

Constantin BACIU

Maria BACIU

ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

Partea I **ȘTIINȚA MATERIALELOR**

ETP TEHNOPRESS
IASI – 2004

Autori:

Constantin BACIU
Profesor dr. ing.
Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași

Maria BACIU
Conferențiar dr. ing.
Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași

Referent științific: Prof. dr. ing. Ioan ALEXANDRU

EDITURA TEHNOPRESS
Str. Zimbrului nr.17
Tel./fax: 0232 260092
E-mail: tehnopress@k.ro

Tehnoredactare: Costică BEJINARIU
Viorel VASILIU

Grafică: Silvia SUSAN

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

BACIU, CONSTANTIN

Știința și ingineria materialelor Partea I Știința materialelor / Constantin

Baciu, Maria Baciu – Tehnopress, Iași, 2004

Bibliogr.

ISBN 973-702-068-5

I. BACIU, MARIA

621

© Copyright: EDITURA TEHNOPRESS, 2004

ISBN: 973-702-068-5

PREFAȚA

Dezvoltarea tehnologică a ultimelor decenii nu poate fi concepută fără progresul pe care îl cunoaște domeniul materialelor.

Tendința mondială de creștere a competitivității produselor, în contextul unor resurse materiale limitate, a impus reconsiderarea posibilităților de utilizare a materialelor, în sensul exploatării la maxim a capacității lor de a răspunde la cerințe funcționale bine precizate.

Astăzi, trebuie să ne formăm o imagine globală asupra diverselor clase de materiale, pornind de la conceptele legate de structura atomo-moleculară a acestora și de microstructură, ce va permite să înțelegem și să prevedem proprietățile macroscopice.

În anumite situații, calculele *ab initio* ne vor permite să prevedem aceste proprietăți, iar evoluția programelor și tehnicii de calcul ne vor asigura posibilitatea de testare a lor.

Această carte, se dorește a fi o introducere în conceptul global asupra materialelor. Pentru aceasta s-a încercat realizarea unui echilibru între noțiunile teoretice fundamentale și aspectele aplicative. În același timp, cele trei clase principale de materiale conform clasificării adoptate (metale, polimeri organici și ceramice) au fost tratate conform unei accepțiuni unitare. Atunci când a fost posibil s-a stabilit și legătura între comportamentul macroscopic al materiei și proprietățile acesteia la scară atomică, trecând prin aspectele microscopice. Principiile termodinamicii au fost utilizate pentru a descrie o situație în care previziunile microscopice nu au fost suficiente.

Caracterul didactic al acestei cărți este favorabil studenților care se formează în ingineria mecanică, dar și celor care deși nu se specializează în materiale, intenționează să se inițieze în această disciplină. Cartea poate deveni la fel de apreciată de specialiștii dintr-un domeniu particular al Științei Materialelor care doresc să aibă o vedere de ansamblu asupra unui subiect și să plaseze activitatea lor într-un context mai larg. Ea va fi deosebit de utilă celor care au părăsit băncile universității de mai mult de un deceniu.

Prof.univ.dr.ing. Ioan ALEXANDRU

Membru corespondent al Academiei de Științe Tehnice din România

CUVÂNT ÎNAINTE

Știința și Ingineria Materialelor reprezintă un domeniu al tehnicii aflat într-un permanent progres și pentru a-i aprecia importanța este suficient să precizăm că mutațiile tehnologice actuale din orice activitate productivă sunt determinate de un criteriu comun – materialele.

Prin eforturi impresionante specialiștii în ingineria materialelor reușesc să creeze noi materiale sau să le transforme pe cele existente cu scopul de a satisface cerințele complexe impuse de domenii de utilizare foarte evolute. Dacă unele materiale sunt cunoscute în totalitate, altele sunt în fază de proiectare și testare când un rol esențial îl dețin programele de calcul și capacitatea calculatoarelor, unelte ale informaticii care sunt la rândul lor tributare dezvoltării materialelor.

O educație tehnică unitară în domeniul materialelor, în care *Studiul Materialelor* reprezintă o componentă formativă esențială, este indispensabilă cu atât mai mult cu cât astăzi empirismul este puternic afectat de dinamica inovației științifice.

Pentru a crește nivelul de eficiență al actului științific s-a optat permanent pentru realizarea unui echilibru între aspectele teoretice fundamentale abordate și aplicațiile practice concrete în numeroasele domenii ale ingineriei.

În consecință, lucrarea *Studiul materialelor* abordează aspecte specifice celor patru direcții principale de analiză a materialelor:

- modul de formare a structurii și a caracteristicilor acesteia;

- comportarea materialelor sub acțiunea solicitărilor factorilor externi (fizici, chimici și mecanici);
- determinarea capacității de prelucrare, a tehnologiilor de procesare și a nivelelor de eficiență economică implicate;
- stabilirea proprietăților de utilizare, a domeniilor de aplicabilitate și a compatibilității cu mediul înconjurător.

Volumul mare de informații științifice a necesitat structurarea lucrării în două părți:

- partea I-a, intitulată „Știința materialelor” este o prezentare generală a aspectelor legate de modul de formare, structura și proprietățile materialelor;

- partea a II-a „Ingineria materialelor” prezintă în mod gradat principalele materiale procesate sau utilizate în diferite ramuri industriale: aliaje metalice feroase și neferoase, materiale ceramice, materiale compozite, materiale inteligente și alte materiale avansate.

Lucrarea se adresează tuturor studenților care se pregătesc în domeniul ingineriei mecanice, fiind utilă absolvenților care își pregătesc licența, inginerilor care se perfecționează postuniversitar prin Master și doctorat, dar și celorlalți specialiști interesați.

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

Autorii,

CUPRINS

Partea I. ȘTIINȚA MATERIALELOR.....	11
1. Considerații generale.....	11
1.1. Clase de materiale.....	11
1.2. Studiul materialelor – știință tehnică fundamentală.....	14
2. Atomul. Legături chimice și forțe de coeziune.....	17
2.1. Atomul. Numere cuantice ale electronului.....	17
2.2. Ionizarea, electroafinitatea și electronegativitatea atomilor.....	19
2.3. Legături chimice interatomice.....	21
2.3.1. Legături interatomice principale.....	22
2.3.1.1. Legătura heteropolară sau legătura ionică.....	22
2.3.1.2. Legătura homopolară.....	22
2.3.2. Legături interatomice secundare. Legătura Van der Waals.....	24
2.4. Forțe și energii de coeziune internă.....	25
3. Stările precristaline ale materialelor.....	28
3.1. Structuri supramoleculare ale cristalelor lichide.....	28
3.2. Tranziția lichid izotrop – mezofază.....	30
3.3. Proprietăți opto-electrice ale cristalelor lichide.....	31
4. Structura și organizarea stării solide.....	37
4.1. Stările fizice ale materialelor.....	37
4.2. Descrierea stării cristaline.....	39
4.2.1. Rețele și structuri cristaline.....	39
4.2.2. Celule elementare, celule primitive.....	40
4.2.3. Simetria rețelei cristaline.....	42
4.2.4. Structuri metalice tipice.....	44
4.2.5. Alotropia metalelor.....	45
4.2.6. Compactitatea rețelei cristaline.....	47

4.2.7. Puncte, direcții și plane cristalografice.....	48
4.3. Anizotropia metalelor.....	50
5. Structura reală a materialelor.....	52
5.1. Defecte punctiforme.....	53
5.2. Defecte liniare (dislocații).....	56
5.3. Defecte bidimensionale (de suprafață).....	63
5.3.1. Limitele de grăunți.....	63
5.3.2. Sublimate de grăunți.....	66
5.3.3. Defecte de împachetare.....	66
5.3.4. Limita de maclă.....	66
6. Constituția fizico-chimică și structurală a materialelor metalice.....	68
6.1. Metalele și aliajele ca sisteme termodinamice.....	68
6.2. Factori ai stabilității termodinamice a sistemelor de aliaje.....	69
6.3. Natura fazelor solide din aliaje.....	72
6.3.1. Componentul pur.....	73
6.3.2. Soluții solide.....	73
6.3.3. Compuși intermetalici.....	76
6.4. Constituenți structurali sau metalografici.....	79
7. Difuzia în sistemele metalice.....	81
7.1. Mecanismele difuziei și autodifuziei.....	81
7.2. Legile difuziei - legile lui Fick. Coeficientul de difuzie.....	84
7.2.1. Prima lege a lui Fick.....	85
7.2.2. A doua lege a lui Fick.....	88
7.2.3. Soluții ale ecuațiilor de difuzie.....	89
7.3. Difuzia reciprocă.....	92
7.4. Difuzia negativă.....	94
7.5. Influența diferiților factori asupra procesului de difuzie.....	95
8. Echilibru termodinamic al sistemelor de aliaje.....	98
8.1. Noțiuni privind diagramele de echilibru termodinamic.....	98
8.2. Legea fazelor.....	100
8.3. Clasificarea diagramelor de echilibru.....	101

8.4. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare	101
8.4.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă.....	103
8.4.1.1. Regula pârgheii; aplicarea ei la sistemele cu solubilitate totală în stare lichidă și solidă	105
8.4.1.2. Solidificarea aliajelor cu solubilitate totală în condiții de echilibru	106
8.4.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și insolubilitate în stare solidă	107
8.4.2.1. Solidificarea aliajelor cu formare de eutectic	109
8.4.2.2. Regula pârgheii aplicată la sistemele cu formare de eutectic.....	110
8.4.2.3. Diagrame de faze și de constituenți	111
8.4.2.3. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu eutectic normal	112
8.4.3. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu solubilitate totală în stare lichidă și solubilitate parțială în stare solidă	113
8.4.3.1. Diagrame ale sistemelor de aliaje cu solubilitate parțială în stare solidă și transformare eutectică.....	113
8.4.3.2. Diagrame ale sistemelor de aliaje cu solubilitate parțială a componentelor în stare solidă și transformare peritectică.....	115
8.4.4. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu solubilitate totală în stare lichidă și cu formare de compuși intermetalici	118
8.4.4.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje cu compuși intermetalici cu topire congruentă	118
8.4.4.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje cu compuși intermetalici cu topire incongruentă	119

8.4.5. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu insolubilitate în stare lichidă și în stare solidă	121
8.5. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu transformări secundare	121
8.5.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje cu transformări secundare datorate variației cu temperatura a solubilității în stare solidă	122
8.5.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu transformări polimorfe	123
8.5.3. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu transformări secundare datorate alotropiei unui component și variației cu temperatura a solubilității reciproce a componentelor	127
8.6. Transformări invariante în sistemele de aliaje binare	127
8.7. Dependența proprietăților fizico-mecanice și tehnologice de forma diagraamelor de echilibru a sistemelor de aliaje binare	128
8.8. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje ternare	131
8.8.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje ternare cu solubilitate totală în stare lichidă și în stare solidă	132
8.8.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje ternare cu solubilitate totală în stare lichidă și insolubilitate a componentelor în stare solidă	133
8.9. Stări în afară de echilibru ale sistemelor de aliaje	135
8.9.1. Stări în afară de echilibru obținute în urma transformărilor primare	136
8.9.2. Stări în afară de echilibru obținute în urma transformărilor secundare	138
8.10. Influența presiunii asupra echilibrului termodinamic al sistemelor de aliaje	139
9. Comportarea materialelor la solicitări mecanice	143
9.1. Starea de tensiuni. Tensorul tensiunilor	143
9.2. Starea de deformații. Tensorul deformațiilor	145
9.3. Deformarea elastică a corpurilor solide	146

9.3.1. Tracțiunea uniaxială	147
9.3.2. Forfecarea simplă	149
9.3.3. Compresiunea uniformă	150
9.3.4. Relații între constantele de elasticitate ale materialelor	150
9.3.5. Legături între variația mărimilor termodinamice și fenomenele care au loc la scară atomică în timpul deformării	150
9.4. Deformarea plastică a corpurilor solide	152
9.4.1. Deformarea plastică la temperaturi joase	153
9.4.2. Tracțiunea și forfecarea	154
9.4.2.1. Tensiunea tangențială critică de alunecare	155
9.4.2.2. Alunecarea în materialele policristaline	158
9.4.2.3. Mecanisme ale deformării plastice la temperaturi joase	159
9.4.2.4. Modificarea structurii materialelor metalice prin deformare plastică la rece	160
9.4.2.5. Modificarea proprietăților materialelor metalice prin deformare plastică la rece	162
9.4.2.6. Influența temperaturii asupra structurii și proprietăților materialelor metalice ecruisate	163
9.4.3. Deformarea plastică la temperaturi înalte	165
9.5. Comportarea materialelor solificate la tracțiune	167
9.6. Fluajul materialelor metalice	170
9.6.1. Viteza de fluaj	171
9.6.2. Mecanismele fluajului	172
9.7. Ruperea și tenacitatea	175
9.7.1. Ruperea fragilă	175
9.7.2. Ruperea ductilă	177
Bibliografie	178

Partea I

ȘTIINȚA MATERIALELOR

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Materialele au definit întotdeauna nivelul de dezvoltare a civilizației. Pașii umanității au fost astfel marcați de Epoca de Piatră, Epoca Bronzului și cea a Fierului.

Proprietățile materialelor sunt determinate de caracteristicile legăturilor chimice dintre atomi, aranjamentul atomilor, natura și densitatea defectelor rețelei cristaline, microstructura, starea de tensiuni interne și deformații etc.

Astăzi, materialele au un rol determinant în toate mutațiile tehnologice. Indiferent de specializarea sa, inginerul nu poate nici să conceapă, nici să construiască obiective noi fără a ține cont de comportamentul materialelor și de proprietățile lor, care limitează permanent performanțele instalațiilor și echipamentelor.

1.1. CLASE DE MATERIALE

Diversele materiale pot fi clasificate după compoziția chimică, structură și proprietăți, *Tabelul 1.1.*

În acest mod se poate face distincția între trei clase principale de materiale aflate în stare solidă:

- metale și aliaje;
- polimeri organici;
- materiale ceramice,

care se pot utiliza sub formă independentă sau sub forma unor asocieri specifice.

A. Metalele și aliajele sunt constituite dintr-o singură specie de atomi – reprezentând metalele pure, respectiv din combinații de două sau mai multe specii de atomi ai unor elemente metalice (uneori metalice și nemetalice) – formând aliajele.

În funcție de compoziția chimică materialele metalice se pot clasifica conform *Tabelului 1.2.*

Tabelul 1.1. Criterii de clasificare a materialelor.

după compoziția chimică		după starea structurală		după proprietăți	
materiale metalice	<ul style="list-style-type: none"> metale: Fe, Cu, Ni, Cr, W, Ti etc. aliaje: Fe-C, Cu-Zn, Cu-Sn, Al-Si etc. semiconductori: Ge, As, Sb, In etc.; -semiconductori intrinseci: InSb (stibiura de indiu), Te intrinsec, Se intrinsec, Ge intrinsec; -semiconductori extrinseci: Si extrinsec. 	materiale amorfe: caracterizate prin dispunerea complet dezordonată a particulelor, lipsind orice orientare și periodicitate în dispunerea acestora, de ex: sticla, Si-anorf, cauciucul, masele plastice materiale precristaline sau mezomorfe: (nematice, colesterice, smectice) caracterizate prin forme incipiente de orientare uni- și bidimensionale a particulelor (ex: cristalele lichide).		proprietăți funcționale	<ul style="list-style-type: none"> fizice: densitate, temperatură de topire, conductivitate termică și electrică, permeabi-litate magnetică, trans-parentă etc. mechanice: rezistență la tracțiune, elasticitate, plasticitate, duritate etc. chimice: stabilitate la oxidare, rezistență la coroziune etc.
	materiale nemetalice (semiconductori)	<ul style="list-style-type: none"> anorganice: roci, minerale, materiale ceramice, diamantul etc.; organice: lemn, mase plastice, cauciuc, compuși chimici etc. 	materiale cristaline: (materiale metalice, materiale anorganice) caracterizate prin dispunerea ordonată a particulelor, formând structuri cristaline specifice.		proprietăți tehnologice
materiale nemetalice					proprietăți de utilizare

Tabelul 1.2. Clasificarea materialelor metalice în funcție de compoziția chimică.

Metale: formate dintr-un component metalic și 0,01÷10% impurități.	<ul style="list-style-type: none"> • metale brute – au puritate de 90÷99% (ex: cuprul brut conține 97÷98% Cu); • metale de puritate tehnică – au puritatea de 99,00÷99,90% (ex: cuprul de puritate tehnică); • metale de înaltă puritate – au puritatea mai mare de 99,90% (ex: cuprul electrotehnic conține 99,95% Cu).
Aliaje: formate dintr-un component metalic principal, 1, 2, ..., 6 componenti de aliere și 1% impurități.	<ul style="list-style-type: none"> • aliaje binare – aliaje Fe-C (oțeluri și fonte), aliaje Cu-Zn (alame), aliaje Cu-Sn (bronzuri), aliaje Al-Si (siluminuri) etc.; • aliaje ternare – aliaje Fe-C-Cr (oțeluri și fonte aliate), aliaje Cu-Zn-Sn (alame speciale) etc.; • aliaje complexe – aliaje Fe-C-W-Mo-V-Cr (oțeluri rapide), aliaje Al-Si-Cu-Mg-Ni (aliaje pentru pistoane) etc.

Metalele se obțin din minereuri metalifere, în general oxizi, silicați, sulfuri, cloruri, care reprezintă starea lor de echilibru în natură.

Aliajele acoperă, prin complexul de proprietăți pe care le asociază concomitent, o gamă variată de condiții de solicitări mecanice și chimice exterioare.

Ramura tehnică care se ocupă cu producerea și prelucrarea metalelor și aliajelor se numește metalurgie (din grecește: *metallon* – mină de extracție a minereurilor și *ergon* – muncă).

Principalele ramuri și activități ale metalurgiei industriale sunt prezentate în *Tabelul 1.3*.

Tabelul 1.3. Ramurile metalurgiei industriale.

Ramura de activitate	Obiectele de activitate	Disciplinele științifice specifice
Metalurgia extractivă	siderurgia: metalurgia aliajelor pe bază de fier	Metalurgia chimică Teoria proceselor metalurgice
	metalurgia metalelor și aliajelor neferoase	
Metalurgia prelucrătoare	elaborarea metalelor și aliajelor	Studiul materialelor Metalurgia fizică
	deformările plastice la rece și la cald a materialelor metalice	
	tratamentele termice și termochimice	
Metalurgia de utilizare	sudarea	Metalurgia mecanică
	protecția anticorosivă	
	asigurarea calității	

Din metale și aliaje se obțin, prin tehnologiile metalurgiei prelucrătoare, produse finite sau semifabricate caracterizate prin microstructură, stare de tensiuni interne remanente și proprietăți care să corespundă aplicațiilor industriale.

B. *Polimerii organici* sunt materiale compuse de tip molecular formate din lanțuri lungi de atomi de carbon de care sunt fixați și atomi ai altor elemente: hidrogen, clor, sulf, azot sau grupe de elemente (de ex: policlorura de vinil – PVC, polietilena – PE, polistirenul – PS, polimetacrilatul de metil – Plexiglas, politetrafluoretilena – Teflon).

C. *Materialele ceramice* sunt materiale anorganice care rezultă din combinația unui număr de elemente metalice (Mg, Al, Fe etc.) cu elemente nemetalice (cel mai frecvent fiind oxigenul). Inițial termenul de *ceramic* făcea referire la oxizi (SiO_2 , Al_2O_3 etc.); ulterior aici au fost incluse și alte combinații de atomi: carburile (WC, TiC) sau nitruirile (Si_3N_4).

Ceramicile se remarcă în mod special prin caracterul refractar (rezistență mecanică la temperaturi înalte). Majoritatea lor sunt izolatoare electrice și termice, sunt foarte dure și fragile.

Ceramicile de tipul sticlelor minerale reprezintă combinații complexe de oxizi ($\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$) având caracter amorf din punct de vedere cristalografic.

Între cele trei clase de materiale se pot realiza diverse combinații structurale obținându-se materialele compozite, *Figura 1.1.*

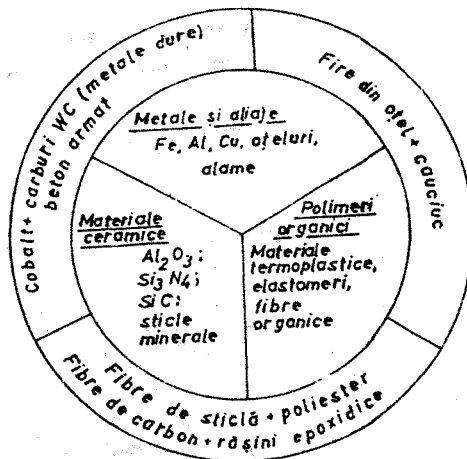


Figura 1.1. Clase de materiale și posibilitățile de combinare pentru formarea materialelor compozite.

1.2. STUDIUL MATERIALELOR – ȘTIINȚĂ TEHNICĂ FUNDAMENTALĂ

Studiul materialelor reprezintă știința fundamentală care analizează relațiile dintre compoziția chimică, structura, proprietățile fizico-mecanice și de utilizare, precum și factorii care le determină.

Structura reprezintă modul de organizare spațială a particulelor constitutive; în funcție de natura și dimensiunile particulelor participante la formarea structurii se disting succesiv: structura atomică, cristalină, microscopică și macroscopică, ele constituind obiecte de studiu ale metalografiei.

Metalografia (gr., *metallon* și *graphos*) face referire la descrierea materialelor și se ocupă cu studiul structurii materialelor în concordanță cu diagramele lor de echilibru termic, proprietățile fizico-chimice și mecanice. În funcție de scara de mărime impusă efectuării investigațiilor structurale se disting:

- *macrostructura*: observabilă cu ochiul liber sau cu lupa;
- *microstructura*: observabilă prin microscopie optică (până la dimensiuni de ordinul μm), microscopie electronică (până la dimensiuni de ordinul nm); analiză prin difracție de raze X, electroni, neutroni (până la dimensiuni de ordinul 10^{-10} , adică 1 Å), Figura 1.2.

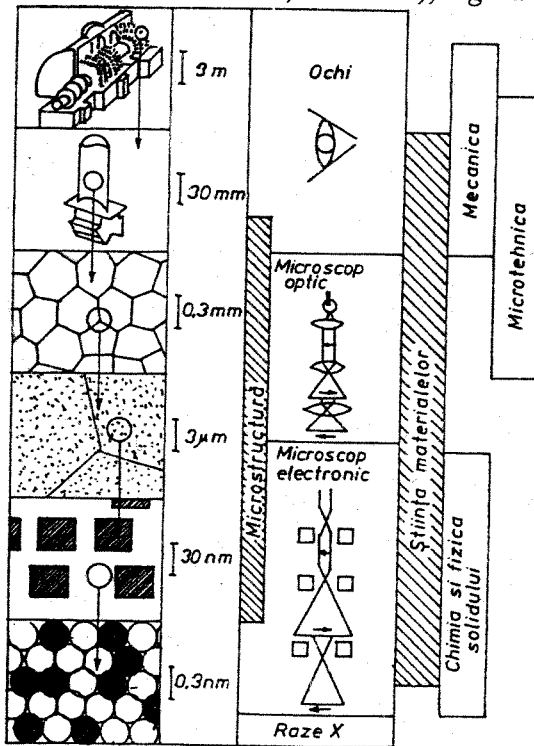
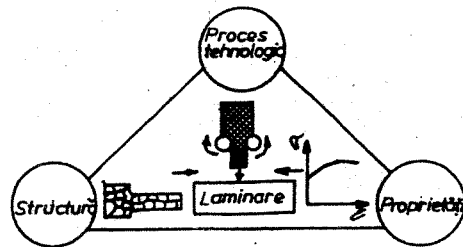


Figura 1.2.
Raportul de mărime între structuri și microstructuri în corelație cu principalele domenii de aplicabilitate ale științei și tehnologiei.

Scopul metalografiei este acela ca pentru o compoziție chimică bine stabilită, în concordanță cu structurile macroscopică și microscopică, să stabilească proprietățile și comportarea unui aliaj în anumite condiții de solicitare și să propună structura optimă corespunzătoare unui anumit proces de prelucrare sau domeniu de utilizare.

Caracteristicile structurale determină un număr mare de proprietăți mecanice, fizice, chimice și tehnologice ale materialelor. Modificarea controlată a naturii formei, mărimii și distribuției constituenților structurali prin diferite procedee tehnologice de prelucrare va permite diversificarea proprietăților materialelor, *Figura 1.3.*

Figura 1.3. Tripla interdependență: structură – proprietăți – proces de prelucrare



Studiul relațiilor care se stabilesc între organizarea la scară atomică, microstructură și proprietățile materialelor constituie domeniul *Științei materialelor*. Această știință este completată prin *Ingineria materialelor*, care se ocupă de procedeele de obținere, studiul transformărilor structurale și posibilitățile de prelucrare ale materialelor.

2. ATOMUL, LEGĂTURI CHIMICE ȘI FORȚE DE COEZIUNE

2.1. ATOMUL. NUMERE 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 semiaxei mari a unei traiectorii eliptice). El poate avea valori întregi pozitive și nenule, $n = 1, 2, 3, \dots$. A fost introdus de N. 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 semiaxei 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 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, 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*.

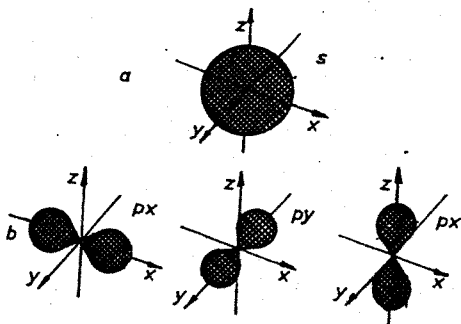


Figura 2.1. Reprezentarea schematică a două tipuri de orbitali atomici:
a - orbitali s, b - orbitali p.

Se constată că orbitalii s (adică $l = 0$) au o simetrie sferică, iar 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). 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.

Primele trei numere, cuantice 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 cuantice, 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, *Figura 2.2*.

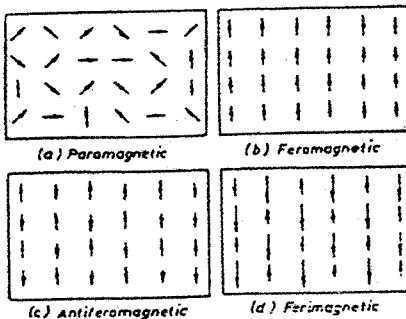


Figura 2.2. Dispunerea momentului magnetic atomic de spin într-un cristal paramagnetic, feromagnetic, antiferomagnetic și ferimagnetic.

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, cu orientare paralelă și de sens opus, materialele vor avea un comportament 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 de 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:

$$I = e \cdot U \quad [\text{eV}] \quad (2.1)$$

în care: e este sarcina electronică elementară;

U – tensiunea (potențialul) de accelerare a electronilor care realizează ionizarea atomilor.

Energiile de ionizare primară, (I_1) secundară, (I_2) terțiară corespund extragerii primului, celui de-al doilea, respectiv, al treilea electron de pe stratul de valență.

Dacă tensiunea de accelerare nu este suficient de mare pentru ca electronul să părăsească stratul de valență, atunci va avea loc tranziția acestuia de pe o orbită mai apropiată de nucleu pe una mai îndepărtată, proces numit excitare.

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, ...), Tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Energiile de ionizare ale unor elemente chimice.

z	Simbol	I_1 , [eV]	I_2 , [eV]
1	H	13,79	-
2	He	24,93	55,17
3	Li	5,39	75,62
4	Be	9,45	18,48
5	B	8,40	-
6	C	11,41	-
7	N	14,74	-
8	O	13,80	-
9	F	17,66	-
10	Ne	21,86	-
11	Na	5,14	47,29
12	Mg	7,64	15,03
13	Al	5,90	18,82
14	Si	8,26	-
15	P	10,63	-
16	S	10,50	-
17	Cl	13,20	-
18	Ar	15,98	-
19	K	4,40	-
20	Ca	6,20	-
22	Ti	6,83	13,63
23	V	6,74	14,65
24	Cr	6,76	11,49
25	Mn	7,43	15,64
26	Fe	1,90	10,18
27	Co	7,86	17,05
28	Ni	7,63	18,15
29	Cu	7,72	20,29
30	Zn	9,89	17,96
42	Mo	7,18	16,07
47	Ag	7,57	21,48
50	Sn	7,34	14,63
51	Sb	8,64	16,46
74	W	7,98	17,72
79	Au	9,22	20,48
82	Pb	27,42	15,03

Observație: Energia de ionizare poate fi exprimată în electroni-volți sau în kcal/mol ($1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ și $1 \text{ kcal/mol} = 0,044 \text{ eV}$).

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, ne-existând o metodă de determinare a valorii sale absolute.

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

$$K = \frac{I_A - A_A}{I_{Li} - A_{Li}}, \quad (2.2)$$

în care: I_A și A_A sunt potențialul de ionizare și electroafinitatea atomului considerat;

I_{Li} și A_{Li} – energia de ionizare și afinitatea pentru electroni ale litiului.

Valori ale electronegativității negative sunt prezentate în Tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Electronegativitatea relativă a unor elemente chimice.

z	Elementul	K	z	Elementul	K	z	Elementul	K
3	Li	1,0	25	Mn	1,5	47	Ag	1,9
11	Na	0,9	26	Fe	1,8	50	Sn	1,8
12	Mg	1,2	27	Co	1,9	51	Sb	1,9
13	Al	1,5	28	Ni	1,9	74	W	1,7
22	Ti	1,5	29	Cu	1,9	79	Au	2,4
23	V	1,6	30	Zn	1,6	82	Pb	1,9
24	Cr	1,6	42	Mo	1,8			

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.

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⁻.

2.3.1. LEGĂTURI INTERATOMICE PRINCIPALE

2.3.1.1. Legătura heteropolară sau legătura ionică

Legătura ionică se realizează între atomi cu diferență mare a electronegativității și constă în atracția electrostatică dintre ionii pozitivi (metal⁺) și negativi (metaloid⁻), obținuți prin cedarea și acceptarea de electroni, ca urmare a tendinței de formare a unei configurații electronice stabile (octet), pe stratul de valență *Figura 2.3.*

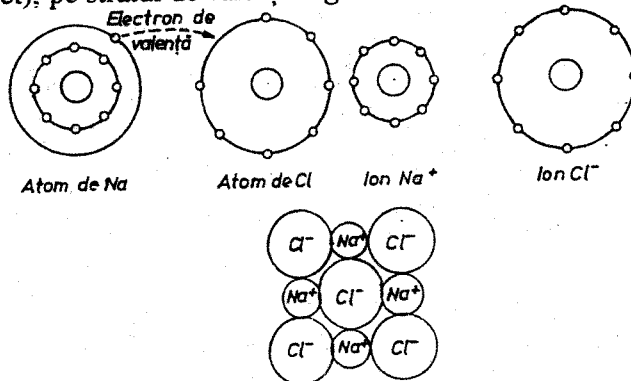


Figura 2.3. Formarea legăturii ionice într-un cristal de NaCl.

Prin transferul de electroni, atomii inițiali 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.

Această legătură este specifică halogenurilor alcaline (NaCl, KCl,...) și alcalino-pământoase (MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂, ...), precum și majorității 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 stabilă, *Figura 2.4*.

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.

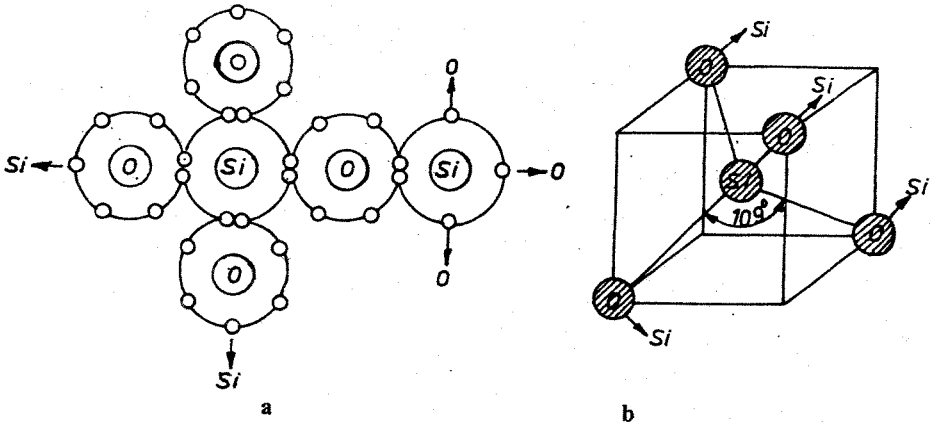


Figura 2.4. Structura tetraedrică a siliceii (SiO_2):

- a – realizarea legăturii covalente, în care fiecare atom de siliciu este legat de patru atomi vecini prin patru legături covalente;
 b – structura tetraedrică a siliceii (caracterul orientat al celor 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 siliceii (SiO_2), acest aranjament are forma unui tetraedru cu unghiurile de aproximativ 109° între legăturile covalente realizate.

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⁺* este caracterizată tot prin punerea în comun a unor electroni de valență, dar 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”, *Figura 2.5.*

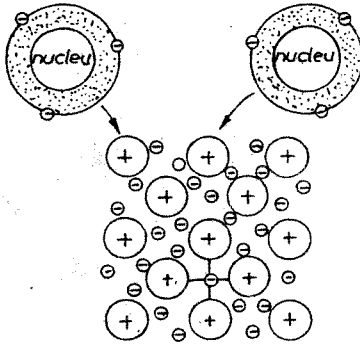


Figura 2.5. Legătura metalică și „norul de electroni”.

Se poate spune astfel că metalele sunt formate din ioni pozitivi (așezați în nodurile rețelei cristaline) și gazul de electroni între care se exercită 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 asigurând astfel coeziunea intermoleculară, *Figura 2.6.*

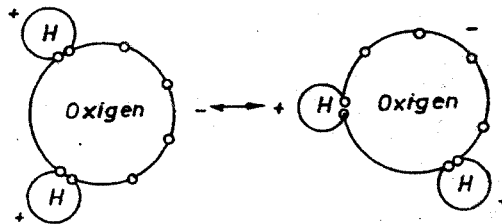


Figura 2.6. Legătura Van der Waals reprezentată prin legătura de hidrogen în molecula de apă.

Existența legăturilor secundare a fost introdusă de Van der Waals pentru a explica lichefierea elementelor gazoase.

Substanțele care prezintă acest tip de legături interatomice se caracterizează prin puncte de topire foarte scăzute, fiind numite „cristale moleculare” sau cristale lichide, ele reprezentând materiale organice.

Natura legăturilor interatomice determină în mare parte proprietățile fazelor condensate (solidă și lichidă). Astfel, rezistența mecanică și ductilitatea metalelor sunt influențate în principal din caracterul cvasiizotrop 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 termică și electrică, luciul materialelor opace sau transparența lor, sunt direct legate de mobilitatea electronilor. Astfel, razele de lumină, ca unde electromagnetice, pot fi reflectate la interacțiunea cu norul electronic al materialelor metalice, fapt care determină opacitatea metalelor și luciul suprafeței lor dacă aceasta nu este oxidată.

2.4. FORȚE ȘI ENERGII DE COEZIUNE INTERNĂ

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:

$$F_t = F(r) = F_{\text{atractie}} + F_{\text{respingere}} = -\frac{A}{r^M} + \frac{B}{r^N}, \quad (2.3)$$

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.

Forța de atracție F_{atractie} este predominantă când distanța dintre atomi este mare, în timp ce forța de respingere $F_{\text{respingere}}$ 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, *Figura 2.7*. Distanței de echilibru r_0 îi corespunde anularea forței totale de interacțiune, condiție din care se poate calcula valoarea acesteia, cu relația:

$$r_0 = \left(\frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{N-M}} \quad (2.4)$$

Prin integrarea funcției $F_t = F(r)$ ce definește forța totală de interacțiune, se va obține energia potențială de interacțiune și anume:

$$U_p = \int F(r) \cdot dr = \int \left(-\frac{A}{r^M} + \frac{B}{r^N}\right) = -\frac{A}{M-1} \cdot \frac{1}{r^{M-1}} + \frac{B}{N-1} \cdot \frac{1}{r^{N-1}} + C \quad (2.5)$$

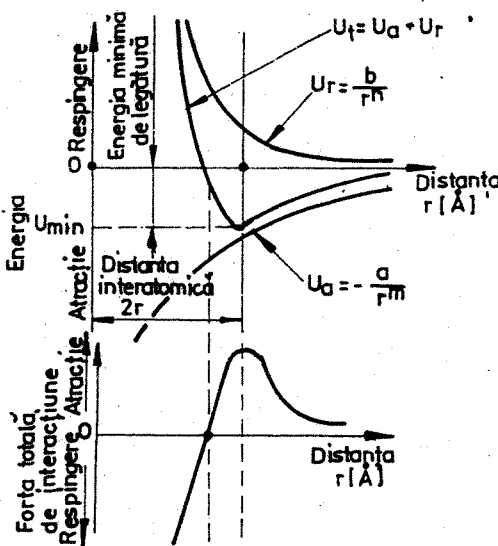


Figura 2.7. Energia și forța de interacțiune dintre atomi.

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 calc

$$U_p = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \quad (2.6)$$

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:

$$U_{coez} = U_{min} = -\frac{a}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right) \quad (2.7)$$

În funcție de valoarea energiei de coeziune; corespunzătoare forțelor de interacțiune de natură electrică, legăturile interatomice pot fi clasificate în două grupe:

- legături principale sau puternice, caracterizate prin $U_{coez} > 50$ kJ/mol;
 - legături secundare sau slabe, pentru care $U_{coez} < 50$ kJ/mol,
- Tabelul 2.3.

Tabelul 2.3. 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 termodinamici care determină starea de agregare, se consideră că presiunea tinde să apropie atomii, având acțiunea similară unei forțe de atracție, în timp ce creșterea temperaturii are acțiunea unei forțe de respingere, ajungându-se astfel la situația în care forțele de atracție nu mai sunt capabile să mențină coeziunea interatomică. În consecință, unui material cu punct de topire înalt sau cu punct de fierbere înalt îi vor corespunde forțe de atracție intense.

3. STĂRILE PRECRISTALINE ALE MATERIALELOR

3.1. STRUCTURI SUPRAMOLECULARE ALE CRISTALELOR LICHIDE

Există substanțe denumite *cristale lichide*, *mezofaze*, *faze mezomorfe* sau *faze fluide* la care tranziția din stare solidă în stare lichidă se face prin mai multe etape intermediare, stabile termodinamic. Substanțele aflate în aceste stări sunt anizotrope, asemănător cristalelor și curg cu o anumită vâscozitate, asemănător lichidelor.

Substanțele care prezintă faze de cristal lichid sunt formate din moleculele unor compuși organici puri sau amestecuri ai acestora și au structura moleculară generică prezentată în *Figura 3.1.*

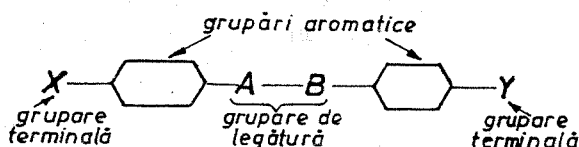


Figura 3.1. Structura generică a moleculelor cristalelor lichide

Stările precristaline sau mezomorfe sunt caracterizate printr-un început de ordonare uni- și bidimensională a particulelor constitutive.

Din punct de vedere al factorului predominant în procesul de formare se disting:

- *cristale lichide termotrope*, pentru care temperatura reprezintă parametrul termodinamic principal;
- *cristale lichide liotrope*, pentru care modificarea concentrației soluției lichide inițiale va asigura condiția de obținere a stărilor precristaline.

Luând în considerație simetria structurilor mezomorfe cristalele lichide termotrope pot fi clasificate în cristale *nematice*, *colesterice* și *smectice*.

Cristalele lichide nematice sunt caracterizate printr-o ordine la mare distanță, în care moleculele de formă alungită (bare sau bastonașe)

tind să-și alinieze în mod spontan axa mare paralelă cu o direcție comună definită prin vectorul director \vec{n} , *Figura 3.2.*

Cea mai importantă proprietate a cristalelor lichide nematice este anizotropia, determinată de simetria mai redusă în comparație cu lichidele. Calitativ aceasta înseamnă că cristalele lichide sunt mai ordonate decât lichidele, aspect demonstrat prin valoarea parametrului de ordine orientațională $S = N / N_1$ (N – numărul total de molecule; N_1 – numărul de molecule cu anumită orientare) introdus de Pople – Karasz.

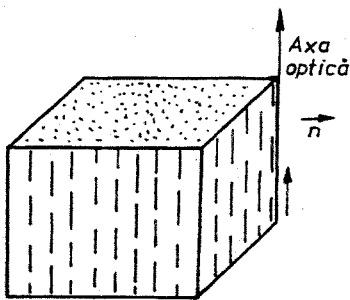


Figura 3.2. Structura cristalelor lichide nematice.

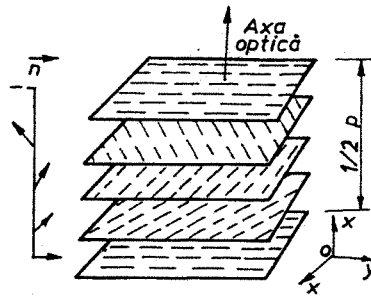


Figura 3.3. Structura cristalelor lichide colesterice

Cristalele lichide colesterice sunt asemănătoare cu cele nematice prin faptul că moleculele au axele mari orientate preferențial. 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 continuu, astfel că după ce ea a parcurs distanța p pe axa Oz – numită pasul cristalului colesteric, vectorul director \vec{n} a executat o rotație de 360° , *Figura 3.3.*

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

Cristalele lichide 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, *Figura 3.4.*

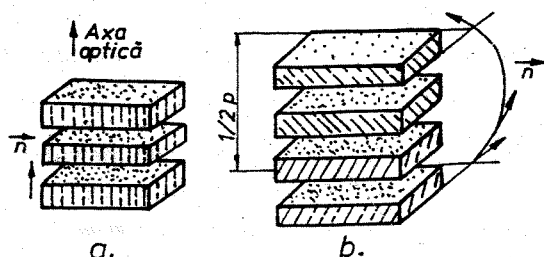


Figura 3.4. Structura cristalelor lichide smectice.
a – structura smectică A; b – structura smectică de tip A

Din punct de vedere al structurii moleculare se constată că moleculele care conțin grupări de legătură fără caracter ciclic formează cristale lichide nematice și smectice, în timp ce prezența grupărilor de legătură ciclice va favoriza obținerea cristalelor lichide colesterice.

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

3.2. TRANZIȚIA LICHID IZOTROP – MEZOFAZĂ

Tranziția lichid izotrop – mezofază (în particular lichid izotrop – mezofază colesterică) are loc la nivelul temperaturii critice de tranziție numită „punct de clarificare” și este însoțită de prezența unei călduri latente de transformare, fapt pentru care ea reprezintă o tranziție de fază de ordinul I.

Această tranziție primară, specifică cristalelor lichide, nu este pură deoarece ea decurge prin intermediul unor faze pretranziționale ce pot fi considerate ca tranziții de fază de ordinul II sau de ordin superior. Astfel, numeroase substanțe care prezintă mezomorfism colesteric, formează mai întâi la temperaturi punctului de clarificare, „fază bleu” care ulterior se va transforma în mezofaza colesterică normală caracterizată printr-un nivel superior deordonare a particulelor constitutive, Figura 3.5.

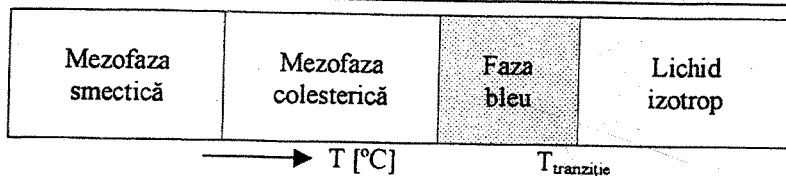


Figura 3.5. Tranziția fazelor în procesul de încălzire

Studii recente au demonstrat caracterul complex al tranziției izotrop – colesteric, evidențiind existența a două faze (polimosfismul fazei bleu) și a trei tipuri distincte de mezofaze colesterice.

Temperaturile de tranziție lichid izotrop – mezofază colesterică se pot determina prin diferite metode (analiză termică diferențială, calorimetrie diferențială, prin baieaj etc.), valori ale acestui parametru specifică unor esteri ai colesterolului fiind prezentate în Tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Temperatura de tranziție colesteric – izotrop pentru esteri ai colesterolului

Nr. crt.	Denumire ester	T, [°C]
1	clorură	96,5
2	propionat	114,1
3	laurat	89,2

Nr. crt.	Denumire ester	T, [°C]
4	miristat	85,2
5	palmitat	82,6

Determinări experimentale asupra căldurilor latente specifice tranziției cristal lichid – fază lichidă izotropă au indicat valori mai mici comparativ cu cele ale căldurilor latente ale transformării cristal lichid – fază solidă, aspect care evidențiază apropierea mai mare a mezofazelor de starea lichidă decât de cea solidă.

3.3. PROPRIETĂȚI OPTO-ELECTRICE ALE CRISTALELOR LICHIDE

Proprietățile fizice ale cristalelor lichide (birefrința, activitatea optică, conductivitatea termică etc.) sunt sensibile la acțiunea forțelor exterioare, relativ slabe. Efectele optice provin din modificarea structurii ca răspuns la influențele exterioare manifestate asupra moleculelor. Aceste influențe sunt rezultatul acțiunii câmpurilor electrice, magnetice, electromagnetice, energiei termice, acustice, suprafeței suportului cristalului lichid etc.

Ordonarea și reordonarea, proprie moleculelor cristalelor lichide, produse datorită anizotropiei dielectrice și magnetice exercitate de acțiunea unui câmp electric și magnetic, precum și de interacțiunea cu pereții constituie caracteristicile fundamentale a unei clase largi de dispozitive electro-optice. O altă cauză a reorientării moleculelor este determinată de interacțiunea electrodinamică datorată anizotropiei. În plus, există un mecanism static de curbare electrică a structurii care explică proprietățile piezoelectrice. Orice reorientare modifică proprietățile optice ale cristalului lichid datorită anizotropiei refracției acestuia.

Pentru a evidenția fenomenele de reorientare ale cristalului lichid sub influența câmpurilor exterioare și a interacțiunii cu pereții se consideră o celulă sandwich, *Figura 3.6*, formată din două plăci paralele, de cele mai multe ori din sticlă, între care este situat cristalul lichid.

Trecerea luminii prin cristal este posibilă dacă ambele plăci sunt transparente – observațiile efectuându-se prin transmisie, sau una transparentă și cealaltă oglindă – dacă se lucrează prin reflexie. Grosimea cristalului lichid, în mod obișnuit, este de 10...100 μm , iar orientarea câmpului electric este perpendiculară pe stratul de cristal lichid. Plăcile de sticlă reprezintă electrozii celulei, deoarece fiecare dintre ele este acoperită cu un strat metalic sau de oxizi conductori și transparenti. În situații rare, câmpul electric se aplică pe odirecție paralelă cu cea a electrozilor, cu ajutorul unor distanțoare conductoare care vor reprezenta electrozii celulei deoarece plăcile de sticlă sunt neacoperite.

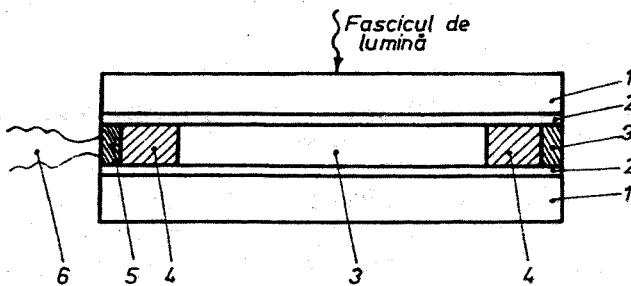


Figura 3.6. Schema unei celule sandwich:

1 – plăci din sticlă; 2 – strat conductor transparent; 3 – cristal lichid; 4 – distanțoare; 5 – material pentru ermetizare; 6 – fire pentru contacte electrice

Calitatea dispozitivelor cu cristale lichide este puternic dependentă de orientarea uniformă a moleculelor. Vectorul unitar director, care definește orientarea axelor lungi ale moleculelor, are un rol esențial în obținerea maximului de contrast al dispozitivelor de afișaj. În acest sens, este necesar ca orientarea directorilor să fie aceeași pe toată grosimea stratului de cristal lichid, indiferent dacă este aplicată sau nu tensiune electrică.

Astfel, în funcționarea celulei sandwich pot exista două situații:

- *celula este optic transparentă* (dacă se privește de sus în jos), când axele lungi ale moleculelor vor fi perpendiculare pe suprafețele suporturilor (*Figura 3.7.a*), iar cristalul lichid poate fi considerat izotrop – ordonare homeotropă;
- *celula este optic netransparentă* când moleculele au axele lungi paralele cu suprafețele suporturilor (*Figura 3.7.b*) – ordonare homotropă.

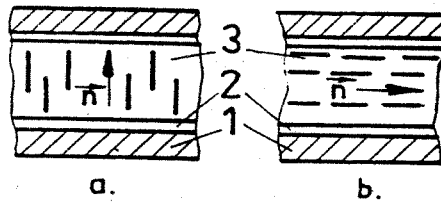
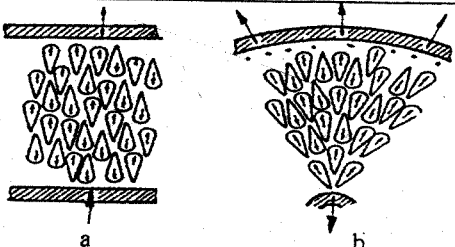
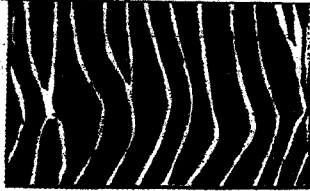


Figura 3.7. Reprezentarea schematică a modului de funcționare a unei celule cu cristal lichid:
a - ordonare homotropă; b - ordonare homeotropă.

Câmpurile electrice exterioare modifică parametrul de ordonare al cristalelor lichide, structura microscopică a acestora și ca urmare influențează proprietățile lor optice. Sunt cunoscute trei grupuri principale de efecte induse de câmpul electric: efecte dielectrice, efecte piezoelectrice și efecte electrodinamice, care pentru cristalele lichide nematice sunt prezentate în *Tabelul 3.2*

Tabelul 3.2. Principale efecte induse de câmpul electric asupra cristalelor lichide nematice

Grupa de efecte	Condiții de producere	Tipuri de efecte	Reprezentare schematică
Efecte dielectrice	induse de câmpul electric, fără a fi însoțite de curent electric	Efectul Fredericksz	<p>a – orientare homotropă, în absența câmpului electric; b – orientare homeotropă, în prezența curentului electric.</p>
		Efectul DAP (Deformation of Aligned Phases)	<p>a – orientare homeotropă, în absența câmpului electric; b – orientare homotropă, în prezența câmpului electric.</p>
		Efectul Schadt-Helfrich sau efectul celulei rotite	<p>a – orientare homotropă, în absența câmpului electric; b – orientare perturbată, în prezența câmpului electric.</p>
		Proprietăți feroelectrice	Cristalele lichide nematice au proprietăți similare cu cele ale feroelectricilor (materiale solide cristaline)
Efecte piezo-electrice	produse sub acțiunea deformațiilor	Efectul flexoelectric constă în	efectul flexoelectric pentru molecule sub formă de pană, cu axa de polarizare electrică ușoară perpendiculară la pereți.

Grupa de efecte	Condiții de producere	Tipuri de efecte	Reprezentare schematică
	oblice și de încovoiere aplicate cristalelor lichide	polarizarea electrică (aparitia sarcinilor electrice) la nivelul cristalului lichid	 <p>a – compensarea reciprocă a dipolilor electrice permanenți ($\vec{E} = 0$); b – apariția polarității de deformare ($\vec{E}_d \neq 0$) prin deformații de încovoiere.</p>
Efecte electro-dinamice	determinate de anizotropia conductivității electrice și a vâscozității	formarea domeniilor Willams reprezentate prin apariția unor regiuni întunecoase separate de regiuni luminoase sub formă de linii difuzia dinamică (D.S.M.) reprezentată prin apariția unor linii luminoase paralele așezate la distanță constantă între ele, egală cu grosimea celulei	 <p>Domenii Willams (deformații periodice) într-un cristal lichid nematic cu grosimea de $\approx 30 \mu\text{m}$ și rezistența de $10^9 \Omega$ supus unui câmp electric cu frecvența de 100 Hz.</p> <p>Structura cristalelor lichide devine mai complicată și apare o turbulență accentuată, însoțită de o difuzie a luminii denumită difuzie dinamică DMS (Dynamic Scattering Mode).</p>

În ceea ce privește cristalele lichide colectorice, proprietățile lor optice sunt: reflexia selectivă și puterea rotatorie.

Proprietățile optice ale cristalelor lichide colesterice sunt: reflexia selectivă și puterea rotatorie.

Caracteristicile structurii colesterice conferă cristalelor lichide proprietăți optice echivalente cu ale cristalelor solide. În cazul reflexiei Bragg se constată că lungimile de undă ale radiației incidente se află situate în domeniul vizibil, fapt pentru care cristalele lichide colesterice sunt foarte puternic colorate.

Spre deosebire de substanțele optic active clasice, puterea rotatorie a cristalelor lichide colesterice este cu cel puțin două ordine de mărime mai mare ($PR_{\text{cuarț}} = 24^\circ/\text{mm}$, iar $PR_{\text{CLC}} = 10^3 \dots 10^4 /\text{mm}$).

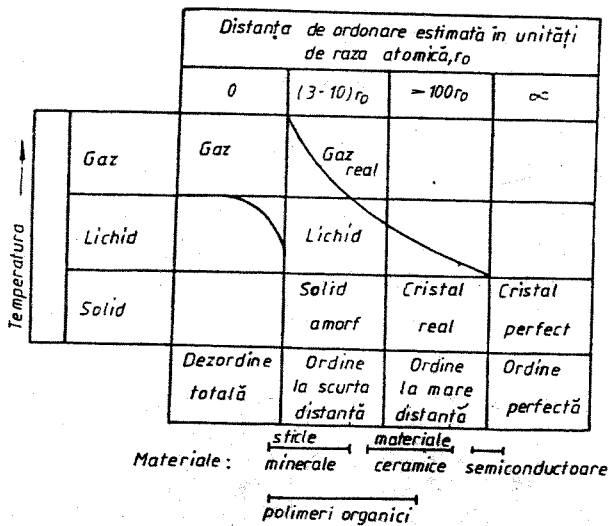
Luând în considerație proprietățile optice, electrice și magnetice specifice au fost dezvoltate numeroase aplicații tehnice care utilizează cristalele lichide: dispozitivele de afișaj numeric, detectarea și vizualizarea câmpurilor electromagnetice, cromatografia lichid-gaz, interferometria în infraroșu, termografia de suprafață, obținerea membranelor biologice artificiale etc.

4. STRUCTURA ȘI ORGANIZAREA STĂRII SOLIDE

4.1. STĂRILE FIZICE ALE MATERIALELOR

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. Deoarece dintre cele două forme de energie implicate energia termică depinde de temperatură ($E_t = k_B \cdot T$), va fi posibilă explicarea tranziției stărilor de agregare ale materialelor și evoluția gradului de orientare a atomilor în procesele de încălzire sau răcire, *Tabelul 4.1.*

Tabelul 4.1. 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

moleculă este independentă de poziția unui alt atom sau moleculă luate ca referință.

Starea lichidă constituie o stare de agregare 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 de referință au o poziție bine determinată, vecinii de ordinul doi sau trei nemaifiind bine localizați. Rezultă astfel că lichidele sunt caracterizate prin *ordinea la scurtă distanță*, specifică structurilor amorfe.

Dacă energia termică este scăzută, mișcările de translație ale 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.

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.

Spre deosebire de cristalul ideal, caracterizat printr-o structură regulată și periodică, în materiale cristaline reale, se va constata prezența unui număr mare de defecte sau imperfecțiuni structurale având diferite dimensiuni.

Materialele cristaline există sub formă monocristalină sau policristalină, *Figura 4.1*. Metalele, materialele ceramice și polimerii organici au structuri policristaline, realizate dintr-o multitudine de microcristale (grăunți cristalini sau cristalite), separate între ele prin zone mai puțin ordonate, numite limite de gărunți.

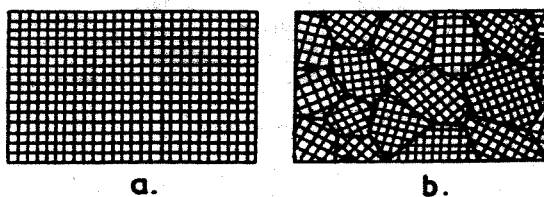


Figura 4.1. Reprezentarea schematică a structurii unui material cristalin:
a - cristal unic (monocristal); *b* - structură policristalină (ansamblu de gărunți cristalini și limitele dintre aceștia).

Modificând caracteristicile inițiale ale microstructurii policristaline specifice este posibil să se schimbe considerabil comportamentul

materialelor. Astfel, o micșorare a dimensiunii grăunților sau orientarea preferențială a acestora p-0va conduce întotdeauna la îmbunătățirea rezistenței mecanice a materialului.

Ordinea la mare distanță a materialelor mono – sau policristaline poate fi absentă la un număr mare de materiale aflate în stare solidă. Este cazul sticlelor minerale, al majorității polimerilor organici și al unor aliaje metalice răcite ultra rapid, care reprezintă clasa materialelor amorfe. Starea amorfă este o formă instabilă a materiei care tinde să se transforme în stare cristalină, dacă condițiile termodinamice devin favorabile.

Din punctul de vedere al gradului de ordonare, materialele ceramice se situează între metale și polimeri, ele putând avea o structură cristalină (de ex. majoritatea oxizilor), sau o structură amorfă (de ex. sticlele metalice). În prezent, termenul de „sticlă“ caracterizează structura unui mare număr de materiale amorfe, care nu prezintă însă în mod obligatoriu transparență; astfel, se fabrică sticle minerale, sticle organice (de exemplu, plexiglasul), dar și sticle metalice.

4.2. DESCRIEREA STĂRII CRISTALINE

4.2.1. 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.

Descrierea structurii cristaline implică două noțiuni fundamentale: rețeaua cristalină și baza (motivul) cristalin.

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} :

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3; \quad n_i (i = 1, 2, 3) \in \mathbb{N}. \quad (4.1)$$

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

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:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a_{11}\vec{i}_1 + a_{12}\vec{i}_2 + a_{13}\vec{i}_3 \\ \vec{a}_2 &= a_{21}\vec{i}_1 + a_{22}\vec{i}_2 + a_{23}\vec{i}_3 \\ \vec{a}_3 &= a_{31}\vec{i}_1 + a_{32}\vec{i}_2 + a_{33}\vec{i}_3\end{aligned}\quad (4.2)$$

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

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}\quad (4.3)$$

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

Structura cristalină se obține prin atașarea bazei de atomi la fiecare nod al rețelei cristaline, *Figura 4.2.*

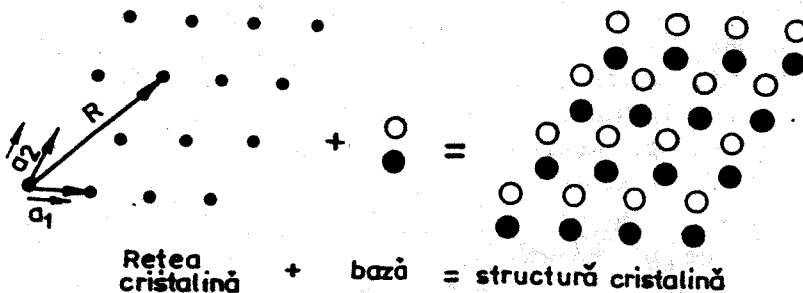


Figura 4.2. Reprezentarea schematică a formării structurii cristaline.

4.2.2. 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, *Figura 4.3.*

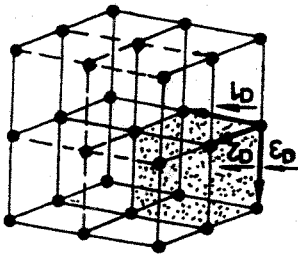


Figura 4.3. Celula primitivă într-o rețea cristalină.

deci decât *neprimitive* sau *complexe*. De exemplu, celulele cu volum centrat au câte un nod și la intersecția diagonalelor spațiale, iar celulele cu fețe centrate au câte un nod și la intersecția diagonalelor fețelor, Figura 4.4.

O celulă elementară poate avea noduri în colțuri, la intersecția diagonalelor spațiale, 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.

Celulele care conțin și alte noduri decât cele din colțuri se numesc

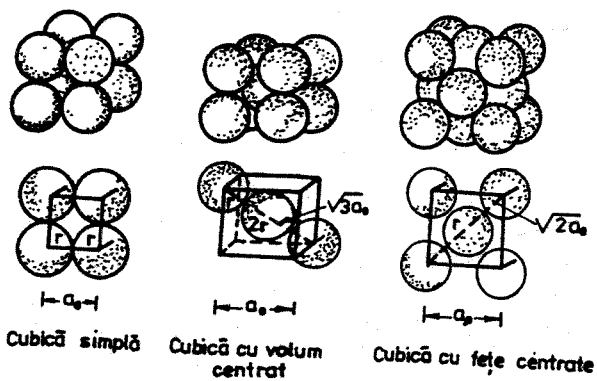


Figura 4.4. Celule aparținând sistemului cubic: celulă primitivă P, celulă cubică cu volum centrat I și celulă cubică cu fețe centrate F.

Pe lângă celula primitivă construită pe vectori fundamentali de translație, mai există un alt tip de celulă primitivă numită celula Wigner - Seitz, care în cazul plan se realizează ducându-se drepte mediatoare pe segmentele ce unesc un nod dat cu nodurile vecine de același ordin, Figura 4.5. Astfel, 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.

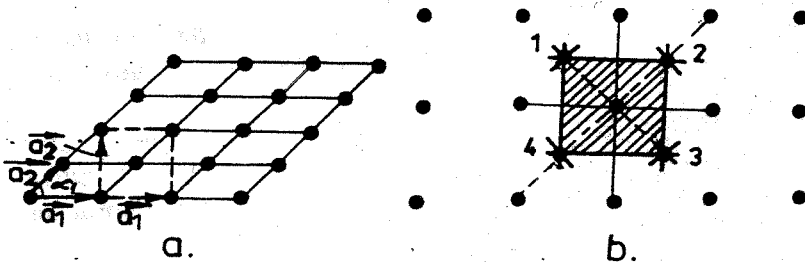


Figura 4.5. Construirea unei celule primitive Wigner -Seitz într-o rețea cristalină plană:
a - celulă primitivă clasică; b - celulă Wigner -Seitz.

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

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8}, \quad (4.4)$$

în care: N_i este numărul de noduri din interiorul celulei;
 N_f - numărul de noduri de pe fețe;
 N_c - numărul de noduri din colțurile celulei.

4.2.3. SIMETRIA REȚELEI CRISTALINE

Simetria reprezintă caracteristica fundamentală a oricărei rețele cristaline periodice este. Cristalelor le sunt proprii două tipuri de simetrii aflate într-o dependență reciprocă:

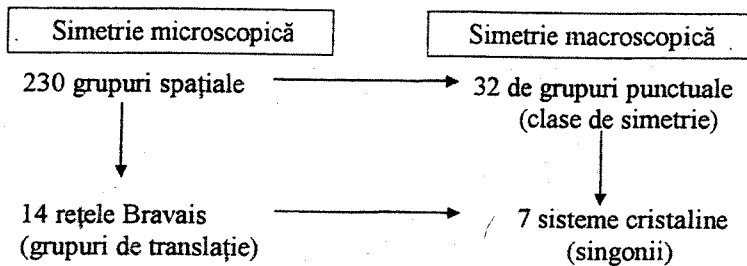
- simetria formelor exterioare, numită macrosimetrie;
- simetria formelor interioare, numită microsimeetrie

Atât macrosimetria, cât și microsimeetria 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 macrosimetrie 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, aparțin 7 *sisteme cristalografice*, numite și *sinononii*.

În mod similar și operațiile de simetrie microscopică pot fi simple sau combinate. Fiecare combinație distinctă de elemente de microsimetrie este specifică unui *grup spațial de simetrie*. Toate tipurile de structuri cristaline corespund la 230 de grupuri spațiale. Aceste grupuri spațiale de simetrie aparțin la 14 *grupuri de translație*, numite și *rețele Bravais*.

Dependența reciprocă dintre microsimetrie și macrosimetrie poate fi reprezentată schematic în modul următor:



O rețea Bravais reprezintă 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 $|\bar{a}_i|$ 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 4.2*.

Tabelul 4.2. 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

4.2.4. STRUCTURI METALICE TIPICE

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), există două posibilități:

- 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), *Figura 4.6 a*
- 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 $a = 2r$, *Figura 4.6 b*.

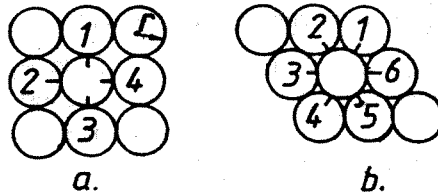


Figura 4.6. Posibilități de aranjare ordonată a atomilor într-un plan:
a - formarea unei celule primitive bidimensionale cu interstiții pătratice;
b - formarea unei celule primitive bidimensionale cu interstiții triunghiulare.

Suprapunându-se pe verticală straturi succesive caracterizate prin cele două tipuri de aranjamente plane, se vor obține structuri spațiale. Notând cu *A* sferele primului strat, sferele stratului doi cu *B*, iar sferele celui de-al treilea strat, cu *C*, atunci sferele straturilor *B* și *C* 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 ...*, împachetare specifică rețelelor cu volum centrat, *Figura 4.7 a*;

- sfere C poziționate peste golurile dintre sferile stratului B , care la rândul lor se suprapun peste golurile existente între sferile stratului A – în acest mod obținându-se o împachetare de tip $ABC\ ABC\ \dots$, specifică rețelelor cu fețe centrate, *Figura 4.7 b*.

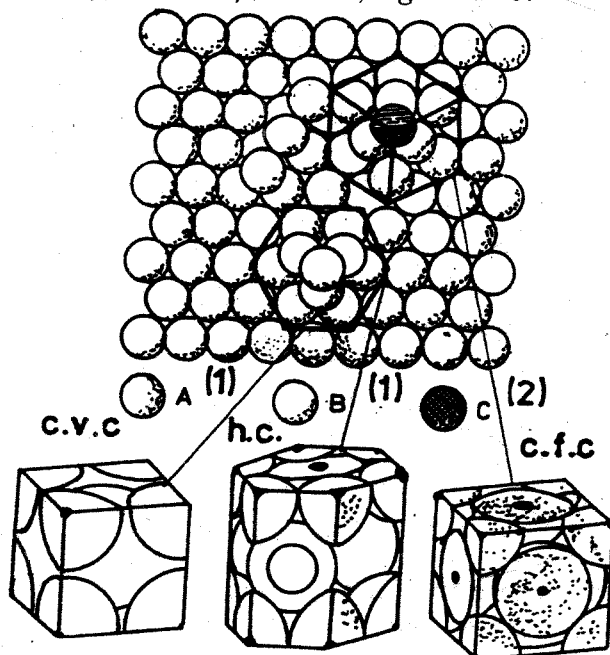


Figura 4.7. Împachetări compacte de sfere rigide dispuse pe trei straturi succesive:
 a – ordine de împachetare $AB\ AB\ AB\ \dots$ (corespunzătoare celulelor c.v.c. și h.c.);
 b – ordine de împachetare $ABC\ ABC\ ABC\ \dots$ (corespunzătoare celei c.f.c.).

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

4.2.5. ALOTROPIA METALELOR

Alotropia sau *polimorfismul* reprezintă proprietatea unor metale de a prezenta două sau mai multe rețele cristaline stabile pe diferite intervale de temperaturi. Rețelele cristaline distincte alcătuiesc formele alotropice

ale metalului, iar trecerea de la o formă la alta se numește *transformare alotropică* sau *polimorfism*.

O transformare alotropică poate fi:

- *monotropă*, dacă ea are caracter ireversibil – de exemplu polimorfismul carbonului între rețeaua cubică a diamantului și cea hexagonală a grafitului sau transformarea alotropică a staniului: $Sn_{\beta} (C.V.C.) \Leftrightarrow Sn_{\alpha} (cubica\ tip\ diamant)$, Figura 4.8 a;

- *enantiotropă*, dacă ea are caracter reversibil, fiind determinată de condițiile de temperatură și presiune – de exemplu polimorfismul fierului: $Fe_{\alpha} (C.V.C.) \Leftrightarrow Fe_{\gamma} (C.F.C.) \Leftrightarrow Fe_{\delta} (C.V.C.)$, Figura 4.8 b.

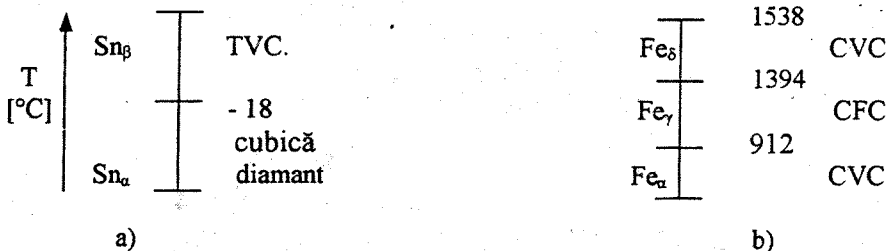


Figura 4.8. Transformările alotropice ale metalelor:
a – polimorfismul staniului; b – polimorfismul fierului.

Transformările alotropice sunt însoțite de modificări ale volumului specific al celulei elementare, determinate de compactitatea diferită a rețelelor cristaline proprii varietăților alotropice ale aceluiași metal. Dacă în cazul fierului aceste varietăți de volum nu depășesc 5%, pentru staniu transformarea la răcire a formei alotropice Sn_{β} (staniu metalic sau alb) în Sn_{α} (staniu cenușiu) este însoțită de o creștere de volum $\Delta V \cong 26\%$, tensiunile interne induse provocând fărâmițarea staniului cenușiu proces numit *fiabilitate* (termenul popular fiind “ciuma staniului”).

Carbonul are patru forme alotropice dintre care:

- două stări au densitate mică: grafitul hexagonal și grafitul romboedric;
- două stări au densitate mare: diamantul și lonsdaleitul.

Diamantul poate fi obținut și prin metode de sinteză la presiuni și temperaturi înalte utilizând ca materie primă varietatea hexagonală a grafitului. Diamantul prezintă rețea cubică și este cel mai dur material cunoscut.

Aliajele care prezintă transformări alotropice pot fi prelucrate prin diferite tehnologii de tratamente termice, datorită proprietății acestora de a păstra la temperaturi joase, în finalul unei răcirii rapide, starea alotropică specifică temperaturilor înalte.

4.2.6. COMPACTITATEA REȚELEI CRISTALINE

Compactitatea unei rețele cristaline se poate aprecia prin două mărimi:

- 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 întregi aparținând unei celule elementare și volumul celulei:

$$\varphi = \frac{(\text{nr. de atomi ai celulei elementare}) \cdot (\text{volumul fiecărei specii de atomi})}{\text{volumul celulei elementare}} \quad (4.5)$$

Gradul de compactitate se poate calcula considerând că atomii sunt reprezentați prin sfere rigide și incompresibile, tangente pe latura sau de-a lungul diagonalelor celulei elementare, *Tabelul 4.3*.

Tabelul 4.3. 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	52%
c.v.c.	$a_0 = 4r/\sqrt{3}$	8	68%
c.f.c.	$a_0 = 4r/\sqrt{2}$	12	74%
h.c.	$a_0 = 2r$ $c_0 = 1,633 a_0$	12	74%

Similar compactității unei rețele cristaline se poate determina și densitatea unui metal:

$$\rho = \frac{(\text{nr. de atomi ai celulei elementare}) \cdot (\text{masa atomică a fiecărei specii de atomi})}{(\text{volumul celulei elementare}) \cdot (\text{nr. lui Avogadro} - N_A)} \quad (4.6)$$

4.2.7. 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 poate fi determinată în cadrul unui sistem de axe $Oxyz$, căruia i s-a stabilit valoarea distanței interatomice (parametrul de rețea) pentru fiecare axă în parte, *Figura 4.9*.

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

Orientarea unei direcții într-o rețea cristalină poate fi stabilită cu ajutorul coordonatelor a două puncte care îi aparțin. Coordonatele $[uvw]$ exprimate prin cele mai mici numere întregi reprezintă indicii cristalografici ai direcției respective, *Figura 4.10*.

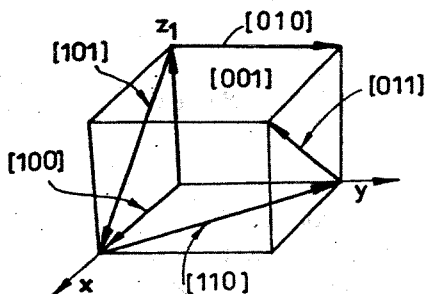


Figura 4.9. Coordonatele unor noduri aparținând unei celule elementare cubice.

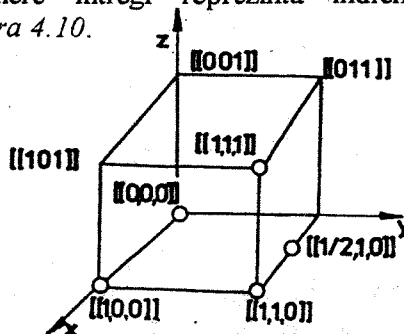


Figura 4.10. Direcții cristalografice aparținând familiilor $\langle 100 \rangle$ și $\langle 110 \rangle$.

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:

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

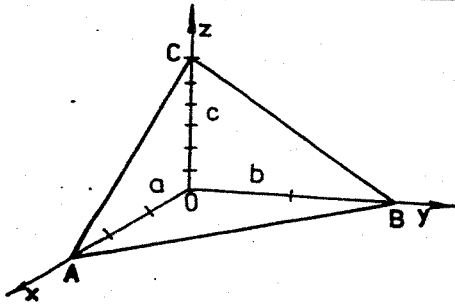


Figura 4.11. Determinarea indicilor Miller ai planului cristalografic (ABC).

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 parametrul de rețea ai fiecărei axe, Figura 4.11.

Din Figura 4.11, se constată că indicii cristalografici ai planului (ABC) sunt:

$$h = \frac{1}{OA} = \frac{1}{3a}; \quad k = \frac{1}{OB} = \frac{1}{2b}; \quad l = \frac{1}{OC} = \frac{1}{6c}$$

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 acesteia va fi egal cu zero $\left(\frac{1}{\infty} \rightarrow 0 \right)$.

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 permutarea pozițiilor succesive a acestora. Astfel, familiile de plane cristalografice $\{100\}$ și $\{110\}$ vor conține 6, respectiv 12 plane:

$$\{100\} = \begin{matrix} (100); & (010); & (001) \\ (\bar{1}00); & (0\bar{1}0); & (00\bar{1}) \end{matrix}$$

$$\{110\} = \begin{matrix} (110); & (101); & (011) \\ (\bar{1}\bar{1}0); & (\bar{1}01); & (0\bar{1}1) \\ (\bar{1}\bar{1}0); & (10\bar{1}); & (01\bar{1}) \\ (\bar{1}\bar{1}0); & (\bar{1}0\bar{1}); & (0\bar{1}\bar{1}) \end{matrix}$$

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:

$$d_{hkl} = a_0 / (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}, \quad (4.7)$$

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

4.3. ANIZOTROPIA METALELOR

Planele și direcțiile cristalografice nu sunt echivalente, ele deosebindu-se după orientare și densitate de atomi. Pentru celulele elementare cubice și hexagonală direcțiile și planele cristalografice cu cea mai compactă împachetare de atomi sunt prezentate în *Tabelul 4.4*.

Tabelul 4.4. 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	<100>	<111>	<110>	<100> <110>
Planele cristalografice	-	{110}	{111}	(0001) (0002)

Deoarece proprietățile fizice și mecanice depind de distribuția spațială a atomilor, deci și de distanțele dintre ei, rezultă că toate cristalele sunt anizotrope, adică proprietățile lor sunt specifice planelor și direcțiilor cristalografice. De exemplu, valorile modulului de elasticitate longitudinal al unor materiale sunt prezentate în *Tabelul 4.5*.

Tabelul 4.5. Valorile modulului de elasticitate (E) corespunzătoare diferitelor direcții cristalografice

Valori ale modulului 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 cristaline pot prezenta o anumită izotropie a proprietăților care face însă referire la orientarea absolut întâmplătoare a grăunților cristalini. În acest mod se stabilește noțiunea de cvasiizotropie a metalelor când agregatul cristalin în ansamblul său, este considerat izotrop deși fiecare grăunte cristalin în parte este anizotrop.

Dacă o parte a grăunților cristalini primesc o orientare comună, atunci cvasiizotropia se reduce parțial și materialul devine anizotrop și din acest punct de vedere. Orientarea preferențială a grăunților cristalini 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.

5. STRUCTURA REALĂ A MATERIALELOR

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

Abaterile de la structura ideală sunt determinate de imperfecțiunile de rețea, 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 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* (de ordinul de mărime al unui atom), *liniare sau dislocații* (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 se produc 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 materialelor 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 studiului materialelor este determinat de caracterizarea defectelor structurii cristaline, analiza influenței acestora asupra proprietăților și studiul metodelor care permit inducerea, într-o manieră controlată a defectelor pentru a putea obține un comportament optim al materialelor.

5.1. DEFECTE PUNCTIFORME

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

Se disting trei tipuri principale de defecte punctiforme: *vacanțe*, *atomi interstițiali* și *atomi străini*, *Figura 5.1.*

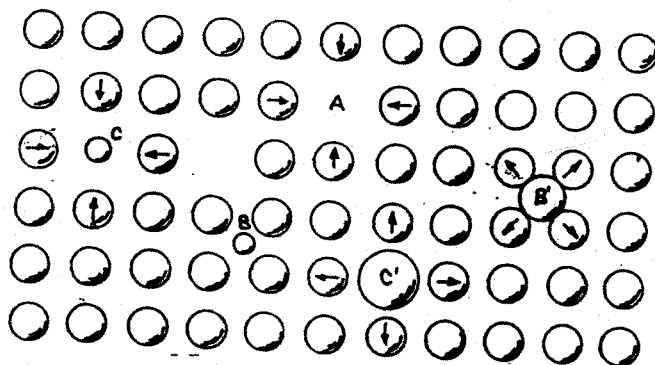


Figura 5.1. Defecte punctiforme într-un cristal:
A - vacanță, *B* - atom străin interstițial, *B'* - atom propriu interstițial, *C* și *C'* - atomi străini substituționali.

Vacanțele reprezintă locuri libere neocupate de atomi, aflate 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, *Figura 5.2.*

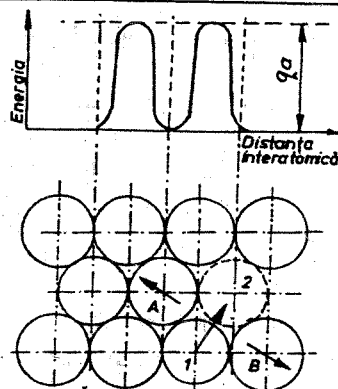


Figura 5.2. Distribuția tensiunilor elastice în jurul unei vacanțe, pentru a da posibilitatea atomului 1 să efectueze un salt în poziția 2 prin învingerea barierei energetice q_0 .

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. Dacă prezența lor este accidentală și nedorită ei se numesc *impurități* și se pot regăsi ca atomi interstițiali sau substituționali. Metalele de puritate tehnică au o concentrație mare de impurități care poate fi însă redusă considerabil până la valori de 10^{-4} ... 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 aliere*.

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 mecanice interne, mecanism care este mult mai important în comparație cu durificarea prin aliere.

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

Vacanțele constituie tipul de defect punctiform cel mai important deoarece facilitează deplasarea atomilor în cristal, prin procesul de difuzie. Difuzia controlează, în mare măsură comportamentul materialelor la temperaturi înalte (fluaj, tratamente termice și termochimice etc.).

Atomii interstițiali reprezintă atomi proprii cristalului care ocupă

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 având sarcini electrice opuse. 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, *Figura 5.3.*

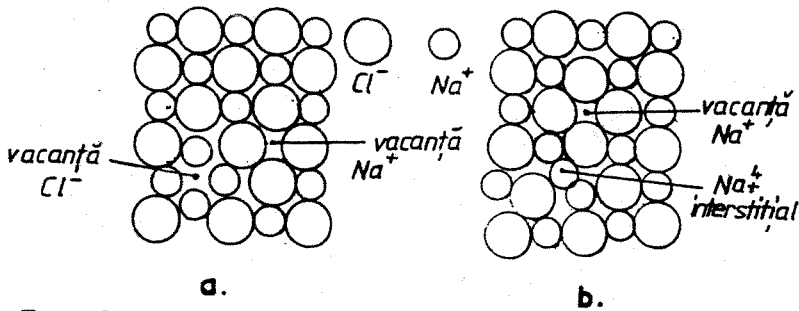


Figura 5.3. Defecte punctiforme în cristalele ionice (de exemplu în NaCl):
a – defectul Schottky; b – defectul Frenkel.

Numărul de defecte punctiforme prezente într-o rețea cristalină depinde de temperatură. De exemplu, fiecărei valori termice îi este specifică o anumită concentrație de echilibru a vacanțelor n_v , care este nulă la 0 K și crește o dată cu temperatura. În cazul cuprului, se constată că în apropierea temperaturii de topire ($1083^{\circ}C$), concentrația $n_v \cong 3 \cdot 10^{-4}$ (aproximativ o vacanță la $3 \cdot 10^3$ poziții atomice ocupate), pentru ca la temperaturi joase să se ajungă la o concentrație $n_v = 3 \cdot 10^{-17}$, *Figura 5.4.* Pe lângă factorul termic și iradierea materialelor cu radiații ionizante (de exemplu, cu raze γ) reprezintă o altă tehnologie de creștere a concentrației de vacanțe.

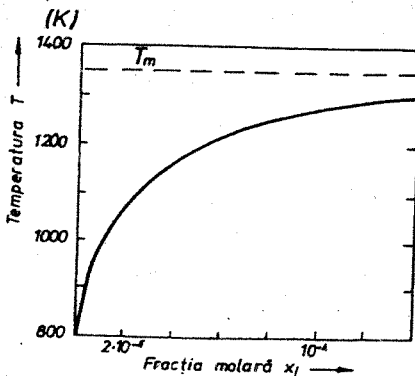


Figura 5.4. Variația concentrației (fracției molare x_v) vacanțelor în funcție de temperatură într-un monocristal de cupru.

5.2. DEFECTE LINIARE (DISLOCAȚII)

Deoarece toate procesele legate de deformarea plastică a materialelor 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 deasupra planului 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. Linia conținută în planul de alunecare care separă regiunile în care s-a produs alunecarea de cele în care procesul nu a avut loc se numește linie de dislocație sau, mai simplu, dislocație.

În funcție de orientarea direcției 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, *Figura 5.5.*

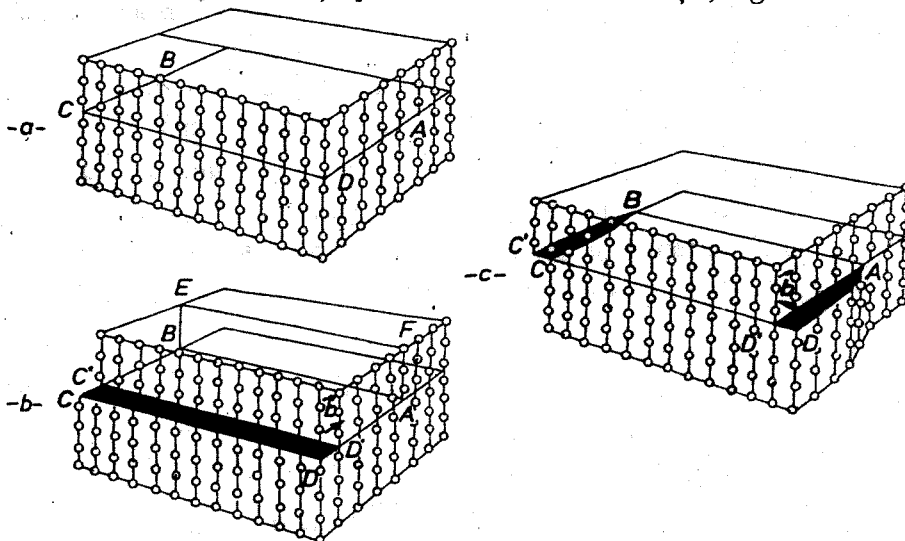


Figura 5.5. Tipuri de dislocații formate într-o rețea cristalină:
 a – rețea perfectă; b – dislocație marginală; c – dislocație elicoidală
 (pentru ambele dislocații a fost indicat vectorul Burgers caracteristic).

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 vor corespunde treptele ADD' și BCC' . Mărimea acestor trepte evidențiază 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.

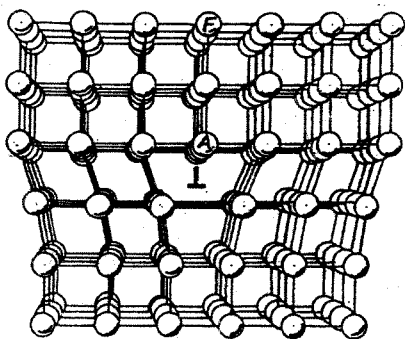


Figura 5.6. Reprezentarea în spațiu a unei dislocații marginale pozitive existentă într-un cristal cu rețea cubică (linia de dislocație este înconjurată de cinci atomi).

Dislocațiile marginale pot fi pozitive (\perp) sau negative (∇), după cum semiplanul atomic suplimentar este plasat deasupra sau sub planul de alunecare, *Figura 5.6*.

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 5.6*, 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, *Figura 5.7*. 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 pe toate direcțiile.

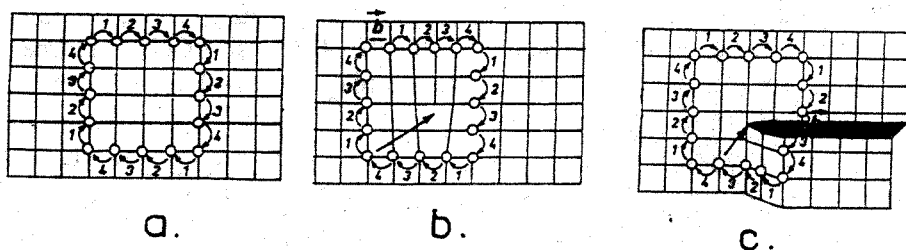


Figura 5.7. Circuitul Burgers și vectorul Burgers al unei dislocații:
 a – circuitul Burgers într-un cristal perfect se închide ($|\vec{b}| = 0$);
 b – circuitul Burgers în jurul unei dislocații marginale ($|\vec{b}| \neq 0$);
 c – circuitul Burgers în jurul unei dislocații elicoidale ($|\vec{b}| \neq 0$).

Dacă se parcurge acest circuit dintr-un cristal perfect, (Figura 5.7, 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, (Figura 5.7, b), sau a unei dislocații elicoidale, (Figura 5.7, 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 elicoidală, 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 intersectează linia de dislocație, va constitui un posibil plan de alunecare. În acest fel, dislocația elicoidală va avea o libertate de deplasare mult mai mare în comparație cu dislocația marginală.

În funcție de valoarea vectorului Burgers, dislocațiile pot fi: *unitare*, dacă $|\vec{b}| = a_o$ (a_o fiind distanța interatomică), *parțiale* – dacă $|\vec{b}| = a_o/n$ și *multiple* – dacă $|\vec{b}| = n \cdot a_o$. 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 existente la nivelul aceleiași rețele cristaline, în urma cărora

este posibil să se formeze un segment de dislocație elicoidală pe linia unei dislocații marginale inițiale sau să apară obstacole în calea deplasării dislocațiilor mobile (de exemplu, barierele Cottrell-Lomer).

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

$$N_d = \rho = \frac{\sum \text{lungimea dislocațiilor}}{\text{volumul cristalului}} \quad [\text{cm}^{-2}] \quad (5.1)$$

În metale, densitatea dislocațiilor crește considerabil în finalul proceselor de deformare plastică; Astfel, pentru un metal căruia i s-a aplicat un tratament termic de recoacere, valoarea densității este $\rho = 10^5 \dots 10^6$ [cm^{-2}], în timp ce în urma deformării plastice se ajunge la densitatea de $10^{11} \dots 10^{12}$ [cm^{-2}]. Deoarece 1 cm^3 dintr-un cristal metalic conține cam 10^{23} atomi, iar numărul de atomi perturbați în procesul de deformare plastică locală la formarea unei dislocații este numai 10^3 , rezultă că structura cristalină în ansamblul său va rămâne în cea mai mare parte nemodificată ca urmare a prezenței unui defect liniar.

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:

$$U_{\text{dislocație}} = U_{\text{cristal cu dislocație}} - U_{\text{cristal fără dislocație}} \quad (5.2)$$

Energia unei dislocații se poate determina cu relația:

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

$$U_e = \frac{Gb^2L}{4\pi} = \ln \frac{r}{r_0}, \text{ pentru dislocații elicoidale} \quad (5.3)$$

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

în care: ν este coeficientul lui Poisson, α – unghiul dintre direcția vectorului Burgers și linia dislocației și L – lungimea liniei 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 de la forma curbă la cea a unui segment de dreaptă. Forța aplicată pentru îndreptarea liniei de dislocație se numește *tensiune liniară* a dislocației și poate fi calculată cu relația generală:

$$T = dU/dL, \quad (5.4)$$

care devine:

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

respectiv

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

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

$$T \cong Gb^2/2. \quad (5.5)$$

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

Acest mecanism ia în considerație existența în cristal a unei surse Frank-Read reprezentată printr-o dislocație mobilă 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 relua procesul de multiplicare, *Figura 5.8.*

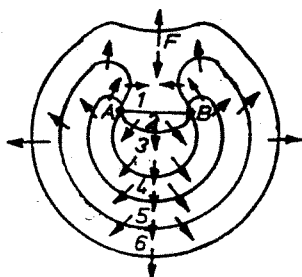


Figura 5.8. Etape succesive ale mecanismului de multiplicare al dislocațiilor mobile.

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

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

$$\tau = \tau_{cr} = \frac{Gb}{2R} = \frac{Gb}{L} \quad (5.6)$$

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.

Dacă buclele de dislocații emise de o sursă Frank – Read reușesc să parcurgă întreg planul de alunecare și să ajungă la suprafața 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 blocate în fața obstacolelor existente pe planul de alunecare se vor exercita forțe de respingere între defectele liniare de același semn. Acest fapt va determina instalarea unei presiuni asupra sursei Frank – Read a cărei acțiune, 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 ($T < 0,4 T_i$) care are loc în majoritatea materialelor. Dacă numărul dislocațiilor mobile este mare, numeroasele trepte de dislocații microscopice formate la nivelul planului de alunecare vor produce o modificare a formei macroscopice a cristalului.

Deformarea plastică este favorizată de prezența dislocațiilor și de caracterul asincron al deplasărilor, deoarece pentru o deplasare sincronă ar fi fost necesară creșterea accentuată a tensiunilor tangențiale aplicate asupra cristalului, determinată de necesitatea ruperii simultane a tuturor legăturilor interatomice de 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 5.9*, 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.

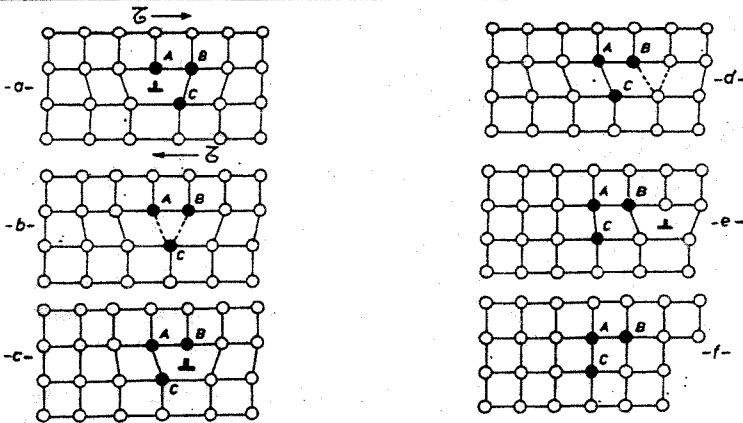


Figura 5.9. Mișcarea atomilor implicați în deplasarea unei dislocații marginale pozitive sub acțiunea tensiunilor tangențiale τ .

Pentru a înțelege mai bine procesele care intervin la mișcarea dislocațiilor, se poate face analogia cu deplasarea unui covor 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 covorului, Figura 5.10.

După ce o dislocație a traversat cristalul, se constată formarea unei trepte de alunecare a cărei mărime este egală cu valoarea vectorului Burgers Figura 5.11.

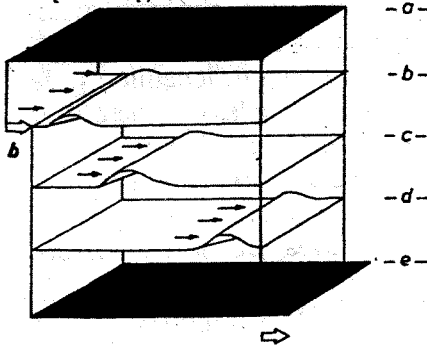


Figura 5.10. Deplasarea unui covor prin translarea unui pli format la o extremitate:

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

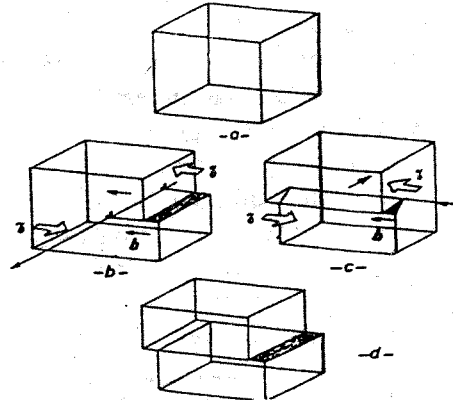


Figura 5.11. Formarea unei trepte de alunecare prin mișcarea unei dislocații marginale sau a unei dislocații elicoidale:

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.

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

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

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 ionii 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 considerabilă a acestor materiale.

5.3. 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, macle, pereții domeniilor magnetice ș.a.

5.3.1. LIMITELE DE GRĂUNȚI

Un mare număr de materiale au o structură policristalină, fiind formate din cristale de mici dimensiuni (cristalite), 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: limita coerentă, limita incoerentă, și stratul amorf, *Figura 5.12*:

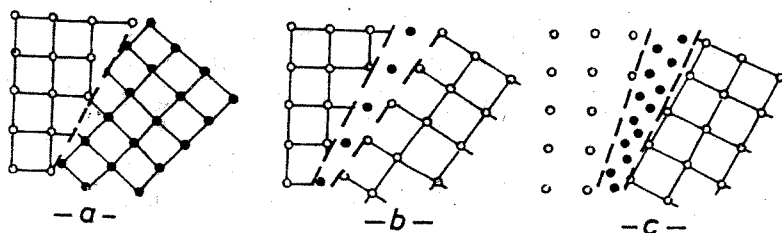


Figura 5.12. Tipuri de limite la unghiuri mari:

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

- *limita coerentă* este formată între doi grăunți vecini care au structură perfectă până la nivelul suprafeței de separație;

- *limita incoerentă*, se formează atunci când apar tranziții în dispunerea ordonată a atomilor la nivelul defectului bidimensional;

- *stratul amorf*, se realizează atunci 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, *Figura 5.13*.

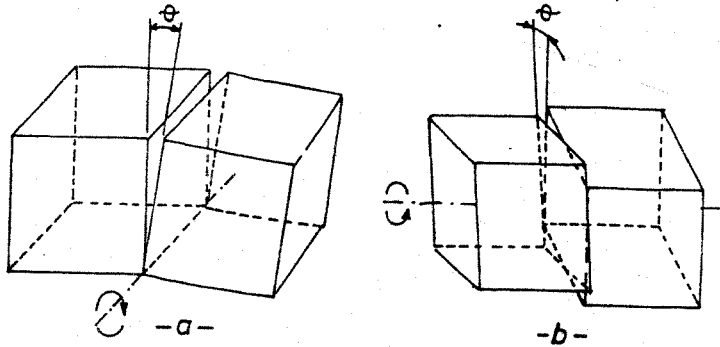


Figura 5.13. Tipuri de limite la unghiuri mici:
a - limita de flexiune; b - limita de torsiune.

Considerându-se cazul a doi grăunți cu rețea cristalină cubică între care inițial exista un unghi de deorientare θ de câteva grade (Figura 5.14 a), se constată că limita dintre grăunți va putea fi formată dintr-o serie ordonată de dislocații marginale (Figura 5.14 b).

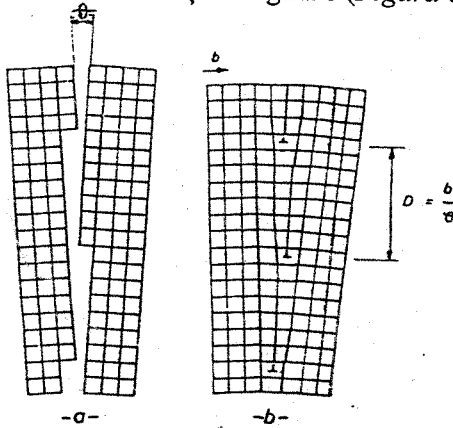


Figura 5.14. Limită de grăunți la unghiuri mici într-o rețea cubică:
a - zonă de tranziție între două cristalite între care există un unghi de deorientare θ ; b - repartiția regulată a dislocațiilor marginale la nivelul limitei, după acomodarea poziției atomilor din această regiune.

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

$$D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \cong b. \quad (5.7)$$

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 și de acumulare a impurităților (mai ales ale acelaora cu dimensiuni atomice mici: H , C , N , B). Limitele de grăunți au un rol important în cadrul proceselor de difuzie.

5.3.2. SUBLIMITE DE GRĂUNȚI

Diferența dintre limitele și sublimitele de grăunți este dată de valoarea unghiului de dezorientare θ . Dacă $\theta < 10^\circ$, atunci 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 ($10^{-8} \dots 10^{-4}$ m), numite „*blocuri 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, prezența lor permițând analiza roentgenostructurală a materialelor.

5.3.3. DEFECTE DE ÎMPACHETARE

Defectele de împachetare se formează în structurile cristaline compacte (CFC și HC) ele marcând planul de separație dintre două regiuni cristaline identice între care s-a produs o perturbare a succesiunii normale a straturilor atomice.

Un defect de împachetare în rețeaua CFC este de tip $ABC\ ABC\ | \ BC\ ABC\dots$, iar în rețeaua HC este de forma: $AB\ AB\ AB\ | \ CB\ CB\dots$

Defectele de împachetare se formează în timpul cristalizării cu viteze mari de solidificare în timpul deformării plastice etc.

5.3.4. LIMITA DE MACLĂ

Macla reprezintă o zonă de trecere între două regiuni ale unui grăunte cristalin caracterizate prin aceeași orientare a rețelei. În acest mod, la nivelul maclei au loc o reorientare a rețelei cristaline ea reprezentând astfel o abatere de la aranjamentul periodic al atomilor *Figura 5.15*.

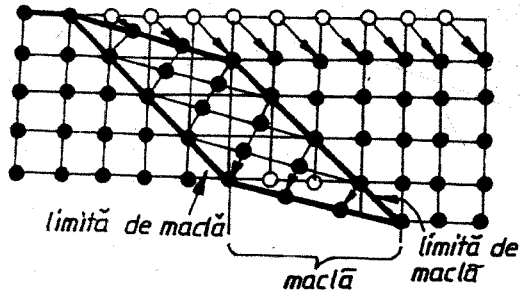


Figura 5.15. Formarea macelii într-un cristal.

Maclele se pot forma în urma diferitelor tehnologii de prelucrare a materialelor metalice:

- *macle de turnare*, macle realizate în procesul de solidificare (Figura 5.16a);
- *macle de deformare plastică* sau *macle mecanice* (Figura 5.16 b);
- *macle de recoacere* (Figura 5.16 c) rezultate în urma unor tratamente termice specifice.

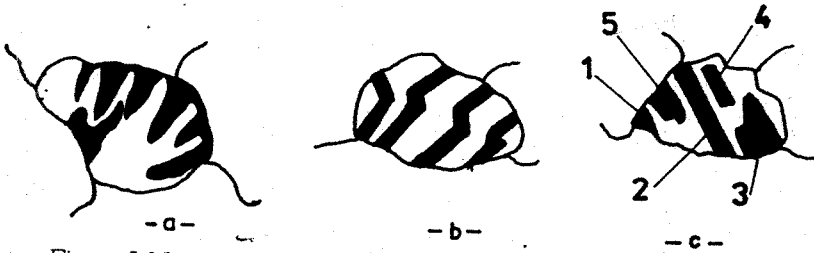


Figura 5.16. Aspecte microscopice ale macelilor:

- a - macelă de solidificare; b - macelă mecanică; c - macelă de recoacere.
 1 - macelă simplă; 2 - bandă de maclare completă; 3 - bandă de maclare parțială; 4 - macelă inclusă; 5 - vârf de macelă.

6. CONSTITUȚIA FIZICO-CHIMICĂ ȘI STRUCTURALĂ A MATERIALELOR METALICE

6.1. METALELE ȘI ALIAJELE CA SISTEME TERMODINAMICE

Sistemul termodinamic reprezintă, o porțiune delimitată din univers în interiorul căruia pot avea loc fenomene însoțite de schimb de substanță sau de energie cu exteriorul. Ele se clasifică în:

- *sisteme închise* care fac schimb de energie (lucru mecanic sau căldură) cu exteriorul, fără a avea loc și schimb de substanță;
- *sisteme deschise*, care fac schimb de substanță și de energie cu exteriorul;
- *sistem izolat*, care nu face nici schimb de substanță, nici de energie (lucru mecanic sau căldură) cu exteriorul.

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.

Un sistem metalic este format din elemente chimice și compuși intermetalici, care în anumite condiții de temperatură și presiune pot reacționa între ei. Elementele chimice și compușii intermetalici reprezintă *componentele sistemului*, ele stând la baza formării tuturor constituenților structurali din aliaje.

După numărul de componente sistemele pot fi: cu un singur component, sau cu mai multe componente (binare, ternare, cuaternare etc.).

Teoretic metalele pure sunt formate dintr-o singură specie de atomi, iar aliajele sunt alcătuite din două sau mai multe specii de atomi care aparțin componentelor sistemului. *Componentul principal* sau de bază dă denumirea aliajului: aliaje feroase, aliaje pe bază de aluminiu, aliaje pe bază de cupru etc. Celelalte componente prezente se numesc *componente secundare* sau elemente de aliere.

Aliajele sunt sisteme obținute prin topire-solidificare, vaporizare-condensare, difuzie sau sinterizare a două sau mai multe componente dintre care cel puțin unul este metal.

Constituentul structural sau metalografic este elementul formativ al structurii microscopice a sistemelor metalice.

Fazele sunt părți omogene ale unui sistem, cu aceleași proprietăți fizice, chimice și structurale, delimitate de restul sistemului prin suprafețe nete, la nivelul cărora proprietățile variază brusc; ele nu pot fi descompuse în părți mai simple prin mijloace fizice.

Din punct de vedere al constituției structurale sistemele pot fi:

– *omogene*, dacă sunt constituite dintr-o singură fază; ele prezintă pe tot domeniul pe care îl ocupă aceeași compoziție, structură și proprietăți care variază continuu de la un punct la altul;

– *eterogene*, dacă sunt formate din două sau mai multe faze separate prin limite la nivelul cărora proprietățile prezintă salturi valorice.

6.2. FACTORI AI STABILITĂȚII TERMODINAMICE A SISTEMELOR DE ALIAJE

Echilibrul termodinamic, în aliaje obținute prin solidificare lentă sau prin transformări în stare solidă desfășurate cu viteze mici de încălzire și răcire, va corespunde valorilor minime ale energiei libere.

Pentru metale și aliaje, considerate practic incompresibile, un criteriu al echilibrului termodinamic este *energia liberă la volum constant F*, numită *energia liberă Helmholtz*:

$$F = E - TS \quad (6.1)$$

unde: E reprezintă energia internă, S – entropia sistemului, iar T – temperatura absolută.

Energia internă a sistemului reprezintă suma tuturor energiilor cinetice și potențiale (de interacțiune) corespunzătoare particulelor constitutive. Dacă un sistem izolat își menține energia internă constantă, pentru un sistem aflat în contact cu mediul înconjurător energia internă se va modifica cu o cantitate dE pe care mediul i-o furnizează sub formă de căldură (dQ), respectiv de lucru mecanic (dL):

$$dE = dQ + dL \quad (6.2)$$

Singură, energia internă nu poate stabili echilibrul într-un sistem, deoarece unele transformări sunt însoțite de creșterea energiei interne a sistemului (de ex: topirea unui metal are loc cu absorbția căldurii latente de solidificare), iar altele se produc cu scăderea energiei interne (de ex: solidificarea este însoțită de cedarea căldurii latente de solidificare). Acțiunea energiei interne este determinată de efectul entropiei, constatându-se că într-un sistem se produc numai acele transformări care conduc la micșorarea energiei sale libere.

Entropia reprezintă o măsură a dezordinii dintr-un sistem și ea poate fi definită prin două relații:

$$S = \int \frac{dQ}{T} \quad - \text{ pentru entropia termică} \quad (6.3)$$

$$S = k_B \ln w \quad - \text{ pentru entropia de configurație} \quad (6.4)$$

în care: k_B este constanta lui Boltzman, iar w – probabilitatea termodinamică de stare a sistemului. Rolul factorului statistic w este determinat de probabilitatea ca sistemul să adopte stări cu distribuții dezordonate ale particulelor – entropia de configurație, sau de distribuții ale energiei cinetice a particulelor – entropia termică.

Pentru diferite tipuri de sisteme vor avea loc transformări de stare specifice. Astfel,

- într-un sistem izolat, pentru micșorarea energiei libere se produc numai transformări care accentuează dezordinea măbind astfel entropia;
- în sistemele deschise, transformările conduc fie la creșterea, fie la scăderea entropiei, importantă fiind însă scăderea energiei libere.

Deoarece un sistem cu energie internă mică are și o entropie redusă, rezultă că factorul care va decide asupra stării de echilibru (stare cu energie liberă minimă) va fi temperatura:

- la temperaturi joase termenul $T \cdot S$ din relația (6.1) este mic indiferent de valoarea entropiei S , deci termenul predominant în stabilirea energiei libere va fi energia internă E ; la aceste temperaturi sistemul va trece spre o stare ordonată cu energie internă minimă chiar dacă acesteia îi corespunde o valoare redusă a entropiei;

- la temperaturi ridicate termenul $T \cdot S$ este foarte mare, pentru stările dezordonate, fapt pentru care sistemul va tinde spre o stare dezordonată.

Acțiunea exercitată de temperatură asupra energiei libere a sistemului va putea fi analizată sub două aspecte:

- influența temperaturii asupra energiei interne, exprimată prin

energia vibrațiilor rețelei cristaline $\int_0^T c_p dT$

$$E = E_0 + \int_0^T c_p dT \quad (6.4)$$

în care: E_0 reprezintă energia internă la 0 K, iar c_p – căldura specifică la presiune constantă

- influența temperaturii asupra entropiei, exprimată prin entropia

termică $\int_0^T \frac{c_p}{T} dT$:

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \quad (6.5)$$

în care: S_0 reprezintă entropia de configurație

Cumulând cele două moduri de influență a temperaturii asupra energiei libere se va obține:

$$F = \left[E_0 + \int_0^T c_p dT \right] - T \left[S_0 + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \right] = E_0 - TS_0 + f(c, T) \quad (6.6)$$

unde: termenul $f(c, T)$ depinde de compoziție prin intermediul căldurii specifice a aliajului.

Din relația (6.6) se constată că trei factori contribuie la stabilirea energiei interne a aliajelor, care vor exercita o acțiune decisivă și asupra constituției fizico-chimice a acestora: factorul electrochimic, factorul geometric și factorul concentrație electronică.

Factorul electrochimic ia în considerare contribuția energiilor de legătură interatomică la energia internă a aliajelor. El poate fi apreciat prin diferența de electronegativitate între componenți care, prin valoarea sa va indica posibilitatea formării de compuși intermetalici și tipul de legătură interatomică a acestora.

Factorul geometric se exprimă prin diferența relativă între diametrele atomice ale componenților aliajului. Contribuția acestui factor la energia internă a aliajelor este dată prin intermediul distorsiunilor elastice ale rețelei cristaline induse de dimensiunile diferite ale atomilor componentelor.

Factorul concentrație electronică este exprimat prin raportul dintre numărul de electroni de valență ai aliajului și numărul de atomi.

Comparativ cu aliajele binare constituția fizico-chimică a aliajelor formate din trei sau mai mulți componenți este mai complexă, dar tipurile de faze care se pot forma și factorii care le influențează rămân aceleași.

O metodă modernă de determinare a constituției fizico-chimice a unui aliaj o reprezintă analiza cu microsonda electronică, în timp ce analiza röntgenostructurală va permite identificarea calitativă și cantitativă a fazelor prezente în structura aliajului.

6.3. NATURA FAZELOR SOLIDE DIN ALIAJE

Din punct de vedere al constituției fizico-chimice un material metalic monofazic este format dintr-o singură specie de atomi, în timp ce materialul polifazic va conține două sau mai multe specii de atomi, corespunzător fiecărei componente.

Diferite modalități de asociere a atomilor vor avea ca rezultat formarea unor constituenți structurali distincți:

- grupări de atomi de aceeași specie vor forma cristale de component pur (metalic sau nemetalic);
- atomi ai elementelor de aliere care se încorporează în rețeaua cristalină a metalului de bază vor forma cristale de soluție solidă;
- combinații de atomi de specii diferite, vor forma cristale de compuși intermetalici.

Există deci trei tipuri de faze în aliaje: componentul pur, soluțiile solide și compușii intermetalici.

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

6.3.1. COMPONENTUL PUR

Componentul pur este format dintr-o singură specie de atomi, de natură metalică (de ex: fierul, cuprul, aluminiul etc.) sau nemetalică (de ex: carbonul elementar sub formă de grafit din fontele cenușii, siliciul din siluminuri etc.). Această fază este rezultatul unei transformări primare (proces de solidificare) sau secundare (descompunerea unei faze solide), în condiția unor viteze de răcire specifice.

Din punctul de vedere al proprietăților fizico-mecanice componentii puri sunt caracterizați printr-o bună conductivitate termică și electrică, prin plasticitate mare și valori reduse ale rezistenței mecanice (duritate, rezistență la curgere și la rupere).

6.3.2. SOLUȚII SOLIDE

Soluțiile solide reprezintă faze cu distribuție statistică, la nivelul aceleiași 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 pe anumite domenii de concentrație, soluțiile solide vor avea caracter *parțial*.

Din punctul de vedere al amplasării atomilor componentelor în rețeaua cristalină a metalului de bază soluțiile solide din aliaje pot fi clasificate în: soluții solide de substituție și soluții solide interstițiale.

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* Figura 6.1.

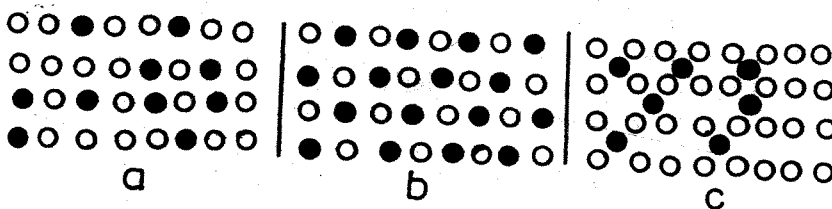


Figura 6.1. Tipuri de soluții solide:
a - de substituție neordonată; b - de substituție ordonată;
c - de interstiție sau pătrundere.

La formarea soluțiilor solide de substituție, solubilitatea în stare solidă depinde de anumite condiții reprezentate prin regulile Hume-Rothery. Ele fac referire la:

a) *Izomorfismul structurilor cristaline* ale metalului de bază și a elementelor de aliere; dacă această condiție nu este îndeplinită, va exista numai o solubilitate limitată. Astfel, cuprul și nichelul, având rețele cristaline CFC vor prezenta o solubilitate totală în stare solidă și vor forma o soluție solidă continuă $\alpha = \text{Cu}(\text{Ni}) = \text{Ni}(\text{Cu})$, în timp ce cuprul și zincul, având structuri cristaline diferite (Cu - CFC, iar Zn - HC) vor avea o solubilitate parțială în stare solidă formând o soluție solidă parțială $\alpha = \text{Cu}(\text{Zn})$.

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 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*. Pentru ca un aliaj să formeze 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 compuşilor intermetalici. Această regulă este cunoscută și sub numele de „efect electrochimic” sau „efect de afinitate chimică”.

d) *Concentrația electronică*. Efectul factorului concentrație electronică sau valență relativă se manifestă prin faptul că metalul monovalent dizolvă în proporții mai mari metalele cu valență superioară decât invers. Astfel, zincul (bivalent) se dizolvă în cupru (monovalent) până la o concentrație de 39%, iar solubilitatea în nichel este nelimitată.

În cazul aliajelor pe bază de Cu, Ag, Au se constată că solubilitatea maximă în soluția solidă primară α nu depășește concentrație electronică

c.e. = 1,4, în timp ce pentru soluțiile solide secundare limita de solubilitate va fi c.e. \approx 1,5.

Dacă atomii elementului dizolvat au dimensiuni mai mici decât atomii dizolvantului, ei pot pătrunde în interstițiile din rețeaua cristalină a metalului de bază, rezultând *soluții solide interstițiale*.

În cazul formării soluțiilor solide interstițiale, dintre cele patru reguli menționate se menține ca importanță numai cea legată de factorul dimensional, fiind astfel necesar ca $d_B \leq 0,59 d_A$.

Pentru aliajele pe bază de fier, 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 au diametre mai mari ($r_N = 0,71 \text{ \AA}$, $r_C = 0,77 \text{ \AA}$, $r_B = 0,98 \text{ \AA}$) comparativ cu dimensiunile interstițiilor în care pătrund (interstiții octaedrice cu dimensiunea $0,52 \text{ \AA}$ pentru Fe_γ și interstiții tetraedrice cu dimensiunea $0,348 \text{ \AA}$ pentru Fe_α). În consecință, solubilitatea în fier a acestor elemente va avea caracter limitat, iar prezența atomilor cu diametre mai mari va distorsiona rețeaua cristalină a dizolvantului.

Dacă în soluțiile solide de substituție corespunzătoare sărurilor ionice se constată o creștere sau o scădere liniară a valorilor parametrilor rețelei cristaline a dizolvantului, după cum atomii elementelor de aliene au diametre mai mari sau mai mici, la soluțiile solide interstițiale va avea loc numai o creștere a dimensiunii interstițiilor rețelei - legea lui Vegard.

În soluțiile solide din aliaje, modificarea parametrilor rețelei cu compoziția chimică prezintă abateri de la variația liniară exprimată de legea Vegard, aceasta având loc după o linie curbă.

La concentrații mici ale elementului dizolvat, distorsiunile elastice ale rețelei cristaline a dizolvantului au caracter local, în timp ce la concentrații mari se produc modificări considerabile ale parametrilor de rețea.

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*, manifestat prin creșterea caracteristicilor de rezistență mecanică și diminuarea plasticității soluției solide. Distorsiunile rețelei cristaline conduc și la modificări importante ale unor proprietăți fizice, de exemplu scăderea conductivității electrice a metalului solvent chiar la concentrații foarte reduse ale elementelor dizolvate.

6.3.3. COMPUȘI INTERMETALICI

Compușii intermetalici sau compuşii definiți 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.

Din punctul de vedere al respectării legilor valenței se poate constata că în cazul compuşilor intermetalici, aceasta se respectă foarte rar, raporturile între valențele componentelor fiind adeseori complexe (de ex: compuşii: $FeZn_7$; Na_3Si_{136} ; $Mo_{31}Cr_{18}Co_{51}$) și variabile (de ex: Cu_5Sn_8 ; $Cu_{31}Sn_8$; Cu_3Sn etc.).

Referitor la domeniul lor de existență, unii compuşii sunt caracterizați printr-o compoziție fixă (ex: $NiAl_3$), iar alții pot exista pe un domeniu de concentrații (mai îngust – ex: Ni_2Al_3 și Ni_3Al , sau mai larg – ex: $NiAl$). În acest de al doilea caz se formează *soluții solide secundare* care păstrează rețeaua cristalină și proprietățile compusului.

Compușii intermetalici de compoziție fixă și soluțiile solide secundare reprezintă *faze intermediare* în sistemele de aliaje deoarece ele se situează între soluțiile solide terminale $A(B)$ și $B(A)$ formate între componentele aliajului, *Figura 6.2*.

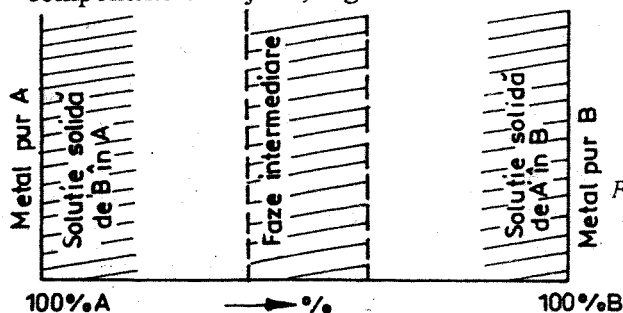


Figura 6.2. Faze intermediare în sistemele de aliaje

Unii compuşii intermetalici sunt extrem de stabili (de exemplu $NiAl$), având puncte de topire mult mai înalte decât ale metalelor componente; acești compuşii se topesc în mod congruent (sunt stabili până la temperatura de topire când trec direct în faza lichidă). Alți compuşii 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.

Luând în considerare rolul determinant al fiecărui factor asupra energiei libere a aliajelor, compușii intermetalici se clasifică în trei categorii: compuși electrochimici, compuși de tip geometric și compuși electronici, Tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Clasificarea fazelor intermediare

compuși electrochimici	<ul style="list-style-type: none"> • compuși cu structura NaCl • compuși cu structura CaF₂ • compuși cu structura ZnS • compuși cu structura NiAs
compuși de tip geometric	<ul style="list-style-type: none"> • faze Laves: cu structura MgCu₂, MgZn₂, MgNi₂ • faze sigma (σ) • faze de pătrundere (compuși interstitali)
compuși electronici	<ul style="list-style-type: none"> • c.e. = 3/2: faze β, faze μ, faze ξ • c.e. = 21/13: faze γ, • c.e. = 7/4: faze ϵ,

a) *Compușii electrochimici sau semimetalici* au ca principal criteriu de formare afinitatea electrochimică a componentelor; ei sunt compuși de valență normală, cu legătură interatomică ionică sau covalentă și având temperaturi de topire ridicate. 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 diferite:

- *compuși ionici de tip AB cu structura clorurii de sodiu (NaCl) sau clorurii de cesiu (CsCl)*, de ex: MgSe; CaSe; SnSe; PbSe; CaTe; SrTe; BaTe; SnTe; PbTe;

- *compuși ionici de tip AB₂ cu structura florurii de calciu (CaF₂)*, de ex: PtAl₂; PtCa₂; PtSn₂; AuIn₂ etc.;

- *compuși cu structura sulfurii de zinc (ZnS - blenda)*, de ex: BeS; ZnS; CdS; HgS; BeSe; ZnSe; CdSe; BeTe; ZnTe; CdTe; GaP; InP; AlAs; InAs; GaAs; AlSb; GaSb; InSb; AlN; GaN; InN;

- *compuși cu structura AB specifică arsenurii de nichel (NiAs)* de ex: CrS; FeS; NiS; CrSe; FeSe; NiSe; CrTe; FeTe; CoTe; NiTe; CrSb; NiSb; FeSb; CoSb; NiAs; FeSn; CuSn etc.; compuși cu structura A₂B de ex: Ni₂In; Cu₂In; Ni₂Ge; Mn₂Sn și *compuși cu structura AB₂* de ex: CoTe₂; NiTe₂.

Unii dintre acești compuși electrochimici prezintă proprietăți semiconductoare, magnetice, supraconductoare etc.

b) *Compușii de tip geometric* sunt compuși ai căror criteriu predominant de formare îl constituie raportul dintre dimensiunile atomilor

compenți. 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 *compuşilor de substituție* sau al *fazelor Laves* și *sigma* (σ).

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 ; VC ; ZrH_2 . Aceste faze de întrepătrundere sunt în general foarte stabile, au refractaritate bună și prezintă durități 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 izomorfe cu compușii de tip $MgCu_2$ (cubică), $MgZn_2$ (hexagonală), respectiv $MgNi_2$. Geometria rețelelor cristaline a fazelor Laves este determinată de raportul între razele atomice care este cuprins între $1,17 \leq r_A/r_B \leq 1,29$, valoarea optimă fiind $r_A/r_B = 1,225$.

Fazele sigma (σ) 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 CVC, respectiv CFC.

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:

- *faze β* (compuși isostructurali cu faza β din alame) având $n_e/n_a = 3/2 = 1,5$, cu rețea cristalină CVC, de ex: $CuZn$; $AgCd$; $CuBe$; Cu_3Al etc.;

- faze γ (compuși isostructurali cu faza γ din alame) având $n_e/n_a = 21/13 = 1,62$, cu rețea cristalină cubică complexă cu 52 atomi pe celulă, de ex: Cu_5Zn_8 ; $\text{Mn}_5\text{Zn}_{21}$; $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ etc.;

- faze ε (compuși isostructurali cu faza ε din alame) având $n_e/n_a = 7/4 = 1,75$, cu rețea cristalină hexagonal compactă, de ex: CuZn_3 ; Ag_5Al_3 ; Au_3Sn etc.

Legătura interatomică specifică compușilor electronici are caracter metalic. Rețelele cristaline ale fazelor β și ε le asigură proprietăți metalice (maleabilitate și conductibilitate electrică), în timp ce faza γ va fi dură și fragilă.

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

6.4. CONSTITUENȚI STRUCTURALI SAU METALOGRAFICI

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

Constituenții structurali pot fi monofazici sau polifazici (amestecuri mecanice).

Constituenții metalografici monofazici sunt reprezentați prin componenți puri (metalici și nemetalici) soluții solide și compuși intermetalici, în timp ce *constituenții polifazici* sunt reprezentați prin *amestecurile mecanice primare* (de tip eutectic) sau *secundare* (de tip eutectoid).

În cazul metalului pur și al soluțiilor solide omogene dacă atacul cu reactivi este de scurtă durată apar numai limitele dintre cristalite *Figura 6.3.a.*, în timp ce la un atac prelungit cristalitele se vor colora diferit. Pentru soluțiile solide neomogene se evidențiază aspectul microscopic dendritic *Figura 6.3.b.*

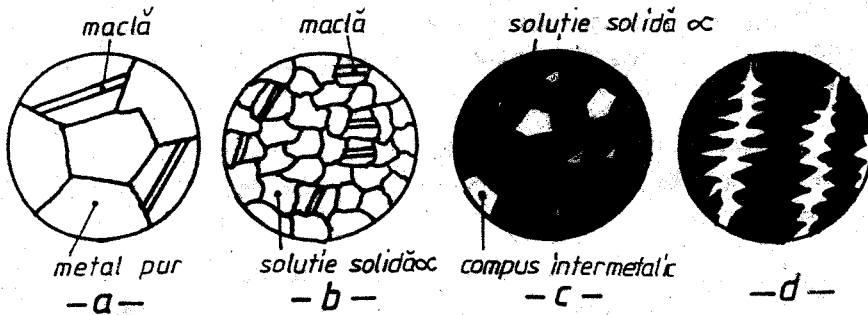


Figura 6.3. Aspectul microscopic al structurii constituenților monofazici:
a-metal pur, *b*-soluție solidă omogenă, *c*-compuși intermetalici; *d*-soluție solidă neomogenă:

Amestecurile mecanice reprezintă constituenți polifazici formați prin agregarea simultană a două sau mai multe faze de natură diferită. Fazele dintr-un amestec mecanic se formează simultan, la temperatură constantă și cea mai scăzută, fie din soluție lichidă caz în care amestecul mecanic are caracter primar și se numește *eutectic*, fie din soluție solidă caz în care el are caracter secundar și se numește *eutectoid*. În general aspectul microscopic al amestecurilor mecanice este lamelar sau globular Figura 6.4.

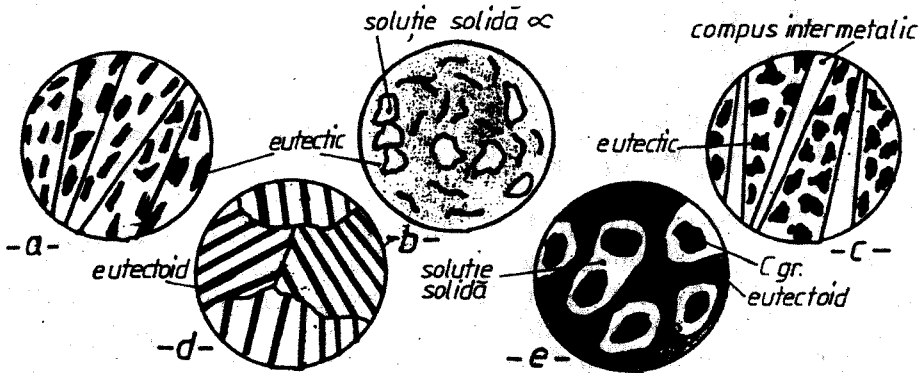


Figura 6.4. Aspectul microscopic al unor structuri metalografice complexe:
a - amestec mecanic primar; *b* - amestec mecanic primar și soluție solidă α ;
c - amestec mecanic primar și compus intermetalic; *d* - amestec mecanic secundar; *e* - amestec mecanic secundar, soluție solidă α și component pur nemetalic.

7. DIFUZIA ÎN SISTEMELE METALICE

Difuzia reprezintă procesul de transfer atomic sau molecular, activat termic, care va determina cinetica unui mare număr de transformări de faze în sistemele metalice. Fenomenul de difuzie nu este realizat prin deplasarea atomilor individuali dintr-o poziție de echilibru în alta vecină sub acțiunea energiei termice, ci ca urmare a stabilirii unui flux de atomi care are tendința de egalizare a gradientului de concentrație existent între regiunile vecine din interiorul materialului.

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*. 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*.

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.

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 macroscopic realizat la nivelul rețelei cristaline 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 mari ale 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 poziții în nodurile rețelei, sunt posibile următoarele mecanisme pentru difuzie și autodifuzie, *Figura 7.1*:

– *difuzia prin intermediul vacanțelor*; ea 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 ce va putea fi ocupată de un alt atom și așa mai departe, *Figura 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, *Figura 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, *Figura 7.1 c*;

– *schimbarea reciprocă a locurilor* între doi sau mai mulți atomi vecini, realizând permutări ciclice între aceștia, *Figura 7.1 d*.

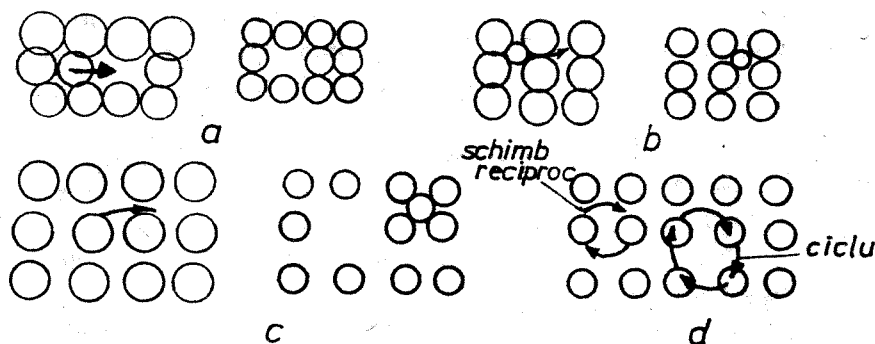


Figura 7.1. Mecanisme ale difuziei:

a – difuzia prin vacanțe; *b* – difuzia prin internoduri; *c* – difuzia prin atomi interstițiali; *d* – difuzia prin schimbarea reciprocă de locuri.

Din punct de vedere energetic cea mai convenabilă este difuzia prin vacanțe, celelalte mecanisme necesitând un consum mai mare de energie.

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.

Producerea difuziei și autodifuziei este determinată de agitația termică și fluctuațiile termice, ultimele 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, *Figura 7.2.*

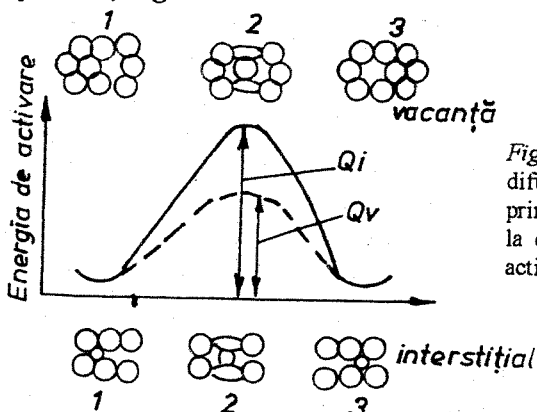


Figura 7.2. Variația energiei interne la difuzia prin noduri vacante și la difuzia prin interstițiali: Q_v - energia de activare la difuzia prin vacanțe; Q_i - energia de activare la difuzia prin interstițiali.

În ceea ce privește variația energiei potențiale a 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.

Frecvența salturilor de trecere dintr-o poziție de echilibru în alta depinde de condițiile 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:

$$f = k \cdot p_v \cdot p_i \tag{7.1}$$

în care:

$$p_i = k \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U_m}{RT}\right) \quad p_v = k' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U_f}{RT}\right) \tag{7.2}$$

unde: ΔU_m reprezintă variația energiei interne la mișcarea unei vacanțe, ΔU_f este variația energiei interne la formarea unei vacanțe, iar k și k' - constante

Frecvența salturilor, la difuzia prin vacanțe, va depinde de temperatură, astfel:

$$f(T) = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta U_m + \Delta U_f}{RT}\right) = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta U_a}{RT}\right) \quad (7.3)$$

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, dependența de temperatură a vitezei de difuzie va fi determinată de variația cu temperatura a numărului și a mobilității vacanțelor:

- în domeniul temperaturilor joase, difuzia este redusă și puțin afectată de temperatură datorită numărului relativ mic de vacanțe precum și influenței reduse a temperaturii asupra concentrației de vacanțe;

- la temperaturi înalte desfășurarea procesului de difuzie este caracterizat prin micșorarea energiei de activare a mișcării vacanțelor datorită dilatării termice a rețelei cristaline.

În cazul difuziei prin interstițiali, pozițiile de difuzie sunt deja stabilite, ele fiind reprezentate prin interstițiile existente la nivelul rețelei. 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, fapt pentru care contribuția interstițialelor 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, care influențează numeroase proprietăți ale materialelor.

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 (a) egală cu o distanță interatomică, într-un corp prismatic format dintr-o soluție solidă interstitală (având o temperatură constantă și lipsită de tensiuni interne), în care concentrația atomilor de specie B ai dizolvatului scade de la stânga la

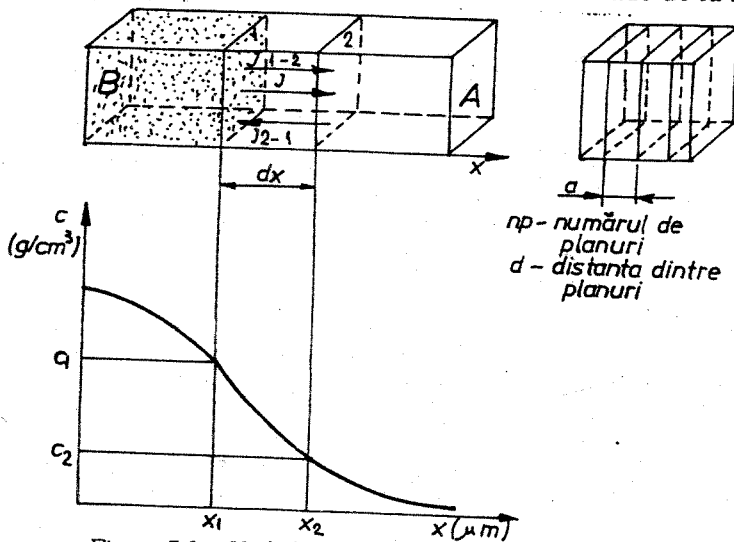


Figura 7.3. Variația pe direcția x a concentrației atomilor de specie B , într-un aliaj binar $A-B$.

dreapta, Figura 7.3.

Datorită tendinței de egalizare a conținutului în component B , în aliaj se formează un flux de atomi de specie B de la stânga la dreapta pe axa Ox . 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 planuri (egal cu numărul atomilor care străbat în unitatea de timp o suprafață unitară perpendiculară pe direcția x), prima lege a difuziei va avea expresia:

$$J = -f' \cdot a^2 \frac{dc}{dx} = -D_x \frac{dc}{dx} \quad (7.4)$$

în care D este coeficientul de difuzie, pe direcția considerată, al atomilor componentului B , 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:

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} + \frac{dc}{dy} + \frac{dc}{dz} \right) = -D \cdot \nabla c \quad (7.5)$$

în care ∇c este gradientul de concentrație, iar ∇ este operatorul Hamilton.

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:

$$D = \beta \cdot \nu \cdot a^2 e^{-\frac{Q_a}{RT}} = D_0 e^{-\frac{Q_a}{RT}} \quad (7.6)$$

în care ν (T) este frecvența de salt; a – mărimea unui salt; Q_a – energia de activare; R – constanta universală a gazelor; T – temperatura, D_0 – factor 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

Cuplul de difuzie	D_0 [$10^{-4} m^2/s$]	Q_a [kJ/mol]	Tipul difuziei
C în Fe_α (CVC)	$2,0 \cdot 10^{-2}$	7,6	prin interstițiali
C în Fe_γ (CFC)	$7,0 \cdot 10^{-2}$	141,5	prin interstițiali
N în Fe_α (CVC)	$6,6 \cdot 10^{-3}$	77	prin interstițiali
N în Fe_γ (CFC)	$1,9 \cdot 10^{-2}$	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 existența gradientului de concentrație a unui element.

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:

$$m = D_x \frac{dc}{dx} \quad (7.7)$$

respectiv,

$$m = -D \cdot \nabla c \quad (7.8)$$

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 particulelor care difuzează. Dacă sistemul este afectat de prezența unui gradient de temperatură, atomii „dizolvatului” 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.

Pentru toate aceste condiții, prima lege a lui Fick se poate exprima sub forma:

$$J = D_x \frac{dc}{dx} + v \cdot c \quad (7.9)$$

în care termenul ($v \cdot c$) indică dependența de viteza de transport și de concentrație; la rândul său viteza de transport este proporțională cu forța exterioară aplicată, corespunzător relației:

$$v = p \cdot F \quad (7.10)$$

unde p este un coeficient de mobilitate care poate fi determinat din ecuația:

$$p = \frac{D}{k_B \cdot T} \quad (7.11)$$

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 ale fluxului de difuzie care devine astfel nestaționar.

Viteza de acumulare a constituentului difuzant, într-un element de volum a materialului, este dată de diferența dintre fluxul incident și cel rezultat, raportată la unitatea de timp. Considerând cele două plane paralele, aflate la distanța dx , *Figura 7.3*, și având fiecare suprafața egală cu unitatea, fluxul care traversează primul plan este exprimat prin relația:

$$J_1 = D_x \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (7.12)$$

iar cel care traversează al doilea plan, prin relația:

$$J_2 = J_1 + \frac{dJ_1}{dx} = D_x \left(\frac{dc}{dx} \right) + \frac{d}{dx} \left(D_x \frac{dc}{dx} \right) \quad (7.13)$$

În aceste condiții, diferența între cele două fluxuri ($J_2 - J_1$), corespunzătoare axei Ox , va fi dată de relația:

$$\frac{dJ}{dx} = \frac{d}{dx} \left(D_x \frac{dc}{dx} \right) \quad (7.14)$$

Raportul dJ/dx este egal cu viteza de variație în timp a concentrației, considerată cu semn opus, adică $\left(-\frac{dc}{dt} \right)$. În acest mod, se poate scrie:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{d}{dx} \left(D_x \frac{dc}{dx} \right) \quad (7.15)$$

În cazul în care valoarea coeficientului de difuzie nu depinde de concentrație se obține a doua lege a lui Fick, care pentru difuzia unidirecțională este exprimată prin relația:

$$\frac{dc}{dt} = D_x \frac{d^2c}{dx^2} \quad (7.16)$$

în care concentrația $c = c(x, t)$ depinde de timpul t și de adâncimea de difuzie x . Pentru cazul difuziei tridimensionale va corespunde relația:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D_x \frac{dc}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(D_y \frac{dc}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(D_z \frac{dc}{dz} \right). \quad (7.17)$$

Dacă mediul de difuzie este izotrop atunci $D_x=D_y=D_z=D$, iar ecuația (7.17) devine:

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dx^2} + \frac{d^2c}{dy^2} + \frac{d^2c}{dz^2} \right) = D \cdot \Delta c \quad (7.18)$$

în care Δ este operatorul Laplace.

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 pentru 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.

Starea staționară se caracterizează prin $dc/dt = 0$, ceea ce pentru difuzia pe axa Ox revine la forma:

$$\frac{d^2c}{dx^2} = 0 \text{ sau } \frac{dc}{dx} = \text{const.} \quad (7.19)$$

unde x este distanța de la suprafața plăcii. Soluția ecuației (7.19.) este:

$$c = Ax + B. \quad (7.20)$$

Aplicându-se condițiile la limită pentru:

- pentru $x = 0, c = c_0$;
- pentru $x = l, c = c_l$,

se obține $B = c_0$ și $c_l = A \cdot l + c_0$, de unde $A = \frac{c_l - c_0}{l}$ și

$l(c - c_0) = x(c_l - c_0)$, deci:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_l - c_0}{l} \quad (7.21)$$

Înlocuindu-se (7.21) în (7.4), se obține relația:

$$J = D_x \frac{c_l - c_0}{l} = D_x \frac{\Delta c}{l} \quad (7.22)$$

Difuzia în regim nestaționar. O aplicație importantă a ecuațiilor difuziei este legată de procesele care au loc la tratamentele termochimice

de carburare 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 de concentrație $c_s > c_0$ (c_s reprezintă concentrația carbonului la suprafața piesei). 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 (7.15) ce descrie legea a doua a lui Fick:

$$c_x = c_0 + (c_s - c_0) \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy \right), \quad (7.23)$$

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 $\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$, care poate fi calculată în funcție de y , Tabelul 7.2.

Tabelul 7.2. 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

Reordonând termenii din ecuația (7.23) se obține o altă formă a acestei soluții:

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

sau

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

(7.24)

a cărei reprezentare grafică este dată în *Figura 7.4*.

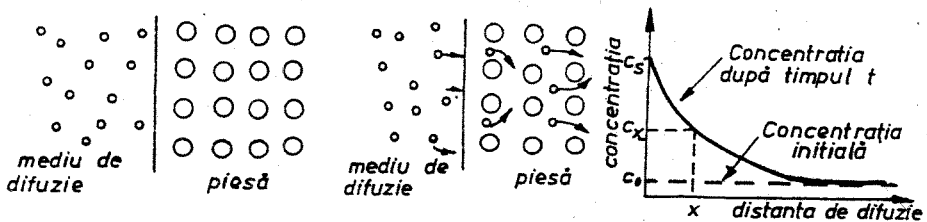


Figura 7.4. Difuzia atomilor în stratul exterior al materialelor metalice și variația concentrației acestora la nivelul stratului superficial.

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 chimică în benzi orientate în direcția deformării plastice, *Figura 7.5*, concentrația elementelor de aliere variază periodic pe direcția Ox 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:

$$c(x) = c_0 + c_m \cdot \cos \frac{\pi \cdot x}{l} \quad (7.25)$$

în care l este distanța dintre două zone: una de concentrație maximă și alta de concentrație minimă în elemente de aliere.

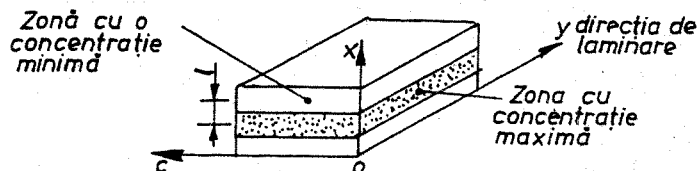


Figura 7.5. Variația concentrației elementelor de aliere pe secțiunea transversală a unui material metalic laminat.

În acest caz, considerându-se coeficientul de difuzie constant, soluția ecuației care descrie legea a doua a difuziei este de forma:

$$c(x, t) = c_0 + c_m \cdot \cos \frac{\pi x}{l} \cdot \exp \left(-\frac{\pi^2 D t}{l^2} \right) \quad (7.26)$$

Printr-o reordonare a termenilor din relația (7.26) se constată că concentrația c tinde spre valoarea medie c_0 , după o ecuație de forma:

$$c - c_0 = f(e^{-t/\tau}) \quad (7.27)$$

în care $(c - c_0)$ reprezintă omogenizarea concentrației de la valoarea locală c la valoarea medie c_0 , care devine nulă ($c - c_0 = 0$) când omogenizarea este completă; t - durata de difuzie și τ - timpul de omogenizare dat de relația:

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 \cdot D} \quad (7.28)$$

Se observă că micșorarea duratei de difuzie este posibilă prin micșorarea timpului de omogenizare 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 dimensiunii grăunților direct din cristalizare primară (solidificare) sau printr-o deformare plastică aplicată 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), Figura 7.6 a, se constată că după un interval de

la timp t are loc modificarea concentrației componentelor (a nichelului în aur și a aurului în nichel) prin procesul de difuziune reciprocă, *Figura 7.6 b*.

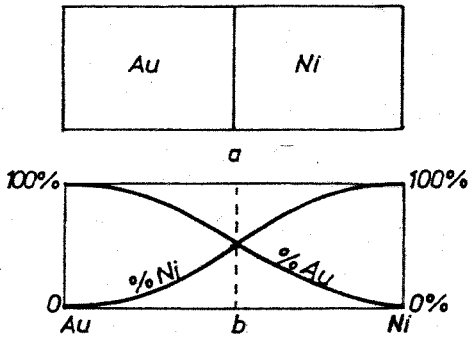


Figura 7.6. Cuplul de difuzie format din nichel și aur:
 a – cuplul de difuzie; b – curbele de difuzie reciprocă.

În acest caz, difuzia însoțită de transport de substanță va produce deplasarea planelor rețelei cristaline și deci a poziției inițiale a interfeței dintre componentele cuplului de difuziune, prin *efectul Kirkendall*. Efectul Kirkendall, a fost descoperit în 1947 pe un cuplu de difuzie alama α - cupru, a fost observat și în studiul difuziei la alte sisteme binare: Cu-Ni, Cu-Au, Ag-Au, Ni-Au, Al-Cu, Al-Au, Fe-Ni etc.

În cazul cuplului Ni-Au considerat, care a fost supus unui tratament termic, poziția inițială 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, *Figura 7.7 a, b, c*, constituie dovada unui coeficient de difuzie al nichelului mai mare decât cel al aurului, $D_{Ni} > D_{Au}$.

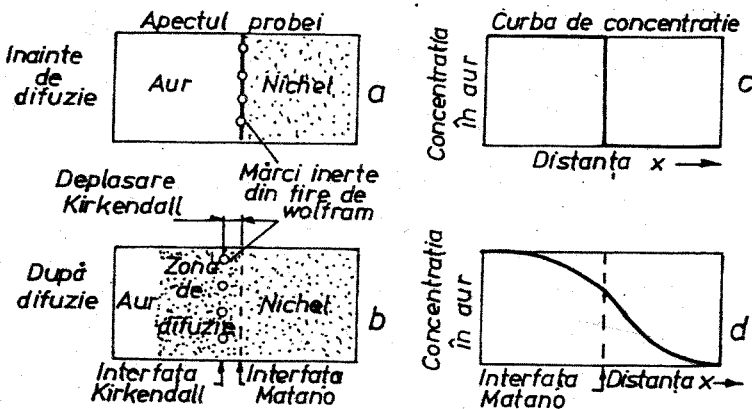


Figura 7.7. Efectul Kirkendall:
 a – cuplul Ni-Au înainte de difuzie; b – cuplul Ni-Au după difuzie;
 c – concentrația în aur înainte de difuzie; d – concentrația în aur după difuzie.

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 *interfața Kirkendall*, care în poziția ei inițială definește *interfața Matano*.

O caracterizare a efectului Kirkendall implică cunoașterea atât a coeficientului de difuzie reciprocă D_{AB} cât și a vitezei v de deplasare a planelor atomice ale rețelei cristaline în zona difuziei.

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. În acest mod, la studiul difuziei în soluțiile solide de substituție, se va putea introduce *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:

$$D_{AB} = X_A \cdot D_A + X_B \cdot D_B, \quad (7.29)$$

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 ce urmează a fi calculați.

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 fiind reprezentată prin gradientul de concentrație. Spre deosebire de acest caz general, există aliaje la care forțele de atracție dintre atomii de aceeași specie sunt mai mari decât forțele de atracție dintre atomii de specii diferite, constatându-se că atunci când temperatura este relativ înaltă, atomii dizolvați vor difuza în sens invers gradientului de concentrație; acest tip de difuzie se numește *difuzie negativă* și ea 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 dizolvantului, natura elementului de difuzie, concentrația elementului difuzant, temperatura, tipul mecanismului de difuzie, deformațiile rețelei cristaline etc.

Influența structurii cristaline a dizolvantului. 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_{carbon} , [cm ² /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:

$$D = (0,07 + 0,06\%C) e^{-\frac{32000}{R \cdot T}} \quad (7.30)$$

Influența temperaturii. Coeficientul de difuzie este o măsură a mobilității atomilor și el este direct proporțional cu frecvența de salt $f(t)$, deci prin analogie cu ecuația (7.3) se va putea considera că:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad (7.31)$$

Influența mecanismului de difuzie. Difuzia în metale poate să se producă prin trei mecanisme: *difuzie superficială*, *difuzie intergranulară* și *difuzie în volumul grăuntelui*, Figura 7.8.

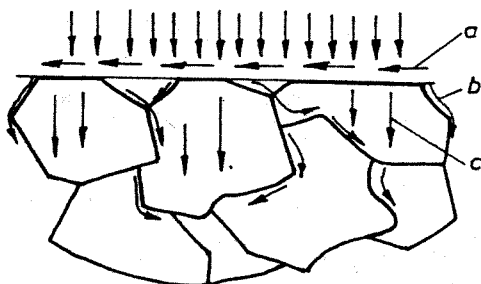


Figura 7.8. Direcții ale fluxului de difuzie în metale:
 a - difuzie la suprafața metalelor;
 b - difuzie intergranulară;
 c - difuzie în volumul grăuntelui.

Fiecare mecanism este caracterizat prin coeficient propriu de difuzie (D_s , D_i , și D_v) și energie de activare specifică: (Q_s , Q_i , și Q_v). Cercetările au arătat că între aceste mărimi există următoarele inegalități:

$$Q_v > Q_i > Q_s \quad \text{și} \quad D_v < D_i < D_s \quad (7.32)$$

La temperaturi foarte joase este preponderentă difuzia superficială, în timp ce la temperaturi foarte înalte difuzia are caracter volumic (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 Figura 7.9.

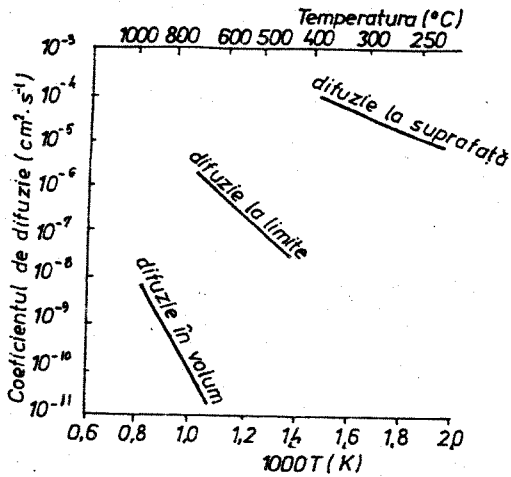


Figura 7.9. Variația cu temperatura a coeficientului de difuzie pentru diferite mecanisme de difuzie:

Influența deformațiilor rețelei cristaline. Tensiunile interne și în special deformațiile rețelei cristaline influențează în mod substanțial procesul de difuzie, constatându-se că acesta va fi mai rapid în metalele ecruisate. În cazul unei stări de tensiuni neomogene, atomii cu raze mai mari tind să se deplaseze în zonele sollicitate la întindere, iar atomii cu raze mai mici în zonele comprimate.

8. ECHILIBRUL TERMODINAMIC AL SISTEMELOR DE ALIAJE

8.1. NOȚIUNI PRIVIND DIAGrameLE DE ECHILIBRU TERMODINAMIC

Un aliaj este un material cu caracter metalic rezultat prin combinarea a două sau mai multor metale, eventual și a unor nemetale. Această noțiune 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 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 intermetalici, amestecuri mecanice, care reprezintă constituenții structurali sau fazele aliajului. Un aliaj este format din una sau mai multe faze. Faza reprezintă o parte a sistemului în care constituția structurală (natura și concentrația constituenților prezenți) și organizarea atomică (amorfă, structură cristalină) sunt bine determinate. Fazele sistemului sunt separate între ele prin interfețe.

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

Intrucât la încălzirea și răcirea aliajelor presiunea rămâne constantă, pentru trasarea diagramei de echilibru fazic este necesar un număr n de axe de coordonate egal cu numărul n de componente ale sistemului, dintre care 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 sistemul monocomponent 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 simplificite ale diagramelor de echilibru fazic.

Pentru trasarea diagramei de echilibru termodinamic a sistemelor monocomponente se poate lua în considerare ca parametru variabil și presiunea, obținându-se astfel o diagramă generică $P-T$ (P -presiunea și T -temperatura), *Figura 8.1*, pentru ca în *Figura 8.2* să fie prezentată diagrama $P-T$ a fierului pur.

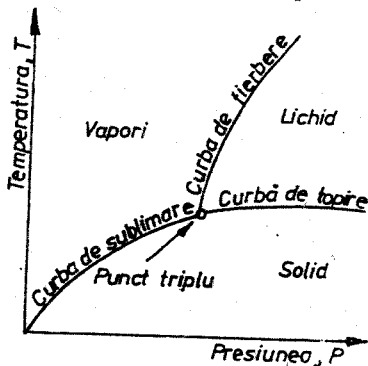


Figura 8.1. Diagrama $P-T$ a unui sistem monocomponent.

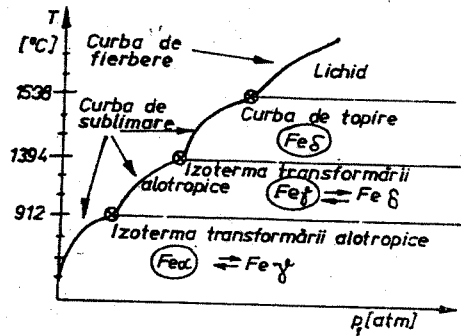


Figura 8.2. Diagrama $P-T$ a fierului pur.

În diagramele presiune-temperatură-concentrație, $P-T-X$ (X - fracția molară a uneia din componente), se pot efectua secțiuni izobare, izoterme și izocomponente. Pentru majoritatea materialelor metalice, presiunea este egală cu cea atmosferică ($P = 1 \text{ atm}$), iar diagramele de echilibru vor reprezenta secțiuni izobare prin diagramele $P-T-X$. În cazul unui sistem monocomponent, diagrama constă dintr-o singură axă, axa temperaturilor, pe care se reprezintă *punctele critice* (valorile termice) la care au loc transformări polimorfice, magnetice, schimbarea stării de agregare etc., *Figura 8.3*.

Diagrama de echilibru a sistemelor binare se reprezintă într-un sistem de axe de coordonate în care: ordonata este axa temperaturilor, iar abscisa este axa de variație a concentrației aliajului în componentele: A și B . Într-o astfel de diagramă, *Figura 8.4*, starea unui aliaj se reprezintă printr-un punct M aflat la intersecția dintre orizontala temperaturii și verticala concentrației.

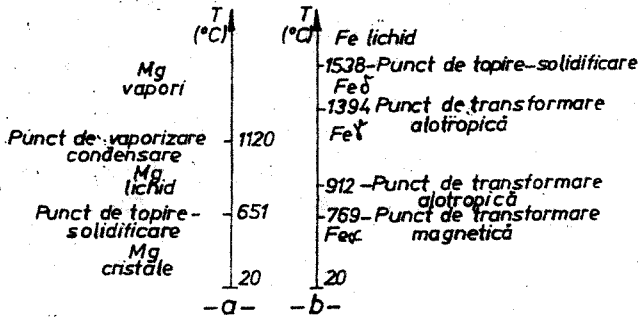


Figura 8.3. Diagrama de echilibru a unui sistem monocomponent
a-Mg, b-Fe.

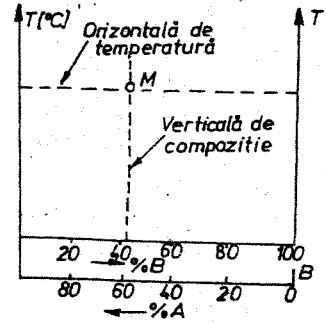


Figura 8.4. Reprezentarea stării de echilibru la un sistem binar de aliaje.

Pe o diagramă de echilibru sunt trasate curbe care indică *transformări primare* (topirea și solidificarea) reprezentate prin liniile lichidus și solidus, izoterme care fac referire la *transformări invariante*, și curbe care indică *transformări secundare* (transformări polimorfe, variația solubilității în stare solidă cu concentrația etc.).

Linia lichidus reprezintă locul geometric al 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 stare lichidă, iar între liniile lichidus și solidus coexistă fazele lichidă și solidă.

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

8.2. LEGEA FAZELOR

Un sistem de aliaje își poate menține starea de echilibru, caracterizată printr-o valoare minimă a energiei libere, atât timp cât o serie de factori fizici rămân constanți sau variază numai între anumite limite.

Factorii fizici care, prin variația lor produc reacții și transformări în interiorul sistemelor se numesc *factori de echilibru*, ei fiind reprezentați prin: temperatura, presiunea și concentrație chimică.

Numărul factorilor de echilibru care se pot modifica fără a afecta echilibrul sistemului (fără a modifica numărul de faze existente în sistem) reprezintă *varianța sistemului* sau numărul gradelor de libertate ale sistemului.

Legătura dintre varianța V , a sistemului, numărul componentelor n , numărul maxim de faze f și factorii de echilibru p este dată de *legea fazelor*, stabilită de J.W. Gibbs (în 1875) conform căreia:

$$V = n - f + p, \quad (8.1)$$

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

Deoarece majoritatea proceselor metalurgice au loc la presiune constantă, numărul factorilor de echilibru este unu ($p = 1$), iar legea fazelor pentru sistemele de aliaje devine:

$$V = n - f + 1. \quad (8.2)$$

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 maximum două faze în echilibru, situație în care varianța este nulă ($V = 1 + 1 - 2 = 0$); sistemele de aliaje binare au maximum trei faze în echilibru, ($V = 2 + 1 - 3 = 0$) când sistemul devine invariant etc.

Când într-un sistem binar există, două faze în echilibru, sistemul este univariant, iar când prezintă o singură fază, sistemul este bivariant, putându-se deci modifica între anumite limite, atât temperatura cât și concentrația, fără a fi afectat echilibrul termodinamic.

8.3. CLASIFICAREA DIAGRAMELOR DE ECHILIBRU

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

A₁ – 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;

A₂ – 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 a componentelor; în stare lichidă acestea se separă după greutatea specifică în straturi suprapuse. Acest caz se întâlnește foarte rar, când componentele 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

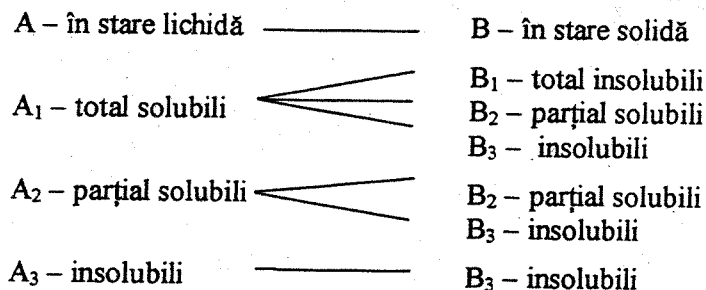
Pentru cazul în care componentele sunt solubile nelimitat în stare lichidă (*A₁*), se disting următoarele cazuri privind solubilitatea în stare solidă:

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: Fe-C; Cu-Zn; Cu-Sn; Al-Si etc;

B₃ – diagrame ale sistemelor cu insolubilitate 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 a energiei libere a fazelor lichide și solide, sau pe cale experimentală folosindu-se diferite metode fizice precum: analiza termică, dilatometrică, röntgenografică etc.

8.4. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE

8.4.1. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU SOLUBILITATE TOTALĂ A COMPONENTELOR ÎN STARE LICHIDĂ ȘI SOLIDĂ

Construirea acestei diagrame de echilibru prin metoda analizei termice necesită trasarea curbelor de încălzire sau de răcire a componentelor A , B și a unui număr n de aliaje cu diverse concentrații, determinându-se pe acestea punctele critice de început (a_1, a_2, \dots, a_n) și de sfârșit de transformare (b_1, b_2, \dots, b_n). În cazul procesului de solidificare, prin translarea punctelor critice de pe curbele de răcire într-un plan alăturat în coordonate temperatură-concentrație și prin unirea punctelor cu aceeași semnificație, se obțin curbele lichidus și solidus, *Figura 8.5*. În intervalul termic dintre aceste curbe va avea loc solidificarea (topirea) aliajelor.

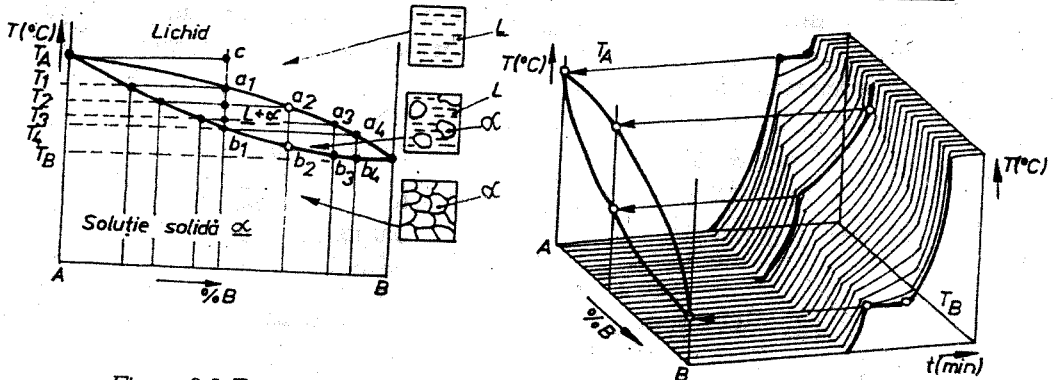


Figura 8.5. Trasarea diagramelor de echilibru prin metoda analizei termice.

Conform legii fazelor, în domeniile monofazice (L sau α) aliajele sunt bivariante $V = 2 - 1 + 1 = 2$, iar în intervalul de solidificare (bifazic), ele 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.

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, Figura 8.6 a, b, c.

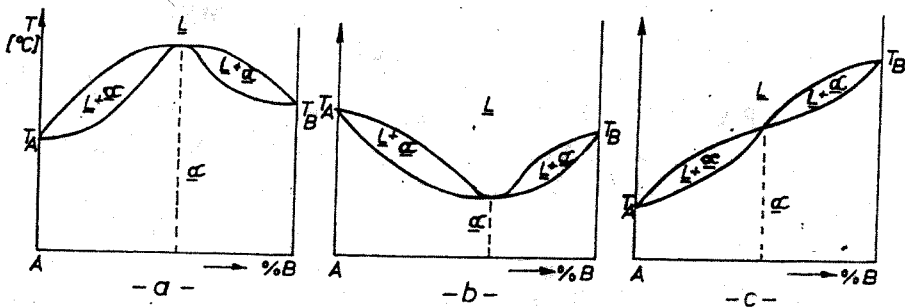


Figura 8.6. Forme particulare ale diagramei de echilibru a sistemelor binare cu solubilitate totală în stare solidă și lichidă:

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 la care transformarea primară are loc într-un interval de temperatură.

Diagrame cu punct de minim prezintă aliajele 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 intermetalici: Co-Ge; Au-Mn; Al-Ni; Al-Cu etc.

8.4.1.1. Regula pârghiei; aplicarea ei la sistemele cu solubilitate totală în stare lichidă și solidă

Regula pârghiei sau regula orizontalei (regula segmentelor inverse) permite determinarea cantităților de faze existente la o anumită temperatură, în domeniile bifazice ale diagramelor de echilibru.

În timpul solidificării, pe măsura coborârii 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. Domeniul bifazic al sistemelor binare A_1-B_1 este reprezentat de intervalul de solidificare dintre curba lichidus și curba solidus.

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 8.7, cantitatea de soluție solidă existentă la temperatura respectivă este Q_S , iar cantitatea de lichid este Q_L ($Q_S + Q_L = 100$).

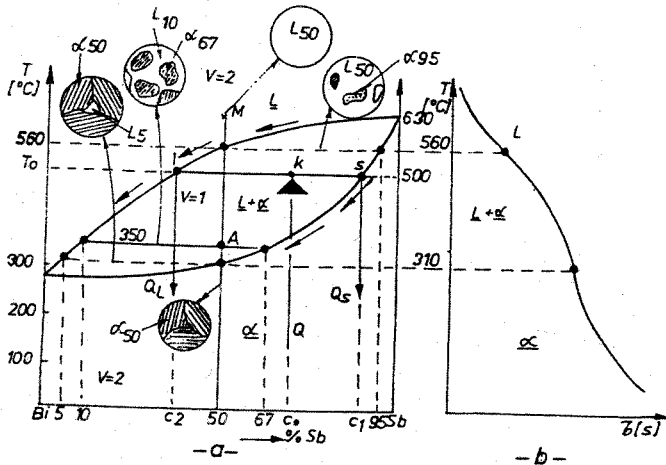


Figura 8.7. Aplicarea regulii pârghiei la sistemele binare cu solubilitate totală în stare lichidă și solidă a componentelor :

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 :

$$Q_S \cdot c_1 + Q_L \cdot c_2 = Q \cdot c_0, \quad (8.3)$$

dar $Q_S + Q_L = Q$, deci:

$$Q_S \cdot c_1 + Q_L \cdot c_2 = (Q_S + Q_L) \cdot c_0, \quad (8.4)$$

de unde:

$$Q_S(c_1 - c_0) = Q_L(c_0 - c_2), \quad (8.5)$$

sau:

$$\frac{Q_L}{Q_S} = \frac{c_1 - c_0}{c_0 - c_2} = \frac{sk}{kl}. \quad (8.6)$$

Relația (8.6) reprezintă regula pârghiei, deoarece $c_1 - c_0 = sk$ 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.

Știind că $Q_S + Q_L = 100$, din relația (8.6) se pot obține cantitățile de fază lichidă, respectiv de fază solidă, raportate la cantitatea totală a aliajului:

$$Q_L = \frac{c_1 - c_0}{c_1 - c_2} \cdot 100 = \frac{sk}{sl} \cdot 100 \quad [\%]; \quad (8.7)$$

$$Q_S = \frac{c_0 - c_2}{c_1 - c_2} \cdot 100 = \frac{kl}{sl} \cdot 100 \quad [\%]. \quad (8.8)$$

8.4.1.2. 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 omogenă 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, *Figura 8.7*, 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, urmărind linia 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 compoziției chimice 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.

8.4.2. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU SOLUBILITATE TOTALĂ A COMPONENTELOR ÎN STARE LICHIDĂ ȘI INSOLUBILITATE ÎN STARE SOLIDĂ

Sistemele de aliaje formate din componente complet solubile în stare lichidă, dar care în timpul solidificării 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, 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, 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.

Considerând procesul de solidificare, diagrama de echilibru a sistemelor cu insolubilitate în stare solidă se poate construi experimental prin trasarea curbelor 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 transformare. 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*. Reacția eutectică este:



Translând punctele critice de pe curbele de răcire într-un plan alăturat de coordonate temperatură-concentrație și unind punctele cu aceeași semnificație, se obține diagrama de echilibru a sistemului de aliaje considerat, *Figura 8.8*.

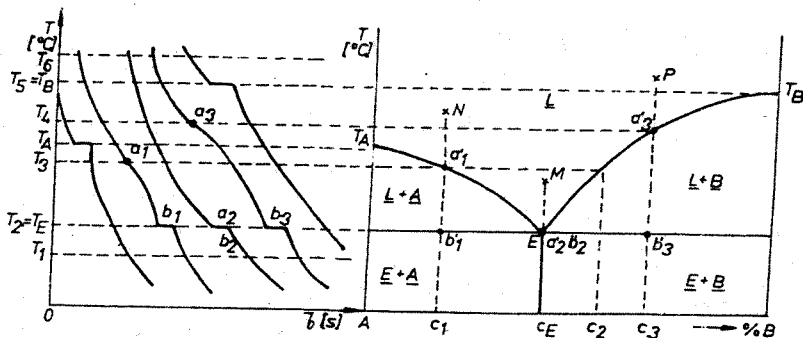


Figura 8.8. Construirea grafică a diagramei de echilibru a sistemelor binare cu insolubilitate în stare solidă și formare de eutectic.

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.

8.4.2.1. Solidificarea aliajelor cu formare de eutectic

Urmărind procesul solidificării în condiții de echilibru (răcire cu viteză mică) a aliajului hipoeutectic de concentrație c_1 , *Figura 8.8*, 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 cărui 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 eutectică c_E se va descompune simultan în cristale de A și B care împreună vor forma amestecul mecanic primar.

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 vor forma un amestec mecanic primar (eutectic) conform reacției eutectice (8.9).

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 eutecticului c_E se descompune formând 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 $V = 2 + 1 - 2 = 1$.

8.4.2.2. Regula pârghiei aplicată la sistemele cu formare de eutectic

Pentru a se determina cantitățile de faze existente pe domeniile bifazice (domeniul de solidificare cât și domeniul aflat sub linia solidus), se folosește regula pârghiei sau regula segmentelor inverse.

Astfel, pentru aliajul hipoeutectic cu concentrația c_1 situat la temperatura T_k , în punctul k , *Figura 8.9*, raportul cantităților de faze existente este invers proporțional cu raportul segmentelor alăturate,

$$\frac{Q_A}{Q_L} = \frac{lk}{ks}, \quad (8.10)$$

dar:

$$Q_A + Q_L = Q, \text{ și } lk + ks = ls,$$

deci:

$$Q_A = \frac{lk}{ls} \cdot 100 [\%] \text{ și } Q_L = \frac{ks}{ls} \cdot 100 [\%]. \quad (8.11)$$

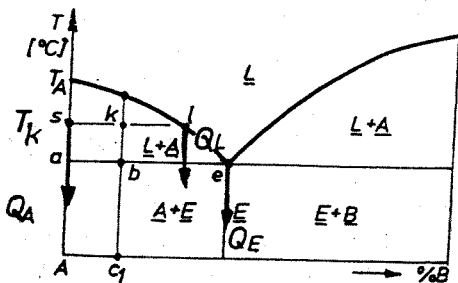


Figura 8.9. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu insolubilitate în stare solidă.

Aplicând regula pârghiei pe linia solidus, în punctul b , se poate determina raportul cantităților de constituenți existenți în domeniul solid:

$$\frac{Q_E}{Q_A} = \frac{ba}{eb}, \quad \frac{Q_E}{Q} = \frac{ba}{ea}, \quad \frac{Q_A}{Q} = \frac{eb}{ea}, \quad (8.12)$$

de unde:

$$Q_A = \frac{eb}{ea} \cdot 100 [\%] \text{ și } Q_E = \frac{ba}{ea} \cdot 100 [\%] \quad (8.13)$$

în care: $Q_A + Q_E = 100\%$ și $eb + ba = ea$.

Cu ajutorul relației (8.13) este posibilă calcularea cantităților de eutectic și de component A existente în aliajul de concentrație c_1 aflat la temperatura ambiantă.

8.4.2.3. 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, *Figura 8.10 a, b*.

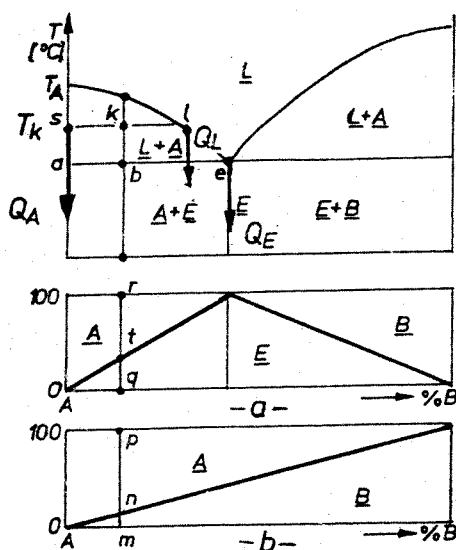


Figura 8.10. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu insolubilitate în stare solidă:

- a – diagrama de variație a constituenților;
- b – diagrama de variație a fazelor.

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 (*Figura 8.10 a*), *diagrama constituenților*. Cantitățile de faze libere și a celor legate în eutectic sunt date de *diagrama fazelor* (*Figura 8.10 b*), 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.

8.4.2.4. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu eutectic anormal

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 8.11, 8.12, 8.13 și 8.14 se prezintă diagramele de echilibru termodinamic a 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 uneia din componentele sistemului.

Diagrame de echilibru cu eutectic pierdut prezintă și sistemele de aliaje: Ge-Pb, Sn-Ge; Ga-Si etc.

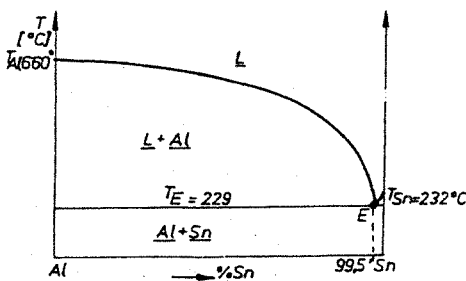


Figura 8.11. Diagrama de echilibru termodinamic a sistemelor de aliaje Al-Sn.

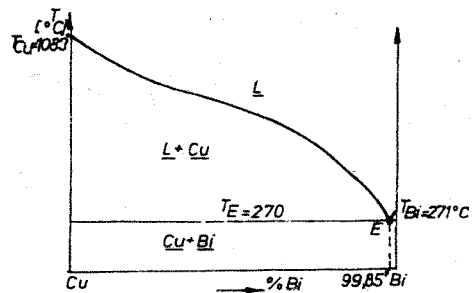


Figura 8.12. Diagrama de echilibru termodinamic a sistemelor de aliaje Cu-Bi.

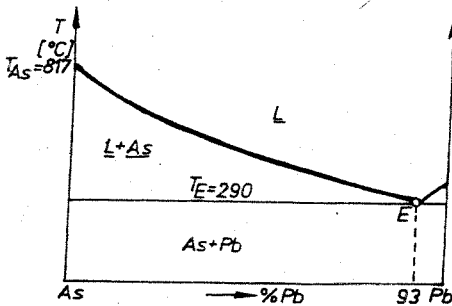


Figura 8.13. Diagrama de echilibru termodinamic a sistemelor de aliaje As-Pb.

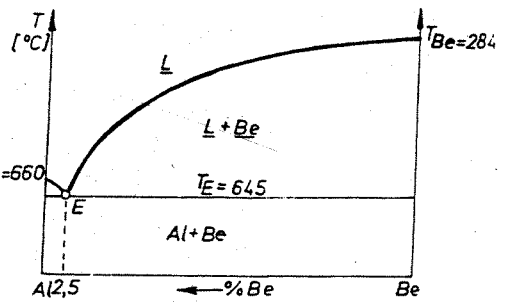


Figura 8.14. Diagrama de echilibru termodinamic a sistemelor de aliaje Al-Be.

8.4.3. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU SOLUBILITATE TOTALĂ ÎN STARE LICHIDĂ ȘI SOLUBILITATE PARȚIALĂ ÎN STARE SOLIDĂ

Deoarece nu există sisteme de aliaje cu solubilitate totală în stare lichidă și insolubilitate în stare solidă, se poate considera că toate componentele prezintă în mod normal o anumită solubilitate reciprocă în stare solidă.

În majoritatea sistemelor de aliaje metalice, componentele sunt solubile reciproc numai pentru anumite domenii de concentrații, în timp ce pentru restul concentrațiilor, acestea formează amestecuri mecanice.

8.4.3.1. Diagrame ale sistemelor de aliaje cu solubilitate parțială în stare solidă și transformare eutectică

Pentru construirea diagramei de echilibru se consideră un număr de aliaje având concentrațiile $c_1, c_2, \dots, c_E, \dots, c_6$ pe a căror curbe de transformare primară (de ex. pe curbele de solidificare) se determină temperaturile punctelor critice corespunzătoare începutului și sfârșitului solidificării, a reacțiilor izoterme etc.

Translând într-un plan temperatură-concentrație temperaturile punctelor critice și intersectându-le cu verticalele celor șapte concentrații și unind cu linii continue punctele de intersecție reprezentative se obține diagrama de echilibru a acestor sisteme, *Figura 8.15*.

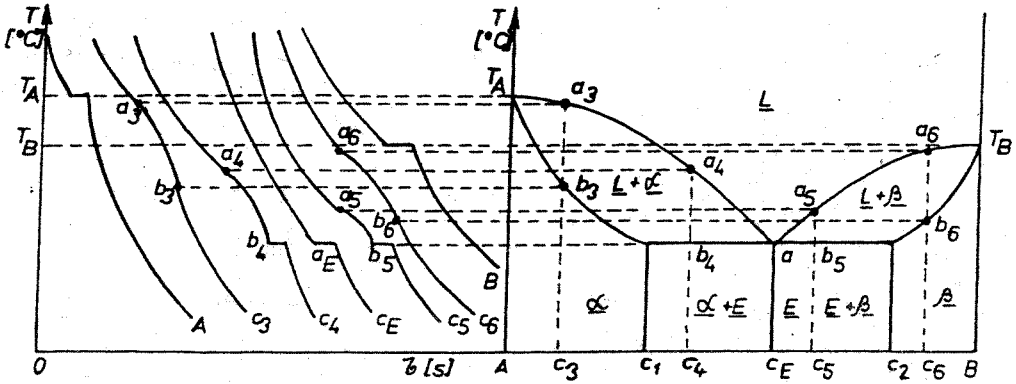


Figura 8.15. Construirea diagramei de echilibru a sistemelor cu solubilitate parțială în stare solidă, cu formare de eutectic.

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 100%A și c_1 , solidificarea începe și se termină cu formare de soluție solidă α , pentru aliajele din domeniul de concentrații c_1 c_E , solidificarea începe cu formare de soluție solidă α și se termină cu formare 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:



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 8.15, 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, $E = \alpha + B$, Figura 8.16.

Toate sistemele de aliaje cu 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).

În Figura 8.17 sunt reprezentate diagramele Tammann ale constituenților și fazelor în echilibru, corespunzătoare acestor aliaje.

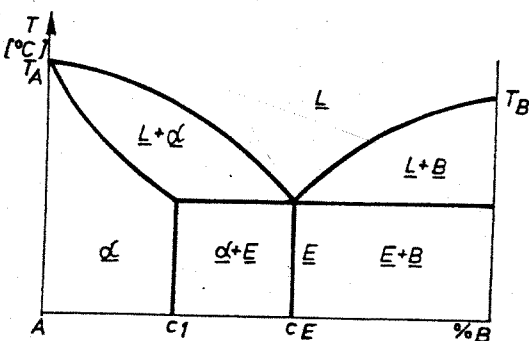


Figura 8.16. Diagrama de echilibru cu solubilitate parțială unilaterală în stare solidă.

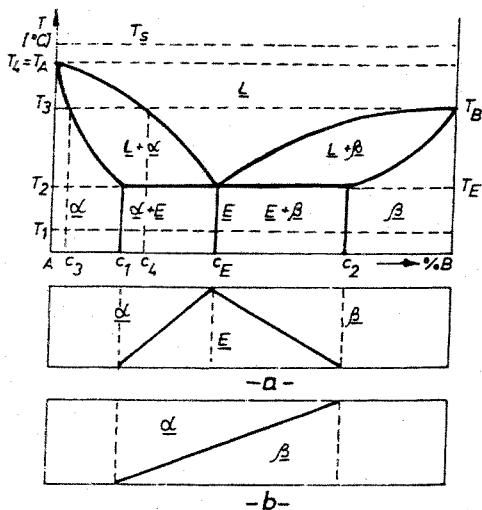


Figura 8.17. Diagrama de echilibru a sistemelor cu solubilitate parțială în stare solidă, cu formare de eutectic:
a - diagrama de variație a constituenților;
b - diagrama de variație a fazelor

8.4.3.2. 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.

Pe cale experimentală, această diagramă de echilibru se poate construi ca și celelalte diagrame, prin metoda analizei termice (Figura 8.18).

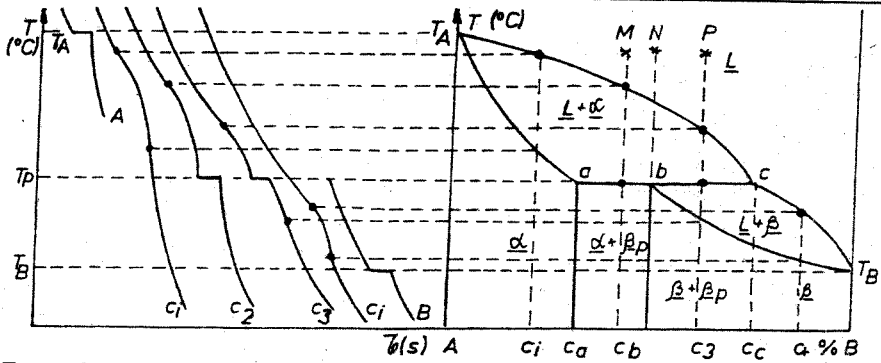


Figura 8.18. Construirea diagramei de echilibru a sistemelor cu solubilitate parțială în stare solidă și formare de peritectic.

Linia lichidus $T_A c T_B$ este formată din două ramuri T_{AC} – după care începe solidificarea soluției solide α , și $c T_B$ - după care începe solidificarea soluției solide β .

Linia solidus $T_A a b T_B$ este formată din două curbe T_{Aa} și $b T_B$, 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 (Figura 8.19).

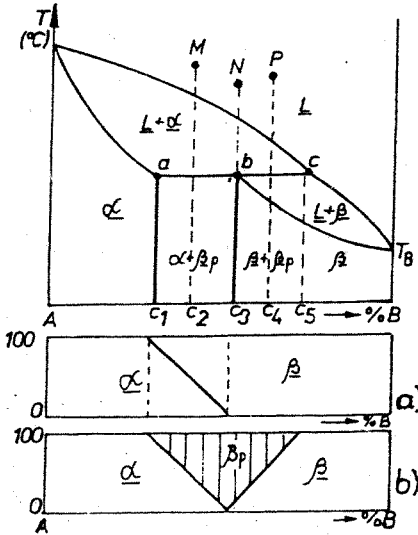


Figura 8.19. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu solubilitate parțială a componentelor în stare solidă și formare de peritectic:
 a – diagrama de variație a fazelor;
 b – diagrama de variație a constituenților.

Cristalizarea aliajelor cuprinse între concentrațiile c_1 și c_3 , are loc în mod identic cu cea corespunzătoare aliajelor cu formare de soluții solide. Aliajele cuprinse între concentrațiile c_1 și c_3 solidifică diferit pe porțiunile ab și bc ale izotermei transformării peritectice.

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 intersecția 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 100%A și c_1 (soluție solidă α) și între concentrațiile c_3 și 100%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 de 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 (*Figura 8.19, a și b*).

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 când 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).

8.4.4. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU SOLUBILITATE TOTALĂ ÎN STARE LICHIDĂ ȘI CU FORMARE DE COMPUȘI INTERMETALICI

Compușii intermetalici au temperatură fixă de topire-solidificare și ei pot fi stabili până la temperatura de topire când se numesc compuși cu topire congruentă sau 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.

8.4.4.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje cu compuși intermetalici cu topire congruentă

Diagrama de echilibru din *Figura 8.20* evidențiază prezența unui compus intermetalic *C* de concentrație constantă c_c care formează cu componenții *A* și *B* două eutectice $E_1 = A + C$ și $E_2 = B + C$. Sistemele de aliaje 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 intermetalici extinși pe un domeniu de concentrații, de ex: compusul γ , stabil până la temperatura de topire și extins pe domeniul de concentrații c_1c_2 . *Figura 8.21*.

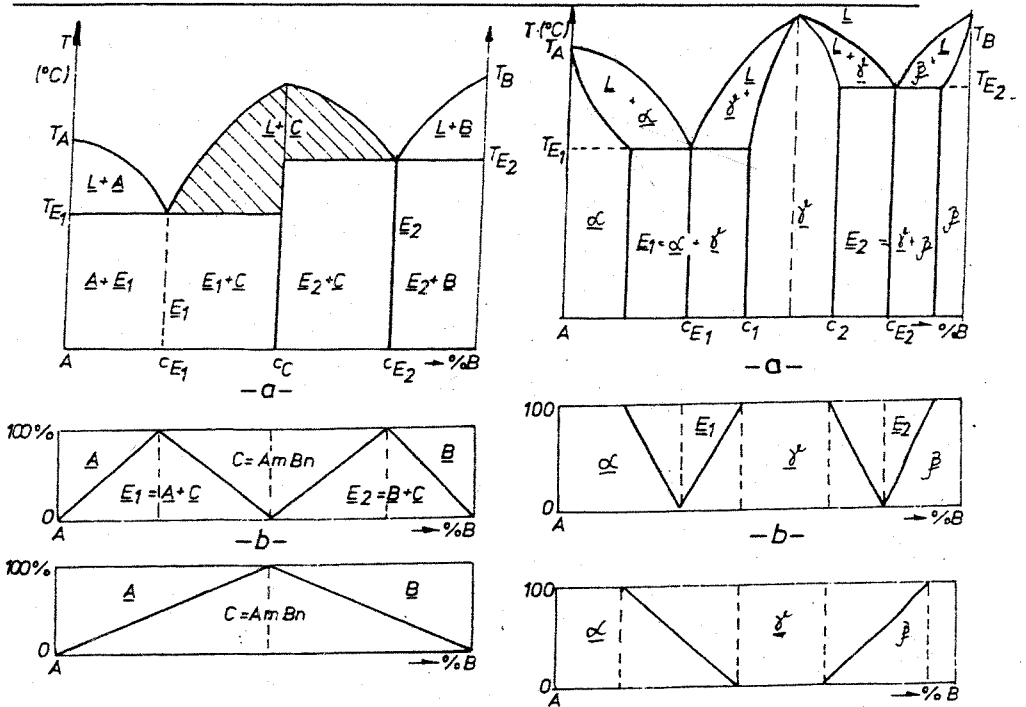


Figura 8.20. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu formare de compus intermetalic cu topire congruentă:
 a – diagrama de variație a constituenților;
 b – diagrama de variație a fazelor.

Figura 8.21. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu formare de compus intermetalic cu topire congruentă de compoziție variabilă:
 a – diagrama de variație a constituenților;
 b – diagrama de variație a fazelor.

8.4.4.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje cu compuși intermetalici cu topire incongruentă

Acești compuși instabili până la temperatura de topire se formează în sisteme de aliaje ale căror componente sunt complet solubile în stare lichidă și insolubile în stare solidă, ca urmare a unei reacții peritectice (Figura 8.22).

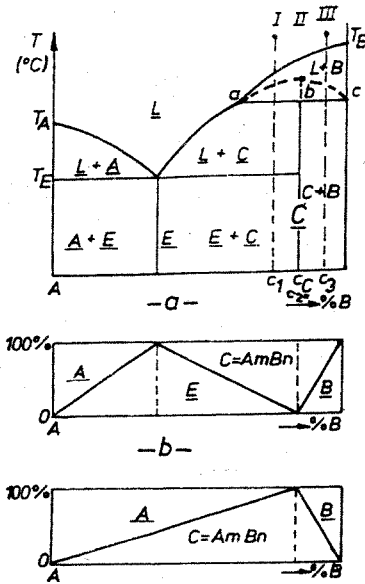
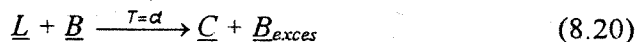


Figura 8.22. Diagrama de echilibru a sistemelor cu formarea unui compus intermetalic instabil până la topire (cu topire incongruentă), rezultați dintr-o reacție peritectică:
 a - diagrama de variație a constituenților;
 b - diagrama de variație a fazelor.

În mod asemănător, solidifică aliajul (III) cu concentrația c_3 , numai că la intersecția cu izoterma reacției peritectice rezultă component B în exces care se menține până la temperatura ambiantă:

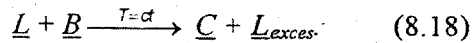


În dreptul concentrației compusului intermetalic cu topire incongruentă, linia lichidus a diagramei de echilibru prezintă un maxim ascuns.

În stare solidă aceste sisteme sunt eterogene, structura lor fiind formată din A + E, E + C sau C + B.

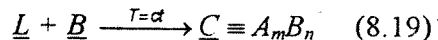
Sisteme de aliaje în care se formează un compus intermetalic cu topire incongruentă din reacție peritectică sunt: Mn-Ni; Al-Ni; Al-Co etc.

Reacția peritectică are loc pe izoterma abc , în mod diferit în funcție de concentrație. Astfel, solidificarea aliajului (I) de concentrație c_1 (Figura 8.22, a) începe cu formare de component pur B, la intersecția verticalei cu linia lichidus; la intersecția verticalei cu orizontala ab , aparținând izotermei abc , are loc reacția dintre lichid și componentul B din care rezultă compusul intermetalic $C = A_m B_n$, rămânând în exces lichid:



Solidificarea continuă cu separare de compus intermetalic C din lichid, terminându-se cu formare de eutectic, la temperatura T_E .

Aliajul (II) cu concentrația ($c_2 = c_C$) solidifică similar cu cel precedent doar că în reacția peritectică se consumă integral atât lichidul cât și componentul B, rezultând compus intermetalic C cu topire incongruentă:



8.4.5. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU INSOLUBILITATE ÎN STARE LICHIDĂ ȘI ÎN STARE SOLIDĂ

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 (*Figura 8.23*).

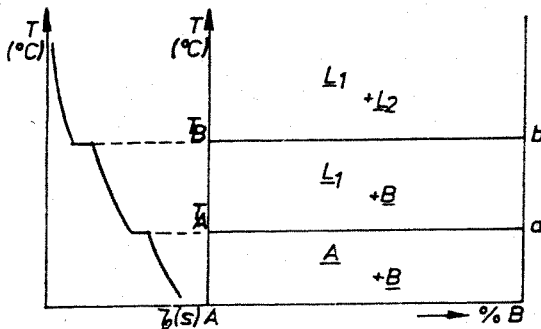


Figura 8.23. Diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu insolubilitate în stare solidă și lichidă.

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. Comparativ cu contactele electrice din Cu sau Ag obținute prin turnare, contactele din pseudoaliajele menționate prezintă avantajul unei durabilități superioare în exploatare.

8.5. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE CU TRANSFORMĂRI SECUNDARE

Transformările secundare ale aliajelor au loc în stare solidă fiind însoțite de cedare sau absorbție de căldură, variația dilatării liniare, modificarea microstructurii, modificarea proprietăților fizico-mecanice și tehnologice etc.

Transformările secundare în sistemele de aliaje metalice pot fi datorate polimorfismului componentelor, variației solubilității în soluțiile solide și modificării 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. Existența transformărilor în stare solidă reprezintă baza teoretică a tratamentelor termice.

8.5.1. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE CU TRANSFORMĂRI SECUNDARE DATORATE VARIAȚIEI CU TEMPERATURA A SOLUBILITĂȚII ÎN STARE SOLIDĂ

Toate sistemele de aliaje binare cu formare de eutectic sau peritectic care au solubilitate limitată în stare solidă prezintă în această stare de agregare o variație continuă cu temperatura a solubilității reciproce a componentelor, evidențiată prin *curbe solvus* specifice, *Figura 8.24*.

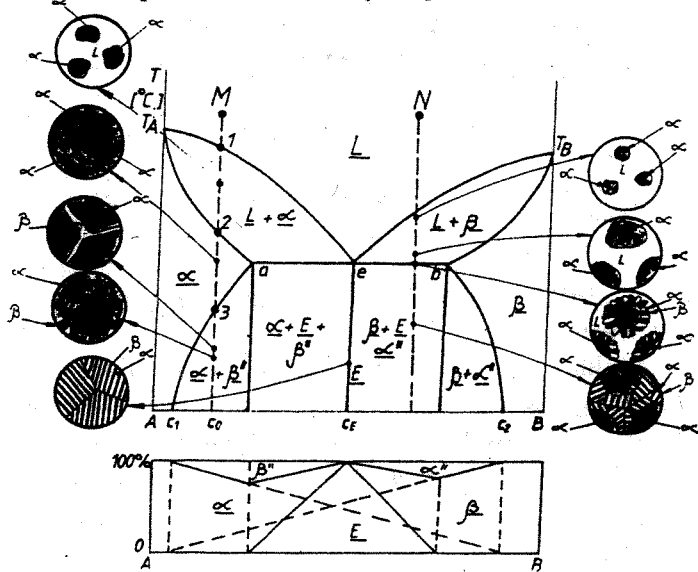


Figura 8.24. Diagrama de echilibru cu transformare eutectică și variație a solubilității în stare solidă (descompunere parțială a soluțiilor solide).

În procesul răcirii, la aceste sisteme de aliaje, are loc o descompunere parțială a soluțiilor solide, astfel că la temperatura ambiantă domeniile monofazice se vor restrânge considerabil.

După curbele solvus ac_1 și bc_2 (Figurile 8.24. și 8.25) din soluțiile primare α și β se separă fazele secundare aflate în partea opusă a diagramei de echilibru, β'' respectiv α'' .

Analizând solidificarea aliajului (M) de concentrație c_0 (Figura 8.24.) 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.

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 intermetalic. Din momentul în care acest compus este prezent în structură, aliajul nu mai este utilizabil din punct de vedere tehnic, datorită fragilizării accentuate provocată de compusul intermetalic.

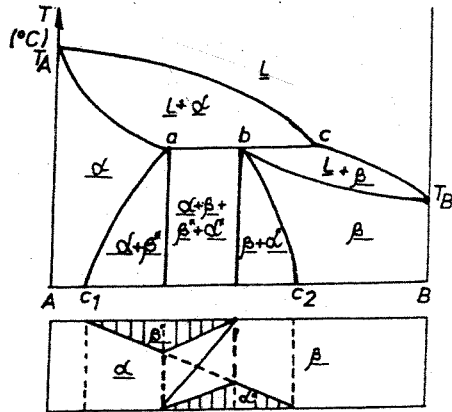


Figura 8.25. Diagrama de echilibru cu transformare peritectică și variație a solubilității în stare solidă (descompunere parțială a soluțiilor solide).

8.5.2. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR CU TRANSFORMĂRI POLIMORFE

Existența transformărilor polimorfe ale componentelor poate afecta întregului sistem sau numai o parte din acesta. Aceste transformări se pot întâlni la sistemele de aliaje cu solubilitate parțială sau insolubilitate în stare solidă a componentelor.

În sistemele de aliaje cu insolubilitate în stare solidă și formare de

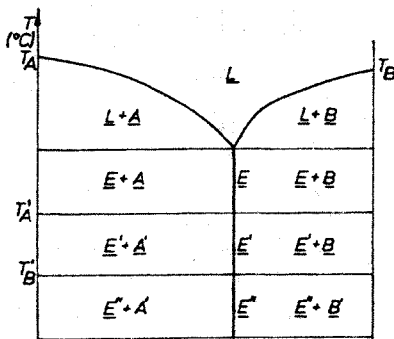


Figura 8.26. Diagrama de echilibru a sistemului cu insolubilitate în stare solidă cu transformări polimorfe ale componentelor.

eutectic, transformările secundare datorate polimorfismului componentelor au loc la nivelul izotermelor corespunzătoare temperaturilor de transformare alotropică, Figura 8.26. Temperatura T'_A reprezintă punctul critic 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 $E'' = A' + B'$).

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 (Figura 8.27, 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 . Pot fi și sisteme de aliaje la care formele alotropice rezultate sunt insolubile, formând un amestec mecanic secundar, numit eutectoid, (Figura 8.27, b).

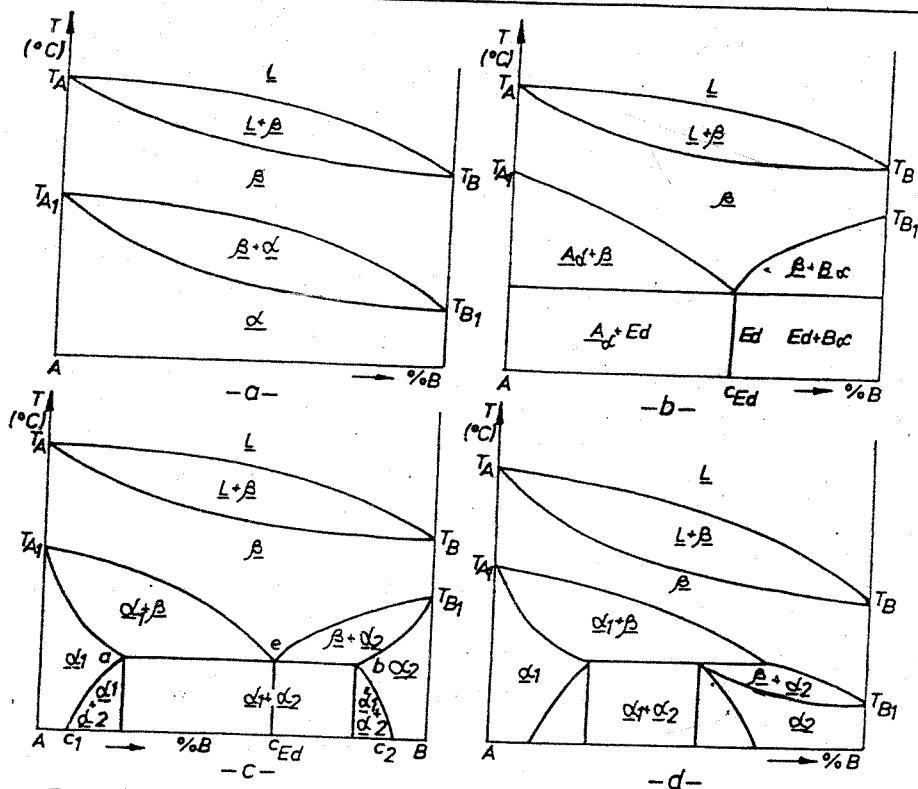


Figura 8.27. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje cu solubilitate totală în lichid și cu transformări polimorfe ale ambelor componente.

Eutectoidul rezultă în urma unei reacții izoterme specifice care are loc sub curba solidus:



Aliajul cu concentrația c_{Ed} (Figura 8.27, b) se numește aliaj eutectoid, aliajele situate în domeniul de concentrații $A_{C_{Ed}}$ se numesc aliaje 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 (Figura 8.27, 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 .

La aceleași sisteme în care cele două componente au transformări alotropice, este posibil să se producă transformări peritectoide (*Figura 8.27, d*), 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 8.28*. În acest sistem componentul B prezintă o solubilitate parțială în forma alotropică A_α a componentului A situată sub T_{A_1} .

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 8.29*. În acest sistem, forma alotropică A_β a componentului A - aflată la temperatură superioară temperaturii T_{A_1} și inferioară temperaturii T_{A_2} - prezintă solubilitate totală pentru componentul B iar forma alotropică A_α situată între T_{A_1} și T_{A_2} , are o solubilitate parțială în component B .

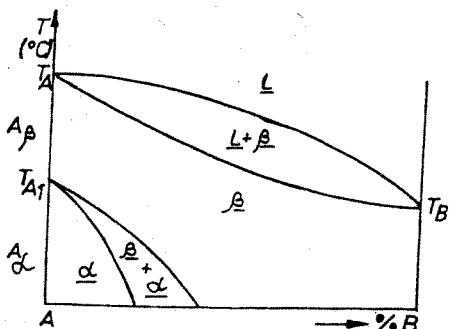


Figura 8.28. Diagrama de echilibru a sistemului cu solubilitate totală în lichid și solid, cu transformare polimorfă a componentului A .

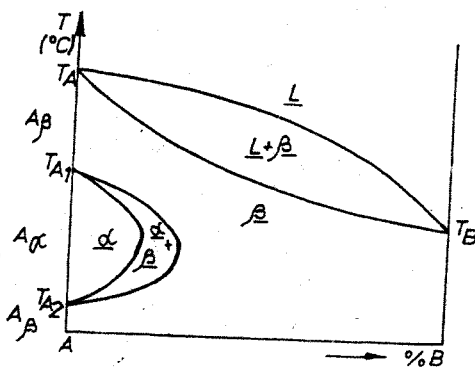


Figura 8.29. Diagrama de echilibru a sistemului cu două transformări alotropice ale componentului A .

Primele două transformări (eutectică și peritectică) au caracter primar (se produc la solidificare), iar următoarele două (eutectoidă și peritectoidă) au caracter secundar (se produc în stare solidă).

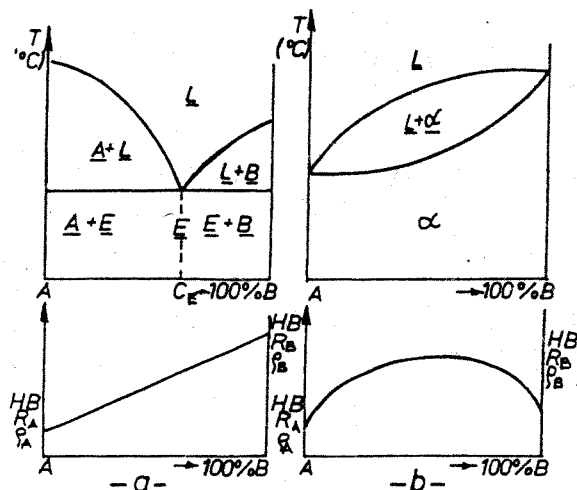
Tabelul 8.1. Transformări invariante în sistemele de aliaje binare.

Nr	Tipul transformării	Ecuația generală	Configurația diagramei	Nr	Tipul transformării	Ecuația generală	Configurația diagramei
1	Transformare eutectică	$L \xrightarrow[\text{încălzire}]{\text{răcire}} S_1 + S_2$		3	Transformare eutectoidă	$S_1 \xrightarrow[\text{încălzire}]{\text{răcire}} S_2 + S_3$	
2	Transformare peritectică	$L + S_1 \xrightarrow[\text{încălzire}]{\text{răcire}} S_2$		4	Transformare peritectoidă	$S_1 + S_2 \xrightarrow[\text{încălzire}]{\text{răcire}} S_3$	

8.7. DEPENDENȚA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ȘI TEHNOLOGICE DE FORMA DIAGRAMELOR DE ECHILIBRU A SISTEMELOR DE ALIAJE BINARE

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, după o linie dreaptă pe domeniile eterogene și după o curbă concavă sau convexă pe domeniile omogene ale diagramelor de echilibru, *Figura 8.31 a, b*.



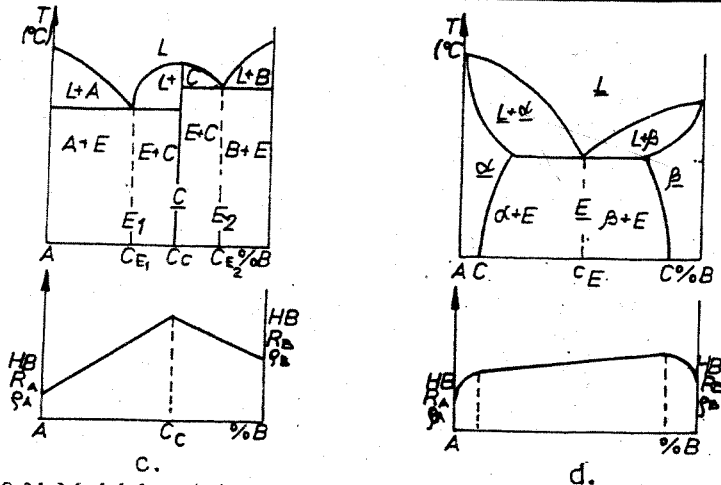


Figura 8.31. Modul de variație a durtății, rezistenței la rupere și rezistivității electrice cu forma diagramei de echilibru.

În dreptul concentrației unui compus intermetalic, proprietățile prezintă valori maxime sau minime; dacă compusul are concentrație constantă, punctul de maxim sau de minim este un punct unghiular *Figura 8.31c*, iar dacă acesta are compoziție variabilă proprietățile prezintă un punct de maxim sau de minim simplu, *Figura 8.31 d*.

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 modul de variație a proprietăților fizico-mecanice va avea un aspect complex *Figura 8.32*.

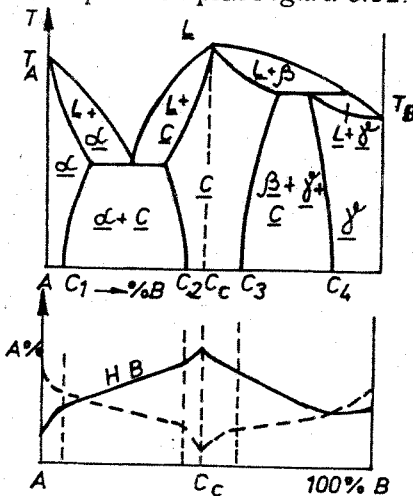


Figura 8.32. Variația proprietăților fizice cu concentrația, pentru un sistem complex de aliaje.

Proprietățile tehnologice ale aliajelor metalice variază atât în funcție de compoziția chimică cât și în funcție de natura și cantitatea fazelor existente în sistem.

Constituenții structurali au însușiri tehnologice diferite. Astfel, soluțiile solide au proprietăți bune de deformabilitate plastică, în timp ce constituenții eterogeni (eutectic și eutectoid) prezintă bune proprietăți de turnare.

Variația caracteristicilor care definesc proprietățile tehnologice (plasticitatea, rezistența la deformare plastică la cald, fluiditatea, contracția și tendința de segregare) în funcție de compoziția chimică a unui sistem de aliaje cu solubilitate limitată bilaterală și cu descompunere parțială a soluțiilor solide este prezentată în *Figura 8.33, a, b, c, d, e*. Se observă că aliajele omogene formate din soluțiile solide α sau β au proprietăți ridicate

de deformabilitate plastică (*Figura 8.33, a, b*) și proprietăți de turnabilitate scăzute (*Figura 8.33, c, d, e*), în timp ce aliajele eterogene care prezintă eutectic în structură au proprietăți de turnabilitate superioare și proprietăți de deformabilitate plastică scăzute.

Determinarea pe baza acestor diagrame a valorilor proprietăților fizico-mecanice și tehnologice ale aliajelor metalice se face cu o mare aproximație, nepermițând obținerea unor date precise, ci doar orientative și comparative, deoarece proprietățile depind de mulți factori legați de structura macroscopică, microscopică și atomo-cristalină care nu pot fi determinate de pe diagramele de echilibru.

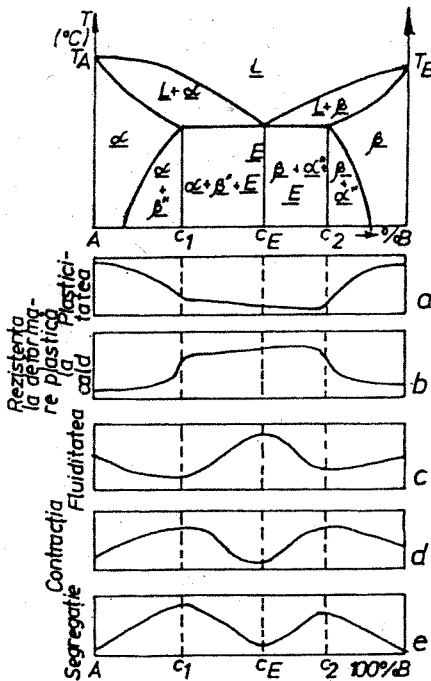


Figura 8.33. Variația proprietăților tehnologice cu concentrația, într-un sistem binar de aliaje.

8.8. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE TERNARE

Alături de sistemele de aliaje binare, majoritatea aliajelor utilizate în tehnică sunt 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;

- pe secțiuni 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 vârfuri 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 (Figura 8.34) se determină pe laturile AB sau AC , ducându-se o paralelă prin P la latura BC opusă vârfului A 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 (Figura 8.35). 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: $Pa + Pb + Pc = AA' = BB' = CC' = 100\%$.

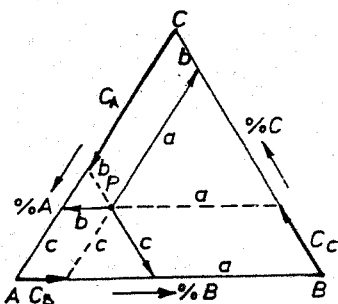


Figura 8.34. Determinarea compoziției unui aliaj ternar, prin metoda paralelor.

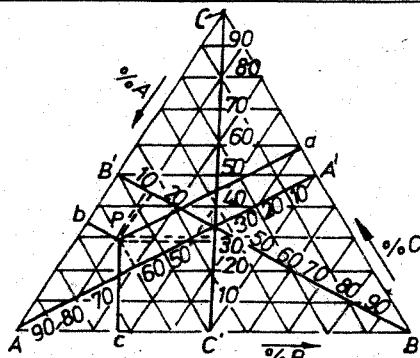


Figura 8.35. Determinarea compoziției unui aliaj ternar, prin metoda perpendiculelor.

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 intermetalici, după caracterul transformărilor secundare etc.

8.8.1. DIAGrame DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE TERNARE CU SOLUBILITATE TOTALĂ 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 diagrama de echilibru din *Figura 8.36*.

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 de concentrație *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 cu suprafața solidus, când ultima cantitate de lichid se transformă în soluție solidă α .

Prin rabaterea cu unghiuri de 90° a suprafețelor laterale ale prisme triunghiulare drepte se obține reprezentarea plană a diagramei de echilibru a acestui sistem de aliaje (*Figura 8.37*).

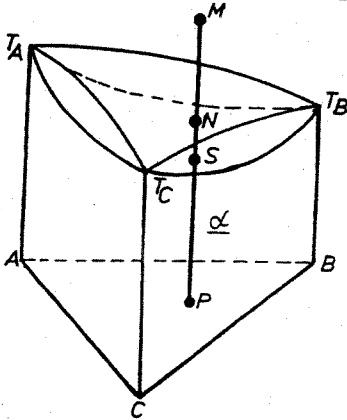


Figura 8.36. Diagrama de echilibru a sistemului ternar cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă.

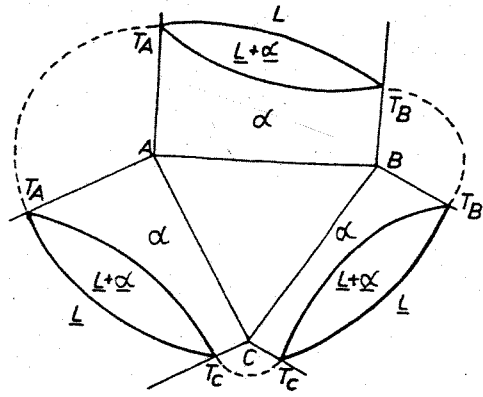


Figura 8.37. Diagrama plană a sistemului ternar cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă.

8.8.2. 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 acestui sistem de aliaje ternare este formată din trei diagrame de echilibru binare cu insolubilitate în stare solidă construite pe suprafețele laterale ale unei prisme cu baza un triunghi echilateral, Figura 8.38.

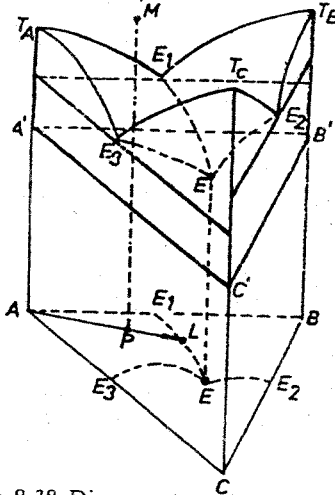


Figura 8.38. Diagrama ternară a sistemului cu insolubilitate totală a componentelor în stare solidă.

Din vârfurile diagramei (temperaturile de topire ale componentelor) coboară trei suprafețe lichidus care se intersectează două câte două de-a lungul unor curbe, numite „vâi eutectice”, ce pornesc de la nivelul concentrațiilor eutecti-

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 maxim patru faze (la temperatura corespunzătoare eutecticului ternar faza lichidă trece simultan în trei faze solide).

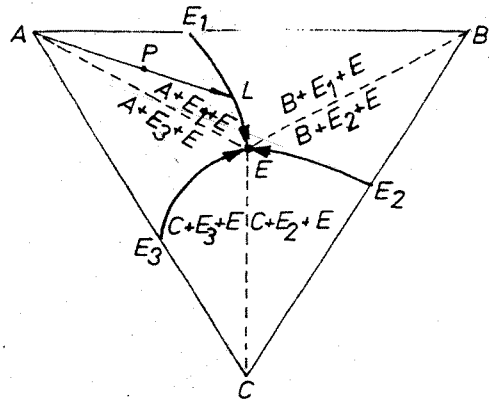


Figura 8.40. Proiecția diagramei ternare în planul triunghiului concentrațiilor.

8.9. STĂRI ÎN AFARĂ DE ECHILIBRU ALE SISTEMELOR DE ALIAJE

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, având expresia:

$$v = v_0 \cdot e^{Q_a / RT} \quad (8.22)$$

în care: Q_a este energia de activare, v_0 este o constantă, iar T este temperatura de activare, R este constanta universală a gazelor.

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.

8.9.1. STĂRI ÎN AFARĂ DE ECHILIBRU OBTINUTE 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 *segregație microscopică*.

Se consideră diagrama unui aliaj binar formată din componente total solubile în stare lichidă și solidă (*Figura 8.41*). Fie aliajul *I* care

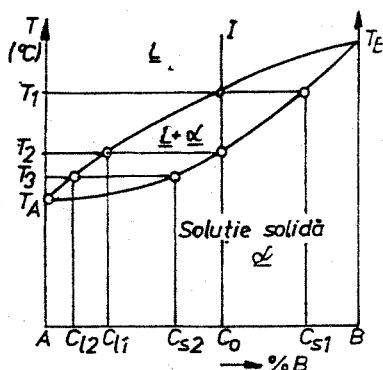


Figura 8.41. Solidificarea în afară de echilibru a aliajelor cu formare de soluții solide

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*.

În condițiile solidificării la viteze de răcire relativ mari, când este atinsă temperatura T_2 mai rămâne o cantitate de lichid de compoziție $c_{l1}\%$ *B*, care va cristaliza ulterior, la temperatura T_A .

Spre exemplificare, în *Figura 8.42*, este prezentată solidificarea în afară de echilibru a aliajului Cu-Ni, cu 20% Ni.

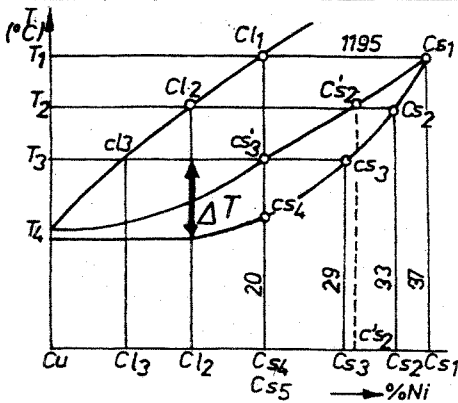


Figura 8.42. Deplasarea echilibrului la solidificarea reală a aliajului Cu-Ni (20%Ni).

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:

$$c_{s2} = (c_{s1} + c'_{s2})/2.$$

La temperatura T_3 , în locul concentrației $c'_{s3} = 20\%$ Ni, va exista $c_{s3} = 29\%$ Ni rezultată din relația,

$$c_{s3} = (c_{s1} + c'_{s2} + c'_{s3})/3.$$

În aceste condiții temperatura de sfârșit de cristalizare scade de la T_3 la $T_4 = T_3 - \Delta T$, unde ΔT este *gradul de subrăcire*, dependent de viteza de răcire.

În cazul aliajului Cu-Ni, la solidificarea în condiții în afară de echilibru, se formează cristale de soluție solidă α , caracterizate prin *segregație chimică puternică*. Astfel, conținutul în metal greu fuzibil va scădea de la centrul cristalului spre limitele sale, în timp ce conținutul în metal ușor fuzibil va crește de la centrul cristalului spre limitele sale (Figura 8.43).

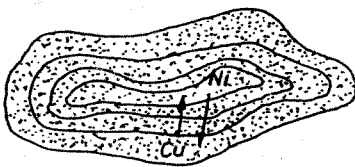


Figura 8.43. Soluția solidă α neomogenă obținută dintr-o transformare primară în afară de echilibru, în cazul sistemului Cu-Ni.

Acest fenomen de neomogenitate chimică realizată în interiorul grăunților, numit *segregație intracristalină* sau *dendritică*, este cu atât mai accentuată, cu cât intervalul de solidificare este mai larg, cu cât viteza de răcire este mai mare și cu cât diferența dintre temperaturile de topire ale celor două componente este mai mare.

Neomogenitatea soluțiilor solide se poate elimina prin încălzirea aliajului la temperaturi înalte sub linia solidus ($T_{rec} = 0,9 \cdot T_{solidus\ real}$) când, datorită creșterii mobilității atomilor, elementul mai greu fuzibil difuzează spre exterior, iar elementul ușor fuzibil difuzează spre centrul grăunților,

realizând omogenizarea soluției solide; acest proces se numește *recoacere de omogenizare* prin difuzie.

Răcirea lentă specifică tratamentului de recoacere favorizează procesul de omogenizare chimică, asigurând obținerea la temperatura ambiantă a unei structuri de echilibru.

Și în cazul aliajelor binare cu solubilitate totală în stare lichidă și limitată în stare solidă, răcirea cu viteze mari va determina deplasarea spre stânga și la temperaturi mai joase a liniilor diagramei de echilibru, (Figura 8.44), determinând ca aliajele inițial omogene formate din soluție solidă α să devină aliaje eterogene formate din soluție solidă α și eutectic.

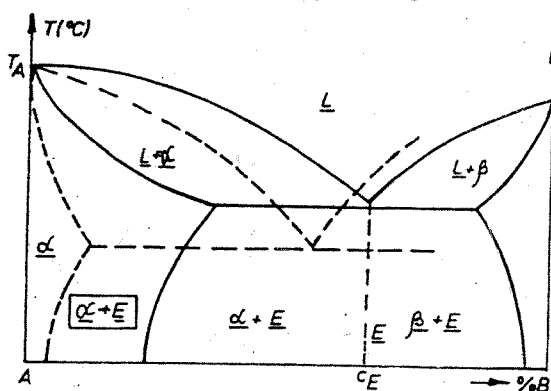


Figura 8.44. Solidificarea în afară de echilibru a aliajelor cu solubilitate parțială în stare solidă.

Omogenizarea chimică a soluției solide nu mai are timp să se producă și ca atare grăunții inițiali de soluție solidă vor fi înconjurați cu un strat de eutectic formând o structură metastabilă care se menține până la temperatura ambiantă. Depunerea eutecticului la exterior este datorată faptului că ultima cantitate de lichid care solidifică are o concentrație foarte apropiată de cea eutectică.

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.

8.9.2. STĂRI ÎN AFARĂ DE ECHILIBRU OBTINUTE ÎN URMA TRANSFORMĂRILOR SECUNDARE

Stările în afară de echilibru se obțin și în sistemele de aliaje care prezintă transformări secundare datorate alotropiei componentelor, variației cu temperatura a solubilității reciproce a acestora în stare solidă etc. 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 (Figura 8.45) 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 datorită caracterului suprasaturat în component B. O astfel de prelucrare termică se numește *călire de punere în soluție*.

Ulterior, prin menținere îndelungată la temperatura ambiantă, 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 solvus* ac_1 . Deoarece în urma precipitării fazei secundare aliajul se durifică, operația se numește *durificare prin precipitare*. Dacă

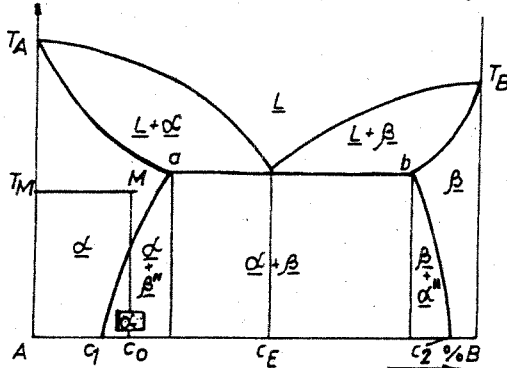


Figura 8.45. Călire de punere în soluție într-un sistem de aliaje cu transformări secundare.

procesul are loc la temperatura ambiantă, se realizează *îmbătrânirea naturală* spre deosebire de *îmbătrânirea artificială* care se obține prin încălzire sub curba de variație a solubilității în stare solidă.

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.

8.10. INFLUENȚA PRESIUNII ASUPRA ECHILIBRULUI TERMODINAMIC AL SISTEMELOR DE ALIAJE

În cazul metalelor, creșterea presiunii determină creșterea temperaturii de topire a metalelor cu excepția bismutului și stibiului (Figura 8.46).

În sistemele de aliaje binare, sub influența presiunii se modifică atât valorile absolute ale temperaturilor sau intervalelor de temperatură ale

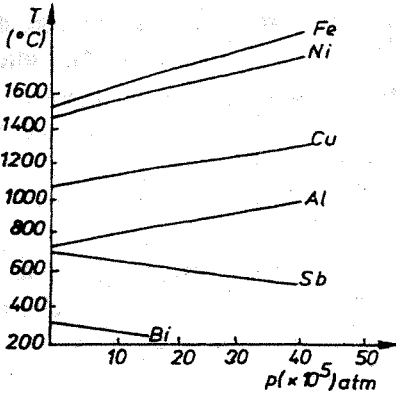


Figura 8.46. Influența presiunii asupra temperaturii de topire a unor metale pure.

P_1 , T_{A1} , T_{B1} , T_{E1} , iar compoziția eutecticului s-a modificat 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 inițial hipereutectic în hipoeutectic.

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 (Figura 8.47), temperaturile de topire T_A , T_B , T_E au devenit, prin modificarea presiunii de la P_0 la

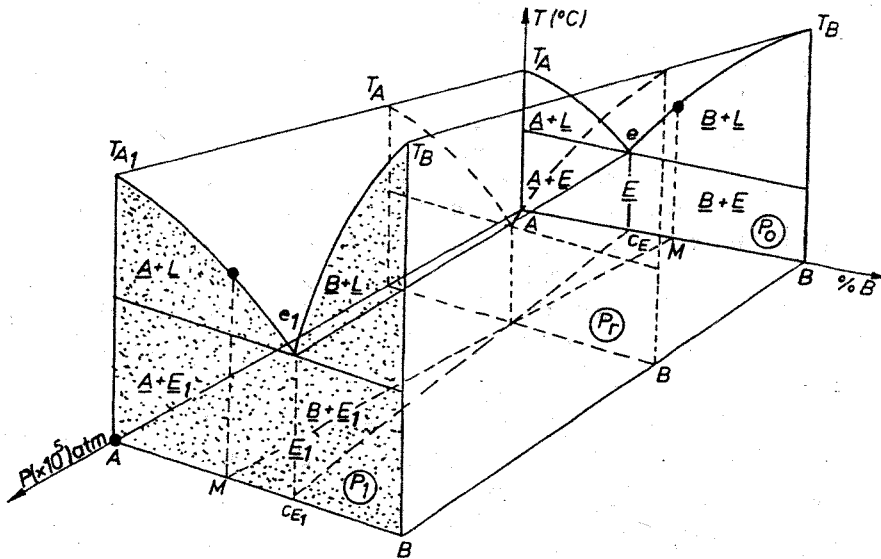


Figura 8.47. Influența presiunii asupra transformărilor de fază la un sistem binar cu insolubilitate în stare solidă.

În Figura 8.48. este prezentat un sistem binar cu formarea unui compus intermetalic A_mB_n , care la presiunea normală P_0 se topește congruent. În condițiile creșterii presiunii la valori mai mari ca P_r , se constată că același compus A_mB_n va trece de la topirea congruentă la cea incongruentă.

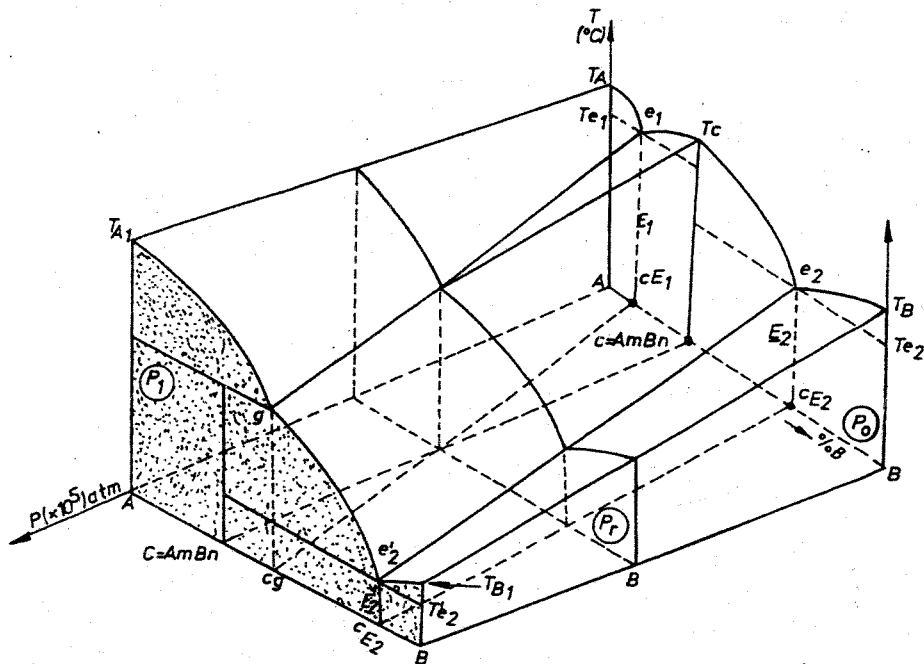


Figura 8.48. Influența presiunii asupra echilibrului termodinamic la un sistem binar cu formare de compus intermetalic.

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 $T_A e_1 T_{c2} T_B$. La presiunea P_r compusul A_mB_n , inițial cu topire congruentă a devenit cu topire incongruentă, axa concentrațiilor prezentând segmentele $A-A_mB_n$ cu peritecticul reprezentat prin compusul intermetalic și segmentul A_mB_n-B cu eutecticul E'_2 . Curba lichidus a devenit $T_{A1} g e'_2 T_{B1}$. În planul de bază al diagramei s-au dus drepte care unesc punctele $c_{E1}-c_g$ și $c_{E2}-c_{E'_2}$, putându-se astfel determina pe cale

grafică presiunea P , la care compusul intermetallic trece de la topirea congruentă la cea incongruentă.

În *Figura 8.49* se prezintă influența presiunii asupra diagramei de echilibru termodinamic a sistemului de aliaje Al-Si.

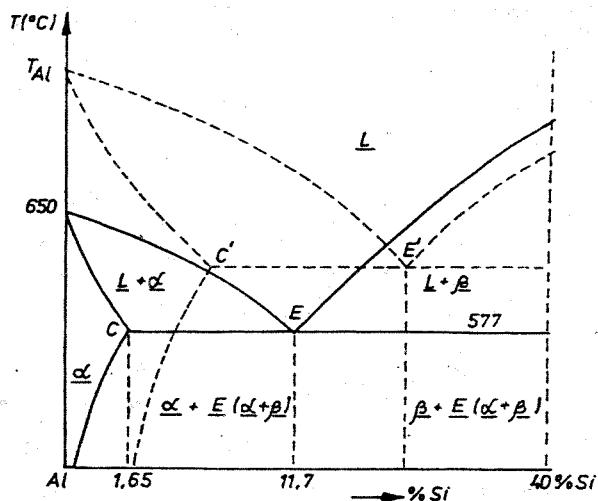


Figura 8.49. Influența presiunii asupra diagramei de echilibru termodinamic a sistemului Al-Si

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.

9. COMPORTAREA MATERIALELOR LA SOLICITĂRI MECANICE

Sub acțiunea forțelor mecanice exterioare corpurile solide se deformează sau se distrug. Deformațiile unui corp continuu pot fi: elastice, plastice și anelastice (parte din deformația totală care dispare odată cu anularea forței de solicitare mecanică).

Într-un solid nedeformat plastic distribuția particulelor sale constitutive (atomi, molecule) corespunde stării de echilibru termodinamic. Acțiunea forțelor exterioare produce modificări ale stării de echilibru energetic și ale poziției particulelor (deformarea corpului), manifestate prin starea de tensiuni și starea de deformații specifice.

9.1. STAREA DE TENSIUNI. TENSORUL TENSIUNILOR

Asupra unui corp continuu pot acționa forțe mecanice exterioare cu caracter *concentrat* P_i (forțe de contact sau de suprafață), sau *uniform distribuite* p_j (forțe masice), Figura 9.1.

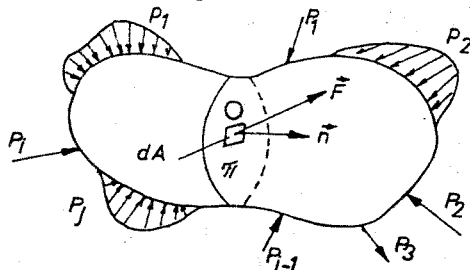


Figura 9.1. Acțiunea sistemului de forțe exterioare P_i și P_j asupra unui corp continuu și rezultanta forței interioare de reacțiune \bar{F} .

Sistemul reunit de forțe concentrate și de forțe masice, în starea de repaus, este echilibrat de un sistem de forțe, interioare corpului, numite *forțe interne de reacțiune*. Acest sistem de forțe poate fi evidențiat prin delimitarea unei frontiere π care separă corpul în două părți. Interacțiunea dintre cele două regiuni vecine se face printr-un sistem de forțe distribuit pe toată frontiera π . Într-un punct O aparținând elementului de arie dA , orientat în raport cu normala exterioară \bar{n} , va acționa forța \bar{F} ca rezultantă a forțelor interioare.

Măsura intensității acțiunii forțelor interioare este dată de limita raportului:

$$\bar{p}_n = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\bar{F}}{\Delta A} \quad (9.1)$$

Tensiunea \bar{p}_n poate fi descompusă într-o componentă normală pe elementul dA care definește *vectorul tensiunii normale* $\bar{\sigma}_n$ și o componentă tangențială la elementul dA , care definește *vectorul tensiunii tangențiale* $\bar{\tau}_n$, *Figura 9.2.*

Starea de tensiune dintr-un punct depinde nu numai de intensitatea forței interioare \bar{F} care acționează pe elementul de arie dA ci și de orientarea suprafeței. În acest mod starea de tensiune este o mărime tensorială. Pentru a evidenția componentele *tensorului tensiune* considerăm elementul de suprafață dA asupra căruia acționează tensiunea rezultantă \bar{p}_z , *Figura 9.3.*

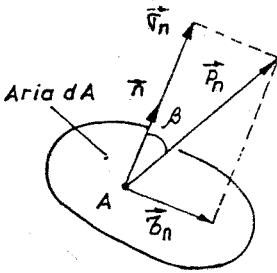


Figura 9.2. Starea de tensiune dintr-un punct, componentele normală $\bar{\sigma}_n$ și tangențială $\bar{\tau}_n$ ale tensiunii \bar{p}_n

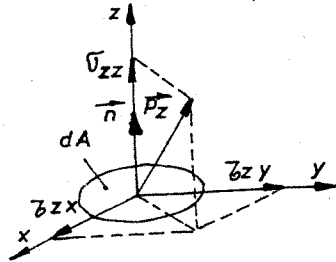


Figura 9.3. Componentele tensiunii \bar{p}_z care acționează într-un punct de pe suprafața dA .

Descompunerea tensiunii \bar{p}_z după axele sistemului de coordonate $Oxyz$ conduce la obținerea unei componente normale $\bar{\sigma}_{zz}$ și a două componente tangențiale τ_{zx} și τ_{zy} , la nivelul elementului de suprafață considerat. Procedând în mod analog și pentru tensiunile \bar{p}_x și \bar{p}_y , se vor evidenția cele nouă componente ale tensorului tensiune T_σ , care vor forma matricea:

$$T_\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (9.2)$$

Componentele tensorului tensiune pot fi reprezentate pe fețele unei celule elementare cubice construită pe axele de coordonate, *Figura 9.4.*

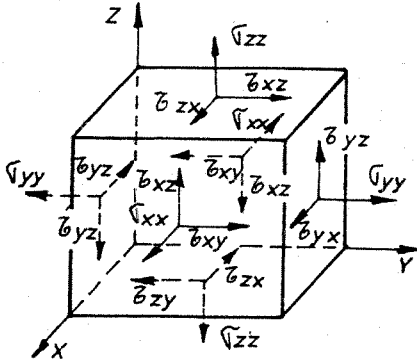


Figura 9.4. Reprezentarea tensorului tensiunilor la nivelul unei celule elementare cubice

9.2. STAREA DE DEFORMAȚII. TENSORUL DEFORMAȚIILOR

Sub acțiunea unui sistem de forțe va rezulta o mișcare a fiecărui punct al corpului. Mișcarea unui punct oarecare este o mărime vectorială \bar{D} numită *deplasare* care este compusă din:

- translație și/ori o rotație a corpului în întregul său – mișcarea ca solid rigid;
- mișcare relativă între punctele corpului – deformarea corpului.

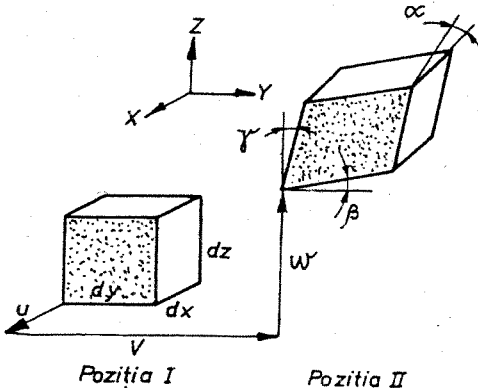


Figura 9.5. Deplasarea celulei elementare cubice din poziția I în poziția II, însoțită de deformările liniare și unghiulare specifice.

Mișcarea ca solid rigid nu produce deformare. Deformarea este proprie corpurilor reale atribuindu-le proprietatea de *deformabilitate*.

În urma aplicării unui sistem de forțe asupra unei celule elementare cubice aceasta se va deplasa din poziția I în poziția II, *Figura 9.5.*, astfel că muchiile elementare își modifică lungimea. Se definește astfel noțiunea de *deformație liniară specifică*, ca fiind

variația lungimii unui segment, raportată la lungimea sa inițială.

Expresia deformației liniare specifice de-a lungul axelor de coordonate va fi dată de relația:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} \quad (9.3)$$

în care u , v , w reprezintă componentele deplasării după axele Ox , Oy și Oz .

Odată cu modificarea lungimii muchiilor celei elementare, se produce și o modificare a unghiurilor drepte existente inițial între elementele liniare.

Modificarea valorilor unghiulare descrie *deformația unghiulară specifică* sau *lunecarea specifică*. Aceasta este definită ca variația unghiului inițial de 90° format de două drepte perpendiculare. În sistemul de axe $Oxyz$, deformațiile unghiulare γ_{xy} , γ_{yz} și γ_{zx} , vor fi:

$$\begin{aligned} \gamma_{xy} &= \alpha + \beta = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \\ \gamma_{yz} &= \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \\ \gamma_{zx} &= \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \end{aligned} \quad (9.4)$$

Analog stării de tensiune, pentru starea de deformații se definește *tensorul deformațiilor specifice* reprezentat prin matricea simetrică față de diagonală (ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz}):

$$T_\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \frac{1}{2}\gamma_{xy} & \frac{1}{2}\gamma_{xz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{yx} & \varepsilon_{yy} & \frac{1}{2}\gamma_{yz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{zx} & \frac{1}{2}\gamma_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (9.5)$$

9.3. 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 unor anumite tipuri de deformații simple

și la determinarea constantelor elastice corespunzătoare. Tipurile de deformații elastice simple sunt: tracțiunea uniaxială, forfecarea simplă și compresiunea uniformă.

9.3.1. TRACȚIUNEA UNIAXIALĂ

Solicitarea la tracțiune a unui material are ca efect apariția deformației liniare ε_{xx} , ε_{yy} , sau ε_{zz} corespunzătoare axei pe care acționează tensiunea mecanică.

Dacă tracțiunea se exercită pe axa Ox , atunci relația de dependență între tensiunea normală și deformația liniară specifică corespunzătoare va fi dată de *legea lui Hooke*:

$$\sigma_{xx} = E \cdot \varepsilon_{xx} \quad (9.6)$$

în care: E reprezintă *modulul de elasticitate longitudinal*, sau modulul lui Young. Această constantă reprezintă o caracteristică de material introdusă pentru a exprima cantitativ proprietățile sale elastice. Pentru majoritatea materialelor modulul lui Young rămâne constant la $T = \text{constant}$, pentru orice valoare a deformației elastice ε . Există însă unele materiale, cum ar fi piatra, betonul, fonta și mai ales multe materiale plastice, la care E variază considerabil odată cu ε . Pentru același efort unitar, cu cât valoarea lui E este mai mare cu atât mai mică va fi deformația elastică (corpul este mai rigid).

Valorile lui E variază în limite largi odată cu temperatura, constatându-se o reducere considerabilă a modulului de elasticitate odată cu creșterea temperaturii, *Figura 9.6*. Acest mod de variație indică faptul că deformația materialelor devine mai ușoară la temperaturi ridicate.

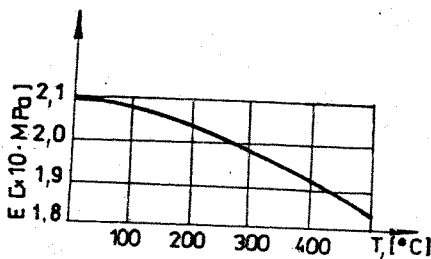


Figura 9.6. Variația $E = f(T)$ pentru oțel

Și alți factori cum ar fi energia legăturii interatomice, natura forței de deformare, structura cristalină sau amorfă a materialului exercită influențe asupra modulului de elasticitate.

Dacă un corp este supus deformării elastice, 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:

$$\varepsilon_V = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (9.7)$$

în care $V_0 = x_0 \cdot y_0 \cdot z_0$ și:

$$V = x_0 \left(1 + \frac{\Delta x}{x_0} \right) \cdot y_0 \left(1 + \frac{\Delta y}{y_0} \right) \cdot z_0 \left(1 + \frac{\Delta z}{z_0} \right) \quad (9.8)$$

Deci:

$$\varepsilon_V = \frac{\Delta x}{x_0} + \frac{\Delta y}{y_0} + \frac{\Delta z}{z_0} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} \quad (9.9)$$

Alungirea ε_{xx} produsă pe direcția de acțiune a tensiunii σ_{xx} , va fi însoțită de efectul *contractiei transversale* care apare pe celelalte două direcții spațiale, evidențiat prin deformațiile ε_{yy} și ε_{zz} . Contractia transversală este determinată prin raportul dintre deformațiile liniare produse pe axele Oy și Oz și cea corespunzătoare axei Ox . În acest mod se poate defini coeficientul de *contractie transversală* sau *coeficientul lui Poisson*:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}} = -\frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}} \quad (9.10)$$

Deoarece pentru un material izotrop deformațiile ε_{yy} și ε_{zz} sunt egale rezultă că pentru deformația specifică de volum se va obține relația:

$$\varepsilon_V = \varepsilon_{xx} (1 - 2\nu) \quad (9.11)$$

constatându-se că valoarea limită a lui ν este 0,5 și ea corespunde unei variații de volum $\Delta V=0$. Această valoare va putea fi atinsă de cauciucul natural care, la tracțiune se deformează elastic fără a înregistra o variație de volum. În *Figura 9.7* 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.

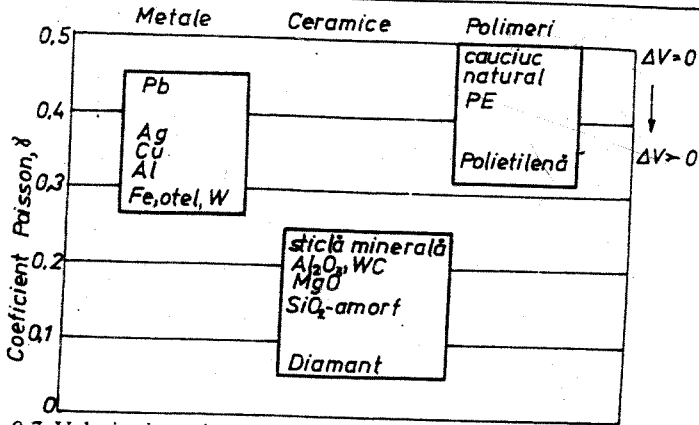


Figura 9.7. Valori orientative ale coeficientului lui Poisson pentru diverse materiale deformate elastic la temperatura ambiantă

9.3.2. FORFECAREA SIMPLĂ

Solicitarea la forfecare determină apariția deformațiilor unghiulare γ_{xy} , γ_{yz} și γ_{zx} sub acțiunea tensiunilor tangențiale τ_{xy} , τ_{yz} și τ_{zx} . Dacă solicitările la forfecare au loc în planul Ox și Oy atunci între tensiuni și deformații va exista relația de dependență:

$$\tau_{xy} = \frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \gamma_{xy} = G \cdot \gamma_{xy} \quad (9.12)$$

în care: $G = E/2(1+\nu)$ este *modulul de elasticitate transversal* ce reprezintă o altă constantă de material.

În Tabelul 9.1 sunt prezentate valori ale modulelor de elasticitate longitudinal și transversal specifice unor materiale.

Tabelul 9.1. Valori ale modulului de elasticitate E și transversal G pentru diferite materiale, la temperatură ambiantă

Materialul	E [GPa]	G [GPa]	Materialul	E [GPa]	G [GPa]
Diamant	1000	-	Zinc [HC]	98	26
Carbură de siliciu (SiC)	450	-	Silice amorfă (SiO ₂)	95	-
Wolfram [CVC]	400	152	Aur [CFC]	79	27
Alumină [Al ₂ O ₃]	400	-	Argint [CFC]	78	26
Fibră de carbon	300	-	Sticlă amorfă	70	-
Oțel	210	82	Aluminiu [CFC]	70	26
Cupru [CFC]	125	43	Cadmiu [HC]	50	21
Titan	115	-	Magneziu [HC]	44	17
Alame, bronzuri	110	-	Cauciuc	~0,001	-

9.3.3. COMPRESIUNEA UNIFORMĂ

Un caz particular de solicitare mecanică a corpurilor continue este reprezentat prin acțiunea tensiunilor hidrostatice căreia îi corespunde starea spațială a tensiunilor de compresiune axială:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} \neq 0 \quad (9.13)$$

Comportarea elastică a unui material supus *compresiunii hidrostatice* va putea fi caracterizată cu ajutorul constantei K denumită *modul de elasticitate volumică*, definit prin relația:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (9.14)$$

9.3.4. RELAȚII ÎNTRE CONSTANTELE DE ELASTICITATE ALE MATERIALELOR

Între constantele de elasticitate E , G , K și ν determinate de proporționalitatea care există între tensiuni și deformații pentru cele trei tipuri de solicitări simple se poate stabili următoarele relații de legătură:

$$E = 3K(1-2\nu) = 2G(1+\nu) = \frac{9KG}{G+3K} \quad (9.15)$$

Această relație nu este valabilă decât pentru solidele izotrope deoarece în cazul cel mai general, cel al unui solid anizotrop, vor exista 21 de constante de elasticitate independente.

Valorile constantelor elastice reprezintă o măsură a forței necesară pentru deplasarea atomilor, fiind determinate în principal de forțele de interacțiune și într-o măsură mai mică de factorii structurali, compoziția chimică și tehnologiile de prelucrare (deformări plastice, tratamente termice etc.).

9.3.5. LEGĂTURI ÎNTRE VARIAȚIA MĂRIMILOR TERMODINAMICE ȘI FENOMENELE CARE AU LOC LA SCARĂ ATOMICĂ ÎN TIMPUL DEFORMĂRII

Comportarea elastică a materialelor solide poate avea caracter entalpic – fiind determinată de energia de coeziune interatomică, sau

caracter entropic – când este datorată mișcării browniene produsă de variația energiei termice.

În solidele cu *elasticitate entalpică* (metale, ceramice cristaline, sticle minerale sau organice etc.), forța de reacțiune elastică este rezultatul unei deplasări minime a atomilor față de poziția lor de echilibru, *Figura 9.8*.

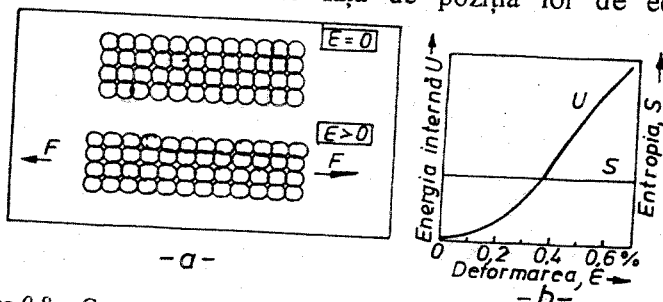


Figura 9.8. Comportarea solidelor cu elasticitate entalpică:
a – mecanisme ale deformării; b – modul de variație $U=f(\epsilon)$ și $S=f(\epsilon)$.

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 ($E \cong 1 \dots 10$ MPa) și a deformabilității accentuate a acestor materiale. Deformațiile produse vor avea ca efect reduceri accentuate ale entropiei, energia internă rămânând practic constantă, *Figura 9.9*

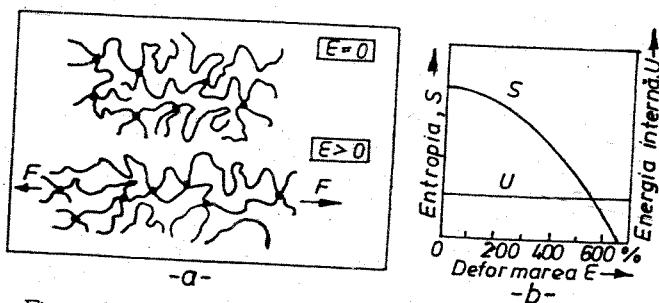


Figura 9.9. Comportarea solidelor cu elasticitate entropică:
a – mecanisme ale deformării; b – modul de variație $U=f(\epsilon)$ și $S=f(\epsilon)$.

Majoritatea materialelor sunt solide cu elasticitate entalpică al căror modul de elasticitate variază pe trei ordine de mărime cuprinse între $E \cong 2\text{GPa}$ – corespunzător sticlelor organice și $E=10^3\text{GPa}$ – corespunzătoare diamantului. Se constată astfel că solidele amorfе au, în general, un modul de elasticitate mult mai mic decât cel al solidelor cristaline. În cadrul aceleiași grupe de materiale proprietățile sunt influențate de natura legăturilor interatomice; astfel se explică diferența dintre valoarea modului de elasticitate al sticlelor organice ($E \cong 2\text{GPa}$) și cel al sticlelor minerale ($E \cong 70\text{GPa}$).

9.4. DEFORMAREA PLASTICĂ A CORPURILOR SOLIDE

Deformația elastică caracterizează comportamentul materialelor în condiții normale de utilizare. Dar, în timpul exploatării, limita de elasticitate este permanent depășită, în aceste condiții intervenind capacitatea de deformare plastică a materialului numită *ductilitate*. Această proprietate are importanță esențială în cazul structurilor care trebuie să absoarbă energia unui impact, precum și la stabilirea parametrilor tehnologici de prelucrare ai materialelor.

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;
- 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 etapă intermediară, numită *vâscoelasticitate*. Un exemplu de comportare vâscoelastică este reprezentat prin fluajul metalelor, care limitează temperatura de exploatare a unor materiale.

9.4.1. DEFORMAREA PLASTICĂ LA TEMPERATURI JOASE

O temperatură joasă reprezintă o valoare termică la care mișcarea atomilor prin difuzie este foarte lentă, spre deosebire de temperaturile înalte când difuzia are loc rapid și deține un rol esențial în mecanismul de deformare plastică.

La temperatură joasă, deformația liniară ε depinde numai de tensiunea σ aplicată:

$$\varepsilon = f(\sigma), \quad (9.16)$$

în timp ce la temperaturi înalte, în relația de dependență vor interveni și alți doi parametri – temperatura T și timpul t , conform relației:

$$\varepsilon = f(\sigma, t, T). \quad (9.17)$$

Temperatura la care începe procesul de difuzie variază pentru diferite clase de materiale; într-o primă aproximație se admite valoarea $T \approx 0,5 T_t$, dar această limită este $T = (0,3 \dots 0,4) T_t$ - pentru metale; $T = (0,4 \dots 0,5) T_t$ - pentru ceramice și $T = (0,5 \dots 0,6) T_t$ - pentru polimeri (Tabelul 9.2).

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 9.2. Limita dintre temperaturile joase și înalte pentru procesele de deformare plastică a diferitelor materiale

Materialul	T_t		Metale: $0,4 T_t$		Ceramice: $0,5 T_t$	
	[K]	[°C]	[K]	[°C]	[K]	[°C]
W	3680	3407	1472	1199	—	—
SiC	3110	2837	—	—	1555	1282
MgO	3073	2800	—	—	1537	1264
Mo	2880	2607	1152	879	—	—
Al ₂ O ₃	2050	2323	—	—	1162	889
Si ₃ N ₄	2173	1900	—	—	1087	814
Ti	1943	1670	777	504	—	—
Fe	1536	1536	724	451	—	—
Ni	1726	1453	690	417	—	—
Cu	1356	1083	542	269	—	—
Al	933	660	373	100	—	—

9.4.2. TRACȚIUNEA ȘI FORFECAREA

Deformarea plastică a cristalelor are loc preferențial după anumite plane și direcții cristalografice de mare densitate în atomi care formează împreună *sisteme de alunecare*. Tabelul 9.3. Cu cât există mai multe sisteme de alunecare, cu atât deformarea plastică a unui material are loc mai ușor.

Pentru materialele cu rețea cristalină CFC există patru plane de alunecare $\{111\}$, având fiecare câte trei direcții de alunecare $\langle 110 \rangle$ independente, formându-se astfel 12 sisteme de alunecare. Cristalele cu rețea cubică cu volum centrat se deformează după cele șase plane $\{110\}$ și după cele două direcții $\langle 111 \rangle$. Materialele cu structură cristalină hexagonală (Ti, Mg, Be, Zn) nu au decât trei sisteme de alunecare: planul bazal (0001) și cele trei direcții $\langle 1120 \rangle$. Rezultă astfel că metalele cristalizate în sistemul cubic au capacitatea de deformare plastică (ductilitate) mult mai mare decât cele cu structură hexagonală.

Tabelul 9.3. Sisteme de alunecare în principalele celule elementare

Celula elementară	Plane de alunecare	Direcții de alunecare	Numărul sistemelor de alunecare	Materialul
CVC	$\{110\}$ $\{112\}, \{123\}$	$\langle 111 \rangle$	48	Fe _α
CFC	$\{111\}$	$\langle 110 \rangle$	12	Al, Cu, Au, Fe, Ag, Ni
HC	$\{0001\}$	$\langle 1120 \rangle$	3	Ti, Mg, Cd, Be, Zn

Cu toate că un cristal cu rețea CVC are un număr mai mare de sisteme de alunecare decât cristalul CFC, totuși el este mai puțin deformabil. Acest aspect este explicat prin faptul că planele de alunecare ale rețelei cristaline CVC au densitate în atomi mai mică în comparație cu cea a planelor $\{111\}$ aparținând cristalului CFC.

9.4.2.1. Tensiunea tangențială critică de alunecare

Alunecarea dislocațiilor dintr-un cristal are loc sub acțiunea tensiunii de forfecare τ . Solicitând la tracțiune un monocristal cilindric, va trebui luată în considerare tensiunea tangențială τ indusă pe planul de alunecare S_a de forța de tracțiune F , Figura 9.10.

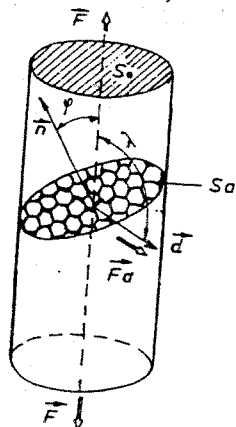


Figura 9.10. Componenta tangențială F_a a forței F de tracțiune.

\vec{d} - direcția de alunecare;
 \vec{n} - normala la planul de alunecare;
 S_0 - secțiunea normală pe axa monocristalului cilindric;
 S_a - secțiunea de forfecare.

Tensiunea tangențială poate fi exprimată prin relația:

$$\tau = \frac{F_a}{S_a} \quad (9.18)$$

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 , atunci:

$$F_a = F \cdot \cos \lambda \quad \text{și} \quad S_a = \frac{S_0}{\cos \varphi} \quad (9.19)$$

În aceste condiții, ecuația (9.18) devine:

$$\tau = \frac{F \cos \lambda \cos \varphi}{S_0} = \sigma \cos \varphi \cos \lambda \quad (9.20)$$

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 axa de tracțiune, normala la planul de forfecare și direcția de alunecare sunt coplanare, rezultă $\varphi = \frac{\pi}{2} - \lambda$ și ecuația (9.20) devine:

$$\tau = \sigma \cos \lambda \cdot \sin \lambda. \quad (9.21)$$

În condiția că tensiunea de tracțiune σ se menține constantă, variația funcției $\tau = f(\lambda)$ este reprezentată în Figura 9.11.

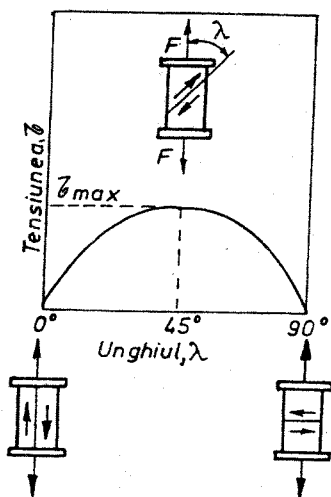


Figura 9.11. Variația tensiunii de forfecare $\tau = f(\lambda)$ pentru $\sigma = \text{const.}$

Se consideră că \bar{n} , \bar{d} și axa de tracțiune sunt coplanare.

Se constată că $\tau = 0$ pentru $\lambda = 0^\circ$, și $\lambda = 90^\circ$, și $\tau_{\max} = 0,5 \cdot \sigma$ pentru $\lambda = 45^\circ$. Pentru orice altă orientare a sistemului de alunecare în raport cu axa de tracțiune, va avea loc inegalitatea:

$$0 \leq \tau \leq 0,5 \cdot \sigma. \quad (9.22)$$

Alunecarea, ca mecanism al deformării plastice într-un monocristal, se declanșează la nivelul planului de alunecare pentru care tensiunea tangențială atinge valoarea critică τ_{cr} căreia îi corespunde efortul normal numit limită de curgere σ_c :

$$\sigma_c = \frac{\tau_{cr}}{\cos \varphi \cdot \cos \lambda}. \quad (9.23)$$

În timpul deformării monocristalelor, limita de curgere va fi minimă când factorul lui Schmid tinde spre 0,5 sau când φ și λ tind spre 45° , Figura 9.12.

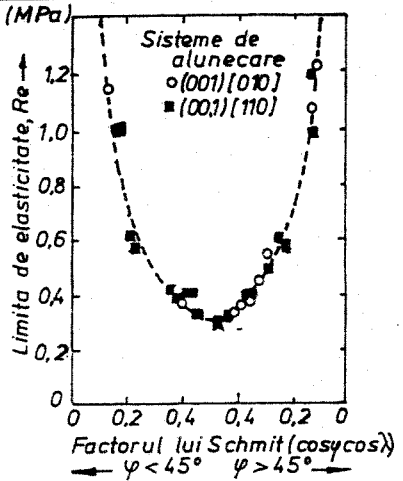


Figura 9.12. Variația limitei de curgere în funcție de factorul lui Schmid, pentru monocristale având diferite sisteme de alunecare.

Alunecarea și deci deformarea plastică dintr-un monocristal se declanșează la nivelul planului de alunecare pentru care τ are valoarea critică $\tau_{cr} = \tau_c$, deci, în sistemul de alunecare unde factorul lui Schmid este maxim.

Când factorul lui Schmid scade, are loc descreșterea tensiunii de forfecare a materialelor diminuându-se astfel procesul de alunecare. Pentru a produce alunecarea va fi necesară creșterea tensiunii σ_c până când tensiunea tangențială va atinge valoarea critică σ_{cr} - fiind astfel reactivat procesul de deplasare a dislocațiilor.

Valorile tensiunii tangențiale critice de alunecare, măsurate la temperatura de 20°C, pentru monocristale cu grade diferite de puritate sunt prezentate în Tabelul 9.4.

Tabelul 9.4. Limite de curgere pentru monocristale metalice ultrapure

Metalul	Celula elementară	Gradul de puritate	τ_{cr} , [MPa]
Ag	CFC	99,990	0,471
Ag		99,970	0,716
Ag		99,930	1,285
Al		99,990	1,000
Cu		99,999	0,637
Cu		99,980	0,921
Ni		99,800	5,689
Fe $_{\alpha}$	CVC	99,960	27,468
Mo		-	49,050
Zn	HC	99,999	0,176

Zn	HC	99,960	0,921
Mg		99,996	0,755
Mg		99,950	0,814
Cd		99,990	0,570

9.4.2.2. Alunecarea în materialele policristaline

Pentru un material policristalin, grăunții au diferite orientări cristalografice, fapt pentru care alunecarea va începe în grăunții care au sisteme de alunecare caracterizate printr-o valoare a factorului lui Schmid apropiată de valoarea 0,5, *Figura 9.13*.

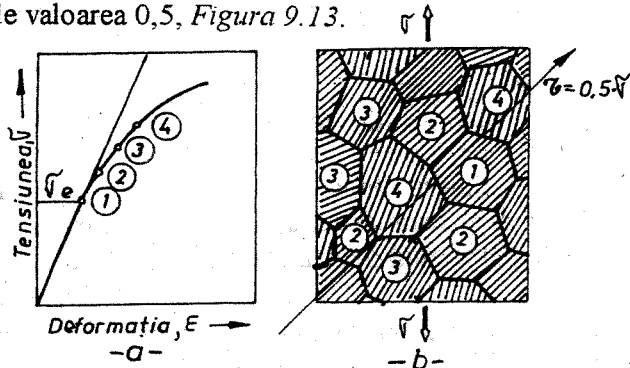


Figura 9.13. Caracterul progresiv al deformării plastice în materialele policristaline, determinat de orientarea sistemelor de alunecare specifice fiecărui grăunte cristalin

Inițial alunecarea se produce în grăunțele (1), dar pentru ca deformarea plastică să aibă caracter macroscopic, alunecarea va trebui activată și în grăunții vecini a căror plane și direcții de alunecare sunt orientate la valori diferite de 45° în raport cu axa de tracțiune. Alunecarea simultană în grăunții cristalini cu orientări cristalografice diferite în raport cu cea pentru care factorul lui Schmid este egal cu 0,5 va necesita o creștere suplimentară a tensiunii mecanice aplicate.

Pentru un material policristalin se va introduce noțiunea de *tensiune critică medie de alunecare* $\overline{\tau}_{cr}$ care va lua în considerație orientarea diferită a grăunților și existența unor valori diferite a factorului lui Schmid:

$$\overline{\tau}_{cr} \cong 1,5 \tau_{cr}, \quad (9.24)$$

pentru care:

$$\overline{\sigma}_c = \frac{\tau_{cr}}{\cos \phi \cdot \cos \lambda} = \frac{1,5 \tau_{cr}}{0,5} \cong 3 \cdot \tau_{cr} \quad (9.25)$$

Relația (9.25) permite să se înțeleagă de ce un material policristalin are limita de elasticitate mai mare decât cea a unui ansamblu de grăunți cu orientare comună corespunzătoare unui factor Schmid $\cos \varphi \cdot \cos \lambda \cong 0,5$.

9.4.2.3. Mecanisme ale deformării plastice la temperaturi joase

Mecanismul cel mai important al deformării plastice la temperaturi joase este reprezentat de procesul de alunecare. Alunecarea este datorată tensiunilor de forfecare, care acționează la nivelul planelor și direcțiilor de alunecare de maximă densitate atomică ce formează unghiuri apropiate de 45° cu direcția forței. Ca rezultat al alunecării apar la suprafața cristalului o serie de trepte sau praguri numite *linii de alunecare*, Figura 9.14, observabile prin microscopie optică.

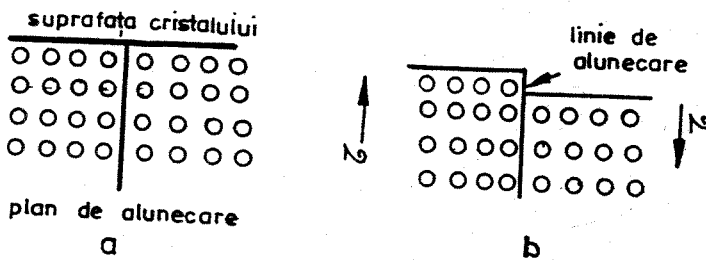


Figura 9.14. Formarea liniilor de alunecare:
a) cristal nedeformat; b) cristal după alunecare.

Examinarea prin microscopie electronică a evidențiat faptul că linia unică de alunecare reprezintă o acumulare de linii foarte fine numită *bandă de alunecare*, Figura 9.15.

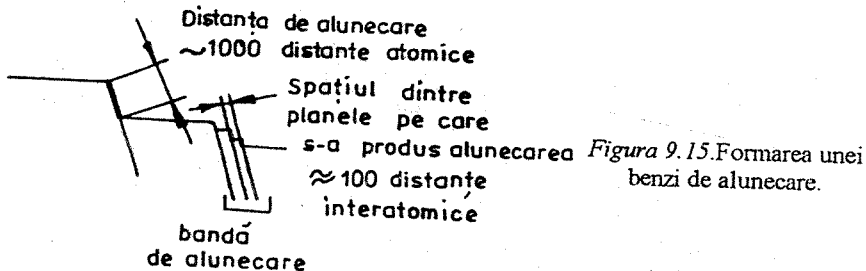


Figura 9.15. Formarea unei benzi de alunecare.

Alunecarea este însoțită întotdeauna de procese de rotație care tind să aducă direcția de alunecare paralelă cu axa de întindere. Pentru a

compensa efectele acestei rotații în unele zone din cristal se produc rotații diferite de cele care au avut loc în restul rețelei cristaline. Aceste zone se numesc *benzi de deformare*, reprezentate prin *benzi de îndoire* sau *pliuri* (flexiuni locale ale rețelei) și *benzi de alunecare secundară*.

Deformarea plastică a materialelor se poate realiza și prin maclare, a cărei importanță este mai mică în raport cu mecanismul alunecării.

Maclarea se produce sub acțiunea tensiunii tangențiale și ea constă în formarea în cristal a două sau mai multe zone de rețea simetrice una în raport cu alta. Defectul bidimensional care separă partea maclată (deformată) de partea nedeformată a cristalului se numește *limită de maclă*.

În funcție de tehnologia de prelucrare în urma cărora s-au format macțele pot fi:

- *macle de recoacere*, formate în metale și aliaje cu rețea CFC (Cu, Ni, Al, alama α etc.) în urma deformării plastice la rece și a tratamentului termic de recoacere.

- *macle de deformare* (macle mecanice), rezultate în urma deformării plastice la rece a metalelor cu limită de curgere ridicată, caracterizate printr-o rețea HC care prezintă un număr redus de sisteme de alunecare.

Prin maclare nu se produc deformații plastice importante, rolul ei constând în modificarea orientării unor părți din cristal astfel ca alte sisteme de alunecare să fie aduse în poziții favorabile în raport cu direcția de acțiune a forței de deformare, făcând posibilă producerea unor noi alunecări.

9.4.2.4. Modificarea structurii materialelor metalice prin deformare plastică la rece

Modificările structurale care au loc în metale și aliajele deformate plastic la rece se manifestă prin:

- schimbarea formei și dimensiunilor grăunților;
- schimbarea orientării spațiale a grăunților;
- schimbarea structurii fine (structura la nivelul rețelei cristaline) a fiecărui grăunte.

La grade mari de deformare, în urma proceselor de alunecare și maclare, grăunții cristalini își modifică forma și dimensiunile. Astfel, cristalele constituenților deformabili plastic se alungesc în direcția principală de întindere (de ex: direcția de laminare și tragere) și se vor lăți pe celelalte două direcții spațiale; *Figura 9.16*.

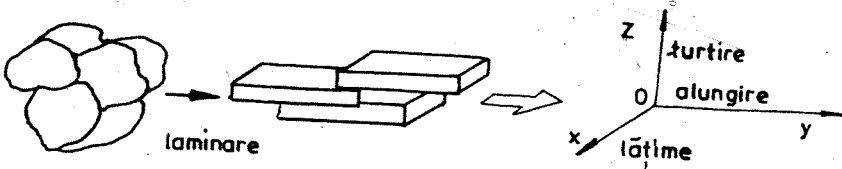


Figura 9.16. Modificarea formei și dimensiunilor grăunților cristalini prin laminare.

Cristalele constituenților fragili și incluziunile fragile se sfărâmă și se dispun pe direcția de deformare. Prin creșterea accentuată a gradului de deformare la rece, grăunții se vor alungi luând aspectul unor fibre, structura obișnuită numindu-se *structură fibroasă*.

Paralel cu modificarea formei cristalelor are loc și o rotire a acestora, ele tinzând să se orienteze cu anumite direcții cristaline paralel cu direcția de tragere. Structura unui astfel de material se numește *structură cu orientare preferată sau textură*.

Textura de deformare plastică depinde de tehnologia de prelucrare. Astfel, pentru același material există diferențe între textura obținută prin trefilare – având ca elemente de simetrie una sau două axe de textură și textura obținută prin laminare – având ca elemente de simetrie planul de textură și axa de textură.

În cazul aluminiului, cuprului, nichelului etc, se constată orientarea preferențială a unor direcții și plane cristalografice paralel cu direcția de deformare plastică:

Al	Cu	Ni	Au	Ag	Pb	Fe	Ti
[111]	[111] și [100]	[111] și [100]	[100] și [111]	[100] și [111]	[111]	[110]	[1010]

Textura de laminare la rece a metalelor cu rețea cristalină CFC este de tip (100) – [112], adică planul (100) devine paralel cu planul de laminare iar direcția [112] devine paralelă direcției de laminare. Pentru metalele cu rețea CVC textura de laminare la rece este de tip (100) – [110].

Textura nu este niciodată perfectă, existând cristale care nu sunt paralele cu direcția și planul de laminare, abateri reprezentând dispersia texturii.

În procesul de deformare plastică la rece se formează în interiorul grăunților mici domenii numite *blocuri mozaic*, având dimensiuni de $10^{-4} \div 10^{-8} m$, care alcătuiesc structura în mozaic care reprezintă o structură fină la nivelul rețelei cristaline.

Prin deformare plastică la rece se formează importante tensiuni interne la nivelul grăunților cristalini (tensiuni de ordin II) și la nivelul celulei elementare (tensiuni de ordin III).

9.4.2.5. Modificarea proprietăților materialelor metalice prin deformare plastică la rece

Schimbările structurale produse prin deformare plastică la rece determină modificarea proprietăților fizice și mecanice. Astfel, rezistența la rupere, limita de curgere și duritatea cresc, iar alungirea se micșorează, *Figura 9.17*, având loc fenomenul de durificare prin deformare plastică numit *ecruisare*.

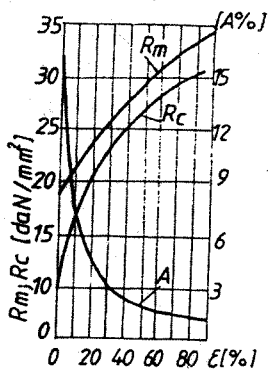


Figura 9.17. Dependenta proprietăților mecanice R_m , R_c și A de gradul de deformare plastică la rece ϵ , pentru duraluminiu.

Capacitatea de ecrusare a unui material este caracterizată prin coeficientul de ecrusare a cărui reprezentare fizică este panta curbei tensiune-deformație, în domeniul comportării plastice. Acest coeficient se numește *modul de plasticitate* și el are o semnificație similară modulului de elasticitate.

9.4.2.6. Influența temperaturii asupra structurii și proprietăților materialelor metalice ecruisate

Deoarece materialul ecruisat este caracterizat printr-o energie internă de valoare mare, el va avea tendința de a trece spontan într-o stare cu energie mai mică, printr-un proces realizat prin activare termică și caracterizat prin fenomenul de difuziune numit *recoacere de recristalizare*.

Etapele recoacerii de recristalizare sunt: restaurarea sau restabilirea, recristalizarea și creșterea grăunților. La rândul său, restaurarea prezintă două faze: destinderea sau detenta și poligonizarea.

Destinderea sau *detenta* reprezintă totalitatea proceselor care au loc la încălzirea unui metal ecruisat la temperaturi mai mici decât temperatura de recristalizare ($T_R = 0,3 \dots 0,4 T_c$). În această fază nu au loc modificări ale formei și dimensiunilor cristalelor ci numai schimbări ale structurii fine de la nivelul rețelei cristaline.

Paralel cu destinderea se produc și fenomene de deplasare a dislocațiilor și formarea pereților de dislocații, *Figura 9.18*, care vor determina o fragmentare a rețelei cristaline în blocuri mozaic și apariția *poligonizării* (recoacere *in situ*).

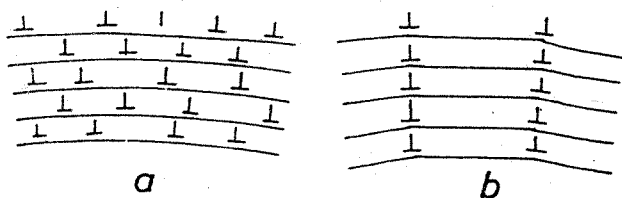


Figura 9.18. Fenomenul de poligonizare:

- a - distribuția dislocațiilor înaintea poligonizării;
- b - formarea pereților de dislocații și poligonizarea
panelor lor de alunecare.

Prin încălzire la temperaturi mai mari decât $(0,3 \dots 0,4)T_c$ a materialelor deformate plastic la rece se formează o nouă generație de grăunți, proces numit *recristalizare*. Recristalizarea metalelor ecruisate are

loc prin germinare și creștere. Germeii noilor grăunți, apar în zonele din cristal la nivelul cărora rețeaua este puternic deformată. Este posibil ca blocurile mozaic din interiorul grăunților cristalini să reprezinte germeii de recristalizare. Sub acțiunea temperaturii va avea loc difuzia atomilor din matricea care înconjoară germeii spre interiorul acestora, asigurând astfel condiția de creștere a noilor grăunți nedeformați pe seama celor deformați plastic.

Grăunții obținuți prin recristalizare nu sunt stabili deoarece nu sunt omogeni ca mărime și au dimensiuni mici. Ca urmare, dacă după recristalizare materialul este în continuare încălzit, grăunții vor crește. Creșterea unor grăunți recristalizați se realizează pe seama grăunților vecini recristalizați prin deplasarea limitelor dintre grăunți, de la grăunții mari spre cei mici până la înglobarea acestora.

Cea mai mică temperatură la care începe recristalizarea reprezintă *temperatura sau pragul de recristalizare* T_R . Valoarea temperaturii $T_R = 0,3 \dots 0,4 T_i$, depinde de gradul de deformare plastică, puritatea materialului, mărimea inițială a grăunților (înaintea deformării).

Mărimea grăunților obținuți prin recristalizare depinde de temperatura de încălzire, durata de încălzire, gradul de deformare plastică. Gradul de deformare pentru care prin recristalizare se obține cea mai mare dimensiune de grăunte se numește *grad critic de deformare*, care pentru cele mai multe metale este situat între 3...10%.

La recoacerea de recristalizare toate proprietățile mecanice se modifică în sens invers modului de variație care a avut loc la deformarea plastică, *Figura 9.19*:

- proprietățile de rezistență (limita de curgere, rezistența la rupere și duritatea) se micșorează;
- proprietățile de plasticitate (alungirea și gătuirea) cresc.

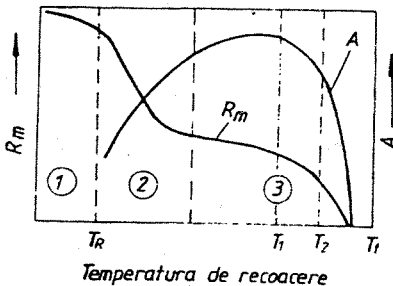


Figura 9.19. Variația proprietăților mecanice în timpul recoacerii de recristalizare
 1 - restaurarea și poligonizarea;
 2 - recristalizarea;
 3 - creșterea grăunților.

Recoacerea la temperaturi $T < T_R$ determină un proces de înmuiere datorat fenomenelor de restabilire. Înmuiera va continua și în perioada recristalizării. În intervalul termic $T_1 \dots T_2$ (a doua perioadă a creșterii grăunților) are loc o scădere a plasticității și rezistenței ca efecte a creșterii exagerate a grăunților, fenomen numit *supraîncălzire la recristalizare*. La temperaturi $T > T_2$ (a treia parte a zonei de creștere) în apropierea temperaturii de topire T_f , atât rezistența cât și plasticitatea sa brusc datorită proceselor de *oxidare intercristalină*.

La recoacerea de recristalizare se formează *textura de recristalizare* ca rezultat a creșterii orientate a noilor grăunți cristalini.

Deosebirile înregistrate la nivelul mecanismelor de formare a texturii de recristalizare și a celei de deformare plastică conduc la următoarele aspecte:

- textura de deformare trece în textură de recristalizare;
- textura de recristalizare este total diferită de textura de deformare;

9.4.3. DEFORMAREA PLASTICĂ LA TEMPERATURI ÎNALTE

Deformarea plastică realizată la temperaturi mai înalte decât pragul de recristalizare se numește deformare plastică la cald.

Și la deformarea plastică la cald materialul se ecrusează, dar, datorită vitezei mari de difuzie ecrusarea este înlăturată prin recristalizare, procese care au loc simultan materialul rămânând astfel în stare plastică.

Deformarea plastică la cald permite compactizarea materialului prin închiderea golurilor provenite din turnare (sufluri, microretasuri), fiind însoțită de modificări structurale specifice: fărâmițarea grăunțului și a fazelor fragile, formarea texturii și a structurii fibroase etc.

Mecanismul fărâmițării grăunțului prin laminare la cald este prezentat în *Figura 9.20*. Considerând că dimensiunea inițială a grăunțului este G_i la prima trecere, care are loc la temperatura T_1 , grăunțele se micșorează până la mărimea a . În intervalul termic $T_1 - T_2$, dintre prima și a doua trecere are loc recristalizarea, grăunțele crescând de la dimensiunea a la dimensiunea $b < G_i$. La cea de a doua trecere grăunțele se micșorează la dimensiunea $c < a$.

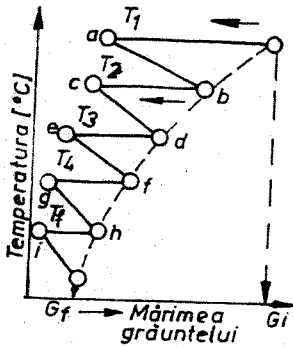


Figura 9.20. Mecanismul de fărâmițare a grăuntelui prin laminare la cald:
 G_i – dimensiunea inițială a grăuntelui;
 G_f – dimensiunea finală a grăuntelui.

Între temperaturile T_2 și T_3 are loc recrystalizarea, grăuntele crescând până la dimensiunea $d < b$. Procesele alternante de deformare plastică și recrystalizare au loc și în următoarele trepte de laminare, ajungându-se ca după ultima trece la $T_F \equiv T_R$, să se obțină dimensiunea finală G_f a grăuntelui $G_f < G_i$.

Prelucrarea prin deformare plastică la cald conduce la formarea structurii fibroase determinată de prezența segregăției chimice. Astfel, sulfurul și oxigenul fiind insolubile vor segrega în timpul solidificării sub formă de compuși intermetalici dispuși ca niște pelicule la limitele grăunților, producând discontinuități între aceștia. O parte din incluziuni sunt fragile, altele sunt plastice. La deformarea la cald are loc alungirea grăunților cristalini și a incluziunilor plastice, în timp ce incluziunile fragile se fărâmițează, dispunându-se în șiruri pe direcția de curgere a materialului. Imediat se produce recrystalizarea care transformă grăunții ecruși în grăunți echiacși și mărunți, fără a afecta însă distribuția și forma incluziunilor. Ca urmare, structura fibroasă de deformare plastică la cald va fi formată din fibre metalice separate între ele prin șiruri de incluziuni.

Impuritățile solubile (de ex. fosforul) vor produce o puternică segregăție intracristalină (în interiorul grăunților), în timp ce impuritățile insolubile vor favoriza formarea segregăției intercristaline (la limita grăunților), făcând ca structura fibroasă să fie o caracteristică condiționată de compoziția chimică și de impuritățile materialului.

Textura de deformare plastică la cald produce anizotropia proprietăților fizice ale materialului. Dacă deformarea la cald este urmată de deformare plastică la rece și tratament termic de recoacere de

recristalizare, atunci textura de laminare la cald va influența atât textura de deformare la rece cât și pe cea de recristalizare.

9.5. COMPORTAREA MATERIALELOR SOLICITATE LA TRACȚIUNE

Pentru a defini comportarea unui material solicitat la tracțiune trebuie trasată *curba caracteristică* a acestuia, care exprimă legătura între tensiunea normală σ și deformația specifică ε . Deoarece este dificilă măsurarea instantanee a secțiunii transversale S a epruvetei încercată la tracțiune ($\sigma=F/S$) se înlocuiește tensiunea normală σ cu raportul convențional $R=F/S_0$, în care S_0 este valoarea secțiunii inițiale.

Dar nici deformația specifică ε nu este constantă pe durata încercării și atunci mărimea adimensională ε se înlocuiește prin *alungirea totală* $A_t = \Delta L/L_0 \cdot 100$ [%], în care L_0 este lungimea inițială între două repere trasate pe porțiunea calibrată a epruvetei, iar ΔL este variația lungimii inițiale $\Delta L = L_0 - L_u$ (L_u fiind lungimea finală dintre aceleași repere). Dacă alungirea totală A_t se evaluează după rupere atunci aceasta se numește *alungire la rupere*, A .

Curba caracteristică a unui material va reprezenta variația $R = f(A_t)$, forme tipice ale acesteia fiind prezentate în Figura 9.21.

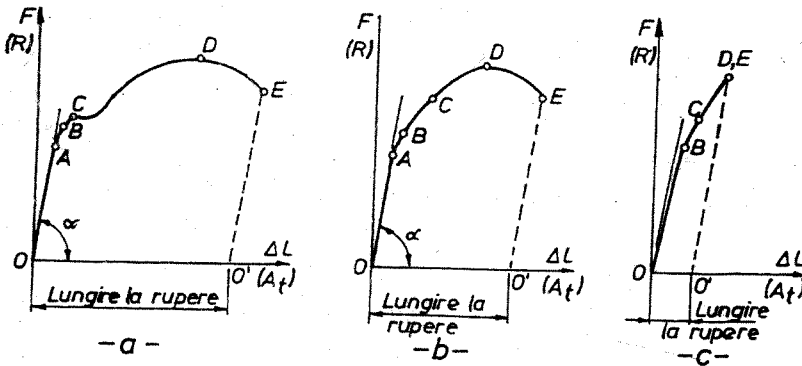


Figura 9.21. Forme tipice ale curbelor caracteristice $R=f(A_t)$:
 a) material cu plasticitate mare; b) material cu plasticitate redusă;
 c) materiale cu comportare fragilă

În general, curba caracteristică prezintă o porțiune liniară OA corespunzătoare comportării elastice și proporționale, când este aplicabilă legea lui Hooke:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (9.26)$$

în care : $E = \operatorname{tg} \alpha$ este panta dreptei OA și se numește *modul de elasticitate longitudinal* sau *modulul lui Young*. Tensiunea corespunzătoare punctului A reprezintă *limita de proporționalitate*.

Și zona AB aparține comportării elastice a materialului, constatându-se însă existența unor abateri de la caracterul proporțional, tensiunea specifică punctului B fiind *limita de elasticitate*.

După depășirea acestei limite, materialul va prezenta deformații plastice (remanente). Existența comportării elastice și proporționale este specifică unor materiale ca oțeluri, alame, cupru, aluminiu, etc. Pentru alte materiale (fonte cenușii) este absentă zona comportării proporționale, acestora fiindu-le specifică numai deformația elastică.

Acestor materiale metalice le sunt proprii următoarele cinci *caracteristici elastice*:

E – modulul de elasticitate longitudinal;

σ_l – limita de proporționalitate convențională, $[\text{N}/\text{mm}^2]$;

σ_p – limita de elasticitate convențională, $[\text{N}/\text{mm}^2]$;

σ_r – limita de elasticitate tehnică, $[\text{N}/\text{mm}^2]$;

ν - coeficientul de contracție transversală.

Zona deformațiilor plastice (pronunțate evidențiate după punctul B de pe curba caracteristică, *Figura 9.20*) poate avea diferite aspecte, în funcție de natura materialului. În cazul oțelurilor cu conținut redus de carbon, pe curba caracteristică apare o zonă în care deformațiile plastice sunt foarte mari și ele se produc la o forță exterioară constantă sau descrescătoare (*Figura 9.20 a*). În această fază materialul „*curge*” adică se deformează, fără ca forța aplicată numită *forță de curgere* (F_c), să prezinte valori crescătoare; pe curba caracteristică se obține un „*palier de curgere*”. Acestui domeniu îi corespunde *limita de curgere aparentă*:

$$R_e = F_c / S_0. \quad (9.27)$$

Pe măsură ce în zona de curgere se accentuează gradul de deformare plastică metalul se ecrusează și de aceea forța necesară deformării începe să crească. În consecință, punctul D al caracteristicii corespunde sarcinii maxime de solicitare F_{max} , iar segmentul CD reprezintă *zona de ecrusare* (de durificare superficială). La un moment dat, este posibilă apariția unei gătuiri a epruvetei care se accentuează rapid. În acest mod ruperea se va produce la o forță numită *sarcină ultimă*, (F_u).

corespunzătoare punctului E de pe curba caracteristică. Porțiunea DE se numește *zona de curgere locală*.

Materialul a cărui curbă caracteristică este similară cu cea din *Figura 9.21 a* are o *comportare ductilă* sub acțiunea sarcinii mecanice de tracțiune. *Ductilitatea* este caracterizată prin faptul că ruperea este însoțită de deformații plastice mari. Ductile sunt și materialele precum Cu , Al , Pb și altele, ale căror curbe caracteristice au forma din *Figura 9.21 b*, chiar dacă ele nu prezintă palier de curgere.

În cazul unor materiale, cum ar fi oțelurile pentru arcuri, oțelurile călite, fontele și altele, ruperea este precedată de deformații plastice neînsemnate. Aceste materiale au o *comportare fragilă*, curba lor caracteristică având forma din *Figura 9.21 c*.

Rezistența la rupere (R_m) reprezintă raportul dintre forța maximă și aria secțiunii transversale inițiale a epruvetei:

$$R_m = F_{max} / S_0. \quad (9.28)$$

Pentru materialele cu fragilitate accentuată, rezistența la rupere este aproximativ egală cu limita de curgere.

În legătură cu proprietățile de ductilitate și fragilitate ale unui material este definită și *tenacitatea materialelor*. Ea reprezintă proprietatea unui material de a absorbi energie în domeniul deformațiilor plastice. Tenacitatea reflectă în același timp rezistența și ductilitatea unui material. Un material care suportă, fără să se rupă, forțe accidentale care depășesc limita de curgere, va avea comportament tenace.

Curbele prezentate în *Figura 9.21* au caracter teoretic. Curba caracteristică reală se va obține în cazul în care valoarea forței de tracțiune ar fi raportată permanent la aria secțiunii instantanee (reale), *Figura 9.22*.

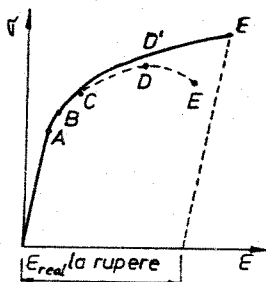


Figura 9.22. Curbele teoretică și cea reală de solicitare la tracțiune.

9.6. FLUAJUL MATERIALELOR METALICE

Deformarea în timp a unui material sub acțiunea unei solicitări constante se numește *fluaj*. Fenomenul de fluaj este o manifestare a comportării vâscoplastice a materialelor și depinde semnificativ de temperatură. Studiul fluajului are ca scop să clarifice tripla dependență între deformația specifică ε și timpul t , temperatura T , și tensiunea mecanică σ . În cazul cel mai general, când se admite că toți cei trei parametri variază în timp, deformația specifică se va determina cu relația:

$$\varepsilon = d\sigma / E + \alpha \cdot dT + v_f \cdot dt \quad (9.29)$$

în care: E – modulul de elasticitate;

α – coeficientul de dilatare termică liniară;

$d\sigma / E$ – deformația specifică elastică;

$\alpha \cdot dT$ – deformația specifică datorită dilatării termice;

v_f – viteza de fluaj;

$v_f \cdot dt$ – deformația specifică permanentă sau fluajul.

Graficul funcției $\varepsilon = f(t)$, la temperatură constantă, reprezintă *diagrama deformației izoterme sub sarcină constantă sau curba de fluaj*. În *Figura 9.23* sunt prezentate curbele de variație în timp a deformării specifice: $\varepsilon = f(t)$ și a vitezei de fluaj $\dot{\varepsilon} = f(t)$.

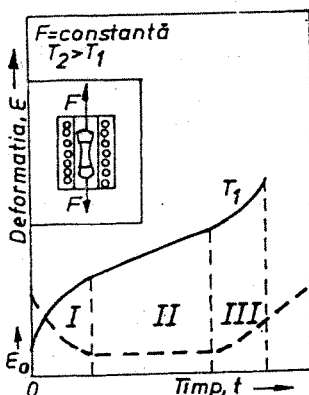


Figura 9.23. Curba de fluaj și cea a vitezei de fluaj:

I – fluajul primar (tranzitoriu);

II – fluajul secundar (stabilizat sau vâscos);

III – fluajul terțiar (acelerat).

— variația $\varepsilon = f(t)$

- - - variația $\dot{\varepsilon} = f(t)$

La timpul $t = 0$, când este aplicată o sarcină mecanică pe epruvetă, se va observa o *deformație elastică instantanee* ε_0 . În continuare, se vor distinge trei domenii specifice privind comportarea la fluaj a materialului.

În stadiul I, cel al *fluajului primar* sau *tranzitoriu* se constată o creștere continuă a deformației specifice, pentru a ajunge ulterior la o valoare aproximativ constantă care va caracteriza stadiul al II-lea numit *fluaj secundar* (*stabilizat* sau *vâscos*).

În al III-lea stadiu, numit *fluajul terțiar* sau *accelerat* se constată formarea porilor la limitele grăunților fapt pentru care tensiunea reală suportată de material se reduce considerabil, iar deformația specifică va avea o creștere rapidă.

Pentru același material, forma curbei de fluaj depinde de temperatura și de tensiunea mecanică aplicată; cu cât acești factori sunt mai mari cu atât se instalează mai repede fluajul terțiar, în timp ce micșorarea temperaturii de încercare și a sarcinii aplicate vor avea ca efect întârzierea declanșării fluajului terțiar, *Figura 9.24*.

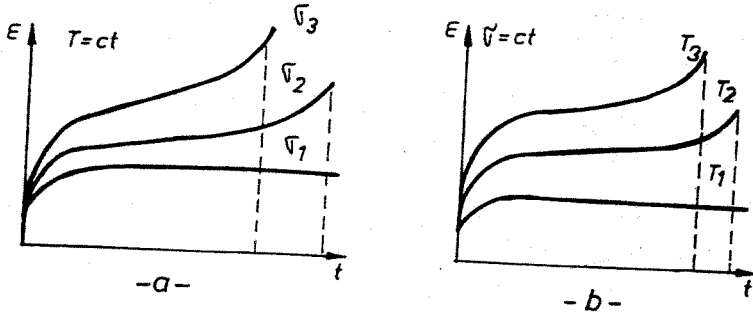


Figura 9.24. Influența tensiunii mecanice (σ) și a temperaturii (T) asupra comportării la fluaj a materialelor:

a - $\epsilon = f(t)$, pentru $\sigma_3 > \sigma_2 > \sigma_1$; $T = ct$;

b - $\epsilon = f(t)$, pentru $T_3 > T_2 > T_1$; $\sigma = ct$.

9.6.1. VITEZA DE FLUAJ

Viteza de fluaj reprezintă variația în timp a deformației specifice

$$\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt \quad (9.30)$$

semnificația ei fizică fiind panta curbei $\epsilon = f(t)$.

Evoluția vitezei de fluaj corespunzătoare celor trei stadii ale fluajului este prezentată în *Figura 9.25*.

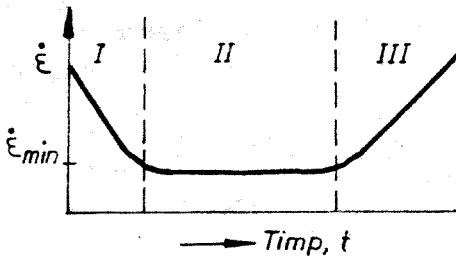


Figura 9.25. Variația vitezei de fluaj corespunzătoare stadiilor fluajului

În perioada fluajului primar se constată o scădere continuă a vitezei de fluaj, până la o valoare care va rămâne ulterior constantă numită *viteză minimă de fluaj* și care va caracteriza al II-lea stadiu al fluajului.

În timpul fluajului terțiar se remarcă o creștere rapidă a vitezei de fluaj până când se va produce ruperea. Această comportare este determinată de apariția și accentuarea contracției transversale, precum și de producerea unor modificări structurale specifice.

Viteza de fluaj depinde de temperatură și variază proporțional cu coeficientul de difuzie; astfel pentru stadiul al doilea al fluajului va fi valabilă următoarea relație de dependență:

$$\dot{\epsilon}_{II} = A \cdot D \cdot \sigma^n, \quad (9.31)$$

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.

Deoarece coeficientul de difuzie D depinde de temperatură conform relației $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$, se poate stabili influența acestui parametru termodinamic asupra vitezei de fluaj:

$$\dot{\epsilon}_{II} = A' \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right). \quad (9.32)$$

Se constată astfel că viteza de fluaj crește sensibil cu temperatura și cu tensiunea aplicată, ceea ce influențează durata de exploatare a materialelor în condițiile acestei stări de solicitare mecanică.

9.6.2. MECANISMELE FLUAJULUI

Principalele mecanisme microscopice responsabile de producerea fluajului sunt: difuzia atomilor interstițiali și a vacanțelor, deplasarea prin alunecare a dislocațiilor (în cazul solicitării la temperatură joasă), cățărarea dislocațiilor în cazul blocării dislocațiilor în fața barierelor reprezentate prin particulele de precipitate existente pe planul de alunecare, alunecarea limitelor de grăunți etc.

Pentru solicitarea la fluaj, acțiunea simultană a două fenomene va caracteriza fiecare stadiu al acestuia: *fenomenul de durificare* (ecruisare) datorat blocării dislocațiilor mobile și *fenomenul de scădere a rezistenței mecanice* a materialului (înmuiere) datorat creșterii mobilității dislocațiilor, specifică tratamentului termic de recoacere, *Figura 9.26*.

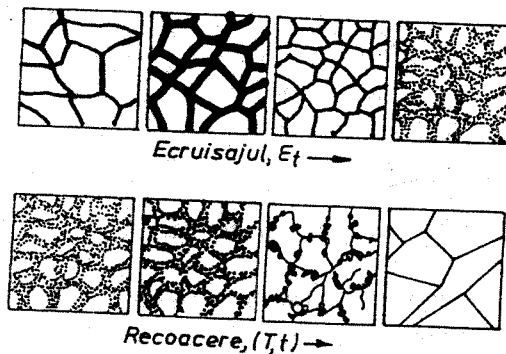


Figura 9.26. Reprezentarea schematică a proceselor de durificare și de înmuiere care au loc într-un material solicitat la fluaj
 a – creșterea densității de dislocații evidențiată prin formarea unei rețele dense și blocarea mișcării acestora în procesul de ecrusare;
 b – reducerea densității de dislocații ca urmare a creșterii mobilității acestora și efectul de înmuiere a materialului.

În stadiul *I*, numărul dislocațiilor mobile formate prin deformare plastică crește mult mai repede în comparație cu posibilitatea lor de deplasare prin mecanisme care necesită activare termică. Când va fi atinsă o densitate optimă a dislocațiilor, cele două mecanisme se vor compensa reciproc și fluajul se va produce la o viteză constantă. Deci, în stadiul *I*, la

temperaturi mai mici de $0,4 \div 0,5 T_1$, fluajul este determinat în principal de creșterea densității de dislocații, procesele de difuzie având un rol secundar.

Fluajul tranzitoriu poate avea loc în două zone de temperatură:

- la temperaturi joase, numit *fluaj α* sau *fluaj logaritm*, fiind caracterizat prin relația:

$$\varepsilon = \alpha \cdot \log t \quad (9.33)$$

- la temperaturi înalte, numit *fluaj β* , când corespunde unei ecuații:

$$\varepsilon = \beta \cdot t^{\frac{1}{3}} \quad (9.34)$$

Fluajul tranzitoriu este caracterizat prin apariția unor mici deformații plastice obținute prin activare termică. Sub acțiunea continuă a tensiunii mecanice se produce deformația plastică suplimentară, care însă se diminuează treptat ca urmare a accentuării procesului de ecrusare. Deci, în condițiile de temperatură specifice stadiului I este posibil ca unele dislocații să depășească obstacolele existente pe planul de alunecare producând mici creșteri ale deformației plastice. Fiecare creștere a deformației va induce o intensificare a ecrusării și ca urmare mișcarea dislocațiilor va fi redusă din ce în ce mai mult, iar viteza de fluaj va scădea continuu.

La temperaturi mai mari de $0,4 \div 0,5 T_1$, stadiul II, predomină fluajul stabilizat sau vâscos căruia îi corespunde relația:

$$\varepsilon = \gamma \cdot t, \quad (9.35)$$

în care γ este o constantă egală cu viteza minimă de fluaj.

În această etapă predominant este procesul de difuzie. Viteza de fluaj, cu valoare aproximativ constantă, este asigurată prin diminuarea ecrusării ca urmare a efectelor recoacerii produsă în condițiile unor temperaturi superioare. Recoacerea va determina accentuarea mișcării vacanțelor și atomilor interstițiali, în cadrul proceselor de difuzie, având ca efect o creștere a mobilității dislocațiilor și deci o înmuiere a materialelor.

Fluajul de temperatură înaltă, corespunzător stadiului al III-lea, este determinat de acțiunea simultană a mai multor mecanisme: deplasarea dislocațiilor pe mai multe sisteme de alunecare, formarea sublimitelor de grăunți ca rezultat al poligonizării și mișcarea dislocațiilor spre aceste

defecte de suprafață, alunecarea limitelor dintre grăunți ca urmare a curgerii grăunților unul peste altul în materialele policristaline.

Alunecarea limitelor de grăunți are un rol important mai ales atunci 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.

9.7. 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 determinată de mecanismul de propagare a fisurilor existente în material. Ruperea este puternic influențată de prezența microfisurilor, a porilor, a incluziunilor fragile și a macrofisurilor care se formează în timpul prelucrărilor tehnologice.

Studiul comportării microfisurilor sub acțiunea unei tensiuni mecanice aplicate reprezintă obiectul mecanicii ruperii.

9.7.1. 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 însă, fisuri interne sau superficiale, care constituie amorse ale ruperii, deoarece la nivelul acestora se concentrează tensiunile care vor putea atinge local valori superioare solicitărilor mecanice maxime admisibile.

Dezvoltarea unei fisuri inițiale se poate produce în două moduri:

- prin *propagare stabilă*, când tensiunea mecanică aplicată menține o dezvoltare uniformă a fisurii;
- prin *propagare instabilă*, caracterizată prin dezvoltarea 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);
- crearea unor noi suprafețe de rupere.

Relaxarea tensiunilor se produce prin eliberarea bruscă a energiei elastice din vecinătatea fisurii, care se transformă instantaneu în energie cinetică, energie de suprafață, căldura etc.

Crearea celor două suprafețe de rupere va reprezenta un proces ce va implica consum energetic, fapt pentru care el va deveni o frână în propagarea fisurii.

În mecanica ruperii *criteriul lui Griffith* aplicabil materialelor fragile ideale arată că pentru propagarea unei fisuri este necesar ca tensiunea σ existentă în jurul ei să atingă valoarea critică σ_{cr} , după care fisura se va dezvolta la tensiune constantă cu viteză foarte mare, provocând ruperea.

Ca o măsură a tenacității materialelor au fost introduse două mărimi:

- G_c , care reprezintă *energia specifică de rupere sau energia de propagare* a ruperii;
- K_{Ic} – *factorul de intensitate a tensiunilor*.

Ruperea se va produce atunci când factorul de intensitate a tensiunii va atinge valoarea critică K_{Ic} dată de relația:

$$K_{Ic} = (E \cdot G_c)^{0.5} \quad (9.36)$$

Valori comparative ale tenacității unor materiale metalice și ceramice sunt prezentate în *Figura 9.27*.

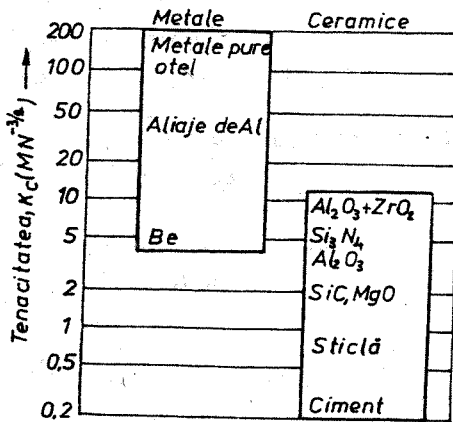


Figura 9.27. Tenacitatea K_{Ic} pentru diferite materiale, solificate la temperatura ambiantă.

Propagarea unei fisuri va fi cu atât mai dificilă cu cât E și G_c vor fi mai mari. Deoarece materialele ductile au o valoare mare a modulului de elasticitate rezultă că ele vor fi cele mai tenace. În *Tabelul 9.5* sunt prezentate valorile caracteristicilor G_c , R_m și K_{Ic} pentru diferite materiale ceramice și metalice.

Tabelul 9.5. Valori ale caracteristicilor G_c , R_m și K_{Ic} a unor materiale ceramice sau metalice

Materialul	G_c [kJm ⁻²]	R_m [MPa]	K_{Ic} [MN·m ^{-3/2}]
Sticle minerale	0,01	30...90	0,7...0,8
Fibre de sticlă	0,01	300	0,7
Alumină (Al ₂ O ₃)	0,02	10000	3...5
Carbură de siliciu (SiC)	0,05	3000	3
Oțel	100	400	140
Oțel inoxidabil	10...100	1000	50...150
Cupru, aluminiu pur	100...1000	200...400	100...350

9.7.2. RUPEREA DUCTILĂ

Ruperea ductilă a materialelor este caracterizată prin formarea unei zone de deformare plastică la vârful fisurii care produce o creștere a razei de curbură și reducerea factorului de concentrare a tensiunilor în urma procesului de mișcare a dislocațiilor, *Figura 9.28*.

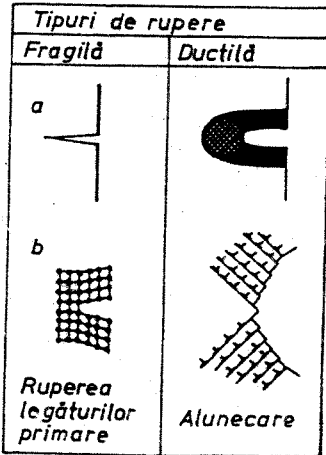


Figura 9.28. Reprezentarea schematică a rupei la vârful fisurii:

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.

În general, energia care însoțește deformarea plastică ce se produce în timpul rupei este caracterizată prin două componente: *energia de suprafață* 2γ (la nivelul celor două suprafețe formate prin rupere) și *energia de deformare plastică* γ_p :

$$G_c = 2\gamma + \gamma_p \quad (9.37)$$

Pentru materialele ductile, 2γ este neglijabilă în raport cu γ_p . Diversitatea formelor de absorbție a energiei de deformare plastică va reprezenta posibilitatea de creștere a tenacității materialelor.

Când un material este supus unor solicitări repetate, fisurarea poate progresa fără ca factorul de intensitate a tensiunilor să depășească valoarea critică K_c . Solicitățile repetate vor provoca ruperea finală prin *oboseală* a materialelor.

BIBLIOGRAFIE

1. Aczel, O., C., *Dislocații și frecarea internă la metale*, Ed. Facla, Timișoara, 1974.
2. Alexandru, I., *Metalurgie fizică*, vol. I și II, Institutul Politehnic Iași, 1979.
3. 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.
4. Alexandru, I., Carcea, I., Baciuc, C., *Alegerea și utilizarea materialelor*, Ed. Didactică și Pedagogică București, 1997.
5. Askeland, D.R., *The Science and Engineering of Materials*, PWS-Kent, Publishing Company, Boston, Massachusetts, S.U.A., 1994.
6. Arzamasov, B., *Materials Science*, Mir Publishers Moscow, 1989.
7. Atanasiu, C., ș. a., *Încercarea materialelor*, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1982.
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. Baciuc, C., Alexandru, I., Popovici, R., Baciuc, Maria, *Știința materialelor metalice*, Ed. Didactică și Pedagogică București, 1996.
10. Bujoreanu, Gh. L. ș. a., *Studiul materialelor din construcția de mașini*, Ed. Științifică – Fundația Metalurgia Română, București, 1998.
11. Chircă, D., Ursache, M., *Proprietățile metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică București, 1982.
12. Cioclov, Dragoș, *Mecanica ruperii materialelor*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1977.
13. Ciobanu, Gh., Constantinescu, C., *Fizica stării solide*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1982.
14. Colan, H., Tudoran, P.; Ailincăi, Gh., Marcu, M., Drugescu, E., *Studiul metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
15. Coman, Gh., *Studiul metalelor*, vol. I și II, Institutul Politehnic Iași, 1986.
16. Domșa, Al., Domșa, S., *Materiale metalice în construcția de mașini*, vol. I și II Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981.
17. Drugescu, Elena, *Știința materialelor metalice*, vol. 1, Ed. Fundației Universitare „Dunărea de Jos”, Galați, 2000.

18. Dulamiță, T., Vermeșan, G., ș.a. *Tehnologia tratamentelor termice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.
19. Dulămiță, T., Gherghescu, I., *Oțeluri de scule: proprietăți, tratamente termice, utilizări*, Ed. Tehnică, București, 1990.
20. Gâdea S., Petrescu, M., *Metalogie fizică și studiul metalelor*, vol. I, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1975.
21. Gâdea S., Petrescu, M., *Metalogie fizică și studiul metalelor*, vol. II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.
22. Gâdea S., Petrescu, M., *Metalogie fizică și studiul metalelor*, vol. III, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1985.
23. Geru, N., *Teoria structurală a proprietăților metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.
24. Geru, N. ș.a. *Materiale metalice, structură, proprietăți, utilizări*, Ed. Tehnică, București, 1985.
25. Geru, N., *Metalogie fizică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.
26. Guillet, L., *Diagrames des phases en métallurgie*, Masson et Cie, Paris, 1964.
27. Guillet, L., Poupeau, P., *Théorie des transformations à l'état solide des métaux et alliages métalliques*, Dunod, Paris, 1975.
28. Guleaev, A.P., *Metalovedenie*, Izd. Metallurgia, Moskva, 1982.
29. Gurev, K.P., Kartaskin, B.A., Ugaste, I.E., *Vzaimnala difuziia v mnogofaynih metalliceskih sistemah*, Izd., Nauka, Moskva, 1980.
30. Hoshin, Z., Herkovich, C.T., Blacksburg, V.A., *Mechanica of Composite Materials*, Recent Advances, Pergamon Press, Oxford, 1983.
31. Ispas, Șt., *Materiale composite*, Ed. Tehnică, București, 1987.
32. Kurz, W., Mercier, J.P., Zambelli, G., *Introduction à la science des matériaux*, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1991.
33. Moțoc, C., Mușcutariu, I., *Introducere în fizica cristalelor lichide*, Ed. Facla, Timișoara, 1986.
34. Munteanu, C., *Studiul materialelor*, Ed. „Gh. Asachi” Iași, 2001.
35. Pavlov, P., Khokhlov, A., *Physique du solide*, Ed. Mir, Moscow, 1989.
36. Petrescu, S., Popa, M., Baci, M., Baci, C., *Știința materialelor*, Ed. „Gh. Asachi”, Iași, 1995.
37. Popescu, N., Șaban, R., Bunea, D., *Știința materialelor*, vol. 1, 2, 3, Ed. Fair Partners, București, 1999.

38. Protopopescu, H., *Metalografie și tratamente termice*, Ed. didactică și Pedagogică, București, 1983.
39. Rădulescu, M., *Studiul metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.
40. Trușculescu, M., *Studiul metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
41. Zecheru, Gh., Drăghici, Gh., *Elemente de știința și ingineria materialelor*, Ed. Ilex, București, 2001.
42. Zet, Gh., Ursu, D., *Fizica stării solide-aplicații în inginerie*, Ed. Tehnică, București, 1989.