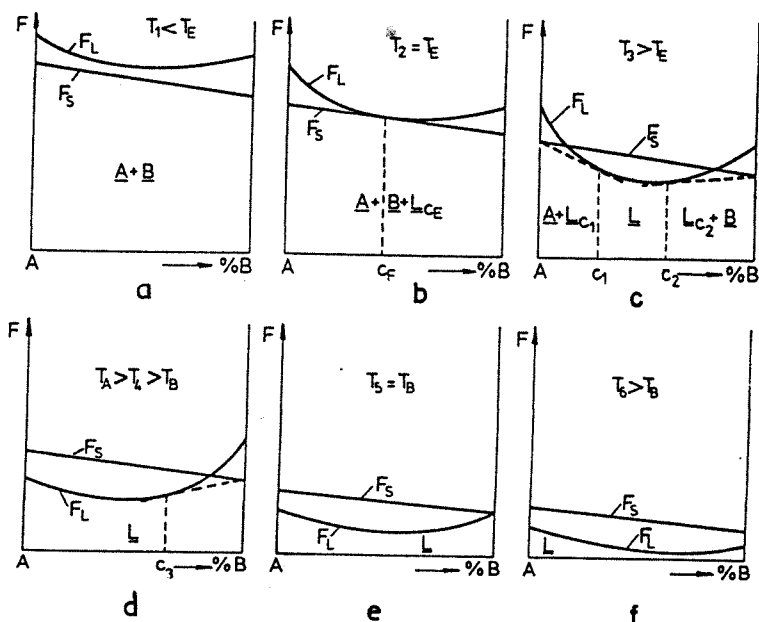


Fig. 6.11. Curbele de variație a energiei libere cu concentrația pentru aliajele cu insolubilitate în stare solidă.

La temperatura T_1 când $F_L > F_S$ pe tot domeniul concentrațiilor, se află în echilibru starea solidă formată dintr-un amestec meșanic de cristale A + B (fig. 6.11, a). Crescând temperatura la $T_2 = T_E$, curbele de variație a energiilor libere coboară (F_L coboară mai repede decât F_S) și au un punct de tangență corespunzător concentrației eutectice c_E , când există în echilibru lichid și amestec meșanic A + B (fig. 6.11, b). La încălzire, la nivelul izotermei T_E are loc reacția de descompunere a eutecticului, în timp ce la răcire, la aceeași temperatură T_E , se formează amestecul meșanic primar, conform reacției eutectice:



Încălzind la o temperatură $T_3 > T_E$, curbele de variație a energiei libere cu concentrația coboară și se intersectează în două puncte (fig. 6.11, c); între concentrațiile c_1 și c_2 se află în echilibru lichidul, la stânga concentrației c_1 se află în echilibru cristalele de component A și lichid, iar la dreapta concentrației c_2 se află în echilibru lichid și cristale de component B.

La temperatura T_4 , cuprinsă între temperaturile de topire a celor două componente $T_A < T_4 < T_B$, cele două curbe coboară în continuare și se intersectează într-un punct c_3 (fig. 6.11, d); la această temperatură, componentul A s-a topit complet, iar componentul B mai coexistă cu lichidul, în domeniul de concentrații c_3B .

Încălzind aliajul la o temperatură egală sau superioară temperaturii de topire a componentului B, $T_5 = T_B$ și $T_6 > T_B$, curba de variație a energiei libere a lichidului cu concentrația aliajului se află sub dreapta de variație a energiei libere a solidului (fig. 6.11, e și f), ca atare toate aliajele sistemului lui se vor afla în stare lichidă.

Trecând într-un plan temperatură-concentrație, cele cinci valori ale temperaturilor, $T_1 < T_2 = T_E < T_3 < T_4 < T_5 = T_B < T_6$ și concentrațiile c_1 , c_E , c_2 și c_3 , se obțin punctele critice de început și sfârșit de solidificare. Unind cu o linie continuă punctele de același fel, se obțin curbele lichidus T_AET_B și linia solidus $T_A T_2 ET_E T_B$, care au trei puncte comune T_A , E și T_B (fig. 6.12).

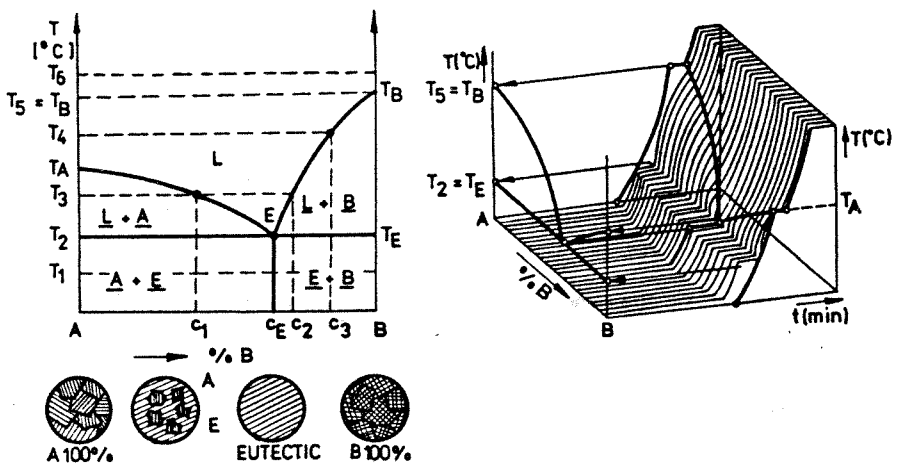


Fig. 6.12. Diagrama de echilibru a sistemului de aliaje binare formate din componente complet solubile în stare lichidă și insolubile în stare solidă, cu transformare eutectică.

Diagrama de echilibru a sistemelor cu insolubilitate în stare solidă se poate construi experimental prin metoda analizei termice. Astfel, se trasează curbele de răcire pentru celor două componente A, B și pentru n aliaje din sistem, printre care și aliajul eutectic cu concentrația c_E , pe care se determină punctele critice de început și de sfârșit de solidificare. Se observă că atât curbele de răcire ale componentelor A și B, cât și curba de răcire a eutecticului prezintă un singur palier, deci ele se vor solidifica sau se vor topi la o temperatură constantă; pentru restul aliajelor, curbele de răcire au câte un punct de inflexiune situat la diferite temperaturi, unde începe solidificarea componentului A sau B și un palier situat la aceeași temperatură pentru toate aliajele, unde se termină solidificarea cu formarea unui amestec mecanic primar numit eutectic.

Translând punctele critice de pe curbele de răcire într-un plan alăturat de coordonate temperatură-concentrație și unind punctele critice de același fel cu linii continue, se obține diagrama de echilibru a sistemului de aliaje considerat (fig. 6.13).

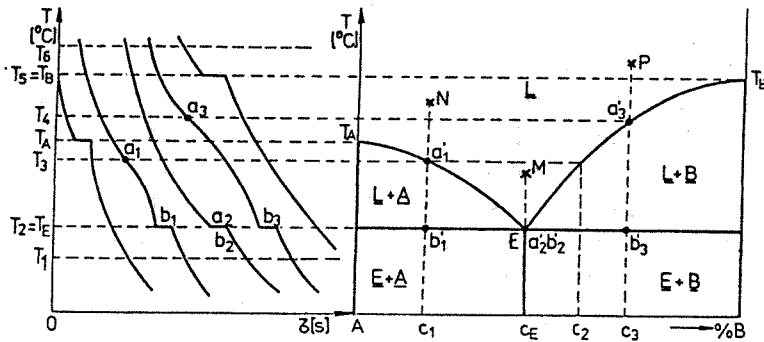


Fig. 6.13. Construirea grafică a diagramei de echilibru a sistemelor binare cu insolubilitate în stare solidă și formare de eutectic.

Aliajul cu concentrația c_E se numește aliaj eutectic și are o structură formată din 100% eutectic; aliajele situate la stânga concentrației eutectice se numesc aliaje hipoeutectice, având în structură cristale de component pur A și eutectic; aliajele situate la dreapta concentrației eutectice se numesc aliaje hipereutectice și au în structură cristale de component pur B și eutectic.

6.5.2.1. SOLIDIFICAREA ALIAJELOR CU FORMARE DE EUTECTIC

Urmărind procesul solidificării în condiții de echilibru (răcire cu viteză mică) a aliajului hipoeutectic de concentrație c_1 (fig. 6.13), care se află în stare lichidă în punctul N , se observă că prin răcire la intersecția verticalei cu linia lichidus –punctul a_1 , apare primul cristal de fază solidă a cărei concentrație este dată de intersecția orizontalei cu linia solidus (verticala lui 100% A), deci va fi component pur A. Solidificarea continuă cu formare de noi cristale de component A, lichidul îmbogățindu-se în component B după linia lichidus. În punctul b_1 , la intersecția verticalei cu linia solidus, ultima cantitate de lichid, care are concentrația eutecticului c_E se va descompune într-un amestec de cristale $A+B=E$.

Aliajul de concentrație c_E aflat inițial în stare lichidă, punctul M , la solidificare în punctul $a_2 = b_2$ se descompune simultan, la temperatură constantă, în fazele A și B care formează un amestec mecanic primar (eutectic) conform reacției eutectice (6.39).

Răcind aliajul hipereutectic cu concentrația c_2 , aflat în punctul P în stare lichidă, la intersecția cu linia lichidus (punctul a_3) se formează primul cristal de component B (după aceeași regulă a orizontalei ca și la aliajul hipoeutectic c_1). Solidificarea continuă cu formare de noi cristale B, până când la intersecția verticalei cu izoterma solidus b_3 ultima cantitate de lichid cu concentrația eutecticii c_E se descompune într-un amestec mecanic de cristale $A + B = E$.

Sistemul aflat deasupra liniei lichidus, unde există o singură fază (soluția lichidă), este bivariant $V = 2 + 1 - 1 = 2$. În intervalul de solidificare unde coexistă două faze ($L + A$ sau $L + B$); sistemul este monovariant $V = 2 + 1 - 2 = 1$. Pe porțiunea izotermă a liniei solidus unde există în echilibru trei faze L, A și B sistemul este invariant $V = 2 + 1 - 3 = 0$. Sub izoterma solidus există un amestec de două faze $A + B$ și sistemul este monovariant, $V = 2 + 1 - 2 = 1$.

6.5.2.2. REGULA PÂRGHIEI APLICATĂ LA SISTEMELE CU FORMARE DE EUTECTIC

Pentru a se determina cantitatea fazelor existente, atât în domeniul de solidificare, cât și în domeniul aflat sub linia solidus, se folosește regula pârghiei sau regula segmentelor inverse.

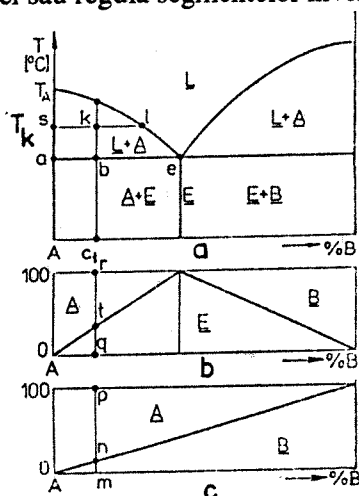


Fig. 6.14. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu insolubilitate în stare solidă:
 a - aplicarea regulii pârghiei ; b - diagrama de variație a constituenților ; c - diagrama de variație a fazelor.

Astfel, pentru aliajul hipoeutectic cu concentrația c_1 situat la temperatura T_k , în punctul k (fig. 6.14), raportul cantităților de faze existente este invers proporțional cu raportul segmentelor alăturate,

$$\frac{Q_A}{Q_L} = \frac{kl}{sk} \quad \text{sau} \quad \frac{Q_L}{Q_A} = \frac{sk}{kl}, \quad (6.40)$$

dar:

$$Q_A + Q_L = Q.$$

deci:

$$\frac{Q_A}{Q} = \frac{kl}{sl} \quad \text{și} \quad \frac{Q_L}{Q} = \frac{sk}{sl} \quad (6.41)$$

Aplicându-se regula părghiei pe linia solidus, în punctul b, se poate determina raportul cantităților de constituenți existenți și în domeniul solid:

$$\frac{Q_E}{Q_A} = \frac{ab}{be}; \quad \frac{Q_E}{Q} = \frac{ab}{ae}; \quad \frac{Q_A}{Q} = \frac{be}{ae}, \quad (6.42)$$

unde $Q = Q_A + Q_E = 100\%$.

Deci cu ajutorul relațiilor (6.42) este posibilă calcularea cantității de eutectic și a cantității de component A existente în aliajul de concentrație c_1 , la temperatură ambiantă.

6.5.2.3. DIAGrame DE FAZE ȘI DE CONSTITUENȚI

Cantitățile fazelor și constituenților existente în sistemul de aliaje cu insolubilitate în stare solidă, la temperatura mediului ambiant sau la alte temperaturi pot fi determinate grafic cu ajutorul diagramei de faze, respectiv a diagramei constituenților; ele sunt reprezentări grafice în coordonate concentrație-cantități procentuale de faze sau constituenți, plasate sub diagrama de echilibru. Aceste diagrame de faze și de constituenți construite pentru întreg sistemul de aliaje considerat, mai sunt denumite și diagrame Tammann (fig. 6.14, b și 6.14, c).

La temperaturi situate sub linia solidus, aliajul hipoeutectic cu concentrație c_1 %B conține o cantitate de eutectic ($E = A + B$) dată de mărimea segmentului tq și o cantitate de constituent pur A dată de mărimea segmentului rt (fig. 6.14, b), care reprezintă diagrama constituenților. Cantitățile de faze libere cât și legate în eutectic sunt date de diagrama fazelor (fig. 6.14, c), în care mărimea segmentului nm reprezintă cantitatea totală de fază B, iar mărimea segmentului pn reprezintă cantitatea totală de fază A (atât liberă cât și legată în eutectic).

În timpul procesului de solidificare este posibil să apară fenomenul de segregare. În sistemele de aliaje cu insolubilitate în stare solidă segregarea poate fi microscopică (intercristalină) când se referă la diferența de compoziție chimică la nivelul grăunților care formează structura aliajului și macroscopică (după greutatea specifică), când cristalele de fază A sau B sunt mai grele decât lichidul în care solidifică și în timpul unei răcirii foarte lente ele se depun la fundul creuzetului creând o diferență de compoziție chimică pe domenii macroscopice.

6.5.2.4. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU EUTECTIC ANORMAL (CU EUTECTIC PIERDUT)

Aceste diagrame se realizează între componente complet miscibile în stare lichidă, care formează o topitură omogenă, dar care la solidificare se separă sub forma unui amestec eterogen, temperatura de topire a eutecticului fiind foarte apropiată de cea a unuia din componente. În figurile 6.15, 6.16, 6.17 și 6.18 se prezintă diagramele de echilibru termodinamic ale sistemelor de aliaje Al-Sn; Cu-Bi; As-Pb; Al-Be la care se observă tendința de deplasare a punctului eutectic spre concentrația de 100% a unuia din componentele sistemului.

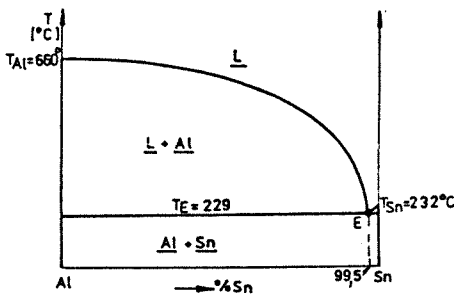


Fig. 6.15. Diagrama de echilibru termodinamic a sistemelor de aliaje Al-Sn.

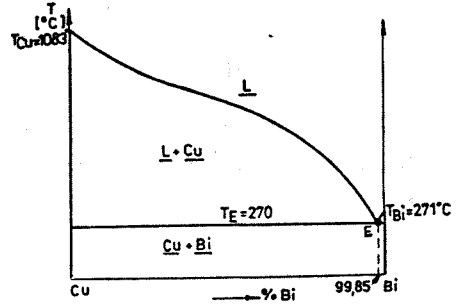


Fig. 6.16. Diagrama de echilibru termodinamic a sistemelor de aliaje Cu-Bi.

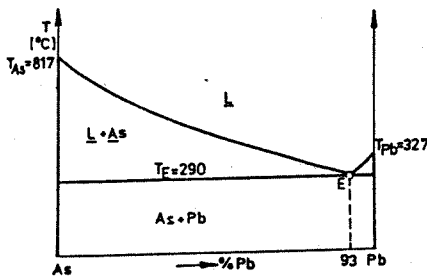


Fig. 6.17. Diagrama de echilibru termodinamic a sistemelor de aliaje As-Pb.

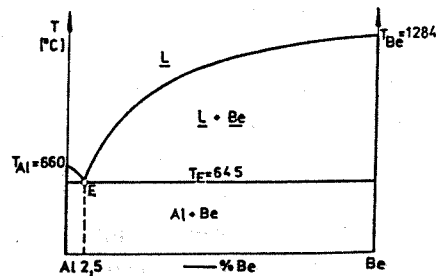


Fig. 6.18. Diagrama de echilibru termodinamic a sistemelor de aliaje Al-Be.

Diagrame de echilibru cu eutectic pierdut prezintă și sistemele de aliaje: Ge-Pb; Sn-Ge; Ga-Si etc.

6.5.3. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU SOLUBILITATE TOTALĂ ÎN STARE LICHIDĂ ȘI SOLUBILITATE PARȚIALĂ ÎN STARE SOLIDĂ (A₁-B₂)

Așa cum s-a arătat, nu există sisteme de aliaje cu solubilitate totală în stare lichidă și insolubilitate în stare solidă, deoarece toate componentele prezintă în mod normal o anumită solubilitate reciprocă în stare solidă.

În cele mai multe dintre sistemele de aliaje metalice, componentele sunt solubile unele în altele numai pentru anumite domenii de concentrații, în timp ce pentru restul concentrațiilor, acestea formează amestecuri mecanice.

6.5.3.1. DIAGrame ALE SISTEMELOR DE ALIAJE CU SOLUBILITATE PARȚIALĂ ÎN STARE SOLIDĂ, CU TRANSFORMARE EUTECTICĂ

Forma diagramelor de echilibru a acestor sisteme de aliaje se obține din analiza variației energiei lor libere F cu concentrația pentru diverse temperaturi: $T_1 < T_2 = T_E < T_3 = T_B < T_4 = T_A < T_5$ (fig. 6.19 a, b, c, d, e).

La temperatura T_1 , curba de variație a energiei libere a fazei solide F_S (curba cu două minime) se află sub curba de variație a energiei libere a lichidului F_L , ca atare la această temperatură sistemul de aliaje se va afla în stare solidă. Între concentrațiile c_1, c_2 va exista amestecul bifazic $\alpha + \beta$, la stânga concentrației c_1 va exista faza omogenă α , iar la dreapta concentrației c_2 va exista faza omogenă β (fig. 6.19, a). La temperatura $T_2 = T_E$, curba de variație a energiei libere a lichidului coboară mai repede decât curba de variație a energiei

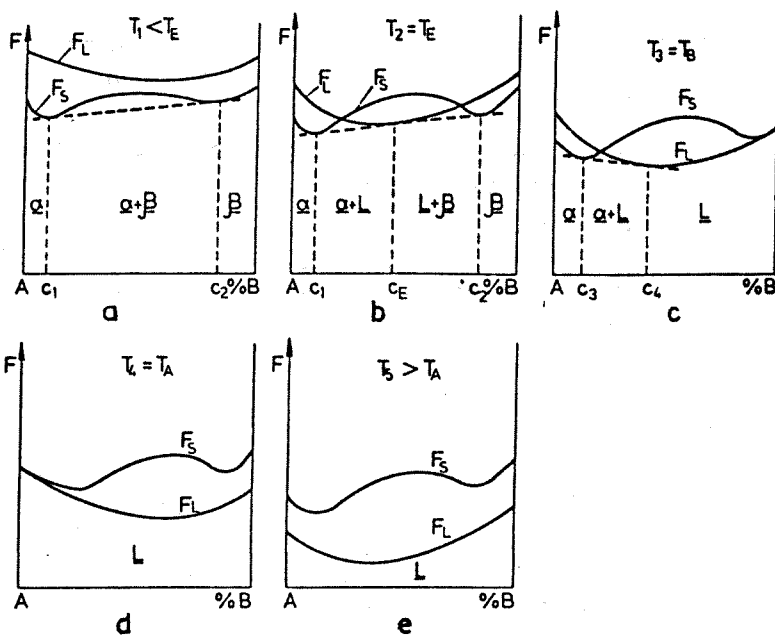


Fig. 6.19. Variația energiei libere cu concentrația pentru sistemele de aliaje cu solubilitate parțială în stare solidă.

libere a solidului, astfel încât minimele celor două curbe au o tangentă comună, figura 6.19, *b*. La această temperatură, între concentrațiile c_1 și c_2 se vor afla în echilibru trei faze: lichid de concentrație c_E , soluție solidă α de concentrație c_1 și soluție solidă β de concentrație c_2 .

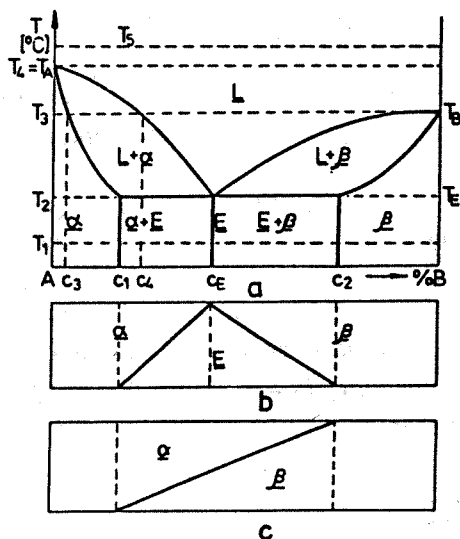
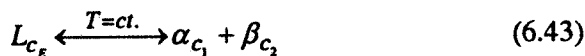


Fig. 6.20. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu solubilitate parțială în stare solidă și formare de eutectic.

linii continue punctele reprezentative rezultate din analiza variației energiei libere a fazelor lichidă și solidă cu concentrația, se obține diagrama de echilibru a acestor sisteme (fig. 6.20).

În figura 6.20, *b* și *c* sunt prezentate diagramele constituenților și fazelor în echilibru pentru diverse concentrații ale sistemului de aliaje. Construirea unei asemenea diagrame de echilibru se face tot prin metoda analizei termice.

Solidificarea aliajelor cu solubilitate parțială în stare solidă și cu formare de eutectic are loc în mod diferit pentru diverse domenii de concentrații. Astfel, pentru aliajele cuprinse între A și c_1 , solidificarea începe și se termină cu formare de soluție solidă α ; pentru aliajele din domeniul de concentrații c_1c_E , solidificarea începe cu formare de soluție solidă α și se termină cu formare, la temperatură constantă, de eutectic; aliajele cu concentrația c_E solidifică la temperatură constantă, când din lichid se formează simultan cristale de soluție solidă α și soluție solidă β , conform reacției eutectice:



La temperatura $T_3 = T_B$ începe topirea componentului B; în stare de echilibru se află, la stânga concentrației c_3 , soluția solidă α ; între concentrațiile c_3c_4 , soluția solidă α și lichid, iar între c_4B se află numai lichid (fig. 6.19).

La creșterea în continuare a temperaturii la $T_4 = T_A$ și la $T_5 > T_A$, începe topirea componentului A, curba de variație a energiei libere a lichidului va coborî sub curba de variație a energiei libere a solidului, ca atare, aliajele se vor găsi pe tot domeniul concentrațiilor în stare lichidă, (fig. 6.19, *d* și 6.19, *e*).

Reprezentând cele cinci temperaturi și cele șapte concentrații într-un plan temperatură-concentrație a componentelor și unind cu

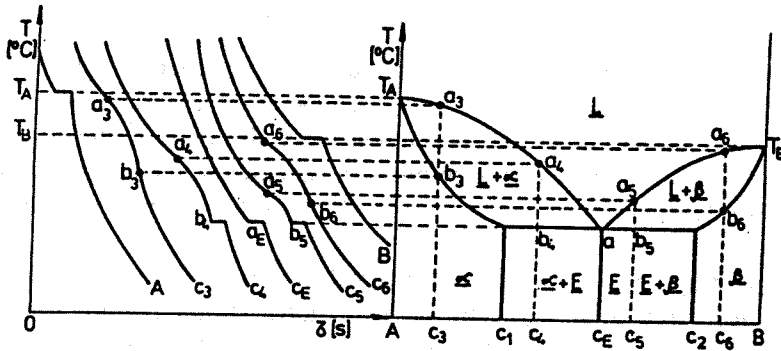


Fig. 6.21. Construirea diagramei de echilibru a sistemelor cu solubilitate parțială în stare solidă, cu formare de eutectic.

Pentru aliajele cuprinse între $c_E c_2$, solidificarea începe cu formare de soluție solidă β și se termină cu formare de eutectic, iar pentru aliajele cuprinse între c_2 și B, solidificarea începe și se termină cu formare de soluție solidă β . Concentrațiile c_1 și c_2 reprezintă limitele de maximă solubilitate reciprocă a componentelor.

În cazul diagramei din figura 6.21, eutecticul este format din două soluții solide ($E = \alpha + \beta$) când se constată o solubilitate bilaterală a componentelor. Astfel de sisteme sunt: Al-Si; Bi-Sn; Cr-Ni; Pb-Sb; Pb-St; Pt-Cr etc. Există însă și aliaje la care doar un singur component este solubil în celălalt, în acest caz sistemele se numesc cu solubilitate parțială unilaterală, când eutecticul este format dintr-o soluție solidă și un component pur, $E = \alpha + B$ (fig. 6.22).

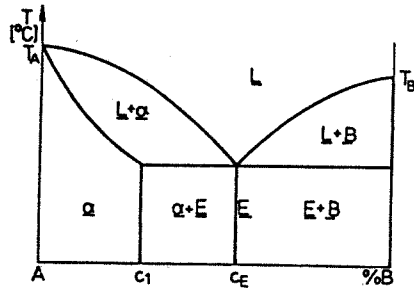


Fig. 6.22. Diagrama de echilibru cu solubilitate parțială unilaterală în stare solidă.

Toate sistemele de aliaje care au solubilitate parțială în stare solidă a componentelor prezintă o modificare a solubilității cu concentrația (solubilitatea reciprocă a componentelor scade o dată cu micșorarea temperaturii) formându-se astfel sub linia solidus curbe de variație a solubilității care vor marca producerea unor transformări secundare (descompunerea parțială a soluțiilor solide).

6.5.3.2. DIAGrame ALE SISTEMELOR DE ALIAJE CU SOLUBILITATE PARȚIALĂ A COMPONENTELOR ÎN STARE SOLIDĂ ȘI TRANSFORMARE PERITECTICĂ

Transformarea peritectică este reprezentată prin reacția dintre o soluție lichidă și o fază solidă, care are loc la temperatură constantă situată între temperaturile de topire a celor două componente și din care rezultă o nouă fază solidă (soluție solidă sau compus chimic). În sistemele cu solubilitate parțială, reacția peritectică are loc între soluția lichidă și o soluție solidă formându-se o nouă soluție solidă.

Forma diagramei de echilibru a sistemelor cu solubilitate parțială în stare solidă cu formarea unui peritectic de tip soluție solidă rezultă din analiza modului de variație a energiilor libere cu concentrația, a fazelor lichidă și solidă din sistem.

Pe cale experimentală, această diagramă de echilibru se poate construi ca și celelalte diagrame, prin metoda analizei termice (fig. 6.23). Linia lichidus T_AcT_B este formată din două ramuri T_Ac , după care începe solidificarea soluției solide α , și cT_B , după care începe solidificarea soluției solide β .

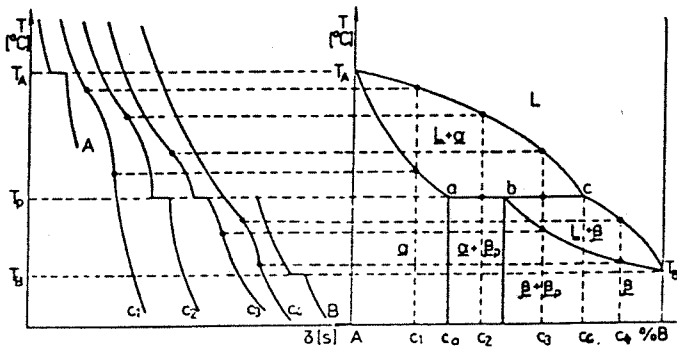
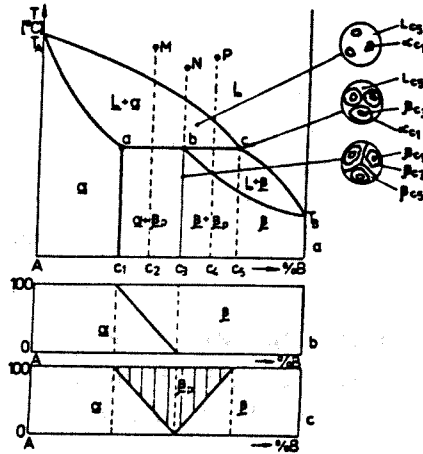


Fig. 6.23. Construirea diagramei de echilibru a sistemelor cu solubilitate parțială în stare solidă și formare de peritectic.

Linia solidus T_AabT_B este formată din două curbe T_Aa și bT_B după care se termină solidificarea soluțiilor solide α respectiv β , unite între ele printr-un segment de dreaptă ab la nivelul căreia are loc reacția peritectică.

Solidificarea aliajelor acestor sisteme are loc în mod diferit în funcție de natura fazelor care se formează. Cristalizarea aliajelor cuprinse între concentrațiile A_{c_1} și c_5B (fig. 6.24, a), are loc în mod identic cu cea corespunzătoare aliajelor cu formare de soluții solide. Aliajele cuprinse între concentrațiile c_1c_5 solidifică diferit pe porțiunile ab și bc ale izotermei transformării peritectice.

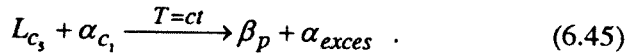
Fig. 6.24. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu solubilitate parțială a componentelor în stare solidă și formare de peritectic:
a - diagrama de echilibru; *b* - diagrama de variație a fazelor; *c* - diagrama de variație a constituenților.



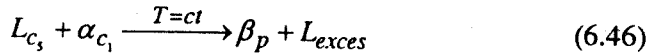
Pentru aliajul de concentrația c_3 , care în punctul *N* se află în stare lichidă, solidificarea începe cu formare de soluție solidă α care continuă până în punctul *b*, când are loc reacția peritectică:



Din aliajul de concentrație c_2 care se află în stare lichidă în punctul *M*, la răcire când verticala intersectează linia lichidus, se formează primul cristal de soluție solidă α ; solidificarea acestei faze continuă până la intersecția verticalei cu izoterma *ab*, când are loc reacția peritectică:



La răcirea aliajului cu concentrația c_4 , care în punctul *P* se află în stare lichidă, solidificarea începe tot cu formare de soluție solidă α care la temperatura corespunzătoare izotermei *ac* va reacționa cu lichidul, formând soluție solidă β_p . În exces va rămâne lichid care se va solidifica sub formă de soluție solidă β până la intersectarea liniei solidus bT_B :



Între soluția solidă β obținută prin solidificare normală, după liniile cT_B și bT_B , și soluția solidă β_p obținută prin reacție peritectică pe izoterma *abc*, nu există nici o deosebire; ca atare, în stare solidă, aliajele vor fi omogene între concentrațiile *A* și c_1 (soluție solidă α) și între concentrațiile c_3 și *B* (soluție solidă $\beta \equiv \beta_p$) și vor fi eterogene în domeniul c_1c_3 ($\alpha + \beta_p$).

Cantitățile de fază lichidă și solidă aflate în intervalul se solidificare se determină cu ajutorul regulii părghiei, iar cantitățile de constituenți și faze

existente la temperatura mediului ambiant se determină cu ajutorul diagramelor de constituenți și de faze (fig. 6.24, *b* și *c*).

Astfel de diagrame sunt caracteristice sistemelor: Hg-Cd; Pt-Ag; Sn-Sb; Cu-Zn; Cu-Sn; Fe-C etc. Aceste aliaje prezintă în stare solidă o variație a solubilității cu temperatura; astfel din punctele de maximă solubilitate *a* și *b* se formează două curbe după care solubilitatea se reduce o dată cu scăderea temperaturii (excepție fac aliajele Cu-Zn care prezintă o solubilitate retrogradă).

6.5.4. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU SOLUBILITATE TOTALĂ ÎN STARE LICHIDĂ ȘI CU FORMARE DE COMPUȘI CHIMICI

Compușii chimici sau intermetalici au temperatură fixă de solidificare, ei putându-se forma în orice tip de diagramă prezentată anterior, conferind acestora un aspect complex.

Compușii chimici pot fi stabili până la temperatura de topire când se numesc compuși cu topire congruentă și instabili până la temperatura de topire, descompunându-se înainte de a se topi, numindu-se compuși cu topire incongruentă. Caracteristic prezenței unui compus este faptul că linia lichidus prezintă un punct de maxim în dreptul concentrației acestei faze.

6.5.4.1. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR CU COMPUȘI CHIMICI CU TOPIRE CONGRUENTĂ

Compușii chimici au concentrație constantă și se formează în acele sisteme în care componentele A și B sunt insolubile reciproc, sau unilateral. Astfel, compusul chimic C de concentrație constantă c_C (raport stoichiometric) din figura 6.25, *a*, formează cu componenții A și B două eutectice $E_1 = A + C$ și $E_2 = B + C$. Sistemele binare care prezintă asemenea diagrame de echilibru sunt: Mn-Sn; Mg-Zn; Mg-Co; Mg-Bi; Al-Sb; Al-Ni etc.

Există sisteme în care componentele sunt total solubile în stare lichidă și parțial insolubili în stare solidă când se pot forma compuși chimici cu concentrație variabilă, cum este cazul compusului chimic γ din figura 6.26, care este stabil până la temperatura de topire și există în domeniul concentrațiilor c_1, c_2 .

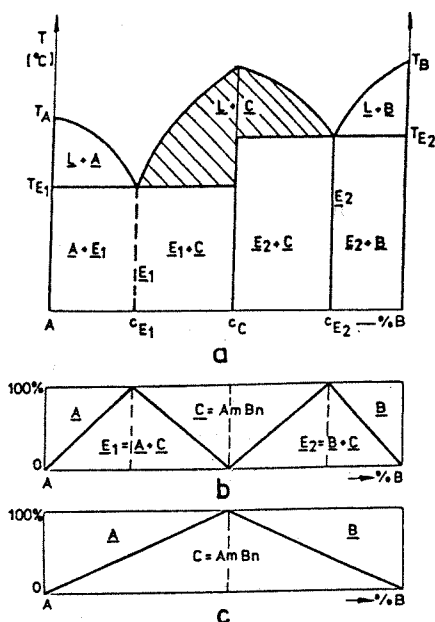


Fig. 6.25. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu formare de compus chimic cu topire congruentă:
a – diagrama de echilibru; *b* – diagrama de variație a constituenților; *c* – diagrama de variație a fazelor.

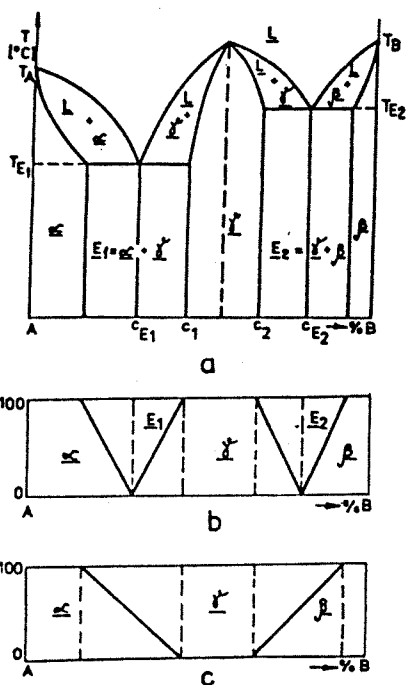
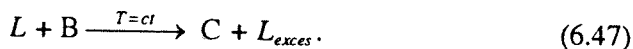


Fig. 6.26. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu formare de compus chimic cu topire congruentă de compoziție variabilă:
a – diagrama de echilibru; *b* – diagrama de variație a constituenților; *c* – diagrama de variație a fazelor.

6.5.4.2. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR CU COMPUȘI CHIMICI CU TOPIRE INCONGRUENTĂ

Asemenea compuși instabili până la temperatura de topire apar în sisteme ale căror componente sunt complet solubile în stare lichidă și insolubile în stare solidă, ca urmare a unei reacții peritectice (fig. 6.27).

Reacția peritectică are loc pe izoterma *abc*, în mod diferit în funcție de concentrație. Astfel, solidificarea aliajului de concentrație *c₁* (fig. 6.27, *a*) începe cu formare de component pur B, la intersecția verticalei cu linia lichidus; la intersecția verticalei cu orizontala *ab*, de pe izoterma *abc*, are loc reacția dintre lichid și componentul B din care rezultă compusul chimic C, rămânând în exces lichid.



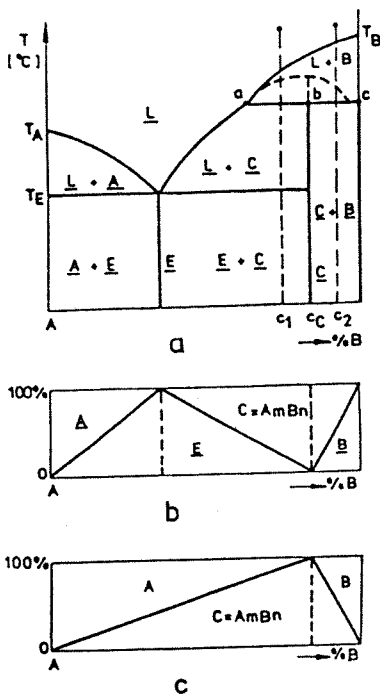


Fig. 6.27. Diagrama de echilibru a sistemelor cu compuși chimici instabili până la topire (cu topire incongruentă), rezultați dintr-o reacție peritectică: a - diagrama de echilibru; b - diagrama de variație a conținuturilor; c - diagrama de variație a fazelor.

Mn-Ni; Al-Ni; Al-Co etc.

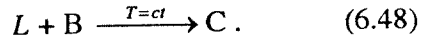
6.5.5. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU SOLUBILITATE PARȚIALĂ ÎN STARE LICHIDĂ (CU LACUNĂ DE MISCIBILITATE ÎN STARE LICHIDĂ)

Sistemele de aliaje a căror diagramă de echilibru se încadrează în această categorie sunt formate din componente solubile reciproc în stare lichidă numai pentru anumite domenii de concentrații și temperaturi. Pentru restul concentrațiilor și temperaturilor se formează două soluții lichide conjugate stratificate după greutatea specifică (lacună de miscibilitate în stare lichidă).

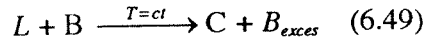
6.5.5.1. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE CU SOLUBILITATE PARȚIALĂ ÎN STARE LICHIDĂ ȘI INSOLUBILITATE ÎN STARE SOLIDĂ ($A_2 - B_3$)

Diagrama de echilibru caracteristică acestor aliaje este prezentată în figura 6.28.

Solidificarea continuă cu separare de compus chimic C din lichid, terminându-se cu formare de eutectic la temperatura T_E . Aliajul cu concentrația c_C solidifică similar cu cel precedent doar că în reacția peritectică se consumă integral atât lichidul cât și componentul B, rezultând compus chimic instabil C:



În mod asemănător, solidifică aliajul cu concentrația c_2 , numai că la intersecția cu izoterma reacției peritectice rezultă component B în exces care se menține până la temperatura ambiantă:



În dreptul concentrației compusului chimic cu topire incongruentă, linia lichidus a diagramei de echilibru prezintă un maxim ascuns.

În stare solidă aceste sisteme sunt eterogene, structura lor fiind formată din $A + E$, $E + C$ sau $C + B$.

Sisteme de aliaje în care se formează un compus chimic cu topire incongruentă din reacție peritectică sunt:

Urmărindu-se solidificarea aliajului de concentrație c_0 se constată că în punctul 1, din soluția lichidă omogenă L se separă două soluții lichide L_1 și L_2 conjugate, cu dispunere stratificată; în punctul 2 se produce solidificarea componentului A, care coexistă cu lichidul L_2 până în punctul 3, când are loc și solidificarea componentului B. După solidificare, aliajele se prezintă strati-ficate după greutatea specifică sau sub formă de amestec mecanic dacă baia topită a fost agitată în timpul solidificării; aliajul obținut în urma răcirii rapide se numește aliaj tip emulsie.

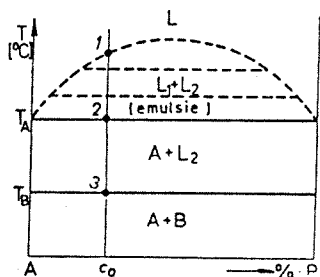


Fig. 6.28. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu solubilitate parțială în stare lichidă și insolubilitate în stare solidă (lacună de miscibilitate în stare lichidă).

Este posibil ca solubilitatea parțială în stare lichidă să nu se manifeste pentru toate concentrațiile, ci numai între anumite limite.

Aliajele caracterizate printr-o solubilitate parțială în stare lichidă și insolubilitate în stare solidă sunt: Ga-Ca; Co-Pb; Cu-Pb etc.

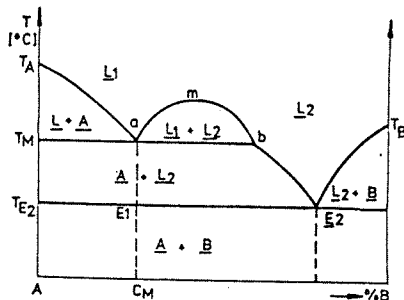
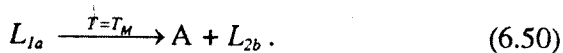


Fig. 6.29. Sisteme de aliaje cu solubilitate parțială în stare lichidă și insolubilitate totală în solid în stare solidă, cu formarea reacției monotectice.

În diagrama de echilibru a acestor aliaje (fig. 6.29), curba amb reprezintă linia de saturatie care exprimă compozițiile soluțiilor lichide saturate L_1 (bogată în componentul A) și L_2 (bogată în componentul B). Prin creșterea solubilității reciproce a componentelor la creșterea temperaturii, compozițiile de saturatie ale soluțiilor lichide L_1 și L_2 se apropie până la contopire și linia de saturatie ia forma unui „clopot” care delimitează lacuna de miscibilitate. Reacția invariantă care are loc la nivelul izotermei ab se numește reacție monotectică, caracterizată prin temperatura monotectică T_M și concentrația monotectică c_M (corespunzătoare punctului a):



Un alt tip de reacție invariantă care poate avea loc în sistemele cu solubilitate limitată în stare lichidă și lacună de miscibilitate este reacția sintectică, prezentată în diagrama de echilibru din figura 6.31.

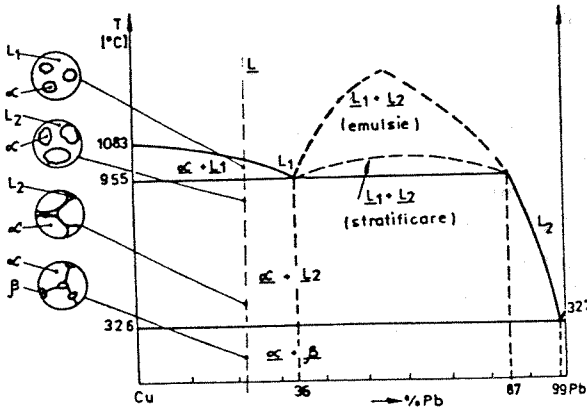


Fig. 6.30. Diagrama de echilibru termodinamic a sistemelor de aliaje Cu-Pb.

Reacția sintectică dintre soluția lichidă L_1 (de compoziția punctului a) și soluția lichidă L_2 (de compoziția b), conduce la formarea unui compus intermetalic cu topire incongruentă (notat C):

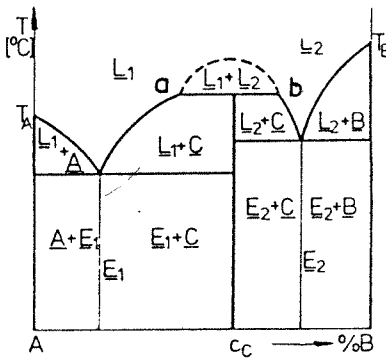
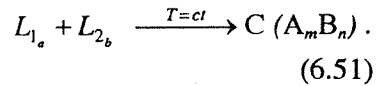


Fig. 6.31. Diagrama de echilibru a unui sistem de aliaje cu lacună de miscibilitate în stare lichidă și formare a unui compus chimic cu topire incongruentă dintr-o reacție sintectică.

6.5.5.2. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU SOLUBILITATE PARȚIALĂ ÎN STARE LICHIDĂ ȘI ÎN STARE SOLIDĂ A COMPONENTELOR (A_2-B_2)

Componentele acestor sisteme formează soluții lichide și soluții solide omogene doar pentru anumite concentrații (fig. 6.32).

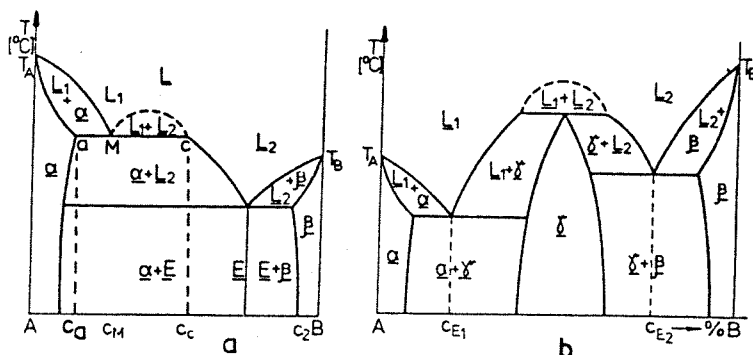


Fig. 6.32. Diagrame de echilibru a sistemelor cu solubilitate parțială în stare lichidă și solidă:
a – cu transformare monotectică; *b* – cu transformare sintectică.

Linia punctată lichidus reprezintă variația solubilității în stare lichidă a sistemului. Pe izoterma aMc are loc reacția monotectică, când din lichidul L_1 cu concentrația c_M se separă lichidul L_2 de concentrație c_c și soluție solidă α de concentrație c_a . Reacția monotectică decurge la temperatură constantă până la dispariția lichidului L_2 , astfel încât sub izoterma aMc coexistă în echilibru lichidul L_2 și soluția solidă α . Lichidul L_2 se descompune în amestec mecanic de două soluții solide $\alpha + \beta$ la atingerea temperaturii de transformare eutectică, astfel încât în stare solidă, în domeniul concentrațiilor c_a și c_2 sistemul este eterogen. Asemenea diagrame de echilibru prezintă sistemele: Al-Bi; Bi-Zn; Al-Cd; Al-In etc.

În cazul în care componentele A și B sunt parțial solubile atât în stare lichidă, cât și în stare solidă, se poate forma, în urma unei transformări sintectice, un compus chimic γ cu topire incongruentă și de compoziție variabilă (fig. 6.32).

6.5.6. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU INSOLUBILITATE ÎN STARE LICHIDĂ ȘI ÎN STARE SOLIDĂ (A_3-B_3)

Componentele acestor sisteme (Ag-Ti; Fe-Pb; Cu-Pb etc.) sunt insolubile reciproc atât în stare lichidă, cât și în stare solidă, formând în stare solidă materiale metalice stratificate.

Diagrama de echilibru a acestor sisteme se compune din două izoterme corespunzătoare temperaturilor de topire a celor două componente (fig. 6.33).

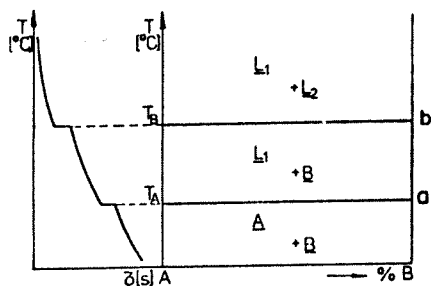


Fig. 6.33. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu insolubilitate în stare solidă și lichidă.

Deasupra liniei lichidus T_bba se află două lichide stratificate după greutatea specifică, iar sub linia solidus T_aab , se află dispuse cele două metale, tot după greutatea lor specifică.

Pentru astfel de sisteme, nu se pot obține aliaje prin tehnologia clasică de aliere în stare lichidă și turnare. În anumite cazuri, când asocierea de proprietăți ale componentelor prezintă un interes practic deosebit, se pot obține o serie de „pseudoaliaje“, prin tehnologia de

metalurgie a pulberilor.

Un exemplu de pseudoaliaje realizate prin metalurgia pulberilor îl reprezintă materialele pentru contacte electrice, aparținând sistemelor W-Cu și Mo-Ag; față de contactele electrice din Cu sau Ag obținute prin turnare, contactele din pseudoaliajele menționate prezintă avantajul unei durabilități superioare în exploatare.

6.6. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU TRANSFORMĂRI SECUNDARE (ÎN STARE SOLIDĂ)

Transformările secundare ale aliajelor se manifestă în stare solidă fiind însoțite de cedare sau absorbție de căldură, variația dilatării liniare, modificarea microstructurii, modificarea proprietăților fizico-mecanice și tehnologice etc.

Cauzele care produc transformări secundare în sistemele de aliaje metalice pot fi: polimorfismul componentelor, variația solubilității în soluțiile solide și modificarea unor proprietăți fizice (magnetice sau electrice). Toate transformările secundare, cu excepția celor provocate de modificarea proprietăților fizice, conduc la variația numărului de faze și de constituenți existenți în aliaje. Transformările în stare solidă formează baza teoretică a tratamentelor termice.

6.6.1. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR CU TRANSFORMĂRI SECUNDARE DATORATE VARIAȚIEI CU TEMPERATURA A SOLUBILITĂȚII ÎN STARE SOLIDĂ

Toate sistemele de aliaje binare care au solubilitate limitată în stare solidă prezintă în această stare de agregare o variație continuă cu temperatura, a solubilității reciproce a componentelor.

Din punct de vedere termodinamic, fenomenul este explicabil prin scăderea rolului entropiei la temperaturi joase. În aceste condiții, linia de delimitare a domeniului de existență a soluției solide (pe diagramele de echilibru anterioare erau verticale, datorită independenței de temperatură a solubilității) este o curbă, numită curbă solvus. Curba solvus exprimă variația cu temperatura a limitei de solubilitate în stare solidă, ea având formă exponențială pentru valori mici ale solubilității.

Ecuția care determină variația cu temperatura a solubilității reciproce a componentelor aliajelor în stare solidă este:

$$f = \frac{Z \cdot U}{2} + Z \cdot U_1 \cdot X_A(1 - X_A) + k_B \cdot T \cdot X_A \cdot \ln X_A + (1 - X_A) \cdot \ln(1 - X_A) \quad (6.52)$$

în care, Z este numărul de coordinație; U_1 – energia internă a aliajului; X_A – ponderea atomilor componentului A din aliaj; k_B – constanta lui Boltzmann; T – temperatura sistemului metalic.

Limita de solubilitate a celor două componente se determină prin anularea primei derivate a ecuației (6.52) în raport cu concentrația:

$$\frac{df}{dX_A} = Z \cdot U_1(1 - 2 \cdot X_A) + k_B \cdot T [\ln X_A - \ln(1 - X_A)] = 0 \quad (6.53)$$

Reprezentarea grafică a ecuației (6.53) conduce la obținerea curbei de variație cu temperatura a solubilității în stare solidă, exprimată adimensional prin raportul $[(k_B \cdot T)/(Z \cdot U_1)]$ figura 6.34.

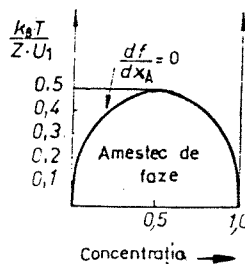


Fig. 6.34. Variația cu temperatura a limitei de solubilitate stabilită în condiții termodinamice.

Ea reprezintă locul geometric al minimelor curbei de variație a energiei libere atomice cu compoziția la diverse temperaturi ($df/dX_A = 0$).

O asemenea curbă completă de creștere a solubilității până la solubilizarea totală în stare solidă se întâlnește la puține sisteme de aliaje, de exemplu, în cazul sistemului Au-Ni (fig. 6.35).

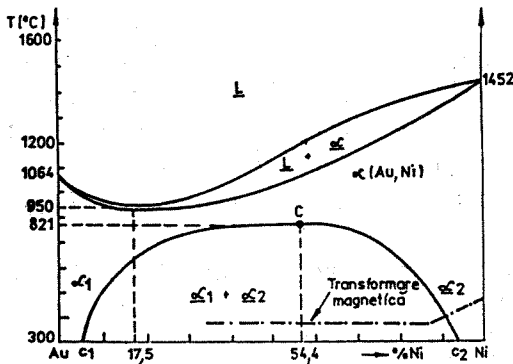


Fig. 6.35. Diagrama de echilibru termodinamic a sistemului de aliaje Au-Ni.

Domeniul soluției solide, delimitat de curba c_1 și c_2 , formează „clopotul” de nemiscibilitate în stare solidă, în care sunt prezente fazele distincte – soluția solidă α_1 bogată în aur și soluția solidă α_2 bogată în nichel.

Pentru majoritatea sistemelor de aliaje, topirea intervine însă înainte de atingerea temperaturii relative $k_B T / Z U_1 = 0,5$ la care se realizează solubilizarea totală.

Pentru aceste sisteme, în intervalul de temperaturi al stării solide, solubilitatea componentelor este limitată și adeseori redusă. La această situație, se ajunge și prin extinderea lacunei de nemiscibilitate până la intersecțarea curbei solidus (fig. 6.36 și 6.37).

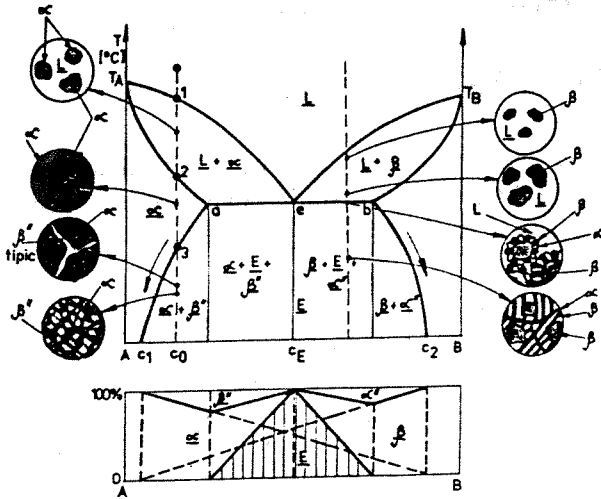


Fig. 6.36. Diagrama de echilibru cu transformare eutectică și variație a solubilității în stare solidă (descompunere parțială a soluțiilor solide).

În procesul răcirii, la aceste sisteme de aliaje, are loc o descompunere parțială a soluțiilor solide, astfel încât la temperatura ambiantă va mai rămâne numai o cantitate mică din soluția solidă inițială. Descompunerea parțială a soluțiilor solide se manifestă în sisteme cu solubilitate limitată în stare solidă cu formare de eutectic sau peritectic.

După curbele solvus ac_1 și bc_2 (fig. 6.36 și 6.37) din soluțiile primare α și β se separă fazele secundare aflate în partea opusă a diagramei de echilibru, β'' respectiv α'' . Urmărindu-se solidificarea unui aliaj cu concentrația c_0 (fig. 6.36) se constată că în punctul 1 se formează primul cristal de soluție solidă α , iar în

punctul 2 se termină solidificarea soluției α ; la intersecția curbei solvus ac_1 , (punctul 3) începe descompunerea soluției solide α cu separare de soluție solidă β'' .

Pe măsura răcirii soluția solidă α devine tot mai săracă în B (solubilitatea lui B în A scade după curba ac_1) procesul formării soluției solide secundare β'' având loc până la temperatura ambiantă. Separarea soluțiilor solide secundare α'' și β'' din fazele primare β și α se produce în intervalele de concentrații c_2c_E respectiv c_1c_E .

Unele soluții solide primare prezintă, la temperaturi înalte, o dispunere dezordonată a atomilor în rețea, în timp ce la răcire repartiția atomilor devine ordonată. Procesul de ordonare a rețelei poate fi pus în evidență prin analiză cu raze X, precum și prin modificarea durității, rezistenței și conductivității electrice a aliajelor. În general, duritatea unei soluții solide neordonată este mai mică decât cea a unei soluții solide ordonată, în timp ce rezistența electrică are o variație inversă. O astfel de comportare este întâlnită la aliajele Pt-Co (fig. 6.38).

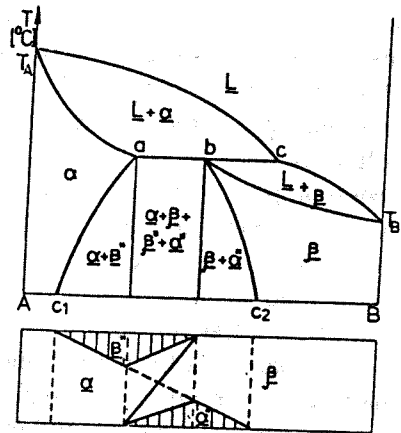


Fig. 6.37. Diagrama de echilibru cu transformare peritectică și variație a solubilității în stare solidă (descompunere parțială a soluțiilor solide).

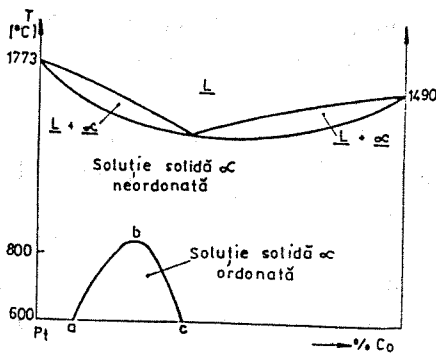


Fig. 6.38. Diagrama de echilibru termodinamic a sistemului de aliaje Pt-Co.

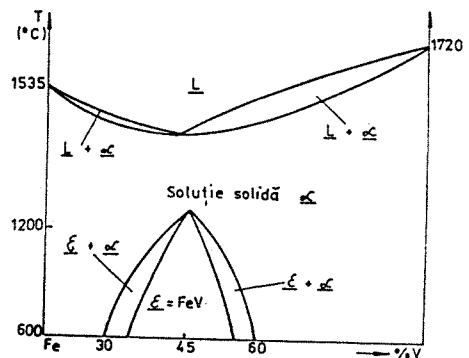


Fig. 6.39. Diagrama de echilibru termodinamic a sistemului de aliaje Fe-V.

Procesul de ordonare la răcirea unei soluții solide neordonată poate să meargă atât de departe, încât din soluția solidă inițială să nu se formeze o suprastructură (soluția solidă ordonată), ci o nouă fază de exemplu, un compus chimic. Din momentul în care compusul chimic este prezent în structură, aliajul

nu mai este utilizabil din punct de vedere tehnic, datorită fragilizării accentuate pe care acesta o introduce. Un exemplu în acest sens este sistemul Fe-V (fig. 6.39), în care apare compusul FeV, sau sistemul Fe-Cr, când se formează compusul FeCr.

O altă transformare secundară este determinată de descompunerea unei soluții solide primare în două soluții solide secundare de compoziții diferite, însă cu aceeași structură cristalină ca cea a soluției solide inițiale (fig. 6.35). Descompunerea soluției solide α în α_1 și α_2 începe la limitele grăunților și continuă spre interiorul acestora. Deoarece în final, pe lângă cristalele noi de soluții solide α_1 și α_2 mai există și cele de soluție solidă inițială α nedescompusă, se consideră că acest mod de descompunere are caracter eterogen. Există și soluții solide, de exemplu, soluția solidă a aliajului Al-Cu, la care procesul de descompunere are loc uniform în întreg volumul grăunțului. Acest mod de descompunere este considerat omogen, întreaga soluție solidă inițială fiind transformată.

Deoarece la formarea soluțiilor solide α_1 și α_2 din faza α au loc modificări mari de concentrație, descompunerea poate fi împiedicată prin răcirea rapidă a aliajelor (călire) din domeniul monofazic, astfel încât la temperatura ambiantă să se obțină soluție solidă α omogenă, suprasaturată.

6.6.2. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR CU TRANSFORMĂRI POLIMORFE

Transformările polimorfe ale componentelor se pot transmite întregului sistem sau numai unei părți din acesta. Transformările polimorfe sau alotropice se pot întâlni la toate sistemele de aliaje cu solubilitate parțială sau insolubilitate în stare solidă a componentelor.

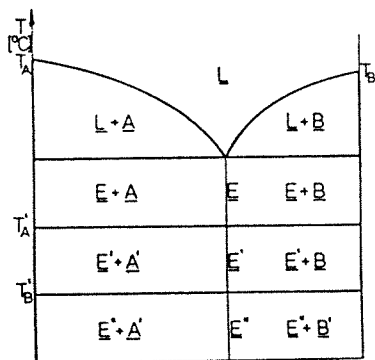


Fig. 6.40. Diagrama de echilibru a sistemului cu insolubilitate în stare solidă cu transformări polimorfe ale componentelor.

În sistemele de aliaje cu insolubilitate în stare solidă și formare de eutectic, transformările secundare datorate polimorfismului componentelor au loc pe tot domeniul concentrațiilor la nivelul izotermelor corespunzătoare temperaturilor de transformare alotropică a componentelor.

În figura 6.40, T'_A reprezintă temperatura de transformare alotropică a componentului A, care determină modificarea constituenților structurali aflați sub

această temperatură (A' , și $E' = A'+B$); iar T'_B reprezintă temperatura de transformare polimorfă a componentului B, care de asemenea, antrenează modificări ale constituenților structurali situați sub această temperatură (B' și $E'' = A'+B'$).

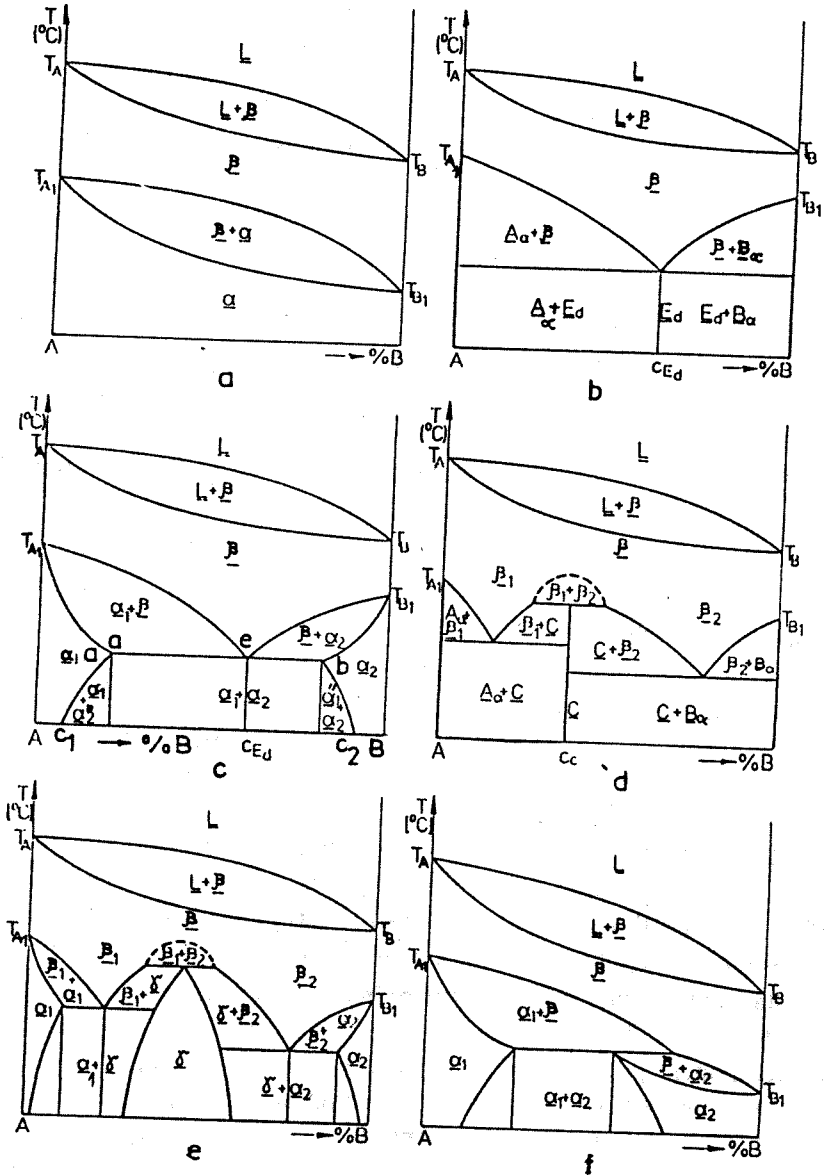


Fig. 6.41. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje cu solubilitate totală în lichid și cu transformări polimorfe ale ambelor componente.

În sistemele cu solubilitate totală în stare solidă, modificările datorate alotropiei se manifestă prin transformarea, sub curba solidus, a soluției solide primare β în soluție solidă α .

Procesul are loc într-un interval de temperaturi și este marcat pe diagrama de echilibru prin formarea a două noi curbe de variație cu temperatura a solubilității reciproce a componentelor în stare solidă (fig. 6.41, a). În acest caz, formele alotropice obținute în urma transformărilor polimorfe ale ambelor componente au o solubilitate reciprocă nelimitată, formând la temperaturi joase o nouă soluție solidă α . Însă, pot fi și sisteme de aliaje în care formele alotropice rezultate sunt insolubile, formând un amestec mecanic secundar, numit eutectoid (fig. 6.41, b).

Eutectoidul rezultă în urma unei reacții izoterme specifice care are loc sub curba solidus:



Aliajul cu concentrația c_{Ed} (fig. 6.41, b) se numește aliaj eutectoid, aliajele situate în domeniul de concentrații $A_{C_{Ed}}$ se numesc hipoeutectoide, iar aliajele situate în domeniul de concentrații $c_{Ed}B$ se numesc aliaje hipereutectoide.

Când în urma transformărilor polimorfe fazele alotropice existente sub T_{A_1} și T_{B_1} , α_1 respectiv α_2 , sunt parțial solubile unele în altele se obțin sisteme cu transformare eutectoidă și descompunere parțială a soluțiilor solide inițiale (fig. 6.41, c). În acest caz, pe izoterma aeb , soluția solidă β de concentrație c_{Ed} se descompune în soluțiile $\alpha_1 + \alpha_2$, care formează eutectoidul, iar pe curbele solvus ac_1 și bc_2 soluțiile solide α_1 și α_2 se descompun parțial, din ele separându-se fazele α_2'' respectiv α_1'' .

Este posibil, ca în sistemele de aliaje cu transformări alotropice ale celor două componente să se producă reacții sintectoidice, când se poate forma un compus chimic cu compoziție constantă (fig. 6.41, d), sau un compus chimic cu compoziție extinsă pe un domeniu de concentrație (fig. 6.41, c).

La aceleași sisteme în care cele două componente au transformări alotropice, este posibil să se producă transformări peritectoide (fig. 6.41, f), când soluția solidă β reacționează la temperatură constantă cu soluția solidă α_1 , rezultând o altă soluție solidă α_2 cu menținere în exces de soluție solidă α_1 sau β .

Sistemele de aliaje cu solubilitate nelimitată în stare solidă în care doar un singur component prezintă o transformare polimorfă au diagrama de echilibru prezentată în figura 6.42. În acest sistem, componentul B prezintă o solubilitate parțială în forma alotropică a componentului A, situată sub T_{A_1} .

Când forma alotropică A_{β} situată peste T_{A_1} are solubilitate totală pentru B, iar forma alotropică A_{α} situată sub T_{A_1} este insolubilă în component B se produce o transformare monotectoidă (fig. 6.43).

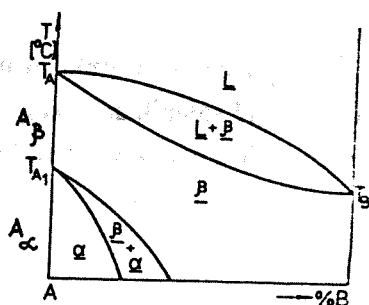


Fig. 6.42. Diagrama de echilibru a sistemului cu solubilitate totală în lichid și solid, cu transformare polimorfă a componentului A.

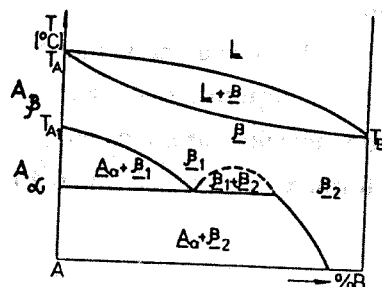


Fig. 6.43. Diagrama de echilibru a sistemului cu transformare monotectoidă.

Dacă componentul A are două transformări alotropice la temperaturile T_{A_1} și T_{A_2} , sistemul prezintă o diagramă de echilibru ca cea din figura 6.44. În acest sistem, formele alotropice ale componentului A, aflate la temperaturi superioare temperaturii T_{A_1} și inferioare temperaturii T_{A_2} , prezintă o solubilitate totală pentru componentul B, iar forma alotropică situată între T_{A_1} și T_{A_2} , soluția solidă α are o solubilitate parțială în component B.

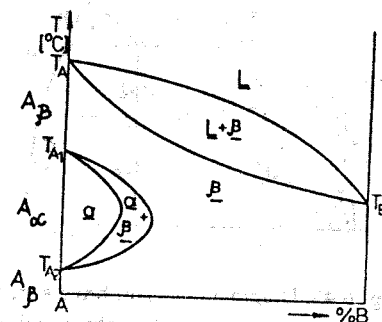


Fig. 6.44. Diagrama de echilibru a sistemului cu două transformări alotropice ale componentului A.

6.6.3. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR CU TRANSFORMĂRI SECUNDARE DATORATE ALOTROPIEI UNUI COMPONENT ȘI VARIAȚIEI CU TEMPERATURA A SOLUBILITĂȚII RECIPROCE A COMPONENTELOR

Asemenea transformări secundare se întâlnesc la sistemele care prezintă solubilitate totală în stare lichidă și solubilitate parțială în stare solidă a componentelor. Când componentul A posedă o transformare polimorfă la temperatura T_{A_1} (temperatura care coboară pe măsura creșterii concentrației lui B în A) și când solubilitatea reciprocă a componentelor variază cu temperatura, în sistemele respective poate avea loc transformarea eutectoidă prin care soluția solidă α de concentrație c_{Ed} se descompune total în două faze $\alpha' + \beta'$ care vor

forma eutectoidul (fig. 6.45). Forma alotropică α existentă la temperatură înaltă și α' corespunzătoare temperaturii joase au o solubilitate parțială față de componentul B.

Când temperatura de transformare alotropică T_{A_1} a componentului A urcă pe măsura creșterii concentrației componentului B și când solubilitatea reciprocă a componentelor variază cu temperatura, în sistemele respective poate avea loc o transformare peritectoidă (fig. 6.46).

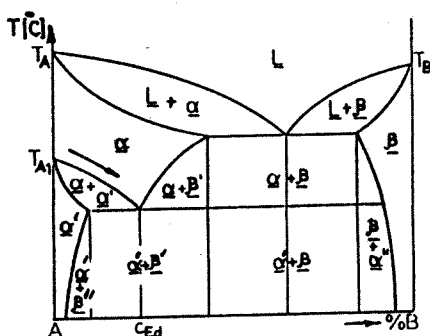


Fig. 6.45. Diagrama de echilibru a sistemului cu descompunere totală a soluției solide și formare de eutectoid.

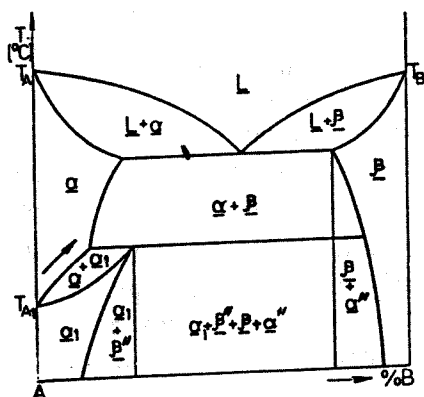


Fig. 6.46. Diagrama de echilibru a sistemului cu formare de peritectoid.

6.7. TRANSFORMĂRI INVARIANTE ÎN SISTEMLILE DE ALIAJE BINARE

În urma studiului diagramelor de echilibru a sistemelor de aliaje binare cu transformări primare și secundare, se constată că la nivelul izotermelor varianța sistemului este nulă ($V=2+1-3=0$) aici aflându-se în echilibru trei faze. Transformările invariante din sistemele de aliaje binare sunt prezentate sintetizat în tabelul 6.1.

Primele patru transformări au caracter primar, având loc la solidificare, iar următoarele patru au caracter secundar, deoarece se produc în stare solidă. Se observă asemănarea unor reacții: eutectoidă și monotectoidă, precum și peritectoidă și sintectoidă; diferite vor fi însă fazele solide care rezultă: amestec mecanic secundar, soluții solide sau compuși chimici.

Tabelul 6.1

Transformări invariante în sistemele de aliaje binare

Nr.	Tipul transformării	Ecuația generală	Configurația diagramei	Nr.	Tipul transformării	Ecuația generală	Configurația diagramei
1	Transformare eutectică	$L \xrightleftharpoons[\text{încălzire}]{\text{răcire}} S_1 + S_2$		5	Transformare eutectoidă	$S_1 \xrightleftharpoons[\text{încălzire}]{\text{răcire}} S_2 + S_3$	
2	Transformare peritectică	$L + S_1 \xrightleftharpoons[\text{încălzire}]{\text{răcire}} S_2$		5	Transformare peritectoidă	$S_1 + S_2 \xrightleftharpoons[\text{încălzire}]{\text{răcire}} S_3$	
3	Transformare monotectică	$L_1 \xrightleftharpoons[\text{încălzire}]{\text{răcire}} L_2 + S$		7	Transformare monotectoidă	$S_1 \xrightleftharpoons[\text{încălzire}]{\text{răcire}} S_2 + S_3$	
4	Transformare sintectică	$L_1 + L_2 \xrightleftharpoons[\text{încălzire}]{\text{răcire}} S$		8	Transformare sintectoidă	$S_1 + S_2 \xrightleftharpoons[\text{încălzire}]{\text{răcire}} S_3$	

6.8. DEPENDENȚA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ȘI TEHNOLOGICE DE FORMA DIAGRAMELOR DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE (LEGEA LUI KURNAKOV)

Bazele teoretice referitoare la modul în care are loc variația proprietăților fizico-mecanice și tehnologice ale aliajelor binare în funcție de forma diagramelor de echilibru au fost stabilite de către N.S. Kurnakov.

În urma determinărilor experimentale, s-a constatat că proprietățile fizico-mecanice ale aliajelor – greutatea specifică, conductivitatea electrică, coeficientul de dilatare termică, duritatea, rezistența mecanică, alungirea, gătuirea etc. – variază în funcție de compoziția chimică în același fel ca și energia liberă.

Aceste proprietăți variază cu compoziția după o linie dreaptă pe domeniile eterogene și după o curbă concavă sau convexă pe domeniile omogene ale diagramelor de echilibru.

În dreptul unui compus chimic, proprietățile prezintă valori maxime sau minime; dacă compusul chimic are concentrație constantă, punctul de maxim sau de minim este un punct unghiular, iar dacă acesta are compoziție variabilă, proprietățile prezintă un punct de maxim sau de minim simplu.

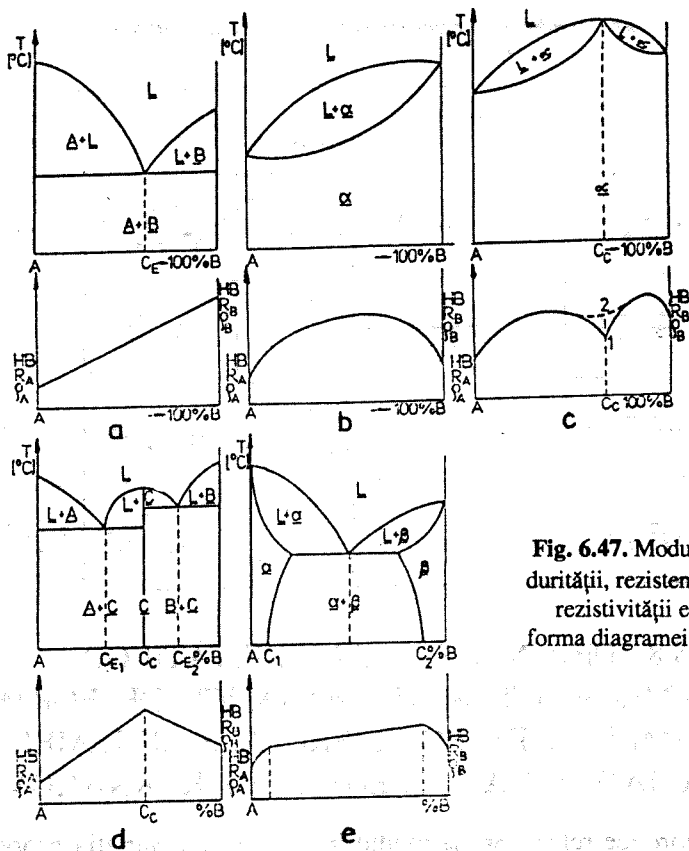


Fig. 6.47. Modul de variație a durtății, rezistenței la rupere și rezistivității electrice cu forma diagramei de echilibru.

Deoarece majoritatea diagramei de echilibru a sistemelor binare de aliaje se formează ca o combinație a mai multor tipuri de diagrame simple, rezultă că și variația proprietăților fizico-mecanice va avea un aspect complex în cazul acestor aliaje (fig. 6.48).

Proprietățile tehnologice ale aliajelor metalice variază de asemenea, în funcție de compoziția chimică, precum și în funcție de numărul și cantitatea de faze existente în sistem.

Constituții metalografice au însușiri tehnologice diferite în funcție de natura lor. Astfel, soluțiile solide au proprietăți bune de deformabilitate plastică, în timp ce constituții eterogeni (eutectic și eutectoid) prezintă proprietăți de turnare bune.

Variația caracteristicilor care definesc proprietățile tehnologice (plasticitatea, rezistența la deformare plastică la cald, fluiditatea, contracția și tendința de segregare) în funcție de compoziția unui sistem de aliaje cu solubilitate limitată bilaterală și cu descompunere parțială a soluțiilor solide este

prezentată în figura 6.49, a, b, c, d, e. Se observă că aliajele omogene formate din soluțiile solide α sau β au proprietăți ridicate de deformabilitate plastică (fig. 6.49, a și b) și proprietăți de turnabilitate scăzute (fig. 6.49, c, d, e), în timp ce aliajele eterogene care prezintă eutectic în structură au proprietăți de turnabilitate superioare și proprietăți de deformabilitate plastică scăzute.

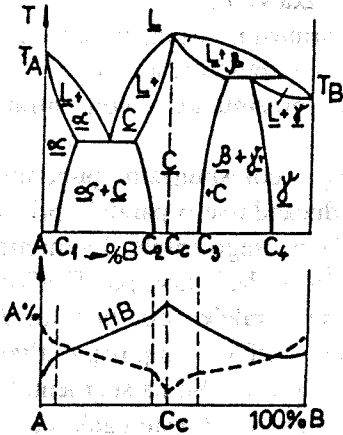


Fig. 6.48. Variația proprietăților fizice cu concentrația, pentru un sistem complex de aliaje.

Determinarea din aceste diagrame a proprietăților fizico-mecanice și tehnologice ale aliajelor metalice în funcție de forma diagramei de echilibru și de compoziția chimică se face cu mare aproximație, nepermițând obținerea unor valori precise, ci doar orientative și comparative, întrucât valorile proprietăților depind de foarte mulți factori legați de structura macroscopică, microscopică și atomo-cristalină care nu pot fi cuprinși de diagramele de echilibru.

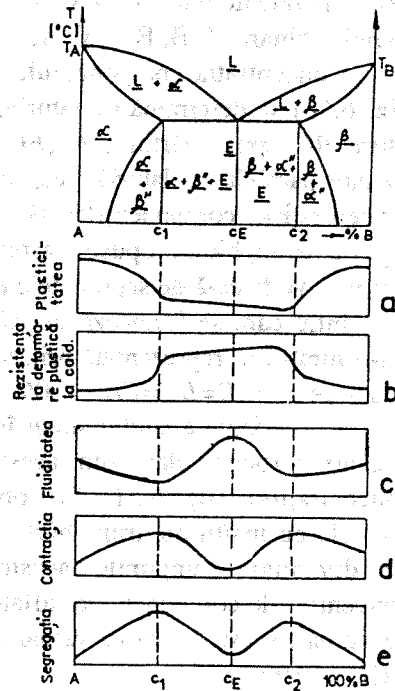


Fig. 6.49. Variația proprietăților tehnologice cu concentrația, într-un sistem binar de aliaje.

6.9. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE TERNARE

În tehnică, sunt folosite mai rar sisteme de aliaje binare, majoritatea aliajelor utilizate fiind ternare sau polinare.

Studiul acestor sisteme de aliaje se poate efectua pe diagrame binare formate între două din cele mai importante componente, celelalte fiind considerate ca elemente de aliere sau impurități (când se cercetează influența lor asupra

diverselor aspecte legate de diagrama de echilibru, structură și proprietăți), sau direct pe diagrama de echilibru construită în trei, patru sau mai multe coordonate.

Diagramele de echilibru ale sistemelor ternare sunt reprezentări grafice în trei coordonate: concentrațiile a două componente situate într-un plan orizontal (planul concentrațiilor) și temperatura situată pe o axă verticală.

Planul concentrațiilor este reprezentat printr-un triunghi echilateral, denumit triunghiul concentrațiilor sau triunghiul lui Gibbs, care are în vârfurile cele trei componente pure A, B, C, iar cele trei laturi reprezintă axele concentrațiilor aliajelor binare: A-B, B-C, C-A.

Concentrația componentului A (c_A) în aliajul corespunzător punctului P (fig. 6.50) se determină pe laturile AB sau AC, ducându-se o paralelă prin P la latura BC opusă vârfului A (BC) și fiind egală cu segmentele delimitate de această paralelă pe laturile respective: $c_A = a$. În același mod pot fi aflate și concentrațiile componentelor B și C ducându-se paralele prin punctul P la laturile triunghiului opuse vârfurilor respective. Astfel, compoziția aliajului ternar P va fi dată de segmentele $a = c_A$, $b = c_B$ și $c = c_C$. Suma segmentelor a , b , c , între care se formează unghiuri de 120° în punctul P, este egală cu suma concentrațiilor, reprezentată prin latura triunghiului echilateral. Astfel: $a + b + c = c_A + c_B + c_C = AB = BC = CA = 100\%$.

Compoziția aliajului situat în punctul figurativ P mai poate fi determinată ducând perpendiculare din acest punct pe cele trei laturi ale triunghiului concentrațiilor (fig. 6.51). Se observă că perpendicularele Pa, Pb și Pc sunt paralele cu înălțimile triunghiului concentrațiilor, care au fost împărțite în 100 de diviziuni. Lungimile acestor perpendiculare vor exprima procentual concentrațiile componentelor aflate în vârfurile înălțimilor cu care sunt paralele, iar suma lor este egală cu valoarea unei înălțimi: $Pa + Pb + Pc = AA' = BB' = CC' = 100\%$.

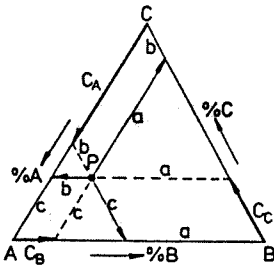


Fig. 6.50. Determinarea compoziției unui aliaj ternar, prin metoda paralelor.

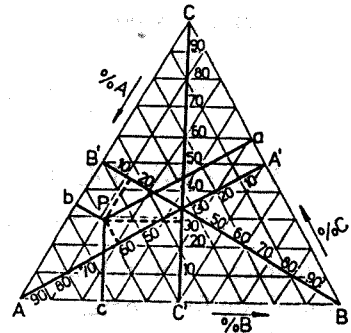


Fig. 6.51. Determinarea compoziției unui aliaj ternar, prin metoda perpendicularelor.

Sistemele de aliaje ternare se clasifică după aceleași criterii ca și cele binare: după solubilitatea reciprocă a componentelor în stare lichidă și solidă, după capacitatea componentelor de a forma compuși chimici, după caracterul transformărilor secundare etc.

6.9.1. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE TERNARE CU SOLUBILITATE TOTALĂ ÎN STARE LICHIDĂ ȘI INSOLUBILITATE A COMPONENTELOR ÎN STARE SOLIDĂ

În acest caz, cele trei componente formează o singură soluție lichidă omogenă, iar la solidificarea ei se realizează amestecuri mecanice de tip eutectic, binare sau ternar.

Diagrama de echilibru a acestor sisteme de aliaje este formată din trei diagrame de echilibru cu insolubilitate în stare solidă construite pe suprafețele laterale ale unei prisme cu baza un triunghi echilateral (fig. 6.52).

Din vârfurile diagramei (temperaturile de topire ale componentelor) coboară trei suprafețe lichidus care se intersectează două câte două de-a lungul unor curbe, numite „văi eutectice“, care pornesc din eutecticii binari E_1 , E_2 și E_3 . Aceste curbe converg către un punct E care reprezintă eutecticul ternar. Deasupra suprafeței lichidus există o singură soluție lichidă omogenă. Suprafața solidus este reprezentată printr-o suprafață plană $A'B'C'$ paralelă cu baza ABC a prisme. Punctul comun al suprafețelor lichidus și solidus definește eutecticul ternar $E=A+B+C$ care solidifică la temperatură constantă și cea mai scăzută între eutecticii binari.

Eutecticii binari $E_1 = A+B$, $E_2 = B+C$, $E_3 = C+A$ solidifică după curbele E_1E ; E_2E și E_3E . Componentul A va începe să se solidifice după porțiunea suprafeței lichidus $T_A E_1 E E_3 T_A$, componentul B se va solidifica după suprafața $T_B E_1 E E_2 T_B$, iar componentul C va începe să se separe după suprafața $T_C E_3 E E_2 T_C$.

Prin rabaterrea suprafețelor laterale ale prisme cu unghiul de 90° în planul triunghiului concentrațiilor se obține diagrama desfășurată a sistemului ternar considerat (fig. 6.53).

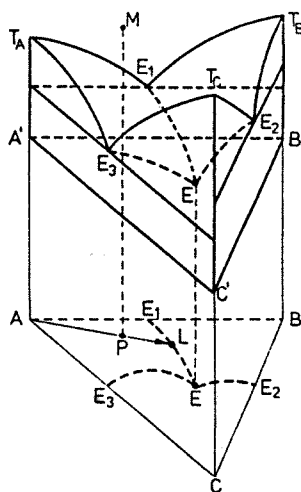


Fig. 6.52. Diagrama ternară a sistemului cu insolubilitate totală a componentelor în stare solidă.

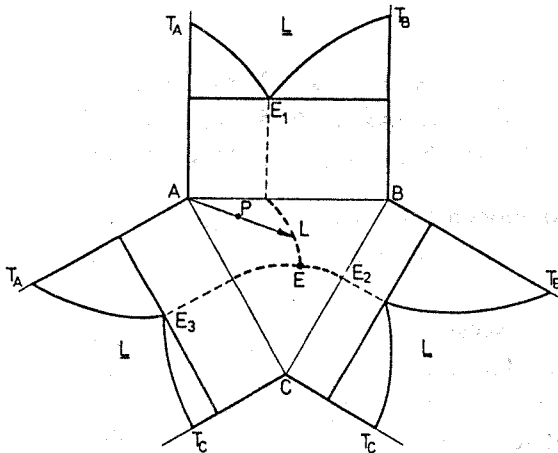


Fig. 6.53. Diagrama desfășurată a sistemului ternar cu insolubilitate a componentelor în stare solidă.

Proiecția diagramei de echilibru spațială pe planul bazei (fig. 6.54) indică existența a șase zone cu următorii constituenți structurali: componente pure (A, B, C), amestecuri mecanice binare (E_1 , E_2 , E_3) și amestecul mecanic ternar E .

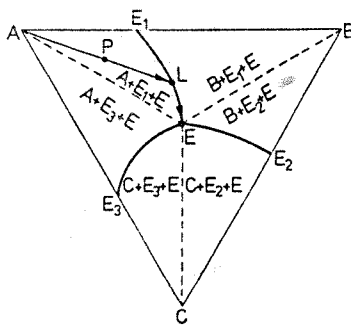


Fig. 6.54. Proiecția diagramei ternare în planul triunghiului concentrațiilor.

Pentru a observa modul cum decurge solidificarea aliajelor ternare se consideră răcirea lentă a unui aliaj corespunzător punctului figurativ P din domeniul AE_1EA (fig. 6.52), care deasupra suprafeței lichidus, în punctul M , se află în stare topită. La intersecția verticalei MP cu suprafața lichidus începe cristalizarea componentului pur A ; pe măsura răcirii, lichidul se îmbogățește tot mai mult în componentele B și C după linia PL până ajunge la concentrația punctului L , când va începe cristalizarea simultană a componentelor A și B sub formă de eutectic binar E_1 . Răcind în continuare, concentrația lichidului

rămas variază după curba LE îmbogățindu-se în component B până când ajunge la compoziția punctului E , când ultima cantitate de lichid solidifică la temperatură constantă sub formă de eutectic ternar, E . În stare solidă, acest aliaj este format din cristale de component A , din eutectic binar E_1 și din eutectic ternar E , conform figurii 6.54. În mod similar, decurge solidificarea oricărui aliaj ternar situat în alte domenii ale triunghiului concentrațiilor.

La sistemele de aliaje ternare, ca și la aliajele binare, se pot aplica legea fazelor și regula pârgheii.

Astfel, sistemul de aliaje ternare cu insolubilitate în stare solidă este trivariant ($V=3-1+1=3$) în domeniul situat deasupra suprafeței lichidus, este monovariant ($V=3-3+1$) în domeniul situat sub suprafața solidus și invariant ($V=3-4+1$) pe suprafața solidus. Deci într-un sistem de aliaje ternare cu insolubilitate în stare solidă pot exista în echilibru maximum patru faze (la temperatura corespunzătoare eutecticului ternar faza lichidă trece simultan în trei faze solide).

Regula pârgheii sau regula segmentelor inverse se aplică pe secțiunile izoterme trasate prin diagrama de echilibru spațială.

Aprecierea temperaturilor de început de solidificare a aliajelor ternare se face reprezentând pe triunghiul concentrațiilor curbe izoterme, în mod analog cu trasarea curbelor de nivel în topografie. Diagrama de echilibru a sistemului de aliaje ternare Bi-Pb-Sn cu secțiuni izoterme proiectate pe triunghiul concentrațiilor este prezentată în figura 6.55.

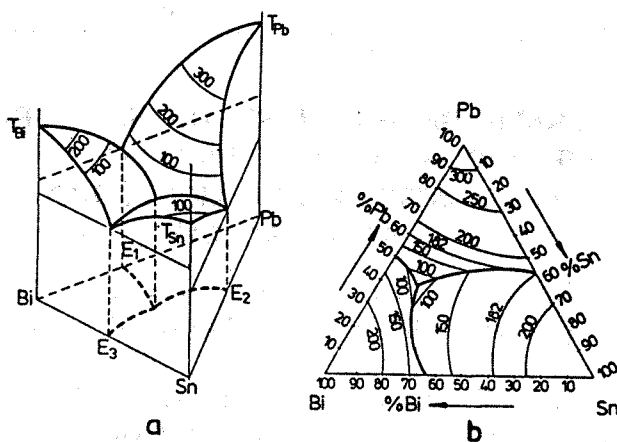


Fig. 6.55. Diagrama sistemului ternar Bi-Pb-Sn:

a - diagrama spațială Bi-Pb-Sn; b - proiecția unor secțiuni izoterme pe planul triunghiului concentrațiilor.

Eutecticul ternar al sistemului Bi-Pb-Sn cristalizează la temperatura de 96°C și corespunde compoziției: 52,5% Bi, 32% Pb, 15,5% Sn. Câteva secțiuni la temperaturile de 200°C , 150°C , 100°C , 96°C și 90°C sunt prezentate în figura 6.56. Se observă că domeniul ocupat de lichid scade continuu până la 96°C . Aliajul corespunzător punctului figurativ P se află inițial în stare topită (fig. 6.56, a), solidifică treptat, astfel încât sub 96°C se află în stare solidă (fig. 6.56, e).

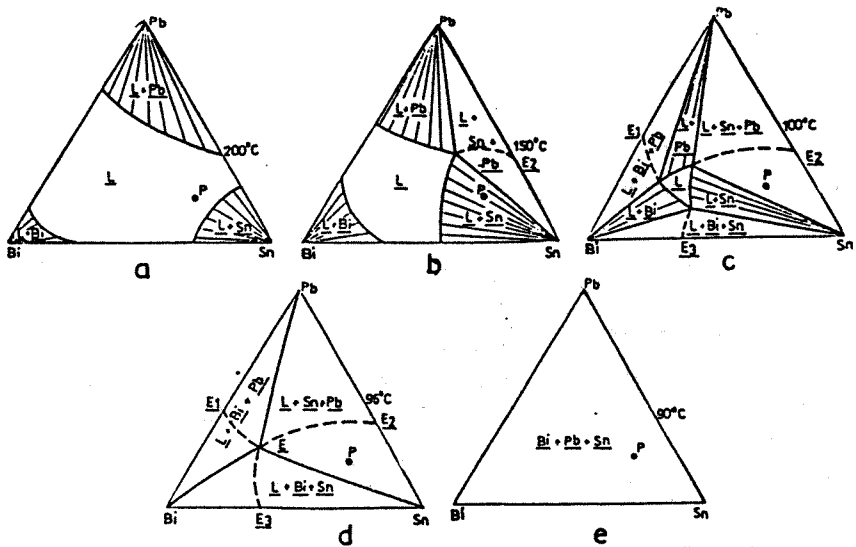


Fig. 6.56. Secțiuni izoterme prin diagrama sistemului ternar Bi-Pb-Sn.

6.9.2 DIAGrame DE EchILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE TERNARE CU SOLUBILITATE TOTALĂ A COMPONENTELOR ÎN STARE LICHIDĂ ȘI ÎN STARE SOLIDĂ

Sistemele de aliaje ternare ale căror componente sunt solubile reciproc atât în stare lichidă, cât și în stare solidă prezintă o diagramă de echilibru ca cea din figura 6.57.

Deasupra suprafeței lichidus (suprafață convexă) și sub suprafața solidus (suprafață concavă), sistemul prezintă o singură fază (lichidă sau solidă) și este trivariant, iar în intervalul de solidificare, unde lichidul coexistă cu soluția solidă, sistemul este bivariant. Urmărind solidificarea unui aliaj ternar (corespunzător punctului figurativ P), care în punctul M se află în stare lichidă, se observă că la intersecția verticalei MP cu suprafața lichidus (punctul N) se formează primul cristal de soluție solidă ternară α ; ea continuă să se solidifice până în punctul S de intersecție a verticalei MP cu suprafața solidus, când ultima cantitate de lichid se transformă în soluție solidă α .

Pentru aprecierea temperaturilor de început și sfârșit de solidificare a acestor aliaje ternare se proiectează pe triunghiul concentrațiilor izotermele aparținând suprafeței lichidus și solidus separat, care reprezintă curbele de intersecție ale unei familii de plane orizontale cu suprafețele lichidus respectiv solidus.

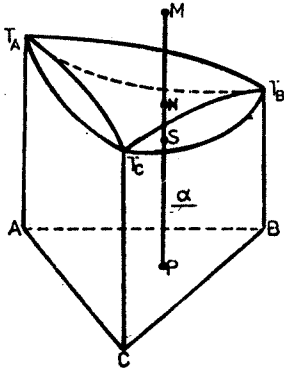


Fig. 6.57. Diagrama de echilibru a sistemului ternar cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă.

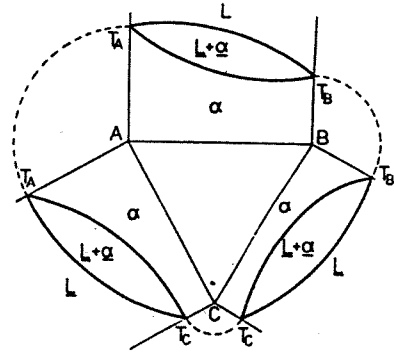


Fig. 6.58. Diagrama plană a sistemului ternar cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă.

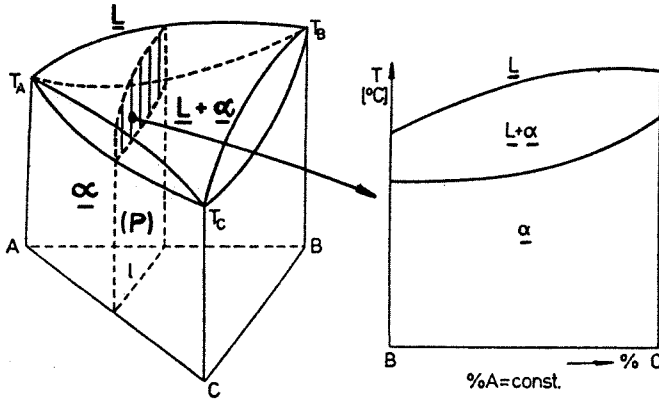


Fig. 6.59. Secțiune izocomponentă într-o diagramă ternară (secțiune verticală printr-o diagramă ternară).

Prin rabaterea cu unghiuri de 90° a suprafețelor laterale ale prisme triunghiulare drepte se obține reprezentarea plană a diagramei de echilibru a acestor sisteme de aliaje (fig. 6.58).

Pentru ușurarea interpretării diagramelor spațiale a sistemelor de aliaje ternare, uneori se folosesc secțiuni verticale (perpendiculare pe triunghiul concentrațiilor), numite diagrame pseudobinare. Dacă planul secțiunii verticale este paralel cu o față laterală a prisme ($P // T_B B C T_C$) (fig. 6.59), se obține o secțiune izocomponentă (de exemplu, aliajul din această secțiune are un conținut constant în component A).

Aplicarea regulii pârghiei acestor sisteme de aliaje ternare se face numai în secțiunile izoterme practicate în diagramele ternare (fig. 6.60).

La intersecția planului (abc), paralel cu baza prisme triunghiulare, cu diagrama de echilibru se obțin izotermele L_1-L_2 și S_1-S_2 care corespund

echilibrului fazelor lichidă și solidă prezente. Liniile care unesc anumite compoziții ale celor două faze se numesc conode (L_k-S_k).

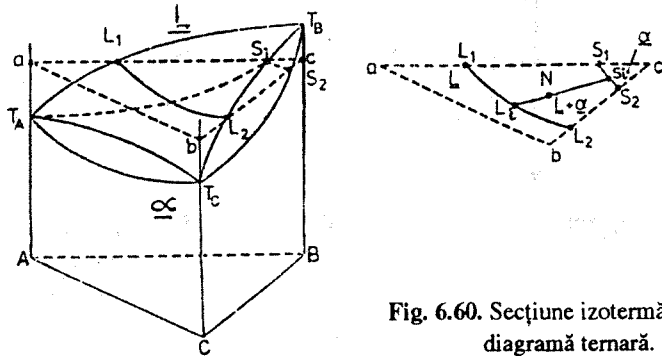


Fig. 6.60. Secțiune izotermă printr-o diagramă ternară.

La nivelul conodelor, se aplică regula pârghiei la fel ca și în cazul aliajelor binare. De exemplu, cantitățile de faze lichidă și solidă existente în punctul N sunt:

$$Q_L = \frac{NS_i}{L_iS_i} 100\% \quad \text{și} \quad Q = \frac{NL_i}{L_iS_i} 100\% .$$

6.10. STĂRI ÎN AFARĂ DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE METALICE

Solidificarea cu viteză mică de răcire a aliajelor metalice determină formarea în domeniul solid a unor faze care corespund stării de echilibru termodinamic stabil și care satisfac legea fazelor. Stabilitatea acestor faze rămâne timp nelimitat dacă factorii fizici de echilibru nu se modifică.

Dacă viteza de răcire nu este suficient de mică pentru a permite finalizarea tuturor transformărilor posibile, se vor obține faze structurale în afară de echilibru din punct de vedere energetic sau faze metastabile și care nu mai satisfac legea fazelor. Ele tind să treacă spontan în timp în faze de echilibru stabil. Această transformare poate avea loc la temperatura ambiantă, necesitând însă un timp îndelungat. Realizarea transformării într-un interval de timp mai scurt va fi posibilă numai printr-o activare termică.

Viteza de trecere de la starea metastabilă la cea stabilă este o funcție exponențială de temperatură, adică are expresia:

$$v = v_0 \cdot e^{Q_a/RT} , \quad (6.55)$$

în care Q_a este energia de activare, v_0 este o constantă, iar T este temperatura de activare.

Aliajele cu structură în afară de echilibru se pot obține atât în urma transformărilor primare (solidificare), cât și în urma transformărilor secundare care au loc în sistemele metalice aflate în stare solidă.

6.10.1. STĂRI ÎN AFARĂ DE ECHILIBRU OBȚINUTE ÎN URMA TRANSFORMĂRILOR PRIMARE

Aceste stări se pot obține la sistemele de aliaje cu solubilitate totală sau la cele cu solubilitate parțială în stare solidă fiind direct legate de fenomenul de segregare microscopică.

Se consideră diagrama unui aliaj binar formată din componente total solubile în stare lichidă și solidă (fig. 6.61). Fie aliajul I care solidifică în condiții apropiate de cele existente într-un proces normal de turnare când viteza de solidificare este relativ mare. Ca și în cazul solidificării în condiții de echilibru (la viteze de răcire foarte mici), primele cristale se vor forma la temperatura T_1 și vor avea compoziția c_{s1} . Întrucât solidul este mai bogat în component B decât lichidul, stratul de lichid adiacent solidului va fi mai sărac în component B decât restul lichidului; dacă timpul nu este suficient de mare pentru ca tot lichidul să se omogenizeze prin difuzie, lichidul care urmează să solidifice va fi mai sărac în B și mai bogat în A decât lichidul inițial. Ca urmare, pe măsură ce solidificarea are loc, temperatura trecând de la T_1 la T_2 și mai departe la T_3 , se vor forma succesiv straturi de solid care vor conține component B din ce în ce mai puțin și component A din ce în ce mai mult. Astfel, stratul de solid deșus la temperatura T_1 conține $c_{s1}\%$ B, cel deșus la temperatura T_2 conține $c_0\%$ B, cel deșus la temperatura T_3 conține $c_{s2}\%$ B etc. Dar compoziția medie a stratului trebuie să fie egală cu $c_0\%$ B.

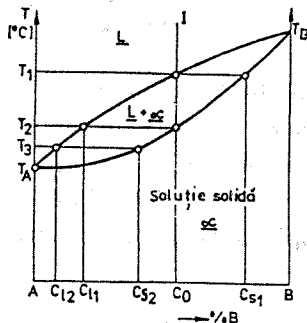


Fig. 6.61. Solidificarea în afară de echilibru a aliajelor cu formare de soluții solide.

În condițiile solidificării la viteze de răcire relativ mari, când este atinsă temperatura T_2 mai rămâne o cantitate de lichid de compoziție $c_{11}\%$ B, care va cristaliza ulterior, la temperatura T_A .

Spre exemplificare, în figura 6.62, este prezentată solidificarea în afară de echilibru a aliajului Cu-Ni, cu 20% Ni.

Solidificarea în condiții reale a aliajului Cu-Ni cu 20% Ni are loc astfel: la temperatura $T_1=1195^\circ\text{C}$, apar primele cristale solide, cu concentrația $c_{s1}=37\%$ Ni. La temperatura T_2 , în loc de $c'_{s2} = 30\%$ Ni, va rezulta o concentrație a fazei solide $c_{s2} = 33\%$ Ni, corespunzătoare relației:

Depunerea eutecticului la exterior este datorată faptului că ultima cantitate de lichid care solidifică are o concentrație foarte apropiată de cea eutectică. În plus, datorită vitezei mari de răcire, liniile diagramei de echilibru se deplasează la stânga și spre temperaturi mai joase (fig. 6.64), determinând ca aliajele inițial omogene formate din soluția solidă α să devină aliaje eterogene formate din soluție α și eutectic. Starea metastabilă astfel obținută poate fi eliminată prin aplicarea recoacerii de omogenizare.

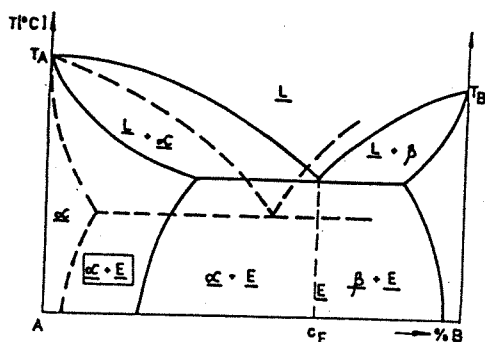


Fig. 6.64. Solidificarea în afară de echilibru a aliajelor cu solubilitate parțială în stare solidă.

Astfel de structuri în afară de echilibru se obțin în mod frecvent la aliajele Cu-Sn. Aliajele cu până la 14% Sn, în condiții de echilibru sunt formate din soluție solidă α însă, în condiții reale de răcire, aliajele cu peste 5% Sn vor conține, la temperatură ambiantă, soluție solidă α și peritectoid, fiind deci în afară de echilibru.

6.10.2. STĂRI ÎN AFARĂ DE ECHILIBRU OBTINUTE ÎN URMA TRANSFORMĂRILOR SECUNDARE

Stările în afară de echilibru se obțin cu multă ușurință și în sistemele de aliaje care prezintă transformări secundare datorate alotropiei componentelor sau variației cu temperatura a solubilității reciproce a acestora în stare solidă. Tratamentul termic prin care se obțin stări în afară de echilibru în sistemele cu transformări secundare se numește călire. Această operație constă în încălzirea unui aliaj cu concentrație c_0 (fig. 6.65), până în domeniul soluției solide α , menținere până la omogenizarea acesteia și răcirea ulterioară cu viteză mare, când din soluția solidă α nu mai are timp să se separe faza secundară β'' , obținându-se astfel la temperatura ambiantă o soluție solidă α' în afară de echilibru. O astfel de călire se numește călire de punere în soluție.

La temperatura mediului ambiant, în timp îndelungat, din soluția solidă α va precipita faza β'' caracteristică stării de echilibru; precipitarea poate fi accelerată dacă aliajul se încălzește la temperaturi situate sub linia de variație a solubilității cu temperatura. Deoarece în urma precipitării fazei secundare aliajul se durifică, operația se numește durificare prin precipitare. Dacă procesul are loc la temperatura ambiantă, se realizează îmbătrânirea naturală spre deosebire de îmbătrânirea artificială care se obține prin încălzire sub curba solvus.

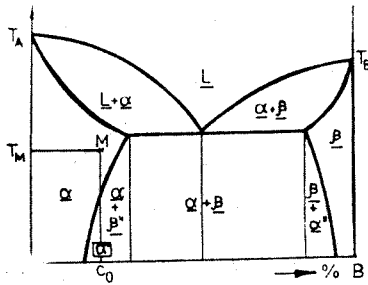


Fig. 6.65. Călirea de punere în soluție într-un sistem de aliaje cu transformări secundare.

Obținerea stărilor în afară de echilibru (metastabile) în sistemele cu transformări secundare constituie o modalitate importantă de modificare a proprietăților fizico-mecanice și tehnologice ale aliajelor metalice.

6.11. INFLUENȚA PRESIUNII ASUPRA ECHILIBRULUI TERMODINAMIC LA SISTEMELE DE ALIAJE METALICE

Aliajele solide se pot obține din componente care se află în alte stări de agregare, prin modificarea temperaturii și presiunii. Procesele specifice solidificării au loc cu degajare de energie, ceea ce conferă sistemului stabilitate termodinamică mai mare în noile condiții create.

Echilibrul de faze pentru o substanță pură, de exemplu, metalul pur, este dat de ecuația Clausius-Clapeyron (6.21) care în formă generală are expresia:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

Din această relație rezultă că formarea fazelor solide poate avea loc într-un anumit domeniu de temperatură și presiune, constanța punctului de topire impunând însă o valoare constantă a presiunii.

Creșterea temperaturii conduce întotdeauna la creșterea entalpiei sistemului, în acest mod fiind asigurată o variație pozitivă a acesteia. Dar, la creșterea temperaturii are loc și creșterea volumului specific al metalelor (cu excepția bismutului și stibiului) astfel încât și variația volumului specific va fi pozitivă. Ca urmare, conform ecuației (6.21), creșterea presiunii determină creșterea temperaturii de topire a metalelor cu excepția bismutului și stibiului (fig. 6.66).

Variația solubilității cu presiunea, la temperatură constantă (temperatura de solidificare) poate fi exprimată prin relația:

$$\frac{d \ln X_A}{dP} = \frac{V_{is} - V_{iL}}{R \cdot T} \quad (6.56)$$

în care V_{is} și V_{iL} reprezintă volumul molar al metalului pur aflat în stare solidă și volumul molar al metalului pur aflat în fază lichidă. La aprecierea efectului presiunii trebuie ținut seama de semnul variației de volum ($V_{is} - V_{iL}$) care determină sensul de modificare a solubilității la creșterea presiunii.

În sistemele de aliaje binare, sub influența presiunii se modifică atât valorile absolute ale temperaturilor sau intervalelor de temperatură ale transformărilor de fază, cât și concentrația punctelor de invarianță (eutectice, peritectice etc) din diagramele de echilibru termodinamic. Astfel, conform reprezentării grafice în coordonate ($T-P-X$) a diagramei de echilibru a unui sistem de aliaje binare cu solubilitate totală în stare lichidă și insolubilitate în stare solidă (fig. 6.67), temperaturile de topire T_A , T_B , T_E au devenit, prin modificarea presiunii de la P_0 la P_1 , T_{A1} , T_{B1} , T_{E1} , iar compoziția eutecticului s-a modificat

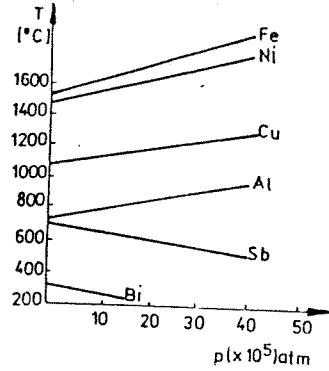


Fig. 6. 66. Influența presiunii asupra temperaturii de topire a unor metale pure.

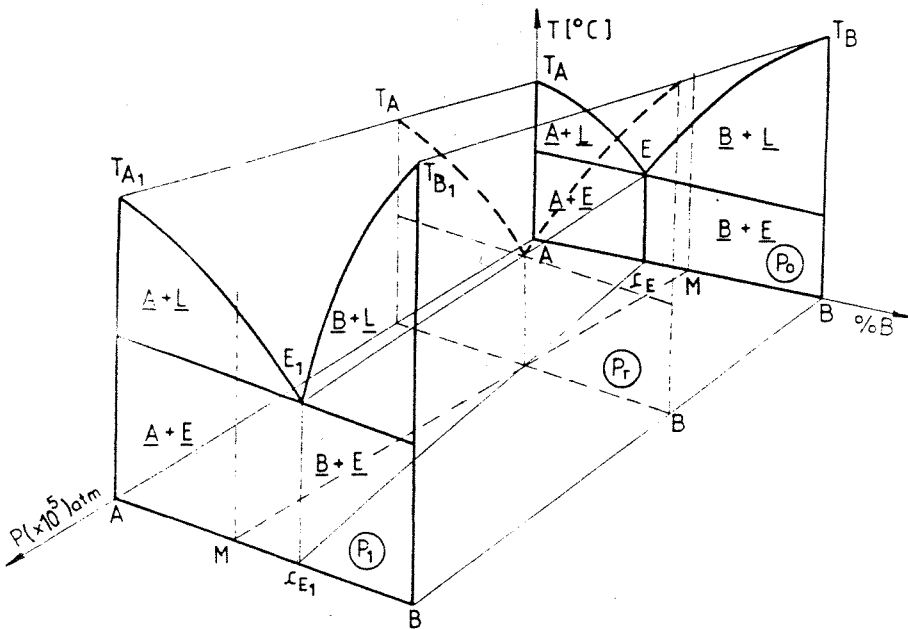


Fig 6.67. Influența presiunii asupra transformărilor de faze la un sistem binar cu insolubilitate în stare solidă.

de la c_E la c_{E1} . În acest mod, pentru un aliaj de concentrație M , la presiune normală P_0 va cristaliza componentul B, iar la presiunea P_1 va cristaliza componentul A, el modificându-și astfel caracterul hipereutectoid în hipoeutectoid.

În figura 6.68. este prezentat un sistem binar cu formarea unui compus chimic A_mB_n , care la presiunea normală P_0 se topește congruent. În condițiile

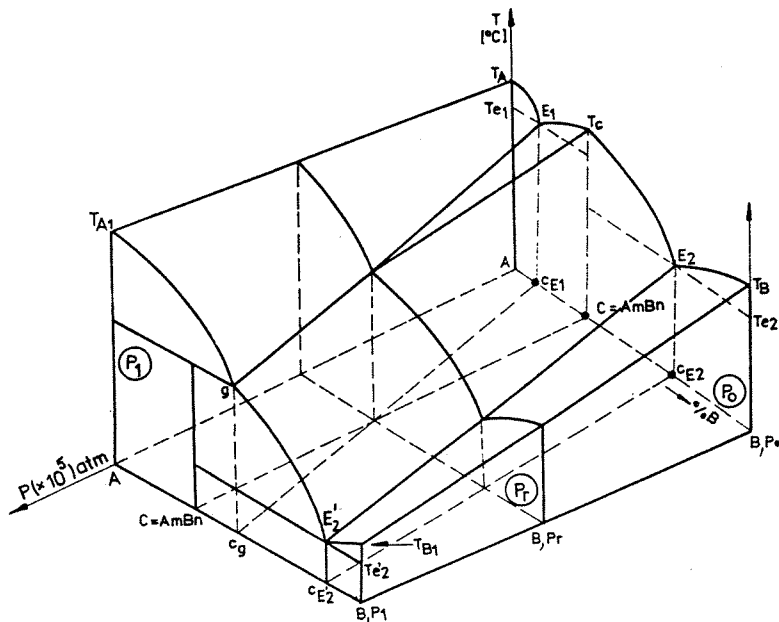


Fig. 6.68. Influența presiunii asupra echilibrului termodinamic la un sistem binar cu formare de compus chimic.

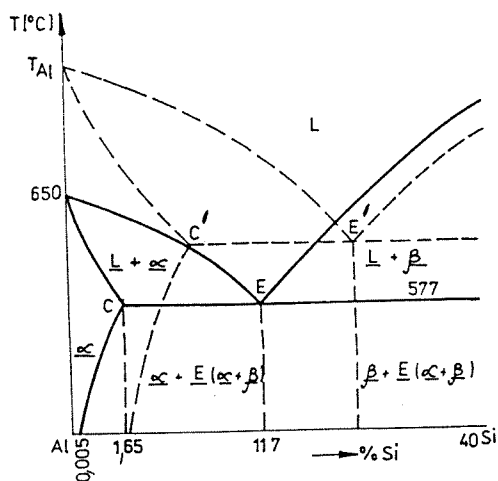


Fig. 6.69. Influența presiunii asupra diagramei de echilibru termodinamic a sistemului Al-Si.

creșterii presiunii la valori mai mari ca P , se constată că același compus chimic A_mB_n va trece de la topirea congruentă la cea incongruentă.

Analizând axa concentrațiilor se constată că la presiunea normală P_0 sistemul binar de aliaje A-B prezintă două intervale: intervalul $A-A_mB_n$ cu eutecticul E_1 și intervalul A_mB_n-B cu eutecticul E_2 . La această presiune curba lichidus este $T_AE_1T_CE_2T_B$. La presiunea P_1 compusul A_mB_n a devenit cu topire incongruentă, axa concentrațiilor prezentând segmentele $A-A_mB_n$ cu peritecticul reprezentat de compusul chimic și segmentul A_mB_n-B cu eutecticul E'_2 . Curba lichidus a devenit $T_AE_1E'_2T_B$. În planul de bază al diagramei s-au dus dreptele care unesc punctele $c_{E_1}-c_2$ și $c_{E_2}-c_{E'_2}$, putându-se astfel determina pe cale grafică presiunea P , la care compusul chimic se trece din congruent în incongruent.

În figura 6.69 se prezintă influența presiunii asupra diagramei de echilibru termodinamic a sistemului de aliaje Al-Si. Din analiza diagramei se constată deplasarea punctului eutectic E spre dreapta pe axa concentrațiilor și la temperaturi mai ridicate. Prin deplasarea spre dreapta a punctului C , are loc creșterea domeniului de existență a soluției solide α' ca urmare a măririi limitei de solubilitate a siliciului în această fază.

Creșterea presiunii aplicate asupra aliajului aflat în proces de solidificare duce la mărirea numărului de germeni de cristalizare și deci la obținerea unei structuri fine, cu influență favorabilă asupra caracteristicilor mecanice ale pieselor turnate sub presiune.

CAPITOLUL 7

DIFUZIA IN SISTEMELE METALICE

Difuzia în sistemele metalice reprezintă procesul de transfer atomic sau molecular activat termic, care va determina cinetica unui mare număr de transformări de faze. Fenomenul de difuzie se referă nu la deplasarea atomilor individuali dintr-o poziție de echilibru în alta vecină sub acțiunea excitării termice, ci la fluxul microscopic de atomi determinat de aceste deplasări. Acest flux are tendința de egalizare a gradientului de concentrație existent între regiunile din interiorul masei metalice. Dacă se constată existența gradientului de concentrație al unui element chimic, atunci difuzia poate fi studiată din punctul de vedere al vitezei de egalizare a concentrației atomilor acestuia. Acest tip de difuzie se numește difuzie chimică sau heterodifuzie. Dacă în procesul de difuzie se produce numai deplasarea atomilor proprii (schimb de locuri între atomi, difuzia vacanțelor etc.), concentrația chimică a solidului rămânând constantă, are loc autodifuzia care este specifică metalelor pure și care poate fi studiată cu ajutorul atomilor proprii marcați radioactiv. Considerându-se difuzia atomilor unui element chimic în altul este posibil ca prin acest proces să se producă numai modificarea compoziției chimice sau să se formeze și unele faze noi. Primul caz corespunde difuziei atomice, iar cel de al doilea este specific difuziei de reacție.

Procesul de difuzie, la baza căruia stau fenomenele de adsorbție și absorbție care se produc în această succesiune, constituie modul de explicare a unor transformări care au loc în metale și aliaje: solidificarea, transformări de fază în stare solidă, recristalizări etc. Prelucrările tehnologice, cum sunt tratamentele termice și termochimice, sinterizarea, extragerea și purificarea metalelor, nu pot fi concepute în absența difuziei.

7.1. MECANISMELE DIFUZIEI ȘI AUTODIFUZIEI

Fluxul microscopic de atomi realizat la nivelul rețelei cristaline a metalelor este rezultatul unor salturi ale atomilor dintr-o poziție inițială în alta alăturată, ca urmare a activării termice. Aceste salturi sunt posibile în prezența unor fluctuații

foarte mari a energiei de vibrație a atomilor sincronizată cu mișcarea adecvată a atomilor din imediata vecinătate.

În cazul soluțiilor solide de substituție și al metalelor pure, în care atomii ocupă nodurile rețelei, sunt posibile următoarele mecanisme pentru difuzie și autodifuzie (fig. 7.1):

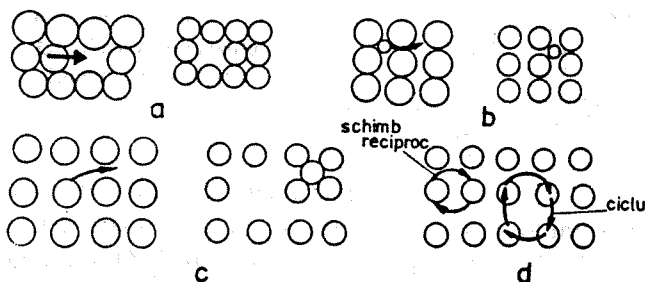


Fig. 7.1. Mecanisme ale difuziei:

a – difuzia prin vacanțe; *b* – difuzia prin internoduri; *c* – difuzia prin atomi interstițiali;
d – difuzia prin schimbarea reciprocă de locuri.

– difuzia prin intermediul vacanțelor, are loc în cazul în care un atom se deplasează dintr-o poziție nodală a rețelei cristaline într-o poziție vacantă vecină, lăsând în locul inițial o nouă vacanță care va putea fi ocupată de un alt atom și așa mai departe (fig. 7.1, *a*);

– difuzia prin internoduri are loc în cazul în care un atom aflat într-o poziție metastabilă trece într-o poziție interstițială vecină (fig. 7.1, *b*);

– difuzia prin interstițiali, se produce în cazul în care un atom aflat într-un nod al rețelei cristaline trece într-o poziție interstițială lăsând în urmă o poziție vacantă (fig. 7.1, *c*);

– schimbarea reciprocă a locurilor între doi sau mai mulți atomi vecini, realizând permutări ciclice între aceștia (fig. 7.1, *d*).

Din punct de vedere energetic cea mai convenabilă este difuzia prin vacanțe, celelalte mecanisme necesitând un consum energetic mult mai mare.

Pentru soluțiile solide de interstiție, atomii dizolvantului ocupă interstițiile rețelei cristaline, au diametrul mic și se pot deplasa ușor sub acțiunea agitației termice dintr-un interstițiu în altul, realizând difuzia prin internoduri.

Cauzele difuziei și autodifuziei sunt agitația termică și fluctuațiile termice, ultimile furnizând atomilor energia necesară pentru ca ei să poată trece prin salturi din poziții atomice de echilibru în locuri atomice vecine vacante sau din pozițiile interstițiale pe care inițial le ocupă în interstițiile vecine libere etc.

Saltul unui atom dintr-un interstițiu în altul în cazul difuziei în soluțiile solide interstițiale impune asigurarea unei energii de activare specifică (fig. 7.2.).

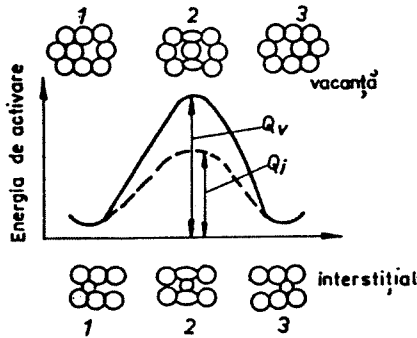


Fig. 7.2. Variația energiei interne la difuzia pe noduri vacante și la difuzia prin interstițiali: Q_v – energia de activare la difuzia prin vacanțe; Q_i – energia de activare la difuzia prin interstițiali.

În ceea ce privește variația energiei rețelei cristaline în funcție de poziția unui atom interstițial se constată că aceasta va avea valoare maximă în cazul în care atomul se află în poziția punctului anticlinal 2. Observația își păstrează valabilitatea și în cazul difuziei pe noduri vacante.

Frecvența salturilor de trecere dintr-o poziție de echilibru în alta depinde de conjunctura de producere a doua evenimente: p_v – probabilitatea existenței unei vacanțe vecine și p_i – probabilitatea ca atomul aflat în mișcare să dispună de energia necesară pentru depășirea barierei de potențial care separă poziția inițială de vacanța alăturată. Deci frecvența de salt va fi:

$$f = k \cdot p_v \cdot p_i. \quad (7.1)$$

Într-o fază condensată, numărul de atomi care posedă o energie suficientă pentru a depăși bariera de potențial ΔF este dat printr-o distribuție de tip exponențial (Maxwell-Boltzman):

$$p_i = k \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right). \quad (7.2)$$

Dar: $\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$, deci:

$$p_i = k \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right). \quad (7.3)$$

Deoarece în al doilea factor exponențial nu intervine temperatura, se va putea scrie:

$$p_i = k' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U_m}{RT}\right), \quad (7.4)$$

în care ΔU_m reprezintă variația energiei interne la mișcarea unei vacanțe.

În aceeași fază condensată, vacanțele se găsesc izolate, deci se va putea considera că probabilitatea p_v de a găsi o vacanță într-o poziție atomică vecină

este proporțională cu numărul de vacanțe prezente în solid; pentru un cristal aflat în echilibru energetic, aceasta nu depinde decât de temperatură și este exprimată prin relația:

$$p_v = k' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U_f}{RT}\right), \quad (7.5)$$

în care ΔU_f reprezintă variația energiei interne la formarea unei vacanțe.

În consecință frecvența salturilor nu va depinde decât de temperatură, astfel:

$$f(T) = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta U_f + \Delta U_a}{RT}\right) = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta U_a}{RT}\right), \quad (7.6)$$

unde factorul f_0 este într-o primă aproximație independent de temperatură, iar ΔU_a reprezintă energia de activare pentru difuzie.

Pentru o soluție solidă de substituție, în care are loc difuzia prin vacanțe, variația vitezei de difuzie cu temperatura rezultă din suprapunerea a două fenomene: variația cu temperatura a numărului și a mobilității vacanțelor. În domeniul temperaturilor joase, difuzia este redusă și puțin afectată de temperatură. Explicația este dată de numărul relativ mic de vacanțe care pot favoriza procesul difuziei, precum și de influența redusă a temperaturii asupra concentrației de vacanțe pentru acest interval termic.

Desfășurarea procesului de difuzie la temperaturi înalte este caracterizată prin micșorarea energiei de activare a vacanțelor datorită dilatării termice a rețelei cristaline; la creșterea temperaturii, distanțele interatomice se măresc și astfel se reduce energia de formare a vacanțelor, precum și înălțimea barierelor de potențial.

În cazul difuziei prin interstițiali, pozițiile de difuzie sunt deja stabilite, ele fiind reprezentate prin interstițiile existente între atomii sferici. Deci, la producerea acestui tip de difuzie, se va lua în considerare numai necesitatea depășirii barierei de potențial, caracterizată prin termenul ΔU_m .

În metalele pure și în soluțiile solide de substituție, energia de formare a unui atom interstițial este întotdeauna mult mai mare decât energia de formare a vacanțelor. Ca rezultat, contribuția interstițialilor la realizarea difuziei este redusă, deși mobilitatea acestora este mare. Sistemele metalice în care difuzia are loc prin interstițiali sunt caracterizate prin diferențele mari între razele atomilor componentelor, de exemplu: Fe-C, Pb-Au, Pb-Ag etc.

7.2. LEGILE DIFUZIEI (LEGILE LUI FICK). COEFICIENTUL DE DIFUZIE

Studiul procesului de difuzie în stare solidă permite obținerea de informații asupra agitației termice a atomilor și a imperfecțiunilor structurale prezente la

nivelul rețelei cristaline, imperfecțiunilor care influențează numeroase proprietăți ale metalelor și aliajelor metalice.

Transportul de masă specific procesului de difuzie este descris cantitativ, la nivel microscopic, de legile lui Fick, analoge legilor lui Fourier pentru transportul termic.

7.2.1 PRIMA LEGE A LUI FICK

Prima lege a difuziei face referire la viteza cu care se produce acest proces. Pentru a demonstra prima lege a lui Fick se consideră planurile cristaline paralele 1 și 2 aflate la o distanță d egală cu o distanță interatomică, într-un corp prismatic format dintr-o soluție solidă interstițială (de temperatură constantă și lipsită de tensiuni interne), în care concentrația atomilor de specie B ai dizolvantului scade de la stânga la dreapta (fig. 7.3).

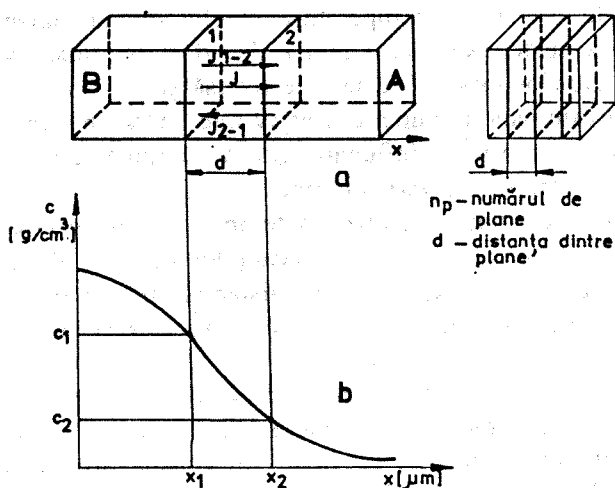


Fig. 7. 3. Variația pe direcția x a concentrației atomilor de specie B, într-un aliaj binar A-B.

Datorită tendinței de egalizare a conținutului în component B, în aliaj se formează un flux de atomi B de la stânga la dreapta. Notând cu c concentrația atomică a aliajului (numărul de atomi B din unitatea de volum), cu dc/dx gradientul concentrației pe direcția fluxului, iar cu J fluxul de atomi de specie B stabilit între cele două plane (egal cu numărul atomilor care străbat în unitatea de timp o suprafață unitară perpendiculară pe direcția x) se poate demonstra prima lege a difuziei.

Între cele două plane se creează două fluxuri de atomi J_{1-2} și J_{2-1} , fluxul net J al atomilor B fiind dat de diferența:

$$J = J_{1,2} - J_{2,1}. \quad (7.7)$$

Fluxul unidirecțional de atomi $J_{1,2}$ este determinat de frecvența salturilor atomilor de pe planul 1 pe planul 2; presupunând că pe unitatea de suprafață a planului 1 se află n_1 atomi de specie B, se poate scrie relația:

$$J_{1,2} = f' \cdot n_1, \quad (7.8)$$

în care f' reprezintă frecvența de salt unidirecțional a atomilor de pe planul 1 exprimată prin relația $f' = \beta f = (1/2) \cdot f$, în care β este un factor geometric determinat de numărul z de direcții pe care poate avea loc deplasarea atomilor în procesul de difuzie.

Numărul n_1 de atomi de specie B pe unitatea de suprafață a planului 1 este:

$$n_1 = \frac{n_t}{n_p} = \frac{c_1}{n_p} = c_1 \cdot d, \quad (7.9)$$

unde n_t reprezintă numărul total de atomi B dintr-un element de volum unitar al unei rețele cristaline cubice în care atomii sunt distribuiți pe n_p plane atomice paralele distanțate între ele cu valoarea d a unui salt atomic; $n_p = 1/d$. Înlocuindu-se relația (7.9) în relația (7.8) se obține fluxul de atomi B de la planul 1 la planul 2:

$$J_{1,2} = f' \cdot c_1 \cdot d. \quad (7.10)$$

În mod similar se poate determina și fluxul de atomi de specie B, format între planul 2 și planul 1:

$$J_{2,1} = f' \cdot c_2 \cdot d. \quad (7.11)$$

Substituind relațiile (7.10) și (7.11) în (7.7) rezultă relația care stabilește fluxul net de atomi B între cele două plane:

$$J = f' \cdot d \cdot (c_1 - c_2). \quad (7.12)$$

Deoarece distanța d este infinit mică rezultă că diferența concentrațiilor ($c_1 - c_2$) va putea fi exprimată sub forma:

$$c_1 - c_2 = -\frac{dc}{dx} \cdot d. \quad (7.13)$$

iar relația (7.12) devine:

$$J = -f' \cdot d^2 \frac{dc}{dx} = -D_x \frac{dc}{dx}, \quad (7.14)$$

această expresie reprezentând prima lege a difuziei, în care D este coeficientul de difuzie, pe direcția considerată, al atomilor componentului B dintr-un amestec mecanic sau dintr-o soluție solidă; semnul minus a fost introdus pentru a se ține seama de faptul că fluxul de atomi și gradientul de concentrație au sensuri opuse.

În cazul în care difuzia are loc într-un mediu izotrop ($D_x=D_y=D_z=D$) și ea are caracter tridimensional, prima lege a lui Fick pentru un flux staționar va fi exprimată prin relația:

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} + \frac{dc}{dy} + \frac{dc}{dz} \right) = -D \cdot \nabla c, \quad (7.15)$$

în care ∇c este gradientul concentrației.

Coeficientul de difuzie D [$m^2 \cdot s^{-1}$] caracterizează tendința atomilor difuzanți de a egaliza concentrațiile, fiind deci o măsură a mobilității atomilor în rețeaua cristalină. Coeficientul de difuzie poate fi calculat cu relația:

$$D = \beta \cdot \nu \cdot a^2 e^{-\frac{Q_a}{R \cdot T}} = D_0 e^{-\frac{Q_a}{R \cdot T}} \quad (7.16)$$

în ν (T) este frecvența de salt; a – mărimea unui salt; Q_a – energia de activare; R – constanta universală a gazelor; T – temperatura, D_0 – factorul preexponențial. În tabelul 7.1. sunt prezentate valorile coeficientului preexponențial D_0 și ale energiei de activare Q_a pentru unele cupluri de difuzie.

Tabelul 7.1

Valori ale coeficientului preexponențial D_0 și ale energiei de activare Q_a .

Cupluri de difuzie	D_0 [$10^{-4} m^2/s$]	Q_a [kJ/mol]	Tipul difuziei
C în Fe_α (c.v.c.)	$2,0 \cdot 10^{-2}$	7,6	Prin interstițiali
C în Fe_γ (c.f.c.)	$7,0 \cdot 10^{-2}$	141,5	Prin interstițiali
N în Fe_α (c.v.c.)	$6,6 \cdot 10^{-3}$	77	Prin interstițiali
N în Fe_γ (c.f.c.)	$1,9 \cdot 10^{-2}$	117	Prin interstițiali
Cu în Al	$8,5 \cdot 10^{-2}$	142	Heterogenă*
Ni în Cu	$1 \cdot 10^{-3}$	104	Heterogenă*
Cu în Cu	0,2	197	Autodifuzie
Fe în Fe_α	0,01	289	Autodifuzie
Fe în Fe_γ	0,7	263	Autodifuzie

* Heterodifuzia este caracterizată prin prezența gradientului de potențial chimic determinat de variația compoziției cristalului.

Coeficientul de difuzie este dat de numărul de atomi ce traversează într-o secundă unitatea de suprafață perpendiculară pe direcția fluxului, la o variație elementară a concentrației ($dc/dx=1$). Dacă concentrația se exprimă în g/cm^3 , fluxul se notează cu m și face referire la cantitatea de material (exprimată în grame) care trece într-o secundă printr-o secțiune egală cu unitatea. Prima lege a difuziei devine în acest caz:

$$m = -D_x \frac{dc}{dx}, \quad (7.17)$$

respectiv,

$$m = -D \cdot \nabla c, \quad (7.18)$$

unde dc/dx se exprimă în $\text{g}\cdot\text{cm}^{-4}$ și m în $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Conform primei legi a lui Fick se constată că fluxul de material este proporțional cu gradientul de concentrație.

Dacă sistemul metalic asupra căruia se fac studiile de difuzie este supus acțiunii forțelor exterioare, se va observa formarea unui sens preferențial în care se va realiza procesul. Astfel în cazul difuziei în câmp electric se constată deplasarea preferențială către catod sau către anod, în funcție de semnul sarcinii electrice a elementului care difuzează. Dacă sistemul este afectat de prezența unui gradient de temperatură, atomii „dizolvantului“ pot migra fie către zonele mai calde, fie către zonele mai reci, sistemul având tendința de a realiza un potențial termodinamic minim. În cazul sistemelor asupra cărora acționează forțe centrifuge, difuzia este datorată în principal forțelor de inerție etc.

Pentru toate aceste condiții, prima lege a lui Fick se poate exprima sub forma:

$$J = -D_x \frac{dc}{dx} + v \cdot c, \quad (7.19)$$

în care $v \cdot c$ este termenul care indică dependența de viteza de transport și de concentrație; la rândul său viteza de transport este proporțională cu forța aplicată corespunzător relației:

$$v = p \cdot F, \quad (7.20)$$

în care p este un coeficient de mobilitate care poate fi determinat din ecuația Nerst-Einstein, care are forma:

$$p = \frac{D}{k_B \cdot T}. \quad (7.21)$$

7.2.2. A DOUA LEGE A LUI FICK

Când într-un sistem concentrația locală a substanței difuzante este variabilă în timp, vor avea loc modificări corespunzătoare ale fluxului de difuzie care devine astfel nestaționar.

Viteza de acumulare a constituentului difuzant într-un element de volum este dată de diferența dintre fluxul incident și cel care iese, raportată la unitatea de timp. Considerând două plane paralele, aflate la distanța dx și având fiecare suprafața egală cu unitatea, fluxul care traversează primul plan este exprimată prin relația:

$$J_1 = -D \left(\frac{dc}{dx} \right),$$

iar cel care traversează al doilea plan, prin relația:

$$J_2 = J_1 + \frac{dJ}{dx} = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right).$$

În aceste condiții, diferența între cele două fluxuri va fi dată de relația:

$$\frac{dJ}{dx} = -\frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right). \quad (7.22)$$

Dar raportul dJ/dx este egal cu viteza de variație a concentrației, considerată cu semn opus, adică $\left(-\frac{dc}{dt} \right)$. În acest mod, se poate scrie:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right). \quad (7.23)$$

În cazul în care valoarea coeficientului de difuzie nu depinde de concentrație, se obține, sub formă diferențială, a doua lege a lui Fick pentru difuzia unidirecțională, exprimată prin relația:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (7.24)$$

în care concentrația $c = c(x, t)$ depinde de timpul t și de adâncimea de difuzie x . Pentru cazul difuziei tridimensionale va corespunde relația:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D_x \frac{dc}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(D_y \frac{dc}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(D_z \frac{dc}{dz} \right). \quad (7.25)$$

Dacă mediul de difuzie este izotrop, atunci $D_x = D_y = D_z = D$, iar ecuația (7.25) devine:

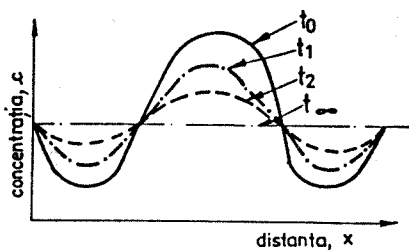
$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dx^2} + \frac{d^2c}{dy^2} + \frac{d^2c}{dz^2} \right) = D \cdot \Delta c, \quad (7.26)$$

în care Δ este operatorul Laplace.

Variația concentrației într-un punct este cu atât mai rapidă cu cât derivata a doua în funcție de distanță (curbura) este mai mare (fig. 7.4). Când sistemul va atinge echilibru termodinamic (la t_∞), atât prima derivată, cât și derivata a doua a concentrației în raport cu distanța se vor anula:

$$\frac{dc}{dx} = 0 \quad \text{\textit{și}} \quad \frac{dJ}{dx} = D \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right) = 0. \quad (7.27)$$

Fig. 7.4. Variația concentrației c , pe distanța x , în funcție de timp.



Calculul coeficienților de difuzie cu ajutorul relațiilor (7.15) și (7.26) este riguros valabil numai în cazul mecanismelor simple de difuzie în soluțiile solide de interstiție sau la autodifuzia în metale pure, el devenind mai dificil în situația soluțiilor solide de substituție.

Legile difuziei trebuie considerate în cadrul unei teorii fenomenologice generale, bazate pe faptul că în starea de echilibru termodinamic a unui sistem potențialele chimice ale tuturor componentelor trebuie să aibă o valoare constantă. Dacă într-un sistem apar regiuni cu valori diferite ale potențialelor chimice sau dacă acestea sunt funcții locale de poziție, se formează fluxuri de difuzie care tind să egalizeze potențialele chimice. Fluxurile de difuzie nu sunt îndreptate întotdeauna în sens opus gradientului de concentrație, ele putând astfel caracteriza și fenomenele complexe de difuzie.

7.2.3. SOLUȚII ALE ECUAȚIILOR DE DIFUZIE

Deoarece procesul de difuzie stă la baza explicării unor transformări în stare solidă, rezultă că soluții ale ecuațiilor de difuzie vor fi aplicabile unor cazuri practice de tratamente termice și termochimice ale sistemelor metalice.

Difuzia în regim staționar. Soluțiile staționare ale ecuațiilor de difuzie sunt importante pentru studiul difuziei gazelor prin plăci, de exemplu la difuzia hidrogenului printr-o tablă metalică de grosime l , în care gradientul de concentrație se menține constant, prin aplicarea unei diferențe a presiunii parțiale a gazului pe cele două suprafețe ale tablei.

Starea staționară se caracterizează prin $dc/dt = 0$, ceea ce revine la forma:

$$\frac{d^2c}{dx^2} = 0 \text{ sau } \frac{dc}{dx} = \text{const.} \quad (7.28)$$

unde x este distanța de la suprafața plăcii. Soluția ecuației (7.28) este:

$$c = Ax + B. \quad (7.29)$$

Aplicându-se condițiile la limită pentru $x = 0$, $c = c_0$ și pentru $x = l$, $c = c_1$ se obține $B = c_0$ și $c_1 = A \cdot l + c_0$ de unde $A = \frac{c_1 - c_0}{l}$ și $l \cdot (c - c_0) = x \cdot (c_1 - c_0)$, deci:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_1 - c_0}{l} \quad (7.30)$$

Înlocuindu-se (7.30) în (7.14), se obține relația:

$$J = -D \frac{c_1 - c_0}{l} = -D \frac{\Delta c}{l} \quad (7.31)$$

Difuzia în regim staționar, sistem infinit. O aplicație importantă a ecuațiilor difuziei este legată de procesele care au loc la tratamentele termochimice de cementare sau nitrurare în gaze aplicabile oțelurilor. Deoarece piesele care vor fi supuse unor astfel de prelucrări reprezintă sisteme infinite, difuzia va avea loc în regim nestaționar.

Fie o piesă din oțel cu o concentrație inițială c_0 de carbon aflată la o temperatură înaltă, într-o atmosferă carburantă care asigură la suprafață o concentrație $c_s > c_0$. După un anumit timp t , atomii de carbon din atmosfera carburantă pătrund prin interstițiile fierului realizând la exterior un strat îmbogățit în carbon. În acest fel, concentrația carbonului în această zonă variază spre interior de la valoarea c_s la valoarea c_0 . Într-un punct aflat la distanța x de suprafața piesei, concentrația c_x a carbonului, după un timp t de difuzie, se va determina ca soluție a ecuației (7.23) ce descrie legea a doua a lui Fick:

$$c_x = c_0 + (c_s - c_0) \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy \right), \quad (7.32)$$

unde y este o variabilă de integrare, iar termenul $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy$ reprezintă funcția

erorilor a lui Gauss (integrală de probabilitate), notată cu $\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$, și care poate fi calculată în funcție de y (tabelul 7.2).

Reordonând termenii din ecuația (7.32) se obține o altă formă a acestei soluții:

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (7.33)$$

sau

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

a cărei reprezentare grafică este dată în figura 7.5.

Valori ale funcției erorilor Gauss

$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
0	0	0,70	0,6778
0,10	0,1125	0,80	0,7421
0,20	0,2227	0,90	0,7970
0,30	0,3286	1,00	0,8427
0,40	0,4284	1,00	0,8427
0,50	0,5205	1,50	0,9661
0,60	0,6039	2,00	0,9953

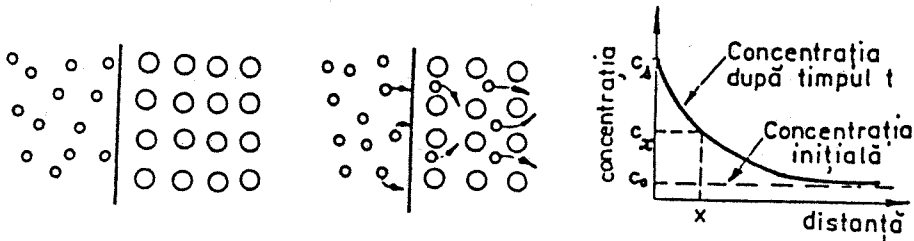


Fig. 7.5. Difuzia atomilor unor gaze în stratul exterior al materialelor metalice la aplicarea tratamentelor termochemice.

Viteza de omogenizare prin difuzie. Când difuzia atomilor în masa materialelor metalice are ca rezultat obținerea unei concentrații constante în orice punct, fenomenul este numit omogenizare chimică și poate fi studiat cu ajutorul unei alte soluții a legii a doua lui Fick. Tratamentul termic prin care se realizează omogenizarea chimică se numește recoacere de omogenizare prin difuzie.

Într-un material metalic laminat, în care elementele de aliere formează o segregare în benzi orientate în direcția deformării plastice, concentrația elementelor de aliere variază periodic pe direcția x perpendiculară pe direcția de laminare în jurul unei valori medii c_0 cuprinsă în intervalul $c_0 + c_m$ și $c_0 - c_m$, conform ecuației:

$$c(x) = c_0 + c_m \cdot \cos \frac{\pi \cdot x}{l}, \quad (7.34)$$

în care l este distanța dintre două zone: una de concentrație maximă și alta de concentrație minimă în elemente de aliere.

În acest caz, considerându-se coeficientul de difuzie constant, soluția ecuației care descrie legea a doua a difuziei este de forma:

$$c(x, t) = c_0 + c_m \cdot \cos \frac{\pi x}{l} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{l^2}\right). \quad (7.35)$$

Printr-o reordonare a termenilor din relația (7.35) se constată că concentrația c tinde spre o valoare medie constantă c_0 , după o ecuație de forma:

$$c - c_0 = f(e^{-x/\tau}), \quad (7.36)$$

în care $(c - c_0)$ reprezintă relaxarea concentrației de la valoarea c la valoarea medie constantă c_0 , care devine nulă ($c - c_0 = 0$) când omogenizarea este completă; t - durata de difuzie și τ - timpul de relaxare dat de relația:

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 \cdot D}. \quad (7.37)$$

Se observă că micșorarea duratei de difuzie este posibilă prin micșorarea timpului de relaxare τ , care este cu atât mai mic cu cât temperatura este mai înaltă. O altă posibilitate de micșorare a duratei de difuzie este dată de reducerea distanței medii l dintre zonele de concentrație maximă și cele de concentrație minimă care poate fi realizată prin micșorarea granulației direct din cristalizare primară sau printr-o deformare plastică înaintea recoacerii de omogenizare prin difuzie.

7.3. DIFUZIA RECIPROCĂ

Considerându-se un cuplu de difuzie format din două metale A și B, de exemplu nichel și aur (fig. 7.6, a) se constată că după un interval de timp t are loc o modificare a concentrației (fig. 7.6, b) și o deplasare a frontierei inițiale dintre cele două metale. Acest fenomen în care datorită difuziei rezultă un transport de substanță sau deplasarea planelor rețelei ca un întreg a fost numit efect Kirkendall. Efectul Kirkendall, descoperit în 1947 pe un cuplu de difuzie alamă α - cupru, s-a observat și în studiul difuziei la alte sisteme binare: Cu-Ni, Cu-Au, Ag-Au, Ni-Au, Al-Cu, Al-Au, Fe-Ni și altele.

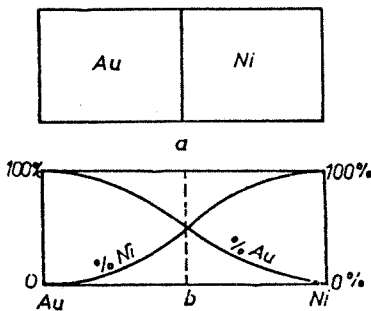


Fig. 7.6. Cuplul de difuzie format din nichel și aur:
a - cuplul de difuzie; b - curbele de difuzie reciprocă.

O caracterizare a efectului implică cunoașterea coeficientului de difuzie reciprocă D_{AB} și a vitezei v de deplasare a planelor atomice ale rețelei cristaline în zona difuziei.

În cazul cuplului Ni-Au considerat, care a fost supus unui tratament termic, poziția inițială

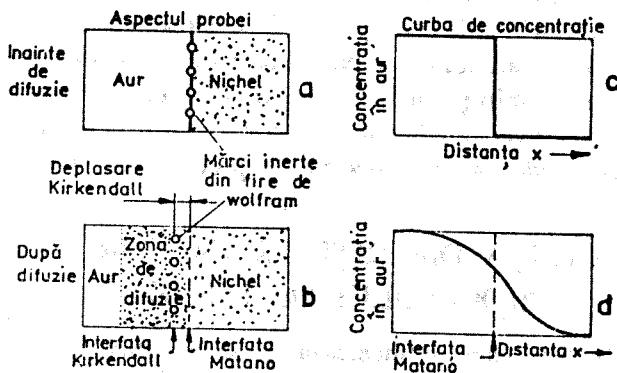


Fig.7.7. Efectul Kirkendall:

a - cuplul Ni-Au înainte de difuzie; b - cuplul Ni-Au după difuzie;
c - concentrația în aur înainte de difuzie; d - concentrația în aur după difuzie.

a interfeței a fost marcată prin fire foarte subțiri de wolfram care nu se dizolvă nici în aur, nici în nichel. Deplasarea frontierei spre aur (fig. 7.7, a, b, c) constituie dovada că coeficientul de difuzie al nichelului este mai mare decât coeficientul de difuzie al aurului, $D_{Ni} > D_{Au}$. Efectul Kirkendall arată că într-o soluție solidă de substituție, atomii componentelor se mișcă cu viteze diferite, fluxurile de atomi care trec prin interfața marcată nefiind aceleași pentru ambele specii de atomi. Interfața marcată prin fire de wolfram se numește interfață Kirkendall, care în poziția ei inițială definește interfața Matano. Considerându-se că, la nivelul suprafeței Matano, fluxul de atomi A care trec prin ea într-un sens este egal cu fluxul de atomi B care trec în sens contrar, se va crea posibilitatea ca ea să indice poziția interfeței Kirkendall și astfel să se introducă, la studiul difuziei în soluțiile solide de substituție, coeficientul global de difuzie D_{AB} în locul coeficienților de difuzie D_A și D_B ai celor două specii de atomi. Darken a arătat că între coeficienții de difuzie D_A , D_B , și D_{AB} există relația:

$$D_{AB} = X_A \cdot D_A + X_B \cdot D_B \quad (7.38)$$

în care X_A și X_B sunt fracțiile molare corespunzătoare componentelor A și B.

Mărimea care se determină experimental prin efectul Kirkendall este coeficientul global de difuzie D_{AB} și nu coeficienții de difuzie D_A și D_B care urmează a fi calculați. Datele experimentale obținute asupra efectului Kirkendall pe diferite aliaje binare sunt în concordanță satisfăcătoare cu aspectele teoretice stabilite.

7.4. DIFUZIA NEGATIVĂ

În mod curent, atomii dizolvați difuzează din regiunile de mare concentrație în cele în care concentrația lor este mai mică, existând tendința egalizării

compoziției chimice; forța motrică a difuziei este reprezentată prin gradientul de concentrație. Spre deosebire de acest proces, în unele aliaje, în condițiile în care forțele de atracție dintre atomii de aceeași specie sunt mai mari decât forțele de atracție dintre atomii diferiți și când temperatura este relativ înaltă, atomii dizolvați difuzează în sens invers gradientului de concentrație; acest tip de difuzie se numește difuzie negativă și are rol important în procesele de precipitare.

7.5. INFLUENȚA DIFERIȚILOR FACTORI ASUPRA PROCESULUI DE DIFUZIE

Principalii factori care influențează procesul difuziei sunt: structura cristalină a dizolventului, natura elementului de difuzie, concentrația elementului difuzant, temperatura, tipul mecanismului de difuzie, deformațiile rețelei cristaline etc.

Influența structurii cristaline a dizolventului. Experimental s-a demonstrat că autodifuzia fierului, precum și difuzia numeroaselor elemente (C, N, Cr, Mo, W etc.) se desfășoară mai ușor în Fe_{α} decât în Fe_{γ} , fenomen determinat de compactitatea mai mică a rețelei cubice cu volumul centrat, în comparație cu rețeaua cubică cu fețe centrate.

Influența naturii elementului de difuzie. În cazul elementelor care formează cu fierul soluții solide interstițiale, cel mai mare coeficient de difuzie îl au elementele cu diametru atomic mic (N, H, C, B). Cu cât diferența dintre diametrul atomului de fier și diametrul atomului difuzant este mai mare, cu atât energia de activare este mai mică și deci difuzia va avea loc mai ușor.

Coeficientul de difuzie al carbonului în Fe_{α} și Fe_{γ} variază o dată cu creșterea temperaturii, unele valori în acest sens fiind prezentate în tabelul 7.3.

Tabelul 7.3

Variația cu temperatura a coeficientului de difuzie al carbonului în Fe_{α} și Fe_{γ}

Temperatura [°C]	Forma alotropică a fierului					
	Fier α					Fier γ
	20	100	300	700	900	960
$D_{\text{carbon}} [\text{cm}^2/\text{s}]$	$2 \cdot 10^{-17}$	$3,3 \cdot 10^{-14}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$

În majoritatea cazurilor, coeficientul de difuzie în soluții solide de substituție este cu atât mai mic (la o temperatură dată), cu cât este mai înaltă temperatura de topire a elementului difuzant și cu cât este mai mare raza lui atomică.

Influența concentrației. Concentrația elementului care difuzează influențează atât coeficientul de difuzie al acestuia în metalul de bază, cât și coeficientul de autodifuzie al metalului de bază. De exemplu, conținutul de carbon accelerează autodifuzia fierului în aliajele Fe-C. În cazul austenitei, coeficientul de difuzie al fierului variază cu conținutul de carbon, conform relației lui R. Mehl:

$$D = (0,07 + 0,06 \%C)e^{\frac{32000}{R \cdot T}} \quad (7.39)$$

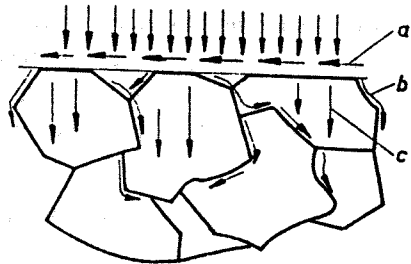
Influența temperaturii. Coeficientul de difuzie este o măsură a mobilității atomilor și el este direct proporțional cu frecvența de salt $f(t)$ și prin analogie cu ecuația (7.6) se va putea scrie:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right). \quad (7.40)$$

Influența mecanismului de difuzie. Difuzia în metale poate să se producă prin trei mecanisme: difuzie superficială, difuzie intergranulară și difuzie în volumul grăuntelui (fig. 7.8).

Fig. 7.8. Direcții ale fluxului de difuzie în metale:

- a - difuzie la suprafața metalelor;
- b - difuzie intergranulară (la limite de grăunți);
- c - difuzie în volumul grăuntelui.



Fiecare tip de mecanism este caracterizat prin coeficient de difuzie și energie de activare specifice: D_s , D_b , și D_v , respectiv Q_s , Q_b , și Q_v . Cercetările au arătat că $Q_s > Q_b > Q_v$, și deci $D_s < D_b < D_v$, (fig. 7.9).

La temperaturi foarte joase este preponderentă difuzia superficială, în timp ce la temperaturi foarte înalte difuzia poate fi considerată în totalitate volumică (pentru fier ea are loc la temperaturi peste 850° C). Între aceste valori extreme, există un interval termic în care difuzia are loc preferențial la limitele grăunților.

Influența deformațiilor rețelei cristaline. Tensiunile interne omogene și în special deformațiile rețelei cristaline corespunzătoare influențează în mod substanțial procesul de difuzie. Deoarece deformația plastică provoacă distorsiuni ale rețelei, difuzia va fi mai rapidă în metale ecrusate. În cazul unei stări de tensiuni neomogene, atomii cu raze mai mari tind să se deplaseze în zonele solicitate la întindere, iar atomii cu raze mai mici în zonele comprimate.

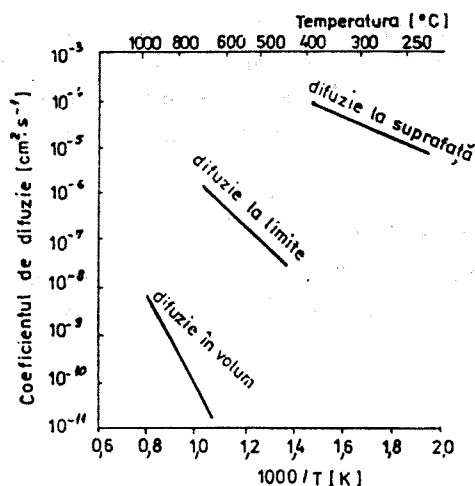


Fig. 7.9. Variația cu temperatura a coeficientului de difuzie pentru diferite mecanisme de difuzie.

Influența transformărilor magnetice și acțiunea radiațiilor. În cazul efectuării tratamentelor termochimice la temperaturi apropiate de punctul Curie, s-a constatat o accelerare sensibilă a difuziei evidențiată prin creșterea adâncimii stratului de difuzie, ca urmare a modificării proprietăților magnetice.

Emisia substanțelor radioactive provoacă formarea în aliaje a vacanțelor și a atomilor interstițiali, ceea ce ar trebui să conducă la accelerarea difuziei. Practic însă, efectul de accelerare se poate constata numai într-un interval îngust de temperaturi, de exemplu, pentru cupru între limitele 330 și 550° C.

7.6. SCURT-CIRCUITELE DIFUZIEI

Analiza curbelor de difuzie stabilite experimental indică anomalii ale procesului de difuzie. Anomaliile sunt atribuite suprapunerii a două procese: pe de o parte difuzia normală, de tipul unei difuzii în volum, și pe de altă parte difuzia accelerată, urmărind „scurt-circuitele” difuziei.

În monocristale, scurt-circuitele difuziei nu pot fi decât liniile de dislocații. O dislocație se comportă ca o „conductă de difuzie” în lungul căreia atomii migrează foarte repede. În plus, atomii elementelor de aliere se grupează preferențial în vecinătatea dislocațiilor deoarece se aranjează mai ușor în rețea, producând astfel creșterea frecvenței salturilor și implicit a fluxului de difuzie.

Un alt tip de scurt-circuit de difuzie este constituit de limitele și de sublimitele grăunților, observându-se o mobilitate a atomilor mult mai mare la nivelul acestora comparativ cu difuzia în volumul grăunților. Frontul de difuzie corespunzător limitelor grăunților devine apreciabil numai la temperaturi coborâte, când fluxul de difuzie în volum devine neglijabil.

Energia de activare a difuziei intergranulare este inferioară celei corespunzătoare difuziei în volum, în schimb este greu de evaluat coeficientul de difuzie

D_i corespunzător acestui proces, datorită incertitudinilor legate de parametrii geometrici ai limitelor dintre cristalite.

Importanța practică a difuziei intergranulare este considerabilă. Astfel:

– pe baza difuziei la limitele de grăunți se explică creșterea rapidă a precipitatelor intergranulare, fenomen care provoacă fragilizarea aliajelor durificabile prin precipitare;

– difuzia intergranulară poate regla procesul migrării limitelor grăunților în timpul recristalizării;

– controlează procesele de difuzie în cazul tratamentelor termochimice la temperaturi joase etc.;

Un al treilea tip de scurt-circuit de difuzie este reprezentat de suprafața exterioară a metalului. Prezența difuziei la suprafața metalului este pusă în evidență prin „atac termic“.

S-a constatat că viteza de difuzie superficială este mult mai mare decât cea de difuzie în volum. Astfel, la o temperatură inferioară temperaturii de topire, coeficientul de autodifuzie al unui metal pur este de circa $10^{-8} \dots 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, pentru difuzia în volum în timp ce pentru difuzia la suprafață corespund valori de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, comparabile deci cu valorile coeficientului de difuzie pentru metalele aflate în stare lichidă.

Difuzia superficială prezintă interes aplicativ în domeniul construcției de piese sinterizate, sau la realizarea tehnologiei de brazare. Formarea punților de legătură între particulele pulberilor supuse acestor prelucrări se realizează prin difuzie la suprafață.

Într-o manieră generală, contribuția scurt-circuitelor difuziei este importantă mai ales în domeniul temperaturilor joase, fapt pentru care pe viitor se preconizează perfecționarea tehnologiilor de tratamente termochimice la aceste temperaturi prin dezvoltarea nitrurării ionice la temperatură joasă, a sulfizării la temperatură joasă etc.

CAPITOLUL 8

COMPORTAREA MATERIALELOR METALICE LA SOLICITĂRI MECANICE

Toate piesele supuse forțelor mecanice exterioare se deformează, provocând deplasări ale atomilor față de poziția lor de echilibru. Ca urmare, vor apare forțe interne de reacțiune care se opun deformării și tind să aducă solidul la forma sa inițială. Comportamentul unui material supus unor solicitări mecanice este determinat deci de natura forțelor interatomice.

8.1. DEFORMAREA ELASTICĂ A CORPURILOR SOLIDE

Teoria elasticității studiază relația dintre starea de deformație a unui corp și sistemul de forțe care a fost aplicat. În practică, dacă se consideră numai deformațiile mici, analiza comportamentului reversibil (elastic) al unui material se reduce la studiul unui anumit număr de tipuri de deformații simple și la determinarea constantelor elastice corespunzătoare. Tipurile de deformații elastice simple sunt: tracțiunea uniaxială, forfecarea simplă și compresiunea uniformă.

8.1.1. TRACȚIUNEA UNIAXIALĂ

Dacă o epruvetă este supusă tracțiunii uniaxiale, ea va suporta o alungire Δx față de lungimea inițială x_0 . Raportul dintre alungire și lungimea inițială definește deformația relativă corespunzătoare direcției de acțiune a forței:

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta x}{x_0} \quad (8.1)$$

Conform principiului trei al mecanicii newtoniene într-un corp solid supus acțiunii unei forțe F va apărea o forță de reacțiune F , egală în valoare absolută și de sens opus forței aplicate. Acțiunea forței pe unitatea de suprafață orientată normal pe direcția acesteia va reprezenta tensiunea sau efortul unitar normal; de exemplu, dacă forța este orientată după axa Ox , se poate scrie relația:

$$\sigma_x = \frac{F}{S_0} = E \cdot \varepsilon_x. \quad (8.2)$$

În această expresie, numită legea lui Hooke, S_0 este secțiunea inițială a epruvetei și E modulul de elasticitate longitudinal sau modulul lui Young, care reprezintă un parametru ce caracterizează rezistența corpurilor solide la deformare uniaxială. Valoarea modulului de elasticitate depinde de mai mulți factori, cum ar fi energia legăturii interatomice, natura forței care provoacă deformarea elastică, structura amorfă sau cristalină a materialelor considerate etc.

Alungirea epruvetei pe direcția de acțiune a forței axiale va fi însoțită de efectul contracției transversale care va apărea pe celelalte două direcții spațiale:

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0} \quad \text{și} \quad \varepsilon_z = \frac{\Delta z}{z_0}. \quad (8.3)$$

Pentru un material izotrop, deformațiile relative ε_y și ε_z sunt egale. Contracția transversală este, în general, măsurată prin raportul dintre deformațiile pe direcțiile Oy respectiv Oz și cea corespunzătoare direcției Ox de acțiune a forței. În acest mod, se definește coeficientul lui Poisson ν :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x}. \quad (8.4)$$

Dacă un corp este supus deformării, se va constata o modificare a volumului inițial V_0 a acestuia cu valoarea ΔV_0 . Este astfel posibil să se definească noțiunea de deformație relativă de volum ε_V reprezentată prin raportul:

$$\varepsilon_V = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0}. \quad (8.5)$$

Deoarece $V_0 = x_0 \cdot y_0 \cdot z_0$ și:

$$V = x_0 \left(1 + \frac{\Delta x}{x_0} \right) \cdot y_0 \left(1 + \frac{\Delta y}{y_0} \right) \cdot z_0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta z}{z_0} \right), \quad (8.6)$$

rezultă că:

$$\varepsilon_V = \frac{\Delta x}{x_0} + \frac{\Delta y}{y_0} + \frac{\Delta z}{z_0} = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z. \quad (8.7)$$

Dacă în ecuația (8.7) se înlocuiesc termenii ε_y și ε_z conform relației (8.4), rezultă relația:

$$\varepsilon_V = \varepsilon_x (1 - 2\nu), \quad (8.8)$$

constatându-se astfel că valoarea limită superioară a lui ν este 0,5 și ea va corespunde unei variații $\Delta V = 0$. Această valoare va putea fi atinsă de cauciucul natural care, la tracțiune se deformează elastic fără a înregistra o variație de volum. În figura 8.1, sunt indicate valori ale coeficientului lui Poisson pentru diverse materiale. Pentru metale, coeficientul lui Poisson este situat în jurul valorii de 0,35, în timp ce pentru materialele ceramice, ν este cuprins între 0,17 și 0,27.

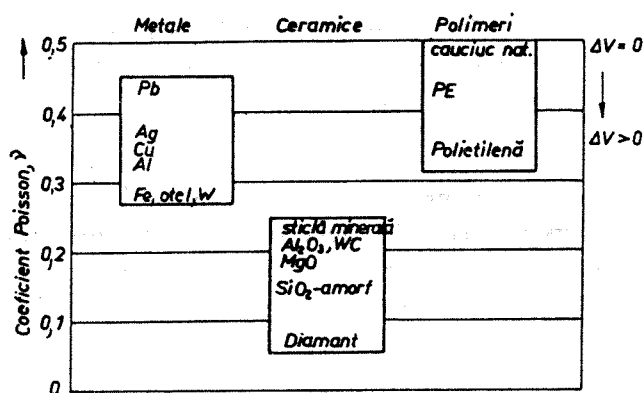


Fig. 8.1. Valori orientative ale coeficientului lui Poisson pentru diverse materiale deformate elastic la temperatura ambiantă.

8.1.2. FORFECAREA SIMPLĂ

Forțele de forfecare au un rol foarte important în comportamentul materialelor deoarece ele produc deformații unghiulare, măsurabile prin variația unghiului drept (existent inițial) între două elemente liniare ale corpului (fig.8.2).

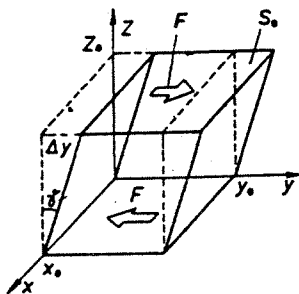


Fig. 8.2. Forfecare simplă.

Valoarea unghiului γ , cu care se modifică unghiul drept, este $\gamma = \Delta\gamma/z_0$. Pentru această deformație, care are loc la volum constant, există o relație de legătură între tensiunea de forfecare τ ($\tau = F/S_0$) și unghiul de forfecare γ :

$$\tau = G \cdot t\gamma \cong G \cdot \gamma, \quad (8.9)$$

în care G reprezintă modulul de elasticitate transversal. În tabelul 8.1 sunt prezentate valori ale modulelor de elasticitate longitudinal și transversal specifice unor materiale.

Tabelul 8.1

Valori ale modulelor de elasticitate longitudinal E și transversal G pentru diferite materiale, la temperatură ambiantă

Materialul	E [GPa]	G [GPa]	Material	E [GPa]	G [GPa]
Diamant	1000	-	Zinc [h.c.]	98	26
Carbură de siliciu (SiC)	450	-	Silice amorfă (SiO ₂)	95	-
Wolfram [c.v.c.]	400	152	Aur [c.f.c.]	79	27
Alumină (Al ₂ O ₃)	400	-	Argint [c.f.c.]	78	26
Fibră de carbon	300	-	Sticlă amorfă	70	-
Oțel	210	82	Aluminiu [c.f.c.]	70	26
Cupru [c.f.c.]	125	43	Cadmium [h.c.]	50	21
Titan	115	-	Magneziu [h.c.]	44	17
Alame, bronzuri	110	-	Cauciuc	~ 0,001	

8.1.3. COMPRESIUNEA UNIFORMĂ (HIDROSTATICĂ)

Compresiunea uniformă apare când corpul solid este supus unei presiuni hidrostatice, adică unei stări spațiale de tensiuni $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z \neq 0$. Pentru a descrie comportarea elastică a unui material astfel sollicitat, se poate folosi modulul de elasticitate volumică K , definit prin relația:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (8.10)$$

8.1.4. RELAȚII ÎNTRE DIFERITELE MODULE DE ELASTICITATE

Între constantele de elasticitate E , G , K și ν determinate din proporționalitatea care există între tensiuni și deformații pentru cele trei tipuri de sollicitări simple se poate stabili următoarea relație de legătură:

$$E = 3K(1-2\nu) = 2G(1+\nu) = \frac{9KG}{G+3K} \quad (8.11)$$

Aceste relații nu sunt valabile decât pentru solidele izotrope deoarece în cazul cel mai general, cel al unui solid anizotrop, vor exista 21 de constante elastice independente.

Modulele de elasticitate reprezintă o măsură a forței necesare pentru deplasarea atomilor unul în raport cu altul și sunt deci determinate de forțele de interacțiune dintre atomi. În consecință, ele vor fi foarte puțin influențate de factorii structurali și de compoziția chimică atât timp cât forțele de interacțiune nu modifică esențial parametrii reticulari ai metalului de bază. La rândul lor, tratamentele termice și deformările plastice reprezintă tehnologii de prelucrare care afectează în mică măsură valoarea modulelor de elasticitate.

8.1.5. LEGĂTURILE DINTRE VARIAȚIA MĂRIMILOR TERMODINAMICE ÎN TIMPUL DEFORMĂRII ȘI FENOMENELE CARE AU LOC LA SCARĂ ATOMICĂ

În solidele cu elasticitate entalpică (metale, ceramice cristaline, sticle minerale sau organice etc.), forța de reacțiune elastică (fig. 8.3, a) rezultă ca urmare a unei deplasări minime a atomilor față de poziția lor de echilibru. Energia de coeziune a acestor solide este foarte puternică. În consecință forțele de reacțiune elastică sunt foarte intense, modulul de elasticitate este mare și domeniul comportării elastice foarte limitat ($\epsilon \cong 0,5\%$). În acest caz, deformarea va corespunde unei creșteri importante a energiei interne (sau a entalpiei)

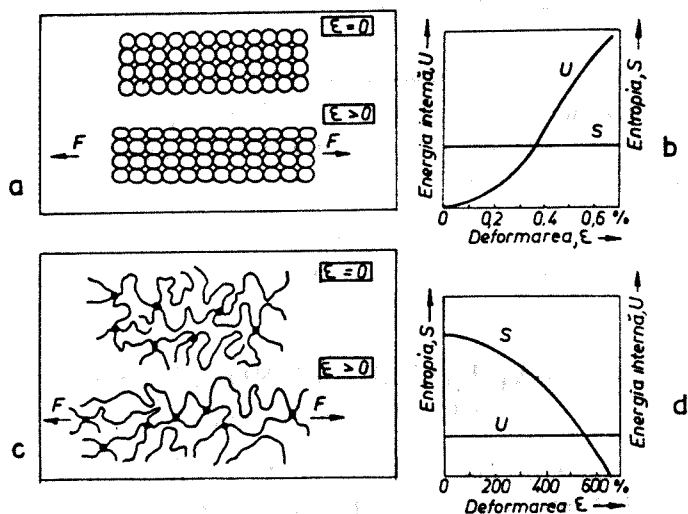


Fig. 8.3. Mecanisme care determină la scară atomică comportarea elastică a solidelor,

fiind în legătură cu variația energiei interne U și a entropiei S :

- a—mecanisme ale deformării; b—variația energiei interne în solidele cu elasticitate entalpică (metale și ceramice); c—mecanisme ale deformării; d—variația entropiei în solidele cu elasticitate entropică (elastomeri). De observat diferența de scară a deformății ϵ între b și d.

sistemului, în timp ce entropia rămâne practic nemodificată, deoarece atomii se îndepărtează foarte puțin de poziția lor de echilibru.

În solidele cu elasticitate entropică (elastomeri) forțele de reacțiune elastică sunt determinate de mișcarea browniană care agită uniform segmente ale lanțurilor macromoleculare. Forțele de reacțiune generate de aceste mișcări browniene sunt foarte mici și cresc cu temperatura. Aceasta permite explicarea valorii foarte reduse a modulului de elasticitate ($E \cong 1...10$ MPa) și a deformabilității accentuate a acestor materiale.

Se remarcă faptul că majoritatea materialelor sunt solide cu elasticitate entalpică al căror modul de elasticitate variază pe trei ordine de mărime între valoarea $E = 10^3$ GPa, aparținând diamantului, și $E \cong 2$ GPa, corespunzătoare sticlelor organice. Această variație depinde de structură, constatându-se că materialele amorfe au în general un modul de elasticitate mult mai mic decât solidele cristaline. Proprietățile mecanice sunt puternic influențate de natura legăturii interatomice. Astfel se explică diferența dintre modulul de elasticitate al sticlelor minerale ($E \cong 70$ GPa) și cel al sticlelor organice ($E \cong 2$ GPa).

8.1.6. LIMITA DE ELASTICITATE ȘI MECANISME DE DURIFICARE A SOLIDELOR CRISTALINE

Limita de elasticitate R_e este una dintre principalele proprietăți utilizate pentru stabilirea dimensiunilor constructive ale pieselor. Limita de elasticitate reprezintă valoarea maximă a forței pe care o poate suporta o piesă dintr-un anumit material fără a se produce variații permanente ale formei și dimensiunilor sale. Obținerea de materiale cu limită de elasticitate mare permite construirea unor elemente mecanice cu secțiuni mai redusă și deci a unor echipamente mai ușoare. Pe de altă parte există și cazuri când este necesară o valoare mică a limitei de elasticitate.

Metalele pure au limita de elasticitate foarte joasă, dar prezintă mare capacitate de deformare plastică. Deformarea plastică a unui metal provoacă durificarea sa, precum și creșterea limitei de elasticitate. Există însă și alte mecanisme care conduc la creșterea limitei de elasticitate, fiind deci posibil să se obțină limite de elasticitate variabile pentru același material de bază; de exemplu în

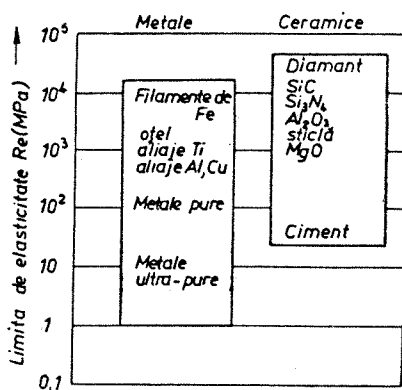


Fig. 8.4. Tablou comparativ al valorilor limitei de elasticitate R_e pentru două clase de materiale.

cazul oțelurilor (aliaje Fe-C) limita de elasticitate poate varia între 300 și 2 000 MPa (fig. 8.4). În această figură, sunt date domeniile valorilor R_e pentru două clase de materiale: metale și ceramice. Limita maximă de elasticitate este atinsă de materialele ceramice, caz în care limita de elasticitate și rezistența la rupere se confundă, deoarece ceramicele sunt materiale caracterizate prin comportare fragilă.

8.1.6.1. CONDIȚII ALE DURIFICĂRII. DURIFICAREA PRODUSĂ DE REȚEAUA CRISTALINĂ

Deformarea plastică a materialelor cristaline se face prin alunecarea planelor atomice. Aplicându-se o tensiune normală σ asupra unei epruvete, se induce în cristal o forfecare caracterizată prin tensiunea tangențială τ care este proporțională cu efortul σ (fig. 8.5).

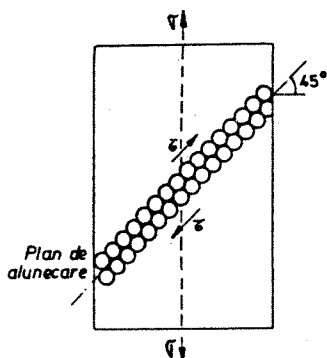


Fig. 8.5. Deformarea la tracțiune axială a unui cristal ideal prin alunecarea în lungul unui plan de alunecare care desparte două plane cu densitate maximă de atomi. Tensiunea de forfecare τ ce acționează la 45° față de axa de tracțiune este egală cu jumătate din valoarea tensiunii σ ($\tau = \sigma/2$).

Dacă această tensiune de forfecare este superioară rezistenței critice de alunecare a planelor atomice, se va produce o deformare plastică, ca urmare a depășirii limitei de elasticitate. Valoarea tensiunii tangențiale la care se declanșează deformarea plastică se numește *limită de elasticitate la forfecare* τ_c .

În cazul unui cristal ideal, fără dislocații, printr-un calcul simplificat se obține relația:

$$\tau_c = \frac{G}{30} \quad (8.12)$$

Pentru monocristalele ultrapure conținând dislocații (tabelul 8.2), valoarea limitei de elasticitate la forfecare va corespunde la:

$$\tau_c = \frac{G}{10^5} \quad (8.13)$$

**Limita de elasticitate la forfecare și sistemele de alunecare
pentru monocristalele metalice ultrapure**

Metalul	Structura	Puritatea	Planul de alunecare	Direcția de alunecare	G [GPa]	τ_c [MPa]
Al	c.f.c.	99,99	{111}	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	30	1,00
Cu	c.f.c.	99,999	{111}	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	50	0,60
Fe	c.v.c.	99,96	{011}	$\langle 1\bar{1}1 \rangle$	85	28,00
Mg	h.c.	99,996	(0001)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	20	0,44
Zn	h.c.	99,999	(0001)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	45	0,18

Se poate demonstra că τ_c variază în funcție de planele cristalografice considerate. Tensiunea tangențială τ_c este cea mai redusă pentru planele de mare densitate atomică și pentru direcțiile de alunecare cărora le corespunde o distanță interatomică minimă. Acestea sunt planele și direcțiile cristalografice cu cei mai mici indici Miller.

Marea diferență observată între valorile teoretice și cele măsurate experimental ale limitei de elasticitate este datorată prezenței dislocațiilor care favorizează alunecarea. În consecință, vor exista două modalități importante de creștere a rezistenței materialelor cristaline:

- eliminarea dislocațiilor și anularea mecanismelor de formare și multiplicare a acestora;
- introducerea de obstacole în calea deplasării dislocațiilor.

Prima posibilitate este dificil de realizat; după cum este cunoscut în prezent, se fabrică numai filamente cristaline (diametrul $<10 \mu\text{m}$) numite wiskers (trichites - fr), care pot atinge valoarea rezistenței teoretice.

Durificarea care conduce la creșterea limitei de elasticitate este produsă de prezența obstacolelor care se opun deplasării dislocațiilor și care fac dificilă deformarea plastică ulterioară. Se disting două categorii de obstacole:

- atomi ai rețelei cristaline care pot produce creșterea rezistenței la alunecare și care limitează deplasarea prin translație a dislocațiilor;
- elemente perturbatoare a structurii cristaline; aceste deformații ale rețelei creează câmpuri de tensiuni specifice care interacționează cu câmpurile de tensiuni ale dislocațiilor.

Rețelele cristaline ale metalelor au rezistență intrinsecă mică și ele necesită o durificare. Printre obstacolele care permit durificarea metalelor se disting: atomii străini, alte dislocații, particulele de precipitate, interfețele dintre faze, limitele de grăunți.

Spre deosebire de metale, în cazul materialelor ceramice, rețeaua cristalină reprezintă un obstacol important în calea deformării plastice. Limita de elasticitate a acestor materiale este foarte mare deoarece deplasarea dislocațiilor este foarte dificilă la temperatura ambiantă.

Deformarea plastică a materialelor ceramice este foarte mică, ele având deci o comportare fragilă. La temperaturi apropiate celei de topire, se va observa însă o deformare plastică importantă.

8.1.6.2. DURIFICAREA UNEI SOLUȚII SOLIDE

Adăugarea unor elemente de aliere într-o soluție solidă conduce la creșterea limitei de elasticitate a materialelor policristaline. Această durificare este datorată forței de frânare rezultată ca urmare a interacțiunii dintre dislocații și atomii străini prezenți în soluția solidă. Importanța acestei interacțiuni depinde de mărimea diametrului atomilor străini, dat fiind faptul că fiecare atom străin poate fi considerat ca un precipitat mic a cărui dimensiune este comparabilă cu valoarea vectorului Burgers al dislocațiilor. Va rezulta deci creșterea limitei de elasticitate ca urmare a acțiunii rezistente opusă mișcării dislocațiilor printre atomii prezenți în soluție. Creșterea limitei de elasticitate datorată prezenței atomilor străini într-o soluție solidă poate fi exprimată prin relația de forma:

$$\tau_s = \alpha G \delta x^{1/2} \quad (8.14)$$

în care α este o constantă ($\alpha \cong 1$), δ - diferența dintre diametrul atomilor proprii soluției solide și cel al atomilor străini, x - concentrația atomilor străini. Dintre numeroasele aliaje metalice care au structură monofazică de tip soluție solidă, alamele (Cu-Zn), bronzurile (Cu-Sn) și oțelurile inoxidabile pot fi durificate prin acest mecanism.

8.1.6.3. ECRUISAJUL

Pe măsură ce deformarea plastică progresează și numărul dislocațiilor crește are loc o interacțiune dintre dislocații al cărei efect este și cel de durificare prin ecruisaj.

Dacă se face referire la două dislocații marginale care se găsesc pe același plan de alunecare, între ele se va exercita o forță de interacțiune, de atracție sau de respingere în funcție de direcția vectorului lor Burgers. Valoarea algebrică a acestei forțe de interacțiune f va fi dată de relația:

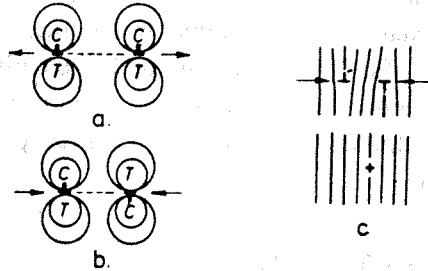
$$f = \frac{G \cdot \bar{b}_1 \cdot \bar{b}_2}{2 \pi (1 - \nu) r}, \quad (8.15)$$

în care: \bar{b}_1 și \bar{b}_2 reprezintă vectorii Burgers ai acelor două dislocații, iar r , distanța dintre dislocații. Dacă \bar{b}_1 și \bar{b}_2 au același sens, forța de interacțiune dintre dislocații va fi de respingere, în timp ce pentru \bar{b}_1 și \bar{b}_2 de sensuri opuse

se va stabili o forță de atracție care va apropia dislocațiile și le va anihila (fig. 8.6).

Fig. 8.6. Interacțiunea între două dislocații marginale care se deplasează pe același plan de alunecare. Zonele *C* și *T* reprezintă regiunile de compresiune și de tracțiune din jurul unei dislocații:

a - dislocații de același semn; *b* - dislocații de semne contrare; *c* - procesul de anulare reciprocă a dislocațiilor de semne contrare.



Dacă o sursă Frank – Read emite într-o direcție dislocații de același semn, sub acțiunea unei tensiuni exterioare, se va produce creșterea densității de dislocații care se vor bloca reciproc producându-se creșterea limitei de elasticitate.

Se poate considera această modificare a limitei de elasticitate ca un efect al ecruisajului τ_E provocat de creșterea densității de dislocații ρ , conform relației:

$$\tau_E = \alpha G b \sqrt{\rho} , \quad (8.16)$$

în care α este o constantă ($\alpha \cong 0,5$).

Se obține deci o durificare prin ecruisaj cu atât mai importantă, cu cât valorile lui G și b sunt mai mari. Acest efect de durificare nu este eficient decât până la temperaturi $T < 0,3 T_l$, căci la temperaturi mai înalte, dislocațiile se vor putea deplasa prin ascensiune (cățărare) și se vor anula reciproc.

8.1.6.4. EFECTUL LIMITELOR DE GRĂUNȚI

Limitele de grăunți reprezintă obstacole pentru deformarea plastică. Efectul lor este cu atât mai important cu cât orientarea planelor cristaline între doi grăunți vecini este mai diferită. Astfel se explică faptul că materialele policristaline cu granulație fină au limita de elasticitate mai mare decât policristalele cu grăunți mari. Contribuția dimensiunii grăunților d_G (diametrul mediu al grăunților) la variația limitei de elasticitate se poate exprima prin relația:

$$\tau_G = \frac{k}{\sqrt{d_G}} , \quad (8.17)$$

în care k este o constantă care depinde de rezistența limitei grăunților. Acest mecanism de durificare este utilizat pentru obținerea unei rezistențe mari a oțelurilor pentru construcții conținând o concentrație redusă de elemente de aliere.

Numeroase mecanisme de durificare nu pot avea loc la temperaturi înalte datorită creșterii mobilității atomilor. Este cazul durificării prin ecrusaj și prin finisarea stucturii. Aceeași situație se va constata și la durificarea prin faze metastabile obținute după un tratament termic de călire; de exemplu, martensita va durifica foarte puternic oțelurile carbon, dar acțiunea ei va avea loc numai la temperatura ambiantă. Pentru aliajele rezistente la temperaturi înalte se menține posibilitatea durificării cu ajutorul precipitatelor și al atomilor din soluțiile solide.

8.1.6.5. LIMITA DE ELASTICITATE A UNUI ALIAJ METALIC

Mecanismele de durificare anterior prezentate pot fi utilizate singure sau combinate, pentru obținerea unor materiale metalice având o limită de elasticitate mare. Într-o primă aproximație, mecanismele de durificare au efecte care pot fi adăugate. Diversele contribuții la limita de elasticitate la forfecare τ_e pot fi transformate în limită de elasticitate la tracțiune R_e utilizând un factor multiplicativ simplu (factorul lui Schmid). În final, se poate exprima limita de elasticitate R_e prin relația:

$$R_e = R_C + \Delta R_S + \Delta R_E + \Delta R_P + \Delta R_G \quad (8.18)$$

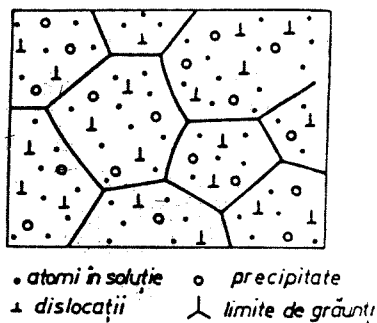
Diversele elemente de transformare luate în considerare sunt similare ca în cazul forfecării: rețeaua cristalină C , atomii în soluții solide S , ecrusajul E , precipitarea P (durificarea structurală), mărimea grăunților cristalini G . Utilizându-se ecuațiile referitoare la parametrii mecanismelor studiate în care se ține seama de proporționalitatea $\sigma_e \sim R_e$ se vor obține relațiile:

$$\begin{aligned} R_C &= K_1 \cdot G ; \\ \Delta R_S &= K_2 G \delta x^{0,5} ; \\ \Delta R_E &= K_3 G b \rho^{0,5} ; \\ \Delta R_P &= \frac{K_4 G b}{d} ; \\ \Delta R_G &= \frac{K_5}{d_G^{0,5}} . \end{aligned} \quad (8.19)$$

Constantele $K_1 \dots K_5$ au diferite valori care depind de tipul materialului.

În figura 8.7 sunt reprezentate schematic elementele durificării într-un aliaj metalic real.

Fig. 8.7. Reprezentarea schematică a principalelor contribuții la durificarea unui material policristalin.



Ca o concluzie la posibilitățile de durificare a solidelor cristaline și în particular a materialelor metalice se prezintă un tabel cu valorile limitei de elasticitate R_e pentru fierul pur, sau oțeluri cu un conținut mic de carbon, tratate termic pentru obținerea unor microstructuri diverse (tabelul 8.3).

Tabelul 8.3

Limita de elasticitate R_e a fierului și aliaje Fe-C după diferite tratamente termice

Material	Microstructura și starea	Limita de elasticitate, R_e (MPa)
Fier pur	Monocristal	10
Fe-C (C < 0,02%)	Recopt	150
Fe-C (C < 0,02%)	Grăunți fini	350
Fe	Policristalin, recopt	700
Oțel (C = 0,8%)	Perlită	1200
Oțel	Martensită	2000
Oțel	Perlită ultrafină, ecruisată	4200
Fier pur	Filamente	> 10 000

8.2. DEFORMAREA PLASTICĂ ȘI VÂSCOELASTICITATEA

Materialele solicate mecanic la temperaturi joase sunt caracterizate prin două tipuri de deformații: deformație elastică și deformație plastică.

Deformația elastică caracterizează comportamentul în condiții normale de utilizare. Dar, în timpul exploatarei, limita de elasticitate este permanent depășită; în aceste condiții, intervine capacitatea de deformare plastică a materialelor numită ductilitate. Această proprietate are importanță esențială în cazul structurilor metalice care trebuie să absoarbă energia unui impact, precum și la stabilirea tehnologiilor de prelucrare a metalelor.

La temperatura ambiantă, capacitatea de deformare plastică (deformația permanentă) poate fi :

– practic nulă, pentru sticlele minerale, materialele ceramice și polimerii puternic ranforșați;

– de ordinul a câtorva procente, pentru aliajele durificate și până la câteva zeci de procente pentru un anumit număr de polimeri termoplastici.

Capacitatea de deformare plastică este puternic influențată de temperatură, în sensul măririi acesteia o dată cu creșterea temperaturii.

Pornind de la această caracteristică, prelucrarea prin deformare plastică poate fi realizată la temperaturi joase sau la temperaturi înalte ($T \geq 0,5 T_f$). La temperaturi înalte deformațiile permanente se produc sub acțiunea unor tensiuni mecanice și sunt formate dintr-o deformație instantanee și o deformație vâscoasă, între care poate apărea o fază intermediară, numită vâscoelasticitate. Un exemplu de comportare vâscoelastică este reprezentat prin fluajul metalelor, care limitează temperatura de exploatare a unor elemente metalice, la temperaturi înalte.

8.2.1. DEFORMAREA PLASTICĂ LA TEMPERATURI JOASE

Pentru materialele metalice, o temperatură joasă reprezintă o valoare termică la care mișcarea atomilor prin difuzie este foarte lentă. În contrast, la o temperatură înaltă, difuzia are loc rapid și deține un rol esențial în deformarea plastică.

La temperatură joasă, deformația ε depinde numai de tensiunea σ aplicată:

$$\varepsilon = f(\sigma), \quad (8.20)$$

în timp ce la temperaturi înalte, în relația de dependență vor interveni în mod egal și alți doi parametri – temperatura T și timpul t , conform relației:

$$\varepsilon = f(\sigma, t, T). \quad (8.21)$$

Temperatura la care începe procesul de difuzie variază pentru diferite clase de materiale; într-o primă aproximație se admite valoarea $T \cong 0,5 T_f$. Mai precis, această limită este $T = (0,3 \dots 0,4) T_f$ pentru metale; pentru ceramice $T = (0,4 \dots 0,5) T_f$, iar pentru polimeri $T = (0,5 \dots 0,6) T_f$, (tabelul 8.4). În consecință, relația 8.20 va fi aplicabilă numai în cazurile când temperatura $T < 0,3 T_f$ (la temperatură joasă).

O limită netă între temperaturile joase și cele înalte nu este perfect definită, deoarece ea depinde în mare măsură de sarcina aplicată și de durata ei de acțiune.

Tabelul 8.4

Limita între temperaturile joasă și înaltă pentru diferite materiale

Materialul	T_f [K]	Metale: $0,4 T_f$ [K](°C)	Ceramice: $0,5 T_f$ [K](°C)
W	3680	1472 (1199)	–
SiC	3110	–	1555 (1282)

Materialul	T_f [K]	Metale: $0,4 T_f$ [K](° C)	Ceramice: $0,5 T_f$ [K](° C)
MgO	3073	-	1537 (1264)
Mo	2880	1152 (879)	-
Al ₂ O ₃	2323	-	1162 (889)
Si ₃ N ₄	2173	-	1087 (814)
Ti	1943	777 (504)	-
Fe	1809	724 (451)	-
Ni	1726	690 (417)	-
Cu	1356	542 (269)	-
Al	933	373 (100)	-

8.2.2. TRACȚIUNEA ȘI FORFECAREA

După cum rezultă din tabelul 8.2, deformarea plastică a cristalelor are loc preferențial după anumite plane de mare densitate în atomi și urmând anumite direcții, alcătuind împreună sistemele de alunecare. Cu cât există mai multe sisteme de alunecare, cu atât deformarea plastică a cristalului are loc mai ușor.

Pentru metalele cu rețea cristalină c.f.c. există patru plane de alunecare {111}, având fiecare câte trei direcții de alunecare $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ independente, formându-se astfel 12 sisteme de alunecare. Cristalele cu rețea cubică simplă se deformează după cele șase plane {011} și după cele două direcții $\langle 1\bar{1}1 \rangle$. Metalele cu structură cristalină hexagonală (Ti, Mg, Be, Zn) nu au decât trei sisteme de alunecare: un plan bazal (0001) și trei direcții $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Rezultă astfel că metalele cristalizate în sistemul cubic au capacitatea de deformare (ductilitate) mult mai mare decât cele cu structură hexagonală.

Cu toate că un cristal cu rețea cubică simplă are același număr de sisteme de alunecare ca și cristalul c.f.c., totuși el este mai puțin deformabil. Acest aspect este explicat prin faptul că planele {011} ale cristalului cu rețea cubică simplă au densitatea în atomi mai mică în comparație cu cea a planelor {111} aparținând cristalului c.f.c. Această constatare poate fi evidențiată și din compararea valorii tensiunii critice de alunecare τ_c aparținând celor două tipuri de cristale (v. tabelul 8.2).

8.2.2.1. TENSIUNEA TANGENȚIALĂ CRITICĂ DE ALUNECARE

Alunecarea dislocațiilor are loc sub acțiunea unei tensiuni de forfecare τ . Solicitând la tracțiune un monocristal, va trebui luată în considerare componenta tangențială indusă pe planul de alunecare de forța de tracțiune (fig. 8.8).

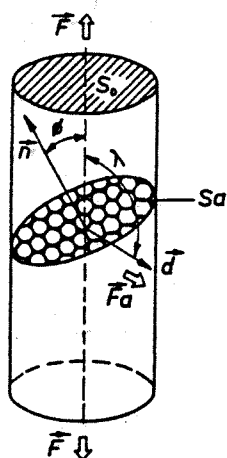


Fig. 8.8. Evidențierea componentei tangențiale F_a a forței F de tracțiune. Vectorii \vec{d} și \vec{n} reprezintă direcția de alunecare și normala la planul de alunecare. S_0 este secțiunea normală pe axa cilindrului, iar S_c secțiunea de forfecare.

Tensiunea tangențială poate fi exprimată prin relația:

$$\tau = \frac{F_a}{S_a} \quad (8.22)$$

Dacă între direcția de alunecare \vec{d} corespunzătoare planului considerat și axa de tracțiune se formează unghiul λ , iar între normala \vec{n} la planul de alunecare și axa de tracțiune se formează unghiul φ , rezultă relația :

$$F_a = F \cdot \cos \lambda \quad \text{și} \quad S_a = \frac{S_0}{\cos \varphi} \quad (8.23)$$

În aceste condiții, ecuația (8.22) devine:

$$\tau = \frac{F \cos \lambda \cos \varphi}{S_0} = \sigma \cos \varphi \cos \lambda \quad (8.24)$$

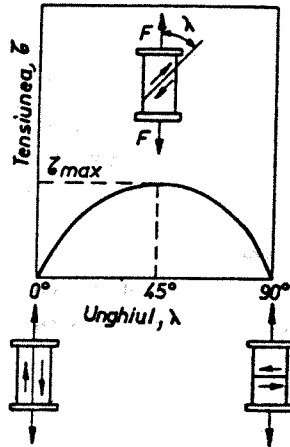
Această relație este cunoscută sub numele de legea lui Schmid, iar termenul $(\cos \varphi \cdot \cos \lambda)$ reprezintă factorul lui Schmid, care permite transformarea tensiunii normale σ în tensiune tangențială τ pentru un sistem de alunecare bine definit.

Dacă se consideră că normala la planul de forfecare, axa de tracțiune și direcția de alunecare sunt coplanare, rezultă $\varphi = \frac{\pi}{2} - \lambda$ și ecuația (8.24) devine:

$$\tau = \sigma \cos \lambda \cdot \sin \lambda \quad (8.25)$$

Variația funcției (8.25) este reprezentată în figura 8.9 de unde se constată că $\tau = 0$ pentru $\lambda = 0^\circ$, și $\lambda = 90^\circ$, și $\tau_{max} = 0,5 \cdot \sigma$ pentru $\lambda = 45^\circ$.

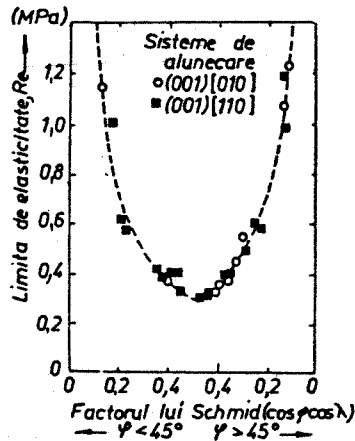
Fig. 8.9. Variația tensiunii de forfecare τ în funcție de unghiul λ ($\sigma = \text{const.}$). Se consideră că \bar{n} , \bar{d} și axa de tracțiune sunt coplanare.



În timpul deformării monocristalelor, limita de elasticitate este minimă când factorul lui Schmid tinde spre 0,5 sau când φ și λ tind spre 45° , după cum rezultă din figura 8.10.

Fig. 8.10. Deformarea plastică a monocristalelor de antracit:

- a - curba de variație a tensiunii normale σ pentru monocristale având diferite orientări;
- b - limita de elasticitate R_e (axială) pentru o serie de monocristale în funcție de factorul lui Schmid.



Când factorul lui Schmid scade, nu are loc descreșterea limitei de elasticitate, ci a tensiunii de forfecare aplicată dislocațiilor. Pentru a produce alunecarea (deformarea plastică) este deci necesar să crească σ până când τ va atinge valoarea critică τ_e . În această condiție limita de elasticitate corespunzătoare tracțiunii va deveni :

$$R_e = \frac{\tau_e}{\cos \varphi \cos \lambda} \quad (8.26)$$

Dacă tensiunea de tracțiune σ se menține constantă, valoarea maximă a tensiunii de forfecare τ va fi atinsă când factorul lui Schmid va fi egal cu 0,5, deci:

$$\tau = 0,5 \cdot \sigma. \quad (8.27)$$

Pentru orice altă orientare a sistemului de alunecare în raport cu axa de tracțiune, va avea loc inegalitatea:

$$0 \leq \tau \leq 0,5 \cdot \sigma. \quad (8.28)$$

Alunecarea se declanșează, de preferință, la nivelul planului de alunecare pentru care τ are valoarea cea mai mare deci, în sistemul de alunecare unde factorul lui Schmid este maxim.

8.2.2.2. ALUNECAREA ÎN MATERIALELE POLICRISTALINE

Pentru un material policristalin, grăunții au diferite orientări cristalografice. Începerea alunecării se face preferențial în grăunții care au sisteme de alunecare caracterizate printr-un factor Schmid apropiat de 0,5 (fig. 8.11).

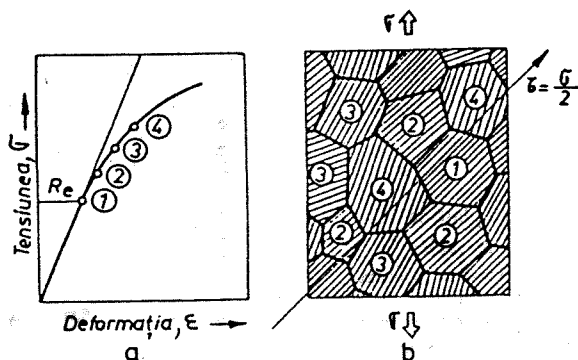


Fig. 8.11. Condiții de deformare plastică progresivă a unui material policristalin având factorul lui Schmid de valori diferite; nu se va ține seama de tensiunile formate prin deformare la nivelul grăunților. R_e este limita de elasticitate a materialului policristalin.

Pentru a se obține deformarea plastică macroscopică va trebui activată alunecarea și într-un ansamblu alăturat de grăunți, care nu sunt toți caracterizați prin plane și direcții de alunecare orientate la 45° în raport cu axa de tracțiune. Alunecarea cooperativă în grăunții cristalini cu distribuție aleatoare necesită o creștere a tensiunii mecanice aplicate în raport cu cea necesară pentru deformarea plastică a unui monocristal orientat astfel ca factorul lui Schmid să fie egal cu 0,5. În cazul unui material policristalin, se va determina însă limita de elasticitate medie $\bar{\tau}_e$ care ține cont de orientarea diferită a grăunților și care face

ca factorul Schmid să aibă diverse valori. Se vor obține deci următoarele relații aproximative :

$$\bar{\tau}_e \cong 1,5 \cdot \tau_e ; \quad (8.29)$$

$$R_e \cong 3 \tau_e . \quad (8.30)$$

În expresia 8.29, τ_e este tensiunea critică de alunecare a unui monocristal. Această relație permite să se înțeleagă de ce un material policristalin are limita de elasticitate mai mare decât cea a unui ansamblu de grăunți care pot fi orientați toți astfel încât factorul lui Schmid să fie aproximativ 0,5. Acest efect de durificare depinde în mod unic de orientarea grăunților și diferă de efectul de durificare obținut prin reducerea dimensiunii grăunților sau prin cel de creștere a rezistenței limitelor la trecerea dislocațiilor.

8.2.3. MECANISME ALE DEFORMĂRII PLASTICE LA TEMPERATURI JOASE A METALELOR

Există mai multe mecanisme de deformare a materialelor cristaline. Modurile de deplasare a atomilor în timpul deformării elastice și plastice sunt prezentate în figura 8.12.

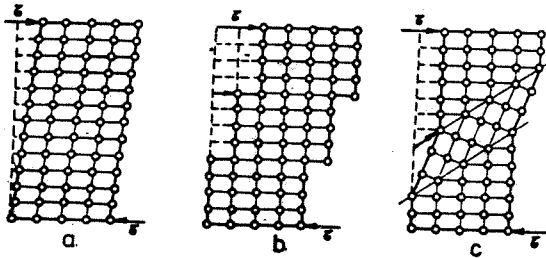


Fig. 8.12 Mecanisme ale deformării :

a - deformarea elastică; b - deformarea plastică prin alunecare; c - deformarea plastică prin maclare.

Deformarea plastică prin maclare are importanță mai mică în raport cu mecanismul alunecării. Ea se produce când o parte a cristalului se deplasează sub acțiunea unei tensiuni tangențiale într-o poziție simetrică, fără a-și modifica rețeaua cristalină, formându-se astfel o limită de maclă între partea maclată (deformată) și partea nedeformată a cristalului. Formarea maclelor este favorizată de prezența dislocațiilor. Maclarea are un rol important la deformarea plastică a metalelor cristalizate în sistemul hexagonal în care numărul de sisteme de alunecare este redus. Un proces similar de deplasare a atomilor este observat în timpul transformărilor de fază fără difuzie care au loc de exemplu, la transformarea martensitică.

Deformarea prin alunecare reprezintă mecanismul cel mai important al deformării plastice la temperatură joasă. Valori identice ale deformării plastice

pot fi obținute printr-o succesiune de mici alunecări distribuite pe un număr mare de plane de alunecare sau prin deplasarea importantă a unui număr limitat de plane. În primul caz, deformarea implică formarea la suprafața grăunților a unui număr mare de trepte de alunecare înguste (benzi de alunecare), în timp ce în al doilea caz se vor forma trepte largi (fig. 8.13). Cel de-al doilea caz este însă nefavorabil deoarece provoacă discontinuități importante la suprafața grăunților. Rezultă astfel că în cristale, deformarea plastică la rece va putea avea un caracter neomogen din punctul de vedere al analizei la scară microscopică.

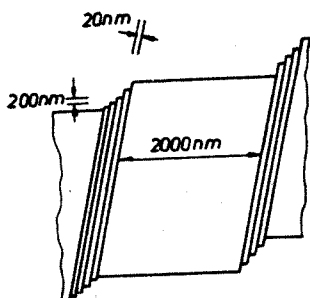


Fig. 8.13. Localizarea deformării plastice pe un număr limitat de plane paralele.

8.2.4. DEFORMAREA PLASTICĂ LA TEMPERATURI ÎNALTE

Diferite materiale (v. tabelul 8.4) pot fi utilizate într-un domeniu larg de temperaturi, ele având destinații extrem de variate. Din acest tabel rezultă că noțiunea de temperatură înaltă este foarte importantă pentru stabilirea destinației materialelor. Astfel, se constată că pentru aluminiu valori termice $T > 100^\circ \text{C}$ sunt plasate în domeniul temperaturilor înalte, ceea ce nu indică utilizarea acestui metal pentru realizarea structurilor portante ale marilor construcții, din cauza riscului de apariție a fluajului în caz de incendiu.

Carbura de siliciu (SiC) rezistă la temperaturi foarte înalte și este utilizată la fabricarea elementelor de încălzire ale cuptoarelor. La aceste temperaturi rolul oxidării devine preponderent. În consecință, vor prezenta interes numai materialele care formează pelicule de oxizi stabili (SiO_2 în cazul SiC) care se opun difuziei oxigenului în stratul superficial. În aliajele metalice există trei elemente principale cu rol protector împotriva oxidării: Si, Cr și Al.

Deși wolframul este un metal refractar, el nu este indicat pentru utilizări la temperaturi înalte în atmosfere oxidante, deoarece oxidul de wolfram care se formează în aceste condiții este volatil și nu formează un strat protector. Acest fenomen se întâlnește și la alte metale refractare: Mo, Nb și Ti. Wolframul poate fi utilizat la temperaturi înalte, dar numai în atmosferă protectoare (filamentul becurilor electrice poate atinge 3000°C dar într-o atmosferă de argon).

Pentru alte metale și aliaje temperatura ambientă reprezintă o temperatură înaltă; este cazul aliajelor de argint și mercur (amalgame), utilizate în stomatologie. Astfel, Hg_3Ag_2 - principalul constituenț al amalgamurilor dentare se va găsi în cavitatea bucală la o temperatură înaltă (78% din temperatura de topire).

În unele situații este necesară limitarea domeniului termic de deformare plastică a materialelor care lucrează la temperaturi înalte. Este cazul superaliajelor utilizate pentru paletetele de turbine, când alegerea corectă a compoziției chimice, a tratamentelor termice și a tehnologiei de solidificare va permite atingerea unei temperaturi de exploatare de $0,8 \cdot T_p$ ($T_p = 1250 \dots 1300^\circ C$).

Când temperatura depășește $0,4 \cdot T_p$, deplasările atomilor devin importante ținând seama de creșterea numărului de vacanțe cu temperatura și de viteza de difuzie a atomilor. În aceste condiții de temperatură, se observă că la aplicarea unei tensiuni constante se produce deformarea plastică dependentă de timpul de acțiune a sarcinii, chiar și la valori foarte mici ale acesteia.

La tensiuni mecanice mari, acest proces de deformare este rezultatul cățărării dislocațiilor de pe planul de alunecare pe un alt plan cristalografic reușind astfel să ocolească obstacolele și să producă alunecarea; acesta este cazul fluajului prin dislocații (fig. 8.14). La tensiuni mici, fluajul se produce de preferință prin rearanjamente la nivel atomic conform câmpului de tensiuni și definind astfel fluajul prin difuzie.

Analiza mecanismelor de deformare pentru o sollicitare termomecanică $\sigma - T$ dată poate fi făcută cu ajutorul diagramelor trasate în coordonate adimensionale numite „hărți de deformație“ (fig. 8.14). Aceste hărți trebuie trasate pentru fiecare material și pentru diferite mărimi de grăunte.

Este interesant de constatat că limita de elasticitate relativă R_e/G nu scade o dată cu temperatura, deoarece ea are o comportare identică cu cea a modulului de forfecare G la care este raportată. Limita de elasticitate R_e este puternic influențată de natura mecanismelor de durificare și în consecință raportul R_e/G va putea avea valori mai mici sau mai mari comparativ cu cele indicate în figura 8.14.

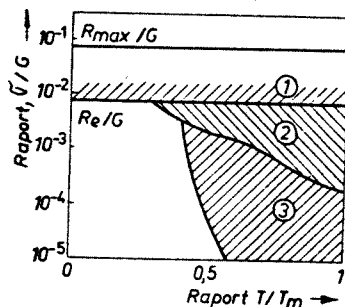


Fig. 8.14. „Harta mecanismelor de deformație“ a metalelor în funcție de tensiunea relativă :

σ/G și de temperatura relativă T/T_p ;

1 - deformația plastică sau vâscoelastică prin alunecarea dislocațiilor; 2 - fluajul produs prin cățărarea dislocațiilor;

3 - fluajul datorat difuziei.

Funcția $\varepsilon = f(t)$, la tensiune constantă, reprezintă curba de fluaj. În figura 8.15, sunt prezentate două curbe de fluaj trasate pentru două temperaturi de solicitare $T_2 > T_1$.

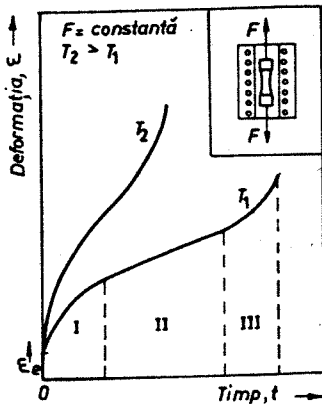


Fig.8.15. Curbe de fluaj trasate la două temperaturi $T_2 > T_1$, când forța aplicată este menținută constantă:
 - fluajul primar: reducerea vitezei de fluaj datorită durificării prin ecruisare ;
 - fluajul secundar: durificarea este compensată prin efectul de restaurare (difuzie) ;
 - fluajul terțiar: diminuarea importanței a acțiunii de rezistență a epruvetei datorită formării porilor .

La timpul $t = 0$, când este aplicată sarcina pe epruvetă, se va observa o deformație elastică instantanee ε_e . În continuare, se vor distinge trei domenii specifice de comportare în timp a materialului. În stadiul I, cel al fluajului primar, viteza de fluaj $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$ se reduce continuu pentru a atinge ulterior o valoare constantă care va caracteriza stadiul al doilea numit fluaj secundar.

În al treilea stadiu, fluajul terțiar, se produc fenomene de cavitație în material. În această etapă, tensiunea reală suportată de epruvetă se reduce considerabil ca urmare a formării porilor la limitele grăunților și a unui proces de stricțiune.

Principalele mecanisme microscopice responsabile de producere a fluajului sunt: alunecarea dislocațiilor (în cazul solicitării la temperatură joasă), cățărarea dislocațiilor care va limita acțiunea de blocare a dislocațiilor exercitată de precipitatele existente pe planul de alunecare a defectelor liniare, alunecarea limitelor de grăunți și difuzia atomilor și a vacanțelor.

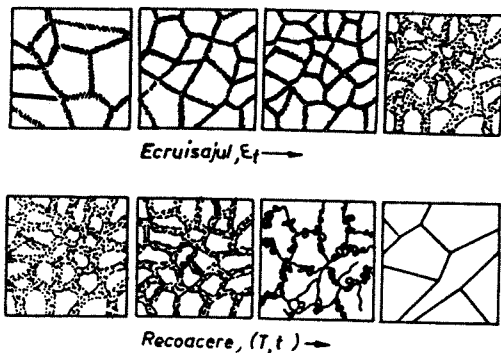
Într-o solicitare la fluaj, acțiunea simultană a două fenomene va caracteriza fiecare stadiu în producerea acestuia: fenomenul de durificare prin multiplicarea dislocațiilor (ecruisaj) și fenomenul de scădere a rezistenței materialului prin reducerea numărului de dislocații (recoacere), (fig. 8.16).

În stadiul I, numărul dislocațiilor formate prin deformare plastică crește mult mai repede în comparație cu posibilitatea de anihilare a acestora prin intermediul mecanismelor de difuzie. Când va fi atinsă o anumită densitate de dislocații, cele două mecanisme se vor compensa reciproc și fluajul se va produce la o viteză constantă.

Fig.8.16. Reprezentarea schematică a proceselor de durificare și de înmuiere care au loc într-un aliaj sollicitat la fluaj:

a - creșterea densității de dislocații prin ecruisaj, evidențiată prin formarea unor rețele foarte dense de dislocații;

b - diminuarea densității de dislocații prin mecanismul de cățărare a dislocațiilor și datorită difuziei care are loc la temperaturi înalte.



Alunecarea limitelor de grăunți are un rol important când concentrația vacanțelor este foarte mare. Materialele metalice cu granulație fină au rezistență la fluaj redusă în comparație cu materialele caracterizate prin dimensiuni mari de grăunte sau cu monocristalele deformate preferențial pe direcția tensiunii maxime.

Viteza de fluaj depinde puternic de temperatură și variază proporțional cu coeficientul de difuzie; astfel pentru stadiul al doilea al fluajului va fi valabilă următoarea relație de dependență:

$$\dot{\epsilon}_{II} = A \cdot D \cdot \sigma^n, \quad (8.31)$$

unde A este o constantă, iar exponentul n are valori cuprinse între 3 și 8 pentru fluajul produs prin cățărarea dislocațiilor și $n = 1$ pentru fluajul prin difuzie specific valorilor mici ale tensiunilor mecanice. Dar coeficientul de difuzie D depinde de temperatură $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, stabilindu-se astfel influența acestui parametru și asupra vitezei de fluaj :

$$\dot{\epsilon}_{II} = A' \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (8.32)$$

Se constată astfel că viteza de fluaj crește sensibil cu temperatura și cu tensiunea aplicată, ceea ce influențează durata de exploatare a pieselor.

8.3. RUPEREA ȘI TENACITATEA

Ruperea reprezintă separarea unui material în două sau mai multe părți, sub acțiunea unei solicitări mecanice. Această separare se produce cu o viteză mai mare sau mai mică prin mecanismul de propagare a fisurilor existente în material. Ruperea este deci puternic influențată de prezența microfisurilor, a porilor, a incluziunilor fragile și a macrofisurilor rezultate ca defecte de fabricație.

Există materiale fragile care se rup fără deformare plastică prealabilă și materiale ductile a căror rupere nu intervine decât după deformare plastică mai mult sau mai puțin importantă.

Valoarea energiei de rupere a unui material ductil reprezintă o măsură a tenacității acestuia.

Tenacitatea este puternic influențată atât de temperatură cât și de viteza de deformare. Experimental, s-a constatat reducerea capacității de deformare plastică odată cu scăderea temperaturii sau cu creșterea vitezei de aplicare a sarcinii (solicitare la șoc), fiind astfel posibil ca pentru același material să se treacă de la comportarea ductilă la cea fragilă (tranziția ductil-fragil) în funcție de valoarea acestor parametri.

Pentru a caracteriza tenacitatea unui material, este necesar să se determine condițiile de propagare ale fisurilor în funcție de forțele aplicate. Toate materialele conțin un anumit număr de microfisuri care devin instabile și conduc la rupere când forța aplicată depășește o valoare critică. Studiul comportării unei microfisuri sub acțiunea unei tensiuni mecanice aplicate reprezintă domeniul mecanicii ruperii.

8.3.1. RUPEREA FRAGILĂ

Un material care se rupe fără a avea loc nici o deformare plastică prealabilă reprezintă un material fragil ideal. În majoritatea materialelor există fisuri interne sau superficiale, care constituie amorse ale ruperii, deoarece la nivelul acestora se concentrează tensiunile care vor putea atinge local valori superioare tensiunii aplicate. Pentru a ilustra efectul de concentrare a tensiunilor va trebui studiat câmpul de tensiuni care acționează în jurul unei fisuri eliptice existentă într-o placă subțire sollicitată la tracțiune într-o direcție perpendiculară pe axa mare a elipsei (fig. 8.17).

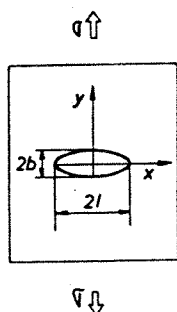


Fig. 8.17. Placă subțire conținând o fisură eliptică cu semiaxele b și l , supusă la tensiune uniformă σ .

Această analiză demonstrează că tensiunea maximă σ_m , paralelă cu σ , acționează la extremitatea axei mari a fisurii eliptice și valoarea ei poate fi calculată cu relația:

$$\sigma_m = \sigma \left(1 + 2 \frac{l}{b} \right). \quad (8.33)$$

Se constată deci că variația intensității tensiunilor nu va depinde decât de raportul l/b . Astfel, tensiunea locală va putea atinge valori foarte mari numai în cazul unei fisuri lungi și ascuțită la capete (raport l/b de valori mari), în timp ce cazul unei fisuri circulare ($l = b$) se va obține $\sigma_m = 3\sigma$. Coeficientul de concentrare a tensiunilor σ_m/σ se poate exprima prin introducerea razei de curbură $r = b^2/l$ existentă la extremitatea fisurii. Se va obține astfel:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma} = 1 + 2 \left(\frac{l}{r} \right)^{0,5}. \quad (8.34)$$

Dezvoltarea unei fisuri se poate produce în două moduri:

- prin propagare stabilă, când tensiunea mecanică aplicată poate menține evoluția uniformă a fisurii;
- prin propagare instabilă, caracterizată prin evoluția bruscă și catastrofală a fisurii, când tensiunea locală depășește valoarea critică σ_c .

La propagarea unei fisuri intervin simultan două fenomene: relaxarea tensiunilor în jurul fisurii (partea fisurată nu mai are rezistență mecanică) și crearea unor noi suprafețe de rupere.

În materialele fragile ideale, deformația elastică provoacă deplasarea minimă a atomilor față de poziția lor de echilibru, rezultând astfel creșterea energiei interne a sistemului. După rupere se produce o eliberare bruscă a energiei elastice care se transformă instantaneu în alte forme de energie: energie cinetică, energie de suprafață, căldură etc.

Considerând un material având o comportare elastică liniară, pentru care σ_e , ε_e și E reprezintă limita de elasticitate, deformația corespunzătoare limitei elastice și modulul de elasticitate, se va putea calcula energia elastică acumulată pe unitatea de volum cu relația:

$$U = \frac{1}{2} \sigma_e \varepsilon_e = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_e^2}{E} \quad (8.35)$$

Dacă relaxarea tensiunilor este un proces exoenergetic, atunci formarea celor două noi suprafețe de rupere, care reprezintă al doilea mecanism în dinamica ruperii, va reprezenta un proces ce va implica o absorbție de energie. Formarea noilor suprafețe de rupere va deveni astfel o frână în propagarea unei fisuri.

Problema fundamentală a procesului de rupere este reprezentată de cunoașterea condițiilor în care eliberarea energiei de deformare elastică, determinată de propagarea catastrofală a fisurii, va fi superioară energiei consumate pentru formarea noilor suprafețe. Pentru aceasta se consideră mecanismul de propagare a unei fisuri superficiale, de lungime l , prezentă într-o epruvetă supusă unei tensiuni normale σ (fig. 8.18). Energia superficială a fisurii este proporțională cu suprafața sa și crește liniar cu l . În consecință, energia de suprafață U_s a fisurii va fi egală cu energia necesară formării celor două noi suprafețe de rupere caracterizate prin energia superficială specifică γ , adică se poate scrie relația:

$$U_s = 2 \gamma \cdot l \cdot e, \quad (8.36)$$

în care γ este energia liberă superficială la nivelul unității de suprafață, iar e - lățimea fisurii.

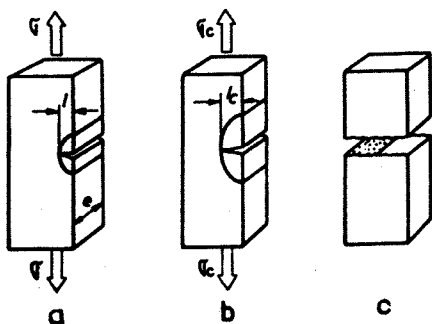


Fig. 8.18. Propagarea unei fisuri într-o epruvetă sollicitată la tracțiune:
 a - fisură stabilă, pentru $\sigma < \sigma_c$ sau $l < l_c$;
 b - fisură critică, $\sigma = \sigma_c$ sau $l = l_c$;
 c - ruperea epruvetei, când $l > l_c$ (zona hașurată reprezintă volumul în care are loc relaxarea tensiunilor).

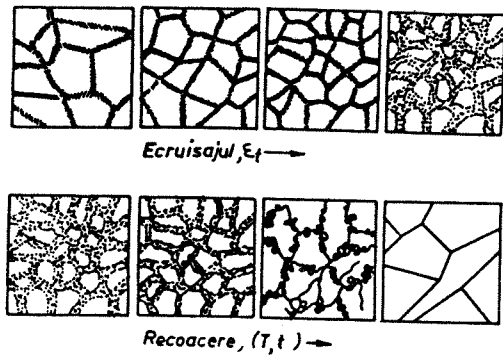
Propagarea fisurii conduce la eliberarea energiei elastice în vecinătatea fisurii. Zona de relaxare a tensiunii poate fi reprezentată printr-un semicilindru cu secțiune eliptică având semiaxele egale cu l și e (fig. 8.18, a). Secțiunea zonei de relaxare a tensiunii va fi deci πl^2 . Formarea unei fisuri de lungime l va produce relaxarea tensiunii σ într-un volum $V = \pi l^2 e$, iar energia liberă va putea fi calculată cu relația :

$$U_e = -U \cdot V = -\frac{\pi^2 e \sigma_e^2}{2E}. \quad (8.37)$$

Semnul minus a fost introdus pentru a indica faptul că relaxarea tensiunii provoacă eliberare de energie.

Considerându-se ecuațiile 8.36 și 8.37 se va obține valoarea variației de energie elastică care reprezintă energia de fisurare U_f , care caracterizează procesul de propagare a fisurii U_f ; aceasta variază cu lungimea fisurii. Din figura 8.19, rezultă că energia de fisurare U_f a unei epruvete trece printr-un maxim căruiia îi corespunde o valoare critică l_c a lungimii fisurii. Dacă $l > l_c$, propagarea fisurii este însoțită de reducerea energiei sistemului și dezvoltarea fisurii se va face spontan conducând la ruperea catastrofală. Se poate deci considera că

Fig.8.16. Reprezentarea schematică a proceselor de durificare și de înmuiere care au loc într-un aliaj sollicitat la fluaj:
a - creșterea densității de dislocații prin ecrusaj, evidențiată prin formarea unor rețele foarte dense de dislocații;
b - diminuarea densității de dislocații prin mecanismul de cățărare a dislocațiilor și datorită difuziei care are loc la temperaturi înalte.



Alunecarea limitelor de grăunți are un rol important când concentrația vacanțelor este foarte mare. Materialele metalice cu granulație fină au rezistență la fluaj redusă în comparație cu materialele caracterizate prin dimensiuni mari de grăunte sau cu monocristalele deformată preferențial pe direcția tensiunii maxime.

Viteza de fluaj depinde puternic de temperatură și variază proporțional cu coeficientul de difuzie; astfel pentru stadiul al doilea al fluajului va fi valabilă următoarea relație de dependență:

$$\dot{\epsilon}_{II} = A \cdot D \cdot \sigma^n, \quad (8.31)$$

unde A este o constantă, iar exponentul n are valori cuprinse între 3 și 8 pentru fluajul produs prin cățărarea dislocațiilor și $n = 1$ pentru fluajul prin difuzie specific valorilor mici ale tensiunilor mecanice. Dar coeficientul de difuzie D depinde de temperatură $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, stabilindu-se astfel influența acestui parametru și asupra vitezei de fluaj :

$$\dot{\epsilon}_{II} = A' \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (8.32)$$

Se constată astfel că viteza de fluaj crește sensibil cu temperatura și cu tensiunea aplicată, ceea ce influențează durata de exploatare a pieselor.

8.3. RUPEREA ȘI TENACITATEA

Ruperea reprezintă separarea unui material în două sau mai multe părți, sub acțiunea unei solicitări mecanice. Această separare se produce cu o viteză mai mare sau mai mică prin mecanismul de propagare a fisurilor existente în material. Ruperea este deci puternic influențată de prezența microfisurilor, a porilor, a incluziunilor fragile și a macrofisurilor rezultate ca defecte de fabricație.

Există materiale fragile care se rup fără deformare plastică prealabilă și materiale ductile a căror rupere nu intervine decât după deformare plastică mai mult sau mai puțin importantă.

Valoarea energiei de rupere a unui material ductil reprezintă o măsură a tenacității acestuia.

Tenacitatea este puternic influențată atât de temperatură cât și de viteza de deformare. Experimental, s-a constatat reducerea capacității de deformare plastică odată cu scăderea temperaturii sau cu creșterea vitezei de aplicare a sarcinii (solicitare la șoc), fiind astfel posibil ca pentru același material să se treacă de la comportarea ductilă la cea fragilă (tranziția ductil-fragil) în funcție de valoarea acestor parametri.

Pentru a caracteriza tenacitatea unui material, este necesar să se determine condițiile de propagare ale fisurilor în funcție de forțele aplicate. Toate materialele conțin un anumit număr de microfisuri care devin instabile și conduc la rupere când forța aplicată depășește o valoare critică. Studiul comportării unei microfisuri sub acțiunea unei tensiuni mecanice aplicate reprezintă domeniul mecanicii ruperii.

8.3.1. RUPEREA FRAGILĂ

Un material care se rupe fără a avea loc nici o deformare plastică prealabilă reprezintă un material fragil ideal. În majoritatea materialelor există fisuri interne sau superficiale, care constituie amorse ale ruperii, deoarece la nivelul acestora se concentrează tensiunile care vor putea atinge local valori superioare tensiunii aplicate. Pentru a ilustra efectul de concentrare a tensiunilor va trebui studiat câmpul de tensiuni care acționează în jurul unei fisuri eliptice existentă într-o placă subțire solicitată la tracțiune într-o direcție perpendiculară pe axa mare a elipsei (fig. 8.17).

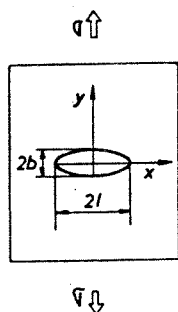


Fig. 8.17. Placă subțire conținând o fisură eliptică cu semiaxele b și l , supusă la tensiune uniformă σ .

Această analiză demonstrează că tensiunea maximă σ_m , paralelă cu σ , acționează la extremitatea axei mari a fisurii eliptice și valoarea ei poate fi calculată cu relația:

$$\sigma_m = \sigma \left(1 + 2 \frac{l}{b} \right). \quad (8.33)$$

Se constată deci că variația intensității tensiunilor nu va depinde decât de raportul l/b . Astfel, tensiunea locală va putea atinge valori foarte mari numai în cazul unei fisuri lungi și ascuțită la capete (raport l/b de valori mari), în timp ce cazul unei fisuri circulare ($l = b$) se va obține $\sigma_m = 3\sigma$. Coeficientul de concentrare a tensiunilor σ_m/σ se poate exprima prin introducerea razei de curbură $r = b^2/l$ existentă la extremitatea fisurii. Se va obține astfel:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma} = 1 + 2 \left(\frac{l}{r} \right)^{0,5}. \quad (8.34)$$

Dezvoltarea unei fisuri se poate produce în două moduri:

– prin propagare stabilă, când tensiunea mecanică aplicată poate menține evoluția uniformă a fisurii;

– prin propagare instabilă, caracterizată prin evoluția bruscă și catastrofală a fisurii, când tensiunea locală depășește valoarea critică σ_c .

La propagarea unei fisuri intervin simultan două fenomene: relaxarea tensiunilor în jurul fisurii (partea fisurată nu mai are rezistență mecanică) și crearea unor noi suprafețe de rupere.

În materialele fragile ideale, deformația elastică provoacă deplasarea minimă a atomilor față de poziția lor de echilibru, rezultând astfel creșterea energiei interne a sistemului. După rupere se produce o eliberare bruscă a energiei elastice care se transformă instantaneu în alte forme de energie: energie cinetică, energie de suprafață, căldură etc.

Considerând un material având o comportare elastică liniară, pentru care σ_e , ε_e și E reprezintă limita de elasticitate, deformația corespunzătoare limitei elastice și modulul de elasticitate, se va putea calcula energia elastică acumulată pe unitatea de volum cu relația:

$$U = \frac{1}{2} \sigma_e \varepsilon_e = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_e^2}{E} \quad (8.35)$$

Dacă relaxarea tensiunilor este un proces exoenergetic, atunci formarea celor două noi suprafețe de rupere, care reprezintă al doilea mecanism în dinamica ruperii, va reprezenta un proces ce va implica o absorbție de energie. Formarea noilor suprafețe de rupere va deveni astfel o frână în propagarea unei fisuri.

Problema fundamentală a procesului de rupere este reprezentată de cunoașterea condițiilor în care eliberarea energiei de deformare elastică, determinată de propagarea catastrofală a fisurii, va fi superioară energiei consumate pentru formarea noilor suprafețe. Pentru aceasta se consideră mecanismul de propagare a unei fisuri superficiale, de lungime l , prezentă într-o epruvetă supusă unei tensiuni normale σ (fig. 8.18). Energia superficială a fisurii este proporțională cu suprafața sa și crește liniar cu l . În consecință, energia de suprafață U_s a fisurii va fi egală cu energia necesară formării celor două noi suprafețe de rupere caracterizate prin energia superficială specifică γ , adică se poate scrie relația:

$$U_s = 2 \gamma \cdot l \cdot e, \quad (8.36)$$

în care γ este energia liberă superficială la nivelul unității de suprafață, iar e - lățimea fisurii.

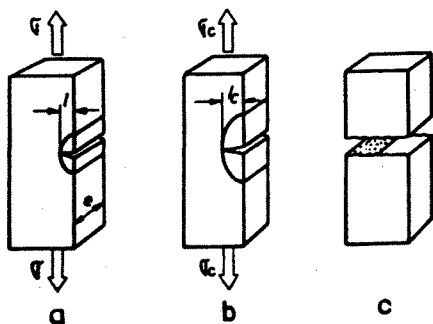


Fig. 8.18. Propagarea unei fisuri într-o epruvetă sollicitată la tracțiune:
 a - fisură stabilă, pentru $\sigma < \sigma_c$ sau $l < l_c$;
 b - fisură critică, $\sigma = \sigma_c$ sau $l = l_c$;
 c - ruperea epruvetei, când $l > l_c$ (zona hașurată reprezintă volumul în care are loc relaxarea tensiunilor).

Propagarea fisurii conduce la eliberarea energiei elastice în vecinătatea fisurii. Zona de relaxare a tensiunii poate fi reprezentată printr-un semicilindru cu secțiune eliptică având semiaxe egale cu l și e (fig. 8.18, a). Secțiunea zonei de relaxare a tensiunii va fi deci πl^2 . Formarea unei fisuri de lungime l va produce relaxarea tensiunii σ într-un volum $V = \pi l^2 e$, iar energia liberă va putea fi calculată cu relația :

$$U_e = -U \cdot V = -\frac{\pi^2 e \sigma^2}{2E} \cdot l^2. \quad (8.37)$$

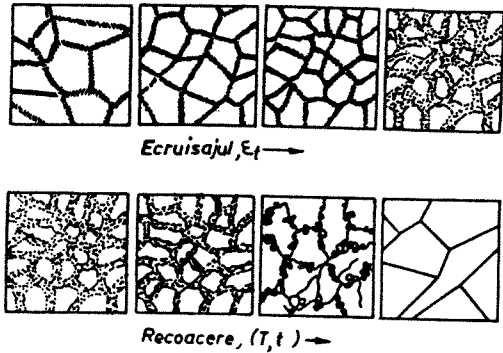
Semnul minus a fost introdus pentru a indica faptul că relaxarea tensiunii provoacă eliberare de energie.

Considerându-se ecuațiile 8.36 și 8.37 se va obține valoarea variației de energie elastică care reprezintă energia de fisurare U_f , care caracterizează procesul de propagare a fisurii U_f ; aceasta variază cu lungimea fisurii. Din figura 8.19, rezultă că energia de fisurare U_f a unei epruvete trece printr-un maxim căruiia îi corespunde o valoare critică l_c a lungimii fisurii. Dacă $l > l_c$, propagarea fisurii este însoțită de reducerea energiei sistemului și dezvoltarea fisurii se va face spontan conducând la ruperea catastrofală. Se poate deci considera că

Fig.8.16. Reprezentarea schematică a proceselor de durificare și de înmuiere care au loc într-un aliaj sollicitat la fluaj:

a - creșterea densității de dislocații prin ecrusaj, evidențiată prin formarea unor rețele foarte dense de dislocații;

b - diminuarea densității de dislocații prin mecanismul de cățărare a dislocațiilor și datorită difuziei care are loc la temperaturi înalte.



Alunecarea limitelor de grăunți are un rol important când concentrația vacanțelor este foarte mare. Materialele metalice cu granulație fină au rezistență la fluaj redusă în comparație cu materialele caracterizate prin dimensiuni mari de grăunte sau cu monocristalele deformată preferențial pe direcția tensiunii maxime.

Viteza de fluaj depinde puternic de temperatură și variază proporțional cu coeficientul de difuzie; astfel pentru stadiul al doilea al fluajului va fi valabilă următoarea relație de dependență:

$$\dot{\epsilon}_{II} = A \cdot D \cdot \sigma^n, \quad (8.31)$$

unde A este o constantă, iar exponentul n are valori cuprinse între 3 și 8 pentru fluajul produs prin cățărarea dislocațiilor și $n = 1$ pentru fluajul prin difuzie specific valorilor mici ale tensiunilor mecanice. Dar coeficientul de difuzie D depinde de temperatură $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, stabilindu-se astfel influența acestui parametru și asupra vitezei de fluaj :

$$\dot{\epsilon}_{II} = A' \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (8.32)$$

Se constată astfel că viteza de fluaj crește sensibil cu temperatura și cu tensiunea aplicată, ceea ce influențează durata de exploatare a pieselor.

8.3. RUPEREA ȘI TENACITATEA

Ruperea reprezintă separarea unui material în două sau mai multe părți, sub acțiunea unei solicitări mecanice. Această separare se produce cu o viteză mai mare sau mai mică prin mecanismul de propagare a fisurilor existente în material. Ruperea este deci puternic influențată de prezența microfisurilor, a porilor, a incluziunilor fragile și a macrofisurilor rezultate ca defecte de fabricație.

Există materiale fragile care se rup fără deformare plastică prealabilă și materiale ductile a căror rupere nu intervine decât după deformare plastică mai mult sau mai puțin importantă.

Valoarea energiei de rupere a unui material ductil reprezintă o măsură a tenacității acestuia.

Tenacitatea este puternic influențată atât de temperatură cât și de viteza de deformare. Experimental, s-a constatat reducerea capacității de deformare plastică odată cu scăderea temperaturii sau cu creșterea vitezei de aplicare a sarcinii (solicitare la șoc), fiind astfel posibil ca pentru același material să se treacă de la comportarea ductilă la cea fragilă (tranziția ductil-fragil) în funcție de valoarea acestor parametri.

Pentru a caracteriza tenacitatea unui material, este necesar să se determine condițiile de propagare ale fisurilor în funcție de forțele aplicate. Toate materialele conțin un anumit număr de microfisuri care devin instabile și conduc la rupere când forța aplicată depășește o valoare critică. Studiul comportării unei microfisuri sub acțiunea unei tensiuni mecanice aplicate reprezintă domeniul mecanicii ruperii.

8.3.1. RUPEREA FRAGILĂ

Un material care se rupe fără a avea loc nici o deformare plastică prealabilă reprezintă un material fragil ideal. În majoritatea materialelor există fisuri interne sau superficiale, care constituie amorse ale ruperii, deoarece la nivelul acestora se concentrează tensiunile care vor putea atinge local valori superioare tensiunii aplicate. Pentru a ilustra efectul de concentrare a tensiunilor va trebui studiat câmpul de tensiuni care acționează în jurul unei fisuri eliptice existentă într-o placă subțire solicitată la tracțiune într-o direcție perpendiculară pe axa mare a elipsei (fig. 8.17).

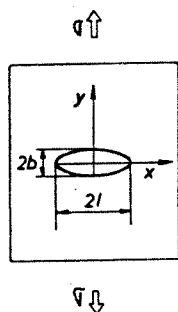


Fig. 8.17. Placă subțire conținând o fisură eliptică cu semiaxele b și l , supusă la tensiune uniformă σ .

Această analiză demonstrează că tensiunea maximă σ_m , paralelă cu σ , acționează la extremitatea axei mari a fisurii eliptice și valoarea ei poate fi calculată cu relația:

$$\sigma_m = \sigma \left(1 + 2 \frac{l}{b} \right). \quad (8.33)$$

Se constată deci că variația intensității tensiunilor nu va depinde decât de raportul l/b . Astfel, tensiunea locală va putea atinge valori foarte mari numai în cazul unei fisuri lungi și ascuțită la capete (raport l/b de valori mari), în timp ce cazul unei fisuri circulare ($l = b$) se va obține $\sigma_m = 3\sigma$. Coeficientul de concentrare a tensiunilor σ_m/σ se poate exprima prin introducerea razei de curbură $r = b^2/l$ existentă la extremitatea fisurii. Se va obține astfel:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma} = 1 + 2 \left(\frac{l}{r} \right)^{0,5}. \quad (8.34)$$

Dezvoltarea unei fisuri se poate produce în două moduri:

- prin propagare stabilă, când tensiunea mecanică aplicată poate menține evoluția uniformă a fisurii;
- prin propagare instabilă, caracterizată prin evoluția bruscă și catastrofală a fisurii, când tensiunea locală depășește valoarea critică σ_c .

La propagarea unei fisuri intervin simultan două fenomene: relaxarea tensiunilor în jurul fisurii (partea fisurată nu mai are rezistență mecanică) și crearea unor noi suprafețe de rupere.

În materialele fragile ideale, deformația elastică provoacă deplasarea minimă a atomilor față de poziția lor de echilibru, rezultând astfel creșterea energiei interne a sistemului. După rupere se produce o eliberare bruscă a energiei elastice care se transformă instantaneu în alte forme de energie: energie cinetică, energie de suprafață, căldură etc.

Considerând un material având o comportare elastică liniară, pentru care σ_e , ε_e și E reprezintă limita de elasticitate, deformația corespunzătoare limitei elastice și modulul de elasticitate, se va putea calcula energia elastică acumulată pe unitatea de volum cu relația:

$$U = \frac{1}{2} \sigma_e \varepsilon_e = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_e^2}{E} \quad (8.35)$$

Dacă relaxarea tensiunilor este un proces exoenergetic, atunci formarea celor două noi suprafețe de rupere, care reprezintă al doilea mecanism în dinamica ruperii, va reprezenta un proces ce va implica o absorbție de energie. Formarea noilor suprafețe de rupere va deveni astfel o frână în propagarea unei fisuri.

Problema fundamentală a procesului de rupere este reprezentată de cunoașterea condițiilor în care eliberarea energiei de deformare elastică, determinată de propagarea catastrofală a fisurii, va fi superioară energiei consumate pentru formarea noilor suprafețe. Pentru aceasta se consideră mecanismul de propagare a unei fisuri superficiale, de lungime l , prezentă într-o epruvetă supusă unei tensiuni normale σ (fig. 8.18). Energia superficială a fisurii este proporțională cu suprafața sa și crește liniar cu l . În consecință, energia de suprafață U_s a fisurii va fi egală cu energia necesară formării celor două noi suprafețe de rupere caracterizate prin energia superficială specifică γ , adică se poate scrie relația:

$$U_s = 2 \gamma \cdot l \cdot e, \quad (8.36)$$

în care γ este energia liberă superficială la nivelul unității de suprafață, iar e - lățimea fisurii.

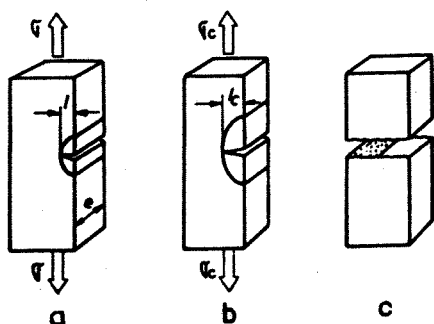


Fig. 8.18. Propagarea unei fisuri într-o epruvetă solicitată la tracțiune:
 a - fisură stabilă, pentru $\sigma < \sigma_c$ sau $l < l_c$;
 b - fisură critică, $\sigma = \sigma_c$ sau $l = l_c$;
 c - ruperea epruvetei, când $l > l_c$ (zona hașurată reprezintă volumul în care are loc relaxarea tensiunilor).

Propagarea fisurii conduce la eliberarea energiei elastice în vecinătatea fisurii. Zona de relaxare a tensiunii poate fi reprezentată printr-un semicilindru cu secțiune eliptică având semiaxele egale cu l și e (fig. 8.18, a). Secțiunea zonei de relaxare a tensiunii va fi deci πl^2 . Formarea unei fisuri de lungime l va produce relaxarea tensiunii σ într-un volum $V = \pi l^2 e$, iar energia liberă va putea fi calculată cu relația :

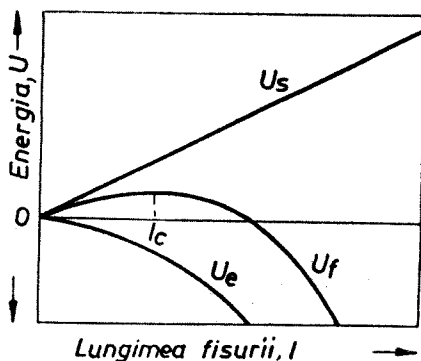
$$U_e = -U \cdot V = -\frac{\pi^2 e \sigma^2}{2E}. \quad (8.37)$$

Semnul minus a fost introdus pentru a indica faptul că relaxarea tensiunii provoacă eliberare de energie.

Considerându-se ecuațiile 8.36 și 8.37 se va obține valoarea variației de energie elastică care reprezintă energia de fisurare U_f , care caracterizează procesul de propagare a fisurii U_f ; aceasta variază cu lungimea fisurii. Din figura 8.19, rezultă că energia de fisurare U_f a unei epruvete trece printr-un maxim căruia îi corespunde o valoare critică l_c a lungimii fisurii. Dacă $l > l_c$, propagarea fisurii este însoțită de reducerea energiei sistemului și dezvoltarea fisurii se va face spontan conducând la ruperea catastrofală. Se poate deci considera că

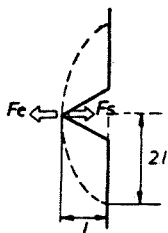
Într-un sistem există două tipuri de fisuri: stabile, a căror lungime $l < l_c$, și fisuri instabile, pentru care $l > l_c$ și care se propagă spontan.

Fig. 8.19. Variația energiei de fisurare U_f în funcție de lungimea l a fisurii, pentru o tensiune σ constantă. Energia de suprafață U_s este totdeauna pozitivă și energia de relaxare a tensiunilor U_e este totdeauna negativă. Când $l = l_c$, variațiile celor două energii U_s și U_e sunt egale în valoare absolută.



Fenomenele care însoțesc propagarea unei fisuri pot fi imaginate prin analiza forțelor care acționează la vârful fisurii. Se poate demonstra că fisura se propagă sub acțiunea unei forțe F care este aplicată la vârful fisurii și situată în planul fisurii, perpendicular pe axa tensiunii. Această forță F poate fi descompusă în componentele F_e și F_s (fig. 8.20).

Fig.8.20. Forțele F_e și F_s care acționează la vârful unei fisuri.



Forța F_e este introdusă de relaxarea tensiunilor și crește liniar cu lungimea l a fisurii, în timp ce F_s este o forță de frânare care este asociată procesului de formare a noilor suprafețe de rupere și independentă de lungimea l a fisurii. Astfel, cele două forțe se vor putea calcula cu relațiile:

$$F_e = -\frac{dU_e}{dl} = \frac{\pi\sigma^2 \cdot l e}{E} \quad (8.38)$$

și

$$F_s = -\frac{dU_s}{dl} = -2\gamma e.$$

Lungimea critică a fisurii va corespunde cazului când cele două forțe au aceeași valoare absolută, obținând astfel relația :

$$l_c = \frac{2\gamma E}{\pi\sigma^2}. \quad (8.39)$$

Valoarea lungimii critice dată de ecuația (8.39) corespunde cazului când fisura se propagă pornind de la suprafața epruvetei; în cazul în care fisura este interioară, lungimea ei critică va fi dublă și l_c va reprezenta jumătate din lungimea l .

Ecuația (8.39) permite determinarea tensiunii critice σ_c care nu poate fi depășită într-un material fragil ce conține fisuri interne de lungime $2l$ sau fisuri superficiale de lungime l :

$$\sigma_c = \left(\frac{2\gamma E}{\pi l}\right)^{0,5}. \quad (8.40)$$

Conceptul de tensiune critică σ_c a fost introdus de Griffith, iar criteriul formulat de acesta arată că pentru ca o fisură să se propage este necesar ca tensiunea aplicată σ să atingă valoarea critică σ_c , după care fisura va crește la tensiune constantă cu viteză foarte mare, provocând ruperea. Teoria lui Griffith este aplicabilă numai în cazul materialelor fragile ideale.

8.3.2. ELEMENTE DE MECANICA RUPERII

Mecanica ruperii are ca obiectiv găsirea unei formule generale care să permită calculul tensiunii critice σ_c , oricare ar fi tipul de material.

Se poate generaliza raționamentul lui Griffith dacă se consideră că reducerea energiei mecanice prin relaxarea tensiunilor va trebui să atingă o anumită valoare critică pentru care va interveni ruperea. Fie τ energia liberă de relaxare a tensiunilor pe unitatea de suprafață a fisurii formată; considerând ecuația (8.37), se poate scrie relația:

$$\mathcal{G} = \frac{\sigma^2 \pi l}{E}. \quad (8.41)$$

Pentru ca o fisură de lungime l să poată să se dezvolte va fi necesar ca tensiunea aplicată să depășească valoarea critică σ_c dată de relația (8.40), adică:

$$\sigma_c = \left(\frac{E \cdot \mathcal{G}_c}{\pi l} \right)^{0,5} \quad (8.42)$$

Această ecuație, care se aplică oricărui material, este asemănătoare criteriului lui Griffith care nu este valabil decât pentru materialele fragile ideale. Mărimea \mathcal{G}_c reprezintă energia specifică de rupere sau energia de propagare a ruperii. Ea permite măsurarea tenacității materialului și constituie deci un parametru intrinsec al acestuia. În cazul materialelor fragile ideale, se constată că $\mathcal{G}_c = 2\gamma$, factorul 2 indicând faptul că pornindu-se din vârful fisurii se formează două suprafețe de rupere. Ecuația (8.42) poate fi împărțită în două :

$$\sigma_c (\pi l)^{0,5} = (E \mathcal{G}_c)^{0,5} \quad (8.43)$$

Termenul din stânga definește starea de tensiuni aplicată, în timp ce membrul drept face referire la proprietățile materialului. Ecuația (8.43) definește un parametru important al mecanicii ruperii, și anume factorul de intensitate a tensiunilor \mathcal{K} :

$$\mathcal{K} = \sigma (\pi l)^{0,5} \quad (8.44)$$

Ruperea se va produce atunci când factorul de intensitate al tensiunii va atinge valoarea critică \mathcal{K}_c dată de relația :

$$\mathcal{K}_c = \sigma_c (\pi l)^{0,5} = (E \cdot \mathcal{G}_c)^{0,5} \quad (8.45)$$

\mathcal{K}_c reprezintă un alt parametru care permite aprecierea tenacității unui material. Factorul \mathcal{K}_c reunește într-o singură expresie \mathcal{G}_c termen care măsoară energia necesară propagării fisurii și modulul de elasticitate E . Propagarea unei fisuri va fi cu atât mai dificilă cu cât E și \mathcal{G}_c vor fi mai mari. Deoarece materialele ductile au valoare mare a modulului de elasticitate, rezultă că ele vor fi cele mai tenace. În tabelul 8.5, sunt prezentate valorile caracteristicilor \mathcal{G}_c , R_m și \mathcal{K}_c pentru principalele materiale, în timp ce figura 8.21 comparativ valorile tenacității \mathcal{K}_c pentru diverse tipuri de materiale.

Tabelul 8.5

Energia de propagare a fisurii \mathcal{G}_c , factorul de intensitate a tensiunii \mathcal{K}_c și rezistența la rupere R_m a principalelor materiale

Materialul	\mathcal{G}_c [kJm ⁻²]	\mathcal{K}_c [MN·m ^{-3/2}]	R_m [MPa]
Sticle minerale	0,01	0,7 - 0,8	30 - 90
Fibre de sticlă	0,01	0,7	300
Alumină (Al ₂ O ₃)	0,02	3-5	10000
Carbură de siliciu (SiC)	0,05	3	3000
Oțel	100	140	400
Oțel inoxidabil	10 -100	50 -150	1000
Cupru, aluminiu pur	100 -1000	100 -350	200-400

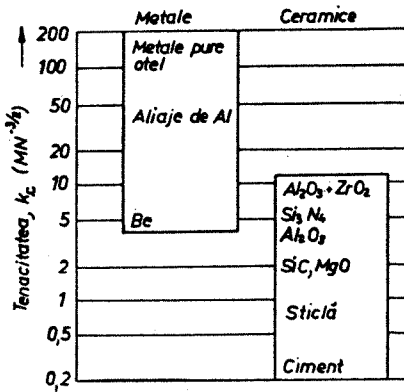


Fig. 8.21. Tenacitatea K_c pentru diferite materiale, la temperatura ambiantă.

Nu există o corelație directă între rezistența la rupere R_m și tenacitatea \mathcal{G}_c . Se constată că materialele fragile caracterizate prin valori mici ale factorului de intensitate a tensiunii K_c nu vor avea în mod obligatoriu și o rezistență la rupere scăzută; dimpotrivă, pentru acestea energia de propagare a rupei \mathcal{G}_c va fi redusă. Nu trebuie confundat factorul de intensitate a tensiunilor K cu coeficientul de concentrare a tensiunilor σ_m/σ .

Din această prezentare sumară a unor elemente de mecanica rupei rezultă că factorii K_c și \mathcal{G}_c constituie doi parametri intrinseci de măsurare a tenacității unui material.

8.3.3. RUPEREA DUCTILĂ

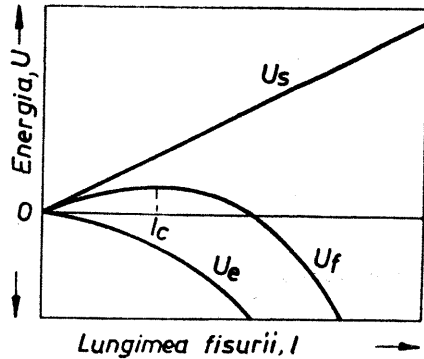
Numai în cazul materialelor cu fragilitate accentuată, cum ar fi sticlele minerale, se constată că energia de propagare a fisurii corespunde ca valoare cu dublul energiei de suprafață. În toate celelalte cazuri, energia de propagare a fisurii este mărită, într-o măsură mai mult sau mai puțin importantă, de alte procese de disipare a energiei.

Pentru metale, alunecarea dislocațiilor reprezintă mecanismul principal de disipare a energiei. Din figura 8.22 rezultă că deformarea plastică la vârful fisurii provoacă creșterea razei de curbură și reducerea factorului de concentrare a tensiunilor. Mai mult, se formează o zonă de deformare plastică având diferite dimensiuni, localizată la vârful fisurii.

Zona de deformare plastică care se formează la vârful fisurii este datorată fenomenului de concentrare a tensiunilor specific acestei regiuni și care, în cazul cel mai general, va rezulta în urma unui proces de mișcare a dislocațiilor.

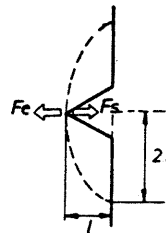
Într-un sistem există două tipuri de fisuri: stabile, a căror lungime $l < l_c$, și fisuri instabile, pentru care $l > l_c$ și care se propagă spontan.

Fig. 8.19. Variația energiei de fisurare $U_f l$ în funcție de lungimea l a fisurii, pentru o tensiune σ constantă. Energia de suprafață U_s este totdeauna pozitivă și energia de relaxare a tensiunilor U_e este totdeauna negativă. Când $l = l_c$, variațiile celor două energii U_s și U_e sunt egale în valoare absolută.



Fenomenele care însoțesc propagarea unei fisuri pot fi imaginate prin analiza forțelor care acționează la vârful fisurii. Se poate demonstra că fisura se propagă sub acțiunea unei forțe F care este aplicată la vârful fisurii și situată în planul fisurii, perpendicular pe axa tensiunii. Această forță F poate fi descompusă în componentele F_e și F_s (fig. 8.20).

Fig.8.20. Forțele F_e și F_s care acționează la vârful unei fisuri.



Forța F_e este introdusă de relaxarea tensiunilor și crește liniar cu lungimea l a fisurii, în timp ce F_s este o forță de frânare care este asociată procesului de formare a noilor suprafețe de rupere și independentă de lungimea l a fisurii. Astfel, cele două forțe se vor putea calcula cu relațiile:

$$F_e = -\frac{dU_e}{dl} = \frac{\pi\sigma^2 \cdot l e}{E} \quad (8.38)$$

și

$$F_s = -\frac{dU_s}{dl} = -2\gamma e.$$

Lungimea critică a fisurii va corespunde cazului când cele două forțe au aceeași valoare absolută, obținând astfel relația :

$$l_c = \frac{2\gamma E}{\pi\sigma^2}. \quad (8.39)$$

Valoarea lungimii critice dată de ecuația (8.39) corespunde cazului când fisura se propagă pornind de la suprafața epruvetei; în cazul în care fisura este interioară, lungimea ei critică va fi dublă și l_c va reprezenta jumătate din lungimea l .

Ecuația (8.39) permite determinarea tensiunii critice σ_c care nu poate fi depășită într-un material fragil ce conține fisuri interne de lungime $2l$ sau fisuri superficiale de lungime l :

$$\sigma_c = \left(\frac{2\gamma E}{\pi l}\right)^{0,5}. \quad (8.40)$$

Conceptul de tensiune critică σ_c a fost introdus de Griffith, iar criteriul formulat de acesta arată că pentru ca o fisură să se propage este necesar ca tensiunea aplicată σ să atingă valoarea critică σ_c , după care fisura va crește la tensiune constantă cu viteză foarte mare, provocând ruperea. Teoria lui Griffith este aplicabilă numai în cazul materialelor fragile ideale.

8.3.2. ELEMENTE DE MECANICA RUPERII

Mecanica ruperii are ca obiectiv găsirea unei formule generale care să permită calculul tensiunii critice σ_c , oricare ar fi tipul de material.

Se poate generaliza raționamentul lui Griffith dacă se consideră că reducerea energiei mecanice prin relaxarea tensiunilor va trebui să atingă o anumită valoare critică pentru care va interveni ruperea. Fie τ energia liberă de relaxare a tensiunilor pe unitatea de suprafață a fisurii formată; considerând ecuația (8.37), se poate scrie relația:

$$\mathcal{G} = \frac{\sigma^2 \pi l}{E}. \quad (8.41)$$

Pentru ca o fisură de lungime l să poată să se dezvolte va fi necesar ca tensiunea aplicată să depășească valoarea critică σ_c dată de relația (8.40), adică:

$$\sigma_c = \left(\frac{E \cdot \mathcal{G}_c}{\pi l} \right)^{0,5} \quad (8.42)$$

Această ecuație, care se aplică oricărui material, este asemănătoare criteriului lui Griffith care nu este valabil decât pentru materialele fragile ideale. Mărimea \mathcal{G}_c reprezintă energia specifică de rupere sau energia de propagare a ruperii. Ea permite măsurarea tenacității materialului și constituie deci un parametru intrinsec al acestuia. În cazul materialelor fragile ideale, se constată că $\mathcal{G}_c = 2\gamma$, factorul 2 indicând faptul că pornindu-se din vârful fisurii se formează două suprafețe de rupere. Ecuația (8.42) poate fi împărțită în două :

$$\sigma_c (\pi l)^{0,5} = (E \mathcal{G}_c)^{0,5} \quad (8.43)$$

Termenul din stânga definește starea de tensiuni aplicată, în timp ce membrul drept face referire la proprietățile materialului. Ecuația (8.43) definește un parametru important al mecanicii ruperii, și anume factorul de intensitate a tensiunilor \mathcal{K} :

$$\mathcal{K} = \sigma (\pi l)^{0,5} \quad (8.44)$$

Ruperea se va produce atunci când factorul de intensitate al tensiunii va atinge valoarea critică \mathcal{K}_c dată de relația :

$$\mathcal{K}_c = \sigma_c (\pi l)^{0,5} = (E \cdot \mathcal{G}_c)^{0,5} \quad (8.45)$$

\mathcal{K}_c reprezintă un alt parametru care permite aprecierea tenacității unui material. Factorul \mathcal{K}_c reunește într-o singură expresie \mathcal{G}_c termen care măsoară energia necesară propagării fisurii și modulul de elasticitate E . Propagarea unei fisuri va fi cu atât mai dificilă cu cât E și \mathcal{G}_c vor fi mai mari. Deoarece materialele ductile au valoare mare a modulului de elasticitate, rezultă că ele vor fi cele mai tenace. În tabelul 8.5, sunt prezentate valorile caracteristicilor \mathcal{G}_c , R_m și \mathcal{K}_c pentru principalele materiale, în timp ce figura 8.21 comparativ valorile tenacității \mathcal{K}_c pentru diverse tipuri de materiale.

Tabelul 8.5

Energia de propagare a fisurii \mathcal{G}_c , factorul de intensitate a tensiunii \mathcal{K}_c și rezistența la rupere R_m a principalelor materiale

Materialul	\mathcal{G}_c [kJm ⁻²]	\mathcal{K}_c [MN·m ^{-3/2}]	R_m [MPa]
Sticle minerale	0,01	0,7 - 0,8	30 - 90
Fibre de sticlă	0,01	0,7	300
Alumină (Al ₂ O ₃)	0,02	3-5	10000
Carbură de siliciu (SiC)	0,05	3	3000
Oțel	100	140	400
Oțel inoxidabil	10 - 100	50 - 150	1000
Cupru, aluminiu pur	100 - 1000	100 - 350	200 - 400

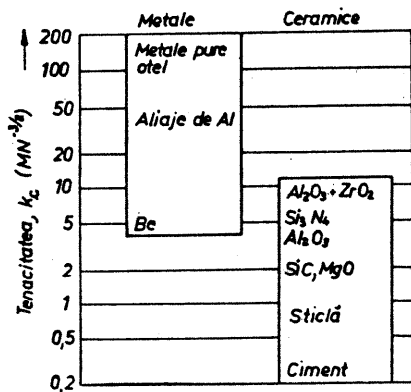


Fig. 8.21. Tenacitatea K_c pentru diferite materiale, la temperatura ambiantă.

Nu există o corelație directă între rezistența la rupere R_m și tenacitatea G_c . Se constată că materialele fragile caracterizate prin valori mici ale factorului de intensitate a tensiunii K_c nu vor avea în mod obligatoriu și o rezistență la rupere scăzută; dimpotrivă, pentru acestea energia de propagare a ruperii G_c va fi redusă. Nu trebuie confundat factorul de intensitate a tensiunilor K cu coeficientul de concentrare a tensiunilor σ_m/σ .

Din această prezentare sumară a unor elemente de mecanica ruperii rezultă că factorii K_c și G_c constituie doi parametri intrinseci de măsurare a tenacității unui material.

8.3.3. RUPEREA DUCTILĂ

Numai în cazul materialelor cu fragilitate accentuată, cum ar fi sticlele minerale, se constată că energia de propagare a fisurii corespunde ca valoare cu dublul energiei de suprafață. În toate celelalte cazuri, energia de propagare a fisurii este mărită, într-o măsură mai mult sau mai puțin importantă, de alte procese de disipare a energiei.

Pentru metale, alunecarea dislocațiilor reprezintă mecanismul principal de disipare a energiei. Din figura 8.22 rezultă că deformarea plastică la vârful fisurii provoacă creșterea razei de curbură și reducerea factorului de concentrare a tensiunilor. Mai mult, se formează o zonă de deformare plastică având diferite dimensiuni, localizată la vârful fisurii.

Zona de deformare plastică care se formează la vârful fisurii este datorată fenomenului de concentrare a tensiunilor specific acestei regiuni și care, în cazul cel mai general, va rezulta în urma unui proces de mișcare a dislocațiilor.


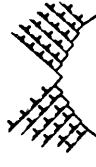
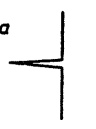

Tipuri de rupere	
Fragilă	Ductilă
a	
b	
	
	
Ruperea legăturilor primare	Alunecare

Fig.8.22. Reprezentarea schematică a ruperii la vârful fisurii:

a - aspect macroscopic: în cazul unui material cu rupere fragilă (ceramic) și ductilă cu zona de deformare plastică specifică metalelor; b - aspect microscopic: reprezentarea schematică a formei zonei de deformare plastică, absentă la materialele fragile și provocată de mișcarea dislocațiilor în cazul metalelor.

Într-o primă aproximație (fig. 8.23), se poate considera că o secțiune prin zona de deformare plastică este un cerc de diametru x_p , a cărui valoare variază în funcție de limita de elasticitate a materialului (σ_e , l și R_e sau \mathcal{H} și R_e). Un calcul elementar arată că limita de elasticitate poate fi atinsă local pentru valori foarte mici ale tensiunii când în aceste materiale există, fisuri lungi și înguste.

În general, este necesar să se țină seama de deformația plastică care se produce în timpul ruperii prin adăugarea suplimentară a unei energii de deformare plastică γ_p , la valoarea energiei de suprafață γ . Conform relației $\mathcal{G}_c = 2\gamma$ se va putea scrie relația:

$$\mathcal{G}_c = 2\gamma + \gamma_p \quad (8.46)$$

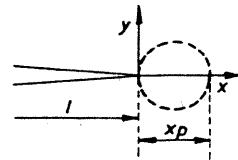


Fig.8.23. Zona de deformare plastică din fața fisurii.

Pentru materialele ductile, 2γ este neglijabilă în raport cu γ_p . Rezultă astfel că este posibilă creșterea tenacității materialelor prin diversificarea variantelor de absorbție a energiei de deformare plastică.

Când un material este supus unor solicitări repetate, fisurarea poate progresa fără ca factorul de intensitate a tensiunilor să depășească valoarea critică \mathcal{H}_c . Solicitățile repetate vor provoca ruperea finală prin oboseală a materialelor. În cazul în care solicitările repetate vor avea loc într-un mediu corosiv se va constata reducerea importantă a duratei de viață a elementelor mecanice considerate.

CAPITOLUL 9

SISTEME DE ALIAJE FIER-CARBON

9.1. FIERUL. STĂRI ALOTROPICE. PROPRIETĂȚI

Fierul este un metal cu largă răspândire în natură fiind utilizat atât în stare de puritate tehnică, cât și sub formă de aliaje metalice.

Fierul, element metalic, face parte din grupa a VIII-a a sistemului periodic, are numărul atomic $z=26$, masa atomică 55,847, coeficientul de dilatare termică $\alpha=11,7 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$, densitatea $\rho=7,86 \text{ kg/dm}^3$, putând avea valențele 2, 3 și 6.

Fierul tehnic are proprietăți de rezistență scăzute ($R_m=200\text{N/mm}^2$; $R_c=100\text{N/mm}^2$; $\text{HB}=80 \text{ daN/mm}^2$), proprietăți plastice ridicate ($A_5=50\%$; $Z=80\%$; KCU de 25 daJ/cm^2), permeabilitate magnetică mare, forță coercitivă și conductivitate electrică mici, pierderi mici prin histerezis magnetic.

Fierul are culoarea albă argintie, se topește la 1538°C , fierbe la 2880°C și prezintă la presiune normală două stări alotropice :

- fierul alfa (Fe_α) cristalizat în rețea cub cu volum centrat, stabil în domeniul de temperatură de $1538\dots 1394^\circ \text{C}$ (când se mai cunoaște și sub denumirea de fier delata - Fe_δ) și sub temperatura de 912°C ;

- fierul gama (Fe_γ), cristalizat în rețea cub cu fețe centrate, stabil în intervalul termic $912\dots 1394^\circ \text{C}$.

La presiuni mai mari de 150 kbari, la temperatura ambiantă, fierul mai prezintă o stare alotropică epsilon (Fe_ϵ), cristalizat în rețea hexagonal compactă.

Fierul prezintă o transformare magnetică la temperatura de 770°C (punct Curie), când trece reversibil din feromagnetic în paramagnetic în procesul de încălzire, respectiv cel de răcire.

Transformările alotropice și caracteristicile cristalografice ale fierului sunt prezentate în tabelul 9.1.

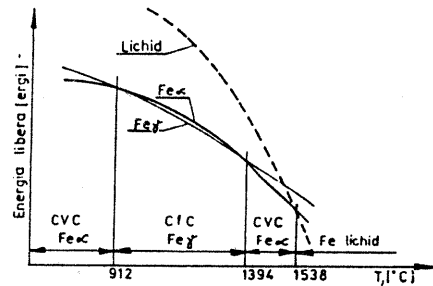
Stabilitatea la diferite temperaturi a celor două forme alotropice ale fierului Fe_α (c.v.c.) și Fe_γ (c.f.c.), la diferite temperaturi, se poate explica urmărindu-se variația cu temperatura a energiei libere a acestora (fig. 9.1).

Tabelul 9.1

Transformările alotropice ale fierului

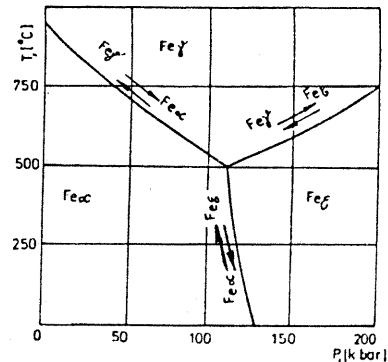
Starea alotropică	Domeniul de existență [°C]	Rețea cristalină	Parametrii rețelei [Å]	Grad de compactitate [%]	Densi-tate	Volum specific	Observații
					(la T° C)		
					kg/dm ³	dm ³	
Fe α	< 770	c.v.c.	2,477 - 2,850	68	7,87 (20)	0,1275 (25)	Feromagne-tică
	770-912	c.v.c.	2,92	68	-	-	Paramagne-tică
	1394-1538	c.v.c.	2,95	68	-	0,1355 (1500)	Paramagne-tică
Fe γ	912-1394	c.f.c.	3,6600-3,656	74	8,22 (1200)	0,133 (1200)	Paramagne-tică
Fe ε	25 p > 150 kbari	h.c.	-	> 74	-	-	-

Fig.9.1. Variația cu temperatura a energiei libere a formelor alotropice ale fierului.



După cum se observă, de la 0° C la 912° C este stabil Fe_α, deoarece el are energia liberă minimă în acest interval de temperaturi; între 912 și 1394° C este stabil Fe_γ, iar între 1394 și 1538° C este stabil Fe_δ, numit și Fe_α de temperaturi înalte.

Fig. 9.2. Influența presiunii și a temperaturii asupra polimorfismului fierului.



Existența diverselor stări alotropice în funcție de temperatură și presiune rezultă din figura 9.2.

Se observă că la mărirea presiunii scade temperatura de transformare reversibilă a $Fe_\gamma \leftrightarrow Fe_\alpha$ și a $Fe_\alpha \leftrightarrow Fe_\epsilon$.

Transformarea polimorfă, la răcire, a fierului δ în fier γ are loc la temperaturi înalte fiind însoțită de difuzie, rezultând structuri poliedrice. Transformarea polimorfă la răcire a fierului γ în fier α are loc la temperaturi mult mai joase, iar aceasta poate fi cu difuzie (la subrăciri mici), intermediară sau masivă (la subrăciri medii) și fără difuzie sau martensitică (la subrăciri foarte mari). La transformarea cu difuzie $Fe_\gamma \rightarrow Fe_\alpha$ se formează fie structuri poliedrice (la subrăciri mici), fie structuri de tip Widmanstätten (la subrăciri ceva mai mari, dar insuficiente pentru a suprima difuzia).

Proprietățile mecanice ale monocristalelor de fier sunt puternic anizotrope; modulul de elasticitate E este egal cu 13 243 daN/mm² după direcția [100], 21 170 daN/mm², după direcția [110] și 28 490 daN/mm² după direcția [111]. Spre deosebire de fierul monocristalin, care este anizotrop, fierul policristalin, format din cristale cu orientare spațială absolut întâmplătoare, este izotrop.

În stare pură fierul, are domenii limitate de utilizare. Datorită capacității mari de deformare plastică, fierul tehnic pur este folosit pentru obținerea unor produse prin ambutisare adâncă. Proprietățile sale fizice, permeabilitatea magnetică mare și pierderile mici prin histerezis fac să fie utilizat în electrotehnică la confecționarea miezurilor și pieselor polare ale electromagneților, la ecrane magnetice, membrane telefonice etc. Fierul pur se folosește drept catalizator al unor procese chimice, precum și pentru fabricarea de preparate medicinale. Pulberea de fier monodomenială este destinată fabricării prin sinterizare a magneților permanenți, precum și pentru fabricarea de preparate medicinale.

Cea mai largă utilizare o au însă aliajele pe bază de fier – reprezentate prin oțeluri carbon, fonte, oțeluri și fonte aliate etc., – în care cel mai important element de aliere al fierului este carbonul; introdus în cantități mici, acesta modifică în mod spectaculos proprietățile fizico-mecanice și tehnologice ale fierului.

Aliajele fier-carbon sunt aliaje complexe, care pe lângă elementele principale fierul și carbonul mai conțin sub formă de impurități și alte elemente chimice: Mn, Si, P, S, O, H, N, B etc., care provin din procesul de elaborare și care influențează puternic proprietățile de bază ale fierului.

9.2. DIAGRAMA DE ECHILIBRU TERMODINAMIC

Fierul și carbonul formează un sistem de aliaje cu solubilitate totală în fază lichidă, solubilitate parțială în fază solidă, cu formare de compuși chimici și cu diferite transformări secundare.

Diagrama totală de echilibru a sistemului Fe-C este dată în figura 9.3.

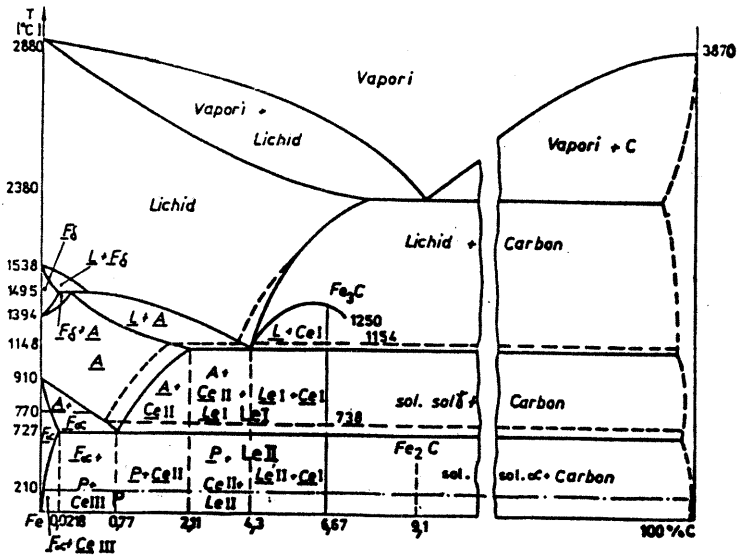


Fig.9.3. Diagrama totală de echilibru termodinamic a sistemului de aliaje Fe-C.

Aliajele tehnice fier-carbon conțin până la 6,67% C, sau 100%Fe₃C și corespund diagramei de echilibru, conform STAS 2500-80 (fig. 9.4).

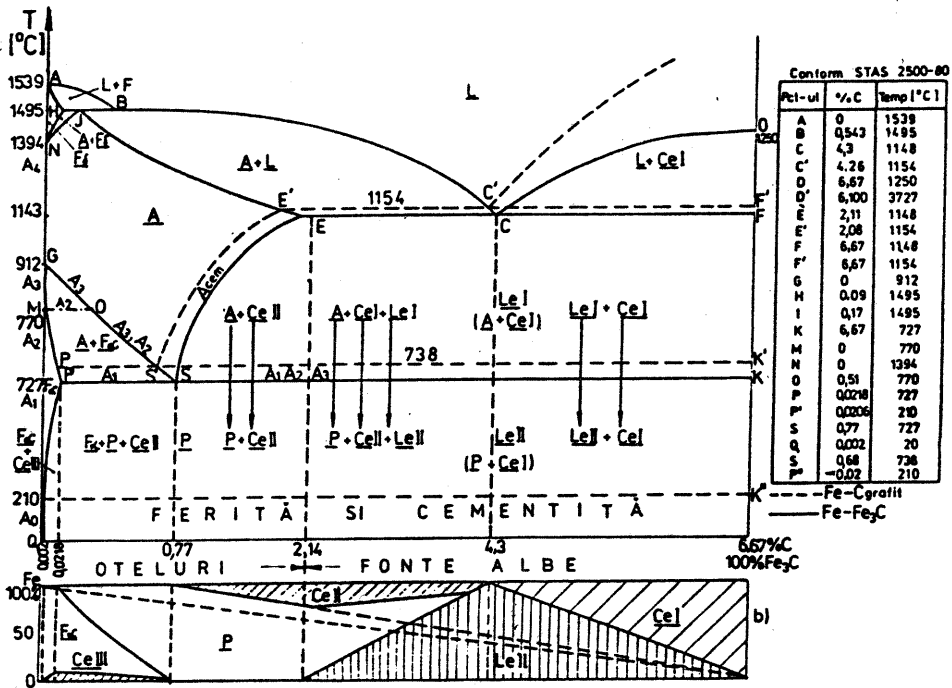
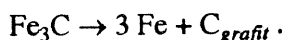


Fig.9.4. Diagrama de echilibru termodinamic Fe-C și diagrama de faze și constituenți.

Se constată că această diagramă binară de echilibru are un aspect complex, fiind formată din combinarea a patru diagrame binare simple: diagramă cu peritectic, diagramă cu eutectic, diagramă cu descompunere totală a soluției solide și diagramă cu descompunere parțială a soluției solide.

Carbonul, solubil nelimitat în fierul lichid, se va putea găsi în timpul solidificării sau după solidificare dizolvat parțial în fier, formând soluții solide, legat în compusul chimic Fe_3C denumit cementită (reprezintă starea metastabilă) și parțial liber în starea alotropică grafit (reprezintă starea stabilă). Formarea uneia sau a alteia dintre cele două stări ale carbonului metastabilă și stabilă în aliajele Fe-C este determinată de două categorii de factori importanți: parametri tehnologici de elaborare (viteză de răcire, temperatură de încălzire a topiturii etc.) și compoziția chimică a aliajelor (carbonul, siliciul și în general elementele de aliere care nu formează carburi favorizează obținerea grafitului, iar manganul și sulful, și în general elementele care se combină cu carbonul favorizează obținerea cementitei Fe_3C).

Rezultă deci că aliajele fier-carbon cristalizează după două sisteme de echilibru termodinamic: Fe- Fe_3C – sistem metastabil, reprezentat cu linie continuă în figurile 9.3 și 9.4, Fe- C_{grafit} – sistem stabil, prezentat cu linie întreruptă în aceleași figuri. În condiții practice de răcire, aliajele Fe-C cristalizează în sistemul metastabil Fe- Fe_3C , dar din cauza instabilității termodinamice a cementitei, determinată de descompunerea ireversibilă a acesteia în condiții de răcire lentă sau în prezența siliciului, se va stabili echilibrul termodinamic definitiv:



Compusul chimic Fe_3C denumit cementită se formează din soluție lichidă sau se separă din soluții solide saturate și are concentrația de 6,67% C, determinată prin raportarea greutății atomice a carbonului la greutatea moleculară a cementitei :

$$\frac{G_C}{G_{Fe_3C}} \cdot 100 = \frac{12}{180} \cdot 100 = 6,67\% C .$$

9.2.1. INFLUENȚA CARBONULUI ASUPRA PUNCTELOR CRITICE ALE FIERULUI

Fierul are trei puncte critice de transformare: $A_2=770^\circ C$ (punct Curie), $A_3=912^\circ C$ (transformarea alotropică $Fe_\alpha \leftrightarrow Fe_\gamma$ și $A_4 = 1394^\circ C$ (transformarea alotropică $Fe_\gamma \leftrightarrow Fe_\delta$).

Influența carbonului asupra poziției punctelor critice se manifestă sub două aspecte:

a) modifică temperaturile punctelor critice:

– punctul critic A_4 ($Fe_\delta \leftrightarrow Fe_\gamma$) crește de la 1394°C la 1495°C după liniile NH respectiv NJ , când conținutul de carbon crește de la 0% la $0,17\%$;

– punctul critic A_3 ($Fe_\gamma \leftrightarrow Fe_\alpha$) coboară de la 912°C la 727°C după liniile GOS respectiv GP , când carbonul crește de la 0% la $0,77\%$; peste $0,77\%$ C punctul critic A_3 se menține constant la 727°C după izoterma SK ;

– punctul critic A_2 (punctul Curie) se menține constant la 770°C (linia MO), când conținutul de carbon crește până la $0,51\%$, apoi coboară la 727°C (linia OS), când conținutul de carbon crește la $0,77\%$ după care se menține constant (izoterma SK) oricât crește conținutul de carbon;

b) mărește numărul punctelor critice:

– începând cu $0,0218\%C$ apare punctul critic A_1 care se menține constant la 727°C izoterma PSK ce corespunde transformării eutectoide;

– de la $0,0206\% C$ apare punctul critic A_0 , care se menține constant la 210°C , izoterma $P''K''$ ce corespunde transformării magnetice a cementitei la răcire.

Rezultă deci că aliajele fier-carbon, reprezentate prin oțeluri ($0...2,11\% C$) și fonte ($2,11...6,67\%C$) posedă cinci puncte critice față de numai trei puncte critice corespunzătoare fierului.

9.2.2. FAZE ȘI CONSTITUENȚI ÎN SISTEMUL METASTABIL Fe - Fe₃C

În sistemul metastabil Fe-Fe₃C sunt prezente patru faze – soluția lichidă ferita, austenita și cementita și doi constituenți bifazici de tip amestec mecanic – ledeburita (eutectic) și perlita (eutectoid).

Soluția lichidă (L) este formată din amestecul intim al atomilor de fier aflat în stare lichidă și carbon.

Ferita (ferită alfa – F_α și ferită delta – F_δ) reprezintă o soluție solidă de interstiție a carbonului dizolvat în fier α cristalizat în rețea c.v.c. Ferita existentă la temperaturi mai mari de 1394°C este cunoscută sub denumirea de ferită δ ; ea este nemagnetică și poate dizolva maximum $0,09\% C$ la temperatura de 1495°C . Ferita care există la temperaturi mai mici de 912°C este cunoscută sub denumirea de ferită α ; ea este magnetică sub temperaturi de 770°C (punctul Curie al fierului) și dizolvă maximum $0,0218\% C$ la temperatura de 727°C . Cele două ferite reprezintă una și aceeași fază, deosebindu-se între ele doar prin parametrul rețelei cristaline care este mai mare la ferita δ . Ferita delta se obține direct din soluție lichidă, iar ferita alfa se obține prin transformarea alotropică, la răcire, a fierului gama. La temperatura ambiantă ferita α dizolvă o cantitate foarte mică de carbon, de maximum $0,002\% C$. Proprietățile feritei sunt foarte

apropiate de cele ale fierului pur ($R_m=30 \text{ daN/mm}^2$; $KCU=20 \text{ daJ/cm}^2$; $HB=80 \text{ daN/mm}^2$; $A=40\%$ și $Z=70\%$). La microscopul optic, în urma atacului cu nital ferita apare sub formă de grăunți poliedrici sau în rețea, de culoare albă.

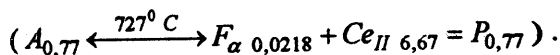
Austenita (A) este o soluție solidă de interstiție a carbonului dizolvat în fier γ cristalizat în rețea c.f.c. Ea poate fi formată din soluție lichidă (după segmentul *BC* al liniei lichidus) sau în urma reacției peritectice (după izoterma de la 1495°C), precum și din transformarea alotropică a feritei δ în intervalul de temperaturi $1495 \dots 1394^\circ \text{C}$. Austenita fiind cristalizată în rețea c.f.c. are mai multe sisteme de alunecare și este cea mai plastică fază a aliajelor $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$; ea poate dizolva maximum $2,11\% \text{C}$ la temperatura 1148°C . În oțelurile carbon și în fontele obișnuite în condiții de echilibru, austenita nu poate exista decât la temperaturi mai mari de 727°C , iar la aliajele fierului cu carbonul aliate cu elemente gamagene (Ni , Mn , Pt , etc.), domeniul de stabilitate al austenitei se extinde chiar și sub temperatura mediului ambiant. În urma studiului cu microscopul vacuerm s-a constatat că austenita apare tot sub formă de grăunți poliedrici de culoare albă ușor geometrizați.

Cementita (Ce) reprezintă compusul chimic format între fier și carbon, care corespunde formulei Fe_3C și care conține $6,67\% \text{C}$ și $93,33\% \text{Fe}$. În funcție de modul de formare, cementita poate fi: cementită primară (Ce_I) care solidifică din topitură după segmentul *CD* al liniei lichidus; cementita secundară (Ce_{II}) care se formează din austenită după linia *ES* care marchează micșorarea solubilității carbonului în fier γ de la $2,06\% \text{C}$ (1148°C) la $0,77\% \text{C}$ (727°C) și cementita terțiară (Ce_{III}) care se separă din ferita alfa după linia de variație a solubilității carbonului în fierul α de la $0,0218\% \text{C}$ (727°C) la $0,002\% \text{C}$ (20°C). Toate cele trei tipuri de cementită cristalizează în sistem ortorombic, au aceeași compoziție chimică deosebindu-se doar prin gradul de dispersie (Ce_I fiind cea mai grosolană, iar Ce_{III} fiind cea mai fină).

În aliajele $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ cementita se poate afla atât în stare liberă cât și alături de alte faze, în amestecuri mecanice.

La răcire, sub temperatura de 210°C (punctul Curie al cementitei), aceasta devine feromagnetică. Cementita este faza cea mai dură ($HB=750 \text{ daN/mm}^2$) dar și cea mai fragilă. La microscop ea apare sub formă de câmp, ace sau rețea de culoare albă, după un atac cu nital, sau de culoare albastră, dacă atacul se face cu picrat de natriu.

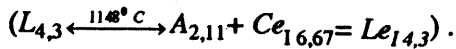
Perlita (P) este un amestec mecanic bifazic format în urma descompunerii totale a austenitei la temperatura de 727°C (reacție eutectoidă) în ferită α și cementită:



Perlita se află în echilibru numai la temperaturi de 727° C; aliajul Fe-C cu 0,77% C conține 100% perlită și este de tip eutectoid. Proprietățile mecanice ale perlitiei au valori intermediare între cele ale feritei α și cementitei: HB=205 daN/mm², R_m=85 daN/mm²; A=15%; KCU=3...6 daJ/cm². La microscop, în urma atacului cu nital, perlita apare sub forma unor insule întunecate; la puteri de mărire de peste 300:1 se poate distinge aspectul lamelar sau globular al acesteia.

Ledeburita (Le) reprezintă eutecticul aliajelor Fe-Fe₃C. În funcție de temperatura la care se formează ea poate fi: ledeburită primară și ledeburită secundară.

Ledeburita primară (*Le_p*) care este un amestec mecanic bifazic format prin descompunerea soluției lichide, conform reacției eutectice:



Ledeburita secundară (*Le_{II}*) este un amestec mecanic format prin descompunerea austenitei din *Le_I* în ferită α și cementită secundară. Deci, ledeburita secundară este compusă din perlită și cementită primară. Aliajul Fe-C cu 4,3% C conține 100% ledeburită și este de tip eutectic.

Ledeburita este un constituent structural dur și fragil, cu turnabilitate bună. Deoarece provine dintr-o transformare primară, ledeburita prezintă o structură mai grosolană decât cea a perlitiei. La microscop, apare sub formă de insule mici de perlită dispuse pe un fond alb de cementită.

La răcire lentă austenita se transformă la 727° C, în perlită; la răcire cu viteze mai mari, ea se transformă în amestecuri mecanice ferito-cementitice sau ferito-carburice cunoscute sub numele de constituenți de tranziție: sorbita, troostita și bainita care diferă între ele prin natura fazei carburice și prin gradul de dispersie care crește o dată cu viteza de răcire. Pentru viteze de răcire mari austenita se menține inițial în stare subrăcită și apoi se transformă în martensită, care este o soluție solidă suprasaturată a carbonului dizolvat în fier alfa) și care cristalizează în rețea tetragonală cu volum centrat. Toți acești constituenți bifazici (sorbita, troostita, bainita) sau monofazici (martensita) sunt stări în afară de echilibru (metastabile).

9.2.3. TIPURI DE TRANSFORMĂRI ÎN SISTEMUL METASTABIL Fe-Fe₃C

Aliajele Fe-C tehnice prezintă două tipuri de transformări: primare (peritectică și eutectică) și secundare sau în stare solidă (alotropice, descompunerea totală a soluției solide-*F_γ* și descompunerea parțială a soluției solide-*F_α*). În consecință semnificațiile liniilor de pe diagrama Fe-C, sistemul metastabil, sunt următoarele:

– curbele $ABCD$ formează linia lichidus, peste care toate aliajele se găsesc în stare lichidă omogenă; curbele $AHJECFD$ reprezintă linia solidus sub care toate aliajele sunt solidificate. La temperaturile corespunzătoare curbei AB din lichid începe să se separe ferita delta, la cele corespunzătoare curbei BC din lichid începe să se separe austenita (F_{γ}), iar la temperaturile corespunzătoare curbei CD din lichid începe să se separe cementita primară.

– la temperatura corespunzătoare izotermei ECF (1148°C) se produce transformarea eutectică, când din lichidul de concentrație corespunzătoare punctului C ($4,30\%C$) cristalizează simultan austenita având concentrația punctului E ($2,11\%C$) și cementita de concentrația punctului F ($6,67\%C$); amestecul mecanic rezultat poartă numele de ledeburită primară: în partea stângă a diagramei, pe curba AH se termină cristalizarea primară a feritei delta, pe izoterma HJB la temperatura de 1495°C se produce transformarea peritectică, când lichidul de concentrația punctului B ($0,53\%C$) reacționează cu ferita delta de concentrația punctului H ($0,09\%C$) și se formează austenita de concentrația punctului J ($0,17\%C$). La răcire, intervalul termic dintre curbele HN și JN are loc transformarea alotropică a feritei δ în austenită. Toate aliajele cu conținut de până la $2,11\%C$ (punctul E) au structură primară alcătuită din austenită;

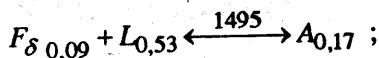
– la temperaturi corespunzătoare curbei GOS începe transformarea alotropică a austenitei în ferită α , transformare care se termină la temperaturi corespunzătoare curbei GP ;

– la temperatura corespunzătoare izotermei PSK (727°C) austenita de concentrația punctului O ($0,77\%C$) se descompune în ferită α de concentrația punctului P ($0,0218\%C$) și cementită secundară de concentrația punctului K ($6,67\%C$), amestecul mecanic rezultat fiind un amestec eutectoid denumit perlită;

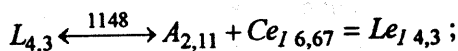
– pe curba ES , ca urmare a scăderii cu temperatura a solubilității carbonului în fier γ , se separă din austenită cementita secundară, iar pe curba PQ , ca urmare a scăderii cu temperatura a solubilității carbonului în fier alfa, se separă din ferita α cementita terțiară.

Rezultă că în sistemul metastabil $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ sunt prezente trei transformări invariante reversibile:

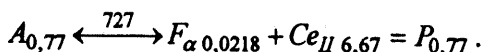
– transformarea peritectică, care are loc la nivelul izotermei HJB :



– transformarea eutectică, care are loc la nivelul izotermei ECF :



– transformarea eutectoidă, care are loc la nivelul izotermei PSK :



În timpul acestor transformări invariante, coexistă în echilibru trei faze și în consecință $V = 2 - 3 + 1 = 0$.

În aliajele Fe-C mai există două transformări reversibile care fac referire la proprietățile magnetice: astfel după linia MOSK (A_2) la răcire ferita α devine feromagnetică, iar după linia P"K" (A_0) la răcire cementita devine feromagnetică.

9.2.4. PROPORȚIA FAZELOR ȘI CONSTITUENȚILOR ÎN ALIAJELE SISTEMULUI Fe-Fe₃C

Diagrama constituenților structurali și a fazelor din figura 9.4 permite determinarea cantitativă a acestora, la temperatura mediului ambiant. Din această diagramă se constată că aliajele cu 0...0,002%C, 0,774%C; 4,3%C și 6,67%C sunt formate dintr-un singur constituent monofazic sau bifazic: fier, ferită, perlită, ledeburită, respectiv cementită. Pentru celelalte aliaje Fe-C, cantitățile constituenților structurali variază liniar.

Cementita terțiară se află în trunghiul ale cărui vârfuri au abscisele 0,002%C; 0,0218%C și 0,77%C, cementita secundară se află în triunghiul cu ale cărui vârfuri au abscisele 0,77%C; 2,11%C și 4,3%C, iar cementita primară, ledeburita, perlita și ferita ocupă restul spațiului din diagramă.

Diagonala trasată cu linie întreruptă care unește punctele de abscisă 0,002% C și 6,67% separă domeniile de existență ale celor două faze prezente în

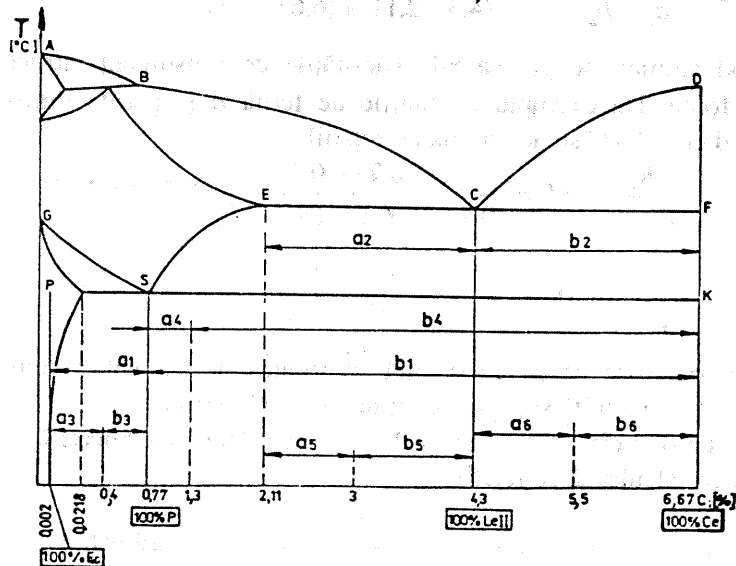


Fig. 9.5. Aplicarea regulii pârghiei aliajelor Fe-Fe₃C.

aliajele Fe-C, la temperatura mediului ambiant; ferita α (sub linie) și cementita (deasupra liniei).

Determinarea cantităților constituenților structurali și a fazelor existente în aliajele Fe-C la orice temperatură se poate face cu ajutorul regulii părghiei aplicată în domeniile bifazice din diagrama de echilibru (fig. 9.5).

Pentru a determina cantitățile de constituenți sau de faze dintr-un aliaj se consideră o părghie de genul I a cărui punct de sprijin are abscisa corespunzătoare concentrației în carbon a aliajului, iar extremitățile brațelor ei sunt determinate de coordonatele care corespund la 100% constituent sau fază prezente în structură; se aplică apoi regula părghiei sau a segmentelor inverse.

De exemplu; cantitățile de ferită și cementită care există în perlită se calculează cu relațiile:

$$Q_{F\alpha} = \frac{b_1}{a_1 + b_1} \cdot 100 = \frac{6,67 - 0,77}{(0,77 - 0,002) + (6,67 - 0,77)} \cdot 100 = 88,4\% ;$$

$$Q_{Ce II} = \frac{b_2}{a_2 + b_1} \cdot 100 = \frac{0,77 - 0,002}{(0,77 - 0,002) + (6,67 - 0,77)} \cdot 100 = 11,6\% .$$

Calculul cantităților de austenită și cementită din ledeburită primară se face astfel:

$$Q_A = \frac{b_2}{a_2 + b_2} \cdot 100 = \frac{6,67 - 4,3}{(4,3 - 2,11) + (6,67 - 4,3)} \cdot 100 = 51,2\% ;$$

$$Q_{Ce_1} = \frac{a_2}{a_2 + b_2} \cdot 100 = \frac{4,3 - 2,11}{(4,3 - 2,11) + (6,67 - 4,3)} \cdot 100 = 40,2\% .$$

În mod similar, se pot calcula cantitățile de constituenți structurali în oțeluri sau fonte. De exemplu cantitățile de ferită α și perlită dintr-un oțel hipoeutectoid cu 0,4%C se determină cu relațiile:

$$Q_{F\alpha} = \frac{b_3}{a_3 + b_3} \cdot 100 = \frac{0,77 - 0,4}{(0,4 - 0,002) + (0,77 - 0,4)} \cdot 100 = 48,2\% ;$$

$$Q_P = \frac{a_3}{a_3 + b_3} \cdot 100 = \frac{0,4 - 0,002}{(0,4 - 0,002) + (0,77 - 0,4)} \cdot 100 = 51,8\% .$$

Considerându-se că în acest oțel, cantitatea de cementită terțiară este neglijabilă, câtă cementită și perlită conține un oțel hipereutectoid cu 1,3 % C .

Pentru un oțel hipereutectoid cu 1,3%C cantitățile de cementită secundară și de perlită se calculează cu relațiile:

$$Q_{Ce} = \frac{a_4}{a_4 + b_4} \cdot 100 = \frac{1,3 - 0,77}{(1,3 - 0,77) + (6,67 - 1,3)} = 8,9\% ;$$

$$Q_P = \frac{b_4}{a_4 + b_4} \cdot 100 = \frac{6,67 - 1,3}{(1,3 - 0,77) + (6,67 - 1,3)} = 91,1\%$$

Cantitățile de constituenți dintr-o fontă hipoeutectică cu 3%C care imediat sub linia EC conține ledeburită și austenită se calculează astfel:

$$Q_{Le} = \frac{a_5}{a_5 + b_5} \cdot 100 = \frac{4,3 - 2,11}{(3 - 2,11) + (4,3 - 3)} \cdot 100 = 40,6\%$$

$$Q_A = \frac{b_5}{a_5 + b_5} \cdot 100 = \frac{4,3 - 3}{(3 - 2,11) + (4,3 - 3)} = 59,4\% \text{ austenită liberă.}$$

Cunoscându-se că din 100% austenită liberă se formează prin răcire de la 1148°C la 727°C numai 21% cementită secundară, prin regula de trei simplă se va afla câtă cementită secundară va corespunde la 59,4% austenită liberă.

$$\begin{array}{l} 100\% A \dots\dots\dots 21\% Ce_{II} \\ 59,4\% A \dots\dots\dots X \\ x = \frac{59,4 \cdot 21}{100} = 12,4\% Ce_{II} \end{array}$$

Rezultă deci că la temperatura de 727°C va rămâne o cantitate de 59,4 - 12,4 = 47% austenită nedescompusă care se va transforma în perlită. Deci, fonta albă cu 3%C conține: 40,6%Le_{II}; 12,4%Ce_{II} și 47%P.

Aceeași fontă cu 3%C va conține următoarele cantități de faze:

$$Q_{F_a} = \frac{6,67 - 3}{6,67 - 0,002} = 55,03\% \text{ și}$$

$$Q_{Ce} = \frac{3 - 0,002}{6,67 - 0,002} = 44,97\%$$

9.3. FORMAREA STRUCTURILOR DE ECHILIBRU ÎN SISTEMUL METASTABIL Fe-Fe₃C

Structurile de echilibru în aliajele Fe-C se obțin la răciri cu viteze reduse sau moderate.

9.3.1. FORMAREA STRUCTURII DE ECHILIBRU ÎNTR-UN OȚEL CU 0,01%C

Urmărindu-se răcirea acestui aliaj din stare lichidă (fig. 9.6, a) se constată că la intersecția verticalei de concentrație a acestuia cu linia lichidus, (punctul I), se formează primul cristal de ferită δ.

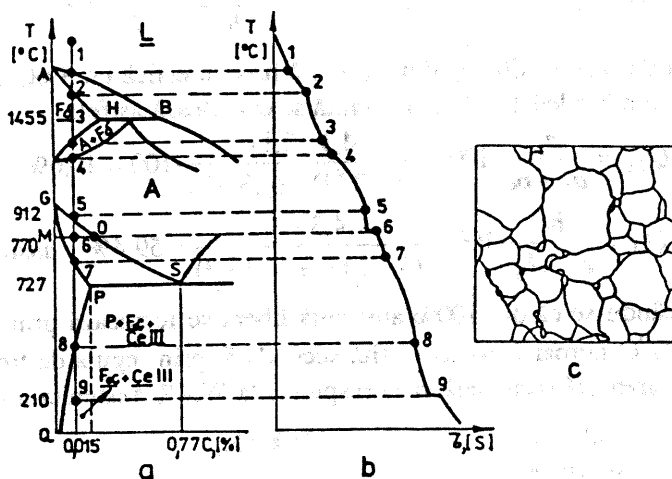


Fig. 9.6. Formarea structurii de echilibru a oțelului cu 0,01%C;
 a - transformări la echilibru; b - curba de răcire; c - structura de echilibru (schematic).

Pe măsura răcirii solubilitatea carbonului în topitură variază după segmentul AB al liniei lichidus, iar solubilitatea carbonului în ferită δ variază după segmentul AH cu linia solidus. La temperatura corespunzătoare punctului de intersecție (punctul 2), se termină solidificarea feritei δ . Punctul 3, marchează începutul separării austenitei din ferită δ , ca urmare a transformării alotropice a fierului δ în fier γ , acest proces se termină la temperatura corespunzătoare punctului 4.

La intersecția verticalei de concentrație cu linia GOS (punctul 5), din austenită începe să se separe ferita α proeutectoidă: ca urmare a transformărilor alotropice ale fierului γ în fier α la temperatura de 770°C (punctul 6) ferita α nemagnetică, astfel formată, devine magnetică. În punctul 7, întreaga cantitatea inițială de austenită s-a transformat în ferită α .

Datorită scăderii solubilității carbonului în ferită α după linia PQ, din aceasta începe separarea compusului chimic Fe_3C (punctul 8) care la temperatura de 210°C, punctul 9, devine magnetică. Pe curba de răcire a aliajului cu 0,01%C sunt prezente șapte puncte de inflexiune și două paliere (fig. 9.6, b). Structura microscopică a acestui aliaj (fig. 9.6, c) este formată dintr-un câmp alb de ferită α poliedrică; la limitele grăunților de ferită se află insule mici albe de cementită terțiară.

9.3.2. FORMAREA STRUCTURII DE ECHILIBRU ÎN OȚELUL HIPOEUTECTOID CU 0,3%C

Prin răcirea topiturii, la intersecția verticalei de concentrație cu linia lichidus (fig. 9.7, a) începe ca și la aliajul precedent, cristalizarea feritei δ (punctul I).

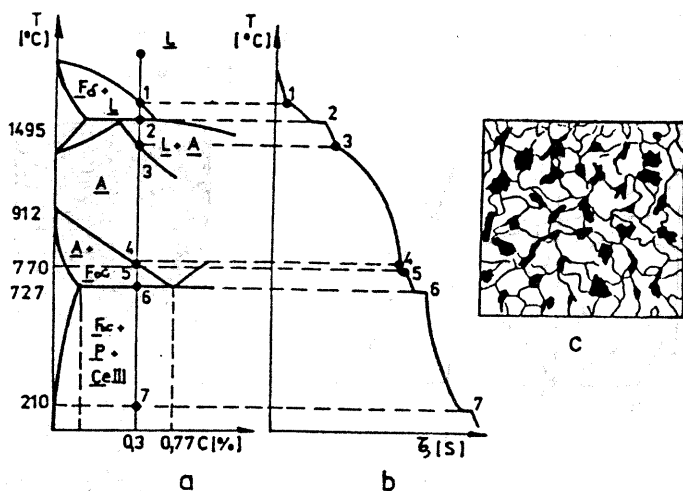


Fig. 9.7. Formarea structurii de echilibru a oțelului hipoeutectoid cu 0,3%C:
 a - transformări la echilibru; b - curba de răcire; c - structura de echilibru (schematic).

La temperatura peritectică de 1495° C (punctul 2) lichidul cu concentrația de 0,53%C și ferita δ cu 0,09%C reacționează, rezultând austenită (peritectic) și rămânând în surplus lichid, din care continuă să se formeze austenită în intervalul termic 2-3; solidificarea se termină în punctul 3, la intersecția verticalei cu linia solidus. În punctul 4, datorită transformării alotropice a fierului γ în fier α (după linia GOS) din austenită începe separarea feritei α proeutectoide, care la temperatura de 770° C (punctul 5) devine magnetică. La temperatura de 727° C (punctul 6) are loc transformarea eutectoidă, când austenita cu concentrație de 0,77%C se descompune total într-un amestec mecanic de ferită α și cementită secundară, denumit perlită ($A \leftrightarrow F_{\alpha} + Ce_{II}$). Sub temperatura de 727° C, pe măsura răcirii, datorită scăderii solubilității carbonului în ferită α , din aceasta se va separa cementita terțiară. La temperatura de 210° C (punctul 7) cementita secundară din perlită și cementita terțiară liberă devin magnetice.

Curba de răcire a acestui aliaj prezintă trei puncte de inflexiune și patru paliere (fig. 9.7, b), iar structura microscopică a oțelului rezultată în urma atacului cu nital este formată din ferită α poliedrică și insule negre de perlită (fig. 9.7, c).

9.3.3. FORMAREA STRUCTURII DE ECHILIBRU ÎN OȚELUL EUTECTOID CU 0,77%C

Solidificarea acestui aliaj (fig. 9.8, a), începe la intersecția verticalei de concentrație cu linia lichidus (punctul 1) și se termină la intersecția cu linia solidus (punctul 2); în acest interval termic, se formează austenita.

La temperatura de 727°C (punctul 3) austenita se descompune total într-un amestec mecanic format din ferită α și cementită secundară denumit perlită. Cementita din perlită devine magnetică la 210°C (punctul 4).

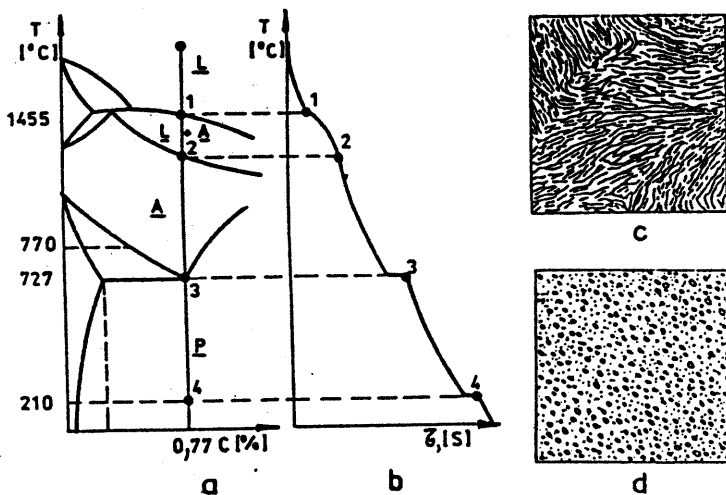


Fig.9.8. Formarea structurii în oțelul eutectoid cu 0,77%C:

a - transformări la echilibru; b - curba de răcire; c - structura de echilibru a perlitii lamelare (schematic); d - structura de echilibru a perlitii globulare (schematic).

Curba de răcire a acestui aliaj are două puncte de inflexiune corespunzătoare începutului și sfârșitului solidificării și două paliere corespunzătoare transformării eutectoidice și transformării magnetice a cementitei (fig. 9.8, b).

Microstructura oțelului eutectoid, este formată din perlită; la puteri de mărire de peste 300:1, se observă aspectul lamelar al perlitice (fig. 9.7, c) obținută la o răcire anizotermă, sau globular (fig. 9.8, d) obținută fie la o răcire cu menținere îndelungată imediat sub temperatura de 727°C , fie prin pendulare ciclică (răciri și încălziri repetate) în jurul temperaturii de 727°C . La puteri de mărire mai mici perlita apare sub formă de câmp întunecat fiind puternic corodată de reactivii chimici.

9.3.4. FORMAREA STRUCTURII DE ECHILIBRU ÎN OȚELUL HIPEREUTECTOID CU 1,2%C

Solidificarea acestui aliaj (fig. 9.9, a), are loc în intervalul termic dintre punctele 1 și 2 când din topitură se formează austenita. Ferita γ se menține până în punctul 3, când datorită micșorării solubilității carbonului în fierul γ (linia ES) începe separarea cementitei secundare proeutectoide la limita grăunților de austenită.

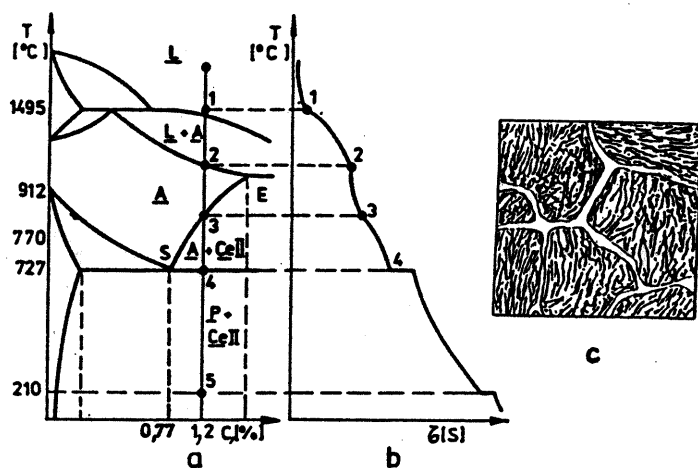


Fig.9.9. Formarea structurii în oțelul hipereutectoid cu 1,2%C:
a – transformări la echilibru; *b* – curba de răcire; *c* – structura de echilibru (schematic).

La temperatura de 727° C (punctul 4) austenita sărăcită în carbon, având concentrația de 0,77%C, se descompune total în perlită. La 210° C (punctul 5) atât cementita secundară proeutectoidă, cât și cea din perlită devin magnetice.

Curba de răcire prezintă trei puncte de inflexiune și două paliere corespunzătoare transformării eutectoide și transformării magnetice a cementitei (fig. 9.9, *b*). Microstructura oțelului cu 1,2%C este formată din cementită albă sub formă de rețea subțire continuă care înconjoară grăunții negri de perlită lamelară (fig. 9.9, *c*).

9.3.5. FORMAREA STRUCTURII DE ECHILIBRU ÎN FONTA ALBĂ HIPOEUTECTICĂ CU 3%C

Cristalizarea acestei fonte după sistemul metastabil (fig. 9.10, *a*) începe la intersecția verticalei de concentrație cu linia lichidus (punctul 1), când din topitură se formează austenită. Concentrația în carbon a lichidului crește după segmentul *BC* al liniei lichidus; la temperatura eutectică de 1148° C (punctul 2) lichidul cu conținut de 4,3%C se descompune izoterm într-un amestec mecanic de austenită și cementină primară, denumit ledeburită primară (eutecticul fontelor albe).

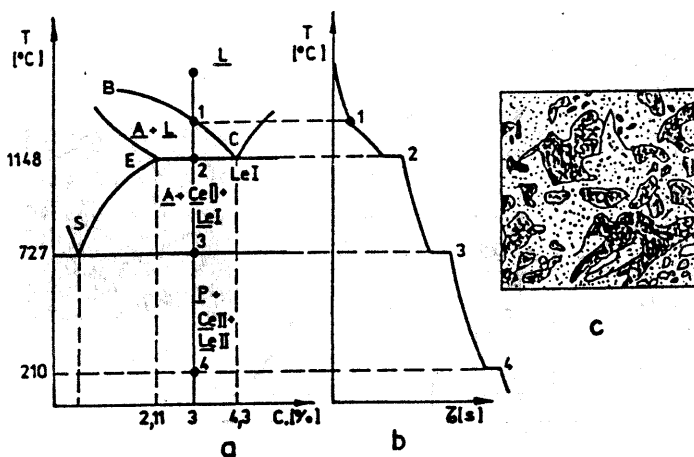


Fig.9.10. Formarea structurii în fonta albă hipoeutectică cu 3%C:
a – transformări la echilibru; *b* – curba de răcire; *c* – structura de echilibru (schematic).

Pe măsura răcirii sub temperatura de 1148° C, concentrația carbonului în austenită scade după linia *ES*, până la 0,77%C; ca urmare, din aceasta se separă cementita secundară. La temperatura eutectoidă de 727° C are loc transformarea austenitei în perlită (transformare eutectoidă); ca atare, sub temperatura de 727° C fonta va conține perlită, cementită secundară și ledeburită secundară. În punctul 4, la temperatura de 210° C, cementita devine magnetică. Curba de răcire a fontei albe cu 3%C are un punct de inflexiune (începutul solidificării) și trei paliere corespunzătoare transformărilor eutectice, eutectoide și magnetice (fig. 9.10, *b*). Microstructura acestei fonte albe hipoeutectice este formată din perlită sub formă de insule mari negre, cementită secundară – câmp alb și ledeburită – în zone punctate (fig.9.10, *c*).

9.3.6. FORMAREA STRUCTURII DE ECHILIBRU ÎN FONTA ALBĂ EUTECTICĂ CU 4,3%C

Cristalizarea acestei fonte după sistemul metastabil (fig. 9.11, *a*) are loc la temperatura constantă de 1148° C (punctul 1), când lichidul se descompune simultan în două faze: austenită și cementită care formează eutecticul fontelor albe, denumit ledeburită primară. În punctul 2, la 727° C, austenita cu concentrație de 0,77%C din ledeburita primară se descompune total în perlită. În punctul 3 cementita devine magnetică.

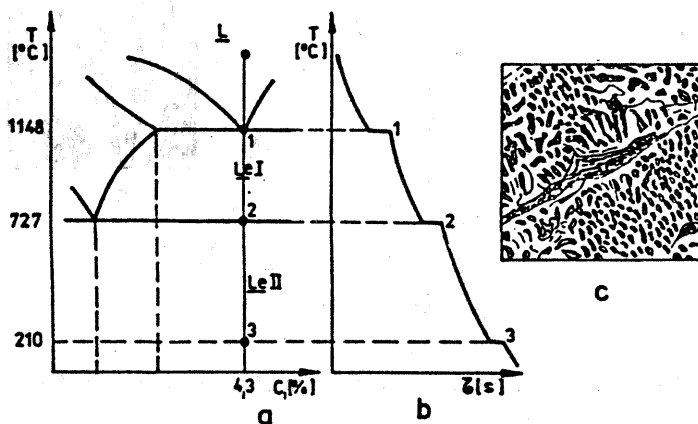


Fig.9.11. Formarea structurii în fonta albă eutectică cu 4,3%C:

a - transformări la echilibru; *b* - curba de răcire; *c* - structura de echilibru (schematic).

Curba de răcire prezintă trei paliere corespunzătoare transformărilor eutectice, eutectoide și magnetice (fig. 9.11, *b*).

Microstructura fontei albe eutectice este formată dintr-un câmp globular de ledeburită (fig. 9.11, *c*).

9.3.7. FORMAREA STRUCTURII DE ECHILIBRU ÎN FONTA ALBĂ HIPEREUTECTICĂ CU 5% C

Din topitură, la atingerea temperaturii corespunzătoare segmentului *CD* al liniei lichidus (punctul 1) (fig. 9.12, *a*), se formează primul cristal de austenită primară.

Prin răcire, solubilitatea carbonului în fază lichidă scade până la 4,3%C, la temperatura de 1148° C (punctul 2) când lichidul se transformă în ledeburită primară, (transformarea eutectică). La temperatura de 727° C, datorită transformării eutectoide ($A \rightarrow P$) ledeburita primară trece în ledeburită secundară. La temperatura de 210° C (punctul 4) cementita devine magnetică.

Curba de răcire (fig. 9.12, *b*), prezintă un punct de inflexiune corespunzător începutului solidificării și trei paliere corespunzătoare transformărilor eutectice, eutectoide și magnetice.

Microstructura fontei hipereutectice cu 5%C conține un câmp de ledeburită globulară și benzi albe cementită primară (fig. 9.12, c).

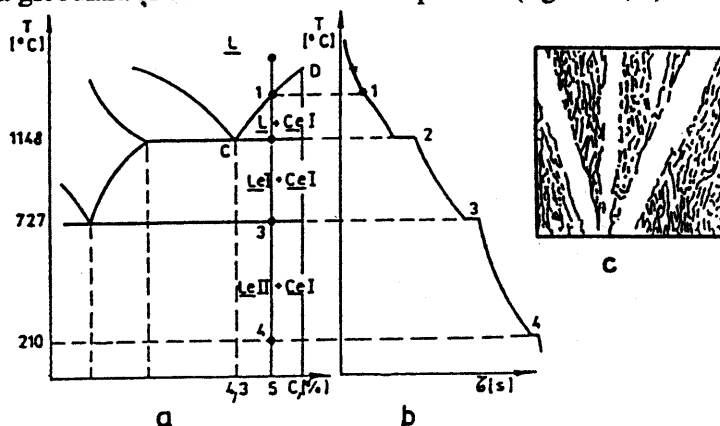


Fig. 9.12. Formarea structurii în fonta albă hipereutectică, cu 5%C:
a - transformări la echilibru; b - curba de răcire; c - structura de echilibru (schematic).

9.4. OȚELURI CARBON TEHNICE

Oțelurile carbon sunt aliaje ale fierului cu carbonul care conțin până la 2,11%C și o cantitate redusă de elemente însoțitoare: Mn, Si, P, S, O, H etc; aceste oțeluri sunt nealiat.

La temperatura mediului ambiant structurile de echilibru ale oțelurilor carbon, hipoeutectoide (până la 0,77% C), eutectoide (0,77% C) și hipereutectoide (0,77...2,11%C) sunt formate din ferită α - pentru oțelurile cu până la 0,002% C și din ferită α și cementită în stări libere sau legate în amestecul mecanic denumit perlită pentru oțelurile cu 0,002 - 2,11% C.

În aceste oțeluri cementita și ferita α se deosebesc din punct de vedere metalografic după formă, distribuție, microduritate și culoare (în urma unui atac diferențiat cu picrat de sodiu cementita devine albastră).

9.4.1. PROPRIETĂȚILE FİZICO-MECANICE ALE OȚELURILOR CARBON

În funcție de prezența carbonului, se modifică toate proprietățile fizico-mecanice ale fierului. Oțelurile carbon posedă proprietăți bune de rezistență mecanică, plasticitate mare, tenacitate mare, elasticitate considerabilă, conductivitate termică și electrică medii, sudabilitate bună, călibilitate suficientă, deformabilitate corespunzătoare, așchiabilitate mare etc. Inconveniente ale acestor oțeluri, în comparație cu unele materiale metalice neferoase sau materiale nemetalice, sunt cauzate de: greutatea specifică mare și rezistența mică la coroziune.

Tabelul 9.2

**Caracteristicile fizico-mecanice ale constituenților structurali de echilibru
din aliajele Fe-Fe₃C**

Constituentul	Densitate [kg/dm ³]	Duritate Brinell, HB	Rezistență la rupere, R _m [daN/mm ²]	Alungirea la rupere, A[%]
Ferita α	7,86	80	30	35
Cementita	7,62	750	-	-
Perlita	Foarte fină	250	110	10
	Normală	205	85	15
	Grosolană	185	55	25
Ledeburita	-	700	-	-

Valorile caracteristicilor fizico-mecanice ale oțelurilor sunt determinate de proporția și de proprietățile fazelor și constituenților structurali, prezentate în tabelul 9.2.

Cunoscându-se faptul că proprietățile mecanice ale aliajelor Fe-Fe₃C variază aproximativ liniar cu proporția constituenților structurali și cu procentul de carbon al acestora, se vor putea determina, cu aproximație, valorile caracteristicilor mecanice ale oricărui oțel. Astfel, pentru un oțel cu 0,5%C, având structura formată din 62% perlită foarte fină și 38% ferită α (determinate cu regula pârgheii), proprietățile mecanice vor fi:

- rezistența la rupere:

$$R_m = \frac{110 \cdot 62}{100} + \frac{30 \cdot 38}{100} = 70 \text{ daN/mm}^2 ;$$

- duritatea:

$$HB = \frac{250 \cdot 62}{100} + \frac{80 \cdot 38}{100} = 185 \text{ daN/mm}^2 ;$$

- alungirea la rupere:

$$A = \frac{10 \cdot 62}{100} + \frac{35 \cdot 38}{100} = 20\% .$$

Proprietățile fizico-mecanice și tehnologice ale oțelurilor carbon sunt puternic influențate de valoarea conținutului de carbon. Astfel, caracteristicile de rezistență (R_m și R_c) cresc o dată cu conținutul de carbon până la 1%, după care ele scad datorită prezenței unei cantități mari de cementită secundară fragilă; duritatea Brinell (HB) crește permanent în funcție de procentul de carbon, în timp ce reziliența (KCU), alungirea (A) și gătuirea (Z) scad pe măsura creșterii procentului de carbon (fig. 9.13).

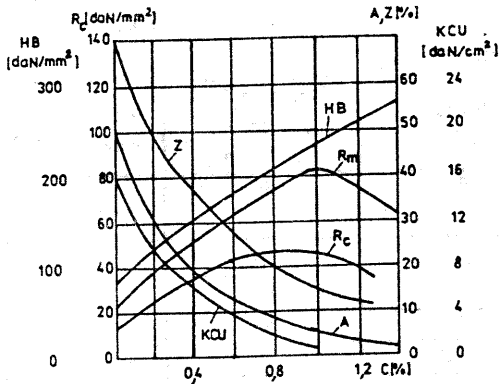


Fig.9.13. Variația proprietăților mecanice ale oțelurilor, în funcție de conținutul de carbon.

Valorile acestor proprietăți pot fi îmbunătățite ca urmare a prelucrării oțelurilor prin tratamente termice, termochimice, termomecanice etc.

Pe măsura creșterii procentului de carbon se modifică și proprietățile fizice. Astfel, greutatea specifică (γ), saturația magnetică ($4\pi I\omega$), inducția magnetică (B_r), permeabilitatea magnetică (μ_{max}) scad, iar forța coercitivă (H_c) și rezistivitatea electrică (ρ) cresc odată cu creșterea cantității de carbon în oțeluri (fig. 9.14).

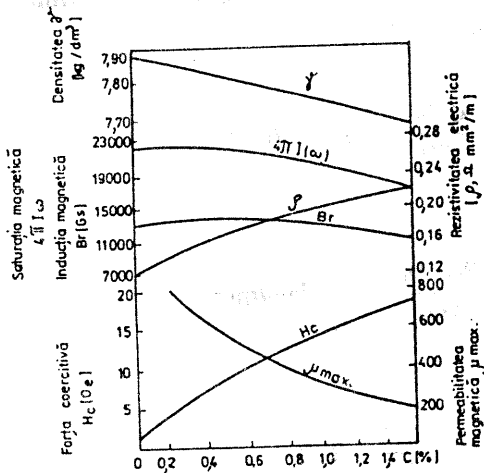


Fig.9.14. Variația cu procentul de carbon a proprietăților fizice ale oțelurilor carbon.

Și proprietățile tehnologice sunt influențate de creșterea cantității de carbon. Astfel, turnabilitatea crește, deformabilitatea la cald și la rece scad, sudabilitatea se reduce accentuat, iar călibilitatea și așchiabilitatea cresc până la un anumit procent de carbon după care se reduc.

Trebuie remarcat că nu numai cantitatea constituenților structurali influențează caracteristicile oțelurilor ci și forma, dimensiunile și modul de distribuție a acestor constituenți. Astfel, în oțelurile hipereutectoide prezența cementitei proeutectoide sub formă de rețea continuă, duce la micșorarea într-o

măsură mai mare a rezistenței la rupere, în comparație cu cementita liberă aciculară. De asemenea, perlita sub formă globulară conferă oțelului o așchiabilitate mai mare și duritate mai mică decât perlita lamelară, în schimb, perlita lamelară permite obținerea în urma așchierii a unei suprafețe de calitate superioară (rugozitate mică).

Mărimea grăunților influențează foarte mult proprietățile fizico-mecanice și tehnologice. Grăunții mari determină rezistență mecanică, plasticitate și călibilitate reduse etc.

9.4.2. ELEMENTE ÎNȘOȚITOARE ÎN OȚELURILE CARBON ȘI INFLUENȚA LOR ASUPRA STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR

Caracteristicile oțelurilor carbon sunt influențate nu numai de conținutul lor în carbon, ci și de cantitatea elementelor însoțitoare, care provin din atmosferă sau din materiile prime utilizate la obținerea oțelurilor. Din acest motiv, elementele însoțitoare se mai numesc și impurități obișnuite sau normale. În oțelurile carbon, cantitățile de elemente însoțitoare sunt limitate la valori maxime de către standardele în vigoare. Astfel; se admite maximum 0,5%Si; 0,03...0,8%Mn; și maximum 0,03%S și P.

Sulfur, fosforul, oxigenul și azotul trebuie să existe în cantități foarte reduse, deoarece înrăutățesc mult caracteristicile oțelului, în timp ce siliciul și manganul pot exista în cantități mai mari, influența lor în oțeluri fiind în parte pozitivă.

În funcție de modul de comportare față de fier, elementele însoțitoare se împart în două categorii:

- elemente insolubile în fier: S, O, N, B, H etc.;
- elemente parțial solubile în fier: Si, Mn, P etc.

Elementele însoțitoare insolubile în fier se combină chimic cu fierul sau cu alte elemente chimice prezente în oțeluri, separându-se sub formă de incluziuni nemetalice care sunt observabile la microscop. Cele mai importante incluziuni nemetalice din punctul de vedere al influenței asupra proprietăților sunt sulfurile de fier și mangan (FeS și MnS), oxizii de fier și de mangan (FeO și MnO) și nitrura de fier (Fe₄N).

În general, incluziunile nemetalice (compușii chimici ai sulfurului, oxigenului și azotului) nu sunt solubile în fierul solid și ele se separă sub forma unor eutectice peliculare cu temperaturi de topire scăzute (Fe-FeS) sau uneori sub formă de incluziuni separate cu aspecte și forme diverse, (globulare, ovale, în șiruri, aciculare etc.), vizibile la microscop pe suprafețele lustruite și neatacate ale probelor de oțel. Incluziunile nemetalice pot fi: plastice sau fragile, ele putând fi favorabile proprietăților oțelurilor (MnS) sau dăunătoare (FeS, FeO, Fe₄N etc.).

În afară de aceste incluziuni, în oțeluri se pot întâlni și compuși chimici complecși care conțin atât oxizi de metale, cât și oxizi de metaloizi (silicați, fosfați etc.), denumite incluziuni de zgură și care au un aspect asemănător cu cel al sulfurilor sau al oxizilor.

Elementele însoțitoare parțial solubile în fier se dizolvă în acesta, formând soluții solide (austenită sau ferită) aliate .

Influența elementelor însoțitoare insolubile în fier. Prin incluziunile nemetalice pe care le formează, elementele însoțitoare insolubile în fier afectează negativ proprietățile mecanice ale oțelurilor, deoarece majoritatea acestora (excepție MnS) reprezintă compuși fragili, incoerenți în masa metalică de bază și sunt situați la limitele dintre grăunți reducând astfel coeziunea dintre aceștia.

În afara cantității de incluziuni, o mare importanță o au forma și distribuția acestora. Astfel, cele mai dăunătoare incluziuni sunt cele sub formă de pelicule sau dispuse în rețea, care se topesc la temperaturi relativ scăzute (FeS-Fe).

Dacă incluziunile nemetalice au un punct de fuziune înalt, cum este cazul MnS, ele constituie germeni străini de cristalizare și favorizează procesul de solidificare, determinând obținerea unei structuri fine, ceea ce implică proprietăți mecanice bune; dacă ele au temperatură joasă de topire, atunci se vor dispune sub formă de rețea (pelicule) și vor înrăutăți proprietățile mecanice ale oțelurilor.

Influența sulfurii. Sulfurul provine din minereu și din arderea combustibililor la elaborarea oțelurilor, fiind un element dăunător proprietăților acestora.

Sulfurul prezintă o solubilitate foarte scăzută în fier (0,0025% S) și este considerat ca un element insolubil. Acesta se combină cu fierul (fig. 9.15), rezultând sulfura de fier Fe-S (mai exact $FeS_{1,2}$) care, împreună cu fierul la temperatura de $988^{\circ}C$, formează un eutectic ce conține 31% S sau 81% FeS și care cristalizează sub forma unei rețele discontinue (pelicule) la limita grăunților din oțel. Datorită slabei plasticități a peliculei de eutectic (Fe + FeS), oțelurile prezintă fenomenul de fragilitate la cald în intervalul termic $800...1200^{\circ}C$, când oțelul nu poate fi deformat plastic. Fragilitatea la cald devine evidentă pentru un conținut de sulf mai mare de 0,04% S.

Dacă oțelul conține peste 0,05% S, el devine fragil și la temperatura ambiantă, cazul oțelurilor pentru automate care au 0,3% S în scopul sfărâmării așchiilor. Sulfura de fier în oțeluri se dispune la limită sub forma unor aglomerări neregulate (litere chinezești) și mai rar sub forma unor incluziuni singularizate. Sulfura de fier constituie amorse de fisurare și prin aceasta micșorează rezistența la oboseală a oțelurilor.

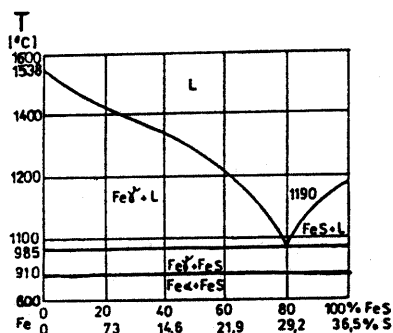


Fig.9.15. Diagrama sistemului Fe-S.

Sulful are afinitate chimică mai mare față de mangan decât față de fier și drept rezultat se formează cu mai multă ușurință sulfura de mangan (MnS), care, topindu-se la temperatură înaltă (1610° C), reprezintă germeni străini de cristalizare. Deci, această incluziune va fi înglobată în grăunții oțelului fără a influența negativ caracteristicile lui mecanice. Pentru a elimina influența nefastă a sulfurii de fier, în oțeluri trebuie să existe o cantitate de mangan de cinci ori mai mare decât cantitatea de sulf pentru a asigura formarea sulfurii de mangan (MnS).

Sulful mărește prelucrabilitatea prin așchiere a oțelurilor, prin efectul de sfărâmare a așchiilor și prin efectul de ungere pe care îl are sulfura de fier (FeS). Dacă sulful se află în cantitate sub 0,03% S, el nu influențează negativ sudabilitatea; însă, peste această cantitate el devine dăunător. Deoarece creează o segregare puternică în zonele care se solidifică ultimele, sulful micșorează turnabilitatea oțelurilor. Sulful reduce și rezistența la coroziune a oțelurilor.

Influența oxigenului. Oxigenul provine din minereuri și din atmosferă în timpul elaborării oțelurilor; el poate pătrunde în oțeluri la nivelul limitelor dintre grăunți în timpul încălzirii acestora. Oxigenul este un element insolubil în fier; el formează cu fierul trei compuși chimici (oxizi): oxid feric (Fe_2O_3), denumit hematită care cristalizează în sistem romboedric; magnetită (Fe_3O_4), cristalizată în sistem cubic; oxid feros (FeO), denumit Wüstită și care are întotdeauna atomi de oxigen în exces. Hematita și magnetita sunt stabile până la temperatura ambiantă, în timp ce wüstita se descompune la această temperatură în $Fe + Fe_3O_4$.

Ca și sulful, oxigenul formează incluziuni nemetalice, vizibile la microscop, de tipul FeO, MnO, Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 și incluziuni complexe, cum sunt (FeMn)C, FeO· SiO_2 , Al_2O_3 ·FeO etc.

Oxizii sunt incluziuni de formă globulară sau ovală fragile, singularizate, incoerente cu masa metalică de bază a oțelului, fapt pentru care sunt în cantitate mare, și înrăutățesc caracteristicile mecanice ale aliajelor Fe-Fe₃C. Dacă aceste incluziuni sunt în cantitate mică și sunt fin dispersate, pot avea influență favorabilă asupra caracteristicilor oțelurilor prin faptul că se constituie în germeni străini de solidificare, finisând astfel structura împiedicând creșterea grăunților de austenită în timpul încălzirii.

Influența azotului. Azotul provine din atmosfera cu care oțelul vine în contact în timpul elaborării. Solubilitatea azotului în fier este neglijabilă.

La temperatura de 540° C,

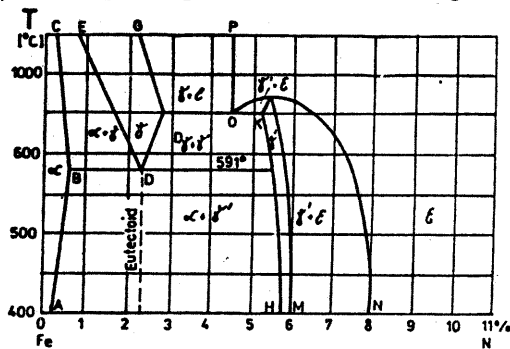


Fig.9.16. Diagrama sistemului Fe-N.

fierul dizolvă maximum 0,1%N (fig. 9.16) cantitate care poate fi menținută în ferită în stare suprasaturată prin răcirea rapidă a oțelurilor. Precipitarea ulterioară a azotului din ferită conduce la formarea compusului chimic Fe_4N , cu aspect acicular, care, prin încălzire sau deformare plastică, determină durificarea structurală a oțelurilor (îmbătrânirea oțelurilor moi). Pentru a se elimina efectul de durificare și fragilizare a oțelurilor, datorită prezenței Fe_4N , în acestea se adaugă aluminiu care are afinitatea chimică față de azot mai mare decât fierul și care formează cu azotul nitrura de aluminiu (AlN) care nu fragilizează oțelurile.

Influența hidrogenului. Hidrogenul provine în oțeluri din adaosurile dezoxidante, din căptușeala cuptorului sau din atmosferă, când este absorbit cu ușurință atât de oțelul lichid, cât și de cel aflat în stare solidă. Solubilitatea hidrogenului în fierul solid este foarte redusă, în timp ce în fierul lichid, solubilitatea hidrogenului este mai mare. Hidrogenul atomic absorbit pe suprafața oțelului solid pătrunde în masa acestuia, unde difuzează cu viteză foarte mare, iar când întâlnește defecte (pori, goluri cu gaze, limite de grăunți, microfisuri etc.) eșapează în acestea, trecând în stare moleculară și creând presiuni foarte mari ce depășesc limita de rezistență a oțelului provocându-se ruperi locale microscopice care apar sub forma unor fisuri denumite fulgi.

Rezultă astfel, că prezența hidrogenului în oțeluri determină apariția unei puternice fragilități, fiind deci o cauză principală a scăderii rezistenței la rupere și a tenacității oțelurilor. Evitarea formării fulgilor în oțeluri se face prin limitarea conținutului de hidrogen în baia de oțel topit, prin utilizarea căptușelilor adecvate pentru cuptoare și pentru oalele de turnare, practicând încălzirea oțelurilor în atmosfere controlate sau vidate și adoptând viteze mici de încălzire.

Influența elementelor însoțitoare solubile în fier. Prin faptul că se dizolvă în fier, aceste elemente nu afectează în mod deosebit proprietățile oțelurilor; până la anumite concentrații, în mod special Si și Mn, sunt chiar favorabile multor caracteristici mecanice și tehnologice. Printre efectele negative ale acestor elemente se pot enumera însă: producerea segregăției intercrystaline, chiar la intervale mici de solidificare, fragilizarea oțelurilor la rece, durificarea lor etc.

Influența siliciului. Siliciul provine din procesul de elaborare a oțelului, și anume din procesul de dezoxidare și carburare a băii de oțel topit cu ajutorul ferosiliciului.

Siliciul este solubil în fier până la 14% (fig.9.17); aproape toată cantitatea de siliciu ce există în oțelurile carbon (maxim 0,5%Si) se va găsi dizolvată în ferită.

Siliciul coboară temperatura de topire a

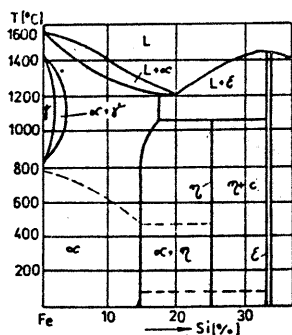


Fig.9.17. Diagrama Fe-Si

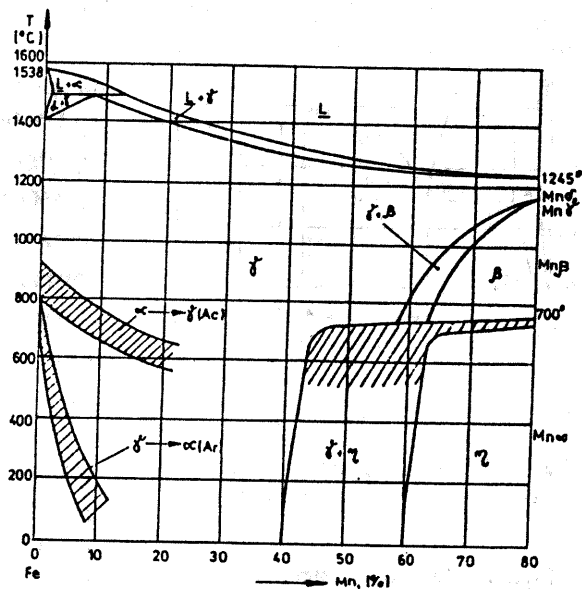
fierului, deci mărește fluiditatea oțelului lichid, și fiind element alfa-gen, îngustează domeniul de existență al austenitei; astfel, pentru fiecare procent de siliciu, temperatura de transformare alotropică a fierului α în fier γ urcă cu circa 50°C . Datorită afinității mari a siliciului față de oxigen, în oțeluri se pot forma incluziuni sub formă de oxizi (SiO_2) și silicați $(\text{FeO})_2\cdot\text{SiO}_2$; $(\text{MnO})\cdot\text{SiO}_2$; $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, care, în timpul deformării plastice se dispun în șiruri, formând structuri fibroase (fibrajul specific deformării plastice la cald).

Dacă conținutul de siliciu în oțeluri depășește $5\%\text{Si}$, acesta provoacă descompunerea cementitei în ferită și grafit (grafitizează oțelurile).

În limitele admisibile, siliciul îmbunătățește proprietățile mecanice ale oțelurilor, determinând creșterea rezistenței la rupere și a limitei de elasticitate (pentru $1\%\text{Si}$ – aceste proprietăți cresc cu circa 10 daN/mm^2) și produce mărirea stabilității la revenire a oțelurilor.

Influența manganului. Ca și siliciul, manganul provine din dezoxidarea oțelului în timpul elaborării. Conform diagramei de echilibru Fe-Mn (fig. 9.18), acest element prezintă o solubilitate în fierul α de circa $10\%\text{Mn}$. Manganul se dizolvă în cantitate apreciabilă în cementită, formând cementita aliată cu mangan $(\text{FeMn})_3\text{C}$. Manganul se combină și cu alte elemente chimice prezente în oțel, cum ar fi O, S, Si, formând incluziuni nemetalice.

Fig. 9.18. Diagrama sistemului Fe - Mn.



Fiind un element gamagen, pe măsura creșterii conținutului de mangan, temperatura de transformare alotropică a fierului γ coboară uneori sub temperatura de 0°C , restrângându-se astfel domeniul de existență al feritei α . Manga-

nul mărește rezistența mecanică și duritatea oțelului, micșorează forjabilitatea, favorizează obținerea de structuri grosolane și fibroase. La încălzire, cementita aliată cu mangan ($\text{FeMn})_3\text{C}$ se descompune rapid în austenită, determinând creșterea accentuată a grăunților de ferită γ . Datorită afinității mari față de sulf, manganul se folosește la desulfurarea oțelurilor; prin formarea MnS se elimină pericolul fragilizării oțelurilor.

Cantitatea de mangan este corelată cu cea de sulf prin relația:

$$\% \text{Mn} = 1,72\% \text{S} + 0,3.$$

Influența fosforului. Fosforul provine din minereurile folosite la elaborarea oțelurilor. Conform diagramei de echilibru Fe-P (fig. 9.19), fosforul prezintă solubilitate maximă în fier de 1,9%. Fosforul formează cu fierul două combinații chimice: Fe_3P și Fe_2P .

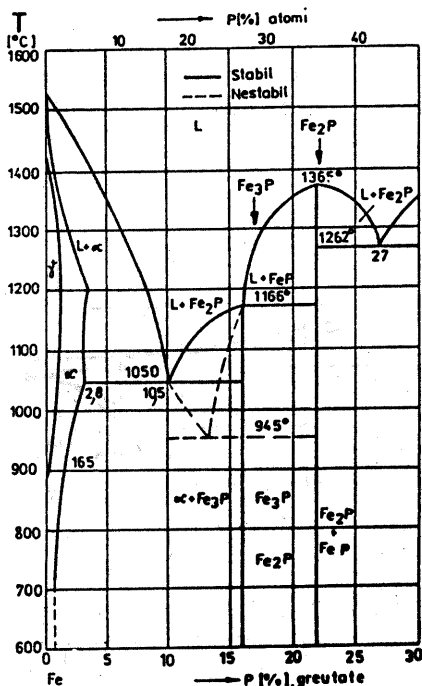


Fig.9.19. Diagrama sistemului Fe-P.

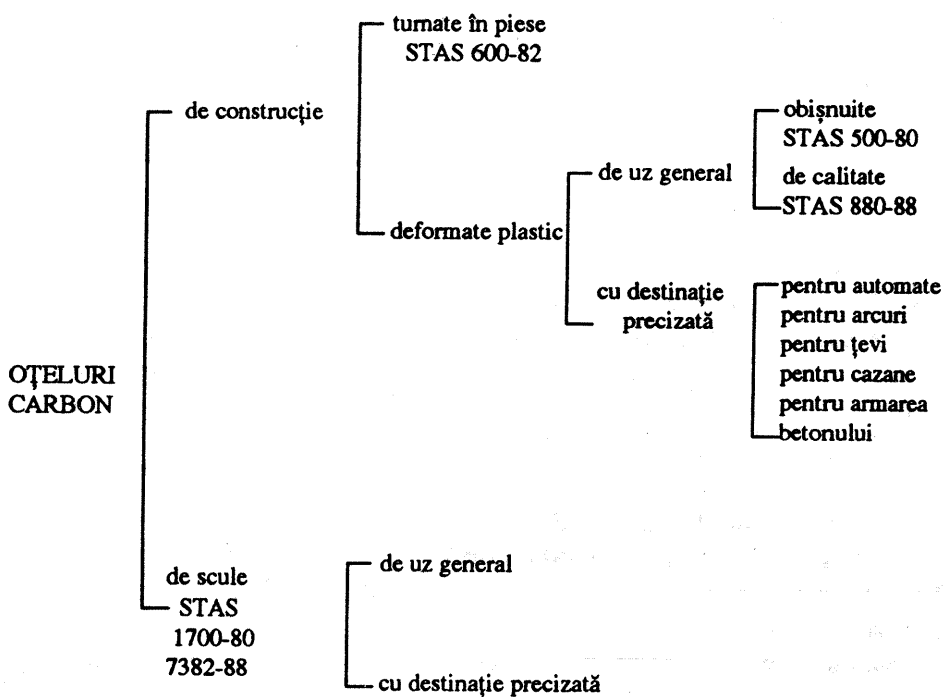
oțelurile rezistente la coroziune și în cele rezistente la uzură (el mărește rezistența la uzură prin durificarea feritei aliate cu fosfor).

Fierul cu compusul Fe_3P formează un eutectic la 10,5%P și 1050°C. Fosforul este un element dăunător în oțeluri; el scade plasticitatea și rezistența la rupere a oțelurilor, mărind însă duritatea lor și producând fragilitatea la rece. Fosforul produce o segregare zonală puternică. Fosforul micșorează sudabilitatea oțelurilor cu peste 0,17%C. Peste anumite concentrații (0,5%P), fosforul mărește rezistența oțelurilor la coroziune prin formarea unei pelicule aderente, și proteoare la suprafața acestora. El îmbunătățește simțitor prelucrabilitatea prin aşchiere prin efectul de sfărâmare a aşchiilor și prin calitatea superioară a suprafeței, motiv pentru care fosforul se admite în cantități mai mari în oțelurile pentru automate, pentru piulițe, în

9.4.3. CLASIFICAREA ȘI STANDARDIZAREA OȚELURILOR CARBON

Există mai multe criterii de clasificare a oțelurilor carbon: după structura de echilibru (hipoeutectoide, eutectoide și hipereutectoide); după procedeul de elaborare (de convertizor, oțeluri Martin, oțeluri de cuptor electric, de creuzet etc.); după metodele de obținere a semifabricatelor (oțeluri turnate sau oțeluri deformate plastic); după duritate, după destinație etc.

Cea mai importantă clasificare a oțelurilor este după destinație.



Oțeluri carbon de construcție turnate în piese. În STAS 600-82 sunt prevăzute 17 mărci de astfel oțeluri, simbolizate cu grupul de litere OT, urmat de un număr ce reprezintă rezistența minimă la rupere exprimată în N/mm^2 , și de cifrele 1, 2 sau 3, care înseamnă clasa de calitate, astfel: OT 400, OT 450, OT 500, OT 550, OT 600, OT 700.

Datorită pierderilor mici prin histerezis și permeabilității magnetice mari, oțelurile cu conținut foarte mic de carbon sunt destinate pentru turnarea pieselor și a miezurilor pentru motoare electrice. În acest caz, se impune următoarea condiție $(P+S)\% \leq 0,02...0,03\%$.

Oțelurile turnate având conținut mic de carbon (sub 0,25%C) au tenacitate bună și sunt folosite pentru turnarea pieselor solicitate la șoc. De asemenea, aceste oțeluri se utilizează la turnarea unor piese care lucrează în condiții de fricțiune, cum ar fi: roți de tracțiune, tăvălugi.

Oțelul cu conținut mediu de carbon (0,25...0,55C%) au fluiditatea considerabil mărită, fapt pentru care sunt utilizate la turnarea unei game largi de piese: roți dințate, volanți. Pentru aceste oțeluri se impune un conținut maxim de sulf, de 0,02...0,03%, iar conținutul de carbon este stabilit în funcție de rezistența mecanică impusă și de tratamentul termic care va fi aplicat.

Oțelurile cu conținut mare de carbon (0,55...2%C) sunt destinate turnării pieselor care lucrează în condiții de uzură abrazivă intensă fără solicitări puternice la șoc, cum ar fi: roți dințate, fălci de mori pentru măcinarea argilei, cărbunelui și a cuarțului.

Oțeluri carbon laminate pentru construcții, de uz general. Oțelurile carbon laminate obișnuite sunt obținute prin laminarea lingourilor, elaborate fără pretenții prea mari, în care elementele însoțitoare se află spre limitele superioare admise. Ele au preț de cost mai scăzut și proprietăți tehnologice bune (prelucrabilitate prin așchiere, capacitate de deformare plastică, sudabilitate). Caracteristicile lor mecanice răspund unei game largi de utilizare, cum ar fi: structuri metalice sau din beton armat pentru construcții civile, industriale, agrozoo-tehnice, poduri, turla, schele, șine de cale ferată, material rulant și rutier, piloni, stâlpi etc.

Rezistența la rupere a acestor oțeluri are valori situate între 310 și 710 N/mm², limita de curgere este de 240...360 N/mm², iar tenacitatea este garantată numai la temperaturi de până la -20° C.

În funcție de destinație, producătorul livrează aceste oțeluri cu rezistență mărită la coroziunea atmosferică, cu granulație mai fină și cu capacitate superioară de îndoire la rece.

Majoritatea produselor din oțeluri de uz general se livrează în stare laminată la cald sau forjată. O dată cu creșterea dimensiunilor produselor se constată scăderea caracteristicilor mecanice de rezistență, ca urmare temperaturii înalte de sfârșit de laminare și a reducerii vitezei de răcire.

Produsele cu grosimea sub 3 mm se obțin în general, prin operații de laminare sau tragere la rece, când efectul ecruisării determină creșteri substanțiale ale caracteristicilor mecanice de rezistență, respectiv micșorări ale caracteristicilor de plasticitate.

Oțelurile laminate obișnuite se grupează în clase de calitate (1; 1a; 1b; 2; 3 și 4), stabilite pe criteriul garanțiilor de compoziție chimică și de tenacitate. Produsele din clasele de calitate 3 și 4 au structură secundară fină care nu este obținută prin normalizare, ci printr-o laminare controlată care se termină de preferință sub punctul critic A_{r3} .

Simbolizarea acestor oțeluri cuprinde grupul de litere OL, care înseamnă oțel carbon de construcții laminat obișnuit, urmat de un grup de cifre care reprezintă rezistența minimă la rupere prin tracțiune, în daN/mm^2 . Aceste oțeluri se elaborează, în funcție de compoziția chimică și de proprietățile impuse, în stare calmată, necalmată și semicalmată. STAS 500 / 2-80 indică 10 mărci de oțeluri laminate obișnuite: OL30, OL32, OL34, OL37, OL42, OL44, OL50, OL52, OL60, OL70.

Aceste oțeluri sunt utilizate în mod curent în construcții metalice, la care nu se impun condiții de prelucrare termică, fapt pentru care ele nu sunt indicate pentru tratamente termice sau termochimice. Aceste oțeluri se marchează prin vopsire cu o singură culoare.

Oțelurile carbon de calitate și oțelurile carbon superioare sunt oțeluri carbon laminate, elaborate îngrijit, la care sunt garantate compoziția chimică și caracteristicile mecanice. Cantitatea de elemente însoțitoare este mai mică decât în oțelurile carbon obișnuite. Oțelurile carbon de calitate sunt destinate pentru piese tratate termic sau termochimic, utilizate în construcții de mașini, care sunt supuse unor solicitări mecanice mari. În funcție de procentul de carbon, aceste oțeluri pot fi pentru cementare (maximum 0,25%C) și pentru îmbunătățire (călire urmată de revenire înaltă) – cele care au 0,25%...0,65%C. Simbolizarea acestor oțeluri este formată din grupul de litere OLC, care înseamnă oțel carbon laminat de calitate, urmat de un număr – 10; 15,....,60 – care reprezintă proporția de carbon în sutimi de procente; de exemplu, oțelul OLC 50 conține 0,5%C, fiind deci un oțel de îmbunătățire. Dacă după grupul de cifre urmează litera X, simbolizarea indică mărci de oțeluri carbon superioare.

În oțelurile carbon de calitate sulful și fosforul sunt limitate la maxim 0,04%, iar în oțelurile superioare, aceste elemente nu trebuie să depășească 0,035%. Atât oțelurile carbon de calitate, cât și oțelurile carbon superioare se livrează sub formă de semifabricate (bare, profiluri, table, piese forjate etc.), în stare normalizată sau în stare îmbunătățită. STAS 880-88 indică următoarele mărci de oțeluri carbon de calitate și superioare: OLC 8, OLC 10, OLC 10 X, OLC 15, OLC 15 X, OLC 20, OLC 20 X, OLC 25, OLC 25 X, OLC 30, OLC 35, OLC 40, OLC 45, OLC 50, OLC 55, OLC 60. Rezistența la rupere a oțelurilor carbon de calitate este cuprinsă între 340 și 700 N/mm^2 , iar alungirea este de 14...31% .

Oțelurile carbon de calitate și superioare se utilizează în fabricarea de piese și organe de mașini cu solicitare mecanică medie și mare. Astfel oțelurile OLC 10, OLC 15, OLC 20 se folosesc la confecționarea de piese de dimensiuni mici, cementate sau cianizate, solicitate la uzură. Mărcile OLC 25, OLC 30, OLC 35, OLC 40 și OLC 45 se utilizează în stare normalizată sau îmbunătățită, pentru executarea de organe de mașini slab, mediu și puternic solicitate cum sunt: axe, buloane, șuruburile, roțile dințate, arborii drepți, arborii cotiți, axele cu came etc.

Mărcile OLC 50, OLC 55 și OLC 60 se recomandă a se utiliza în stare normalizată sau îmbunătățită pentru confecționarea unor piese puternic solicitate: roți dințate, arbori, bolțuri, cilindri de laminor, excentrice, bușe elastice precum și pentru diferite scule (calibre, șabloane, cuțite pentru tăiere la cald etc.).

Oțeluri carbon laminate pentru construcții, cu destinație precizată.
Oțeluri pentru automate (STAS 1350-89) sunt oțeluri laminate la cald sau trase la rece cu secțiune rotundă, pătrată sau hexagonală care au conținut mare de fosfor și sunt destinate prelucrării prin așchiere cu viteze mari, pe mașinile automate. Așchiile care se obțin sunt sfărâmicioase. Ele sunt simbolizate prin grupul de litere AUT (de la automate), urmat de un număr care indică conținutul mediu de carbon exprimat în sutimi de procente. Standardul indică cinci mărci de oțeluri pentru automate: AUT 9, AUT 12, AUT 20, AUT 30 și AUT 40 Mn, pentru care este specificată și prezența unei cantități sporite de mangan. Tot din această categorie face parte și oțelul OL 56 Pb care are un adaos mai mare de plumb în scopul sfărâmării așchiilor.

Oțeluri pentru arcuri (STAS 795-87). Simbolizarea oțelurilor carbon pentru arcuri este formată din grupul de litere OLC, urmat de un număr care indică conținutul mediu de carbon exprimat în sutimi de procente și de litera „A” (arc). În standard, sunt prevăzute mărcile: OLC 55A, OLC 65A, OLC 70A, OLC 75A, OLC 85A și OLC 90A; celelalte mărci fac referire la oțeluri aliate având aceeași destinație cu siliciu, crom și vanadiu, 40Si 17, 51Si 17A, 51VCr 11 A, 55 Si 17 A, 60 Cr Mn Si 12 A și 60 Si 17 A, având aceeași destinație. Cantitatea de carbon în aceste oțeluri variază între 0,40 și 0,9%C.

Oțeluri pentru țevi de uz general (STAS 8183-80). Sunt oțeluri destinate execuției țevelor de uz general pentru construcții și instalații. Simbolizarea lor este formată din grupul de litere OLT, care reprezintă oțeluri laminate pentru țevi, urmat de un număr care reprezintă rezistența minimă la rupere prin tracțiune, exprimată în daN/mm². Standardul indică următoarele mărci de oțeluri: OLT 35, OLT 45, OLT 55 și OLT 65. Procentul de carbon variază între 0,06 și 0,5%. Dacă simbolul este urmat de litera K sau R (de exemplu, OLT 35 K, OLT 45 K, OLT 35 R și OLT 45 R), oțelul este destinat pentru execuția de țevi pentru cazane și recipiente la temperaturi înalte (K) respectiv joase (R).

Oțeluri pentru cazane și recipiente care lucrează la presiunile și temperaturi ridicate (STAS 2883/3-88). Aceste oțeluri sunt simbolizate astfel: K 410, K 460 și K 510, 16 Mo 3, 16 Mo 5, 14 MoCr 10, 12 MoCr 22, 12 MoCr 50 și 12 V MoCr 10, din care numai K 410, K 460 și K 510 sunt oțeluri carbon, restul fiind oțeluri slab aliate cu siliciu, crom și molibden. Aceste oțeluri se livrează sub formă de table cu grosimi diferite. Se marchează prin vopsire cu trei dungii: extremele portocalii, iar cea din mijloc roșu, negru, etc. Sunt oțeluri cu limită de fluaj mare.

Oțeluri pentru recipiente sub presiune la temperaturi joase (STAS 2883/2-80). Aceste oțeluri simbolizate astfel: R 37, R44, R52, 9 Si Mn 16, 16 Si Mn 10, 10 Ni 35 și RV 510, din care doar R 37 este oțel carbon, restul fiind oțeluri aliate cu mangan, siliciu, nichel și aluminiu.

Oțeluri beton pentru armarea și precomprimarea betonului (STAS 438/1-88, STAS 6482-88) sunt oțeluri laminate la cald și apoi trefilate la rece având pe suprafața exterioară un profil neted sau profil periodic; ele se folosesc pentru armarea betonului în construcții de rezistență. Sunt prevăzute următoarele mărci de oțeluri: OB 37 – cu profil neted și PC 52, PC 60 – cu profil periodic. STAS 6482-88 indică două mărci de oțeluri folosite pentru precomprimarea betonului: SPB I și SPB II, care sunt sârme trase la rece.

Oțelurile carbon de scule sunt oțeluri destinate fabricării sculelor de mici dimensiuni pentru prelucrări la rece, care lucrează în condiții de solicitări ușoare. Ele fac parte din grupa oțelurilor superioare care conțin peste 0,6%C, și sunt caracterizate prin grad înalt de puritate.

Oțeluri carbon de scule cu destinație generală. Din aceste oțeluri se execută scule care trebuie să aibă o duritate mare și un miez tenace. Aceste oțeluri au simbolizarea formată din grupul de litere OSC (oțel carbon de scule) urmat de un număr care indică cantitatea de carbon în zecimi de procente. În STAS 1700-80, sunt prevăzute șase mărci de oțeluri carbon de scule: OSC 7, OSC 8, OSC 8 M, OSC 10, OSC 11 și OSC 13. Litera M indică conținut mare de mangan. După călire, aceste oțeluri prezintă duritate superficială de circa 62 HRC, călibilitatea lor fiind redusă (3...5 mm). Duritatea mare la exterior și tenacitatea superioară a miezului determină utilizarea acestor oțeluri la fabricarea sculelor rezistente la uzare și la șocuri. Astfel, din OSC 7 se fabrică ciocane, matrițe, dălți etc., din OSC 8 M se fabrică scule pentru prelucrarea lemnului (pânze de ferestrău și scule pneumatice, dălți pentru piatră etc.), din OSC 11 se fabrică filiere, burghie, matrițe etc., din OSC 13 se execută freze, filiere, brice, calibre, instrumente chirurgicale și pile (în ultimul timp, pilele se execută și din OLC 10 sau OLC 15 cementate).

CAPITOLUL 10

FORTE CENUȘII

Fontele cenușii sunt aliaje ale fierului cu carbonul în care reacțiile de la solidificare și răcire au avut loc în totalitate sau numai parțial în conformitate cu diagrama de echilibru stabil fier-grafit. În structura acestor fonte, este prezent grafitul ca fază nemetalică și care imprimă o culoare specifică suprafeței de rupere.

Din punct de vedere practic, fontele cu grafit reprezintă cele mai importante aliaje de turnare, fiind și cele mai ieftine.

10.1. DIAGRAMA DE ECHILIBRU A SISTEMULUI STABIL Fe - C_{grafit} . FAZE ȘI CONSTITUENȚI

Diagrama de echilibru termodinamic a sistemului stabil Fe-C_{grafit} corespunde liniilor de transformare trasate discontinuu în figura 9.4. Deosebirea dintre cele două sisteme Fe-Fe₃C și Fe-C_{grafit} se manifestă doar în domeniul fontelor, deci peste 2,08%C.

Punctele critice P', S', E', C' sunt deplasate spre stânga și în sus față de punctele critice P, S, E, C, datorită vitezei mici de răcire și prezenței siliciului ca element însoțitor alfa-gen și grafitizant, nelipsit din compoziția chimică a fontelor cenușii. Punctele D', F' și K' se află pe verticala de 100%C.

Reacțiile invariante din diagrama Fe-C_{grafit} sunt:

- reacția eutectică, prin care se formează eutecticul primar cu grafit al fontelor cenușii (izoterma E', C', F'): $L_{4,26\%C} \xrightarrow{1154^{\circ}C} A_{2,08\%C} + C_{grafit}$;

- reacția eutectoidă, prin care se formează eutectoidul cu grafit (izoterma P', S', K'): $A_{0,68\%C} \xrightarrow{738^{\circ}C} F_{\alpha_{0,0206\%C}} + C_{grafit}$. Această transformare implică și trecerea eutecticului cu grafit primar în eutectic cu grafit secundar.

Pe segmentele BC' și C'D' ale liniei lichidus cristalizează austenita, respectiv grafitul primar.

Fazele și constituenții diagramei Fe-C_{grafit} sunt: soluțiile solide ale fierului cu carbonul (ferita α și austenita), grafitul, eutecticul cu grafit și eutectoidul cu grafit.

Soluțiile solide sunt asemănătoare cu cele din sistemul Fe-Fe₃C, dar caracterizate prin alte limite maxime de solubilitate ale carbonului: pentru F_α punctul P' (0,0206%C la 738° C), pentru F_γ punctele S' (0,68%C la 738° C) și E' (2,08%C la 1154° C).

Grafitul este prezent sub patru forme: grafit primar, separat după segmentul C'D' al liniei lichidus; grafit eutectic separat împreună cu austenita, din fază lichidă (L_C) la nivelul izotermei E'C'F'; grafit secundar separat după curba E'S' din austenita suprasaturată în carbon; grafit eutectoid separat la nivelul izotermei P'S'K' din austenita de concentrație 0,68%C. Proprietățile fizico-mecanice ale grafitului sunt foarte scăzute: conductivitate termică și electrică mici, luciu metalic redus, rezistență mecanică nulă, plasticitate scăzută și duritate foarte mică; în schimb el are coeficient foarte mic de frecare și amortizează vibrațiile.

Eutecticul primar cu grafit este format din austenită și carbon grafit și provine din soluția lichidă, sau din descompunerea cementitei în austenită și carbon grafit la temperaturi sub 1154° C. Eutecticul secundar este format din perlită și grafit și există la temperaturi sub 738° C. La concentrația de 4,26%C în aliaje Fe-C_{grafit} structura este formată în totalitate din eutectic cu grafit. Eutecticul cu grafit este fragil, însă prezintă proprietăți foarte bune de turnare.

Punctul C' din diagrama de echilibru stabil împarte fontele cenușii în: fonte hipoeutectice (2,08...4,26%C), eutectice (4,26%C) și hipereutectice (4,26...6,67%C). Poziția punctul C' este influențată de viteza de răcire și de cantitatea de elemente însoțitoare.

10. 2. FORMAREA FONTELOR CENUȘII

Fontele cenușii au cea mai mare capacitate de amortizare a vibrațiilor, posedă proprietăți antifricțiune, rezistență bună la coroziune în medii corosive obișnuite, au prelucrabilitate bună prin așchiere și sunt aproape complet insensibile la efectul de crestătură care provoacă ruperea la oboseală a oțelurilor. Deși domeniul de extindere al fontelor cenușii este cuprins între 2,08 și 6,67%C, interes practic prezintă numai cele cu 2,4 până la 3,8%C care au rezistența mecanică mai mare.

Pentru formarea fontelor cenușii este necesar ca procesul de solidificare să fie condus astfel încât, fie și parțial, el să corespundă diagramei Fe-C_{grafit}. Există mai mulți factori care determină procesul de descompunere a cementitei ($Fe_3C \rightarrow 3Fe + C_{grafit}$), dar cei mai importanți sunt: compoziția chimică a topiturii, viteza de răcire și capacitatea de germinare a topiturii.

Compoziția chimică a topiturii este reprezentată prin existența elementelor grafitizante, dintre care cea mai mare importanță o are siliciul. Deoarece acțiunea grafitizantă a siliciului este comparabilă cu cea a carbonului, în abscisa diagramei din fig. 10.1 este indicată suma ponderată a acestor două elemente.

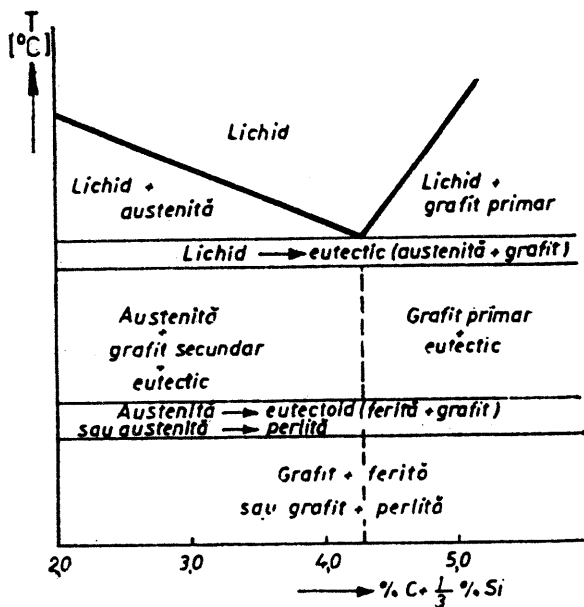


Fig. 10.1 Diagrama de echilibru fazic Fe-C-Si; sunt indicate transformările de fază care asigură structura secundară a fontelor cenușii.

S-a ținut cont că în sistemul ternar Fe-C-Si formarea amestecurilor mecanice bifazice, eutectic și eutectoid, nu are loc la temperatură constantă ci într-un interval de temperaturi. A fost luat în considerare și faptul că în funcție de acțiunea celorlalți factori grafitizanți și antigrafitizanți este posibil ca descompunerea eutectoidă a austenitei la răcire să se producă fie în sistemul stabil ($A \rightarrow F_{\alpha} + C_{\text{grafit}}$), fie în sistemul metastabil ($A \rightarrow F_{\alpha} + Ce = P$).

Este important de precizat că acțiunea factorilor grafitizanți sau antigrafitizanți în cursul procesului de solidificare decide dacă fonta va fi cenușie (va conține eutectic cu grafit) sau albă (va conține eutectic cu cementită).

În cursul transformărilor în stare solidă factorii grafitizanți vor influența natura masei metalice de bază din fonta cenușie; astfel, structura finală a fontei va fi perlitică dacă austenita se va descompune în ferită α și cementită sau va fi feritică dacă austenita se va descompune în ferită α și grafit.

Dependența dintre structura fontelor cenușii și procentul de carbon și de siliciu este dată de diagrama Maurer (fig. 10.2).

Se observă că, cu cât procentul de carbon și de siliciu crește, cu atât cantitatea de cementită scade, iar cantitatea de grafit crește. Dreptele din diagrama Maurer corespund ecuației $\%C+n\cdot\%Si=4,3$ și sunt trasate pentru bare din fontă cu diametrul de 30 mm turnate în forme de nisip uscat. Coeficientul n exprimă raportul dintre capacitatea grafitizantă a siliciului și cea a carbonului și corespunde pantei dreptelor:

$$(n = \operatorname{tg} \alpha).$$

Influența elementelor grafitizante asupra structurii fontelor cenușii poate fi evidențiată și prin diagrama Ghirșovici (fig. 10.3), în care curbele corespund ecuației hiperbolice $\%C (\%Si + \log R) = K(\text{const.})$, unde R reprezintă grosimea convențională a pereților piesei turnate și este dată de raportul $R = V/S$ (V - volumul piesei, S - suprafața piesei turnate).

O importanță deosebită asupra procesului de grafitizare la solidificare o prezintă viteza de răcire. În figura 10.4 este prezentată diagrama structurală (diagrama Maurer) care ia în considerare atât acțiunea grafitizantă a carbonului și siliciului, dar și acțiunea grafitizantă a vitezei de răcire lentă (exprimată în abscisă prin micșorarea vitezei de răcire la creșterea grosimii de perete a piesei turnate).

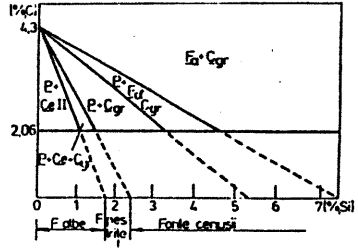


Fig. 10.2. Diagrama Maurer.

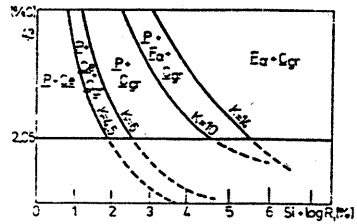


Fig. 10.3. Diagrama Ghirșovici.

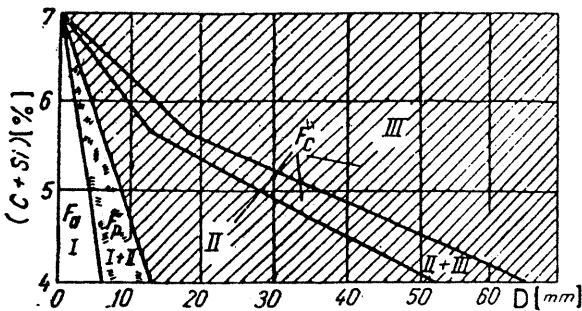


Fig. 10. 4. Corelația structură-compoziție chimică-masivitate (diametrul epruvetelor) reprezentată pe o diagramă structurală:

I-fontă albă; I+II-fontă pestriță; II-fontă cenușie perlitică; II+III-fontă cenușie ferito-perlitică; III-fontă cenușie feritică.

Deși o asemenea diagramă este incompletă, deoarece nu ia în considerare totalitatea factorilor care determină gradul de grafitizare, ea este utilă practic, întrucât permite ca în funcție de grosimea piesei să se ajusteze compoziția topiturii prin modificarea conținutului de siliciu.

Capacitatea de germinare a topiturii influențează în special formarea grafitului eutectic prin crearea condițiilor de germinare omogenă sau eterogenă.

Astfel, la compoziție chimică și viteză de solidificare identice, două fonte lichide similare pot forma structuri de solidificare diferite din punctul de vedere al cantității, dimensiunilor și distribuției cristalelor de grafit. Aceste influențe ereditare sunt exercitate de prezența oligo-elementelor, care pot modifica condițiile de germinare acționând asupra tensiunilor superficiale sau prin crearea de particule solide în suspensie care reprezintă suprafețe suport pentru germinarea eterogenă. În același sens influențează și unele elemente introduse în mod special ca modificatori.

10.3. COMPOZIȚIA CHIMICĂ A FONTELOR CENUȘII

Fontele industriale cu 2,4...3,8% C conțin numeroase elemente chimice, compoziția lor fiind complexă.

Aceste elemente din compoziția fontelor pot fi elemente însoțitoare de bază (Si, Mn, P și S) sau impurități (Ti, As, Pb, Bi, Sb etc.). Ele pot fi puternic grafitizante, destabilizând cementita (Al, C, Si, T, Ni, Cu), slab grafitizante (P, Co), puternic antigrafitizante (S, Cr, V, Mn, Te, Mg, Ce, B) care se dizolvă în cementită și o stabilizează, și elemente slab antigrafitizante (Zr, Nb, W, Mo).

Carbonul este element chimic de bază, cu efect garnagen și grafitizant. Se găsește în compoziția fontelor industriale obișnuite (hipoeutectice) cu un conținut total de carbon $C_T = 2,4...3,8\%$. Cu cât cantitatea de carbon crește, cu atât crește și cantitatea de grafit.

Siliciul este elementul chimic cel mai important în fontele cenușii după fier și carbon; el este un element tipic grafitizant. Siliciul, ca și viteza mică de răcire, contribuie la obținerea unui grafit lamelar grosolan, care imprimă fontelor proprietăți mecanice slabe. Conținutul de siliciu în fontele cenușii variază între 0,5 și 3,5 %, fiind corelat cu viteza de răcire și cu prezența celorlalte elemente; astfel $Si_{min} = 1,5\%$ pentru $C_{max} = 3,8\%$ și $Si_{max} = 2,5\%$ pentru $C_{min} = 2,8\%$.

De asemenea, siliciul influențează și structura masei metalice de bază; creșterea cantității de siliciu accentuează gradul de descompunere a cementitei, măbind cantitatea de ferită α în fonte. În general, siliciul diminuează proprietățile mecanice, dar îmbunătățește turnabilitatea. Prezența lui în fonte face posibilă folosirea unei viteze de răcire mai mari în timpul solidificării și după solidificare.

Manganul, fiind un element anigrifitizant, reduce cantitatea de grafit în fonte favorizând, la fel ca și viteza de răcire, obținerea unei fonte albe. Manganul ajută la desulfurarea și la dezoxidarea fontelor. În general, manganul are acțiune negativă asupra caracteristicilor fontelor cenușii: mărește contracția fontelor la solidificare, micșorează fluiditatea, înrăutățind turnabilitatea și mărește considerabil fragilitatea fontelor; de aceea conținutul de mangan în fontele cenușii este de 0,5...1%.

Sulfur, ca și manganul este un element antigrifitizant. Sulfur este puternic dăunător fontelor cenușii; el micșorează fluiditatea, mărește contracția favorizând formarea crăpăturilor la răcire, mărește duritatea și fragilitatea fontelor cenușii. Se admite un conținut de sulfur cuprins între 0,1 și 0,15%.

Fosforul. Prezența fosforului nu influențează în nici un fel grafitizarea, ci numai structura masei metalice de bază prin apariția eutecticului fosforos ($F_{\alpha} + Fe_3P + Fe_3C$), numit steadită, dur și fragil (fig. 10.5.).

Fosforul îmbunătățește fluiditatea, scade punctul de fuziune, micșorează contracția și mărește tendința de formare a segregațiilor, însă scade mult proprietățile de rezistență ale fontelor cenușii. Din acest motiv, din fontele cenușii cu fosfor se execută obiecte de artă (statui, ornamente etc.), armături industriale etc. Dacă conținutul de fosfor depășește 0,6%, eutecticul fosforos distribuit inițial interdendritic va trece în formă de rețea continuă, fiind foarte dăunător proprietăților mecanice.

Aluminiul, deși este un element puternic grafitizant, nu este utilizat în acest scop, datorită influenței sale nefavorabile asupra proprietăților de turnare ale fontelor. Se utilizează însă pentru acțiunea favorabilă exercitată asupra proprietăților fizico-mecanice.

Nichelul și cuprul au acțiune grafitizantă modestă la solidificare, dar sunt utilizate ca elemente de aliere în fonte datorită influenței lor asupra proprietăților masei metalice de bază. Se admit conținuturi de 1...3%Cu, respectiv până la 1,5%Ni.

Întrucât unele elemente chimice însoțitoare din fonte au acțiune grafitizantă și altele au acțiune antigrifitizantă, s-au stabilit indicatori generali care permit aprecierea efectului lor printr-o acțiune unică. S-a comparat acțiunea elementelor chimice cu efectul carbonului, introducându-se două mărimi adecvate: conținutul de carbon echivalent C_e și gradul de saturație în carbon S_c , definite prin relațiile:



Fig. 10.5. Eutecticul fosforos (steadită) într-o fontă cenușie perlitică (insule albe cu margini dantelate și aspect punctiform).

$$C_e = \%C + 0,3(\%Si + \%P) - 0,03\%Mn + 0,4\%S + 0,07\%Ni + 0,05\%Cr + 0,074\%Cu + 0,25\%Al \quad (10.1)$$

și

$$S_c = \%C \cdot (4,26 - 0,31\%Si - 0,27\%P) \cong \%C[4,26 - 0,3(\%Si + \%P)] \quad (10.2)$$

La fontele hipoeutectice: $C_e < 4,26\%$, la cele eutectice $C_e = 4,26\%$ și la hipereutectice $C_e > 4,26\%$ respectiv $S_c < 1$, $S_c = 1$ și $S_c > 1$. Îmbunătățirea caracteristicilor mecanice ale fontelor cenușii se poate realiza prin finisarea și uniformizarea grafitului, aspect posibil prin adăugarea elementelor de aliere, prin aplicarea tratamentelor termice și termochimice, prin turnarea centrifugală, prin vibrarea pieselor în timpul turnării etc.

10.4. STRUCTURA FONTELOR CENUȘII

Structura fontelor cenușii depinde de modul în care este distribuit carbonul între starea liberă (C_{grafit}) și cea legată. În fonte, carbonul se poate afla în stare legată formând cu fierul compusul chimic Fe_3C (cementita) – C_{leg} , sau dizolvat în fierul α , formând soluția solidă ferită α – C_{sol} . Dacă $C_{leg} \leq C_S = 0,77\%$, atunci el se va regăsi numai în cementita din perlită; dacă $C_S < C_{leg} < C_T$ atunci el se va regăsi atât în cementita din perlită, cât și sub formă de cementită liberă (în fontele peștițe).

Prin urmare, cantitatea totală de carbon C_T din structura fontelor poate fi determinată cu relația:

$$C_T = C_{leg} + C_{sol} + C_{grafit} = C_{mb} + C_{grafit} \quad (10.3)$$

în care $C_{mb} = C_{leg} + C_{sol}$ reprezintă carbonul masei metalice de bază.

În funcție de raportul reciproc dintre aceste forme ale carbonului se disting:

– fonte albe pentru care $C_{grafit} = 0$ iar $C_T = C_{leg} + C_{sol}$; deoarece $C_{sol} < 0,01\%$ rezultă că practic tot carbonul se găsește sub formă legată ($C_T \approx C_{leg}$), iar grafitul lipsește (fig. 10.6 și fig. 10.7);

– fonte peștițe pentru care $C_{grafit} \approx (0,3 \dots 0,5) C_T$, iar $C_{leg} < C_S < C_T$; ele prezintă în structură atât ledeburită cât și grafit, având caracter de tranziție între fontele albe și cele cenușii (fig. 10.8);

– fonte cenușii pentru care: $C_{grafit} = C_T - (C_{leg} + C_{sol})$, iar $C_{leg} \leq C_{sol} < C_T$;

– dacă $C_{mb} \approx C_{sol} \approx 0,01\%$, fonta cenușie are masa metalică de bază feritică (fig. 10.9), iar $C_{grafit\ max} \approx C_T$;

– dacă $C_{sol} < C_{mb} < C_S$; $C_{leg} < C_{grafit} < C_S$, fonta cenușie are masa metalică de bază ferito-perlitică (fig. 10.10).

– dacă $C_{mb} = C_S = 0,77\%$, $C_{grafit} = C_T - C_S$, fonta cenușie are masa metalică de bază perlitică (fig. 10.11);

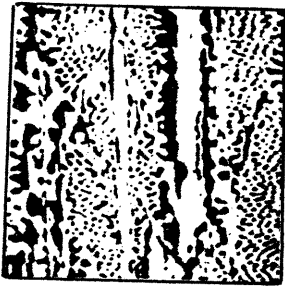


Fig. 10.6. Fontă albă hipereutectică.



Fig. 10.7. Fontă albă perlito-cementitică.



Fig.10.8. Fontă pestriță perlitică.



Fig.10.9. Fontă cenușie feritică.



Fig.10.10. Fontă cenușie ferito-perlitică.



Fig.10.11. Fontă perlitică.

Se constată că masa metalică de bază a fontelor cenușii este asemănătoare oțelurilor carbon, putând fi feritică, perlitică sau ferito-perlitică. Structura masei de bază poate fi influențată prin compoziție chimică, viteză de răcire la solidificare, tratamente termice.

Răcirea lentă acționează ca un factor grafitizant, deplasând structura masei de bază spre cea feritică, în timp ce viteza mare de răcire va crea condiții formării unei structuri perlitice. Prin tratamente termice este posibilă creșterea cantității de perlită și finisarea ei sau formarea constituenților de tranziție în afară de echilibru.

Alături de masa metalică de bază, grafitul reprezintă un factor structural cu rol decisiv în asigurarea calității fontelor cenușii. Din acest punct de vedere, grafitul este caracterizat prin: cantitate, formă, mărime și distribuție.

Cantitatea (suprafața efectiv ocupată) de grafit depinde de carbonul total (C_T) al fontei, dar mai ales de ponderea carbonului liber (C_{grafit}) care ar trebui să aibă valori minime (din considerente legate de turnabilitate se adoptă $C_T = 2,4 \dots 2,8\%$).

Suprafața ocupată de grafit se apreciază prin compararea structurilor reale (analizate la o mărire de 100:1) cu etaloanele G_2 , G_4 , G_6 , G_{10} , G_{12} (STAS 6906-75) care corespund la 2, 4, 6, 10 și respectiv 12% suprafață ocupată de grafit. Cantitatea de grafit prezentă în fonte poate fi apreciată prin raportul:

$$g = \frac{C_{grafit}}{C_T} \cdot 100, [\%] \quad (10.4)$$

numit grad de grafitizare. Pentru fontele cenușii poate fi utilizată și relația:

$$g = 2 - \frac{C_{leg}}{C_S} \quad (10.5)$$

La fontele albe $C_{grafit} = 0$, deci $g = 0$; la fontele pestrițe $0 < g < 1$; la fontele cenușii $1 \leq g \leq 2$ (la fontele perlitice $C_{leg} = C_S$, deci $g = 1$; la fontele feritice $C_{leg} \ll C_S$, deci $g = 2$).

Forma grafitului reprezintă cel mai important criteriu de clasificare a acestei incluziuni nemetalice, caracterizând gradul de compactitate a separărilor de grafit, respectiv gradul de creștere a masei de bază și procesul de formare a concentratorilor de tensiuni interne.

În funcție de compoziția chimică a fontei, de factorii tehnologici de turnare (temperatura de supraîncălzire, temperatura de turnare, natura formei în care se toarnă, dimensiunile pereților piesei, viteza de răcire etc.), grafitul se poate afla sub diverse forme: grafit lamelar grosolan (fig. 10.12), grafit lamelar fin (fig. 10.13), grafit lamelar cu tendință de dispunere în rețea (fig. 10.14), grafit lamelar cu dispunere în rozete (fig. 10.15), grafit interdentictric (fig. 10.16), grafit în formă de cuiburi – specific fontelor maleabile (fig. 10.17.) și grafit sub formă sferoidală – specific fontelor nodulare (fig. 10.18).



Fig. 10.12. Grafit lamelar grosolan.



Fig. 10.13. Grafit lamelar fin.



Fig. 10.14. Grafit lamelar în rețea.



Fig. 10.15. Grafit în rozete.



Fig. 10.16. Grafit interdendritic.



Fig. 10.17. Grafit în cuiburi.

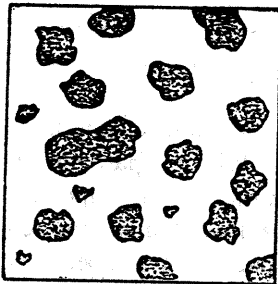


Fig. 10.18. Grafit nodular.

Forma separărilor de grafit poate fi caracterizată prin raportul dintre lungimea separărilor și grosimea acestora; astfel:

- $l/d > 50$ corespunde lamelelor lungi (filamente) cu vârfuri ascuțite, fiind specifice fontelor cenușii obișnuite (F_c);
- $l/d = 25 \dots 50$ corespunde lamelelor cu vârfuri rotunjite, specifice fontelor modificate cu grafit lamelar;
- $l/d = 2 \dots 10$ corespunde grafitului vermicular, specific fontelor cenușii modificate (F_{gv});
- $l/d = 1,5 \dots 2$ corespunde grafitului modificat în formă de cuiburi, specific fontelor cenușii maleabile (F_m);
- $l/d \approx 1$ corespunde grafitului modificat în formă de noduli, specific fontelor cenușii cu grafit nodular (F_{gn}).

Mărimea separărilor de grafit influențează proprietățile mecanice ale fontelor cenușii. Astfel, pentru lamelele de grafit se admite o lungime medie de 250 μm . Nodulii de grafit au diametrul de 10...100 ori mai mic decât lungimea lamelelor, ocupând suprafețe mult mai reduse la aceeași cantitate.

Distribuția grafitului lamelar este stabilită conform STAS 6906-75 în nouă tipuri de repartiții, cuprinse între Gr_1 ... Gr_9 . Modul de repartiție a separărilor de grafit lamelar influențează proprietățile de utilizare a fontelor cenușii.

Influența grafitului asupra proprietăților fontelor cenușii. Prezența grafitului modifică toate proprietățile fizico-mecanice și tehnologice ale fontelor, nu numai prin cantitatea sa, ci și prin formă, mod de repartizare, dimensiuni și orientare.

Proprietăți fizice. Grafitul micșorează temperatura de fuziune a fontelor: cu cât cantitatea de grafit dizolvat în topitură crește, cu atât temperatura de topire a fontelor cenușii scade apropiindu-se de temperatura de sfârșit de topire a fontelor albe (1147° C).

Grafitul fiind un element ușor ($\gamma = 2,22 \text{ kg/dm}^3$) produce scăderea greutateii specifice a fontelor. De asemenea grafitul micșorează conductivitatea termică și electrică a fontelor, și reduce luciul metalic.

Proprietăți mecanice. Asupra proprietăților mecanice, grafitul are o influență net defavorabilă, deoarece prezența lui micșorează secțiunea portantă a pieselor.

Rezistența la rupere prin tracțiune a fontelor cenușii este mult mai mică decât a oțelurilor. Forma și modul de repartizare a grafitului au de asemenea influență hotărâtoare asupra rezistenței la rupere. Astfel, forma lamelară, cu distribuție neuniformă este cea mai dăunătoare rezistenței mecanice, datorită faptului că slăbește mult compactitatea și coeziunea între volumele din masa fontei. Cele mai bune însușiri le va avea fonta în care grafitul ocupă o suprafață minimă, fiind sub formă de filamente izolate, mici și uniforme distribuite, în curburi sau sub formă de noduli. Limita de curgere, alungirea, rezistența la încovoiere și la răsucire a fontelor cenușii au valori mici. Asupra rezistenței la rupere prin compresiune și asupra durității, grafitul nu are o influență considerabilă. Toate aceste proprietăți sunt determinate în cea mai mare măsură de structura bazei metalice a fontelor.

Principalele proprietăți mecanice ale fontelor cenușii, în comparație cu oțelurile, sunt date în tabelul 10.1.

Rezistența la uzare a fontelor cenușii este superioară oțelurilor, deoarece grafitul are rol de lubrifiant. Rezistența la oboseală a fontelor cenușii este foarte mică, mai ales când grafitul este lamelar cu vârfuri ascuțite, deoarece lamelele de grafit se comportă ca niște microfisuri care se constituie în amorse de distrugere prin oboseală a fontelor. Fontele cenușii posedă capacitate foarte mare de amortizare a vibrațiilor.

Tabelul 10.1

Proprietățile mecanice comparative ale fontelor și oțelurilor

Aliajul Fe-C	R [N/mm ²]	R _{p 0,2} [N/mm ²]	A ₅ [%]	HB [daN/mm ²]	KCU [daJ/cm ²]
Fontă feritică (Fc 200)	200	–	0,5	156-285	–
Fontă perlitică (Fc 350)	350	–	0,5	207-351	–
Fontă maleabilă (Fmn 370)	370	210	14	150	–
Fontă nodulară feritică (Fgn 400-12)	400	280	12	150-200	2,8
Fontă nodulară perlitică (Fgn 600-2)	600	400	2	210-280	1,5
Fier tehnic	350	210	30	80	20
Oțel carbon normalizat (OLC 25)	460	280	24	170	–
Oțel carbon îmbunătățit (OLC 45)	660	400	17	–	6
Oțel cu perlită globulară (1% C)	560	320	30	–	–
Oțel aliat îmbunătățit (1% C)	1750	1400	1	200	–

Proprietăți tehnologice.

Turnabilitatea. Grafitul are o influență favorabilă asupra turnabilității; el micșorează contracția, mărește fluiditatea și scade temperatura de topire a fontelor.

În timpul solidificării, fontele cenușii își măresc volumul datorită formării grafitului și acest lucru contribuie la umplerea completă a formei de turnare, asigurând reproducerea fidelă a modelului.

Sudabilitatea. Grafitul micșorează sudabilitatea fontelor cenușii. Fontele cenușii sunt mai greu sudabile decât oțelurile, însă mai ușor sudabile decât fontele albe.

Așchiabilitatea. Grafitul înrăutățește așchiabilitatea fontelor. Fontele cenușii se așchiază mai greu decât oțelurile, cu o viteză de așchiere mică, folosindu-se numai scule armate cu plăcuțe dure din carburi metalice, obținându-se o calitate a suprafeței inferioară.

Deformabilitatea. Datorită prezenței grafitului, fontele cenușii sunt materiale fragile care nu pot fi deformate plastic la rece sau la cald; ele se prelucrează numai prin turnare și așchiere. Fontele cenușii sunt materiale puțin sensibile la defectele de suprafață (crestături, creșteri brusce de la un diametru la altul etc.) deoarece ele conțin un număr mare de „defecte interioare“ cauzate de prezența grafitului.

Datorită prețului de cost scăzut, a turnabilității bune, a rezistenței mari la uzare și a capacității deosebite de a amortiza vibrațiile și oscilațiile de rezonanță, fontele cenușii se utilizează în cele mai diverse domenii ale tehnicii: batiuri de mașini-unelte, corpuri de agregate, cutii de viteză, arbori cotiți, axe cu came, cămăși de cilindri etc.

10.5. FONTELE CENUȘII PENTRU TURNARE

Fontele pentru turnarea pieselor sunt fonte mecanice (de a doua fuziune) obținute prin retopirea fontei de furnal cu adaosuri de fier vechi, deșeuri de fontă, feroaliaje și cu fundanțe (în principal calcar) în scopul reglării compoziției chimice și a purității. Ele sunt fonte nealiate care conțin: 0,3...3,5%Si; 0,1...1,5%Mn; max. 0,2%P și elemente însoțitoare Ni, Cr, Al – maximum 0,1% fiecare, Mo, V, Ti, W, Cu, Sn, Sb – maximum 0,05% fiecare.

10.5.1. FONTELE CENUȘII OBIȘNUITE PENTRU TURNĂTORIE

Sunt fonte cenușii cu grafitul lamelar nemodificat, folosite pentru turnarea de piese pentru construcția de mașini, reprezentând 70% din totalul materialelor metalice turnate. Simbolul acestor fonte este format din grupul de litere Fc, urmat de valoarea rezistenței minime la rupere prin tracțiune, în N/mm^2 , determinată pe epruvete cu diametrul de 30 mm. Sunt standardizate 7 mărci de fonte, conform STAS 586-82, care sunt prezentate în tabelul 10.2.

Tabelul 10.2

Caracteristicile mecanice și structura fontelor cenușii cu grafit lamelar

Marca fontei	R [N/mm ²]	σ_f [N/mm ²]	HB	Structura	Utilizarea
Fc 100	100	–	100-150	$F_a + P + C_{gr}$	Piese cu rezistență mică
Fc 150	150	290	140-190	$P + F + C_{gr}$	
Fc 200	200	350	170-210	$P + F_{urme} + C_{gr}$	Piese cu rezistență medie
Fc 250	250	410	180-240	$P_{fina} + C_{gr,fn}$	
Fc 300	300	470	200-260	$P_{sorbicid} + C_{gr,fn}$	Piese cu rezistență mecanică mare
Fc 350	350	530	210-280	$P_{sorbicid} + C_{gr,fn}$	
Fc 400	400	590	230-300	$P_{sorbicid} + C_{gr,fn}$	

Se observă că rezistența la rupere prin încovoiere este cu 50...95% mai mare decât rezistența la rupere prin tracțiune; pe măsura micșorării conținutului de carbon, siliciu, sulf și fosfor din fonte, crește rezistența la rupere, iar perlita și carbonul grafit sunt din ce în ce mai fine. În fontele Fc250, Fc300, Fc350 și Fc400 este posibilă apariția cementitei libere și a grafitului distribuit interdendritic.

Aceste fonte conțin: 2,8...3,6%C;1,2...2,5%Si;0,2...1%Mn;0,1...0,65 % P; 0,03...0,15%S. Au, în general proprietăți mecanice scăzute care depind de compoziția chimică, de proporția de grafit și de viteza de răcire: $R_m=100...450\text{N/mm}^2$, $HB = 100...300 \text{ daN/mm}^2$, $A=1,2\%$.

Abaterile de la rezistența mecanică (ΔR) și de la duritate (ΔHB) caracteristice unei mărci de fontă sunt funcție de viteza de răcire sau de grosimea pereților pieselor, astfel :

$$\Delta R = 12,7 \cdot \left(\frac{A}{V}\right) - 17,8 \text{ [N/mm}^2\text{]} \quad \text{și} \quad \Delta HB = 40 \cdot \left(\frac{A}{V}\right) - 56 \text{ [daN/mm}^2\text{]} , \quad (10.6)$$

unde: A este suprafața totală a piesei; V – volumul său.

Modulul de elasticitate al acestor fonte depinde de proporția de grafit conform relațiilor :

$$E = 13\,200 - 7\,330 (\%C_{gr} - 2,3) \text{ [daN/mm}^2\text{]} \quad \text{pentru } C_{gr} > 2,3\%$$

și

$$E = 21\,000 - 3\,391 \cdot \%C_{gr} \text{ [daN/mm}^2\text{]} \quad \text{pentru } C_{gr} < 2,3\% .$$

Aceste fonte au foarte bune proprietăți de turnare: fluiditate foarte bună, care crește cu cât compoziția fontei se apropie de cea eutectică, contracție bună (0,7...1,3 %), care crește o dată cu creșterea conținutului de carbon.

10.5.2. FONTELE MODIFICATE

Prin fonte modificate se înțeleg toate categoriile de fonte cenușii care prezintă o altă formă de grafit decât cea lamelară, rezultat al dirijării procesului de solidificare cu ajutorul unor măsuri tehnologice sau prin adaosuri de elemente grafitizante.

Se știe că proprietățile mecanice ale fontelor sunt cu atât mai bune cu cât suprafața ocupată de grafit este mai mică, cu cât grafitul este mai fin, mai uniform distribuit și mai izolat.

Prezența unui număr mare de germeni străini de cristalizare sub formă de particule solide fine, nedizolvate în masa lichidă a fontei, determină creșterea vitezei de germinare ceea ce favorizează obținerea unui grafit mărunț.

Din punctul de vedere al formei grafitului, se deosebesc trei categorii de fonte modificate: cu grafit lamelar, cu grafit vermicular și cu grafit nodular.

Fontele modificate cu grafit lamelar se obțin prin adăugarea în oală, înainte de turnare, sau în jetul de turnare a unei cantități mici (maximum 0,2...1%) de ferosiliciu și silicocalciu – ca modificatori și adaosuri minore de Ba, Zr, Al, Ti – ca elemente de aliere. În timp ce elementele de microaliere modifică structura și proprietățile masei metalice a fontei aliindu-se cu aceasta,

modificatorii acționează asupra dimensiunii și repartiției grafitului fără a se alia cu constituenții fontei. Prin combinare cu oxigenul și cu alte elemente dizolvate

în fonta lichidă se formează compuși chimici (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiN , ZrN , AlN , TiC , ZrC) care rămân în suspensie în masa lichidă, constituindu-se în germeni străini de cristalizare.



Fig.10.19. Fontă perlitică modificată cu grafit fin.

În urma modificării cu aceste substanțe se obțin fonte cu structura perlitică, fără cementită liberă și cu eutectic fosforos în cantitate mică și izolat; grafitul este sub formă lamelară cu vârfurile rotunjite, foarte fin, izolat, uniform distribuit (fig. 10.19).

Compoziția chimică a acestor fonte care asigură un efect modificador maxim este: 2,8...3,2%C; 1...1,5%Si; 0,7...1,1%Mn; max.0,1%P; la un grad de eutecticitate $G_{eut.}=C_x/C_{eut.}=0,75...0,85$, unde C_x este conținutul de carbon al fontei, iar $C_{eut.}$ - conținutul de carbon al eutecticului.

Caracteristicile mecanice superioare ($R_m=250...500\text{N/mm}^2$, duritatea cuprinsă între 170 și 270 HB și tenacitate mare) fac ca aceste fonte să fie frecvent utilizate în construcția de mașini-unelte și a motoarelor cu ardere internă. Fontele cenușii de mare rezistență cu grafit lamelar fin Fc300, Fc350 și Fc400 se obțin numai prin modificare.

Fontele modificate cu grafit vermicular conțin grafit vermicular distribuit într-o masă de bază predominant feritică, creșterea cantității de perlită fiind posibilă prin aliere cu Ni, Cu, Mn, Sn etc. sau prin normalizare. Se utilizează simultan modificatori nodulizanți, ca Mg, Ce, Y și antinodulizanți, cum sunt: Ti, Al, Sb, Sn etc.

Compoziția chimică a acestor fonte este: 3,4...3,8%C; 2...3%Si; 0,1...1%Mn; max. 0,08%P și max. 0,05%S. Modificarea se face la 1400...1450°C după o supraîncălzire la 1450...1550°C. Aceste fonte au proprietăți foarte bune de turnare și tendința scăzută de formare a crăpăturilor.

Fontele modificate cu grafit vermicular au caracteristici mecanice superioare: $R_m = 300...650\text{ N/mm}^2$; HB = 120...280; $E = 12000...17000\text{ daN/mm}^2$; $A_5 = 1...10\%$. Ele posedă rezistență mare la oxidare și la șoc termic, etanșeitate bună, așchiabilitate mare și capacitate de amortizare a vibrațiilor $(4...7)10^4$ cuprinsă între fontele cu grafit lamelar și fontele nodulare. Se folosesc la turnarea formelor metalice, a lingotierelor, a componentelor de motoare termice, armăturilor industriale, a pieselor filetate etc.

Fontele modificate cu grafit nodular sunt fonte la care carbonul se separă sub formă de globule sau noduli.

Compoziția chimică de bază a fontelor supuse modificării, în vederea obținerii grafitului nodular, se încadrează în limitele: 3,4...3,8% C; 1,5...3% Si; 0,1...1,2% Mn; 0,1% P_{max}; 0,05% S_{max}; S_c = 0,9...1,1; 4...4,7% C_e.

Pentru a diminua efectul antigrafitizant al magneziului (component modificador de bază) este necesar ca fontele supuse nodulizării să prezinte suma C+Si ≥ 5%.

Când se cer și proprietați de turnare bune, se supun modificării fonte cu grad de saturație în carbon 0,95...1,03% S_c, care posedă fluiditate mare, contracție scăzută etc, dar care conduc la proprietați mecanice mai reduse, R_m=250...300 N/mm².

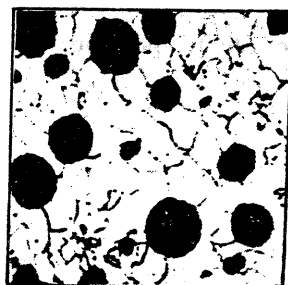
În compoziția chimică a modifcatorilor utilizați pentru modificarea fontelor cenușii cu grafit lamelar intră trei grupe de elemente: – elemente de bază, sau purtătoare, care servesc ca bază pentru fabricarea modifcatorilor cum sunt: Si, Ni, Fe etc.; – elemente modifcatoare, care asigură efectul modifcator propriu-zis, cum ar fi Ca, Sr, Ba, Mg, Ce, La; – elemente ajutătoare, care pot avea drept scop stimularea germinării grafitului (Al, Ti, B, Zr, C) sau favorizarea păstrării perlitului (împiedicarea descompunerii totale a cementitei) în special în cazul fontelor cu grad mare de saturație în carbon ridicat (Cu, Sn, Mn, Sb, Cr).

Compoziția chimică a modifcatorilor folosiți în mod curent este formată din: Si, Ni, Cu – elemente purtătoare; Mg, Ca, Ce – elemente modifcatoare; Ti, B, Al, N – elemente ajutătoare. Pentru a diminua efectul antigrafitizant al magneziului este necesar ca fontele supuse modificării să prezinte suma C+Si ≥ 5%.

Masa metalică de bază a fontelor cu grafit nodular variază între 100% ferită și 100% perlită.



a



b

Fig.10.20. Fonte cu grafit nodular :

a - ferito-perlitică; b - feritică.

Forma sferoidală a grafitului (fig. 10.20) este cea mai avantajoasă, deoarece posedă o suprafață minimă la aceeași cantitate de grafit, nu dă efect de pană (microfisuri) și nu se întretaie, ceea ce determină obținerea unor proprietați mecanice superioare, apropiate de cele ale oțelurilor.

Fontele cu grafit nodular se simbolizează conform STAS 6071-82 prin grupul de litere Fgn, urmat de două grupe de cifre care indică rezistența minimă la rupere prin tracțiune, în N/mm^2 , respectiv alungirea minimă, în%.

Exemplu: Fgn 400-12 reprezintă o fontă cu grafit nodular, cu 400 N/mm^2 rezistență minimă la rupere prin tracțiune și cu 12% alungirea.

Există opt mărci de fonte cu grafit nodular conform tabelului 10.3.

Tabelul 10.3.

Fonte modificate cu grafit nodular

Marca fontei	R [N/mm^2]	$R_{p0,2}$ [N/mm^2]	A [%]	KCU [J/cm^2]	HB	Structura
Fgn 370-17	370	230	17	16	140-150	Ferită α
Fgn 400-12	400	250	12	–	150-200	Ferită α
Fgn 450-5	450	320	5	–	160-220	Ferită α
Fgn 500-7	500	350	7	–	170-240	Ferită α + Perlită
Fgn 600-2	600	400	2	–	210-280	Perlită
Fgn 700-2	700	450	2	–	230-300	Perlită
Fgn 800-2	800	450	2	–	–	Perlită

În prezent, din fontă cu grafit nodular se execută cele mai variate piese care necesită o rezistență mecanică bună, rezistență bună la uzare atât la frecare cu ungeră cât și la frecare uscată, capacitate medie de a absorbi vibrațiile, cum sunt: arbori cotiți, axe cu came, segmenti de pistoane, roți dințate, piese pentru turbine, piese pentru mașini agricole, piese rezistente la fenomenul de creștere a fontelor (lingotiere, matrite), elice de vapoare etc.

Rezistențe mecanice mai mari ($800...1400 N/mm^2$) se obțin prin călirea izotermă a acestor fonte, când structura masei de bază este formată din bainită fină.

Fontele maleabile sunt fonte cenușii formate dintr-o bază metalică asemănătoare cu cea a oțelurilor în care este inserat grafitul sub formă de cuiburi cu marginile neregulate, caracterizat prin raportul $l/g = 1,5...2$.

Fontele maleabile se obțin prin: grafitizarea fontei albe cu 2,2...3,1% C; 0,6...1,4% Si; 0,4%Mn; maximum 0,2% P și maximum 0,1% S, printr-un tratament termic numit recoacere de maleabilizare.

Fabricarea pieselor din fonte maleabile cuprinde două faze distincte :

- turnarea pieselor din fontă albă hipoeutectică;
- tratamentul termic de maleabilizare prin care se trece de la fonta albă dură și fragilă la fonta cenușie cu o oarecare maleabilitate.

În funcție de structura masei metalice de bază prin tratamentul de maleabilizare rezultă, trei tipuri de fonte maleabile: cu miez alb, cu miez negru și perlite.

Fontele maleabile cu miezul alb sunt fonte a căror structură este constituită din perlită sau perlită și ferită în care se află grafit în cuiburi (fig. 10.21).

Ele se obțin când mediul în care se face maleabilizarea este oxidant (hematită). Aceste fonte sunt decarburate superficial, structura fiind formată din ferită α și grafit. Datorită cantității mari de ferită și mici de grafit, aceste fonte au miezul în casură de culoare albă. Grafitul se obține numai din descompunerea cementitei libere, în timp ce perlita rămâne nedescompusă.

Fontele maleabile cu miez negru sunt fonte a căror structură este formată din ferită și carbon grafit în cuiburi (fig. 10.22).

Ele se obțin prin grafitizare completă în mediu neutru (nisip), când toată cantitatea de cementită din fonta albă (liberă și cea legată în perlită) se descompune în ferită α și grafit. Datorită cantității mari de grafit, aceste fonte au în casură culoarea neagră. Fonta maleabilă neagră are duritatea mai mică decât fonta maleabilă albă, însă prezintă proprietăți plastice superioare.

Fontele maleabile perlitice sunt fonte a căror structură este formată în totalitate din perlită sau alți constituenți rezultați din transformarea la răcire a austenitei (sorbita, troostita) și din grafit în cuiburi. Dintre fontele maleabile aceasta prezintă rezistența mecanică cea mai mare ($R_m = 700 \text{ N/mm}^2$; $R_{p0,2} = 500 \text{ N/mm}^2$ $A = 2\%$; $HB = 280$).

Fontele maleabile se simbolizează prin grupul de litere Fma, Fmn, Fmp, (care înseamnă fontă maleabilă albă, neagră, respectiv perlitică), urmat de un număr care reprezintă rezistența minimă la rupere prin tracțiune, determinată pe epruvete cu diametrul de 15 mm. STAS 569-79 indică 12 mărci de fonte maleabile ale căror simboluri și caracteristici sunt prezentate în tabelul 10.4.

Din fonta maleabilă albă se execută piese mici cu formă complexă, cu masa până la 1 kg și cu grosimea uniformă de 3...30 mm. Fonta maleabilă neagră se folosește la piese mai mari, cu grosimea pereților inegală (3...40 mm), cum sunt tambure de frână, carcase, etc.

Din fontele perlitice se execută piese cu rezistență mecanică mare, rezistente la șocuri, pentru construcția de mașini agricole, mașini textile, utilaje de transport etc.

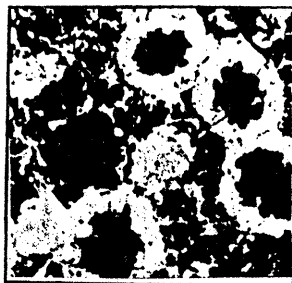


Fig.10.21. Fontă maleabilă cu miez alb.

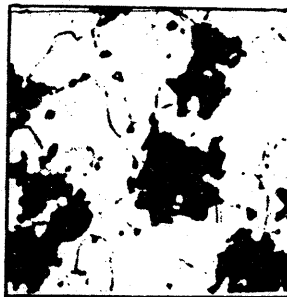


Fig.10.22. Fontă maleabilă cu miez negru.

Caracteristicile mecanice și structura fontelor maleabile

Grupa	Marca	R_m min	$Rp_{0,2}$ min	$Rp_{0,5}$ min	A	HB	Structura masei metalice de bază
		[N/mm ²]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[%]		
Fontă maleabilă cu miez alb	Fma 350	360	—	—	3	240	Ferită α + perlită
	Fma 400	420	24	260	4	220	
Fontă maleabilă cu miez neagra	Fmn 300	300	—	—	6	160	Ferită α (perlită puțină)
	Fmn 320	320	—	—	8	160	
	Fmn 350	350	17	19	10	150	
	Fmn 370	370	19	21	12	150	
Fontă maleabilă perlitică	Fmp 450	450	26	28	7	220	Perlită
	Fmp 500	500	30	32	5	240	
	Fmp 550	550	33	36	4	260	
	Fmp 600	600	36	39	3	270	
	Fmp 650	650	39	43	3	270	
	Fmp 700	700	50	55	2	280	

Tratamentul termic denumit recoacere de maleabilizare constă în încălzirea pieselor turnate din fontă albă cu circa 3% C (împachetate în medii oxidante – pentru fontele maleabile cu miez alb, sau medii neutre – pentru fontele maleabile cu miez neagra), până la temperaturi de 910°C...1000°C și răcirea ulterioară dirijată, conform ciclogramelor din figura 10.23.

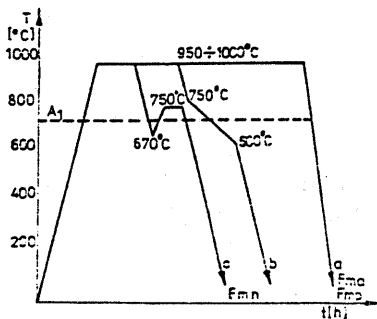


Fig.10.23. Ciclogramele recoacerii de maleabilizare a fontelor.

Curba de răcire „a” se referă la obținerea prin maleabilizare a fontei cu miez alb sau a fontei maleabile perlitice, când are loc descompunerea numai a cementitei libere, perlita rămânând nedescompusă. Curba de răcire „b” se referă la obținerea prin maleabilizare a fontelor cu miez neagra, când atât cementita liberă, cât și cementita din perlită se descompun în ferită α și grafit. Curba „c” reprezintă o metodă rapidă de maleabilizare.

CAPITOLUL 11

TRANSFORMĂRI ÎN STARE SOLIDĂ

11.1. CONSIDERAȚII GENERALE

Transformările care se produc în materialele metalice în starea de agregare solidă atât la răcire cât și la încălzire, cunoscute și sub denumirea de transformări secundare, terțiare etc., cuprind atât transformările cu modificări de faze în care fazele inițiale dispar, apărând faze noi diferite din punct de vedere macroscopic, microscopic și tensional față de cele vechi, cât și transformările în care fazele vechi nu dispar, ci se modifică doar forma, dimensiunile, distribuția grăunților și starea energetică și tensională a acestora (recristalizări, omogenizări și detensionări).

Majoritatea transformărilor care se produc în stare solidă produc modificări de faze, când din faza inițială iau naștere una sau mai multe faze noi cu rețele cristaline diferite, cu forme, dimensiuni și distribuție diferită a grăunților și cu stări energetice și tensionale diferite față de faza inițială.

Pot exista de asemenea transformări în stare solidă care antrenează doar modificări ale gradului de omogenitate chimică, ale stării tensionale, fără a afecta natura fazelor existente, rețeaua lor cristalină și distribuția grăunților cristalini.

Transformările în stare solidă, indiferent că antrenează sau nu modificări de faze, se produc sub acțiunea unor factori externi (temperatură, presiune, câmpuri electromagnetice etc.) și interni (compoziție chimică, structură, stări tensionale etc.).

Orice transformare în stare solidă trebuie cercetată din punctul de vedere al termodinamicii transformării, al mecanismului transformării, al cineticii transformării și al morfologiei transformării. Transformările de faze în stare solidă ca și transformările din stare lichidă sunt procese complexe de germinare și creștere a germenilor în prezența sau în absența difuziei.

Termodinamica transformărilor dă indicații privind forța motrice a transformărilor și condițiile de echilibru a stării inițiale a sistemelor.

Mecanismul transformărilor indică modul cum se produce deplasarea atomilor și rearanjarea lor la trecerea de la starea inițială la starea finală.

Cinetica transformărilor arată dependența vitezei cu care decurg transformările: de temperatură, presiune și de timp.

Morfologia transformărilor indică succesiunea stărilor structurale de tranziție de la starea inițială la starea finală.

11.2. TERMODINAMICA TRANSFORMĂRILOR ÎN STARE SOLIDĂ. FORȚA MOTRICE A TRANSFORMĂRILOR

Fenomenele care stau la baza transformărilor structurale sunt foarte complexe, iar abordarea lor matematică presupune un calcul laborios. Cu toate simplificările făcute, la ora actuală nu se poate prevedea stabilitatea diferitelor structuri care se pot obține pornindu-se de la proprietățile individuale ale atomilor și moleculelor și nu este posibilă explicarea faptului, de ce în anumite condiții de temperatură, presiune și timp se produce o anumită transformare și nu alta. Din acest motiv, examinarea condițiilor de echilibru se face aplicându-se principiile termodinamicii unor ansambluri de atomi în diverse aranjamente.

Din punct de vedere termodinamic, orice sistem este caracterizat printr-o funcție denumită energia liberă Gibbs a sistemului sau potențial termodinamic „ G ”:

$$G = U - TS + PV = F + PV = H - T \cdot S , \quad (11.1)$$

unde F este energia liberă Helmholtz; V = volumul; U = energia internă; S = entropia; P = presiunea; T = temperatura.

Sistemele condensate (metale solide și lichide) sunt caracterizate prin energie liberă Helmholtz (potențial termodinamic izoterm-izocor):

$$F = U - T . \quad (11.2)$$

Derivatele de prim ordin al funcției termodinamice (11.1) la presiune constante dau expresia matematică a entropiei respectiv a volumului sistemului:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V . \quad (11.3)$$

Derivatele de ordin doi la presiune și temperatură constante definesc căldura specifică la presiune constantă (capacitatea calorică maximă) c_p , coeficientul de compresibilitate volumică γ , iar derivata mixtă de ordin doi definește coeficientul de dilatare volumică (β):

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \frac{c_p}{T} ; \quad (11.4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\gamma V ; \quad (11.5)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \frac{\partial V}{\partial T} = \beta V. \quad (11.6)$$

Caracteristic sistemelor condensate în echilibru stabil este $F = \text{minim}$, de unde rezultă că un agregat de atomi se află în stare de echilibru când posedă energie internă U cât mai mică și entropie S cât mai mare.

Forța motrice a transformărilor de faze în stare solidă este dată de diferența dintre energia liberă a stării inițiale și cea a stării finale :

$$\Delta G = G_i - G_f. \quad (11.7)$$

Deci, pentru ca transformarea să aibă loc, trebuie ca $(\Delta G)_T > 0$, de unde rezultă că în sisteme se produc transformări spontane, numai de la stări cu energii libere mari spre stări structurale cu energii libere mici.

Considerându-se energiile libere, pe un atom de volum V al fazei inițiale f_α și fazei finale f_β formarea unui germene sferic (de rază r) de fază nouă care conține i atomi va determina variația pozitivă a energiei libere Helmholtz dată de relația:

$$\Delta F = -\frac{4\pi r^3}{3} \cdot \Delta F_V + 4\pi r^2 \sigma, \quad (11.8)$$

în care σ este energia superficială a interferenței care separă germenele de restul materialului, iar ΔF_V este variația energiei libere pe unitatea de volum la formarea germenilor :

$$\Delta F_V = \frac{f_\beta - f_\alpha}{V}. \quad (11.9)$$

De asemenea, variația energiei libere în funcție de numărul i de atomi din germenele de fază nouă are forma :

$$\Delta F = i(f_\beta - f_\alpha) + ai^{2/3} \cdot \sigma, \quad (11.10)$$

în care σ este energia superficială a germenului, iar a este un coeficient de formă, dat de expresia :

$$a = (36\pi)^{1/3} \cdot V^{2/3}. \quad (11.11)$$

11.3. FLUCTUAȚIILE TERMICE ȘI DE COMPOZIȚIE. ROLUL LOR ÎN PROCESUL GERMINĂRII

Forța motrice a transformării este dată de diferența dintre energia liberă a stării inițiale și finală și ea asigură posibilitatea desfășurării transformării. Pentru ca aceasta să se producă este necesar să existe abateri locale de la energia liberă

și compoziția chimică medie în diverse zone ale materialului solid. Aceste abateri sunt reprezentate prin fluctuațiile termice și de compoziție care au loc în microvolume ale sistemului.

În cazul în care fluctuațiile existente în masa materialului metalic acționează în sensul măririi energiei libere, stabilitatea sistemului crește, în acesta nefiind posibile transformări (fig. 11.1, a).

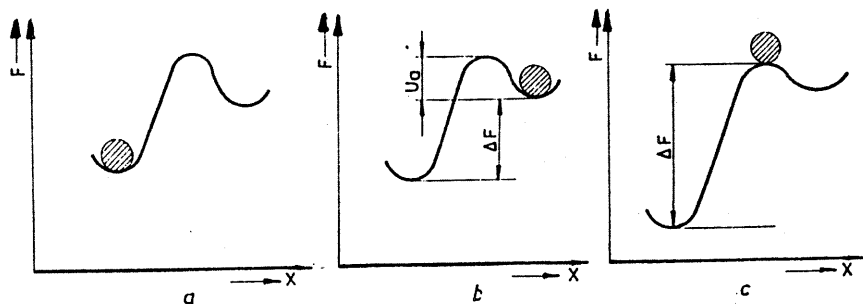


Fig.11.1. Stări energetice posibile într-un sistem:
a - stabilă; b - metastabilă; c - instabilă.

Când fluctuațiile acționează în sensul micșorării energiei libere, sistemul metastabil sau instabil va evoluaprintr-o transformare spre starea de energie liberă minimă.

Starea metastabilă a unui sistem este caracterizată întotdeauna printr-o energie liberă mai mare decât starea finală stabilă în care va ajunge. Când cele două stări sunt separate printr-o barieră de energie, transformarea nu poate fi realizată numai în prezența diferenței de energie liberă ΔF , fiind necesară și existența unei energii de activare U_a (fig. 11.1, b).

Starea instabilă este o stare tranzitorie, când prezența oricăror fluctuații determină scăderea energiei libere, iar transformarea sistemului în sensul energiei libere minime are loc și în absența energiei de activare (fig. 11.1, c).

Fluctuațiile, indiferent de natura lor (termice sau de compoziție), pot fi eterofazice când determină rearanjări importante de atomi în volume foarte mici, cum este cazul germinării eterogene (germinarea în prezența unor discontinuități între germeni și matrice) și omofazice când determină rearanjări atomice mai puțin importante extinse în volume mari, cum este cazul germinării omogene (germenii se formează în zone fără discontinuități și sunt coerenți cu matricea).

În general, germinarea în faze solide are loc datorită unor fluctuații eterofazice, când fluctuațiile duc la formarea unor germeni în zone cu defecte: limite între grăunți, defecte de împachetare, dislocații etc.

Pentru ca transformarea de fază în stare solidă să se producă, trebuie ca noii germeni formați să crească până la dimensiunea critică r_c după care aceștia devin stabili și se pot dezvolta, formând grăunți cristalini noi.

Rezultă că la transformările în stare solidă, când se formează germeni de fază β din fază α inițială, cu dimensiuni superioare celei critice (capabili să se dezvolte în grăunți noi), germinarea nu este asigurată doar de existența condiției $f_\beta < f_\alpha$ sau $\Delta G > 0$, ci și de prezența unei energii de activare care să asigure depășirea barierei de energie ΔF_p necesară dezvoltării germenilor la dimensiuni mai mari decât valoarea critică.

11.4. MORFOLOGIA TRANSFORMĂRILOR

Uneori, în anumite condiții, transformările dintr-o stare inițială într-o stare finală de echilibru au loc cu formarea unor faze intermediare ca trepte de tranziție spre starea finală de echilibru. Formarea fazelor intermediare sau de tranziție, care sunt faze metastabile, este posibilă deoarece energia lor liberă pe atom este mai mică decât a fazei inițiale (totuși mai mare decât a fazei finale) și datorită faptului că pentru formarea lor se produc rearanjamente atomice mai puțin importante, care au valoarea energiei libere a interfețelor minimă. În acest caz barierele de energie liberă formate au valori mici și depășirea lot implică energii de activare reduse, fapt pentru care se va consuma un lucru mecanic minim.

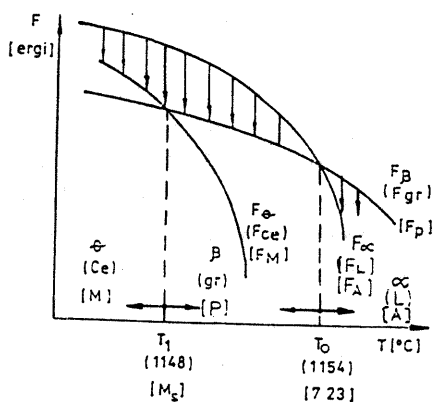


Fig. 11.2. Morfologia transformărilor în stare solidă.

Această situație este ilustrată în figura 11.2, în care este prezentată variația energiilor libere ale unui sistem cu trei faze α , β , θ , în funcție de temperatură. Când sistemul se răcește la temperatura T_0 , unde $F_\alpha = F_\theta$, transformarea fazei α în fază β nu se produce, deoarece nu este îndeplinită condiția necesară $F_\beta < F_\alpha$. Transformarea $\alpha \rightarrow \beta$ se va produce la temperaturi mai joase, situate între T_0 și T_1 , deci la subrăcirii mici, întrucât în acest domeniu $F_\beta < F_\alpha$, și forța motrice $\Delta F = F_\alpha - F_\beta > 0$. Sub temperatura T_1 de echilibru a fazelor β și θ , deci la grade mari de subrăcire,

este îndeplinită condiția de forță motrice $F_\beta < F_\alpha$, dar transformarea $\alpha \rightarrow \beta$ nu se produce din motiv de stabilitate a sistemului față de anumite fluctuații. Prin urmare sub T_1 se va produce mai întâi transformarea $\alpha \rightarrow \theta$ și ulterior transformarea $\theta \rightarrow \beta$. Deci, faza θ este o stare metastabilă, de tranziție, sau intermediară între starea inițială și starea finală, iar formarea acesteia demonstrează faptul că transformările se produc în sensul celei mai scăzute energii de activare. Cazuri

concrete de obținere a unor stări metastabile se întâlnesc la răcire în aliajele Fe-C, când la subrăcirii mici între 1154° C și 1148° C, se formează din lichid *L* faza stabilă-grafitul C_{grafit} , iar la subrăcirii mari, sub 1148° C, se formează din lichid faza metastabilă-cementita *Ce* care în final, prin încălzire trece în faza stabilă C_{grafit} . În mod asemănător la răcirea oțelurilor cu grade mici de subrăcire, sub 727° C are loc transformarea austenitei *A* în perlită *P*. La grade mari de subrăcire, sub temperatura M_s , austenita va trece în faza metastabilă numită martensită *M* care în final, prin încălzire, se va transforma în perlită (faza de echilibru).

11.5. TIPURI DE INTERFEȚE DINTRE FAZE

Interfețele care separă germeni de fază nouă de matricea de bază (faza veche), în funcție de natura procesului de germinare, pot fi: coerente, semicoerente și incoerente. Tipul interfeței dintre germeni și matrice determină tipul de germinare: coerentă, semicoerentă sau incoerentă.

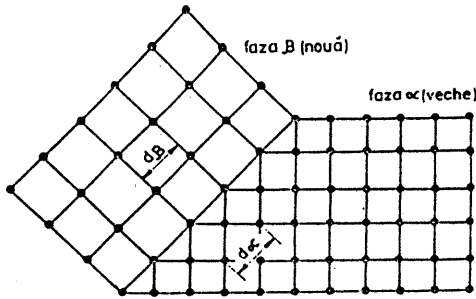


Fig.11.3. Interfață coerentă.

Germinarea coerentă are loc când trecerea de la matrice la faza nouă se face prin intermediul unui plan atomic comun celor două faze (fig. 11.3). De asemenea, germinarea se produce coerent când cele două faze (veche și nouă) posedă plane cristalografice cu configurații atomice asemănătoare și distanțe interatomice aproximativ egale.

De exemplu, între parametrii rețelelor unui germene cristalizat în rețea h.c. și a unei faze vechi (matrice) cristalizată în rețea c.f.c. în cazul germinării coerente există relația:

$$a_{h.c.} \cdot \sqrt{2} = a_{c.f.c.} \quad (11.12)$$

iar între orientările planelor și direcțiilor cristalografice a celor două rețele există relațiile :

$$(0001)_{h.c.} \parallel (111)_{c.f.c.} \quad \text{și} \quad [2110]_{h.c.} \parallel [110]_{c.f.c.} \quad (11.13)$$

Diferențele care există între distanțele interatomice ale rețelelor cristaline ale celor două faze sunt compensate de deformările elastice ale rețelelor. Energia superficială a interfețelor coerente σ este cuprinsă între 25 și 200 erg./cm².

Germinarea semicoerentă se produce când interfața germene – matrice este formată din zone perfect coerente, separate între ele prin dislocații (fig.11.4).

Acest proces are loc atunci când diferența între distanțele interatomice ale celor două rețele este suficient de mare, încât acomodarea rețelelor nu mai poate fi realizată în totalitate prin deformări elastice, ci parțial și prin dislocații.

O interfață semicoerentă este asemănătoare cu limitele la unghiuri mici sau cu sublimitele. Energia superficială a interfețelor semicoerente este cuprinsă între 200 și 500 ergi/cm².

Germinarea incoerentă are loc când între germeni și matrice există o zonă îngustă în care atomii sunt distribuiți dezordonat. În acest caz, un anumit volum V din matrice este înlocuit cu un alt volum $V \pm \Delta V$ de germene. Dilatarea sau

contractia ΔV provocată de germinare pot fi compensate prin deformări plastice, când fazele (nouă și veche) sunt suficient de plastice, sau prin deformări elastice când cele două faze sunt rigide. Energia superficială a interfețelor incoerente σ este foarte mare, fiind cuprinsă între 500 și 1000 ergi/cm².

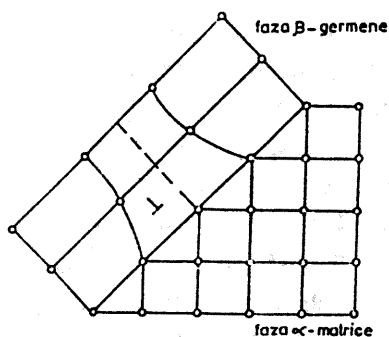


Fig.11.4. Interfața semicoerentă.

11.6. MECANISMELE TRANSFORMĂRIILOR DE FAZE ÎN STARE SOLIDĂ

Transformările de faze în stare solidă sunt determinate de prezența unei forțe motrice și de fluctuațiile termice și de compoziție produse în microvolume care fac ca sistemul să treacă direct, sau printr-o succesiune de stări metastabile (de tranziție), până la starea finală caracterizată de un minim energetic.

În funcție de stabilitatea sistemelor față de fluctuațiile omofazice sau față de fluctuațiile eterofazice, se pot produce două tipuri de transformări: omogene, când sistemul este instabil față de fluctuațiile omofazice și eterogene, când sistemul este instabil față de fluctuațiile eterofazice.

Instabilitatea sistemului față de fluctuațiile omofazice, care determină scăderea la zero a energiei superficiale a interfețelor, va face ca între germene și matrice să nu mai existe suprafețe nete de separație. Suprafețele interfazice devin difuze și întreg volumul de material este antrenat simultan în procesul de transformare. Caracterul omogen al transformării este asigurat de absența suprafețelor de separare interfazică și de existența unei succesiuni continue de stări intermediare între faza inițială și faza finală a sistemului. Transformările omogene în stare solidă sunt în număr limitat: anumite transformări ordine-dezordine și reacțiile de precipitare continuă de tip spinodal din soluții solide suprasaturate.

Instabilitatea sistemului față de fluctuațiile heterofazice implică existența unor interfețe cu trecere netă între rețeaua cristalină a germeilor și matricei, deoarece acest tip de fluctuații produce rearanjări importante ale atomilor, localizate în volume foarte mici de material. Transformările de fază în stare solidă se produc prin fenomene de germinare și creștere deci, majoritatea lor sunt transformări eterogene. În acest caz, faza nouă diferă de faza inițială prin structură cristalină și uneori și prin compoziție chimică.

Transformările eterogene se pot clasifica în funcție de modul în care are loc creșterea germeilor din matrice, în: transformări cu difuzie și transformări fără difuzie sau martensitice.

Transformările eterogene cu difuzie care au loc atât în stare solidă, cât și în stare lichidă sunt întotdeauna activate termic. Volumul de fază nouă crește prin mișcări individuale pe distanțe mari ale atomilor din faza veche în faza nouă, determinând deplasarea lentă a interfeței germene-matrice; o astfel de interfață se numește neglisilă. Transformările cu difuzie nu determină modificări de volum ale cristalelor în regiunile în care se produc, astfel încât în finalul lor pe suprafața plană și lustruită a unei probe, nu apar denivelări ca rămânând plană. Viteza de deplasare a interfețelor, egală cu viteza transformării, depinde de temperatură; cu cât temperatura crește, agitația termică crește, viteza de difuzie se accentuează, deci va crește și viteza de transformare.

Dimensiunea liniară a zonelor de fază nouă, ca și adâncimea de difuzie, variază parabolic cu timpul.

Transformările eterogene fără difuzie (martensitice) au loc numai în stare solidă. Ele se produc prin deplasări colective și coordonate ale atomilor pe distanțe mai mici decât un parametru al rețelei, fiecare atom păstrându-și atomii vecini din faza veche, însă aranjați în alt mod. Între transformările fără difuzie și deformarea plastică prin maclare există similitudini din punctul de vedere al deplasării atomilor. După transformarea fără difuzie, se produc modificări de volum, astfel încât pe suprafața plană și lustruită a unei probe, apar denivelări microscopice.

Deplasarea interfețelor în cazul transformării martensitice are loc fără activare termică, ea producându-se și la temperaturi foarte joase prin alunecări de straturi atomice. Astfel de interfețe care se pot deplasa fără activare termică se numesc glisile. Transformările fără difuzie nu sunt activate termic, ele sunt condiționate numai de prezența forței motrice.

În categoria transformărilor în stare solidă eterogene sunt incluse: recristalizarea și creșterea grăunților la încălzire, precipitarea discontinuă din soluții solide suprasaturate și redizolvarea precipitatelor la încălzire, transformările ordine-dezordine, transformarea eutectoidă, transformarea martensitică, maclare mecanică.

11.7. CINETICA TRANSFORMĂRILOR DE FAZE ÎN STARE SOLIDĂ

Se referă la evoluția în timp a transformărilor în prezența eterogenităților structurale și chimice: vibrații termice, imperfecțiuni structurale, impurități, elemente de aliere etc.

11.7.1. CINETICA PROCESULUI DE GERMINARE

Desfășurarea procesului de germinare are loc numai la transformările eterogene, deci când sistemul este instabil față de fluctuațiile eterofazice și se produce fie prin apariția cu aceeași probabilitate a germenilor în tot volumul fazei vechi (germinare uniformă), fie prin apariția preferențială a germenilor în diverse zone ale sistemului.

Transformările eterogene prin germinări uniforme sub acțiunea fluctuațiilor eterofazice pot avea loc numai în sisteme lipsite de defecte de rețea și de impurități, deci aceste transformări se produc foarte rar în materialele metalice.

Prezența impurităților, a limitelor de grăunți, a dislocațiilor, a zonelor tensionate în masa materialelor metalice, acționează drept catalizatori și favorizează germinarea preferențială. Ca atare, cel mai frecvent, transformările în materialele metalice solide se produc prin germinări eterogene pe suprafețele-suport preexistente ale impurităților, la limitele grăunților și în zonele cu dislocații.

Efectul favorabil al suprafețelor-suport preexistente ale impurităților se manifestă prin micșorarea valorii celui de-al doilea termen al relației (11.10). Prezența unei astfel de suprafețe reduce la jumătate energia de formare a unui germene. În acest caz, gradul de dispersie a particulelor de impurități are importanță primordială pentru transformările în stare solidă. Cu cât gradul de dispersie a impurităților este mai mare, la o aceeași cantitate de impurități, crește viteza de germinare. Forma germenilor depinde de forma suprafețelor preexistente. Astfel, la germinarea eterogenă, pe suprafețe preexistente plane, forma germenului este ovală; la germinarea preferențială pe limitele dintre doi grăunți, forma germenului va fi de lentilă dublu sferică etc.

Cele mai avantajoase condiții de germinare din punctul de vedere al energiei libere sunt îndeplinite de zonele de intersecție a trei sau patru grăunți.

11.7.2. CINETICA PROCESULUI DE CREȘTERE

Procesul de creștere a cristalelor de fază nouă poate fi controlat de fenomene care au loc în imediata vecinătate a interfețelor la transformările fără difuzie, sau de fenomenele de difuzie produse de o parte și de alta a interfețelor la transformările cu difuzie.

Deplasarea interfețelor incoerente se poate face fie prin atașarea a câte unui atom singular, când se numește creștere continuă, fie prin înglobarea treptată a unui număr mare de atomi, când se numește creștere în trepte.

Cu cât interfața este mai netă, energia ei superficială va fi mai mare, iar scăderea energiei necesară procesului de creștere va avea loc numai la valori mari ale forței motrice ΔF_v . Dacă interfața este difuză, energia superficială este mică, iar deplasarea interfeței se face cu ușurință la valori mici ale forței motrice. De asemenea, pe măsura dezvoltării cristalului, energia superficială a acestuia se majorează față de valoarea inițială, iar viteza de creștere se reduce. La mărirea temperaturii, viteza de creștere a cristalelor se multiplică continuu. Viteza de creștere a cristalelor de fază nouă este direct proporțională cu diferența de energie liberă a celor două faze, nouă și veche. Creșterea cristalelor sferice sau cilindrice cu convexitatea îndreptată spre faza inițială are loc cu viteze diferite, pe axe diferite. Astfel viteza de creștere a suprafeței convexe scade pe măsura creșterii razei, în timp ce viteza de creștere a suprafețelor plane sau concave este constantă în timp, pe durata dezvoltării cristalului.

11.7.3. CINETICA GLOBALĂ A TRANSFORMĂRILOR DE FAZĂ ÎN STARE SOLIDĂ

Transformările în stare solidă pot decurge atât la temperatură constantă când se numesc transformări izoterme, cât și la variația continuă a temperaturii când se numesc transformări anizoterme.

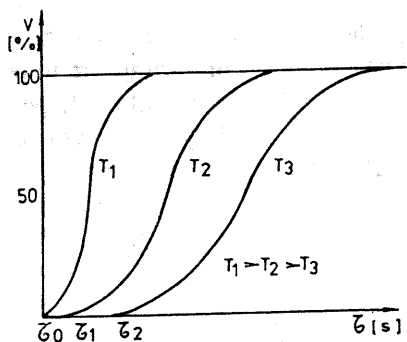


Fig. 11.5. Curbe cinetice de formă sigmoidă ale transformărilor în stare solidă.

Cinetica globală a ambelor tipuri de transformări, izoterme și anizoterme, este rezultatul statistic al fenomenelor locale care se produc în microvolum.

Viteza cu care decurg transformările în stare solidă și care indică volumul V transformat în unitatea de timp nu este constantă pe toată perioada transformării. Astfel, la temperatură constantă, curbele transformare-timp au formă sigmoidă (fig. 11.5).

Pe curbele transformare-timp, la temperatură constantă se disting trei perioade ale transformării: perioada de incubație, perioada de accelerare a transformării și perioada de sfârșit de transformare. Viteza transformării este maximă când circa 50% din volum a suferit transformarea de fază. Importanță deosebită pentru practică îl au diagramele care prezintă dependența dintre transformarea izotermă-temperatură-timp, denumite curbe TTT (fig. 11.6).

Construirea acestor curbe se face cu ajutorul diagramelor cinetice ale transformării la diverse temperaturi constante T_1, T_2, T_3 , cuprinse în intervalul transformării T_i-T_f (fig. 11.6, a). Prin translarea punctelor de început și de sfârșit de transformare, într-o nouă diagramă în coordonate semilogaritmice (temperatură- $\ln \tau$) și unirea acestora cu linii continue (fig.11.6, b) se va obține diagrama TTT.

Curba în formă de „C” din stânga diagramei TTT indică începutul transformării, iar curba în C din dreapta diagramei, indică sfârșitul transformării fazei inițiale α în fază nouă β .

Diagramele TTT asociate cu date privind microstructurile și proprietățile fazei noi rezultate asigură informațiile în ceea ce privește tehnologia tratamentelor termice aplicate diverselor materiale metalice, mai ales oțelurilor carbon și oțelurilor aliate.

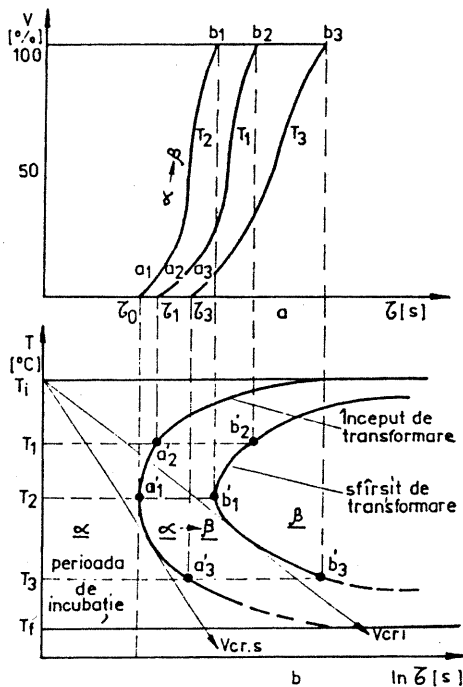


Fig.11.6. Construirea curbelor transformare – temperatură – timp (TTT): a – curbe cinetice; b – diagrama TTT.

11.8. CLASIFICAREA TRANSFORMĂRILOR ÎN STARE SOLIDĂ

Transformările în stare solidă se clasifică după mai multe criterii: după stabilitatea față de fluctuații, după natura proceselor de creștere a germenilor, după natura fazelor rezultate, după criteriile termodinamice.

Din punctul de vedere al stabilității față de fluctuații, transformările pot fi omogene și eterogene.

După natura proceselor de creștere a germenilor pot exista transformări fără difuzie numite și martensitice, transformări cu difuzie și transformări intermediare. Transformările fără difuzie se produc la subrăcirii foarte mari când mobilitatea atomilor este neglijabilă, iar forța motrice este foarte mare. Volumul de material transformat pe cale martensitică este caracteristic fiecărei temperaturi și el nu depinde de timp. Interfețele gemene/matrice sunt coerente sau semicoerente și au caracter glisil deoarece se pot deplasa sub acțiunea forței

motrice chiar și la temperaturi foarte scăzute fără a fi necesară activarea termică (transformare atermică).

Transformarea cu difuzie se produce la subrăcirii mici unde mobilitatea atomilor este mai mare și forța motrice relativ mică. În aceste transformări germeii ating dimensiunea critică prin activare termică. Interfețele germene/matrice sunt necoerente și ele se mișcă cu o viteză relativ lentă dependentă de temperatură (interfețe neglisile). În prezența limitelor neglisile este posibil ca o transformare cu difuzie să se producă în mod continuu, când germeii se formează simultan în întreg volumul fazei inițiale, sau în mod discontinuu, când există volume ale matricei în care transformarea a avut loc și volume în care ea nu a început.

Transformările intermediare sau mixte sunt caracterizate prin valori ale subrăcirii și ale forței motrice situate între cele corespunzătoare proceselor cu difuzie și ale celor fără difuzie. Sunt două tipuri de transformări intermediare: transformările masive și transformarea bainitică.

După natura fazelor rezultate din transformările în stare solidă acestea se clasifică în: transformări polimorfe sau alotropice, transformarea ordine-dezordine, precipitări din soluții solide suprasaturate, transformarea eutectoidă, transformarea martensitică, transformarea bainitică.

Cea mai importantă clasificare a transformărilor în stare solidă se face după criterii termodinamice. Din punct de vedere termodinamic, transformările se clasifică în transformări de ordinul I, II, III ... n . Astfel, o transformare în stare solidă este de ordinul n , dacă în punctul de transformare (temperatură constantă) derivatele de ordin $n-1$ ale energiei libere Gibbs G inclusiv funcția termodinamică G variază continuu, derivatele de ordin n sunt discontinue în acel punct, iar cele de ordin superior lui n sunt infinite.

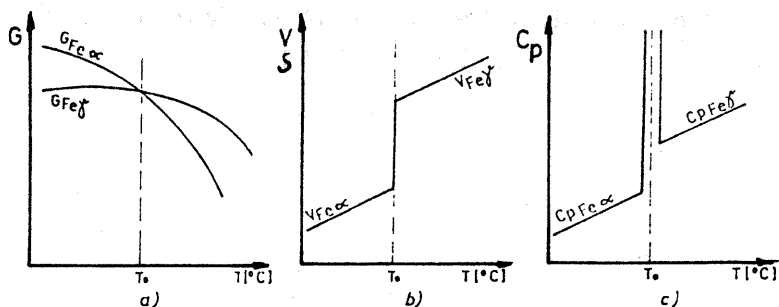


Fig.11.7. Variațiile energiei libere, a volumului, a entropiei și a căldurii specifice la o transformare de ordinul I.

Conform relațiilor (11.3) și (11.4) la o transformare de ordinul I (fier α în fier γ), energia liberă Gibbs variază continuu în punctul T_0 , volumul și entropia variază discontinuu, iar căldura specifică devine infinită (fig. 11.7, a, b, c).

11.9. TRANSFORMĂRI ALOTROPICE

Transformările alotropice sunt cauzate de modificarea orbitelor electronilor periferici sub acțiunea absorbției sau cedării de căldură. Ele sunt însoțite de efecte termice, dilatometrice și structurale, putând fi puse în evidență prin metode de analiză termică, dilatometrică, structurală și substructurală.

Temperaturile la care se produc transformările alotropice se numesc puncte critice, iar fazele alotropice care reprezintă unul și același metal cristalizat în diverse rețele cristalografice se notează cu α , β , γ etc., adăugate la simbolul chimic al elementului respectiv. Există un număr mare de metale care prezintă transformări alotropice, dar cele mai importante sunt: Fe, Sn, Co, Mn, Be, Hf, Na, Ti, Zr.

11.9.1. TERMODINAMICA TRANSFORMĂRILOR ALOTROPICE

Producerea transformărilor alotropice presupune existența unei forțe motrice dată de diferența dintre energiile libere ale celor două faze care au aceeași compoziție chimică.

Variațiile energiilor libere ale celor două faze cu variația temperaturii sunt diferite și se datoresc căldurilor specifice diferite pe care le au.

Considerându-se că la temperatura 0 K este stabilă faza α care posedă legături atomice mai puternice, variația cu temperatura a energiei libere pe atom-gram a fazei alotropice este exprimată prin relația:

$$G_{\alpha,T} = G_{\alpha,0} - \int_0^T S_{\alpha} \cdot dT ; \quad (11.14)$$

în care,

$$G_{\alpha,0} = H_{\alpha,0} - T \cdot S_{\alpha,0} ; \quad (11.15)$$

și

$$S_{\alpha} = -S_{\alpha,0} + \int_0^T \frac{dQ}{T} = -S_{\alpha,0} + \int_0^T c_{P_{\alpha}} \cdot d(\ln T), \quad (11.16)$$

(deoarece $dQ = c_{P_{\alpha}} \cdot dT$), unde $H_{\alpha,0}$ este entalpia fazei α la 0 K; $S_{\alpha,0}$ este entropia de configurație pe un atom, iar $c_{P_{\alpha}}$ este căldura specifică a fazei α . Înlocuindu-se în relația (11.14) valorile $G_{\alpha,0}$ și $S_{\alpha,0}$ date de relațiile (11.15) și (11.16) se obține expresia finală a variației energiei libere cu temperatura fazei α :

$$G_{\alpha,T} = H_{\alpha,0} - \int_0^T \int_0^T c_{P_{\alpha}} \cdot d(\ln T) \cdot dT . \quad (11.17)$$

În mod similar, se calculează și variația energiei libere a fazei β :

$$G_{\beta,T} = H_{\beta,0} - \int_0^T \int_0^T c_{P\beta} \cdot d(\ln T) \cdot dT. \quad (11.18)$$

Forța motrice a transformărilor alotropice se calculează ca diferența dintre variațiile energiilor libere ale celor două faze :

$$\Delta G_{\alpha,\beta,T} = G_{\beta,T} - G_{\alpha,T} = \Delta H_{\alpha,\beta,0} - \int_0^T \int_0^T c_{P_{\alpha,\beta}} \cdot d(\ln T) \cdot dT. \quad (11.19)$$

Întrucât s-a considerat că la 0 K faza α are legături interatomice mai puternice decât faza β , diferența entalpiilor celor două faze este pozitivă $\Delta H_{\alpha\beta 0} - H_{\beta 0} > 0$, iar diferența dintre căldurile specifice ale celor două faze este de asemenea pozitivă, $\Delta c_{P_{\alpha\beta}} = c_{P\beta} - c_{P\alpha} > 0$.

În aceste condiții, forța motrice a transformărilor la temperaturi joase este pozitivă $\Delta G_{\alpha\beta T} = G_{\beta T} - G_{\alpha T} > 0$. Această forță scade când temperatura crește, putând deveni negativă.

În cazul în care, la temperaturi situate sub temperatura de topire, este asigurată condiția $\Delta G_{\alpha\beta T} = 0$, se produce o transformare alotropică.

Curba de variație a energiei libere a fazelor Fe_{α} și Fe_{γ} ($\Delta G_{\alpha\gamma}$) cu creșterea temperaturii este prezentată în figura 11.8.

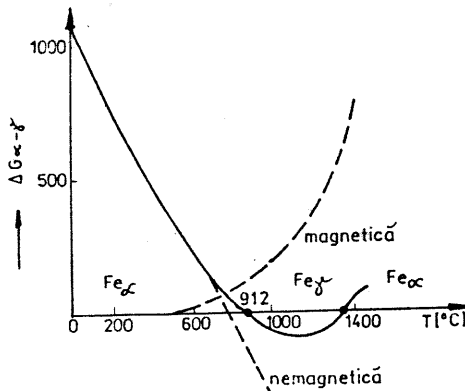


Fig.11.8. Variația energiei libere a fierului cu temperatura.

Se observă că $\Delta G_{\alpha\gamma T} = 0$ la temperaturi de 912°C și 1394°C, deci la aceste temperaturi au loc transformări alotropice $Fe_{\alpha \text{ c.v.c.}} \leftrightarrow Fe_{\gamma \text{ c.f.c.}}$ la 912°C și $Fe_{\gamma \text{ c.f.c.}} \leftrightarrow Fe_{\alpha \text{ c.v.c.}}$ la 1394°C.

Porțiunea dreaptă a curbei de variație a energiei libere cu temperatura (porțiunea descendentă a curbei din figura 11.8) se datorește faptului că $\Delta c_{P_{\alpha\gamma}}$ este neglijabil. Apariția curburii curbei $\Delta G_{\alpha\gamma} = f(T)$ la temperaturi de peste 500°C se datorește dezordonării magnetice a fazei Fe_{α} feromagnetică, care determină creșterea căldurii specifice $c_{P_{\alpha}}$. Se va atinge un maximum de dezordine la 770°C (punctul Curie al fierului), când acesta devine nemagnetic la

încălzire, determinând astfel creșterea entropiei fazei Fe_γ față de cea a Fe_α . Variația energiei libere a fierului o dată cu creșterea temperaturii este rezultanta a două componente una magnetică și una nemagnetică.

Curba de răcire a fierului pune în evidență de asemenea temperaturile de transformare alotropică ale fierului (fig. 11.9). Parametrul rețelei mai mare la faza alotropică a Fe_α , existentă în domeniul temperaturilor de $1394...1538^\circ\text{C}$, se datorește dilatării celulei elementare cubice a fierului. Pierderea proprietăților de feromagnetism a fierului la temperatura de 770°C este datorată creșterii amplitudinii oscilațiilor termice ale atomilor și dezorientării spinilor magnetici ai atomilor care, la temperaturi scăzute, sunt paraleli și orientați spre polul magnetic al Pământului.

Transformările alotropice ale fierului sunt însoțite de păstrarea coeziunii dintre grăunții cristalini și deci de păstrarea compactității și rezistenței mecanice a fierului. La viteze mari de răcire, se produc subrăciri puternice, iar transformarea Fe_γ în Fe_α are loc la temperaturi scăzute fără difuzie (transformare martensitică).

Curba de răcire a staniului pune în evidență transformarea alotropică $Sn_\beta \rightarrow Sn_\alpha$, la temperatura de $13,2^\circ\text{C}$ însă datorită gradului mare de subrăcire, aceasta se produce la temperaturi negative cuprinse între -20°C și -33°C (fig.11.10). Deoarece Sn_β cristalizat în rețea tetragonală cu volum centrat, are numărul de coordinație 6 și densitatea de $7,28\text{ g/cm}^3$, valori mai mari decât ale Sn_α cristalizat în rețea cubică diamant, cu număr de coordinație 4 și densitatea de $5,765\text{ g/cm}^3$, transformarea $Sn_\beta \rightarrow Sn_\alpha$ este însoțită de creșterea volumului cu circa 25,6% și de apariția unor tensiuni interne foarte mari care distrug coeziunea dintre grăunți, transformând Sn_α într-o pulbere cenușie. Acest fenomen de friabilitate este cunoscut și sub denumirea de „ciuma staniului“, deoarece apărut într-un punct el se extinde rapid în toată masa staniului sau se poate propaga chiar de la alte obiecte de staniu din vecinătate. La încălzire, Sn_α trece în Sn_β întotdeauna la temperatura de $13,2^\circ\text{C}$.

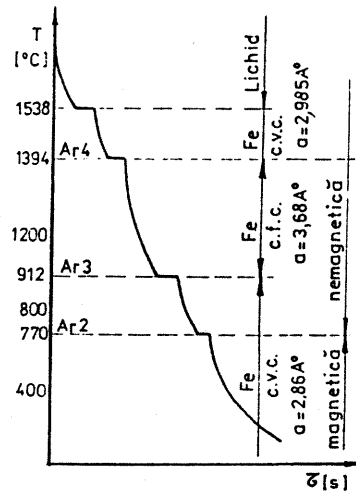


Fig. 11.9. Transformările și fazele alotropice ale fierului.

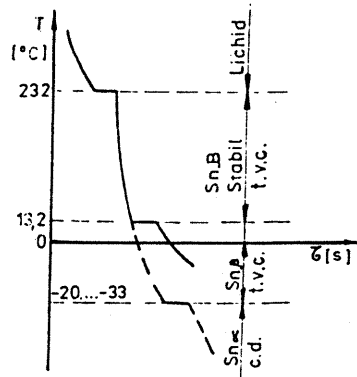


Fig.11.10. Transformările și fazele alotropice ale staniului.

11.9.2. MECANISMUL TRANSFORMĂRILOR ALOTROPICE

Transformările alotropice fac parte din categoria transformărilor de faze în stare solidă fără modificare de compoziție chimică a fazelor. Transformările alotropice sunt caracterizate prin procese de germinare și creștere care pot avea loc în prezența sau absența difuziei atomilor.

Transformarea alotropică a $\text{Sn}_{\beta(\text{t.v.c.})} \rightarrow \text{Sn}_{\alpha(\text{c.d.})}$ se produce prin difuzie numai în prezența unui grad accentuat de subrăcire și a unor tensiuni interne de valori mari. Germinarea la transformarea alotropică $\text{Sn}_{\beta} \rightarrow \text{Sn}_{\alpha}$ are loc întotdeauna la suprafața probei. Viteza de germinare și creștere a cristalelor la transformarea $\text{Sn}_{\alpha} \rightarrow \text{Sn}_{\beta}$ la încălzire crește o dată cu temperatura.

Transformarea alotropică a $\text{Co}_{\alpha(\text{h.c.})} \rightarrow \text{Co}_{\beta(\text{c.f.c.})}$ la temperatura de 420°C este un caz tipic de transformare alotropică fără difuzie, care are loc prin deplasări colective și coordonate ale atomilor și în care se păstrează coerența rețelilor cristaline ale fazelor.

Între planele și direcțiile cristalografice ale celor două forme alotropice ale cobaltului există următoarele relații :

$$(111)_{\text{c.f.c.}} \parallel (0001)_{\text{h.c.}} \text{ și } [110]_{\text{c.f.c.}} \parallel [1120]_{\text{h.c.}}$$

De asemenea, transformarea alotropică a $\text{Fe}_{\gamma(\text{c.f.c.})} \rightarrow \text{Fe}_{\alpha(\text{c.v.c.})}$ la grade mari de subrăcire este o transformare fără difuzie de tip martensitic.

11.9.3. CINETICA TRANSFORMĂRILOR ALOTROPICE

La transformările alotropice (polimorfe) controlate de fenomene de difuzie, atât viteza de germinare cât și viteza de creștere a cristalelor se măresc odată cu temperatura de încălzire.

La transformarea alotropică a $\text{Sn}_{\alpha} \rightarrow \text{Sn}_{\beta}$ care are loc la încălzirea unei probe de staniu care nu a mai suferit transformări alotropice anterioare, germinarea se produce după o perioadă de incubație, perioadă care dispare dacă în proba de Sn_{α} s-au mai produs transformări alotropice anterioare. Această modificare a cineticii procesului de germinare a Sn_{β} din Sn_{α} este explicată prin influența pe care o exercită particulele de Sn_{β} rămase netransformate la răcire.

Când transformarea este cu difuzie, ea se produce până la 100%, iar când este fără difuzie mai rămâne fază inițială netransformată (reziduală).

11.9.4. INFLUENȚA ELEMENTELOR DE ALIERE ASUPRA TRANSFORMĂRILOR ALOTROPICE

Prezența elementelor de aliere, în funcție de natura și cantitatea lor, au următoarele influențe asupra transformărilor alotropice: deplasează punctele critice de transformare și micșorează viteza transformării. Când elementele de aliere sunt solubile în metalul care prezintă transformări alotropice, ele fac ca transformarea alotropică să se producă într-un interval de temperatură – între un început și un sfârșit de transformare.

Influența elementelor de aliere asupra transformării alotropice a cobaltului se manifestă prin volumul lor atomic. Astfel, elementele solubile în cobalt, care au un volum atomic mai mare de 10^3Å coboară temperatura de transformare a $\text{Co}_{(c.f.c.)}$ în $\text{Co}_{(h.c.)}$ iar cele cu un volum atomic mai mare decât 10^3Å ridică temperatura de transformare.

Influența elementelor de aliere asupra transformărilor alotropice ale fierului se manifestă, de asemenea prin urcarea sau coborîrea temperaturilor de transformare, măbind sau micșorând stabilitatea domeniului de existență a fazei Fe_α sau Fe_γ . Din acest punct de vedere, elementele de aliere se împart în două grupe :

– elemente gamagene care lărgesc domeniul de existență a fazei fier gama prin urcarea temperaturii de 1394°C (A_4) și coborîrea temperaturii de 912°C (A_3);

– elemente alfavene care măresc domeniul de existență a fazei fier alfa prin coborîrea temperaturii de transformare de 1394°C (A_4) și urcarea temperaturii de 912°C (A_3).

Elementele gamagene pot fi: elemente cu aceeași rețea cristalină ca și fierul gama (c.f.c.) care formează cu fierul gama soluții solide de substituție (Ni, Co, Pt); elemente cu structură mai complexă, care formează cu Fe_γ soluții solide de substituție (Mn) sau elemente nemetalice care au raze atomice mici și care formează cu Fe_γ soluții solide interstițiale (C, N). Elementele de aliere, cum sunt Ni, Co, Pt și Mn determină existența fierului gama chiar și sub temperatura mediului ambiant, în timp ce elementele C, N, Cu și As determină doar lărgirea domeniului fierului gama, păstrând totuși la temperatura mediului ambiant faza fier alfa.

Elementele alfavene pot fi: elemente cu structură cristalină c.v.c, care formează soluții solide de substituție cu Fe_α (Cr, Mo, W, V, Ti, Zr) sau elemente nemetalice, care formează soluții solide interstițiale cu Fe_α (S, P, Si). Elementele de aliere Co, Mo, W, V, Ti, Si, Al și He în cantități mari determină existența, atât la temperatura ambiantă cât și la temperaturi înalte, a unei singure soluții solide omogene de ferită α , iar elementele de aliere S, Zr, Nb, Ta, închid domeniul de existență a fazei gama pentru concentrații mai mici, determinând prezența și a altor faze pe lângă ferita α .

Adăugarea în staniu lichid a unei cantități de 0,1...0,5 % Si, Sb, Cd, Pb etc., determină eliminarea friabilității acestuia.

Transformările alotropice ale metalelor și aliajelor au importanță deosebită pentru practica prelucrărilor termice în scopul îmbunătățirii proprietăților fizico-mecanice și tehnologice ale acestora.

Astfel, cunoscându-se transformările alotropice, prin diverse tratamente termice se poate finisa structura metalelor, se poate elimina efectul de anizotropie datorat texturii materialelor turnate sau deformate, se pot redistribui impuritățile, eliminându-se fenomenul de segregare chimică, și se pot modifica radical proprietățile de rezistență și plasticitate ale materialelor metalice.

11.10. TRANSFORMAREA ORDINE-DEZORDINE

Această transformare este specifică unor aliaje de tip soluții solide de substituție care prin modificarea temperaturii suferă schimbări în aranjarea atomilor de specii diferite, trecând de la soluție solidă ordonată la soluție solidă dezordonată sau invers. Temperatura transformării ordine-dezordine este o temperatură critică, notată cu T_d .

În afară de aliajele Cu-Au transformarea ordine-dezordine se întâlnește și la aliajele Cu-Zn, când la răcire la temperaturi cuprinse între 450 și 470° C, aliajele cu concentrația 38...57%Zn suferă o ordonare a atomilor.

Aprecierea modului de aranjare ordonată sau dezordonată a atomilor se face cu ajutorul noțiunii de grad de ordine $g = -1...+1$. Dacă $g = 0$, sistemul este complet dezordonat, iar dacă $g = 1$, sistemul va fi complet ordonat (ordine la mare distanță).

Transformarea ordine-dezordine este o transformare controlată de difuzie.

Forța motrice a transformării ordine-dezordine este, ca în toate cazurile, diferența dintre energiile libere ale celor două soluții solide. La o anumită temperatură va fi stabilă faza cu energie liberă mai mică.

Plecând de la expresia energiei libere Helmholtz, $F = U - TS$, pentru o anumită temperatură, gradul de ordine la echilibru va fi dat de anularea derivatei funcției F în raport cu gradul de ordine :

$$\frac{dF}{dg} = \frac{dU}{dg} - T \frac{dS}{dg} = 0 \quad (11.20)$$

Energia internă U depinde de energiile de legătură U_{AA} , U_{BB} și U_{AB} care se stabilesc între cei N atomi vecini și de entropia de configurație S care depinde de rândul ei de probabilitatea aranjării atomilor în celulele celor două rețele cristaline. În aceste condiții se pot scrie relațiile:

$$U = N(U_{AA} + U_{BB} + 2U_{AB}) + 2g^2 N \left(U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} \right)$$

și (11.21)

$$S = NK \ln 2 - \frac{NK}{2} (1+g) \ln(1+g) + (1-g) \ln(1-g);$$

din care prin derivare, rezultă :

$$\frac{dU}{dg} = 4Ng \left(U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} \right) = 4NgU$$

și (11.22)

$$\frac{dS}{dg} = -\frac{NK}{2} \ln \frac{1+g}{1-g},$$

iar prin înlocuire în ecuația (11.20) se obține :

$$\frac{dF}{dg} = 4NgU + \frac{NKT}{2} \ln \frac{1+g}{1-g}. \quad (11.23)$$

Punând condiția de echilibru $\frac{dF}{dg} = 0$, se obține relația care definește gradul de ordine în funcție de temperatură:

$$\frac{8U}{KT} = -\frac{1}{g} \ln \frac{1+g}{1-g}. \quad (11.24)$$

Temperatura critică de transformare ordine-dezordine T_d se determină din relația (11.24) impunând condiția $g \rightarrow 0$:

$$T_d = -\frac{4U}{K} \quad (11.25)$$

Înlocuind raportul U/K din relația (11.25) în relația (11.24) se obține o altă formă a dependenței dintre gradul de ordine și temperatură:

$$2g \frac{T_d}{T} = \ln \frac{1+g}{1-g}, \quad (11.26)$$

a cărei reprezentare grafică este dată în figura 11.11.

Se observă din figura 11.11 că pe măsura creșterii raportului T_d/T până la valoarea de 0,5, ordinea se păstrează intactă ($g=1$), iar pe măsură ce raportul T_d/T devine egal cu unitatea, dezordinea se accentuează devenind totală la T_d/T când $g=0$.

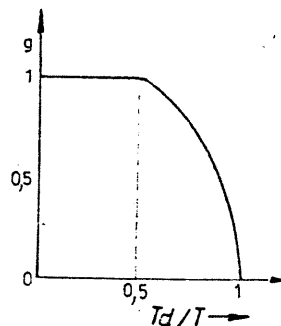


Fig.11.11.Variația gradului de ordine cu temperatura.

În realitate, transformarea ordine-dezordine are loc într-un interval de temperatură și nu la o temperatură constantă T_0 , iar trecerea de la ordine totală (ordine la mare distanță) la dezordine totală are loc printr-o fază intermediară: ordine la mică distanță.

11.11. PRECIPITAREA DIN SOLUȚII SOLIDE SUPRASATURATE

Acest tip de transformare este specific aliajelor metalice care la temperatura mediului ambiant se pot obține sub formă de soluții solide suprasaturate în afară de echilibru printr-o răcire bruscă (călire de punere în soluție).

Din punct de vedere morfologic reacțiile de precipitare se pot produce în mod continuu sau discontinuu (fig. 11.12).

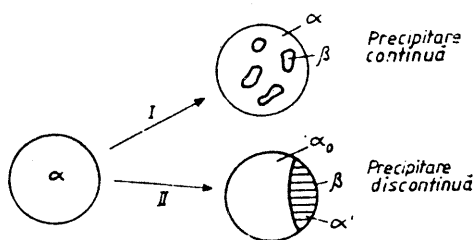


Fig. 11.12. Reprezentarea schematică a celor două tipuri de precipitări din soluțiile solide suprasaturate:

1 - precipitare continuă; 2 - precipitare discontinuă.

solubilitate limitată și variabilă cu temperatura (Al-Zn, Fe-Zn, Fe-Mo, Cu-Mg, Cu-Ti, Cu-Be, Cu-Sb, Cu-Sn etc.)

Reacția de precipitare continuă este asemănătoare cu fenomenul de recristalizare, deoarece precipitatul β germinează sub formă de particule discrete care cresc în matricea α . Reacția de precipitare discontinuă este înrudită cu transformarea eutectoidă, când din faza inițială se formează o structură formată din lamele alternante de faze noi.

Precipitarea discontinuă (precipitarea celulară) este specifică sistemelor de aliaje care conțin soluții solide de substituție cu solu-

11.11.1. PRECIPITAREA CONTINUĂ

Precipitarea continuă prezintă cea mai mare importanță practică. Această transformare este specifică aliajelor pe bază de aluminiu (Al-Cu, Al-Mg, duraluminu etc.), aliaje pe bază de cupru (Cu-Be, Cu-Cr etc.), în oțeluri moi cu 0,002...0,0218%C, în oțeluri inoxidabile fără crom aliate cu nichel de tip maraging etc. În toate aceste materiale metalice, în urma răcirii cu viteză mare, se obțin sub linia de variație a solubilității, soluții solide suprasaturate în elemente dizolvate, care, ulterior la temperatura mediului ambiant – prin mențineri îndelungate sau prin încălzire – într-un timp mai scurt, se descompun și din matrice (soluția solidă suprasaturată) precipită faze disperse care antrenează modificări importante ale proprietăților fizico-mecanice.

La răcirea lentă a unui aliaj Al-Cu cu 0,5...5,65%Cu se obține structura de echilibru, formată din soluția solidă α și compusul chimic Al_2Cu . La răcirea bruscă, este împiedicată separarea compusului chimic Al_2Cu , obținându-se la temperatura ambiantă soluția suprasaturată α , metastabilă. Ulterior, prin încălzire sub linia de variație a solubilității, soluția solidă suprasaturată se va descompune într-o soluție solidă normală α și compusul chimic Al_2Cu : $\alpha_s \rightarrow \alpha + Al_2Cu$.

Morfologia precipitării din soluții solide suprasaturate. În general, prin precipitare din soluții solide suprasaturate, nu se obțin faze (soluție solidă normală și precipitat) care să posede de la început structura și compoziția chimică de echilibru. Atât tehnicile de difracție, cât și observațiile prin microscopie electronică indică o succesiune a naturii precipitatelor formate prin îmbătrânire, de tipul: zone Guinier-Preston (zone GP) \rightarrow precipitate intermediare θ'' și θ' \rightarrow precipitat de echilibru θ .

Zonele GP nu reprezintă faze de tranziție deoarece ele sunt regiuni din soluția solidă inițială cu o compoziție chimică diferită de compoziția medie a soluției solide suprasaturată, dar fără a fi separată prin interfețe de aceasta. Zonele GP și fazele de tranziție θ'' și θ au caracter intermediar deoarece ele au o energie mai mare decât cea a fazelor finale de echilibru, iar formarea lor reduce energia liberă a sistemului.

Pentru aliajul Al-Cu considerat, matricea α este o soluție solidă pe bază de aluminiu, având rețea cristalină c.f.c., iar precipitatul de echilibru sau faza θ reprezintă o soluție solidă secundară pe baza compusului Al_2Cu cu rețea tetragonală.

Formarea zonelor GP, care sunt segregării de atomi ai elementului de aliere, care preced precipitarea din soluții solide suprasaturate prin subrăcire, are loc în prezența unor fluctuații omofazice care determină rearanjări puțin importante dar extinse în volume mari ale matricei. În aliajul Al-Cu zonele GP au forma unor discuri cu diametrul de circa 80\AA și grosimea de $3...6\text{\AA}$, cu o compoziție medie de circa 90%Cu.

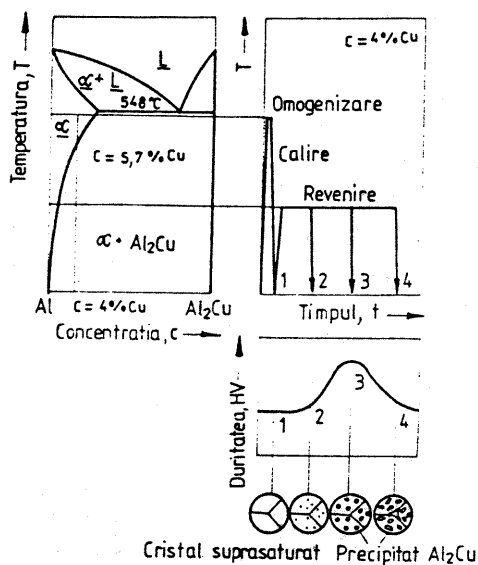


Fig. 11.13. Formarea microstructurii prin precipitare în stare solidă prin aliajul Al-Cu: a - diagrama de echilibru Al-Cu; b - tratamentul termic de recoacere de omogenizare urmat de călire și revenire; c - patru microstructuri după durate de revenire diferite și evoluția durității aliajului.

Precipitatele θ'' se formează la durate mai lungi sau la temperaturi mai înalte de îmbătrânire. Ca morfologie ele sunt platforme, au diametrul de circa 300\AA și o grosime de circa 20\AA . Faza metastabilă θ'' germinează relativ uniform și este legată prin interfețe coerente cu matricea.

Precipitatele θ' au dimensiuni mai mari de 1000\AA și ele se formează prin germinare eterogenă pe anumite defecte ale matricei, de exemplu pe dislocațiile elicoidale. Între aceste precipitate și matrice se stabilesc interfețe semicoerente.

Precipitatele de echilibru θ germinează eterogen pe limitele de grăunte ale matricei, iar interfața precipitat/matrice este incoerentă.

Date experimentale actuale indică faptul că diverse precipitate se formează direct din matrice și nu din precipitatul precedent. La creșterea temperaturii de îmbătrânire precipitatul specific unei temperaturi mai joase se dizolvă, din matrice separându-se apoi precipitatul de temperatură înaltă. Fenomenul este specific procesului de reversiune care permite ca printr-o încălzire de scurtă durată un aliaj îmbătrânit să fie adus din nou în starea structurală de după călire; această încălzire dizolvă precipitatele formate prin îmbătrânire la temperaturi joase dar nu asigură timpul necesar pentru formarea precipitatelor specifice temperaturii înalte.

Schimbările fazice și structurale produse prin îmbătrânire sunt însoțite de modificări de proprietăți care sunt evidențiate prin efectul de durificare. Acest efect se produce în timpul formării precipitatelor coerente (zonele GP și precipitate θ'') și se reduce la apariția precipitatelor semicoerente θ' și incoerente θ (fig. 11.14).

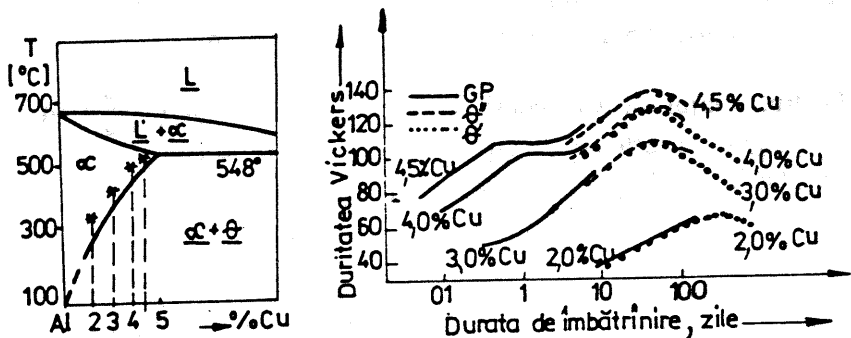


Fig. 11.14, Durificarea prin precipitare a aliajelor Al-Cu:

a - poziționarea compoziției chimice a aliajelor în diagrama de echilibru; b - variația durității aliajelor în funcție de durata de îmbătrânire la 130°C .

În cazul oțelurilor, descompunerea martensitei, care este o soluție solidă de fier α suprasaturată în carbon, are loc în trei stadii distincte corespunzătoare domeniilor de temperaturi $80\dots160^\circ\text{C}$; $250\dots350^\circ\text{C}$ și $350\dots650^\circ\text{C}$. Din punct

de vedere structural, va avea loc precipitarea inițială a carburii de fier ε (h.c.) care va reduce gradul de suprasaturare a martensitei. Ulterior această carbură se dezvoltă pentru ca în final să se formeze cementita (Fe_3C) care împreună cu ferita α se constituie în amestecuri mecanice ferito-carburice cu diverse grade de dispersie: bainita, tröstita, sorbita sau perlita, mai puțin dure și mai puțin tensionate decât aceleași amestecuri de tranziție obținute direct din austenită la răcire cu viteză subcritică.

Germinarea omogenă și eterogenă. La transformările în stare solidă toate fazele participante la reacție prezintă o rigiditate mare (proporțională cu modulul lor de elasticitate). În consecință, acomodarea fazelor noi nu va putea avea loc decât ca urmare a unor deformații elastice la nivelul rețelei cristaline a fazei inițiale; energia de deformare elastică intervine ca un termen suplimentar în expresia variației de energie liberă ΔF la formarea unui germene constituit din i atomi:

$$\Delta F = -i \cdot \Delta F_v + i^{2/3} \cdot \sigma \cdot A + i \cdot F_e = i(-\Delta F_v + F_e) + i^{2/3} \cdot \sigma \cdot A, \quad (11.27)$$

unde ΔF_v reprezintă variația de energie liberă atomică, σ – energia liberă superficială, A – aria suprafeței de separare germene/matrice.

Se consideră cazul $|\Delta F_v| > F_e$ care permite formarea germenului. În diagrama din figura 11.15 este prezentată variația energiei libere totale ΔF a sistemului în funcție de dimensiunile germenilor. Maximul curbei corespunde formării germenului de dimensiune critică i_{cr} ; numai germenii de dimensiune $i > i_{cr}$ se vor dezvolta, creșterea lor fiind însoțită de scăderea energiei libere totale a sistemului. Variația de energie liberă necesară pentru formarea germenului

critic se obține din condiția $\left. \frac{d\Delta F}{di} \right|_{i=i_{cr}} = 0$ și are expresia:

$$\Delta F_{cr} = \frac{4}{27} \frac{a^3 \cdot \sigma^3}{(\Delta F_v + F_e)^2}, \quad (11.28)$$

în care a este un factor de formă a germenului.

Deoarece $\Delta F_v < 0$ și $F_e > 0$, iar $|\Delta F_v| > F_e$, rezultă că o valoare mare a energiei de deformare elastică F_e micșorează numitorul din ecuația (11.28) și mărește energia ΔF_{cr} de formare a germenului critic, frânând procesul de germinare; dimpotrivă o valoare mică a energiei de deformare elastică micșorează pe ΔF_{cr} și facilitează germinarea.

În cazul germinării eterogene, în ecuația (11.28) intervine un termen suplimentar legat de valoarea unghiului de

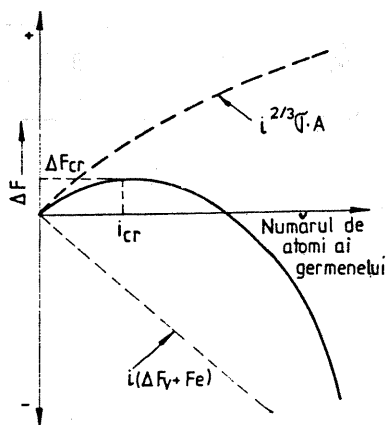


Fig. 11.15. Variația energiei libere în funcție de numărul de atomi ai germenului format la transformările în stare solidă.

contact θ la joncțiunea cu suprafața-suport, obținându-se relația:

$$\Delta F_{cr} = \frac{4}{27} \frac{a^3 \sigma^3}{(\Delta F_V + F_e)^2} \left[\frac{2 - 3 \cos \theta + (\cos \theta)^3}{4} \right] \quad (11.29)$$

Pentru procesul precipitării din soluții solide suprasaturate este normal ca germinarea omogenă să se producă atunci când σ și F_e au valori mici și când densitatea de dislocații este scăzută. În foarte multe cazuri zonele GP se formează prin germinare omogenă deoarece energia superficială σ a interfeței cu matricea este foarte redusă și deformarea elastică impusă de menținerea coerenței este mică; dacă aceste condiții nu sunt îndeplinite zonele GP se formează printr-un alt mecanism și anume prin descompunere spinodală.

11.11.2. DESCOMPUNEREA SPINODALĂ

Germinarea unei faze noi într-o soluție solidă impune existența unor regiuni caracterizate prin modificări importante ale compoziției chimice. Transformarea acestor regiuni în germeni stabili are loc atunci când se depășește valoarea dimensiunii critice. În aceste condiții interfața dintre germene și matrice reprezintă o discontinuitate structurală distinctă având o energie liberă σ pozitivă care va inhiba germinarea.

Această dificultate de germinare este înlăturată în cazul descompunerii spinodale, când regiunile din matrice în care se modifică compoziția (numite zone GP) devin mult mai întinse în comparație cu germeni clasici fapt ce determină ca interfața dintre aceste regiuni și matrice să nu mai devină o discontinuitate structurală (fig. 11. 16).

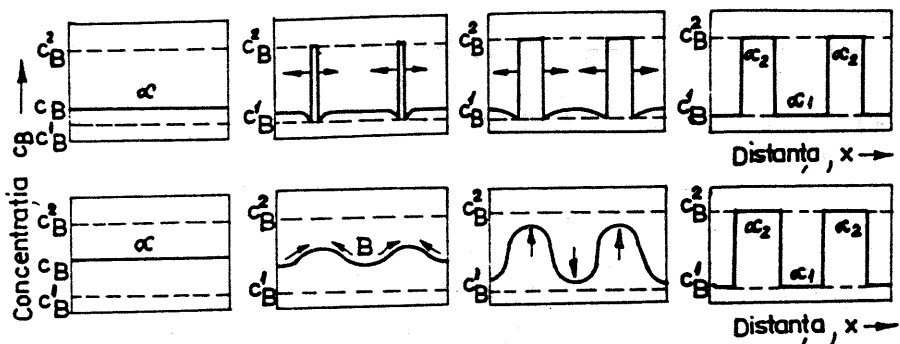


Fig. 11.16. Reprezentarea schematică a variațiilor locale de compoziție:

a - transformare de fază prin germinare și creștere (c_B - compoziția fazei inițiale α ; c_B^1 și c_B^2 compozițiile fazelor finale α_1 și α_2); b - descompunere spinodală.

Din figura 11.16 se constată că la precipitarea clasică germenele de precipitat α_2 și matricea α_1 au încă de la început, la nivelul interfeței, compozițiile de echilibru; germenele crește prin aport de component B transportat spre interfață în condiția existenței în matrice a unui gradient de concentrație ($c_B - c_B^1$).

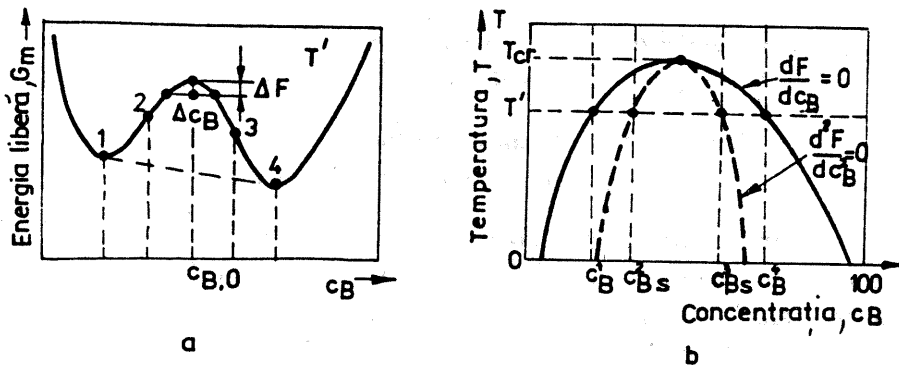


Fig. 11.17. Variația energiei libere în funcție de compoziție la temperatura T_1 într-un sistem binar cu solubilitate parțială în stare solidă:

a – poziționarea punctelor de minim ($dF/dc_B=0$) și a celor de inflexiune numite puncte spinodale ($d^2F/dc_B^2=0$) pe curba de variație a energiei libere; b – curba lacunii de miscibilitate (locul geometric al punctelor de minim) și curba spinodală (locul geometric al punctelor de inflexiune) T_{cr} – punctul critic deasupra căruia solubilitatea este totală.

Formarea regiunilor cu o compoziție modificată extinse pe volume mari este posibilă în condiția existenței fluctuațiilor de compoziție la lungă distanță. Probabilitatea producerii unor astfel de fluctuații este mai mare atunci când compoziția soluției solide inițiale este situată între punctele spinodale ale aliajului (punctele de inflexiune ale curbei de variație cu compoziția a soluției solide, pentru care $d^2F/dc_B^2=0$) (fig. 11.17).

Pentru descompunerea spinodală evoluția transformărilor este diferită: în stadiul inițial nici matricea nici viitoarea particulă de precipitat nu au compozițiile de echilibru c_B^1 respectiv c_B^2 , ci compoziții foarte apropiate de valoarea c_B a matricei. Micile diferențe de compoziție chimică, generate de prezența fluctuațiilor de compoziție, se vor accentua continuu în stadiile următoare datorită prezenței fenomenului de difuzie, pentru ca în finalul descompunerii spinodale precipitatul și matricea să ajungă la compozițiile de echilibru specifice.

Se poate afirma că transformările posibile în sistemele metalice care prezintă soluții solide suprasaturate sunt: transformarea cu formarea fazelor

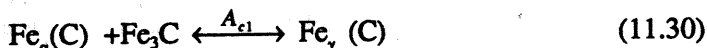
stabile; transformarea cu formarea unor faze metastabile și transformarea spinodală care are loc fără procese de germinare și deci fără apariția interfețelor germene/matrice. Zonele Guinier-Preston formate la descompunerea spinodală au compoziția chimică și uneori distanțe interatomice diferite de ale soluției solide inițiale, în timp ce din punct de vedere structural se constată o continuitate între acestea și matrice.

11.12. FORMAREA SOLUȚIILOR SOLIDE LA ÎNCĂLZIREA AMESTECURILOR MECANICE BIFAZICE

Transformarea amestecurilor ferito-cementitice în austenită la încălzirea oțelurilor

Acest proces are loc la încălzire și este tipic aliajelor metalice care la răcire prezintă o transformare eutectoidă. În cazul aliajelor Fe-C transformarea la încălzire a amestecurilor ferito-cementitice în austenită se numește austenitizare.

Austenitizarea este un proces de recristalizare totală a structurilor ferito-cementitice (perlitice) inițiale, prin încălzirea oțelului la temperaturi superioare punctelor critice, conform reacției :



Austenitizarea se explică prin tendința permanentă a sistemului de a avea energie liberă minimă; la temperaturi superioare temperaturii A_1 , austenita are energie liberă mai mică decât perlita (fig.11.18).

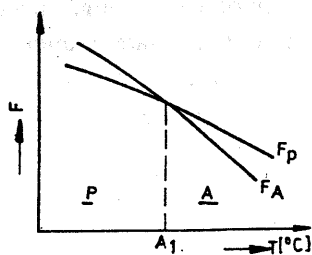


Fig.11.18. Variația cu temperatura a energiilor libere pentru perlită și austenită.

Considerându-se curbele de variație, la diferite temperaturi, a energiei libere ale fazelor care participă la această reacție de transformare (ferita α , cementita și austenita), rezultă că toate trei faze se găsesc în echilibru termodinamic numai la temperatura A_1 (fig. 11.19). La temperaturi mai scăzute reacția (11.30) se desfășoară de la dreapta la stânga, iar la temperaturi mai mari de A_1 , de la stânga la dreapta. La temperaturi între A_1 și A_3 este în echilibru $F\alpha$ și A , între A_1 și A_{cem} este în echilibru A și Ce , iar peste A_3 și A_{cem} este în echilibru numai austenita (fig. 11.19).

Formarea austenitei din perlită este un proces de cristalizare care decurge prin germinare și creștere deci cu difuzie. Atât viteza de germinare, cât și viteza de creștere a germenilor depind de temperatură și de concentrația în carbon a perlităi.

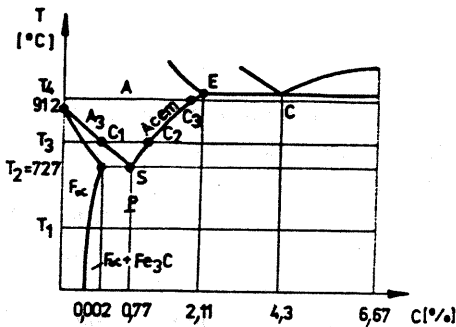
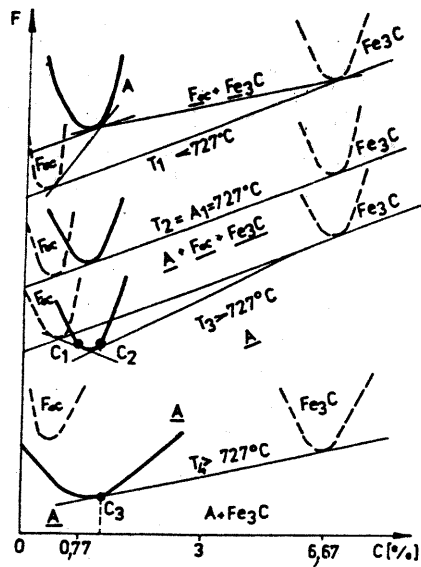


Fig.11.19. Fazele de echilibru la încălzirea unui aliaj Fe-C.



Creșterea germenilor de austenită are loc prin deplasarea interfețelor dintre ferită/austenită și cementită/austenită.

La austenitizare, rezultă că sunt necesare două procese simultane: – transformarea alotropică $Fe_{\alpha(cvc)} \rightarrow Fe_{\gamma(cfc)}$; – dizolvarea cementitei în austenită și redistribuirea carbonului în vederea omogenizării austenitei. Ambele procese se bazează pe o difuzie intensă, posibilă la aceste temperaturi.

În figura 11.20 este prezentat mecanismul succesiv de transformare a perlitului lamelar (fig. 11.20, a) în austenită omogenă, cu granulație fină (fig. 11.20, d) și apoi creșterea prin coalescență a grăunților de austenită (fig. 11.20, e).

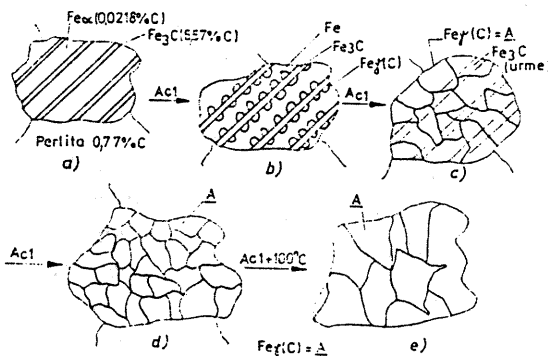


Fig.11.20. Mecanismul transformării perlitului în austenită.

Cinetica transformării perlitei în austenită poate fi analizată atât în condițiile încălzirii izoterme cât și ale încălzirii continue.

Pentru a stabili cinetica transformării izoterme a perlitei în austenită, se consideră încălzirea instantanee a unor epruvete din oțel cu 0,77% C, la diverse temperaturi peste A_{c1} , determinându-se timpul de transformare a perlitei în austenită la nivelul fiecărei trepte de menținere. Dacă datele experimentale se reprezintă grafic, se obțin curbele TTT la încălzire (fig. 11.21).

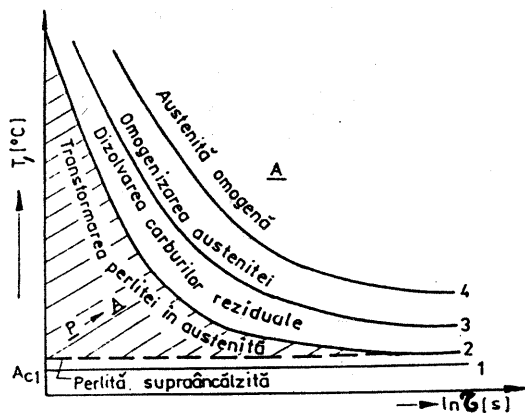


Fig.11.21. Diagrama ideală de transformare a perlitei în austenită.

La încălzirea continuă a unei epruvete din oțel perlitic (0,77% C), are loc de asemenea transformarea austenitei în perlită, transformare care depinde de viteza de încălzire (fig. 11.22).

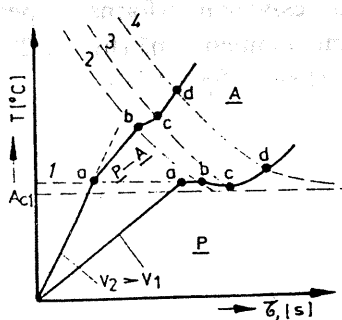


Fig.11.22. Influența vitezei de încălzire asupra punctelor critice ale perlitei în austenită.

temperaturii sistemului pe palierul de decalescență, adică coborârea

Dreapta 1, reprezintă locul geometric al punctelor critice de început de transformare a perlitei în austenită; curba 2 reprezintă locul geometric al punctelor de sfârșit de transformare a perlitei în austenită; curba 3 reprezintă locul geometric al punctelor care marchează sfârșitul dizolvării carburilor reziduale și curba 4 reprezintă locul geometric al punctelor care marchează terminarea omogenizării austenitei.

La încălzirea cu viteză mică v_1 transformarea are loc imediat peste A_{c1} ; pe palierul „ab“, căldura absorbită de transformare este compensată de căldura primită de sistem din exterior. La începutul transformării, pe palierul „a“, se observă creșterea temperaturii datorită faptului că sistemul primește din exterior o cantitate de căldură mai mare decât necesită procesul endoterm al transformării. Mai târziu, datorită creșterii mari a vitezei de transformare, crește căldura absorbită de sistem, care nu mai poate fi compensată de cea primită din exterior și apare scăderea temperaturii ca urmare în procesul de

transformare a perlitului în austenită. Spre sfârșitul transformării, când se reduce cantitatea de perlită din sistem, temperatura va crește din nou (palierul „cd”). La încălzirea cu viteze mari ($v_2 > v_1$), principial există aceeași situație, numai că transformarea are loc la temperaturi mai înalte și într-un interval mai mic de timp.

Din figura 11.22. se observă că începutul transformării are loc aproape la aceeași temperatură, indiferent de viteza de încălzire, însă sfârșitul transformării se deplasează tot mai mult spre domeniul temperaturilor înalte pe măsura creșterii vitezei de încălzire. Rezultă că transformarea perlitului în austenită are loc într-un interval de timp și de temperatură dependent de viteza de încălzire.

Dacă se ia în considerare influența vitezei de transformare a perlitului în austenită asupra temperaturii de transformare și se reprezintă grafic această dependență, se obține curba cinetică caracteristică procesului de austenitizare la încălzire continuă (fig. 11.23). Se observă că în etapa inițială, procesul formării austenitei are viteză mică, în etapa mijlocie are viteză mare, și apoi în final are viteză de asemenea, mică. Această variație a vitezei de transformare a perlitului în austenită se explică prin existența la început a unui număr redus de centre de cristalizare, iar la sfârșit, prin existența unor cantități mici de faze inițiale (ferită α și cementită) ne-transformate în austenită. În etapa de mijloc, procesul de transformare are loc aproape la temperatură constantă.

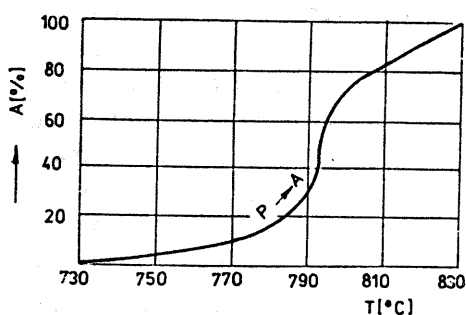


Fig.11.23. Curba cinetică de transformare a perlitului în austenită la încălzire continuă.

Viteza de transformare a perlitului în austenită depinde de mai mulți factori structurali. Astfel ea este influențată de forma și mărimea cristalelor fazelor inițiale. Apariția fazei noi $Fe_\gamma(C)$ are loc la limita dintre fazele inițiale existente $Fe_\alpha(C)$ și Fe_3C și cu cât interfețele de separație sunt mai mari, cu atât transformarea se produce cu viteză mai mare. Deci, cu cât grăunții de perlită sunt mai mici cu atât viteza transformării este mai mare.

Deoarece, perlita lamelară are suprafețe de separație interfazice mai mari decât perlita globulară, viteza de transformare a perlitului lamelar este mai mare decât a perlitului globular. De asemenea, carburile fine aciculare sunt dizolvate mai ușor în austenită decât cele globulare.

Viteza de transformare a perlitului în austenită crește cu creșterea procentului de carbon din oțel.

Viteza de transformare a perlitului în austenită depinde de existența elementelor de aliere. Elementele de aliere care formează carburi (Cr, V, Mo) micșorează viteza procesului de transformare a perlitului în austenită, iar elementele care nu formează carburi (Ni, Si, Al, Co) și datorită cărora se obține o structură inițială perlitică mai fină, măresc viteza transformării. În cazul elementelor de aliere trebuie să se țină seama că pe lângă influența asupra stării carburice, acestea influențează și poziția punctelor critice de transformare alotropică ale fierului.

Mărimea grăunților de ferită γ formați la austenitizare depinde de structura inițială a perlitului și de temperatura de încălzire. Dacă perlita are structură globulară, fiecare particulă de cementită constituie un germene din care crește un grăunte de austenită. Ca rezultat se obține austenită cu grăunți puțini și mari. Dacă perlita este lamelară, austenita care se obține va fi formată dintr-un număr mai mare de grăunți cu dimensiuni mici.

Încălzirea în continuare, după ce transformarea perlitului în austenită, determină creșterea grăunților de austenită.

Din punctul de vedere al capacității de creștere la încălzire a grăunților de austenită oțelurile se împart în două categorii :

- oțeluri cu tendință redusă de creștere a grăunților de austenită (cu grăunte ereditar fin);
- oțeluri cu tendință accentuată de creștere a grăunților de austenită (cu grăunte ereditar grosolan).

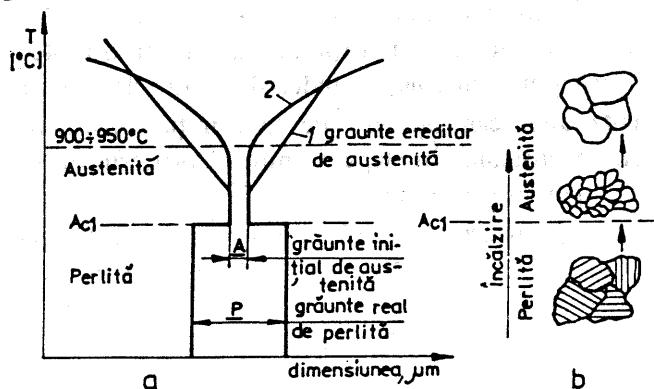


Fig.11.24. Reprezentarea schematică a creșterii grăunțului de austenită:

a - evoluția dimensiunii grăunțului de austenită; b - creșterea grăunțului austenitic la încălzire peste A_{c1} ;

1 - oțel cu grăunți ereditari mari; 2 - oțel cu grăunți ereditari mici.

Cu privire la mărimea grăunțului de austenită se deosebesc trei tipuri de grăunți: grăunțele inițial, cel care se obține imediat după A_{c1} , când se termină transformarea perlitului în austenită; grăunțele real sau efectiv de austenită, cel care se obține în condiții concrete, după încălzire la o temperatură oarecare în

domeniul austenitic; grăunte ereditare sau naturale care reprezintă grăunțele ce se obțin în anumite condiții standard de încălzire ($930 \pm 10^\circ \text{C}$) și care moștenește condițiile intrinseci de la elaborare (ereditare) (fig. 11.24).

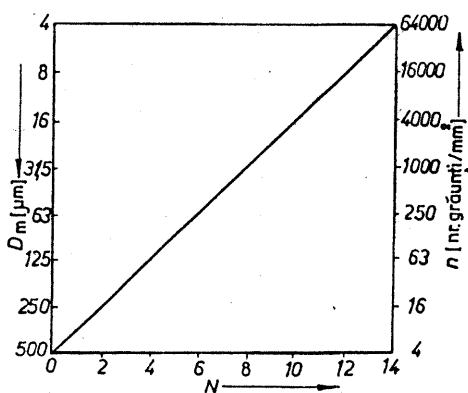
La încălzirea oțelurilor imediat peste A_{c1} , se obțin grăunți inițiali mici, care în continuare se dezvoltă în funcție de ereditatea acestuia. Astfel în oțelul cu ereditate grosolană, aceștia încep să crească imediat – după curba 1, iar la oțelul cu ereditate fină tendința de creștere se manifestă la temperaturi de peste 900°C – curba 2 (fig. 11.24, a).

Determinarea mărimii grăuntelui de austenită se face prin: – compararea cu etaloane standardizate; – numărarea grăunților de pe o suprafață de $0,5 \text{ mm}^2$ (un cerc cu diametrul de $79,8 \text{ mm}$, la grosimea de $100:1$); – măsurarea diametrului convențional mediu al grăunților. Cea mai utilizată este metoda comparării cu etaloane și stabilirea punctajului N care este legat de numărul n de grăunți de pe unitatea de suprafață prin relația :

$$n = 8 \cdot 2^N. \quad (11.31)$$

Dependența dintre punctajul N , numărul de grăunți n pe unitatea de suprafață și diametrul mediu al grăunților este prezentată în figura 11.25.

Mărimea grăuntelui de austenită este influențată de temperatura de încălzire, durata de menținere, prelucrarea termică anterioară, compoziția chimică, procesul de dezoxidare etc.

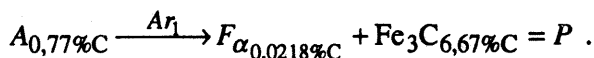


11.13. TRANSFORMAREA EUTECTOIDĂ

Transformarea eutectoidă are loc la o răcire lentă, bazată pe fenomenul de difuzie, care are loc la răcire și constă în transformarea izotermă sau anizotermă a unei soluții solide (faza inițială), în două faze noi, care se deosebesc din punctul de vedere al compoziției și structurii, atât între ele, cât și față de faza inițială și care formează un amestec mecanic.

Un exemplu tipic de transformare eutectoidă are loc în oțeluri când, la răcire, austenita trece în perlită fapt pentru care în acest caz se numește și transformare perlitică.

La oțelurile eutectoide (0,77%C), transformarea este pur eutectoidă,



La oțelurile hipoeutectoide transformarea eutectoidă este precedată de separarea feritei α proeutectoidă, iar la oțelurile hipereutectoide transformarea este precedată de separarea cementitei proeutectoidă.

Forța motrice a transformării $A \rightarrow P$ este dată de diferența dintre energia liberă a austenitei și energia liberă a perlitei sub temperatura A_1 (fig. 11.18).

Transformarea austenitei în perlită are loc prin procese de germinare și creștere, ea producându-se pe cale discontinuă.

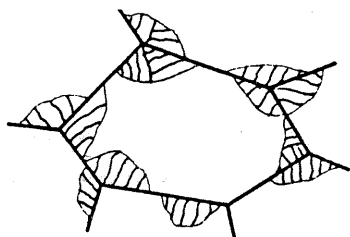


Fig. 11.26. Formarea și creșterea coloniilor de perlită.

Germinarea este în toate cazurile eterogenă. Într-un oțel eutectoid, cu austenită omogenă din punctul de vedere al compoziției chimice, germinarea are loc exclusiv la limitele grăunților austenitice (fig. 11.26).

Viteza de germinare a perlitei din austenită N_p , exprimată în număr de germeni formați în unitatea de timp și de volum, este o funcție ce se obține din

derivarea funcției probabilității de formare a unui germene de ferită cu ajutorul relației :

$$N_p = \frac{dp}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot \alpha^2 \cdot D \cdot N_\alpha \cdot t \cdot e^{-2 \cdot \pi \cdot \alpha^2 \cdot D \cdot N_\alpha \cdot t} , \quad (11.33)$$

în care α este un parametru de creștere; D – coeficientul de difuzie; N_α – viteza de germinare a feritei; t – timpul.

Relația vitezei de germinare a perlitei s-a obținut considerându-se formarea unui germene de ferită pe un germene preexistent de cementită, care crește radial. Suprafața S a acestui germene sferic, perpendiculară pe direcția de creștere, este dată de relația:

$$S = 4\pi \cdot r_1^2 = 4\pi \cdot \alpha^2 \cdot D \cdot t , \quad (11.34)$$

în care $r_1 = \alpha \cdot \sqrt{D \cdot t}$ este distanța de la interfața germenului la direcția de creștere.

Probabilitatea ca pe un germene de cementită să se formeze un germene de ferită α este:

$$dp = S \cdot N_{\alpha} \cdot dt - p \cdot S \cdot N_{\alpha} \cdot dt = (1 - p) \cdot S \cdot N_{\alpha} \cdot dt ; \quad (11.35)$$

Separându-se variabilele se obține:

$$\frac{dp}{1-p} = S \cdot N_{\alpha} \cdot dt = 4\pi \cdot \alpha^2 \cdot D \cdot N_{\alpha} \cdot t \cdot dt ; \quad (11.36)$$

iar prin integrare rezultă:

$$1 - p = e^{-2 \cdot \pi \cdot \alpha^2 \cdot D \cdot N_{\alpha} \cdot t^2} \quad (11.37)$$

din care se explicitează p și se derivează în raport cu timpul, obținându-se în final relația (11.32).

Deoarece la transformarea eutectoidă în condiții izoterme viteza de creștere a perlită este constantă rezultă că valoarea cantității de eutectoid formată în timp la menținerea izotermă a austenitei subrăcite va depinde de viteza de germinare. Astfel, considerând $2\pi\alpha^2 \cdot D \cdot N_{\alpha} = k$, se va obține pentru cantitatea de perlită o relație de tip Avrami:

$$x = 1 - \exp(-kt^n)$$

în care exponentul $n=2$ arată faptul că germinarea perlită începe de la marginile grăunțurilor de austenită și nu din interiorul lor. Germenii vor crește liniar, alternând, lamele de ferită α și de cementită, rezultând în final colonii de perlită lamelară.

Variația în timp a vitezei de germinare a perlită N_p la temperatura de menținere 680°C , în cazul unui oțel cu $0,80\%C$, are loc după o curbă sigmoidă (fig. 11.27) care este de fapt reprezentarea grafică a relației Avrami.

Se poate admite că formarea unei colonii de perlită începe de la un germene de ferită α care se dezvoltă datorită difuziei preferențiale a atomilor de fier din austenita vecină. În acest mod austenita rămasă se îmbogățește în atomi de carbon și se creează condiții energetice favorabile pentru apariția ulterioară a unui germene de cementită. Acest germene crește pe baza difuziei preferențiale a atomilor de carbon din austenita vecină, îmbogățind-o astfel în fier și creând condiții de formare a unui nou germene de ferită α . Procesele de germinare și creștere alternantă a feritei α și cementitei continuă în acest mod până la epuizarea totală a austenitei inițiale și transformarea acesteia în perlită (fig. 11.28).

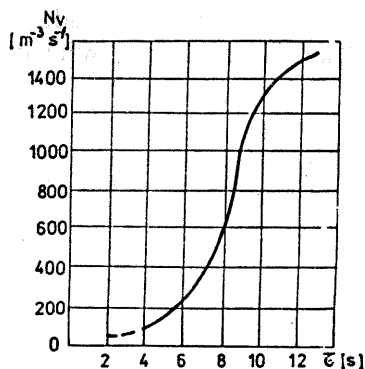


Fig.11.27. Variația vitezei de germinare cu timpul (curba sigmoidă).

Creșterea coloniei de perlită se face atât în lungul limitelor grăunțurilor până se întâlnește cu coloniile vecine, cât și radial prin avansare în interiorul grăunțurilor (v.fig. 11.26).

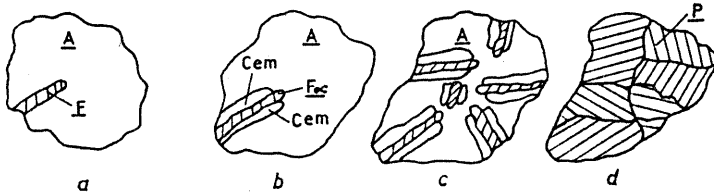
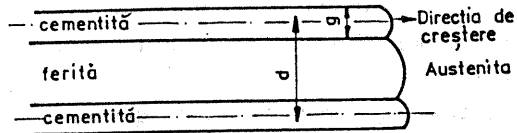


Fig.11.28. Reprezentarea schematică a mecanismului de transformare a austenitei în perlită.

Creșterea lamelor de ferită și cementită se face în general frontal, prin deplasare cu viteză constantă a interfeței perlită/austenită spre austenită, cu formarea alternativă a plăcilor (lamelor) de ferită α și cementită (fig. 11.29).

O caracteristică a procesului de transformare perlitică este distanța interlamelară „ d ” între plăcile de cementită formate la temperatură constantă T . Această distanță poate fi aproximată prin relația :

Fig.11.29. Creșterea frontală a unei colonii de perlită.



$$d \approx \frac{15}{A_I - T} = \frac{15}{\Delta T} \quad (11.39)$$

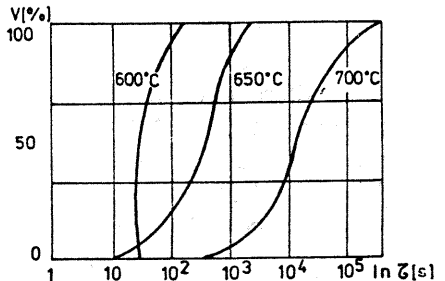
De asemenea, la scăderea temperaturii de transformare scade și grosimea „ g ” a lamelor de cementită, conform relației:

$$\log g = A - \frac{B}{T} \quad (11.40)$$

în care A și B sunt constante.

Cinetica transformării perlitice izoterme este descrisă de curbe sigmoide (fig. 11.30).

Fig11.30. Curbe cinetice ale transformării perlitice.



Creșterea vitezei de răcire la oțelurile hipoeutectoide deplasează punctul S al diagramei de echilibru Fe-C în jos și la stânga, iar la cele hipereutectoide în jos și la dreapta.

La răcirea cu viteze mari apar forme caracteristice pentru ferită α și cementita secundară, și anume forma aciculară intracristalină, numită structură Widmanstätten, în loc de forma de rețea intercristalină. De asemenea, o dată cu creșterea vitezei de răcire, respectiv a gradului de subrăcire, gradul de dispersie a perlitului crește, amestecurile ferito-cementitice rezultate fiind de tip sorbitic sau troostitic.

11.14. TRANSFORMAREA MARTENSITICĂ

Transformarea martensitică constă în trecerea la un grad mare de subrăcire sau la o viteză mare de răcire, a unei soluții solide într-o altă soluție solidă supra-saturată, cu aceeași compoziție chimică cu a fazei inițiale, însă cu o structură cristalină diferită.

Transformarea martensitică este o transformare eterogenă, deci se produce prin germinare și creștere rapidă, fără difuzie.

Transformarea poate fi ireversibilă sau reversibilă. Transformarea martensitică în oțeluri este ireversibilă și are loc la răcirea cu viteză foarte mare ($>600^\circ\text{C/s}$) a austenitei, astfel încât să se obțină subrăciri de $400\dots 500^\circ\text{C}$. La transformarea austenitei în martensită, prin trecerea de la rețeaua compactă c.f.c. a austenitei la rețeaua t.v.c. mai puțin compactă a martensitei, se produce creșterea cu circa 1,5% a volumului specific.

În figura 11.31, se prezintă mecanismul transformării martensitice a austenitei, când un atom de fier din centrul unei fețe comune a două celule vecine de austenită rămâne în centrul celulei tetragonale a martensitei. La fierul pur, transformarea nu poate fi subrăcită, ea având loc la temperatura punctului critic A_3 .

La alierea fierului cu carbon, domeniul Fe_γ este coborât de la 912°C la 727°C , iar Fe_γ dizolvă interstițial până la 0,77% C. Transformarea $Fe_\gamma \rightarrow Fe_\alpha$ la răcire intensă va fi îngreunată de prezența atomilor de carbon, fapt pentru care austenita se subrăcește mult până la o temperatură critică M_s (martensită start). Ulterior, procesul se desfășoară într-un interval termic în care răcirea continuă și se termină la o temperatură M_f (martensită final).

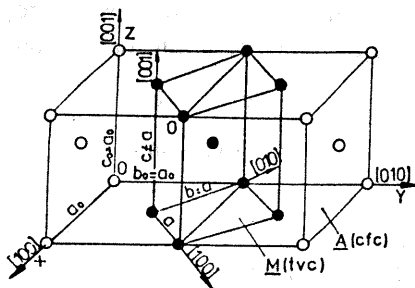


Fig.11.31. Mecanismul transformării martensitice a austenitei (după Bain).

Temperaturile M_s și M_f sunt caracteristici de material și ele depind de compoziția chimică a acestuia; la oțeluri, o influență deosebită o au conținutul în carbon (fig. 11.32 și tab. 11.1) și prezența elementelor de aliere (dizolvate în austenită).

Tabelul 11.1

Deplasarea punctelor critice M_s și M_f prin aliere cu carbon

%C	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
M_s [°C]	410	330	280	230	190	160	130	100
M_f [°C]	300	160	40	-60	-100	-130	-160	-180

Din figura 11.32. se constată că până la 0,3%C nu se poate obține martensită la 20° C, deoarece aceasta este instabilă și se transformă în perlită. La oțelurile cu peste 0,6%C M_f este situat sub 20° C, și în consecință transformarea martensitică este incompletă la temperatura ambiantă; finalizarea acesteia va necesita continuarea răcirii la temperaturi negative (cristogene).

Punctele M_s și M_f depind de conținutul elementelor de aliere conform relațiilor:

$$M_s = 811 - 317\% C - 33\% \text{ Mn} - 18\% \text{ Cr} - 16,5\% \text{ Ni} - 11(\% \text{ Si} + \% \text{ Mo} + \% \text{ W}) \quad [\text{K}] \quad (11.41)$$

$$M_f = M_s - (473 \dots 573), \quad [\text{K}]$$

Martensita oțelurilor are o rețea tetragonală cu volum centrat (t.v.c.) parametrii rețelei cristaline depinzând de conținut în carbon conform relațiilor:

$$a = b = 2,861 - 0,015\% C; \quad c = 2,861 + 0,118\% C \quad [\text{Å}]$$

iar gradul de tetragonalitate:

$$c/a = 1 + 0,465\% C \quad (11.42)$$

În oțeluri, rețeaua cristalină a martensitei se formează în urma unei transformări Bain la nivelul rețelei cristaline a austenitei, obținându-se o celulă elementară t.v.c. (fig. 11. 33).

Din punctul de vedere al morfologiei, microscopic au fost evidențiate două tipuri de martensite: martensita cu substructură în șipci caracterizată printr-o densitate mare de dislocații și martensita în plachete (sau aciculară) având o substructură cu macle interne.

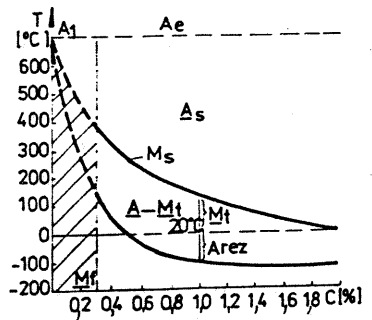


Fig.11.32. Variația punctelor M_s și M_f cu conținutul în carbon.

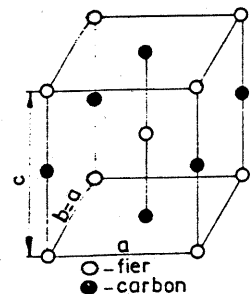


Fig.11.33. Poziții posibile ale atomilor de Fe și C în celula elementară t.v.c a martensitei.

În oțeluri și aliaje pe bază de fier apar ambele tipuri morfologice de martensită, formarea preferențială a unui tip în cadrul aceluiași sistem de aliaje depinzând de compoziția chimică. Morfologia martensitelor din aliajele neferoase este de tipul martensitei în plachete sau aciculare din oțeluri. În unele aliaje însă (Mn-Cu, Cu-Cd etc.) martensita are o morfologie în benzi.

Microscopic, cristalele de martensită aciculară sunt bine individualizate, au marginile zimțate, și formează unghiuri definite între ele. Fiecare cristal de martensită germinază în interiorul grăuntelui de austenită și crește brusc, fără difuzie, până la lungimea maximă cu viteza de 1000...5000 m/s (fig. 11.34).

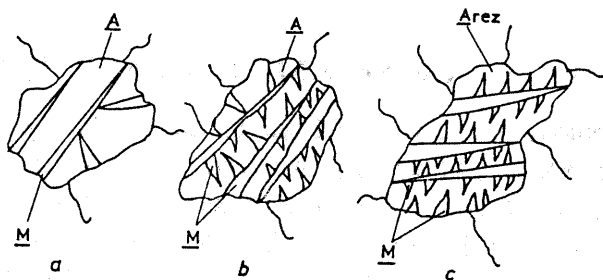
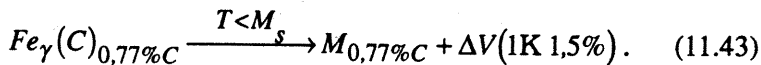


Fig.11.34. Reprezentarea schematică a transformării austenitei în martensită:

(a - apariția primelor cristale aciculare de lungime maximă în grăunții de austenită; b - cristalizarea unor noi ace cu dimensiuni limitate; c - prezența austenitei reziduale, localizată între acele de martensită).

Primele plachete de martensită care se formează au dimensiunile cele mai mari (sunt cele mai lungi și mai groase) deoarece ele străbat întregul grăunte de austenită; plachetele din celelalte generații sunt din ce în ce mai subțiri și mai scurte corespunzător volumului de austenită pe care l-au avut la dispoziție.

Volumul specific al martensitei (0,1298 dm³/kg) este cu circa 1...1,5% mai mare decât al austenitei (0,1265 dm³/kg), deci transformarea martensitică este însoțită de un proces de dilatare volumică:



În acest fel se explică creșterea stabilității austenitei reziduale. Sub acțiunea tensiunilor de compresiune care însoțesc transformarea martensitică cu creștere de volum, austenita reziduală nu se poate transforma decât la o nouă treaptă de subrăcire. Prin urmare, nu este posibilă obținerea unei cantități de 100% martensită la răcire izotermă sau anizotermă, din cauza stabilizării austenitei subrăcite.

În unele aliaje, cum sunt: Cu-Zn, Cu-Al-Ni cu 12,8% Al și 7,2% Ni; Ag-Cd cu 50...53% at.Cd; Ni-Ti cu 50% at.Ti etc. - se formează martensite termoelastice, care prezintă transformări reversibile. Aceste aliaje sunt numite materiale cu memoria formei. Într-un astfel de material deformat plastic în stare

martensitică sub M_f , după încălzire la temperaturi situate în domeniul austenitei subrăcite A_s , are loc transformarea martensitică inversă în urma căreia materialul revine la forma inițială.

Este evident că într-un asemenea ciclu de transformări, pentru ca efectul de memorie a formei să se manifeste este necesar să nu intervină moduri de deformare ireversibile, cum sunt cele realizate prin procese de alunecare. Fenomenul de memorie a formei se manifestă în aliajele cu deformație mică a rețelei cristaline la transformarea martensitică, deformație care poate fi acomodată printr-o substructură bazată pe macles interne și nu pe dislocații. Cel mai pregnant efect de memorie a formei este prezent în aliajul Ni-Ti (nitinol).

11.15. TRANSFORMAREA BAINITICĂ

La o subrăcire $\Delta T = 200 \dots 500^\circ\text{C}$ sau la menținere izotermă în intervalul de temperaturi de $500^\circ\text{C} \dots M_s$, austenita subrăcită se transformă într-un constituent structural intermediar între perlită și martensită numit bainită. Bainita este un constituent cu grad fin de dispersie (10^{-7}cm), cu structură bifazică, alcătuită din ferită α suprasaturată în carbon $F_\alpha(\text{C})$ și carbura Fe_xC ($x < 3$), fiind asemănătoare atât perlitei (amestec mecanic de F_α și Fe_3C), cât și martensitei (F_α suprasaturată în carbon).

În figura 11.35 se prezintă schematic mecanismul transformării austenitei în bainită.

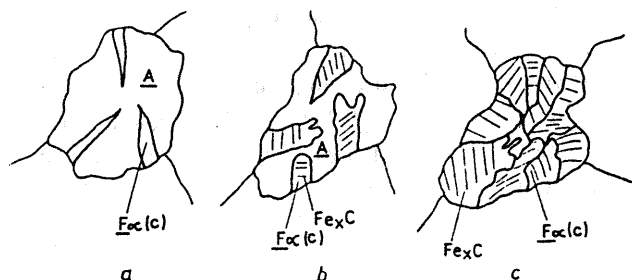


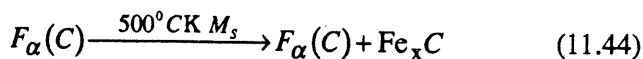
Fig.11.35. Prezentarea schematică a transformării austenitei în bainită:

a - apariția cristalelor aciculare de $F_\alpha(\text{C})$; *b* - precipitarea cemenței;
c - terminarea transformării bainitice).

Transformarea austenitei subrăcită în bainită este caracterizată de două etape succesive:

- formarea cristalelor de ferită α suprasaturată în carbon, $F_\alpha(\text{C})$ denumită ferită bainitică, prin transformare alotropică rapidă de tip martensitic când nu are loc difuzia carbonului, ci doar a fierului;

- creșterea cristalelor de ferită bainitică și descompunerea lor într-un amestec bifazic prin difuzia atomilor de carbon:



Există două tipuri de bainită :

- superioară, cu plăci de ferită și carburi (Fe_3C) alungite, asemănătoare ca aspect cu perlita;
- inferioară cu ace de ferită și carburi fine ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) punctiforme asemănătoare la aspect cu martensita.

Trebuie reținut faptul că bainita este un amestec mecanic de $F_{\alpha}(C)$ și Fe_3C sau $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$, însă spre deosebire de perlită, sorbită sau troostită, nu se formează direct din austenită, ci dintr-o fază intermediară, numită ferită-bainitică supra-saturată în carbon, cu aspect de plăci sau de cristale aciculare, din care precipită ulterior carburi de formă alungită, respectiv punctiforme, fine.

În figura 11.36, se prezintă succesiunea etapelor de transformare a austenitei în bainită, la oțelurile hipoeutectoide.

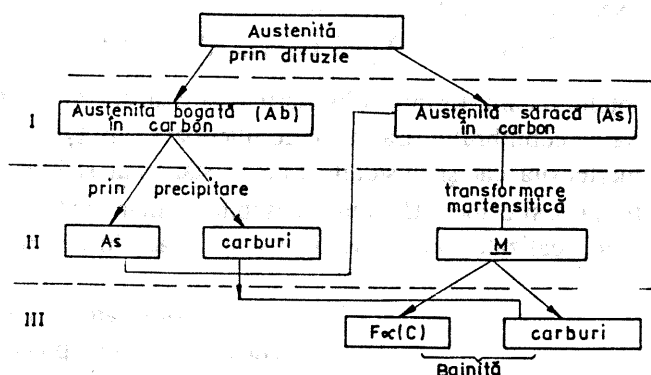


Fig. 11.36. Schema formării bainitei în oțelurile hipoeutectoide.

În prima etapă I, datorită difuziei reduse a carbonului, se produc zone de austenită bogată în carbon (A_b) și austenită săracă în carbon (A_s).

Coborînd temperatura (etapa a II-a), în rețeaua cristalină apar tensiuni interne și alunecări plastice, care favorizează transformarea austenitei săracă în carbon în martensită. Carbonul continuă să difuzeze și din austenită bogată în carbon se separă carburi iar pentru austenită săracă în carbon formată se vor crea condiții de transformare în martensită.

Mărind și mai mult gradul de subrăcire, carbonul continuă să difuzeze și se separă carburi din martensita formată (etapa a III-a). Apare astfel în ultima etapă un amestec de ferită α suprasaturată în carbon și carburi de tipul Fe_xC (Fe_3C respectiv $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$), care reprezintă bainita.

Întrucât transformarea bainitică este o transformare intermediară, atât ca interval de temperatură, cât și ca mecanism, între transformarea eutectoidă

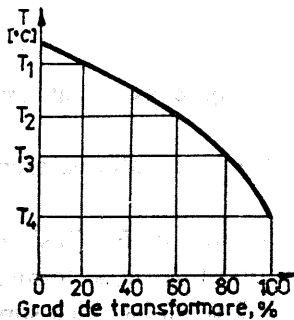


Fig. 11.37. Variația gradului de transformare cu temperatura în intervalul bainitic.

(perlitică) și transformarea martensitică, cinetica transformării va prezenta trăsături comune atât transformării eutectoide (cu difuzie), cât și transformării martensitice (fără difuzie). Cu cât temperatura izotermă de menținere în intervalul intermediar B , (începutul transformării bainitice) – B_f (sfârșitul transformării bainitice), este mai înaltă, cu atât cantitatea de bainită formată este mai mică (fig. 11.37). Bainitele se caracterizează prin proprietăți mecanice de interes practic având rezistență mecanică mare, asociată cu tenacitate bună ($KCU=4...6 \text{ daJ/cm}^2$).

11.16. TRANSFORMAREA MARTENSITEI LA ÎNCĂLZIRE. REVENIREA OȚELURILOR CĂLITE

Structura oțelului călit, formată din martensită și austenită reziduală, este o structură în afară de echilibrului. La încălzire ulterioară sub A_1 , operație numită revenire, atât martensita cât și austenita trec în stări mai stabile formate din amestecuri de ferită α și cementită. Spre deosebire de martensita inițială dură și fragilă, structurile realizate prin revenire sunt caracterizate prin tenacitate ridicată.

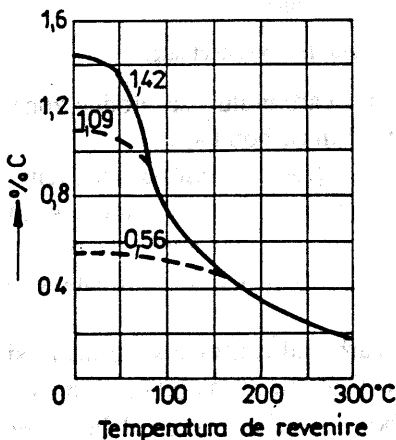


Fig. 11.38. Dependența conținutului în carbon al martensitei de temperatura de revenire.

Transformarea martensitei la încălzire este un proces bazat pe difuzie, motiv pentru care viteza cu care se desfășoară este determinată de temperatura de încălzire. Având în vedere comportarea martensitei și austenitei reziduale la încălzire, revenirea unui oțel călit este caracterizată de patru transformări importante.

Prima transformare la revenire constă în descompunerea martensitei, micșorarea conținutului său în carbon și formarea de carburi. Diminuarea conținutului de carbon al martensitei, la creșterea temperaturii între $80...160^\circ \text{C}$, este cu atât mai intensă cu cât conținutul în carbon al oțelului este mai ridicat (fig. 11.38).

La începutul transformării conținutul de carbon scade rapid apoi din ce în ce mai lent, ajungându-se astfel, după durate mari, la starea de echilibru.

Se poate constata că după descompunerea martensitei la revenire are loc în două stadii.

În primul stadiu se produce o scădere intensă a conținutului de carbon, durata de revenire fiind foarte mică. Acum se formează germeii carburilor ϵ (probabil Fe_2C), cu rețea hexagonală compactă, care ulterior vor crește prin difuzia pe distanțe mici a carbonului din martensita vecină. Ca urmare un germene crește numai atât timp cât există suficient carbon în imediata lui vecinătate, după care procesul încetează. Structura este astfel formată din zone de martensită cu o concentrație mică în carbon care înconjoară fiecare particulă de carbură și din masa de martensită având concentrația inițială în carbon (fig. 11.39, a și b).

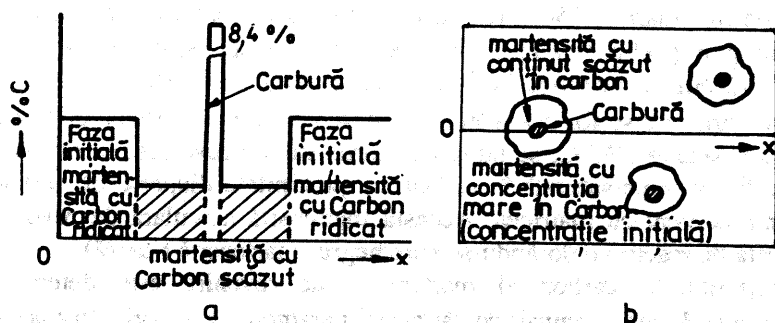


Fig. 11.39. Transformări structurale care corespund primului stadiu de descompunere a martensitei:

a - precipitarea carburilor și formarea zonelor de martensită cu conținut redus de carbon; b- distribuția carbonului în oțel după primul stadiu de descompunere a martensitei.

Transformarea continuă prin creșterea cantității de carburi (prin germinarea și creșterea unor noi carburi), dar și a proporției de martensită săracă în carbon. Particulele de carburi care se separă au formă de plachete lungi și subțiri, fiind coerente cu matricea. Deoarece volumul specific al carburii este diferit de cel al martensitei între aceste două faze apar tensiuni interne de ordinul doi care deformează rețeaua cristalină a ambelor faze. Elementele de aliere nu exercită o influență esențială asupra acestui prim stadiu de descompunere a martensitei.

Cel de al doilea stadiu al descoperirii martensitei are loc la creșterea duratei de revenire; el constă în separarea în continuare a carburilor din martensită și creșterea lor. Viteza de creștere este mică deoarece difuzia carbonului din martensită pe distanțe mari este dificilă, fiind temperatura scăzută.

A doua transformarea la revenire afectează austenita reziduală. Ea are loc la temperaturi de $250...350^\circ\text{C}$ și este specifică oțelurilor cu un conținut ridicat în carbon și în multe din oțelurile aliate. Austenita reziduală trece în martensită de revenire, asemănătoare cu aceea care se formează la descoperirea martensitei

de călire la aceeași temperatură și durată de încălzire. Procesul este însoțit de creșterea volumului deoarece austenita are densitatea mai mare. Elementele de aliere frânează descompunerea austenitei reziduale, ridicând temperatura ei de transformare.

A treia transformare constă în anularea tensiunilor interne și în transformarea carburilor. La temperaturi de 350...400° C procesul separării carbonului din martensită este aproape finalizat și începe procesul de rupere a coerenței și de separare a rețelei de ferită de cea a carburilor. Concomitent are loc și transformarea carburii ϵ în cementită. Rezultatul acestor transformări constă în micșorarea tensiunilor interne anterior formate. Oțelul revenit la 350...400° C are structura formată din ferită deformată elastic, în care sunt dispersate particule fine de cementită.

A patra transformare este reprezentată prin coalescența carburilor. La temperaturi mai mari de 350...400° C procesul coalescenței carburilor are loc cu intensitate mare și el constă în dizolvarea carburilor mici și creșterea celor mari. Ulterior carburile își modifică forma de plachete într-una globulară.

Structura care se formează în urma descompunerii martensitei de călire la temperaturi până la 350° C, se numește martensită de revenire; ea este o soluție solidă de fier α suprasaturată în carbon cu precipitate disperse de carburi care sunt legate coerent cu matricea. Această martensită aciculară de revenire este ușor atacată de reactivi colorându-se spre negru (martensită neagră).

Conținutul în carbon al martensitei de revenire este determinat de temperatura și durata revenirii: cu cât acești parametri au valori mai mari cu atât se reduce conținutul în carbon fapt care produce micșorarea continuă a tetragonalității. La temperaturi de 300...350° C, raportul $c/a=1$, fapt care stabilește că martensita de revenire este cubică.

Structura care se obține în urma procesului de coalescență la 350...400° C este formată dintr-un amestec ferito-cementitic numit troostită de revenire. Prin încălzire la 500...650° C acest amestec trece în sorbită de revenire în care cementita are aspect globular. La rândul său și sorbita de revenire se transformă la încălzire în perlită globulară (cementita are forma globulară). Deoarece sorbita de revenire se caracterizează printr-o asociere favorabilă de proprietăți mecanice, duritate relativ ridicată și o oarecare plasticitate, în mod frecvent prin călirea și revenirea oțelurilor se urmărește obținerea unei structuri sorbitice.

11.17. DIAGrame TERMOCINETICE ALE TRANSFORMĂRII AUSTENITEI LA RĂCIRE

Influența vitezei de răcire asupra temperaturii de început de transformare a austenitei. Se consideră un oțel eutectoid la care se analizează transformarea austenitei la răcire cu vitezele $v_1 < v_2 < v_3 \dots < v_6$ (fig. 11.40).

După cum se observă, creșterea vitezei de răcire provoacă subrăcirea austenitei, deci deplasarea temperaturii de transformare de la 727°C la temperaturi mult mai mici. La o viteză de răcire de $v_1=1^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, temperatura A_1 coboară la circa 710°C ($\Delta T = 17^{\circ}\text{C}$); la $v_2 = 60^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, punctul A_1 coboară cu 47°C deci transformarea se produce la 680°C ; la $v_3 = 600^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ($10^{\circ}\text{C}/\text{s}$), A_1 coboară la 650°C etc. Poziția punctului A_1 după deplasarea produsă de viteza de răcire este notată A'_r . Se constată că o dată cu creșterea vitezei de răcire, transformarea $A \rightarrow P$ se produce la temperaturi din ce în ce mai mici (A'_r coboară). Așa cum se observă, la viteze de răcire mari, v_5 și v_6 punctul A_1 coboară și mai mult, la aproximativ $550\dots 600^{\circ}\text{C}$ și numai o parte din austenită se transformă în perlită, restul transformându-se la temperaturi mai joase în martensită. Temperatura la care începe transformarea martensitică se notează A''_r , sau M_s . Creșterea în continuare a vitezei de răcire face ca proporția de austenită care se transformă în perlită să scadă spre zero, pentru ca după viteza de răcire v_7 să se produce numai transformarea austenitei în martensită, menținându-se o cantitate de austenită reziduală.

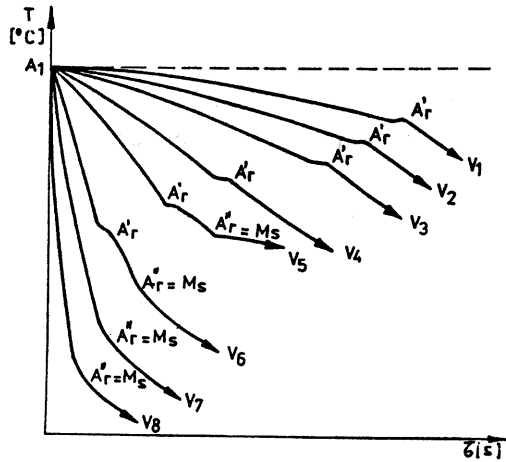


Fig.11.40. Curbe de răcire ale oțelului eutectoid cu diferite viteze de răcire.

La răcirea oțelurilor hipoeutectoide și hipereutectoide creșterea vitezei de răcire coboară punctele critice de transformare A_1 , A_3 și A_{cem} (fig. 11.41).

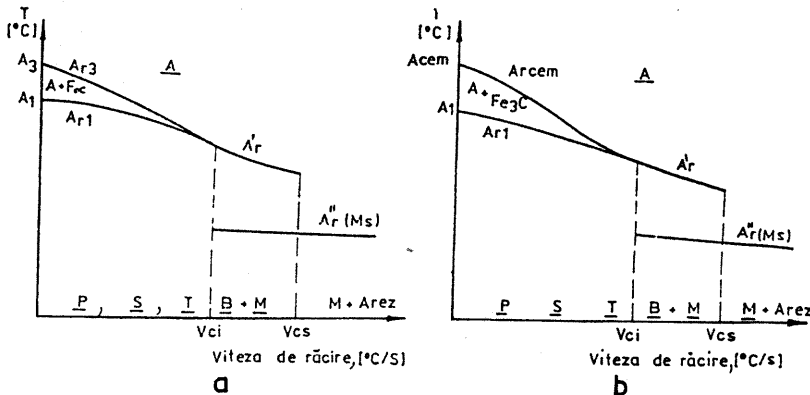


Fig.11.41. Deplasarea punctelor A_1 și A_3 , respectiv A_1 și A_{cem} la creșterea vitezei de răcire:
a - oțel hipoeutectoid; b - oțel hipereutectoid.

Se observă că A_3 , respectiv A_{cem} coboară mai repede decât A_1 , de la o anumită viteză de răcire cele două puncte având o variație comună. Aceasta înseamnă că la creșterea vitezei de răcire, cantitățile de ferită α proeutectoidă, respectiv de cementită secundară proeutectoidă, scad tinzând spre zero. La creșterea în continuare a vitezei de răcire, scade difuzia și ca urmare se formează F_α (C), adică apare transformarea martensitică. Viteza de răcire la care începe transformarea martensitică se numește viteza critică inferioară de răcire v_{ci} (fig. 11.41). Creșterea în continuare a vitezei de răcire duce la anularea transformării perlitice și producerea numai a transformării martensitice, cu menținerea unei cantități de austenită reziduală. Viteza de răcire la care nu se mai produce transformarea perlitică se numește viteză critică superioară de răcire v_{cs} (fig. 11.41).

Transformarea $A \rightarrow P$ se produce la temperatură constantă numai dacă decurge în condiții de echilibru, deci la viteze foarte mici de răcire. La viteze mari de răcire, transformarea austenitei se produce pe intervale de temperaturi, întrucât are loc în condiții în afară de echilibru termodinamic. Ca urmare, diagramele din figura 11.41 sunt incomplete, pe acestea fiind reprezentate numai temperaturile de început de transformare.

Diagrame de transformare termocinetică a austenitei la răcire izotermă. Cinetica transformării austenitei se apreciază pe baza evaluării dependenței dintre volumul de austenită transformat și durata transformării eterogene cu difuzie. Astfel, dacă se admite că viteza de germinare N_p și viteza de creștere N_c sunt constante și că nodulii de perlită formați au forma sferică până ajung în contact unul cu altul, atunci procentul de austenită care se transformă în perlită se determină cu relația Johnson-Mehl:

$$A = 1 - e^{-\frac{\pi}{3} N_p \cdot N_c^3 \cdot \tau^4}, \quad [\%] \quad (11.45)$$

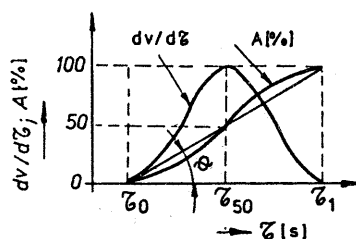


Fig.11.42. Dependența de timp, la temperatură constantă, a vitezei instantanee de transformare și a procentului de fază transformată.

a cărei reprezentare grafică are aspectul unor curbe sigmoide care pot fi determinate experimental (fig. 11.42). Pe curbele cinetice (sigmoide), corespunzătoare fiecărei temperaturi de menținere izotermă se pot determina: perioada de incubare τ_0 , durata transformării $\tau_1 - \tau_0$, viteza medie de transformare $v_m = v/(\tau_1 - \tau_0) = \text{tg } \theta$ și viteza instantanee de transformare $v = dv/d\tau$.

Pentru un oțel hipoeutectoid, aspectul curbelor cinetice obținute la diferite

subrăcirii, corespunzătoare temperaturilor de transformare T_1 , T_2 , T_3 , este prezentat în figura 11.43, a; la trecerea de la o temperatură la alta se modifică poziția acestor curbe, adică perioada de incubație și durata transformării. Cu ajutorul mai multor curbe sigmoide se poate trasa diagrama transformare-timp-temperatură la răcire izotermă (TTTI) (fig. 11.43, b).

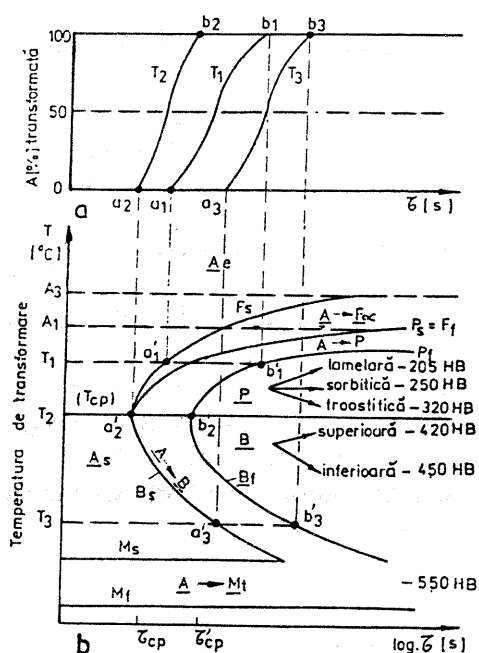


Fig.11.43. Trasarea curbelor termocinetice de transformare pentru un oțel hipoeutectoid: (a - curbe cinetice sigmoide; b - diagrama TTTI).

Curbele în formă de „C” din figura 11.43, b, care caracterizează transformarea austenitei subrăcite, au următoarele semnificații :

- curbele F_s și $F_f = P_s$, reprezintă locul geometric al punctelor de început, respectiv de sfârșit de transformare a austenitei în ferită α proeutectoidă;
- curbele $P_s = F_f$ și P_f reprezintă locul geometric al punctelor de început, respectiv de sfârșit de transformare a austenitei în perlită ;
- curbele B_s și B_f reprezintă locul geometric al punctelor de început, respectiv de sfârșit de transformare a austenitei în bainită;
- dreptele M_s și M_f reprezintă temperaturile de început și de sfârșit de transformare martensitică.

În diagramă sunt determinate următoarele domenii de transformare :

- între ordonată, curbele F_s , B_s și orizontala M_s este domeniul austenitei instabile termodinamic (austenită subrăcită A_s); timpul minim de incubație corespunde la temperatura $T_{cp} = T_2$, numită temperatura cotului perlitic.

- deasupra liniilor A_1 și A_3 se găsește austenită în echilibru din punct de vedere termodinamic (A_e);
 - între orizontalele M_s și M_f este intervalul de transformare a austenitei în martensită;
 - între curbele F_s și F_f austenita subrăcită trece în ferită α liberă proeutectoidă, în proporție descrescândă spre temperatura T_{cp} ;
 - între P_s și P_f austenita subrăcită se transformă în perlită lamelară grosolană, la temperaturi apropiate de A_1 și din ce în ce mai fină: sorbitică și troostită la temperatura T_{cp} ;
 - între B_s și B_f austenita subrăcită se transformă în bainită superioară spre temperatura T_{cp} și bainită inferioară spre temperatura M_s .
- Elementele de aliere deplasează curbele TTTI spre dreapta, formând și un cot bainitic.

Diagrame de transformare termocinetice a austenitei la răcire continuă. Diagramele de transformare izotermă TTTI ale austenitei servesc pentru studierea dependenței de temperatură a stabilității austenitei subrăcite, a modului cum aceasta se transformă la diferite temperaturi de menținere sub A_1 și a structurilor care rezultă. Întrucât în mod curent tratamentul termic al oțelurilor se face cu răcire continuă, s-a încercat utilizarea diagramelor TTTI pentru determinarea structurii care rezultă la răcirea continuă a austenitei cu diferite viteze de răcire. În acest scop s-au suprapus curbele de răcire continuă (viteze de răcire) pe diagrama TTTI (fig. 11.44).

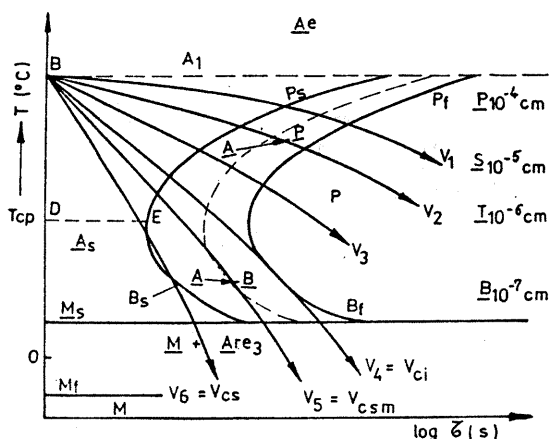


Fig.11.44. Suprapunerea curbelor de răcire continuă pe diagrama termocinetică TTTI.

La suprapunerea curbelor de răcire continuă pe diagrama TTTI, se definesc trei viteze critice: $v_{cs} = v_6$ (viteza critică superioară) – viteza limită la care în structură apare numai martensita; $v_{ci} = v_4$ (viteză critică inferioară), viteza de răcire la care începe transformarea martensitică, $v_{csm} = v_5$ – (viteză critică semimartensitică), viteza de răcire la care în structură se formează 50% martensită și 50% alți constituenți structurali de tranziție (B , T , S).

Vitezele critice de răcire v_{cs} și v_{ci} se determină cu relațiile :

$$v_{cs} = \frac{Ar_1 - T_{cp}}{1,5 \cdot \tau_{cp}} ; \quad \text{și} \quad v_{ci} = \frac{Ar_1 - T_{cp}}{1,5 \cdot \tau'_{cp}} , \quad (11.46)$$

în care τ_{cp} și τ'_{cp} sunt timpii de incubație pentru începutul și respectiv sfârșitul transformării austenitei la temperatura T_{cp} .

Diagramele termodinamice de transformare a austenitei la răcirea continuă (TTTC) se trasează în aceleași coordonate temperatură – timp, însă pe baza datelor experimentale obținute la urmărirea transformărilor produse pe probe răcite continuu (fig. 11.45).

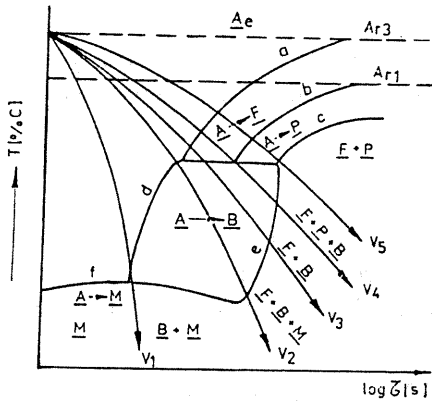


Fig.11.45. Diagrama termocinetică de transformare a austenitei subrăcite la răcire continuă TTTC.

În figura 11.45. curbele reprezintă: a – începutul formării feritei α proeutectoide; b – începutul formării perlitei P_f ; c – sfârșitul formării perlitei P_f ; d – începutul formării bainitei B_f ; e – sfârșitul formării bainitei B_f ; f – începutul formării martensitei M_s . În funcție de vitezele de răcire aplicate, se pot obține diferite transformări structurale. Astfel, la viteze sub $v < v_5$, are loc transformarea $A \rightarrow F + P$; între $v_5 \dots v_4$, $A \rightarrow F + P + B$; între $v_4 \dots v_3$, $A \rightarrow F + B$; între $v_3 \dots v_2$, $A \rightarrow F + B + M$; între $v_2 \dots v_1$, $A \rightarrow B + M$ și la viteze $v < v_1$, $A \rightarrow M + A_{rez}$.

SISTEME DE ALIAJE FIER – CARBON COMPLEXE. OȚELURI ȘI FONTE ALIATE

Prin sisteme de aliaje fier-carbon complexe se înțeleg oțelurile și fontele care conțin, pe lângă componentele de bază fierul, carbonul și elementele însoțitoare, cel puțin un element chimic, denumit element de aliere, în cantitate suficientă pentru a produce modificări sensibile ale proprietăților fizico-mecanice și tehnologice.

Elementele chimice introduse în mod voit în aliajele fier-carbon, în scopul îmbunătățirii unor caracteristici fizico-mecanice, chimice sau tehnologice, sunt în principal: Cr; Ni; Mn; W; Mo; V, iar mai rar: Co; Ti; Al; Cu; Nb; Zr; Hf; Si etc.

12.1. INFLUENȚA ELEMENTELOR DE ALIERE ASUPRA FIERULUI

Interacțiunea dintre elementele de aliere și fier se manifestă ca:

– *elemente inerte*, care nu se dizolvă și nu reacționează cu fierul, regăsindu-se sub formă de element liber, dispersat în oțel (Pb, Ag, Ca și parțial Cu); ele influențează ușor proprietățile mecanice – de exemplu plumbul, mărește așchiabilitatea oțelurilor prin fragilizarea așchiilor;

– *elemente solubile*, care formează cu fierul fie soluții solide de substituție parțiale (Si, Mo, W, Al, Ti, Zr, Nb) sau totale (Ni, Cr, V, Co, Mn), fie soluții solide de interstiție (B, N, O, H); gradul de solubilitate diferă în raport cu cele două stări polimorfe ale fierului;

– *elemente care în concentrații mari reacționează și se combină cu fierul* (Cr, V, Si, Zn, Al, B), formând compuși intermetalici, de exemplu: faze sigma (FeCr; FeV) sau faze Laves (Fe₂Nb; Fe₂W; Fe₂Mo), care determină durificarea și fragilizarea oțelurilor, când ele precipită; aceste faze apar numai la concentrații mari ale elementului de aliere.

Elementele de aliere influențează în mare măsură polimorfismul fierului în conformitate cu regulile Hume-Rothery, deplasând pozițiile punctelor critice A₁

și A_4 , deci modificând domeniile de existență ale fazelor δ , γ și α , după cum urmează:

– *elementele de aliere gamagene*, care fiind izomorfe cu $Fe\gamma$ (c.f.c.) și având diametrul atomic favorabil, extind domeniul fazei γ , prin ridicarea punctului critic A_4 și mai ales prin coborîrea și, în final, dispariția punctului A_3 la temperatura ambiantă, ele îngustează domeniile fazelor α și δ . Elementele gamagene formează grupa nichelului și sunt reprezentate prin: Ni, Mn, Co, Pt, Pd, Os, Ir, Ru, Rh. În figura 12.1, a, a unui sistem general $Fe-E_{\gamma gen}$ cu solubilitate totală în faza γ , în care punctul A_4 urcă până la linia solidus, iar punctul A_3 coboară până sub $0^\circ C$, peste concentrația C_γ , toate aliajele devin monofazice austenitice, iar transformarea eutectoidă dispăre.

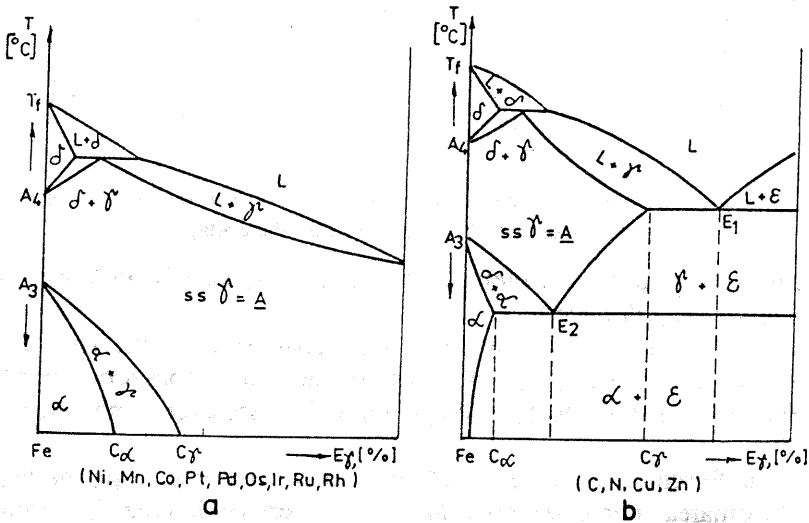


Fig. 12.1. Diagramele de echilibru termodinamic ale sistemelor generale $Fe - E_{\gamma gen}$ cu solubilitate totală (a) și solubilitate parțială (b) a elementelor gamagene.

Tot din categoria elementelor gamagene fac parte C, N, Cu și Zn, dar acestea prezintă numai solubilitate parțială în faza γ (fig. 12.1, b). În acest caz domeniul γ se lărgiște, menținându-se însă și transformarea eutectoidă.

– *elementele de aliere alifagene*, care sunt izomorfe cu Fe_α (c.v.c.), extind domeniile α și δ până când acestea se unesc, se suprapun, îngustând și închizând domeniul γ . Acest efect se manifestă prin deplasarea punctului A_3 în sus și A_4 în jos, astfel încât la concentrații peste C_α aliajele devin total monofazice, feritice (fig. 12.2, a). Elementele alifagene formează grupa cromului. Solubilitate totală în Fe_α prezintă Cr și V, iar Al, Si, B, Ti, As, Sb, Mo, W au solubilitate parțială (între 6,3 și 37,5%), formând și compuși intermetalici. Elementele de aliere alifagene cu solubilitate redusă în faza α (B, Zr, Nb, Ta) se adaugă în cantități

mici în oțeluri; ele îngustează domeniul γ și prezintă un domeniu eterogen bifazic cu transformarea peritectică (fig. 12.2, b).

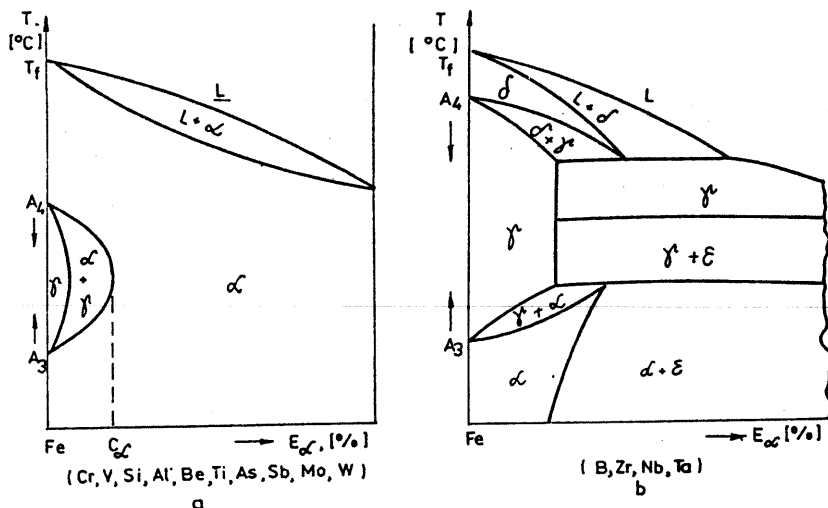


Fig. 12.2. Diagrame de echilibru termodinamic ale sistemelor generale Fe-E cu solubilitate totală (a) și parțială (b) a elementelor de aliere alfacene.

Elementele de aliere din oțeluri și fonte exercită anumite influențe asupra structurii și proprietăților acestora.

Astfel alierea fierului cu elemente gamagene peste o concentrație limită (C_γ), care este caracteristică fiecărui element, determină formarea unor aliaje monofazice - total austenitice de la temperatura de topire la cea ambientă și chiar sub 0° C.

Alierea fierului cu elemente alfacene peste o concentrație limită (C_α) determină formarea unor aliaje monofazice - total feritice. În prezența carbonului concentrațiile limită C_γ și C_α sunt deplasate spre stânga, respectiv spre dreapta, deoarece carbonul influențează solubilitatea elementelor de aliere în fier. De exemplu, la aliajele Fe-Cr, $C_\alpha = 12,7\%$, iar la aliajele Fe-Cr-C (0,2...0,4%C), $C_\alpha = 24...29\%$ Cr.

Oțelurile monofazice total austenitice sau total feritice nu prezintă transformări în stare solidă și nu pot fi supuse tratamentelor termice care presupun existența transformărilor de fază în stare solidă.

12.2. COMPORTAREA ELEMENTELOR DE ALIERE FAȚĂ DE CARBON

După efectul asupra carbonului, elementele de aliere se grupează în:

- *elemente neutre*, care nu formează carburi în oțeluri și nu au efect grafitizant, ca de exemplu: Pb, Ag, Au, Pt, Zn;

- *elemente grafitizante*, care dizolvate în fier reduc stabilitatea celorlalte carburi care se descompun în fier și grafit, ca de exemplu: Si, Ni, Cu și Al;

- *elemente care reacționează cu carbonul*, formând carburi instabile, de exemplu: Co, Si, Ni care formează carburi de tipul Co_3C , Ni_3C ;

- *elemente carburigene*, a căror afinitate față de carbon, scade, respectiv stabilitatea carburilor pe care le formează crește în ordinea: $Fe \rightarrow Mn \rightarrow Cr \rightarrow Mo \rightarrow W \rightarrow Nb \rightarrow V \rightarrow Zr \rightarrow Ti \rightarrow Hf \rightarrow Ta$.

Metalele de tranziție din grupa fierului prezintă tendință puternică de a forma carburi în dependență directă cu deficitul de electroni de pe substratul incomplet 3d. Astfel, cele mai stabile carburi în prezența fierului le vor forma elementele din stânga fierului, cu cât se găsesc la distanțe mai mari de acesta; stabilitatea lor chimică scade în ordinea: $Ti \rightarrow V \rightarrow W \rightarrow Cr \rightarrow Mn \rightarrow Fe$.

Carburile, în funcție de temperatură și de starea de agregare a fazelor din care se formează, pot fi: *carburi primare*, care se separă direct din lichid, și *carburi secundare*, care se separă din soluții solide.

În funcție de cantitatea de elemente ce pe care le conțin și în funcție de structura lor, carburile pot fi: simple, complexe și cementite aliate.

Carburile simple se formează atunci când cantitatea de elemente de aliere este mare: Cr_7C_3 ; Mn_3C ; $Cr_{26}C_6$; Mo_2C etc.

Carburile complexe sau duble se formează la cantități medii de elemente de aliere; ele conțin întotdeauna fier, fie inclus în carburi, cum sunt: Fe_2Mo_2C ; Fe_2W_2C (carburi propriu-zise), fie soluții solide ale fierului cu carburile simple: $(FeCr)_7C_3$; $(FeCr)_4C_3$; $(FeW)_6C_3$. Valența elementelor din interiorul parantezei poate varia, păstrându-se constantă doar suma lor; astfel carbura $(FeCr)_7C_3$ poate prezenta variantele: $(FeCr_6)C_3$; $(Fe_2Cr_5)C_3$; $(Fe_3Cr_4)C_3$ etc.

Cementitele aliate se formează când cantitățile de elemente de aliere sunt mici, după formula chimică: $(FeX)_3C$, în care X - reprezintă elementul de aliere dizolvat în cementită. Pregnant în cementită se dizolvă Cr și Mn și mai puțin Mo, V și Si (fig. 12.3).

În comparație cu carbura de fier (cementita), celelalte carburi sunt mai puțin fragile însă sunt mai dure. Carburile influențează proprietățile mecanice ale oțelurilor nu numai prin compoziția chimică, ci și prin cantitatea și gradul lor de dispersie; cu cât gradul de dispersie este mai mare, cu atât duritatea aliajelor Fe-C- complexe este mai mare și fragilitatea mai mică.

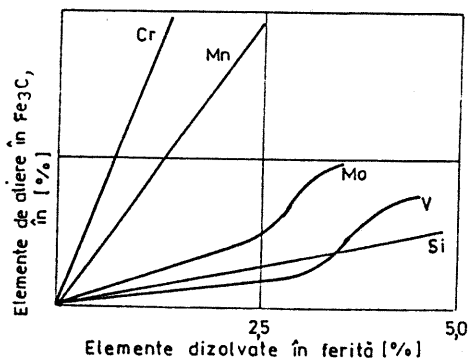


Fig.12.3. Repartizarea preferențială a elementelor de aliere între carburi și ferită.

Unele elemente de aliere care nu se combină cu carbonul (Ni; Si; Al), provoacă în oțelurile cu mult carbon separarea carbonului în stare liberă (grafitizează oțelul).

Ultimele elemente de aliere din șirul descrescător al afinității chimice față de carbon (Nb; V; Zr; Ti; Hf; Ta) vor forma carburi atunci când există mult carbon în oțeluri; în schimb, aceste carburi vor fi foarte stabile, disocierea lor fiind posibilă doar la temperaturi care depășesc mult punctele critice ale oțelurilor, unele dintre acestea rămânând solide chiar în oțelul lichid.

Când conținutul de carbon este relativ mic, iar conținutul elementelor de aliere care pot forma carburi este mare, vor rămâne elemente de aliere care în lipsa carbonului nu vor putea forma carburi, și se vor dizolva doar în fier. Deci, elementele de aliere carburigene se distribuie în oțeluri între carbon și fier.

12.3. INFLUENȚA ELEMENTELOR DE ALIERE ASUPRA POZIȚIEI PUNTELOR CRITICE DIN DIAGRAMA Fe - Fe₃C ȘI ASUPRA TRANSFORMĂRII AUSTENITEI LA RĂCIRE

Din acțiunea cumulată asupra fierului și carbonului, elementele de aliere prezintă influență mare asupra structurii și proprietăților fazelor (ferita α , austenita și cementita) și asupra poziției punctelor critice *E*, *S* și *C* în diagrama Fe-Fe₃C.

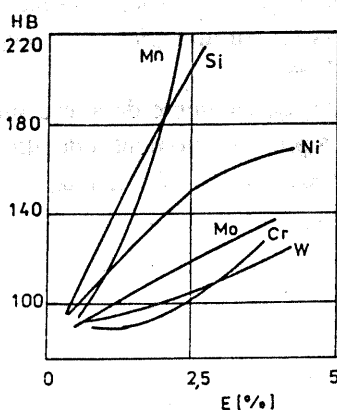


Fig.12.4. Durificarea feritei prin dizolvarea elementelor de aliere.

Structurile monofazice, respectiv ferita α și austenita, sunt sensibil durificate prin aliere, însă în mod diferențiat în funcție de natura și concentrația elementelor adăugate. Astfel, conform curbelor de variație din figura 12.4, siliciul și manganul au cea mai mare influență asupra durității (pentru 2...4% Si sau Mn duritatea crește de la 60...230 HB), iar Cr, W și Mo au cel mai redus efect (pentru 20% Cr sau W, respectiv 10% Mo duritatea crește la 140...150HB)..

Elementele de aliere influențează și poziția punctelor critice *E*, *S* și *C* din diagrama Fe-Fe₃C.

Astfel, conținutul de carbon al punctelor de solubilitate maximă a carbonului în austenită (punctul *E* = 2,11% C la 1148° C și punctul *S* = 0,77 %C la 727° C) se micșorează în prezența: Ni, Si, Co, W, Cr, Mn și Mo. De exemplu, punctul *S* se deplasează spre stânga în *S'* < 0,3% C și *E* în *E'* < 1% C (fig. 12.5).

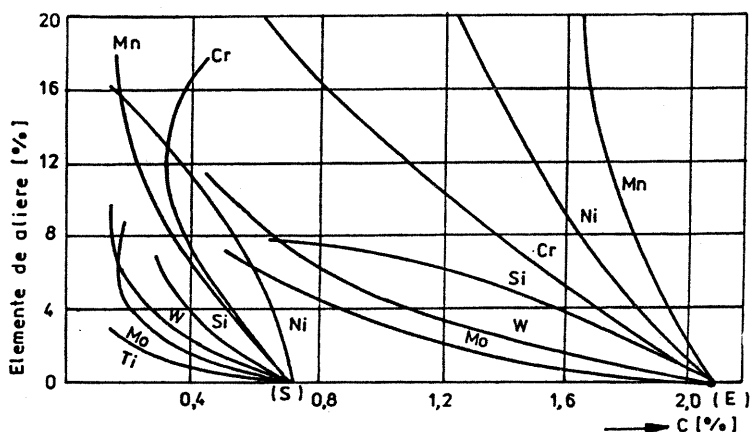


Fig.12.5. Influența elementelor de aliere asupra punctelor S (0,77% C) și E (2,11% C).

Majoritatea elementelor de aliere cu excepția Al, Co și Cu deplasează punctul S (corespunzător reacției de formare a eutectoidului) spre concentrații mai mici de carbon (fig. 12.6), afectând astfel conținutul în carbon al perlitului.

Prin tratament termic se pot redistribui convenabil elementele de aliere între masa de bază și carburi prin: redizolvarea carburilor în austenită (austenitizare); eliminarea sau reducerea precipitării lor la răcire (călire) sau reprecipitarea lor dirijată (la revenire) pentru a obține o dispersie favorabilă.

Temperaturile critice de transformare structurală A_3 și A_1 sunt de asemenea deplasate pe verticală (fig. 12.7, a). Astfel, ele sunt deplasate la temperaturi mai înalte de către Si, Cr, Mo, W, Ti, V și Al, care sunt elemente de aliere alfa-gene și majoritatea carburigene, stabilizând ferita α și respectiv, la temperaturi mai reduse de către Mn și Ni, care sunt elemente gama-gene care stabilizează austenita.

Influența elementelor de aliere asupra transformărilor la răcirea oțelurilor, face referire la diminuarea proceselor de difuzie a carbonului în ferita α și austenită chiar în condițiile unor viteze reduse a transformărilor de faze. Aceasta poate conduce la obținerea structurilor în afară de echilibru (bainite și martensită) la răciri relativ lente, uneori ajungându-se la stabilizarea austenitei până la temperatura ambiantă. În acest mod este posibilă formarea unor structuri aciculare, fine, disperse și cu proprietăți mecanice superioare.

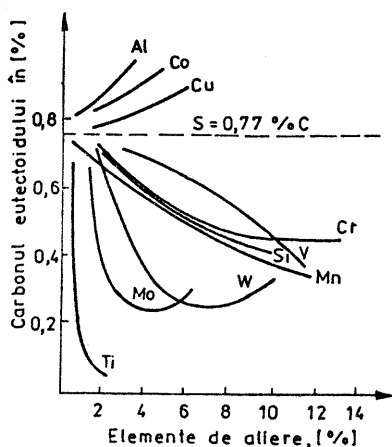


Fig.12.6. Influența elementelor de aliere asupra conținutului de carbon al perlitului.

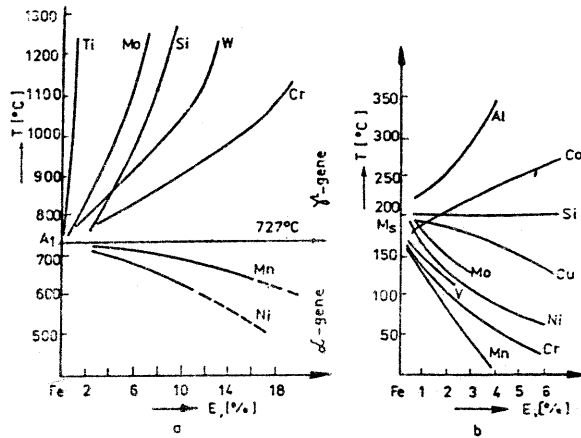


Fig.12.7. Influența elementelor de aliere asupra poziției punctelor critice A_1 (a) și M_s (b).

Majoritatea elementelor de aliere (C, Mn, Cr, Ni, Mo, V, Cu) coboară punctele M_s și M_f (fig. 12.7, b); excepție fac Al și Co care urcă temperatura acestor puncte critice.

În funcție de natura elementelor de aliere din oțeluri, temperatura punctului M_s se poate determina astfel:

– pentru oțeluri slab aliate cu (0,2...1,8)% C, cu relația:

$$M_s = 520 - 320\%C - 50\%Mn - 30\%Cr - 20(\%Ni + \%Mo) - 55(\%Cu + \%Si), \quad [^{\circ}\text{C}];$$

– pentru oțelurile înalt aliate cu (10...18)% Cr, (6...12)% Ni, (1...5)% Mn, cu relația:

$$M_s = 41,7(14,6\%Cr) + 61,1(8,9\%Ni) + 33,3(1,33\%Mn) + 27,8(0,47\%Si) + 1667[(0,068 - (\%C + \%N)) - 32], \quad [^{\circ}\text{C}]$$

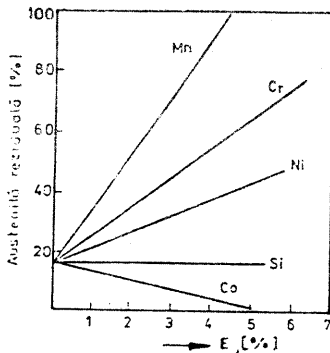


Fig.12.8. Influența elementelor de aliere asupra proporției de austenită reziduală.

Prin coborîrea sau urcarea punctelor critice M_s și M_f elemente de aliere acționează asupra cantității de austenită reziduală (fig.12.8). Astfel elementele care coboară punctele M_s și M_f măresc cantitatea de austenită reziduală și invers.

Toate elementele de aliere, cu excepția cobaltului, deplasează curbele TTT spre dreapta și în jos; ele măresc deci domeniul de stabilitate al austenitei, micșorează viteza critică de călire și măresc călibilitatea oțelurilor. Elementele de aliere care formează carburi, influențează și asupra formei diagramei TTT, separând domeniul perlitic de cel bainitic. Această influență se

manifestă numai când carburile sunt în proporție mare și ele se află dizolvate complet și uniform în austenită.

Deplasarea spre dreapta și în jos a curbilor TTT face ca oțelurile aliate să poată fi călite în medii mai puțin energice – ulei, aer (oțeluri autocălibile) și pe secțiuni mari.

Întrucât elementele de aliere au raze atomice mai mari decât carbonul, difuzia lor la revenire se produce mai greu și deci transformările la revenire, bazate pe difuzie, vor fi frânate. De aceea, temperatura de revenire este mai înaltă la oțelurile aliate. Formarea carburilor aliate va determina un proces de durificare secundară la revenire în intervalul 450 ... 500° C, iar stabilitatea acestor carburi aliate va asigura menținerea lor într-o stare fin dispersă, deplasând în sus temperatura la care încep fenomenele de coalescență - globulizare a carburilor.

Stabilitatea la revenire este o proprietate importantă a oțelurilor aliate și se manifestă prin scăderea mai lentă a durității obținută la călire, în condiția unei temperaturi de revenire mai înaltă. Structurile de revenire înaltă ale unor oțeluri aliate asigură stabilitatea la cald a acestora (cazul oțelurilor refractare).

12.4. INFLUENȚA ELEMENTELOR DE ALIERE ASUPRA STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR OȚELURILOR

În urma răcirii în aer liber, în funcție de natura și de proporția principalelor elemente de aliere, oțelurile aliate pot avea structuri perlitice, feritice, austenitice, martensitice și ledeburitice (cu carburi).

Elementele de aliere influențează puternic structurile prezentate și implicit proprietățile oțelurilor respective. Structurile oțelurilor obținute la răcirea în aer liber, în funcție de cantitatea de carbon și de elementul de aliere predominant, sunt date de diagramele Guillet, care sunt diagrame ternare Fe-C – element de aliere.

Nichelul, dizolvându-se în Fe_γ , favorizează obținerea structurilor austenitice – la conținuturi mari de carbon, martensitice – la conținuturi medii de carbon și perlitice – la conținuturi mici de carbon, conform diagramei Guillet din figura 12.9. *Nichelul* mărește călibilitatea oțelurilor, favorizează obținerea unor structuri fine, mărește rezistența mecanică și limita de elasticitate, micșorează coeficientul de dilatare, mărește permeabilitatea magnetică, mărește rezistența la coroziune și oxidare, dar micșorează sudabilitatea oțelurilor.

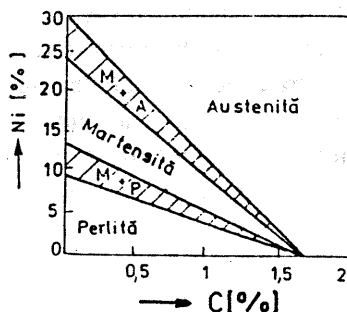


Fig.12.9. Diagrama Guillet a oțelurilor aliate cu nichel.

Cele mai utilizate oțeluri cu nichel în construcțiile de mașini, sunt cele perlitice (cu 1...5% Ni) și cele austenitice care sunt oțeluri inoxidabile, nemagnetice, cu coeficient foarte mic de dilatare, care au reziliență mare și termostabilitate foarte bună. Oțelurile nemagnetice austenitice cu nichel, prin ecrusare, devin magnetice (martensitice), deoarece se formează planele de clivaj care favorizează apariția martensitei.

Manganul, ca și nichelul, este un element gamagen, care se dizolvă în fier și formează carburi (Mn_3C ; $Mn_{23}C_6$). De asemenea ele se poate dizolva în cementită rezultând cementită aliată cu manganul. Structurile oțelurilor aliate cu mangan obținute în urma răcirii în aer liber, sunt asemănătoare cu cele existente în oțelurile cu nichel (fig. 12.10).

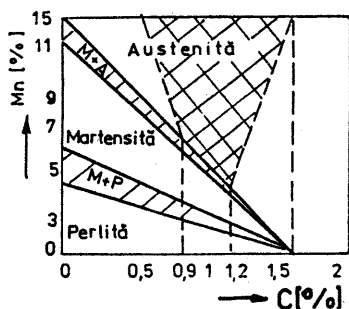


Fig.12.10. Diagrama Guillet a oțelurilor aliate cu mangan.

Structura care se obține cu o cantitate de nichel poate fi realizată doar cu jumătate din aceeași cantitate, dar de mangan. Oțelurile perlitice cu mangan se folosesc ca oțeluri de construcție; cele martensitice nu se utilizează datorită fragilității mari la revenire, iar dintre oțelurile austenitice se utilizează doar cele din domeniul hașurat. Oțelurile din stânga domeniului hașurat pot deveni ușor martensitice, iar cele din dreapta conțin multe carburi care se separă ușor la limitele dintre grăunți, fragilizând oțelul. Oțelurile cu mangan sunt dure, foarte rezistente la uzare, au călibilitate bună, dar sunt sensibile la încălzire. Manganul favorizează creșterea grăunților de austenită, imprimă fragilitate accentuată la revenire (care poate fi eliminată prin adăugare de molibden) și conferă conductivitate termică foarte mică (sunt sensibile la fisurare în timpul încălzirii). Oțelurile austenitice se ecrusează ușor prin deformare, când devin martensitice și foarte dure; ele se așchiază foarte greu.

Din oțelurile cu mangan austenitice se fabrică piese turnate foarte rezistente la uzură: fălci de concasare, dinți pentru cupe de excavatoare, șenile de tanc, case de bani.

Cromul este un element alfa-gen solubil nelimitat în fier; formează foarte ușor carburi simple și complexe. Structura după răcire în aer liber a oțelurilor aliate cu crom poate fi perlitică, martensitică sau cu carburi, conform diagramei Guillet din figura 12.11. Oțelurile de construcție cu crom au structură perlitică fină, care determină rezistență mare la uzare, elasticitate mare, reziliență bună, călibilitate bună și sunt rezistente la supraîncălzire; se folosesc pentru fabricarea rulmenților. Oțelurile bogat aliate cu crom sunt oțeluri ledeburitice folosite la fabricarea magneților permanenți cu dimensiuni mari și a sculelor pentru deformare la rece. Oțelurile cu puțin carbon și cu peste 12% Cr sunt oțeluri feritice rezistente la coroziune (inoxidabile).

Wolframul, ca și cromul, este un element alfa, care formează carburi simple și complexe foarte dure. Wolframul determină creșterea rezistenței la rupere, a durității, scade fragilitatea la revenire însă micșorează alungirea, sudabilitatea și conductivitatea termică. Structura în urma răcirii în aer liber poate fi perlitică sau cu carburi duble (fig. 12.12). Wolframul influențează modificarea structurii de două ori mai puternic decât cromul. Oțelurile perlitice cu

wolfram au structură foarte fină și duritate mare; în general, se folosesc oțelurile aliate suplimentar cu crom și nichel. Oțelurile cu carburi sunt oțeluri foarte dure, rezistente la uzare, cu termostabilitate și refractaritate mari și se folosesc pentru scule așchietoare (oțeluri rapide), pentru magneți permanenți, ca oțeluri refractare etc.

Molibdenul este un element alfa, care se poate dizolva în fier și poate forma carburi dure și stabile. Molibdenul influențează pozitiv aproape toate proprietățile fizico-mecanice și tehnologice ale oțelurilor.

Astfel, el favorizează obținerea unor structuri fine, mărește rezistența la oboseală, rezistența mecanică, mărește reziliența, duritatea, rezistența la coroziune, termostabilitatea, călibilitatea, așchiabilitatea și micșorează fragilitatea la revenire.

Structura oțelurilor cu molibden după răcire în aer liber poate fi perlitică sau cu carburi duble (fig. 12.13). Se observă că influența molibdenului asupra structurii este de trei ori mai mare decât cea a wolframului. Oțelurile cu molibden sunt cele mai noi oțeluri aliate, prezintă caracteristici fizico-mecanice și tehnologice superioare. Se folosesc ca oțeluri rapide de scule, când molibdenul înlocuiește cu succes wolframul, ca oțeluri inoxidabile, ca oțeluri refractare etc.

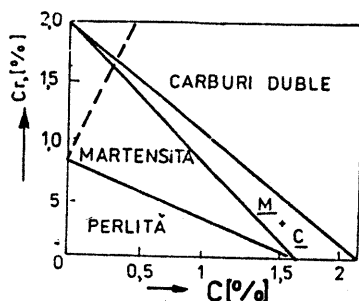


Fig.12.11. Diagrama Guillet a oțelurilor aliate cu crom.

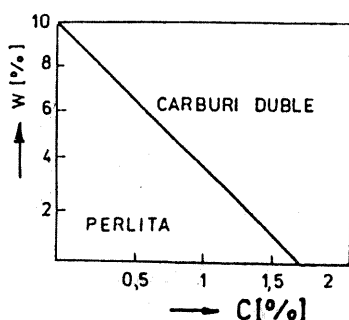


Fig.12.12. Diagrama Guillet a oțelurilor aliate cu wolfram.

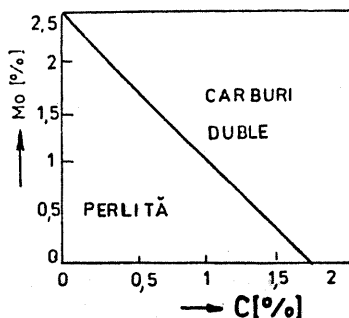


Fig.12.13. Diagrama Guillet a oțelurilor aliate cu molibden.

Vanadiul este un element alfa-gen care se poate dizolva în ferită și poate forma carburi dure și stabile. Vanadiul, ca și molibdenul, mărește duritatea fără a micșora reziliența și alungirea, rezistența la rupere, elasticitatea, rezistența la uzare, la oboseală, la coroziune și la supraîncălzire. Structura oțelurilor cu vanadiu, după răcire în aer liber, poate fi perlitică, perlito-carburică și cu carburi duble (fig. 12.14).

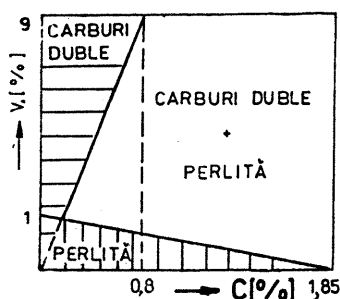


Fig.12.14. Diagrama Guillet a oțelurilor aliate cu vanadiu.

Asupra structurii, vanadiul are o influență de trei ori mai mare decât molibdenul și de 10 ori mai mare decât wolframul. Vanadiul se folosește în oțelurile perlitice de construcție pe lângă Cr, Ni, W, Mo sau în oțelurile de scule (rapide) când are o influență strict pozitivă. De asemenea se folosește în alierea oțelurilor pentru supape de evacuare și ca oțeluri refractare.

Siliciul este un element alfa-gen care se dizolvă mult în fier, formează oxizi și silicați și mai rar carburi. Este un element puternic grafitizant; poate determina, la încălziri prelungite ale oțelurilor, descompunerea cementitei în ferită α și grafit. Siliciul mărește limita de curgere, duritatea, rezistența la oboseală, elasticitatea, termostabilitatea, rezistența electrică, permeabilitatea magnetică și micșorează tendința de supraîncălzire a oțelurilor. Oțelurile ferito-perlitice grafitate (5...7%Si) au rezistență bună la uzare. Siliciul se folosește la alierea oțelurilor pentru supape de motoare cu ardere internă (1...4%Si), la oțelurile pentru tablă silicioasă de transformatoare (2...4%Si), la oțelurile pentru arcuri, alături de vanadiu și mangan.

Borul favorizează apariția unei structuri foarte fine. Mărește mult duritatea și rezistența la rupere prin formarea borurilor foarte dure; de asemenea mărește mult călibilitatea.

Cobaltul asigură rezistență mare la oxidare la temperaturi înalte; de aceea oțelurile cu cobalt sunt folosite la fabricarea supapelor. De asemenea cobaltul se folosește și la alierea oțelurilor rapide de scule. Cobaltul mărește mult forța coercitivă, motiv pentru care oțelurile cu cobalt sunt utilizate ca magneți permanenți.

Aluminiul asigură rezistență bună la oxidare la temperaturi înalte prin formarea unei pelicule protectoare de Al_2O_3 . De asemenea, aluminiul este introdus în oțelurile destinate tratamentului termochimic de nitrurare când elimină fragilitatea, înlocuind nitrura de fier (Fe_4N) dură și fragilă cu nitrura de aluminiu (AlN) - plastică.

Titanul favorizează obținerea unei structuri foarte fine, ridică limita de elasticitate, mărește rezistența și reziliența. Se adaugă în oțelurile inoxidabile cu crom și nichel pentru a împiedica coroziunea intercristalină. Celelalte elemente de aliere au influență mai puțin pregnantă asupra structurii și proprietăților, motiv pentru care se folosesc mai rar la alierea oțelurilor. Foarte rar în practică se folosesc oțeluri ternare; în general, se folosesc oțeluri aliate polinare.

12.5. CLASIFICAREA ȘI SIMBOLIZAREA OȚELURILOR ALIATE

Clasificarea oțelurilor aliate se face după mai multe criterii: metoda de semifabricare (turnare, deformare plastică); cantitatea însumată (E) de elemente de aliere (oțeluri slab aliate, $E < 5\%$; oțeluri mediu aliate, $E = 5...10\%$; oțelurile înalt aliate, $E > 10\%$); natura elementelor de aliere (oțeluri cu Ni, Cu, Cr, W etc.); numărul elementelor de aliere (simplu aliate, cu 1 - 2 elemente, complex aliate, cu 3...6 elemente de aliere).

După structura de echilibru, obținută la răcire foarte lentă, oțelurile aliate pot fi hipoeutectoide, hipereutectoide și ledeburitice (fig. 12.15, a, b).

În funcție de întrebuințarea în tehnică, oțelurile aliate se împart în trei grupe: oțeluri aliate pentru construcții, oțeluri aliate pentru scule și oțeluri aliate cu proprietăți fizico-mecanice și chimice speciale.

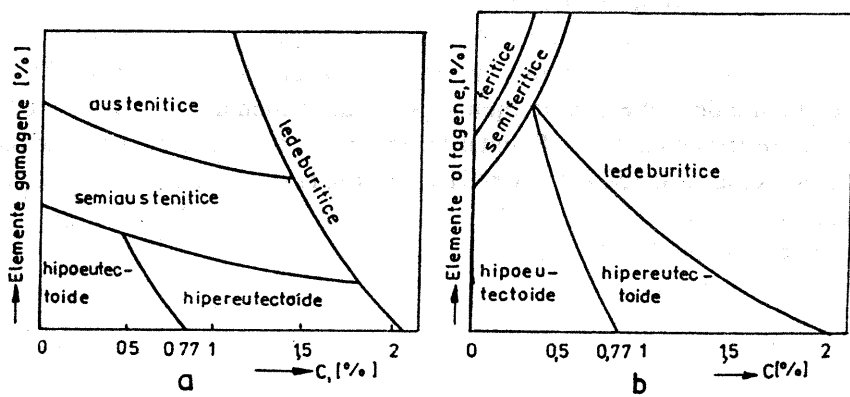


Fig.12.15. Structuri de echilibru în oțelurile aliate:
a - cu elemente gamagene; b - cu elemente alfagene.

12.5.1. OȚELURI ALIATE DE CONSTRUCȚII

Sunt oțeluri slab aliate care fac parte aproape integral din clasa oțelurilor perlitice, ce se folosesc în stare normalizată, tratate termochimic sau în stare îmbunătățită.

În comparație cu oțelurile carbon de construcții, oțelurile aliate de construcții prezintă o structură mai fină, sunt mai tenace, au călibilitate superioară, au rezistență la rupere și duritate mai mari. Majoritatea oțelurilor aliate de construcții conțin Cr, Ni, Si, Mn, Mo, V în cantități reduse.

Oțelurile aliate de construcții după natura prelucrării lor sunt: oțeluri turnate în piese și oțeluri deformate la cald (prin laminare, forjare sau matrișare), care la rândul lor pot fi: cu destinație generală sau cu destinație precisă.

Oțelurile aliate turnate în piese (STAS 1773-82) sunt oțeluri slab aliate cu Cr, Ni, Mn, Si, Mo, V, Ti, cu conținut de 0,3...0,4% C. Simbolul acestor oțeluri începe cu litera T care înseamnă „turnat“, urmată de un grup de cifre care indică cantitatea de carbon în sutimi de procente, apoi un grup de litere care indică prezența elementelor de aliere, în ordinea crescândă a importanței lor (Mn - mangan; Ti - titan; Cu - cupru; Nb - niobiu; N - azot etc.) și se termină cu un grup de cifre care indică cantitatea în zecimi de procente a elementului principal de aliere (ultimul din simbol). De exemplu, T40 Ti CrNi17 reprezintă un oțel aliat turnat cu 0,4%C aliat cu titan, crom și nichel, cu 1,7%Ni. Standardul indică 14 mărci de oțeluri aliate turnate: T20Mn14, T35Mn14, T40Mn11, T30SiMn12, T40MnNi07, T34MoCr09, T35MoCrNi08 etc.

Oțelurile aliate de construcții deformate la cald cu destinație generală (STAS 791-88) sunt oțeluri slab aliate și prelucrate prin deformare plastică la cald, folosite în stare normalizată sau tratate termic și termochimic pentru execuția pieselor în construcția de mașini. Simbolizarea acestor oțeluri și semnificația cifrelor și literelor rămân aceleași ca și în cazul oțelurilor aliate turnate, numai că dispare litera T din fața simbolului. În funcție de conținutul de carbon și de elemente de aliere, aceste oțeluri pot fi de cementare (sub 0,28% C) și de îmbunătățire (peste 0,3% C). Standardul indică 30 de mărci de astfel de oțeluri: oțeluri de cementare 15Cr9; 17CrNi16; 19MoCr11; 18MnCr11 etc.; oțeluri de îmbunătățire: 51VMnCr11; 35MnSi13; 30MoCrNi20; 34MoCr11 etc.; oțeluri de niturare: 39MoAlCr15; 34MoCrNi16 etc.

Aceste oțeluri au proprietăți mecanice foarte bune: duritatea Brinell până la 270daN/mm², rezistența la rupere prin tracțiune 65...130daN/mm², alungirea 8...15% ; reziliență 6...10daJ/cm² etc.

Oțelurile aliate de construcții deformate la cald, cu destinație precizată. Majoritatea oțelurilor cu destinație precizată cuprind pe lângă mărcile de oțeluri carbon și oțeluri aliate, cum sunt: oțeluri pentru arcuri, oțeluri pentru recipiente la presiune normală, la temperaturi normale și joase, oțeluri pentru țevi destinate industriei petroliere, oțeluri pentru țevi de cazane și cuptoare oțeluri pentru ambutisare, oțeluri pentru supape de motoare etc.

– *Oțelurile pentru arcuri* sunt aliate în principal cu Si, Cr și V, având un conținut de carbon cuprins între 0,4 și 0,7%. STAS 795-87 prevede următoarele mărci de oțeluri pentru arcuri: 40Si17A; 51Si17A; 51VCr11A;

55Si17A; 60Si15A; 65Mn10; 65Si2WA; 60CrSi17A; 60CrSi12A; 20MoCr130; 40Cr130; 35MoCr165; 12TiNiCr180 și 10TiMoNiCr175. Ultimele 5 mărci sunt inoxidabile.

- *Oțelurile pentru rulmenți* sunt hipereutectoide, aliate cu Cr, Mn și Mo. STAS 1456-89 prevede: RUL1; RUL2; RUL3V. De asemenea se mai folosesc oțeluri aliate de cementare 13CrNi35 și 20MoCr05 precum și oțelul de îmbunătățire 55SiMo5 și 90VMoCr180.

- *Oțelurile pentru țevi* utilizate la temperaturi înalte sunt oțeluri slab aliate cu Cr și Mo. STAS 8184-87 indică: 16Mo3; 14MoCr10; 12MoCr22; 12MoCr50; 12MoCr90; 12VMoCr10; 12VNiMoCr120; 20VNiWMoCr120.

- *Oțelurile pentru autoturisme DACIA 1300*, STAS 11500-89, sunt oțeluri aliate cu Cr, Mo și Ni, și anume: 37Cr5; 32Cr10; 13MoCr11; 31MoCr11; 34MoCrNi40 etc.

- *Oțelurile pentru sîrmă de sudare* (STAS 1126-87) sunt : S12Mn2; S12SiMoCr1; S55MoCr6 etc.

- *Oțelurile pentru supape de motoare termice* (STAS 11311-88) sunt: 45SiCr90; 80SiNiCr200; 45WNiCr180; 53NNiMnCr210 și 80SiNiMoWCr150.

- *Oțelurile pentru țevi fără sudură* pentru industria petrolieră (STAS 8185-88) sunt: 35Mn14; 43MoMn16; 20VMn12; 33MoCr11; 34MoCrNi15; 40VMoMnCr7 etc.

- *Oțelurile pentru organe de asamblare* (STAS 9382-82) sunt: 20MnB5AS; 26MoCr11AS; 21VMoCr12AS; 42MoCr11AS; 10Ni35AS etc.

- *Oțelurile pentru roți dințate* (STAS 11512-91) sunt: 18MoNiCr17 și 19CrNi10.

12.5.2. OȚELURI ALIATE PENTRU SCULE

Sunt oțeluri martensitice sau ledeburitice, de calitate superioară, destinate fabricării sculelor.

În funcție de natura și destinația sculelor, oțelurile aliate pentru scule pot fi: oțeluri pentru scule așchietoare, oțeluri pentru scule de deformare plastică și oțeluri pentru scule de măsurare și verificare.

Oțelurile pentru scule așchietoare sunt oțeluri care trebuie să îndeplinească următoarele caracteristici: duritate mare (peste 62 HRC), reziliență suficientă, rezistență mare la uzare, stabilitate și rezistență mare la temperaturi înalte (până la 600° C).

Oțelurile aliate pentru scule așchietoare (STAS 3611-88) sunt destinate lucrului în condiții ușoare, până la temperaturi de 200° C; au structură martensitică și cu carburi. Aceste oțeluri se simbolizează identic cu cele de construcții. Se aliază cu Mn, Cr, V și W, elemente care asigură prin dizolvare în ferită și prin carburile formate rezistență mare la uzare și duritate mare după călire și revenire joasă. Există pentru 4 mărci: 117VCr67; 105MnCrW11; 100VMoCr52; 90VMn20.

Oțelurile bogat aliate pentru scule așchietoare conțin peste 10% elemente de aliere și sunt destinate așchierii metalelor în condiții grele de lucru; până la temperaturi de 600° C. STAS 3611-88 indică 3 mărci: 205Cr115; 165VWMoCr115 și 155MoVCr115.

STAS 7382-88 indică compoziția chimică a unei clase de oțeluri bogat aliate pentru scule numite oțeluri rapide, simbolizate prin Rp1, Rp2, Rp3, Rp4, Rp5, Rp9, Rp10 și Rp11. Aceste oțeluri conțin W, Mo, V, Co, Cr, Si etc. elemente care le conferă o structură ledeburitică după turnare sau o structură cu carburi fin dispersate într-o masă perlitică după deformare plastică.

Oțelurile de scule pentru deformare plastică au compoziție chimică în funcție de temperatura la care vor lucra. Astfel, oțelurile de scule pentru deformare plastică la cald au limită de curgere mare, reziliență bună și pot suporta încălziri repetate fără a se decarbură și fără a se fisura. Aceste caracteristici sunt asigurate de un procent mic de carbon (0,2...0,6% C) și de prezența elementelor de aliere: W, Cr, Ni, Mo, V și Si. Sunt standardizate de STAS 3611-88: 30VCrW85; 55MoCrNi16; 57VMoCrNi17; 31VMoCr29; 36VSiWMoCr53 etc. Oțelurile aliate de scule pentru deformare plastică la rece trebuie să aibă durtate mare, rezistență mare la uzare, tenacitate bună; au mai mult carbon și se aliază cu Cr; W; Mo; V. Sunt aceleași mărci ca și pentru așchiere.

Oțelurile de scule pentru măsurare și verificare se aliază cu elemente de aliere (Cr, Ni, Mo) care măresc stabilitatea dimensională (micșorează coeficientul de dilatare termică), măresc rezistența la uzare și rezistența la coroziune: 90VMn20; 90VCrMn20; 200Cr120; 155MoVCr115; 20Cr130 etc.

12.5.3. OȚELURI ȘI ALIAJE PE BAZĂ DE FIER CU PROPRIETĂȚI SPECIALE

Sunt oțeluri aliate cu diverse elemente de aliere, în scopul obținerii uneia sau mai multor proprietăți cu valori superioare: rezistență mare la coroziune, refractaritate mare, coeficient scăzut de dilatare, rezistență mare la uzare, proprietăți magnetice și electrice speciale.

Oțelurile rezistente la coroziune. În funcție de agresivitatea mediului la care trebuie să reziste, se folosesc oțeluri inoxidabile aliate cu Cr sau cu Cr și Ni, cu structură: feritică, martensitică, austenitică și ferito-austenitică. De asemenea, se folosesc oțeluri complex aliate de tip Maraging și oțeluri slab aliate patinabile.

Creșterea rezistenței la coroziune se realizează prin formarea unui strat superficial compact de oxizi cu rezistență mare la acțiunea agenților atmosferici sau chimici. Elementul principal de aliere care determină creșterea rezistenței la coroziune a oțelurilor este cromul și numai la conținuturi de peste 12% Cr.

Oțelurile inoxidabile sunt oțeluri care posedă rezistență mare la coroziune în atmosferă, în vapori de apă, în soluții de săruri și de acizi etc., adică la

coroziune electrochimică. Dacă la procente mici de crom, rezistența la coroziune crește lent, însă la 12...15% Cr, rezistența la coroziune a oțelului crește brusc deoarece fierul își modifică potențialul de electrod devenind anodic.

Rezistența la coroziune a oțelurilor inoxidabile cu crom crește prin adaos de nichel, dar crește și prețul de cost. Nichelul este element gamagen și ca urmare din interacțiunea comună a cromului și nichelului, în concordanță cu ponderea acestora în aliaj, structura poate fi diferită. Pentru creșterea în continuare a rezistenței la coroziune, în diverse medii se adaugă și alte elemente de aliere: Si, Mn, Mo, Cu, Al etc. Aceste elemente de aliere au avantajul reducerii prețului de cost ale oțelurilor inoxidabile.

Dependența dintre compoziția chimică a oțelurilor inoxidabile și structura lor obținută la răcirea în aer este dată de diagrama Schaeffler (fig. 12.16), în care influența elementelor alifagene este luată în considerare prin echivalentul în crom: $E_{Cr} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb$, iar influența elementelor gamagene prin echivalentul în nichel: $E_{Ni} = \%Ni + 30\%C + 0,5\%Mn + 30\%N$.

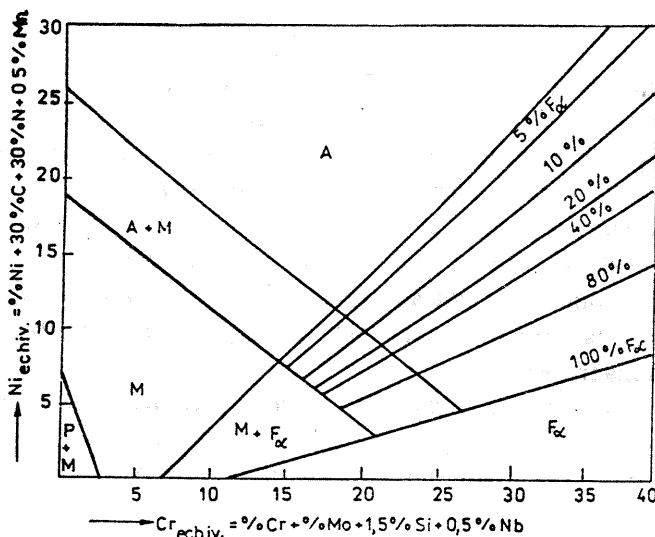


Fig.12.16. Diagrama Schaeffler.

Oțelurile inoxidabile cu crom sunt magnetice au rezistență mare la coroziune în atmosferă, în vapori de apă și în unii acizi (acetic, boric etc.) și rezistență la uzare după tratamentul termic de călire și revenire înaltă (600...700° C). Aceste oțeluri sunt în același timp și refractare: ele încep să se oxideze intens abia la temperatura de 750° C și pot lucra sub sarcină o lungă durată, până la temperatura de 500° C.

Oțelurile inoxidabile cu crom și nichel au pe lângă rezistență mare la coroziune în medii agresive și rezistență mare la fluaj, refractaritate bună, rezistență mecanică și reziliență mare la temperaturi scăzute, sunt nemagnetice și au

sudabilitate bună. Uneori, prezintă fenomenul de coroziune intercristalină, care poate fi eliminată prin adaosuri mici de Ti sau Nb.

Oțeluri inoxidabile feritice; conțin între 0,06...0,20% C și 13...30% Cr. Întrucât au structură monofazică nu suferă transformări în stare solidă. Aceste oțeluri prezintă rezistență la coroziune în medii de acid azotic, acizi organici, acid acetic, apă de mare, acid citric și soluții sulfo-azotoase. Sunt susceptibile la coroziune intergranulară (în special la un conținut de circa 16%Cr), au ductilitate mică la rece, susceptibilitate la supraîncălzire.

Oțelurile inoxidabile martensitice se caracterizează prin conținut mai mare de carbon (peste 0,1%, de regulă 0,2...0,4% C) și 12...17% Cr. Pentru creșterea rezistenței la oxidare la cald sunt aliate cu circa 0,6%Si, iar pentru îmbunătățirea tenacității, cu până la 2% Ni. Se utilizează pentru realizarea unor piese de la turbinele cu vapori, pentru instrumente chirurgicale care trebuie să prezinte un tăiș bun și rezistență mare la coroziune, la fabricarea cuțitelor de uz casnic etc.

Oțelurile inoxidabile austenitice au circa 0,1% C, 16...25% Cr și 8...30%Ni. Având grad înalt de aliere cu elemente gamagene, austenita acestor oțeluri prezintă stabilitate mare la răcire; indiferent de viteza de răcire, structura lor la temperaturi joase este austenitică. Au proprietăți bune de plasticitate, rezistență la coroziune și sudabilitate superioare altor clase de oțeluri inoxidabile. Prezintă însă sensibilitate mare la coroziune intercristalină fapt pentru care se aliază suplimentar cu elemente puternic carburigene, cum sunt titanul (0,8...0,9%) și niobiul (1,1...1,2%) care leagă sub formă de carburi tot carbonul nedizolvat în austenită. Aceste oțeluri se folosesc la realizarea prin ambutisare adâncă a pieselor din construcția autovehiculelor, a longeroanelor de la vagoanele de cale ferată, la fabricarea coloanelor de distilare din industria chimică etc.. Sunt oțeluri nemagnetice.

Oțelurile inoxidabile ferito-austenitice se caracterizează prin conținut scăzut de carbon < 0,05% C, circa 8% Ni și 20...22% Cr; mai pot conține 2...2,5% Mo și 1,5...3% Mn. Întrucât au structură bifazică se comportă bine la sudare, însă se deformează plastic foarte greu.

Oțelurile Maraging sunt oțeluri înalt aliate cu 18...29% Ni; 7,2...7,5%Co; 0,3...0,5%Nb; 4,8...5,3%Mo; 0,32...0,5%Ti; 0,05...0,29%Al; 0,05...3,02%Mn; 0,05...3,2%Cr; 0,002...0,02%C, procente foarte mici de Si, Pb, Zr și B, destinate construcțiilor mecanice puternic solicitate static și la șocuri. Caracteristicile mecanice sunt: $R_c=210...230$ daN/mm²; $R_m=250...260$ daN/mm²; duritate 60 HRC. Aceste caracteristici mecanice se păstrează și la temperaturi înalte, astfel la 400° C, $R_m = 170$ daN/mm² și la 525° C duritatea este 53 HRC.

Marele avantaj al oțelurilor Maraging îl constituie sudabilitatea lor bună în stare tratată termic, sudurile putând fi durificate local prin revenire (îmbătrânire).

Oțelurile Maraging sunt tratate termic prin călire la 820° C, cu răcire în aer timp de o oră în aer și revenire la 480...510° C timp de 3...6 h. Prin călire se

formează structura martensitică săracă în carbon, caracterizată prin $R_c = 120...220 \text{ daN/mm}^2$ și $R_m = 150...250 \text{ daN/mm}^2$. Prin revenire, se produce precipitarea unor particule fine de compuși intermetalici de tip NiTi sau Ni₃Ti care măresc considerabil rezistența la rupere, ce poate atinge valori de 460 daN/mm^2 , păstrând în același timp și tenacitate mare.

Oțelurile patinabile sunt oțeluri slab aliate de construcție cu procent redus de carbon (0,09...0,18% C), caracterizate prin rezistență mare la coroziune atmosferică. Se utilizează cu sau fără un tratament de protecție la: construcții metalice, poduri, opere de artă, feronerie, stâlpi metalici, piloni, acoperișuri, vagoane, mașini agricole, macarale, utilaje de transport, silozuri, țevi pentru fum, schimbătoare de căldură etc.

Oțelurile patinabile au caracteristici mecanice superioare, prelucrabilitate și sudabilitate bune și preț de cost mic datorită cantităților reduse de elemente de aliere ce le conțin: 0,35% Cu; 0,8% Cr; 0,2% Ni; 0,35% Si; 0,4% Mn. Rezistența la coroziune este realizată prin formarea în timp de 2 – 3 ani a unei pelicule de oxizi brun-închisă, compactă, tenace și aderentă la suprafața oțelului (patină) și a unui sulfat complex de fier insolubil în oțel. Construcțiile realizate din oțeluri patinabile pot fi protejate sau nu prin vopsire; în cazul în care se protejează cu vopsea, numărul revopsirilor se reduce foarte mult.

STAS 3583-87 indică următoarele mărci de oțeluri inoxidabile: 7AlCr180; 8Cr170; 2TiMoCr180 (fertice); 10Cr130; 35MoCr165; 40Cr130; 22NiCr170; 90VMoCr180 (martensitice); 2NiCr185; 10TiNiCr180; 10TiMoCr175; 2NbNiCr250 etc. (austenitice).

Oțelurile refractare sunt oțeluri care reprezintă stabilitate chimică mare și rezistență mecanică bună la temperaturi înalte. Refractaritatea mare a acestor oțeluri se obține prin formarea la temperaturi înalte a unei pelicule compacte, aderente de oxizi metalici, cu rol de protecție; deci oțelurile trebuie să se alieze cu elemente care posedă afinitate chimică mai mare față de oxigen decât fierul: Cr, Si, Al. Aceste elemente măresc mult rezistența la oxidare la temperaturi înalte, dar pentru a obține și creșterea rezistenței mecanice la fluaj la temperaturi înalte se impune alierea suplimentară cu elemente care formează carburi stabile (Mo, W, V etc.) și care determină creșterea temperaturii de recristalizare. Oțelurile refractare fertice sau perlitice care conțin 8...12% Cr și 2...4,5% Si se folosesc pentru piese care lucrează la temperaturi maxime de 350...500° C; cum sunt: turbine, cazane, supape de motoare cu ardere internă.

Oțelurile refractare austenitice sunt oțeluri bogat aliate cu maximum 10%Cr; 21% Ni; 3% Si, cu adaosuri de Ni, Mo, Co, cu puțin carbon (0,1...0,2% C), folosite la executarea pieselor puternic solicitate termic ce lucrează la temperaturi de 500...650° C, cum sunt: paletele de turbine cu gaze, la motoare cu reacție, la rachete, etc. Temperatura maximă de lucru este dată de conținutul de crom: dacă conțin 1% Si și 15% Cr rezistă până la 900° C, iar dacă conțin 25% Cr pot să reziste până la 1000° C.

Oțelurile refractare, prin conținutul mare de elemente de aliere, Cr și Ni, sunt și rezistente la coroziune, STAS 11523-87 și STAS 6855-86 indică mărcile: 10AlCr170; 10AlCr240; 12NiCr250; 15SiNiCr250; 10TiAlCrNi320; 40SiNiCr250; 12SiCrNi360; T20MoCr90; T20Cr130; T20CrNi370; T15TiMoNiCr180 etc.

Oțelurile și aliaje cu proprietăți termice speciale sunt aliaje cu dilatare termică redusă, pe bază de nichel și fier sau cobalt și fier, cu adaosuri de Co, Cr, Si, Mo și C (tabelul 12.1). Un astfel de aliaj numit Invar are între 35 și 37% Ni și 65...63% Fe, având coeficient de dilatare termică liniară $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, comparativ cu $\alpha_{\text{Ni}} = 13,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ și respectiv $\alpha_{\text{Fe}} = 12,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Tabel 12.1

Aliaje pe bază de fier cu proprietăți termice speciale

Marca aliajului	Compoziție chimică, %						
	Ni	Si	Cr	C	Fe	Co	Mo
Invar	35...37	0,3	-	-	rest	-	-
Nilvar	35...37	-	-	0,3	rest	-	-
Elinvar	35...37	0,3...0,4	8...12	01	rest	-	-
Superinvar	31	-	-	-	rest	4...6	-
Kovar	20...30	-	-	-	rest	20...40	-
N 29K18	28...30	-	-	-	rest	17...19	-
Platinin	42...48	-	-	0,3	rest	-	-
Platinin NiFe 460	46	-	-	-	54	-	-
Platinin NiFe 420	42	-	-	-	58	-	-
Aliaj A	58	-	-	-	22	-	20
Co-Invar	-	-	9,5	-	36,5	54	-
Co-Elinvar	-	-	8...15	-	25...35	57...60	-

Dacă la Invar se adaugă 8...12%Cr, se obține Elinvarul deosebit de rezistent la coroziune și cu elasticitate bună. Aceste aliaje se folosesc pentru fabricarea instrumentelor și a aparatelor de măsură, a instrumentelor pentru observații geodezice, a etaloanelor pentru măsurarea lungimii, a pieselor pentru ceasornicărie și mecanică fină, în electrotehnică pentru comutatoare cu lichid ce trebuie să funcționeze la temperaturi între -50°C și $+80^\circ\text{C}$, a diapazoanelor pentru etalonare de frecvență, a resorturilor, arcurilor etc.

Oțelurile și aliajele cu proprietăți electrice speciale se împart în două mari categorii: cu conductivitate electrică mare și cu rezistivitate electrică mare. Materialele cu conductivitate electrică mare sunt metale pure: argint, cupru, aur și aluminiu. Între cele cu rezistivitate electrică mare sunt aliajele metalice de tip soluții solide, cum ar fi fecralul, cromalul și nicromul. Fecralul este un aliaj Fe - Cr - Al care conține 0,12 C %; 17% Cr și 5%Al, restul fier; el poate fi utilizat până la 1100°C . Cromalul este tot un aliaj Fe - Cr - Al care conține $\text{C} \leq 0,12\%$; $\text{Cr} \approx 26\%$ și $\text{Al} \approx 5\%$, restul fier; el poate fi utilizat până la 1200°C . Se folosesc de

asemenea aliaje nicrom pe bază de Fe - Cr - Ni cu 0,15% C, 20...23% Cr; 75...78% Ni și restul fier.

Oțelurile cu proprietăți magnetice speciale. În funcție de valorile caracteristicilor fizico-mecanice (inducția magnetică remanentă B , forța coercitivă H și permeabilitatea magnetică $\mu = B/H$), oțelurile aliate cu proprietăți magnetice speciale pot fi: oțeluri cu inducție magnetică remanentă mare și stabilă (materiale magnetice dure), oțeluri cu forță coercitivă mică (materiale magnetice moi) și oțeluri paramagnetice.

Oțelurile cu inducție magnetică remanentă mare și stabilă sunt oțeluri destinate fabricării magneților permanenți fiind caracterizate prin inducție remanentă mare, forță coercitivă foarte mare și permeabilitate magnetică mică. Aceste oțeluri se folosesc numai în stare călită și revenită la temperaturi scăzute, când proprietățile magnetice au un caracter izotrop. Pentru a se obține o forță coercitivă mare oțelurile se aliază cu, 2,8...3,8% Cr ($H = 60...650$ Oe și $B = 9000...95\ 000$ Gs) sau cu 5...6,7% W și 30% Co, când forța coercitivă crește foarte mult. Pentru a asigura o călire uniformă aceste oțeluri conțin 0,7...1,1% C. Un dezavantaj al acestor materiale magnetice îl constituie fenomenul pierderii treptate a proprietăților magnetice prin îmbătrânire, pierdere ce se accentuează pe măsura creșterii temperaturii. Acest inconvenient este eliminat prin folosirea aliajelor magnetice pe bază de Al-Ni-Co (de ex. Alnico 15, care conține 17% Ni, % Al, 15% Co, 6% Cu și restul fier). Dacă conține peste 24% Co, aliajul se numește Magnico și are forță coercitivă foarte mare. Aceste materiale sunt foarte dure, neputând fi prelucrate decât prin turnare sau prin metalurgia pulberilor.

Dacă oțelurile și aliajele de mai sus sunt supuse unui tratament termomagnetic (răcire în câmp magnetic puternic), ele devin anizotrope având proprietăți magnetice foarte bune pe direcția câmpului magnetic aplicat. Astfel, sunt aliajele pe bază de Al-Ni-Fe, cunoscute sub denumirile de: Alcomax, Triconal, Alnico, Magnico etc.

Oțelurile aliate și aliajele pe bază de fier cu proprietăți magnetice menționate prezintă marele dezavantaj că sunt foarte dure și fragile, neputând fi deformat plastic; din acest motiv s-a căutat să se obțină aliaje magnetice ductile care să poată fi deformat plastic la cald și la rece. Astfel de aliaje sunt: aliajul Cunife (Cu-Ni-Fe) anizotrop, aliajul Cunico (Cu-Ni-Co) izotrop, aliajul Silmanal (Si-Mn-Al) și aliajul Vicalloy, care conțin circa 53% Co; 36% Fe; și 8...14% V și care posedă proprietăți magnetice foarte bune, putând fi în același timp laminat la rece și prelucrat ușor prin așchiere.

În ultimul timp, magneții permanenți se fabrică frecvent din materiale metaloceramice prin metalurgia pulberilor. Aceste materiale elimină dezavantajele oțelurilor aliate speciale: impurificare, structură grosolană, retasuri, porozități și alte defecte de turnare care scad proprietățile magnetice ale oțelurilor. Prin

metalurgia pulberilor se prepară în mod curent aliaje magnetice de tipul Alni, Alnico, fier electrotehnic, ferite dure ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) etc.

Oțelurile cu forță coercitivă mică sunt materiale care posedă permeabilitate magnetică foarte mare și forță coercitivă mică, caracteristici care permit magnetizări repetate.

La magnetizarea repetată a acestor oțeluri în curent electric alternativ, se produc pierderi minime de energie (pierderi prin histerezis), iar rezistivitatea mare a acestor materiale determină pierderi minime prin curenți Foucault. Materialele care satisfac aceste condiții sunt :

– *fierul tehnic pur*, denumit fier Armco, posedă permeabilitate magnetică mare $\mu = 5\,000 \dots 7\,000$ Gs/Oe și forță coercitivă mică $H = 0,75$ Oe. Dezavantajul fierului Armco îl constituie rezistivitatea relativă scăzută care determină pierderi prin curenți turbionari (Foucault) mari, dezavantaj ce poate fi eliminat prin adăugarea unor elemente solubile în fier (Si) care duc la creșterea rapidă a rezistivității electrice. Fierul Armco conține 0,2% C și alte impurități; cu cât cantitatea de impurități este mai redusă cu atât proprietățile magnetice cresc. Fierul Armco este folosit pentru miezuri de electromagneți, relee etc.;

– *oțelurile aliate cu siliciu* (table silicioase) sunt cele mai folosite materiale electrotehnice cu forță coercitivă mică. Conținutul redus de carbon și de impurități și conținutul mare de siliciu determină rezistivitate mare și proprietăți magnetice bune.

Sunt reprezentate prin oțeluri silicioase pentru transformatoare (0,02% C, 3,8...4,5% Si, 0,015% P și <0,006% S) și oțeluri silicioase pentru mașinile rotative (0,1% C și 1...2,5% Si). Primele au structură feritică, sunt fragile și prezintă următoarele caracteristici: $H = 0,5 \dots 0,6$ Oe, $\mu = 6000 \dots 8000$ Gs/Oe, $\rho = 55 - 60 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$, iar celelalte au structură perlitică, sunt mai puțin fragile și mai ieftine.

Foarte mult se utilizează în electrotehnică și aliajele nichel-fier reprezentate prin Permalloy (78,5% Ni-21,5% Fe) și Alsifer (85% Fe, 9% Si și rest aluminiu) care au permeabilitatea magnetică foarte mare și câmp coercitiv foarte redus. Aliajele Perminvar (Ni-Co-Mo-Be) sunt caracterizate prin permeabilitate magnetică constantă, în timp ce aliajele Calmaloy (Ni-Cu) și Compensator (Fe-Ni-Cr) incluse în grupa materialelor termomagnetice prezintă o permeabilitate variabilă cu temperatura.

De asemenea, se folosesc foarte mult ca materiale magnetice cu permeabilitate mare și forță coercitivă mică, feritele, obținute prin metalurgia pulberilor din oxizi dubli de fier și ai unui alt metal.

Oțelurile paramagnetice sunt oțeluri care au inducția magnetică remanentă aproximativ egală cu forța coercitivă, deci au permeabilitate magnetică egală cu unitatea. Sunt oțeluri austenitice, bogat aliate cu elemente gamagene care după călire în ulei au rezistență la rupere bună și sunt paramagnetice. Oțelurile

paramagnetice aliate cu mangan posedă proprietăți magnetice mai bune, însă fiind foarte dure nu pot fi prelucrate prin așchiere.

Oțelurile cu rezistență foarte mare la uzare sunt oțeluri manganoase cu structură austenitică, numite și oțeluri Hadfield. Compoziția chimică este 0,9...1,4% C și 11,5...14,5% Mn, astfel încât au raportul C: Mn =1:10; alierea suplimentară cu Cr (2,5%) și Mn (2%) mărește rezistența la uzare.

Oțelul manganos are o structură de normalizare austenitică relativ moale (180...320HB), rezistență la uzură abrazivă și la șoc foarte mari. În exploatare acest oțel are o comportare specifică datorită producerii fenomenului de ecruisare superficială care asigură o creștere a durtății la 450...500HB, cu menținerea tenacității ($A=40...45\%$, $KCU=20...30 \text{ daJ/cm}^2$). STAS 3718-80 indică următoarele mărci de oțeluri manganoase turnate: T105Mn120; T130Mn135; T120CrMn130; T100NiMn130; T100MoMn130 etc.

Aceste oțeluri, ecruisându-se cu ușurință nu se prelucrează prin deformare plastică, ci numai prin turnare și ulterior prin polizare sau foarte dificil prin așchiere.

Oțelurile rezistente la temperaturi foarte scăzute sunt oțeluri criogenice care se folosesc la execuția recipientelor pentru transportul și stocarea gazelor lichefiate, la construcția avioanelor stratosferice, a rachetelor, a instalațiilor din industria chimică. Sunt oțeluri aliate cu 2...9% Ni care au structură austenitică sau feritică, cu 8...9% Ni și cu 4% Cr cu structură ferito-martensitică. Până la temperaturi de -200°C sunt recomandate oțelurile feritice sau ferito-martensitice, iar sub această temperatură, (până aproape de -273°C), se recomandă folosirea oțelurilor austenitice aliate cu 16...26%Cr și 3,5...22% Ni. Conținutul de carbon este mai mic de 0,3%.

În stare călită și revenire aceste oțeluri au rezistență la rupere mare (60...140daN/mm²), alungire mare (16...50%) și gătuire mare (42...75%).

12.6. FONTE ALIATE

Elementele de aliere exercită influență puternică asupra proprietăților funcționale ale fontelor, determinând astfel și criteriul de clasificare a acestora: fonte rezistente la uzare abrazivă, fonte antifricțiune, fonte anticorosive, fonte refractare, fonte criogene și fonte nemagnetice.

O primă influență exercitată de elementele de aliere din fonte constă în modificarea solubilității carbonului atât în fonta lichidă, cât și în fonta solidă, ceea ce are drept efect deplasarea punctelor critice din diagrama metastabilă Fe-Fe₃C și stabilă Fe-C_{gr}. Astfel, temperaturile eutectice și eutectoide variază la încălzire, în funcție de compoziție, potrivit relațiilor :

$$T_c = 1148 - 10 \cdot \% \text{ Si} - 30 \cdot \% \text{ P} + 30 \cdot \% \text{ Cr}$$

$$T_{c'} = 1154 + 7,5 \cdot \% \text{ Si} - 30 \cdot \% \text{ P} - 2 \cdot \% \text{ Cr}$$

respectiv,

$$T_S = 727 + 25 \cdot \% \text{ Si} + 200 \cdot \% \text{ P} + 8 \cdot \% \text{ Cr} + 30 \cdot \% \text{ Ni} - 35(\% \text{ Mn} - 1,7 \cdot \% \text{ Si}) - 10 \cdot \% \text{ Cu}$$

$$T_S = 738 + 35 \cdot \% \text{ Si} + 200 \cdot \% \text{ P} + 8 \cdot \% \text{ Cr} - 20 \cdot \% \text{ Ni} - 35(\% \text{ Mn} - 1,7 \cdot \% \text{ Si}) - 10 \cdot \% \text{ Cu}$$

Concentrațiile compoziției eutectice respectiv eutectoide sunt :

$$C_C = 4,26 - 0,26 \cdot \% \text{ Si} - 0,33 \cdot \% \text{ P} + 0,027 \cdot \% \text{ Mn} - 0,45 \cdot \% \text{ S} - 0,22 \cdot \% \text{ Al} - \\ - 0,053 \cdot \% \text{ Ni} + 0,063 \cdot \% \text{ Cr} + 0,015 \cdot \% \text{ Mo} + 0,135 \cdot \% \text{ V}$$

$$C_S = 0,80 - 0,11 \cdot \% \text{ Si} - 0,05(\% \text{ Ni} + \% \text{ Cr} + \% \text{ Mn} - 1,7 \cdot \% \text{ S})$$

$$C_S = 0,68 - 0,15 \cdot \% \text{ Si} - 0,05(\% \text{ Ni} + \% \text{ Cr} + \% \text{ Mn} - 1,7 \cdot \% \text{ S})$$

iar conținutul de carbon în austenita saturată este:

$$C_E = 2,03 - 0,11 \cdot \% \text{ Si} - 0,35 \cdot \% \text{ P} - 0,08 \cdot \% \text{ S} + 0,006 \cdot \% \text{ Mn} - 0,09 \cdot \% \text{ Ni} - \\ - 0,07 \cdot \% \text{ Cr} + 0,014 \cdot \% \text{ Cu} + 0,08 \cdot \% \text{ Al}$$

După influența exercitată asupra cristalizării carbonului, elementele chimice din compoziția fontelor se împart în: puternic grafitizante (Si, Ni, Al), slab grafitizante (P), puternic antigrafitizante (Cr, V, Mn) și slab antigrafitizante (Mo).

Atât structura cât și modul de prezentare ale grafitului sunt influențate substanțial de prezența elementelor însoțitoare și de aliere.

Siliciul, element grafitizant, micșorează conținutul de carburi, reduce și uniformizează duritatea, favorizează formarea unui grafit mai grosolan care - împreună cu apariția de soluție solidă - în cele mai multe cazuri, îmbunătățește (pentru conținuturi ridicate de siliciu) rezistența la uzare, îndeosebi prin frecare de rostogolire. La frecarea prin alunecare, rezistența la uzare este îmbunătățită de conținuturi de până la 2,2% Si (optim, 1,8...2,2% Si).

Fosforul îmbunătățește comportarea la frecare a fontelor, conținutul optim depinzând de tipul frecării; la frecarea de alunecare fontă/fontă se recomandă 0,45...0,75% P, iar la fontă/oțel aliat 0,65...0,85% P. Aceste recomandări sunt valabile pentru frecarea uscată.

Nichelul determină creșterea durității și rezistenței la uzare a fontelor.

Cromul durifică ferita și mărește rezistența la coroziune și la uzare a fontelor.

Molibdenul favorizează obținerea unei structuri perlitice foarte fină cu rezistență mare la rupere și reziliență bună.

Manganul mărește rezistența la uzare și elimină efectul negativ al sulfului. Conținutul optim de mangan pentru o rezistență mare la frecarea uscată este de 1,4...1,5% Mn.

Wolframul, prin combinațiile care le formează, finisează structura determinând creșterea rezistenței la rupere fără să micșoreze reziliența fontelor.

Titanul și zirconiu sunt elemente puternic dezoxidante și denitrurante, favorizează obținerea unui grafit fin și îmbunătățesc așchiabilitatea fontelor.

Vanadiul duce la creșterea durtății, a rezistenței la rupere prin tracțiune, a rezilienței și îmbunătățește, ca și zirconiu refractaritatea fontelor.

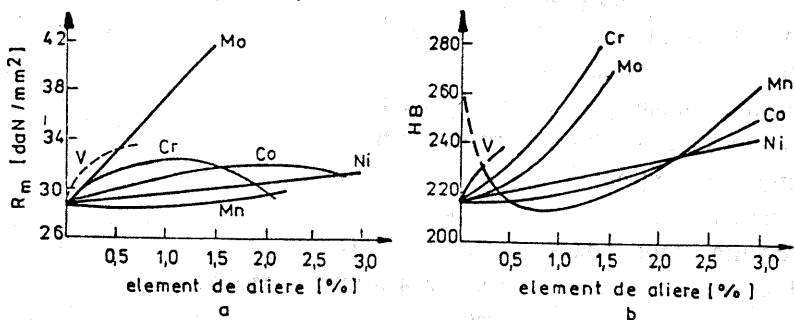


Fig. 12.17. Influența elementelor de aliere asupra rezistenței la rupere a fontelor (a) și a durtății (b).

Influența elementelor de aliere asupra rezistenței la rupere și asupra durtății este dată în figura 12.17, a, b, iar influența elementelor de aliere asupra raportului dintre rezistența la rupere a fontei aliate și a fontei obișnuite (R/R') precum și asupra adâncimii de albire a fontelor sunt date în figura 12.18, a, b.

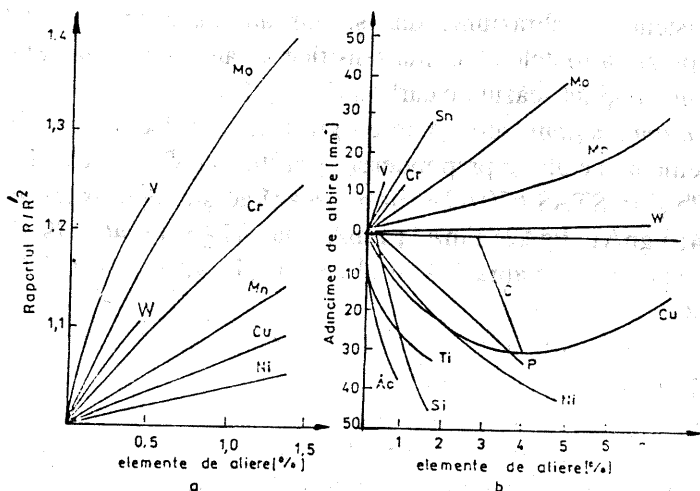


Fig. 12.18. Influența elementelor de aliere asupra raportului dintre rezistența la rupere a fontelor aliate și obișnuite (a) și asupra adâncimii de albire (b).

În funcție de compoziția chimică, fontele aliate au anumite proprietăți specifice care le impun domeniul de utilizare.

Fonte rezistente la uzare. Rezistența la uzare este determinată de constituția structurală a masei metalice de bază și de cantitatea, mărimea și forma grafitului.

Pentru creșterea rezistenței la uzare și frecare cei mai favorabili constituenți structurali sunt: perlita lamelară, bainita, troostita și martensita. Grafitul trebuie să fie lamelar, fin și uniform distribuit. Astfel, s-a constatat că o fontă cu matrice perlitică fină, cu grafit fin și omogen distribuit, se uzează de aproximativ 100 de ori mai puțin decât o fontă cenușie obișnuită, cu matricea feritică și cu o distribuție eterogenă a carbonului.

Sulful îmbunătățește comportarea la frecare a fontelor și, în consecință, conținutul acestuia se admite în procente mai mari.

Pentru un conținut de 2,5...4,5% Ni, uzura scade mult, întrucât se formează martensita aliată.

Prezența unor adaosuri de 0,25...0,75% Mn mai ales în prezența nichelului, mărește rezistența la uzare a fontelor. Molibdenul, între 0,3 și 0,6%, îmbunătățește îndeosebi rezistența la uzare la cald a fontei. De asemenea adaosuri mici de cupru și stibiu măresc rezistența la uzare mai ales la fontele martensitice cu 3...10% Cr.

Pentru suprafețele supuse uzării prin alunecare se recomandă fontă „albită”. Astfel, fonta albă cu 2...2,8% C, < 2% Mn, < 2% Cr, < 0,6% P și 0,35% S este indicată la construcția concasoarelor și a altor utilaje de măcinat ciment, minereuri etc.

Într-o serie de cazuri spre exemplu, bilele pentru morile de ciment care reclamă rezistență la abraziune, dar și duritate mare 55...65 HRC, o bună comportare prezintă fontele albe, martensitice, aliate cu până la 28% Cr și până la 5% Mo la un conținut scăzut de carbon (2...2,5%).

Fontele antifricțiune sunt fonte cu grafit, având deci un conținut mare de carbon și elemente de aliere preponderent grafitizante Cr, Ni, Cu, Ti, Si, precum și Mn, Al, Pb și P. STAS 6707-79 simbolizează aceste fonte astfel: FcA1; FcA2; FcA3; FcA4; FgnA1; FgA2; FmA1; FmA2; iar STAS 11246 - 79 simbolizează fontele rezistente la uzare abrazivă cu : FaNiCr1; FaNiCr2; FaCrMo1; FaCrMo2; FaVCr și FaCr.

Fontele aliate anticorrosive au compoziție chimică în concordanță cu natura agenților corosivi din mediul în care lucrează.

Astfel, fontele cenușii slab aliate conțin 0,4...0,8%Cr; 0,4...1,0%Ni; 3,2...3,6%C; 1,2...2,0%Si; 0,4...0,8%Mn; 0,15...0,3%P și maximum 0,1%S, posedă rezistență bună la coroziune în soluții de hidroxid de sodiu, de potasiu și în soluții alcaline topite. Fontele austenitice înalt aliate cu 13...35% Ni, cu grafit lamelar sau nodular au stabilitate mare la acizi și deosebi în alcali. Fonta Nicosilal (1,8% C; 6% Si; 0,8% Mn; 18% Ni și 2% Cr) posedă stabilitate bună la acid sulfuric și acetic la temperatură normală.

Fontele refractare. Fontele obișnuite, la temperaturile peste 400° C și mai ales la încălziri repetate, cresc în volum (până la 30%) și devin spongioase, proprietățile mecanice scad brusc. Acest fenomen se numește creșterea fontelor și este

determinat în principal de descompunerea cementitei. Ca urmare, fontele refractare pe lângă rezistență la oxidare la temperaturi înalte trebuie să posede și proprietatea de rezistență la creștere.

Stabilitatea la oxidare la cald se obține prin aliere cu elemente mai ușor oxidabile decât fierul, cum sunt cromul, siliciul și aluminiul, iar refractaritatea se obține prin aliere cu elemente care se dizolvă în ferită, măbind temperatura de recristalizare a acesteia, sau precipită sub formă de carburi sau de faze intermetalice și frânează procesele de alunecare (cromul, titanul, molibdenul etc.).

Cuprul în proporție de 2...5% contribuie la îmbunătățirea proprietăților mecanice ale fontelor stabile la oxidare la cald și refractare.

Structura optimă pentru aceste fonte este formată dintr-o masă metalică de bază feritică sau austenitică și lamele de grafit izolate sau carburi stabile ale elementelor de aliere. În mod curent, sunt utilizate ca fonte stabile la oxidare la cald și refractare și fonte cu o altă structură a masei metalice de bază: perlitică, martensitică, ferito-perlitică și ferito-cementitică.

Dintre fontele refractare austenitice cu grafit nodular se menționează fontele nichel-siliciu-mangan-cupru (10...20% Ni; 4...% Si; 4...8% Mn și 2...4% Cu) fontele nichel-cupru (18...25% Ni; 2...5% Cu) și fontele nichel-mangan (10...12% Ni; 5... 8% Mn). Fontele din clasa perlitică, cu 0,5...2,8% Cr sunt utilizate până la temperaturi cuprinse între 550 - 650° C, cele din clasa ferito-perlitică cu 5...6% Si, cu grafit lamelar sau nodular, până la temperaturi de 800...850° C, fontele cu structură formată din ferită, ledeburită și carburi cu 16...30% Cr, la temperaturi de 900° C, iar cele feritice cu 22...30% Al până la 1100° C.

STAS 6707-79 indică următoarele mărci de fonte aliate refractare: FrCr 0,4; FrCr 2,5; FrCr 30; FrSi 5,5; FrGnSi 5; FrAl 22; FrGnAl 22 etc.

Fontele criogenice sunt fonte austenitice care spre deosebire de cele refractare prezintă stabilitate a proprietăților mecanice, îndeosebi tenacitate la temperaturi joase. Stabilitatea la temperaturi joase este asigurată mai ales de alierea cu nichel. Astfel, fonta Fagn NiMn = 3,4 (STAS 10066-75), are compoziția chimică 2,6...2,8%Si, 3,75%...4,5%Mn, 21...24%Ni, 0,11Mg și maximum 0,2%Cr și structura formată din austenită și grafit nodular. Aceste caracteristici asigură stabilitatea proprietăților mecanice la temperaturi de -200 °C. Din această categorie mai fac parte: FalNiMn13.7; FalNiCuCr15.6.2; FalNiCr30.3; FagnNi Mn23.4; FagnNi35 etc.

Fontele nemagnetice sunt fonte aliate cu Ni, Mn și Cu, care au structură austenitică și prezintă simultan rezistență bună la coroziune și rezistență la temperaturi înalte. Tipul cel mai răspândit de fontă nemagnetică este fonta Ni-Mn, cu 2,6...3,0% C; 2,5%Si, 5,6% Mn; 9...12% Ni, având următoarele caracteristici electrice $\mu_{max} = 1,03 \text{ Gs/Oe}$; $\rho = 140 \text{ } \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$.

Tot din categoria fontelor austenitice nemagnetice mai fac parte :

– fonte aliate cu nichel (Nirezist), au permeabilitate magnetică mică, refractaritate și rezistență la coroziune bune, conțin 14...22% Ni; 2% Cr și 8,5%Cu;

– fonte aliate cu Ni și Mn (Nomag), conțin 10...5% Ni și 0...0% Mn și sunt ieftine;

– fonte aliate cu mangan și cupru (7...12% Mn; 5% Cu și 0,6% Al);

– fonte aliate cu mangan, cupru și aluminiu (7...16% Mn; 1,5...3,5%Cu și 2...4,5% Al);

– fonte aliate cu mangan, aluminiu și siliciu (7...15%Mn; 4...5%Si și 1...5%Al);

– fonte aliate cu 20...24% Al (Cingal);

– fonte aliate cu 28...30% Al și 3% Cu (Piroferal).

STAS 10066-75 indică 20 de mărci de fonte austenitice criogenice și nemagnetice cu grafit lamelar și nodular : Fal Ni Mn 13.7; Fal Ni Cu Cr 15.6.2; Fal Ni Cr 20.2; Fal Ni 35; Fagn NiCr 20.2; Fagn NiSiCr 20.50.2; Fagn Ni 35 etc.

PARTICULARITĂȚILE TRANSFORMĂRILOR ÎN STARE SOLIDĂ ÎN ALIAJELE FIER-CARBON COMPLEXE

Prezența elementelor de aliere influențează toate transformările ce au loc în oțeluri și fonte.

Influența pe care o manifestă este în funcție de natura, numărul și cantitatea elementelor de aliere. Astfel, elementele de aliere modifică compoziția chimică a fazelor, poziția punctelor critice de transformare în stare solidă, mecanismul și cinetica transformărilor structurale și implicit structura și proprietățile aliajelor fier-carbon complexe.

Ca rezultat al acestor influențe, elementele de aliere, prin natura și cantitatea lor, modifică condițiile și rezultatele tratamentelor termice ale oțelurilor.

Prezența elementelor de aliere în oțeluri se manifestă prin modificarea temperaturilor de transformare, a transformărilor perlitice, bainitice și martensitice, a călibilității, a fragilității de revenire, a tendinței de creștere a grăunților de austenită la încălzire și a transformărilor ce au loc la revenire.

13.1. INFLUENȚA ELEMENTELOR DE ALIERE ASUPRA OMOGENITĂȚII AUSTENITEI LA ÎNCĂLZIRE

La încălzirea oțelurilor aliate, deasupra punctelor critice, au loc transformări de fază al căror rezultat final este formarea austenitei. Temperatura de formare a austenitei depinde de natura elementelor de aliere. Astfel, elementele gamagene (Ni, Mn, Cu, N, Co, As, Pt etc.) micșorează temperatura de formare a austenitei, în timp ce elementele alfagene (Cr, Mo, Si, Al, W, V, Ti etc.) o măresc.

Elementele de aliere care măresc stabilitatea feritei α (alfagene) micșorează viteza de formare a austenitei la încălzire. În oțelurile aliate omogenizarea austenitei are loc mai greu și la temperaturi mai ridicate decât în oțelurile carbon.

Omogenizarea austenitei are loc cu atât mai greu cu cât în oțel există o cantitate mai mare de carburi stabile (Cr, Mo, W, Ti, Hf, V, Zr etc.). Concentrația elementelor de aliere aflate în combinațiile chimice de tipul carburilor sau nitruților este mai mare decât concentrația medie a aliajului Fe-C complex. Prezența carburilor determină sărăcirea soluției solide în elemente de aliere, iar dizolvarea acestora are loc la temperaturi înalte și la durate mai mari de menținere. Acest fapt determină diminuarea tendinței de supraîncălzire a oțelurilor aliate, comparativ cu oțelurile carbon. Dispunerea carburilor pe limitele grăunților de austenită constituie bariere mecanice în calea dezvoltării grăunților de ferită γ . Mărimea grăunțului de austenită și gradul de omogenitate al acesteia vor influența caracterul transformărilor ce se produc la răcirea oțelurilor aliate. Cu cât austenita este mai omogenă cu atât mai greu se va transforma în martensită și cu atât mai mult ea va fi prezentă sub formă de austenită reziduală în oțelurile călite.

Un grad de neomogenitate accentuat al austenitei determină creșterea temperaturii la care au loc transformările la răcire. În acest caz, carburile nedizolvate în austenită au rolul germenilor străini de transformare grăbind procesul de transformare a austenitei în amestecuri de tranziție (perlită, sorbită, troostită, bainită). De asemenea gradul mare de dispersie structurii rezultate în urma încălzirii va favoriza descompunerea austenitei la răcire.

13.2. INFLUENȚA ELEMENTELOR DE ALIERE ASUPRA TRANSFORMĂRILOR AUSTENITEI LA RĂCIRE

Prezența elementelor de aliere mărește concentrația carbonului din perlită (Al, Co, Cu) sau o micșorează (Ti, Mo, Si, Mn, Cr, W).

Asupra temperaturii transformării austenitei în perlită, elementele de aliere au aceeași influență ca și asupra transformării alotropice; elementele gamagene (Ni, Mn, Co) coboară temperatura punctului critic A_1 , iar elementele alfa-gene (Cr, Si, V, Mo, W, Ti) ridică această temperatură.

Temperatura de formare a perlitei influențează mult gradul de dispersie a acesteia. Astfel, cu cât temperatura de transformare a austenitei în perlită este mai înaltă, cu atât perlita rezultată va fi mai grosolană, având formă globulară.

Cea mai importantă influență a elementelor de aliere constă în micșorarea vitezei de difuzie a carbonului în soluțiile solide aliate, deci implicit în micșorarea vitezelor de transformare la răcire.

Austenita aliată este mai stabilă, iar descompunerea ei are loc numai la grade mari de subrăcire și după perioade de incubație mari.

Elementele de aliere dizolvate în ferită α sau cementită (cu excepția cobaltului) determină micșorarea vitezei de transformare a austenitei în ameste-

curi mecanice perlitice, deplasând curbele TTT spre dreapta și măbind totodată gradul de subrăcire a austenitei. Prezența carburilor dispersate în austenită accelerează transformarea acesteia.

Austenita înalt aliată se transformă mai greu și la temperaturi mai scăzute în martensită. Astfel, elementele de aliere cu excepția Al, Co și Si coboară punctul de început de transformare martensitică (M_s) și o dată cu aceasta determină creșterea cantității de austenită reziduală prezentă în structura oțelurilor după călire.

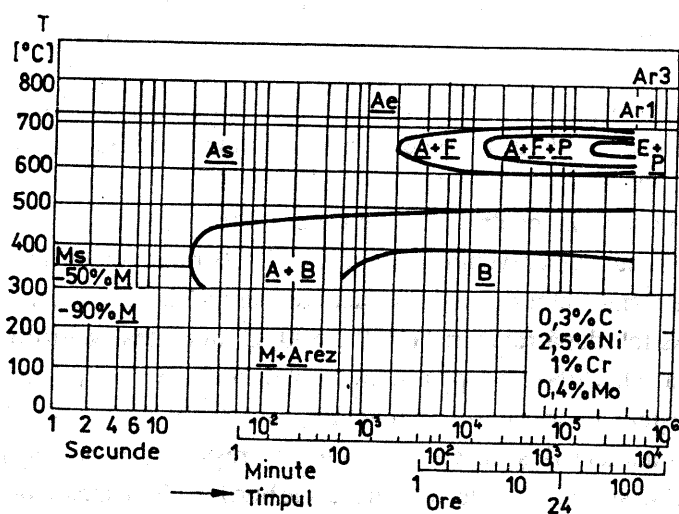


Fig.13.1. Diagrama TTT a oțelului slab aliat cu Ni, Cr și Mo.

Diagrama TTT a unui oțel aliat de construcții cu 0,3% C; 2,5% Ni; 1% Cr și 0,4% Mo, austenitizat la temperatura de 850°C, timp de 10 min este prezentată în figura 13.1. Se observă că austenita subrăcită (A_s) prezintă două minime de stabilitate; ea se transformă în perlită în domeniul de temperaturi cuprins între 700 și 600°C și în bainită, în domeniul de temperaturi 500...350°C. Între 600 și 500°C austenita este stabilă și practic nu se transformă în amestecuri mecanice bifazice de tranziție. De asemenea, se observă că pentru ca transformarea eutectoidă sau bainitică să se producă complet, sunt necesare durate mari de mențineri izoterme.

13.3. INFLUENȚA ELEMENTELOR DE ALIERE ASUPRA TRANSFORMĂRILOR CARE AU LOC LA REVENIREA OȚELURILOR ALIATE

Tratamentul termic de revenire este etapa finală a unei prelucrări termice care asigură proprietățile dorite pieselor și sculelor.

Elementele de aliere favorizează obținerea unor structuri de revenire cu grad mare de dispersie care asigură îmbinarea cea mai favorabilă a proprietăților de rezistență.

Procesele care au loc la revenire, descompunerea martensitei și austenitei în amestecuri disperse ferito-cementitice, bazate pe difuzia carbonului, sunt influențate de elementele de aliere în funcție de temperatura de revenire. Astfel, în primul stadiu de descompunere a martensitei, elementele de aliere care nu formează carburi (Mn, Ni, Si, Co, Al, Cu) influențează puțin separarea carbonului din martensită, în timp ce elementele care formează carburi (Cr, W, Mo, V, Ti) se opun puternic descompunerii martensitei la încălzire.

Aceasta este cauza pentru care oțelurile aliate cu astfel de elemente care formează carburi au, după revenire joasă, durițăți superioare oțelurilor carbon.

Influența elementelor de aliere se face mai simțită la temperaturi mai înalte de revenire. Astfel, după reveniri la 450...500° C, durițatea oțelurilor aliate nu mai scade ca la cele carbon, iar pentru unele oțeluri aliate chiar poate să crească. Pe măsura creșterii temperaturii de revenire, iau sfârșit procesele de difuzie a carbonului din martensită și încep procesele de creștere a carburilor precipitate din martensită și austenită și de formare a carburilor elementelor de aliere fin disperse, care constituie cauza principală a creșterii durițății.

La creșterea durițății după revenire la temperaturi înalte de 500...600° C, contribuie numai elementele de aliere care formează carburi (Cr, Mo, W, V, Ti) și care s-au dizolvat parțial în austenită la încălzirea pentru călire, cum este cazul elementelor de aliere din oțelurile rapide.

Transformările care se petrec în austenita reziduală sunt funcție de natura și cantitatea elementelor de aliere. Astfel, în oțelurile slab aliate, austenita începe să se transforme în martensită în timpul încălzirii la revenire de la temperatura de 250°C. În oțelurile bogat aliate cu elemente care formează carburi, la încălzirea pentru revenire, din austenită precipită carburi, iar la răcire, austenita reziduală se transformă în martensită (durificarea secundară).

Fiecare element de aliere are o temperatură specifică de revenire la care influența sa este cea mai puternică: 320...350° C pentru siliciu; 400...425° C pentru mangan; 425...450° C pentru crom; 525...550° C pentru molibden și 600° C pentru vanadiu.

La revenirea oțelurilor aliate, în special la cele de construcție cu Mn, Cr, Cr-Mn și Cr-Ni apare fenomenul de fragilitate de revenire, care poate fi diminuat prin ocolirea domeniului de temperaturi de revenire cuprins între 200...400° C, prin răcire bruscă în apă sau ulei după reveniri în domeniul 450...650° C sau prin adaosuri de 0,5% Mo sau 1% W.

13.4. INFLUENȚA ELEMENTELOR DE ALIERE ASUPRA CĂLIBILITĂȚII OȚELURILOR

Din punctul de vedere al tratamentului termic, dezavantajul principal al oțelurilor carbon nu constă în caracteristicile mecanice scăzute, ci în călibilitatea lor redusă, care face ca proprietățile acestora să fie neuniforme în secțiunea pieselor mijlocii și mari.

Călibilitatea oțelurilor se află în strânsă legătură cu viteza critică de călire, cu mărirea grăuntelui de austenită, cu temperatura de încălzire și cu compoziția chimică a oțelurilor. Toate elementele de aliere (excepție face cobaltul) măresc stabilitatea austenitei subrăcită, micșorează viteza critică de călire și măresc călibilitatea oțelurilor. În ordinea descrescândă a influenței lor acestea sunt: Mo, Mn, Cr, Ni, Cu, Si.

Creșterea călibilității oțelurilor datorită elementelor de aliere, în special cele care se dizolvă în fier, este pusă pe seama micșorării vitezei de difuzie a atomilor de carbon pe care acestea o produc.

Elementele de aliere care formează carburi stabile (W, V, Ti, Nb) micșorează gradul de aliere a austenitei, exercitând astfel o influență negativă asupra călibilității (reduc călibilitatea).

Călibilitatea se modifică brusc (crește) prin adăugare de cantități foarte mici (miimi de procent) de elemente de aliere; de exemplu, adaosuri de 0,002...0,004% B duc la creșterea bruscă a călibilității.

Explicația acestui fenomen constă în faptul că elementele de aliere produc creșterea călibilității nu numai prin creșterea stabilității austenitei, ci și prin modificarea energiei superficiale a grăunților.

INFLUENȚA PRELUCRĂRILOR LA CALD ASUPRA STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR

Desfășurarea prelucrărilor tehnologice prin turnare, deformare plastică, tratamente termice, sudare și sinterizare influențează structura și proprietățile mecanice ale materialelor metalice în mod specific fiecărui procedeu aplicat.

O importanță practică deosebită are structura de solidificare primară a materialelor metalice, care intervine la: producerea lingourilor destinate prelucrării prin deformare plastică; producerea pieselor turnate, la care materialul solidificat este utilizat ca atare sau după o eventuală prelucrare prin așchiere; destinații speciale (sudare, lipire, obținerea pieselor prin metalurgia pulberilor cu sinterizare din fază lichidă, purificare zonală, creșterea monocristalelor etc.).

14.1. INFLUENȚA PRELUCRĂRII PRIN TURNARE ASUPRA STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR METALICE

Calitatea materialelor metalice turnate este influențată de procesul de solidificare prin intermediul mai multor aspecte: microstructura și macrostructura materialului, valoarea tensiunilor reziduale introduse, puritatea, incluziunile nemetalice, segregarea elementelor de aliere și a impurităților ș.a.

Structura de solidificare este determinată de compoziția chimică a topiturii, de temperatura de încălzire a topiturii, de viteza de solidificare și de gradientul termic. În ceea ce privește viteza de solidificare în general, aceasta scade de la exterior spre centrul piesei, variație care are consecințe asupra microstructurii rezultate în diverse zone, influențând astfel și macrostructura piesei.

Viteza reală de solidificare scade de la exterior spre centrul piesei, această variație depinde de temperatura și de proprietățile termice ale topiturii și formeii de turnare, astfel: viteza de solidificare scade la creșterea temperaturii topiturii (temperatura de turnare) sau la creșterea temperaturii formeii (forma încălzită), precum și la utilizarea unui material pentru formă cu conductivitatea termică mai scăzută.

Gradientul termic variază pe parcursul solidificării, ceea ce are consecințe asupra macro și microstructurii din diferite zone solidificate ale piesei. În momentul inițial al turnării (fig. 14.1, a), topitura este supraîncălzită peste temperatura lichidus, iar forma rece se află mult sub această valoare termică. După un timp scurt de la turnare, materialul formei începe să se încălzească, iar stratul de lichid în contact cu peretele acesteia se subîncălzește puternic, gradientul termic în lichid fiind foarte abrupt (fig. 14.1, b). Figura 14.1, c redă situația după un interval de timp mai mare de la turnare, când s-a format un strat de metal solidificat, aflat la o temperatură foarte apropiată de lichidus (creșterea temperaturii în acest strat producându-se datorită degajării căldurii latente de solidificare). În acest caz, gradientul de temperatură în lichidul adiacent frontului de solidificare este mult mai mic decât în etapele precedente.

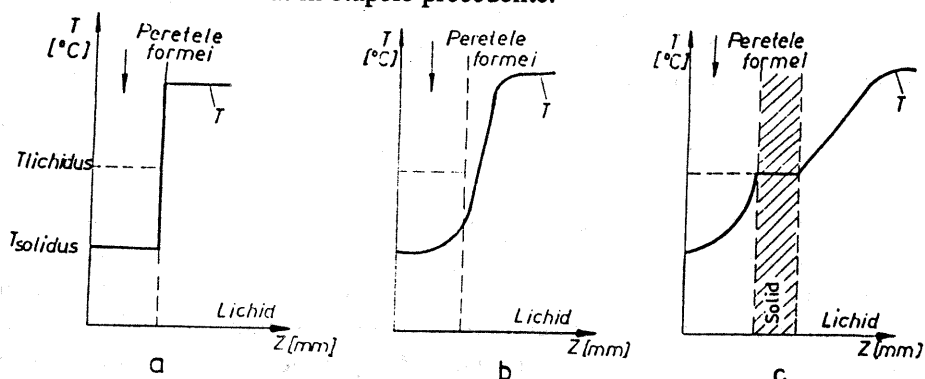
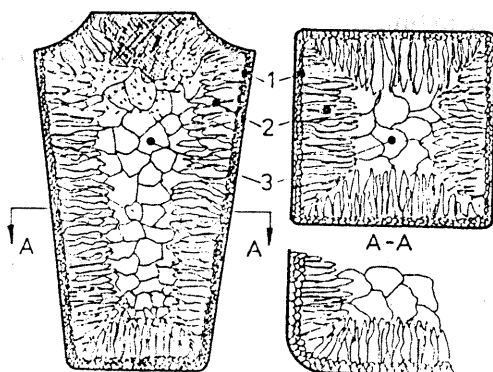


Fig.14.1. Variația temperaturii în direcția fluxului termic în peretele formei de turnare și în topitură în diverse etape ale solidificării:

a - momentul turnării; b - imediat după turnare; c - pe parcursul cristalizării;
Z - distanța de la peretele formei până la interfața solid - lichid.

Fig.14.2. Cristalizarea lingourilor:
a - secțiune longitudinală; b - secțiune transversală într-un lingou cu colțurile drepte;
c - secțiune transversală într-un lingou cu colțurile rotunjite.



Considerând un lingou de o configurație generală, macrostructura obținută în urma cristalizării cuprinde trei zone distincte:

I - crusta sau zona exterioară, cu cristale echiaxe mici; *II* - zona cristalelor columnare; *III* - zona centrală cu cristale echiaxe mari.

Aceste aspecte sunt prezentate în figura 14.2, *a*. În figura 14.2, *b* se prezintă o secțiune transversală printr-un lingou cu colțuri drepte care vor constitui zone de slabă rezistență; pentru eliminarea acestor secțiuni periculoase, lingo-urile se realizează rotunjite (fig. 14.2, *c*).

Grăunții globulari foarte fini din zona *I* se formează datorită vitezei mari de germinare eterogenă cauzată de prezența germenilor străini prezenți pe pereții lingotierei (asperități, praf, incluziuni etc.). Suplimentar, stratul de lichid puternic subrăcit aflat în contact cu peretele rece al lingotierei creează o viteză mare de germinare omogenă care asigură în zona crustei o granulație foarte fină.

Formarea grăunților mici din această zonă este determinată pe lângă răcirea rapidă, și de existența curenților de convecție din lichid. Curenții de convecție apar datorită diferențelor de densitate provocate de temperatura neuniformă a topiturii; lichidul rece în contact cu peretele lingotierei este mai dens și coboară la baza lingotierei, în timp ce lichidul cald mai fluid are mișcare ascendentă.

Zona a *II*-a cu grăunți columnari se formează prin dezvoltarea unui număr redus din grăunții crustei și anume aceia care au axul dendritei în direcția gradientului termic, deci perpendiculari pe peretele formeii. În această zonă, gradul de subrăcire este încă mare și creează o viteză de creștere maximă a cristalelor, care se dezvoltă rapid în direcția axului lor principal, realizând un aspect columnar. Orientarea cristalografică comună a grăunților columnari ai acestei zone imprimă o anizotropie pronunțată a proprietăților care este utilă în unele aplicații speciale, ca de exemplu la producerea aliajelor magnetice.

Zona a *III*-a cu grăunți globulari grosolani se formează la un grad mic de subrăcire, când viteza de germinare și de creștere a cristalelor sunt mici, formându-se puțini germeni care se dezvoltă mult și uniform pe toate direcțiile.

Topitura din zona centrală este subrăcită constituțional și pe lângă germeii proprii care se formează aici, mai există o sursă de germeni străini reprezentată de fragmentele de dendrite rupte din zona crustei sau din ramurile cristalelor columnare, datorită curenților de convecție din lichid.

În concluzie, factorii principali care determină formarea celor trei zone de cristalizare sunt subrăcirea termică și constituțională și existența unor curenți termici de convecție în topitură.

Întinderea relativă a zonelor a *II*-a și a *III*-a depinde de caracteristicile aliajului și de regimul termic. Aliajele care formează dendrite lungi și subțiri au zona a cristalelor columnare restrânsă, deoarece dendritele corespunzătoare sunt puțin rezistente mecanic și ca urmare sunt rupte ușor de curenții de convecție. Spre deosebire de acestea, aliajele care formează dendrite scurte prezintă o zonă dezvoltată de cristale columnare, dendritele rezultate fiind caracterizate prin rezistență mecanică mare. Lungimea dendritelor depinde de mărimea intervalului de solidificare și de gradientul termic mediu în zona bifazică formată din dendritele în creștere și lichidul interdendritic.

Analizând valoarea intervalului de solidificare, rezultă că o serie de aliaje tehnice, cum ar fi oțelurile moi, oțelurile slab aliate, bronzurile cu aluminiu, bronzurile cu mangan – sunt caracterizate de prezența unei zone de cristale columnare. Alte materiale neferoase, cum sunt aliajele de aluminiu, aliajele de magneziu, bronzurile fosforoase care au un interval larg de solidificare formează dendrite lungi și puțin rezistente și, ca urmare, prezintă o zonă de cristale echi-axe dezvoltată, în dauna zonei de cristale columnare.

În majoritatea cazurilor, este de dorit obținerea unei granulații fine în materialul turnat, care imprimă proprietăți mecanice superioare. Finisarea granulației se realizează practic prin turnarea în cochile metalice, care asigură solidificarea la grad mare de subrăcire a topiturii, cu viteze mari de germinare și viteze mici de creștere a cristalelor. Realizarea concomitentă a unei granulații fine și suprimarea zonei cristalelor columnare se obține prin aplicarea unor condiții speciale în procesul turnării, cum ar fi: realizarea unei supraîncălziri mici a topiturii; amestecarea topiturii prin vibrații mecanice sau ultrasonice care produc ruperea dendritelor și generează curenți de convecție, facilitând astfel deplasarea fragmentelor de dendrite în lichidul din zona centrală; introducerea de modifikatori în topitură, la turnarea și solidificarea sub presiune etc.

14.2. INFLUENȚA PRELUCRĂRILOR PRIN DEFORMARE PLASTICĂ ASUPRA STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR METALICE

Obiectivul esențial al procedeelor de prelucrare a metalelor și aliajelor prin deformare plastică este obținerea formei și a dimensiunilor cerute produsului, dar în același timp el urmărește și realizarea unor proprietăți mecanice optime ca efect al modificărilor structurale care au loc în procesul de deformare.

Structura metalografică diferențiază net un material deformat plastic la rece față de un material deformat plastic la cald.

Trăsătura distinctivă a microstructurii unui material metalic deformat la rece o constituie alungirea grăunților fazei ductile în direcția deformării, care formează fibrajul sau textura de deformare. La grade de deformare plastică ce depășesc 50%, se ajunge la situația imposibilității conturării limitelor de grăunți din materialul policristalin.

Schimbarea esențială care apare în structura unui material deformat plastic la rece este materializată prin formarea unei orientări preferată, ce devine sesizabilă la deformări mai mari de 40% pentru metalele cu rețea c.f.c. și c.v.c., respectiv 10% pentru metalele cu rețea h.c. Aceste orientări preferate numite texturi rezultă în produsele deformate plastic la rece prin aplicare unui efort unidirecțional. În sârmele trefilate se realizează o textură axială, determinată prin axa de textură, în timp ce tablelor laminate le este specifică atât axa de textură

cât și planul de textură. În tabelul 14.1, sunt prezentate diferențiat pe tipuri de rețele cristaline texturile frecvente care apar în metale și aliaje deformate plastic la rece.

Tabelul 14.1

Texturi de deformare : texturi de fire și texturi de laminare

Rețea cristalină	Mod de deformare	Textură
c.f.c.	Trefilare și extruziune	$\langle 101 \rangle$ și $\langle 100 \rangle$ paralelă cu axa sârmei
c.v.c.	Trefilare și extruziune	$\langle 110 \rangle$ paralelă cu axa sârmei
h.c.	Trefilare și extruziune	$\langle 10 \bar{1} 0 \rangle$ paralelă cu axa sârmei
c.f.c.	Laminare	$\{ 110 \}$ paralelă cu planul de laminare $\langle 112 \rangle$ paralelă cu direcția de laminare
c.v.c.	Laminare	$\{ 100 \}$ paralelă cu planul de laminare $\langle 110 \rangle$ paralelă cu direcția de laminare
h.c.	Laminare	(0001) paralelă cu planul de laminare $\langle 1120 \rangle$ paralelă cu direcția de laminare

Caracterizarea cantitativă a texturii formate se realizează printr-o reprezentare în proiecție stereografică numită figură de poli.

Apariția texturii în urma deformării plastice la rece conduce la o anizotropie pronunțată a proprietăților produselor obținute. Această anizotropie este nedorită în majoritatea utilizărilor; în puține cazuri se urmărește obținerea ei, de exemplu în cazul tablelor din aliaj Fe-Si pentru miezuri magnetice de transformatoare, când permeabilitatea magnetică este mărită în direcția de textură.

Aplicarea recoacerii de recristalizare după deformarea plastică la rece nu determină transformări fazice, ci numai o serie de modificări ale structurii inițiale reprezentate prin formarea maclelor de recoacere și a texturii de recristalizare.

Maculele de recoacere sunt caracteristice grăunților recristalizați din metalele și soluțiile solide cu rețea c.f.c. Ele reprezintă regiuni din volumul cristalelor cu orientare cristalografică modificată față de cea a restului grăunțelului, rezultată din schimbarea succesiunii normale a planurilor de maximă densitate atomică.

Textura de recristalizare implică realizarea unei orientări preferate a grăunților cristalini în urma activării termice a materialelor deformate plastic la rece.

Cea mai importantă textură de recristalizare este textura „cubică” $\{100\} - \langle 100 \rangle$, care apare în majoritatea metalelor pure cu rețea c.f.c., la aplicarea unei recoaceri după laminare la rece, cu grade mari de reducere a secțiunii.

Realizarea acestui tip de textură, numită textură Goss, în oțelul feritic silicios din care se confecționează tablele de transformator, permite reducerea considerabilă a pierderilor de energie datorită valorilor mari ale proprietăților în direcția de textură.

Mecanismul formării texturii de recristalizare se bazează pe procese de germinare și creștere. Germinarea se produce în cadrul texturii de deformare și are caracter orientat, iar creșterea ulterioară este selectivă, favorizând germeii cu anumite orientări cărora le imprimă o creștere rapidă. Relațiile de orientare între textura de deformare și textura de recristalizare sunt foarte variate. Astfel, textura de recristalizare poate fi identică cu textura de deformare în cazul când se produce așa numita recoacere „in situ” sau poate exista un anumit unghi de rotire între rețeaua recristalizată în raport cu rețeaua deformată.

Din punct de vedere practic, anizotropia proprietăților mecanice provocată de texturile de recristalizare este nedorită. Evitarea acestei anizotropii este posibilă printr-o corectă alegere a temperaturii de recristalizare în raport cu gradul de deformare plastică la rece și cu compoziția aliajului, astfel ca să rezulte o multitudine de texturi, echivalente cu absența oricărei orientări generale preferențială în structura sistemelor metalice.

Structura materialelor deformate la cald este definită atât prin caracteristici microstructurale, constituite în procesul de recristalizare dinamică (formă, mărime și orientare a grăunților), cât și prin caracteristici substructurale apărute în procesul de restaurare dinamică (limite de subgrăunți formate prin poligonizare, diminuarea cantității de aglomerări de dislocații instabile și a concentrației defectelor individuale).

Materialele metalice deformate la cald, deși au grăunți recristalizați, prezintă totuși o anizotropie a proprietăților legate de existența texturii de recristalizare, precum și de o serie de alți factori.

O cauză principală a anizotropiei materialelor deformate plastic la cald o constituie structura în benzi, care apare ca urmare a distorsionării în direcția deformării a regiunilor cu segregatii chimice. Efectul este și mai accentuat dacă la răcirea după deformare la cald, materialul suferă transformări în stare solidă care determină separarea unor constituenți sub formă de benzi în regiunile cu segregatii alungite în direcția deformării. O altă cauză o constituie fragmentarea în șiruri a rețelelor interdendritice de compuși intermetalici fragili. Dacă la

deformarea plastică la rece acest proces nu este posibil, deoarece fisurile din componentul fragil s-ar propaga cu ușurință și în matricea ecruisată în schimb la deformarea plastică la cald, fragmentarea este realizabilă prin faptul că în matricea care își menține ductilitatea prin recristalizare, fisurile nu se propagă.

O cauză similară de anizotropie este datorată distribuției în șiruri a incluziunilor nemetalice impusă de deformarea plastică la cald. Ele constituie fibrajul materialului și produc anizotropia puternică a ductilității, tenacității și rezistenței la oboseală a materialului, aceste proprietăți având valori maxime în direcția fibrelor și minime în direcția transversală pe fibre. Întrucât transformările ulterioare nu pot elimina fibrajul, acesta va rămâne în produsul finit ca o reminiscență permanentă a direcției de deformare.

Modificarea distribuției particulelor de faze secundare și a regiunilor cu segregării influențează transformările de fază în stare solidă, bazate pe procese de difuzie prin întreținerea gradientilor de concentrație și reducerea distanțelor de difuzie.

Deformarea plastică la rece permite mărirea caracteristicilor de rezistență mecanică a materialului metalic în cazul când acesta este utilizat în stare ecruisată, deci fără aplicarea unor tratamente termice ulterioare de recoacere care să conducă la anularea ecruisajului prin recristalizare.

Deformarea plastică la cald influențează proprietățile mecanice ale materialului prin posibilitatea de reglare a granulației acestuia. Obținerea unei granulații fine a matricei aliajului, care să asigure creșterea simultană a rezistenței mecanice și a tenacității materialului, este posibilă prin cotinuirea deformării până la cea mai joasă temperatură posibilă, cât mai apropiată de pragul de recristalizare a materialului.

De asemenea, prin deformare plastică, materialele turnate își măresc compactitatea, dispărând o serie de defecte de turnare cum sunt golurile și suflurile cu pereți neoxidați. Astfel, structurile obținute prin deformare plastică la rece și la cald conferă materialelor metalice proprietăți mecanice de rezistență superioare față de cele obținute prin turnare.

14.3. INFLUENȚA PRELUCRĂRILOR PRIN SUDARE, LIPIRE ȘI BRAZARE ASUPRA STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR METALICE

Realizarea unei îmbinări sudate între două componente metalice implică încălzirea lor în zona de asamblare până la atingerea stării topite sau a unei stări de plasticitate mare în funcție de procedeul de sudare prin topire sau prin presiune.

În cazul brazării și lipirii, îmbinarea componentelor este făcută cu ajutorul unui alt aliaj lichid, fără topirea locală a componentelor; este evident faptul că spre deosebire de sudare, în cazul brazării și lipirii, temperatura din zona asamblării este inferioară temperaturii de topire a materialului părților ce se îmbină. Dacă această operație tehnologică este făcută cu un aliaj cu temperatura de topire mai mare de 425°C , ea se numește brazare, iar dacă temperatura este mai mică de 425°C , procesul se numește lipire.

Caracteristica principală a metodelor metalurgice de asamblare, valabilă pentru majoritatea procedeele de sudare și pentru toate procedeele de brazare și lipire, este crearea unei zone de material metalic topit în regiunea îmbinării. Din acest motiv, zona de îmbinare prezintă structura unui material turnat, cu anumite particularități legate de cantitatea mică de topitură și de viteza mare de solidificare.

14.3.1. STRUCTURA COMPARATIVĂ A SUDURII PRIN TOPIRE FAȚĂ DE CEA A UNUI MATERIAL TURNAT

Deși procesele care se produc la sudarea prin topire sunt în esență aceleași cu procesele care au loc în timpul topirii și solidificării metalelor, apar însă și o serie de diferențe structurale importante legate de modalitățile de elaborare și solidificare. Deosebirile principale pot fi următoarele:

- dacă la un material metalic turnat, topirea și elaborarea aliajului pe de o parte și turnarea și solidificarea acestuia pe de altă parte, sunt două operații tehnologice distincte, în cazul sudării prin topirea metalului și a electrodului, formarea zgurii și solidificarea „in situ” se succed rapid și constituie o singură operație tehnologică;

- temperatura maximă a topiturii, deci și cantitatea de gaze dizolvate sunt considerabil mai mari la sudare; în consecință, riscul apariției suflurilor și al porilor este mai mare într-o îmbinare sudată decât într-un material turnat;

- datorită vitezei mari de solidificare a unei cusături sudate, determinată de cantitatea redusă de material topit și de conductivitatea termică mare a pereților în care aceasta solidifică, structura rezultată în final va fi caracterizată prin granulație fină, în comparație cu cea a materialului învecinat care suferă un proces de creștere a grăunților prin supraîncălzire în stare solidă;

- o îmbinare sudată prin topire prezintă eterogenitate structurală de un tip aparte: regiunea solidificată a sudurii are o structură de material turnat, în timp ce părțile componente asamblate prin sudură au în general o structură de material deformat plastic;

- tensiunile reziduale sunt mai mari într-o îmbinare sudată decât într-o piesă turnată; datorită schimbărilor rapide de temperatură la care este supus materialul în cursul procesului de sudare, se produc dilatări și contracții

neuniforme atât în zona de solidificare a îmbinării sudate cât și în zonele învecinate acesteia.

Din punct de vedere structural, îmbinarea sudată prin topire este caracterizată prin prezența cordonului de sudură care posedă o structură de material solidificat și prin existența zonelor influențate termic din vecinătate, care au structură de material supraîncălzit.

Structura cordonului de sudură este dependentă de compoziția chimică a materialului din această zonă și de regimul termic al solidificării, în timp ce structura pieselor turnate este dependentă doar de regimul termic al încălzirii și răcirii.

Modificările structurii primare produse la sudarea unui oțel carbon hipoeutectoid cu procentul de carbon mai mic de 0,25% C sunt puse în evidență prin forma și dimensiunea grăunților de austenită în diferite zone ale îmbinării (fig. 14.3).

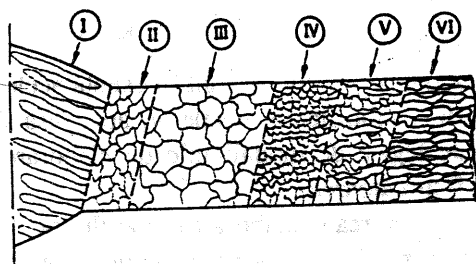


Fig. 14.3. Structura primară a unui oțel carbon hipoeutectoid (procent de carbon mai mic de 0,25%) sudat (I - zona materialului de adaos, cordonul de sudură; II - V - zona influențată termic; VI - zona materialului de bază).

Zona I reprezentând cordonul de sudură sau materialul de adaos are o structură primară tipică de material turnat, prezentând cristale dendritice columnare de austenită; la răcire, structura secundară va fi ferito-perlitică, benzile de ferită fiind orientate în direcția fostelor cristale columnare de austenită.

Subzona a II-a este regiunea cea mai puternic afectată a zonei influențată termic ZIT datorită contactului direct cu materialul topit al cordonului de sudură. Încălzirea inițială până în domeniul feritei δ va determina la răcire obținerea unei structuri austenitice cu grăunți relativ fini datorită recrystalizării fazice $F_{\delta} \rightarrow F_{\gamma}$. Structura secundară ferito-perlitică corespunzătoare va fi caracterizată tot prin granulație relativ fină.

Subzona a III-a aparține de asemenea zonei influențate termic fiind afectată de încălzire accentuată până în regiunea superioară domeniului austenitic. Ca urmare, structura primară este caracterizată prin grăunți de austenită de dimensiuni mari ca rezultat al creșterii lor la încălzire. Structura secundară ferito-perlitică rezultată la răcire este, de asemenea, grosieră, și are caracter Widmanstätten, ca urmare a răcirii rapide în intervalul de transformare $F_{\gamma} \rightarrow F_{\alpha}$.

Subzona a IV-a a zonei influențate termic a fost încălzită până în regiunea inferioară a domeniului autentic, imediat deasupra punctului A_{c3} .

În consecință, structura primară a acesteia va fi caracterizată prin granulația foarte fină a austenitei, care nu a suferit creșterea grăunților prin supraîncălzire, iar structura secundară ferito-perlitică va prezenta de asemenea o granulație foarte fină.

Subzona a V-a este ultima regiune a zonei influențate termic care a fost cel mai puțin încălzită, temperatura sa situându-se în domeniul $F_a + F_\gamma$ al diagramei Fe-Fe₃C. Procesul de austenitizare la încălzire are caracter parțial și conduce doar la o oarecare finisare a granulației în structura secundară ferito-perlitică.

Zona a VI-a reprezintă materialul de bază al cărui structură nu a fost modificată ca urmare a încălzirii. Temperatura de încălzire fiind situată sub punctul A_{c1} al oțelului, nu se produce austenitizarea și materialul rămâne cu structura sa inițială tipică de oțel deformat plastic.

Deoarece transmisia căldurii prin conductivitate de la zona I la zona a VI-a are un caracter continuu, trecerea între structuri va fi și ea progresivă, menținându-se totuși distincția netă între diversele regiuni. Aspectele structurale devin mult mai complexe în cazul depunerii de straturi succesive în procesul sudării. În această situație, fiecare strat topit va influența termic atât cordonul de sudură precedent, cât și materialul de bază.

Analiza succesiunii structurilor în regiunea îmbinării sudate este specifică aliajelor la care metalul solvent al soluției solide ce formează matricea suferă transformări alotropice, deci permite finisarea granulației prin recristalizare fazică.

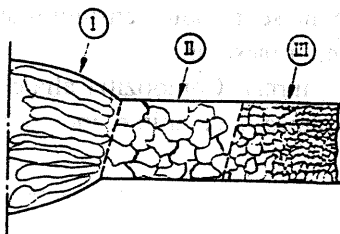


Fig. 14.4. Structura îmbinării sudate pentru un aliaj care nu prezintă recristalizare fazică:

(I - zona materialului de adaos, cordonul de sudură; II - zona influențată termic; III - zona materialului de bază).

În materialele metalice în care metalul solvent al soluției solide care formează matricea aliajului nu are transformări alotropice (alumiuniul și aliajele sale, cuprul și aliajele sale, oțeluri inoxidabile feritice și austenitice etc.), zona influențată termic a sudurii nu prezintă regiuni cu granulație finisată prin recristalizare fazică (regiunile a II-a și a IV-a). Structura sudurii pentru un astfel de aliaj este prezentată în figura 14.4.

În cazul sudării oțelurilor, natura exactă a constituenților care se formează în zona sudurii depinde de compoziția acestora. Spre deosebire de oțelurile carbon la care viteza de răcire după sudare conduce la formarea

structurilor ferito-perlitice caracterizate prin prezența constituenților de echili-

bru, în numeroase oțeluri aliate, la aceeași viteză de răcire în zona sudurii se pot forma constituenți tipici de călire (bainită și martensită) caracterizați prin duritate mare și tenacitate scăzută, care imprimă cusăturii fragilitate accentuată.

14.3.2. SUDAREA PRIN PRESIUNE

Sudarea în fază solidă sau sudarea prin presiune realizează îmbinarea părților metalice prin încălzirea lor până la o stare de plasticitate mare urmată de aplicarea unei presiuni în zona de contact. Sub acțiunea combinată a încălzirii și presiunii aplicate se produce deformarea plastică și îmbinarea prin difuzie a suprafețelor în contact. Eventualele pelicule de oxid de la nivelul suprafețelor de asamblare sunt sfărâmate la aplicarea presiunii, ceea ce dă posibilitatea atomilor metalici să difuzeze liber, realizând legătura ce imprimă îmbinării sudate rezistență mecanică comparabilă cu a materialului inițial.

Sudarea prin presiune poate fi executată printr-o serie de procedee convenționale, cum ar fi sudarea prin forjare (aplicarea dinamică a presiunii) și sudarea prin rezistență electrică (aplicarea statică a presiunii), sau prin procedee neconvenționale, din care pot fi menționate: sudarea prin frecare, sudarea cu ultrasunete, sudarea prin explozie, sudarea cu difuzie etc.

14.3.3. LIPIREA ȘI BRAZAREA

Îmbinările prin lipire și brazare se realizează cu aliaje mai ușor fuzibile decât componentele îmbinării, încălzirea produsă în zona asamblării fiind foarte redusă. În aceste condiții, modificările de compoziție și de structură în materialele asamblate prin lipire și brazare sunt minime, nu se introduc tensiuni interne și nu este afectată precizia formei și a dimensiunilor pieselor.

Structura lipiturii corespunde celei unui aliaj turnat. Compoziția aliajelor de lipit este diferită, după cum se urmărește efectuarea unei lipituri moi sau a unei lipituri tari (brazare).

Pentru realizarea unei lipituri moi, care nu asigură rezistență mecanică mare, ci numai etanșeitatea îmbinării, se folosesc aliaje de lipit pe bază de staniu cum sunt aliajele Sn-Pb de concentrație eutectică sau hipereutectică.

Lipirea moale asigură îmbinarea mecanică și nu metalurgică, deoarece temperatura scăzută la care se desfășoară procesul nu permite realizarea difuziei aliajului de lipit în materialul de bază. Această îmbinare poate fi aplicată atât la fonte, oțeluri, materiale neferoase, cât și la metalele ușor fuzibile ca Zn, Pb, Sn etc.

Pentru brazare sunt utilizate alamele speciale aliate cu siliciu sau staniu și aliajele Cu-Zn-Ag în care rolul argintului este de a coborî temperatura de efectuare a lipirii și de a reduce pericolul oxidării ulterioare.

Brazarea asigură îmbinării caracteristici superioare de rezistență, piesele astfel lipite putând suporta anumite solicitări mecanice.

Dată fiind temperatura relativ înaltă de efectuare a brazării, lipirea tare se poate aplica aliajelor feroase, iar la aliajele neferoase numai celor cu punct de topire mai înalt (alame, bronzuri, aliaje de nichel etc.).

14.4. INFLUENȚA PRELUCRĂRII PRIN METALURGIA PULBERILOR ASUPRA STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR METALICE

Transformarea unui amestec pulverulent într-o piesă compactă și rezistentă se realizează prin operații tehnologice de presare (tasare) a pulberilor în matrițe și sinterizare (încălzire fără topire) a produsului presat. În mod obișnuit, cele două operații se execută succesiv, dar ele pot avea loc și simultan (presare la cald sau sinterizare sub presiune). Deoarece presarea și sinterizarea pulberilor reprezintă cele mai importante operații în procesul tehnologic de obținere a produselor sinterizate, în mod normal, în timpul lor vor avea loc și cele mai importante transformări structurale.

14.4.1. TRANSFORMĂRI STRUCTURALE LA PRESAREA PULBERILOR

La comprimarea puternică prin presare a unei pulberi reale, au loc următoarele modificări principale în structura pulberii :

– reorientarea particulelor, alunecarea reciprocă și umplerea golurilor; în acest mod, se asigură amestecului de pulberi împachetarea cea mai densă posibilă la dimensiunile și forma dată a particulelor. În această etapă a presării, particulele pulberii își păstrează individualitatea, dar volumul specific aparent și porozitatea amestecului scad, iar densitatea crește;

– deformarea plastică a particulelor individuale și sudarea lor prin presiune; în această etapă a presării, particulele de pulberi încep să-și piardă individualitatea prin realizarea unor suprafețe de legătură între ele care depind de presiunea aplicată și limita de curgere a materialului pulverulent. Prin sudarea sub presiune a particulelor de pulberi se realizează nu numai creșterea densității comprimatului ci și consolidarea sa, dar valorile atinse de rezistența mecanică se mențin inferioare celor corespunzătoare materialului masiv.

În timpul presării se produce nu numai deformarea plastică a particulelor, căci poate avea în unele granule deformarea poate avea și caracter elastic. Aceste deformații elastice (de compresiune) se elimină prin dilatarea bruscă a volumului piesei, la scoaterea comprimatelor din matriță, fenomen numit efect post-elastic. La o presare uniformă, efectul post-elastic are valoare redusă (de ordinul zecimilor de procent), mărimea lui crescând la presarea neuniformă, când poate produce chiar distrugerea comprimatelor.

14.4.2. TRANSFORMĂRI STRUCTURALE LA SINTERIZAREA COMPRIMATELOR

Realizarea sinterizării produselor anterior presate necesită activare termică, temperatura la care trebuie adus sistemul fiind cuprinsă între 2/3 și 4/5 din temperatura de topire a constituentului cel mai greu fuzibil din amestecul de pulberi. Pentru a se împiedica oxidarea internă, încălzirea se execută în atmosferă reducătoare sau neutră (în general în atmosferă de hidrogen).

Procesul de sinterizare poate fi împărțit în mod convențional în trei etape: etapa de formare a punților și creșterea lor; etapa eliminării porilor și de compactizare rapidă; etapa încetinerii sinterizării până aproape de oprire a procesului (la densitatea de 94-95% din densitatea teoretică a materialului), etapă în care se elimină porozitatea reziduală.

Mecanismele prin care are loc transportul de material ce duce la creșterea punților și reducerea porilor sunt: fluajul plastic sau vâcos, difuzia în volum, difuzia superficială, condensare - sublimare etc.

Mecanismul de sublimare - condensare, respectiv cel de difuzie de suprafață conduce la redistribuirea materialului de pe suprafața particulelor și implicit contracția materialului din pulberi.

În paralel cu formarea punților între particule, procesele de difuzie din timpul sinterizării conduce și la modificarea limitelor dintre grăunții particulelor, prin fenomene de recristalizare și creștere a grăunților. Recristalizarea conduce la formarea unei noi generații de grăunți în interiorul dar și peste limitele dintre particule. Ulterior, grăunții recristalizați cresc prin deplasarea limitelor intergranulare, ceea ce are ca efect dispariția granițelor între fostele particule de pulbere, comprimatul transformându-se într-o piesă masivă

Eliminarea porilor este un proces inevitabil pentru o sinterizare avansată, ducând la obținerea unui produs cu structură apropiată de cea a materialului dens.

Din punctul de vedere al distribuției porilor în cursul sinterizării, se disting trei etape: etapa inițială în cursul căreia punțile de legătură între particule au caracter punctiform (porozitatea rămâne neschimbată); etapa intermediară în timpul căreia are loc lărgirea punților, iar porii se reduc la o rețea de canale intercomunicante; etapa finală în cursul căreia porii devin izolați.

Gradul de densificare la sinterizare este exprimat prin relație:

$$\frac{V_0 - V_S}{V_S - V_F} = K_T \cdot t^n, \quad (14.1)$$

în care V_0 este volumul inițial al comprimatului înaintea sinterizării; V_F - volumul materialului masiv (final) complet densificat; V_S - volumul piesei sinterizate după o durată de sinterizare egală cu t ; K_T - constantă de proporțio-

nalitate dependentă de temperatură; n - constantă care depinde de tipul difuziei: în volum, de suprafață etc.

Din această relație rezultă că pentru creșterea gradului de densificare la sinterizare este necesar să se mărească temperatura și durata de sinterizare; concomitent trebuie folosit un mecanism eficient de transport atomic (difuzie) în timpul sinterizării.

Temperatura de sinterizare este acea temperatură la care pentru o durată dată de încălzire se realizează densitatea impusă produsului sinterizat. Temperatura și timpul de sinterizare au rol interschimbabil în asigurarea unui anumit grad de densificare în sinterizare, dar intensitatea efectului celor doi factori este diferită. Astfel, timpul de sinterizare t necesar pentru realizarea unui grad de densificare impus este proporțional cu raportul r^3/D , conform relației:

$$t = f \left(\frac{r^3}{D} \right), \quad (14.2)$$

unde r este raza particulelor de pulbere presupuse sferice, iar D este coeficientul de difuzie, care crește exponențial cu temperatura, după relația:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q_a}{R \cdot T}}$$

Din relațiile de mai sus rezultă că durata de sinterizare poate fi micșorată atât prin creșterea temperaturii de sinterizare, cât și prin utilizarea unor pulberi inițiale fine, conform relației:

$$t = f \cdot \left(r^3 \frac{e^{-\frac{Q_a}{R \cdot T}}}{D_0} \right). \quad (14.3)$$

Timpul de sinterizare poate fi micșorat și gradul de densificare poate fi mărit prin prezența unei faze lichide la temperatura de sinterizare. Această fază lichidă poate proveni din interior prin topirea unuia sau a mai multor componente ale amestecului de pulberi sau din exterior, când ea se infiltrează în porii comprimatului (într-o etapă primară a sinterizării), când aceștia au caracter intercomunicant. Sinterizarea cu fază lichidă asigură densități mari ale pieselor, cu condiția ca faza lichidă să fie foarte fluidă la temperatura de sinterizare și să aibă o tensiune superficială mică în raport cu particulele celorlalte constituente pentru a le umețta.

Procesul prin care un material granular este activat termic la o temperatură superioară care asigură și formarea unei faze lichide necesară realizării densificării și reducerii porozității comprimatului se numește vitrificare. Practic, un material se consideră vitrificat când nu conține pori deschiși, iar volumul porilor închiși nu depășește 2% din volumul total al materialului.

14.4.3. SISTEME SINTERIZABILE

În funcție de natura componentelor amestecului de pulberi (omogen, neomogen, format din metale pure, soluții solide, compuși chimici), de existența unei faze lichide la sinterizare și de faptul că apar sau nu faze noi în structura finală, se pot realiza următoarele sisteme de produse sinterizate:

– *sistem omogen* (monofazic), pulbere de metal pur, soluție solidă sau compus chimic, omogenizată din punct de vedere chimic și structural. În acest caz, nu se formează fază lichidă, compoziția chimică nu se modifică, nu se formează faze noi iar sinterizarea este însoțită de contracție. În această categorie este inclusă și sinterizarea pulberilor prealiate de compoziție unică (monofazice), cum ar fi pulberea de bronz;

– *amestec de componente total insolubile în stare solidă*; caracteristicile depind de rețeaua formată din granulele sinterizate ale componentului predominant și de gradul de dispersie a celui alt component (de exemplu, Cu-grafit); nu se formează fază lichidă și nu apar faze noi; dintre sistemele metal-oxid de metal nereductibil, fac parte materialele: SAP (Sintered Aluminium Powders) format din aluminiu-oxid de aluminiu, sistemul Ag-CdO, Cu-Al₂O₃, Fe-Al₂O₃ etc.;

– *amestec de componente parțial sau total solubile în stare solidă*; difuzia reciprocă a celor două componente are loc mai rapid decât autodifuzia, după care mobilitatea atomilor în soluția solidă sau compusul format este mult mai mică decât în componentul pur; deci aliajul final se omogenizează greu;

– *sisteme de sinterizare cu fază lichidă*, când în final apar trei faze noi în structură; pot exista două cazuri: – componentul solid este insolubil sau foarte puțin solubil în faza lichidă, iar sistemul rămâne cu structură eterogenă după sinterizare; – componentele sunt solubile, iar sistemul poate deveni omogen după un anumit timp de sinterizare.

La solubilitate chiar redusă, atomii cu solubilitatea cea mai mică situați pe proeminențele granulelor se dizolvă până la saturația solventului. Între timp, unii atomi din soluție se separă, precipitându-se în anumite părți ale fazei solide, unde pot realiza un echilibru mai stabil. Un factor important care intervine la acest tip de sisteme intersinterizate este reprezentat de capacitatea de umectare a fazei lichide, determinată de tensiunea superficială a lichidului. Din aceste sisteme fac parte aliajele : Fe-Cu, Cu-Sn, WC-Co, WC-TiC-Co etc.

14.4.4. PROPRIETĂȚILE ȘI UTILIZĂRILE PRODUSELOR SINTERIZATE

Stabilitatea proprietăților și domeniilor de utilizare a produselor sinterizate este determinată de două aspecte structurale specifice acestor produse: porozitatea reziduală și finețea granulației.

Dacă prin tehnologia topirii și turnării se pot obține materiale cu densități precise, deci cu anumite porozități, prin metalurgia pulberilor se pot realiza pentru unul și același material densități foarte diferite, în funcție de porozitatea remanentă a acestuia. Densitatea realizată a produsului sinterizat determină la rândul ei gradul de consolidare a pulberilor după operația finală de sinterizare. Într-o dependență directă cu gradul de consolidare se află proprietăți ca: rezistența mecanică, duritatea, conductivitatea electrică.

Astfel, prin metalurgia pulberilor se obțin piese cu porozitate mare (între 10 și 40 %), cu pori interconectați care permit impregnarea cu uleiuri lubrifiante. În acest sens, produse specifice metalurgiei pulberilor cum ar fi cuzineți, filtre, diafragme, sunt confecționate din cupru, bronz, Fe-Cu, Fe-grafit, bronz-grafit; ele având porozitate mare și controlabilă, cu caracteristici autolubrifiante.

În numeroase alte utilizări se urmărește realizarea unei densități mari și a unei porozități minime, corelată cu grad de consolidare avansat. Din această categorie de produse fac parte :

– *pseudoaliajele* pentru contacte electrice realizate prin sinterizare din materiale ca : W-Ag , W-Cu , Mo-Cu , componente insolubile în stare lichidă și care nu se pot alia prin tehnologiile clasice;

– *cermeturile* obținute prin sinterizarea unor pulberi metalice în amestec cu pulberi ceramice (oxizi, carburi etc.). Se obțin astfel materiale pentru scule așchietoare și pentru filiere de trefilare, a căror structură constă din particule de carburi dure (WC, TiC) dispersate într-o masă ductilă (Co, Ni). O structură similară o au cermeturile cu oxizi cum sunt materialele pentru contacte electrice de tip CdO-Ag și aliajele de aluminiu durificate prin dispersie de tipul SAP. Cermeturile reprezintă produse tipice metalurgiei pulberilor, fiind imposibil de realizat prin alte procedee tehnologice;

– *materialele oxidice sinterizate*, care pot fi la rândul lor: materiale mineralo-ceramice dure obținute prin sinterizarea unor oxizi metalici refractari și rezistenți la uzură și coroziune (Al_2O_3 , ZrO_2 etc.), utilizate pentru duze și ajutaje în industria petrolieră, precum și pentru scule așchietoare în construcția de mașini. Din această categorie de materiale fac parte și fibrele ceramice refractare. Aceste fibre ceramice pot fi pe bază de oxizi refractari (Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , singuri sau în combinații complexe), pe bază de carbon, carburi sau nitruți etc. Proprietățile fizice, cum ar fi: conductivitatea termică foarte mică, densitatea aparentă extrem de scăzută, rezistență excepțională la șocuri termice, rezistență foarte bună la vibrații, stabilitate bună la coroziune chimică, flexibilitate și elasticitate neîntâlnite la alte materiale refractare, rezistență termică la temperaturi mari ($1260^\circ C$, $1400^\circ C$ și $1650^\circ C$ în funcție de calitatea fibrelor), conduc la folosirea aproape fără restricții a fibrelor ceramice refractare în toate domeniile sectoarelor calde, cât și în alte industrii ca energetica nucleară, construcții aérospatiale, electronică, industria chimică, petrochimică și petrolieră etc;

– materiale sinterizate pentru combustibili nucleari constituite din oxizi ai metalelor radioactive (UO_2 , PuO_2), carburi (UC , ThC_2 , PuC) sau nitruri (UN , PuN) ale acestor metale;

– materiale magnetice de tip ferite ($\text{MeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) obținute prin sinterizarea unui amestec de pulbere de oxid de fier (Fe_2O_3) și de pulbere de oxid al unui metal bivalent (NiO , CaO , MnO , CuO , BaO , ZnO , CdO). La sinterizare, oxizii interacționează chimic, formând o substanță nouă, ferita, cu rețea cristalină proprie și proprietăți magnetice speciale. Ferita de bariu $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, are rețea cristalină hexagonală și proprietăți de material magnetic dur (inducție remanentă mare, între 2 000 - 4 000 Gs și câmp coercitiv mare, între 1 500 și 2 500 Oe). Feritele celorlalte metale ($\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ etc.) au rețea cristalină cubică și proprietăți de material magnetic moale. Feritele moi sunt utilizate în electronică pentru miezuri magnetice, antene ș.a., precum și ca memorii ale calculatoarelor electronice. Feritele dure sunt utilizate ca magneți permanenți în industria electronică și electrotehnică;

– *metale și aliaje refractare în stare ductilă*. Obținerea semifabricatelor pentru prelucrări ulterioare sau obținerea directă a pieselor finite din unele metale greu fuzibile (W, Ta, Os, Nb, Mo, Ir), se realizează convenabil prin metalurgia pulberilor care le asigură grad de puritate chimică deosebit de mare care va condiționa ductilitatea materialului.

Al doilea aspect structural care este favorabil metalurgiei pulberilor este legat de granulația fină a produselor obținute printr-o astfel de tehnologie.

O variantă nouă de realizare a pulberilor constă în topirea și atomizarea aliajului. După aceasta, pulberea obținută urmează operațiile de presare la rece, preîncălzire a comprimatului în atmosferă neoxidantă pentru eliminarea gazelor, presare la cald și prelucrare prin deformare plastică a produsului sinterizat.

Realizarea pulberilor prin atomizare conduce la obținerea unor viteze mari de solidificare care au drept consecință finisarea dimensiunii și structurii interne a dendritelor, dispersia mai fină a particulelor de faze secundare precipitate interdendritic, posibilitatea măririi gradului de aliere cu menținerea capacității de deformare plastică a aliajului (aceste grade de aliere depășesc în multe cazuri limitele de solubilitate indicate de diagramele de echilibru fazic). De remarcă faptul că această granulație fină a compactului sinterizat se menține și după operațiile de deformare plastică la rece sau la cald.

Diferențele mari între gradul de finisare a microstructurii produselor sinterizate și a celor obținute prin tehnicile clasice ale metalurgiei se remarcă și în ceea ce privește valoarea unor proprietăți mecanice; aceeași superioritate netă a materialelor sinterizate față de cele topite și turnate se manifestă și în privința rezistenței la coroziune mai ales la coroziunea sub tensiune.

14.5. INFLUENȚA TRATAMENTELOR TERMICE ASUPRA STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR ALIAJELOR Fe-C

Tratamentul termic reprezintă un ansamblu de operații tehnologice de încălzire, menținere și răcire, în condiții determinate, aplicate produselor metalice cu scopul modificării structurii, și a stării de tensiuni interne și obținerii unor proprietăți deosebite.

Majoritatea tratamentelor termice se bazează pe transformările în stare solidă existente în materialele metalice în timpul încălzirii și răcirii.

Tratamentele termice aplicate aliajelor metalice se clasifică în două mari grupe: tratamente termice primare și tratamente termice secundare (finale).

Tratamentele termice primare se aplică în general semifabricatelor având ca scop obținerea anumitor proprietăți tehnologice sau anumite structuri favorabile aplicării tratamentelor termice secundare. Acestea sunt: recoacerea, normalizarea și îmbunătățirea.

Tratamentele termice secundare sau finale se aplică în general produselor și urmăresc obținerea unei asocieri favorabile de proprietăți mecanice sau fizice în concordanță cu cerințele funcționale impuse pieselor de mașini sau sculelor. Acestea sunt: călirea revenirea, îmbunătățirea, îmbătrânirea, tratamente termomecanice, tratamentele termochimice, tratamentele termoultrasonice etc.

Orientativ, domeniile temperaturilor de încălzire pentru diverse tratamente termice rezultă din figura 14.5.

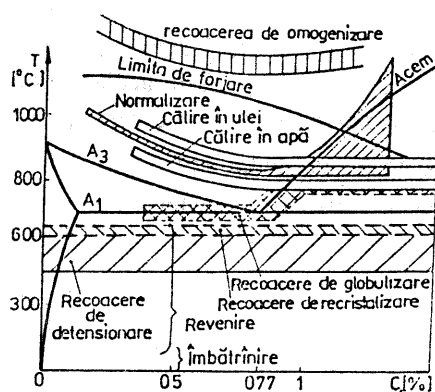


Fig.14.5. Domenii de încălzire pentru tratamente termice.

14.5.1. TRATAMENTE TERMICE DE RECOACERE

Recoacerea este un tratament termic aplicat metalelor și aliajelor metalice constând din încălzirea la o temperatură determinată, menținere la această temperatură și apoi, răcire foarte lentă. Prin recoacere se realizează procese de

înmuiere, fărâmițare, recristalizare, omogenizare și detensionare. Se aplică lingourilor, laminatelor, pieselor turnate și deformate plastic, semifabricatelor, pentru scăderea durtății, creșterea prelucrabilității (prin deformare la rece, prin așchiere etc.), pregătirea structurii în vederea creșterii caracteristicilor, după tratamentele termice finale și îndepărtarea tensiunilor interne. Vizează obținerea stărilor de echilibru în aliaje. După scop tratamentele termice se clasifică în: recoacere de omogenizare, de globulizare (înmuiere), recoacere de recristalizare, de detensionare, recoacere de grafitizare și de fărâmițare. După temperatura de încălzire poate fi: completă și incompletă.

Recoacerea completă poate fi obișnuită sau izotermă, se aplică, în special oțelurilor carbon hipoeutectoide și se realizează prin încălzire peste punctul critic A_{c3} cu $30...50^{\circ}\text{C}$, cu viteză mică (100°C/h), pentru transformarea completă a structurii ferito-perlitice în austenită și apoi, prin răcire cu viteză mică, o dată cu cuptorul ($10...20^{\circ}\text{C/h}$) până la $500...600^{\circ}\text{C}$, pentru formarea perlitei și feritei și în continuare cu o viteză mai mare, eventual în aer. Structura cu grăunți mari Wiedmanstätten sau cu grăunți orientați pe direcția de deformare plastică se transformă în structuri cu grăunți mici, modificând favorabil proprietățile. La recoacere completă, se supun piesele și semifabricatele obținute prin deformare plastică (lamine, forjate, extrudate etc.) sau prin turnare.

Recoacerea incompletă se aplică oțelurilor hipoeutectoide și se realizează prin încălzire între punctele critice A_{c1} și A_{c3} urmată de răcire lentă. Se poate aplica și oțelurilor hipereutectoide, când cementita secundară nu este sub formă de rețea, în scopul micșorării grăunților de perlită, prin recristalizare, cementita rămânând neschimbată. Dacă cementita se prezintă sub formă de rețea în jurul grăunților de perlită se aplică în același scop o recoacere dublă: încălzire peste A_{cem} pentru dizolvarea rețelei de cementită cu răcirea în aer, urmată de o nouă încălzire peste A_{c1} cu răcire lentă; se obține astfel cementită lamelară, cu o îmbunătățirea proprietăților de rezistență.

Recoacerea de globulizare (înmuiere) se aplică oțelurilor cu peste $0,6\%C$ (de scule) pentru a obține cementita secundară sub formă globulară, realizându-se astfel duritate mai mică, reziliență mai mare, așchiabilitate mai bună și structură pentru călire mai favorabilă. Se realizează prin încălzire la temperaturi imediat peste A_{c1} , sau chiar sub A_{c1} , menținere la această temperatură și răcire dirijată.

Globulizarea are la bază dizolvarea parțială a lamellelor de cementită și formarea unei austenite neomogene din care la răcirea ulterioară, foarte lentă, va cristaliza cementita globulară. Formarea cementitei globulare este cauzată de tendința sistemului de a-și micșora energia liberă.

În funcție de natura oțelului și de cantitatea de carbon globulizarea se realizează în patru variante (fig. 14.6, a, b, c, d).

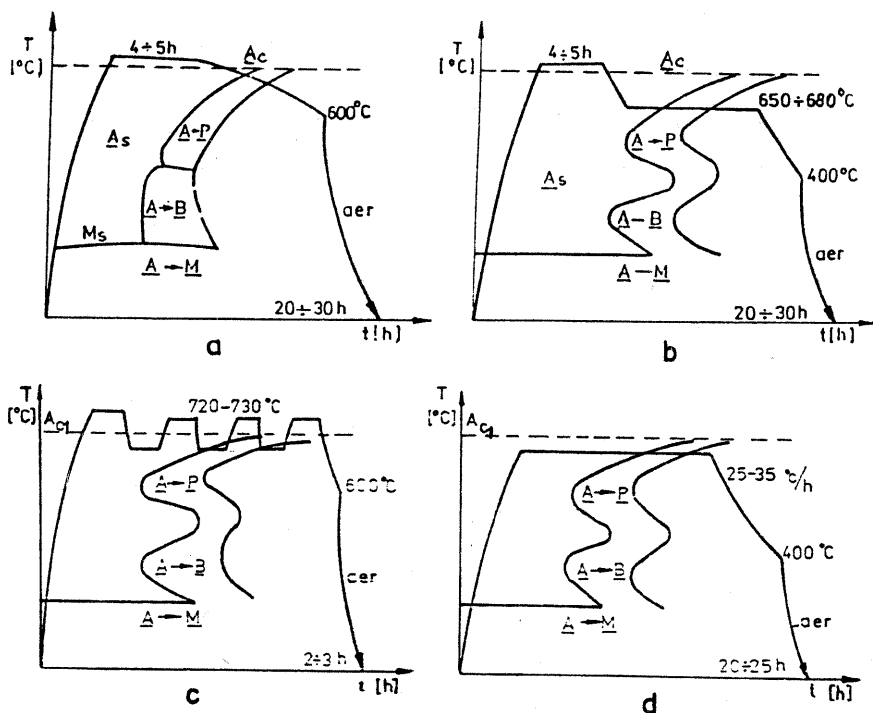


Fig.14.6. Variante ale recoacerii de globulizare:

a - recoacere incompletă; *b* - recoacere izotermă; *c* - recoacere pendulară; *d* - recoacere subcritică.

a) Încălzirea peste A_{c1} cu $10...50^\circ\text{C}$, menținere de $4...5$ h, urmată de răcire foarte lentă cu $10...20^\circ\text{C/h}$ până la 600°C , apoi în aer (fig. 14.6, *a*). Această variantă se numește recoacere de globulizare incompletă. Pentru oțelurile carbon, temperatura de încălzire este de $700...770^\circ\text{C}$, iar pentru oțelurile aliate, cum sunt cele de scule și de rulmenți, temperatura de încălzire este de $790...810^\circ\text{C}$.

b) Încălzirea peste A_{c1} cu $10...50^\circ\text{C}$, menținere de $4...5$ h, urmată de o răcire lentă cu 30°C/h până la $630...650^\circ\text{C}$, unde se menține izoterm $8...12$ h, după care urmează o răcire, de asemenea, lentă cu 30°C/h până la 400°C , apoi în aer liber (fig. 14.6, *b*). Această variantă este specifică oțelurilor hipereutectoide aliate, în prealabil normalizate în vederea distrugerii rețelei de cementită sau de carburi secundare și se numește recoacere de globulizare izotermă. O astfel de recoacere izotermă se aplică cu succes oțelurilor rapide de scule în scopul înmuierii și care constă din încălzire lentă până la $860...880^\circ\text{C}$, menținere timp de două ore, răcire în aer până la $720...750^\circ\text{C}$.

c) Încălzire peste A_{c1} cu $60...80^{\circ}\text{C}$, menținere scurtă (10 min) urmată de o pendulare ciclică în jurul punctului A_{c1} cu $10...20^{\circ}\text{C}$ peste A_{c1} și sub A_{r1} un timp de $1...2$ h, $3...4$ cicluri complete, după care se răcește cu viteză redusă pînă la 600°C apoi în aer liber (fig. 14.6, c). Această variantă denumită recoacere pendulară permite reducerea timpului de tratament la $2...3$ h. Pentru oțelurile carbon, pendularea se face practic între 730 și 680°C . Varianta este aplicabilă pieselor subțiri cu inerție termică redusă.

d) Încălzirea sub A_{c1} ($680...720^{\circ}\text{C}$) urmată de mențineri îndelungate ($10...20$ h), apoi de răcirea lentă $25...35^{\circ}\text{C/h}$ pînă la 400°C și în final în aer liber (fig. 14.6, d). Această variantă, denumită recoacere subcritică, se aplică în special oțelurilor slab și mediu aliate după o normalizare prealabilă.

Recoacerea de omogenizare se aplică aliajelor cu interval mare de solidificare, deci cu tendință mare de segregare (oțeluri aliate, turnate cu segregării de carburi, hipercementate, deformate, bronzuri, unele aliaje de aluminiu și de titan), pentru înlăturarea segregățiilor, respectiv, omogenizarea compoziției chimice prin difuzie. Se realizează prin încălzire la temperaturi apropiate de linia solidus ($1000...1200^{\circ}\text{C}$), menținere îndelungată de $15...100$ h la această temperatură și răcire lentă cu $30...50^{\circ}\text{C/h}$ pînă sub A_{r1} , apoi în aer liber.

Recoacerea de recristalizare se aplică oțelurilor și unor aliaje neferoase pentru restabilirea plasticității după deformare la rece prin eliminarea ecruisării și are importanță deosebită la tragere, matrișare sau ambutisare adâncă. Se realizează prin încălzire cu $150...200^{\circ}\text{C}$ peste temperatura critică de recristalizare; menținere la această temperatură și răcire lentă. Temperatura de recristalizare este: $(T_{rec} = (0,2...0,6) T_f$ iar la oțeluri $T_{rec} = 0,35 \cdot T_f$

Recristalizarea este o recoacere incompletă în timpul căreia nu se produc transformări de fază. În timpul recoacerii de recristalizare, grăunții își modifică doar forma, dimensiunile și modul de repartizare, se elimină tensiunile interne și duritatea scade.

Temperatura critică de recristalizare pentru oțeluri carbon și slab aliate este cuprinsă între 430 și 480°C , iar pentru oțelurile aliate cu crom (oțeluri de rulmenți și de scule) are valori de $500...550^{\circ}\text{C}$. Pentru înmuieri accentuate în vederea continuării deformării plastice la rece, temperatura de încălzire are valori cu $100...300^{\circ}\text{C}$ peste T_{rec} . Nu se recomandă la oțeluri depășirea punctului A_{c1} , deoarece se obține perlită lamelară care este mai dură decât perlita globulară.

Temperatura de încălzire pentru recoacerea de recristalizare a oțelurilor bogat aliate feritice este de $550...650^{\circ}\text{C}$, iar pentru cele austenitice este de $700...800^{\circ}\text{C}$.

În timpul recoacerii de recristalizare, se recristalizează numai ferita din structura oțelurilor.

Durata de menținere la oțelurile cu puțin carbon este de 1/2...1 h, iar pentru oțelurile cu mult carbon este de circa 2 h. Cu cât temperatura de încălzire este mai mare, cu atât durata de menținere este mai mică.

De asemenea, cu cât gradul de neuniformitate al deformării plastice este mai mare cu atât durata de menținere este mai mare.

Recoacerea de detensionare se aplică semifabricatelor care în urma unor prelucrări mecanice (deformări plastice, așchiere) sau termice (sudare, turnare, alte tratamente termice) prezintă tensiuni interne remanente, care pot constitui cauze ale deformărilor sau fisurării ulterioare a pieselor.

Tensiunile interne, indiferent de cauzele care le produc (termice sau structurale) provoacă în material numai deformații elastice, care au valori mai mici decât tensiunea critică care provoacă alunecarea în materialul respectiv.

În timpul detensionării, tensiunile interne se descarcă (elimină), fie prin realizarea curgerii sau deformării plastice prin difuzia atomică în masa corpului, fie prin coborîrea tensiunii critice de alunecare (limitei de curgere) care se face prin încălzirea corpului la temperaturi nu prea mari, totuși peste temperatura critică, când tensiunea critică de alunecare (τ_{al}) are aceeași valoare cu componenta tangențială a tensiunilor remanente (τ_{rem}).

Detensionarea prin curgere plastică sau difuzie se produce la orice temperatură, chiar și la cea ambiantă într-un timp îndelungat (zile, ani).

Detensionarea prin coborîrea tensiunii critice de alunecare are loc numai prin încălzire peste temperatura critică, când plasticitatea materialului crește și tensiunile se consumă, provocând deformații locale mici; acest lucru se suprapune peste efectul de micșorare a tensiunii critice de alunecare, iar detensionarea are loc într-un timp mai scurt, de câteva ore.

Temperatura de încălzire pentru detensionarea oțelurilor și fontelor este cuprinsă între 250...650° C. Durata de menținere se stabilește în funcție de temperatura de încălzire, dimensiunile și complexitatea pieselor; în general, este cuprinsă între 2 și 10 h. Cu cât temperatura de încălzire este mai apropiată de 600° C, cu atât durata de menținere este mai mică. După uniformizarea temperaturii în masa piesei, aceasta se mai menține 2...3 h.

Încălzirea se face cu viteză mică (sub 50° C/h) pentru a nu introduce tensiuni termice suplimentare, care, însumate cu cele existente pot produce deformarea și fisurarea pieselor.

Viteza de răcire are importanță foarte mare la recoacerea de detensionare; ea trebuie să fie foarte mică (30...100° C/h) pentru a nu introduce noi tensiuni.

Recoacerea pentru eliminarea hidrogenului. Prezența hidrogenului în oțeluri este foarte dăunătoare, el imprimă oțelurilor fragilitate accentuată.

Prezența hidrogenului este cu atât mai periculoasă cu cât duritatea oțelului este mai mare. În oțelurile cu peste 350 HB, hidrogenul trebuie eliminat imediat, pentru a nu provoca fisuri prin fenomenul de formare a „fulgilor“.

Eliminarea hidrogenului în oțelurile decapate se face în mod curent prin încălzirea acestora la 170° C timp de 15 h sau la 200° C timp de 5 h. Uneori, sunt necesare temperaturi mai mari, de peste 300° C; în aceste cazuri, se impune ca încălzirea și menținerea să se realizeze în atmosfere controlate sau în vid.

Oțelurile turnate sau deformate plastic la cald care conțin hidrogen se supun unei încălziri la temperaturi de 600...650° C, câteva zile, urmate de o răcire lentă, când conținutul hidrogenului scade mult, iar pericolul formării fulgilor este înlăturat.

Normalizarea se mai numește și recoacere de normalizare, de fărâmițare sau recoacere de regenerare a structurii. Constă în încălzirea peste punctele A_{c3} cu 50...70° C, menținerea pentru uniformizarea temperaturii și desăvârșirii transformării, urmată de răcire în aer liber, în scopul micșorării mărimii grăunțului, uniformizării structurii și ameliorării caracteristicilor mecanice și prelucrabilității.

Răcirea în aer liber permite realizarea unei viteze mai mari de răcire decât la recoacerea obișnuită, ceea ce determină obținerea în oțelurile hipoeutectoide a unei perlite fine, iar în oțelurile hipereutectoide, se obține chiar sorbita. Din acest motiv, normalizarea este un tratament limită între recoacere și călire.

Normalizarea se aplică numai oțelurilor carbon și slab aliate, deoarece în oțelurile medii și bogat aliate, răcirea în aer liber poate determina formarea troostitei sau chiar a martensitei, aceste oțeluri numindu-se autocălibile.

Normalizarea se aplică oțelurilor deformate plastic la cald (laminare, matrișare, forjare, îndoire etc.) deformate plastic la rece cu grade de deformare critice (3 - 10%), turnate, sudate și după recoacerea de omogenizare.

În cazul pieselor turnate, recoapte pentru omogenizare, normalizarea elimină structura Wiedmanstätten specifică supraîncălzirii. La piesele sudate, normalizarea elimină eterogenitatea structurală a cusăturii sudate, permițând obținerea unei structuri fine și uniforme. După deformarea plastică la cald a oțelurilor cu puțin carbon, care se termină în intervalul $A_{r3} - A_{r1}$ normalizarea împiedică formarea structurii în benzi, care este foarte periculoasă pentru piesele sollicitate în lungul benzilor.

Când în oțelurile hipereutectoide există cementită sub formă de rețea, se aplică un tratament termic denumit normalizare dublă care constă din: încălzirea oțelurilor hipereutectoide peste $A_{c_{cem}}$ urmată de răcire în apă sau ulei (călire), când rețeaua de cementită dispare, obținându-se o structură martensitică, apoi încălzire peste A_{c1} cu 20...50° C cu menținerea scurtă, urmată de răcire în aer liber, când se obțin grăunți mici de perlită și cementită.

Aplicând normalizarea fontelor cenușii cu mult grafit și ferită, necălibile, acestea devin perlitice și ulterior pot fi călite deoarece crește cantitatea de carbon dizolvată în soluție (austenită) peste 0,4%.

14.5.2. TRATAMENTUL TERMIC DE CĂLIRE

Călirea este un tratament termic secundar prin care se urmărește obținerea unor faze metastabile, în afară de echilibru printr-o succesiune de operații de încălzire peste punctele critice de transformare, menținere și răcire cu viteză mare până la temperatură ambiantă sau sub 0° C.

Încălzirea aliajelor în vederea călirii se face în domeniile de existență a unor soluții solide omogene, care prin răcire rapidă se transformă în soluții suprasaturate în afară de echilibru (metastabile).

În funcție de natura aliajelor și în funcție de natura transformărilor în stare solidă existente, tratamentul termic de călire poate fi :

– călire de punere în soluție aplicată aliajelor care prezintă descompunere parțială a soluției solide: oțeluri cu cantitate mică de carbon (0,002...0,0218% C), aliaje de Al - Cu , Cu - Be , Cu - Cr , oțeluri inoxidabile, oțeluri maraging etc. În urma călirii de punere în soluție, aliajele se mențin moi și plastice. Prin încălzire (îmbătrânire artificială) din soluția suprasaturată va precipita de obicei un compus chimic și aliajele se vor durifica. În cazul încălzirii oțelurilor moi care conțin azot, după călirea de punere în soluție, din ferita suprasaturată în carbon și azot va precipita pe lângă cementita terțiară și nitrura de fier (Fe_4N) care durifică suplimentar oțelul. Precipitarea acestor compuși chimici constituie cauza apariției fragilității la albastru a oțelurilor moi.

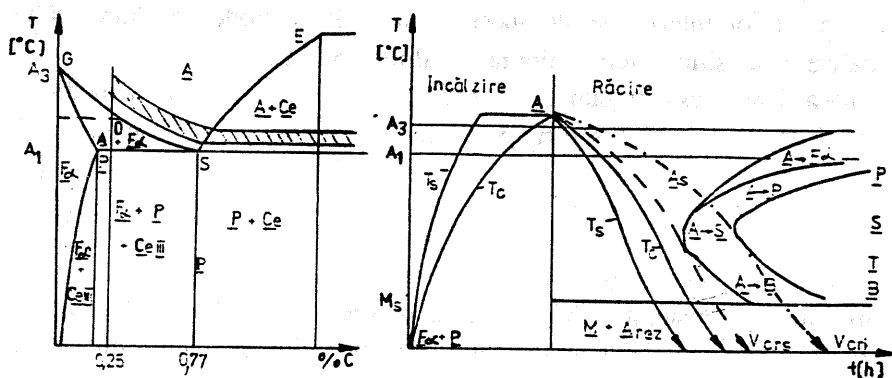


Fig.14.7. Călirea martensitică a oțelurilor

(călirea martensitică, se aplică oțelurilor carbon cu peste 0,25%C, fontelor și altor aliaje, care prezintă în domeniul solid o transformare eutectoidă).

Călirea martensitică sau călirea propriu-zisă constă în încălzirea oțelurilor în domeniul austenitic, peste A_{c3} , cu 30...50° C, menținere urmată de o răcire cu

viteză mai mare decât viteza critică, care asigură transformarea fără difuzie a austenitei în martensita tetragonală (fig. 14.7).

Pentru oțelurile hipoeutectoide încălzirea este completă, întrucât prezența feritei în structura oțelurilor călite provoacă efectul denumit „pete moi“.

Pentru oțelurile hipereutectoide încălzirea este incompletă întrucât prezența cementitei (care este foarte dură) în oțelurile călite nu deranjează. Pentru majoritatea oțelurilor hipereutectoide, temperatura superioară pentru încălzire în vederea călirii este limitată deoarece creșterea puternică a temperaturii peste A_{c1} este legată de suprasaturarea austenitei cu carbon și de obținerea unei cantități mari de austenită reziduală și micșorarea rezistenței mecanice.

Timpul de menținere la temperatura de călire a pieselor trebuie să asigure uniformizarea temperaturii pe secțiunea piesei și efectuarea completă a transformărilor de fază. Timpul de menținere nu trebuie să depășească o anumită limită care ar duce la mărirea grăuntelui austenitic și decarburarea straturilor de suprafață ale oțelului.

Principalele medii de răcire pentru călire sunt: apa și soluțiile apoase care conțin fie substanțe activante (NaCl; NaOH), fie substanțe care micșorează capacitatea de răcire (silicați sau glicerină); uleiuri vegetale sau minerale; băi de săruri topite; medii sintetice; aer comprimat; aer ventilat; ceață. Capacitatea cea mai mare de răcire o prezintă soluțiile apoase de săruri care nu au impurități insolubile.

14.5.2.1. METODE DE CĂLIRE MARTENSITICĂ PĂTRUNSĂ

În funcție de modul de realizare a răcirii constituenților obținuți și de valoarea tensiunilor interne, se deosebesc mai multe metode de călire: călire simplă; călire cu tensiuni interne minime și călire sub 0°C .

Călirea simplă este tratamentul termic de călire într-un singur mediu de răcire care poate fi: apă, ulei, săruri apoase, medii sintetice, săruri topite, metale topite, aer etc. Este cea mai răspândită metodă de călire. Viteza de răcire în acest caz este o funcție continuă, mai mare decât viteza critică superioară și care asigură formarea în oțeluri a unei cantități maxime de martensită, dar și a unei stări tensionale de asemenea maxime.

Cantitatea de austenită reziduală care se obține întotdeauna în oțelurile călite variază exponențial cu temperatura T a mediului de răcire situată sub punctul M_s ,

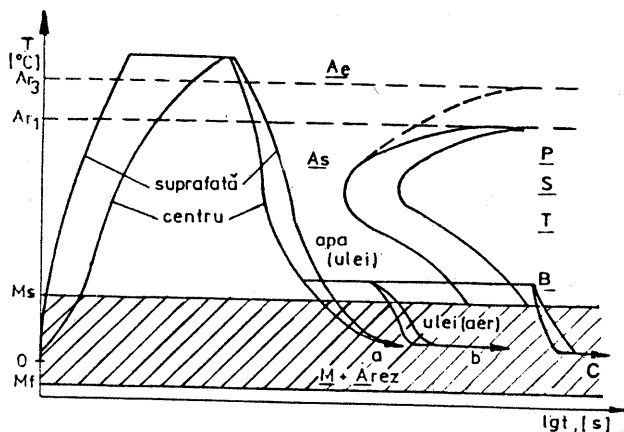
$$A_{rez} = e^{-0,011(M_s - T)} \quad [\%] \quad (14.4)$$

Din acest motiv ea nu poate fi nulă.

Călirea cu tensiuni interne minime. Pentru ca tensiunile interne în piesele cu configurație complexă să fie minime, trebuie ca transformarea

martensitică să se producă într-un timp cât mai apropiat, în exteriorul și în interiorul pieselor și viteza de răcire în intervalul martensitic să fie cât mai mică. În acest scop se aplică una dintre metodele de călire cu tensiuni interne minime: călirea întreruptă, călirea în trepte, călirea izotermă și călirea cu autorevenire.

Fig. 14.8. Metode de călire pătrunsă cu tensiuni interne minime:
a - întreruptă; b - în trepte;
c - izotermă.



Călirea întreruptă se mai numește și călirea în două medii de răcire. Viteza de răcire de la temperatura de austenitizare până deasupra punctului M_s este mai mare, iar în continuare viteza de răcire este mai mică, dată de un alt mediu de răcire (fig. 14.8, a). În general, primul mediu este apa sau uleiul care asigură o răcire energetică în domeniul de stabilitate a austenitei subrăcite și al doilea mediu - uleiul sau aerul.

Dificultatea acestei metode constă în aprecierea temperaturii sau momentului de trecere dintr-un mediu în celălalt.

Călirea în trepte constă în răcirea de la temperatura de austenitizare într-un mediu de răcire cu viteză superioară celei critice (ulei, apă, metale sau săruri topite) pînă deasupra punctului M_s cu 20...30° C, menținerea la această temperatură pentru egalizarea temperaturii, în toată masa piesei, dar fără să înceapă transformarea austenitei în bainită, urmată de o răcire pînă la temperatura mediului ambiant într-un alt mediu (aer) (figura 14.8, b). Ca și călirea întreruptă acest procedeu de călire micșorează tensiunile interne, evită fisurile de călire și deformarea pieselor cu configurație complexă și permite obținerea în structură a martensitei și austenitei reziduale.

Călirea izotermă reprezintă o călire la bainită. Constă dintr-o răcire într-un mediu cu temperatură constantă puțin deasupra punctului M_s (350...450° C), menținere la această temperatură pentru egalizarea temperaturii în toată masa piesei și desăvârșirea transformării austenitei în bainită, urmată de răcire în aer (fig. 14.8, c). Timpul de menținere deasupra punctului M_s trebuie să fie de 1,5 ori mai mare decât timpul necesar transformării austenitei în bainită, luat din diagrama TTT.

Metoda se aplică pieselor subțiri, sub 20 mm grosime, din oțeluri aliate de construcție (arcuri, rulmenți autovehicule etc.) și oțeluri bogat aliate de scule.

Tensiunile interne sunt foarte mici și se elimină complet pericolul deformațiilor sau fisurărilor. Această metodă de călire nu mai necesită tratamentul termic de revenire joasă ulterioară. Oțelurile astfel călite, având structura bainitică, au o duritate mai mică (40...45 HRC) decât cele călite prin metodele anterioare și au o tenacitate mai mare. Metoda nu se poate aplica oțelurilor carbon deoarece acestea au un domeniu de stabilitate a austenitei subrăcite foarte mic, de la o jumătate de secundă la 100...2000 secunde.

Călirea cu autorevenire este o metodă de călire care permite obținerea după răcire direct a structurii martensitice sau bainitice specifice revenirii joase.

Una din variantele acestei metode se aplică pieselor masive din oțeluri carbon și aliate. Constă din răcirea pieselor după austenitizare într-o baie de călire, menținere un timp care să asigure transformarea martensitică pe adâncimea dorită, după care piesele se scot în aer liber când straturile exterioare călite se încălzesc prin căldura degajată de straturile interioare, realizând detensionarea acestora și transformările specifice tratamentului termic de revenire. Structura straturilor exterioare va fi formată din bainită, martensită cubică, sau alți constituenți în funcție de temperatură. Graficul acestei variante de călire cu autorevenire este dat de figura 14.9.

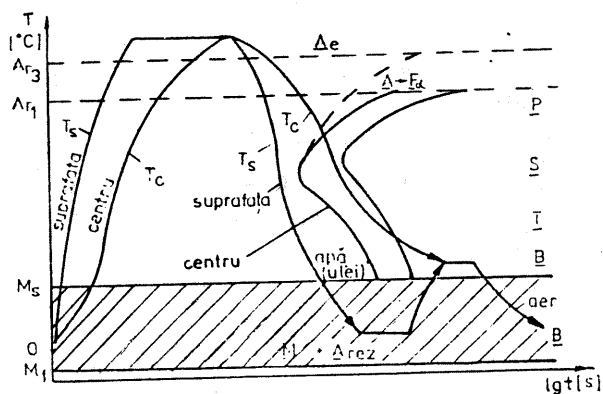


Fig. 14.9. Călirea cu autorevenire a pieselor masive din oțel.

O altă variantă constă din încălzirea integrală a piesei sau sculei, după care se introduce în mediul de răcire numai un capăt (partea activă), se menține până când se termină transformarea martensitică, apoi se scoate în aer liber, când partea călită (răcită) se va încălzi partea care nu a fost răcită, până la temperatura dorită (apreciată cu ochiul liber – de exemplu galben deschis corespunde la 220...240°C), producându-se autorevenirea părții călite. Ulterior, se răcește toată piesa în mediul de răcire ales (apă, ulei etc.).

Călirea la temperaturi criogenice. Micșorarea cantității de austenită reziduală din oțeluri se poate realiza pe două căi: prin continuarea răcirii obișnuite cu răcirea la temperaturi criogenice, în apropiere sau sub punctul M_f , sau prin aplicarea uneia sau mai multor reveniri după călire obișnuită, când austenita poate fi eliminată total. Eliminarea austenitei reziduale prin revenire nu este întotdeauna indicată, deoarece la temperaturile de revenire respective, se produce scăderea accentuată a durtății martensitei și a rezistenței la uzare, care acoperă în parte efectul pozitiv al transformării austenitei reziduale în martensită de revenire.

Metoda cea mai rațională de creștere a gradului de transformare a austenitei în martensită o constituie continuarea răcirii sub temperatura mediului ambiant.

Tratamentul termic la temperaturi criogenice trebuie privit ca fiind foarte eficient și de neînlocuit pentru oțelurile în care conținutul de carbon și de elemente de aliere precum și condițiile impuse de tratamentul termic fac, ca la temperatura mediului ambiant, după călire, cantitatea de austenită reziduală să fie mare (peste 8...12%).

Transformările care se produc în oțeluri prin coborîrea temperaturii sub 0°C , nu se deosebesc prin natura lor de transformările produse în intervalul $M_s...0^\circ\text{C}$, totuși transformarea austenitei în martensită în domeniul $0^\circ\text{C} - M_f$ prezintă unele particularități :

- viteza de transformare a austenitei în martensită se micșorează mult datorită scăderii mobilității atomilor la temperaturi scăzute;

- transformarea austenitei în martensită poate decurge și izoterm, deci timpul, de această dată, devine un factor tehnologic principal. Cu cât temperatura de menținere este mai coborîtă, cu atât gradul de transformare a austenitei în martensită crește (fig. 14.10);

- în domeniul temperaturilor criogenice, transformarea austenitei în martensită are loc atât în timpul răcirii cât și în timpul încălzirii (fig. 14.11). Intensitatea transformării austenitei în martensită la încălzirea de la temperatura criogenică la temperatura mediului ambiant este cu atât mai mare cu cât viteza de răcire anterioară a fost mai redusă (curba „b” din figura 14.11), și cu atât mai accentuată cu cât viteza de răcire în domeniul criogenic a fost mai mare (curba „a” din figura 14.11) ;

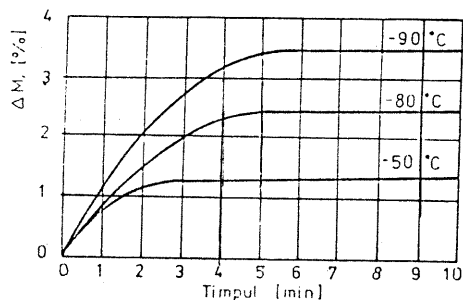


Fig.14.10. Influența temperaturii de răcire asupra gradului de transformare a austenitei în martensită.

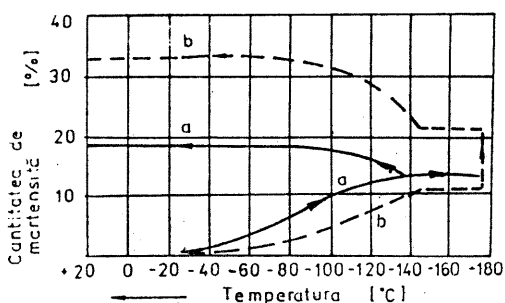


Fig.14.11. Transformarea martensitică la răcire și încălzire în domeniul criogenic:
a - viteză mare de răcire; *b* - viteză mică de răcire.

– menținerea izotermă în domeniul criogenic determină stabilizarea austenitei într-un grad mai mic decât menținerea izotermă în domeniul temperaturilor pozitive.

Tratamentul termic la temperaturi criogenice pentru majoritatea oțelurilor carbon și aliate constă din continuarea răcirii obișnuite până la temperaturi situate sub 0°C (-50...-120°C), după o întrerupere cât mai scurtă la temperatura mediului ambiant, urmată ulterior de o încălzire în aer liber (fig. 14.12).

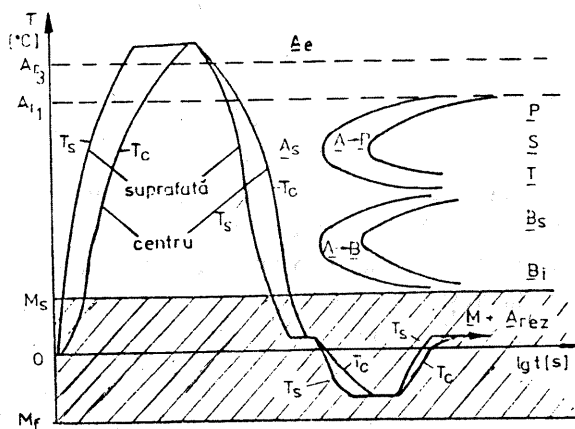


Fig.14.12. Ciclograma călirii la temperaturi criogenice.

Timpul de menținere la temperaturile criogenice trebuie să asigure doar egalizarea temperaturii în toată masa piesei.

Tratamentele termice la temperaturi criogenice se aplică în scopul: creșterii durității oțelurilor, creșterii rezistenței la uzare, creșterii durabilității sculelor, creșterii rezistenței la oboseală a oțelurilor cementate, mărirea stabilității dimensionale a oțelurilor bogat aliate, creșterea proprietăților magnetice ale oțelurilor pentru magneți permanenți.

Se aplică în special oțelurilor carbon cu peste 0,6% C și oțelurilor aliate care, în urma călirii simple, au cantitate mare de austenită reziduală.

Proprietățile fizico-chimice ale austenitei reziduale nu sunt identice cu cele ale austenitei în stare de echilibru, deoarece acestea din urmă nu prezintă fenomenul de ecruisare de fază, nefiind comprimată multilateral de către martensită. Se presupune că duritatea austenitei reziduale nu depășește 18...19 HRC, iar rezistența la rupere a austenitei reziduale este de 2...3 ori mai mică decât a martensitei.

După tratamentele termice la temperaturi criogenice se recomandă un tratament termic de revenire la temperaturi care depind de natura oțelului: 150...300°C pentru oțelurile carbon și slab aliate și 560...580°C pentru oțelurile rapide, în scopul detensionării și al obținerii unor structuri convenabile.

14.5.2.2. CĂLIREA MARTENSITICĂ SUPERFICIALĂ

Călirea superficială este tratamentul termic de călire a oțelurilor cu peste 0,3%C, la care se încălzesc și se răcesc cu o viteză superioară celei critice, numai straturile de la suprafața pieselor pe o anumită adâncime. Se aplică pieselor și sculelor care trebuie să aibă simultan duritate și rezistență la uzare mari la suprafață și tenacitate sporită a miezului. Acest complex de proprietăți trebuie să-l aibă acele organe de mașini care sunt solícitate simultan la șocuri și la uzare superficială, cum sunt: arbori cotiți, axe cu came, roți dințate, arbori canelați, șuruburi de mișcare, batiuri de mașini-unelte, axe principale etc.

De asemenea, prin călire superficială crește rezistența la oboseală a oțelurilor deoarece în stratul exterior călit se creează tensiuni de compresie.

Călirea superficială constă din austenitizarea oțelurilor pe o anumită adâncime (prin încălzire cu flacăra, cu rezistență electrică, cu curenți de înaltă frecvență CIF, în băi de săruri sau metale topite, în electrolit, cu bombardament ionic, cu laser etc.), urmată de o răcire cu o viteză mai mare decât viteza critică superioară.

De asemenea, tot călire superficială se numește și tratamentul termic prin care se încălzește piesa pe toată secțiunea, dar viteza de răcire este mai mare decât cea critică superioară numai pe o anumită adâncime (sub 10% din grosimea picsei) care se va căli.

Avantajele călirii superficiale comparativ cu călirea pătrunsă sunt: timpul de încălzire a straturilor superficiale este mic, deci fenomenele de oxidare și decarburare ale stratului exterior sunt minime; productivitate mare și posibilități de mecanizare și automatizare; eficiență economică mare, deoarece necesită consum de energie relativ scăzut; defecte de tratament termic (deformații, oxidare, decarburare) reduse; proprietăți mecanice (duritate, rezistență la uzare, rezistență la oboseală și tenacitate) superioare ale pieselor călite.

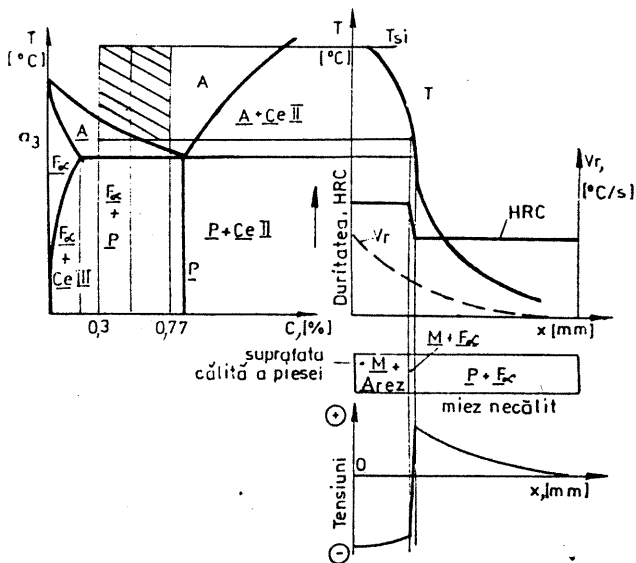


Fig.14.13. Variația temperaturii de încălzire (T), a durității (HRC), a vitezei de călire (V_r), a structurii și a tensiunilor interne pe secțiunea piesei călitate superficial.

Modul de variație a temperaturii de încălzire în strat, a durității obținute, a vitezei de răcire, structurii și tensiunilor interne la călirea superficială a unui oțel (cu 0,5% C) este prezentat în figura 14.13. Se constată că la exterior unde $T_i > A_{c3}$ structura este formată din $M_i + A_{rez}$, în zona de trecere, unde $A_{c1} < T_i < A_{c3}$, structura este formată din $M_i + F_a$. În stratul călit, tensiunile sunt negative, iar în miez sunt pozitive.

Călirea superficială cu flacără se face cu arzătoare cu gaz metan sau oxiacetilenice care au forma conjugată pieselor și care execută o mișcare relativă de translație față de piesa care se rotește sau este fixă. Arzătorul este urmat de un răcitor cu apă sau emulsie neinflamabile (fig. 14.14).

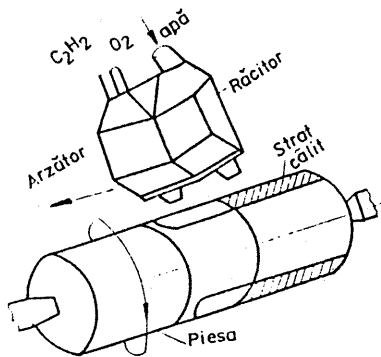


Fig.14.14. Călirea superficială succesivă cu flacără.

Prin călirea superficială cu flacără se realizează adâncimi de călire de 2...8 mm, în funcție de parametrii tehnologici: temperatura flăcării, viteza de avans a arzătorului, distanța dintre arzător și piesă, distanța dintre arzător și răcitor etc. Cu cât temperatura flăcării este mai mare, viteza de avans a arzătorului mai mică, distanța

dintre arzător și piesă mai mică, cu atât adâncimea stratului călit este mai mare.

Se supun călirii superficiale cu flacără oțeluri carbon și slab aliate cu 0,3...0,7% C, când se obțin durități în strat de 50...60 HRC. Structura inițială care asigură rezultatele cele mai bune este cea formată din sorbită, de aceea, în general, călirii superficiale cu flacără se supun piesele tratate termic în prealabil prin îmbunătățire.

Călirea superficială prin inducție este cea mai larg utilizată metodă de călire superficială. Are la bază principiul inducerii unui flux electromagnetic în straturile superficiale ale unei piese ce constituie miezul magnetic al unei bobine, prin care circulă curent alternativ de medie frecvență (CMF) sau de înaltă frecvență (CIF). Călirea superficială prin inducție constă în încălzirea straturilor superficiale, prin transformarea energiei induse în căldură și răcirea ulterioară a straturilor superficiale în apă, ulei sau prin straturile interioare ale piesei.

Instalațiile de încălzire prin inducție pentru călire superficială utilizează, în general, curenți alternativi de înaltă frecvență (CIF) cuprinsă între 500Hz și 30MHz la puteri de 1...200 kW, în funcție de adâncimea de călire: 50kHz...30MHz pentru adâncimi de călire de 3...0,01 mm, și 500 -10 000Hz pentru adâncimi de 6...1mm.

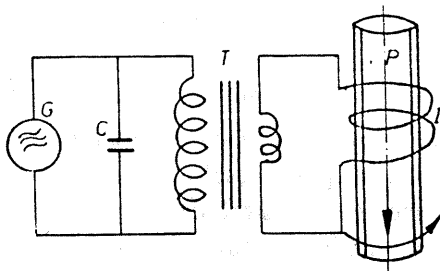


Fig. 14.15. Schema de principiu a instalației de călire superficială prin inducție.

Se compun dintr-un generator de înaltă frecvență G , cu o baterie de condensatoare C , care compensează reactanța inductivă a circuitului și un transformator coborîtor de tensiune T care alimentează inductorul I format în general dintr-o singură spirală și în care se introduce piesa de călit P (fig. 14.15).

Inductoarele pot fi confecționate din conductoare pline de cupru, când pe ele se lipesc țevi din cupru

prin care circulă apă de răcire, pentru ca temperatura inductorului să nu depășească 60°C la o densitate de curent maximă pe secțiunea inductorului de $300...600\text{ A/mm}^2$.

De asemenea, inductoarele pot fi constituite din conductoare de cupru sub formă de țevi prin care circulă apa de răcire a inductorului sau a inductorului și piesei. Secțiunea inductorului poate fi circulară sau dreptunghiulară.

Călire superficială cu electrolit se aplică pieselor mici. În scopul călirii superficiale, piesa care constituie catodul într-un circuit de curent continuu ($U = 220...350\text{ V}$, $I = 1...20\text{ A}$) se introduce într-o baie de electrolit (Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SO_4 , apă, etc., capabilă să disocieze în H_2 și O_2 (fig.14.16).

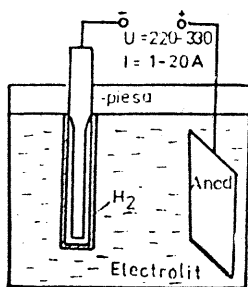


Fig. 14.16. Principiul călirii superficiale cu electrolit.

Anodul este constituit dintr-o placă de oțel rezistent la coroziune, cu suprafața mult mai mare decât piesa (catodul), pentru a asigura o densitate de curent mai mare la catod. Uneori, anodul poate fi chiar cuva în care se află electrolitul. La trecerea curentului electric prin electrolit, acesta se disociază, iar hidrogenul molecular se va depune pe catod realizând un înveliș cu rezistență electrică foarte mare, care se încălzește pînă la temperaturi de circa 2000° C, prin efectul Joule.

Straturile superficiale ale piesei din oțel se vor încălzi pînă la temperaturi situate în domeniul austenitic. La întreruperea curentului electric, învelișul de hidrogen dispare, iar piesa se răcește cu o viteză mare la contactul ei cu electrolitul, realizând călirea straturilor superficiale. Adâncimea stratului călit depinde de natura și concentrația electrolitului, de durata trecerii curentului electric, de intensitatea și tensiunea curentului electric.

Astfel, la creșteri ale intensității curentului electric de la 4 la 20 A grosimea stratului călit crește de la 1 la 5 mm. Intensitatea depinde de asemenea de concentrația electrolitului, ea crescând o dată cu creșterea concentrației în săruri a acesteia .

Pentru a se realiza încălzirea învelișului de H₂, densitatea de curent trebuie să fie de 4...8 A/cm². Călirea superficială cu electrolit este o metodă de călire simultană și are avantajul simplității. Dacă se pun piesele la anod și dacă electrolitul disociază în atomi de C, N etc. este posibil ca acești atomi să difuzeze din plasma electrolitică ce va înconjura piesa în straturile ei superficiale realizându-se tratamente termochimice .

Călirea superficială prin rezistență electrică de contact. Încălzirea straturilor superficiale ale pieselor se realizează prin trecerea unei role de cupru pe suprafața piesei fixe sau în rotație, când piesa și rola sunt conectate la o sursă de curent alternativ cu tensiunea de 2...5 V și intensitatea de 500... 15 000 A.

Energia electrică se transformă în căldură prin efect Joule :

$$Q = 0,24 R \cdot I^2 \cdot t, \quad [\text{kcal}]$$

Straturile superficiale ale piesei din oțel se vor încălzi, deoarece acestea au rezistivitatea electrică mult mai mare decât rola din cupru, precum și datorită rezistenței de contact. Răcirea straturilor încălzite se realizează prin intermediul unui răcitor de formă conjugată formei piesei, care trimite un jet de apă pe suprafața încălzită de rola din cupru.

Foarte frecvent la această metodă de călire apar benzi de revenire în spirală pe suprafața pieselor cilindrice, care fac ca duritatea să nu fie uniformă. Benzile (fâșiile) revenite sunt cauzate de încălzirea din nou a straturilor călite când rola trece într-o poziție vecină. La această metodă temperatura de încălzire nu este maximă la suprafața piesei, ci la o oarecare adâncime de suprafața piesei (fig. 14.17).

Ca atare, un strat foarte subțire de la suprafață va fi necălit sau călit incomplet, aceasta se va înlătura prin rectificare ulterioară.

Dezavantajul metodei constă în aceea că nu se poate aplica pieselor de formă complexă.

Călirea superficială cu flux de electroni. Cu ajutorul unui accelerator, numit tun electronic, se realizează transformarea energiei electrice în energie cinetică a electronilor.

Ca și tubul de raze X, tunul electronic are un catod, încălzit până la temperaturi înalte pentru obținerea emisiei mari de electroni și un anod de accelerare. Între anod și catod se aplică o tensiune înaltă de 3...40 kV.

Modul schematic a încălzirii superficiale cu fascicul de electroni este dat în figura 14.18. Energia cinetică a electronilor care se transformă în căldură asigură încălzirea stratului superficial pe o adâncime maximă dată de relația,

$$X_{\max} = K \cdot \frac{A}{Z \cdot \rho} \cdot U^2, \text{ [mm]}, \quad (14.6)$$

în care K este un coeficient; A - masa atomică; ρ - densitatea, kg/m^3 ; U - tensiunea de accelerare, V ; Z - numărul atomic al elementului din tabelul lui Mendeleev.

Călirea superficială cu plasmă. Un gaz în stare de plasmă se compune dintr-un amestec de ioni, electroni și particule neutre, gazul rămânând în stare neutră din punct de vedere electric, având temperaturi înalte de peste 8000°C .

Frecvent plasma se poate realiza prin: ionizarea unui gaz cu ajutorul unui arc voltaic cu curent continuu (plasmatron cu arc voltaic) (fig. 14.19).

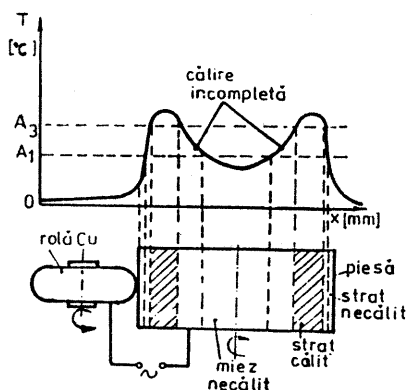


Fig.14.17. Variația temperaturii în secțiunea piesei la încălzire prin rezistența de contact.

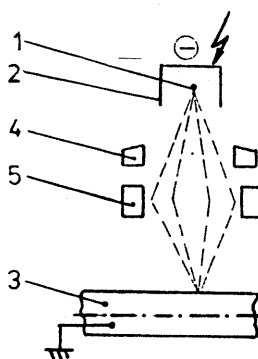


Fig. 14.18. Tun electronic:
1 - catod (sursă de electroni);
2 - anod; 3 - lentilă de focalizare.

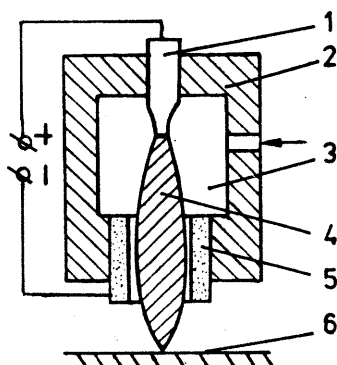


Fig.14.19. Reprezentarea schematică a plasmatronului :
 1 - catod; 2 - carcasa arzătorului;
 3 - camera arcului; 4 - jet de plasmă;
 5 - duză anod; 6 - suprafața de încălzire.

Între catodul de wolfram acoperit cu thoriu 1 și anodul de cupru răcit cu apă 5, ia naștere un arc voltaic la frecvență înaltă și tensiune continuă, care absoarbe un gaz ce curge și este împins cu viteză mare printr-o duză, formând jetul de plasmă.

Călirea superficială cu laser este similară cu călirea superficială cu plasma, în locul jetului de plasmă fiind un fascicul laser continuu (CO_2) sau intermitent (rubin).

Călirea superficială cu laser se poate realiza numai prin depășirea temperaturii critice a transformării de fază în stare solidă sau chiar prin aducerea stratului superficial în stare lichidă.

La metodele de călire cu fascicul de electroni, plasmă și laser, răcirea cu viteză mare a pieselor are loc prin disiparea căldurii în masa piesei, când aceasta este suficient de mare sau printr-o masă, de obicei, din cupru pe care se așază piesa. Aceste metode se aplică pieselor mici din mecanica fină și electronică.

14.5.3. CĂLIBILITATEA OȚELURILOR

Călibilitatea reprezintă proprietatea oțelurilor de a se căli pe o adâncime mai mare sau mai mică; ea trebuie deosebită de capacitatea de călire a oțelurilor, care prezintă proprietatea acestora de a-și mări duritatea prin călire. Adâncimea de pătrundere a călirii se consideră a fi distanța de la suprafața piesei pînă la stratul la care duritatea este egală cu media aritmetică a durităților martensitei și troostitei – zona respectivă denumindu-se zonă semimartensitică și conține 50% martensită și 50% troostită.

Călibilitatea este o caracteristică tehnologică ce depinde de compoziția chimică a oțelului, de mărimea grăuntelui de austenită și de parametrii tehnologici ai călirii.

Călibilitatea crește o dată cu creșterea cantității de carbon pînă la o anumită valoare, apoi scade; de asemenea crește o dată cu creșterea conținutului elementelor de aliere, cu excepția cobaltului. Elementele de aliere care se dizolvă în fier influențează mai pregnant călibilitatea decât elementele care se combină cu carbonul. Grăunțele de austenită mare determină creșterea călibilității.

Temperatura de încălzire pentru călire, cu cât este mai mare, cu atât va fi mai mare grăunțele de austenită și implicit călibilitatea. De asemenea, creșterea vitezei de răcire, comparată cu viteza critică de călire, determină creșterea călibilității.

Criteriile de apreciere a călibilității sunt: viteza critică de călire, diametrul critic de călire și indicele Jominy de călibilitate.

Cu cât viteza critică de călire este mai mare, cu atât călibilitatea este mai mică și invers. Oțelurile aliate având diagramele TTT deplasate mult spre dreapta, deci viteze critice mici, au călibilitate net superioară oțelurilor carbon.

Cel mai des, călibilitatea se apreciază după diametrul critic, care poate fi ideal sau real și care reprezintă diametrul maxim al unei epruvete cilindrice din oțel, călită pe întreaga secțiune în condiții ideale (cu viteză de răcire infinit mare), sau reale de răcire. Determinarea călibilității prin criteriul diametrului critic de călire se poate face pe cale experimentală sau pe cale analitică. Metodele experimentale de stabilire a diametrului critic de călire sunt:

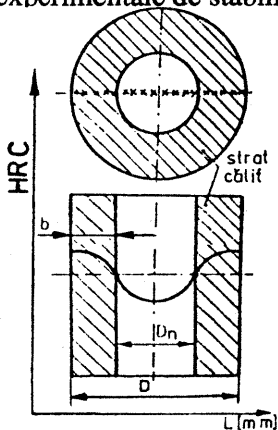


Fig.14.20. Determinarea directă a călibilității.

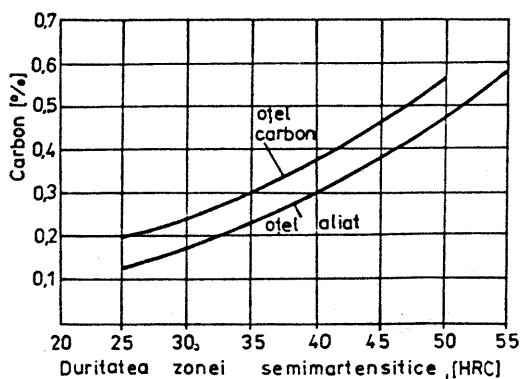


Fig.14.21. Dependența durității zonei semimartensitice de cantitatea de carbon.

a) Determinarea durității pe secțiunea unui disc tăiat după călire, din mijlocul lungimii unei bare cu $L = (4...6) D$ și trasarea curbei de variație a durității pe secțiune (fig.14.20). Diametrul critic corespunde durității zonei semimartensitice, duritate care este în funcție de procentul de carbon al oțelului (fig.14.21).

În acest caz se exprimă prin raportul D_n/D .

b) Călirea unui număr de epruvete cilindrice cu diverse diametre $D_1 < D_2 < D_3 < D_4 < ... < D_n$ și apoi cercetarea microscopică în casură, observându-se epruveta cu diametrul cel mai mare, călită în toată secțiunea; diametrul respectiv, fiind diametrul critic.

c) Metoda călirii frontale sau metoda Jominy, standardizată și în țara noastră, constă din călire frontală, într-o instalație specială, a unei epruvete cilindrice cu dimensiuni și formă standardizate. După călire, se măsoară duritatea în lungul unei generatoare, trasându-se curba de călibilitate, respectiv banda de călibilitate, (rezultatul mai multor determinări pe același oțel) (fig. 14.22). Se măsoară distanța „b” de la capătul epruvetei până la zona semimartensitică, ce

corespunde unei anumite valori de duritate, în funcție de conținutul de carbon (fig. 14.21).

Cu ajutorul unor diagrame și monograme se transformă lungimea „ b ” în dia-metrul critic ideal și apoi real. Diametrul critic real poate fi determinat în funcție de distanța „ b ”, de la suprafața frontală a probei Jominy, utilizându-se diagra-ma din figura 14.23. Uneori, călibi-litatea nu se exprimă prin diametrul critic ci prin indicele Jominy de călibi-litate: $J_o = a/b$ unde a reprezintă duritatea HRC în punctul considerat, iar b distanța de la suprafața frontală răcită a epruvetei Jominy.

Diametrul critic ideal poate fi deter-minat printr-o relație matematică ca un produs de factori, exprimând cantitativ influența diferitelor elemente dizolvate în austenită:

$$D_{cr} = K \cdot \Pi_{fE}, \quad (14.7)$$

unde K reprezintă influența conținutului de carbon și punctajul mărimii grăuntelui austenitic; Π - produsul factorilor de multiplicare a elementelor de aliere

$$(\Pi_{fE} = f_{Mn} \cdot f_{Si} \cdot f_{Cr} \dots).$$

De exemplu: $f_{Mn} = 1 + 4,1\%Mn$;

$f_{Cu} = 1 + 0,27\%Cu$; $f_{Si} = 1 + 0,64\% Si$;

$f_{Ni} = 1 + 0,52\%Ni$; $f_P = 1 + 2,83\%P$;

$f_S = 1 - 0,62\% S$ etc.

Duritatea a în lungul generatoarei la distanța b a epruvetei Jominy se poate determina și cu relații stabilite pe cale statistică în funcție de conținutul ele-mentelor de aliere (Mn, Cr, Mo, Si etc.), de conținutul de carbon (C) și de punctajul grăuntelui de austenită (No):

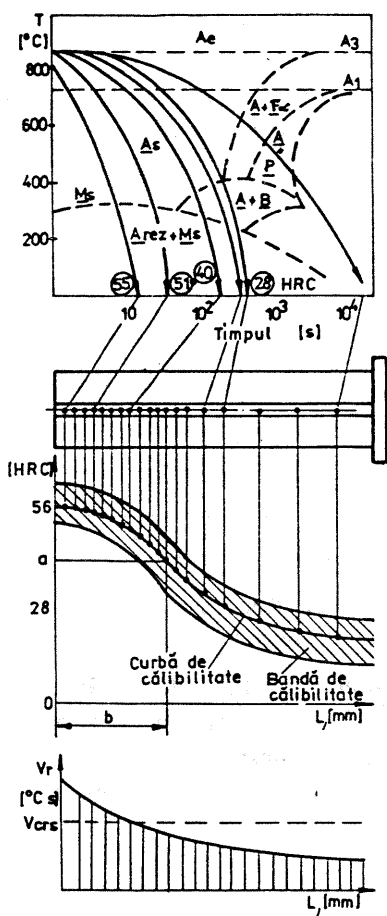


Fig.14.22. Construirea curbei și benzii de călibi-litate.

$$a = 95 \cdot \sqrt{C} - 0,00276 \cdot \sqrt{C} \cdot b^2 + 20 \cdot Cr + 38 \cdot Mo + 14 \cdot Mn + 5,9 \cdot Ni + 6,1 \cdot Si + 39 \cdot V + 96 \cdot P - 0,81 \cdot No - 12,28 \cdot \sqrt{b} + 0,898 \cdot b - 13\%Mn \quad [HRC]$$

Relația este valabilă pentru oțeluri cu compoziția chimică 0,13...0,55%C; 0,15...1,4%Si; 0,4...1,78%Mn; 0,4...2,07%Cr; 0,2...0,25%Mo; 0,01...2,02%Ni;

0,008 - 0,35%P și pentru b cuprins între 8 și 80 mm. Pentru b mai mic de 6 mm, duritatea în lungul generatoarei se poate calcula cu relația:

$$a = 60\sqrt{C} + 15, \quad [HRC] \quad (14.8)$$

14.5.4. TRATAMENTUL DE REVENIRE A OȚELURILOR

Revenirea este un tratament termic subcritic (încălzire sub A_1) aplicat oțelurilor călite martensitic în prealabil, pentru a le aduce spre o stare mai apropiată de echilibru termodinamic, prin descompunerea martensitei într-un amestec ferito-carburic dispers și eliminarea tensiunilor interne.

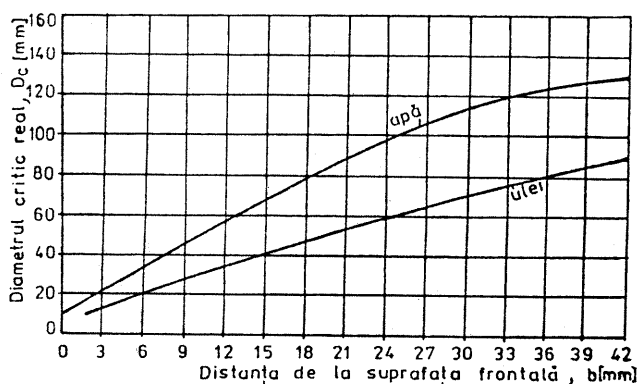


Fig.14.23. Determinarea diametrului critic real, funcție de distanța de la capătul călit până la zona semimartensitică.

În funcție de temperatura la care se încălzesc oțelurile călite revenirea poate fi: revenire joasă, cu încălzire la 180...300° C, obținându-se o duritate de HRB = 58...64; revenire medie, la 350...450° C care asigură o duritate de HRC = 50...45 și revenire înaltă, la 450...650° C, asigurând o duritate HRB = 34...38.

Călirea martensitică în masă urmată de revenire înaltă, în practica tratamentelor termice, se numește tratament de îmbunătățire.

Revenirea se aplică pentru obținerea caracteristicilor de rezistență, plasticitate și reziliență optime ale oțelurilor. La ridicarea temperaturii piesei călite în vederea revenirii, schimbarea proprietăților are loc treptat; o modificare are loc în intervale relativ înguste de temperaturi: între 100 și 150° C, între 250 și 350° C și între 325 și 400° C (fig. 14.24). Până la 80° C nu au loc transformări.

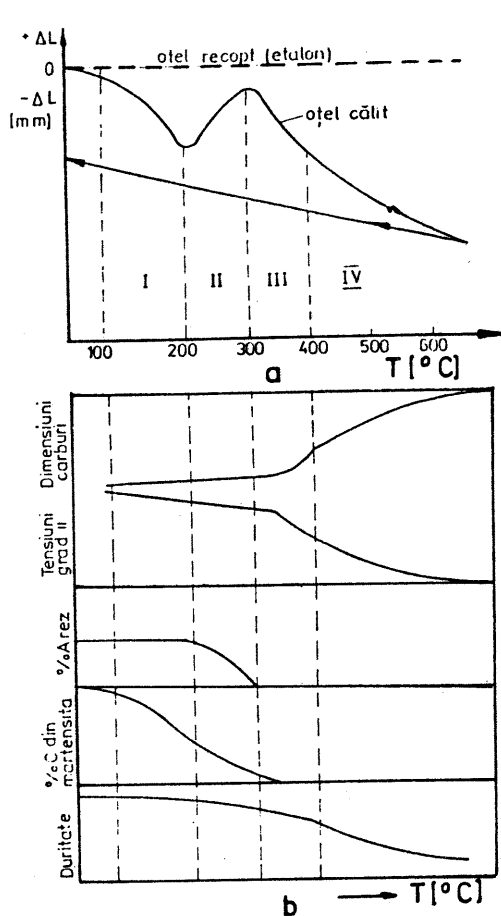


Fig.14.24. Curba de dilatație diferențială la revenire (a) și influența temperaturii asupra transformărilor la revenire (b).

Între 100 și 200°C se produce redistribuirea unei părți a atomilor de carbon din martensită prin dirijare spre dislocații și spre limitele cristalelor de martensită și separarea carburilor de temperaturi joase (Fe_3C_2). Conținutul de carbon al martensitei scade la 0,25...0,30%, având loc o contracție. Între 200 și 300°C austenita reziduală se transformă prin difuzie în amestec de soluție solidă suprasaturată de carbon în ferită α (martensită revenită) și carburi de fier de temperaturi joase (peste 300°C se separă cementita); transformarea are loc cu mărire de volum, care este cu atât mai mare cu cât este mai mare cantitatea de austenită reziduală transformată.

Peste 300°C, difuzia carbonului se accentuează, carburile cresc, nemaifiind coerente cu matricea (ferita) și formând împreună amestecuri mecanice disperse: troostita sau sorbita. Rezultatul dispariției martensitei

de revenire este scăderea accentuată a tensiunilor de ordinul II și III, apariția unei contracții pe curba de dilatare, micșorarea durității, creșterea tenacității și rezilienței și micșorarea fragilității.

La oțelurile aliate cu Cr, Mo, W, V, Ca și Si, intervalele de temperaturi de transformare la revenire se deplasează la valori mai înalte. Între 300 și 400°C se produce precipitarea cementitei, cu scăderea conținutului de C al martensitei către concentrații corespunzătoare feritei. La 400°C, particulele de cementită cresc și se globulizează, rezultând în structură sorbită în care particulele sferoidizate sunt submicroscopice. La aceste temperaturi tensiunile sunt aproape complet eliminate. În oțelurile cu Mo, W, V în intervalul 450...550°C se observă separarea de carburi ale acestor elemente în formă dispersă, ceea ce provoacă așa-numita durificare secundară. Spre deosebire de cementita rezultată

la răcirea continuă a austenitei în intervalul perlitic, de formă lamelară, cementita structurii de revenire este globulară. O comportare anormală a unor oțeluri este fragilitatea de revenire, care poate apărea la temperatura de circa 250°C (fragilitate de temperatură joasă), specifică oțelurilor carbon, sau la temperaturi de 450 - 600°C (fragilitate de revenire înaltă) – în cazul răcirii lente de la temperatura de revenire a oțelurilor aliate. În primul caz, fragilitatea la revenire este ireversibilă și este o consecință a transformării austenitei reziduale în bainită și a procesului de separare a carburilor fine și cu grad mare de dispersie care măresc duritatea și scad reziliența. În cazul al doilea fragilitatea se poate evita prin răcire rapidă în apă sau ulei la revenire.

Parametrii tehnologici principali de revenire, temperatura și timpul, pentru revenire medie și înaltă, se stabilesc fie utilizând curbele de variație a proprietăților mecanice funcție de temperatură (diagrame de revenire), fie utilizându-se parametrul de revenire Hollomon – Joffe (regimuri izosclere de revenire). Temperatura de revenire, medie sau înaltă se alege din diagramele de revenire (fig. 14.25), în funcție de ansamblul de proprietăți dorite.

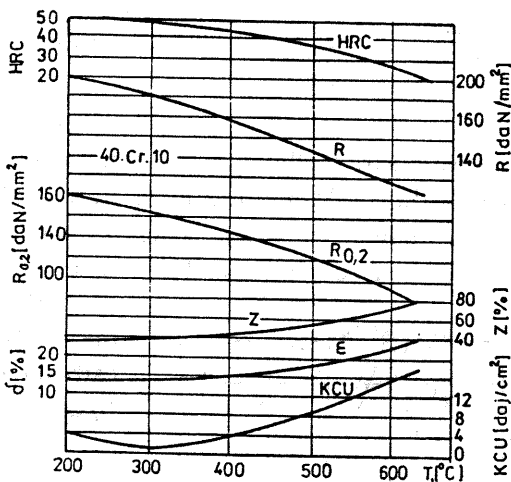


Fig.14.25. Variația proprietăților în funcție de temperatura de revenire (diagrama de revenire).

Durata de revenire, în acest caz, se determină cu relații empirice:

$$t_{rev} = \frac{D}{25} \quad [h], \quad (14.9)$$

pentru piese cu diametrul $D \leq 100$ mm și

$$t_{rev} = 4 + \frac{D - 100}{50} \quad [h] \quad (14.10)$$

pentru piese cu diametrul $D > 100$ mm. La acești timpi se adaugă timpul de o oră corespunzător condițiilor de trasare a diagramei de revenire pe epruvete de 25 mm.

Determinarea temperaturii T și a timpului t de revenire pentru oțelurile carbon slab aliate se poate realiza și cu ajutorul regimurilor echivalente de revenire, denumite regimuri izosclere (de aceeași duritate): $T_1 - t_1$; $T_2 - t_2$; $T_3 - t_3$ etc (fig. 14.26).

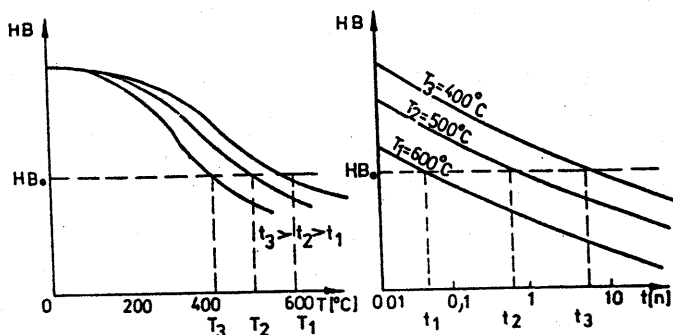


Fig.14.26. Regimuri izosclere de revenire.

Hollomon și Joffe au observat că duritatea variază liniar în funcție de un parametru termodinamic al revenirii determinat cu relația:

$$P_{HJ} = T \cdot (18 + \lg t), \quad (14.11)$$

denumit parametru Hollmon și Joffe. În relație, T este temperatura de revenire în K și t este durata de revenire în h. Relația dă rezultate bune pentru oțelurile aliate fără molibden revenite la temperaturi de peste 400°C și satisfăcătoare pentru cele aliate cu molibden, dar revenite numai peste 500°C .

Variația durității funcție de parametrul Hollomon – Joffe pentru oțeluri carbon cu diverse concentrații este dată în figura 14.27.

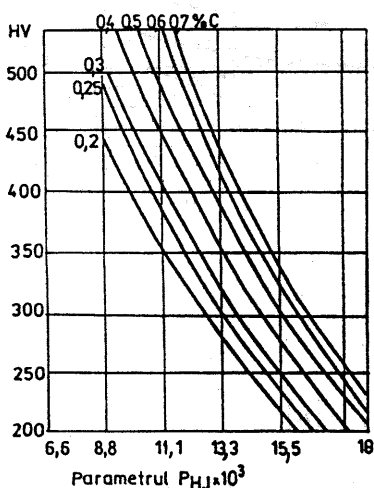


Fig.14.27. Dependența liniară dintre duritate și parametrul de revenire P_{HJ} .

Durata de revenire se determină astfel: pentru o anumită duritate ce trebuie să o aibă piesa, se determină valoarea parametrului Hollomon – Joffe din figura 14.27, apoi se stabilește temperatura funcție de structura necesară și ulterior din relația parametrului P_{HJ} se calculează timpul. La timpul obținut se adaugă timpul necesar încălzirii piesei de la suprafață până în centrul ei, calculat prin metodele de calcul generale ale operației de încălzire.

14.6. INFLUENȚA TRATAMENTELOR TERMOMECHANICE ASUPRA STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR ALIAJELOR

Tratamentul termomecanic este o succesiune de operații de deformare, încălzire și răcire (în intervale diferite de timp) aplicate materialelor metalice, în urma cărora rezultă o structură finală cu densitate mărită și distribuție optimă a constituenților structurali (se elimină imperfecțiunile generate de deformarea plastică), care influențează favorabil proprietățile acestora.

Tratamentul termomecanic asociază două metode de modificare a proprietăților: deformarea plastică urmată de răcire dirijată când se obțin structuri tipice de tratament termic și ecrusarea materialelor urmată sau nu de tratamente termice de recristalizare.

În figura 14.28, se prezintă diferite cicluri de tratament termomecanic aplicate aliajelor cu transformare polimorfă, cât și aliajelor durificabile dispers. Pot fi și alte combinații. Ceea ce este comun oricărui ciclu de tratament termomecanic (TTM) este faptul că în urma deformării plastice, se produce o durificare structurală (structură cu blocuri de mozaic mici, maclată cu deformarea rețelei ca urmare a dizolvării carbonului), cât și ca urmare a duri-

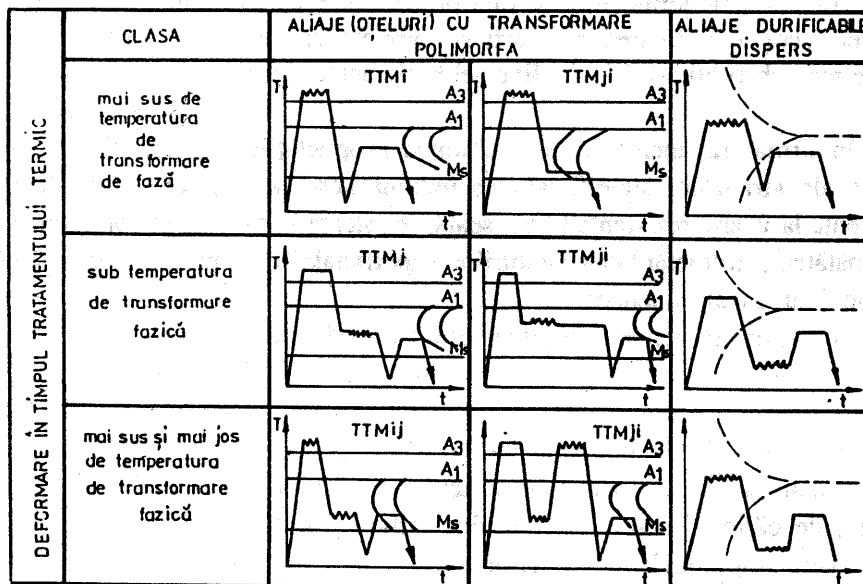


Fig. 14.28. Cicluri de tratament termochimic (TTMf - tratament termomecanic la temperatură înaltă; TTMii tratament termomecanic la temperatură înaltă izotermă; TTMj tratament termomecanic la temperatură joasă; TTMji - tratament termomecanic la temperatură joasă izotermă; TTMij - tratament termomecanic la temperatură înaltă și joasă; TTMji - tratament termomecanic la temperatură joasă și înaltă).

ficării suplimentare datorate imperfecțiunilor structurale pe care martensita le moștenește de la deformarea plastică a austenitei sau din deformarea martensitei.

Întrucât după călirea martensitică se obține o duritate mare, deformarea plastică la temperaturi joase este foarte dificilă, totuși s-a constatat că și o deformare plastică redusă de 3...5% a martensitei determină creșterea durității cu 10...20%.

Tratamentul termomecanic cu deformare plastică la cald se mai numește ausforming (deformarea austenitei), iar tratamentul termomecanic cu deformare plastică la temperatură joasă marforming (deformarea martensitei).

Folosirea tratamentului termomecanic final la organele de mașini nu este posibilă decât în cazuri foarte rare, deoarece deformarea plastică care însoțește tratamentul termic modifică forma și dimensiunile pieselor, impunând reluarea prelucrărilor mecanice prin aşchiere. De aceea, deși conduce la creșterea proprietăților mecanice, tratamentul termomecanic final al pieselor finite nu s-a dezvoltat în practica industrială.

14.7. INFLUENȚA TRATAMENTELOR TERMOCHIMICE ASUPRA STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR OȚELURILOR

Tratamentele termochimice sunt prelucrări pe cale termică și chimică care au drept scop modificarea structurii și compoziției chimice a straturilor superficiale prin absorbția și difuzia diverselor elemente chimice: C, N, B, Al, Cr, S, Si etc.

În urma tratamentelor termochimice proprietățile chimice și fizico-mecanice ale straturilor superficiale se îmbunătățesc. Astfel, crește duritatea și rezistența la uzare, rezistența la oboseală, rezistența la oxidare și coroziune și se îmbunătățește refractaritatea straturilor superficiale în timp ce miezul rămâne nemodificat, moale și tenace.

Se spune, în general, tratamentelor termochimice, piesele care trebuie să posedă, simultan, rezistență mare la uzare deci o duritate mare la suprafață și tenacitate mare în miez, pentru a putea prelua eforturi dinamice, cum sunt: arbori cu came, arbori cotiți, roți dințate etc.

Tratamentele termochimice se aplică întotdeauna asociate cu tratamente termice de călire și revenire, oțelurilor carbon și slab aliate de construcție, de scule, oțelurilor inoxidabile, fontelor etc.

Comparativ cu călirea superficială, tratamentele termochimice prezintă unele particularități și avantaje: se pot aplica pieselor cu configurație complexă; deosebirea dintre proprietățile stratului superficial și ale miezului este foarte mare; se elimină pericolul apariției supraîncălzirii; sunt însă mai puțin productive decât călirea superficială.

În vederea tratamentului termochimic, piesele se încălzesc, se mențin și se răcesc într-un mediu bogat în elementul necesar saturării prin difuzie a straturilor superficiale.

Procesul de tratament termochimic se desfășoară în trei stadii: disocierea (descompunerea) substanței difuzante pentru formarea de atomi în stare activă (născândă); adsorbția și absorbția atomilor activi ai substanței pe suprafața și în stratul superficial al pieselor; difuzia atomilor absorbiți de la suprafață spre interiorul piesei prin deplasarea atomilor activi din zonele superficiale cu concentrație mare, către zonele interioare cu concentrație mică.

În funcție de natura substanței dizolvatului procesul tehnologic de tratament termochimic al aliajelor feroase capătă anumite denumiri specifice, (tabelul 14.2).

Tabelul 14.2

Tipuri de tratamente termochimice

Tratamente termochimice ale aliajelor feroase		
Element difuzant	Denumirea convențională a procesului	Scopul principal al tratamentului termochimic
Carbon	Carburare	Durificare superficială prin călire ulterioară
Azot	Nitrurare	Durificare superficială
Carbon și Azot	Cianizare (în mediu lichid); carbonitrurare (în mediu gazos)	Durificare superficială (după călire ulterioară)
Aluminiu	Aluminizare	Rezistență de oxidare la cald
Crom	Cromizare	Durificare, rezistență la oxidare la cald, durificare la cald
Sulf	Sulfizare	Rezistență la uzare
Siliciu	Silicizare	Rezistență la coroziune acidă
Bor	Borizare	Rezistență la uzare și refractaritate
Zinc	Sherardizare	Rezistență la oxidare și coroziune
Sulf, azot, carbon	Sulfocianizare	Rezistență la uzare

Fenomenele de adsorbție, absorbție și difuzie ale atomilor activi în stratul superficial al oțelurilor conduc la formarea cu fierul a unor soluții solide de interstiție (C, N) sau de substituție (Al, Cr, Si), iar peste un anumit grad de

saturare prin reacție chimică se formează compuși chimici (carburi, nitruri sau alte faze intermetalice). Straturile astfel modificate se numesc straturi cementate.

Adâncimea și proprietățile stratului superficial cementat depind de compoziția chimică și de natura constituenților, deci de condițiile desfășurării procesului de difuzie. Viteza de difuzie a atomilor care pătrund în rețeaua fierului depinde de compoziția și structura fazelor în formare. Astfel, carbonul și azotul, elemente chimice cu raze atomice foarte mici, au viteze de difuzie în fier de două ori mai mari decât elementele metalice utilizate pentru cementare cu metale (metalizare prin difuzie).

14.7.1. CARBURAREA

Carburarea, sau cementarea cu carbon (sau simplu cementarea), este tratamentul termochimic aplicat pieselor din oțel cu conținut scăzut de carbon, în scopul creșterii durității superficiale pentru rezistență la uzare și oboseală de contact. Constă în încălzirea pieselor peste A_{c3} într-un mediu solid, gazos sau lichid capabil să disocieze în atomi de carbon activi, pentru a realiza îmbogățirea în carbon a stratului superficial (fig. 14.29). Se supun carburării oțelurile de cementare cu conținut de carbon între 0,08 și 0,25% (în prezent, este tendința de a se folosi și oțeluri cu 0,25...0,35% C), cu conținut redus de sulf, fosfor și incluziuni.

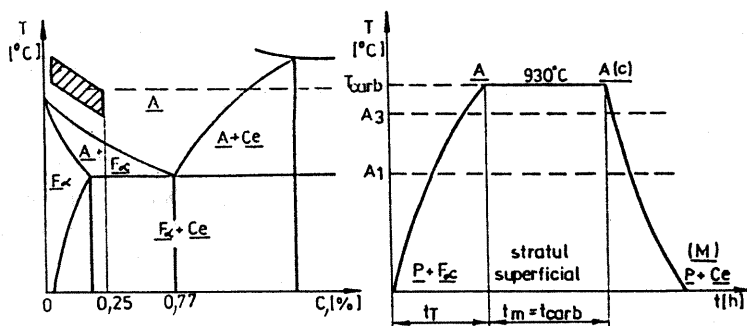


Fig. 14.29. Diagrama tratamentului termochimic de cementare.

Parametrii tehnologici ai procesului de prelucrare se aleg astfel încât să asigure obținerea stratului carburat de 0,5...2,0 mm cu maximum 0,8...1,1% C, în timp suficient, având și un profil corect de distribuire a carbonului, fără supracarburare și fără cementită în rețea sau aglomerări. După călire și revenire, stratul superficial trebuie să conțină circa 95% martensită și eventual urme de austenită reziduală și carburi fine, uniform distribuite.

Operația tehnologică de carburare cuprinde fazele de încălzire în domeniul austenitic ($T_{carb} = 920...950^\circ\text{C}$); faza de menținere la această temperatură în

funcție de grosimea stratului prescris ($t_{carb} = 4...8$ h), după care urmează fie o răcire lentă la temperatura ambiantă fie subrăcire rapidă completă (călire directă).

Mediile de carburare pot fi gazoase, solide sau lichide. Mediile gazoase în procedeele moderne cu atmosferă controlată conțin gaz metan (CH_4) în proporție de 5...8%, diluat cu endogaz 92...95% și 20%Co; 40% H_2 ; 40% N_2 utilizând cuptoare etanșe, tip cameră sau verticale discontinue sau cuptoare continue cu zone de temperatură complet automatizate.

Ca mediu solid se folosește mangan cu adaosuri de 20...25% $BaCO_3$ și Na_2CO_3 (catalizatori) în care se împachetează piesele, utilizându-se cutii sau recipiente etanșe; procedeul este dificil și neeconomic, cu durată mare, fiind aplicat pe scară restrânsă pentru piese unicate sau de serie mică.

Mediile lichide sunt hidrocarburile (benzen, petrol, syntol, kerosen), picurate în cuptoare etanșe cu cuve.

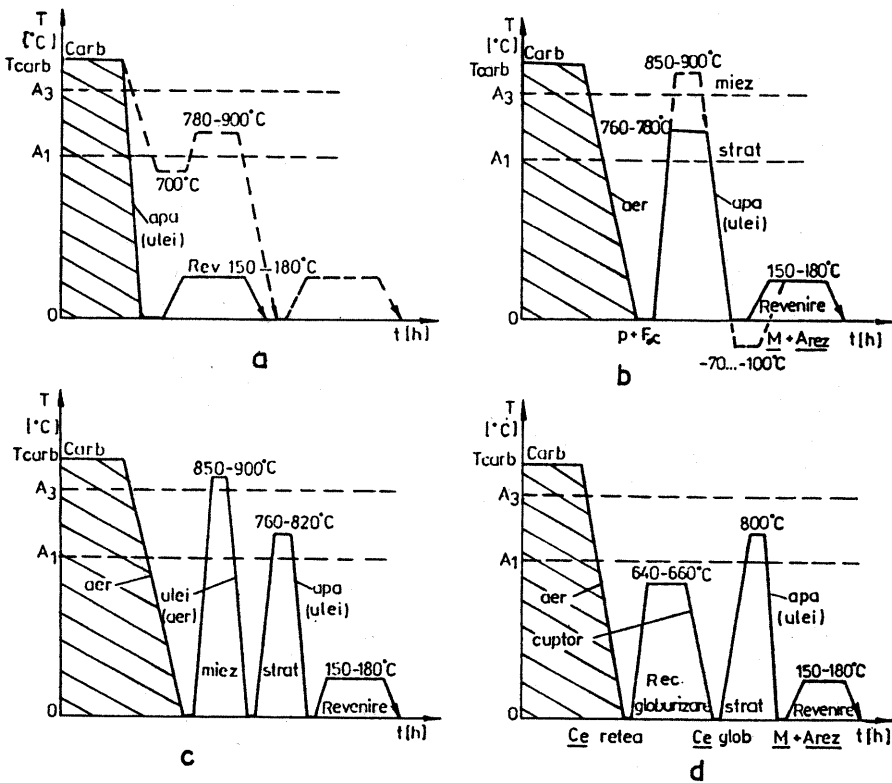


Fig. 14.30. Variante de tratamente termice ale pieselor cementate:

a - călire directă; b - călire simplă de strat sau de miez; c - călire dublă de miez și de strat;
d - călire după globulizare.

Tratamentul termochimic de cementare nu este o prelucrare finală, ci trebuie întotdeauna completat cu un tratament termic de călire și revenire joasă, în diverse variante (fig. 14.30, a, b, c, d), pentru a imprima suprafeței pieselor proprietăți maxime de rezistență.

Călirea directă de la temperatura de cementare este metoda cea mai simplă și economică; ea se aplică pieselor din oțel cu granulație ereditară fină, care lucrează în condiții ușoare ce preiau șocuri mici și realizează în stratul exterior o structură formată din martensită grosolană și austenită reziduală în cantitate apreciabilă, iar în miez structură grosolană de supraîncălzire, formată din ferită și perlită. Deformațiile pieselor obținute în urma acestei metode sunt reduse.

Călirea simplă, care este o călire de strat, se aplică pieselor mai pretențioase, din producția de serie mare, din oțeluri cu granulație fină. În acest caz, călirea se aplică după răcirea pieselor de la cementare în aer liber; acestea se încălzesc deasupra punctului A_{C1} , ($760...780^{\circ}\text{C}$), apoi se răcesc în apă sau ulei. Această metodă se aplică în special când între cementare și călire se mai execută operații de prelucrări mecanice (frezare, găurire etc.). Asigură o structură fină martensitică în strat, cu cantitate mai scăzută de austenită reziduală. Structura miezului nefiind afectată de călire este grosolană. Când încălzirea pentru călire are loc la temperaturi peste A_{C3} ($850...900^{\circ}\text{C}$) (linia punctată din figura 14.30, b),

este o călire simplă de miez, care asigură în strat o structură martensitică grosolană, datorită supraîncălzirii, iar în miez, o structură fină ferito-perlitică.

Călirea dublă asigură o călire separată pentru miez și pentru strat, realizând proprietăți bune și structură corespunzătoare în toată masa pieselor. Stratul are structură martensitică fină, cu carburi nedizolvate și austenită reziduală în cantitate mică, iar miezul are structură ferito-perlitică cu duritate corespunzătoare și reziliență mare. Întâi se aplică o călire pentru miez la $850...900^{\circ}\text{C}$, apoi pentru strat la $760...780^{\circ}\text{C}$ (fig. 14.30, c).

În cazul când, în urma cementării, în strat există o rețea fragilă de cementită secundară, piesele se supun, înainte de călire, unei recoaceri subcritice la $640...660^{\circ}\text{C}$ (fig. 14.30, d).

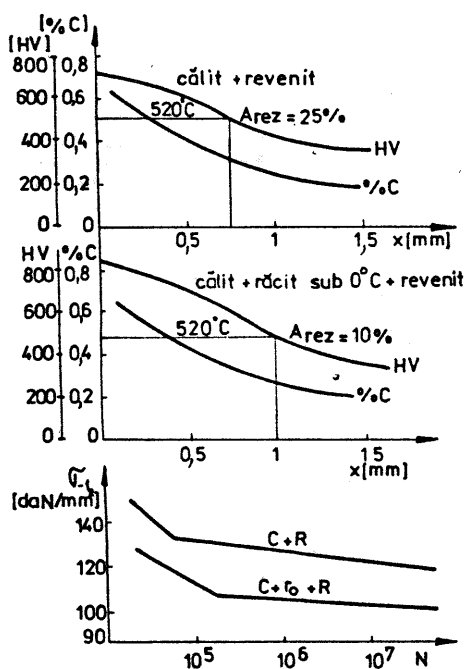


Fig. 14.31. Influența tratamentului de călire și răcire sub 0°C asupra durității și rezistenței la oboseală a stratului cementat.

Pentru îmbunătățirea proprietăților, călirea simplă de strat se continuă cu răcirea la temperaturi sub 0°C ($-70\dots-100^{\circ}\text{C}$). Prin acest tratament, rezistența la oboseală a stratului crește foarte mult, deoarece se introduc tensiuni de compresie, duritatea și rezistența la uzare cresc de asemenea (fig. 14.31).

Toate variantele de călire se continuă cu revenire joasă la $150\dots180^{\circ}\text{C}$, pentru oțelurile carbon, și, la $160\dots210^{\circ}\text{C}$ pentru oțelurile aliate, în scopul detensionării și când duritatea stratului scade cu $1\dots4$ HRC.

14.7.2. NITRURAREA

Nitrurarea sau cementarea cu azot este tratamentul termochimic care realizează îmbogățirea cu azot a straturilor superficiale ale piesei, având ca scop durificarea superficială pentru creșterea rezistenței la uzare, la oboseală de contact (nitrurarea dură) sau a rezistenței la coroziune (nitrurare anticorosivă). Se realizează prin încălzirea pieselor la temperaturi sub punctul critic A_{c1} ($500\dots600^{\circ}\text{C}$), într-un mediu gazos (de regulă, NH_3), capabil să pună în libertate azot atomic activ care este absorbit și difuzat în interiorul piesei după reacția: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N} + 3/2 \text{H}_2$. În raport cu stratul carburat, stratul nitrurat prezintă grosime mai mică, dar duritate mai mare. Nitrurarea este un tratament final și, întrucât se face la temperaturi joase ($500\dots600^{\circ}\text{C}$) nu se produc deformații. Inconveniente sunt legate de durata mare $40\dots10$ h, din cauza vitezei mici de difuzie a azotului.

Se supun nitrurării aliaje Fe-C (oțeluri și fonte), însă pentru obținerea unor straturi aderente deosebit de dure ($\text{HV} = 1200$) și stabile la cald peste 400°C , se utilizează oțeluri aliate speciale destinate nitrurării dure, de exemplu 39MoAlCr15 (0,7...1,1% Al; 1,35...1,65% Cr; 0,3...0,5% Mo), care formează cu azotul nitruuri proprii sau complexe (VN , Cr_2N , N , AlN , Mo_2N) foarte dure și stabile într-o masă de ferită aliată, saturată în azot.

Pentru nitrurare, oțelul se tratează termic anterior prin îmbunătățire (călire la $900\dots950^{\circ}\text{C}$ în ulei, urmată de revenire la $600\dots675^{\circ}\text{C}$), rezultând o structură sorbitică, care se va păstra în miezul piesei. Structura stratului nitrurat cuprinde un strat alb compact de nitruuri (foarte dur), iar în zona de difuzie o rețea de nitruuri aciculare pe fond de ferită aliată cu azot. Formarea stratului compact de nitruuri la saturarea cu azot este însoțită de creștere de volum specific care determină în strat tensiuni de compresiune favorabile rezistenței la oboseală a piesei.

Nitrurarea în plasmă ionică este un procedeu mai recent care accelerează procesul de $2\dots3$ ori. Piesa care trebuie nitrurată se leagă de catodul unui generator de curent continuu de $1000\dots1500$ V. Anodul este însăși incinta instalației. La o presiune în spațiul de lucru de $1\dots10$ mm Hg în gazul rarefiat,

are loc o descărcare electrică anormală prin care se produce ionizarea lui. Moleculele și atomii de gaz ionizați, puternic accelerați de câmpul electrostatic, lovesc catodul, adică piesa. Energia cinetică a particulei ionizate este parțial utilizată pentru pătrunderea ei în rețeaua oțelului, iar restul se transformă în căldură. Mediul gazos rarefiat este azotul sau amoniacul care prin disociere formează ioni de azot activi; efectul ionizării gazului prin descărcare luminescentă produce nitrurarea piesei legată la catod. Procedul nu utilizează nici o sursă de căldură exterioară.

14.7.3. CARBONITRURAREA ȘI CIANIZAREA

Carbonitrurarea și cianizarea sunt procedee de tratament termochimic pentru îmbogățirea simultană cu carbon și azot a stratului superficial al pieselor prin încălzire în mediu gazos (carbonitrurare) sau în mediu lichid (cianizare), în scopul creșterii durității, a rezistenței la uzare, la oboseală și la coroziune a pieselor din oțel sau fontă.

Carbonitrurarea se realizează în atmosferă gazoasă carburantă în care se adaugă amoniac. Se efectuează de regulă la temperatură înaltă de 770...900° C (frecvent între 830 și 860° C), iar durata depinde de grosimea stratului. Amestecul gazos este format de regulă din 70...90% endogaz, 2...20% CH₄ și 2,5...10% NH₃, proporțiile se stabilesc în funcție de marca oțelului, de temperatura și durata procesului. În prezența azotului, difuzia carbonului este accelerată, fapt pentru care viteza de carbonitrurare este superioară celei de carburare, iar timpul, mai mic.

Cianizarea este procesul de îmbogățire concomitentă cu carbon și azot a stratului superficial și se poate realiza la temperaturi înalte între 900 și 950° C, urmat de o dublă călire; cianizare la temperaturi medii între 750 și 870° C, urmată de obicei de călire direct din baie și cianizare la temperaturi joase între 520 și 580° C, care se aplică în general sculelor din oțel rapid, în scopul obținerii unei rezistențe mari la uzare. Scăderea temperaturii la cianizare conduce la îmbogățirea stratului superficial în azot și invers creșterea temperaturii conduce la îmbogățirea stratului preponderent cu carbon. Se obțin grosimi de strat cuprinse între 0,04 și 0,7 mm.

14.7.4. SULFIZAREA ȘI SULFOCIANIZAREA

Sulfizarea este tratamentul termochimic de îmbogățire cu sulf a stratului superficial al pieselor de oțel și fontelor în scopul creșterii rezistenței la uzare și gripare și rezistenței la oboseală. Se realizează prin încălzirea pieselor la temperaturi medii de 540...570° C, temperaturi joase de 170...200° C sau

sulfizare electrolitică la 96...98° C. Încălzirea se face într-un mediu capabil să pună în libertate sulf atomic activ, de exemplu, amestecul de sulfizol (94% FeS, 3% NH₄Cl) și 3% grafit pentru sulfizare în mediu solid cu încălzire la 540... 560° C. Durata sulfizării este de 2...3 h, pentru o adâncime de 0,3 mm.

Sulfocianizarea este tratamentul termochimic de îmbogățire simultană cu sulf, azot și carbon a stratului superficial al pieselor din oțel, prin încălzirea acestora la o temperatură cuprinsă între 570 și 600° C în medii lichide (băi de săruri), capabile să cedeze carbon, azot și sulf sub formă activă. De exemplu, se poate efectua prin încălzire la 550...580° C, timp de 1...3 h în săruri topite formate din 75% K₄Fe(CN)₆, 12% Na₂S₂O₃, 13% NaOH, după care urmează răcirea în aer până la 100...200° C, spălarea în apă caldă și introducerea în baie de ulei la 120...130° C. Durata procesului este de 1,5...2 h pentru grosimi ale stratului de 0,05...0,15 mm. Se aplică pentru creșterea rezistenței la uzare, la gripare, la oboseală.

14.7.5. METALIZAREA PRIN DIFUZIE

Metalizarea prin difuzie este tratamentul termochimic de saturare a straturilor superficiale ale pieselor din oțel și fontă prin difuzie de metale (Al, Cr, Zn) sau semimetale (B, Si) până la concentrații mari pentru a conferi pieselor proprietăți superioare de rezistență la coroziune în acizi, în apă, în apă de ploaie și rezistență la oxidare la cald, proprietăți electrice, termice sau mecanice (rezistență la uzare, la oboseală, duritate și aspect decorativ).

Elementul difuzant poate proveni din medii gazoase, lichide sau solide.

Aluminizarea în mediu solid se face prin încălzirea pieselor la 950...1050° C, în cutii închise, care conțin amestecuri de pulberi de aluminiu 50%, oxid de aluminiu (alumină) 49...49,5% și clorură de amoniu (NH₄Cl) 0,5...1%. Aluminizarea în băi de aluminiu topit se face la 750...800° C într-o topitură formată din 92...94% Al și 6...8% Fe, cu o menținere de 45...90 min. pentru un strat de 1 mm grosime ce conține 40...50% Al. În final, se aplică recoacerea de difuzie la 900...1100° C, timp de 3...4 h, când aluminiul difuzează spre interior, micșorând astfel concentrația în strat (10...15% Al) și fragilitatea stratului.

Aluminizarea în mediu gazos constă în introducerea pieselor din oțel acoperite cu pulbere de feroaluminiu într-o incintă prin care trece un curent de clor sau HCl, la temperaturi de 980...1000° C, timp de 2 h, când se obține o adâncime a stratului de difuzie de 0,4...0,45 mm.

Aluminizarea prin pulverizare constă în depunerea aluminiului pe suprafața pieselor cu ajutorul unor aparate de metalizare, în straturi de 0,3... 0,4 mm, apoi prin recoacere de difuzie la 900...950° C, timp de 3...4 h, când se obține un strat de difuzie de 0,5...1 mm.

Aluminizarea electrolitică constă în depunerea aluminiului pe suprafața pieselor din oțel și difuzia sa pe o anumită adâncime, utilizând o baie de electro-liză care conține clorură de aluminiu și clorură de sodiu, la temperatura de 700...800° C, prin care trece un curent cu densitatea de 0,5 A/dm², la tensiune de 15 V.

Structura straturilor, în urma aluminizării, constă dintr-o soluție solidă de ferită aliată cu aluminiu, bogată în Fe₃Al, Fe₂Al, Fe₂Al₃, Al₄C₃ etc.

Cromizarea reprezintă tratamentul termochimic de îmbogățire cu crom a straturilor superficiale ale pieselor din oțel cu puțin carbon și fontă, prin încălzirea lor într-un mediu capabil să cedeze atomi activi de crom, în scopul creșterii rezistenței la coroziune și oxidare la temperaturi înalte, al creșterii durtății și rezistenței la uzare.

Cromizarea se face în mediu solid la 900...1050° C în cutii care conțin un amestec de pulberi format din 50% Cr sau ferocrom 47% Al₂O₃, 3% NH₄Cl, un timp de 1...1,5 h. De asemenea, cromizarea se face în mediu gazos la circa 1000° C, în cutii cu crom și ferocrom, peste care se trece un curent gazos de HCl + H₂, timp de 4...12 h pentru o grosime de 0,05... 0,15 mm. Cromizarea se poate realiza și în medii lichide care conțin 60% clorură de bariu, 20% clorură de sodiu și 20% clorură de crom, la 900 - 950° C, timp de 2...3 ore.

Structura stratului constă din ferită aliată cu crom (40...60% Cr) și carburi de tipul Cr₇C₃ și (FeCr)₇C₃.

După cromizare se obțin durtăți foarte mari de 900...950 HV în oțelurile cu puțin carbon și de 1 800 HV în oțelurile cu mult carbon. Fragilitatea stratului cromizat crește o dată cu creșterea conținutului de carbon din oțel.

După cromizare, se pot aplica diverse tratamente termice, în funcție de proprietățile mecanice ale stratului și miezului pieselor.

Straturile cromizate rezistă la oxidare până la temperaturi de 800° C. De asemenea, au rezistență mare la coroziune în soluții apoase de acid clorhidric 20% și acid azotic 30...50%.

Cromizarea se aplică cu succes pieselor, cum sunt: burghie, supape de compresoare, pile, arbori, bușe etc.

Silicizarea este un proces de îmbogățire în siliciu a straturilor superficiale ale pieselor din oțeluri și fonte, în scopul creșterii rezistenței la coroziune, la uzare și oxidare, prin încălzirea acestora la temperaturi de peste 1000° C, timp de 4...10 h, în medii capabile să elibereze siliciu atomic.

Stratul silicizat este fragil și nu se poate așchia decât cu pulberi abrazive (polizare, rectificare, șlefuire etc.). Este anticoroziv în acid azotic, acid sulfuric, în apa de mare și nu oxidează până la 700 - 750° C.

Silicizarea în mediu solid constă din încălzirea pieselor împachetate în cutii care conțin 75% ferosiliciu, 20% caolin sau Al₂O₃ și 55% clorură de amoniu.

După mențineri la 1100° C, timp de 5...6 h, se obține un strat silicizat de 0,5...1 mm, ce conține 12...13% Si.

Silicizarea în gaze este mai răspândită și constă în trecerea unui curent de clor, la temperaturi de 950 - 1050° C, peste piesele din oțel sau fontă acoperite cu o pulbere de ferosiliciu sau carbură de siliciu. După silicizare, piesele se răcesc în mediul de lucru până la 100...200° C apoi în aer liber. Structura stratului silicizat este formată din ferită aliată cu siliciu (14...15% Si). Uneori, la exterior se formează un strat subțire care conține Fe₃Si. În timpul difuziei siliciului în structură, carbonul este împins spre miezul piesei.

Stratul silicizat are o duritate relativ mică (250 - 300 HV), este fragil, însă are o rezistență mare la uzare, coroziune și oxidare.

Silicizarea se aplică pieselor ce lucrează în medii corozive și la temperaturi înalte: rotoare de pompă, scaune de supape, cămăși de cilindri la motoare cu ardere internă etc.

Borizarea este tratamentul termochimic care constă în saturarea stratului superficial cu bor al pieselor din oțel cu conținut mediu sau mic de carbon, în scopul creșterii durității, rezistenței la uzare și refractarității lor. În mod curent, borizarea se face în mediu lichid sau gazos. În ultimul timp, se aplică și borizarea ionică (în plasmă).

Borizarea în mediu lichid, utilizează un amestec de borax topit (60%) și carbură de bor (40%).

Temperatura de lucru este de 1000...1100° C, iar durata de 4...15 h. Acești parametri permit obținerea unor straturi borizate de 0,2...0,8 mm. Baia este vâscoasă și își micșorează rapid activitatea.

Borizarea în gaze este mai larg răspândită și constă în încălzirea pieselor la 850° C, un timp de 3...6 h, în atmosferă formată din BCl₃ și hidrogen în proporție de 5:100. Se obțin adâncimi de difuzie a borului de 0,1-0,2 mm.

Structura stratului borizat conține ferită aliată cu bor și boruri de tipul Fe₂B și FeB, aciculare și foarte dure.

După borizare, se aplică călire urmată de revenire joasă. Tratamentului termochimic de borizare i se supun, în general, sculele de deformare plastică la cald: filiere, matrițe, dornuri, buçe etc.

În practică, se mai întâlnesc: borosilicizarea, care constă în încălzirea pieselor la 1000...1050° C, în amestec de carbură de bor (84%), borax (16%), la care se adaugă siliciu cristalin (95%) și clorură de amoniu (5%); și boroaluminizarea, care folosește pulbere de ferobor obținută prin aluminotermie (cu 14,7% B și 15,2% Al) ce acoperă piesele, peste care se trece un curent de HCl la temperatura de 1000° C, timp de 3...5 h pentru obținerea unui strat de 0,3mm.

Scherardizarea sau difuzia zincului constă în încălzirea pieselor din oțel și fontă în praf de zinc sau într-un amestec de 75...89% Zn și 11...25% ZnO, timp de o oră pentru un strat de 0,02 mm. Se aplică în scopul creșterii rezistenței la coroziune în gaze fierbinți care conțin hidrogen sulfurat.

14.8. TRATAMENTE TERMOMAGNETICE

Acest tip de tratament termic constă în suprapunerea unui câmp magnetic de până la 400 de Oe peste răcirea de la tratamentele de călire ale oțelurilor. Prezența câmpului magnetic influențează puternic transformările de fază, în special când în material există o fază feromagnetică. Influența se manifestă prin modificarea temperaturilor de transformare, a energiei de transformare a vitezei de transformare, cu efect pozitiv asupra caracteristicilor fizico-mecanice.

Câmpul magnetic produce texturarea magnetică a materialului prin mecanismul deformării plastice cauzate de tensiunile magnetostrictive.

Câmpul magnetic modifică proprietățile care depind de structura cristalină (sensibile structural) sau de starea tensională, prin acțiunea de variație a dimensiunilor corpului feromagnetic prin magnetostricțiune. Magnetostricțiunea (variația formei și dimensiunilor corpului în timpul magnetizării) fierului are un caracter specific, fiind pozitivă în câmpuri slabe și negativă în câmpuri puternice.

Răcind oțelurile în câmp magnetic, sub punctul Curie, apare o magnetostricțiune (deformație) spontană, care conduce la apariția unor oscilații mecanice, care modifică condițiile germinării martensitei, crescând viteza de germinare.

La călirea oțelurilor în câmp magnetic, din austenita paramagnetică se formează o martensită feromagnetică fină și în cantitate sporită. Formarea martensitei în câmp magnetic începe de la temperaturi mai mari, punctul M_s fiind mai înalt.

Cercetările au evidențiat creșterea considerabilă a proprietăților de rezistență, îmbunătățirea tenacității, creșterea călibilității (adâncimii de pătrundere a călirii) și micșorarea fragilității pieselor tratate prin călire în câmp magnetic.

Suprapunerea unui câmp magnetic alternativ peste tratamentul termomecanic la temperaturi joase, destabilizează austenita și astfel mărește gradul de transformare, a acesteia în martensită. Dacă oțelurile cu punct martensitic M_s , apropiat de temperatura ambiantă sau chiar mai jos se deformează plastic în stare austenitică la 200...300°C, apoi se răcesc la temperaturi sub 0°C în câmp magnetic alternativ, limita de curgere crește cu 90%, iar rezistența la rupere cu 80...85%, atingând valori de 2 500...3 000 N/mm².

14.9. TRATAMENTE TERMOULTRASONICE

Ultrasunetele de mare energie cu intensități care depășesc $0,1 \text{ W/cm}^2$ interacționează în mod activ cu materia producând efecte permanente și utile în toate stările de agregare, constituind un catalizator al tuturor transformărilor și reacțiilor care au loc.

Suprapunerea oscilațiilor ultrasonore peste operația de răcire la călirea oțelurilor acționează atât asupra mediului de răcire, micșorând calefacția și măbind capacitatea de călire, cât și asupra transformărilor structurale din masa oțelului, măbind viteza de germinare, finisând structura martensitică și micșorând cantitatea de austenită reziduală.

Creșterea uniformității structurale, finisarea grăunților de martensită și creșterea gradului de transformare a austenitei în martensită are repercursiuni favorabile asupra proprietăților de exploatare asupra durabilității sculelor și asupra fiabilității organelor de mașini.

Modificările produse în cinetica transformărilor de fază în stare solidă (la călirea martensitică) de către câmpul ultrasonor își are cauzele în fenomenele de dilatare-compresie scesive la propagarea undelor ultrasonice în masa de oțel.

Cercetări de dată recentă evidențiază faptul că prin aplicarea unui câmp ultrasonor cu puterea de $50 \dots 100 \text{ W}$ la o frecvență de 22 kHz , la călirea oțelului de rulmenți RUL 1, se produc creșteri ale durității de $3 \dots 4 \text{ HRC}$, scăderea cantității de austenită reziduală de la $10,5$ la $8,2\%$, creșterea rezilienței de la $1,01$ la $1,69 \text{ daJ/cm}^2$ și favorizează separarea carburilor Cr_{23}C_6 în structura oțelului.

De asemenea, prin aplicarea ultrasunetelor de putere mare $50 \dots 300 \text{ W}$ la revenirea oțelurilor rapide se obțin însemnate creșteri de duritate care au efect favorabil asupra durabilității sculelor.

14.10. PARTICULARITĂȚILE TRATAMENTELOR TERMICE APLICATE OȚELURILOR ALIATE

Oțelurile aliate, în funcție de natura și cantitatea elementelor de aliere, se vor comporta asemănător sau total diferit la tratamentele termice, comparativ cu oțelurile carbon.

Încălzirea oțelurilor aliate în vederea recoacerii sau călirii se face cu viteză mică sau în trepte. Cu cât oțelul conține mai multe elemente de aliere și în cantitate mai mare, conductivitatea lor termică scade și la încălzire apar în secțiune diferențe mari de temperatură care duc la formarea de tensiuni termice și la apariția deformațiilor sau fisurilor. Încălzirea cu viteză mică pentru oțelurile slab și mediu aliate sau în trepte pentru oțelurile bogat aliate asigură încălzirea lentă și uniformă a pieselor în toată secțiunea, eliminând astfel pericolul formării tensiunilor termice. În domeniul temperaturilor înalte, când oțelurile se află în stare plastică, viteza de încălzire poate fi mărită.

Temperatura de încălzire la tratamentele termice care necesită transformări de fază, pentru oțelurile aliate se află cu 50...250° C peste punctul critic A_{c3} .

La oțelurile aliate cu elemente care formează carburi, durata de menținere la temperatura de încălzire este mai mare cu 20...30% față de oțelurile nealiate, trebuind să asigure un anumit grad de omogenizare a austenitei, deci să asigure dizolvarea parțială a carburilor în austenită.

La recoacere, oțelurile aliate se răcesc numai o dată cu cuptorul.

În vederea călirii, oțelurile aliate se răcesc cu viteză mai redusă, în ulei sau chiar în aer, deoarece stabilitatea austenitei subrăcite este mare, iar viteza critică de călire este mult mai mică decât la oțelurile carbon.

Parametrii tehnologici de revenire trebuie să asigure transformările structurale ale martensitei și să evite pe cât posibil fenomenul de fragilitate de revenire.

În general, oțelurile slab aliate se comportă în timpul tratamentelor termice ca și oțelurile carbon obișnuite, în timp ce oțelurile bogat aliate se comportă într-un mod cu totul diferit.

Astfel, oțelurile austenitice bogat aliate cu Ni și Mn și oțelurile feritice bogat aliate cu Si, Cr, W, Al cu puțin carbon nu pot fi tratate termic (călire și revenire), deoarece la acestea transformarea feritei în austenită lipsește. Modificarea proprietăților la aceste oțeluri nu poate fi realizată decât prin tratamente termomecanice care conțin deformare plastică cu ecruisare urmată de recoacere de recristalizare prin care se pot obține grăunți cu dimensiuni mici.

Când în astfel de oțeluri bogat aliate (feritice sau austenitice) se formează carburi, este posibilă o durificare prin precipitare (călire de punere în soluție urmată de îmbătrânire).

Astfel, aceste oțeluri, în urma unei răciri bruște, vor conține soluții solide α sau γ suprasaturate, moi și plastice, din care prin încălzire ulterioară vor precipita faze carburice coerente cu matricea, care vor determina durificarea lor prin precipitare (de exemplu, oțelurile Maraging).

Oțelurile cu mult carbon bogat aliate cu Cr, V, W, Mo, Ti etc. din clasa oțelurilor rapide, datorită prezenței unei cantități mari de carburi în structura lor, se comportă total diferit în timpul transformărilor în stare solidă.

Austenitizarea acestor oțeluri are loc prin încălzire cu viteze foarte mici până la temperaturi de 550° C, apoi cu viteze mai mari până la temperaturi de 900...950° C și în final prin încălziri cu viteză mare până la 1100...1300° C cu scopul obținerii unei austenite cât mai omogene (dizolvării unei cantități cât mai mari de carburi în austenită).

Încălzirea cu viteză redusă în domeniul temperaturilor sub 550° C este impusă de pericolul apariției tensiunilor interne de valori mari și a fisurilor cauzate de conductibilitate termică redusă a acestor oțeluri. În timp ce straturile

exterioare ale acestor oțeluri s-au încălzit și deci s-au dilatat, straturile interioare sunt reci și se opun dilatării straturilor exterioare, iar ca rezultat se nasc tensiuni termice care pot duce la deformări și fisurări ale pieselor.

Încălzirea la temperaturi înalte a acestor oțeluri în scopul austenitizării este posibilă deoarece, ele sunt aliate cu elemente care formează carburi stabile ce se comportă ca bariere mecanice, împiedicând apariția supraîncălzirii.

Transformarea martensitică la aceste oțeluri are loc incomplet și la viteze mici de răcire (în aer liber sau ulei). În urma călirii la 20°C în aceste oțeluri bogat aliate rămâne netransformată o cantitate de 18...60% austenită, care înrăutățește caracteristicile oțelurilor. Austenita aliată fiind foarte stabilă se va transforma greu în martensită.

Eliminarea sau micșorarea acestei importante cantități de austenită reziduală este posibilă fie prin aplicarea unui număr de 3...4 reveniri la temperaturi de $560\text{...}600^{\circ}\text{C}$ (metodă clasică și neeficientă), fie prin înserarea unei răciri la temperaturi negative ($-70\text{...}-80^{\circ}\text{C}$) între călirea în ulei și revenire (linia punct) sau între două reveniri (linia punctată) (fig. 14.32).

Efectul ultimelor două metode constă în micșorarea la minimum (0,5...2%) a austenitei reziduale, în reducerile însemnate de consum de energie care au drept consecință creșterea durabilității sculelor și a productivității muncii.

În scopul micșorării cantității de austenită reziduală, nu se recomandă,

pentru scule cu formă complexă, cu treceri bruște de la o secțiune la alta din aceste oțeluri, continuarea călirii în ulei cu răcire la temperaturi negative, deoarece tensiunile suplimentare introduse de răcirea la temperaturi sub 0°C , suprapuse peste cele de la călirea în ulei pot determina fisurarea sculelor.

Prin încălzirea oțelurilor bogat aliate, cu mult carbon după călire, până la temperaturi de 600°C , din austenita bogat aliată se separă carburi, iar austenita mai săracă în elemente de aliere (sensibilizată) la răcirea de la revenire va trece parțial în martensită, fenomen cunoscut sub denumirea de călire secundară.

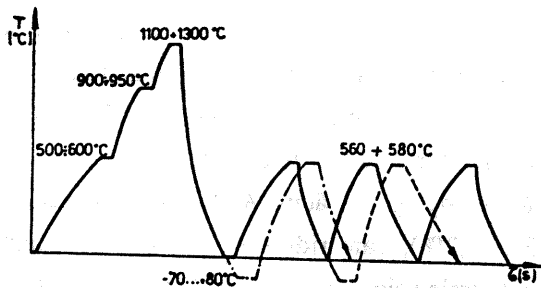


Fig. 14.32. Diagrama de tratament termic secundar a oțelurilor rapide.

14.11. INFLUENȚA TRATAMENTELOR TERMICE ASUPRA STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR FONTELOR

14.11.1. TRANSFORMĂRI STRUCTURALE LA TRATAMENTELE TERMICE ALE FONTELOR

Fontele folosite în construcția de mașini sunt fonte albe sau fonte cenușii.

Tratamentul termic specific aplicat fontelor albe este recoacerea de maleabilizare pentru obținerea fontelor maleabile.

La fontele cenușii, se aplică aceleași tratamente termice aplicate oțelurilor hipereutectoide sau eutectoide, deoarece afectează numai structura masei metalice de bază, feritică, ferito-perlitică sau perlitică. Ca urmare, se poate accepta existența unor puncte critice de transformare ale masei metalice de bază similare oțelurilor hipereutectoide sau eutectoide în raport cu care se desfășoară transformările structurale la încălzirea și răcirea fontelor și se stabilesc regimurile de tratament termic.

Temperatura critică de transformare A_1 este comună tuturor fontelor, orizontala $P'S'K'$ fiind deplasată în sistemul stabil Fe - grafit de la 727°C la 738°C , la care începe austenitizarea perlitei. Se va ține seama însă de influența suplimentară a siliciului și manganului asupra punctului critic A_1 care se dublează în sistemul ternar Fe-C-Si într-un interval de temperaturi critice de început (start) de transformare A_{1s} și sfârșit de transformare (finish) A_{1f} (la încălzire A_{c1} și la răcire A_{r1}). Astfel, pentru fonte cu conținut mare de siliciu (2,3... 3,2%), care ridică A_1 și redus de mangan (0,35...0,62%) se recomandă următoarele relații de calcul al temperaturii A_1 :

$$A_{c1s} = 758 + (30,6 - 12,5\%Mn) (\text{Si} - 0,6) \quad [^\circ\text{C}];$$

$$A_{c1f} = 758 + (38,7 - 12,5\%Mn) (\text{Si} - 0,6) \quad [^\circ\text{C}];$$

$$A_{r1c} = 740 + (60,0 - 33,3\%Mn) (\text{Si} - 1,6) \quad [^\circ\text{C}];$$

$$A_{r1f} = 708 + (38,3 - 33,3\%Mn) (\text{Si} - 1,6) \quad [^\circ\text{C}].$$

Peste temperaturile A_{c1f} respectiv A_{r1s} toate fontele conțin austenită și grafit.

La menținerea îndelungată în domeniul austenitic este posibilă dizolvarea și difuzia unei părți suplimentare din carbonul în stare de grafit considerat „rezervor de carbon“ în fier. Astfel, austenita îmbogățită în carbon de la C_{mb1} la C_{mb2} (fig. 14.33, a) va determina la răcire lentă creșterea procentului de perlită (procesul de perlitizare care are loc la normalizare).

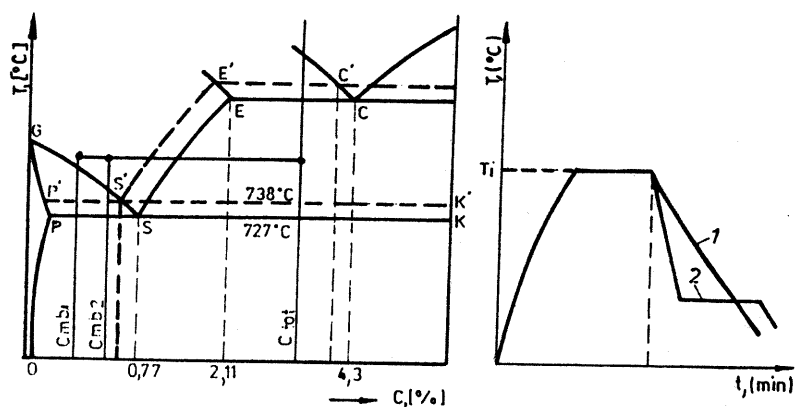


Fig.14.33. Normalizarea fontelor cenușii.

La o răcire continuă din domeniul austenitic, în funcție de viteza de răcire (fig. 14.33, b), pot rezulta în masa de bază următorii constituenți: ferită și perlită cu durități între 120 și 220 HB, cu diferite grade de dispersii (lamelară, sorbitică) la răcirea lentă sau martensită însoțită de cantități mari de austenită reziduală la răcirea energetică (călire). Martensita poate conferi durități de 45...50 HRC, ceea ce determină rezistență mare la uzare prin frecare abrazivă sau la presiuni specifice mari. La o răcire cu menținere izotermă (curba 2 din figura 14.33, b) în intervalul 350...250° C rezultă bainită inferioară, iar în intervalul 650...375° C rezultă bainita superioară. Bainitele au duritate mare (40...50) HRC, conferind rezistență la uzură prin frecare la presiuni specifice medii și rezistență la oboseală.

14.11.2. INFLUENȚA TRATAMENTULUI TERMIC ASUPRA STRUCTURII FONTELOR CU GRAFIT LAMELAR

Tratamentele termice aplicate fontelor cu grafit lamelar se clasifică în funcție de scopul urmărit.

Normalizarea constă în încălzirea pieselor între 850 și 950° C, cu menținerea timp de 1...3 h pentru fiecare 25 mm grosime de perete, urmată de răcirea în aer liniștit sau aer comprimat cu o viteză de 50...100° C/min. Normalizarea urmărește perlitizarea masei metalice de bază, în scopul aplicării ulterioare a tratamentului de călire.

Recoacere de detensionare care constă într-o încălzire a pieselor cu o viteză mică de circa 50° C/h până la 500...600° C pentru fonte nealiate și de 550...650° C pentru fonte aliate, cu o menținere de 2...24 h la această temperatură, urmată de o răcire lentă cu $v < 50^{\circ} \text{C/h}$, până la aproximativ 150° C, apoi în aer.

Recoacerea pentru grafitizare urmărește descompunerea cementitei libere în ferită și grafit. Cementita liberă determină fragilitate și prelucrabilitate dificilă prin așchiere. Recoacerea grafitizantă constă în încălzirea pieselor cu viteză de 80...120° C/h, la temperaturi de 800...950° C, în funcție de grosimea pereților piesei. Durata de menținere depinde de cantitatea de cementită liberă și se adoptă de obicei de 1...2 h pentru fiecare 25 mm grosime de perete. Răcirea se face în cuptor până la 350° C și apoi în aer.

Recoacere pentru feritizare urmărește obținerea fontelor cenușii feritice. Este o variantă a recoacerii pentru grafitizare întrucât urmărește de asemenea tot descompunerea cementitei, atât a celei libere (eliminarea zonelor dure), cât și a cementitei din perlită, astfel încât să crească proporția de ferită din structura masei de bază. Se recomandă temperatura de austenitizare de 900...950° C, când se descompune cementita liberă (primul stadiu de grafitizare). Regimul de răcire care se aplică de la această temperatură asigură cel de-al doilea stadiu de grafitizare și anume răcirea lentă ($v_{răc} < 55^\circ \text{C/h}$) a pieselor în intervalul eutectoid ($A_{r1s} \dots A_{r1p}$) urmată de menținerea timp de 2 h la 700° C, cu răcire în aer care determină descompunerea austenitei ($A_{0,68} \rightarrow F_{\alpha 0,0218} + \text{grafit}$) și a cementitei secundare ($\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{grafit}$). Rezultă o structură total feritică. Dacă răcirea se face în aer cu viteză de răcire mai mare, se obține transformarea eutectoidă ($A \rightarrow F_{\alpha} + \text{Fe}_3\text{C}$) și rezultă o structură perlitică cu grafit.

Călirea constă în încălzirea pieselor din fontă la temperaturi cuprinse între 850 și 900° C, menținerea 1 h pentru fiecare 25 mm grosime de perete, urmată de răcirea în ulei. Călibilitatea fontelor cu grafit lamelar depinde considerabil de compoziția chimică și de structura inițială înainte de călire. Se recomandă: compoziția chimică, 0,5% C legat, 2,8...3,3% C total, 1,3...2,5% Si, 0,6...1,0% Mn, max. 0,15% P și max. 0,10% S, structură curat perlitică, eutecticul fosforos trebuie să fie în cantitate cât mai mică, cât mai fin și mai uniform repartizat; grafitul lamelar să fie cât mai fin și uniform repartizat, întrucât lamelele grosolane conduc la duritate insuficientă și la fisuri.

Îmbunătățirea constă, ca și la oțel, din călire urmată de revenire înaltă.

Revenirea fontelor călite la 500...600° C urmărește descompunerea martensitei în amestecuri disperse, ferită și carburi, de tipul sorbitei, care asigură obținerea unor proprietăți de rezistență și tenacitate adecvate. Piesele călite se răcesc până la 150° C, după care se supun procesului de revenire. Exemple de piese din fontă supuse tratamentului de îmbunătățire: ghidaje de supape, cămăși de cilindru, axe cu came etc.

Călirea superficială se realizează prin încălzire cu inducție sau cu flacără. Regimul de încălzire trebuie să asigure temperatura determinată cu relația:

$$T = 730 + 28\% \text{ Si} - 25\% \text{ Mn} \quad [^\circ \text{C}]. \quad (14.2)$$

Piesa se menține un anumit timp la temperatura de călire pentru a permite trecerea în soluție a grafitului. Deoarece răcirea cu apă poate produce fisuri, se vor folosi ca medii de răcire aerul ventilat sau emulsia de apă cu ulei. Călirea superficială se face pe adâncimi de 1...5 mm.

Călirea izotermă se execută prin încălzirea pieselor din fontă la temperatura de călire martensitică, urmată de răcirea în baie de săruri cu temperatura de 225...450° C. Durata de menținere în baie este de 1 min. pentru fiecare 5 mm grosime de perete, apoi are loc răcirea în aer, după care rezultă structură bainito-perlitică cu duritate de 320...340 HB.

14.11.3. INFLUENȚA TRATAMENTELOR TERMICE ASUPRA STRUCTURII FONTELOR CU GRAFIT NODULAR

Fontele cu grafit nodular (Fgn) sunt fonte superioare cu structura masei de bază de tip perlitic, feritic sau ferito-perlitic.

Pentru obținerea unor proprietăți mecanice superioare și omogene în masa pieselor din fontă cu grafit nodular, acestea, în mod obligatoriu, se supun unor operații de tratament termic.

Recoacerea subcritică de detensionare. Piesele se încălzesc la 620...650° C, se mențin 2...8 h la această temperatură și apoi se răcesc cu viteză de 20...60° C/h (o dată cu cuptorul).

Normalizarea are ca scop îmbunătățirea caracteristicilor mecanice de rezistență și tenacitate, prin obținerea structurii total perlitice de dispersie lamelară fină. Piesele se încălzesc la 850...920° C, se mențin 1...5 h, se răcesc lent până la 720° C, apoi în aer liber.

Recoacerea grafitizantă (feritizantă) urmărește obținerea fontelor cu grafit nodular feritice și constă din încălzire la 850...950° C, menținerea de 1...5 h urmată de răcire rapidă până la 600° C, apoi o reîncălzire de 750...800° C, menținere 5...10 h, răcire lentă până la 500° C apoi în aer liber.

Îmbunătățirea se execută prin călire în ulei de la 850° C urmată de revenire la temperaturi cuprinse între 400 și 700° C.

Călire izotermă se realizează prin încălzirea pieselor la 900° C urmată de o răcire în baie de săruri cu temperatura de 400...450° C pentru durități mici și de 250...400° C pentru durități mai mari de 350...500 HB.

Călire superficială se poate realiza cu încălzire prin inducție sau cu flacăra. Temperatura de călire este între 840 și 900°, timp de 5...9 s, iar răcirea în emulsie de apă-ulei.

Înainte de călire, se practică recoacerea de feritizare pentru prelucrabilitate bună pe mașini-unelte, după care se normalizează pentru a se obține o masă de bază perlitică, necesară aplicării călirii. O altă posibilitate constă în creșterea temperaturii de călire superficială până la topire superficială pentru a trece în soluție carbonul nodular.

14.12. TRATAMENTE TERMICE DE MALEABILIZARE

Fontele maleabile sunt aliaje Fe-C cu un conținut de siliciu scăzut care solidifică sub formă de fonte albe cu structură perlitico-cementitică, structură fragilă și neprelucrabilă pe mașini-unelte. Fontele albe destinate maleabilizării au compoziție chimică de 2,2...2,8% C_{tot} max. 1,5%Si și max. 0,6%Mn, fiind deci fonte hipoeutectice. Se adaugă și unele elemente cu acțiune modificatoare (Al, Ti, Bi, Te).

Procesul de grafitizare (formarea cuiburilor de grafit) ca și formarea structurii masei de bază feritice, feritico-perlitice sau perlitice se realizează prin încălzirea lentă a pieselor mici din fontă albă, până la temperaturi de 920...950° C, menținerea de 2...25 h, urmată de răcirea dirijată în funcție de structura masei de bază.

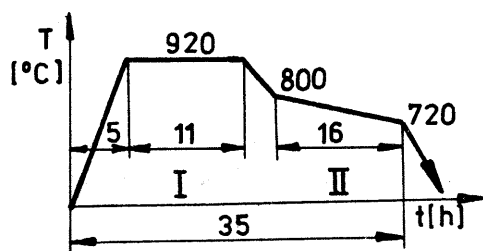


Fig. 14.34. Tratamentul de maleabilizare prin grafitizare a fontelor.

Tratamentul termic de maleabilizare a fontelor albe, de grafitizare și formare a structurii masei metalice de bază cuprinde două stadii de decompunere a cementitei: primul stadiu are loc la temperatură înaltă între 900 și 950° C pentru descompunerea cementitei (eutectică și proeutectică); al doilea stadiu are

loc la temperaturi mai joase, deasupra temperaturii eutectice, între 720 și 850° C pentru descompunerea perlitice în ferită + grafit (fig. 14.34) care reprezintă graficul de maleabilizare pentru feritizare într-un cuptor continuu a pieselor neîmpachetate.

Maleabilizarea se face într-un timp îndelungat cu mare consum energetic. Pentru reducerea duratei de maleabilizare și a consumului energetic, în ultimul timp, s-a încercat inocularea în baia lichidă a fontei cu elemente grafitizante, ca aluminiu și uneori calciu. Aceste elemente au afinitate mare pentru oxigen și trebuie să fie distribuite omogen în baia de metal topit, înainte de turnare. Efectul grafitizant al aluminiului este indirect, el fiind produs de capacitatea aluminiului de a se combina cu azotul și oxigenul, producând nitruri sau oxizi și neutralizând efectul stabilizator al carburilor și nitrurilor. Excesul de aluminiu se distribuie în masa de bază sub formă de incluziuni care formează germeni unde se aglomerează grafitul, obținându-se cuiburi. În cazul calciului, s-a constatat că acesta favorizează apariția grafitului primar în structurile brute de turnare.

Au fost întreprinse cercetări și s-a constatat influența favorabilă asupra reducerii timpului de maleabilizare, prin inocularea în baia de fontă topită înainte de turnare a fero-siliciului și silico-calciumului. A fost posibilă reducerea duratei pentru fiecare stadiu de grafitizare în jur de 15...20 h.

După grafitizare, fontele maleabile pot fi supuse unor tratamente termice de: normalizare, călire și revenire joasă, îmbunătățire, călire superficială cu regimuri specifice de încălzire – menținere – răcire, comparabile cu cele pentru fontele nodulare.

CAPITOLUL 15

MATERIALE METALICE NEFEROASE TEHNICE

În afară de aliajele fier-carbon, în tehnică, se folosesc pe scară tot mai largă metale și mai ales aliaje neferoase.

Prin materiale metalice neferoase se înțelege totalitatea materialelor metalice (metale și aliaje) cu excepția fierului și a aliajelor sale.

Materialele neferoase sunt larg folosite în industria electrotehnică, electronică, chimică, în domeniul aerospațial, în tehnica nucleară etc.

Metalele neferoase tehnice (ușor accesibile, cu fragilitate naturală scăzută) sunt: Cu; Al; Ni; Mg; Zn; Pb; Sn; Bi; Cd etc. Dintre metalele neferoase tehnice, Ni și Sn sunt metale deficitare în natură. Metalele neferoase, datorită slabelor caracteristici fizico-mecanice, se folosesc mai rar în tehnică în stare pură; se folosesc însă foarte des sub formă de aliaje neferoase, care în funcție de natura și cantitatea componentelor, au proprietăți fizico-mecanice superioare metalelor pure.

În funcție de proprietățile fizice, aliajele neferoase tehnice se pot clasifica în: aliaje ușoare și foarte ușoare (aliajele aluminiului și magneziului); aliaje grele cu punct înalt de fuziune (aliajele cuprului și nichelului); aliaje grele cu punct scăzut de fuziune (aliajele pe bază de Pb, Sn, Bi, Zn).

15.1. CUPRUL ȘI ALIAJELE DE CUPRU

Cuprul este un metal de culoare roșietică, greu ($\gamma = 8,96 \text{ kg/dm}^3$), care prezintă plasticitate, conductivitate electrică și termică mare, rezistență bună la coroziune în atmosferă, în apă de mare, în vapori supraîncălziți, în agenți organici și gaze de combustie. Nu rezistă în amoniac și hidrogen sulfurat. Cristalizează în rețea c.f.c., se topește la 1083°C și fierbe la 2310°C .

Rezistența la rupere a cuprului laminat și recopt este de $20 \dots 25 \text{ daN/mm}^2$, iar duritatea de $35 \dots 50 \text{ HB}$; prin deformare plastică la rece, cuprul se ecrusează, când rezistența la rupere și duritatea se dublează ($40 \dots 50 \text{ daN/mm}^2$ și $100 \dots 120 \text{ HB}$).

Bismutul și plumbul sunt impuritățile cele mai dăunătoare în cupru prin eutecticele ușor fuzibile periculoase pe care le formează cu acestea. Cantități foarte mici de Bi și Pb (miimi respectiv sutimi de procente) provoacă fragilitate la roșu cuprului.

Oxidul de cupru (Cu_2O) favorizează apariția fulgilor (boala hidrogenului) în cupru. Impuritățile care se dizolvă în Cu (As, P, Fe și Ni etc.) duc la micșorarea conductivității electrice, la scăderea plasticității, a densității și a temperaturii de topire.

Prezența sulfurii reduce plasticitatea, iar, în cantități mari, înrăutățește proprietățile de rezistență mecanică și la coroziune, îmbunătățind însă așchiabilitatea.

Fierul micșorează mult conductibilitatea electrică și termică, scade rezistența la coroziune și micșorează plasticitatea cuprului.

Arseniul micșorează brusc conductibilitatea electrică și termică, în schimb elimină influența negativă a Bi și O_2 și crește refractaritatea cuprului.

Beriliul micșorează puțin conductibilitatea electrică, mărește proprietățile mecanice și refractaritatea cuprului.

Fosforul micșorează mult conductibilitatea electrică și termică, însă mărește proprietățile mecanice și fluiditatea cuprului.

Cuprul prezintă proprietăți proaste de turnare (absorbând multe gaze, cuprul turnat prezintă porozități), în schimb se deformează plastic cu mare ușurință.

Structura metalografică a cuprului, este formată din grăunți poliedrici de Cu, unii maclați și insule mici globulare de Cu_2O (fig. 15.1).

Cuprul pur are largă întrebuințare în tehnică: conductoare electrice, plăci de focare, răcitoare, cazane etc.

De asemenea, se utilizează mult sub formă de aliaje de Cu: alame și bronzuri.



Fig.15.1. Microstructura cuprului deformat și recăptat.

15.1.1. ALIAJE Cu-Zn (ALAME)

Alamele tehnice sunt aliaje de Cu-Zn care conțin maximum 45% Zn; peste această concentrație a Zn, datorită prezenței constituenților foarte duri, alamele sunt foarte fragile și nu se mai întrebuințează în tehnică. Diagrama de echilibru a aliajelor Cu-Zn tehnice numite alame obișnuite (fig. 15.2) este o diagramă cu peritectice multiple: conține 5 transformări peritectice cu formare de 6 soluții solide. Alamele tehnice obișnuite, în funcție de structura de echilibru, la temperatura ambiantă, pot fi: monofazice, între 0 și 39% Zn, când sunt formate numai

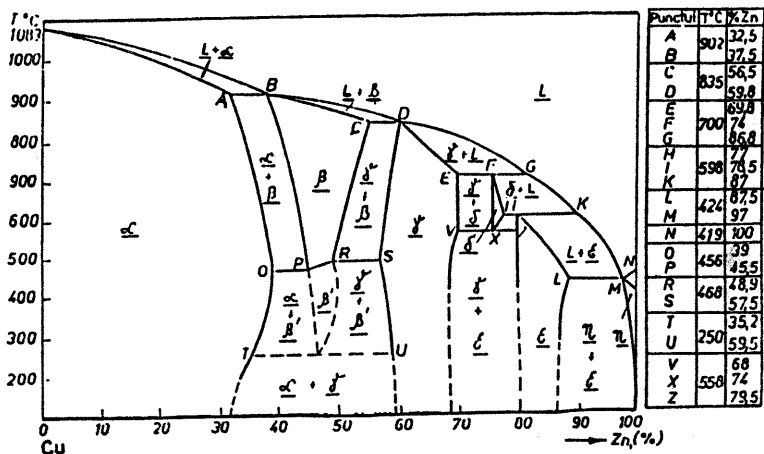


Fig. 15.2. Diagrama de echilibru Cu-Zn.

din cristalite de soluție solidă α (c.f.c.) și bifazice, între 39 și 45%, când sunt formate dintr-un amestec de cristalite de soluție solidă α și soluție solidă β (c.v.c.), pe baza compusului chimic Cu-Zn (c.v.c.). Solubilitatea zincului în cupru este constantă de 39% Zn până la temperatura de 453°, după care scade până la 32% Zn, la temperatura de 905° C, deci prezintă o solubilitate inversă.

Soluția solidă ordonată, dură și fragilă β' suportă dezordonarea atomilor la temperatura de 454° C, când prin încălzire ea trece în soluție solidă neordonată β , moale și plastică.

Celelalte faze din alame sunt soluții solide peritectice pe baza unor compuși chimici. Astfel, faza γ este soluție solidă cu rețea cubică complexă pe baza compusului Cu_5Zn_8 , iar faza ϵ este soluție solidă cu rețea hexagonală compactă pe baza compusului electronic CuZn_3 . Faza η este o soluție solidă Cu-Zn izomorfă, cu zincul, cu rețea hexagonală complexă.

Diferența de structură dintre alamele tehnice monofazice și bifazice se reflectă asupra proprietăților fizico-mecanice și tehnologice. Astfel, alamele monofazice prezintă proprietăți mecanice apropiate de ale cuprului: plasticitate mare, putând fi deformate plastic cu ușurință, atât la rece cât și la cald; rezistență la rupere, limită de curgere și duritatea sunt puțin superioare față de cele ale cuprului.

Alamele bifazice conțin faza mai dură β' , care determină creșterea durității și a rezistenței la rupere a acestor alame. Datorită plasticității reduse, alamele bifazice se prelucrează prin deformare plastică la cald (peste 500° C).

Proprietățile de turnare ale alamelor bifazice sunt în general bune.

Datorită intervalului mic de solidificare (distanța dintre curba lichidus și curba solidus este mică), alamele au tendință redusă de segregare, fluiditate bună și tendința de a forma retasuri concentrate.

Plasticitatea alamelor monofazice cu mai puțin de 30% Zn este maximă la temperatura ambiantă; ea scade în intervalul de temperaturi cuprins între 300 și 700°C, ca apoi să crească din nou. Aceste alame sunt destinate fabricării tablelor, sârmelor și pieselor cu pereți subțiri, prin tragere, extrudare și matrijare la rece.

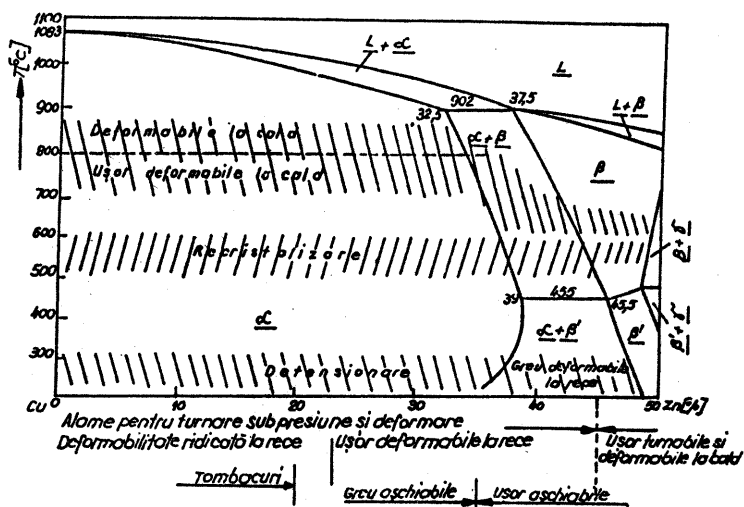


Fig.15.3. Posibilități de prelucrare a alamelor.

Posibilitățile de prelucrare a alamelor prin deformare plastică, turnare, tratamente și așchiere rezultă din figura 15.3.

Impuritățile de Pb și Bi înrăutățesc capacitatea de deformare plastică la cald a alamelor monofazice, prin eutecticele ușor fuzibile, pe care le formează cu cuprul, la limitele grăunților. În alamele bifazice (32% Zn), formațiile pe bază de plumb situate inițial la limita grăunților ajung prin recrystalizarea (reordonarea) soluției solide β' în β , în interiorul grăunților nemaifiind dăunătoare procesului de deformare la cald. În aceste alame bifazice, se admite 1...3% Pb care favorizează prelucrabilitatea prin așchiere, asigurând fărămișarea așchiilor.

Fierul peste 0,2% și fosforul peste 0,06% provoacă fragilitatea alamelor, iar arseniul sub 0,03% determină creșterea rezistenței la coroziune. Alamele cu conținut de până la 30%As se numesc tombac alb sau argint placat, fiind foarte rezistente la coroziune, în special în acizi organici.

Alamele monofazice până la 32% Zn, neprezentând transformări secundare, nu se pot trata termic; proprietățile acestor alame pot fi crescute numai prin ecrusare. Alamele cu peste 32%Zn, care prezintă variația solubilității zincului în cupru, pot fi tratate termic; prin răcirea lor rapidă din domeniul $\alpha + \beta$ se poate obține la temperatura ambiantă, în afară de echilibru, soluția solidă β pe lângă soluția solidă α . Alamele monofazice cu peste 20%Zn ecrusate corodează inter-

cristalin în atmosfere umede, producându-se fenomenul de autofisurare. Acestea trebuie în mod obligatoriu recristalizate.

Alamele cu mult cupru au culoarea galbenă-roșietică, iar pe măsura creșterii conținutului de zinc culoarea devine galbenă, apoi galben-deschis până la 39%Zn, după care culoarea devine din nou roșietică, datorită prezenței soluției solide β' .

Alamele prezintă rezistență mare la coroziune și pot fi ușor îmbinate prin sudare.

Alamele monofazice cu peste 80% Cu se numesc tombacuri.

În funcție de prelucrările la care pot fi supuse, alamele se împart în două grupe: alame deformabile și alame pentru turnătorie.

Alamele destinate deformărilor plastice sunt standardizate prin STAS 95-90, având simbolul format din simbolurile Cu și Zn, urmate de un număr care indică conținutul mediu de zinc, de exemplu: CuZn10; CuZn15; CuZn20; CuZn30; CuZn36; CuZn37.

Alamele deformabile sunt folosite pentru obținerea plăcilor de condensatoare, arcuri, șuruburi, profile, sârmă, benzi, țevi, tuburi, piese prin ștanțare, matrițare, extrudare, necesare în electrotehnică, aeronautică, construcții de mașini, aparatură electronică, în industria chimică, navală, bijuterii, instrumente muzicale de suflat etc.

Alamele pentru turnătorie sunt standardizate prin STAS 199/1-86, care se referă la alamele turnate în blocuri și prin STAS 199/2-86, care se referă la alamele turnate în piese. Există 3 mărci de alame turnate obișnuite: CuZn40PbT; CuZn33Pb2T și CuZn32Pb2T și rest Mn, Fe.

Alama CuZn40PbT turnată centrifugal se folosește pentru colivii de rulmenți, iar alama CuZn32Pb2T turnată în forme de nisip se utilizează la piese care nu sunt solicitate mecanic, cum sunt: piese de ornament, armături etc., iar alama CuZn32Pb2T este folosită pentru piese ușor solicitate mecanic.

Alamele speciale sunt aliaje Cu-Zn care conțin, adăugate în mod voit, unul sau mai multe elemente de aliere, în scopul modificării uneia sau mai multor caracteristici fizico-mecanice și tehnologice.

Staniul se adaugă până la maximum 4%, în scopul creșterii rezistenței la rupere și coroziune în apa de mare, precum și a creșterii durtății.

Manganul (maximum 4% Mn) determină creșterea rezistenței la rupere, a elasticității și a rezistenței la coroziune în apa de mare.

Aluminiul, în proporție de până la 4%, în alame provoacă creșterea durtății, a limitei de curgere, a rezistenței la coroziune și oxidare, a rezistenței la rupere, dar determină și creșterea fragilității. De asemenea, aluminiul permite obținerea de piese turnate din alame, dense și fără pori.

Fierul, în proporție de maximum 3,5%, provoacă finisarea structurii, mărește tenacitatea și așchiabilitatea alamelor.

Nichelul, în proporție de până la 14,4%, mărește rezistența la rupere, elasticitatea, alungirea și refractaritatea alamelor.

Siliciul crește rezistența la coroziune a alamelor, rezistența mecanică, proprietățile de turnare și sudabilitatea lor.

Alamele speciale sunt standardizate prin aceleași standarde ca și alamele obișnuite. Există 15 mărci de alame speciale pentru deformare: CuZn31Si; CuZn36NiAlMnFePb; CuZn38PbMn; CuZn39Ni etc., livrate sub formă de bare, țevi, profile, destinate fabricării pieselor puternic solificate mecanic și chimic: țevi pentru prese hidraulice, lagăre, colivii de rulmenți etc. Alamele destinate țevilor pentru condensatoare conțin 0,01...0,03% Sb și 0,9...1,3% Sn.

Alamele speciale destinate turnării se simbolizează astfel: CuZn40PbSnT, CuZn40Mn2AlT, CuZn38Pb2Mn2T, CuZn35Mn2FeAlNiT, CuZn40Mn3FeT și CuZn30Al5Fe3Mn2T, unde cifrele reprezintă procentul mediu de Zn și de elemente de aliere menționate înaintea lor. Alamele speciale turnate au proprietăți mecanice în funcție de procedeu de turnare: sub presiune, în cochilă sau în formă de nisip (ultimul procedeu dă proprietățile cele mai scăzute). Alamele speciale turnate sunt destinate pieselor puternic solificate mecanic, la uzură, piese ce lucrează în apă de mare: elici de vapoare, arbori, lagăre, bușe. De asemenea din categoria alamelor speciale fac parte și alamele pentru lipituri tari (brazare). Aceste alame sunt aliate cu 0,8...1,2% Sn sau 0,2...0,3% Si.

Sunt standardizate prin STAS 204-77, care cuprinde 2 mărci destinate îmbinării prin lipire a alamelor, bronzurilor și fontelor: Cu58Zn900 (50...62% Cu; 0,2...0,3% Si, maximum 0,3% Sn și maximum 0,5% Pb +Fe+Sn, restul Zn) și Cu59Zn900 (59-61%Cu; 0,2-0,3Si; 0,8-1,2% Sn; maximum 0,5% Pb+Fe+Sb, restul Zn). Alamele pentru lipit au temperatura de fuziune cuprinsă între 820 și 900° C.

15.1.2. ALIAJE CUPRU-STANIU (BRONZURI)

Bronzurile obișnuite (normale) sunt aliaje Cu-Sn, care prezintă o diagramă cu patru transformări peritectice, cu formare de șapte soluții solide, care prezintă transformări secundare bazate pe solubilitatea Sn în Cu și pe descompunerea totală a soluției solide cu formare de eutectoid.

Bronzurile obișnuite tehnice conțin maximum 25% Sn (fig. 15.4), peste această concentrație bronzurile sunt foarte fragile, datorită constituentilor foarte duri care se formează. Bronzurile obișnuite prezintă interval mare de solidificare, motiv pentru care se obțin, în urma turnării, segregării puternice și chiar aliaje în afară de echilibru. Astfel, în aliajele cu peste 5% Sn, care la echilibru sunt monofazice, apare foarte frecvent (în afară de echilibru) faza δ pe lângă soluția solidă α . În funcție de structura de echilibru, bronzurile tehnice se împart în bronzuri monofazice, formate din soluția solidă α cristalizată în rețea c.f.c., și,

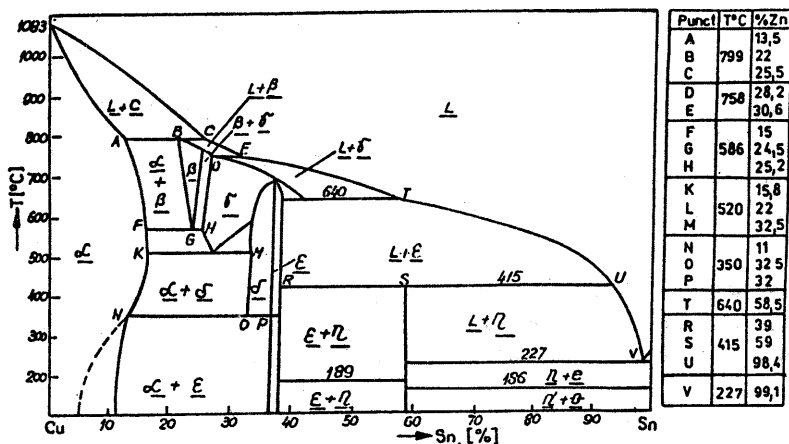


Fig. 15.4. Diagrama de echilibru Cu-Sn.

bifazice care conțin pe lângă soluția α , într-un eutectoid, soluția ε pe bază de compusul Cu_3Sn cristalizată în rețea h.c. Eutectoidul $\alpha + \varepsilon$ se obține prin descompunerea soluției solide δ formată pe baza compusului Cu_3Sn .

La temperaturi mai mari se află fazele β - soluție solidă bazată pe compusul chimic Cu_3Sn , cristalizată în rețea c.v.c. și γ - soluție solidă pe baza compusului Cu Sn cristalizată în rețea c.f.c.

Bronzurile mai conțin: fazele η care este un compus intermetalic CuSn și soluția solidă θ izomorfă CuSn .

Bronzurile monofazice care conțin sub 6% Sn se pot prelucra prin deformare plastică. Apariția eutectoidului ($\alpha + \varepsilon$) în bronzuri exclude posibilitatea deformării plastice la rece și, ca atare, aceste bronzuri se prelucrează numai prin turnare.

Bronzurile prezintă proprietăți fizice foarte bune de turnare: au fluiditate mare, o contracție redusă; în schimb, prezintă tendință de segregare foarte accentuată.

Proprietățile mecanice ale bronzurilor vor depinde de cantitatea fazelor α și δ prezente în structura lor.

Astfel, pe măsura creșterii cantității de staniu, rezistența la rupere și duritatea cresc, iar alungirea și reziliența scad (fig. 15.5).

Prezența impurităților de Bi și Al determină micșorarea rezistenței și formarea unei structuri grosolane și poroase.

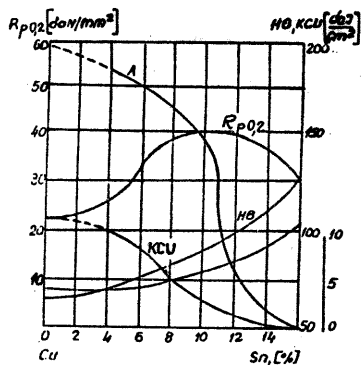


Fig. 15.5. Variația caracteristicilor mecanice ale bronzurilor cu conținutul de Sn.

Structurile sandwich pot avea aplicații în domenii obișnuite precum industria ambalajelor (cartonul ondulat), dar și în domenii de vârf reprezentate prin industriile aeronautică și aerospațială unde se folosesc piese de tipul susținătorului rotativ al elicopterului (fig. 16.16), realizat dintr-un ansamblu complex de materiale compozite.

16.3. MATERIALE METALICE AMORFE

La temperaturi și presiuni obișnuite, metalele, cu excepția mercurului, se află în stare solidă, cristalină, caracterizată prin ordine la mare distanță.

Prin topire, materialele metalice trec din structură cu ordine îndepărtată într-o structură caracterizată prin ordine apropiată, care se menține până la temperaturi ce depășesc cu 100...300 °C temperatura de topire. Continuându-se încălzirea, topiturile metalice trec în stare gazoasă ceea ce înseamnă pierderea totală a interacțiunii între particule și deci instaurarea dezordinii totale.

Teoretic vor fi două stări limită, și anume: o stare corespunzătoare unei ordini totale care se regăsește în structura cristalelor ideale, numită stare cristalină și stare de dezordine totală la gaze ideale numită stare amorfă.

Starea amorfă a materialelor metalice nu este comparabilă cu starea amorfă a gazelor, caracterizată de dezordine totală, ci este caracterizată de ordine apropiată, similară topiturilor, motiv pentru care ele se mai numesc și sticle metalice.

Un model matematic al stării amorfe a fost elaborat în anul 1971 de Bennet. Aceasta explică posibilitatea împachetării în stare amorfă a atomilor metalici, având ca punct de pornire o configurație formată din trei sfere rigide tangente la care se adaugă o a patra cu puncte de tangență pe fiecare din cele trei inițiale. În felul acesta, a apărut o configurație formată din 3999 atomi, de asemenea, sferică, denumită „roi atomic“ sau „cluster“, pe care fizica actuală nu o poate explica bine.

Dezvoltarea tehnologiei materialelor metalice amorfe începe în jurul anului 1960, în S.U.A., sub numele de „Metglas“, iar în Germania, sub numele de „Vitrovac“. Într-o concepție mai actuală, starea vitroasă se consideră ca o stare puternic subrăcită, având o simetrie la distanță mică (locală), stabilitate și rigiditate. Stabilitatea trebuie înțeleasă în sens practic mecanic și nu termodinamic.

Starea amorfă se obține la metale prin fixarea în structura solidă a aspectelor cristalografice caracteristice stării sale lichide.

Pentru a împiedica realizarea procesului de cristalizare și deci fixarea structurii stării lichide în starea solidă a metalelor, este necesar ca răcirea topiturii să se facă cel puțin cu valoarea critică a vitezei de răcire, a cărei mărime depinde de caracteristicile de difuzie și de curgere a lichidului și care se poate exprima prin relația:

Numeroase compozite laminate se pot obține prin deformarea plastică simultană a celor două metale. Lipirea se va produce sub acțiunea presiunii exercitate de cilindrii de laminare, realizându-se astfel un contact intim la nivel atomic între materialele formative.

Presiunea necesară lipirii poate fi realizată și printr-o explozie controlată, tehnologie aplicată mai ales la îmbinarea plăcilor subțiri.

Compozitele laminate cu profil simplu se pot produce și prin extruziunea concomitentă a două metale, metalul mai moale înconjurându-l pe cel mai tare. În același mod, un polimer termoplastic poate fi aplicat în jurul unui cablu conductor.

În cazul alămirii, cele două plăci ale compozitului sunt separate printr-un strat foarte subțire din aliajul de lipit. Compactizarea elementelor formative ale compozitului se va realiza în momentul încălzirii peste temperatura de topire a aliajului de lipit.

16.2.7. STRUCTURI SANDWICH

Pentru a combina rigiditatea și rezistența mecanică mari în aceeași construcție ușoară, au fost realizate structurile complexe de tip sandwich (fig. 16.15). Ele sunt formate dintr-un strat central plat, tip fagure, sau cu un profil alveolar ondulat.

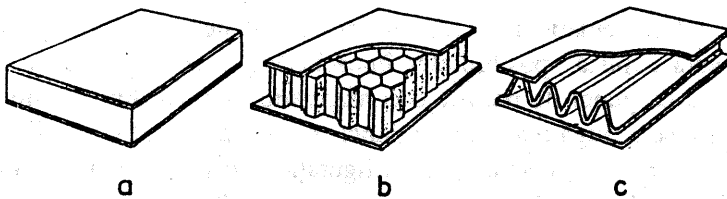


Fig. 16.15. Diverse tipuri de structuri sandwich :
a - cu strat central plat; b - tip fagure; c - profil ondulat.

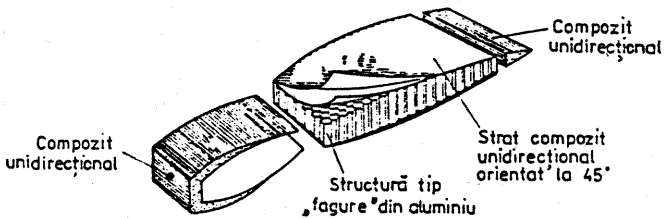


Fig. 16.16. Structura complexă a susținătorului rotativ al elicopterului.

Bronzurile obișnuite posedă rezistență la coroziune foarte bună și rezistență la uzare mare. Particulele dure de faza ϵ implantate în masa metalică relativ moale (soluția solidă α) determină un coeficient mic de frecare, capacitate bună de ungere și în consecință rezistență mare la uzare.

Bronzurile bifazice pot fi supuse tratamentului termic de călire și revenire: prin călire devin moi, iar prin revenire se durifică.

Bronzurile monofazice pot fi ecruisate, când proprietățile mecanice de rezistență cresc foarte mult.

În funcție de structura bronzurilor la temperatura ambiantă și de prelucrările la care pot fi supuse, bronzurile ca și alamele se împart în două grupe: bronzuri deformabile și bronzuri pentru turnătorie. Bronzurile deformabile au până la 10% Sn.

STAS 93-80 indică trei mărci de bronzuri laminabile notate cu CuSn6; CuSn8; CuSn4Pb4Zn4, unde cifrele înseamnă cantitatea medie de Sn, Pb sau Zn. Aceste bronzuri se livrează sub forma de bare, table, sârme, diverse profile, etc. Prezintă rezistență bună la rupere (35...50 daN/mm²), alungire mare (50...80%) și duritate bună (70...130HB). Bronzurile deformabile sunt destinate confecționării de arcuri, membrane, lamele arcuite, piese rezistente la frecare, piese rezistente la coroziune, etc.

Deoarece bronzurile deformate la rece prezintă un grad mai mare sau mai mic de ecruisare, ele posedă proprietăți mecanice foarte diferite. Simbolul bronzurilor laminate poate să aibă notat și gradul de ecruisare: m - moale; 1/2t - semitare; t - tare; ft - foarte tare.

Bronzurile pentru turnătorie conțin peste 10%Sn, sunt bifazice și posedă proprietăți excelente pentru turnare.

Bronzurile pentru turnare posedă proprietăți antifricțiune foarte bune; cu cât cantitatea de Sn este mai mare cu atât bronzul este mai dur și va suporta, ca lagăr, presiuni specifice mai mari. De asemenea, bronzurile pentru turnare au rezistență bună la coroziune, ceea ce determină utilizarea lor pentru armături. Pentru micșorarea prețului de cost al bronzurilor obișnuite (staniu fiind deficitar) este posibilă înlocuirea parțială a acestuia cu zincul sau cu plumbul, iar bronzurile respective se numesc bronzuri roșii.

STAS 197-83 indică patru mărci de bronzuri cu staniu pentru turnare, simbolizate prin CuSn14; CuSn12; CuSn10 și CuSn12Ni, unde grupul de cifre indică conținutul mediu de Sn. Aceste bronzuri au rezistență la rupere de 20 daN/mm², alungirea de 2...10% și duritate de 60...85 HB. Sunt destinate confecționării de lagăre, șuruburi melc și roți melcate puternic solicitate, axe, diverse piese pentru instalații hidraulice etc.

Același standard indică 6 mărci de bronzuri roșii CuSn10Zn2; CuSn9Zn5; CuSn6Zn4Pb4 etc., - la care o parte din Sn este înlocuit cu Zn sau Pb. Aceste bronzuri sunt mai ieftine, dar sunt mai puțin rezistente: $R=15...20\text{daN/mm}^2$;

HB=55...60; A=5...10%. Sunt destinate fabricării de armături care lucrează la presiuni mari în instalații de apă și abur, pentru lagăre de material rulant etc.

Bronzurile speciale sunt aliaje complexe care pe lângă Sn și Cu pot să conțină și alte elemente adăugate în mod voit în scopul îmbunătățirii caracteristicilor fizico-meșanice. De asemenea, tot din categoria bronzurilor speciale fac parte și aliajele binare în care Sn este înlocuit total cu alte elemente cum sunt: Al, Pb, P, Be, Si, Mn etc.

Aceste aliaje se numesc tot bronzuri, deoarece au diagrame de echilibru similare cu ale bronzurilor obișnuite (Cu-Sn) și posedă proprietăți fizico-mecanice similare. Bronzurile speciale pot avea rezistență mecanică mare (Cu-Al, Cu-Be, Cu-Si), rezistență mare la coroziune (Cu-Al, Cu-Be) sau fluiditate crescută (Cu-Si), dar valoarea cea mai redusă a contracției la turnare și rezistența cea mai mare la uzare le posedă tot bronzurile obișnuite. Adăugarea unor elemente de aliere în bronzurile Cu-Sn determină obținerea unor bronzuri speciale cu diverse proprietăți fizico-mecanice superioare.

Astfel, zincul micșorează intervalul de solidificare, mărește fluiditatea și micșorează porozitatea, însă micșorează proprietățile de antifricțiune.

Fosforul micșorează intervalul de solidificare, mărește fluiditatea, mărește rezistența la rupere (peste 0,3%P) și conferă proprietăți antifricțiune bune (peste 1%P), prin formarea constituentului dur Cu_3P .

Plumbul, având greutate specifică mare, formează segregatii zonale puternice; el apare sub formă liberă în structură. Până la 2%Pb, mărește compactitatea pieselor turnate și așchiabilitatea fără a înrăutăți proprietățile mecanice.

Nichelul, dizolvându-se în soluția solidă α , mărește duritatea și rezistența mecanică la temperaturi înalte.

Beriliul, mărește foarte mult duritatea și elasticitatea bronzurilor.

Bronzuri cu aluminiu (Cu-Al) sunt cele mai bune înlocuitoare ale bronzului cu staniu. Diagrama de echilibru a bronzurilor tehnice de aluminiu, (fig. 15.6) este asemănătoare Cu-Sn. Bronzurile tehnice de aluminiu conțin până la maxim 11%Al, peste această cantitate, bronzurile sunt foarte dure și fragile. Bronzurile cu 5...10%Al au proprietăți mecanice și tehnologice foarte bune; ele sunt aliaje monofazice; au plasticitate foarte bună, de asemenea, au fluiditate mare și formează retasură concentrată în urma turnării. Acestea au în structură soluția solidă α izomorfă cu cuprul.

Bronzurile bifazice, conțin pe lângă faza α și faza γ , care este o soluție solidă pe baza compusului $Cu_{32}Al_{19}$. Aceste faze provin din descompunerea eutectoidă a fazei β la 565° C.

Bronzurile cu aluminiu bifazice pot fi călite și revenite; prin răcire cu viteză mare se obține o structură aciculară asemănătoare oțelurilor călite. Prin tratamente termice, proprietățile mecanice pot fi îmbunătățite. Bronzurile cu

aluminii au rezistență mecanică mare, apropiată de cea a oțelurilor, și duritate mare, superioară oțelurilor; rezistența la rupere crește pe măsura creșterii cantității de aluminii de la 26 daN/mm² pentru 4% Al, la 50...60 daN/mm² pentru 10% Al.

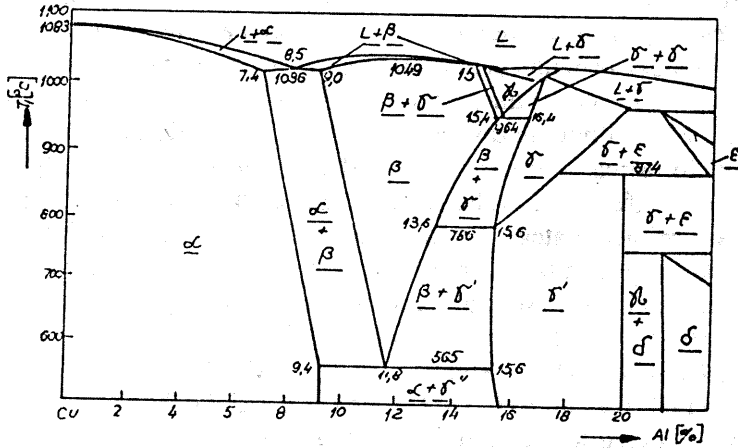


Fig. 15.6. Diagrama de echilibru Cu-Al.

Duritatea și limita de curgere a bronzurilor crește odată cu conținutul de aluminii, iar alungirea și reziliența scad (fig. 15.7).

Bronzurile cu aluminii sunt foarte rezistente la frecare și coroziune (dar nu în abur supraîncălzit), au foarte bună conductivitate termică și electrică.

Bronzurile cu aluminii au culoarea galbenă, apropiată de cea a aurului, prezentând un luciu metalic accentuat. Au sudabilitatea foarte scăzută și așchiabilitate mică.

Bronzurile cu aluminii se prelucrează prin deformare plastică de preferință la cald, între 600 și 900° C, și uneori, prin turnare în forme de nisip și în cochile.

În industrie, foarte frecvent, se folosesc bronzuri de aluminii aliate complex cu Mn, Fe, Ni și Pb.

Aceste elemente îmbunătățesc rezistența la rupere (Fe, Mn și Ni), îmbunătățesc rezistența la coroziune și refractaritatea (Ni, Fe), iar plumbul îmbunătățește rezistența la coroziune.

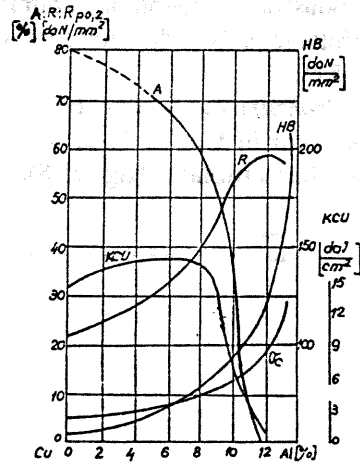


Fig. 15.7. Variația caracteristicilor mecanice cu conținutul de aluminii din bronzuri.

În funcție de metoda de prelucrare bronzurile cu aluminiu laminabile și pentru turnare. Bronzurile cu aluminiu laminabile se pot deforma plastic atât la rece, cât și la cald. STAS 203-80 cuprinde două mărci: CuAl10Fe3 și CuAl9Mn2. Se livrează sub forma de bare, table, benzi sau profile, fiind destinate executării de bușe, flanșe, roți dințate etc.

Bronzurile cu aluminiu pentru turnare sunt bronzuri monofazice și bifazice. Aceste bronzuri au fluiditate mare și formează retasuri concentrate; în schimb, prezintă dezavantajul că, în stare topită, se oxidează cu ușurință, impurificându-se cu Al_2O_3 , au contracție mare (până la 3%) și structură grosolană cu microretasuri. Multe dintre dezavantajele bronzurilor cu aluminiu se elimină sau se reduc prin folosirea unor elemente de aliere, cum sunt: Te, Ti, Ni, Mn, Co, Be, Zn, Cr, etc. Astfel Cr, Co și Ni măresc caracteristicile mecanice, rezistența la coroziune și refractaritatea, fierul finisează structura, manganul mărește plasticitatea și proprietățile antifricțiune, iar beriliul îmbunătățește spectaculos proprietățile mecanice și în special rezistența la coroziune prin cavitație.

STAS 198-81 cuprinde cinci mărci de aliaje turnate în piese – CuAl9T, CuAl9Fe3T, CuAl10Fe3T, CuAl9Fe5Ni5T și CuAl10MnT și 6 mărci turnate în blocuri – CuAl9T; CuAl9Fe3T; CuAl10Fe3T; CuAl9Fe5Ni5T; CuAl9Mn2T și CuAl9Fe2T. Bronzurile cu aluminiu turnate au rezistență la tracțiune de 35...50 daN/mm², alungirea de 20...13% și duritatea de 80...120 HB. Rezistența mare la coroziune a acestor bronzuri determină utilizarea lor pentru piese turnate din industria alimentară, chimică, navală și aerospațială: armături, piese antifricțiune, saboți de alunecare, roți dințate melcate, elici de vapoare, palete de turbină etc.

Bronzuri cu beriliu. Beriliul prezintă solubilitate limitată și variabilă cu temperatura în Cu: de la 2,1% Be la 864° C solubilitatea scade la 0,2% Be la temperatura ambiantă (fig. 15.8).

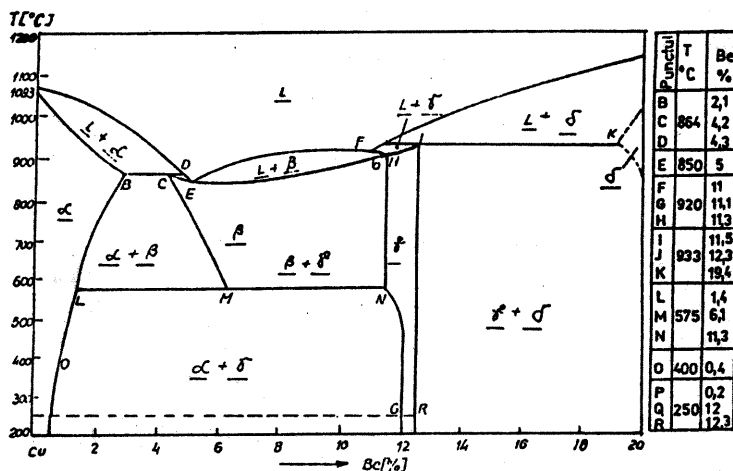


Fig. 15.8. Diagrama de echilibru Cu-Be.

Fazele existente în sistemul Cu-Be sunt: soluția solidă α izomorfă cu Cu, soluția solidă β cristalizată în rețea c.v.c. pe baza compusului CuBe, soluția solidă ordonată γ cristalizată în rețea c.v.c. tot pe bază compusului CuBe și soluția solidă δ pe baza compusului CuBe₃, izomorfă cu beriliul.

Bronzurile cu beriliu folosite în tehnică conțin 2...3%Be și sunt bifazice cu. Prin călire și îmbătrânire la 300...350° C, bronzurile cu Be se durifică puternic; rezistența crește de la 50 la 150 daN/mm², duritatea de la 110...130 ajungând până la 300...400 HB, iar alungirea scade de la 45 la 2,3%. În stare caldă de punere în soluție aceste bronzuri sunt moi și plastice putându-se deforma cu ușurință.

Bronzurile cu beriliu au rezistență mare la uzură, elasticitate mare și constantă în timp, au rezistență la coroziune foarte bună, sudabilitate și prelucrabilitate prin așchiere bune, nu produc scântei prin lovire și sunt anti-magnetice. În scopul reducerii prețului de cost, se adaugă ca înlocuitor al beriliului, elemente de aliere, ca Ni, Co, Ti, Mn, și Zn care măresc proprietățile de rezistență mecanică și la coroziune.

Aceste bronzuri sunt destinate pieselor supuse la uzură, piese de ceasornice nemagnetice, arcuri și lamele arcuite conducătoare de electricitate, diafragme arcuite, scule (dălți, ciocane, clești) anticântei, folosite în industria chimică, minieră și petrolieră, contacte de prize electrice, port perii etc. Dezavantajul acestor aliaje îl constituie prețul de cost foarte mare.

Bronzuri cu siliciu. Bronzurile cu până la 10% siliciu sunt folosite ca înlocuitori ai bronzurilor cu staniu. Au rezistență mare la coroziune, rezistență mecanică bună, rezistență la uzură mare și sudabilitate bună. Sunt cele mai ieftine înlocuitoare ale bronzurilor Cu-Sn. Siliciul mărește fluiditatea, compactitatea, dar și contracția după turnare. Prin alierea acestor bronzuri cu Zn, Ni, Mn și Pb se obțin caracteristici fizico-mecanice și tehnologice superioare. Fe, Al, Sn, Sb, As și Bi sunt nocive.

Diagrama de echilibru a aliajelor tehnice Cu-Si este prezentată în figura 15.9, în care se disting fazele: soluția solidă α - c.f.c., soluția solidă β pe baza compusului Cu₅Si - c.v.c., soluția solidă χ bazată pe compusul chimic Cu₃₁Si₈ - h.c., soluția solidă δ pe baza aceluiași compus chimic dar cu rețea cub complex și soluția solidă γ formată pe baza compusului chimic CuSi cu rețea cub

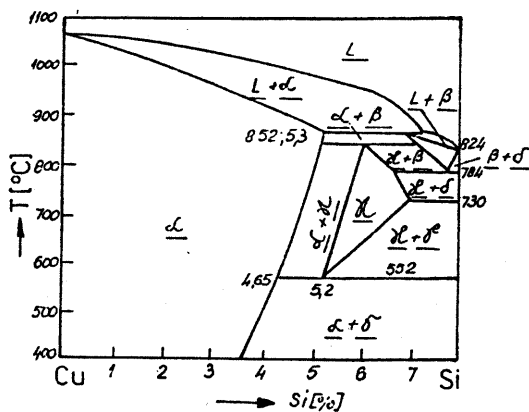


Fig. 15.9. Diagrama de echilibru Cu-Si.

complex. Proprietățile mecanice variază în funcție de procentul de Si (fig. 15.10). Se observă ca proprietățile de plasticitate prezintă un maxim la cca. 3%Si, iar proprietățile de rezistență au un maxim în jur de 5% Si. Peste 6% toate proprietățile (cu excepția durității) scad.

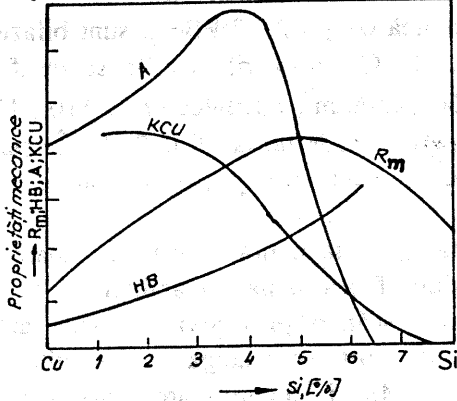


Fig. 15.10. Variația proprietăților bronzurilor cu siliciu.

greutate specifică mare formează segregatii după greutatea specifică accentuată. Segregația plumbului și dispersia grosolană, se combat prin adaugare de 1...2% Ni, prin răcirea rapidă a băii topite sau prin vibrarea băii topite în timpul solidificării. Bronzul cu plumb posedă proprietăți foarte slabe de rezistență mecanică, motiv pentru care bronzul cu plumb se toarnă în carcase de oțel, formând cuzineți. Se folosesc bronzuri cu plumb cu până la 30% Pb pentru lagăre de alunecare la motoare cu ardere internă, lagăre pentru turbine, pentru locomotive etc.

De asemenea bronzurile cu plumb, având rezistență la coroziune bună în

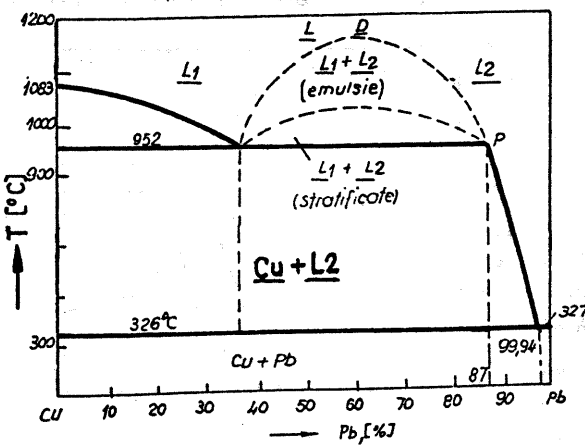


Fig. 15. 11. Diagrama de echilibru Cu-Pb

Bronzurile cu plumb sunt aliaje cu caracteristici de antifricțiune superioare; înlocuiesc foarte bine bronzurile antifricțiune Cu-Sn și aliajele antifricțiune Pb-Sn, deficitare. Cuprul și plumbul formează un sistem cu solubilitate limitată în stare lichidă și insolubilitate în stare solidă, (fig.15.11).

Structura acestor aliaje turnate este formată dintr-o bază de cupru în care se află grăunți de plumb repartizați neuniform. Plumbul având o greutate specifică mare formează segregatii după greutatea specifică accentuată. Segregația plumbului și dispersia grosolană, se combat prin adaugare de 1...2% Ni, prin răcirea rapidă a băii topite sau prin vibrarea băii topite în timpul solidificării. Bronzul cu plumb posedă proprietăți foarte slabe de rezistență mecanică, motiv pentru care bronzul cu plumb se toarnă în carcase de oțel, formând cuzineți. Se folosesc bronzuri cu plumb cu până la 30% Pb pentru lagăre de alunecare la motoare cu ardere internă, lagăre pentru turbine, pentru locomotive etc.

acizi, se folosesc la piese pentru industria chimică, industria alimentară, cuzineți pentru lagăre de masini unelte etc. STAS 1512-88 cuprinde trei mărci de bronzuri cupru-plumb-staniu - CuPb15Sn8; CuPb10Sn10 și CuPb5Sn10, unde cifrele reprezintă conținutul mediu de Pb și Sn. Majoritatea mărcilor de bronzuri cu plumb conțin și staniu. Creșterea proprietăților mecanice, finisarea structurii și micșorarea

segregației se face prin aliere cu Ni, Fe, Co, Mn, P, Ag, Sb, Bi etc.

Bronzurile cu plumb au rezistență la rupere scăzută 5...25 daN/mm², alungire mică (2,5...14%), duritate suficientă (23...80 HB) și elasticitate redusă.

Bronzurile fosforoase sunt bronzuri destinate confecționării lagărelor de alunecare. Fosforul formează un eutectoid complex cu Cu și Sn, care conferă bronzurilor duritate. De asemenea, fosforul este puternic dezoxidant în bronzuri; fosfura de cupru și fosfura de staniu au afinitate mare față de oxigen formând fosfați și astfel împiedicând formarea oxizilor Cu₂O și SnO₂, care cauzează fragilitatea bronzurilor.

Bronzurile cu mangan sunt bronzuri care își păstrează rezistența mecanică până la temperaturi de 400...450° C. Bronzurile cu mangan cu până la 15%Mn, sunt destinate confecționării de conducte, armături, robinete pentru aburi supraîncălziți iar bronzurile de Mn cu până la 5%Mn cu adaosuri de până la 10%Zn, 10%Al, 3%Si și 4%Ni sunt destinate confecționării pieselor foarte sollicitate în construcția de mașini. Aliajele cu 12%Mn și 2...4%Ni, denumite manganine, posedă rezistență la coroziune în apă marină, bună refractaritate și rezistivitate electrică constantă la variația temperaturii.

15.1.3. ALTE ALIAJE ALE CUPRULUI

15.1.3.1. ALIAJE Cu-Ni

Aliajele de Cu-Ni posedă o diagramă cu solubilitate totală în stare solidă. Au rețea cristalină de substituție c.f.c.

Aliajele de Cu-Ni au rezistență bună la rupere, au elasticitate mare, alungire foarte bună, rezistență la coroziune foarte bună și sunt foarte maleabile. Aliajele Cu-Ni prin ecruisare își măresc de două ori limita elastică. Conductibilitatea electrică și alungirea sunt minime, iar duritatea este maximă pentru aliajul cu 50%Ni. Culoarea aliajelor Cu-Ni cu până la 15%Ni este roză, iar a celor cu peste 15%Ni culoarea este albă; aliajele posedă un luciu metalic.

Cele mai întrebuițate aliaje Cu-Ni sunt:

– aliajul cu 20%Ni (maillhort), foarte plastic și rezistent la coroziune și la temperaturi înalte, destinat executării tuburilor de cartușe, țevilor de condensatoare, etc;

– aliajul cu 25%Ni de culoare albă, destinat confecționării monedelor;

– aliajele cu 32%Ni (nichelina), cu 40...45%Ni (constantan) și aliajele cu 41%Ni și 1%Mn (manganină), au conductivitate electrică mare; sunt folosite în industria electrotehnică, sub formă de sîrme și benzi, la confecționarea reostatelor, a rezistențelor, în aparatele electrice de măsurat etc.;

- aliajul cu 66...68%Ni și cu adaosuri de 3...4%Fe, Mn etc. (monel) are rezistență foarte mare la coroziune în apa de mare, în abur supraîncălziți, în soluții acide și bazice și are proprietăți mecanice bune. Se utilizează la confecționarea de armături în industria chimică, a elicelor de vapoare, a paletelor de turbină și este folosit sub forma de electrozi pentru sudarea fontei. Prezintă dezavantajul că este foarte scump.

15.1.3.2. ALIAJE Cu-Ni-Zn

Sunt cunoscute în general sub denumirea de alpaca. Aceste aliaje conțin 10...25%Ni, 30...33%Zn, iar restul cupru. Au proprietăți plastice foarte bune, putându-se deforma plastic la rece și la cald, și rezistență excelentă la coroziune. Sunt utilizate la confecționarea de piese pentru aparate și instrumente de măsură, rezistențe electrice, articole de artă, ceasornicărie, tacâmuri etc.

STAS1096-83 cuprinde trei mărci de alpaca: CuNi18Zn20, CuNi18Zn27 și CuNi15Zn21. Aliajele CuNiZn se livrează sub formă de bare, tevi, profile, benzi, table etc., deformate la rece sau la cald.

Aliajele de tip alpaca au o rezistență la rupere de 30...70daN/mm², duritate de 80...220HB și alungirea de 15...38%.

În tehnica se mai folosesc urmatoarele aliaje cu bază de Cu și Ni:

- melchior, cu rezistență mare la coroziune în apă dulce și de mare, în gaze de ardere și în atmosferă;

- neusilber și argenton (de tip alpaca) cu rezistență mecanică înaltă și plasticitate bună la cald și la rece, rezistență la coroziune în soluții de săruri și în acizi organici;

- kunialul, cu rezistență mare la coroziune și limită de elasticitate mare;

- copelul, cu forță termoelectrică mare și un coeficient de temperatură al rezistivității electrice practic nul; se utilizează ca electrod negativ în termocuple copel-cromel și copel-fier și se folosește la cablul de compensare al termocuplelor.

În tehnică se mai folosesc aliajele Cu-Cr, care au o conductivitate electrică foarte mare, care sunt anticorozive și au proprietăți mecanice bune; Cu-Ag, cu 0,02...0,21% Ag, cu conductivitate electrică și termică mari, refractaritate medie până la 350° C, destinate pentru lamele arcuite în contacte electrice și radiatoare; Cu-Ti cu refractaritate și elasticitate foarte bune, înlocuitoare ale bronzurilor Cu-Si; Cu-Te și Cu-Cd cu rezistență mecanică și la coroziune foarte bune, cu refractaritate bună și conductivitate electrică similară cuprului.

De asemenea se folosește cupru microaliat cu 1...3 % Cr, Zr, Co, Ni, Fe, Cd, Mg, Te, Ag etc., cu proprietăți plastice foarte bune, conductivitate electrică și termică similare cuprului, refractaritate și proprietăți mecanice deosebite după călire și revenire.

15.2. ALUMINIUL ȘI ALIAJELE DE ALUMINIU

Aluminiul este un metal cristalizat în rețea c.f.c. caracterizat prin: greutate specifică mică ($\gamma=2,7 \text{ kg/dm}^3$, temperatură de fuziune mică 660° C , plasticitate mare și caracteristici mecanice scăzute $R=10 \text{ daN/mm}^2$, $20\dots25\text{HB}$, $A=35\dots40\%$ și $Z=80\%$, conductibilitate termică și electrică mare $\rho = 2,7\Omega/\text{cm}$), capacitate mare de reflexie, rezistență mare la coroziune până la temperaturi de $300\dots400^\circ \text{ C}$ (se acoperă cu o peliculă protectoare de Al_2O_3); turnabilitate slabă și sudabilitate bună etc. Prin cloxare (aluminiiu-oxid -electrolitic) se impregnează superficial cu diverse substanțe obținându-se o varietate mare coloristică cu interes pentru bijuterii, obiecte de artă, jaluzele etc.

Aluminiul, prin deformare plastică la rece, se ecrusează, când își dublează rezistența la rupere, micșorându-și plasticitatea. Aluminiul tehnic conține $99\dots99,8\%$ Al și restul impurități de fier și siliciu. Atât fierul cât și siliciul măresc fragilitatea aluminiului prin eutecticele pe care le formează compusul chimic Al_3Fe și Si cu Al.

Aluminiul se folosește mai rar în stare pură: pentru conductoare electrice, la dezoxidarea oțelului, la sudarea aluminotermică; el se folosește foarte des sub formă de aliaje binare sau complexe cu alte metale. Astfel, aluminiul formează în mod curent cinci grupe de aliaje binare: – Al-Cu ; Al-Mg ; Al-Zn; (mai rar: Al-Fe, Al-Ni ; Al-Ti) – și mai multe grupe de aliaje complexe (duralumin, aliaje de aluminiu pentru pistoane etc).

În funcție de prelucrările pe care le pot suporta, aliajele de aluminiu se clasifică în: aliaje de aluminiu deformabile, care la rândul lor pot fi: durificabile prin tratamente termice (Al-Cu) și nedurificabile prin tratamente termice (Al-Mn; Al-Mg); aliaje de aluminiu de turnătorie, care se pot durifica sau nu prin tratamente termice (Al-Cu; Al-Si; Al-Mn), efectul tratamentului scăzând pe măsura creșterii cantității de eutectic. Aliajele de aluminiu posedă diagrama de echilibru cu solubilitate limitată și cu formare de eutectic (fig. 15.12); limita de separație dintre aliajele deformabile și aliajele de turnătorie constituie limita de solubilitate maximă parțială C_α .

Aliajele de aluminiu monofazice situate la stânga limitei de solubilitate C_0 posedă plasticitate mare, în timp ce aliajele bifazice (situate la dreapta limitei

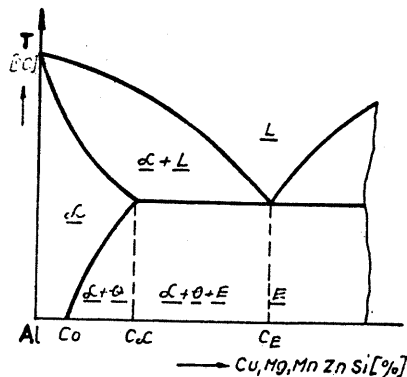


Fig.15.12. Diagrama generală de echilibru a aliajelor binare de aluminiu.

maxime de solubilitate C_α) posedă proprietăți foarte bune de turnare. Aliajele de aluminiu monofazice nu se durifică prin tratamente termice, în timp ce aliajele situate la dreapta concentrației C_0 se durifică prin călire de punere în soluție urmată de îmbătrânire.

În cazul aliajelor de aluminiu, se obțin în mod frecvent structuri în afară de echilibru din transformări primare, când în aliajele situate la stânga limitei de solubilitate maximă C_α apare în structură eutecticul, care poate fi eliminat numai prin recoacere de omogenizare.

15.2.1. ALIAJE DE ALUMINIU DEFORMABILE

Din această grupă fac parte aliajele: Al-Cu; Al-Mg; Al-Mn; Al-Zn și aliajele complexe. Aliajele de aluminiu deformabile sunt cele care conțin cantități mari de aluminiu și pot fi monofazice sau bifazice.

Unele aliaje de aluminiu, deformabile, bifazice, situate sub linia de variație a solubilității (C_0-C_α), se pot durifica prin precipitare după călirea de punere în soluție (îmbătrânirea aliajelor de aluminiu prin descompunerea soluției solide suprasaturate).

15.2.1.1. ALIAJE BINARE Al-Cu

Diagrama de echilibru a aliajelor Al-Cu este prezentată în figura 15.13.

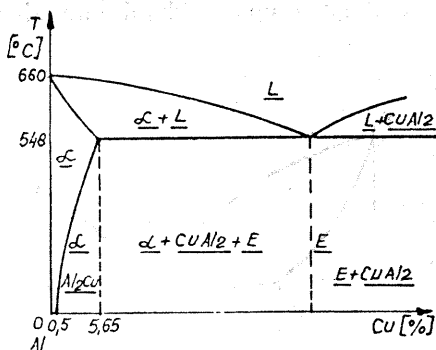


Fig.15.13. Partea tehnică a diagramei de echilibru Al-Cu.

Solubilitatea maximă a cuprului în aluminiu este de 5,65%Cu la temperatura de 548°C; aceasta solubilitate scade pe măsura scăderii temperaturii ajungând la temperatura mediului ambiant de 0,5%Cu. Aliajele Al-Cu cu maximum 0,5 % Cu sunt aliaje monofazice, au plasticitate mare și nu pot fi durificate prin tratamente termice. Aliajele cuprinse între 0,5 și 5,65% Cu sunt aliaje bifazice ($\alpha + CuAl_2$) ce pot fi deformate la cald sau la rece imediat după răcirea lor cu viteză mare (călire),

când au structura formată din soluție solidă α suprasaturată cu cuprul. În urma încălzirii lente sub linia de variație a solubilității, după răcirea cu viteză mare (călire de punere în soluție), structura acestor aliaje revine la echilibru $\alpha + Al_2Cu$, când duritatea și fragilitatea cresc, iar aliajele devin nedeformabile. Deci, aceste aliaje prin călire de punere în soluție devin moi, putându-se deforma plastic cu ușurință, iar prin încălzire sub linia de variație a solubilității (îmbătrânire) se durifică accentuat.

15.2.1.2. ALIAJE BINARE Al-Mn

Aliajele de aluminiu care conțin 1...1,6 % Mn sunt aliaje deformabile. Aceste aliaje prezintă variație foarte slabă a solubilității manganului în aluminiu, de aceea nu se pot durifica prin tratamente termice.

Manganul mărește rezistența la rupere, îmbunătățește rezistența la coroziune și favorizează obținerea unei structuri fine în piesele ecruisate și recoapte. Creșterea cantității de Mn peste limitele amintite determină scăderea plasticității și mărirea fragilității aliajelor Al-Mn, prin formarea unor cristale foarte dure de Al Mn .

15.2.1.3. ALIAJE BINARE AL-ZN

Au diagrama de echilibru prezentată în figura 15.14. Cele pentru deformare la rece și la cald conțin mult aluminiu și nu se durifică prin tratamente termice. Prin aliere cu 1,3...2% Mg; 1...1,5%Cu; 0,25%Cr și 0,1%Ti se obțin aliaje complexe cu rezistență mecanică mare 60...70 daN/mm² și densitate mare 160...180 HB. Fazele durificatoare sunt Al₂Mg₃Zn și MgZn₂.

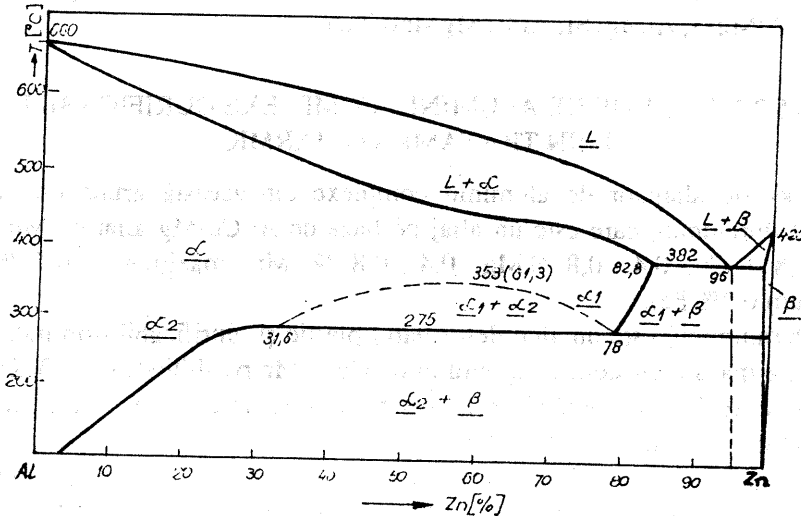


Fig. 15.14. Diagrama de echilibru Al-Zn.

15.2.1.4. ALIAJE BINARE Al-Mg

Solubilitatea maximă a Mg în Al este de 14,9%Mg, la temperatura de 450°C și scade la 1%Mg la temperatura mediului ambiant (fig. 15.15). Cu toate acestea aliajele Al-Mg nu se durifică prin tratamente termice. Aliajele Al-Mg au greutate specifică inferioară aluminiului, rezistență mecanică mai mare și

așchiabilitate mai mare decât aluminiul. Aceste aliaje sunt deformabile plastic la rece chiar și după ecruisare deci, ele se pot lamina la rece prin mai multe treceri fără să se producă fragilizarea lor datorită ecruisării.

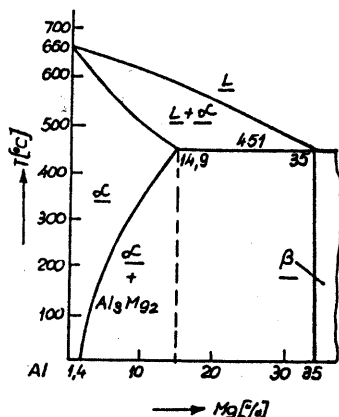


Fig. 15.15. Diagrama de echilibru Al-Mg.

Se folosesc aliaje Al-Mg deformabile, cu 2,5...12%Mg sub formă de profile, table, benzi, tuburi laminate, la fabricarea rezervoarelor în industria chimică și alimentară, aeronautică, la fabricarea caroseriilor de autovehicule etc.

Aliajele care conțin peste 15%Mg au fragilitate accentuată datorită compusului chimic dur și fragil Al_3Mg_2 .

Aliajele de aluminiu deformabile, care se durifică (Al-Cu) sau nu (Al-Mg și Al-Mn) prin tratamente termice, la noi în țară sunt standardizate prin STAS 7608-88. Simbolul cuprinde un grup de litere și un grup de cifre care reprezintă cantitatea medie

în procente a elementelor de aliere, de exemplu: AlMg1; AlMg2; AlMg3; AlMn1; AlMgSi; AlMg1Si; AlSi1MgMn0,7 etc.

15.2.1.5. ALIAJE DE ALUMINIU COMPLEXE DURIFICABILE PRIN TRATAMENTE TERMICE

Specific aliajelor de aluminiu complexe din această grupă este aliajul denumit duralumin, care este un aliaj pe bază de Al-Cu-Mg aliat cu Mn, și Fe (3,8...4,8 %Cu, 0,4...0,8 %Mg, 0,4...0,8 % Mn, maximum 0,7 %Si și maximum 0,7% Fe).

Duraluminul este un aliaj deformabil plastic și durificabil prin tratamente termic; pe măsura creșterii conținutului de Cu și Mn posibilitatea durificării prin precipitare (călire și îmbătrânire) crește, însă se micșorează plasticitatea și prelucrabilitatea prin deformare plastică.

Duraluminul se deformează plastic, în general la temperatura de 450...480° C. Duraluminul este un aliaj cu proprietăți mecanice bune: $R=42...50\text{daN/mm}^2$ și $HB=150$; în schimb prezintă rezistență la coroziune mai mică decât aluminiul, de aceea piesele din duralumin se plachează cu aluminiu pur. În stare de echilibru structura duraluminului este formată din soluție solidă α în care sunt înserați compușii intermetalici: $CuAl_2$; $CuMnAl_2$; Mg_2Si etc.

Duraluminul se folosește pe scară largă în aeronautică, în construcția autovehiculelor, pentru confecționarea articolelor de larg consum, a elicelor, a rezervoarelor etc. STAS 7608-88 indică mai multe mărci de duralumin obișnuit: AlCu4MgMn, AlCu4Mg1Mn, AlCu4MgMnSi etc.

Din categoria aliajelor complexe de aluminiu durificabile mai fac parte și aliajele de aluminiu cu rezistență mecanică mare, din sistemul Al-Cu-Mn-Zn și aliajele de Al rezistente la temperaturi înalte Al-Cu-Mg-Ni-Fe – folosite la confecționarea pistoanelor, chiulaselor etc.

Nichelul conferă acestor aliaje un coeficient de dilatare redus și refractaritate bună. În același standard, sunt cuprinse și mărcile de aliaje complexe de aluminiu cu rezistență mecanică mare și refractaritate bună: AlCu2Mg1,5Ni1,3Fe1SiTi; AlZn6 Mg2,5Cu1,5; AlSi12CuMgNi etc.

Aliajele de aluminiu complexe se lamenează la cald sau se extrudează la rece sub forma de bare rotunde, hexagonale, table, profile etc.

15.2.2. ALIAJE DE ALUMINIU PENTRU TURNARE

Sunt aliaje binare Al-Cu, AlSi, Al-Mg și aliaje complexe, care conțin o cantitate mai mare de elemente de aliere decât aliajele deformabile și au în structura obligatoriu eutectic.

Sunt aliaje bifazice hipoeutectice, eutectice sau hipereutectice care posedă proprietăți de turnare foarte bune: fluiditate bună, tendință de segregare mică, compactitate bună și rezistență mare la tensiunile de contracție după turnare.

Aliajele de aluminiu pentru turnătorie pot fi sau nu durificate prin tratamente termice, în funcție de natura și cantitatea componentelor; aliajele care pot fi durificate prin îmbătrânire prezintă un efect al durificării mai scăzut decât la aliajele deformabile, efect ce scade pe măsura creșterii cantității de eutectic.

Aliajele Al-Cu pentru turnare conțin 8...12%Cu și se întrebuințează la fabricarea pieselor turnate: pistoane, cuzineți etc. Aceste aliaje au rezistență mecanică bună, însă posedă reziliență scăzută. Pentru a îmbunătăți reziliența se adaugă cantități mici de Mn, Mg, Ti.

Aliajele Al-Si (siluminuri) prezintă o diagramă de echilibru cu solubilitate limitată (fig. 15.16) siliciul se dizolvă maxim 1,65%Si în aluminiu, la temperatura de 577° C, iar la temperatura ambientă siliciul este insolubil în aluminiu. Aliajele Al-Si au un eutectic format la temperatura de 577° C și la procentul de 11,7%Si. Aliajele Al-Si

prezintă proprietăți de turnare foarte bune; au fluiditate mare, contracție mică la solidificare și capacitate de absorbție a gazelor minimă.

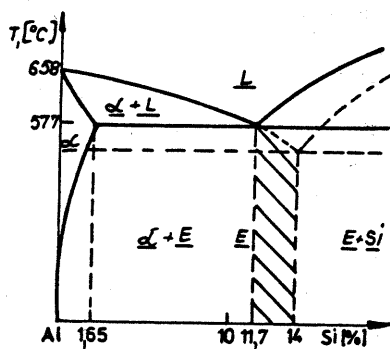


Fig. 15.16. Modificarea aliajelor de Al-Si.

Aliajele Al-Si nu se pot durifica prin tratamente termice datorită solubilității foarte scăzute a Si în Al. Cele folosite pentru turnare sunt aliaje hipereutectice, apropiate de concentrația eutecticului, care conțin 12...13%Si; acestea au structură formată din eutectic în care sunt înserate plăci și ace de Si. Proprietățile mecanice ale aliajelor de Al-Si hipereutectice sunt slabe datorită prezenței cristalelor primare de siliciu. Pentru a îmbunătăți proprietățile, se adaugă în momentul turnării la temperatura de 780...800° C, o cantitate mică (0,08...0,12% din greutatea întregului aliaj) sodiu metalic sau o cantitate de 1-2% din greutatea aliajului de amestec de NaF și NaCl în raport de 2/3. Aceasta operație se numește „modificare“, iar substanțele respective care se adaugă se numesc „modificatori“. În urma modificării, liniile lichidus și solidus sunt deplasate în jos și la dreapta, astfel încât aliajele cu 12...13%Si din hipereutectice, dure și fragile devin hipoeutectice, lipsite de fragilitate. Prin modificare rezistența la rupere crește de la 15 la 20 daN/mm², iar alungirea crește de la 3 la 8%. Pentru a mări rezistența mecanică a siluminurilor se folosesc adaosuri de Cu, Mg și Mn când se obțin aliaje ce pot fi durificate prin tratamente termice și au proprietăți mecanice superioare .

Aliajele de aluminiu complexe, de tipul duraluminurilor, aliajelor de aluminiu de mare rezistență mecanică sau aliajelor de aluminiu refractare se pot prelucra foarte bine și prin turnare când se obțin piese cu rezistență mecanică bună, rezistente la coroziune și la temperaturi înalte, cu conductivitate termică mare, cu rezistență mare la uzare, cum sunt: pistoane, chiuloase etc.

Aliajele de aluminiu pentru turnătorie turnate în blocuri sunt standardizate prin STAS 201/1-80 în 35 de mărci simbolizate prin grupul de litere AT (aliaj turnat), urmat de simbolurile elementelor de aliere și de cifre care indică cantitatea în % a elementelor respective, de exemplu: ATCu8; ATCu10; ATCu4 Mg2Ni2; ATSi12; ATSi5Cu3; ATSi4Mg2; ATSi12CuMgNi etc.

STAS201/2-80 se referă la aliajele de aluminiu turnate în piese simbolizate prin grupul de litere ATN (aliaje turnate în amestec de turnare), ATC (aliaje turnate în cochilă) și ATP (aliaje turnate sub presiune), urmat de simbolurile elementelor de aliere și de cantitatea procentuală a acestora. Sunt 75 de mărci: ATC SiCu3; ATP Mg9; ATN Cu4Si; ATC Cu8; ATN Si8Cu3Ni etc.

15.3. MAGNEZIUL ȘI ALIAJELE MAGNEZIULUI

Magneziul este un metal foarte ușor ($\gamma=1,7\text{kg/dm}^3$), cristalizat în sistem hexagonal, ușor fuzibil (650° C), cu caldură specifică mică, conductivitate electrică mare și cu rezistență mecanică, plasticitate și rezistență la coroziune foarte reduse: $R=3...18\text{ daN/mm}^2$ și $A=2...5\%$ (valorile mai mici se referă la magneziul turnat, iar valorile mai mari la magneziul laminat).

Magneziul nu se utilizează în stare pură, ci numai sub formă de aliaje cu: Al, Cu, Mn, și Zn, Cd, Be, Bi, Ag, Ce, Zr etc. Dintre aceste elemente Zn, Cd, Al prezintă solubilitate parțială și variabilă cu temperatura; restul elementelor formează compuși intermetalici duri.

Aliajele de magneziu prezintă diagrame similare aliajelor de aluminiu cu solubilitate parțială și variabilă, cu formare de eutectice sau de compuși chimici.

Majoritatea aliajelor de magneziu se pot durifica prin tratamente termice (prin precipitare de compuși chimici duri din soluția solidă suprasaturată obținută prin răcire bruscă).

15.3.1. ALIAJE Mg-Al

Prezintă o diagramă cu solubilitate ridicată și variabilă cu temperatura, cu formare de eutectic (fig. 15.17).

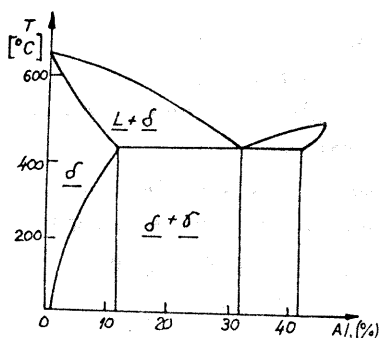


Fig.15.17. Partea tehnică a diagramei de echilibru Mg-Al.

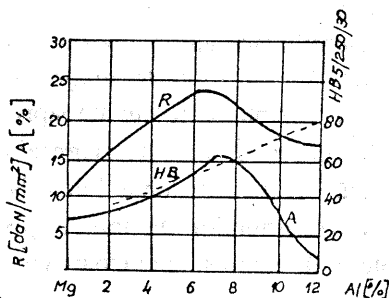


Fig.15.18. Variația caracteristicilor mecanice ale aliajelor Mg -Al, cu conținutul de Al.

Aliajele Mg-Al sunt aliaje pentru turnătorie care conțin 6...11%Al, dar se pot prelucra și prin deformare plastică la cald. Pe măsura creșterii conținutului de Al peste 6%, rezistența și alungirea aliajelor Mg...Al scad, devenind fragile datorită creșterii cantității de fază dură și fragilă γ (fig. 15.18).

15.3.2. ALIAJELE Mg-Zn

Sunt atât aliaje laminare, cât și pentru turnătorie, care prezintă o diagramă cu solubilitate limitată variabilă, cu transformare peritectică și transformare eutectică.

Aliajele Mg-Zn nu sunt utilizate în tehnică decât foarte rar. Adaosul de 3% Zn în aliajele Mg-Al determină creșterea proprietăților mecanice și a rezistenței la coroziune. Aliajele Mg-Al-Zn sunt cunoscute sub denumirea de „electron“

fiind foarte folosite în industria aeronautică. Astfel un aliaj cu 90 % Mg, 5% Al și 5%Zn are rezistență la rupere prin tracțiune de 34...37 daN/mm² și alungirea de 11...7 % putând fi prelucrate atât prin deformare plastică, cât și prin turnare.

15.3.3. ALIAJELE Mg-Mn

Sunt aliaje cu rezistență mare la coroziune și sudabilitate foarte bună. Sunt aliaje care conțin între 1,4 și 2,3 %Mn, destinate deformării plastice la cald (300...400° C). Se folosesc pentru confecționarea rezervoarelor de combustibili lichizi, carcase etc.

15.3.4. ALIAJELE MgSi

Sunt aliaje care formează un compus chimic MgSi și pentru 36,5% Si. Sunt aliaje destinate turnării în amestec de turnare și în cochile; prezintă etanșitate mare pentru lichide și gaze, de aceea se folosesc la armături pentru presiuni mari. Aceste aliaje au rezistență mecanică scăzută (10...12 daN/mm²).

Așchiile fine ale magneziului și aliajele de magneziu pot arde cu ușurință. Pulberile fine din aceste aliaje aflate în aer liber, în anumite concentrații (30mg/l), prezintă pericolul autoaprinderilor și exploziilor.

În general aliajele de magneziu fiind foarte ușoare, cu suficientă rezistență mecanică și cu rezistență bună la coroziune se folosesc în aeronautică la executarea carterelor de motor, pistoanelor, pieselor pentru mașini de scris, aparatelor de radio și televizoare etc.

15.4. ALIAJELE METALELOR GRELE UȘOR FUZIBILE (Pb, Sn, Sb, Zn)

15.4.1. ALIAJELE PLUMBULUI

Sunt aliaje ușor fuzibile, cu rezistență mecanică redusă, folosite pentru executarea literelor de tipar, plăcilor de acumulator, conductelor de apă, armăturilor, mantalelor pentru cabluri electrice de forță, aliajelor pentru lipituri moi, aliajelor antifricțiune etc.

15.4.1.1. Aliaje Pb-Sn

Aceste aliaje constau dintr-un sistem cu solubilitate limitată a Sn în Pb și cu formare de eutectic pentru 61,9 % Sn, la temperatura de 183° C. Solubilitatea maximă a staniului în plumb este de 19,5 % Sn la temperatura de 183° C și scade aproape la 0 la temperatura ambiantă (fig. 15.19).

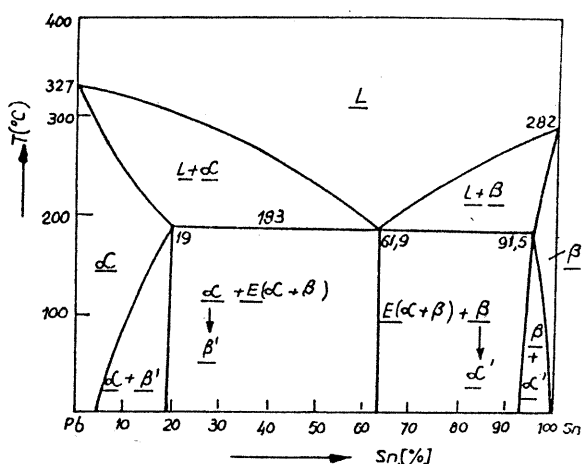


Fig. 15.19. Diagrama de echilibru Pb-Sn.

Aliajele Pb-Sn cu adaosuri de stibiu sunt destinate pentru îmbinarea etanșă fără condiții de rezistență a pieselor din oțel sau din cupru prin lipire moale (când se topește numai aliajul de lipit fără a se topi local și materialele de imbinat). Aceste aliaje au un punct scăzut de topire ($180\dots 300^\circ\text{C}$), nu difuzează în materialele de lipit ci pătrund doar în golurile și neuniformitățile suprafețelor pieselor realizând lipirea lor.

STAS 96-87 indică 40 de mărci de aliaje pe bază Sn, Pb, Zn, Cd destinate lipiturilor moi simbolizate astfel: LSn97Cu; LSt95Ag; LSt35PbSb; LSt95Sn; LSt90Pb; LSt70Zn; LSt67Pb; LSt67Cd; LSt63Pb; LSt62 PbAg; LSt60Pb; LSt60Pb(Sn); LSt60Pb(Cu); LSt60PbCu; LSt50PbCd; LSt50PbCu; LSt50PbZn; LSt45PbSn; LSt40Pb; LSt40Pb(Sb); LSt40PbSn; LSn35Pb; LSt35Pb(Sn); LSt30PbSn; LSt25PbSn; LSt20Sn; LSt15PbSn; LSt8Pb(Sb); LSt5PbAg; LPb97Ag; LSt2Pb; LCd80ZnAg; LCd75ZnAg; LCd60Zn; LCd60ZnPb; LZn80Sn; LZn75Cd; LZn34SnPbCd; LZn95Al; LSn63Pb(Sb). Aliajele pentru lipituri moi au rezistență mecanică foarte slabă ($5\dots 7\text{ daN/mm}^2$); de aceea ele asigură doar etanșitatea îmbinării nu și rezistența lor mecanică.

15.4.1.2. ALIAJE Pb-Sb

Constituie un sistem de aliaje cu solubilitate redusă și cu formare de eutectic pentru 13 % Sb la temperatura de 245°C . Solubilitatea Sb în Pb este de maximum 2,94% Sb la temperatura de 245°C și scade la 0 la temperatura ambiantă (fig. 15.20).

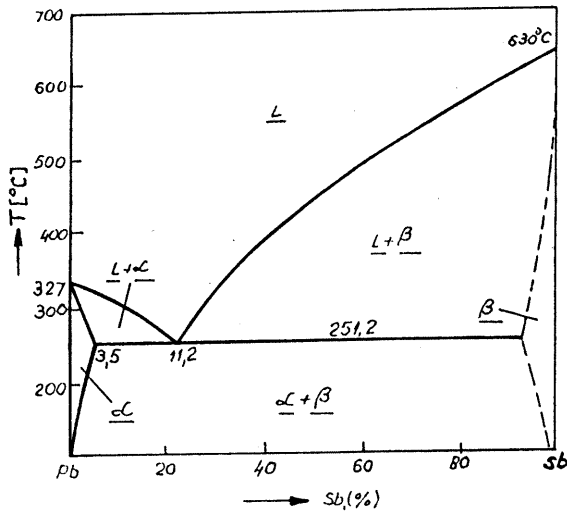


Fig. 15.20. Diagrama de echilibru Pb-Sb.

Adaosul de staniu în plumb determină creșterea durtății și a rezistenței mecanice la rupere. Aceste aliaje sunt destinate confecționării de mantale pentru cabluri electrice de forță, conducte de apă, armături, piese pentru pompe centrifuge, plăci de acumuloare și lagăre de alunecare.

STAS 672-80 indică cinci mărci de aliaje plumb-staniu: PbSb3; PbSb6; PbSb12; PbSb20; PbSb30 unde cifrele dau cantitatea în procente de staniu.

15.4.1.3. ALIAJE TIPOGRAFICE Pb-Sn-Sb

STAS 4440-76 indică două categorii de aliaje tipografice Pb-Sn-Sb, și anume:

- aliajele pentru turnarea materialului tipografic, care se împart în 4 grupe: aliaje pentru mașini de cules linotip, simbolizate prin PbSn5Sb12 (L5/12); aliaje pentru mașini de cules monotip simbolizate prin PbSn9Sb19 (M9/12), PbSn16 (Mm7/16); aliaje pentru litere de casă simbolizate prin PbSn7Sb27 (C7/27) și aliaje pentru stereotipie, simbolizate prin PbSn4Sb15 (S 4/15) și PbSn7Sb16 (S7/16). În paranteză, sunt trecute simbolurile prescurtate;

- aliaje pentru corectarea aliajelor pentru turnarea materialului tipografic care se împart în două grupe: aliaje pentru mărirea fluidității, simbolizate prin PbSn30Sb6 (Ac30/6); aliaje pentru mărirea durtății simbolizate prin PbSn5Sb28 (Ac5/28).

15.4.1.4. ALIAJE ANTIFRICȚIUNE

Aliajele Pb, Sn, Sb în anumite concentrații constituie materiale cu punct scăzut de topire, cu proprietăți excelente antifricțiune, utilizate la confecționarea prin turnare a cuzinetelor de lagăre de alunecare.

Aliajele antifricțiune în general, trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să posedă proprietăți bune de turnare: fluiditate mare, contractie mică, tendință de segregare redusă și tendință de formare a porozităților mică;
- să posedă rezistență bună la compresiune;
- să aibă capacitate bună de a se mula pe fus în perioada de rodaj;
- să posedă rezistență bună la uzur;
- să posedă suficientă duritate, dar nu prea mare pentru a nu provoca uzura fusului;
- să prezinte coeficient mic de frecare, să asigure capacitate bună de ungere;
- să prezinte conductibilitate termică bună;
- să posedă rezistență bună la coroziune.

Deci, aliajele antifricțiune trebuie să fie în același timp dure, pentru a rezista la uzură și la compresiune, și moi pentru a se uza înaintea axului (deoarece cuzinetul este mai ieftin și se înlocuiește mai ușor decât axul) și pentru a se mula pe fus într-o perioadă minimă de rodaj. Aceste două condiții, care la prima vedere ar părea că se exclud reciproc, sunt realizate de aliajele antifricțiune cu punct scăzut de topire pe bază de Pb, Sn, Sb care au structură eterogenă, formată dintr-o bază moale (soluție solidă) în care sunt inserate particule foarte dure (compusi chimici).

În timpul rodajului, baza moale se va uza cu ușurință realizându-se mularea cuzinetului pe fus, iar particulele dure vor rămâne în relief constituind puncte cu suprafață mică de sprijin a fusului și realizând un spațiu între fus și baza metalică a cuzinetului în care poate exista un film continuu de lubrifiant, (fig. 15.21).

Aliajele antifricțiune pe bază de Pb, Sn, Cu, Sb sunt cunoscute sub denumirea de babbitturi.

Aliajele binare Pb-Sb folosite ca aliaje antifricțiune, sunt aliaje hiper-eutectice ce conțin 16...18% Sb; acestea au baza metalică moale (7...8HB), formată din eutecticul cu 13% Sb, în care sunt inserate particule dure de Sb (30HB).

Aliajele binare Sn-Sb prezintă o diagramă de echilibru cu trei transformări peritectice (fig. 15.22). Aliajele cu 13% Sb sunt bune materiale antifricțiune, în care baza metalică moale o constituie soluția solidă a stibiului dizolvată în staniu, iar particulele dure sunt constituite de soluția solidă pe bază compusului intermetalic SnSb.

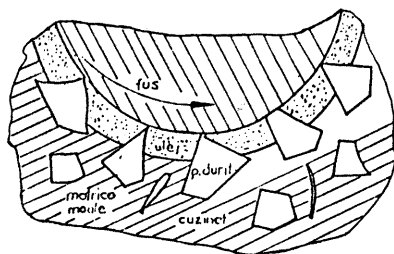


Fig 15.21. Asamblare mobilă fus-lagăr de alunecare.

Aliajele ternare Sn-Pb-Sb sunt materiale cu proprietăți foarte bune de antifricțiune, folosite foarte mult în construcția de mașini la cuzineți pentru lagăre de alunecare. Aceste aliaje conțin întotdeauna și cantități de 2...6 % Cu, care împreună cu staniul formează un compus chimic dur (100 HB), CuSn, ce cristalizează primul, sub formă de dendrite, pe ale căror ramuri cristalizează ulterior compusul dur intermetalic SnSb, iar, în final, solidifică eutecticul ternar Sn-Pb-Sb, care constituie masa metalică.

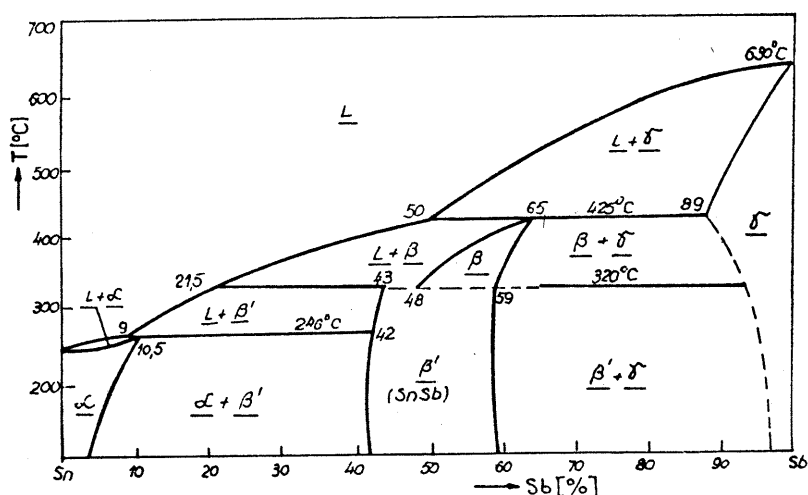


Fig.15.22.Diagrama de echilibru Sn-Sb.

Aliajele ternare Sn-Sb-Cu cu 83 % Sn, 11% Sb și 6% Cu, au baza metalică moale, formată din soluție solidă de Sb și Cu în Sn iar particulele dure sunt formate de compușii chimici Cu_3Sn sub formă de plăci și compusul intermetalic SnSb sub forma aciculară.

Aliajele de antifricțiune pe bază de staniu se utilizează la cuzineți pentru lagăre folosite la presiuni mici și turații mari: turbine cu abur, turbocompressoare, motoare Diesel, electromotoare, vagoane etc.

STAS 202-80 indică trei mărci de aliaje de antifricțiune pe bază de Sn: Y-Sn89, Y-Sn83 și Y-Sn 80, în care litera Y înseamnă aliaj de antifricțiune, iar cifrele reprezintă conținutul mediu în % de staniu. Toate aceste aliaje conțin adaosuri de 3...4%Cu și au o temperatura de topire cuprinsă între 273...375° C.

Aliajele de antifricțiune pe bază de plumb sunt de asemenea folosite pentru turații mari și presiuni mici, au duritatea de 16...39 HB, rezistența la compresiune de 13...17 daN/mm² și temperatura de topire cuprinsă între 400 și 600° C.

STAS 202-80 indică cinci mărci de aliaje de antifricțiune pe bază de Pb: Y-PbSn10; Y-PbSn6Sb6; Y-PbSn6Cd; Y-PbSn5 și Y-Pb98. Aceste aliaje pot să conțină până la 15,5 %Sb; 1% Cu; 0,65-0,9% Cd; 0,58-1,1%Ni și 0,02-0,8%As.

STAS 202-80 indică cinci mărci de aliaje de antifricțiune pe bază de Pb: Y-PbSn10; Y-PbSn6Sb6; Y-PbSn6Cd; Y-PbSn5 și Y-Pb98. Aceste aliaje pot să conțină până la 15,5 %Sb; 1% Cu; 0,65-0,9% Cd; 0,58-1,1%Ni și 0,02-0,8%As.

STAS202-80 mai indică și o marcă de aliaj de antifricțiune pe bază de aluminiu: Y-AlSb5, destinată confecționării de cuzineți puternic solicitați la uzură și compresie: motoare Diesel, autovehicule și tractoare. Acesta are duritatea de 25...45HB, rezistența la compresiune de 64...68 daN/mm² și temperatura de topire de 650...800° C.

Dezavantajele acestui aliaj antifricțiune cu aluminiu constă în contracția mare la turnare și coeficientul mare de dilatare termică. Se mai utilizează aliajul cu 7,5...8,5%Cu și 1%Si, restul aluminiu, care are incluziuni dure de CuAl₂, distribuite în soluția solidă α; aliajul Al-Ni cu 2,5%Ni și aliajul Al-Fe cu 6%Fe, în care constituenții duri sunt Ni₃Al, respectiv Fe₃Al, cu baza moale de aluminiu.

De asemenea din categoria aliajelor de antifricțiune, dar cu punct mai înalt de topire, fac parte bronzurile cu plumb și alamele destinate fabricării lagărelor cu încărcări specifice mari.

Pentru motoarele puternice cu turații foarte mari, folosite în industria aeronautică materialul de antifricțiune este argintul care se aplică pe un suport de oțel și se acoperă apoi cu o peliculă de 0,002...0,003 mm Pb.

Aliajele din sistemul Zn-Al (zinal), precum și fontele de antifricțiune sunt cele mai ieftine aliaje de antifricțiune. De asemenea, se folosesc foarte frecvent aliajele sinterizate autolubrifiante, cum sunt: bronzurile grafitate, aliajele Fe-grafit; Cu-grafit etc.

15.4.1.5. ALIAJE CU TEMPERATURI DE TOPIRE FOARTE SCĂZUTE

Sunt aliaje complexe eutectice pe bază de Bi, Pb, Sn și Cd care sunt prezentate în tabelul 15.1.

Tabelul 15.1

Aliaje foarte ușor fuzibile

Denumirea aliajului	Temperatura de topire (° C)	Compoziția chimică (%)			
		Si	Pb	Sn	Cd
Wood	70	50	25	12,5	12,5
Rose	74	50	27,1	22,9	—
Lipovitz	74	50	27,0	13	10
Newton	95	—	40	60	—
Darcet	100	50	12,5	37,5	—

Temperaturi și mai scăzute de topire se pot obține prin adăugarea de mercur.

Aliajele foarte ușor fuzibile sunt utilizate în industria electrotehnică la sigurante ușor fuzibile, în industria chimică, ca supape de siguranță la rezervoare

și în alte instalații. Aceste aliaje au durități foarte mici, sunt foarte plastice, putându-se prelucra prin turnare și prin deformare plastică.

15.4.2. ALIAJELE ZINCULUI

Principalele aliaje tehnice ale zincului sunt: Zn-Al și Zn-Cu. Alumiul până la 4% determină creșterea rezistenței la tracțiune de la 10 la 30 daN/mm², a rezilienței de la 5 la 40 daJ/cm² și a găturii de la 5 la 80 %. Pb, Si și Cd sunt considerate impurități periculoase deoarece favorizează coroziunea selectivă.

Aliajele Zn-Al-Cu cu 4% Al și 1% Cu se folosesc pe scară largă la obținerea armăturilor, carcaselor de aparate, pieselor pentru mașini de scris, corpuri de carburatoare etc.

Aliajele Zn-Al-Cu, denumite „zamak“ pot fi prelucrate bine prin turnare (în amestec de formare, în cochile cu sau fără suprapresiune) și prin deformare plastică la rece (presare, laminare, tragere etc.).

Aliajele Zn-Al au proprietăți bune de antifricțiune și proprietăți mecanice relativ mari, de exemplu aliajul cu 4% Al și 0,03% Mg (adăugat pentru împiedicarea procesului de coroziune selectivă) denumit Zamak 3 are: $R=2...27\text{daN/mm}^2$; $A = 1...4\%$; $HB=70...90$; $KCU = 2...4\text{ daJ/cm}^2$.

15.5. ALIAJE NEFEROASE GREU FUZIBILE

Din această categorie fac parte aliajele refractare care pot fi utilizate până la temperaturi de $(0,7...0,8)T_f$; aliajele pe bază de Ti, Ni, V și Co.

Aliajele titanului. Titanul este un element larg răspândit în natură, face legătura între metalele ușoare și grele având greutatea specifică de 4,5 kg/dm³, are proprietăți mecanice bune ($R=35...70\text{ daN/mm}^2$; $A=10...25\%$; $Z=25...60\%$), rezistență bună la coroziune în medii oxidante și în soluții clorurate. Titanul prezintă două stări alotropice: Ti_α stabil până la 882° C, care cristalizează în sistemul hexagonal și Ti_β , stabil peste 882° C și care cristalizează în rețea c.f.c.

Cele mai importante proprietăți ale titanului sunt: rezistență mecanică specifică $R/\gamma=30...40$ față de 15...30 cât este la oțeluri și rezistența foarte bună la fluaj, fapt care îl impune ca material de bază în industria aeronautică, chimică etc.

Cele mai importante aliaje ale titanului conțin Al, Sn, Mn, Cr, V și Mo; de exemplu: TiAl6V4; TiAl4Mn4; TiCr5Al3; TiMg8 și altele care au proprietăți mecanice superioare: $R = 91...108\text{ daN/mm}^2$, $A = 12...25\%$ și $Z = 32...50\%$. Aliajele titanului se pot deforma plastic și prin tratamente termice se pot îmbunătăți proprietățile mecanice.

Din punctul de vedere al influenței elementelor de aliere asupra stărilor alotropice ale titanului se deosebesc următoarele categorii:

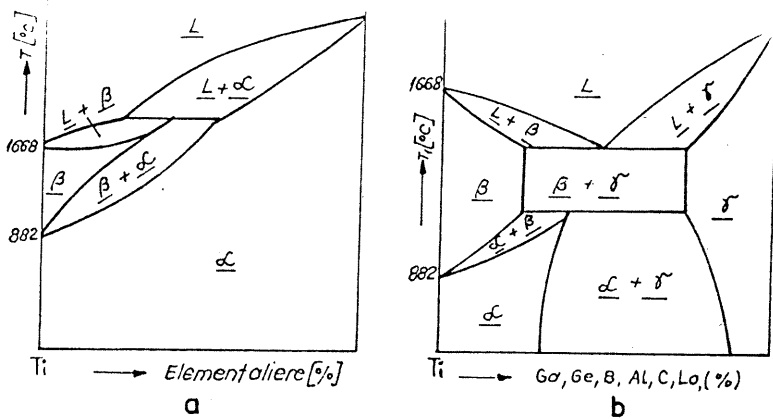


Fig.15.23. Diagrama tipică de echilibru termodinamic titan - element de aliere alfagen:
a- cu solubilitate totală; b- cu solubilitate parțială.

- elemente stabilizatoare pentru faza α (alfagene) care ridică temperatura de transformare alotropică (fig. 15.23). Aceste însă pot fi total solubile în faza α (fig.15.23, a) sau parțial solubile (fig.15.23, b). Elemente din prima grupă, care să stabilizeze complet faza α nu se cunosc întrucât deși Mg, Zn, Cd și Be sunt izomorfe cu Ti, nu se dizolvă în Ti topit și deci nu se pot alia cu el:

- elementele stabilizatoare pentru faza β , total sau parțial solubile (fig. 15.24).

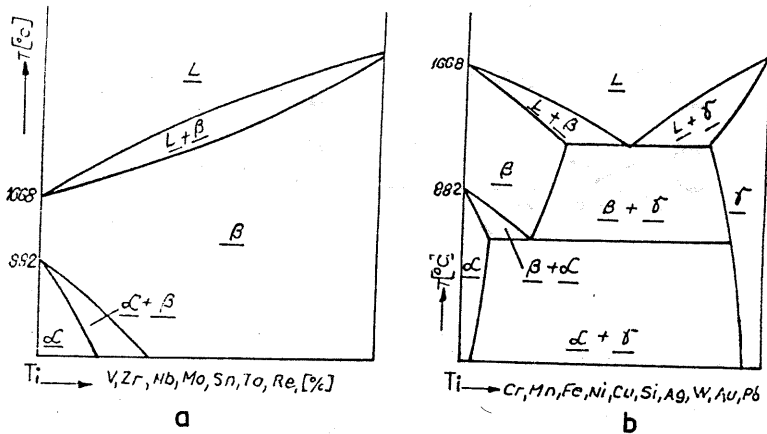


Fig.15.24. Diagrama tipică de echilibru termodinamic titan-element de aliere betagen:
a- cu solubilitate totală; b- cu solubilitate parțială.

Pe lângă elementele de aliere stabilizatoare pentru faza α sau faza β , mai există o a treia categorie (zirconiul și hafniul) care prezintă ca și Ti o transformare alotropică în starea α , în stare β . Stările alotropice α (Ti_{α} -Zr $_{\alpha}$; Ti_{α} -Hf $_{\alpha}$), respectiv stările β (Ti_{β} -Zr $_{\beta}$; Ti_{β} -Hf $_{\beta}$) formează soluții solide pe întreg intervalul de concentrații (fig. 15. 25).

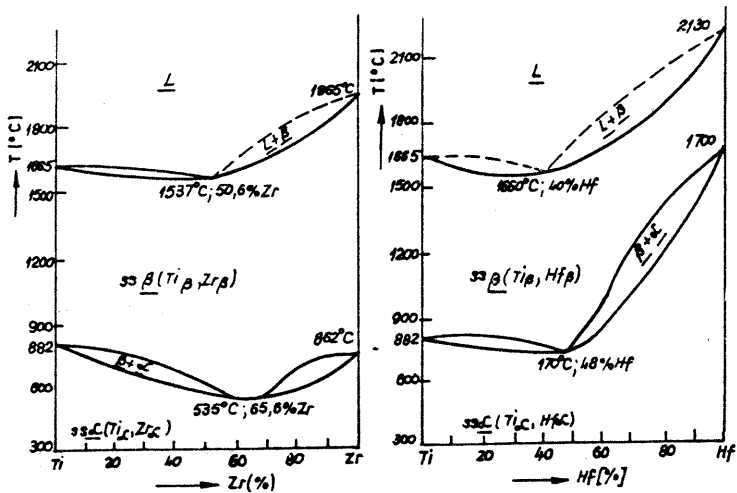


Fig.15.25. Influența zirconului (a) și hafniului (b) asupra alotropiei Ti.

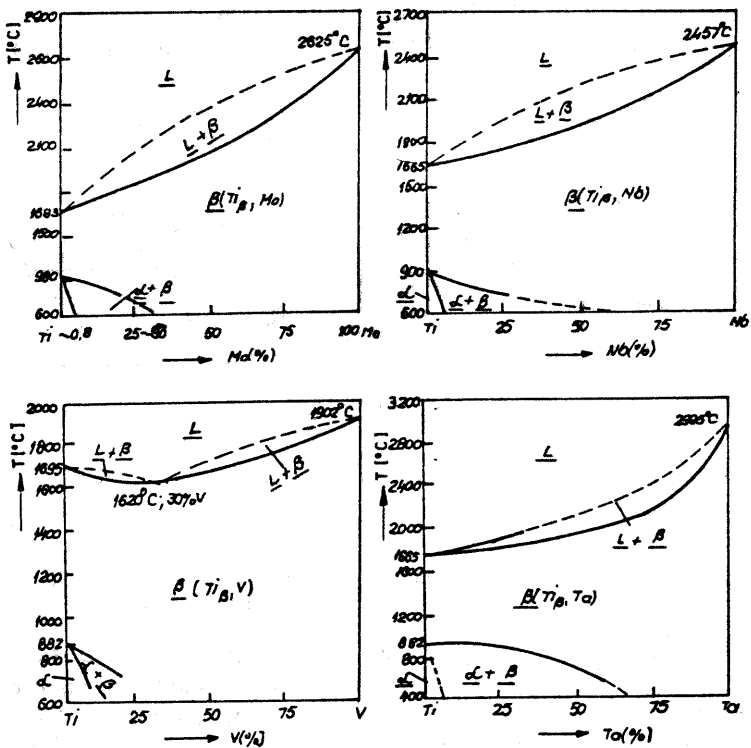


Fig.15.26. Diagrame de echilibru termodinamic Ti-Mo (a); Ti-Nb (b); Ti-V (c); Ti-Ta (d).

În figura 15.26, sunt prezentate influențele molibdenului, niobiului, vanadiului și tantalului asupra alotropiei titanului.

15.6. NICHELUL ȘI ALIAJELE SALE

Nichelul este un metal greu cu $\gamma=8,9 \text{ kg/dm}^3$, care se topește la 1455°C , cu rezistență la rupere de $40...50 \text{ daN/mm}^2$ și duritatea de $30...40 \text{ HB}$, cu plasticitate bună. Nickelul se folosește rar în stare pură, utilizarea lui principală fiind la elaborarea aliajelor sau la alierea oțelurilor și fontelor.

Nichelul formează soluții solide cu majoritatea metalelor: cu unele formează soluții solide nelimitate (Mn; Fe; Co; Cu; Pd; Rh; Ir; Pt), iar cu altele formează soluții solide limitate (Cr; Mo; Be; Mg; Al; Si; Ti; V; Zn; Ce; Sn; Sb, etc.). Nickelul formează și compuși chimici cu H, O, N, S, Cl etc.

Aliajele de nichel fac parte din materialele metalice cu proprietăți chimice speciale, electrice speciale (forța termoelectromotoare și rezistivitate mari, iar coeficientul de temperatură al rezistivității foarte mic), proprietăți magnetice speciale (permeabilitate magnetică mare și constantă în timp), proprietăți termice speciale (coeficient de dilatare mic), cu refractaritate și rezistență la coroziune mari etc.

15.6.1. ALIAJE Ni-Mn

Sunt aliaje cu proprietăți electrice speciale, refractaritate bună, cu rezistență la oxidare, putându-se prelucra prin deformare plastică. Aliajele cu $2,3...5,4\% \text{Mn}$ și restul nichel se folosesc la sârma pentru bujii de motoare pentru automobile, tractoare și avioane.

Aliajul cu $1,8...2,7\% \text{Mn}; 1,6...2,4\% \text{Al}; 0,85...1,5\% \text{Sn}$ și restul nichel se numește „alumel“ și se folosește ca sârmă pentru termocuple cu cromel.

15.6.2. ALIAJE Ni-Fe

Sunt aliaje cu proprietăți magnetice speciale (permeabilitate magnetică mare, cu magnetizare remanentă și forță coercitivă mare).

Dintre aliajele Ni-Fe cu permeabilitate magnetică mare fac parte:

- permalloy cu $21,5\% \text{ Fe}$ și $78,5\% \text{ Ni}$;
- supermalloy cu $25\% \text{ Fe}$ și $3,7\% \text{ Mo}$, restul Ni;
- magaperm cu $25\% \text{ Fe}$; $10\% \text{ Mn}$, restul Ni;
- crom-permalloy cu $20...30\% \text{ Fe}$; $2,5...4\% \text{ Cr}$; $1,5\% \text{ Al}$; Si și Ti,

restul Ni;

- rezisto-permalloy cu $19\% \text{ Fe}$, $10\% \text{ Cr}$ și restul Ni.

Aceste aliaje se folosesc pentru cabluri telefonice, pentru mașini electrice statice și rotative etc.

Din categoria aliajelor Ni-Fe cu magnetizare remanentă mare și forță coercitivă mare fac parte aliajele: alni (Ni-Fe-Al); alnico (Ni-Fe-Al-Co) și cunico (Cu-Ni-Co) care se folosesc pentru magneți permanenți.

Aliajul cu 35...37% Ni; 0,3% C, restul Fe, numit Invar, are un coeficient foarte mic de dilatare (practic până la 100° C nu se dilată).

Aliajul cu 35...37% Ni; 20...40% Co, restul Fe, numit Kovar, are un coeficient de dilatare aproximativ egal cu 0 și chiar negativ.

Aliajul cu 54% Fe, restul Ni, numit Platinit, are coeficientul de dilatare egal cu cel al platinei și al sticlei.

15.6.3. ALIAJE Ni-Cu

Sunt rezistente la coroziune în atmosferă și acizi; cu plasticitate bună și un luciu metalic.

Aliajele cu 63...70%Ni; 2% Fe; 2...4% Al; 1% Mn, restul Cu numit Monel, are rezistență mecanică mare, plasticitate la rece și la cald ridicată și rezistență foarte mare la coroziune în aer uscat, în apă distilată, în soluții de H₂SO₄, în acizi organici și în apa de mare. Monelul cu siliciu conține 62...68%Ni; 3...5% Si; 3% Fe restul cupru, prezintă proprietăți bune de turnare, are mare rezistență mecanică ($R=70+80 \text{ daN/mm}^2$), mare stabilitate chimică și bună rezistență la uzură. Alte aliaje ale nichelului fără cupru însă cu rezistență mare la coroziune sunt: hasteloy cu Mo; Fe; Cr și Ni care rezistă în medii corosive la temperaturi până la 1150° C.

15.6.4. ALIAJE Ni-Cr

Aceste aliaje prezintă solubilitate parțială în stare solidă (fig. 15.27), au proprietăți electrice speciale, refractaritate înaltă și rezistență mare la coroziune, fiind astfel folosite ca elemente de încălzire în cuptoare electrice sau ca piese care lucrează în medii agresive la temperaturi înalte de până la 1100° C; (paletel turbinelor cu gaze, țevi refractare pentru camerele de ardere a gazelor în turbine, motoare cu reacție).

Aliajul cu 19...22% Cr; 4% Fe; 2,3...2,7% Ti și restul nichel este refractar până la 750° C.

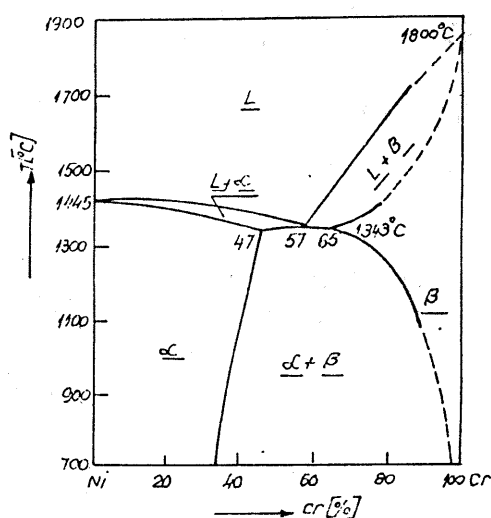


Fig. 15.27. Diagrama de echilibru termodinamic Ni-Cr.

Aliajul cu 19...22% Cr; 6% Fe, restul Ni și alte cantități mici de Ti, Si, Mn, Al are refractaritate până la 900° C.

Aliajul cu 23,5...26,5% Cr; 4% Fe; 13...16% W, restul Ni și alte mici adaosuri de siliciu; Mn; Ti și Al, rezistă foarte bine până la 1000° C.

Aliajul cu 26-29% Cr; 1% Fe; 2,6-3,5% Al, restul nichel și alte mici adaosuri de Si și Mn are refractaritate de până la 1100° C.

Inconelul cu 14...17% Cr; 6...10% Fe; 1% Mn și restul nichel, rezistă în medii oxidante și sulfuroase până la 815° C.

Aliajul Hasteloy cu 15,5...17,5% Cr; 4,5...7% Fe; 16...17% Mo; 3,75...5,25% W și restul Ni rezistă în medii agresive (acid sulfuric, acid fosforic etc.), iar în aer are o refractaritate până la 1100° C.

Inconelul conține 19,5...23,5% Cr, 1,5...3% Cu; 25...35% Mo și rezistă foarte bine la acizii fosforic și sulfuric și la acțiunea sodei caustice.

15.7. VANADIUL ȘI ALIAJELE DE VANADIU

Vanadiul este un metal cenușiu de tranziție cristalizat în rețea c.v.c. are densitatea de 6,11kg/dm³, se topește la 1890° C și fierbe la 3450° C, este slab conducător de electricitate și căldură. Este un metal moale care se ecruisează ușor prin deformare plastică la rece. Are rezistență foarte mare la coroziune în aer, acizi organici și anorganici, în apa de mare și în soluții alcaline, se oxidează după 300° C. Se utilizează în stare pură ca element de aliere în oțeluri, ca metal de acoperire pentru combustibili nucleari, pentru construcția de aparatură chimică și de reactori cu neutroni rapizi.

Ca aliaje refractare se folosesc cele cu 5...20% Ti care rezistă până la 800...900° C, aliajele cu 36...80% Nb și cele cu 20% Nb și 5% Ti rezistente până la 900° C.

Se mai utilizează în energetică nucleară aliajele cu 50% Ti, 15% Cr și 35% V, 50% Ti, 10% Al și 40% V etc.

15.8. ALIAJE DURE

Sunt caracterizate prin conținut mare de metale neferoase care împreună cu carbonul formează carburi foarte dure. Aceste aliaje au o duritate foarte mare de 75...80 HRC, refractaritate excelentă (rezistă până la temperaturi de 700...1100° C), au rezistență mare la uzură și prezintă în același timp așchiabilitate suficientă. Aliajele dure nu pot fi prelucrate decât prin turnare sau prin metalurgia pulberilor și ulterior prin așchiere.

15.8.1. ALIAJE DURE TURNATE

Aliajele cu 35...55% Co, 25-35% Cr, 10...25% W, 1...3% C și până la 10% Fe denumite „stelit“, au duritatea de 60...68 HRC, care se menține până la 750...800° C. Sunt aliaje cu rezistență foarte mare la uzură destinate sabelor de foraj. Uneori se aplică un strat de stelit prin sudură pe suprafața fusurilor

arborilor care trebuie să reziste foarte bine la uzură. Aliajele dure turnate prezintă fragilitate accentuată și defecte interioare datorate turnării: pori, retasuri etc.

15.8.2. ALIAJE DURE SINTERIZATE

Sunt aliaje care nu prezintă defectele aliajelor dure turnate. Sunt aliaje formate din carburi de W, Ti, Mo, legate prin cobalt, cu rolul de liant, prin metalurgia pulberilor. Sunt aliaje cunoscute sub denumirea de materiale dure metalo-ceramice, destinate armării sculelor așchietoare. Au duritatea de 75...80 HRC, la temperatura ambiantă, iar la 1000° C duritatea scade până la 65 HRC. Se folosesc aliaje dure numai cu carburi de wolfram cu 81...89% W, 5,2...6% C și 5...13% Co; aliaje pe bază de WC și TiC cu 71% WC, 21% TiC și 8% Co sau aliaje pe bază de TiC în care este dizolvat wolframul.

În funcție de destinația sculei așchietoare, STAS 6374-61 prevede trei grupe de aliaje dure: grupa *P*, destinată așchierii oțelurilor; grupa *M* destinată așchierii oțelurilor și aliajelor neferoase și grupa *K* destinată așchierii fontelor, aliajelor neferoase și materialelor nemetalice. Tot din categoria aliajelor dure sinterizate fac parte și materialele mineralo-ceramice care se compun din pulberi de oxizi, nitruri, boruri și carburi metalice.

CAPITOLUL 16

ALIAJE CU DESTINAȚIE PRECIZATĂ

16.1. ALIAJE ELECTROTEHNICE ȘI ENERGETICE

Sub această denumire se prezintă o gamă largă de aliaje neferoase cu destinație precizată în electrotehnică: pentru rezistențe de reglare; rezistențe de măsură; rezistențe de încălzire pentru contacte electrice și pentru reactoare nucleare.

16.1.1. ALIAJE PENTRU REZISTENȚE DE REGLARE

Sunt aliaje metalice care formează soluții solide totale ce se caracterizează prin rezistivitate mai mare decât elementele componente, având un coeficient mic de temperatură α al rezistivității, conform legii lui Kurnakov.

O utilizare largă în acest scop o au aliajele Cu-Ni, cunoscute sub numele de constantan, care conțin 40...45% Ni și 60...55% Cu și care au următoarele caracteristici fizico-mecanice: rezistivitatea la temperatură normală de circa $0,5 \Omega \text{mm}^2/\text{m}$, coeficientul de temperatură al rezistenței $10^{-6}/\text{K}$; $R=40...50 \text{daN}/\text{mm}^2$; alungirea $A=40...50\%$ și tensiunea termoelectrică față de cupru $-42 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Această ultimă caracteristică este importantă în cazul realizării termocuplelor Cupru-Constantan utilizate la măsurarea temperaturilor de la $0...700^\circ\text{C}$.

Un aliaj mai ieftin este nichelina care conține 25... 35% Ni și restul cupru, care are rezistivitate mai mică, $0,4 \Omega \text{mm}^2/\text{m}$, tensiunea termoelectrică față de cupru mai mică $-25 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ și coeficientul de temperatură al rezistenței mai mare, $20 \cdot 10^{-6}/\text{K}$.

16.1.2. ALIAJE PENTRU REZISTENȚE DE PRECIZIE

Cel mai cunoscut aliaj din această categorie este manganinul a cărei compoziție chimică este: 86% Cu, 12% Mn și 2% Ni. Principalele caracteristici sunt: rezistivitatea $0,43 \Omega \text{mm}^2/\text{m}$, coeficientul de temperatură al rezistenței $(5...8) \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Cerința esențială impusă aliajelor pentru rezistențe de precizie

este tensiunea termoelectrică în raport cu cupru, care trebuie să fie cât mai mică, pentru mangan fiind - 0,6 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

16.1.3. ALIAJE PENTRU CONTACTE ELECTRICE

Contactele trebuie să asigure închiderea și deschiderea circuitelor electrice un timp foarte îndelungat. Aliajele care conțin 50% Au și 50% Ag au cea mai mare fiabilitate și rezistență la uzură, fiind însă predispuse la sudură, datorită formării arcului electric, motiv pentru care sunt utilizate numai la curenți de mică intensitate. În acest scop, se recomandă următoarele aliaje complexe: Au-Ag-Cu (70% Au, 20% A, 10% Cu); Au-Ni (95% A, 5% Ni); Au-Co (95%Au; 5% Co); Au-Ag-Pt (67% A, 27% A, 6% Pt); Au-Pt (90% A, 10% Pt).

Aceste contacte din aliaje ale aurului se recomandă pentru aparatele de precizie și de control în automatizări. Funcționează bine la frecări și la frecvențe mari.

Deoarece prezintă rezistivitate redusă, argintul este indicat pentru execuția contactelor, însă acestea se pot suda ușor între ele la producerea unor descărcări sub formă de arc la o putere relativ mică. Dintre aliajele argintului cel mai frecvent folosit este aliajul cu 97% Ag și 3% Cu denumit argint dur deoarece mărește considerabil durabilitatea contactelor însă reduce în mică măsură conductivitatea electrică și termică. Cuprul deși are proprietăți comparabile cu cele ale argintului prezintă rezistență mică la oxidare, motiv pentru care poate fi utilizat numai la contacte ale căror suprafețe se curăță prin frecare (de exemplu întrerupătoarele rotative). Aliajele Cu-Ag, Cu-Ag-Cd, Cu-Ni-Si pot fi folosite de asemenea ca material de bază la contactele electrice.

Platina, paladiul și radiul, precum și aliajele acestora – (70% Pt, 30% Ir); (95% Pd, 5% Ni); (60 . . . 85% Pd și restul cupru); (80 . . . 90% Pd și restul Wolfram) – se folosesc cu rezultate bune la realizarea contactelor electrice. În practică se folosesc frecvent pentru contacte electrice aliaje obținute prin metalurgia pulberilor (sinterizare): Ag - Ni, Ag - Cd, Ag - W, Ag - Mo etc.

În industria energetică, se mai folosesc și contacte electrice de rupere din cupru protejate cu pastile din argint sau din cupru acoperit prin electroliză cu argint. O noutate este depunerea pe contactele de cupru a argintului prin metoda scânteii electrice dată de un electrod vibrator care formează straturi cu duritate mai mare și fiabilitate crescută.

16.1.4. MATERIALE PENTRU REZISTENȚE DE ÎNCĂLZIRE

Sunt materiale cu rezistivitate electrică foarte mare folosite pentru filamente ale lămpilor cu incandescență, electrozi în tuburi electronice, rezistențe de încălzire în cuptoare electrice etc.

Din această categorie fac parte wolframul, molibdenul, tantalul și aliaje crom - nichel.

Wolframul, fiind dur și casant și oxidându-se în aer la temperaturi de peste 500° C, necesită în timpul prelucrării atmosfere protectoare sau vid. Are rezistivitatea electrică la 20° C de $5,5 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$, se utilizează la filamentele lămpilor cu incandescență, ca electrozi în tuburi electronice, anodi fierși sau mobili ai tuburilor Roentgen, electrozi pentru sudură, contacte electrice (ca metal pur sau aliat cu alte elemente).

Molibdenul este mai ușor prelucrabil decât wolframul, însă la temperaturi mai mari de 600° C se oxidează puternic, necesitând vid sau atmosfere protectoare. Are rezistivitatea electrică la 20° C de $5,2 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$. Se folosește pentru lămpi cu incandescență la susținerea filamentelor, la tuburi electronice precum și ca electrozi sub formă de bare sau fire, contacte electrice, rezistențe de încălzire la cuptoarele electrice de topire și de tratament termic, electrozi de sudură, ca element de aliere la aliajele magnetice moi.

Tantalul are rezistivitatea electrică la 20° C de $15,5 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$. Se folosește pentru grile în tuburi electronice, electrozi pentru condensatoare (sub formă de folie sau ca anodi poroși) rezistențe de încălzire la temperaturi înalte folosite în industria chimică la construcția cuptoarelor electrice.

Niobiul poate fi prelucrat prin laminare și trefilare obținându-se secțiuni foarte mici, are rezistivitatea electrică la 20° C de $14,2 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ și se folosește la realizarea tuburilor electronice cu grilă și în tehnica nucleară pentru învelișul barelor de combustie.

Aliajele crom-nichel se caracterizează prin rezistivitate mare, rezistență bună la variațiile de temperatură, la oxidare și la coroziune. Se folosesc ca elemente de încălzire și ca elemente rezistive la temperaturi de până la 1000 - 1150° C.

Kantalul este un aliaj complex pe bază de crom, fier și aluminiu, folosit pentru rezistoare de încălzire și pentru reostatele de pomire, accelerare și frânare la vehicule electrice de transport (tramvaie).

16.1.5. MATERIALE PENTRU REACTOARE NUCLEARE

Prin reacțiile nucleare din reactoare se produc radiații de înaltă energie, care pot produce modificări însemnate proprietăților materialelor bombardate, deci materialelor de protecție din construcțiile nucleare li se impun anumite proprietăți suplimentare față de materialele utilizate la construcțiile obișnuite.

Interacțiunea radiațiilor nucleare cu rețeaua cristalină a materialelor de protecție se manifestă, în general, prin creșterea densității de defecte punctiforme ca urmare a ciocnirii radiațiilor cu atomii din rețeaua cristalină, soldându-se cu deplasarea atomilor rețelei cristaline din pozițiile normale.

Energia necesară pentru deplasarea unui atom din poziția sa normală din rețeaua cristalină este, pentru cele mai multe metale, între 10 și 50 eV. Dacă energia din reactor depășește mult aceste valori, se produc deplasări în cascadă a atomilor din pozițiile normale ale rețelei cristaline.

Dacă iradierea provoacă mutații ale atomilor și fisuri ale nucleelor, la defectele de rețea existente se poate adăuga localizarea (depozitarea) de atomi străini sub formă de produse fisionate. Deseori, elementele localizate (depozitate) sunt gaze de heliu, xenon și kripton, care se colectează în locurile cu defecte și pot provoca porozitate sau chiar fisuri în material.

Modificările structurii materialelor metalice în urma iradierii lor se reflectă în schimbări însemnate ale proprietăților și dimensiunilor. Cele mai importante schimbări vizează creșterea rezistenței la tracțiune și a durtății, scăderea deformabilității, rezilienței și rezistenței la fluaj.

De asemenea, se modifică comportarea la coroziune a metalelor. Faptul că unele metale sunt afectate mai mult, iar altele mai puțin de către radiații, rezultă că nu toate metalele sunt utilizabile în construcțiile nucleare. Astfel, sub acțiunea radiațiilor, Co și Mn produc izotopi radioactivi instabili, fapt pentru care oțelurile cu Co și Mn nu se folosesc la construcții nucleare.

Capacitatea de reflecție și absorbție a aliajelor metalice pentru radiații depinde în mare măsură de puritatea acestora și ca urmare la materialele nucleare, compoziția chimică trebuie respectată mai mult decât la alte aliaje.

Toate materialele destinate instalațiilor nucleare trebuie să satisfacă anumite proprietăți generale: absorbție redusă a neutronilor parazitari, proprietăți izotrope, conductivitate termică bună, proprietăți mecanice corespunzătoare, stabilitate la iradiere și variații de temperatură, rezistență la coroziune etc.

Materiale pentru învelișul barelor de combustie. Elementele de combustie au forme tubulare subțiri în care se găsește materialul de combustie propriuzis cuprins într-un înveliș solid.

Învelișul are rolul de a proteja combustibilul de acțiunea corosivă a agentului de răcire, precum și de a împiedica pătrunderea produselor fisionate radioactive, în circuitul agentului de răcire. Aceste învelișuri sunt cele mai solicitate părți ale reactorului, secțiunea de absorbție pentru neutroni termici, rapizi ai materialelor fisionabile trebuie să fie cât mai redusă și deci capacitatea de amortizare și de absorbție a particulelor elementare să fie cât mai mare pentru materialele învelișului.

Pe lângă capacitatea de absorbție, materialele pentru învelișuri trebuie să aibă și proprietăți bune de rezistență, refractaritate și rezistență la fluaj. S-a constatat că cele mai bune rezultate prezintă aliajele pe bază de zirconiu (tabelul 16.1), pentru reactoare termice și oțelurile speciale cu sub 0,1% C, 15...20% Cr, 10...43% Ni, 1...3% Mo, 0,6...1% Nb.

Tabelul 16.1

**Compoziția chimică a aliajelor de zirconiu pentru învelișul elementelor de
combustie necesare reactoarelor termice**

Denumirea	Adausuri de aliere, %(de greutate)				
	Nb	Sn	Fe	Ni	Cr
ZrNb 1	1	-	-	-	-
ZrNb 2,5	2,5	-	-	-	-
Zircaloy 2	-	1,5	0,15	0,05	0,10
Zircaloy 4	-	1,5	0,20	-	0,10
Valloy	-	-	0,10	-	0,35
Ozhennite 0,5	0,1	0,2	0,10	-	0,10

Materiale pentru recipiente sub presiune din reactor. Se folosesc oțeluri aliate pe bază de Cr-Ni pentru recipientele reactoarelor termice. La utilizarea unor oțeluri slab aliate, recipientul se plachează cu oțel inoxidabil rezistent la coroziune.

În reactoarele rapide răcite cu natriu aproape toate elementele de construcție se execută din oțeluri austenitice 18% Cr + 9...14% Ni. De exemplu, oțelul stabilizat cu molibden (20% Cr + 32% Ni + 3% Mo) prezintă rezistență mare la coroziune, chiar și în contact cu natriul.

Materiale pentru ecranul termic - reflector și moderator. În vederea menținerii reacției în lanț, în reactoarele termice, neutronii rapizi sunt moderați la o energie de circa 0,025 eV.

Materialele folosite ca moderatori trebuie să prezinte secțiune mare de împrăștiere (dispersie) și secțiune mică de absorbție. În conformitate cu aceste cerințe, s-a constatat că cei mai buni moderatori sunt: Be, Zr și aliajele lor, grafitul precum și diferite combinații în stare solidă, lichidă sau gazoasă.

Întrucât reflectoarele lucrează în aceleași condiții ca și moderatoarele, cerințele impuse sunt aceleași și deci materialele din care se execută sunt identice cu cele prezentate anterior.

Materiale pentru învelișul barelor de combustie. Pentru dirijarea reacțiilor în lanț, în reactoare, se utilizează materiale caracterizate prin secțiune mare de absorbție a radiațiilor. De asemenea, pentru evitarea tensiunilor termice, materialul trebuie să posedă conductivitate cât mai mare. Elementele de reglare pot fi sub formă de bare, tuburi sau plăci, în funcție de construcția reactorului. În cazul în care materialele de absorbție nu au suficientă rezistență mecanică sau anticorozivă, ele trebuie învelite asemănător barelor de combustie. Pentru a se asigura stabilitate termică, elementele necesare se introduc sub forma unor combinații, cum ar fi: cadmiu sub formă de oxid simplu sau de oxizi cu alte elemente de absorbție sinterizate, bor sub formă de carbură. De multe ori componentele de absorbție se introduc sub formă de materiale compozite, într-o matrice metalică ductilă, de exemplu, B₄C-Al, Eu₂O₃-Al, Eu₂O₃ - oțel etc.

Datorită unor proprietăți superioare de rezistență mecanică și anticorosivă, hafniu constituie un element excelent pentru elementele de reglare, însă este

folosit limitat și numai în combinație cu alte elemente, întrucât are un preț de cost mare. În locul lui se folosește în condiții bune un aliaj cu 80% Ag + 15% In + 5% Cd, care se utilizează cu înveliș de Ni, Inconel sau oțel Cr-Ni austenitic.

Ca material de absorbție utilizat pe scară largă este borul, care este un material accesibil cu secțiunea de absorbție mare. Cel mai utilizat oțel cu bor are compoziția 2%B, 0,04...0,15%C, 17...19%Cr, 10...15%Ni, 1,5% Nb (pentru stabilizare).

De cele mai multe ori, borul se introduce în scop de absorbție sub formă de cloruri (B_4C), având stabilitate termică relativ bună și rezistență la coroziune până la 250 °C. Pulberea de B_4C se introduce într-un înveliș tubular din oțel Cr-Ni, se densifică prin vibrație, ajungând până la 90% din densitatea teoretică. În multe cazuri, carbura de bor se introduce într-o matrice metalică din Cu, oțel Cr-Ni, Ag, Ti, Al sau Zr (prin procedeele metalurgiei pulberilor).

Pământurile rare, ca samariu, europiu, gadolinu, datorită secțiunii lor mari de absorbție, sunt excelente pentru absorbția neutronilor, iar europiul în urma unei reacții formează și izotopi cu proprietăți de absorbție favorabile. Pământurile rare care sunt foarte active chimic, sunt utilizate sub formă de combinații, în special cu borul.

Se folosesc materiale compozite în care boridele sunt înglobate într-o matrice metalică din oțel Cr-Ni, Ti sau Zr.

16.2. MATERIALE COMPOZITE

Omul a folosit materialele compozite încă din antichitate. În Egiptul antic s-au construit case din argilă cu paie; în Japonia (dinastia Nar - sec.VIII) se executau statuete ale lui Buda din pânză impregnată cu diferite lacuri. Pe lângă acestea, se realizau și sculpturi din argilă întărită cu mică. În toate aceste exemple s-au obținut materiale cu caracteristici mult mai bune decât cele ale materiilor prime inițiale, considerate separat.

Ulterior, mongolii confecționau scuturi din tendoane ale animalelor, măta-se și lemn fixate printr-un liant. Armele și armurile medievale erau făcute din straturi metalice suprapuse în diferite succesiuni.

Nu există o definiție simplă pentru un material compozit; totuși ele pot fi considerate materiale cu proprietăți anizotrope, formate din două sau mai multe componente, a căror morfologie și elaborare permit valorificarea celor mai bune calități ale acestora, astfel încât pe ansamblu să se obțină proprietăți superioare elementelor formative.

Prin asociații corespunzătoare ale materiilor prime de bază se pot realiza compozite care să prezinte simultan noi combinații de proprietăți: rigiditate, rezistență mecanică, duritate, refractaritate, rezistență la coroziune, conductibilitate termică și electrică etc.

În funcție de natura componentelor inițiale, materialele compozite pot fi de mai multe tipuri: metal - metal; metal - ceramic; metal - polimer; ceramic - polimer; ceramic - ceramic sau polimer - polimer.

Materialele care formează structura compozitelor pot fi: materiale plastice; fibre sintetice, fibre de sticlă, fibre de carbon, fibre de bor, fibre metalice; metale - Ni, Co, Al, Cr, Ti, W, Ta, Zr, Mo; materiale celulozice - hârtie, plăci aglomerate, placaje.

În prezent, există numeroase tehnologii de realizare a materialelor compozite, dintre care se menționează: - solidificarea dirijată a unor aliaje eutectice, peritectice, eutectoide, obținându-se compozitele naturale sau „in situ”; durificarea prin dispersie a unor aliaje metalice; încorporarea de particule metalice sau nemetalice insolubile; ranforsarea matricei cu fibre de înaltă rezistență; stratificarea cu plăci sau cu panouri din materiale cu proprietăți fizico-mecanice diferite.

Materialele compozite realizate din matrice durificată cu diferite elemente de ranforsare (particule, fibre lungi și scurte, plăci) formează clasa compozitelor artificiale. Pentru matrice pot fi folosite materiale metalice, ceramice sau de natură organică. Dintre acestea, matricile metalice sunt în măsură să asigure un transfer optim al sarcinii spre faza de ranforsare, fiind susceptibile de a forma compozite cu înaltă rezistență mecanică și termică, dar și cu tenacitate bună.

16.2.1. MATERIALE COMPOZITE CU MATRICE METALICĂ OBȚINUTE PRIN SOLIDIFICARE DIRIJATĂ

Obținerea materialelor compozite prin solidificarea dirijată a aliajelor metalice reprezintă o tehnologie relativ simplă, care permite controlul parțial asupra structurii formate și în consecință a proprietăților finale ale aliajului. Avantajul principal oferit de această metodă constă în faptul că fazele componente ale materialului compozit realizat sunt aproape de echilibru termodinamic, la suprafața lor de separație formându-se legături puternice. Dezavantajul este creat de imposibilitatea de alegere exactă a raportului volumic între componentele aliajului și între fazele prezente în structură.

La solidificarea unei topituri metalice de compoziție eutectică C_E (fig. 16.1), se va obține un solid bifazic, având structura lamelară sau fibroasă, în funcție de condițiile impuse transformării primare. Teoretic, în timpul cristalizării eutectice, cele două faze cresc simultan pe direcție normală la frontul de solidificare S/L . Pentru a obține un compozit cu structură uniformă va fi suficient ca suprafața de solidificare să fie plană și viteza ei de deplasare, constantă.

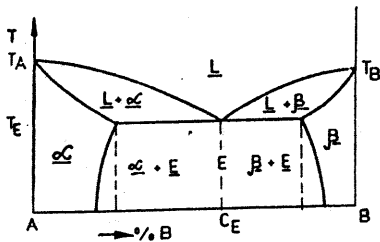


Fig. 16.1. Diagrama de echilibru a unui aliaj binar care prezintă o reacție invariantă de tip eutectic.

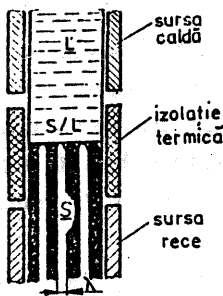


Fig. 16.2. Schema de principiu a unei instalații de solidificare dirijată.

ΔT - gradul de subrăcire; D - coeficientul de difuzie al aliajului.

Din relația (16.1) a criteriului de stabilitate, rezultă că pentru realizarea cristalizării dirijate este necesară menținerea constantă a valorilor optime ale gradientului termic și ale vitezei de solidificare, în condiția stabilirii unui flux termic orientat.

Diferențele morfologice principale stabilite la nivelul microstructurii epruvetelor obținute prin solidificare normală sau dirijată sunt determinate de direcția de acțiune a fluxurilor termice specifice. În cazul cristalizării neorientate, modul de evacuare a căldurii latente de solidificare conduce la stabilirea unui gradient termic negativ în topitură și în consecință dezvoltarea unei structuri dendritice. La solidificarea direcțională se impune asigurarea unui gradient termic pozitiv în fața frontului de cristalizare, reducându-se posibilitatea de formare a zonelor de subrăcire constituțională și diminuându-se instabilitatea suprafeței de separație S/L . Caracterul plan al frontului de solidi-

Solidificarea dirijată poate fi realizată prin mai multe metode, dintre acestea remarcându-se procedeul Bridgman-Stockbarger.

Utilajele tehnologice bazate pe această metodă au în componență o sursă caldă situată la partea superioară a montajului, o sursă rece situată la partea inferioară și o izolație termică (zona adiabatică) plasată între acestea (fig. 16.2).

Zona adiabatică va permite obținerea unui flux termic unidirecțional, care va asigura existența unui gradient termic în faza lichidă G_L bine orientat, a cărui direcție va impune și caracterul dirijat al solidificării. Materialul compozit este obținut prin deplasarea formei de turnare cu aliajul supus solidificării dirijate din zona sursei calde spre zona sursei reci, cu o anumită viteză de tragere V . În acest mod, lamelele sau fibrele formate prin cristalizare se vor dezvolta perpendicular pe frontul de solidificare.

Condiția principală a solidificării dirijate este dată de relația:

$$\Delta G_L / V \geq \Delta T / D \quad (16.1)$$

în care: G_L este gradientul termic din topitura adiacentă interfeței S/L ; V - viteza de solidificare;

ficare va fi asigurat de existența zonei adiabatică, prin intermediul căreia fluxul termic este forțat ca pe un domeniu mai larg să-și mențină o direcție paralelă cu axa de cristalizare .

Viteza de cristalizare V influențează în mod direct structura de solidificare, limita superioară a acesteia trebuind să asigure condiția $G_L \geq 0$.

Un rol important în realizarea unei structuri orientate îl are viteza de răcire ($V_r = dT/dt$) a aliajului supus solidificării dirijate:

$$V_r = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dz} \cdot \frac{dz}{dt} = G_L \cdot V \quad (16.2)$$

Rezultă astfel că pentru a asigura o viteză de răcire optimă este necesar a impune un gradient termic mare deoarece viteza de cristalizare are valori foarte mici.

Un gradient termic accentuat se poate realiza prin următoarele metode: creșterea diferenței de temperatură dintre sursa caldă și frontul de solidificare, respectiv dintre temperatura de cristalizare și temperatura agentului de răcire; prin micșorarea grosimii pereților creuzetului; prin creșterea coeficientului de absorbție a suprafețelor radiante și a vitezei de circulație a agentului de răcire; prin utilizarea agenților de răcire cu conductibilitate termică mare (apă, ulei, metale lichide).

Experimental s-a constatat existența unei dependențe dintre gradul de finisare a structurii, reprezentat prin distanța interlamelară λ și viteza de solidificare V , exprimată prin relația:

$$\lambda^2 \cdot V = \text{const.} \quad (16.3)$$

Rezultă astfel că o structură va fi cu atât mai fină, cu cât va crește viteza de cristalizare; dar creșterea vitezei de transformare primară nu va fi posibilă decât în măsura în care transferul de căldură și de masă își mențin distanțe mici de parcurs.

Problematika realizării compozitelor „in situ” prin solidificare dirijată și utilitatea acestora reprezintă un subiect de larg interes în domeniul metalurgiei, construcției de mașini, industriei aerospațiale, electronice și microelectronice etc.

a) *Compozite eutectice refractare și rezistente la fluaj*. Realizarea acestor compozite eutectice necesită utilizarea aliajelor ternare sau cu mai multe componente, având ca elemente de bază Ni sau Co și elemente de aliere W, Mo, V, Al, Zr, B. În acest mod au fost obținute două familii principale de compozite:

– familia γ/γ' - δ , rezultată din sistemul ternar Ni-Al-Nb, care include trei eutectice pseudobinare (Ni-Ni₃Al, Ni-Ni₃Nb și Ni₃Al-Ni₃Nb) și un eutectic ternar Ni-Ni₃Al-Ni₃Nb. Compozitul industrial de tip γ/γ' - δ are o matrice γ Ni- γ' Ni₃Al ranforsată cu lamelele ale fazei δ (Ni₃Nb). În unele cazuri, Nb se înlocuiește cu Ta. Această familie de compozite, deși are caracteristici excelente la fluaj, prezintă și unele dezavantaje determinate de rezistența scăzută la

oxidare și coroziune, precum și absența totală a ductibilității pe direcție transversală.

– familia γ/γ' - α rezultată din sistemul ternar Ni-Al-Mo și are o matrice γ Ni- γ' Ni₃Al ranforsată cu fibre de molibden. Aceste compozite prezintă caracteristici bune la fluaj cât și alungiri la rupere mari, de ordinul a 15 - 20%, având însă rezistență slabă la oxidare și la coroziune.

Compozitele obținute din aliajele aparținând acestor două familii sunt utilizate în construcția paletelor turbinelor cu gaze, ele asigurând atât rezistența mecanică cât și termică necesare. Aceste turbine cu gaze sunt folosite la motoarele pentru avioane, vapoare, locomotive, autocamioane, dar și pentru agregatele energetice.

b) Compozite eutectice cu faze semiconductoare. Cercetarea compozitelor eutectice cu faze semiconductoare a impus abordarea tehnologiei de solidificare dirijată pentru a putea realiza legarea elementelor semiconductoare – Si, Ge, Ga, As – de metale cu conductibilitate electrică mare – Cu, Ag, Au.

În domeniul industriilor electronice și microelectronice au fost astfel elaborate compozite aparținând sistemelor InSb-Sb, InSb-NiSb, Cd₃As₂-NiAs, la care s-a considerat că matricea este semiconductorul, iar faza de ranforsare este un conductor obișnuit, reușind astfel a se obține un număr mare de joncțiuni *p-n*.

Aliajele eutectice aparținând acestei clase se pot constitui în materiale compozite conductoare și materiale compozite supraconductoare, având largă aplicabilitate în industriile electrotehnică și energetică.

Pentru compozitele eutectice conductoare trebuie să se mențină un raport optim între conductibilitatea și rezistența electrică. În această categorie de materiale sunt incluse aliajele eutectice pe bază de aluminiu (de exemplu Al-Al₃Ni, Al-Al₃Ca, Al-Al₄La) sau pe bază de cupru (de exemplu, Cu-Cu₂O, Cu-B, Cu-Cu₃Zr, Cu-Cu₂Hf).

În cazul compozitelor eutectice supraconductoare, se impune satisfacerea a două condiții principale: absența rezistenței electrice și a permeabilității magnetice la temperaturi scăzute decât temperatura critică. Din această grupă de materiale au fost studiate aliajele: Sn-Zn, Cd-Sn, Cu-Pb, In-In₂Bi etc.

c) Compozite eutectice cu proprietăți magnetice. Aceste aliaje pot fi de tipul materialelor magnetic dure sau magnetic moi. Din prima grupă fac parte eutecticele sistemelor MnBi-Bi, Co-Co₁₇Sn₂ la care se recomandă obținerea unei faze magnetice cu morfologie în baghete care va asigura astfel texturarea magnetică sau cristalină.

Din clasa compozitelor magnetic moi fac parte sistemele Fe-Si și Fe-Ni la care s-a căutat înlocuirea tehnologiei de ranforsare cu fibre sau cea de durificare prin tratament termic cu varianta solidificării dirijate. Mai recent s-a apelat și la durificarea suplimentară cu filamente de NbC sau TaC, îmbunătățindu-se astfel

în mod considerabil rezistența mecanică și reducându-se valoarea coeficientului de dilatare liniară.

d) *Compozitele eutectice cu proprietăți optice.* Datorită structurii cu grad mare de ordonare și cu distanță interlamelară foarte mică, ce nu depășește lungimea de undă a razei laser, materialele compozite obținute prin solidificare dirijată și-au găsit aplicabilitate și în domeniul transmiterii, stocării și transformării informațiilor.

O structură cu mare regularitate este specifică peliculelor eutectice subțiri, obținute direct din faza lichidă. Dacă distanța interlamelară a acestor compozite este mai mică decât lungimea de undă a radiației utilizată pentru transmiterea semnalului ($\lambda_{comp} \ll \lambda_{rad}$) atunci peliculele vor putea fi utilizate în domeniul radiațiilor vizibile, infraroșii și microundelor. Dacă $\lambda_{comp} < \lambda_{rad}$, atunci se va constata și fenomenul de polarizare a undelor electromagnetice transmise sau reflectate. Pentru fabricarea polarizatorilor se vor utiliza compozitele eutectice ionice: Mn-MnCl₂ (pentru spectrul vizibil); NaCl-NaF (pentru executarea fibrelor optice) și LiF-NaF (pentru domeniul radiației infraroșii).

Compozitele eutectice aparținând sistemelor – InSb-Sb, Bi-Ag, CrSi₂-Si prezintă două tipuri de conductibilitate – termică și electrică –, ele reprezentând materiale cu proprietăți termoelectrice. Ca materiale magneto-rezistive pot fi utilizate compozitele eutectice InSb-NiSb, InSb-MnSb, InSb-FeSb, Cd₃As₂-NiAs, Si-TaSi₂ și Ge-TiGe₂. Elementele magnetorezistive realizate din astfel de compozite sunt destinate întrerupătoarelor fără contact, traductoarelor de poziție și de deplasare fără contact, rezistențelor variabile cu comandă electrică sau magnetică, a traductoarelor pentru mărimi electrice și magnetice etc.

Având la bază efectul Nerst-Ettingshausen au fost obținute materiale compozite eutectice utilizate la realizarea traductoarelor de radiații infraroșii destinate măsurării radiațiilor termice în domeniul 0...200 °C, precum și pentru studierea câmpurilor de radiații a laserilor în infraroșu. În anumite condiții, sensibilitatea traductoarelor de radiație termică poate fi majorată prin folosirea compozitului Cd₃As₂-NiAs. De remarcat este compozitul eutectic NaCl-PbS care are proprietatea de transformare a radiației röntgen în radiație vizibilă prin fenomenul de röntgenoluminiscentă, care are la bază formarea electronilor secundari în NaCl și PbS sub acțiunea cărora matricea de NaCl va emite cuante de lumină a căror intensitate va crește cu conținutul de PbS. Există și alte aplicații în care este posibilă utilizarea compozitelor eutectice: materiale rezistente la uzare (depunerea prin sudură cu arc pe suprafața frânelor-disc din oțel cu procent redus de carbon a eutecticului dirijat Fe-B), materiale biocompatibile, materiale cu conductibilitate termică anizotropă etc.

16.2.2. MATERIALE COMPOZITE DURIFICATE PRIN DISPERSIE

Specific pentru aceste compozite este faptul că particulele durificatoare au diametre cuprinse între 100...2 500 Å și sunt fin dispersate într-o matrice metalică. Caracteristic pentru astfel de materiale este faptul că faza secundară are solubilitate redusă în matrice, chiar la temperaturi înalte, între rețelele lor cristaline neexistând legături elastice.

Efectul durificator al fazei disperse este determinat de mecanismul de deplasare a dislocațiilor, existente în matricea de bază, pe planele lor de alunecare (fig. 16.3).

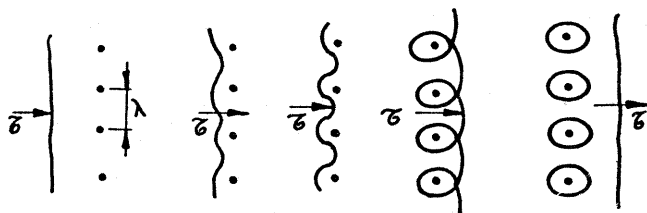


Fig. 16.3. Mecanismul de deplasare a unei dislocații printre particulele de fază dispersă.

Se constată că depășirea de către defectele liniare a unei bariere rigide formată din particule de fază dispersă are ca rezultat final realizarea unor bucle de dislocații în jurul acestora.

Dacă în absența particulelor, deplasarea dislocațiilor are loc sub acțiunea unei tensiuni tangențiale τ_1 , în matricea cu faze disperse, mișcarea dislocațiilor va necesita un efort suplimentar τ_2 , care va trebui majorat treptat până la atingerea unei valori critice: $\tau_c = Gb/\lambda$ (λ este distanța dintre particule).

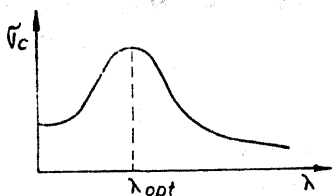


Fig. 16.4. Dependența rezistenței la curgere de diametrul particulelor de cobalt dispersate într-o matrice de cupru.

Formarea buclelor de dislocații în jurul particulelor are loc în mod succesiv la trecerea fiecărei dislocații, ajungându-se în final la reducerea considerabilă a distanței λ , fapt ce va impune creșterea continuă a tensiunii aplicate. În acest mod, particulele de fază disperse vor contribui la mărirea capacității de ecrusare a compozitului.

Proprietățile mecanice ale acestor materiale depind de gradul de dispersie determinat de dimensiunile particulelor fazei durificatoare. Considerându-se un compozit format dintr-o matrice pe bază de Cu în care se găsesc particule de Co în proporție de 2%, se constată că valoarea maximă a limitei de curgere va fi obținută pentru o distanță $\lambda \cong 1 \mu\text{mm}$ între particule (fig. 16.4).

Și în ceea ce privește rezistența la fluaj se constată superioritatea compozitelor durificate prin dispersie în raport cu aliajele clasice destinate acestui mod de solicitare. Un exemplu în acest sens îl reprezintă comparația între platină și compozitul format din platină și particule disperse de ThO_2 (fig. 16.5).

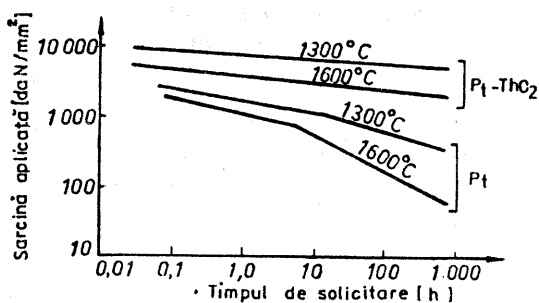


Fig. 16.5. Rezistența la fluaj a compozitului Pt-ThO₂ și a platinei.

Deși este necesară o oarecare solubilitate între particule și matrice, pentru a asigura obținerea unui compozit cu caracter continuu, elementele formative nu trebuie să reacționeze chimic. Astfel, particulele de alumina (Al_2O_3) nu reacționează cu aluminiu, constituindu-se într-un element de dispersie eficient pentru aliajele pe bază de aluminiu, cu care formează compozitele tip SAP. Nu același lucru se poate spune despre particulele de Cu_2O care, la temperaturi înalte se vor dizolva într-o matrice de cupru, sistemul Cu-Cu₂O nefiind inclus în categoria compozitelor cu faze disperse.

Un alt grup de compozite cu particule disperse prezintă o matrice formată din nichel, wolfram sau superaliaje în care se găsesc 1...2% ThO_2 . Cele mai importante sisteme metalice care pot forma compozite cu particule disperse, precum și posibilele lor aplicații sunt prezentate în tabelul 16.2.

Tabelul 16.2

Sisteme metalice care pot forma compozite cu particule disperse

Sistemul	Aplicații
Ag-CdO	Materiale pentru contacte electrice
Al-Al ₂ O ₃	Materiale pentru reactoare nucleare
Be-BeO	Materiale pentru reactoare nucleare și tehnică aerospațială
Ca-ThO ₂ , Y ₂ O ₃	Materiale magnetice rezistente la fluaj
Ni-20% Cr-ThO ₂	Componente ale turbinelor
Pb-PbO	Materiale pentru acumuloare
Pt-ThO ₂	Filamente, componente electrice
W-ThO ₂ , ZrO ₂	Filamente, elemente pentru rezistoare de încălzire

16.2.3. MATERIALE COMPOZITE CU PARTICULE ÎNGLOBATE

Specific pentru aceste compozite este faptul că particulele durificatoare au dimensiuni cuprinse între 1...50 μm și ele nu blochează efectiv mecanismul de deplasare a dislocațiilor.

În funcție de combinațiile posibile dintre materialul particulelor și cel al matricei se pot obține următoarele combinații de compozite cu particule înglobate: particule nemetalice-matrice nemetalică; particule metalice-matrice nemetalică; particule metalice-matrice metalică; particule nemetalice-matrice metalică.

Compozitele formate din particule metalice-matrice nemetalică sunt obținute prin înglobarea unor particule de argint sau cupru într-o rășină epoxidică. În tehnica aerospațială este utilizat și compozitul format din poliuretan și particule de aluminiu.

În cazul compozitelor de tip particule metalice-matrice metalică pot exista două situații: utilizarea unei matrici dure sau a unei matrici moi. Matricea dură este realizată din aliaje pe bază de W, Cr, Mo fiind caracterizată prin stabilitate termică; dacă materialul matricei va avea și stabilitate chimică bună atunci, se vor putea obține compozite rezistente la temperaturi înalte.

Compozitele cu matrice moale utilizează aliaje pe bază de plumb în care sunt înglobate particule de fier sau cupru. Aceste materiale au o prelucrabilitate mecanică bună.

În grupa compozitelor cu particule nemetalice-matrice metalică, faza durificatoare este reprezentată prin carburi sau oxizi de wolfram, crom sau titan, dispuse în matrici pe bază de aliaje metalice, obținându-se în acest mod materialele cunoscute sub denumirea de „cermet“-uri.

De exemplu, particulele de WC înglobate într-o matrice pe bază de cobalt formează un compozit cu duritate foarte mare, utilizat la executarea filierelor. Folosirea particulelor din CrC permite obținerea unor materiale cu rezistență bună la uzare și coroziune la temperaturi înalte, cu coeficient de dilatare mic, fiind folosite și la producerea supapelor motoarelor cu ardere internă. Compozitele din această grupă care conțin particule din TiC prezintă stabilitate termică bună, fiind destinate realizării subansamblelor pentru turbine, capabile să lucreze la temperaturi înalte.

Turnarea reprezintă tehnologia obișnuită pentru obținerea compozitelor cu particule înglobate, ea bazându-se pe comportarea thixotropică a aliajelor aflate parțial în stare solidă. Astfel, aliajului matricei i se permite solidificarea până la un procent de 40%; apoi materialul este amestecat viguros pentru a se distruge structura dendritică (fig. 16.6, a). Suspensia solid-lichid astfel formată va avea o comportare thixotropică caracterizată prin aspect solid în stare nesolicitată mecanic și fluiditate în timpul prelucrării prin extrudare.

În această matrice parțial solidificată se introduc particulele fazei durificatoare care vor fi permanent agitate pentru a dobândi o dispersie uniformă (fig. 16.6, b). Suspensia thixotropică formată din matrice și particule va fi injectată sub presiune într-o matriță (fig. 16.6, c), procesul în ansamblu numindu-se „compcasting“.

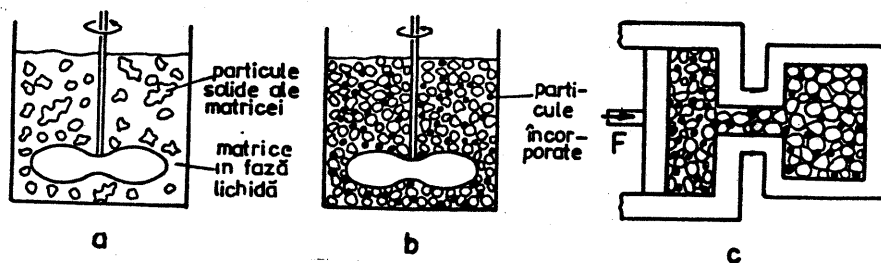


Fig. 16.6. Tehnologia „compcasting“ de realizare a compozitelor cu particule înglobate.

Prin această tehnologie, a fost realizată o varietate largă de materiale compozite care conțin particule de Al_2O_3 , SiC, TiC sau bile de sticlă, încorporate într-o matrice pe bază de aluminiu sau de magneziu.

Compozitele cu particule înglobate au numeroase aplicații. Astfel, compozitele realizate prin înglobarea unor particule reprezentate prin carburi de titan sau de wolfram într-o matrice formată din pulbere de cobalt sunt destinate plăcuțelor pentru armarea sculelor așchietoare. În tabelul 16.3 sunt prezentate rețete de compoziție cu carburi metalice.

Tabelul 16.3

Compoziții ale unor materiale compozite cu carburi metalice destinate sculelor așchietoare

Nr. crt.	Compoziția [%]				Destinație
	WC	TaC	TiC	Co	
1	90	0-3	-	8-12	Prelucrarea prin așchiere a oțelurilor turnate, oțelurilor inoxidabile, aliajelor neferoase
2	93	0-2	-	5-6	
3	93	0-2	-	4-6	
4	97	-	-	3-4	
5	73	10-12	6-8	8-10	Prelucrarea prin așchiere a oțelurilor
6	74	10-12	7-12	5-9	
7	76	5-10	10-14	4-6	
8	75	4-8	10-20	4-6	

Discurile abrazive pentru polizare și debitare sunt realizate din materiale compozite cu particule de Al_2O_3 , SiC, BN și diamant dispuse într-o matrice de sticlă sau polimerică care va îmbunătăți tenacitatea sculei.

Materialele folosite la realizarea contactelor întrerupătoarelor și releelor electrice trebuie să prezinte o combinație favorabilă între rezistența la uzare și conductibilitatea electrică. În acest scop, au fost realizate materiale compozite, formate din particule de WC, dispuse într-o matrice de argint, care vor permite obținerea simultană a unor valori superioare pentru cele două caracteristici menționate: argintul va asigura conductibilitatea electrică, iar carbura de wolfram va impune rezistența la uzare.

16.2.4. MATERIALE COMPOZITE RANFORSATE CU FIBRE

Compozitele durificate cu fibre reprezintă o categorie de materiale pluri-fazice caracterizate prin faptul că în ansamblu sunt îmbinate calitățile matricei și ale fibrelor, dar nu și defectele lor, datorită existenței unui mecanism specific de transfer al sarcinii mecanice între cele două componente formative. Un astfel de mecanism nu acționează, de exemplu, la compozitele durificate cu particule, caz în care nu se obțin nici rezistența la oxidare și nici rigiditatea componentei ceramice sub formă de pulbere, dar nici ductilitatea componentei metalice-matricea.

Deși o serie de materiale ceramice (alumina, oxidul de zirconiu, silicații, etc.) posedă proprietăți intrinseci deosebite, superioare oțelurilor, aceste calități sunt exploatate incomplet în cadrul materialelor compozite la care participă, datorită defectelor interne și superficiale care produc fragilitatea excesivă a compozitelor. Acesta este motivul pentru care s-a recurs la prelucrarea fazei de ranforsare sub formă de fibre, reducându-se astfel numărul și importanța acestor defecte, precum și posibilitatea de apariție a altora. Și unele materiale metalice pot îndeplini în condiții optime rolul de fibre durificatoare în compozite, dacă ele se vor afla sub formă de monocristale filiforme perfecte (whiskers), fiind astfel lipsite de defecte ale rețelei cristaline și având rezistență mecanică deosebit de mare.

Evaluarea comportării elastice de ansamblu a materialelor compozite armate cu fibre va fi efectuată în unele condiții simplificatoare; astfel, se presupune că fibrele continue sunt orientate într-o singură direcție, iar între fibre și matrice există o adeziune bună.

În aceste considerente, dacă o sarcină mecanică va fi aplicată paralel cu direcția de dispunere a fibrelor, se va putea aprecia valoarea modulului de elasticitate total, cu relația:

$$E_c = V_f \cdot E_f + V_m \cdot E_m \quad (16.4)$$

în care: E_c , E_f și E_m reprezintă modulele de elasticitate ale compozitului, fibrelor și respectiv matricei, iar V_f și V_m - fracțiile de volum ale fibrelor, respectiv matricei.

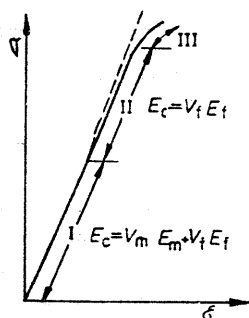


Fig. 16.7. Curba tensiune-deformație a unui material compozit durificat cu fibre (sarcina este aplicată pe o direcție paralelă cu cea a fibrelor).

Dacă sarcina aplicată este foarte mare, matricea începe să se deformeze, iar curba tensiune-deformație nu va mai avea un aspect liniar (fig. 16.7).

În această situație, matricea va contribui în măsură redusă la rigiditatea compozitului, fapt pentru care modulul de elasticitate se va aproxima prin relația:

$$E_c = V_f \cdot E_f . \quad (16.5)$$

Este posibil ca sarcina mecanică să fie aplicată perpendicular pe direcția fibrelor; în acest caz, fiecare componentă va acționa independent una față de cealaltă conform relației:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m} . \quad (16.6)$$

Rezistența mecanică a materialelor compozite durificate cu fibre, în condiția existenței unui transfer al sarcinii de la matrice la fibre, va putea fi apreciată prin intermediul a doi parametri importanți: gradul de transfer al sarcinii (E_f/E_m) și gradul de durificare reprezentat prin raportul dintre rezistențele mecanice ale componentelor (σ_f/σ_m). Între acești doi parametri se poate stabili relația de proporționalitate de forma:

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_m} = \frac{E_f}{E_m} \cdot \frac{V_f}{V_m} , \quad (16.7)$$

de unde rezultă că fibrele unui compozit vor fi cu atât mai sollicitate, cu cât modulul lor de elasticitate este mai mare în raport cu al matricei și cu cât fracția în volum a acestora este mai mare.

Cunoscându-se gradul de durificare și gradul de transfer al sarcinii se poate stabili cu o anumită aproximație curba tensiune - deformație a unui material compozit (fig. 16.8).

În principiu, pe această curbă se disting patru stadii: primul corespunde deformării elastice atât a fibrelor, cât și a matricei; al doilea corespunde deformării elastice a fibrelor, și începutului de deformare plastică pentru matrice; al treilea când atât fibrele cât și matricea se deformează plastic; al patrulea are loc ruperea compozitului ca urmare a distrugerii inițiale a fibrelor și apoi a matricei.

Aceste stadii vor caracteriza materialele compozite ale căror fibre și matrice au o comportare ductilă; dacă ambele componente sunt fragile, va fi prezent numai primul stadiu de pe curba $\sigma - \epsilon$.

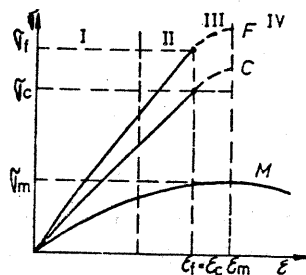


Fig. 16.8. Curba tensiune - deformație a fazelor unui material compozit:

F - pentru fibre; M - pentru matrice;
C - pentru compozit.

Pentru o lungime l și un diametru d al fibrelor din compozit (fig. 16.9), tensiunea maximă de întindere σ_f , dezvoltată în zona centrală a fibrei poate fi calculată raportând forța tangențială maximă existentă la interfața fibră - matrice $F_i = \pi \cdot d \cdot l \cdot \lambda_i$ la secțiunea transversală a fibrei:

$$\sigma_f = \frac{2l\lambda_i}{d} \quad (16.8)$$

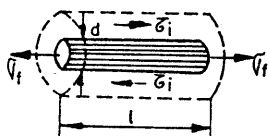


Fig. 16.9. Lungimea critică a fibrelor.

Se constată că pentru o matrice cu anumită rezistență la forfecare, transferul sarcinii mecanice către fibre (respectiv tensiunea σ_f) va fi cu atât mai mare, cu cât raportul (l/d) este mai mare; acest raport reprezintă raportul de formă sau de aspect al fibrelor.

Dacă în această relație se consideră $l = l_{cr}$, se va putea determina lungimea critică a fibrelor cu relația:

$$l_{cr} = \frac{\sigma_f \cdot d}{2\lambda_i} \quad (16.9)$$

Această relație arată că, cu cât fibrele sunt mai subțiri, cu atât lungimea lor critică, necesară obținerii unui transfer eficient al sarcinii de la matrice la fibre, va fi mai mică.

16.2.5. ORIENTAREA FIBRELOR

În aspectele prezentate; s-a presupus că fibrele au orientare uniformă și paralelă cu efortul de solicitare al compozitului. Dacă această condiție nu este îndeplinită, rezistența compozitului va fi diminuată în corespondență cu valoarea unghiului de dezorientare. În acest caz rezistența compozitului va fi:

$$\sigma_{c\alpha} = \sigma_{co} \frac{1}{\cos^2 \alpha} \quad (16.10)$$

în care $\sigma_{c\alpha}$ reprezintă rezistența la rupere a compozitului cu fibre dezorientate, iar σ_{co} -rezistența la rupere a compozitului cu fibre orientate.

Există o valoare critică a unghiului de dezorientare, când matricea nu mai poate transfera fibrelor întreaga sarcină, iar compozitul se va rupe prin forfecare în interiorul acestuia sau la nivelul interfeței fibră-matrice.

În acest mod, rezultă că materialele compozite sunt puternic anizotrope, iar ele nu-și manifestă calitățile decât dacă vor fi solicitate pe direcția comună de orientare a fibrelor.

Compozitele durificate cu fibre sunt destinate aplicațiilor pentru care se cer combinații speciale de proprietăți – rezistență mecanică, rigiditate mare, densita-

te mică – necesare realizării unor piese și subansambluri în special în domeniul industriei construcției de avioane și aerospațială.

În tabelul 16.4, sunt prezentate câteva exemple de astfel de materiale, iar în figura 16.10, este efectuată o comparație între un compozit și două aliaje metalice, din punctul de vedere al rezistenței la oboseală.

Se constată că aceste compozite utilizează fibre de tib Borsic, Kevlar sau grafit, încorporate într-o matrice metalică sau polimerică.

Tabelul 16.4

Exemple de materiale compozite durificate cu fibre și aplicații

Materialul	Aplicații
Borsic-aluminiu Kevlar-epoxy Kevlar-polyster	Palete de elicii pentru motoare; elemente componente ale navetelor spațiale, carene ale navelor, articole sportive (rachete de tenis, crose de golf, undițe de pescuit), elemente pentru izolații
Grafit-polymer	Industria aerospațială, automobile, articole sportive
Sticlă-polymer	Aplicații auto ușoare, elemente rezistente la coroziune, echipamente și articole sportive, componente aeronautice și aerospațiale

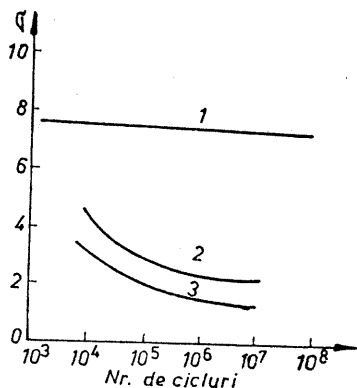


Fig. 16.10. Comparație între rezistența la oboseală a unui material compozit și a două metale frecvent utilizate:
1- compozit grafit - epoxy ;
2- aliaj de titan; 3- aliaj de aluminiu.

Compozitele moderne sunt folosite extensiv la realizarea elementelor structurale în tehnici aeronavale, ținând seama de relația existentă între rezistența mecanică și greutatea specifică. În general aceste materiale dovedesc eficiență maximă în condiția unor temperaturi scăzute. Compozitele cu matrice metalică pe bază de aluminiu, titan sau nichel, durificate cu fibre de grafit, bor, carbură de siliciu pot fi folosite și la temperaturi mai înalte (fig. 16.11).

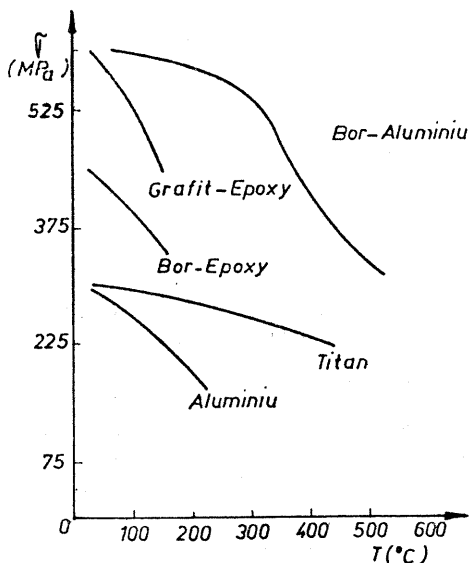


Fig. 16.11. Variația tensiunii mecanice cu temperatura pentru unele materiale compozite și metale:

1 - boron - aluminiu; 2 - grafit - epoxy;
3 - boron - epoxy; 4 - titan; 5 - aluminiu.

Analizându-se de exemplu, compozitul borsic - aluminiu se constată că el prezintă proprietăți superioare aliajelor metalice clasice sau compozitului tip SAP obținut prin sinterizarea pulberii de aluminiu. Această comportare este datorată fibrelor de bor care au rezistență mecanică și rigiditate deosebite. Pentru a se realiza o aderență perfectă la interfața fibrei de bor - matrice din aluminiu, fibrele sunt acoperite cu strat subțire de carbură de siliciu sau nitrură de bor, compuși compatibili atât cu fibra, cât și cu matricea.

Pentru durificarea superaliajelor pe bază de cobalt sau nichel se vor utiliza fibre din wolfram. În acest mod, se vor obține compozite cu rezistență metalică deosebită în domeniul temperaturilor înalte, destinate realizării paletelor turbinelor pentru motoare.

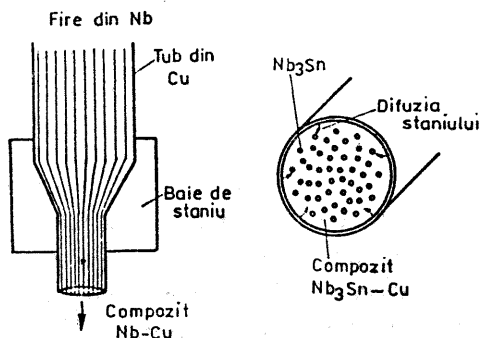


Fig. 16.12. Tehnologia de obținere a compozitului $Nb_3Sn - Cu$ utilizat în construcția reactorilor nucleari.

Compozitele armate cu fibre se impun și în construcția elementelor reactoarelor nucleare, ca înlocuitoare a materialelor superconductoare clasice cum sunt compușii intermetalici, Nb_3Sn , care au duritate mare, dar sunt și foarte fragili. În aceste condiții, s-a apelat la o tehnologie de fabricație tipică materialelor compozite, prin care fibrele de niobiu sunt acoperite cu înveliș de cupru obținând un compozit fibros (fig. 16.12).

Ulterior, pe acest compozit, este depus un strat de staniu, element care difuzează prin învelișul de cupru și reacționează cu niobiul, formând compusul intermetalic Nb_3Sn .

16.2.6. MATERIALE COMPOZITE LAMINATE

Compozitele laminate sunt formate din plăci de materiale diferite, lipite printr-un adeziv organic. Un exemplu clasic de compozit laminat este placajul; el este realizat prin suprapunerea unor plăci subțiri din lemn între care se introduce un strat adeziv de tip fenolic sau rășină amino. Deoarece între fibrele lemnoase a două straturi succesive se formează unghiuri drepte, se vor obține proprietăți de rezistență deosebite pentru compozitul final.

Exemple tipice de compozit laminat metal-metal sunt metalele protectoare. Astfel, moneda argintată a Statelor Unite este realizată dintr-un strat central format din cupru cu -20%Ni, placat pe ambele fețe cu straturi din aliaj de cupru cu 80% Ni (raportul grosimilor este 1/6:2/3:1/6). Aliajul cu conținut ridicat de nichel va oferi culoare argintie, în timp ce miezul din cupru va asigura un preț de cost scăzut.

De regulă straturile exterioare ale compozitelor laminate asigură materialului rezistență bună la coroziune, în timp ce stratul central determină rezistența mecanică. În acest sens, Alcadul este un compozit destinat realizării construcțiilor aeronavale, schimbătoarelor de căldură, recipientelor de stocare, format dintr-un strat de aliaj pe bază de aluminiu fixat prin lipire între două plăci subțiri din aluminiu de puritate tehnică, a căror grosime este de 1...15% din grosimea totală a produsului.

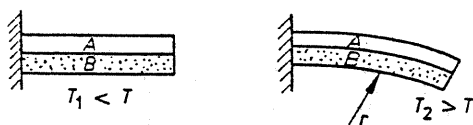


Fig. 16.13. Curbarea la încălzire a unui bimetal, datorită coeficienților de dilatare liniară diferiți ai metalelor A și B.

O altă aplicație a compozitelor laminate o reprezintă bimetalesle. Acestea sunt formate din două plăci din metale diferite îmbinate rigid. Încălzite la o anumită temperatură, se constată apariția unei curburi datorată valorii diferite a coeficienților de dilatare liniară. Menținând fix unul din capetele bimetalului, se va obține o deplasare la capătul liber al acestuia în procesul încălzirii, putând fi astfel cuplat sau decuplat un circuit electric (fig. 16.13).

Metalele care intră în componența unui bimetal trebuie să îndeplinească unele condiții: să prezinte valori diferite ale coeficienților de dilatare liniară, deformația realizată prin încălzire să aibă caracter reversibil și repetabil; valorile modulelor de elasticitate să asigure posibilitatea de funcționare ca un mecanism a acestui compozit.

În mod obișnuit banda metalică cu coeficient de dilatare mai mic este dintr-un aliaj de tip Invar (aliaj Fe-Ni), în timp ce banda cu dilatare mai mare este realizată din alamă, monel, aliaj Mg-Ni-Cu; aliaj Ni-Cr-Fe sau Ni pur.

Caracteristicile fizice ale materialelor utilizate la realizarea compozitelor lamelare de tip bimetales sunt prezentate în tabelul 16.5.

Tabelul 16.5

Proprietăți fizice ale metalelor utilizate la fabricarea bimetaleslor

Materialul	Coeficientul de dilatare termică liniară, $\alpha \times 10^{-6}$	Modulul de elasticitate E [GPa]
Cu	17	124,8
Al	24	69
Ni	13	206,8
Oțel	12	206,8
Cu + 30%Zn (alamă)	16	151,7
Monel (Cu - 25%Ni)	14	179,3
Quartz topit	5,5	68,9
Invar (Fe - 36%Ni)	1	147,5

Compozitele laminate pot fi realizate prin mai multe procedee tehnologice: lipire prin presiune; lipire explozivă; coextruziune; lipire prin alămire (fig. 16.14).

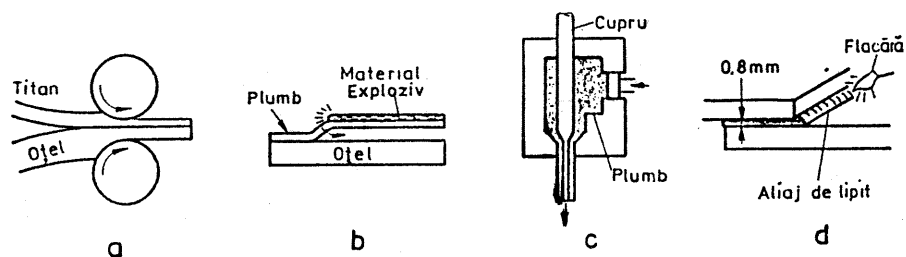


Fig. 16.14. Tehnologii de fabricare a compozitelor laminate:
a-laminare; b- explozie; c-coextruziunea; d-alămire.

$$v_{rc} = z \cdot \frac{T_f}{\tau}, \quad (16.11)$$

în care z este o constantă; T_f - temperatura de topire a materialului; τ - timpul de relaxare a unităților cinetice, care se determină cu expresia:

$$\tau = \frac{V \cdot \eta}{N_A \cdot k \cdot T_f}, \quad (16.12)$$

în care, V este volumul molar; η - vîscozitatea; N_A - numărul lui Avogadro. Considerând $Z \approx 2 \cdot 10^{-6}$ rezultă:

$$v_{rc} = 2 \cdot 10^{-6} \frac{T_f^2 \cdot R}{V \cdot \eta} \quad (16.13)$$

în care R este constanta universală a gazelor.

Deși structura amorfă care se formează nu are regularitatea structurii cristaline, forțele de legătură sunt de același ordin de mărime ca și în cristalele corespunzătoare și, de asemenea, constantele elastice și mecanice. Rezultă deci pe baza acestor considerații teoretice, că, în principiu, orice element poate fi amorfizat dacă el se află în stare pură sau sub formă de aliaje: Au, Cu, Zn, Al, Ag, Fe, Co, Ni, Mg, Li, Ca, Sn, Au - Si, Ca - Al, Mg - Zn, Ti - Zr, Sb - Au, Ir - Au, Ce - Al, U - Cr, U - Fe.

Pentru aliajele curente, viteza de răcire pentru amorfizare este cuprinsă între 10^5 și 10^6 °C/s.

În general, în stare amorfă, se utilizează în special compuși binari, ternari sau cuaternari proveniți dintr-o familie de metale (Fe, Ni, Co) și o familie de metaloizi (B, Si, P, C).

Primele aliaje amorse, obținute în 1960, au fost de tipul Au-Si sau Pt-Si amorfizate prin simplu șoc termic.

Caracteristicile principale ale acestor materiale care le asigură utilitate practică sunt: duritatea, rezistența la coroziune, dar mai ales proprietățile magnetice.

Materialele amorse au rezistență mecanică de circa 300 daN/mm², superioară celor mai bune oțeluri; spre exemplu, un aliaj Fe 80%, B 20% are duritatea Vickers 1100 și rezistența la rupere 314 daN/mm² (un oțel obișnuit are 40...120 daN/mm²). Anumite materiale amorse au dilatarea termică foarte mică, similară cu cea a invarului.

O proprietate importantă a unor materiale amorse este rezistența lor la coroziune. Structura necristalină (absența joncțiunilor între particule) și pasivizarea naturală a stratului superficial, le fac deosebit de rezistente față de unii agenți corosivi. Cercetări japoneze în domeniu au evidențiat faptul că aliajul amorf Fe-Cr-P-C cu 8% Cr este total inoxidabil într-o soluție de NaCl la 30 °C. În practică, uneori se folosesc depuneri de pelicule amorse inoxidabile pe piese.

Întrucât aliajele metalice amorfe au permeabilitatea magnetică superioară, celor mai bune aliaje Fe - Ni de tipul supermalloy, ele tind să înlocuiască aceste materiale deoarece sunt mai ieftine. De asemenea cu proprietăți magnetice deosebite, s-au realizat aliaje amorfe Fe - Si, Fe - Be sau pe bază de Ni și Co.

Materialele amorfe supraconductoare se obțin din aliaje de tipul: Zr 70%, Be 30% sau Au 24%, La 76%, iar aliajele cu rezistivitate mare au compoziția: Ni 40%, P 14%, B 6% sau Fe 78%, Mb 2%, B 20%.

Rezistivitatea de volum a unui material amorf este de patru ori mai mare decât aceea a unui material cristalin de aceeași compoziție, și anume $250 \mu\Omega\text{cm}$ față de $60 \mu\Omega\text{cm}$. Consecința directă este reducerea pierderilor prin curenți Foucault, teoretic cu 70%. Astfel, dacă în transformatoarele de joasă tensiune, miezurile magnetice s-ar executa din Fe-B amorf în locul oțelului silicios, pierderile prin căldură s-ar reduce până la 0,2%, ceea ce înseamnă foarte mult.

Până în prezent sunt stabilite patru metode principale de răcire rapidă pentru amorfizarea materialelor metalice: prin proiectarea jetului de lichid pe o suprafață rece; extragerea unui film de lichid de pe o suprafață rece; cu laser; prin condensare.

Procedeu cel mai cunoscut constă în proiectarea unui jet de lichid de compoziție determinată pe o suprafață cu mare inerție termică, aflată în mișcare de rotație. Această tehnologie simplă, în principiu, solicită în același timp un control precis al parametrilor principali: viscozitatea, viteza de proiectie a jetului de lichid, temperatura, unghiul de incidență al jetului, starea suprafeței tamburului. Prin această metodă se realizează benzi cu lățimea de două până la trei ori diametrul jetului. Banda este apoi proiectată în sensul de rotație a tamburului, care poate atinge viteza de 30 m/s. Calitatea este condiționată de proiectarea neîntreruptă și omogenă a metalului.

Alt procedeu de extracție este invers celui precedent. Un disc răcit la temperatură joasă se rotește cu viteză mare tangent la suprafața unui aliaj topit. De aici este ejectat un fir subțire. Se pot obține de asemenea benzi amorfe cu grosimi sub 30 mm prin trecerea unui jet de topitură metalică printre 2 cilindri în mișcare de rotație, când jetul de lichid este laminat.

Zone amorfe locale se pot obține prin utilizarea unui fascicul laser care este dirijat asupra unei zone precizate sau asupra unui disc de metal în mișcare. Energia concentrată asupra unui diametru de câteva sutimi de milimetru provoacă topirea punctiformă a metalului, iar inerția termică a metalului sau a discului asigură răcirea rapidă.

Procedee mai puțin utilizate constau în condensarea rapidă a materialului adus în prealabil în stare de vapori. Viteza de depunere este redusă, de ordinul a câteva milionimi de milimetru pe secundă. Asigurând răcirea suplimentară (de exemplu, cu azot lichid) la procedeele de obținere a pulberilor metalice foarte fine, este posibil ca acestea să se obțină în stare amorfă. Prin sinterizare ulterioară se pot obține piese în stare amorfă.

În laboratoarele de magnetism din Mendon Bellevue (Franța), s-au obținut prin condensare din vapori depuneri amorfe dintr-un aliaj cobalt-gadolinium ($\text{Co}_{80}\text{Gd}_{20}$), care posedă proprietățile unui material cu „bule“ magnetice de ordinul a $0,3 \mu\text{m}$ folosit pentru memorii magnetice (memoriile obișnuite au bule de $3 \mu\text{m}$). Divizarea mărimii bulelor magnetice cu un factor egal cu 10 conduce la multiplicarea cu 100 a densității bulelor pe unitatea de suprafață, astfel mărindu-se posibilitatea de stocare a informațiilor. Dezavantajul acestora îl constituie faptul că sunt stabil amorfe doar într-o zonă de temperatură de la 10 la 30°C .

În domeniul materialelor amorfe, pe plan industrial, se mențin încă două probleme nerezolvate total: stabilitatea structurală în timp și la temperatură (starea amorfă este metastabilă revenind lent la starea cristalină) și calitatea suprafeței. Ultimele produse realizate se estimează că ar avea totuși o durabilitate de 10 ani.

Benzile amorfe obținute până în prezent au calitate medie a suprafeței și sunt subțiri, de aceea interesul este din ce în ce mai mare pentru pulberile amorfe care ar putea fi compactizate prin presare în piese (fără a se depăși temperatura de recristalizare).

16.4. MATERIALE CU MEMORIA FORMEI (MARMEMURI)

Fenomenul de „memorie a formei“ este prezentat în anumite aliaje cu transformarea martensitică reversibilă, în care martensita are caracter termoelastice, ca de exemplu: aliajele Cu-Al-Ni, Au-Cd, Ti-Ni, Ag-Zn, Cu-Zn, In-Tl, Ti-Nb, Ni-Al, Cu-Al-Ni.

Pentru ca un material să prezinte transformare martensitică reversibilă, este necesar ca temperatura de început de transformare martensitică să fie foarte joasă și să nu conțină elemente interstițiale ai căror atomi au mobilitate mare chiar la temperaturi scăzute. Astfel, oțelurile nu se pot transforma martensitic reversibil, deoarece ele conțin în soluție carbon interstițial.

Prin similitudine cu oțelurile, în aliajele neferoase fazele inițiale și finale se numesc tot austenită și martensită, transformarea martensitică având loc între M_s și M_f , iar cea austenitică (martensitică inversă), între A_s și A_f .

Caracterul reversibil al transformării martensitice este pus în evidență prin curbele de variație cu temperatura a cantității de martensită (fig.16.17), unde se disting temperaturile de început și de sfârșit de transformare.

Condițiile necesare obținerii martensitei termoelastice care stă la baza memoriei formei sunt: la transformarea $A \rightarrow M$, rețeaua se deformează mai elastic; atomii în rețeaua de M au distribuție ordonată; martensita obținută este foarte fină și prezintă macle interne; histerezisul termic (ΔT_{his}) este foarte mic.

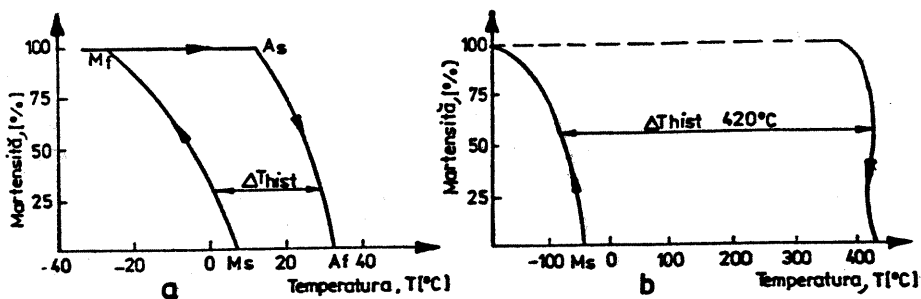


Fig. 16.17. Bucle de histerezis la transformarea martensitică reversibilă:

a - aliaj Cu + 14% Al + 2,5% Ni; b - aliaj Fe + 30% Ni.

Memoria formei poate fi pusă în evidență foarte bine în aliajul echiatomic Ni-Ti sau Nitiol la care $\Delta T = 24^\circ \text{C}$. Sârmele drepte obținute când aliajul se află în stare austenitică, sunt răcite până la temperatura M_s când suferă transformarea martensitică. În stare martensitică sârmele sunt deformat plastic sub formă de spirală. La o încălzire (peste A_s) materialul suferă transformarea martensitică inversă trecând în austenită și cu această ocazie sârmele se despiralează, reluându-și forma dreaptă inițială (ca și când ar fi memorat această formă).

Explicația fenomenului de memorie a formei se bazează pe două caracteristici ale martensitei din aceste aliaje, și anume martensita este termoelastică și structura acestei martensite este caracterizată prin prezența maclelor interne și nu a dislocațiilor. Deformarea plastică aplicată în stare martensitică se realizează nu prin alunecare și dislocații, ci numai prin demaclarea maclelor interne din structura martensitei. La transformarea inversă, martensită - austenită, sub influența tensiunilor interne acumulate la deformare, regiunile demaclate își reiau orientarea pe care au avut-o în martensita inițială, revenind la forma inițială, tensiunile interne acumulate pot atinge valori de 70 daN/mm^2 .

Aplicațiile practice ale marmemurilor se bazează pe caracteristica lor esențială - reluarea la încălzire a formei corpului avută înainte de deformarea sa plastică în stare martensitică - dar și pe alte proprietăți suplimentare: proprietăți elastice neobișnuite - comportare tip cauciuc (Au + 47,5% Cd), capacitate de amortizare a vibrațiilor, memorie de formă în dublu sens.

În prezent, aliajele cu memorie sunt utilizate în aplicații industriale și medicale, având perspective majore în domeniul energetic. Aplicațiile industriale cuprind cuplaje și asamblări, antene spațiale, dispozitive termomecanice și termoelectrice, servomecanisme programate etc. În aplicațiile medicale, sunt produse din aliajul marmem Ni-Ti filtre pentru prevenirea emboliilor, plăci de compresie cu acțiune dinamică pentru fixarea regiunilor de fractură osoasă sau ca tijă de îndreptare a coloanei vertebrale, fibre musculare artificiale care să servească ca element contractil al unei inimi artificiale. În energetică, se prevede

utilizarea aliajelor cu memoria formei pentru construirea unor mașini termice care să producă lucru mecanic utilizându-se o diferență mică de temperatură (axată pe valoarea temperaturii ambiante). O astfel de mașină termică ar fi aptă să utilizeze „energia degradată” a unor surse de energie aflate la temperatură joasă cum sunt apele de răcire industriale, masele încălzite de soare, apa geotermică, apa de evacuare de la reactoarele nucleare.

16.5. ALIAJE DENTARE METALICE

În ultimul timp, se asistă la o tot mai largă penetrare a sistemelor de aliaje metalice în domeniul stomatologic pentru conservarea și refacerea funcțiilor aparatului dento-maxilar: proteze fixe, proteze mobile și implantate.

Aliajele metalice dentare prin proprietățile lor, trebuie să asigure rezistență la fenomenele patologice care apar în mediul oral:

- mătuirea - corespunde unei decolorări sau formării unei pelicule de oxid sau sulfură pe suprafața materialelor; ea este un prim semn al coroziunii;

- abraziunea - procesul de uzare a suprafețelor dentare care antrenează formarea unor pelicule metalice ce pot migra în organism cu pericol de toxicitate;

- coroziunea - distrugerea suprafețelor dentare prin acțiunea biologică, chimică și în special electrochimică, cu punerea în libertate a unor ioni metalici care difuzează din țesuturile dure (os, dinți), în țesuturile moi, prin salivă în sânge și în organism cu efecte imprevizibile.

De asemenea, aliajele dentare trebuie să posede bio-compatibilitate cât mai bună caracterizată prin toleranță generală a organismului în contact cu un material străin, fără a provoca reacții patologice. Sub acest aspect, aliajele metalice sunt superioare metalelor pure.

Utilizarea materialelor metalice în confecționarea pieselor protetice își găsește începuturile în timpuri foarte vechi, cu multe secole î.e.n. Egiptenii, etruscii și romanii înlocuiau dinții pierduți cu alți dinți de origine umană sau animală consolidați cu sârmă sau bandă din aur. Până în urmă cu circa 200 ani baza acestor materiale era reprezentată de aliajele roșii sau galbene de aur cu adaosuri de argint sau cupru etalonate la valori de 22,20 sau 18 carate. Abia în 1907 în S.U.A. se toarnă sub presiune pentru prima dată aliaje dentare.

Ulterior, înlocuirea în aceste aliaje a 2...15% aur cu platină a dus la obținerea aliajelor durificabile prin precipitare, care de fapt reprezintă primele aliaje pentru turnare în practica stomatologică. Primul aliaj dentar realizat și utilizat de om a fost în medicina chineză, fiind datat în anul 659 e.n., fiind vorba de amalgam (100 părți Hg, 45 părți Ag și 900 părți Sn).

Aliajele dentare utilizate în mod curent sunt: nobile, seminobile, slab nobile și nenobile, fiind prezentate în tabelul 16.6.

Aliaje dentare

Aliaje Au-Pt Aliaje Au-Pd Aliaje Ag-Pd Aliaje alternative	Nobile Seminobile Slab nobile Nenobile	Au Pt > 90 90 Au Ag > 70 Au < 60 Ag Pd Ni-Cr; Co-Cr-Mo, etc	Au circa 80% Au circa 50-60% Pd circa 50-60%
--	---	--	--

La ora actuală, în lume se folosesc peste 600 de aliaje metalice dentare din care circa 340 sunt nobile și seminobile, circa 100 nenobile, în rest, slab nobile.

Aliajele dentare trebuie să satisfacă o serie de proprietăți impuse de aparatul dento-maxilar: duritate medie, greutate specifică medie, conductibilitate termică mică, rigiditate mare, capacitate de șlefuire mare, rezistență mare la coroziune (în acizi organici, baze și săruri) și biocompatibilitate.

16.5.1. ALIAJE DENTARE NOBILE, SEMINOBILE ȘI SLAB NOBILE

Aurul este un metal prețios de culoare galbenă strălucitoare, cristalizat în rețeaua c.f.c., cu densitate de $19,3 \text{ kg/dm}^3$, care se topește la $1063 \text{ }^\circ\text{C}$ și fierbe la $2600 \text{ }^\circ\text{C}$. Este cel mai ductil și mai maleabil dintre metale, foarte bun conducător de căldură și electricitate. Este inert față de aer și apă, foarte rezistent la coroziune, fiind solubil numai în apă regală și în cianuri alcaline. Aurul pur (100% Au) are 24 carate, cel cu 91,6% Au are 22 carate ș.a.m.d., cel cu 33,3% Au are 8 carate.

În tehnica dentară, se folosesc aliaje care conțin 70...90% Au cu adaosuri de Ag, Pd, Pt, Ir, In etc.

Corelația între compoziția chimică a aliajelor de aur dentar și duritate galbenă-pal este dată în tabelul 16.7.

Aliajele nobile de aur sunt din ce în ce mai puțin folosite în tehnica dentară, datorită creșterii prețului aurului la nivel mondial.

Aliajele Au-Pd sunt aliaje seminobile (55% Au; 10...15% Pd cu adaosuri de Ag, Cu, Zn, Ir etc.), de culoare galbenă-pal, foarte bune înlocuitoare ale aliajelor nobile în ceea ce privește rezistența la coroziune și păstrarea calităților de suprafață pe timp îndelungat.

Aliajele Ag-Pd sunt în categoria aliajelor slab nobile, conțin 20...25% Pd; 50...65% Ag; 5...10% Au, au culoare alb-cenușie-argintie, cu stabilitate electrochimică inferioară aliajelor seminobile.

Tabelul 16.7

Compoziția chimică și duritatea aliajelor dentare de aur

Aliajul	Compoziție chimică, %		Duritate Brinell, daN/mm ²	
	Aliaje Au+Pt	Aliaje Ag+metale nenobile	Stare moale	Stare dură
Aur colorat 18 carate 15% Pt	75	25	156	223
Aliaj nobil alb Palliag	30	70	118	225
Aur turnat	Moale 1/2 tare	86...89 79...83	rest rest	40 85
Aur dentar	Dur Foarte dur	78...81 75...79	rest rest	115 145
Aur dentar pentru scopuri speciale	Degutor Permador Degudent Dualor K Dualor G	75 100 97 62 63	25 - 3 38 37	172 140 155 84 130
Aur dentar pentru lipit	Degulor Lot I Degulor Lot II	72 67	28 33	- -

Compoziția chimică și proprietățile mecanice ale unor aliaje seminobile și slab nobile de proveniență germană cu largă utilizare în dentistică sunt date în tabelul 16.8.

Tabelul 16.8

Compoziția chimică și proprietățile aliajelor dentare seminobile și slab nobile

Aliajul	Compoziția chimică, %				Proprietăți				
	Au+Pt	Au	Ag	Alte metale nenobile	HV5/30		Densitatea g/cm ³	R _{90,2} N/mm ²	R N/mm ²
					Stare moale	Stare dură			
Palliag W	29,5	2	70	0,5	550	550	11,1	80	230
Palliag M	29,5	2	58,5	12	140	310	11,1	320	510
Stabilor G	63,7	58	23,3	13	170	275	14,4	400	510
Stabilor NF	65	55	29	6	150	220	13,8	310	485
Dualior G	63	55	25	12	160	255	13,9	370	480

Tabelul 16.9

Compoziția chimică a aliajelor dentare pe bază de Ag-Pd

Aliajul	Compoziția, %									
	Ag	Pd	Au	Cu	Pt	Zn	In	Ga	Ni	Sn
A	44,0	23,0	15,2	15,0	0,8	1,9	-	-	-	-
B	65,9	28,5	0,5	-	-	1,5	3,6	-	-	-
C	35,9	39,0	19,9	-	0,9	-	-	1,2	2,9	-
D	42,2	49,6	0,9	-	-	-	-	-	-	6,7
E	71,0	25,0	-	-	-	3,0	1,0	-	-	-
Parson 4	30,0	57,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Bakon SP	28,0	59,0	-	-	-	-	-	-	-	-

În ultimul timp, în S.U.A. se folosesc aliaje din Ag-Pd complex aliate a căror compoziție chimică este dată în tabelul 16.9, iar proprietățile, în tabelul 16.10.

Tabelul 16.10

Proprietățile mecanice ale aliajelor dentare pe bază de Ag-Pd

Aliajul	Rezistența la rupere $\frac{N}{mm^2}$	Limita de curgere $\frac{N}{mm^2}$	Limita elastică $\frac{N}{mm^2}$	Modulul de elasticitate $Ex 10^3 \frac{N}{mm^2}$	Alungirea %	Duritatea HB
A	565	462	275	117	4	180
B	400	275	180	90	6	150
C	480	340	260	117	19	133
D	570	440	180	117	5	170
E	400	280	190	100	5	150

16.5.2. ALIAJE NENOBILE DENTARE

Prețul de cost mare al metalelor prețioase (Au, Pt, Pd, Ir, Ag etc.) a determinat în ultimul timp utilizarea în practica dentară a unor aliaje din metale nenobile pe bază de Ni-Cr; Co-Cr; Fe-Cr; Ti și Ti-Al, cu proprietăți bune de rezistență la coroziune și biocompatibilitate mare.

Aliaje nenobile de tip Ni-Cr: Gaudor, Ultratek, Wiron 77, Wiron 88, Wiron S, NP 2, Gisadent, Unitbond, Supranium, Elite, Forte etc. sunt date în tabelul 16.11.

Tabelul 16.11

Compoziția chimică a aliajelor dentare nobile de tip Ni-Cr

Aliajul	Compoziția chimică										
	Ni	Cr	Mo	Al	Si	Mn	Fe	Be	Co	Ga	C
Wiron 77	64,2	20,7	5,5	0,026	3,44	0,03	5,45	-	0,5	-	0,039
Wiron 88	68,5	20,7	10,1	-	1,91	0,05	0,1	-	0,5	-	0,01
Wiron S	68,5	16,3	6,0	4,9	0,68	2,78	0,28	0,06	0,12	-	0,03
Ultratek	79,8	11,4	2,0	2,2	0,5	0,02	2,0	1,6	0,5	-	-
Np 2	66,9	12,8	7,0	-	0,7	5,0	-	-	-	-	-
Gisadent	69,6	16,7	5,6	4,2	0,78	2,8	0,11	-	-	-	0,01
Gaudor (Rom)	62,0	22,0	2,4	-	0,72	0,58	1,0	-	-	-	0,02
Microbond NP 2	60,65	13,0	7,0	-	0,75	0,10	5,0	-	0,42	7,5	-
Gemini II	80,86	11,93	1,87	2,95	0,18	0,14	0,2	1,55	-	-	-
Vipla (10TiNiCr180)	8,0	18,0	-	-	-	-	74,0	-	-	-	0,1

Aceste aliaje au culoarea albă, conductibilitate termică foarte mică, greutate specifică medie (7,8...8,2 kg/dm³), rigiditate favorabilă, luciu metalic,

duritate bună (200...270 HV), limita de curgere bună (360...590 N/mm², rezistența la rupere bună (400...1137 N/mm²) și alungire cuprinsă între 3 și 24%.

Aliaje nenobile tip Co-Cr de proveniență Germania - Wisil, Wironium, Wironit, Vitalium, Remanit, precum și România - Romtecos P și Romtecos S etc., sunt prezentate în tabelul 16.12, proprietățile acestor aliaje rezultând din tabelul 16.13.

Compoziția chimică a aliajelor dentare tip Co-Cr

Tabelul 16.12

Aliajul	Compoziția chimică, %							
	Co	Cr	Mo	Mn	Si	C	Ni	Fe
Wisil	65	27	4,5	+	+	+	-	+
Witalium	60,5	31	6,5	0,8	-	0,5	-	-
Wironium	65,3	27,5	6	-	-	-	-	-
Niranium NN	61	26,8	8,2	0,47	0,66	0,4	-	0,7
Micronium	62	31	5,1	-	-	0,45	0,1	0,3
Remanit	65	30	4,5	4,5	0,5	0,6	-	1

Proprietățile aliajelor dentare nenobile de tip Co-Cr

Tabelul 16.13

Aliajul	Proprietăți						
	$R_{p0,2}$ N mm ²	R_{max} N mm ²	A %	$Ex10^3$ N mm ²	Densitatea g/cm ³	T_f °C	Duritate HB
Wisil	560	820	6	220	8,4	1375	325
Witalium	510	745	-	220	8,3	1426	325
Wironium	676	1000	12	216	8,4	1340	330
Niranium NN	628	897	6	-	-	-	342
Micronium	-	1090	6,5	-	8,4	1385	380
Remanit	690	1000	7	-	-	-	380

În ultimul timp, în tehnica dentară mondială, se folosesc aliaje nenobile complex aliate, a căror compoziție chimică este prezentată în tabelul 16.14, iar proprietățile unora sunt prezentate în tabelul 16.15.

Compoziția chimică a aliajelor dentare nenobile

Tabelul 16.14

Aliajul	Compoziția chimică												Alte elemente
	Co %	Ni %	Cr %	Mo %	Fe %	Si %	W %	Mn %	Cu %	Be %	Al %	C %	
A	43,5	20,1	21,6	7,0	0,25	0,35	-	3,0	3,5	0,9	-	0,05	-
B	59,4	1,5	30,3	5,8	0,70	0,55	0,35	0,34	-	-	-	ND	-

continuare tabel 16.14

C	29,7	0,7	22,3	3,3	40,0	1,7	-	0,9	-	-	-	ND	-
D	62,6	2,3	26,2	5,0	1,0	0,55	1,2	0,16	0,20	-	-	0,25	-
E	61,5	2,3	27,6	5,3	1,6	X	-	0,8	-	-	X	X	-
F	65,0	-	30,0	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G	51,6	15,5	26,7	3,7	1,2	0,44	-	0,57	0,08	-	-	0,23	-
H	0,5	70,7	16,0	3,7	0,96	0,44	0,60	3,50	0,04	1,20	2,30	0,05	-
I	0,9	70,4	16,1	4,0	0,75	0,42	0,65	3,77	0,01	0,48	2,45	0,30	-
J	0,9	70,0	16,0	4,1	0,78	0,48	0,85	3,84	0,01	0,46	2,55	0,30	-
K	-	79,0	11,0	3,6	0,05	1,10	-	-	0,02	-	1,75	0,09	Nb
L	0,01	76,0	13,8	4,6	1,50	1,11	-	0,09	-	-	2,80	0,05	-
M	0,01	69,9	19,9	5,6	0,12	0,6	-	0,01	-	-	-	0,22	B
N	9,3	60,0	15,0	2,1	0,21	0,65	-	-	0,03	-	3,0	0,14	Nb
													Ti
O	0,1	61,5	22,4	9,95	0,35	0,86	-	0,20	0,06	-	-	0,10	Nb
P	0,2	70,6	15,7	4,50	0,23	1,54	-	3,20	-	-	3,80	0,12	-
Q	0,3	67,5	19,7	4,20	0,07	3,0	-	1,20	1,85	-	-	0,13	Sn
R	-	79,9	12,4	2,0	0,13	0,16	-	0,12	0,13	2,10	2,80	0,25	-
S	61,1	0,3	31,6	4,4	0,58	0,63	-	0,71	0,01	-	0,01	0,40	-
T	15,4	54,3	24,6	4,3	0,71	0,65	-	0,03	0,03	-	0,02	0,01	-
U	-	11,4	17,1	2,3	67,70	-	-	1,50	-	-	-	0,03	-
V	34,8	10,1	21,5	0,56	2,23	0,50	15,9	1,32	0,05	-	12,7	0,11	-

Tabelul 16.15

Proprietățile unor aliaje dentare nenobile

Aliajul	Rezistența la rupere $\frac{N}{mm^2}$	Limita de curgere $\frac{N}{mm^2}$	Limita elastică $\frac{N}{mm^2}$	Modulul de elasticitate $\frac{N}{mm^2}$	Alungire %	Duritate HRC
G	670	495	395	230	8	50
J	900	770	665	215	5	51
K	640	585	475	215	1	42
L	460	445	385	185	2	33
M	750	525	290	185	1	50
S	895	690	475	248	2	54
T	470	330	260	200	20	20

Rezistența la coroziune în aliajele dentare nenobile este asigurată de prezența cromului în proporție de 15...22% sau de cea a nichelului, în cantitate mai mare decât a elementelor cu tendință de coroziune.

Aliajele dentare nenobile pe bază de fier conțin: 63% Fe; 24% Cr; 6% Co; 4% Ni; 2,5% Mo și urme de carbon. Recent în tehnica dentară se folosește din ce în ce mai mult titanul și unele aliaje de Ti. Titanul are densitate mică, 4,5 kg/dm³, conductibilitate termică foarte redusă, 22 W/mK, raport favorabil

între modulul de elasticitate și densitate, rezistență mecanică mare, rezistență mare la coroziune și biocompatibilitate. Pentru implante se folosește Ti nealiat și aliajul TiAl15Fe2,5.

Oxigenul, hidrogenul și carbonul micșorează proprietățile fizico-mecanice ale titanului. Când se impun proprietăți mecanice superioare sunt preferate aliajele de titan.

Precipitarea unor compuși chimici ai elementelor de aliere provoacă durificarea aliajelor, dar și micșorarea rezistenței la coroziune.

Diversificarea domeniilor de utilizare al aliajelor nenobile dentare se poate face prin aplicarea, în funcție de scop, a unor tratamente termice: recoacere, călire de punere în soluție și îmbătrânire.

Structura care asigură proprietățile de utilizare ale aliajelor nenobile dentare este formată fie dintr-o soluție solidă omogenă sau dendritică, fie dintr-o soluție solidă în care se află dispersați diverși compuși chimici precipitați la răcire sau la tratamentele termice.

Aliajele dentare nenobile au aplicabilitate largă, însă nu sunt încă standardizate pe plan național sau mondial.

CAPITOLUL 17

METODE SPECIFICE DE INVESTIGAȚIE A STĂRII METALICE

În scopul utilizării corecte a materialelor metalice, nu este suficientă numai cunoașterea compoziției chimice, a proprietăților fizice, mecanice sau tehnologice ale unui aliaj, ci este necesară și cunoașterea structurii microscopice a materialului respectiv, adică a constituenților din care este alcătuit, a naturii, numărului și formei lor, a dimensiunilor și modului de repartiție etc. Structura aliajelor fiind influențată de modul de elaborare și de tratamentele ulterioare aplicate (tratamente termice, termochimice, termomecanice), pe baza datelor obținute prin investigații structurale se vor putea stabili abaterile de la procedeele normale de fabricație, vom cunoaște prelucrările la care au fost supuse materialele și calitatea lor, se vor putea determina și explica obținerea unor caracteristici anormale și se vor putea cerceta defectele sau incluziunile pe care le pot conține materialele în interiorul lor.

Metodele de cercetare specifice stării metalice, în funcție de scopul urmărit, se clasifică în: metode de punere în evidență a structurii metalografice (analiza macroscopică, microscopică și submicroscopică); metode de punere în evidență a transformărilor structurale (analiza termică, dilatometrică și magnetică).

17.1. ANALIZE MACROSTRUCTURALE

Analizele macrostructurale sunt cele mai simple și expeditiv metode de cercetare metalografică care constau în observarea cu ochiul liber sau cu aparate optice cu puteri măritoare de cel mult 50:1 a suprafețelor materialelor metalice.

17.1.1. ANALIZE MACROSCOPICE ALE MATERIALELOR METALICE PE SUPRAFEȚE NEPREGĂTITE

Aceste analize urmăresc evidențierea unor aspecte legate de solidificarea sau de ruperea materialelor metalice, în scopul obținerii de informații privind

componenta structurală, natura prelucrărilor suportate, cât și pentru aprecierea unor proprietăți mecanice și tehnologice ale acestora, legate direct de mărimea și forma grăunților cristalini.

17.1.1.1. CERCETAREA SUPRAFETELOR DE SOLIDIFICARE

Constă în observarea suprafețelor de formare sau a cavităților retasurilor (goluri de contracție în partea superioară a lingourilor) în scopul evidențierii procesului de solidificare și de formare a dendritelor (formații arborescente).

Dacă se toarnă într-o formă paralelipipedică o cantitate de plumb sau de staniu lăsându-se să se răcească lent și după un anumit timp se îndepărtează topitura rămasă nesolidificată, pe suprafața plăcii se vor observa formații arborescente tridimensionale care reprezintă scheletul solidificării ulterioare (fig. 17.1).

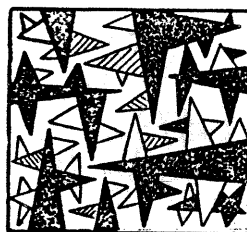


Fig. 17.1. Formarea scheletului dendritic la solidificare.

17.1.1.2. CERCETAREA SUPRAFETELOR DE RUPERE

Studiul macroscopic al materialelor metalice în casură proaspătă permite obținerea unor date informative privind natura materialului metalic, natura ruperii, mărimea grăunților și tipul de prelucrări termice, mecanice sau chimice la care acestea au fost supuse.

Aspectul suprafeței de rupere indică natura ruperii: ductilă, fragilă sau la oboseală. Ruperea ductilă se observă pe probe din materiale plastice

rupte la tracțiune, care prezintă două suprafețe conjugate de tip „concupă“ situate în dreptul unei găuituri. În general, ruperea ductilă este intracristalină. Dacă proba ruptă nu prezintă găuire ruperea este fragilă, sau intercristalină. Tot rupere intercristalină prezintă și probele din materiale plastice solicitate la tracțiune la temperaturi apropiate de punctul de fuziune. Pe suprafețele de rupere intercristalină, se pot aprecia mărimea și forma grăunților cristalini care dau indicații utile atât despre proprietățile

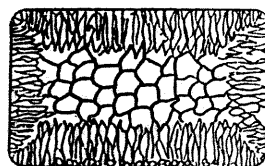


Fig. 17.2. Casură într-un material cu structură eterogenă obținută prin turnare.

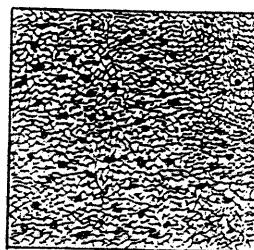


Fig. 17.3. Casură într-un material cu structură omogenă obținută prin deformare plastică.

mecanice și tehnologice ale materialelor metalice, cât și despre tipul de prelucrări suportate de acestea. Astfel, materialele metalice care posedă în casură grăunți grosolani echiaxiali sau columnari obținuți direct prin turnare (fig. 17.2) vor prezenta proprietăți mecanice slabe de rezistență, în timp ce o casură care conține grăunți cu dimensiuni mici, globulari și uniformi (fig. 17.3) aparține unui material metalic obținut prin deformare plastică sau tratamente termice și care au proprietăți mecanice superioare.

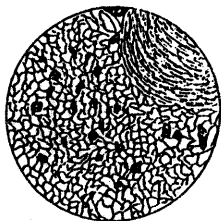


Fig. 17.4. Casura unei ruperi prin oboseală.

Suprafețele de rupere prin oboseală au aspect caracteristic, fiind formate din două zone: o zonă netedă lucioasă - zona de propagare a fisurii în timp și o zonă cu aspect grăunțos zona de rupere bruscă a materialului metalic (fig. 17.4).

Investigația macroscopică a casurilor poate să evidențieze de asemenea prezența unor defecte de material, cum sunt: pori, sufluri, fulgi etc.

Culoarea casurii proaspete dă indicații cu privire la natura materialului metalic. Astfel, se pot deosebi cu ușurință după culoare oțelurile de fontele albe sau de fontele cenușii, aliajele de aluminiu de aliajele de cupru etc.

17.1.2. CERCETAREA MACROSCOPICĂ A MATERIALELOR METALICE PE SUPRAFEȚE PREGĂTITE

Se efectuează pe epruvete prelevate din diverse zone ale materialelor metalice, a căror suprafețe se supun unor operații de pregătire prealabilă: planarea suprafețelor prin polizare, pilire, strunjire, frezare etc., șlefuire grosieră și fină folosindu-se abrazivi pe suport de hârtie sau pânză și atacul cu reactivi chimici (soluții de acizi în apă sau alcool).

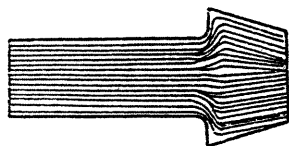


Fig. 17.5. Textura unei piese deformate plastic la cald.

Cercetarea macroscopică pe suprafețe pregătite poate reliefa aspecte legate de eterogenitatea structurală, chimică și mecanică a materialelor metalice. Astfel, pe suprafețele pregătite pot fi puse în evidență structura primară dendritică, variațiile de compoziție chimică între suprafață și interiorul pieselor ca efect al încălzirii în aer (decarburări în oțeluri, oxidări) sau al tratamentelor

termochimice. De asemenea, pot fi evidențiate aspecte legate de textura (fibrajul) materialelor metalice deformat plastic la rece și la cald. De exemplu, în figura 17.5 este prezentată structura macroscopică a unui nit din oțel, deformat plastic la cald, evidențiindu-se fibrele care urmăresc conturul piesei.

Pot fi de asemenea observate în secțiuni transversale zonele de solidificare a lingoului și zonele din secțiunea unui cordon de sudură: materialul de adaos, zona influențată termic și materialul de bază. Pe suprafețele pregătite se pot vedea diferite defecte, cum sunt: fisuri, fulgi, segregajii, pori, incluziuni etc.

17.2. ANALIZE MICROSTRUCTURALE

Cercetarea structurii metalografice prin analiza microscopică se efectuează cu ajutorul microscopului metalografic optic electronic sau ionic, în scopul evidențierii naturii, numărului, formei, mărimii și gradului de dispersie a constituenților structurali, a defectelor microscopice și incluziunilor nemetalice din interiorul masei metalice, folosind probe cu suprafață pregătită în prelabil.

Microscopul metalografic optic reprezintă un sistem optic format din obiectiv, ocular, sursa de iluminare și dispozitive de fixare și deplasare a probei, al cărui principiu de funcționare este cel al reflexiei luminii de către proba de material metalic opacă.

Schema optică simplificată a microscopului metalografic cu iluminare oblică este dată în figura 17.6. Razele de lumină care pornesc divergent de la sursa S sunt transformate în fascicul paralel de către lentila colector C sunt deviate de către oglinda circulară înclinată la 45°, pe oglinda parabolică ce înconjoară obiectivul și apoi pe suprafața epruvetei de cercetat. Epruveta reflectă razele incidente prin obiectiv și ocular la ochiul omenesc, realizând mărirea detaliilor de pe suprafața de cercetat.

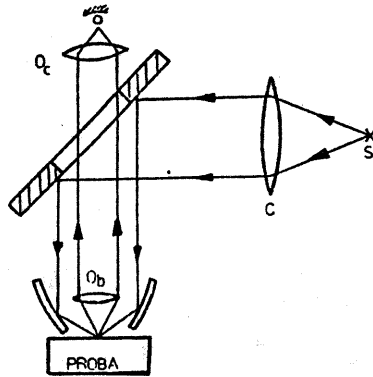


Fig.17.6. Schema optică a microscopului optic metalografic cu iluminare oblică.

Caracteristicile microscopului metalografic optic sunt: puterea de mărire, puterea de separație sau de rezoluție, apertura și adâncimea de pătrundere sau puterea de separație verticală.

Puterea de mărire a microscopului reprezintă raportul dintre valoarea reală a detaliilor cercetate și imaginea acestora; ea se obține ca produsul dintre puterea de mărire a obiectivului și puterea de mărire a ocularului, conform relației:

$$M_m = \frac{AB}{A''B''} = M_{ob} \cdot M_{oc} = \frac{250 \cdot L}{F_{ob} \cdot F_{oc}} \quad (17.1)$$

în care L este lungimea tubului microscopului fiind cuprinsă între 160 și 250mm; F_{ob} și F_{oc} – distanțele focale ale obiectivului respectiv ocularului, iar 250 reprezintă distanța, în mm, a vederii normale a ochiului omenesc (fig. 17.7).

Astfel, pentru cele mai mici distanțe focale ale obiectivelor ($F_{ob} = 1,5 \text{ mm}$) și ocularelor ($F_{oc} = 10 \text{ mm}$) se obțin mărimi maxime de:

$$M = \frac{250 \cdot 250}{1,5 \cdot 10} = 4\ 165:1 \quad (17.2)$$

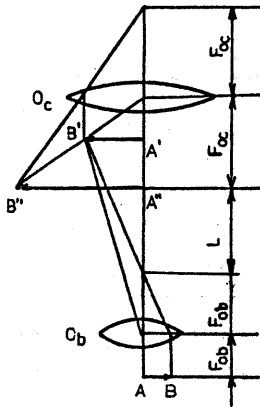


Fig.17.7. Formarea imaginii la microscopul optic.

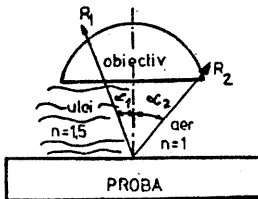


Fig. 17.8. Apertura obiectivului:
a - aer; b - ulei de cedru.

specifice microscopelor moderne.

În mod curent, microscopul măresc de până la circa 2 000 ori.

Apertura sau deschiderea numerică a obiectivelor reprezintă capacitatea acestora de a strânge razele de lumină în cantitate cât mai mare, putând fi exprimată prin produsul dintre indicele de refracție al mediului situat între obiectiv și suprafața epruvetei și sinusul semiunghiului format între două raze marginale care intră în obiectiv (conul de lumină) (fig. 17.8).

Cantitatea de lumină care intră în obiectiv (apertura), de care depinde în ultimă instanță posibilitatea microscopului de a reda detalii, este cu atât mai mare cu cât indicele de refracție al mediului este mai mare (pentru aer: $n=1$; pentru ulei de cedru: $n=1,5$, iar pentru monobromnaftalină: $n=1,66$) și cu cât unghiul conului de lumină este mai mare (teoretic $2\alpha = 180^\circ$ însă practic $2\alpha = 144^\circ$).

Puterea de separație sau finețea redării detaliilor de pe suprafața de cercetat reprezintă capacitatea microscopului (obiectivului) de a separa două puncte alăturate aflate pe suprafața analizată, fiind egală cu distanța minimă dintre cele două puncte văzute distinct. Puterea de separare d este cu atât mai bună cu cât lungimea de undă λ a razelor de lumină este mai mică și cu cât apertura obiectivului este mai mare:

$$d = \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad \text{— pentru iluminare perpendiculară;} \quad (17.3)$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \sin \alpha} \quad \text{— pentru iluminare oblică .}$$

Un microscop cu iluminare oblică cu lumină albă ($\lambda = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$), cu aer între obiectiv și suprafața de cercetat ($n = 1$) și cu unghiul conului de lumină maxim $\alpha = 90^\circ$, are puterea de separare :

$$d = \frac{0,6 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 1 \cdot 1} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}, \quad (17.4)$$

deci de o mie de ori mai mare decât puterea de separare a ochiului omenesc care este: $d_1 = 0,3 \text{ mm}$.

Puterea de mărire a microscopelor optice poate fi calculată și ca raportul dintre puterea de separare a ochiului omenesc d_1 și puterea de separare a microscopului d .

$$M_m \cong \frac{d_1}{d}. \quad (17.5)$$

Puterea de mărire este limitată de posibilitățile constructive ale obiectivelor; pentru a realiza mărimi mai puternice se folosește lumină ultravioletă ($\lambda = 0,275 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$) iar între obiectiv și obiect se interpune un mediu cu indice de refracție mai mare.

Adâncimea de pătrundere sau puterea de separație pe verticală este proprietatea obiectivelor de a distinge clar imaginea unor puncte situate în plane diferite; ea variază invers proporțional cu puterea de mărire și de separare pe orizontală.

Pentru a realiza puteri de mărire de peste 4 000:1 se înlocuiește fasciculul de raze luminoase sau ultraviolete cu un fascicul de electroni accelerați într-un câmp electric, care posedă lungimi de undă foarte mici ($\lambda = 0,05 \text{ \AA}$).

Conform dualismului undă particulă, unui fascicul de electroni de masă m emiși de un filament încălzit și accelerați la viteza v de o diferență mare de potențial ($U = 50\ 000 \dots 100\ 000 \text{ V}$), i se poate asocia – lungimea de undă:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}, \quad (17.6)$$

în care h este constanta lui Plank. Știind că energia cinetică a electronilor accelerați este exprimată prin relația:

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = eU, \quad (17.7)$$

în care e este sarcina electronului, iar U este diferența de potențial aplicată, se poate calcula lungimea de undă a fasciculului de electroni folosindu-se relația:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}} \text{ [\AA]}. \quad (17.8)$$

În calcul s-a considerat: $m = 9,108 \cdot 10^{-28} \text{ g}$; $e = 4,802 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.s}$; $h = 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}$.

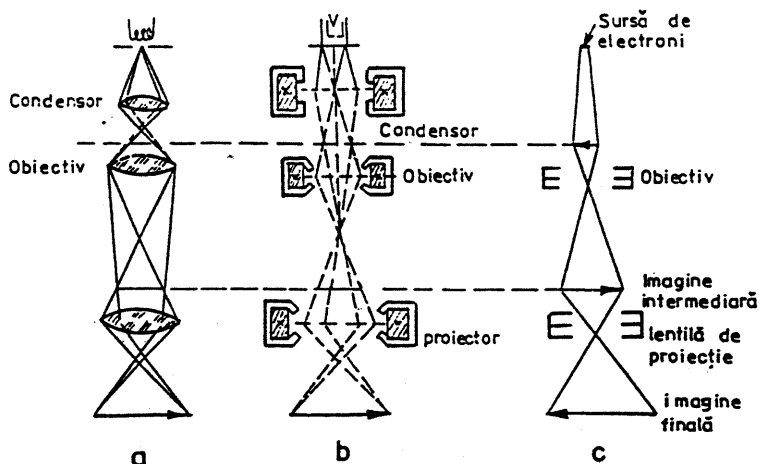


Fig. 17.9. Formarea imaginii la microscopul optic (a), electronic (b).

Se observă că în cazul folosirii unei diferențe de potențial de 100 000 V, se obține lungimea de undă $\lambda = 0,039 \text{ \AA}$, separare de $3...5 \text{ \AA}$ (ochiul permite doar $700\,000 \text{ \AA}$, iar microscopul optic $1\,900 \text{ \AA}$) și puterea de mărire de $(250...600) \cdot 10^3:1$. În cazul microscopelor electronice prin transmisie (fig.17.9), lentilele sunt înlocuite cu bobine și condensatoare care formează câmpuri magnetice respectiv câmpuri electrice care deviază radiațiile incidente încărcate electric (electronii), realizând mărirea detaliului din proba pe care acestea o traversează.

Într-un spațiu vidat (10^{-5} mm Hg) fasciculul de electroni emis de un filament încălzit este accelerat și traversează replica (proba cu diametrul de $2...3 \text{ mm}$ și grosă de ordinul $10^2...10^3 \text{ \AA}$) ajungând la bobina-obiectiv, respectiv la condensatorul-obiectiv, producând o imagine intermediară care este preluată de bobina de proiecție, respectiv de condensatorul de proiecție și mărită final pe un ecran de proiecție fluorescent sau pe o placă fotografică.

Microscopul electronic cu baleiaj (cu scanner) SEM permit obținerea unor imagini topografice a suprafețelor neregulate: suprafețe de fractură, cavități de coroziune, pori.

Formarea imaginii este datorată unui fascicul de electroni foarte îngust, care baleiază suprafața probei. Electronii care participă la realizarea imaginii sunt electronii retroîmprăștiați (retrodifuzaji) și electronii secundari (emiși). Imaginea obținută este construită punct cu punct pe ecranul unui tub catodic, contrastul ei depinzând de unghiul de incidență al fasciculului de electroni și de compoziția probei. Rezoluția acestor microscopul este de ordinul a $20...50 \text{ \AA}$, fiind inferioară celor prin transmisie.

Microscopul electronic cu baleiaj prezintă o serie de avantaje dintre care se pot menționa:

- posibilitatea investigării directe a unor probe masive, fără prepararea lor specială;

- posibilitatea realizării unei imagini aparent spațiale, tridimensionale, care este determinată de valorile mari ale profunzimii de câmp și profunzimii locale;

- obținerea unei game largi de mărimi de la cele caracteristice microscopului optic (30...1 000:1) până la cele ale microscopului electronic ($10^2...10^5:1$);

- aria investigată și mărimea probelor sunt mult mai mari față de cazul microscopiei electronice prin transmisie.

Înlocuind fasciculul de electroni cu un fascicul de ioni se obține microscopul ionic care prezintă puteri de mărire și de rezoluție superioare microscopelor electronice.

Microscopul autoionic sau proiectorul ionic permite obținerea unei puteri de rezoluție de ordinul $1...3 \text{ \AA}$, care vizualizează atomii și vacanțele din materialele metalice.

Ionii unui gaz (hidrogen sau heliu) din vecinătatea unui electrod ascuțit (raza la vârf fiind de 10^3 \AA) cu rol de anod, sunt introduși într-un câmp electric de $50 \cdot 10^{12} \text{ V/m}$ și proiectați pe un catod - ecran fluorescent, unde formează imagini de structură. Dacă în locul ionilor se folosesc direct electronii emiși de vârful electrodului, se obține proiectorul electronic.

Reactivii chimici utilizați în practica pregătirii probelor reliefează structura internă în trei moduri: corodează selectiv constituenții metalografici, corodează selectiv suprafețele constituenților metalografici sau corodează limitele dintre constituenți.

Razele de lumină care cad pe un grăunte strălucitor (fig. 17.10), vor fi reflectate, iar grăuntele se va vedea alb în timp ce razele ce cad pe grăunții a căror suprafață a fost corodată, vor fi reflectate în altă direcție, în afara obiectivului (unghiul de

incidență este egal cu unghiul de reflexie), dacă suprafața corodată rămâne strălucitoare sau vor fi absorbite dacă suprafața corodată este mată. Razele de lumină care cad pe grăunții colorați în nuanțe diferite vor fi absorbite mai mult sau mai puțin la microscop, observându-se nuanța acestora.

În cazul în care un material metalic omogen (format din același fel de grăunți) este atacat ușor, la microscop se vor observa grăunții delimitați între ei de o linie întunecată (fig. 17.11, a), dacă atacul se prelungește, unii grăunți a

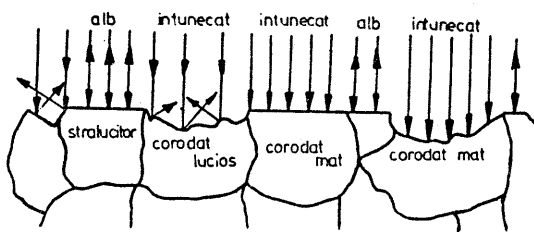


Fig. 17.10. Evidențierea structurii la microscopul optic după atacul chimic.

căror orientare cristalografică favorizează coroziunea se vor coroda și la microscop apar întunecați (fig. 17.11, b); iar dacă atacul se prelungește mai mult pe suprafețele unor grăunți apar „figuri de atac“ (fig. 17.11, c), rezultate din dizolvarea materiei cristaline, formând goluri cu forme regulat geometrice.

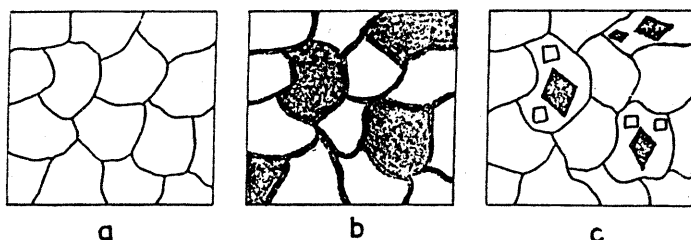


Fig. 17.11. Fazele atacului chimic la un material metalic omogen.

În scopul cercetării metalografice la microscopul electronic prin transmisie, probele se pregătesc ca și în cazul anterior, uneori se recomandă lustruire și atac electrolitic pentru a se elimina stratul ecruisat rămas de la lustruirea mecanică, după care se realizează replici, care constituie un mulaj (amprentă) al suprafeței probei pregătite dintr-un film subțire (100...300 Å) realizat prin depunerea pe suprafața probei a unei soluții diluate de material plastic (colodiu în acetat de amidon) și evaporarea ulterioară a solventului.

După uscarea filmului de material plastic se depune pe suprafața probei o grilă-suport cu un diametru de 2...3 mm, se acoperă cu o soluție de gelatină, iar după uscare ansamblul grilă-suport se detașează de pe suprafața probei obținându-se astfel o replică într-o singură treaptă care reproduce negativul suprafeței de studiat. Pentru a se realiza un contrast mai accentuat, replicile astfel obținute se supun umbririi, care se realizează prin evaporarea și depunerea pe replică a unui metal greu, în vid (crom, paladiu, germaniu, platina, aur, uraniu), sub un unghi de 15...20° la o distanță de replică de 10...12 cm. Se pot folosi replici de carbon care sunt mulaje ale microreliefului probei și în ultimul timp chiar folii foarte subțiri de materiale metalice.

17.3. METODE DE CERCETARE A MICROSTRUCTURII FĂRĂ MICROSCOP

Cercetările metalografice la microscopul optic și electronic permit obținerea de informații precise despre natura componentelor structurale, numărul, forma și modul de distribuție a acestora fără a putea pune în evidență unele aspecte ale structurii fine, ale compoziției chimice în microvolum, aspecte legate de difuzie, de distribuție a componentelor în faze etc.

17.3.1. CERCETAREA METALOGRAFICĂ CU AJUTORUL SONDEI ELECTRONICE

Microsonda electronică este un instrument modern, folosit în scopul investigării microstructurii, compoziției chimice în microvolume, determinarea structurii fine a materialelor metalice, determinarea repartiției elementelor chimice în materiale neomogene cu compoziție chimică cunoscută și stabilirea orientării structurii și compoziției materialelor supuse unor anumite procese fizico - chimice. Microsonda electronică este un microscop electronic prin baleiaj care are atașat un spectograf de radiații X.

Principiul de funcționare a microsondei electronice constă în iradierea și scanarea unor suprafețe mici din proba de cercetat (câțiva microni) cu un fascicul fin de electroni și măsurarea lungimilor de undă și a intensităților radiațiilor X caracteristice emise de atomii elementelor chimice care intră în constituția materialului cercetat. Sunt posibile obținerea unei imagini electronice pe un ecran fluorescent a topografiei (structurii) suprafeței măturate de fasciculul de electroni, prin electronii retrodifuzați de suprafața respectivă și a unei imagini Rontgenografice (imagini de compoziție), pe care se poate detecta repartiția unui anumit element chimic pe suprafața cercetată, imagine formată prin emisia de raze X.

17.3.2. AUTORADIOGRAFIA

Autoradiografia este o metodă de cercetare metalografică, care permite determinarea neuniformităților de distribuție a componentelor în interiorul fazelor, bazată pe proprietățile atomilor marcați (radioactivi) de a emite radiații penetrante α , β și γ care impresionează o peliculă fotografică în contact cu suprafața cercetată. Marcarea radioactivă a unui element este posibilă fie prin alierea cu elementul respectiv radioactiv, fie prin activarea în reactor a aceluși element din aliaj.

Comparând imaginea obținută pe pelicula fotografică (autoradiografia), cu micrografia aceleiași suprafețe, se poate determina cu precizie distribuția unui element chimic în structura aliajului cercetat.

Probele din materiale metalice care se supun autoradiografiei au grosimea în funcție de tipul și energia radiației utilizată - α , β sau γ - și de puterea de absorbție a materialului metalic cercetat. În scopul obținerii radiografiei, probele din materiale metalice se pregătesc pe o suprafață prin șlefuire și lustruire foarte fină, apoi pe suprafața lor se presează o peliculă sensibilă cu emulsia în contact pe suprafața cercetată, se lasă un timp de circa 24 h, după care pelicula se dezvoltă și se compară cu micrografia suprafeței respective permițând astfel cercetarea modului de distribuție a elementului radioactiv în fazele și constituenții materialului metalic.

17.3.3. METALOGRAFIA MAGNETICĂ

Metalografia magnetică permite evidențierea structurii metalografice a materialelor metalice care conțin faze feromagnetice, cu ajutorul câmpurilor magnetice de dispersie existente pe suprafața probelor cercetate.

Metoda metalografiei magnetice constă în depunerea pe suprafața probei de cercetat a unui coloid cu particule magnetice în suspensie, care sub acțiunea câmpurilor magnetice spontane de dispersie se vor separa la pereții domeniilor feromagnetice și la limitele dintre grăunți, incluziuni etc. Este necesar ca dimensiunile pulberilor magnetice în suspensie (Fe_3O_4) să aibă dimensiuni mai mici decât constituenții cercetați. Metalografia magnetică se aplică unor probe demagnetizate, fiind suficientă magnetizarea spontană pentru a crea câmpuri magnetice de dispersie sau aplicarea coloidului magnetic poate să se facă în prezența unui câmp magnetic exterior.

Prin metalografia magnetică poate fi cercetată atât microstructura cât și macrostructura probelor din materiale feromagnetice omogene sau eterogene. De asemenea, pot fi determinate incluziunile nemetalice și golurile din interiorul materialelor metalice feromagnetice. Incluziunile nemagnetice și golurile pot forma sarcini magnetice, sau în jurul lor poate să aibă loc o abatere de la direcția de magnetizare, ceea ce permite reliefarea lor.

17.4. METALOGRAFIA CANTITATIVĂ

Numărul și mărimea grăunților, forma și modul de distribuire a lor au însemnătate foarte mare pentru valorile proprietăților fizico - mecanice și tehnologice ale materialelor metalice.

Mărimea grăunților unui material metalic poate fi modificată prin mijloace termice (dirijarea solidificării sau tratamente termice) și mijloace mecanice (deformare plastică la rece și la cald).

În mod convențional, se numește mărimea grăunțului unui material metalic, mărimea medie a suprafețelor secțiunilor prin cristalite, care apar pe suprafața probei metalografice.

Metalografia cantitativă se ocupă cu determinarea suprafeței medii a grăunților, masei lor, numărului de grăunți pe unitatea de suprafață și cantității de faze existente pe suprafața atacată a probei metalografice.

Măsurarea suprafeței medii a grăunțului se poate face măsurându-se diametrele grăunților cu ajutorul ocularului micrometric aflat în dotarea microscopului metalografic, prin proiectarea structurii cu ajutorul oglinzii Abbe pe o suprafață albă pe care se planimetrează suprafețele grăunților, prin fotografierea structurii și efectuarea măsurătorilor pe copia fotografică sau prin compararea mărimii grăunților văzuți la microscopul optic la puterea de mărire de 100:1 cu scări etalon standardizate.

Suprafeței medii a grăuntelui se poate determina, trasându-se pe copia fotografică a structurii efectuată la puterea de mărire M un cerc de suprafață cunoscută; $S_c = \pi r^2 / 4 \text{ mm}^2$, se numără grăunții care se găsesc integral în interiorul cercului Z , apoi, grăunții secționați de circumferința cercului n , iar datele obținute se înlocuiesc în relația:

$$S_m = \frac{S_c \cdot 10^6}{(0,67 \cdot n + z) M^2} \quad [\mu\text{m}^2], \quad (17.9)$$

în care S_m este suprafața medie a grăuntelui, iar 0,67 este coeficientul lui Oertel care înseamnă că 67% din grăunții secționați se află integral în suprafața cercului.

De exemplu în figura 17.12, care reprezintă copia fotografică la puterea de mărire de 100:1 a unui oțel moale, s-a trasat un cerc cu diametrul de 51 mm, deci suprafața $S_c = 1135 \text{ mm}^2$, în interiorul cercului se află $z = 21$ grăunți (punctați) și $n = 17$ grăunți (țiați cu linie scurtă) secționați de circumferința cercului. Suprafața medie a grăuntelui în acest caz este:

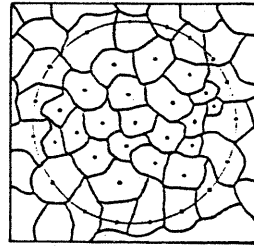


Fig. 17.12. Determinarea suprafeței grăuntelui.

$$S_m = \frac{1135 \cdot 10^6}{(0,65 \cdot 17 + 21) \cdot 100^2} = 3500 \mu\text{m}^2. \quad (17.10)$$

Diametrul mediu al grăuntelui D_m poate fi determinat trasând pe copia fotografică a structurii efectuată la puterea de mărire M , un număr de $p = 5 \dots 10$ linii paralele și echidistante de o anumită lungime L în mm, apoi se numără grăunții secționați de cele p linii, considerându-se și primul grăunte secționat parțial (eliminându-se astfel ultimul, prin compensare) folosind relația:

$$D_m = \frac{L \cdot P \cdot 10^3}{Z \cdot M} \quad [\mu\text{m}]. \quad (17.11)$$

Când se impun determinări precise ale mărimii grăuntelui, se recurge la izolarea cristalitelor pe cale chimică din masa materialului metalic și cercetarea lor prin metode microscopice, chimice sau fizice.

Pentru cercetările metalografice cantitative în serie, se apelează la determinarea grăuntelui folosind scări structurale etalon, standardizate, când cercetarea este foarte expeditivă. Aceste metode se bazează pe proprietatea ochiului omnesc, capabil să stabilească cu mai multă precizie deosebiri decât valori absolute. Metoda constă în compararea vizuală a structurilor care trebuie cercetate, cu imagini - etalon, executate în prealabil, stabilindu-se astfel punctajul N al structurii cercetate. Între punctajul N și numărul de grăunți n ce se află într-o suprafață de 1 mm^2 există următoarea relație: $n = 8 \cdot 2^N$.

Pentru determinarea mărimii grăuntelui de austenită din oțeluri există standardizate 18 punctaje: $N = -3; -2; -1; 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14$, cărora le corespunde numărul de grăunți $n = 1, 2, 4, 8, 16 \dots 131072$, și numai 8 scări etalon de la 1 la 8. Punctajele, $-3 \dots 0$ corespund unor grăunți foarte mari care aparțin unor structuri în general defectuoase, iar punctajele $9 \dots 14$ corespund unor grăunți foarte fini, cu proprietăți mecanice excelente, însă foarte greu de obținut în materialele metalice.

Pentru fiecare punctaj, standardul indică următorii indici care caracterizează mărimea grăuntelui: numărul mediu de grăunți pe suprafața de 1 mm^2 , numărul mediu de grăunți în volumul de 1 mm^3 , suprafața medie a grăuntelui în mm^2 și diametrul mediu a grăuntelui în mm. De asemenea, există scări - etalon pentru determinarea următoarelor caracteristici metalografice ale structurii: mărimea grăuntelui în ruptură, raportul de alungire a grăuntelui din materiale deformat plastic la rece, mărimea, forma și distribuția grafitului în fontele cenușii, cantitatea și modul de repartiție a eutectului fosforos în fontele cenușii, segregarea carburilor în oțelurile rapide, gradul de finețe a cementitei globulare, cantitatea, forma și repartiția incluziunilor nemetalice din oțeluri etc.

17.5. CERCETAREA MICROSTRUCTURALĂ LA TEMPERATURI DIFERITE DE TEMPERATURA MEDIULUI AMBIANT

Toate metodele de investigare a structurii materialelor metalice prezentate până acum se referă la determinări efectuate la temperatura mediului ambiant. Uneori, se impune cercetarea structurii direct la temperatura de formare a acesteia, care poate fi situată la valori imediat inferioare temperaturii de solidificare sau mult sub valoarea temperaturii ambiante.

O metodă simplă indirectă de punere în evidență a structurii la temperaturi înalte constă în încălzirea probei, cu suprafața șlefuită și lustruită, în vid, la temperatura dorită și tratarea ei cu gaze sau cu săruri topite care vor oxida diferențiat fazele existente la temperatura respectivă. Cercetarea se face la temperatura ambiantă, când stratul de oxizi pune în evidență structura existentă la temperatura de oxidare, cu toate că proba la temperatura ambiantă prezintă o altă structură.

Această metodă este frecvent utilizată la punerea în evidență a formei și mărimii grăunților de austenită în oțelurile carbon, existentă doar la temperaturi peste 727°C . În acest scop, proba de oțel se încălzește în vid la temperatura de 950°C , apoi se tratează cu aer care oxidează limitele grăunților de austenită. După răcirea bruscă, proba se șlefuește fin, se lustruiește și se atacă chimic obișnuit, reliefându-se astfel limitele de oxizi formați la temperatură înaltă în jurul grăunților de austenită.

Cercetarea directă a structurii și a formării acesteia la temperaturi înalte se poate realiza folosindu-se microscopice optice vacuetermice, înzestrate cu mese speciale care permit fixarea, încălzirea în vid a probei metalografice și atacul cu gaze adecvate, în scopul reliefării structurii la temperatura respectivă.

Uneori, este necesară punerea în evidență a unor structuri care se formează la temperaturi negative. În acest caz, pentru cercetarea directă a fenomenelor de transformare se utilizează camerele vidate de răcire a probei metalografice, atașate la microscopice optice. Cercetarea se face direct la temperatura negativă dorită.

17.6. ANALIZA RÖENTGENO – STRUCTURALĂ

Cercetarea aspectelor legate de structura atomo-cristalină (structura fină) a materialelor metalice nu este posibilă prin metodele microscopice prezentate în paragrafele precedente; de aceea se recurge la metode de analiză röntgeno-structurale, care folosesc fenomenul de „difracție“ a razelor X pe planele cristalografice ale materialelor metalice.

În timp ce prin metalografia microscopică se stabilește constituția structurală a materialelor metalice (natura, forma, mărimea, numărul și modul de distribuție a constituenților structurali), prin analiza röntgeno-structurală se cercetează structura reticulară, adică modul de dispunere a atomilor în constituenții structurali și substructura (blocuri în mozaic, dislocații).

Razele X sunt radiații de natură electromagnetică, ca și lumina sau undele radio cu $\lambda = 0,01 \dots 100 \text{Å}$; cele utilizate în cercetarea structurii fine au lungimea de undă $\lambda = 1 \dots 2 \text{Å}$, de același ordin de mărime ca și distanțele interatomice din interiorul materialelor metalice.

Radiațiile X sunt produse prin frânarea, de către o substanță (anod), a unor electroni accelerați emiși de un catod încălzit, într-un tub Röntgen.

Dacă un fascicul de raze X monocromatic de intensitate I_0 și lungime de undă λ_0 , întâlnește un atom izolat la distanța r , acesta va emite un fascicul de unde electromagnetice ca și cum radiațiile incidente ar fi difractate sub unghiul 2φ , intensitatea acestor unde emise de atom poate fi calculată cu formula:

$$I = f_{\lambda}^2 \cdot 7,94 \cdot 10^{-26} \cdot \frac{I_0}{r^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2}, \quad (17.12)$$

în care: f_{λ}^2 este un factor caracteristic atomului radiat, denumit factor de structură al atomului; el este egal cu numărul atomic când $\varphi = 0$ și descrește când raportul $m\rho/\lambda$ crește.

Dacă atomul izolat este înlocuit cu un edificiu atomic (materialul cristalin), fiecare atom întâlnit de fasciculul de radiații X incidente devine o sursă de unde electromagnetice coerente, susceptibile să interfereze, fenomen

similar difracției. Acest principiu stă la baza determinării parametrului rețelei cristaline sau a distanței dintre două plane cristalografice vecine (a) folosind relația lui Bragg.

Un fascicul de raze AB , paralel și monocromatic, cu lungimea de undă λ care cade sub unghiul φ_1 asupra unei rețele cristaline, reprezentate în figura 17.13 pe un plan reticular, va fi difractat de atomii situați în nodurile rețelei; aceștia, sub influența razelor X incidente intră în vibrație, devenind surse de energie și emit unde electromagnetice $A'B'$ sub unghiul φ_2 .

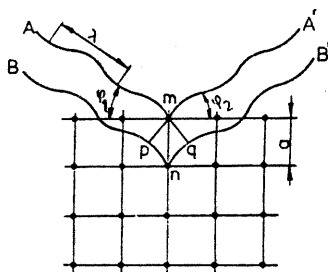


Fig.17.13. „Difracția“ razelor X pe planele cristalografice.

Dacă undele emise de doi atomi vecini (m și n) sunt în fază (unghiul ($\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$) diferența de drum va fi un număr întreg de λ ($np + nq = 2k \cdot \lambda/2$), undele emise interferează, efectul lor însumându-se formând un maxim de intensitate. În caz contrar când $\varphi_1 \neq \varphi_2$ și $mp + nq = (2k+1)\lambda/2$ spectrul se stinge, formând minime de intensitate.

Deci toate undele emise de atomii excitați se vor stinge cu excepția celor care sunt în fază $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$ și care satisfac o anumită relație între λ , φ și a , relație dată de legea lui Bragg:

$$a = \frac{K\lambda}{2 \sin \varphi} \quad (17.13)$$

obținută din condiția de însumare a efectului undelor electromagnetice emise:

$$np + nq = 2a \sin \varphi = k\lambda \quad (17.14)$$

Luându-se în considerare difracțiile de prim ordin $k = 1$, rezultă relația lui Bragg simplificată:

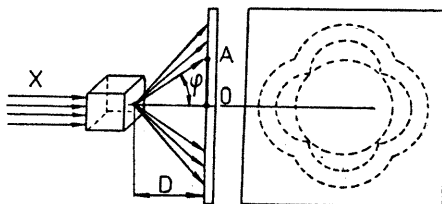
$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \varphi} \quad (17.15)$$

Determinarea parametrului rețelei cristaline deci a sistemelor de cristalizare a materialelor metalice se poate face prin trei metode: metoda iradierii cu raze X policromatice a unui monocristal fix (metoda Laue), metoda iradierii cu raze X monocromatice a unui agregat policristalin rotitor (metoda Debye-Scherrer) și metoda difractografică.

17.6.1. METODA LAUE

Metoda Laue folosește, în scopul determinării parametrilor rețelei cristaline, bombardarea unui monocristal fix cu un fascicul de raze X, albe (policromatice), cu lungimea de undă cunoscută, care vor fi „difractate“ de atomii monocristalului și vor impresiona o placă fotografică așezată în spatele acestuia (fig. 17.14).

Fig.17.14. Difrakția razelor X prin metoda Laue.



Cu ajutorul fotogramelor (Lauegramelor) obținute, se poate calcula unghiul de difracție, care, introdus în relația lui Bragg, face posibilă determinarea parametrului rețelei cristaline:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{OA}{D}, \text{ iar } a = \frac{\lambda}{2 \sin \varphi} . \quad (17.16)$$

Întrucât citirea distanței OA solicită multă experiență, metoda Laue este mai puțin utilizată.

17.6.2. METODA DEBYE - SCHERRER

Această metodă utilizează, în scopul determinării parametrului rețelei cristaline, în general, a structurilor necunoscute, bombardarea cu fascicul de raze X monocromatice, cu lungimea de undă bine definită, a unui agregat policristalin sau conglomerat de pulberi metalice în mișcare rotativă. Razele X vor întâlni întodeauna un număr suficient de cristalite a căror orientare se pretează la „difracția“ razelor incidente, care vor forma spectre de difracție cu zone luminoase alternate cu zone întunecate pe un film circular fix care înconjoară agregatul policristalin rotitor. Imaginea obținută se numește deyeegramă.

Măsurându-se diametrul primului cerc pe debyegrama D , cunoscându-se distanța R la care se află agregatul policristalin față de film și

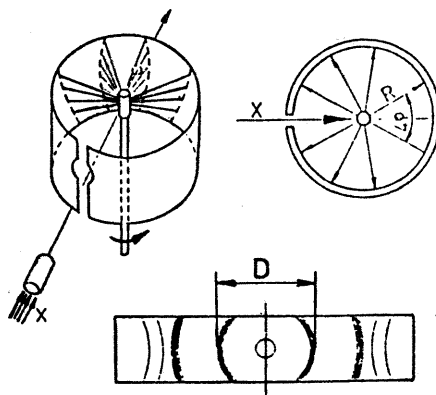


Fig.17.15. Difrakția razelor X prin metoda Debye-Scherrer.

considerându-se că pentru unghiuri mici tangenta unghiului este aproximativ egală cu valoarea unghiului respectiv, se poate scrie: $D = 4R\varphi$, de unde se scoate valoarea unghiului φ și se introduce în relația lui Bragg, calculându-se parametrul rețelei:

$$a = \lambda / 2 \sin \varphi . \quad (17.17)$$

Cu cât diametrul D citit pe debyegramă este mai mare, cu atât mai mare va fi unghiul de difracție φ , iar parametrul rețelei va fi în cosecintă mai mic.

Cu ajutorul metodei Debye-Scherrer de cercetare a substructurii pot fi puse în evidență în afară de parametrul rețelei și deci a sistemului de cristalizare, unele aspecte prezentate în continuare:

Numărul de atomi din celula elementară N se determină folosind relația:

$$N = \frac{\delta \cdot V}{A \cdot m_H} \quad (17.18)$$

unde: δ este densitatea materialului; V -volumul celulei elementare; A -greutatea atomică; iar $m_H=1,66 \cdot 10^{-27}$ kg, masa atomului de hidrogen; sau invers: cunoscând sistemul de cristalizare și parametrul rețelei se poate afla densitatea de atomi din probă; de exemplu: cuprul are $\delta=8,93$ g/cm³; $V= a^3=(3,61 \cdot 10^{-8})$ cm³; $A = 63,54$ de unde rezultă $N = 3,98 = 4$.

Mărimea și forma grăuntelui se determină astfel: dacă mărimea grăuntelui se află între 10^{-3} și 10^{-4} mm, pe debyegramă se obțin inele cu contururi clare, acestea lățindu-se pe măsură micșorării grăunților, iar dacă grăunții sunt mai mici de 10^{-3} mm, inelele de interferență se descompun în puncte de interferență separate.

Textura materialelor metalice. Variația înnegrii în lungul unui inel de interferență este cauzată de amplasarea regulată direcțională a grăunților, în timp ce o înnegrire uniformă aparține unui material recopt în care grăunții sunt amplasați fără nici o ordine.

Identificarea amestecurilor de cristale se bazează pe faptul că nu există două substanțe diferite care să prezinte exact aceeași amplasare a atomilor sub toate detaliile. Astfel se poate determina dacă materialele metalice conțin același tip de cristale (este omogen) sau este format din cristale diferite (este eterogen), în acest din urmă caz putându-se calcula raportul cantitativ dintre diferitele cristale pe baza raportului intensităților inelelor de interferență.

De asemenea cercetarea roentgenografică structurală Debye-Scherrer permite determinarea prezenței tensiunilor interne, a maclelor de recoacere, a impurităților și incluziunilor nemetalice, a modificărilor rețelei cristaline prin procesele de deformare la rece și recoacere, limita de solubilitate a soluțiilor solide etc.

17.6.3. METODA DIFRACTOMETRICĂ

Folosește aparate denumite difractometre cu raze X în care un fascicul monocromatic de raze X, cade pe un mono sau policristal (compact sau pulbere) rotitor cu viteză foarte mică este preluată după „difracție“ de un analizor de raze X. În final se obțin difractograme care dau variația intensității fascicolului „difractat“; în funcție de unghiul de rotire $I = f(2\theta)$ (difractograma din fig. 17.16) care se referă la un oțel rapid tratat termic.

Fiecare maxim de intensitate aparține unei anumite faze și unui anumit plan de difracție. Determinarea unghiului θ pentru fiecare fază se face cu relații care depind de rețeaua cristalină a fazei respective, de forma:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + K^3 + l^2} \quad \text{pentru sistem cubic ;}$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2 + K^3}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad \text{pentru sistem tetragonal ;}$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{4h^2 + hK + K^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad \text{pentru sistem hexagonal .}$$

în care h, K, l sunt indicii Miller ai planelor de difracție, iar a și c sunt parametrii celulei elementare.

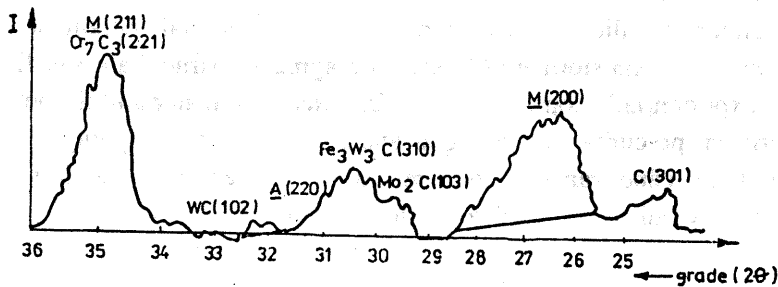


Fig.17.16. Difractograma unui oțel rapid Rp5 tratat termic:
călire în ulei, revenire la 560°C, răcire la -70°C.

Pe difractograme se pot determina natura fazelor, cantitățile de faze, tensiunile de ordinul 2, structura în mozaic, densitatea de dislocații etc.

Înlocuind fasciculul incident de raze X cu un fascicol de electroni sau neutroni se obțin electronograme sau neutronograme, iar aparatele respective se numesc difractometre de electroni sau neutroni. Pe acestea se pot determina: orientarea planelor de atomi, determinarea distanțelor interplanare, structurile magnetice etc.

17.7. METODE FIZICE DE DETERMINARE A PUNCTELOR CRITICE DE TRANSFORMARE

Structura internă a materialelor metalice nu este întâmplătoare; ea apare ca rezultat al compoziției chimice, al prelucrărilor termice, chimice și mecanice la care materialele sunt supuse. Structura metalografică existentă la temperatura mediului ambiant poate fi cea obținută direct din solidificarea materialului metalic sau poate fi obținută în urma unor transformări care au avut loc după solidificarea acestuia.

Metodele fizice de determinare a punctelor de transformare din materialele metalice se bazează pe faptul că orice modificare a structurii interne este însoțită de modificări bruște a proprietăților fizice și mecanice ale materialelor metalice, modificări care pot fi reliefate și măsurate studiindu-se modul lor de variație o dată cu creșterea sau descreșterea temperaturii. Pentru una și aceeași structură, proprietățile fizice variază continuu o dată cu variația temperaturii, însă, la apariția unei transformări care modifică structura apar discontinuități pe curba de variație a proprietăților fizice cu temperatura. Metodele fizice de determinare a punctelor de transformare, cele mai des utilizate sunt: analiza termică, analiza dilatometrică și analiza magnetică.

17.7.1. ANALIZA TERMICĂ

Constă în determinarea punctelor critice (valori ale temperaturii) la care au loc transformări interne folosindu-se trasarea curbelor de răcire sau încălzire a materialelor metalice. Curba de răcire a unui material metalic în care nu se produce nici o transformare (de stare de agregare, structurală sau fizică) este o curbă exponențială continuă. Dacă în interiorul materialului metalic au loc transformări, pe curba de răcire apar abateri de la funcția exponențială sub forma unor paliere, când transformarea are loc la temperatura constantă, sau puncte de inflexiune, când transformarea are loc într-un interval de temperatură. Acestea marchează valoarea temperaturii izoterme T_0 la care are loc transformarea,

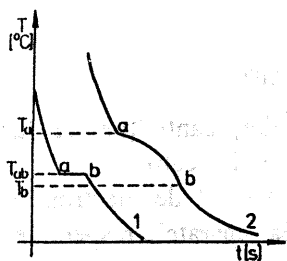


Fig.17.17. Curbe de răcire.

respectiv începutul T_a și sfârșitul T_b al transformării (fig. 17.17). Analiza termică simplă constă în măsurarea temperaturii măsurând tensiunea termoelectromotoare, din timp în timp, ce ia naștere la capătul unui termocuplu care are capătul cald în contact cu materialul metalic ce se încăzește sau se răcește (fig. 17.18).

O metodă similară este analiza termică diferențială, care permite determinarea punctelor de transformare cu efecte termice mici care nu pot

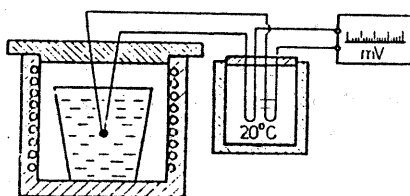


Fig.17.18. Instalație pentru analiza termică:
1-cuptor; 2-metal topit; 3-termocuplu;
4-milivoltmetru.

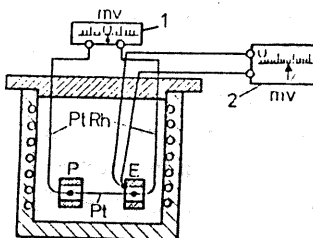


Fig. 17.19. Instalație pentru analiza termică diferențială.

fi evidențiate prin analiză termică simplă, comparând variația temperaturii probei (ΔT_p) cu a unui etalon (ΔT_e) în care nu au loc nici un fel de transformări interne. Analiza termică diferențială se efectuează pe o instalație ce permite încălzirea simultană la aceleași temperaturi a probei P și etalonului E (fig. 17.19).

Un termocuplu diferențial cu două puncte calde situate unul în contact cu proba și unul în contact cu etalonul, iar capetele opuse ambele din același material: legate la un milivoltmetru de zero 1 măsoară diferența de temperatură între etalon și probă, când în aceasta din urmă au loc transformări. Trasând graficul variației diferenței de temperatură între etalon și probă $\Delta T_p - \Delta T_e$ funcție de temperatura etalonului citită la milivometrul 2 se poate obține o curbă diferențială pe care se determină valoarea punctului de transformare T_t (fig. 17.20).

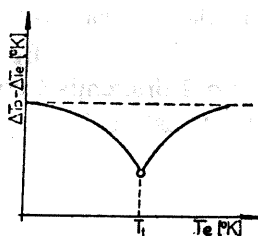


Fig.17.20. Curba de răcire diferențială.
(schemă).

17.7.2. ANALIZA DILATOMETRICĂ

Permite determinarea cu o mare precizie a punctelor de transformare structurală în corpurile solide și mersul în timp al acestor transformări, măsurându-se variația volumului specific al materialului metalic în funcție de temperatură; transformările sunt reliefate prin discontinuități ale curbei de dilatare situate în

dreptul temperaturii respective. Dacă în interiorul materialelor metalice nu apar transformări structurale (de fază sau alotropice), variația dilatației este proporțională cu temperatura, curba de dilatare fiind o dreaptă. Pentru materialele metalice, mai ales cele cristalizate în sistem cubic, coeficientul de dilatație volumică γ este proporțional cu coeficientul de dilatație liniară β , și anume $\gamma = 3\beta$, de aceea în practică se determină variația dilatației liniare care este mai simplu de măsurat, cu relația:

$$\beta = \frac{1}{L_1} \cdot \frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{L_1} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}, \quad (17.19)$$

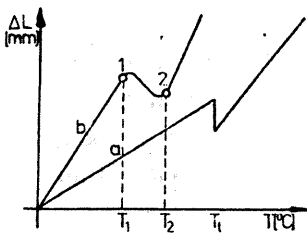


Fig. 17.21. Curbe dilatometrice simple.

unde: L_1 este lungimea probei la temperatura T_1 , iar L_2 este lungimea mai mare, la temperatura mai mare T_2 . Curbele de dilatație liniară simplă pentru un material în care se produc transformări au alina din figura 17.21, în care: este material metalic care prezintă transformare la temperatura constantă T_0 și material metalic care prezintă transformare într-un interval de temperatură (T_1 -începutul transformării, iar T_2 -sfârșitul transformării).

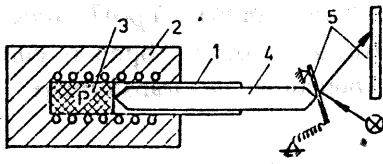


Fig. 17.22. Schema dilatometrului simplu.

Un dilatometru simplu constă din tub de cuarț 1 introdus în cuptorul 2 în care se introduce proba de cercetat 3, care transmite dilatația liniară prin intermediul unei tije de cuarț 4, (care nu se dilată și rezistă la temperatura de cercetare) unui mecanism de înregistrare a dilatării cu fascicol de lumină și oglindă 5 (fig. 17.22).

Analiza dilatometrică diferențială constă în compararea dilatației liniare a probei în care se produc transformări, cu cea a unui etalon (în care nu se produc transformări) încălzite la aceeași temperatură. Trasând grafic variația diferenței de dilatare a etalonului (ΔL) și a probei (ΔL_p) în funcție de temperatura etalonului se obține curba de dilatație diferențială (fig. 17.23).

Pe curba diferențială, transformare izotermă A_1B_1 ce are loc la T_1 se reprezintă printr-un segment de dreaptă înclinat ab ; punctul b marchează temperatura etalonului T_2 la timpul când transformarea izotermă a probei la temperatura T_1 , corespunzătoare punctului a s-a terminat. Instalația de cercetare dilatometrică diferențială este asemănătoare cu cea prezentată în figura 17.19. Ea se compune din două tuburi de cuarț paralele în care se află proba și etalonul care transmit dilatăriile prin tije de cuarț și printr-un sistem de pârghii la mecanismul de înregistrare a diferenței între dilatația probei și a etalonului. De

asemenea, folosindu-se metoda analizei dilatometrice la încălzirea și răcirea probelor, se poate determina cantitatea constituenților structurali formați la temperatura de transformare (fig. 17.24). Volumul procentual al fazei noi formate se calculează cu relația:

$$V = \frac{ab}{ac} \cdot 100 [\%],$$

unde ab și ac sunt segmente determinate de curba dilatometrică la încălzire (linia de sus) și la răcire (linia de jos) pe ordonata temperaturii de transformare T_t ; ac reprezentând cantitatea fazei formate și ab cantitatea fazei noi obținute după transformare. O curbă dilatometrică diferențială trasată pe un dilatometru diferențial orizontal tip Chevenard, a unei probe din oțel rapid călit, are forma prezentată în figura 17.25.

Se constată că se produc transformări până la 400°C doar la încălzire, legate de formarea cemențitei simple, a cemențitei aliate și a carburilor de Cr, W, Mo din martensita aliată.

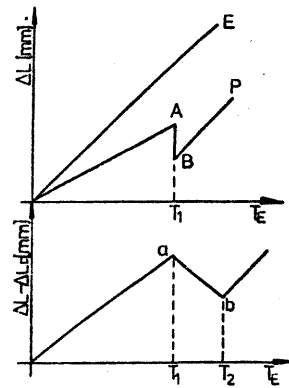


Fig.17.23. Curbă dilatometrică diferențială.

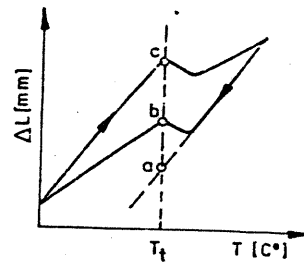
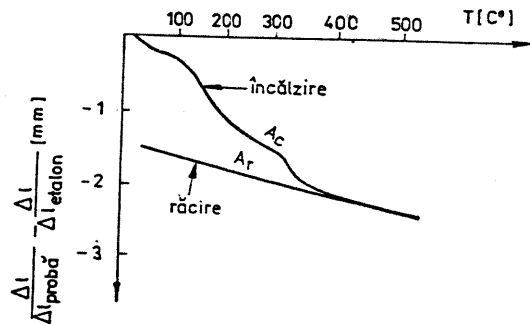


Fig. 17.24. Determinarea cantității de fază nou formată.

Fig.17.25. Curba dilatometrică diferențială a unei probe din oțel rapid Rp5, încălzită până 600°C , după un tratament termic: călire în ulei și răcire la -70°C .



17.7.3. ANALIZA MAGNETICĂ

Metalele feromagnetice la temperatura mediului ambiant – Fe, Co și Ni – precum și majoritatea aliajelor acestora își pierd capacitatea de magnetizare o dată cu creșterea temperaturii; la o anumită temperatură (punct Curie) feromag-

netismul dispare complet și materialele respective devin paramagnetice. Pe curbele dilatometrice sau pe curbele de încălzire-răcire se pot recunoaște cu dificultate valorile punctelor Curie (770°C pentru Fe, 1130°C pentru Co și 370°C pentru Ni), de aceea pentru evidențierea lor precisă se folosește o balanță termomagnetică care permite măsurarea variației magnetizării în timpul variației temperaturii (fig. 17.26).

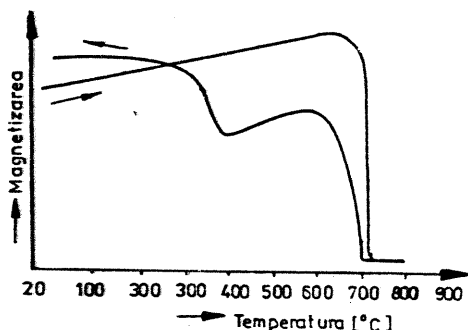


Fig.17.26. Curba de variație a magnetizării cu temperatura la încălzirea și răcirea unei probe din oțel cu 0,25% C; 3% Cr și 0,4% Mo.

Metoda de cercetare magnetică are aplicații valoroase în studiul transformării austenitei la răcirea oțelurilor. Austenita, o fază paramagnetică la temperaturi înalte, se transformă la răcire în constituenți feromagnetici, ca: ferita, perlita, bainita, sorbita, troostita sau martensita, în funcție de viteza de răcire. Temperatura de transformare la răcire continuă sau timpii de început și de sfârșit de transformare izotermă necesari la construirea diagramelor TTT pentru oțeluri se pot determina cu precizie numai folosindu-se metoda de cercetare magnetică.

BIBLIOGRAFIE

1. Aczel, O., C., *Dislocații și frecarea internă la metale*, Ed. Facla, Timișoara, 1974.
2. Addys, Y.R., et Philbert, I., *La diffusion dans les Solides*, Presses Universitaires de France, Paris, 1966.
3. Alexandru, I., *Metalurgie fizică*, vol. I și II, Institutul Politehnic Iași, 1979.
4. Alexandru, I., *Contribuții privind influența tratamentelor termice la temperaturi sub zero grade, a oțelurilor bogat aliate, asupra proprietăților lor de așchiere* (Teză de doctorat), I.P.Iași, 1980.
5. Apostolescu, R., *Cristalografie-mineralogie*, E.D.P., București, 1982.
6. Askeland, D.R., *The Science and Engineering of Materials*, PWS-Kent, Publishing Company, Boston, Massachusetts, S.U.A., 1994.
7. Arzamasov, B., *Materials Science*, Mir Publishers Moscow, 1989.
8. Baciuc, C., *Contribuții privind utilajul și tehnologia pentru obținerea unor materiale compozite cu matrice metalică prin solidificare dirijată* (Teză de doctorat), U.T.Iași, 1995.
9. Barrett, C.S., and Massalski, T.B., *The Structures of Metals*. Mc. Graw-Hill, New York, 1966.
10. Bell, T., *Surfaces Heat of Steel*, Pergamon Press, Oxford, 1985.
11. Cahn, R.W., *Physical Metallurgy*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965.
12. Carțiș, I. Gh., *Tratamente termochimice*, Ed. Facla, Timișoara, 1988.
13. Chalmers, B., *Physical Metallurgy*, Wiley, New York, 1959.
14. Cheșa, I., ș.a. *Alegerea și utilizarea oțelurilor*, Ed. Tehnică, București, 1984.
15. Chircă, D., Ursache, M., *Proprietățile metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică București, 1982.
16. Christian, J.W., *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford, 1974.
17. Cioclov, Dragoș, *Mecanica ruperii materialelor*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1977.
18. Ciobanu, Gh., Constantinescu, C., *Fizica stării solide*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1982.
19. Colan, H., *Studiul metalelor și tratamente termice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1968.
20. Colan, H., Filipescu, M., Biosack, E., *Studiul metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1968.
21. Colan, H., Tudoran, P.; Ailincăi, Gh., Marcu, M., Drugescu, E., *Studiul metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
22. Coman, Gh., *Studiul metalelor*, vol. I și II, Institutul Politehnic Iași, 1986.
23. Cottrell, A. H., *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford Press, London, 1973.
24. Dănilă, I., *Implicații clinico-tehnologice în elaborarea și prelucrarea aliajelor stomatologice* (Teză de doctorat), I.M.F., Iași, 1985.
25. De Sy, A., *Traité de Métallurgie Structurale, théorique et appliquée*, Dunod, Paris, 1962.
26. Dieter, G.d., *Metalurgia mecanică*, Ed. Tehnică, București, 1970.
27. Domșa, Al., Domșa, S., *Materiale metalice în construcția de mașini*, vol. I și II Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981.
28. Drăgănescu, V., Delculescu, V.G., *Prelucrări termice cu laser*, Ed. Academiei, R.S. R., București, 1986.
29. Drimer, D., *Aventura metalelor*, Ed. Albatros, București, 1986.
30. Dulămiță, T., Vermeșan, G., ș.a. *Tehnologia tratamentelor termice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.
31. Dulămiță T., Gherghescu, I., *Oțeluri de scule-proprietăți, tratamente termice, utilizări*, Ed. Tehnică, București, 1982.
32. Dulămiță, T., Gherghescu, I., *Oțeluri de scule: proprietăți, tratamente termice, utilizări*, Ed. Tehnică, București, 1990.
33. Fiterău, V., *Metalografie și proprietățile metalelor*, I.P. Brașov, 1979.
34. Gâdea S., Petrescu, M., *Metalurgie fizică și studiul metalelor*, vol. I, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1975.
35. Gâdea, S., ș.a. *Metalografie*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974.
36. Gâdea, S., Petrescu, M., *Metalurgie fizică și studiul metalelor*, vol. II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.
37. Gâdea, S., Petrescu, M., *Metalurgie fizică și studiul metalelor*, vol.III, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1985.
38. Geru, N., *Teoria structurală a proprietăților metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.

39. Geru, N. ș.a. *Materiale metalice, structură, proprietăți, utilizări*, Ed. Tehnică, București, 1985.
40. Geru, N., *Metalogie fizică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.
41. Gilman, J.J., and Johnston, W.G., *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957.
42. Goraș, G., *Metalogie fizică elementară*, Ed. Tehnică, București, 1975.
43. Guy, G.A., *Elements of Physical Metallurgy*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading, Massachusetts, 1959.
44. Guy, A.G., *Physical Metallurgy for Engineers*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1962.
45. Guillet, L., *Précis de métalographie*, Masson et Cie, Paris, 1958.
46. Guillet, L., *Diagrammes des phases en métallurgie*, Masson et Cie, Paris, 1964.
47. Guillet, L., Poupeau, P., *Théorie des transformations à l'état solide des métaux et alliages métalliques*, Dunod, Paris, 1975.
48. Guleaev, A.P., *Metalovedenie*, Izd. Metallurgia, Moskva, 1982.
49. Gurev, K.P., Kartaskin, B.A., Ugaste, I.E., *Vzaimnala difuziia v mnogofaynih metallicheskih sistemah*, Izd., Nauka, Moskva, 1980.
50. Guțul-Văluță, Melania, Mandravel, Cristina, *Structura electronică a atomilor*, Ed. Albatros, București, 1986.
51. Hirth, J.P., and Lothe, I., *Theory of Dislocations*, Mc. Graw-Hill Book Company, New York, 1968.
52. Hoshin, Z., Herkovich, C.T., Blacksborg, V.A., *Mechanica of Composite Materials*, Recent Advances, Pergamon Press, Oxford, 1983.
53. Ifrim, A., Noțingher, P., *Materiale electronice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.
54. Ispas, Șt., *Materiale composite*, Ed. Tehnică, București, 1987.
55. Kurz, W., Fisher, D.J., *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, 1989.
56. Kurz, W., Mercier, J.P., Zambelli, G., *Introduction à la science des matériaux*, Presse Politechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1991.
57. Kurz, W., Sahn, P.R., *Gerichtet erstarre eutektische Werkstoffe*, Springer-Verlag, Berlin, 1975.
58. Lahtin, Iu., M., *Metalovedenie i termicescaia obrabotka metallov*, Izd. Metallurghiiia, Moskva, 1984.
59. Luca, E., Bărboiu, V., *Analiza structurală prin metode fizice*, vol. I, Ed. Academiei R.S.R., București, 1984.
60. Luca, E., Mitachi, S., ș.a. *Analiza structurală prin metode fizice*, vol. II, Ed. Academiei R.S.R., București, 1985.
61. Mantea, Șt., Geru, N., Dulărnă, T., Rădulescu, Maria, *Metalogie fizică*, Ed. Tehnică, București, 1970.
62. Moțoc, C., Mușcutariu, I., *Introducere în fizica cristalelor lichide*, Ed. Facla, Timișoara, 1986.
63. Novicov, I., *Theory of heat Treatment of Metals*, Mir Publishers, Moskva, 1978.
64. Ohno, A., *The Solidification of Metals*, Chijin Shokan Co. Ltd., Tokio, 1976.
65. Pavlov, P., Khokhlov, A., *Physique du solide*, Ed. Mir, Moscow, 1989.
66. Petrescu, S., Popa, M., Baci, M., Baci, C., *Știința materialelor*, Ed. „Gh. Asachi”, Iași, 1995.
67. Popescu N., Gheorghe C., Popescu O., *Tratamente termice neconvenționale*, Ed. Tehnică, București, 1990.
68. Protopopescu, H., *Metalografie fizică*, Ed. Tehnică, București, 1970.
69. Protopopescu, H., *Metalografie și tratamente termice*, Ed. didactică și Pedagogică, București, 1983.
70. Rădulescu, M., *Studiul metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.
71. Sofroni L., Ștefănescu D.M., *Fonte speciale*, Ed. Tehnică, București, 1977.
72. Sofroni L., Ștefănescu D.M., Vincenz C. *Fonta cu grafit nodular*, Ed. Tehnică, București, 1978.
73. Schumann, H., *Metalogie fizică*, Ed. Tehnică, București, 1962.
74. Șonțea, S., Vlădoi, M., Zaharia, N., *Metale și aliaje neferoase de turnătorie*, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1981.
75. Richards, W. C., *Engineering Materials Science*, Chapman Hall, Londra, 1961.
76. Rollason E.C., *Metallurgy for Engineers*, Edward Arnold, Londra, 1973.
77. Trușculescu, M., Ieremia, A., *Oțeluri inoxidabile și refractare*, Ed. Facla, Timișoara, 1983.
78. Trușculescu, M., *Studiul metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
79. Zet, Gh., Ursu, D., *Fizica stării solide-aplicații în inginerie*, Ed. Tehnică, București, 1989.



TEHNOTON

SOCIETATE COMERCIALA PE ACIUNI

6600 IASI - ROMANIA Calea Chişinăului nr. 43 Nr. înreg: J22 / 1271/1991
Telefon: 032/233900, 233188; Telex: 022273; Fax: 032/231740 Capital social 14.101.450.000 lei



S.C. Zimbru S.A.

Bd. Chirniei nr.2, 6600 Iasi, Romania, tel 40 32 137682, fax 40 32 232860



S.C. UNIREA S.A. IASI

Nr. înreg. Camera de Comerţ şi Industrie Iaşi J:22-26791
Cont Banca Agricolă S.A. Iaşi 402836 /

6600-ROMANIA Calea Chişinăului nr. 171
Tel 032233000 Telex 22287 Fax 032233500



FABRICA DE TIGARETE IASI

Soseaua Nationala Nr.1 Iasi, 6600. Tel. 40-32-146510. fax 40-32-214004. Telex 22299



- Producţie de ţigarete
- Comercializarea de ţigarete en gros şi en détaille
- Producţia de tutun în ferme proprii
- Achiziţionarea de tutun de la cultivatori



5, ARMEANA Street, ROMANIA - 6600, Iaşi

Phone: +40-(0)32-11 22 39; 21 36 57

Fax: +40-(0)32-11 22 39;

Pager: +40-(0)32-21 50 10 for 20001

Comercializează piese auto din import

S.C. RABAB IMPEX S.R.L. IASI

Str. Vasile Lupu, nr. 116, Tel.: 032/17 34 11

Comercializează toate tipurile de tablă, profile laminate,
ţevi şi materiale de construcţii



LETEA S.A.

S. C. "LETEA" S. A. BACAU

R.C.J.-04/10/1991 ● Cod fiscal 948019 ● Cont nr. 30.18.6.80.01 B.C. Bacau
Romania, Bacau - 5500, Str. Letea nr. 17



034 / 17 26 16

034 / 17 29 00 centrala



034 / 17 21 84



21 242, 21 243



**SOCIETATEA COMERCIALĂ
"ȘTIRBEI" S.R.L.
ONEȘTI - jud. BACĂU ROMANIA**

Certific. înmatriculare : J04/1166/1991
Cod Fiscal : 959832
Conturi Bancare - B.A.S.A. Bacău-Filiala Onești
* Lei : 40728461 * Valută : 4772846130

Str. Avântului nr.11
Telefon : 034/311691
034/323557
Telex : 21537
Fax : 034/312470

Va informam ca firma noastra, creata in martie 1990, este principalul furnizor din Romania de pompe folosite la masinile destinate tratamentelor fitosanitare la cultura mare, livezi si vii.

Principalele produse fabricate de noi sunt:

- a) Pompe centrifuge- Oituz 1, Oituz 2, Simnic 1, destinate pentru vehiculari de lichide alimentare si nealimentare si echiparea masinilor de administrat ierbicide si insecto-fungicide de fabricatie romaneasca (M.E.T.1200,2400,E.E.P.600) si masinile de stropit si prafuit(MST, MVL,MPSP)
- b) Pompe cu piston membrana(cu 2,3 si 4 pistoane) de inalta presiune destinate echiparii masinilor fitosanitare si vehicularilor de lichide-pompa Onesti 2,Onesti 3, Onesti 4, E.S.300.
- c) Electropompe si motopompe pentru irigatii.
- d) Pompe submersibile HEBE.
- e) Distribuitoare hidraulice pentru masinile fitosanitare. Tipul ventilului este cu ejector sau cu drosel de retur
- f) Masini de ierbicidat " Protector" pentru tratamente fitosanitare in cultura mare.
- g) Mori cu pietre.

Acestea sunt cateva din produsele care poarta marca de fabricatie "ȘTIRBEI", realizate la un inalt nivel tehnic si calitativ.



Societatea **SINCOBAC** S.A. Bacău
str. Livezilor, nr. 3
EXECUTĂ:

- lucrări de instalații sanitare;
- lucrări de instalații electrice și de ventilație;
- instalații și racordări gaze;
- canalizări și drenaje canal;
- hidroizolații;
- instalații și centrale termice.



S.A. **SUPREM** IASI

SUPREM S.A. IASI • CALEA CHEBNALUI 34 • 6600 • ROMANIA
TEL./FAX: 032/1 52441 • FAX: 004/032/1 36674 • TELEX: 022274

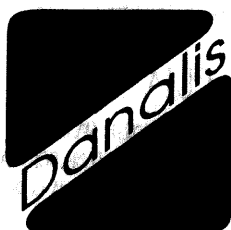


GRINDING MEDIA AND AIR-WEAR CLADDING FOR CEMENT AND ORE INDUSTRY; EQUIPMENT FOR WOOD INDUSTRY; WELDED METAL FABRICATIONS

PROIECTEAZĂ ȘI EXECUTĂ:

- Mașini și utilaje pentru prelucrarea și exploatarea lemnului;
- Mașini și utilaje pentru industria materialelor de construcții;
- Utilaje pentru industria alimentară;
- Corpuri de măcinare și blindaje turnate din fontă înalt aliată cu crom și alte pise rezistente la uzură;
- Motostivuitoare;
- Mic mobilier din lemn masiv;
- Case de bani și casete de valori;
- Piese de schimb;
- Danturări de roți dințate cilindrice până la modul de 16 mm și conice până la modul de 10 mm;
- Honuiri până la diametrul de 250 mm și lungime de 2500 mm;
- Strunjiri până la diametrul de 2500 mm.

SUPREM este acreditată de către Lloyd's Register Quality Assurance, conform standardelor de asigurare a calității ISO 9002



IAȘI 6600
STR. ARMEANĂ NR. 1
TEL./FAX: 032/11 37 23

PROIECTARE ȘI EXECUȚIE: INSTALAȚII GAZE,
CONDUCTE SUB PRESIUNE (ISCIR),
INSTALAȚII DE ÎNCĂLZIRE ȘI SANITARE,
CONSTRUCȚII METALICE

DRUMUL CEL MAI SIGUR...

ALTER EGO

societă italo-rumeno export-import
romania

- ♦ varuri lavabile și coloranți
- ♦ vopsele și lacuri pentru autovehicule și uz casnic (la cutie și la tuburi spray)
- ♦ faianță, gresie mortaruri aferente
- ♦ feronerie, tapet lavabil și fototapet
- ♦ tavane false și elemente decorative din polistiroil
- ♦ pereți despărțitori precum și elemente pentru plăcări interioare și exterioare din gips

IAȘI, STR. COSTACHE NEGRI, NR. 48, TEL./FAX: 032/ 21 20 10; 21 20 30; 21 05 00

REPREZENTANT UNIC AL FIRMEI:

BOVELACCI	ITALIA
CERDOMUS	ITALIA
EUROPA 2000	ITALIA
NESPOLI	ITALIA
COTTALI	ITALIA
ROVER	ITALIA
CIPIR	ITALIA
GYPROC	GERMANIA
HOPPE	GERMANIA
RHODORSIL	FRANȚA

S.C. MOLDOTRANS AUTO S.A. IAȘI
Str. Primăverii, nr. 62, Tel./Fax: 032/ 12 72 18; 23 32 77
Comercializează piese auto

S.C. FORTUS S.A.

S.C. FORTUS S.A.
ROMÂNIA - IAȘI - 6600, BD. POTTIERS 10
TEL. 40(0)32/220363; 123500
FAX. 40(0)32/122554; TELEX 22293

FORTUS ESTE DE MAI MARE FURNIZOR DIN ROMÂNIA
DE DECIZIAMENTE ȘI UTILAJE PENTRU INDUSTRIILE:



- MINIERĂ ȘI DE PRELUCRARE A MINERURILOR
- METALURGICĂ ȘI SIDERURGICĂ
- CIMENTULUI ȘI MATERIALELOR DE CONSTRUCȚII
- CONSTRUCTOARE DE MAȘINI
- NAVALĂ
- ENERGETICĂ
- CHIMICĂ
- AGRICULTURĂ

CALITATEA PRODUSELOR FORTUS ESTE AUTENTIFICATĂ ȘI ATESTATĂ

STEUA DE DIAMANT INTERNAȚIONALĂ PENTRU CALITATE - MEXIC 1993, SOCIETĂȚI DE CLASIFICARE: LLOYD'S REGISTER OF SHIPPING, GERMANISCHER LLOYD, DET NORSKE VERITAS, BUREAU VERITAS, AMERICAN BUREAU OF SHIPPING, REGISTRUL NAVAL ROMÂN, SILV - DVS GERMANIA, INSTITUTUL DE SUDURĂ ȘI ÎNCERCĂRI MATERIALE - ISCIR.

MARCA FORTUS ESTE RECUOSCUTĂ

AUSTRIA, BENELUX, DANEMARCA, ELVEȚIA, CEHIA, SLOVACIA, GRECIA, CIPRU, MAREA BRITANIE, RUSIA, UKRAINA, REPUBLICA MOLDOVA, IUGOSLAVIA, PORTUGALIA, ITALIA, GERMANIA, MAROC, MONACO, SUECIA, SPANIA, POLONIA, ISRAEL, EGIPȚ, ALGERIA, MAROC, TUNISIA, ARABIA SAUDITĂ, TURCIA, PAKISTAN, MONGOLIA, CHINA, JAPONIA, COREEA, KUWAIT, IRAK, S.U.A., CUBA, CANADA.

FORTUS EXPORTĂ PESTE 75% DIN PRODUSE

JAPONIA, UKRAINA, RUSIA, OLANDA, ISRAEL, REPUBLICA MOLDOVA, IUGOSLAVIA, CEHIA, SLOVACIA, CHINA, PAKISTAN, SPANIA, GERMANIA, EGIPȚ, S.U.A., BRAZILIA, TURCIA, GRECIA, COREEA, BELGIA, ARABIA SAUDITĂ, AFRICA DE SUD.

"FORTUS" ORICÂND PARTENERUL DUMNEAVOASTRĂ!