

Adrian Alexandru

METALURGIE FIZICĂ I

note de curs

CUPRINS

CAPITOLUL 1. METODE DE CERCETARE ALE METALURGIEI FIZICE	4
1.1. Metode de analiză macroscopică	4
1.1.1. Analize macroscopice a materialelor metalice pe suprafețele nepregătite	4
1.1.1.1. Cercetarea suprafețelor de solidificare	4
1.1.1.2. Cercetarea suprafețelor de rupere	5
1.1.2. Cercetarea macroscopică a materialelor metalice pe suprafețe pregătite	6
1.2. Metode de analiză microscopică	7
1.2.1. Pregătirea probelor în vederea analizei microscopice	10
1.3.1. Cercetarea metalografică cu ajutorul microsondei electronice	12
1.3.2. Autoradiografia	12
1.3.3. Metalografia magnetică	13
1.4. Metalografia cantitativă	13
1.5. Cercetarea microstructurală la temperaturi diferite de temperatura mediului ambiant ..	15
1.6. Metode de cercetare submicroscopică	16
1.6.1. Metoda Laue	17
1.6.2. Metoda Debye-Scherrer	18
1.7. Metode fizice de determinare a punctelor de transformare	19
1.7.1. Analiza termică	20
1.7.2. Analiza termică diferențială	20
1.7.3. Analiza dilatometrică	21
1.7.4. Analiza magnetică a transformărilor fizice de natură magnetică	23
CAPITOLUL 2. STRUCTURA ATOMICĂ A MATERIALELOR METALICE	25
2.1. Teoria lui Bohr – Rutherford asupra electronilor	26
2.2. Teoria ondulatorie a electronilor	28
2.3. Teoria zonelor de energie	31
2.4. Interacțiunea dintre atomi	33
2.4.1. Natura forțelor și energiilor de interacțiune dintre atomi	33
2.4.2. Tipuri de legături interatomice în corpurile solide	35
2.4.2.1. Legătura ionică	36
2.4.2.2. Legătura covalentă	37
2.4.2.3. Legătura metalică	38
CAPITOLUL 3. STRUCTURA CRISTALINĂ A METALELOR	42
3.1.1. Rețele cristaline și tipuri de rețele cristaline	42
3.1.2. Plane și direcții cristalografice	45
3.1.3. Distanța dintre planele cristalografice	47
3.1.4. Relații cristalografice	48
3.1.6. Rețele reciproce	51
3.2. Structura cristalelor	53
3.2.1. Caracteristicile structurii cristaline	54
3.2.2. Anizotropia cristalelor	55
3.3. Structura reală a cristalelor	56
3.3.1. Defecte punctiforme	56
3.3.2. Defecte liniare	59
3.3.2.1. Proprietățile dislocațiilor	61
3.3.2.2. Punerea în evidență a dislocațiilor	64
3.3.3. Defecte de suprafață	65
3.3.4. Defecte electronice	66
CAPITOLUL 4. SOLIDIFICAREA METALELOR	68
4.1. Proprietățile și structura metalelor lichide	68
4.2. Curbe de răcire - încălzire. Grad de subrăcire	69

4.3. Termodinamica cristalizării primare a metalelor	71
4.3.2. Energiile de activare la solidificare și topire	72
4.3.2. Viteze de solidificare-topire.....	74
4.3.3. Mecanismul solidificării.....	75
4.3.3.1. Germinarea omogenă.....	76
4.3.3.2. Germinarea eterogenă	79
4.4. Creșterea germenilor cristalini	81
4.5. Cinetica procesului de solidificare	83
4.6. Forma cristalelor obținută la solidificare	84
CAPITOLUL 5. FAZE ȘI CONSTITUENȚI ÎN SISTEMELE DE ALIAJE.....	86
5.1. Faze solide în aliaje metalice	86
5.1.1. Compuși chimici	87
5.1.1.1. Compuși electrochimici	88
5.1.1.2. Compuși de tip geometric.....	89
5.1.1.3. Compuși de interstiție	90
5.1.1.4. Compuși electronici.....	90
5.1.2. Soluții solide.....	91
5.1.2.1. Faze Kurnakov	94
5.1.3. Componente pure.....	95
5.2. Constituenți polifazici în aliajele metalice.....	96
CAPITOLUL 6. ECHILIBRUL ÎN SISTEMELE DE ALIAJE METALICE	99
6.1. Energia liberă minimă a sistemelor, condiții de echilibru termodinamic	99
6.1.1. Energia internă a soluțiilor solide	100
6.1.2. Entropia soluțiilor solide	101
6.1.3. Variația energiei libere a aliajelor cu concentrația	103
6.2. Echilibrul sistemelor polifazice. Legea fazelor.....	105
6.2.1. Exemple practice de aplicare a legii fazelor.....	108
6.3. Ecuația echilibrului de faze.....	108
6.4. Variația solubilității în stare solidă cu temperatura	109
CAPITOLUL 7. DIAGrame DE ECHILIBRU	113
7.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu transformări primare.....	114
7.1.1. Construirea diagramelor de echilibru ale sistemelor binare.....	114
7.1.2. Clasificarea diagramelor de echilibru ale sistemelor de aliaje binare.....	114
7.1.3. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă (b_2).....	116
7.1.3.2. Solidificarea aliajelor cu solubilitate totală în stare de echilibru	119
7.1.4. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje cu solubilitate totală în stare lichidă și insolubilitate totală a componentelor în stare solidă (b_1)	121
7.1.4.1. Solidificarea aliajelor cu formare de eutectic	124
7.1.4.2. Regula pârgheii aplicată la aliajele cu formare de eutectic	124
7.1.4.3. Diagrama de faze și de constituenți	125
7.1.5. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu solubilitate totală în stare lichidă și solubilitate parțială în stare solidă (b_3)	126
7.1.5.1. Diagrame ale sistemelor de aliaje cu solubilitate parțială în stare solidă cu transformare eutectică.....	127
7.1.5.2. Diagrame ale sistemelor cu solubilitate parțială în stare solidă cu transformare peritectică.....	130
7.1.6. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje cu solubilitate totală în stare lichidă cu formare de compuși chimici	132
7.1.6.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu compuși ce se topesc congruent	132
7.1.6.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu compuși ce se topesc incongruent	133

7.1.7. Diagrame ale sistemelor cu solubilitate parțială în stare lichidă și insolubilitate totală în stare solidă (b_5)	134
7.1.8. Diagrame de echilibru ale sistemelor binare cu solubilitate parțială atât în stare lichidă cât și în stare solidă a componentelor (b_6)	135
7.1.9. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu insolubilitate totală atât în stare lichidă cât și solidă (b_4)	136
7.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu transformări secundare	137
7.2.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu transformări secundare datorate variației solubilității	137
7.2.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu transformări polimorfe	140
7.2.3. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu transformări secundare datorate atât alotropiei unui component cât și variației solubilității componentelor	143
7.3. Transformări invariante în sistemele de aliaje binare	144
7.4. Dependența proprietăților fizico-mecanice și tehnologice de forma diagramei de echilibru a sistemelor de aliaje binare (Legea lui Kurnakov)	144
7.5. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje ternare	147
7.5.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor ternare de aliaje cu solubilitate în stare lichidă și insolubilitate totală a componentelor în stare solidă	149
7.5.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje ternare cu solubilitatea totală a componentelor în stare lichidă și în stare solidă	152
7.6. Stări în afară de echilibru ale sistemelor de aliaje metalice	155
7.6.1. Stări în afară de echilibru obținute în urma transformărilor primare	155
7.6.2. Stări în afară de echilibru obținute în urma transformărilor secundare	157
7.7. Diagrama de echilibru a sistemului de aliaje fier-carbon (Fe-C)	157
7.7.1. Faze și constituenți în sistemele de aliaje Fe-C	158
7.7.2. Tipuri de transformări în diagrama de echilibru Fe-C	161
CAPITOLUL 8. SOLIDIFICAREA ALIAJELOR METALICE	163

CAPITOLUL 1. METODE DE CERCETARE ALE METALURGIEI FIZICE

Materialele metalice care la prima vedere par a fi constituite dintr-o masă uniformă, la o cercetare mai aprofundată se observă că sunt compuse din formații cristaline denumite cristalite sau grăunți cristalini vizibili la microscopul metalografic sau uneori în casuri cu ochiul liber sau cu lupa.

Formațiunile cristaline granulare vizibile la microscopul metalografic sau cu ochiul liber formează structura materialelor metalice iar formațiile respective se numesc constituenți structurali.

Metodele de cercetare ale metalurgiei fizice în funcție de scopul urmărit se clasifică în:

- metode de punere în evidență a structurii metalografice (analiză macroscopică, analiză microscopică și analiză submicroscopică).
- metode de punere în evidență a transformărilor structurale (analiza termică, analiza dilatometrică și analize magnetică).

1.1. Metode de analiză macroscopică

Sunt cele mai simple și expeditiv metode de cercetare metalografică și constau în observarea cu ochiul liber sau cu aparate optice cu puteri măritoare de cel mult 50 ori a suprafețelor materialelor metalice.

1.1.1. Analize macroscopice a materialelor metalice pe suprafețele nepregătite

Urmăresc evidențierea unor aspecte legate de solidificare sau de rupere a materialelor metalice în scopul obținerii de informații privind componența structurală, natura prelucrărilor suportate cât și pentru aprecierea unor proprietăți mecanice și tehnologice ale acestora, legate direct de mărimea și forma grăunților cristalini.

1.1.1.1. Cercetarea suprafețelor de solidificare

Constă în observarea suprafețelor de formare sau e cavităților retasurilor (goluri de contracție în partea de sus a lingourilor) în scopul evidențierii fenomenului de solidificare și de formare a dendritelor (formațiuni arborescente cu care începe solidificare a materialelor metalice). Dacă se toarnă într-o formă o placă de Pb sau de Sn lăsându-se să se răcească lent și după un anumit timp se scurge topitura rămasă nesolidificată pe suprafața plăcii se vor observa formații arborescente tridimensionale care reprezintă scheletul solidificării ulterioare, figura 1.1.



Figura1.1. Formarea scheletului dendritic la solidificare

1.1.1.2. Cercetarea suprafețelor de rupere

Studiul materialelor metalice în casură proaspătă, permite obținerea unor date informative privind natura materialului metalic, natura ruperii, mărimea grăunților și tipul de prelucrări termice, mecanice sau chimice la care acestea au fost supuse.

Aspectul suprafeței de rupere indică natura ruperii: ductilă, fragilă sau la oboseală. Ruperea ductilă se observa pe probe din materiale plastice rupte la tracțiune care prezintă două suprafețe conjugate de tip cupă-con situate în dreptul unei gătuiri. În general ruperea ductilă este o rupere intracristalină. Dacă proba ruptă nu prezintă gătuire atunci ruperea este fragilă producându-se intercristalin. Tot rupere intercristalină prezintă și probele din materiale metalice plastice solicitate la tracțiune, la temperaturi apropiate de punctul de fuziune. În suprafețele de rupere intercristalină se poate aprecia mărimea și forma grăunților cristalini care dă indicații utile atât despre proprietățile mecanice și tehnologice ale materialelor metalice cât și despre tipul de prelucrări suportate de acestea. Astfel materialele metalice ce posedă în casură grăunți grosolani echiaxiali sau columnari obținuți direct din turnare, figura 1.2, vor prezenta slabe proprietăți și mecanice de rezistență, în timp ce o casură ce conține grăunți cu dimensiuni mici, globulari și uniformi figura 1.3, aparține unui material metalic obținut prin deformare plastică sau tratamente termice care posedă proprietăți mecanice superioare.

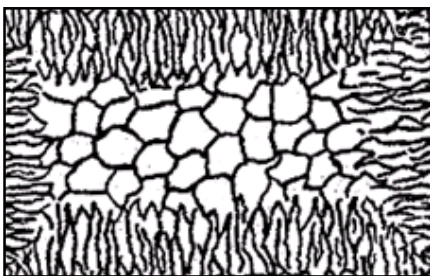


Figura 1.2. Casură într-un material cu structură eterogenă obținută prin turnare

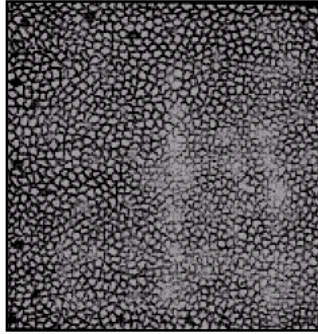


Figura 1.3. Casură într-un material cu structură omogenă obținută prin deformare plastică

Suprafețele de rupere prin oboseală au un aspect caracteristic; sunt formate din două zone: o zonă netedă lucioasă, zonă de propagare a fisurii în timp și o zonă cu aspect grăunțos, zona de rupere bruscă a materialului metalic figura 1.4.

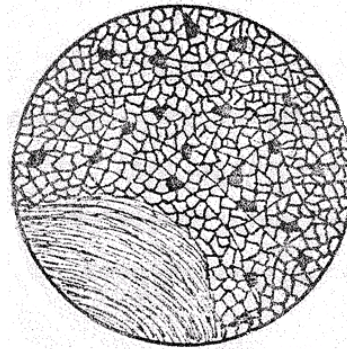


Figura 1.4. Casura unei rupei prin oboseală

Cercetarea macroscopică a casurilor poate să evidențieze de asemenea prezența unor defecte de material cum sunt: pori, sufluri, fulgi etc. Culoarea casurii proaspete dă indicații cu privire la natura materialului metalic, astfel se pot deosebi cu ușurință după culoare oțelurile de fontele albe sau de fonte cenușii.

1.1.2. Cercetarea macroscopică a materialelor metalice pe suprafețe pregătite

Se efectuează pe epruvete prelevate din diverse zone ale materialelor metalice ale căror suprafețe se supun unor operații de pregătire prealabilă: planarea suprafeței (prin polizare, pilire, strunjire, frezare), șlefuire grosieră și fină folosind abrazivi pe suport de hârtie sau pânză, lustruire și atac cu reactivi chimici (soluții de acizi în apă sau alcool).

Cercetarea macroscopică pe suprafețe pregătite reliefează aspecte legate de eterogenitatea structurală, chimică și mecanică a materialelor metalice. Astfel, pe suprafețele pregătite pot fi puse în evidență structura primară dendritică, variații de compoziție chimică la suprafața și în interiorul pieselor ca efect al încălzirii în aer (decarburări în oțeluri, oxidări) sau al tratamentelor termochimice. De

asemenea, pot fi evidențiate aspecte legate de fibrajul (textura) materialelor metalice deformate plastic la rece sau la cald, figura 1.5.

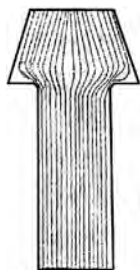


Figura 1.5. Nit din oțel deformat plastic la cald (fibrele urmăresc conturul piesei).

Potfi observate în secțiuni transversale zonele de solidificare a lingoului și zonele din secțiunea unui cordon de sudură: zona materialului de adaos, zona influențată termic și zona materialului de bază. Pe suprafețele pregătite se pot vedea diferite defecte interioare cum sunt: fisuri, fulgi, segregatii, pori, incluziuni etc.

1.2. Metode de analiză microscopică

Cercetarea structurii metalografice prin analiză microscopică efectuează cu ajutorul microscopului metalografic optic și are drept scop evidențierea naturii, numărului, formei, mărimii și gradului de dispersie a constituenților structurali, a defectelor microscopice și a incluziunilor nemetalice din interiorul masei metalice folosind probe cu suprafața pregătită în prealabil.

Microscopul metalografic optic reprezintă un sistem optic format din obiectiv, ocular, sursă de iluminare și dispozitive de fixare și deplasare a probei, al cărui principiu de funcționare este cel al reflexiei luminii de către suprafața probei din material metalic, opacă.

Schema optică a microscopului metalografic cu iluminare oblică este dată în figura 1.6. Razele de lumină ce pornesc divergente de la sursa (S) sunt transformate în fascicul paralel de către o lentilă colector (C) și deviate de oglinda circulară înclinată la un unghi de 45° pe o oglindă parabolică și apoi pe suprafața epruvetei de cercetat. Epruvetele reflectă razele incidente prin obiectiv și ocular la ochiul omensc dând imaginea respectivă.

Caracteristicile microscopului metalografic optic sunt: puterea de mărire, puterea de separație sau rezoluția, apertura și adâncimea de pătrundere sau puterea de separație verticală. Puterea de mărire a microscopului reprezintă raportul dintre valoarea reală a detaliilor cercetate și imaginea acestora, ea se obține ca produsul dintre puterea de mărire a obiectivului și puterea de mărire a ocularului.

$$M_m = \frac{AB}{A'B''} = M_{ob} \cdot M_{oc} = \frac{L \cdot 250}{F_{ob} \cdot F_{oc}} \quad (1.1)$$

unde: - L este lungimea tubului microscopului, fiind cuprinsă între 160 și 250 mm; F_{ob} și F_{oc} reprezintă distanțele focale ale obiectivului respectiv ocularului, iar 250 reprezintă distanța în mm a vederii normale a ochiului omenesc, figura 1.7.

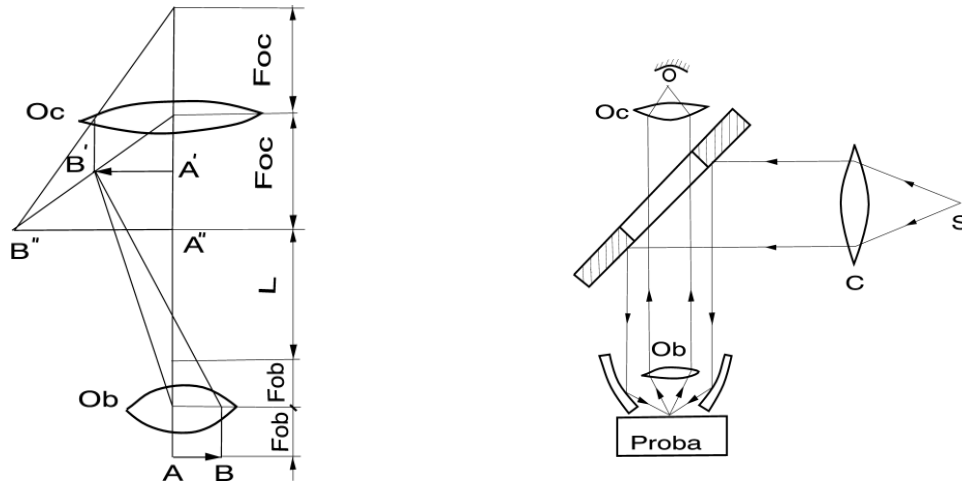


Figura 1.6. Schema optică a microscopului Figura 1.7. Formarea imaginii la microscopul optic optic metalografic

Astfel, pentru cele mai mici distanțe focale ale obiectivelor ($F_{ob}=1,5$ mm) și ocularului ($F_{oc}= 10$ mm) se obțin mărimi de:

$$M = \frac{250 \cdot 250}{1,5 \cdot 10} = 4165 \times \quad (1.2)$$

În mod curent microscopul măresc de până la circa 2000 de ori. Apertura sau deschiderea numerică a obiectivelor reprezintă capacitatea acestora de a strânge razele de lumină în cantitate cât mai mare, putând fi exprimată prin produsul dintre indicele de refracție al mediului situat între obiectiv și suprafața epruvetei și sinusul semiunghiului format între două raze marginale ce intră în obiectiv (conul de lumină) figura 1.8.

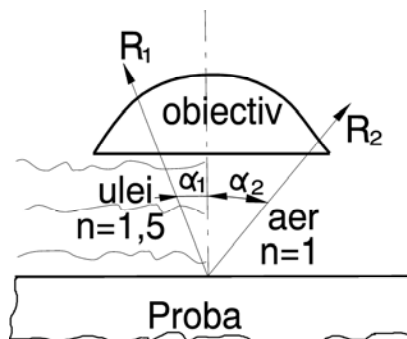


Figura 1.8. Apertura obiectivului: $A = n \sin \alpha$

Cantitatea de lumină care intră în obiectiv, apertura, de care depinde în ultimă instanță posibilitatea microscopului de redare a detaliilor, este cu atât mai mare cu cât indicele de refracție al

mediului este mai mare (pentru aer: $n = 1$, pentru ulei de cedru $n = 1,5$, iar pentru monobromnaftalină $n = 1,66$) și cu cât unghiul conului lumină este mai mare (teoretic $2\alpha = 180^\circ$, însă practic $2\alpha = 144^\circ$).

Puterea de separație sau finețea redării detaliilor de pe suprafața de cercetat reprezintă capacitatea microscopului (obiectivului) de a separa două puncte alăturate aflate pe suprafața de cercetat, fiind egală cu distanța minimă dintre cele două puncte vecine văzute distinct. Puterea de separare „d” este cu atât mai bună cu cât lungimea de undă (λ) a razelor de lumină este mai mică și cu cât apertura obiectivului este mai mare:

$$d = \frac{\lambda}{n \cdot \sin\alpha} \quad \text{- pentru iluminarea perpendiculară} \quad (1.3)$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \sin\alpha} \quad \text{- pentru iluminarea oblică} \quad (1.4)$$

Un microscop cu iluminare oblică care folosește lumină albă ($\lambda = 0,6 \cdot 10^{-3}$ mm), aer între obiectiv și suprafața de cercetat ($n=1$) și considerând unghiul conului lumină maxim $\alpha=90^\circ$, are puterea de separare:

$$d = \frac{0,6 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 1 \cdot 1} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm} \quad (1.5)$$

deci de o mie de ori mai mare decât puterea de separare a ochiului omenesc care este: $d_1=0,3$ mm.

Puterea de mărire a microscopelor optice poate fi calculată și ca raportul dintre puterea de separare a ochiului omenesc (d_1) și puterea de separare a microscopului (d).

$$M_m = \frac{d_1}{d} \quad (1.6)$$

Puterea de mărire a microscopelor optice este limitată de posibilitățile constructive ale obiectivelor; pentru a realiza mărimi mai puternice se folosește lumina ultravioletă ($\lambda = 0,0275 \cdot 10^{-3}$ mm) iar între obiectiv și obiect se interpune un mediu format din ulei de cedru ($n=1,5$) sau monobromnaftalină ($n=1,66$).

Adâncimea de pătrundere sau puterea de separare pe verticală este proprietatea obiectivelor de a distinge clar imaginea unor puncte situate în plane diferite; ea variază invers proporțional cu puterea de mărire și de separare pe orizontală. Pentru a realiza puteri măritoare de peste 4000 x se înlocuiește fascicolul de raze luminoase sau ultraviolete cu un fascicol de electroni accelerați într-un câmp electric care posedă lungimi de unda foarte mici ($\lambda = 0,05 \text{ \AA}$).

Conform dualismului undă-particulă, unul fascicol de electroni de masă m emiși de un filament încălzit și accelerați la viteza v de o diferență mare de potențial ($U = 50000 - 100\,000$ volți) i se poate asocia o lungime de undă:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.7)$$

unde h este constanta lui Plank.

Știind că energia cinetică a electronilor accelerați este:

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = eU \quad (1.8)$$

unde e este sarcina electronului, iar U este diferența de potențial aplicată, se poate calcula lungimea de undă a fascicolului de electroni folosind relația:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}} [\text{Å}] \quad (1.9)$$

În calcul s-a luat: $m=9,108 \cdot 10^{-28} \text{ g}$; $g=4,802 \cdot 10^{-10} \text{ u e s}$; $h=6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}$.

Se observă că în cazul folosirii unei diferențe de potențial de 100 000 de volți se obține o lungime de undă $\lambda = 0,039 \text{ Å}$, o putere de separare de 3-5 Å (ochiul doar 700 000 Å, iar microscopul optic 1900 Å) și o putere de mărire de $(250 - 600) \cdot 10^3 \times$.

În cazul microscopelor electronice, lentilele sunt înlocuite cu bobine și condensatoare care formează câmpuri magnetice respectiv câmpuri electrice ce deviază radiațiile de materie încărcate electric (electronii) realizând mărirea obiectului prin care acestea trec. Fascicolul de electroni accelerați într-un spațiu vidat (10^{-5} mm Hg) emis de un filament încălzit traversează proba de cercetat (replcă cu diametrul de 2-3 mm grosă de ordinul a zeci sau sute de Å) ajunge în bobina obiectiv, respectiv în condensatorul obiectiv producând o imagine intermediară care este preluată de bobina de proiecție respectiv condensatorul de proiecție și mărită final pe un ecran.

1.2.1. Pregătirea probelor în vederea analizei microscopice

Materialele metalice sunt corpuri opace care reflectă într-o cantitate mai mică sau mai mare lumina, în funcție de calitatea suprafețelor.

În scopul cercetării metalografice la microscopul optic, din materiale metalice se prelevează probe prismatice sau cilindrice din diverse zone caracteristice, care urmează să fie supuse unei succesiuni de operații de pregătire care constă din planarea suprafeței (la utilizarea microscopelor optice cu masă inferioară se planează două suprafețe plan paralele opuse) prin polizare, pilire, strunjire, frezare etc. șlefuire grosieră medie, fină și extrafină cu abrazivi pe suport de hârtie (60, 100, 180, 280, 300, 400, 500, 600, 700 și 800 granule pe țolul liniar), lustruire cu micropulberi în suspensie (oxid de aluminiu, oxid de magneziu, oxid de crom etc.), spălare, uscare, atac cu reactivi chimici (soluții slabe de acizi în apă sau alcool), spălare și din nou uscare.

Probele astfel pregătite prezintă pe suprafața lor un microrelief care redă structura internă a materialului metalic cercetat la microscopul optic.

Reactivii chimici reliefează structura internă în trei moduri corodează selectiv constituenții metalografici colorează, selectiv suprafețele constituenților metalografici, sau corodează limitele dintre constituenți.

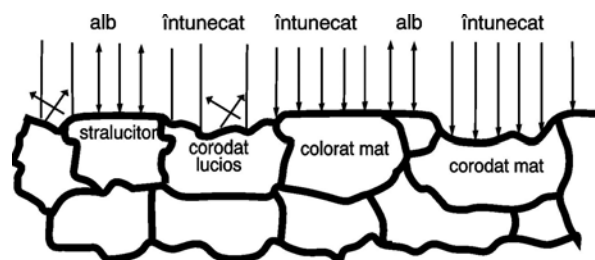


Figura 1.9. Evidențierea structurii la microscopul optic după atacul chimic

Razele de lumină ce cad pe un grăunte strălucitor vor fi reflectate, iar grăunțele se va vedea alb, în timp ce razele ce cad pe grăunții a căror suprafață a fost corodată, vor fi reflectate în altă direcție, în afara obiectivului (unghiul de incidență este egal cu unghiul de reflexie) dacă suprafața corodată rămâne strălucitoare sau vor fi absorbite dacă suprafața corodată rămâne mată. Razele de lumină ce cad pe grăunții colorați cu nuanțe diferite vor fi absorbite mai mult sau mai puțin, la microscop observându-se nuanța acestora.

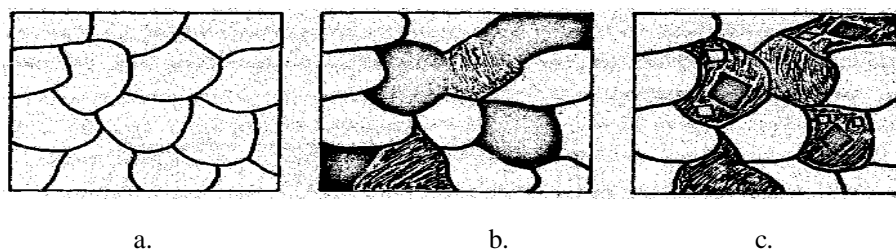


Figura 1.10. Fazele atacului chimic la un material metalic omogen

În cazul în care un material metalic omogen (format din același fel de grăunți) este atacat ușor, la microscop se vor observa grăunții delimitați între ei de o linie întunecată continuă ca în figura 1.10.a. Dacă atacul se prelungește atunci unii grăunți ale căror orientare cristalografică favorizează coroziunea, se vor coroda și la microscop apar întunecați, figura 1.10.b, iar dacă atacul se prelungește mai mult, atunci pe suprafețele unor grăunți apar figuri de atac, figura 1.10.c, rezultate din dizolvarea materiei cristaline formând goluri cu forme regulat geometrice.

În scopul cercetării metalografice la microscopul electronic prin transmisie, probele se pregătesc ca și în cazul anterior, uneori se recomandă lustruire și atac electrolytic pentru a elimina stratul ecruizat rămas de la lustruirea mecanică) după care se realizează replici, ce constituie un mulaj (amprentă) a suprafeței probei pregătite dintr-un film subțire (100 - 300 Å) realizat prin întinderea pe suprafața probei a unei soluții diluate de masă plastică (colodiu în acetat de amidon) și evaporarea ulterioară a solventului.

După uscarea filmului de masă plastică se depune pe suprafața probei o grilă suport cu un diametru de 2-3 mm, se acoperă cu o soluție de gelatină, iar după uscare se taie filmul suport și se detașează de pe suprafața probei obținându-se astfel o replică într-o singură treaptă care reproduce negativul suprafeței de studiată. Pentru a se realiza un contrast mai accentuat, replicile astfel obținute se

supun umbririi ce se realizează prin evaporarea și depunerea pe replică a unui metal greu, în vid (crom, paladiu, germaniu, platină, aur, uraniu) sub un unghi de 15 - 20° la o distanță de replică de 10 - 12 cm.

Cercetările metalografice la microscopul optic și electronic permit obținerea de informații precise despre natura componentelor structurali, numărul, forma și modul de distribuție a acestora fără a putea pune în evidență unele aspecte ale structurii fine, ale compoziției chimice în microvolum, aspecte legate de difuzie de distribuție a componentelor în faze etc.

1.3.1. Cercetarea metalografică cu ajutorul microsondei electronice

Microsonda electronică este un instrument modern folosit în scopul investigării compoziției chimice în microvolum, determinării structurii fine a materialelor metalice, determinării repartiției elementelor chimice în materiale neomogene cu compoziție chimică globală cunoscută și stabilirii orientării structurii și compoziției materialelor supuse anumitor procese fizico-chimice.

Principiul de funcționare al microsondei electronice constă în iradierea unei suprafețe, foarte mici din proba de cercetat (câțiva micrometri) cu un fascicul fin de electroni și măsurarea lungimilor de undă și intensităților radiațiilor X caracteristice emise de atomii elementelor chimice ce intră în constituția materialului cercetat. Sunt posibile obținerea unei imagini electronice pe un ecran, fluorescent a suprafeței măsurate de fasciculul de electroni prin electronii retrodifuzăți de suprafața respectivă și a unei imagini röntgenografice pe care se poate detecta repartiția unui anumit element chimic pe suprafața cercetată formată prin emisia de raze X.

1.3.2. Autoradiografia

Este o metodă de cercetare metalografică care permite determinarea neuniformităților de distribuție a componentelor în interiorul fazelor bazată pe proprietățile atomilor marcați (radioactivi) de a emite radiații penetrante α , β și γ care impresionează o peliculă fotografică în contact cu suprafața cercetată. Marcarea radioactivă a unui element este posibilă fie prin alierea cu elementul respectiv radioactiv fie prin activarea în reactor a celui element din aliaj.

Comparând imaginea obținută pe pelicula fotografică (autoradiografia) cu micrografia aceleiași suprafețe se poate determina cu precizie distribuția unui element chimic în structura aliajului cercetat.

Probele din materiale metalice ce se supun autoradiografiei au o grosime în funcție de tipul și energia radiației utilizată, α , β sau γ , și de puterea de absorbție a materialului metalic cercetat. În scopul obținerii radiografiei, probele din materialele metalice se pregătesc pe o suprafață prin șlefuire și lustruire foarte fină, apoi pe suprafața lor se presează o peliculă sensibilă cu emulsie, se lasă un timp de 24 h după care pelicula se dezvoltă și se compară cu micrografia suprafeței respective permițând astfel cercetarea modului de distribuție a elementului radioactiv în fazele și constituenții materialului metalic.

1.3.3. Metalografia magnetică

Permite evidențierea structurii metalografice a materialelor metalice care conțin faze feromagnetice cu ajutorul câmpurilor magnetice de dispersie existente pe suprafața probelor cercetate.

Metoda metalografiei magnetice constă în depunerea pe suprafața probei de cercetat a unui coloid cu particule magnetice în suspensie, care sub acțiunea câmpurilor magnetice de dispersie se vor separa la pereții domeniilor feromagnetice și la limitele dintre grăunți, incluziuni etc. Este necesar ca dimensiunile pulberilor magnetice în suspensie (Fe_3O_4) să fie mai mici decât dimensiunile constituenților cercetați. Metalografia magnetică se aplică unor probe demagnetizate, dar uneori probele sunt supuse unui câmp magnetic exterior, fiind suficientă magnetizarea spontană pentru a crea câmpuri magnetice de dispersie, sau probele sunt aduse în stare de magnetizare remanentă sau chiar aplicarea coloidului poate să se facă în prezența unui câmp magnetic exterior.

Prin metalografia magnetică poate fi cercetată atât microstructura cât și macrostructura probelor din materiale feromagnetice omogene sau eterogene. De asemenea, pot fi determinate incluziunile nemetalice și porii din interiorul materialelor metalice feromagnetice. Incluziunile nemagnetice și porii pot forma sarcini magnetice sau în jurul lor poate să aibă loc o abatere de la direcția de magnetizare, fapt ce permite reliefarea lor.

1.4. Metalografia cantitativă

Numărul și mărimea cristalitelor ca de altfel și forma și modul de distribuire al lor au o foarte mare însemnătate pentru proprietățile fizico-mecanice și tehnologice ale materialelor metalice.

Mărimea grăunților unui material metalic poate fi modificată prin mijloace termice (dirijarea solidificării sau tratamente termice) și mijloace mecanice (deformare plastică la rece și la cald).

Mărimea medie a grăuntelui măsurată într-o secțiune a epruvetei nu corespunde mărimii reale a acestora, măsurând suprafețele grăunților într-o secțiune, nu se poate calcula volumul lor real, deoarece secțiunea respectivă taie grăunții prin diferite locuri situate la marginea sau în mijlocul grăunților globulari sau poliedrici.

În mod convențional se consideră mărimea grăuntelui unui material metalic, mărimea medie a suprafețelor secțiunilor prin cristalitele care apar pe suprafața probei metalografice.

Metalografia cantitativă se ocupă cu determinarea suprafeței medii a grăunților, masa lor, numărul de grăunți pe unitatea de suprafață și cantitatea de faze existente pe suprafața atacată a probei metalografice.

Măsurarea suprafeței medii a grăuntelui se poate face măsurând diametrele cu un ocular micrometric direct la microscopul metalografic, prin proiectarea structurii cu ajutorul oglinzii lui Abbe pe o foaie albă pe care se planimetrează suprafețele grăunților, prin fotografierea structurii și efectuarea

măsurătorilor pe copia fotografică sau prin compararea mărimii grăunților văzuți la microscopul optic la puterea de mărire de 100:1 cu scări etalon standardizate.

Determinarea suprafeței medii a grăuntelui poate fi făcută trasând pe copia fotografică a structurii efectuată la puterea de mărire (M) un cerc de suprafață cunoscută,

$$S_c = \frac{\pi d^2}{4} [\text{mm}^2] \quad (1.10)$$

se numără grăunții ce se găsesc integral în interiorul cercului (Z) apoi grăunții de circumferința cercului (n), iar datele obținute se înlocuiesc în relația:

$$S_m = \frac{S_c \cdot 10^6}{(0,67n+z)M^2} [\mu\text{m}^2] \quad (1.11)$$

unde: S_m - este suprafața medie a grăuntelui, iar 0,67 este coeficientul lui Oertel care înseamnă că 67% din grăunții secționați se află integral în suprafața cercului.

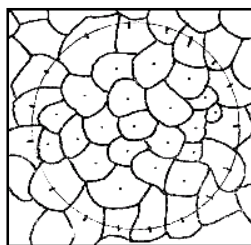


Figura 1.11. Determinarea suprafeței grăuntelui

De exemplu, în figura 1.11 ce reprezintă copia fotografică la puterea de mărire de 100:1 a unui oțel moale, s-a trasat un cerc cu diametrul de 51 mm, deci suprafața $S_c = 1135 \text{ mm}^2$, în interiorul cercului se află $z=21$ grăunți (punctați), iar secționați de circumferința cercului un număr de $n = 17$ grăunți (tăiați cu linie scurtă); suprafața medie a grăuntelui în acest caz este:

$$S_m = \frac{1135 \cdot 10^6}{(0,67 \cdot 17 + 21) \cdot 100^2} = 3500 \mu\text{m} \quad (1.12)$$

Diametrul mediu al grăuntelui (D_m) poate fi determinat trasând pe copia fotografică a structurii efectuată la puterea de mărire M, un număr $p = 5 \dots 10$ linii paralele de o anumită lungime L (mm), apoi se numără grăunții secționați de cele p linii considerându-se și primul grăunte secționat parțial (eliminându-se astfel ultimul prin compensare) folosind relația:

$$D_m = \frac{L \cdot p \cdot 10^3}{Z \cdot M} [\mu\text{m}] \quad (1.13)$$

Când se impun determinări precise ale mărimii grăuntelui, se recurge la izolarea cristalitelor pe cale chimică sau electrochimică din masa materialului metalic și cercetarea lor prin metode microscopice, chimice sau fizice.

Pentru cercetările metalografice cantitative în serie se apelează la determinarea mărimii grăuntelui folosind scări structurale etalon, standardizate, când cercetarea este foarte expeditivă. Aceste metode se bazează pe proprietatea ochiului omenesc capabil să stabilească cu mai multă precizie deosebiri decât valori absolute. Metoda constă în compararea vizuală a structurilor ce trebuie cercetate, cu imagini etalon, executate în prealabil, stabilindu-se punctajul N al scării etalon cu care structura cercetată se aseamănă cel mai mult. Între punctajul (N) și numărul de grăunți (n) ce se află într-o suprafață de 1 mm^2 există următoarea relație: $n = 8 \cdot 2^N$.

Pentru determinarea mărimii grăuntelui de austenită din oțeluri există standardizate 18 punctaje: $N = -3; -2; -1; 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14$, cărora le corespunde numărul de grăunți $n = 1, 2, 4, 8, 16, 1 \dots 131072$, și numai 8 scări etalon de la 1 la 8. Punctajele, $-3 \dots 0$ corespund unor grăunți foarte mari ce aparțin unor structuri în general defectuoase, iar punctajele $9 \dots 14$ corespund unor grăunți foarte fini, cu proprietăți mecanice excelente, însă foarte greu de obținut în materialele metalice.

Pentru fiecare punctaj standardul indică următorii indici ce caracterizează mărimea grăuntelui, numărul mediu de grăunți pe suprafața de 1 mm^2 numărul mediu de grăunți în volumul de 1 mm^3 , suprafața medie a grăuntelui în mm^2 și diametrul mediu al grăuntelui în mm . De asemenea, există scări etalon pentru determinarea următoarelor caracteristici metalografice ale structurii: mărimea grăuntelui în ruptură, raportul de alungire al grăuntelui din materialele deformate plastic la rece, mărimea, forma și distribuția grafitului în fontele cenușii, cantitatea și modul de repartiție al eutecticului fosforos în fontele cenușii, segregăția carburilor în oțelurile rapide, gradul de finețe al cementitei secundare globulare, cantitatea, forma și repartiția incluziunilor nemetalice din oțeluri etc.

1.5. Cercetarea microstructurală la temperaturi diferite de temperatura mediului ambiant

Toate metodele de investigare a structurii materialelor metalice prezentate până acum se referă la determinări efectuate la temperatura mediului ambiant. Uneori se impune cercetarea structurii direct la temperatura de formare a acesteia, care poate fi situată la valori imediat inferioare temperaturii de solidificare sau mult sub valoarea temperaturii ambiante.

O metodă simplă de punere, în evidență a structurii la temperaturi înalte constă în încălzirea probei cu o suprafață șlefuită și lustruită în vid la temperatura dorită și tratarea ei cu gaze sau săruri topite care vor oxida diferențiat fazele existente la temperatura respectivă. Cercetarea se face la temperatură ambiantă când stratul de oxizi pune în evidență structura existentă la temperatura de oxidare, cu toate că proba la temperatura ambiantă prezintă o altă structură.

Această metodă este utilizată la punerea în evidență a formei și mărimii grăunților de austenită în oțelurile carbon, existentă doar la temperaturi peste 732°C. În acest scop proba de oțel se încălzește în vid la temperatura de 950 °C, apoi se tratează cu aer care oxidează limitele grăunților de austenită. După răcire bruscă, proba se șlefuieste fin, se lustruiește și se atacă chimic obișnuit, reliefându-se astfel limitele de oxizi formați la temperatura înaltă, în jurul grăunților de austenită.

Cercetarea directă a structurii și a formării acesteia la temperaturi înalte se poate realiza folosind microscopie optice vacuometrice dotate cu mese speciale ce permit fixarea, încălzirea în vid a probei metalografice și atacul cu gaze adecvate în scopul reliefării structurii la temperatura respectivă în vid.

Uneori este necesară punerea în evidență a unor structuri ce se formează la temperaturi negative. În acest caz, pentru cercetarea directă a fenomenelor de transformare se utilizează camere de răcire a probei metalografice, atașate la microscopie optice.

1.6. Metode de cercetare submicroscopică

Cercetarea aspectelor legate de structura atomo-cristalină (structura fină) a materialelor metalice nu este posibilă prin metodele microscopice prezentate în paragrafele precedente, de aceea se recurge la metode de analiză röntgenostructurală, care folosesc fenomenul de difracție al razelor X pe planele cristalografice ale materialelor metalice.

În timp ce prin metalografia microscopică se stabilește constituția structurală a materialelor metalice (natura, forma, mărimea, numărul și modul de distribuție a constituenților structurali) prin analiza röntgenostructurală se cercetează structura atomică, adică modul de dispunere al atomilor în constituția structurală.

Razele X sunt radiații de natură electromagnetică ca și lumina sau undele radio cu $\lambda = 0,01 \dots 100 \text{ \AA}$, cele utilizate în cercetarea structurii fine având lungimea de undă $\lambda = 1 \dots 2 \text{ \AA}$, de același ordin de mărime ca și distanțele interatomice din interiorul materialelor metalice.

Radiațiile X sunt produse prin frânarea de către o substanță (anod) a unor electroni accelerați emiși de un catod încălzit într-un tub röntgen.

Dacă un fascicul de raze X monocromatic de intensitate I_0 și lungime de undă λ_0 , întâlnește un atom izolat la distanța r acesta va emite un fascicul de unde electromagnetice ca și cum radiațiile incidente ar fi difractate sub unghiul 2φ ; intensitatea acestor unde emise de atom poate fi calculată cu formula:

$$I = f_{\lambda}^2 \cdot 7,94 \cdot 10^{-26} \cdot \frac{I_0}{r^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2} \quad (1.14)$$

f_{λ}^2 este un factor caracteristic atomului radiat, denumit factor de structură al atomului; el este egal cu numărul atomic când $\varphi = 0$ și descrește când raportul $\frac{\sin \varphi}{\lambda}$ crește.

Dacă atomul izolat este înlocuit cu un edificiu atomic (material cristalin), atunci fiecare atom întâlnit de fasciculul de raze X incidente devine o sursă de unde electromagnetice difractate, coerente, susceptibile să interfereze.

Acest principiu stă la baza determinării parametrului rețelei cristaline (a) sau a distanței dintre două plane cristalografice vecine folosind relația lui Bragg.

Un fascicul de raze X AB, paralel și monocromatic, de lungime de undă λ , ce cade sub unghiul φ_1 asupra unei rețele cristaline, reprezentate în figura 1.12 printr-un plan reticular, va fi difractat de atomii situați în nodurile rețelei. Aceștia sub influența razelor X incidente intră în vibrație devenind surse de energie și emit unde electromagnetice A', B' sub unghiul φ_2 .

Dacă undele emise de doi atomi vecini (m și n) sunt în fază (unghiul $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$ și diferența de drum este un număr întreg de λ : $np + nq = 2k\frac{\lambda}{2}$), undele emise interferează, efectul lor însumându-se formând un maxim de intensitate, iar în caz contrar, când $\varphi_1 \neq \varphi_2$ și $np + nq = (2k+1)\frac{\lambda}{2}$ spectrul se stinge formând minime de intensitate. Deci toate undele emise de atomii excitați se vor stinge cu excepția celor care sunt în fază $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$ și care satisfac o anumită relație între λ , φ și a , relație dată de legea lui Bragg:

$$a = \frac{k\lambda}{2\sin\varphi} \quad (1.15)$$

obținută din condiția de însumare a efectului undelor electromagnetice emise.

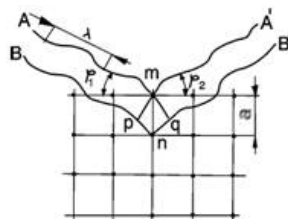


Figura 1.12. Difracția razelor X pe plane cristalografice

$$np + nq = 2 a \sin\varphi = k\lambda \quad (1.16)$$

Luându-se în considerare difracțiile de prin ordin $k=1$ rezultă relația lui Bragg simplificată:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\varphi} \quad (1.17)$$

Determinarea parametrului rețelei cristaline deci a sistemelor de cristalizare a materialelor metalice se poate face prin două metode: metoda iradierii cu raze x policromatice a unui monocristal fix (metoda Laue) și metoda iradierii cu raze X monocromatice a unui agregat policristalin rotitor (metoda Debye-Scherrer).

1.6.1. Metoda Laue

Această metodă se folosește, în scopul determinării parametrului rețelei cristaline, bombardarea unui monocristal fix cu un fascicul de raze X, albe, (policromatice) cu lungimea de undă cunoscută, care

vor fi difractate de atomii monocristalului și vor impresiona o placă fotografică așezată în spatele acestuia, figura 1.13.

Cu ajutorul fotogramelor obținute se poate calcula unghiul de difracție care introdus în relația lui Bragg face posibilă determinarea parametrului rețelei cristaline:

$$t\varphi = \frac{OA}{O} \quad \text{iar} \quad a = \frac{\lambda}{2\sin\varphi} \quad [\text{\AA}] \quad (1.18)$$

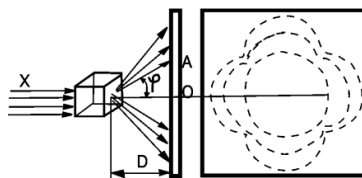


Figura 1.13. Difrakția razelor X prin metoda Laue

1.6.2. Metoda Debye-Scherrer.

Metoda este utilizată în scopul determinării parametrului rețelei cristaline în general a structurilor necunoscute, bombardarea cu un fascicul de raze X monocromatice cu lungimea de undă bine definită, a unui agregat policristalin sau conglomerat de pulberi metalice în mișcare rotativă. Razele X vor întâlni întotdeauna un număr suficient de cristalite a căror orientare se pretează la difracția razelor incidente, care vor forma spectre de difracție cu zone luminoase alternate cu zone întunecate pe un film circular ce înconjoară, agregatul policristalin rotitor, numit debyegramă, figura 1.14.

Măsurând diametrul primului cerc pe debyegramă (D), cunoscându-se distanța la care se află agregatul policristalin față de film (R) și considerându-se că pentru unghiuri mici tangenta unghiului este aproximativ egală cu valoarea unghiului respectiv se poate scrie:

$$D = 4R\varphi, \text{ de unde se scoate valoarea unghiului } \varphi \text{ și se introduce în relația lui Bragg calculându-se parametrul rețelei } a = \frac{\lambda}{2\sin\varphi} \quad [\text{\AA}] \quad (1.19)$$

Cu cât diametrul D citit pe debyegramă este mai mare, cu atât mai mare va fi unghiul de difracție φ , iar parametrul rețelei va fi în consecință mai mic. Fiecărei celule elementare îi corespunde o anumită debyegramă.

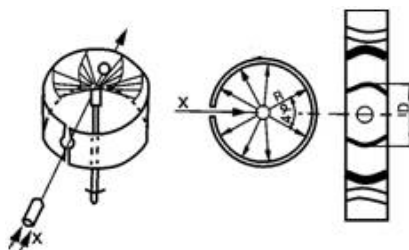


Figura 1.14. Difrakția razelor X prin metoda Debye-Scherrer

Cu ajutorul metodei Debye-Scherrer de cercetare a substructurii pot fi puse în evidență în afară de parametrul rețelei și deci a sistemului de cristalizare, următoarele aspecte:

a) Calculul numărului de atomi din celula elementară (N) folosind relația:

$$N = \frac{\rho \cdot V}{A \cdot M_H} \quad (1.20) \text{ unde: } \rho - \text{este densitatea materialului, } V - \text{volumul celulei elementare, } A -$$

greutatea atomică, iar $M_H = 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg, masa atomului de hidrogen; sau invers: cunoscând sistemul de cristalizare și parametrul rețelei se poate afla densitatea de atomi din probă. De exemplu: Cuprul are $\rho = 8,93 \text{ g/cm}^3$; $V = a^3 = (3,61 \cdot 10^{-8})^3, \text{ cm}^3$; $A = 63,54$ de unde rezultă $N = 3,98 \approx 4$.

b) Determinarea mărimii și formei grăuntelui. Astfel dacă mărimea grăuntelui se află între 10^{-3} și 10^{-4} mm pe debyegramă se obțin inele cu contururi clare, acestea lățindu-se pe măsura micșorării grăunților iar dacă grăunții sunt mari de 10^{-3} mm, inelele de interferență se descompun în puncte de interferență separate.

c) Textura materialelor metalice. Variația înnegririi în lungul unui inel de interferență este cauzată de o amplasare regulată a grăunților, în timp ce o înnegrire uniformă aparține unui material recopt în care grăunții sunt amplasați fără nicio ordine.

d) Identificarea amestecurilor de cristale se bazează pe faptul că nu există două substanțe diferite care să prezinte exact aceeași amplasare sub toate detaliile a atomilor. Astfel se poate determina dacă materialul metalic conține același tip de cristale (este omogen) sau este format din cristale diferite (este eterogen) în acest din urmă caz putându-se calcula raportul cantitativ dintre diferitele cristale pe baza raportului intensităților inelelor de interferență.

De asemenea, cercetarea röntgenografică structurală permite determinarea prezenței tensiunilor interne, a macelilor de recoacere, a impurităților și incluziunilor nemetalice a modificărilor rețelei cristaline prin procesele dedeformare la rece și recoacere, linie de solubilitate a soluțiilor solide etc.

1.7. Metode fizice de determinare a punctelor de transformare

Structura internă a materialelor metalice nu este întâmplătoare, ea apare ca rezultat al compoziției chimice al prelucrărilor termice, chimice și mecanice la care materialele sunt supuse. Structura metalografică existentă la temperatura mediului ambiant poate fi cea obținută direct din solidificarea materialului metalic sau poate fi obținută în urma unor transformări ce au avut loc după solidificarea acestuia.

Metodele fizice de determinare a punctelor de transformare din materialele metalice se bazează pe faptul că orice modificare structurii interne este însoțită de modificări bruște ale proprietăților fizice și mecanice ale materialelor metalice, modificări ce pot fi reliefate și măsurate studiind modul lor de variație odată cu creșterea sau descreșterea temperaturii. Pentru una și aceeași structură proprietățile fizice variază continuu odată cu variația temperaturii, însă la apariția unei transformări apar discontinuități pe curba de variație a proprietăților fizice cu temperatura.

Metodele fizice de determinare a punctelor de transformare cel mai des utilizate în metalurgia fizică sunt analiza termică, analiza dilatometrică și analiza magnetică.

1.7.1. Analiza termică

Constă în determinarea punctelor critice (valori ale temperaturii) la care au loc transformări interne folosind trasarea curbelor de răcire sau încălzire a materialelor metalice. Curba de răcire a unui material metalic în care nu se produce nici un tip de transformare (de stare de agregare, structurală sau fizică) este o curbă exponențială continuă.

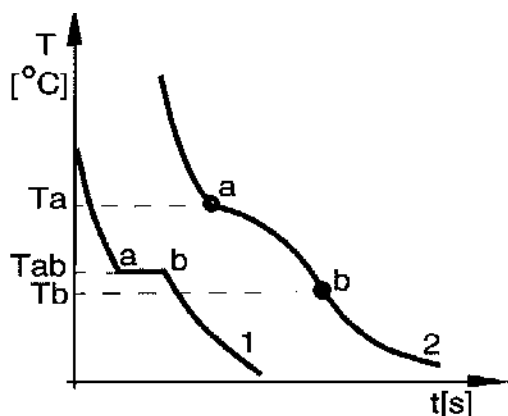


Figura 1.15. Curbe de răcire

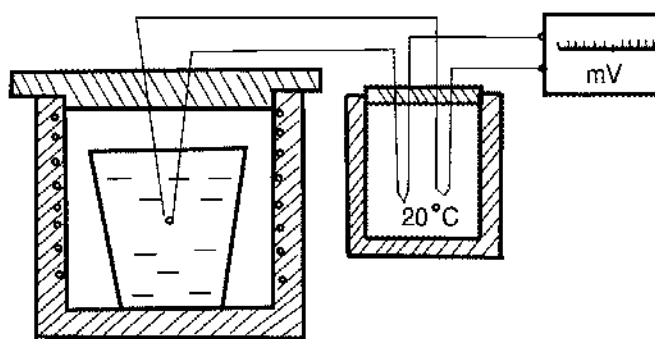


Figura 1.16. Instalație pentru analiza termică

Dacă în interiorul materialului metalic au loc transformări, atunci pe curba de răcire apar abateri de la funcția exponențială sub forma unor paliere când transformarea are loc la temperatură constantă sau puncte de inflexiune când transformarea are loc într-un interval de temperatură. Aceasta marchează valoarea temperaturii izoterme T_{ab} la care are loc transformarea sau începutul T_a sfârșitul T_b al transformării, figura 1.15.

Analiza termică constă în măsurarea temperaturii măsurând tensiunea termoelectromotoare din timp în timp ce ia naștere la capătul rece al unui termocuplu ce are capătul cald în contact cu materialul metalic ce se încălzește sau se răcește figura 1.16.

Termocuplul este un traductor energie termică – energie electrică, format din două fire metalice diferite (cupru-constantan, cromel-alumel, platin-rodium platin etc.) sudate la un capăt ce se așează în contact nemijlocit cu corpul studiat, iar capetele opuse se leagă la un milivoltmetru gradat direct în grade Celsius.

1.7.2. Analiza termică diferențială

Pentru determinarea punctelor de transformare cu efecte termice mici care nu pot fi evidențiate precis prin analiza termică simplă, se compară variația temperaturii probei (ΔT_p) cu a unui etalon (ΔT_e)

în care nu au loc niciun fel de transformări interne. Analiza termică diferențială se efectuează pe o instalație ce permite încălzirea simultană la aceleași temperaturi a probei (P) și etalonului (E) figura 1.17.

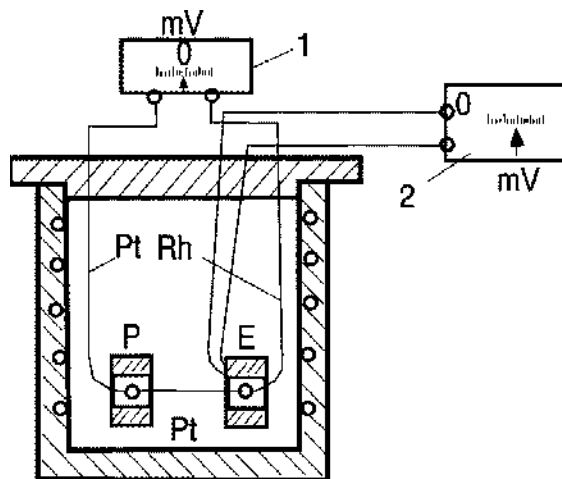


Figura 1.17. Instalație pentru analiza termică diferențială

Un termocuplu diferențial cu două puncte calde situate unul în contact cu proba și unul în contact cu etalonul, iar capetele opuse ambele din același material: Pt-Rh, legate la un milivoltmetru de zero (1) măsoară diferența de temperatură dintre etalon și probă când în aceasta din urmă au loc transformări.

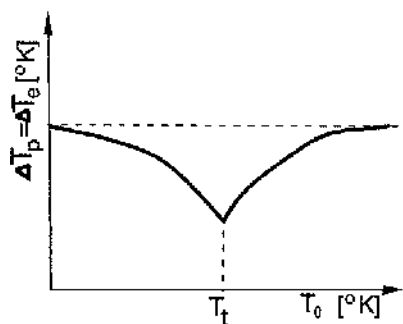


Figura 1.18. Curba de răcire diferențială

Trasând graficul variației diferenței de temperatură între etalon și probă ($\Delta T_p - \Delta T_e$) funcție de temperatura etalonului (T_e) citită la milivoltmetrul 2 se obține o curbă diferențială pe care se determină valoarea punctului de transformare (T_t), figura 1.18.

1.7.3. Analiza dilatometrică

Permite determinarea cu o mare precizie a punctelor de transformare structurală în corpurile solide și mersul în timp al acestor transformări, măsurând variația volumului specific al materialului

metalic în funcție de temperatură; transformările sunt reliefate prin discontinuități ale curbei de dilatare situate îndreptul temperaturii respective.

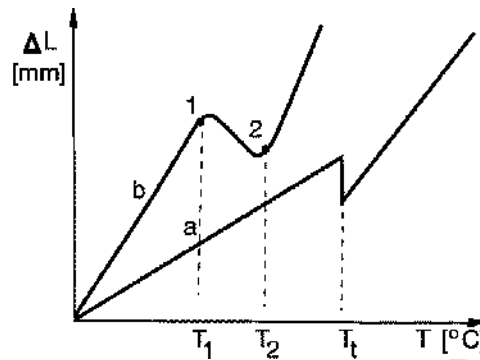


Figura 1.19. Curbe dilatometrice simple

Dacă în interiorul materialelor metalice nu apar transformări structurală (de fază sau alotropice) variația dilatației este proporțională eu temperatura, curba de dilatare fiind o dreaptă.

Pentru materialele metalice, mai ales cele cristalizate în sistem cubic, coeficientul de dilatație volumică (γ) este proporțional cu coeficientul de dilatație liniară (β): $\gamma = 3\beta$, de aceea în practică se determină variația dilatației liniare cu temperatura care este mai simplu de măsurat:

$$\beta = \frac{1}{L_1} \cdot \frac{L_2 \cdot L_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{L_1} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (1.22)$$

unde: L_1 este lungimea probei la temperatura T_1 , iar L_2 este lungimea mai mare la temperatura mai mare T_2 .

Curbele de dilatație liniară simplă pentru un material în care se produc transformări sunt prezentate în figura 1.19: a - material metalic ce prezintă o transformare la temperatură constantă (T_i) și b - material metalic ce prezintă o transformare într-un interval de temperatură (T_1 - începutul transformării, iar T_2 - sfârșitul transformării).

Un dilatometru constă dintr-un tub de cuarț (1) introdus într-un cuptor (2) în care se introduce proba de cercetat (3), care își transmite dilatația liniară prin intermediul unei tije de cuarț (4), (care nu se dilată și rezistă la temperatura de cercetare) unui mecanism de înregistrare a dilatării cu fascicul de lumină și oglindă (5), figura 1.20.

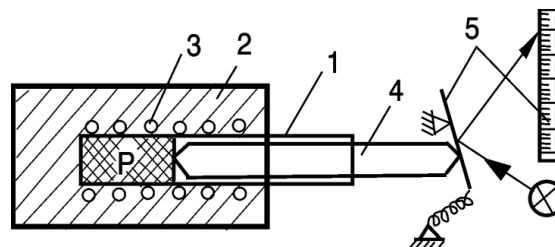


Figura 1.20. Schema dilatometrului

Analiza dilatometrică diferențială constă în compararea dilatației liniare a probei în care se produc transformări, cu cea a unui etalon (în care nu se produc transformări) încălzite la aceeași temperatură. Trăsând grafic variația diferenței de dilatare a etalonului (ΔL) și a probei (ΔL_p) funcție de temperatura etalonului se obține curba de dilatație diferențială, figura 1.21, (curba de jos). Pe curba diferențială, o transformare izotermă A_1B_1 ce are loc la T_1 se reprezintă printr-un segment de dreaptă înclinat (ab); punctul "b" marchează temperatura etalonului (T_2) la timpul când transformarea izotermă a probei la temperatura T_1 , corespunzătoare punctului a, s-a terminat. Instalația de cercetare dilatometrică diferențială este asemănătoare cu cea prezentată în figura 1.20. Ea se compune din două tuburi de cuarț paralele în care se află proba și etalonul care își transmit dilatăriile prin tije de cuarț și printr-un sistem de pârghii la mecanismul de înregistrare a diferenței între dilatația probei și a etalonului.

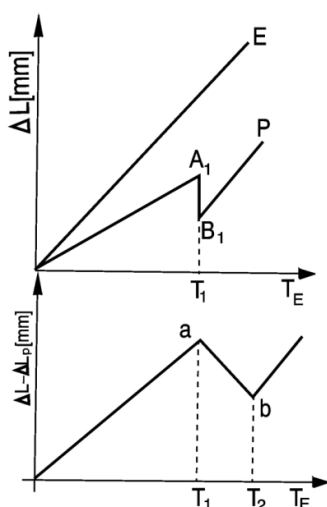


Figura 1.21. Curbe dilatometrice diferențiale

De asemenea, folosind metoda analizei dilatometrice la încălzirea și răcirea probelor, se poate determina cantitatea constituenților structurali formați la temperatura de transformare, figura 1.22.

Volumul procentual al fazei noi formate se calculează cu relația:

$$V = \frac{ab}{ac} \cdot 100 [\%]$$
 unde ab și ac sunt segmente determinate de curba dilatometrică la încălzire (linia de sus) și la răcire (linia de jos) pe ordonata temperaturii de transformare și care reprezintă: ac - cantitatea fazei formate și ab - cantitatea fazei noi obținută după transformare.

1.7.4. Analiza magnetică a transformărilor fizice de natură magnetică

Metalele feromagnetice la temperatura mediului ambiant Fe, Co și Ni precum și majoritatea aliajelor acestora își pierd capacitatea de magnetizare odată cu creșterea temperaturii: la o anumită temperatură (punct Curie) feromagnetismul dispare complet și materialele respective devin paramagnetice. Pe curbele dilatometrice sau pe curbele de încălzire-răcire se pot recunoaște cu mare

greutate valorile punctelor Curie (768°C pentru Fe, 1130°C pentru Co și 370°C pentru Ni) de aceea, pentru evidențierea lor precisă se folosește o balanță termomagnetică care permite măsurarea variației magnetizării odată cu variația temperaturii.

Metoda de cercetare magnetică are aplicații valoroase în studiul transformării austenitei la răcirea oțelurilor. Austenita, o fază paramagnetică la temperaturi înalte se transformă la răcire în faze feromagnetice și anume: ferită, perlită, bainită, sorbită, trostită sau martensită, temperatura de transformare putând fi determinată cu precizie folosind metoda de cercetare magnetică.

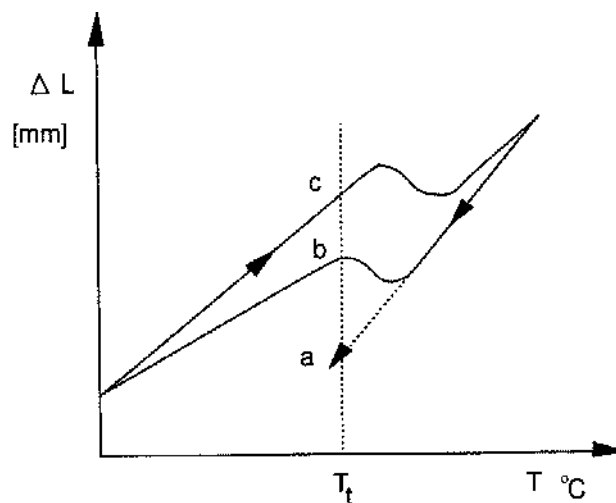


Figura 1.22. Determinarea cantității de fază nouă

CAPITOLUL 2. STRUCTURA ATOMICĂ A MATERIALELOR METALICE

Materialele metalice sunt corpuri cristaline, care prin proprietățile lor specifice se deosebesc net de celelalte materiale existente în natură. Din categoria materialelor metalice fac parte metalele și aliajele metalice.

Metalele sunt corpuri simple alcătuite dintr-o singură specie de atomi cu un caracter pronunțat electropozitiv, care la temperatură normală se află în stare de agregare solidă (excepție Hg) și care posedă anumite proprietăți caracteristice: luciu metalic, opacitate, structură cristalină, rezistență mecanică mare, plasticitate, conductibilitate electrică și termică mari, formează oxizi bazi și hidroxizi etc.

Definirea metalelor numai prin caracteristicile amintite nu este satisfăcătoare, deoarece există multe materiale care nu sunt metale și totuși posedă asemenea caracteristici: unele sulfuri (sulfura de fier, sulfura de plumb, sulfura de fier și de cupru) precum și unele carburi și nitruri prezintă luciu metalic, opacitate, rezistență mecanică, conductibilitate electrică și termică. De aceea pentru a defini starea metalică se recurge la proprietatea specifică numai metalelor, de creștere a rezistivității electrice (scăderea conductibilității electrice) odată cu încălzirea acestora, deci coeficientul de temperatură al rezistivității la metale, este pozitiv în timp ce la nemetale este negativ.

$$\frac{d\rho}{dT} \cdot \frac{1}{\rho} > 0 \text{ la metale și } \frac{d\rho}{dT} \cdot \frac{1}{\rho} < 0 \text{ la nemetale}$$

Starea metalică caracterizată prin aceste proprietăți, este specifică numai stării de agregare lichidă și solidă a metalelor.

De asemenea materialele metalice se deosebesc de nemetale și prin structura straturilor de electroni ai atomilor. Astfel în structura atomilor metalelor, în stratul exterior (de valență) se află întotdeauna un număr mic de electroni: unul, doi sau trei electroni.

De exemplu, magneziul cu numărul de ordine 12 și configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ în stratul exterior electroni, aluminiul cu numărul de ordine 13 și configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ are în stratul de valență 3 electroni, fierul cu numărul de ordine 26 și configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, are în stratul de valență 2 electroni etc.

Numărul mic de electroni prezenți în stratul de valență al atomilor metalelor face ca aceștia să fie slab legați în nucleu, iar potențialele de ionizare să fie mici.

Nemetalele posedă în stratul exterior un număr mare de electroni de valență, de la 4 până la 8 electroni care sunt puternic legați de nucleu, la care sunt necesare potențiale mari de ionizare.

Metalele ce posedă în stratul de valență un singur electron (sodiul, cuprul, aurul, argintul etc.) au cele mai mici potențiale de ionizare și cele mai mari valori ale proprietăților metalice spre deosebire de metalele care au doi electroni în stratul de valență (zincul, cadmiul, fierul, magneziul etc.) sau trei electroni (galiul, iridiul și taliul) la care potențialele de ionizare sunt mai mari, iar valorile proprietăților metalice sunt mai mici.

Proprietățile metalice scad la metale pe măsura parcurgerii tabelului lui Mendeleev de la stânga la dreapta.

2.1. Teoria lui Bohr – Rutherford asupra electronilor

Proprietățile diferite ale metalelor se datoresc structurii metalice diferite a acestora. La baza edificiului cristalin al materialelor metalice stau atomii și moleculele.

Atomul, considerat inițial ca particulă indivizibilă reprezintă cea mai mică particulă care păstrează caracteristicile individuale ale unui element chimic.

Atomul, conform teoriei lui Rutherford este alcătuit asemenea unui sistem planetar, dintr-un nucleu care este purtătorul masei atomului și care conține protoni, neutroni etc. în jurul căruia se rotesc pe orbite circulare sau eliptice electronii.

Masa nucleului este de aproape 1340 ori mai mare decât masa electronului ($m = 9,108 \cdot 10^{-28}$ g), iar sarcina electrică pozitivă a nucleului dată de sarcina protonilor, este compensată de sarcina electrică a electronilor egală și de sens contrar cu a nucleului $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$ C, u.e.s. = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C, astfel că atomul este neutru din punct de vedere electric. Neutralitatea electrică a atomului poate fi distrusă prin adăugare sau pierdere de electroni (prin ionizare) când atomii devin ioni negativi (anioni) sau ioni pozitivi (cationi). Faptul că masa atomului cu dimensiunile de 10^{-10} m este concentrată în nucleu cu dimensiunile de 10^{-14} m determină ca atomul să formeze un sistem lacunar.

Atomii care au același număr de protoni (Z) egal cu numărul de electronii, dar au masă diferită datorită numărului diferit de alte particule din nucleu, se numesc izotopi; ei ocupă același loc în tabelul lui Mendeleev.

Conform teoriei lui Bohr poziția unui electron de masă m_0 și sarcină electrică e în mișcare de rotație cu viteza V în jurul nucleului la distanța r , este dată de egalitatea dintre forța centrifugă ce tinde să depărteze electronul de nucleu și forța electrostatică de atracție ce tinde să apropie electronul de nucleu:

$$\frac{m_0 v^2}{R} = \frac{-e^2}{r^2} \quad (2.1)$$

Energia cinetică a electronului în mișcare pe o orbită în jurul nucleului este:

$$U_C = \frac{m_0 V^2}{2} = \frac{e^2}{2r} \quad (2.2)$$

Deci energia cinetică a electronului este funcție de sarcina electrică și de raza de rotație în jurul nucleului acest lucru înseamnă că atunci când electronul își modifică orbita de rotație prin trecerea de la orbita (starea staționară) m la orbita k , energia cinetică variază, iar sistemul absoarbe sau emite o radiație electromagnetică de frecvență ν .

$$\Delta U = U_m - U_k = h\nu \quad (2.3)$$

unde h este constanta lui Planck $h = 6,625 \cdot 10^{-27}$ erg.sec.

Conform teoriei lui Rutherford, în jurul nucleului există o infinitate de orbite formând o serie continuă a energiilor, deci electronul putându-se deplasa continuu pe orice orbită ar emite continuu radiații, acest lucru este posibil deoarece pierderea de energie prin emisie de radiații ar duce la căderea electronului pe nucleu.

Niels Bohr anunță câteva restricții cuantice (postulatele lui Bohr) care limitează numărul de orbite pe care se poate deplasa electronul în atomul de hidrogen, denumindu-le stări staționare, și care corespund egalității:

$$m_0 \cdot v \cdot r = n \frac{h}{2\pi} \quad (2.4)$$

$m_0 v r$ - reprezintă momentul unghiular al electronului, h - constanta lui Planck, iar n este un număr întreg pozitiv (1, 2, 3 ... n) denumit număr cuantic principal.

Bohr admite că trecerea unui electron de pe orbită staționară (nivel de energie staționar) pe alta se face printr-un salt, fiind însoțit de emisie sau absorbție de energie sub forma de radiație electromagnetică a cărei frecvență este dată de relația $\Delta U = U_m - U_k = h\nu$.

Eliminând viteza electronului din relațiile de mai sus se obține raza orbitei permise:

$$r_n = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 m_0 \cdot e^2} \quad (2.5)$$

Pentru numărul cuantic $n = 1$, rezultă că raza cea mai mică a orbitei pe care este posibil să se rotească electronul este $r = 5,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}$, $m = 0,53 R$, aceasta se notează cu a_0 și se numește raza lui Bohr (unitate de referință pentru distanțe interatomice).

Energia totală U_n a electronului în mișcarea sa pe orbite permise de raza r_n este formată din suma energiei cinetice U_c și energia potențială U_p :

$$U_n = U_c + U_p = \frac{e^2}{2 r_n} - \frac{e^2}{r_n} = -\frac{e^2}{2 r_n} = -\frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (2.6)$$

Un electron dintr-un atom are deci o energie care depinde de numărul cuantic n și care nu poate lua orice valori energiile posibile ale electronului formează o serie discretă. Starea cu cea mai mică energie în care se află în mod obișnuit electronul se numește stare fundamentală și are loc pentru $n=1$, iar starea de energie în care se află electronul în urma primirii unui surplus de energie din afară (acțiune termică, mecanică etc.) se numește stare excitată, această stare este instabilă și electronul revine spontan la starea fundamentală eliberând sub formă de radiații electromagnetice surplusul de energie. Când electronul primește o cantitate de energie mare corespunzătoare pentru $n = \infty$ atunci el părăsește atomul căruia îi aparține, acesta devenind ion pozitiv: energia respectivă numindu-se potențial de ionizare.

Teoria lui Bohr s-a dovedit nesatisfăcătoare în explicarea unor fenomene la atomii cu un număr mai mare de electroni,

Sommerfield perfecționează modelul atomic al lui Bohr afirmând că orbitele pe care se deplasează electronii sunt eliptice și introduce un al doilea număr cuantic secundar sau azimutal "l" ce poate lua valori între 0 și n-1. Cu toate că s-au mai introdus două numere cuantice suplimentare numărul cuantic magnetic m_l și numărul cuantic de spin m_s , care ia în considerare modificarea mișcării unghiulare a electronului de către câmpul magnetic ce însoțește orice particulă încărcată electric, totuși nu s-au putut pune în acord toate aspectele obținute din experiență cu datele teoretice.

2.2. Teoria ondulatorie a electronilor

Cercetările efectuate de Broglie, Schrödinger, Heisenberg, Dirac, Born, Pauli și alții asupra formei drumului străbătut de electroni în jurul nucleului au permis explicarea multor fenomene legate de poziția electronilor în jurul nucleului apelând la mecanica ondulatorie (cuantică).

Orbitele de electroni sunt înlocuite ca nori de sarcini în care poziția, impulsul și modul de mișcare a electronului rămân nedeterminate.

Asociindu-i electronului de masă m_0 aflat în mișcare cu viteza v , o lungime de unda λ , conform dualismului undă-particulă legat de caracterul corpuscular și ondulatoriu al materiei descoperit de Broglie în 1924 se poate scrie:

$$\lambda = \frac{h}{m_0 \cdot v} \quad (2.7)$$

Lungimea de undă atribuită electronului este de ordinul a 10^{-10} m egală cu distanțele interatomice și este staționară în tot timpul mișcării electronului în jurul nucleului la distanța r , deci:

$$2\pi r = n\lambda \quad \text{cu: } n = 1, 2, 3 \dots n \quad (2.8)$$

Din relațiile de mai sus înlocuind pe λ obținem:

$$2\pi r = n \cdot \frac{h}{m_0 \cdot v} \quad (2.9) \text{ sau}$$

$$m_0 \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2} \quad (2.10)$$

adică primul postulat al lui Bohr, care reprezintă condiția de cuantificare a electronilor în stări staționare pornind de la caracterul ondulatoriu al electronilor.

Luând în considerare asemănarea electronului în mișcare cu o coardă de lungime L fixată la ambele capete care vibrează, se poate scrie cea mai simplă ecuație care descrie o mișcare ondulatorie de viteză v și care dă deplasarea u în funcție de distanța x în timpul t :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (2.11)$$

Soluția ecuației de mai sus poate fi scrisă ca produsul a două funcții, una numai de coordonate și una numai de timp: $y = f(x)$ și $A \sin 2\pi vt$. Deci: $u = y A \sin 2\pi vt$, din care prin derivare se obține:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -4\pi^2 v^2 y \cdot A \sin 2\pi vt \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} A \sin 2\pi vt \quad (2.13)$$

care înlocuite în relația de mai sus obținem:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} A \sin 2\pi vt + \frac{4\pi^2 \cdot v^2 \cdot y}{v^2} A \sin 2\pi vt = 0 \quad (2.14)$$

sau

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 \cdot v^2}{v^2} \cdot y = 0 \quad (2.15)$$

Ținându-se seama de egalitatea $v = \lambda \cdot \nu$ și înlocuind $\frac{2\pi}{\lambda} = K$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + K^2 \cdot y = 0 \quad (2.16)$$

Ecuația de mai sus s-a obținut prin eliminarea timpului din ecuația coardei vibrante și se numește ecuația undelor staționare ce se formează pe coardă (care nu depinde de timp) și are soluția generală de forma: $y = A \sin Kx + B \cos Kx$ (2.17)

Punând condițiile de limită ale coardei vibrante pentru: $x=0, y=0$, iar pentru $x = L, y = 0$ se obține: $B = 0$ respectiv $y = A \sin K \cdot L = 0$ (2.18)

Ecuație a cărei soluție dă valoarea lui K :

$$KL = n \cdot \pi$$

sau

$$K = \frac{n \cdot \pi}{L} \text{ unde } n = 1, 2, 3 \dots n.$$

În acest caz soluția ecuației 2.16 devine:

$$y = A \sin \frac{n \cdot \pi}{L} \cdot x \quad (2.19)$$

Deci, undele date de ecuația $y = A \sin Kx + B \cos Kx$ sunt diferite de 0, numai pentru valori întregi ale

numărului cuantic n. Lungimile de undă corespunzătoare undelor staționare de pe coarda vibrantă au valoarea:

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad (2.20)$$

Aplicând ecuația coardei vibrante la mișcarea electronului în jurul nucleului prin înlocuirea deplasării y cu o funcție ψ care dă poziția electronului se obține ecuația lui Schrödinger pentru cazul monodimensional, ecuație ce poate fi extinsă tuturor particulelor din atom:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0 \quad (2.21)$$

Înlocuind pe λ cu valoarea sa dată de relația $\lambda = \frac{h}{m_0 \cdot v}$ se obține

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 m_0^2 v^2}{h^2} \cdot \psi = 0 \quad (2.22)$$

în care înlocuind produsul $m_0 \cdot v^2 = 2U_0 = 2(U - U_p)$ se obține ecuația lui Schrödinger

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (U - U_p) \psi = 0 \quad (2.23)$$

Pentru electronii care se mișcă într-un câmp de potențial U_p constant sau nul, ecuația Schrödinger devine:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} U \cdot \psi = 0 \quad (2.24)$$

notând: $\frac{8\pi^2 m_0 \cdot U}{h^2} = K^2$ se obține:

$$U = \frac{h^2 \cdot K^2}{8\pi^2 \cdot m_0} \quad (2.25)$$

Din relația de mai sus rezultă faptul că energia este o funcție continuă parabolică de numărul de undă K, figura 2.1.

Dacă se înlocuiește derivata $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ prin suma derivatelor parțiale ale funcției ψ pe cele trei direcții ale spațiului se obține ecuația lui Schrödinger pentru cazul tridimensional:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 \cdot m_0}{h^2} (U - U_p) \psi = 0 \quad (2.26)$$

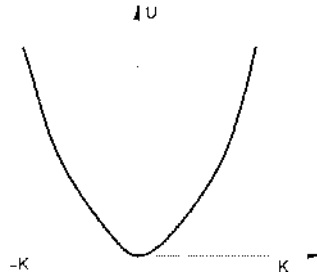


Figura 2.1. Variația energiei funcție de numărul de undă

Ecuția lui Schrödinger aplicată atomului de hidrogen ($U_p = \frac{-e^2}{r}$) va admite soluții staționare $\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n$ numai pentru anumite valori ale energiei U , formând o serie discretă pentru care este satisfăcută relația:

$$U_n = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{n^2 h^2} \quad (2.27)$$

unde n este un număr întreg și pozitiv egal cu 1, 2, 3, ... n .

Se vede că relația de mai sus este identică cu relația (2.26); deci cu ajutorul teoriei cuantice s-a ajuns la aceeași concluzie ca și cu teoria lui Bohr fără însă a recurge la vreun postulat suplimentar.

Valorile funcției ψ corespunzătoare unor energii posibile se numesc funcții de undă iar în cazul electronilor se numesc funcții orbitale unde densitatea de sarcină electronică este maximă. Probabilitatea de prezență a unui electron într-un volum dV este proporțională cu densitatea medie de sarcină electronică în acel loc $|\psi|^2 \cdot d \cdot V$. Conform teoriei ondulatorii electronii nu se deplasează riguros pe orbite circulare sau eliptice orbitele în acest caz reprezintă doar locurile unde probabilitatea prezenței electronului este maximă.

2.3. Teoria zonelor de energie

Este o completare a teoriei ondulatorii a electronilor. Teoria zonelor de energie elimină uniformitatea câmpului electrostatic al rețelei atomice care în realitate prezintă un caracter periodic datorat influenței nucleelor asupra electronilor. Pentru a arăta că energia electronilor nu este uniformă ci formează un spectru discret se rezolvă ecuația lui Schrödinger în care coeficientul $\frac{8\pi^2 m_0 U}{h^2}$ s-a notat cu K^2 . Punând condiția de limită la rezolvarea ecuației Schrödinger cunoscută sub numele de condiție ciclică

$$\psi(x) = \psi(x+L) \quad (2.28)$$

unde L - lungimea coardei vibrante (lungimea corpului) se obțin soluții de forma:

$$\psi(x) = e^{ikx} = \cos Kx \quad (2.29)$$

Din condiția ciclică rezultă:

$$e^{ikx} = e^{ik(x+L)} = e^{ikx} \cdot e^{iKL} \quad (2.30)$$

care este adevărată numai dacă $e^{iKL} = 1$. Deci $KL = 2n\pi$, $n = 1, 2 \dots n$ sau

$$K = \frac{2n\pi}{L} \quad (2.31)$$

Substituind valoarea lui K din relația de mai sus în valoarea energiei electronului pentru cazul monodimensional se obține:

$$U_n = \frac{n^2 \cdot h^2}{2m_0 \cdot L^2} \quad (2.32)$$

iar pentru cazul unui corp tridimensional relația devine:

$$U_n = \frac{h^2}{2m_0 \cdot L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.33)$$

Această relație arată că electronii liberi din metale nu pot avea decât energii care formează un spectru discret deci energia electronilor corpurilor metalice este cuantificată pe un nivel energetic există cel mult 2 electroni, figura 2.2. Nivelele energetice ale electronilor sunt grupate în benzi (zone) de energie permise (zone Brillouin) și zone interzise deplasării electronilor delimitate de suprafețe Fermi, unde energia este maximă, E_0 figura 2.3.

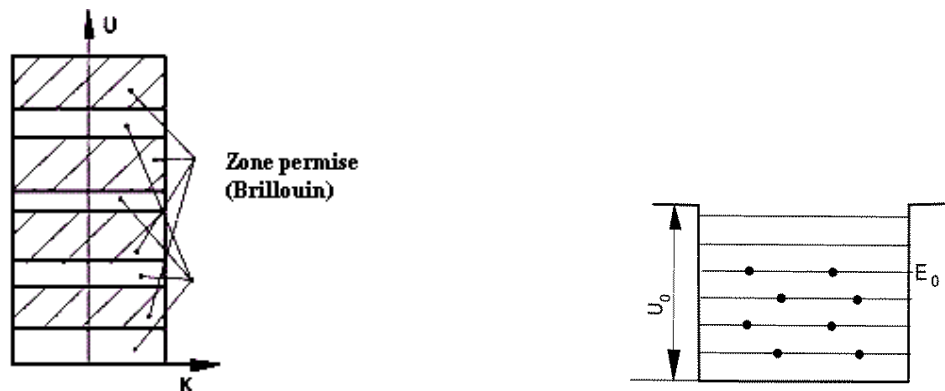


Figura 2.2. Discontinuitatea energiei funcție de numărul de undă
Figura 2.3. Nivele energetice ocupate de electroni

Dacă în zonele permise toate nivelele energetice sunt ocupate de electroni, atunci prin aplicarea unui câmp electrostatic electronii nuse vor deplasa iar corpul respectiv este un izolator sau dielectric. Când în zonele permise există nivele energetice neocupate de electroni, aceștia pot fi accelerați prin aplicarea unei diferențe de potențial formând curentul electric iar corpul respectiv este un bun conductor de electricitate (cazul metalelor). La metale, zonele permisesunt limitate de discontinuități foarte mici ca stare zonele permise se suprapun. Încazul metalelor, conductibilitatea electrica crește odată cu scăderea temperaturii datorită scăderii amplitudinii agitației termice a ionilor care mărește regularitatea rețelei

făcând să scadă probabilitatea ciocnirii dintre electronii accelerați de câmpul electrostatic și ionii pozitivi ai metalului. La unele metale (plumbul și taliul) rezistența electrică care este dată de frânarea electronilor care în deplasare se ciocnesc de ionii pozitivi scade brusc la 0 când temperatura tinde spre 0 °K, fenomen denumit supraconductibilitate.

2.4. Interacțiunea dintre atomi.

Edificiul atomic corpurilor solide, care este format din atomi aflați la distanțe mici de cca, 10^{-10} m, este menținut datorită forțelor de interacțiuni ce iau naștere între atomii corpului. Distanțele mici între atomii corpurilor solide sunt determinate de forțele de interacțiune care codifică configurația electronilor și determină compactitatea acestor corpuri.

Energia necesară desfacerii unui corp solid în atomii liberi (gaz) se numește energie (căldură) de sublimare Q_s și este o măsură a energiei de legătură dintre atomii corpului solid, respectiv:

$$Q_s = 0,0235 \cdot T_{ev}, \text{ (Kcal/mol)} \quad (2.34)$$

unde: T_{ev} – temperatura de evaporare la presiune atmosferică. Energia totală de legătură dintre atomi este:

$$U = Q_s + I, \text{ (Kcal/mol)}$$

unde: I - energia de ionizare a atomilor. Energia totală de legătură este de ordinul a sute de Kcal/mol.

De exemplu Na are $U = 142,5$ Kcal/mol; Mg are $U = 507,3$ Kcal/mol, etc.

2.4.1. Natura forțelor și energiilor de interacțiune dintre atomi

Natura forțelor de interacțiune ce mențin edificiul atomic în corpurile solide poate fi gravitațională, magnetică și electrică. Energia gravitațională care acționează asupra atomilor este neglijabilă în comparație cu energia de sublimare. Energia potențială dintre doi atomi aflați la distanța r cu greutatea atomică A care se atrag după legea atracției universale (gravitaționale) se calculează cu relația:

$$U_{grav.} = \frac{K \cdot (m_H \cdot A)^2}{r} \quad (2.35)$$

unde K – constanta gravitației universale egală cu $6,7 \cdot 10^{-11} \frac{N \cdot m^2}{kg^2}$, iar m_H este masa atomului de hidrogen egală cu $1,66 \cdot 10^{-27}$ kg.

Energia de interacțiune magnetică dintre doi atomi, aflați la distanța r , considerați fiecare ca un mic dipol magnetic egal cu un magneton Procopiu-Bohr ($\mu_{PB} = 9,28 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$) și este egală cu:

$$U_{mag.} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{2 \mu_{PB}^2}{r^3}, \text{ J} \quad (2.36)$$

unde μ_0 este permeabilitatea vidului egală cu $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m.

Energia magnetică de interacțiune ca și energia gravitațională au valori foarte mici și joacă un rol neînsemnat în cadrul energiei totale de interacțiune dintre atomi. Astfel pentru 2 atomi cu greutatea atomică $A=250$ aflați la distanță interatomică $r = 3 \cdot 10^{-10}$ m se obține:

$$U_{\text{grav}} = -3,9 \cdot 10^{-51} \text{J} = -0,57 \cdot 10^{-30} \text{ kcal/mol} = -2,4 \cdot 10^{-32} \text{ eV}$$

și

$$U_{\text{mag}} = -11,4 \cdot 10^{-25} \text{J} = -7 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$$

Energia potențială determinată de atracția electrostatică între două sarcini electrice elementare aflate la distanța r în vid, este:

$$U_e = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r}, \text{ J} \quad (2.37)$$

Pentru doi atomi aflați la distanța $r = 3 \cdot 10^{-10}$ m, se găsește: $U_e = -8 \cdot 10^{-19}$ J = -116,5 kcal/mol, deci o energie de același ordin de mărime cu energia de sublimare. De aici se trage concluzia că forțele de interacțiune dintre atomi sunt de natură electrică.

Forțele de interacțiune de natură electrică reprezintă suma forțelor de atracție și de respingere dintre atomi:

$$F(r) = F_a + F_r = \frac{A}{r^M} + \frac{B}{r^N} \quad (2.38)$$

unde A , B , M , N sunt constante ce depind de tipul legăturii dintre atomi. Forțele de atracție sunt predominante când distanța dintre atomi este mare, iar forțele de respingere devin predominante când distanța dintre atomi se micșorează. La o anumită distanță r_0 între atomi, forțele de atracție și de respingere sunt egale iar atomii se află în poziție de echilibru, figura 2.4.a. La distanțe de echilibru forța totală de interacțiune este nulă; din această condiție se calculează valoarea distanței de echilibru r_0 :

$$r_0 = \left(\frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{N-M}} \quad (2.39)$$

Când atomii se află în echilibru (la distanța r_0) energia de interacțiune este minimă, figura 2.4.b. Prin integrarea funcției $F(r)$ se obține energia potențială de interacțiune:

$$U_p = \int F dr = \int \left(-\frac{A}{r^M} + \frac{B}{r^N}\right) dr = -\frac{A}{M-1} \cdot \frac{1}{r^{M-1}} + \frac{B}{N-1} \cdot \frac{1}{r^{N-1}} + C \quad (2.39)$$

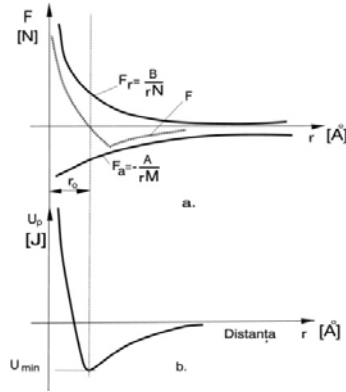


Figura 2.4. Variația forțelor de interacțiune și a energiei cu distanța între atomi.

La $r = \infty$, $U_p = 0$ deci $C = 0$

Notând $\frac{A}{M-1} = a$; $\frac{B}{N-1} = b$; $m=M-1$; $n=N-1$, se obține relația energiei potențiale de legătură a cărei formă, este dată în figura 2.4.b:

$$U_p = \frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \quad (2.40)$$

Minimul energiei potențiale de interacțiune, care este energia de coeziune, se obține derivând în raport cu distanța r , relația (2.40) și egalând-o cu zero.

$$\left(\frac{dU_p}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{m_a}{r_0^{m+1}} - \frac{n_b}{r_0^{n+1}} = 0 \quad (2.41)$$

de unde:

$$b = \frac{m}{n} \cdot a \cdot r_0^n = m \quad (2.42)$$

înlocuind valoarea lui b din relația (2.42) în relația (2.40) se obține valoarea energiei de coeziune corespunzătoare distanței de echilibru r_0 și care este egală cu energia de sublimare.

$$U_{p(r_0)} = U_C = -\frac{a}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right) \quad (2.43)$$

2.4.2. Tipuri de legături interatomice în corpurile solide

În funcție de natura atomilor ce formează corpurile solide (după polaritatea lor) legăturile interatomice pot fi: heteropolare, când se realizează între atomi cu polaritate diferită, metal-metaloid

(metalele dând ioni pozitivi sunt electropozitive, iar metaloizii formând ioni negativi sunt electronegativi) și când se mai numesc legături ionice: homopolare, când se realizează între atomi de același semn (cu aceeași polaritate); metaloid - metaloid, numite legături covalente și metal - metal numite legături metalice. În afară de aceste tipuri de legături principale interatomice, caracterizate prin energii de interacțiune de valori mari 1 ... 10 eV, între atomi mai există și legături secundare de tip Van der Waals (forțe de dipol, forțe de inducție, forțe de dispersie) și legături de hidrogen, caracterizate prin energia de legătură mici de ordinul a (0,01...0,1) eV. În cadrul legăturilor heteropolare acționează forțe electrostatice coulombiene (în timp ce în cadrul legăturilor homopolare) acționează forțe electrice de schimb de natură cuantică.

2.4.2.1. Legătura ionică

Se întâlnește la moleculele formate din ioni și la cristale ionice; impulsul legăturii ionice constă în tendința de completare a octetului electronic în stratul de valență al atomilor, care în această stare au o energie minimă și sunt foarte stabili. Legătura ionică este determinată de forțele de atracție electrostatice. Astfel, molecula clorurii de sodiu se formează prin cedarea cu ușurință de către atomul de Na, cu configurația: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, a electronului 3s, devenind ion pozitiv de Na, atomului de Cl cu configurația $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ care-și completează octetul de electroni pe stratul de valență devenind ion negativ de Clor; între acești ioni, unul negativ de Cl și unul pozitiv de Na apar forțe coulombiene de atracție care realizează unirea lor în molecula de NaCl.

Energia totală de interacțiune care este egală cu energia de coeziune, în cadrul legăturii ionice, este suma energiilor de atracție electrostatică, de respingere și de formare a ionilor:

$$U = U_c = U_{at} + U_r + U_f \quad (2.44)$$

În comparație cu energie de atracție electrostatică, energiile de respingere și de ionizare sunt neglijabile. Astfel, pentru molecula de KCl la $R_0 = 2,79 \text{ \AA}$, valorile acestor energii sunt:

$$(U_{at})_{r=R_0} = 5,16 \text{ eV}; (U_r)_{r=R_0} = 0,24 \text{ eV}; U_f = 0,52 \text{ eV}.$$

Energia de atracție coulombiană dintre doi ioni cu sarcinile $z_1 e$ și respectiv $z_2 e$ la distanța r este:

$$U_{at} = -\frac{e^2 z_1 z_2}{4\pi\epsilon_0 r} J = -\frac{e^2 z_1 z_2}{4\pi\epsilon_0 r} (\text{eV}) \quad (2.45)$$

unde: ϵ_0' - permitivitatea electrică a vidului egală cu $1/4\pi \cdot 10^9$ (F/m). În cadrul rețelei cristaline ionice un ion interacționează cu toți ceilalți ioni ai rețelei cristaline. Pentru a calcula energia potențială de legătură între ionii unui cristal ionic se folosește o relație similară cu cea valabilă pentru o moleculă (2.40).

$$U = -\alpha \frac{a}{r^m} + \beta \frac{b}{r^n} \quad (2.46)$$

unde α și β sunt constante ce compensează energia dintre ionul respectiv și ceilalți ioni ai cristalului. Dacă în cristal există $2N$ ioni de același fel, relația (2.46) devine:

$$U(r) = N(-\alpha \frac{a}{r^m} + \beta \frac{b}{r^n}) \quad (2.47)$$

Anulând derivata relației (2.47) $(\frac{dU}{dr})_{r=r_0} = 0$ se obține:

$$\frac{m \cdot N \cdot \alpha \cdot a}{r_0^{m+1}} = \frac{n \cdot N \cdot \beta b}{r_0^{n+1}} \quad \text{de unde } \beta \cdot b = \frac{m \cdot \alpha \cdot a}{n} \cdot r_0^{n-m} \quad (2.48)$$

Din înlocuirea acestei valori în relația (2.47) rezultă energia de coeziune (minimă):

$$U_c = -\frac{N \cdot \alpha \cdot a}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right) \quad (2.49)$$

Când ionii din cristal sunt monovalenți energia de atracție este

$$\frac{a}{r_0^m} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(\frac{1}{\text{mol}}\right) \quad (2.50)$$

În cazul când cristalul este format din ioni diferiți, cu valențele $z_1 \cdot z_2$:

$$U_c = -\frac{N \cdot \alpha \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{m_1}{n}\right) \quad (2.51)$$

Coeficientul n din relațiile de mai sus este funcție de coeficientul de compresibilitate K , care este egal cu descreșterea volumului V al unui corp, când presiunea P crește la temperatura T constantă:

$$K = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP}\right)_T \quad (2.52)$$

Astfel pentru cristalul de NaCl care are parametrul rețelei egal cu $5,63 \text{ \AA}$, deci distanța de echilibru între atomii de Na și Cl, $r_0 = 2,81 \text{ \AA}$, iar coeficientul de compresibilitate $K = 3,3 \cdot 10^{-12} \text{ n}^2/\text{N}$, valoarea coeficientului n din relațiile (2.50) și (2.51) este 9,4.

2.4.2.2. Legătura covalentă

Se întâlnește la molecule formată din atomi neutri (H_2 , O_2 , N_2 etc.) și la cristalele de valență (bor, diamant, etc.). La baza legăturii covalente stă realizarea stratului de valență stabil (octet electronic) prin punerea în comun de către atomii respectivi a unor electroni de valență care circulă de la un atom la altul aparținând simultan celor doi atomi (electroni colectivizați). Numărul de legături covalente într-o moleculă este egal cu numărul de electroni necesar completării octetului electronic. Caracterul forțelor de interacțiune între atomi, la legătura covalentă nu a putut fi determinat aplicând teoria mecanicii clasice ci

numai cu ajutorul mecanicii cuantice, cu care se află funcția de undă care să reflecte distribuția electronilor în moleculă. Aplicând teoria cuantică moleculelor cu legături covalente, se obțin ecuații Schrödinger foarte complexe care nu pot fi rezolvate nici pentru cea mai simplă moleculă (H_2) de aceea se recurge la metode de calcul aproximativ care permit determinarea energiei legăturii covalente și a probabilității de prezență în jurul nucleului. Forțele de interacțiune în cadrul legăturii covalente sunt forțe de schimb de aceeași natură cu cele coulombiene. Legătura covalentă în cristale de valență este foarte puternică (diamantul este foarte dur și se topește la temperaturi foarte mari). În schimb moleculele formate prin legături covalente sunt slab legate între ele. Legătura covalentă determină în corpurile respective o conductibilitate electrică nulă; corpurile respective fiind izolatoare electric.

2.4.2.3. Legătura metalică

Se întâlnește la cristale metalice. Metalele au în stratul de valență un număr mic de electroni (Sodiul are un electron, Mg - are doi electroni, Al - trei electroni, etc.) slab legați de nucleu, iar pentru a-și forma un octet electronic stabil trebuie să amplasați un număr mare de electroni din straturile inferioare, ori acest lucru nu este posibil, deoarece electronii din straturile inferioare sunt puternic legați de nucleu. Legătura metalică este realizată prin punerea în comun a unor electroni de valență de către toți atomii corpului. În metale, electronii de valență sunt slab legați de nucleul atomului, deoarece se pot considera că aparțin simultan mai multor atomi deoarece se afla sub influența simultană a mai multor nuclee. Electronii de valență din metale se pot deplasa liber printre atomii care au cedat electroni și au devenit ioni pozitivi, formând un gaz (nor) electronic. Astfel, se poate considera că metalul este format dintr-un schelet de ioni în care se deplasează liber norul electronic, figura 2.5.

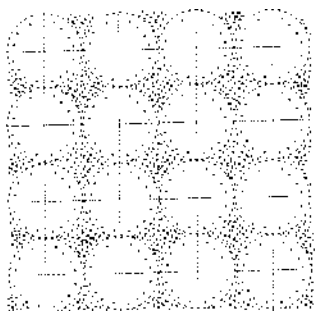


Figura 2.5. Structura metalică

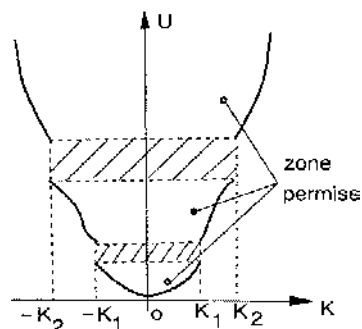


Figura 2.6. Variația discontinuă a energiei cu numărul de undă

Electronii din gazul electronic al corpurilor metalice conform teoriei cuantice, nu pot avea orice energie, ci energia lor, formează un spectru discret (energie cuantificată), vezi relațiile (2.27 și 2.32), ei putând exista numai în zonele permise: energia funcție de numărul de undă K este o parabolă ce prezintă discontinuități, figura 2.6. Dacă gazul de electroni liberi din metale conține N electroni, aceștia se vor dispune doi câte doi pe cele mai jos $N/2$ nivele energetice. Figura 2.5, existând la temperatura $0^\circ K$ o

limită netă între nivelele ocupate cu electroni și nivelele libere, limită denumită suprafață Fermi, căreia îi corespunde o energie maximă (Fermi) E_0 dată de relația:

$$E_0 = \frac{h^2}{2m_0} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (2.53)$$

care se demonstrează considerând că gazul de electroni ocupă o incintă cubică cu latura L și volumul V . Împărțind spațiul impulsului p , care este un spațiu paralel cu spațiul obișnuit în care poziția unui electron se dă printr-un vector egal ca mărime și orientare cu impulsul electronului, în celula de volum $\frac{h^3}{V}$, care reprezintă stări cuantice ocupate de maxim 2 electroni. Dacă numărul de electroni este N , atunci gazul de electroni va ocupa în spațiul impulsurilor $N/2$ stări cuantice, deci un volum egal cu $\frac{N}{2} \cdot \frac{h^3}{V}$.

Cele $N/2$ stări cuantice se distribuie simetric în jurul originii spațiului p formând o sferă cu raza p_{\max} , unde p_{\max} este impulsul electronilor ce ocupă stările cuantice cu cea mai mare energie (E_0). Astfel volumul ocupat de cei N electroni în spațiul impulsurilor $\frac{N}{2} \cdot \frac{h^3}{V}$ este egal cu volumul sferei de rază p_{\max} , care este: $\frac{4}{3} \pi p_{\max}^3$, de unde rezultă că impulsul maxim este:

$$p_{\max} = h \sqrt[3]{\frac{3N}{8\pi V}} \quad (2.54)$$

Înlocuind în formula energiei cinetice $E = \frac{mv^2}{2}$ pe v cu impulsul ($p = m_0 v$) se obține:

$$E_0 = \frac{p_{\max}^2}{2m_0} = \frac{h^2}{2m_0} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (2.55)$$

(Energia Fermi este de $8,83 \cdot 10^{-19}$ J pentru Ag; $11,36 \cdot 10^{-19}$ J pentru Cu). Raportul $N/2V$ reprezintă numărul de stări energetice (cuantice) n din unitatea de volum:

$$n = \frac{N}{2V} = \frac{4\pi}{3h^3} (2m_0 \cdot E_0)^{3/2} \quad (2.56)$$

Numărul de stări energetice din unitatea de volum cuprins între E și $E + dE$, reprezintă densitatea de distribuție a stărilor energetice după energii și se obține prin derivarea relației (2.56) în raport cu energia:

$$d_n = \frac{2\pi}{h^3} (2m_0)^{3/2} \cdot E^{1/2} \cdot dE = N(E) dE \quad (2.57)$$

Reprezentând grafic factorul $N(E)$ (densitatea de distribuție a stărilor cuantice) în funcție de energie, se obține un arc de parabolă figura 2.7.

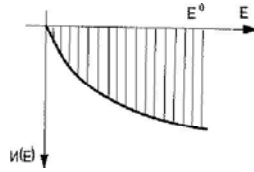


Figura 2.7. Variația densității stărilor energetice cu energia

Energia tuturor celor N electroni liberi la 0°K este:

$$E_T = \frac{3}{5}NE_0 \quad (2.58)$$

Ca urmare, presiunea gazului de electroni la 0°K (p_0) se determină, derivând relația (2.58) în raport cu volumul:

$$p_0 = \frac{\partial E_T}{\partial V} = \frac{2}{3} \cdot \frac{E_T}{V} \quad (2.59)$$

Această presiune este foarte mare (10 atm) fiind cauzată de energia cinetică mare a gazului de electroni și ea determinând apariția forțelor de respingere din metale. Forțele de atracție din metale sunt cauzate de energia de schimb ca și la legăturile covalente. Dacă atomii în stare liberă (aflați la distanțe mari unul de altul), conform teoriei cuantice, au electronii, caracterizați prin spectre discrete de energie, prin comprimarea lor (micșorarea distanței r dintre ei) nivelele lor de energie încep să se lățească devenind benzi de energie, figura 2.8.

Cu cât electronii se află mai depărtați de nucleu cu atât spectrele lor discrete, se transformă în benzi de energie începând de la distanțe mari.

Energia de coeziune U_c a metalelor este energia necesară separării atomilor din corpul solid (energia de sublimare – Q_s) sau diferența dintre energia unui atom în stare liberă (energia fundamentală E_f și energia aceluiași atom legat într-un cristal (energia lui medie E_m), ea dă compactitatea și stabilitatea metalelor:

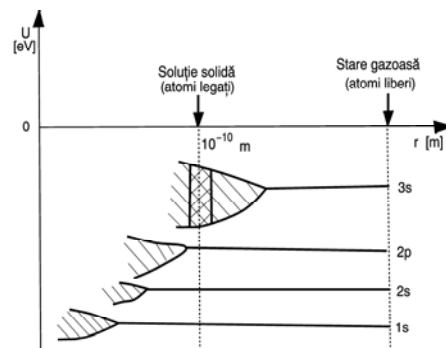


Figura 2.8. Spectre discrete și benzi de energie într-un atom.

$$U_c = E_f \cdot E_m$$

Pentru a exemplifica calculul energiei de coeziune a metalelor se ia un atom de sodiu în stare liberă (când distanța între atomi este mare) și în stare legată în cristal, figura 2.9.

Odată cu micșorarea distanței, în apropiere de $r = 10^{-10}$ m, nivelul de energie discret de valență 3s trece în banda de energie a electronilor din nivelul 3s limitată de energia minimă U_o . Electronii din banda 3s vor ocupa nivele energetice ale acestei benzi doi câte doi pe fiecare nivel cuprins între U_o și E_o (energie Fermi).

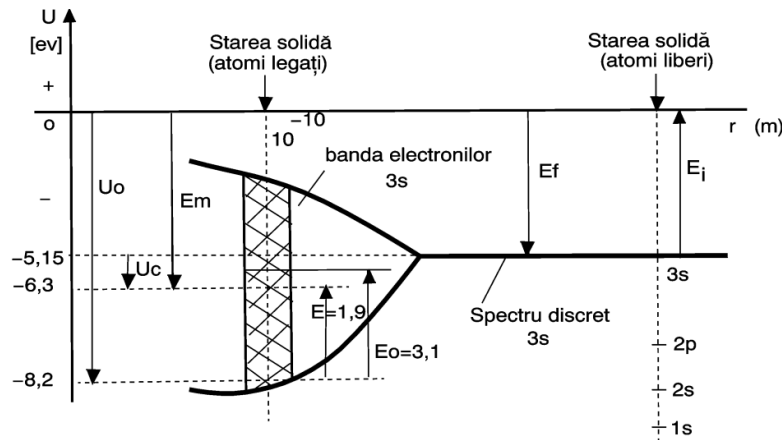


Figura 2.9. Spectru de energie al atomului de sodiu

Folosind notațiile din figură: U_c – energia de coeziune, U_o – energia minimă a benzii de energie, E_i - energia de ionizare, E_f – energia fundamentală (atomului liber), E_o – energia Fermi, $\bar{E} = 3/5 E_o$ - energia medie ce revine pe un electron (conform relației 2.58), $E_m = U_o + \bar{E}$ - energia medie a atomului legat în cristal, se calculează energia de coeziune cu relația:

$$U_c = -(E_i + U_o + \bar{E}) \quad (2.60)$$

Electronul de sodiu are: $U_o = -8,2$ eV; $E_f = -5,15$ eV; $E_i = 5,15$ eV; $E_o = 3,1$ eV; $E_m = -6,3$ eV; $\bar{E} = 1,9$ eV de unde rezultă

$$U_c = -(5,15 - 8,2 + 1,9) = -1,15 \text{ eV}$$

Valoarea aproximativă egală cu energia de sublimare calculată cu relația (2.34): $Q_s = 0,0235 \cdot 1165 = 1,17$ eV.

CAPITOLUL 3. STRUCTURA CRISTALINĂ A METALELOR

3.1. Rețele cristaline spațiale

Forțele, de natură electrostatică dintre atomii metalelor determină ca edificiul atomic să prezinte simetrie și periodicitate în spațiu, formând rețea spațială cristalină. figura3.1, în care atomii ocupă poziții de echilibru bine stabilite.

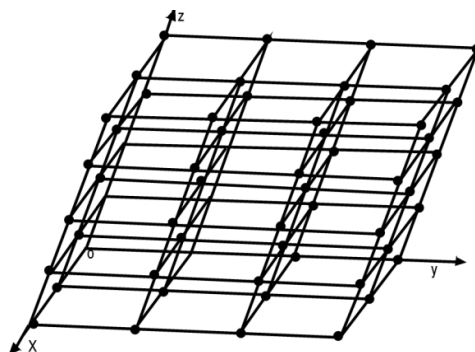


Figura3.1. Rețea spațială

Nodurile rețelei cristaline pot fi ocupate de atomi singulari (cazul majorității metalelor) sau de grupări identice de atomi). Pentru ca un nod să facă parte dintr-o rețea spațială el trebuie să aibă o orientare și o compoziție identică cu oricare alt nod al rețelei și să aibă același număr de noduri vecine distribuite similar.

Poziția oricărui nod al unei rețele, cristaline spațiale poate fi obținută, alegându-se ca origine, a spațiului un nod al rețelei, folosind relația:

$$\vec{r}_{u,v,w} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c} \quad (3.1)$$

unde: $\vec{r}_{u,v,w}$ este vectorul de poziție al nodului considerat, \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , sunt vectori de translație fundamentali, iar u , v , w sunt numere întregi ce reprezintă coordonatele nodului respectiv sau extremitatea vectorului \vec{r} .

3.1.1. Rețele cristaline și tipuri de rețele cristaline

Rețeaua cristalină spațială poate fi formată prin reproducerea în spațiu a unei grupări riguroase de atomi sau molecule, denumită bază, sau motiv și care este o caracteristică fundamentală a cristalului. Configurația spațială cea mai simplă de atomi sau molecule care păstrează toate proprietățile rețelei cristaline se numește celulă elementară. Forma și mărimea unei celule elementare sunt date cu ajutorul parametrilor sau constantelor rețelei: lungimile a , b , c ale vectorilor \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , și unghiurile dintre vectorii respectivi α , β , γ , figura 3.2.

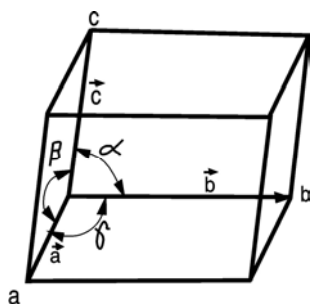


Figura 3.2. Celulă elementară

Disponerea nodurilor în spațiu nu este posibilă decât în 14 moduri distincte, corespunzătoare la 14 tipuri de rețele cristaline (rețele Bravais). Cele 14 tipuri de rețele cristaline, în funcție de raportul dintre lungimile a, b, c și de valoarea unghiurilor α , β , γ , pot forma 7 sisteme cristaline date în tabelul 3.1 și în figura 3.3. Celulele elementare simple, care au noduri numai în colțuri se numesc celule primitive având simbolul P (excepție face celula romboedrică cu simbolul R) iar cele care conțin noduri în centrul volumului, în centrul fețelor sau în centrul bazelor se numesc celule neprimitive având simbolurile I, F respectiv C.

Numărul de noduri N ce-i revin unei celule elementare se calculează cu relația:

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8} \quad (3.2)$$

unde N_i este numărul de noduri conținute în interiorul celulei; N_f este numărul de noduri aflate pe fețele celulei; N_c este numărul de noduri situate în colțurile celulei. Astfel, celulele primitive conțin câte un nod, celulele cu volum centrat și baze centrate câte două noduri, iar celulele cu fețe centrate câte patru noduri.

Tabelul 3.1.

Sistemul cristalin	Valoarea parametrilor	Rețeaua Bravais	Simbol
Cubic	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Simplu	P
		Cu volum centrat	I
		Cu fețe centrate	F
Tetragonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Simplu	P
		Cu volum centrat	I
Ortorombic	$a \neq b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Simplu	P
		Cu volum centrat	I
		Cu fețe centrate	F
		Cu baze centrate	C
Romboedric	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Simplu	R
Hexagonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$	Simplu	P
Monoclinic	$a \neq b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$	Simplu	P
		Cu baza centrată	C
Triclinic	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simplu	P

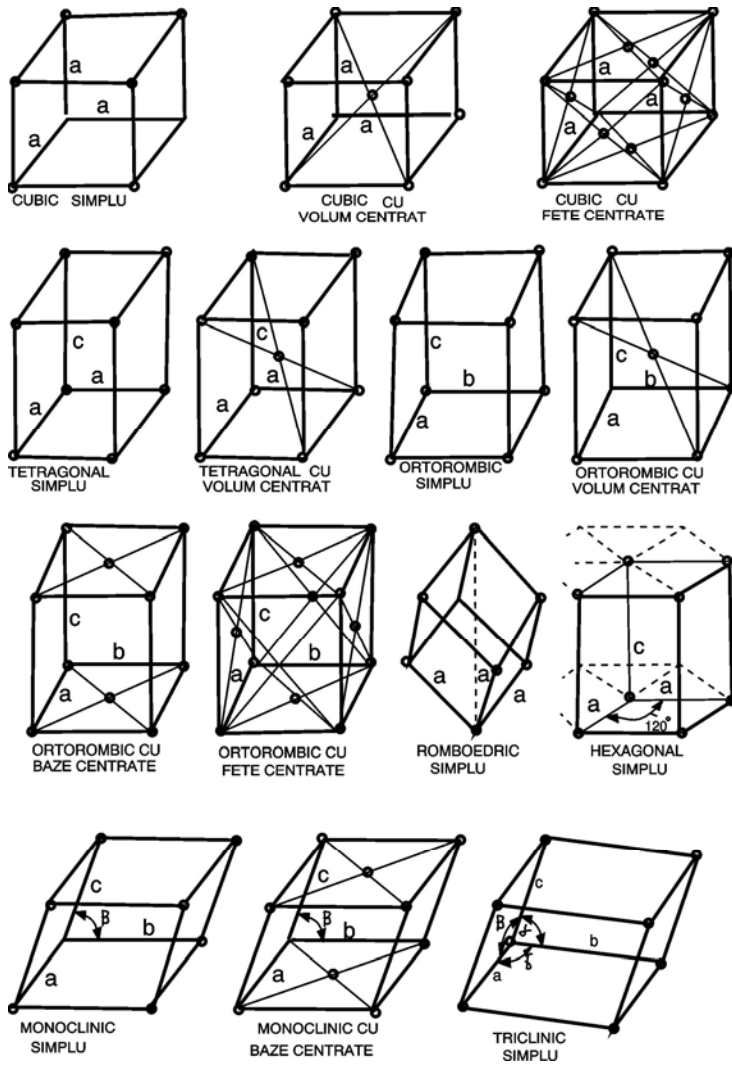


Figura 3.3. Rețele Bravais

Într-o rețea cristalină, celula primitivă poate fi aleasă în mai multe moduri: astfel, într-o rețea bidimensională (planul reticular) figura 3.4, dintre perechile de vectori $\vec{a}_1\vec{b}_1$; $\vec{a}_2\vec{b}_2$; $\vec{a}_3\vec{b}_3$; $\vec{a}_4\vec{b}_4$ care sunt vectori de translație numai primele trei au arii egale și pot forma o celulă primitivă. Vectorii $\vec{a}_4\vec{b}_4$ nu pot forma o celulă primitivă deoarece nu se poate reproduce rețeaua cristalină prin translația acestora.

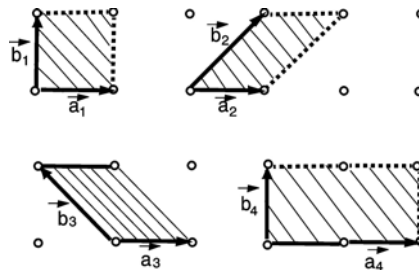


Figura 3.4. Formarea celulelor primitive

3.1.2. Plane și direcții cristalografice

Într-o rețea cristalină spațială, prin însăși situarea nodurilor, pot fi imaginate o serie de plane cristalografice și de direcții cristalografice deosebite între ele prin orientare și densitatea nodurilor.

Poziționarea unui plan cristalografic se face cu ajutorul a trei numere întregi sau fracționare scrise în paranteză rotundă (h, k, l) numite indici cristalografici sau indicii Miller și care reprezintă valorile inverse a segmentelor tăiate de planul cristalografic pe cele trei axe ale spațiului măsurate în parametrii de rețea. Planul cristalografic din figura 3.5 care intersectează axele de coordonate în punctele A, B, C la distanțele de origine $a, 2a$, respectiv $4a$, se notează cu indicii: $h = 1/a; k = 2a; l = 1/4a(\frac{1}{a}, \frac{1}{2a}, \frac{1}{4a})$.

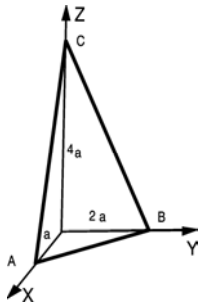


Figura 3.5. Indicarea unui plan cristalografic (hkl)

Întrucât a este parametrul rețelei egal cu unitatea, indicii cristalografici ai planului cristalografic respectiv se scriu: $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ sau prin înmulțirea cu 4 se obține simbolul echivalent $(4, 2, 1)$.

Dacă planul cristalografic este paralel cu o axă de coordonate, atunci indicele Miller respectiv se notează cu zero deoarece planul cristalografic taie axa la infinit.

Când planul cristalografic taie o axă de coordonate în sensul ei negativ, atunci indicele lui Miller respectiv se scrie barat. De exemplu, planul cristalografic notat cu $(\bar{1} 0 2)$ taie axa Ox în sensul negativ, la distanța egală cu unitatea, este paralel cu axa Oz și taie axa Oz la distanța $1/2$. În figura 3.6 sunt date câteva plane cristalografice în celula cubică. Planele cristalografice legate prin relații de simetrie se notează în mod generic cu indicii unuia dintre ele scriși în acoladă. De exemplu, planele cristalografice ce corespund fețelor cubului $(1 0 0)$, $(0 1 0)$, $(0 0 1)$, $(\bar{1} 0 0)$, $(0 \bar{1} 0)$ și $(0 0 \bar{1})$ sau cele paralele cu acestea se notează generic cu $\{100\}$. Planele cu cea mai mare densitate de noduri din toate rețelele cristaline sunt planele $\{111\}$ din rețeaua cubică cu fețe centrate.

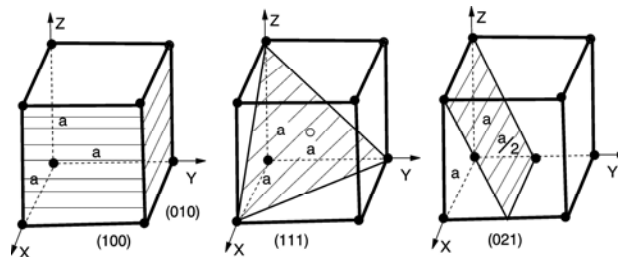


Figura 3.6. Plane cristalografice în sistemul cubic

În rețeaua cubică cu volum centrat planele cu densitate maximă de noduri atomi) sunt $\{110\}$.

Poziționarea planelor cristalografice în sistemul hexagonal se face cu ajutorul a patru indici cristalografici (h, k, i, l) ce corespund celor patru axe de coordonate: trei axe, în planul bazei la unghiuri de 120° (a_1, a_2, a_3) și o axă perpendiculară pe planul bazei, c, figura 3.7.

Între indicii h, k, i ai sistemului hexagonal există relația:

$$i = -(h+k) \quad (3.3)$$

Deoarece de foarte multe ori indicele cristalografic i se poate determina ușor cu relația (3.3) indicele i se înlocuiește cu un punct (hk.l). Direcția unei drepte dintr-o rețea cristalină se indică de asemenea, cu ajutorul a trei cifre scrise în paranteză pătrată [u, v, w] care reprezintă coordonatele punctului prin care dreapta ce pleacă din origine sau orice dreaptă paralelă cu acesta.

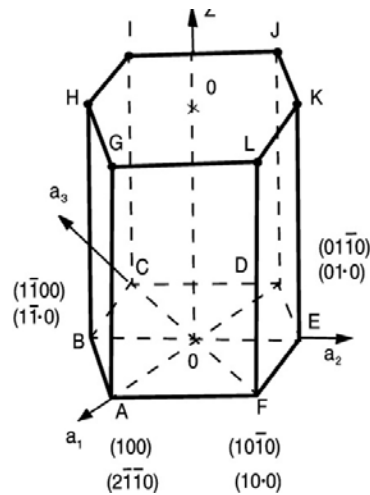


Figura 3.7. Indicarea planelor și direcțiilor cristalografice în sistemul hexagonal

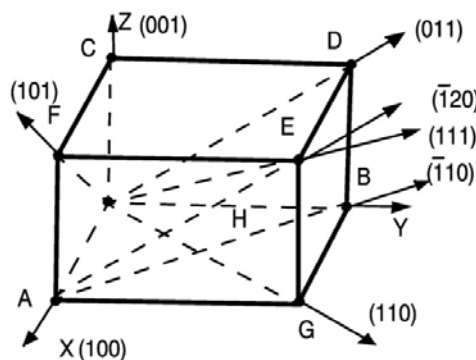


Figura 38. Direcții cristalografice în celula cubică

Ca și în cazul planelor cristalografice, indicii fracționari ai direcțiilor cristalografice pot fi transformați în indici întregi prin înmulțirea lor cu numere judicios alese. Astfel, indicii $[\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 1]$, $[2 \ 1 \ 4]$, și $[428]$ reprezintă una și aceeași direcție cristalografică: se preferă forma $[2 \ 1 \ 4]$ care conține cele mai

mici numere întregi posibile. Indicii corespunzători coordonatelor negative se notează barat. În figura 3.9 sunt date câteva direcții cristalografice: dreapta ce pleacă din A și trece prin B se notează cu $[1\ 1\ 0]$ deoarece este paralelă cu dreapta ce pleacă din origine și trece prin punctul de coordonate $-1, 1, 0$, etc.

O familie de direcții cristalografice reprezintă direcțiile din rețeaua cristalină legate între ele prin relații de simetrie și se notează prin indicii uneia din direcțiile respective în paranteză unghiulară. Astfel, cele patru diagonale spațiale ale cubului $[1\ 1\ 1]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}11]$ se notează cu $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$.

Direcțiile cu densitate maximă de noduri în sistemul cubic sunt: la sistemul cubic simplu (c.s) $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$, la sistemul cubic cu volum centrat (c.v.c) $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$, iar la sistemul cubic cu fețe centrate (c.f.c) $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, o direcție cristalografică are aceiași indici ca și planul cristalografic perpendicular pe ea.

Direcțiile cristalografice în sistemul hexagonal se notează cu ajutorul a trei coordonate a_1a_2c , însă se pot folosi și patru coordonate $a_1a_2a_3c$. De exemplu, în figura 3.7, direcția OA se poate nota cu $[1\ 0\ 0]$ deoarece trece prin punctul A de coordonate $1, 0, 0$ sau poate fi notată cu paranteze pătrate astfel $[2\ 1\ 1\ 0]$ deoarece dreapta OA este perpendiculară pe planul BFLH notat cu $(2\ 1\ 1\ 0)$ în sistemul cu patru indici.

3.1.3. Distanța dintre planele cristalografice

Distanța dintre planele cristalografice reprezintă distanța dintre două plane din cristal paralele și vecine: ea reprezintă lungimea perpendicularei din origine pe cel mai apropiat plan al familiei de plane care interesează.

Pentru un plan cristalografic (hkl) din sistemul ortorombic, figura 3.9, distanța d egală cu OK se determină calculând valoarea cosinusurilor directoare ale normalei la plan folosind relația:

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$$

$$\text{unde } \cos\alpha = \frac{OK}{OA} = \frac{d}{OA}; \cos\beta = \frac{OK}{OB} = \frac{d}{OB}; \cos\gamma = \frac{OK}{OC} = \frac{d}{OC} \quad (3.5)$$

Notând $OA=m\cdot a$; $OB=n\cdot b$; $OC=p\cdot c$ în care $m=1/h$, $n=1/k$ și $p=1/l$ sunt numere întregi ce exprimă lungimea segmentelor OA, OB, OC tăiate de planul cristalografic (hkl) pe axele de coordonate.

Înlocuind relațiile (3.5) în ecuația (3.4) se obține:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (3.6)$$

Pentru sistemul tetragonal $a=b \neq c$ relația (3.6) devine:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2+k^2}{a^2}\right) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (3.7)$$

iar pentru sistemul cubic $a=b=c$ relația (3.6) devine:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

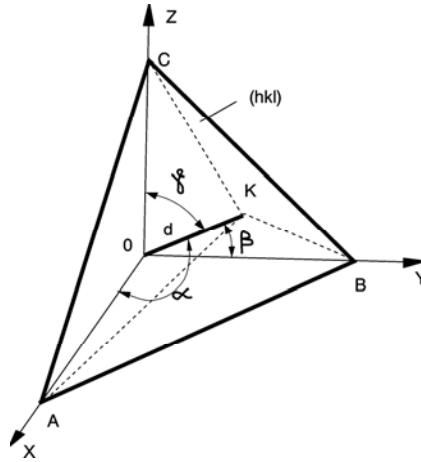


Figura 3.9. Cosinusurile directoare ale normalei la planul (hkl)

Planele cristalografice pentru care distanța d este mică sunt plane cu indici cristalografici mari și cu densitate de noduri de rețea mare și invers. Acest lucru se observă într-o rețea bidimensională, figura 3.10; distanța cea mai mare corespunde planelor (1 0), iar distanța cea mai mică corespunde planelor (4 1).

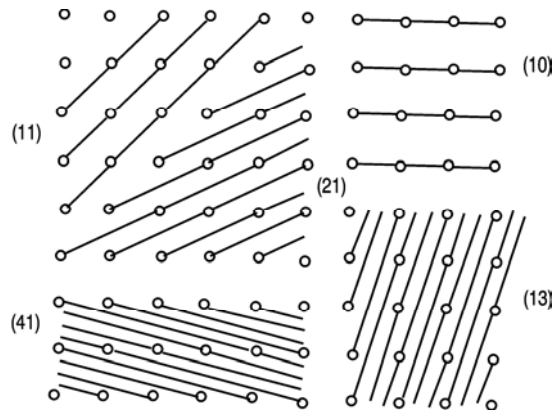


Figura 3.10. Densitatea planurilor cristalografice într-o rețea bidimensională

3.1.4. Relații cristalografice

Poziționarea planurilor și direcțiilor cristalografice se poate face atât prin indici cristalografici cât și analitic exprimând cosinusurile directoare ale normalei la un plan în funcție de indicii planului (hkl) și de parametrii a, b, c , ai rețelei cristaline.

Pentru a scrie cosinusurile directoare în funcție de indicii unui plan și de parametrii rețelei

sistemului rombic ($a \neq b \neq c$) se pleacă de la relațiile:

$$\cos \alpha = A \cdot M, \cos \beta = B \cdot M, \cos \gamma = C \cdot M \quad (3.9)$$

unde:

$$M = \frac{1}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}} \quad (3.10)$$

iar A, B, C sunt coeficienții din ecuația generală a planului în sistem cartezian:

$$Ax + By + Cz + D = 0 \quad (3.11)$$

Considerând OA, OB, OC segmentele determinate de plan pe cele trei axe de coordonate, ecuația planului (3.11) devine:

$$\frac{x}{OA} + \frac{y}{OB} + \frac{z}{OC} = 1 \quad (3.12)$$

care este planul ecuației planului funcție de tăieturile sale.

Așa cum s-a văzut $OA = m \cdot a$; $OB = n \cdot b$; $OC = p \cdot c$ unde $m = 1/h$, $n = 1/k$, $p = 1/l$. Introducând aceste valori în ecuația planului (3.12) se obține:

$$\frac{h}{a}x + \frac{k}{b}y + \frac{l}{c}z = 1 \quad (3.13)$$

Din compararea ecuației (3.13) cu ecuația (3.11) se observă că $A = h/a$, $B = k/b$, $C = l/c$, iar prin înlocuire în ecuația (3.9) se obține:

$$\cos \alpha = \frac{\frac{h}{a}}{\sqrt{(\frac{h}{a})^2 + (\frac{k}{b})^2 + (\frac{l}{c})^2}}; \cos \beta = \frac{\frac{k}{b}}{\sqrt{(\frac{h}{a})^2 + (\frac{k}{b})^2 + (\frac{l}{c})^2}}; \cos \gamma = \frac{\frac{l}{c}}{\sqrt{(\frac{h}{a})^2 + (\frac{k}{b})^2 + (\frac{l}{c})^2}} \quad (3.14)$$

unde α , β , γ sunt unghiurile ce le face normala la plan cu axele de coordonate; a, b, c sunt constantele rețelei, iar, hkl sunt indicii planului cristalografic considerat.

Pentru sistemul cubic $a=b=c$ relația (3.14) devine:

$$\cos \alpha = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}; \cos \beta = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}; \cos \gamma = \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.15)$$

Cosinusurile directe ale unei direcții cristalografice de indici [u v w] din sistemul rombic se calculează cu relațiile:

$$\cos \alpha = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{ua}{\sqrt{(ua)^2 + (vb)^2 + (wc)^2}} \quad (3.16)$$

$$\cos\beta = \frac{y}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} = \frac{vb}{\sqrt{(ua)^2+(vb)^2+(wc)^2}}$$

$$\cos\alpha = \frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} = \frac{wc}{\sqrt{(ua)^2+(vb)^2+(wc)^2}}$$

Relații care pentru sistemul cubic devin:

$$\cos\alpha = \frac{u}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}; \cos\beta = \frac{v}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}; \cos\gamma = \frac{w}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}; \quad (3.17)$$

Pe cale analitică se pot determina unghiurile dintre două direcții cristalografice din rețeaua cristalină. Pentru calculul unghiului φ dintre direcțiile L_1 cu indicii $[u_1v_1w_1]$ și L_2 cu indicii $[u_2v_2w_2]$, figura 3.11, utilizează relația:

$$\cos\varphi = \cos\alpha_1 \cdot \cos\alpha_2 + \cos\beta_1 \cdot \cos\beta_2 + \cos\gamma_1 \cdot \cos\gamma_2 \quad (3.18)$$

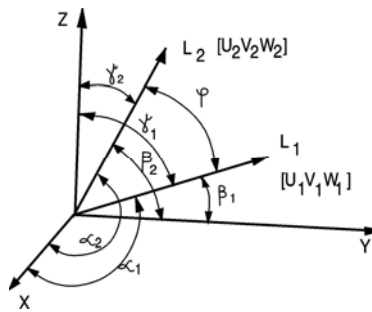


Figura 3.11. Unghiul dintre două direcții cristalografice

Unde $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$, au valori date în relațiile (3,16):

$$\cos\varphi = \frac{u_1 u_2 a^2 + v_1 v_2 b^2 + w_1 w_2 c^2}{\sqrt{u_1^2 a^2 + v_1^2 b^2 + w_1^2 c^2} \cdot \sqrt{u_2^2 a^2 + v_2^2 b^2 + w_2^2 c^2}} \quad (3.19)$$

Cu ajutorul relației (3.15) se poate determina unghiul dintre două plane cristalografice care este egal cu unghiul dintre normalele la cele două plane. De asemenea, folosind relația (3.15) se poate determina unghiul format între un plan cristalografic (hkl) și o direcție cristalografică $[u v w]$ (φ), determinând unghiul dintre direcția cristalografică respectivă și normala la planul cristalografic (φ_1), deci unghiul format de două drepte ($\cos\varphi_1 = \sin\varphi$ deoarece $(\varphi + \varphi_1 = 90^\circ)$):

$$\sin\varphi = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \cdot \sqrt{a^2 u^2 + b^2 v^2 + c^2 w^2}} \quad (3.20)$$

Relațiile (3.19) și (3.20) se referă la sistemul ortorombic $a \neq b \neq c$.

3.1.5. Zonele cristalografice

Planele cristalografice care se intersectează după drepte paralele formează o zonă cristalografică. Planele zonei cristalografice pot avea aceeași indici sau indici diferiți. Dreapta cu care sunt paralele dreptele de intersecție a planelor din zona cristalografică se numește axa zonei și ea definește zona cristalografică. Un plan cristalografic (hkl) aparține zonei $[uvw]$ dacă este satisfăcută relația: $\sin \varphi = 0$, care înseamnă:

$$hu + kv + lw = 0 \quad (3.21)$$

Dacă planele $(h_1k_1l_1)$ și $(h_2k_2l_2)$ aparțin zonei cristalografice $[uvw]$, indicii axei zonei se pot calcula cu relațiile:

$$\begin{aligned} u &= k_1l_2 - k_2l_1 \\ v &= l_1h_2 - l_2h_1 \\ w &= h_1k_2 - h_2k_1 \end{aligned} \quad (3.22)$$

3.1.6. Rețele reciproce

O rețea reciprocă reprezintă o rețea de puncte reale sau fictive unde fiecare punct reprezintă un plan din cristal numit plan de reflexie (deoarece aceste plane reflectă radiațiile X). Fiecare punct din rețeaua reciprocă se poziționează, cu aceiași indici cristalografiei ai planului de reflexie. Planele de reflexie ale unei rețele reciproce sunt atât plane reale, cu indicii (hkl) și distanța între plane d , cât și planele fictive cu distanțele între plane $d^1 = \frac{d}{n}$ (unde n este un număr întreg egal cu 2, 3...) și indici cristalografiei multipli ai indicilor (hkl) , deoarece planele fictive corespund reflexiilor de ordin superior ale planului (hkl) . Pentru a obține din rețeaua directă rețeaua reciprocă se alege un punct 0 ca origine trasându-se din acest punct câte o perpendiculară la fiecare plan al rețelei directe. Astfel, planul (hkl) din rețeaua directă se reprezintă în rețeaua reciprocă printr-un punct la distanța $d_{hkl}^* = \frac{\lambda}{d_{hkl}}$ aflat pe perpendiculara din origine pe planul respectiv, unde λ este lungimea de undă a radiației folosite la difracție. În acest mod, se pot reprezenta toate planele unui cristal printr-o rețea spațială de puncte care reprezintă rețeaua reciprocă a cristalului considerat, figura 3.12.

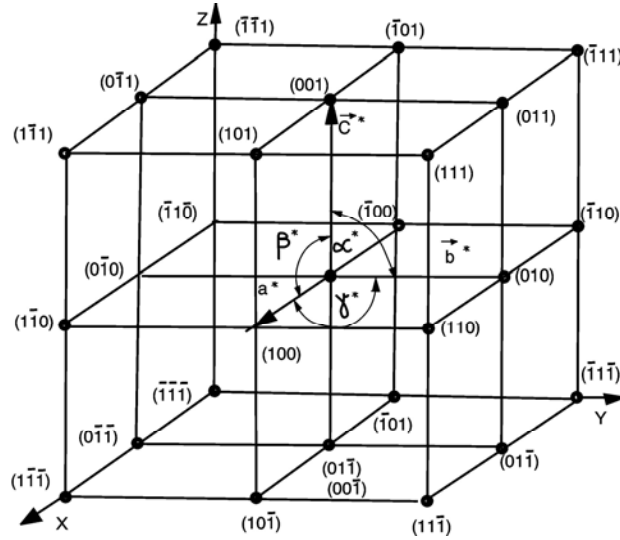


Figura 3.12. Rețea spațială reciprocă

De asemenea, punctul de coordonate 1,0,0 corespunde planului (1 0 0). Între vectorii celulei primitive ai rețelei directe $\vec{a}\vec{b}\vec{c}$ și vectorii rețelei reciproce $\vec{a}^*\vec{b}^*\vec{c}^*$ există următoarele relații:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}; \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}; \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})} \quad (3.22.a)$$

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{a}^* &= \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1 \\ \vec{a} \cdot \vec{b}^* &= \vec{a} \cdot \vec{c}^* = \vec{b} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = \vec{c} \cdot \vec{a}^* = \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0 \end{aligned} \quad (3.22.b)$$

Relațiile (3.22.a) definesc vectorii rețelei reciproce funcție de vectorii rețelei direct, unde: $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = V = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c} = (\vec{b} \times \vec{c}) \cdot \vec{a} = (\vec{c} \times \vec{a}) \cdot \vec{b}$ reprezintă volumul celulei elementare.

De asemenea, între unghiurile rețelei directe α, β, γ și unghiurile rețelei reciproce $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$, există relațiile:

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}; \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}; \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta} \quad (3.23)$$

Relațiile (3.23) ce definesc vectorii celulei rețelei reciproce, sub formă scalară devin:

$$a^* = \frac{b \cdot c}{V} \cdot \sin \alpha; b^* = \frac{c \cdot a}{V} \cdot \sin \beta; c^* = \frac{a \cdot b}{V} \cdot \sin \gamma; \quad (3.24)$$

De unde rezultă că volumul celulei elementare din rețeaua reciprocă este egal cu inversul volumului celulei elementare din rețeaua directă:

$$V^* = (\vec{a}^* \times \vec{b}^*) \cdot \vec{c}^* = \frac{1}{(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}} = \frac{1}{V} \quad (3.25)$$

Folosind rețelele reciproce se obțin simplificări considerabile în rezolvarea multor probleme egate de proprietățile și geometria cristalelor. Astfel, pentru a determina condiția ca un plan (hkl) să aparțină unei zone cristalografice dată de relația (3.21) se pune condiția de perpendicularitate dintre vectorii axei zonei și normalei la planul (hkl):

$\vec{r}_{uvw}^* = u \cdot \vec{a}^* + v \cdot \vec{b}^* + w \cdot \vec{c}^*$ respectiv $\vec{r}_{hkl}^* = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*$ care constă în egalarea cu zero a produsului scalar al celor doi vectori: $(u \cdot \vec{a}^* + v \cdot \vec{b}^* + w \cdot \vec{c}^*) \cdot (h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*) = 0$ de unde: $h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = 0$.

Din cele arătate decurge că rețeaua reciprocă a rețele cubice simple este tot o rețea cubică, simplă, iar rețeaua reciprocă a unei rețele cubice cu volum centrat este o rețea cubică cu fețe centrate și invers.

3.2. Structura cristalelor

Între rețeaua spațială și structura cristalină există deosebiri: în timp ce rețeaua spațială reprezintă schema de reproducere a cristalului în spațiu, structura cristalină reprezintă aranjamentul real al atomilor în cristale. În nodurile unei rețele spațiale pot fi dispuși câte un singur atom când formează o structură cristalină simplă sau pot fi dispuși mai mulți atomi cu aceeași compoziție, aranjament sau orientare și când formează structuri cristaline complexe. Structura cristalină se formează prin atașarea unei baze compuse dintr-un atom sau mai mulți atomi fiecărui nod al rețelei spațiale. Metalele care au o structură cristalină simplă, în fiecare nod al rețelei existând câte un atom, sunt cele cristalizate în sistemul cubic simplu (poloniu α), cubic cu volum centrat (titan, molibden, crom, fier, carbon, diamant etc.), cubic cu fețe centrate (cupru, nichel, platină, fier, iridiu etc.), iar metalele cu structuri complexe, care au în nodurile rețelei doi sau mai mulți atomi, sunt de exemplu cele cristalizate în sistemul hexagonal compact (titan α , zinc, zirconiu α , magneziu, cobalt α , beriliu etc.). Pentru a evidenția diferența dintre rețelele spațiale și structura cristalelor să luăm de exemplu, structura sistemului hexagonal compact figura 3.13. Această structură nu poate forma o rețea spațială deoarece atomul din interiorul celulei de coordonate $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ nu este identic cu atomii din colțurile celulei și deci nu poate fi reprodusă în spațiu pentru a forma rețeaua spațială hexagonală. Pentru ca din structura sistemului hexagonal compact să se obțină o celulă primitivă (fără nici un atom în interior) care să poată fi reprodusă în spațiu pentru a forma o rețea spațială, se deplasează originea celulei astfel ca ea să ajungă la jumătatea distanței dintre atomul din interior și atomul din fosta origine a celulei, figura 3.13.b, obținându-se o nouă celulă elementară care în fiecare nod are atașați câte doi atomi.

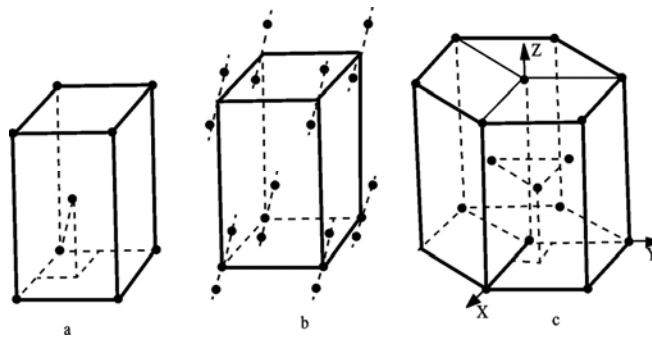


Figura 3.13. Structura sistemului hexagonal compact

Obișnuit, structura hexagonal compactă se reprezintă printr-o celulă elementară neprimivă hexagonală care are trei atomi în interior situați într-un plan orizontal la mijlocul înălțimii celulei, la 120° între ei, figura 3.13.c, proiecția celor trei atomi din interior cade în centru triunghiurilor echilaterale ale bazei.

3.2.1. Caracteristicile structurii cristaline

Dacă rețelele spațiale sunt caracterizate prin parametri rețelei $a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$ și prin numărul de noduri ce-i revin fiecărei celule, structura cristalelor se caracterizează prin grad de compactitate și număr de coordinație, caracteristici ce definesc compactitatea și stabilitatea cristalelor.

Gradul de compactitate sau gradul de umplere al celulei elementare cu atomi constituie raportul dintre volumul părților din atomi ce participă la formarea unei celule și volum total al celulei:

$$\eta = \frac{V_a}{V_c} < 1 \quad (3.26)$$

Cu cât o celulă elementară conține mai mulți atomi cu atât compactitatea este mai mare.

Astfel, pentru sistemul cubic simplu care are:

$V_A = 4/3\pi r^3$, iar $V_c = a^3 = 8r^3$ (unde r este raza atomilor din nodurile rețelei) compactitatea este $\eta = 0,52$. În același mod se calculează compactitatea pentru sistemul cubic cu volum centrat: $\eta = 0,68$; pentru sistemul cubic cu fețe centrate: $\eta = 0,74$ și pentru sistemul hexagonal compact care are $c/a = 1,633$: $\eta = 0,74$.

Numărul de coordinație reprezintă numărul de atomi la distanță egală și cea mai mică de un atom dat. Fiecare atom din sistemul cubic simplu se află egal depărtat (distanța minimă fiind a) de șase atomi vecini, deci are numărul de coordinație 6 în sistemul cubic cu volum centrat un atom se află egal depărtat la distanța $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ de câte opt atomi deci are numărul de coordinație 8 iar în sistemul cubic cu fețe centrate fiecare atom are 12 atomi vecini depărtați la distanța $\frac{a\sqrt{2}}{2}$, deci are numărul de coordinație 12. Metalele în

general cristalizează în sisteme cu compactitate mare: în sistem cubic cu volum centrat, cubic cu fețe centrate și hexagonal compact. Cu cât compactitatea metalelor este mai mare cu atât stabilitatea și plasticitatea lor sunt mai mari.

3.2.2 Anizotropia cristalelor

Distribuția atomilor în rețeaua spațială este diferită pentru diferite plane și direcții cristalografice. Proprietățile fizice și mecanice măsurate pe diferite direcții și plane cristalografice vor fi diferite în funcție de densitatea în atomi a respectivelor plane sau direcții. Astfel, sistemul cubic cu volum centrat conține în planul (1 0 0), cu suprafața a^2 , un singur atom (cei 4 atomi din colțurile feței aparțin simultan la 4 celule vecine), iar planul (1 1 0), cu suprafața $a^2 \cdot \sqrt{2}$, doi atomi; deci dacă în planul (1 0 0) densitatea în atomi, pe suprafața a^2 , este egală cu unu, planul (1 1 0) cu densitatea în atomi pe aceeași suprafață $\frac{a^2 \sqrt{3}}{2}$, din sistemul cubic cu fețe centrate, cărora le revin $\frac{4}{\sqrt{3}}$ atomi, este egală cu 2,3 atomi, deci aceste plane au cea mai mare densitate în atomi. Dacă atomii dintr-un plan (1 1 1) cu densitate maximă de atomi ocupă pozițiile A, figura 3.14, atunci atomii din planul următor vor ocupa pozițiile B, iar atomii celui de al treilea plan vor ocupa pozițiile C și așa mai departe, realizându-se ordinea de împachetare ABCABC... corespunzătoare structurii cubice cu fețe centrate.

Oricare altă distribuție în succesiunea planelor de densitate maximă în atomi ABCA, CABC... se numește defect de împachetare. De asemenea, și direcțiile cristalografice diferă prin densitatea de atomi: în sistemul cubic cu volum centrat, direcția [1 0 0], pe distanța egală cu a , conține un atom (câte o jumătate de atom din fiecare colț), în timp ce direcția [1 1 1], pe aceeași distanță, conține $\frac{2}{\sqrt{3}}$ atomi.

Deci cristalele sunt anizotrope, adică au proprietăți diferite măsurate pe plane și direcții diferite, spre deosebire de corpurile amorfe care au o distribuție dezordonată a atomilor și care sunt izotrope.

De exemplu, modulul lui Young, (E) al unui cristal de fier α , măsurat pe direcția [1 0 0], este 13.500 daN/mm², iar măsurat pe direcția [1 1 1] este 29.000 daN/mm².

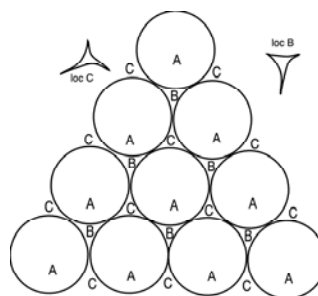


Figura 3.14. Ordinea de împachetare a atomilor pe planul (1 1 1)

Corpurile metalice fiind formate din grăunți cristalini a căror orientare este întâmplătoare, prezintă o cvasiizotropie: cu toate că fiecare cristal ce compune corpul metalic este anizotrop, corpul

metalic luat ca un agregat policristalin este izotrop, el posedând proprietăți egale cu media proprietăților măsurate pe diferite direcții ale cristalelor ce-l compun. În cazul când printr-un procedeu oarecare (solidificare dirijată, deformare plastică, tratament termic etc.) se realizează o orientare comună a grăunților cristalini din corpul metalic (texturi) atunci aceasta devine în ansamblu anizotrop.

3.3. Structura reală a cristalelor

Spre deosebire de structura cristalină perfectă, prezentată până acum, corpurile cristaline din natură sunt formate din cristale reale a căror structură se abate de la forma ideală. Cristalele reale prezintă unele abateri de la distribuția riguros ordonată a atomilor abateri numite imperfecțiuni sau defecte reticulare. Defectele de rețea determină valorile multor proprietăți sensibile structural cum sunt: forța coercitivă, limita de curgere, limita de rupere, a căror natură nu poate fi explicată fără considerarea acestor defecte.

Defectele de rețea sunt cauzate de deplasări ale atomilor. Când defectele au un caracter permanent (deplasările de atomi se mențin timp îndelungat) se numesc defecte statice iar când defectele se modifică în timp se numesc defecte dinamice.

Defectele statice, produc distrugerii în structura cristalelor modificând distanțele interatomice, densitatea atomilor cât și distribuția acestora, în comparație cu defectele dinamice care, prin caracterul lor variabil nu produc asemenea distrugerii în rețeaua cristalelor. În general, defectele dinamice sunt provocate de agitația termică a ionilor în jurul poziției de echilibru în rețeaua cristalină. Vibrațiile termice ale ionilor se propagă în spațiu sub forma unor unde elastice, numite unde termice sau fononi (conform dualismului undă particulă, undelor termice li se atribuie câte o particulă fictivă numită fonon). În deplasarea lor, fononii se ciocnesc între ei sau cu ionii rețelei cristaline determinând creșterea amplitudinii de vibrație a ionilor, creștere care este considerată un defect de rețea dinamic.

Defectele statice de rețea se clasifică în defecte punctiforme, defecte liniare sau dislocații și defecte de suprafață, în funcție de dimensiunile defectelor.

3.3.1. Defecte punctiforme

Se caracterizează prin dimensiuni de același ordin de mărime cu distanțele interatomice. Defectele punctiforme pot fi: vacanțe, atomi interstițiali și atomi străini (interstițiali sau de substituție) figura 3.15.a, b, c.

Vacanțele sunt locuri liberi în rețeaua cristalină neocupate de atomi, figura 3.15.a. Acest defect ia naștere prin deplasarea unui atom din interiorul corpului spre suprafața sa. La metale, în jurul vacanțelor cristalele rămân neutre din punct de vedere electric. Vacanțele în cristale mai sunt numite și defecte Schotky.

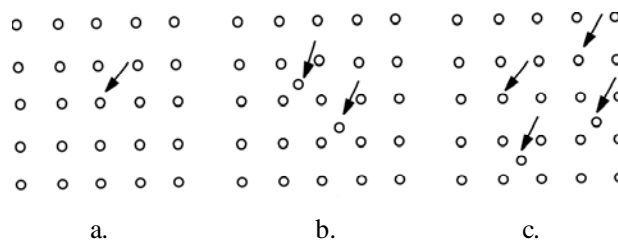


Figura 3.15. Imperfecțiuni punctiforme: a. vacanță; b. atomi interstițiali; c. atomi străini

Atomii interstițiali sunt atomi de aceeași natură cu atomii din nodurile rețelei cristaline care ocupă poziții în spațiile dintre atomi, figura 3.15.b. La metale, în jurul atomilor interstițiali cristalul este neutru din punct de vedere electric, însă în cristalele ionice pentru a se păstra neutralitatea electrică apariția unei vacanțe este însoțită de apariția unui atom interstițial astfel de perechi de defecte se numesc defecte Frenkel.

Atomii de impurități sunt atomi străini care substituie unii atomi din nodurile rețelei cristaline sau care pătrund în interstițiile rețelei respective figura 3.15.c.

Defectele punctiforme simple, se întâlnesc mai rar în cristale; defectele punctiforme simple interacționează unele cu altele formând defecte punctiforme complexe care sunt mai stabile în timp.

Aglomerările de vacanțe și de atomi interstițiali formează colonii când defectele sunt distribuite liniar și clustere când defectele ocupă o porțiune din cristal figura 3.16.

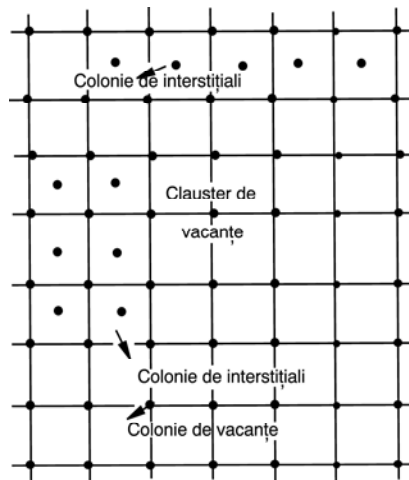


Figura 3.16. Defecte complexe colonii, clustere de vacanțe și atomi interstițiali

Interstițialul despăcat sau split interstițial este un defect punctiform complex format în rețelele cubice cu fețe centrate când în locul unui atom din centrul fețelor există doi atomi interstițiali în centrul celulei distribuiți pe direcția $[1\ 0\ 0]$ figura 3.17, această configurație este mai stabilă. Formarea defectelor punctiforme este însoțită de deformarea rețelei cristaline ele constituind, centre de contracție și

dilatație. De asemenea, formarea defectelor punctiforme este însoțită de creșterea energiei interne a corpului. Cătoate acestea, defectele punctiforme prezintă o mare stabilitate în timp explicată prin faptul că, creșterea energiei interne la formarea defectelor este compensată de creșterea entropiei de configurație, astfel că în final energia liberă a corpului se micșorează. Odată cu extragerea unui ion dintr-o rețea și deplasat pe suprafața cristalului ar trebui ca volumul cristalului să crească cu volumul unui atom, însă datorită faptului că rețeaua cristalină din jurul vacanței formate se relaxează elastic, atomii în jurul vacanței se deplasează din pozițiile lor de echilibru micșorând volumul vacanței, iar în final variația volumului cristalului este mai mică decât volumul unui atom.

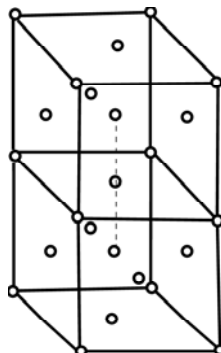


Figura 3.17. Defect complex: split interstițial

Intr-un cristal metalic, în stare de echilibru există întotdeauna la o anumită temperatură un număr bine determinat de vacanțe.

Pentru a calcula numărul de vacanțe existent într-un cristal în echilibru, la o temperatură dată, se pleacă de la variația energiei libere a cristalului, F , produsă de vacanță:

$$F = U - T \cdot S \quad (3.27)$$

und U reprezintă variația energiei interne produsă de un număr n_v de vacanțe:

$$U = n_v \cdot U_f \quad (3.28)$$

U_f , fiind energia necesară pentru a se forma o vacanță: de a extrage din corp un atom și a-l deplasa la suprafața corpului): T este temperatura absolută, iar S este entropia de configurație a rețelei cu N locuri în rețea, determinată de n_v vacanțe:

$$S = K \cdot \ln \frac{N!}{(N-n_v)! \cdot n_v!} \quad (3.29)$$

Prin înlocuirea termenilor U și S în relația (3.27) se obține:

$$F = n_v \cdot U_f - KT \ln \frac{N!}{(N-n_v)! \cdot n_v!} \quad (3.30)$$

sau folosind aproximația lui Stirling valabilă pentru numere mari, $\ln N! = N \ln N - N$ se obține:

$$F = n_v U_f - KT (N \ln N - (N - n_v) \ln (N - n_v) - n_v \ln n_v) \quad (3.31)$$

Anulând derivata energiei libere în raport cu numărul de vacanțe se obține în final numărul de vacanțe din cristalul în echilibru sau concentrația acestora:

$$\frac{dF}{dn} = U_f - KT \ln \frac{N - n_v}{n_v} = 0 \quad (3.32)$$

$$-\frac{U_f}{KT} = \ln \frac{N - n_v}{n_v} \quad (3.33)$$

dar $n_v \ll N$ iar ecuația devine:

$$\frac{n_v}{N} = e^{-\frac{U_f}{KT}} \quad (3.34)$$

Din calcule rezultă că la temperatura de 1000°K la aproximativ 100 000 de poziții atomice una este vacanță: cu toate acestea într-un atom gram de corp cristalin există aproximativ 10^{18} vacanțe (U_f fiind egală cu 1 eV).

Se observă din relațiile de mai sus, că numărul de vacanțe crește odată cu temperatura, de asemenea, concentrația vacanțelor crește prin deformări plastice la rece prin încălziri și răcirii, bruște prin bombardarea cristalelor cu particule nucleare cu energii decca. 1 MeV.

Vacanțele, ca și toate defectele punctiforme se pot deplasa prin salturi în interiorul cristalului. În scopul realizării fenomenului de difuzie sau pentru ajungerea la starea de echilibru a cristalului când numărul, de vacanțe corespunde relației (3.34).

3.3.2. Defecte liniare

Se formează prin gruparea mai multor defecte punctiforme după o direcție sau plan cristalografic. Defectele liniare au două dimensiuni aproximativ egale cu o distanță interatomică, iar a treia dimensiune este mult mai mare. Cele mai importante defecte liniare sunt dislocațiile, care joacă un rol mare în transformările de faze, creșterea cristalelor și explicarea proprietăților sensibile structural.

Dislocațiile pot fi marginale (liniare) și elicoidale (în șurub).

Dislocația marginală poate fi imaginată ca fiind formată prin introducerea unui semiplan atomic suplimentar (extraplan) ADEF într-o rețea spațială perfectă, figura 3.18.a.

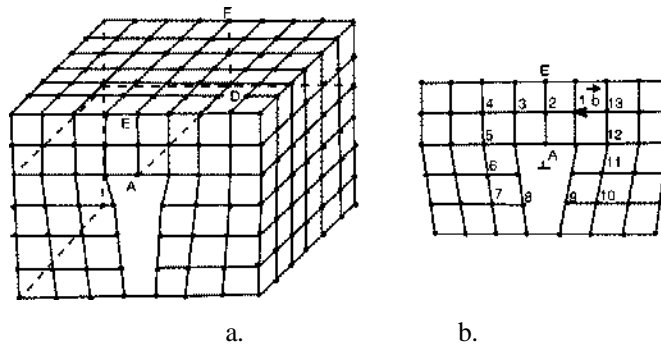


Figura 3.18. Formarea unei dislocații marginale

Dislocația marginală sau inima (axa) dislocației este reprezentată de linia de atomi AD care separă spre interiorul cristalului un plan de atomi incomplet. În figura 3.18.b este dată o secțiune verticală prin rețeaua spațială ce prezintă o dislocație marginală AD. Pe asemenea o dislocație marginală poate fi imaginată ca fiind formată prin alunecarea unei părți din cristal (figura 3.19).

Dacă în dislocațiile marginale, extraplanul se află în partea superioară a cristalului, dislocația se numește pozitivă notându-se cu semnul \perp , iar dacă extraplanul se află în partea inferioară a cristalului, dislocația se numește negativă și se notează cu semnul \top . Dislocațiile creează în cristale deformări elastice puternice, atomii din zona în care se afla extraplanul fiind mai înghesuiți decât în zona opusă, astfel că dislocația marginală nu reprezintă numai inima sau axa dislocației ci întreaga zonă din jurul axei dislocației puternic deformată elastic.

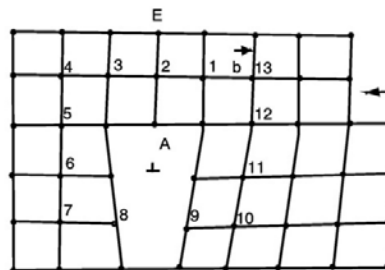


Figura 3.19. Formarea unei dislocații marginale prin alunecare

Deformarea elastică a rețelei este definită cantitativ prin vectorul Burgers \vec{b} , care indică direcția și mărimea alunecării care produce o dislocație. El este definit cu ajutorul circuitului Burgers, fiind vectorul necesar închiderii circuitului 1 – 13 din figura 3.18.b și figura 3.19. Circuitul Burgers se obține plecând dintr-o poziție atomică din vecinătatea dislocației parcurgând m distanțe interatomice spre stânga, n distanțe atomice în jos, m distanțe la dreapta și n distanțe în sus. Într-un cristal perfect un astfel de circuit se închide de la sine, în timp ce în cristalul care are o dislocație, acest circuit rămâne deschis, iar pentru a-l închide se folosește vectorul Burgers care este paralel cu direcția de alunecare.

În cazul dislocațiilor marginale vectorul Burgers este perpendicular pe inima dislocației.

Dislocațiile elicoidale sau în șurub sunt dislocațiile la care atomii din jurul inimei dislocației

sunt distribuiți după o spirală în aceste dislocații vectorul Burgers (necesar închiderii circuitului 1 -19) este paralel cu inima dislocației și paralel cu direcția de alunecare, figura 3.20.

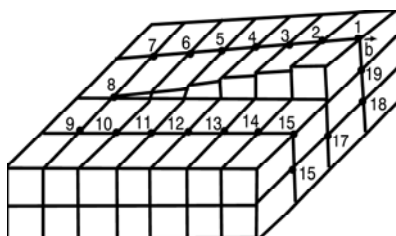


Figura 3.20. Dislocație elicoidală

Mărimea absolută a vectorului Burgers care dă intensitatea dislocației, nu depinde de punctul de plecare în circuitul Burgers, însă sensul lui depinde de sensul de rotație în circuitul Burgers și de poziția observatorului față de cristal.

Corpurile metalice conțin întotdeauna un număr mai mic sau mai mare, de dislocații cu diverse orientări, care se intersectează rezultând în final o rețea tridimensională de dislocații, Cantitatea de dislocații dintr-un corp metalic se determină cu relația:

$$\rho = \frac{\sum l}{V} (\text{m}^{-2}) \quad (3.35)$$

unde ρ reprezintă densitatea în dislocații care se definește ca lungimea totală a dislocațiilor $\sum l$ raportată la unitatea de volum sau numărul de dislocații ce intersectează unitatea de suprafață.

Dislocațiile se formează în procesul solidificării corpurilor cristaline, ca efect al propagării dislocațiilor existente deja în particulele de corpuri străine din baia topită, creșterii întâmplătoare a cristalelor etc. Numărul lor poate fi crescut prin deformări plastice, prin tratamente termice etc. Astfel, într-un material metalic recopt, densitatea de dislocații este de ordinul $10^8 \dots 10^{12}$ iar în același material metalic deformat plastic, densitatea de dislocații crește până la 10^{16} .

3.3.2.1. Proprietățile dislocațiilor

-Dislocațiile într-un cristal încep și se termină întotdeauna la suprafața cristalului. Când o dislocație marginală se termină într-un punct din interiorul cristalului, atunci în acel punct ia naștere o dislocație elicoidală care iese la suprafață și invers. În general, în cristale, dislocațiile nu sunt niciodată numai marginale sau numai elicoidale ci sunt dislocații mixte care au componente marginale și elicoidale, în care vectorul Burgers nu este nici perpendicular și nici paralel cu inima dislocației și are o orientare intermediară.

- Orice dislocație este înconjurată de un câmp de tensiuni elastice: de compresie - întindere la dislocațiile marginale și de forfecare la dislocațiile elicoidale. Tensiunile din jurul unei dislocații

sunt cauzate de deformarea elastică a rețelei din zona respectivă, ele putând fi calculate cu ajutorul teoriei elasticității.

- Energia unei dislocații, constă în lucrul mecanic cheltuit pentru introducerea ei în cristal sau lucrul mecanic de deformare elastică a unei rețele din zona dislocației. Energia dislocațiilor este proporțională cu lungimea dislocațiilor.

Corpurile cristaline tind spre echilibru, când energia liberă este minimă, iar dislocațiile tind să devină rectilinii, (cu densitate minimă). Deci, asupra oricărei dislocații acționează o tensiune liniară T care tinde să-i micșoreze lungimea așa cum asupra suprafeței unui lichid acționează tensiunea superficială care tinde să micșoreze suprafața acestuia. Tensiunea liniară T se poate calcula cu relația:

$$T = \frac{G \cdot b^2}{2} \quad (3.36)$$

unde G reprezintă modulul transversal de elasticitate, iar b este mărimea vectorului Burgers.

- Dislocațiile se pot deplasa prin cristale cu ușurință sub acțiunea forțelor exterioare producând deformarea plastică a acestora. Mișcarea dislocațiilor se realizează prin alunecare sau difuzie (cățărare). Mișcarea dislocațiilor este însoțită totdeauna de transport de masă,

Deformația plastică medie a cristalului, ϵ , în volumul V , când o dislocație de lungime l parcurge distanța x , este:

$$\epsilon = \frac{x \cdot l}{V} = \rho \cdot x \cdot b \quad (3.37)$$

unde b este mărimea vectorului Burgers iar ρ este densitatea de dislocații.

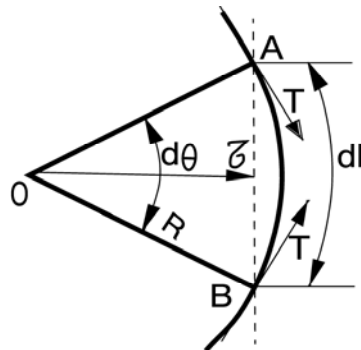


Figura 3.21. Curbarea unei dislocații

- Dislocațiile se pot multiplica prin aplicarea unor tensiuni tangențiale τ mai mari decât tensiunea liniară T care determină creșterea lungimii dislocației prin curbarea acesteia. Considerând că asupra unei dislocații AB fixată la capete acționează o tensiune $\tau > T$, figura 3.21, aceasta își mărește lungimea curbându-se în jurul punctului O , cu raza de curbură R . Acțiunii de curbare (de creștere a lungimii) a dislocației cauzată de τ , i se opune tensiunea liniară T care tinde să micșoreze lungimea dislocației,

condiția de echilibru fiind:

$$\tau \cdot b \cdot dl = 2T \cdot \sin \frac{d\theta}{2} \quad (3.38)$$

pentru unghiuri mici: $\sin \frac{d\theta}{2} = \frac{d\theta}{2}$ și $dl = R \cdot d\theta$; înlocuind se obține:

$$\tau = \frac{T}{R \cdot b} = \frac{G \cdot B}{2 \cdot R} \quad (3.39)$$

Astfel, orice dislocație de lungime l fixată la capetele AB de către diverse obstacole asupra căreia acționează o tensiune superficială $= \frac{G \cdot b}{l}$ paralelă cu vectorul Burgers, devine o sursă de dislocații Frank-Read. Dislocația se curbează mărindu-și lungimea prin rotirea ei în jurul capetelor AB până când cele două părți se unesc și se anulează reciproc formând o buclă de dislocație și o nouă dislocație AB, care reia procesul de la început figura 3.22 permițând multiplicarea dislocațiilor.

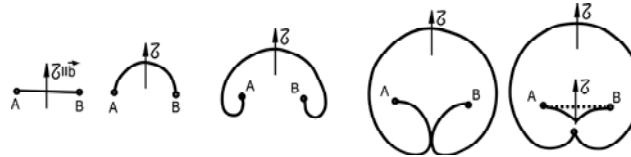


Figura 3.22. Sursă de dislocații Frank-Read (SFR)

- Dislocațiile existente într-un cristal interacționează între ele atrăgându-se sau respingându-se. Între dislocațiile paralele de același semn forța de interacțiune este pozitivă și dislocațiile se resping, iar între dislocațiile de semn opus forța este negativă, dislocațiile atrăgându-se. Forța de interacțiune și energia de interacțiune între două dislocații paralele una marginală și una elicoidală sunt nule.

- La intersectarea a două dislocații aflate în mișcare în plane de alunecare diferite, fiecare dislocație se frânge, formându-se așa numitele trepte în dislocații. Treptele ce se formează la intersectarea dislocațiilor elicoidale sunt trepte imobile ce frânează mișcarea dislocațiilor în cristale, în timp ce treptele formate la intersectarea dislocațiilor marginale sunt trepte mobile ce nu frânează deplasarea dislocațiilor. Treptele în dislocații se pot forma atât prin alunecare la intersectarea dislocațiilor ce se mișcă în plane de alunecare concurente cât și prin activare termică când numărul de trepte formate variază exponențial cu temperatura. Barierele Cottrell-Lomer sunt trepte sub forma unui grup rigid de dislocații formate din intersectarea a trei dislocații parțiale, care neputându-se deplasa prin cristal, constituie o barieră în calea deplasării altor dislocații.

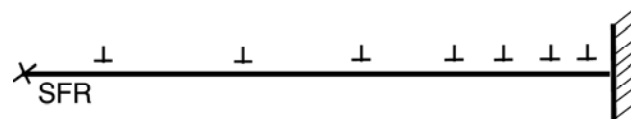


Figura 3.23. Gruparea dislocațiilor la obstacole

- O succesiune de dislocații (de exemplu cele date de o sursă Frank-Read) în deplasarea lor pe un plan de alunecare, când întâlnesc un obstacol (barieră Cottrell-Lomer, treaptă imobilă, precipitate, limite între grăunți etc.) se opresc, formând o grupare de dislocații, figura 3.23. Frânarea mișcării dislocațiilor în cristale are drept efect durificarea cristalului.

- Dislocațiile existente într-un cristal interacționează cu defectele punctiforme existente (mai ales cu atomii străini interstițiali sau de substituție). Interacțiunea dintre dislocații și atomii străini (de impurități) poate fi: interacțiune elastică, interacțiune chimică, interacțiune electrică și interacțiune geometrică.

Cea mai importantă interacțiune între dislocații și atomii de impurități este interacțiunea elastică, care se caracterizează prin aglomerarea datorită forțelor de interacțiune, atomilor de impurități în jurul dislocațiilor, formând astfel o segregare a atomilor străini în dislocații. Regiunile din jurul dislocațiilor bogate în atomi străini se numesc atmosfere de impurități sau atmosfere Cottrell, formarea acestor atmosfere fiind însoțită de micșorarea energiei libere a cristalului.

Atmosferele de impurități fixează dislocațiile. Deplasarea unei astfel de dislocații este posibilă numai după ruperea dislocației de atmosferă prin aplicarea unei tensiuni foarte mari sau prin mișcarea simultană a dislocației și atmosferei de impurități, lucru ce se face mai greu.

Prezența dislocațiilor în cristalele metalice este principala cauză a micșorării rezistenței la rupere de până la 1000 de ori față de rezistența la rupere calculată pe cristalele perfecte.

3.3.2.2. Punerea în evidență a dislocațiilor

Prezența dislocațiilor în cristalele metalice poate fi pusă în evidență prin metode de analiză microscopice (optice și electronice) și prin metode fizice (dilatometrice, calorimetrice, magnetice, electrice, cu ajutorul razelor X).

Cu ajutorul microscopului optic, reliefarea dislocațiilor este posibilă în urma unui atac chimic special - pentru figuri de atac. În acest caz reactivul chimic aplicat pe o suprafață ce conține dislocații va ataca de preferință locurile unde dislocațiile ies la suprafață (acestea fiind deformate, se vor ataca mai ușor).

De asemenea, dislocațiile pot fi reliefate și prin metoda decorării care constă în formarea unui precipitat vizibil de-a lungul liniilor dislocațiilor.

La microscopul electronic, pot fi evidențiate dislocații numai în cristale cu distanța între planele cristaline mai mare de 10 Å.

Mai ușor, dislocațiile pot fi observate direct cu ajutorul microscopelor ionice, care permit chiar evidențierea atomilor din rețeaua cristalină.

În mod obișnuit dislocațiile în cristale se reliefează cu ajutorul difracției razelor X; cercetând efectele produse de deformarea rețelei cristaline asupra roentgenogramelor.

3.3.3. Defecte de suprafață

Sunt defecte care au o dimensiune de același ordin de mărime cu o distanță interatomică, iar celelalte două sunt mult mai mari și reprezintă suprafețe din interiorul cristalului care separă porțiuni ce se deosebesc între ele prin structură cristalografică, prin orientare cristalografică prin orientarea magnetizării spontane etc.

Limitele de separație dintre grăunți se numesc limite la unghiuri mari, deoarece grăunții au orientări cristaline diferite: unghiul o dintre un plan al unui grăunte și un plan identic din alt grăunte vecin, numit unghi de dezorientare este mai mare de 30° .

Grosimea liniilor la unghiuri mari este egală cu câteva distanțe interatomice, având interstiții mai mari decât grăunții. Dispunere atomilor în limite la unghiuri mari se poate face în trei moduri:

1. Cristalele vecine sunt perfecte până la suprafața de contact (fără zona de trecere figura 3.24.a;
2. Atomii din zona de trecere ocupă poziții intermediare rețelelor cristaline vecine, figura 3.24.b;
3. Atomii din limită formează un aranjament propriu diferit de al rețelelor vecine (striat amorf) figura 3.24.c.

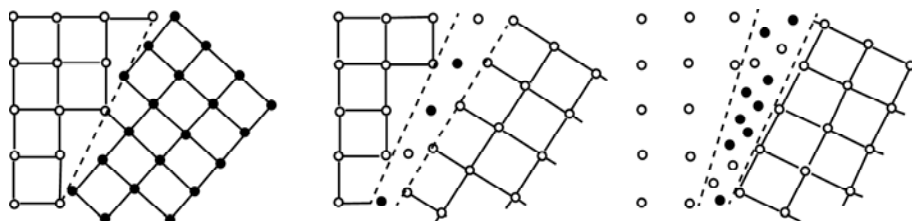


Figura 3.24. Defecte de suprafață - limite la unghiuri mari

Limitele la unghiuri mari sunt zone cu maximă energie, deoarece atomii nu se află în poziție de echilibru și de aceea limitele dintre grăunți sunt locuri preferențiale al începutului transformărilor de fază, și al precipitărilor de fază, având o influență deosebită asupra proprietăților mecanice.

Limitele dintre grăunți care au o diferență de orientare cristalografică mai mică de 20° se numesc limite la unghiuri mici. Tipic pentru limita la unghiuri mici este limita înclinată care este formate dintr-un șir de dislocații paralele, aflate în echilibru situate unele sub altele la distanța D , figura 3.25.

Sublimitele sunt defecte de suprafață ce apar în interiorul aceluiași grăunte cristalin, în care rețeaua cristalină se abate pe porțiuni mici de la forma ei ideală, formând mici blocuri $10^{-6} \dots 10^{-8}$ a căror diferență de orientare cristalografică este de ordinul minutelor. Aceasta structură se numește structură în mozaic sau substructură, figura 3.26.

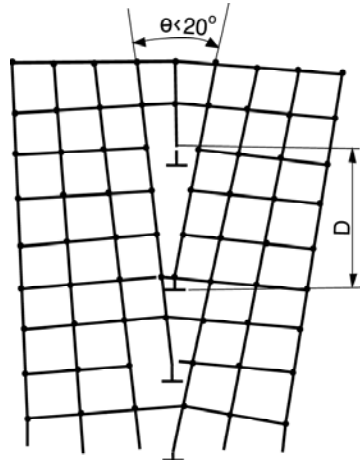


Figura 3.25. Limita înclinată
(limită la unghiuri mici)

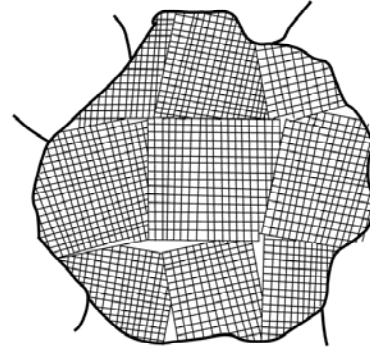


Figura 3.26. Substructură (structură
în mozaic)

Sublimitile pot fi considerate ca fiind formate din serii de dislocații situate unele sub altele (perețide dislocații). O metodă simplă de a produce o rețea de sublimite (substructură sau structură în mozaic) constă în deformarea plastică la rece a unui metal cu un grad critic de deformare (1 - 10%), când se formează un număr mare de dislocații, urmată de o încălzire a metalului în timpul căreia dislocațiile se dispun unele sub altele formând configurații de echilibru (sublimite). Acest proces de formare a sublimitelor se numește poligonizare. În figura 3.27 se observă distribuția dislocațiilor în urma deformării plastice la rece (a) și distribuția dislocațiilor după poligonizare(b).

Din categoria defectelor de suprafață mai fac parte: limitele de maclă, limitele dintre domeniile magnetice, defecte de împachetare etc.

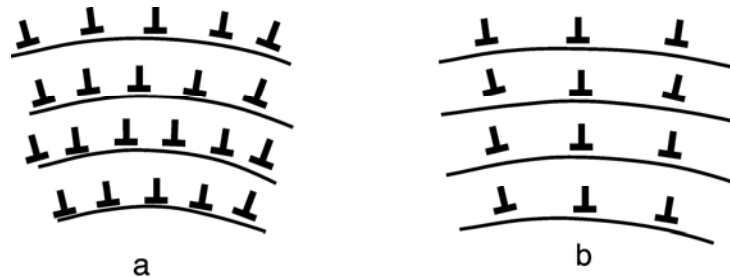


Figura 3.27. Formarea sublimitelor prin poligonizare

3.3.4. Defecte electronice

Sunt abateri de la distribuția sarcinilor electrice din interiorul cristalelor, la ciocnirea unui electron cu un fonon din cristal, electronul poate absorbi suficientă energie pentru a părăsi zona permisă, completă (Brillouin) în care se află și să sară peste zona de energii interzise în zona superioară de energie care este liberă. Astfel în zona permisă din care electronul a plecat, se creează un gol (stare energetică liberă) care se comportă ca o sarcină pozitivă, iar electronul din banda superioară constituie un electron

excitat. Perechea formată dintre un gol și un electron excitat formează un defect electronic. Defectele electronice pot interacționa între ele sau pot interacționa cu alte imperfecțiuni din cristale.

Prezența acestor defecte la scară subatomică permite explicarea multor fenomene din fizica corpului solid.

CAPITOLUL 4. SOLIDIFICAREA METALELOR

Așa cum s-a văzut, metalele sunt corpuri simple, formate din atomi de aceeași speță care se topesc și solidifică întotdeauna la aceeași temperatură și presiune. Topirea metalelor este rezultatul înmagazinării de energie termică, care intensifică agitația termică a ionilor până la învingerea coeziunii dintre atomi și distrugerea edificiului cristalin. Energie necesară învingerii coeziunii dintre atomi și distrugerii aspectului cristalin la trecerea din starea de agregare solidă în starea de agregare lichidă apare sub forma căldurii latente de topire și are aceeași valoare cu energia eliberată de atomi la formarea cristalelor. În timpul topirii, temperatura rămâne constantă deoarece căldura primită din exterior este consumată pentru distrugerea edificiului cristalin. Valoarea căldurii latente de topire (de solidificare) cât și temperatura de fuziune variază de la metal la metal, fiind funcție de valoarea forțelor de atracție dintre atomii cristalelor metalice.

4.1. Proprietățile și structura metalelor lichide

Topirea metalelor este însoțită de dispariția în parte a proprietăților caracteristice stării cristaline de creștere în volum de 2 - 4 % (excepție făcând bismutul și galiul, care prin topire se contractă) de apariția fluidității, a tensiunii superficiale și a izotropiei. Starea de agregare lichidă prin proprietățile ei, se află mai apropiată de starea cristalină decât starea gazoasă. Faptul că dilatarea prin topire este redusă înseamnă că distanțele interatomice în metalele lichide sunt cu puțin mai mari decât în cristale. De asemenea, energia consumată pentru topire (căldură latentă) este doar 5-10% din energia de sublimare. Deci între atomii unui metal topit există forțe de interacțiune ce se păstrează la valori ridicate realizând o ordine apropiată între aceștia (ordinea ce se păstrează pe distanțe mici).

Cercetând cu ajutorul razelor X un metal topit la o temperatură imediată celei de topire, se poate pune în evidență caracterul „ordonat” al atomilor în topitură asemănător celui din cristal. În figura 4.1.a și b este arătată distribuția ordonată a atomilor în cristale formând o „ordine îndepărtată”, figura 4.1.a și în lichide unde formează o „ordine apropiată”, figura 4.1.b.

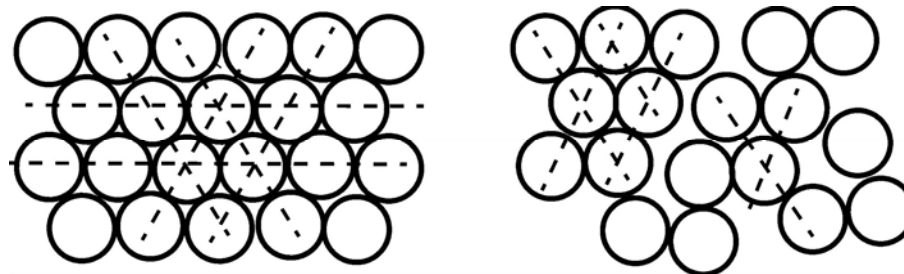


Figura 4.1. Aranjamentul atomilor în metale.
a) ordine îndepărtată în cristale; b) ordinea apropiată în lichide

Datorită agitației termice mari a atomilor din metalele lichide (amplitudinea oscilațiilor este de două-trei ori mai mare ca în cristale) aceștia își modifică continuu locul și orientarea spațială, motiv pentru care lichidele metalice sunt izotrope.

Densitatea mai mică a lichidelor metalice este determinată de prezența unui număr sporit de defecte punctiforme și liniare în masa acestora.

Forțele de legătură între atomii metalelor topite sunt tot de natură metalică, iar rezistivitatea electrică crește de două ori la topirea metalelor și continua să crească prin supraîncălzirea topiturii.

4.2. Curbe de răcire - încălzire. Grad de subrăcire

Obținerea materialelor metalice în stare solidă este posibilă prin mai multe cais solidificare din topituri, condensare din stare gazoasă, reducere din stare solidă, pe cale electrolitică, etc. Însă în mod curent materialele metalice se obțin prin solidificare din topituri (cristalizare primară).

Urmărind variația temperaturii în timp la răcirea unui metal în care nu are loc nici o transformare se obține o curbă continuă exponențială, numită viteza de răcire, figura 4.2.

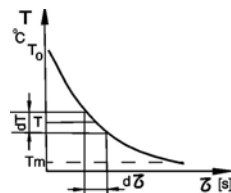


Figura 4.2. Curbă de răcire

Presupunând că răcirea metalului se face într-un mediu cu temperatura constantă T_m , pierderea de căldură este proporțională cu diferența de temperatură dintre temperatura la care se află corpul, T și temperatura mediului de răcire, într-un interval de timp dt .

$$dQ = -KTdt \tag{4.1}$$

Semnul minus se datorează faptului că variațiile timpului și a căldurii au semne contrare. De asemenea, pierderea de căldură este proporțională cu pierderea de temperatură:

$$dQ = C dT \tag{4.2}$$

unde C reprezintă căldura specifică.

Egalând relațiile (4.1) și (4.2) se obține o ecuație diferențială cu variabile separabile care se rezolvă prin integrare:

$$-K T d\tau = CdT \quad (4.3)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \frac{K}{C} \int d\tau \quad (4.4)$$

$$\ln T \left\{ \frac{T}{T_0} = -\frac{K}{C} \tau \rightarrow \ln \frac{T}{T_0} = \frac{K}{C} \tau \right. = T_0 e^{-\frac{K}{C} \tau} \quad (4.5)$$

Se observă că soluția ecuației (4.3) este o funcție exponențială. Analog se arată că, curba de încălzire este o funcție logaritmică.

Când în interiorul corpului metalic se produce o transformare (de stare de agregare, structurală, etc.) curba de răcire se abate de la aspectul ei exponențial prezentând paliere egale cu căldura latentă de transformare.

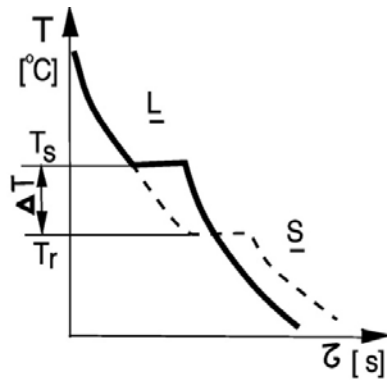


Figura 4.3. Curba de răcire la solidificare

Astfel curba de răcire la solidificarea unui metal pur are aspectul din figura 4.3 (cu linie plină). Temperatura T_s care corespunde palierului, reprezintă temperatura de solidificare a metalului respectiv. În cazul ideal când răcirea și încălzirea se realizează cu viteze infinite mici temperatura de solidificare coincide cu temperatura $T_s = T_r$, însă la viteze de răcire concrete, datorită inerției fenomenelor, punctul critic de solidificare se obține la o temperatură inferioară, $T_r < T_s$ (curba punctată). De asemenea, punctul critic de topire la încălzirea cu viteze concrete se obține la o temperatură mai ridicată decât temperatura de solidificare, diferența dintre aceste valori reprezentând histerezisul termic, figura 4.4.

Menținerea unei stări (de agregare sau structurale) sub valoarea temperaturii de transformare se numește subrăcire; valoarea subrăcirii depinzând de puritatea metalului și de valoarea vitezei de răcire. Cu cât metalul este mai pur și viteza de răcire mai mare, cu atât mai mare este și subrăcirea. Gradul de subrăcire la solidificare se definește ca diferența dintre temperatura ideală, de solidificare T_s și temperatura reală de solidificare T_r figura 4.3:

$$\Delta T = T_s - T_r \quad (4.6)$$

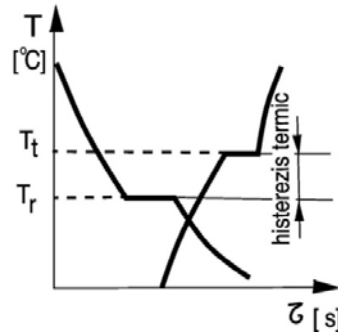


Figura 4.4. Curbe de răcire – încălzire. Histerezis termic

Astfel subrăcire maximă obținută la răcire unor metale este: 76 °C la Sn; 80 °C la Pb; 130 °C la Al; 230 °C la Au; 319 °C la Ni; 330 °C la Co; 295 °C la Fe etc. Fenomenul de supraîncălzire, fenomen opus celui de subrăcire, însoțește numai transformările solid – solid ce au loc la încălzirea metalelor.

4.3. Termodinamica cristalizării primare a metalelor

Energia liberă care definește echilibrul și caracterizează starea unui sistem în anumite condiții de temperatură și presiune este dată de relația lui Gibbs:

$$G = U + PV - TS \quad (4.7)$$

unde U este energia internă a sistemului, P – presiunea, V = volumul, T – temperatura, S – entropia.

Din punct de vedere termodinamic, starea cea mai stabilă a unui sistem este corespunzătoare energiei minime libere, care se găsește anulând derivata relației (4.7):

$$dU + PdV - TdS = 0 \quad (4.8)$$

La presiunea atmosferică, termenul PdV este neglijabil, iar relației energiei libere minime devine.

$$F = U - TS \quad (4.9)$$

Toate stările care provin din transformări ce decurg spontan (solidificare, topire, transformări alotropice, transformări etc.) sunt caracterizate prin energii libere mai mici decât stările din care se obțin.

Ca atare, forța motrice a unei transformări de la o stare la alta, (de la o fază la alta) o constituie diferența dintre energiile libere ale celor două stări. Astfel, forța motrice a solidificării o constituie diferența ΔF dintre energiile libere ale metalului lichid și metalului solid figura 4.5.

$$\Delta F = F_l - F_s \quad (4.10)$$

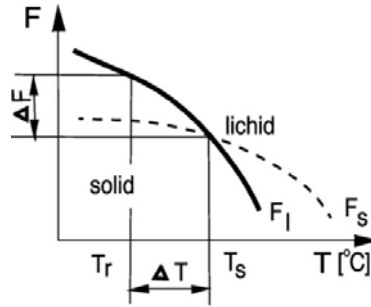


Fig. 4.5. Variația energiei libere cu temperatura

Potrivit figura 4.5 la temperatura de solidificare T_s energiile libere ale lichidului și solidului sunt egale, dar așa cum s-a văzut, pentru a se produce transformarea lichid-solid, este necesar să existe o diferență între energiile respective, lucru ce este realizat la temperatura de subrăcire $T_r < T_s$. Conform relației (4.9) se poate scria relația (4.11)

$$(\Delta F)_{T_r} = (F_l - F_s) = (U_l - U_s)_{T_r} - T_r \cdot (S_l - S_s)_{T_r} = \Delta U_s - T_r \cdot \Delta S_s$$

unde ΔU_s reprezintă variația de energie internă la temperatura de subrăcire, T_r , iar ΔS_s reprezintă variația entropiei la solidificare.

La temperatura teoretică de solidificare T_s , variația energiei este nulă $\Delta F_s = 0$, iar:

$$\Delta U_s = T_r \cdot \Delta S_s = Q_s = Q_{\text{lichid}} - Q_{\text{solid}} \quad (4.12)$$

unde: Q_s este căldura latentă de solidificare iar Q_{lichid} și Q_{solid} sunt conținuturile calorice ale lichidului și solidului.

Scoțând ΔS_s și Q_s din relația (4.12) și introducându-le în relația (4.11) se obține:

$$(\Delta F)_{T_r} = Q_s - T_r \frac{Q_s}{T_s} = Q_s \cdot \frac{\Delta T}{T_s} \quad (4.13)$$

Din relația (4.13) rezultă că diferența energiilor libere la temperatura de subrăcire variază direct proporțional cu căldura latentă de solidificare Q_s și cu gradul de subrăcire ΔT .

4.3.2. Energiile de activare la solidificare și topire

Orice transformare în interiorul materialelor metalice, pentru a se produce, trebuie amorsată sau activată. Pentru ca solidificarea să se producă este necesar ca lichidul să fie subrăcit la o temperatură inferioară temperaturii teoretice de solidificare $T_r < T_s$ astfel ca $F_s < F_l$. Solidificarea începe numai în

condițiile de activare. În lichide, atomii ocupă poziții de echilibru date, de egalitatea forțelor de atracție și respingere și de minimul energiei de interacțiune dintre ei. Variația energiei de interacțiune dintre atomii unui metal lichid în funcție de distanța x dintre atomi, este o curbă cu un minim de energie, similară cu variația energiei de interacțiune U în funcție de distanța x dintre atomii aceluiași metal în stare solidă și lichidă ($x_l > x_s$) se obține o curbă cu două minime energetice corespunzătoare stării solide U_s respectiv stării lichide U_l , figura 4.6.

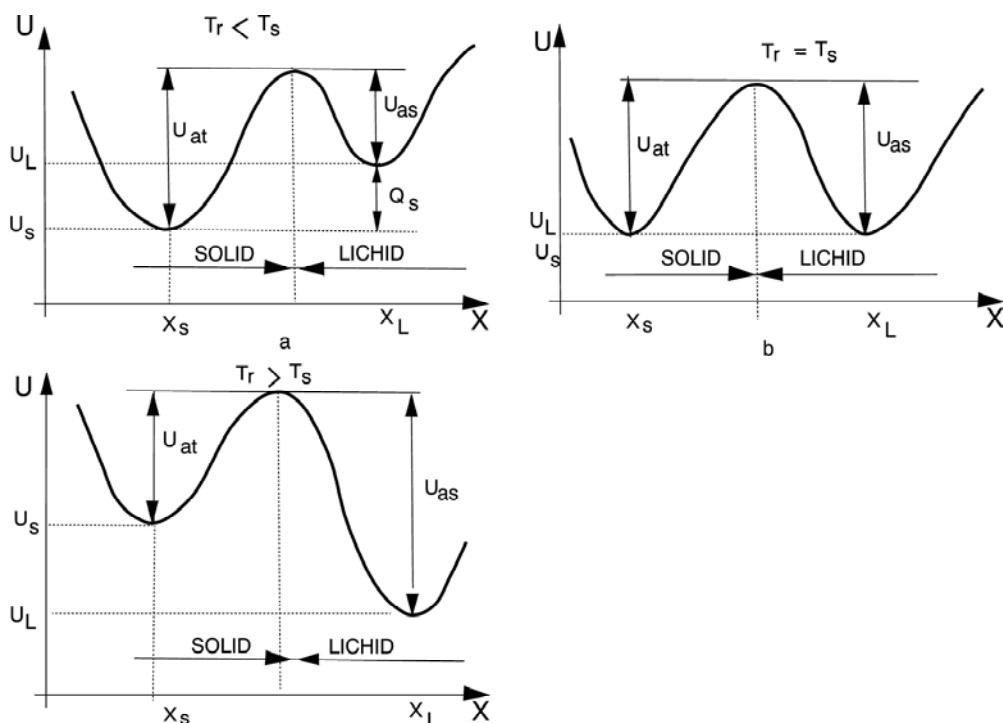


Figura 4.6. Variația energiei de interacțiune cu distanța dintre atomi

- a) $T_r < T_s$; $U_s < U_l$
- b) $T_r = T_s$; $U_l = U_s$
- c) $T_r > T_s$; $U_s > U_l$

Solidificarea este posibilă numai în condițiile unei subrăcirii a topiturii: $T_r < T_s$, când starea energetică a solidului dată de minimul energiei de interacțiune U_s este mai mică decât starea energetică a lichidului dată de minimul energiei de interacțiune U_l : $U_s < U_l$, figura 4.6.a. Deci, pentru ca solidificarea să înceapă este necesar ca atomii lichidului să primească o energie de activare egală cu U_{as} , mai mică decât energia de activare pentru topire U_{at} , pentru a putea depăși bariera de energie (maximul curbei) ce separă cele două minime ale energiei de interacțiune (separă lichidul de solid). Se observă că energia de activare necesară trecerii atomilor din lichid în solid U_{as} în acest caz este mai mică decât în cazul când nu există un grad de subrăcire $T_r = T_s$; $U_l = U_s$ și $U_{as} = U_{at}$, figura 4.6.b sau când $T > T_s$, $U_s > U_l$ și $U_{as} > U_{at}$, figura 4.6.c.

Energia de activare pentru solidificare se definește ca fiind energia necesară pentru ca un atom sau un mol de corp să treacă din stare lichidă în stare solidă, deci să depășească interfața dintre metalul

lichid și metalul solid, figura 4.7.

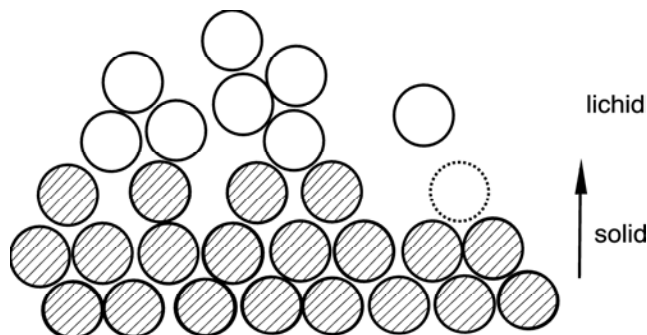


Figura 4.7. Interfața între solid și lichid

Activarea transformărilor este cauzată de fluctuațiile energiei în microvolumele materialelor metalice; orice surplus de energie existent într-un microvolum, dacă are o anumită valoare, poate fi suficient pentru activarea transformării.

4.3.2. Viteze de solidificare-topire

Solidificarea este un proces continuu de deplasare a atomilor din starea lichidă în starea solidă. Interfața care separă zona solidă de zona lichidă în timpul solidificării se deplasează continuu dinspre solid spre lichid sub influența gradientului de temperatură, prin atașarea de noi atomi pe interfața respectivă. Viteza cu care se deplasează interfața solid-lichid în timpul solidificării reprezintă viteza de solidificare V_s iar în timpul topirii reprezintă viteza de topire V_t . Aceste viteze sunt direct proporționale cu probabilitatea ca un atom să treacă din stare lichidă în stare solidă sau invers. Vitezele de solidificare, respectiv de topire pot fi exprimate conform termodinamicii statistice prin relațiile:

$$V_s = V_{os} \cdot e^{-\frac{U_{as}}{R \cdot T}} \quad (4.14)$$

$$V_t = V_{ot} \cdot e^{-\frac{U_{at}}{R \cdot T}}$$

unde V_{os} și V_{ot} sunt constante ce depind de probabilitatea ca un atom ce trece din lichid în solid să găsească un loc liber în rețeaua solidului în care să se situeze cu energie minimă (factor de acomodare), iar U_{as} și U_{at} sunt energiile de activare pentru solidificare respectiv pentru topire.

În timpul solidificării atomii nu se deplasează numai dinspre lichid spre solid ci și dinspre solid spre lichid, solidificarea fiind rezultatul acestor două procese, iar viteza efectivă de solidificare este:

$$V_{es} = V_s - V_t \quad (4.15)$$

Variația vitezei efective de solidificare cu temperatura și cu gradul de subrăcire calculată cu relațiile (4.14) este dată în figura 4.7.

În timpul solidificării planele cristalografice cresc cu vitezele diferite în funcție de densitatea lor în atomi. Astfel, cu cât un plan are o densitate mai mică în atomi cu atât atomii ce trec din lichid în solid se vor situa în locuri libere (sa vor acomoda) mai ușor și solidul va crește mai repede.

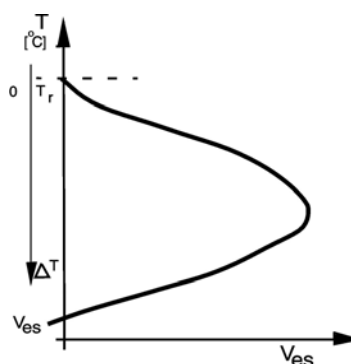


Figura 4.8. Variația vitezei efective de solidificare cu temperatura și gradul de subrăcire

4.3.3. Mecanismul solidificării

Procesul de solidificare, este rezultatul final a două procese elementare: de germinare și de creșterea germenilor formați, până la dimensiunile grăunților cristalini.

Micșorând temperatura unei topituri, în masa acesteia iau naștere fluctuații de energie în microvolume în urma cărora mici grupări de atomi se ordonează în spațiu ocupând poziții caracteristice stării cristaline. Aceste grupări de atomi se numesc centre de cristalizare și sunt instabile în lichid datorită mării mobilități a atomilor, de aceea centrele de cristalizare reprezintă posibilitatea solidificării. La răcirea în continuare, centrele de cristalizare devin stabile în masa de lichid formând germeni sau nuclee de cristalizare capabile să se dezvolte până la dimensiunile finale ale grăunților. Germeții de cristalizare reprezintă realitatea cristalizării. Germeții de cristalizare reprezintă mici grupări de atomi ce au un aranjament și simetrie intermediară între ordinea apropiată ce caracterizează lichidul și ordinea îndepărtată ce caracterizează solidul.

Procesul de solidificare depinde de viteza de formare a germenilor de cristalizare n , denumită viteză de germinare sau capacitate de cristalizare și de viteza de creștere a acestor germeni V_c , denumită viteză de cristalizare.

Viteza de germinare (n) reprezintă numărul de germeni ce apar în unitatea de timp și în unitatea de volum și se măsoară în: $m^{-3}s^{-1}$.

Viteza de creștere a germenilor (V_c) reprezintă variația dimensiunilor liniare a unui germen în unitatea de timp și se măsoară în $m \cdot s^{-1}$. Germeții formați din atomi proprii capabili de dezvoltare se

numesc germeni omogeni iar germinarea respectiv se numește germinare omogenă, în timp ce germeni constituți din particule de atomi străini se numesc germeni eterogeni iar germinarea respectivă se numește germinare eterogenă.

4.3.3.1. Germinarea omogenă

Pentru ca un germene omogen să devină stabil și capabil să crească el trebuie ca la temperatura de subțire T_r să posedă dimensiunea critică r_{cr} care se definește ca dimensiunea minimă pentru care un germene devine stabil putând să crească. Germenii care au dimensiuni subcritice sunt instabili și se retopesc.

Apariția germenilor de solidificare înseamnă apariția unei interfețe solid-lichid pentru care este necesară o energie egală cu $S \cdot \sigma$ (S este suprafața ce separă germeul de lichid și σ tensiunea superficială solid-lichid). Notând cu $V \cdot \Delta F$ variația energiei libere la solidificarea volumului V , se poate scrie variația totală a energiei libere:

$$\Delta\phi = -V \cdot \Delta F + S \cdot \sigma \quad (4.16)$$

Pentru formarea unor germeni de formă sferică relația (4.16) devine:

$$\Delta\phi = -4/3\pi r^3 m \Delta F + 4\pi r^2 m \cdot \sigma \quad (4.17)$$

unde m - numărul de germeni de fază solidă și r reprezintă raza acestor germeni. În relația (4.17) m , σ , ΔF și π sunt constante, deci variația energiei libere la formarea germenilor este în funcție de dimensiunile acestora. Reprezentându-se grafic cei doi termeni din relația (4.17) și însumându-i se obține curba de variație a energiei libere $\Delta\phi$ în funcție de raza germenilor, figura 4.9.

Se observă, că variația energiei libere prezintă un maxim pentru valoarea critică a razei particulelor r_{cr} . Valoarea dimensiunii critice a germenilor se calculează anulând prima derivată a funcției (4.17):

$$\frac{d(\Delta\phi)}{dr} = -4\pi m \Delta F \cdot r^2 + 8\pi m \pi r = 0 \quad (4.18)$$

de unde:

$$r_{cr} = 2 \frac{\sigma}{\Delta F} \quad (4.19)$$

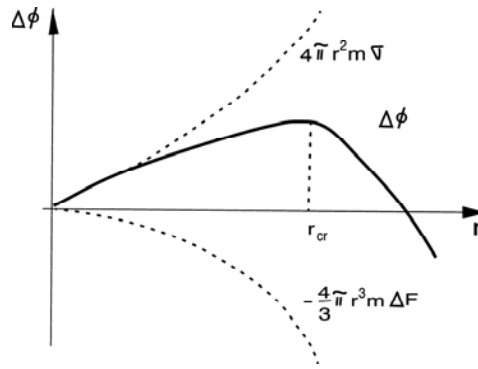


Figura 4.9. Variația energiei libere în funcție de raza germeilor formați

Din aspectul curbei din figura 4.9, rezultă că sunt stabili și vor crește numai germeii care au dimensiunea mai mare decât cea critică $r > r_{cr}$; restul germeilor se vor redizolva în topitură. Pentru $\Delta F = 0$ ($T_r = T_s$) se obține $r_{cr} = \infty$, deci imposibilitatea solidificării spontane fără subrăcire. Înlocuind în relația (4.19) variația energiei libere ΔF cu cea dată de relația (4.13) se obține:

$$r_{cr} = \frac{2\sigma T_s}{Q_s \Delta T} \quad (4.20)$$

De unde se observă că dimensiunile critice ale particulelor se micșorează la creșterea gradului de subrăcire. Cu cât dimensiunile critice ale germeilor sunt mai mici cu atât mai ușor se vor forma și vor fi mai stabili, înlocuind valoarea dimensiunii critice date de relația (4.19) în relația (4.17) se obține variația energiei libere totale pentru formarea unor germeni cu dimensiuni critice:

$$\Delta\phi_{cr} = -\frac{2}{3} \cdot 16 \frac{\pi m \sigma^3}{\Delta F^2} + 16 \frac{\pi m \sigma^3}{\Delta F^2} = 16 \frac{\pi m \sigma^3}{3\Delta F^2} = \frac{16\pi m \sigma^3 T_s^2}{3\Delta T^2 Q_s^2} \quad (4.21)$$

sau considerând și relația (4.20) rezultă:

$$\Delta\phi_{cr} = \frac{4}{3} \pi m \sigma r_{cr}^2 \quad (4.22)$$

Din relațiile (4.21) și (4.22) rezultă următoarele:

- micșorarea energiei libere la trecerea atomilor din lichid în solid nu compensează decât 2/3 din energia necesară formării suprafețelor germeilor stabili, restul energiei fiind dat de către fluctuațiile de energie.

- germeii cristalini stabili se formează în acele microvolume unde energia este mai mare decât energia medie.

- creșterea gradului de subrăcire, care însoțește scăderea razei critice, determină micșorarea

energiei libere necesară formării germenilor de dimensiuni critice, figura 4.10.

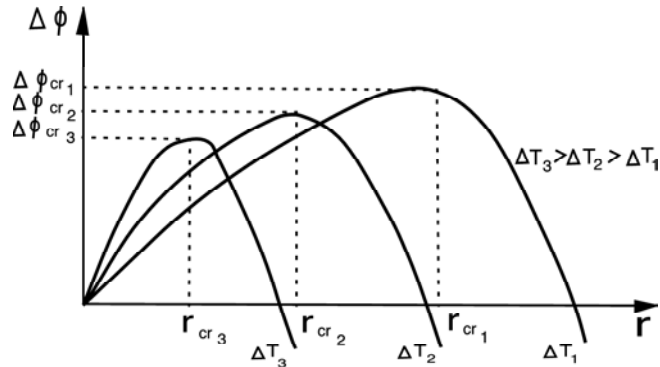


Figura 4.10. Variația energiei libere în funcție de raza germenilor și de gradul de subrăcire

Din figura 4.9, reiese faptul că cu cât dimensiunea critică a germenului este mai mică cu atât mai mică este variația energiei libere necesare formării germenului respectiv sau cu cât este mai mică raza germenului cu atât mai mare este probabilitatea (W_1) de formare a acestui germen:

$$W_1 = C_1 e^{-\frac{\Delta\phi_{cr}}{K \cdot T}} \quad (4.23)$$

unde C_1 este constantă: T este temperatura absolută, iar K este constanta lui Boltzmann.

De asemenea probabilitatea (W_2) a formării germenilor care implică energia de activare a solidificării U_{as} , scade cu creșterea subrăcirii:

$$W_2 = C_2 e^{-\frac{U_{as}}{K \cdot T}} \quad (4.24)$$

Reprezentând grafic relațiile (4.23) și (4.24), figura 4.11 se obține rezultanta W , a influenței contrare a celor două probabilități, care reprezintă tocmai viteza de germinare n :

$$n = W = W_1 \cdot W_2 = C \cdot e^{-\frac{\Delta\phi_{cr} + U_{as}}{K \cdot T}} \quad (4.25)$$

Deci, viteza de germinare crește cu creșterea gradului de subrăcire ΔT până la o anumită maximă după care scade.

Rezultă că pentru a se produce germinarea omogenă sunt necesare energii de activare mari pentru formarea interfețelor între germen și topitură și subrăcirii foarte mari.

Înlocuind relație (4.22) în relația (4.25) se obține viteza de germinare:

$$n = C \cdot e^{-\frac{4\pi m \sigma r_c^2 + 3U_{as}}{3 \cdot K \cdot T}} \quad (4.26)$$

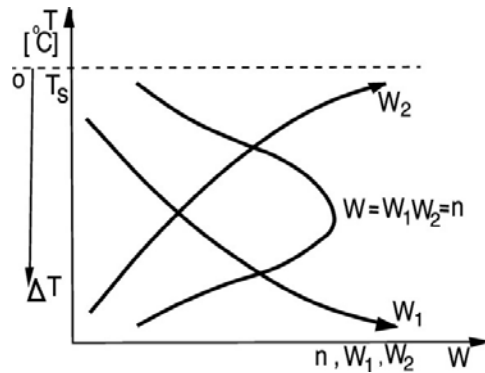


Figura 4.11. Variația vitezei de germinare cu temperatura și gradul de subrăcire

Deci viteza de germinare omogenă crește odată cu scăderea razei critice r_{cr} și a tensiunii superficiale σ dintre solid și lichid.

4.3.3.2. Germinarea eterogenă

Din cele de mai sus rezultă că germinarea omogenă este un proces dificil din punct de vedere energetic, necesitând energii de activare și grade de subrăcire exagerat de maricauzate de valorile mari ale tensiunilor superficiale ale suprafețelor de separare germen-lichid.

Tensiunea superficială σ se poate reduce simțitor prin introducerea în topitură a unor impurități insolubile care se concentrează prin adsorbție pe suprafețele de separație solid-lichid.

Germinarea eterogenă are loc pe suprafețe de solid preexistente în topitură (suprafețele formei de turnare, incluziuni etc.) când lucrul mecanic (energia) necesar formării suprafețelor noi ale germenului critic $\Delta\phi_{cr}^*$ în raport cu $\Delta\phi_c$ la germinarea omogenă este mult mai mic.

Considerând o suprafața plană S preexistentă care are tensiunea superficială dintre ea și lichid σ_{SL} , pe care se formează un germen, figura 4.12, la care tensiunea superficială lichid-germene este σ_{LO} și tensiunea superficială germene-suprafață preexistentă σ_{SG} făcând între ele unghiul θ se poate calcula folosind relația (4.16), variația energiei libere de formare a unui germen eterogen:

$$\Delta\phi^* = V\Delta F + S_{GL} \cdot \sigma_{GL} + S_{GS} \cdot \sigma_{GS} \quad (4.27)$$

Având loc inegalitatea: $S_{GL} \cdot \sigma_{GL} + S_{GS} \cdot \sigma_{GS} < S\sigma$, rezultă că variația energiei la formarea unui germen eterogen este mai mică decât la formarea unui germen omogen.

Din figura 4.12. rezultă că la echilibru are loc relația:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{GL} + \sigma_{LG} \cos\theta \quad (4.28)$$

Înlocuind termenii din relația (4.27) în raport de raza germenului și de unghiul θ se obține relația:

$$\Delta\phi^* = -\pi r^2(1 - \cos^2\theta \cdot \cos\theta\sigma_{GL} + 2\pi r^2(1 - \cos\theta)\sigma_{LG} - \frac{\pi}{3}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2\Delta F \quad (4.29)$$

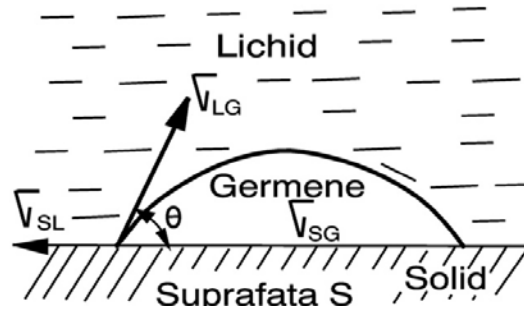


Figura 4.12. Germinarea eterogenă

Derivând și anulând „O” derivata variației energiei libere se obține dimensiunea critică a germenului eterogen:

$$r_{cr}^* = \frac{2\sigma_{LG}}{\Delta F} \quad (4.30)$$

care prin înlocuire în relația (4.29), se obține variația energiei libere necesară pentru formarea unui germen stabil (cu dimensiuni critice) eterogen:

$$\Delta\phi_{cr}^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma_{LG}^3}{\Delta F^2} \cdot \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} = \Delta\phi_{cr} \cdot f(\theta) \quad (4.31)$$

Când $\theta = 180^\circ$, $f(\theta) = 1$, iar $\Delta\phi_{cr}^* = \Delta\phi_{cr}$, deci suprafețele preexistente în topitură în acest caz nu influențează pozitiv germinarea, în schimb θ tinde la 0 grade, funcția $f(\theta)$ tinde la 0, iar $\Delta\phi_{cr}^* \ll \Delta\phi_{cr}$, deci în acest ultim caz germinarea se produce foarte ușor chiar la valori mici ale gradului de subrăcire.

Pentru ca unghiul θ să tindă la 0° este necesar ca $\sigma_{SG} < \sigma_{SL} + \sigma_{LG}$.

Viteza de germinare eterogenă se calculează ca și în cazul germinării omogene, ca fiind:

$$r = c' \cdot e^{-\frac{\Delta\phi_{cr}^* + U_{as}}{kT}} \quad (4.32)$$

Atât germinarea omogenă cât și germinarea eterogenă prezentate până acum s-au calculat în condițiile statice de desfășurare a proceselor.

Germinarea în prezența unor stimulatori dinamici cum ar fi: vibrații sonice și ultrasonice, presiune, fricțiune, câmp electric sau câmp magnetic, se produce cu o viteză accelerată.

4.4. Creșterea germenilor cristalini

Creșterea germenilor stabili la dimensiuni din ce în ce mai mari determină în continuare scăderea energiei libere totale a sistemului.

Creșterea germenilor se face prin depunere de noi atomi din lichid pe suprafețele germenilor formați. Pentru ca un atom din topitură să se poate depune pe suprafața unui germene și ca să poată contribui la creșterea acestuia, este necesar ca această depunere să se facă cu cea mai mare scădere de energie, ceilalți atomi, care nu îndeplinesc această condiție, vor fi îndepărtați de pe suprafața germenului de către agitația termică și vor trece în topitură.

De exemplu, un germene tridimensional cu un plan atomic incomplet va crește prin depunerea de atomi (simbolizați prin mici cuburi), figura 4.13 de planul atomic incomplet. Din cele 6 poziții posibile de depunere a atomilor, cea mai stabilă este poziția 1, deoarece în această poziție atomul eliberează cea mai mare cantitate de energie sub formă de căldură latentă de solidificare, apoi în ordine descrescătoare a stabilității sunt atomii: 2, 3, 4, 5, 6.

Viteza de creștere a cristalelor (V_c), ca și viteza de germinare (n) este reprezentată tot printr-o curbă cu maxim, figura 4.14.

Variația vitezei de creștere a cristalelor (V_c) odată cu gradul de subrăcire prezintă un maxim situat la valori mai mici decât maximum vitezei de germinare (n).

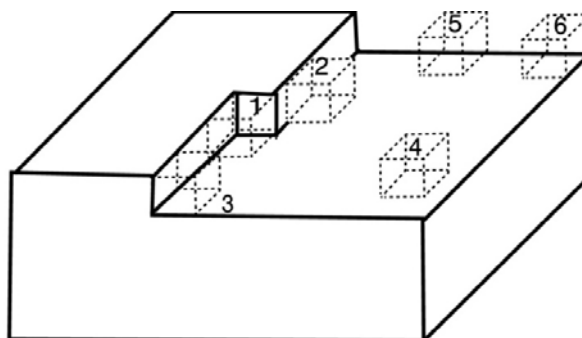


Figura 4.13. Creșterea unui germene tridimensional

Variația vitezei macroscopice de solidificare $\frac{dv}{dt}$ cu gradul de subrăcire, care reprezintă rezultatul însumării vitezelor de germinare (n) și de creștere a cristalelor (V_c), este dată cu linie plină în figura 4.14. Maximum variației vitezei macroscopice de solidificare se obține pentru volumul de 50% din lichid solidificat până la această valoare, creșterea vitezei de solidificare se datorează creșterii suprafețelor de separație lichid-solid, între care se face schimbul de atomi, iar după această valoare, viteza macroscopică de solidificare scade deoarece se micșorează numărul de germeni ce se formează și se frânează creșterea cristalelor datorită întâlnirii limitelor acestora.

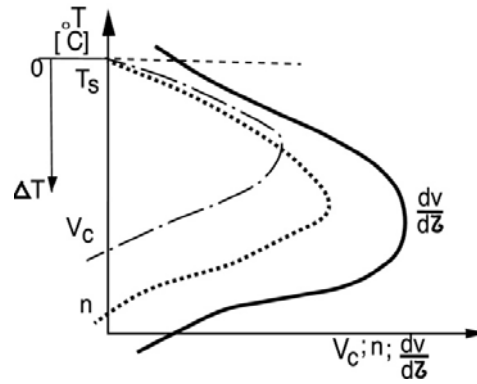


Figura 4.14. Variația vitezei de creștere a cristalelor și vitezei de germinare cu temperatura și gradul de subrăcire

Mecanismul de creștere al cristalelor consta din formarea unui germene bidimensional pe suprafața cristalului, care se va dezvolta prin depunere de atomi până la completarea întregului strat atomic, după care procesul este reluat de la început formându-se noi straturi atomice.

Formarea germenilor bidimensionali și creșterea acestora până la completarea straturilor de atomi se face la subrăcirii relativ mari, deci, constituie o creștere dificilă. Mult mai ușor, cristalele pot crește prin intermediul dislocațiilor elicoidale existente pe suprafața acestora. Spre exemplu, o treaptă formată de o dislocație elicoidală pe suprafața unui cristal, figura 4.15.a, permite depunerea de atomi mult mai convenabil din punct de vedere energetic, aceasta deplasându-se continuu prin completarea straturilor atomice în spirală, figura 4.15.b.c.d.e.

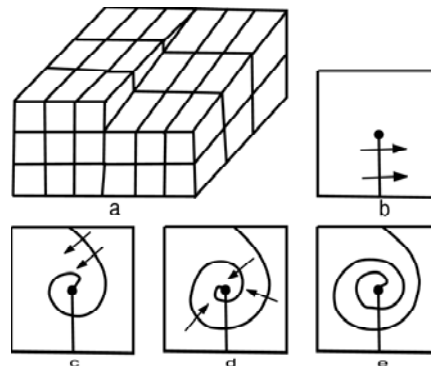


Figura 4.15. Creșterea unui germene tridimensional prin dislocații elicoidale

Mărimea cristalelor depinde de numărul de grăunți N care se formează la solidificarea în unitatea de volum și care depinde de raportul $\frac{n}{V_c}$ conform relației:

$$N = a \left(\frac{n}{V_c} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (4.33)$$

unde a este a constantă adimensională.

Cu cât mărimea grăunților este mai mică, cu atât proprietățile mecanice ale materialelor metalice sunt superioare.

La viteze mici de răcire a topiturii, valoarea subrăcirii fiind mică, viteza de germinare (n) este redusă iar viteza de creștere a cristalelor (V_c) crește mai repede decât n . În acest caz se obține un număr N mic de cristale echiaxiale, cu dimensiuni mari rezultând un material metalic cu proprietăți mecanice slabe. La creșterea vitezei de răcire, viteza de germinare (n) crește mai repede decât viteza de creștere a cristalelor (V_c) obținându-se în același volum un număr mai mare de cristale echiaxiale cu dimensiuni mai mici. Când viteza de creștere liniară a cristalelor este maximă iar viteza de germinare este medie, cristalele se vor dezvolta rapid pe direcția gradientului de temperatură obținându-se cristale columnare (alungite).

O metodă eficace de creștere a vitezei de germinare, deci de micșorare a dimensiunilor grăunților constă în adăugarea în topitură a unor particule solide ce constituie germeni străini (eterogeni) care accelerează solidificarea. Acest lucru se obține prin modificare (adăugare de modificatori: silico-calcium, fero-siliciu etc.) sau prin aliere, când se obțin compuși chimici insolubili (oxizi, nitruri, carburi) care dau un unghi de contact θ mic asigurând o germinare eterogenă cu viteză mare și ducând în final la finisarea structurii.

4.5. Cinetica procesului de solidificare

Desfășurarea solidificării așa cum s-a văzut este determinată de viteza de germinare (n) și de viteza de creștere a cristalelor (V_c).

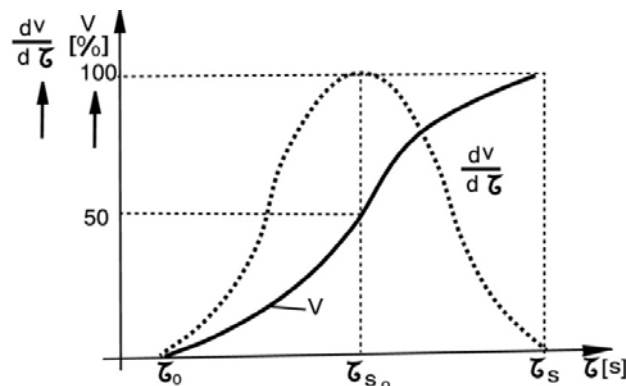


Figura 4.16. Variația volumului de metal solidificat în timp

Variația vitezei macroscopice de solidificare $\frac{dv}{d\tau}$ prezintă un maxim pentru τ_{50} când 50% din volumul de lichid s-a solidificat și este dată de curba punctată din figura 4.16. În această figură, cu linie plină este dată variația volumului solidificat V în timpul solidificării: $\tau_0 \dots \tau_s$. Se observă că solidificarea începe după scurgerea unei perioade de timp τ_0 numită perioadă de incubație necesară stabilirii unui anumit grad de subrăcire. Schema procesului de solidificare, începând de la formarea germenilor și până la creșterea lor sub formă de grăunți cristalini, este dată în figura 4.17.

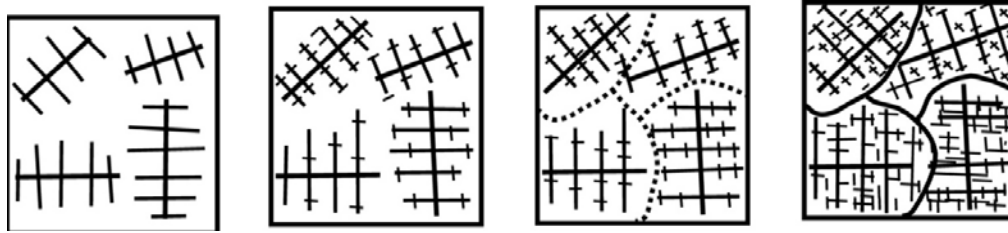


Figura 4.17. Formarea grăunților cristalini din topitură

4.6. Forma cristalelor obținută la solidificare

Forma cristalelor care se dezvoltă liber corespunde unei energii superficiale minime și satisface relația de echilibru dată de Curie-Wulff:

$$\sum \sigma_i s_i = \min. \quad (4.34)$$

unde σ_i este tensiunea superficială a feței i , iar s_i este suprafața feței respective.

Tensiunea superficială a unei fețe (plan atomic) este cu atât mai mică cu cât densitatea de atomi este mai mare, acest lucru înseamnă că viteza maximă de creștere a cristalelor corespunde direcțiilor perpendiculare pe planele cu cea mai mică densitate de atomi. Rezultă că fețele cu densitate mică în atomi se micșorează treptat până la dispariție, rămânând să crească încet mai departe fețele cu densitate maximă în atomi, figura 4.18. Viteza de creștere a cristalelor este anizotropă. Astfel în figura 4.18 viteza de creștere a cristalului este maximă pe direcția I perpendiculară pe un plan cu densitate minimă în atomi și este minimă pe direcțiile II perpendiculare pe plane cu densitate maximă în atomi.

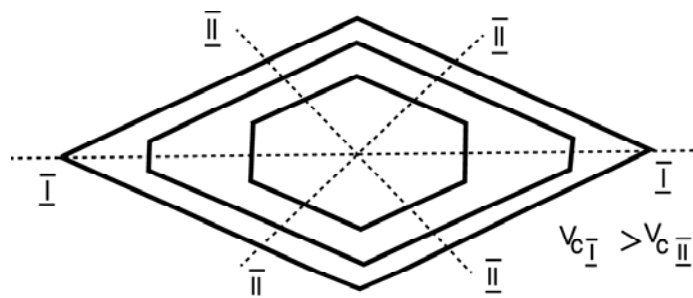


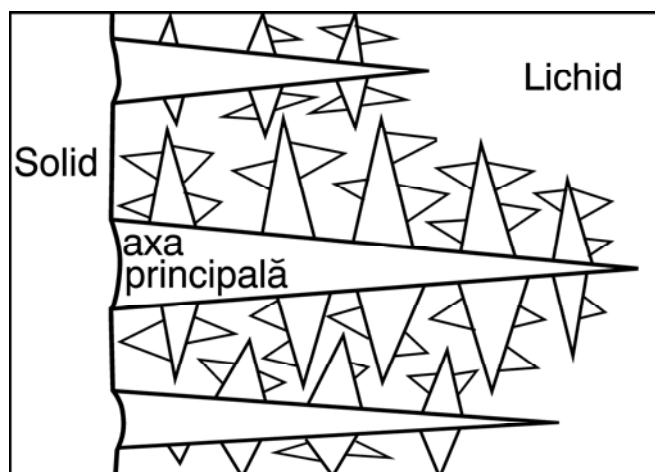
Figura 4.18. Anizotropia vitezei de creștere a cristalelor

Acest lucru explică de ce la dezvoltarea liberă a cristalelor metalelor cristalizate în sistem cubic cu fețe centrate nu se obțin cristale cubice ci octaedrice, octaedrul este limitat de planele $\{111\}$ cu densitate maximă (tensiune superficială mică). În timp ce cubul este limitat de planele $\{100\}$ cu densitate minimă în atomi (tensiune superficială mare).

La metalele pure (germinare omogenă), în cazul unor subrăcirii mici, cristalele cresc liber obținându-se forme exterioare regulat geometrice, în timp ce la metale impurificate, la grade mari de

subrăcire se obțin abateri de la creșterea normală a cristalelor. Forma cristalelor este influențată atât de viteza lor de creștere cât și de condițiile de eliminare a căldurii de pe suprafața cristalelor în creștere.

Considerând existența unei suprafețe cu denivelări ce separă solidul de lichid vârfulle acestor denivelări se află într-un lichid mai subrăcit decât restul lichidului situat la baza denivelărilor, ca atare vârfulle vor crește mai rapid decât restul interfeței formând ramuri foarte lungi numite axe principale. Pe suprafețele laterale ale axelor principale există de asemenea, denivelări a căror vârful crește cu viteză mai mare formând axe secundare și așa mai departe, în final obținându-se o formație arborescentă sau dendritică, figura 4.19. Solidificarea continuă până ce toate spațiile dintre axele principale, secundare și de ordin superior se umplu cu metal solid formând grăunți cristalini cu formă exterioară neregulată, figura 4.17. Când cantitatea de lichid este insuficientă pentru a umple toate spațiile interdendritice, acestea rămân goale putându-se reliefa astfel modul de creștere dendritic al cristalelor lucru ce se poate observa în retaturile lingourilor pe suprafețele de solidificare, etc.



4.19. Dezvoltarea axelor dendritice în lichid

CAPITOLUL 5. FAZE ȘI CONSTITUENȚI ÎN SISTEMELE DE ALIAJE

Aliajele metalice sunt corpuri cristaline complexe, obținute din mai multe corpuri simple din care cel puțin unul este metal. Aliajele metalice în stare solidă se pot obține prin topire, prin difuzie în stare solidă, prin condensare în stare de vapori, prin depunere electrochimică sau prin sinterizare. În mod obișnuit, aliajele metalice se obțin prin topirea împreună a corpurilor simple și apoi solidificarea lor, când rezultă corpuri de o singură natură.

Corpurile simple care concurează la formarea aliajelor metalice se numesc componente. Astfel, componentele oțelului sunt fierul și carbonul, ale bronzului cuprul și staniul, ale alamei sunt cuprul și zincul etc.

Sistemul de aliaje reprezintă totalitatea aliajelor formate din aceleași componente în toate proporțiile posibile, izolate imaginar de mediul înconjurător. În funcție de numărul de componente, sistemele de aliaje pot fi simple când sunt formate dintr-un singur component și compuse când sunt formate din două, trei sau mai multe componente putând fi binare, ternare, respectiv polinare. În interiorul sistemelor simple (de exemplu un metal pur) nu pot exista decât transformări fizice cum sunt transformări polimorfe, transformări de stare de agregare, transformări magnetice etc. Aceste sisteme sunt omogene, adică prezintă în orice punct al lor aceeași stare fizică. În interiorul sistemelor compuse se pot produce atât transformări fizice cât și transformări chimice. Aceste sisteme pot fi omogene și eterogene când conțin părți omogene diferite, separabile vizual la microscopul metalografic și prin mijloace mecanice.

Constituenții structurali reprezintă părți atomo-cristaline ce formează structura microscopică a aliajelor metalice. Constituenții structurali (grăunții cristalini care se văd la microscopul metalografic optic) pot fi omogeni când conțin o singură fază și când se numesc chiar faze și eterogeni când conțin mai multe faze (constituenți polifazici).

Faza reprezintă acea parte dintr-un sistem, omogenă (cu aceeași structură și compoziție în orice punct al său) ce nu poate fi împărțită în elemente de altă natură pe cale fizică și care este mărginită de suprafețe nete, unde proprietățile fizico-mecanice variază brusc, de restul sistemului. Numărul fazelor existente într-un sistem, nu depinde de numărul componentelor ce formează sistemul. Astfel, sistemul format din apă și gheață este un sistem simplu (are un singur component - apă) și eterogen, conținând două faze apă lichidă și gheață.

Oțelul este un aliaj compus din două componente: fier și carbon în care se pot forma 4 faze: ferită, austenită, cementită și soluție lichidă.

5.1. Faze solide în aliaje metalice

În funcție de modul de interacțiune dintre atomii componentelor în diverse domenii de temperatură și concentrație, fazele din sistemele de aliaje pot fi compuși chimici, soluții solide sau lichide iar la limită, componente pure.

Metalele, fiind formate din aceeași specie de atomi, sunt constituite dintr-o singură fază, grăunți de metal pur cu diverse orientări cristalografice care determină proprietăți de rezistență (duritate, rezistența la rupere, rezistență la curgere) mici și proprietăți fizice cu valori ridicate (conductibilitate termică și electrică, plasticitate etc.).

Formarea fazelor diferite în stare solidă, presupune ca atomii componentelor în stare lichidă să se amestece intim și să formeze astfel o soluție lichidă. În cazul în care atomii componentelor nu formează o singură soluție lichidă, ei se separă în straturi după greutatea specifică rezultând după solidificarea un material metalic stratificat.

În funcție de poziția fazelor pe axa de concentrație, acestea pot fi marginale când se află la extremitățile axei concentrației (soluții solide sau componente pure) și intermediare când se află în poziții intermediare pe axa concentrațiilor (faze intermediare). De asemenea, în funcție de constanța compoziției chimice, fazele pot fi: cu compoziție constantă (elemente pure, compuși chimici definiți) și cu compoziție variabilă (soluții solide și compuși chimici cu compoziție variabilă, care se mai numesc soluții solide secundare).

5.1.1. Compuși chimici

Sunt faze intermediare pe axa concentrației. Compușii chimici sunt formații atomo-cristaline în care atomii componentelor A și B ce află legați în molecule într-un raport cantitativ bine definit exprimați prin formula A_mB_n .

Compușii chimici posedă însușiri diferite de ale elementelor componente: prezintă structură cristalină proprie, diferită de a componentelor, temperatură fixă de solidificare și topire, au o duritate mare decât a componentelor etc.

Pentru ca elementele A și B să formeze un compus chiuie este necesar ca atomii diferiți de A și B să se atragă mai puternic între ei decât atomii de aceeași speță ai componentelor A sau B. De asemenea, este necesar ca un element să fie net electronegativ, încât să se formeze între atomi legături chimice.

Compușii chimici se pot clasifica după mai multe criterii:

- după modul de respectare a legilor valenței: sunt compuși chimici definiți care respectă raportul stoichiometric între atomi (Mg_2Si , Mg_3Bi_2 , $MgFe$ etc.) și compuși chimici intermetalici sau electronici în care nu se respectă raportul stoichiometric între atomi ($CuBe$, $CuZn$ etc.).

- după domeniul ocupat pe axa concentrației: sunt compuși care există ca faze unice numai pentru o anumită concentrație, când se numesc compuși cu compoziție constantă și compuși chimici care există ca faze într-un domeniu de pe axa concentrațiilor (domeniul de omogenitate) când se numesc compuși chimici cu compoziție variabilă sau soluții solide secundare.

- după modul de variație a proprietăților fizico-mecanice pe axa concentrației, compușii chimici sunt: daltonide când domeniul de existență a compusului ca fază unică proprietățile prezintă un punct singular (figura 5.1, domeniul hașurat) corespunzător unei compoziții stoichiometrice, curba „a” din

figura 5.1 și bertholide la care proprietățile variază continuu în domeniul de existență al compusului chimic (domeniul de omogenitate) curba „b” din figura 5.1. Din categoria daltonide fac parte compuși chimici definiți ca Mg_2Sn , soluțiile solide formate pe baza acestor compuși chimici și unii compuși intermetalici (electronici) $NiAl$, $AuZn$, $CoAl$, iar din categoria bertholide fac parte compușii electronici din aliajele $Cu-Zn$ $Cu-Sn$, $Cu-Al$ și $Ag-Cd$, și unii compuși chimici definiți din aliajele $Pb-Na$, $Fe-Sb$, $Te-Bi$.

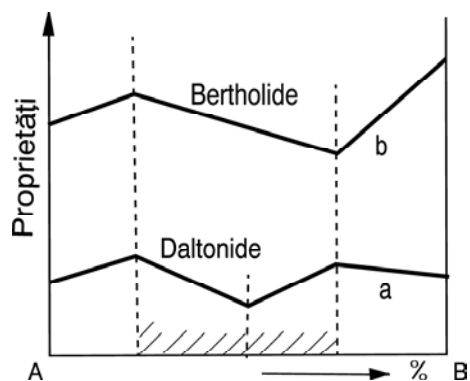


Figura 5.1. Variația unei proprietăți cu concentrația: a) Daltonide; b) Bertholide

- după comportarea la topire, compușii chimici se împart în faze cu topire congruentă și faze cu topire incongruentă. O fază cu topire congruentă este atunci când compusul chimic este stabil până la temperatura de topire ($NiAl$), iar o fază cu topire incongruentă este atunci când compusul chimic este instabil, el se descompune în faze diferite, în general un lichid și un solid, înainte de a ajunge la punctul de topire ($NiAl_3, Ni_2Al_3, Ni_3Al$).

- după tipul structurii cristaline și tipul legăturii interatomice care este o funcție de factorii determinanți ai energiei libere a aliajelor (factorul electrochimic, factorul geometric și concentrația electronică) compușii chimici pot fi: compuși electrochimici, compuși de tip geometric și compuși electronici. Legăturile interatomice în cadrul compușilor chimici prezintă o mare diversitate: sunt compuși chimici cu legătură pur ionică, covalentă sau metalică, însă în general compușii chimici prezintă legături interatomice hibride ce îmbină caracterele a două sau trei legături pure.

5.1.1.1. Compuși electrochimici

Sunt compuși în care tipul legăturii interatomice este ionică sau covalentă; majoritatea acestor compuși chimici se formează la compoziții determinate strict de legile valenței. Sunt compuși cu compoziție constantă, stabili, cu temperaturi ridicate de topire. Structura cristalină a compușilor electrochimici poate fi tip $NaCl$, tip CaF_2 , tip ZnS sau tip $NiAs$.

Compușii electrochimici tip $NaCl$ sunt compuși ionici la care în rețeaua cristalină cubică simplă alternează ionii pozitivi cu cei negativi ($MgSe$, $SnTe$, $PbTe$, $CaTe$ etc.).

Compușii electrochimici cu structura tip CaF_2 pot fi izomorfi ($PtAl_2$, $PtSn_2$, $CoSi_2$, $AuGa_2$ etc.)

sau anti-izomorfi (Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Pb , Na_2S , Cu_2S , Mg_2Sn , Be_2C). Acești compuși au legături de tip ionic AB, rețeaua lor cristalină putând fi imaginată ca fiind formată din interpătrunderea unei rețele cubice simple ce conține ioni B și a unei rețele cubice cu fețe centrate ce conține ioni A care are un parametru de rețea dublu decât prima. Compușii izomorfi au ionii pozitivi plasați în nodurile A și ionii negativi plasați în nodurile B, prezentând un caracter predominant metalic (coeficientul de temperatură al rezistivității pozitivi Mg_2Pb), în timp ce compușii anti-izomorfi prezintă o așezare a ionilor inversă, prezentând un caracter intermediar între ionic și metalic (coeficientul de temperatură al rezistivității electrice negativ) cu proprietăți semiconductoare: Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn .

Compușii cu structura ZnS (blendă) sunt compuși covalenți, cu proprietăți semiconductoare, formați între componente așezate simetric față de grupa IV A din tabelul periodicității elementelor.

Compușii electrochimici cu structura arseniurii de nichel ($NiAs$), sunt compuși chimici formați între metalele de tranziție cu elemente electronegative din grupele IV, V și VI din tabelul periodic (FeS , CoS , NiS , $FeSe$, $CoSe$, $CrTe$, $MnTe$, $MnSb$, $FeSb$, $NiSb$ etc.). Structura cristalină a acestor compuși este hexagonal compactă cu atomii metaloidului în noduri și atomii metalului în interstițiile octaedrice a celulei. Acești compuși chimici pot avea compoziție variabilă, existând în domenii de omogenitate ca soluții solide secundare.

5.1.1.2. Compuși de tip geometric

Sunt compuși chimici ce se formează după criteriul dimensiunilor atomilor componentelor. Altfel, când atomii au raze atomice foarte diferite se formează compuși chimici de interstiție, iar când razele atomice sunt apropiate ca dimensiuni, se formează compuși chimici de substituție din grupul fazelor Leaves și Sigma.

Fazele Leaves sunt compuși intermetalici cu raport stoichiometric AB_2 , cu raport între diametrele atomilor $d_A/d_B=1,225$, cristalizați în rețelele asemănătoare cu a compușilor $MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$ și care prezintă un caracter predominant metalic ($CuBe_2$, $CeMg_2$, $BiAu_2$, $BaMg_2$, $MoFe_2$, $NbFe_2$, HFe_2 , $NbZn_2$, $MgNi_2$, etc.).

Fazele Sigma sunt compuși intermetalici cristalizați într-o rețea complexă cu 30 de atomi în celula unitară, dispuși în straturi asemănătoare rețelei hexagonale, ce se formează între metalele de tranziție din grupele V și VI ale tabelului periodic și metalele de tranziție din grupele VII și VIII, cristalizate în c.v.c sau c.f.c. și a căror diferență dintre razele atomice nu depășește 8% (VMn , VFe , $NbNi$, $NbPt$, $MoCo$, $MoMn$, $CrCo$, $CrFe$, $CrMn$, etc.). Fazele Sigma au un caracter metalic, prezentând domenii largi de omogenitate unde există sub formă de compuși cu compoziție variabilă (soluții, solide secundare). Precipitarea acestor faze la încălzirea aliajelor metalice are un efect fragilizant.

5.1.1.3. Compuși de interstiție

Se mai numesc și faze de pătrundere sau faze Hägg și sunt compuși chimici formați între metalele de tranziție (W, Cr, Mo, Mn, V, T, Fe) și metaloizii cu raze atomice mici (H, N, C, S) rezultând hidruri, nitruri, carburi, boruri, a căror rețea cristalină este compactă, aproape toate interstițiile rețelei fiind ocupate de atomii metaloidului. Raportul dintre razele atomice ale metaloidului și cele ale metalului sunt mai mici de 0,59. Fazele de pătrundere au un raport determinat între atomi, au o rețea cristalină proprie și o așezare ordonată a atomilor, însă au o lipsă de metaloid în rețeaua cristalină. Aceste faze prezintă un domeniu de omogenitate a cărui centru corespunde formulelor M_4X , M_2X , MX și MX_2 (Fe_4N , Mn_4N , W_2N , Mo_2N , WO , Mo_2C , ZrN_2).

Când raportul $r_x/r_M > 0,59$, interstițiile rețelei nu mai pot cuprinde atomii de metaloid fără distorsionări puternice ale rețelei cristaline. Astfel, carbura de fier Fe_3C prezintă raportul $r_C/r_{Fe} = 0,63$ lucru ce face ca atomii de carbon să nu se acomodeze în rețeaua cubică a fierului, dând în final o structură cristalină complexă cu o rețea cristalină ortorombică. Legătura interatomică în cadrul fazelor de pătrundere are o componentă covalentă și o componentă metalică care conferă acestor compuși durități mari și temperaturi înalte de topire (TIC are microduritatea de 3200 daN/mm^2 și se topește la 3250°C , WC - 1800 daN/mm^2 și 2600°C etc.).

Cu toate acestea fazele de pătrundere au un caracter metalic.

5.1.1.4. Compuși electronici

Sunt compuși intermetalici ce corespund unui raport stoechiometric, însă nu au o aranjare ordonată a atomilor. Atomii compușilor electronici, la temperaturi ridicate sunt așezați statistic în rețeaua cristalină iar în timpul răcirii la anumită temperatură se produce reordonarea atomilor în rețea. Se întâlnesc foarte des în aliajele CuZn (alame) Cu-Sn (bronzuri), Cu-Al, Cu-Si (bronzuri speciale) etc.)

La formarea compușilor electronici criteriul principal îl reprezintă factorul concentrația electronică definit ca raportul dintre numărul electronilor liberi și numărul atomilor, notat cu (c.e). Pentru $c.e = 3/2$ se formează compuși electronici asemănători fazei, beta din alame cu rețea c.v.c. ($CuZn$, Cu_3Al , $CoAl$, $NiAl$, ACd) la $c.e = 21/13$ se formează compuși asemănători fazei gama din alame, cu rețea cubică complexă Cu_5Zn_8 , Cu_9Al_4 , Ag_5Cd_8 , Mn_5Zn_{21} iar la $c.e = 7/4$ se formează compuși electronici asemănători fazei epsilon din alame cu rețea hexagonală compactă $CuZn_3$, Cu_3Sb , Ag_3Sn , Au_3Sn . Compușii electronici se formează între metalele de tranziție monovalente sau zero valente (Cu, Ag, Au, Co, Ni, Pd) și metale de valență superioară: bivalente: Zn, Cd, Mg, trivalente: Al, Ga, In și tetravalente: Si, Ge, Sn.

Compușii electronici pot exista în domenii de omogenitate ca soluții solide secundare (compuși chimici cu compoziție variabilă) iar legăturile interatomice au un caracter metalic. Compușii β și ϵ cristalizați în c.v.c. sau h.c. au proprietăți metalice ridicate: maleabilitate și conductibilitate electrică

ridicate, iar compușii γ cu rețele cristaline, complexe sunt duri și fragili. Compușii electronici care nu respectă legile valenței numesc faze Hume-Rothery și sunt formați între elementele grupei I cu metalele de tranziție. De asemenea, în aliajele metalice mai pot fi întâlnite și fazele intermediare cunoscute, sub denumirea de faze Kurnakov sau suprastructuri, foarte apropiate de soluțiile solide.

În general, compușii chimici sunt faze dure și fragile, ca atare vor influența mult caracteristicile mecanice, măbind rezistența și micșorând plasticitatea aliajelor în care se află. Curbele de răcire la solidificare a compușilor chimici prezintă un palier. La microscop, compușii chimici apar sub formă sferică sau alungită de cele mai multe ori strălucitori.

5.1.2. Soluții solide

Soluția reprezintă o formație în care atomii componentelor se află într-un amestec intim, fără a forma molecule de o anumită compoziție. Componentul ce se află în soluție în cantitate mai mare se numește solvent sau dizolvant, iar celelalte componente se numesc solvite sau dizolvate.

Compoziția soluției se determină prin concentrația sa (conținutul cantitativ al componentelor exprimați în procente din greutatea soluției). Compoziția soluțiilor variază continuu cu temperatura. În funcție de starea de agregare soluțiile pot fi lichide, solide și gazoase.

Soluția lichidă reprezintă un lichid omogen format din două sau mai multe componente într-un amestec intim al atomilor.

Soluțiile pot fi cu solubilitate nelimitată, când componentele sunt solubile unele în altele în orice proporție și cu solubilitate limitată, când componentele sunt solubile unele în altele numai în anumite proporții. Soluțiile cu solubilitate limitată pot fi saturate, când corespund limitei de solubilitate, nesaturate, când conțin o cantitate inferioară de dizolvat față de cea necesară saturării, și suprasaturate când conțin o cantitate mai mare de dizolvat decât cea necesară saturării. Soluțiile solide se formează între componente în stare solidă după aceleași reguli ca și soluțiile lichide. Structura cristalină a soluțiilor solide se păstrează aceeași cu cea a solventilor.

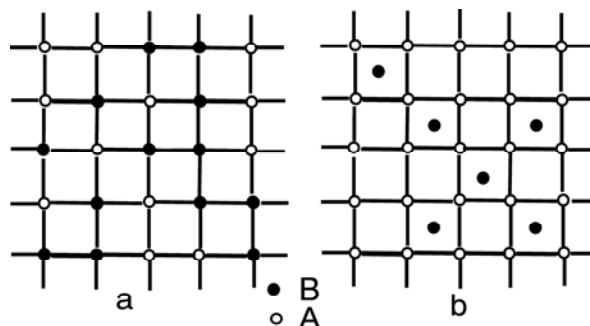


Figura 5.2. Rețele bidimensionale ale soluțiilor solide: a) de substituție; b) de interstiție

Soluțiile solide se obțin prin solidificarea într-un interval de temperatură a soluțiilor lichide. Soluțiile solide se formează prin pătrunderea unor atomi de altă natură (atomi străini sau de aliere) în rețeaua

cristalină a unui metal pur, pătrundere ce se poate realiza fie prin substituirea unor atomi de bază din rețeaua metalului, fie prin pătrunderea în interstițiile rețelei, soluțiile respective numindu-se soluții solide de substituție respectiv soluții solide de interstiție, figura 5.2, unde sunt date rețelele bidimensionale ipotetice ale acestor soluții. În figura 5.3.a este dată celula soluției solide de substituție a atomilor de nichel în cupru, iar în figura 5.3.b este dată celula soluției solide de interstiție a carbonului în fier gama, (austenita).

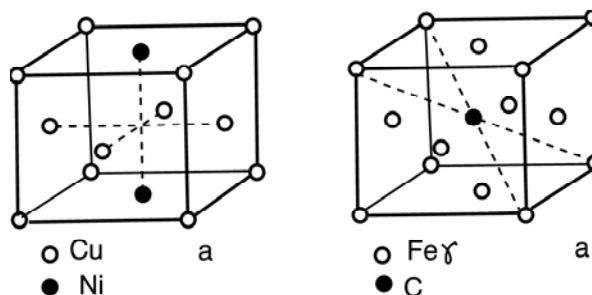


Figura 5.3. Celule elementare ale soluțiilor solide: a) de substituție, Cu-Ni; b) de interstiție, Fe γ -C

La formarea soluțiilor solide se păstrează rețeaua cristalină a solventului, însă aceasta se deformează puternic atunci când atomii soluțiilor au dimensiuni diferite de cele ale solventului.

La formarea unei soluții solide de substituție creșterea parametrilor rețelei cristaline este proporțională cu concentrația elementului dizolvat exprimată în procente atomice (n atomi B la 100 atomi A+B). În figura 5.4, linia dreaptă plină reprezintă variația teoretică a parametrului de rețea (a) cu concentrația, cunoscută sub denumirea de legea lui Vegard. În realitate se constată o abatere de la această proporționalitate parametrii rețelei aliajelor Fe-Cr variază cu concentrația după o linie punctată, figura 5.4.

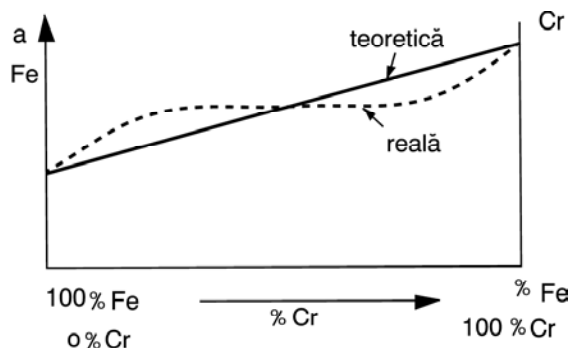


Figura 5.4. Variația parametrilor rețelei cristaline cu concentrația dizolvantului. Legea lui Vegard

La formarea soluțiilor solide de interstiție are loc întotdeauna o creștere a parametrilor rețelei, deoarece atomii ce pătrund în interstiții au diametrul întotdeauna mai mare decât dimensiunile interstițiilor.

Pentru ca două componente A și B să formeze o soluție solidă nelimitată, când componentele se dizolvă în orice concentrație de la 0% până la 100% (serii continui de soluții solide), trebuie să

îndeplinească următoarele condiții: atomii componentelor diferite A și B să se atragă indiferent ca și atomii de același fel A sau B, să posede aceeași structură cristalină, să aibă un factor geometric favorabil adică să posede o diferență mică între razele atomice (în fier sub 8%, în Cu sub 10-11%, iar în elemente ușor fuzibile, ca seleniul și telurul sub 17%) să fie cât mai apropiate în tabelul lui Mendeleev (factorul electrochimie să fie cât mai favorabil), să nu depășească o anumită concentrație electronică.

Structura cristalină a unui metal cu o valență mai mică dizolvă mai ușor metale cu valență mai mare decât invers, deci soluțiile solide se formează mai ușor atunci când concentrația electronică scade decât atunci când aceasta crește. Deci solubilitatea unuia element în altul este limitată de concentrația electronică.

Concentrația electronică se calculează cu relația:

$$c.e. = \frac{V(100-x)+v \cdot x}{100} \quad (5.1)$$

unde V este valența dizolvantului (componentului de bază), v este valența dizolvatului (elementului de aliere), iar x este concentrația în element de aliere exprimată în atomi de element de aliere la 100 atomi de soluție solidă.

Hume-Rothery a calculat concentrația electronică critică și a găsit pentru metalele cristalizate în c.f.c. valoarea de 1,36 electroni pe atom, la metalele cristalizate în c.v.c. 1,48 electroni pe atom, la rețelele complexe (fazele γ) 21/13 electroni pe atom, iar la rețelele h.c. (faze ϵ) 7/4 electroni pe atom.

Influența concentrației electronice asupra solubilității componentelor monovalente, bivalente, trivalente, tetravalente și pentavalente într-un metal monovalent c.f.c. este dată în figura 5.5.

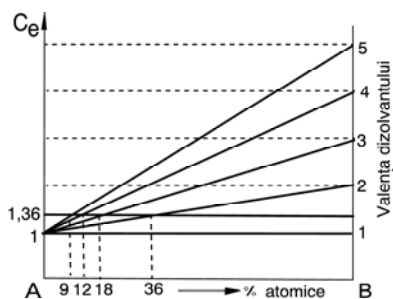


Figura 5.5 Variația concentrației electronice cu concentrația unor elemente mono, bi, tri, tetra și pentavalente într-un metal monovalent c.f.c.

Liniile 1-1; 1-2; 1-3; 1-4 și 1-5 indică variația concentrației electronice la formarea soluției solide între metalul de bază monovalent c.f.c. cu un component monovalent, bivalent, trivalent etc. Soluțiile solide formate între componente monovalente 1-1 nu ating concentrația electronică critică (1,36) și prezintă solubilitate nelimitată.

La alierea cu elemente bivalente concentrația critică este de 36 procente atomice, la alierea cu elemente trivalente este obținută la 18 procente atomice etc; ca atare aceste elemente vor forma soluții

solide cu solubilitate limitată până la 36%, 18% etc.

Atomii componentelor dizolvate în soluțiile de substituție sau de interstiție ocupă poziții întâmplătoare în rețeaua componentului de bază, din această cauză aceste soluții solide se numesc soluții solide neordonate.

Soluțiile solide se pot forma nu numai între elementele chimice ci și între elemente chimice și compuși chimici, când nu se respectă legile valenței și când se păstrează rețeaua cristalină a compușilor chimici având un surplus de atomi ai elementelor dizolvate. De exemplu, compusul chimic CuAl_2 nu poate exista decât sub formă de soluție solidă apropiată de raportul stoechiometric.

De asemenea, sunt soluții solide formate între componenți care au un raport fix între atomi, ca și compușii chimici, dar păstrează rețeaua cristalină a unuia dintre componenți. Ele se numesc faze intermediare sau soluții solide ordonate (prezentate în subcapitolul 5.1.1).

Soluțiile solide influențează în special proprietățile fizice ale aliajelor metalice; ele prezintă plasticitate și rezistivitate electrică mare. Curbele de răcire la solidificarea soluțiilor solide prezintă două puncte de inflexiune: de început și de sfârșit de solidificare.

5.1.2.1. Faze Kurnakov

Sunt compuși cu rețele cristaline ordonate născute din soluții solide neordonate. Se mai numesc și suprastructuri. În general, atomii în soluțiile solide au o distribuție neordonată însă în anumite condiții, pentru anumite concentrații, este posibil să se ordoneze, formând o soluție solidă ordonată. Astfel, aliajele Cu-Au între temperaturile de 400°C și 900°C formează o soluție solide neordonată care se conservă prin răcire bruscă (călire) la temperatura ambiantă. La răcirea cu viteză mică (recoacere) aliajele cu concentrații atomice 25% și 50% Au suferă o reordonare a atomilor în rețeaua cristalină, aliajul cu 25% Au și 75% Cu după reordonare la temperatura 380 - 400°C are o rețea ordonată c.f.c. care are în nodurile rețelei atomi de aur, iar în centrele fețelor atomi de cupru ce corespund formulei Cu_3Au , figura 5.6, în timp ce aliajul cu 50% Cu și 50% Au prezintă, sub temperatura de 350°C o rețea ordonată tetragonală în care atomii de Au ocupă colțurile și centrele bazelor celulei tetragonale, iar atomii, de Cu ocupă centrele fețelor laterale corespunzând formulei CuAu , figura 5.6.

Ordonarea rețelei cristaline la aliajele cu concentrațiile 25% și 50% Au, restul cupru (și a celor din jurul acestor concentrații) în stare recoaptă, determină modificarea bruscă a rezistivității electrice (curba b) față de starea călită (curba a).

Gradul de ordonare notat cu α reprezintă numărul atomilor ordonați raportat la numărul total al atomilor din rețea. Gradul de ordonare este egal cu 1 la o ordonare totală și egal cu 0 la soluții solide neordonate, el putând fi determinat pe cale roentgeno-structurală măsurând intensitatea liniilor de difracție. Ordonarea soluțiilor solide are loc în general la temperatură scăzută. Temperatura minimă la care gradul de ordonare devine 0 se numește temperatură critică de ordonare (380°C pentru aliajul Cu-Au).

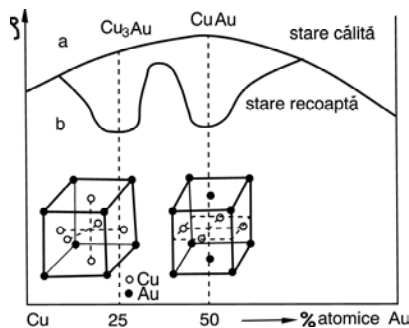


Figura 5.6. Variația rezistivității electrice la aliajele Cu-Au în urma călirii și în urma recoacerii

La microscopul metalografic optic soluțiile solide omogene apar sub forma unor grăunți separați între ei prin limite de culoare închisă, figura 5.7. La un atac chimic prelungit, unii grăunți cu orientare cristalografică favorabilă, apar colorați.

Soluțiile solide neomogene obținute direct din solidificare apar la microscopul metalografic optic sub formă dendritică când se observă axele principale, secundare, terțiare... de dezvoltare a cristalelor, figura 5.8.

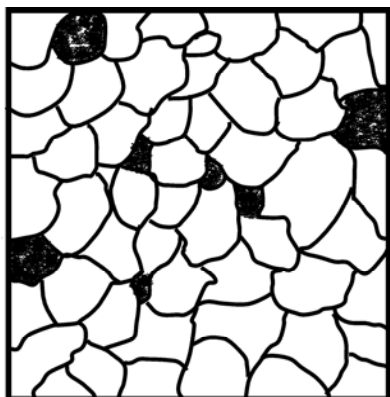


Figura 5.7. Microstructura unei soluții solide omogene



Figura 5.8. Microstructura unei soluții solide neomogene

5.1.3. Componente pure

Elementele pure apar foarte rar în aliajele metalice (carbonul grafit în fonte), deoarece prezența lor ar presupune ca în stare solidă componentele aliajului să fie perfect insolubile, ori acest lucru nu este posibil decât teoretic. Practic toate componentele prezintă o mai mare sau mai mică solubilitate unele în altele în stare solidă. În mod convențional, soluțiile solide care audizolvate cantități infime de alte componente se consideră elemente pure. Acestea se întâlnesc în componența aliajelor cu „insolubilitate” în stare solidă Pb-Sb, Al-Be, Si-Cu etc. Faza metal pur conține o singură specie de atomi, având o structură cristalină specifică. Pe curbele de răcire la solidificare și la transformările polimorfe există paliere. Faza metal pur prezintă proprietăți fizice și mecanice specifice. Astfel, are conductibilitate

electrică și termică ridicate, proprietăți scăzute de rezistență și plasticitate ridicată. La microscop, metalele pure și soluțiile solide omogene, prezintă grăunți poliedrici separați prin limite.

5.2. Constituenți polifazici în aliajele metalice

Constituenții metalografici sau structurali sunt elementele formative ale microstructurii materialelor metalice. Aceștia pot fi omogeni (soluții solide, compuși chimici sau metale pure) și eterogeni când conțin mai multe faze.

La formarea aliajelor metalice atomii componentelor pot să nuse lege chimic între ei formând compuși chimici și nici să se amestece intim pentru a forma soluții solide, ci se pot separa și grupa astfel încât să formeze amestecuri mecanice de tip eutectic când se formează dintr-o soluție lichidă (transformare primară), sau de tip eutectoid, când iau naștere dintr-o soluție solidă (transformare secundară). Astfel, în structura metalografică microscopică a aliajelor metalice, pot să apară pe lângă cele trei tipuri de faze caracteristice materialelor monofazice și un amestec intim de două sau mai multe faze denumit amestec mecanic. În figura 5.9 se observă microstructura unui asemenea aliaj, formată din cristale regulate albe de component pur A și un amestec mecanic eutectic (obținut din solidificare) de A+B, sub formă lamelară sau globulară. Forma exterioară a cristalelor de component A sau de un compus chimic, care s-a format din lichid înainte de formarea amestecului mecanic, este regulată deoarece fețele cristalelor s-au putu dezvolta în lichid nestingherite de alți constituenți.

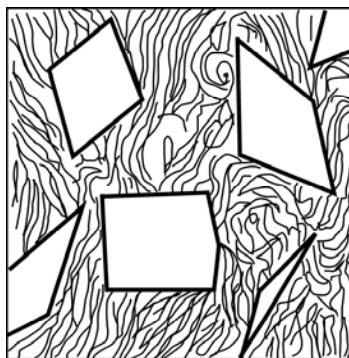


Figura 5.9. Microstructura unui aliaj polifazic: grăunți de compus chimic într-o masă de eutectic lamelar

Amestecurile mecanice sunt constituenți metalografici eterogeni formați la temperatură constantă, inferioară temperaturii de topire a celor două componente, din două sau mai multe faze, ce pot fi separate pe cale mecanică și distinse separat la microscopul metalografic. Amestecurile mecanice se pot forma din următoarele faze: componente pure și compuși chimici ($A+A_mB_n$), soluții solide ($\alpha+\beta$), o soluție solidă și unul sau mai mulți compuși chimici ($\alpha+A_mB_n$). Pentru ca două componente A și B să formeze un amestec mecanic este necesar ca atomii de aceeași specie A sau B să se atragă mai puternic între ei decât atomii de specii diferite A și B respectiv B și A.

Amestecurile mecanice sunt constituenți fragili, ce imprimă aliajelor proprietăți bune de turnare,

plasticitate scăzută și fragilitate accentuată.

Aliajele polifazice nu sunt doar cele care conțin amestecuri mecanice simple sau pe lângă cele trei tipuri de faze prezentate ci mai pot fi formate din:

a) cristale secundare de metal, soluție solidă sau compus chimic pe lângă o mică cantitate de amestec mecanic;

b) cristale primare poliedrice de soluție solidă, pe lângă cristale secundare de altă soluție solidă sau compus chimic sub formă aciculară, lamelară sau globulară, figura 5.10.a.b.

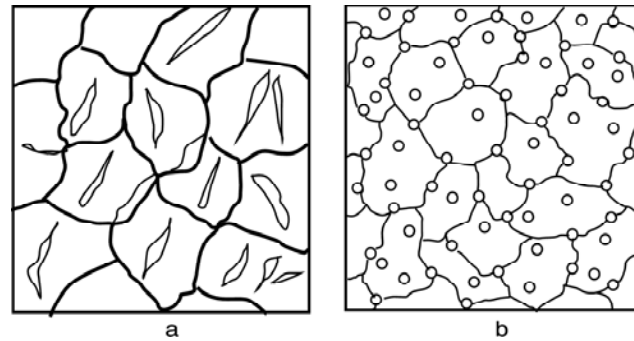


Figura 5.10. Microstructura unui aliaj polifazic (eterogen) format dintr-o soluție solidă primară și o soluție solidă secundară sau compus chimic sub formă aciculară (a) și sub formă globulară (b).

De asemenea, aliajele ternare sau polinareprezintă o structură polifazică formată din constituenții prezentați mai sus.

Curbele de răcire (încălzire) obținute prin metoda analizei termice dau indicații precise prin forma lor asupra naturii constituenților ce formează structura aliajelor cercetate.

Prezența unui palier pe curba de răcire ce marchează trecerea din starea de agregare lichidă în starea solidă (solidificare), indică cristalizarea primară a unui metal pur, a unui compus chimic sau a unui amestec mecanic, ce are loc la temperatură constantă figura 5.11.a.

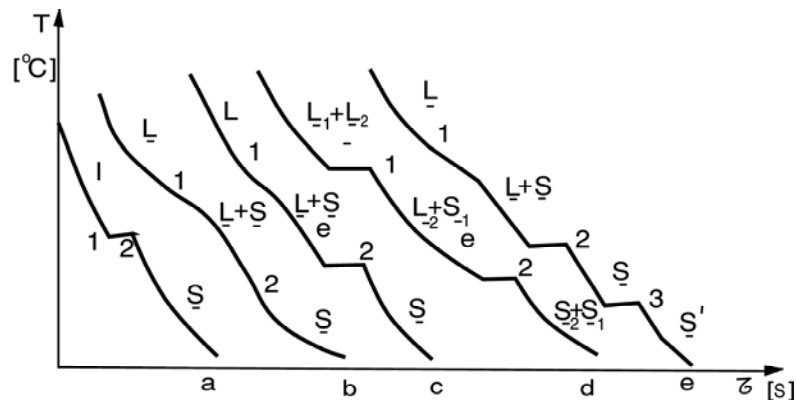


Figura 5.11. Curbe de răcire ale aliajelor metalice: a) metal pur, compus chimic sau amestec mecanic; b) soluție solidă; c) aliaj eterogen a unei soluții solide + amestec mecanic; d) material stratificat (insolubil); e) aliaj cu transformări secundare

Prezența unui punct de inflexiune pe curba de răcire indică începutul sau sfârșitul solidificării unei soluții solide. Deci, o curbă de răcire care prezintă două puncte de inflexiune aparține solidificării

unui aliaj ce conține o soluție solidă ce solidifică într-un interval de temperatură, figura 5.11.b. Curba de răcire, figura 5.11.c, care are un punct de inflexiune și un palier situat la o temperatură inferioară aparține solidificării unui aliaj eterogen (polifazic) la care solidificarea începe cu formarea unei soluții solide sau la limită cu un component pur și se termină cu solidificarea unui amestec mecanic de tip eutectic, la temperatura constantă. Curba de răcire, figura 5.11.d, care la solidificare are două paliere la temperaturi diferite, aparține unui sistem care nu formează soluții nici în stare lichidă nici în stare solidă (cu insolubilitate în stare lichidă și solidă). După solidificare rezultă un material metalic stratificat. Dacă pe curba de răcire sub temperatura care marchează sfârșitul solidificării (punct de inflexiune sau palier) mai există puncte de inflexiune sau paliere, acestea indică transformări secundare de natură alotropică sau datorate variației solubilității (puncte de inflexiune) sau formarea unui amestec mecanic tip eutectoid la temperatură constantă (palier) figura 5.11.e. Temperaturile la care se produc transformări fizice sau fazice în interiorul aliajelor metalice se numesc puncte critice.

Astfel, punctele critice notate cu „1” pe curbele de răcire din figura 5.11 indică temperatura începutului solidificării, iar punctele critice notate cu „2” indică temperatura sfârșitului solidificării.

CAPITOLUL 6. ECHILIBRUL ÎN SISTEMELE DE ALIAJE METALICE

Materialele metalice în care atomii se ordonează spontan la o anumită temperatură și presiune în structuri corespunzătoare care nu se modifică în timp (atomi de K, Ce, Cr, Mo, Fe α etc. în structuri c.v.c; atomii de Zn, Cd, Se, Te etc. în structuri h.c. etc.), se află în stare de echilibru. Din multitudinea de configurații posibile de aranjare a atomilor din materialele metalice în diferite structuri: soluții solide, compuși chimici, amestecuri mecanice, aceștia se vor dispune în configurația care corespunde echilibrului (stare cu energie liberă minimă) în anumite condiții de temperatură și presiune.

Se spune că un sistem se află în stare de echilibru termodinamic în anumite condiții de temperatură și presiune dacă în interiorul său au încetat orice reacții și transformări, starea respectivă putându-se menține un timp nelimitat în condiții neschimbate.

6.1. Energia liberă minimă a sistemelor, condiții de echilibru termodinamic

Pentru un sistem de aliaje metalice neizolat, starea lui din punct de vedere termodinamic este definită de energia liberă Gibbs:

$$G = U - TS + pV = H - TS \quad (6.1)$$

unde G este energie liberă sau potențial izobar; U este energia internă; S este entropia; T este temperatura; p este presiunea; V este volumul; H este entalpia.

În procesele izobare și izoterme ($p=ct$; $T=ct$) variația energiei libere este:

$$dG = dU - TdS + pdV \quad (6.2)$$

însă pentru corpurile solide și lichide aflate la presiune atmosferică constantă, termenul pdV este neglijabil, ca atare variația energiei libere devine:

$$dG \cong dU - TdS \quad (6.3)$$

Funcția care corespunde variației $dU - TdS$ se numește energie liberă Helmholtz:

$$F = U - TS \quad (6.4)$$

Pentru corpurile solide neizolate, aflate în contact cu mediul înconjurător, condiția de echilibru este dată de minimul energiei libere Helmholtz:

$$F = \min.$$

care are loc când energia internă U este cât mai mică și entropia de configurație S cât mai mare.

6.1.1. Energia internă a soluțiilor solide

Energia internă U a unui corp, a unui sistem, ca și entalpia H este o funcție de stare, adică depinde numai de stare inițială și finală a sistemului. Pornind de la relația de definiție a căldurii specifice sau a capacității calorice C_v într-un proces izocor $V = \text{ct}$; $p dV = 0$

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (6.5)$$

se poate calcula, prin integrarea relației (6.5), energia internă:

$$U = U_0 + \int_0^T C_v dT \quad (6.6)$$

Unde U_0 este energia la 0 [K], determinată de interacțiunea dintre atomi, iar $\int_0^T C_v dT$ reprezintă creșterea energiei interne a corpului la încălzirea lui de la 0 la T [K]. Pornind de la definiția căldurii specifice C_v în procesele izobare $p = \text{ct}$ se poate determina funcția de stare numită entalpie:

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U + p dV}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (6.7)$$

de unde se scoate entalpia absolută la temperatura T [K]:

$$H = H_0 + \int_0^T C_p dT \quad (6.8)$$

în care H_0 este entalpia la 0[K], iar $\int_0^T C_p dT$ reprezintă creșterea entalpiei de la 0 [K] la T [K], care este aproximativ egală cu energia de vibrație termică a ionilor din rețeaua cristalină și care se numește conținut caloric Q_T , deoarece este egală cu căldura necesară pentru a ridica temperatura sistemului de la 0[K] la T [K] la presiune constantă. Pentru corpurile solide, la temperaturi joase, căldurile specifice determinate în procesele izocore și izobare sunt aproximativ egale. La temperaturi ridicate diferența dintre căldurile specifice respective se calculează cu relația:

$$C_p - C_v = \frac{9\alpha^2 VT}{\rho} \quad (6.9)$$

unde α este coeficientul de dilatare liniară; ρ este coeficientul de compresibilitate, iar V este volumul unui atom gram.

Ținând cont de egalitatea căldurilor specifice în procesele izobare și izocore pentru corpurile

solide ecuația (6.6) devine:

$$U = U_0 + \int_0^T C_p dT \quad (6.10)$$

Conținutul caloric Q_T la $t^\circ C$, determinat pentru câteva metale la $100^\circ C$, are valorile: 5,78 kcal/kg pentru staniu; 22,40 kcal/kg pentru Al; 9,31 kcal/kg pentru Cu; 11,1 kcal/kg pentru Fe; 3,10 kcal/kg pentru Au, etc.

La metalele pure U_0 este determinat numai de interacțiunea dintre atomi, în timp ce la soluțiile solide în termenul U_0 intră și energia de deformare elastică a rețelei. Această energie este foarte mică când diametrele atomilor ce intră în soluție sunt aproximativ egale. Considerând o soluție solidă dezordonată formată din N_1 atomi de A și $N-N_1$ atomi de B, în care $x_A = N_1/N$ reprezintă fracția molară a componentului A, iar $x_B = 1 - x_A = (N - N_1)/N$ reprezintă fracția molară a componentului B și Z fiind numărul de coordinație se poate scrie energia internă U_0 ca fiind egali cu suma energiilor de interacțiune dintre atomii perechi AA sau BB și energia de interacțiune dintre atomii unei perechi AB.

$$U_0 = N_{AA} \cdot U_{AA} + N_{BB} \cdot U_{BB} + N_{AB} \cdot U_{AB} \quad (6.11)$$

unde U_{AA} , U_{BB} și U_{AB} reprezintă energiile de interacțiune respective, iar N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} reprezintă numărul de atomi AA, BB, respectiv AB. Deoarece în soluția solidă există $N \cdot x_A$ atomi de A având $Z \cdot x_A$ atomi vecini de A și $Z(1 - x_A)$ atomi vecini de B; N atomi de B având $Z(1 - x_A)$ atomi vecini de B relația (6.11) devine:

$$U_0 = \frac{N x_A^2 \cdot Z}{2} \cdot U_{AA} + \frac{N(1-x_A)^2 Z}{2} \cdot U_{BB} + N \cdot x_A(1 - x_A) \cdot Z \cdot U_{AB} = \frac{N \cdot Z}{2} [x_A \cdot U_{AA} + (1 - x_A) \cdot U_{BB} + x_A(1 - x_A) \cdot (2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB})] \quad (6.12)$$

Primii doi termeni dau energia internă a componentelor A și B înainte de a forma soluția. S-a împărțit cu 2 pentru ca aceleași perechi AA și BB de atomi, să nu se numere de două ori. Termenul $2(U_{AB} - U_{AA} - U_{BB})$ dă diferența dintre energia necesară formării soluției solide, iar $2U_{AA}$ dă energia necesară formării la $0[K]$ a unui amestec mecanic de cristale A și B. Când $2 U_{AB} < U_{AA} + U_{BB}$ soluțiile solide sau compușii chimici sunt mai stabili decât amestecurile mecanice și invers.

6.1.2. Entropia soluțiilor solide

Entropia definește gradul de dezordine al unei configurații, (aranjament de atomi), fiind determinată atât de agitația termică (entropie de vibrație) cât și de prezența atomilor străinii (entropie de configurație sau de amestec). La temperatura $0[K]$, vibrația atomilor fiind considerată nulă entropia de

vibrație este 0. Pe măsura creșterii temperaturii, amplitudinile de vibrație a ionilor în rețea cresc deci și entropia de vibrație crește.

Considerând relația de definiție a capacității calorice specifice la presiune constantă (6.7) și relația de definiție a entropiei la echilibru $dS = dQ/T$ (6.13)

unde s-a considerat $dU = dQ$, se poate calcula entropia de vibrație:

$$S_{\text{vib}} = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \quad (6.14)$$

Dizolvarea atomilor străini în rețeaua cristalină a unui metal pur micșorează gradul de ordine al rețelei respective și determină creșterea entropiei metalului pur cu o cantitate ce se numește entropie de configurație sau de amestec. Pentru a calcula entropia de configurație a unei soluții solide se pleacă de la faptul că gradul de dezordine al unei soluții solide este dat de numărul distribuțiilor posibile W ale atomilor în rețeaua cristalină și este numită probabilitate termodinamică de stare. Probabilitatea termodinamică de stare e unei soluții solide cu N noduri în rețea din care N_1 noduri sunt ocupate de atomi A, iar $N - N_1$ sunt ocupate de atomi B, se calculează cu relația:

$$W = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \quad (6.15)$$

(pentru un metal pur $N_1 = N$, iar $W = 1$). Entropia de configurație a unei asemenea soluții solide se determină cu relația:

$$S_{\text{conf.}} = K \ln W = K \ln \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \quad (6.16)$$

unde K este constanta lui Boltzmann, iar N este numărul lui Avogadro. Folosind relația lui Stirling $\ln N! = N \ln N - N$ valabilă pentru numere mari relația (6.16) devine:

$$S_{\text{conf.}} = K [N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln (N - N_1)] \quad (6.17)$$

înlocuind în relația (6.17) pe N_1/N cu fracția molară x_A a componentului A, iar $(N - N_1)/N$ cu fracția molară $(1 - x_A)$ a componentului B, se obține formula finală a entropiei de configurație.

$$S_{\text{conf.}} = -KN [x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln (1 - x_A)] \quad (6.18)$$

a cărei reprezentare grafică este dată în figura 6.1. Pentru un mol de substanță $KN = R = 1,987$ cal/gmol pentru $x_A = 0,5$ se obține maximul entropiei de configurație egal cu 1,38 cal/grdmol. Entropia totală a unei soluții solide la temperatura T este dată de suma entropiei de vibrație și a entropiei de configurație:

$$S = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} - KN [x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln (1 - x_A)] \quad (6.19)$$

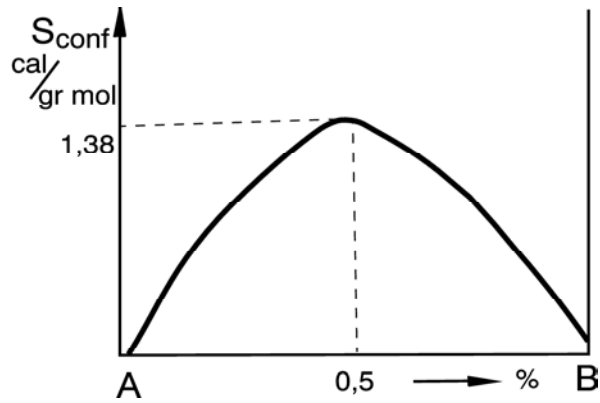


Figura 6.1. Variația entropiei de configurație cu concentrația soluției solide

Înlocuind în relația (6.4) relațiile (6.12) și (6.18) se obține energia liberă a unei soluții solide:

$$F = U_0 + \int_0^T C_p \frac{dT}{T} - TS_{\text{conf.}} - T \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \quad (6.20)$$

6.1.3. Variația energiei libere a aliajelor cu concentrația

Energia liberă a unui sistem binar de aliaje cu solubilitate nelimitată în stare solidă (cu formare de soluție solidă, variază după o curbă convexă la axa absciselor odată cu variația concentrației, figura 6.2, în timp ce pentru un sistem de aliaje cu solubilitate totală în stare lichidă și insolubilitate totală în stare solidă a componentelor (cu formare de amestec mecanic de două faze tip eutectic) energia liberă variază liniar cu concentrația figura 6.3. Pentru sistemele binare cu solubilitate totală în stare lichidă și solubilitate parțială în stare solidă a componentelor, curba de variație a energiei libere cu concentrația prezintă două minime în punctele A și B și două puncte de inflexiune în punctele E și F, figura 6.4.

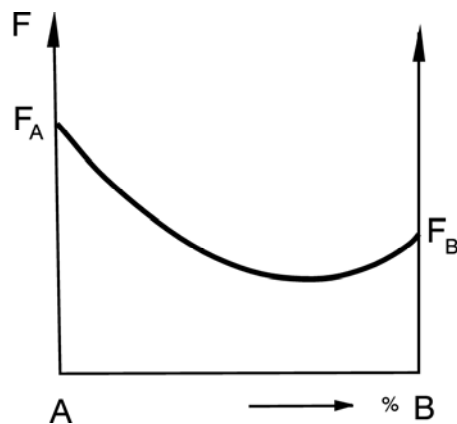


Figura 6.2. Variația energiei libere cu concentrația aliajelor soluției solide

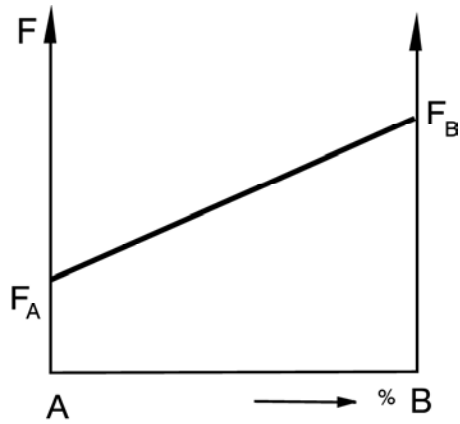


Figura 6.3. Variația energiei libere cu concentrația a aliajelor amestecuri mecanice

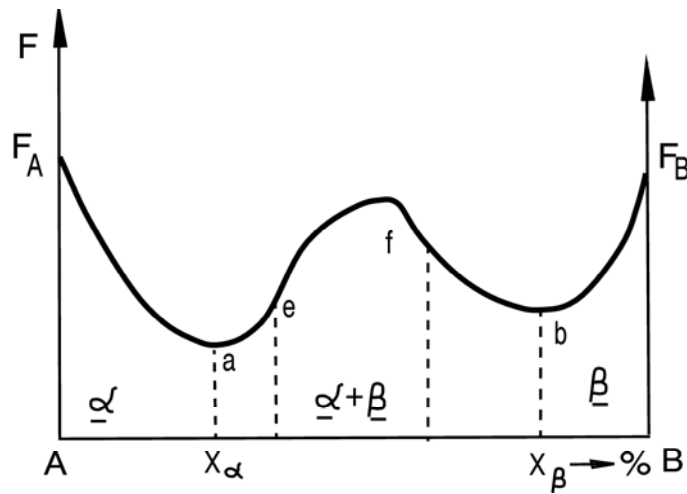


Figura 6.4. Variația energiei libere cu concentrația aliajelor cu solubilitate parțială în stare solidă

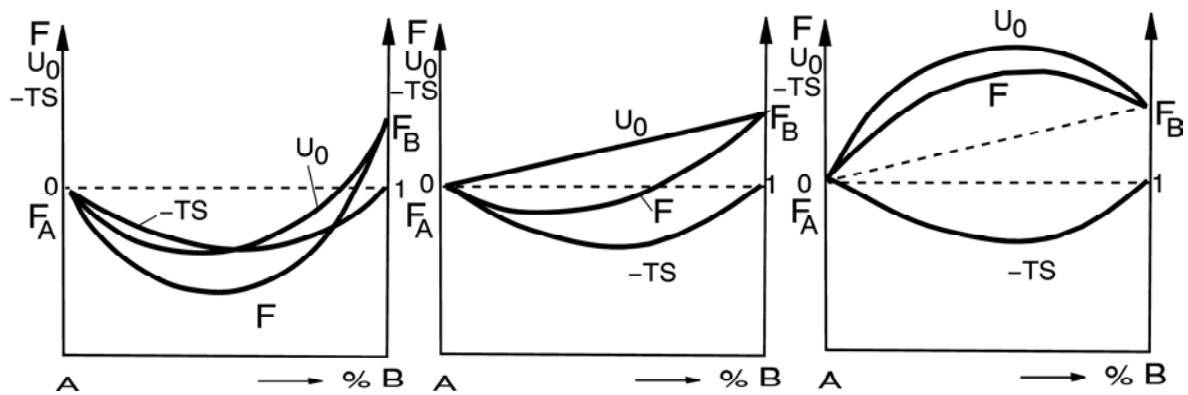


Figura 6.5. Variația termenilor ecuației energiei libere cu concentrația. a) aliaje soluție solidă; b); c) aliaje cu amestecuri mecanice

În domeniul concentrațiilor $A \dots x_\alpha$ și $x_\beta \dots B$ vor fi stabile soluțiile solide α respectiv β , iar în domeniul de concentrație cuprins între x_α și x_β va fi stabil amestecul mecanic de faze $\alpha + \beta$, care

corespund unei energii libere mai mici. Reprezentând grafic termenii din ecuația (6.4) în funcție de concentrația aliajului și ținând cont de relația (6.12) există trei posibilități de variație a energiei libere cu concentrația dată în figura 6.5.a.b.c, corespunzătoare următoarelor trei cazuri:

$$2U_{AB} < U_{AA} + U_{BB}$$

$$2U_{AB} = U_{AA} + U_{BB}$$

$$2U_{AB} > U_{AA} + U_{BB}$$

Primul caz corespunde formării unei soluții solide iar ultimele două cazuri corespund formării unui amestec mecanic de două faze. Când $2U_{AB} > U_{AA} + U_{BB}$ se formează aliaje polifazice în care componentele sunt insolubile în stare solidă, însă pe măsura creșterii temperaturii este posibil ca între cele două componente să apară solubilitate parțială. În acest caz variațiile energiei libere și a termenilor ecuației (6.4), funcție de concentrație este dată în figura 6.6. Variația energiei libere cu concentrația fazelor intermediare (compuși chimici, faze de pătrundere, compuși intermetalici, compuși electronici etc.) este reprezentată de o curbă sub formă de U, deoarece energia liberă a acestor faze intermediare este mai mică decât energia liberă a componentelor, figura 6.7. Când faza intermediară este o soluție ordonată curba de variație a energiei libere este lată (fazele α , β , γ din figura 6.7) iar când faza intermediară este un compus cu compoziție constantă, curba de variație a energiei libere este îngustă (faza δ din figura 6.7).

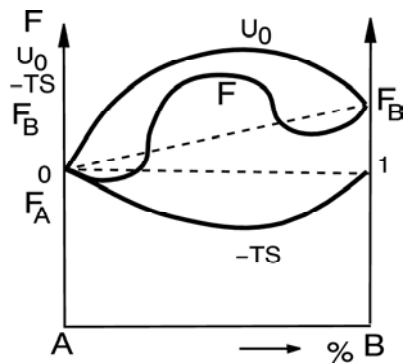


Figura 6.6. Variația termenilor energiei libere cu concentrația aliajelor cu solubilitate parțială

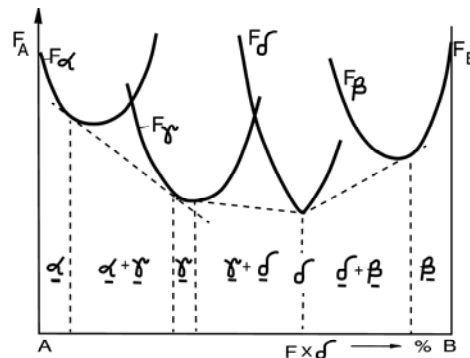


Figura 6.7. Variația energiei libere a aliajelor cu faze intermediare (compuși chimici)

6.2. Echilibrul sistemelor polifazice. Legea fazelor

Un sistem de aliaje se poate găsi în echilibru atunci când, dacă factorii fizici (temperatura, presiunea etc.) rămân constanți starea lui nu se modifică în timp.

Factorii care prin variația lor produc reacții și transformări în interiorul sistemelor se numesc factori de echilibru: temperatura, presiunea, concentrația etc. Un sistem își poate păstra starea de echilibru și atunci când factorii de echilibru variază între anumite limite.

Numărul factorilor de echilibru ce pot varia fără a distruge echilibrul sistemului (fără să modifice numărul de faze existent în sistem) dă varianța sistemului sau numărul gradelor de libertate ale sistemului.

Legătura între varianța sistemelor (V), numărul componentelor (n), numărul maxim de faze (f) și factorii de echilibru ($p=2$) este dată de legea fazelor descoperită de J.W. Gibbs în 1875.

$$V = n - f + 2$$

În funcție de valoarea varianței, sistemele pot fi: invariante ($V=0$) când nu poate fi modificat nici un factor fără a se distruge echilibrul sistemelor (numărul gradelor de libertate este nul), monovariante ($V=1$), când este posibil să se varieze un factor fără să se afecteze numărul de faze existente în sistem (numărul gradelor de libertate este 1): bivariante ($V=2$) când pot fi modificați doi factori de echilibru putându-se păstra echilibrul sistemelor etc.

Numărul total de variabile ce caracterizează un sistem format din n componente și f faze în care intră toți componenții luându-se în considerare și factorii de echilibru (presiunea, temperatura și concentrația) este: $n \cdot f + 2$, unde $n \cdot f$ reprezintă numărul de variabile legate de concentrație iar 2 reprezintă cei 2 factori de echilibru rămași: temperatura și presiunea.

Pentru a demonstra legea fazelor se pleacă de la faptul că variabilele sistemelor de aliaje polifazice sunt legate între ele prin două tipuri de ecuații. Primul tip de ecuații arată că pentru fiecare fază, suma fracțiilor molare ale tuturor componentelor este egală cu unitatea. Astfel, considerând că sistemul conține N^i moli de fază i și $N_A^i, N_B^i, N_C^i, \dots$ moli de component $A, B, C \dots$ existenți în faza i , se poate scrie:

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

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

$$n_A^i + n_B^i + n_C^i + \dots + n_j^i + \dots = 1 \quad (6.21)$$

unde n_j^i reprezintă fracția molară a componentului j în faza i . Întrucât i se poate lua valori între 1 și f , rezultă că există f ecuații de forma (6.21).

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

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

$$\delta G_i = \frac{\partial G_i}{\partial N_j^i} \cdot \delta N_j^i \quad (6.22)$$

Dacă toată cantitatea δN_j^i se transferă din faza i în faza k , atunci: $\delta N_j^i = \delta N_j^k = \delta N$. Variația totală a energiei la transferul componentelor dintr-o fază, i , în alta k , fiind nulă se poate scrie:

$$\delta G = \delta G_i + \delta G_k = \left(\frac{\partial G_i}{\partial N_j^i} + \frac{\partial G_k}{\partial N_j^k} \right) \cdot \delta N_j = 0 \quad (6.23)$$

din care rezultă condiția de echilibru pentru un sistem bifazic:

$$\frac{\partial G_i}{\partial N_j^i} = \frac{\partial G_k}{\partial N_j^k} \quad (6.24)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_1}{\partial N_A^1} = \frac{\partial G_2}{\partial N_A^2} = \dots = \frac{\partial G_f}{\partial N_A^f} \\ \frac{\partial G_1}{\partial N_B^1} = \frac{\partial G_2}{\partial N_B^2} = \dots = \frac{\partial G_f}{\partial N_B^f} \\ \frac{\partial G_1}{\partial N_n^1} = \frac{\partial G_2}{\partial N_n^2} = \dots = \frac{\partial G_f}{\partial N_n^f} \end{aligned} \quad (6.25)$$

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

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

$$\begin{aligned} \mu_A^1 = \mu_A^2 = \mu_A^3 = \dots = \mu_A^f \\ \mu_B^1 = \mu_B^2 = \mu_B^3 = \dots = \mu_B^f \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{aligned} \quad (6.26)$$

$\mu_n^1 = \mu_n^2 = \mu_n^3 = \dots = \mu_n^f$
 $nf + 2$ variabile sunt legate între ele prin f ecuații de forma (6.21) și $n(f-1)$ ecuații de forma (6.25) sau (6.26).

Întrucât într-un sistem de ecuații numărul de variabile independente, care reprezintă numărul gradelor de libertate sau varianta sistemului V , rezultă din diferența numărului total de variabile și numărul total de ecuații:

$$V = nf + 2 - f - (f - 1)n = n + 2 - f \quad (6.27)$$

relație care reprezintă legea fazelor.

Procesele metalurgice având loc la presiune constantă numărul factorilor de echilibru este unu, iar legea fazelor, care reprezintă condiția de echilibru a sistemelor de aliaje metalice, este:

$$V = n - f + 1 \quad (6.28)$$

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

Când într-un sistem binar de aliaje există la echilibru două faze, atunci sistemul este univariant ($V = 2 + 1 - 2 = 1$), iar când există o singură fază, sistemul este bivariant ($V = 2 + 1 - 1 = 2$), putându-se deci modifica atât temperatura cât și concentrația în anumite limite fără să se distrugă echilibrul.

Rezultă că în sistemele binare, poate exista o singură concentrație pentru care solidificarea are loc la o temperatură constantă (sistem invariant) când există în echilibru 3 faze, pentru restul compozițiilor solidificarea efectuându-se într-un interval de temperatura.

6.2.1. Exemple practice de aplicare a legii fazelor

Când numărul de faze existent într-un sistem de aliaje corespunde legii fazelor, atunci sistemul respectiv se află în echilibru termodinamic.

a) Sistemul simplu format din staniu topit sau solidificat conține o singură fază (Sn lichid sau Sn solid, $V = 1 + 1 - 1 = 1$) și este un sistem omogen monovariant: se poate modifica temperatura în anumite limite fără să se modifice numărul de faze existent. Același sistem, format din Sn , în timpul solidificării sau topirii la temperatură constantă conține două faze (Sn lichid + Sn solid) $V = 1 + 1 - 2 = 0$, deci este un sistem eterogen invariant; nu se poate modifica temperatura fără a distruge echilibrul sistemului.

b) Sistemul binar format din Pb și Sb în stare topită conține o fază (lichid) și este un sistem eterogen bivariant: $V = 2 + 1 - 1 = 2$, deci se poate modifica atât temperatura cât și concentrația fără să se strice echilibrul. Același sistem în timpul solidificării într-un interval de temperatură, conține două faze (lichid + solid) fiind un sistem monovariant: $V = 2 + 1 - 2 = 1$, deci se poate modifica ori temperatura ori concentrația în anumite limite păstrându-se cele două faze în echilibru. Același sistem binar Pb-Sb cu 13% Sb în timpul solidificării la temperatură constantă când există trei faze în echilibru (lichid + cristale de Pb + cristale de Sb) este invariant: $V = 2 + 1 - 3 = 0$ deci nu se poate modifica nici temperatura nici concentrația fără ca echilibrul sistemului să se mențină (nu are nici un grad de libertate).

6.3. Ecuația echilibrului de faze

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

Pentru sistemele de aliaje solide și lichide (condensate) $G = F$, iar relația (6.24) care descrie echilibrul unui sistem bifazic devine:

$$\frac{dF_\alpha}{dx_\alpha} = \frac{dF_\beta}{dx_\beta} = \frac{F_\beta - F_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} \quad (6.29)$$

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

Condiția de echilibru, (6.29), a două faze dintr-un sistem de aliaje metalice cu solubilitate parțială în stare solidă a componentilor, reprezintă grafic tangenta comună dusă la cele 2 minime ale curbelor de variație a energiilor libere ale celor două faze, cu concentrația aliajului, figura 6.8.

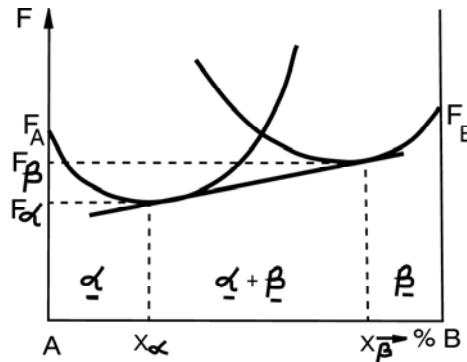


Figura 6.8. Condiția de echilibru a două faze dintr-un aliaj cu solubilitate parțială în stare solidă

6.4. Variația solubilității în stare solidă cu temperatura

În majoritatea sistemelor de aliaje binare în care componentii A și B sunt parțial solubili în stare solidă, solubilitatea componentelor crește odată cu creșterea temperaturii, ca urmare limitele de solubilitate descriu odată cu creșterea temperaturii curbele din figura 6.9; solubilitatea lui B în A crește de la x_0 la x_α iar solubilitatea lui A în B crește de la x_0' la x_β . Creșterea solubilității cu temperatura se datorează faptului că o soluție solidă are o entropie mai mare decât un amestec mecanic (crește rolul termenului TS din: $F = U - TS$), ca atare creșterea temperaturii determină scăderea energiei libere a soluției mai rapid decât a amestecului mecanic.

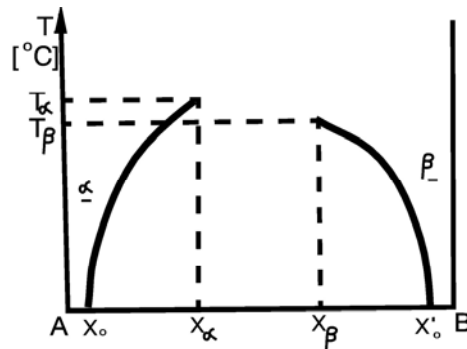


Figura 6.9. curbele de variație a solubilității în stare solidă

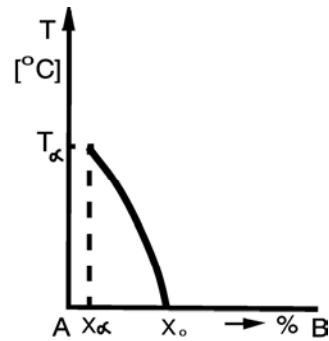


Figura 6.10. Curba de variație a solubilității retrograde

În foarte puține cazuri, cum este cazul aliajelor Cu-Zn, solubilitatea componentilor scade cu temperatura, când se numește și solubilitate retrogradă, figura 6.10.

Înlocuind în relația care dă energia liberă $F = U \cdot TS$ termenii dați de relațiile (6.10); (6.12); (6.14) și (6.18), în care pentru simplificare s-a notat: $U_{AA}=U_{BB}=V_0$ și $2U_{AB}-U_{AA}-U_{BB}=2V$, se obține ecuația completă a energiei libere a unui sistem cu solubilitate parțială în stare solidă:

$$F = \frac{NZ}{2} \cdot V_0 + NZx_A \cdot (1 - x_A)V + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T C_p \frac{dT}{T} + NkT[x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A)] \quad (6.30)$$

Întrucât termenii $N \cdot Z \cdot V_0/2$; $\int_0^T C_p dT$ și $T \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$ nu depind de concentrație, în determinarea formei curbei de variație a energiei cu concentrația, aceștia pot fi neglijați, ca atare relația (6.30) se poate scrie:

$$F = NZx_A \cdot (1 - x_A)V + NkT[x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A)] \quad (6.31)$$

sau pentru un atom, $f=F/N$, ecuația devine:

$$f = Zx_A(1 - x_A)V + kT[x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A)] \quad (6.32)$$

În această relație Z și x_A sunt numere adimensionale: $Z \cdot V$ și $K \cdot T$ au dimensiunile energiei, iar $Z \cdot V/k$ are dimensiunea temperaturii, ca atare temperatura sistemului se poate da prin parametrul adimensional $kT/Z \cdot V$.

Forma curbelor de variație ale energiei libere atomice (f) în funcție de concentrație (x_A) pentru diferite valori ale parametrului $kT/Z \cdot V$ egale cu 0; 0,2; 0,3; 0,4 și 0,5 sunt date în figura 6.11.

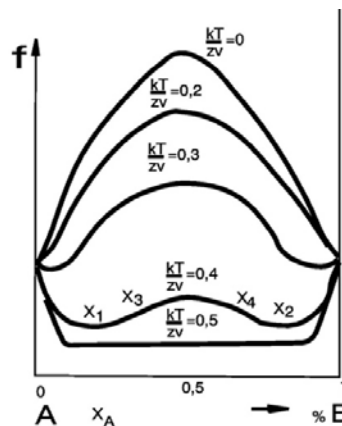


Figura. 6.11. Variația energiei libere atomice cu concentrația aliajelor metalice

La valori mici ale parametrului kT/ZV (temperaturi scăzute) energia liberă atomică este maximă spre centrul diagramei (curbele de sus din figura 6.11). La creșterea temperaturii, datorită influenței compensatoare a entropiei de configurație, curba de variație a energiei libere atomice pentru $kT/ZV = 0,4$

prezintă două minime în x_1 și x_2 și două puncte de inflexiune în x_3 și x_4 , pe măsura creșterii temperaturii punctele de minim se unesc într-unul singur la $kT/ZV = 0,5$.

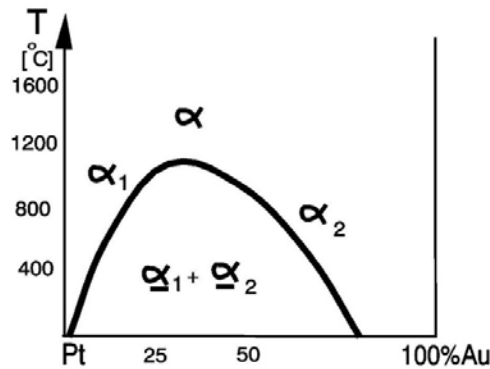


Figura 6.12. Curba de variație a solubilității în stare solidă la aliajele Pt-Au

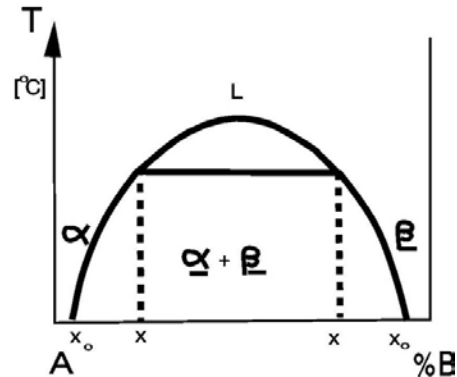


Figura 6.13. Curba de variație a solubilității în stare solidă la aliajele cu solubilitate parțială

Peste temperatura corespunzătoare raportului $kT/ZV=0,5$, dacă topirea aliajului nu a început (cazuri rare, de exemplu la Au-Pt), aliajul formează o singură soluție solidă, când curbele de variație ale solubilității în stare solidă, cu concentrația se unesc într-un maxim, figura 6.12. Dacă temperatura corespunde parametrului $kT/ZV = 0,5$ este situată deasupra temperaturii de început detopire a aliajului, atunci curbele de variație ale solubilității cu temperatura au valorile maxime unite printr-o izotermă, figura 6.13, dreaptă izoterma care dă temperatura minimă la care începe topirea sau se termină solidificarea unui amestec mecanic de două faze.

Pentru a demonstra forma curbelor de variație ale solubilității cu concentrația din figura 6.9 se pleacă de la faptul că limitele maxime de solubilitate x_α și x_β coincid cu pozițiile minimelor energiei libere f date de $\frac{df}{dx_A} = 0$.

$$ZV(1 - 2x_A) + kT[\ln x_A - \ln(1 - x_A)] = 0 \quad (6.33)$$

sau

$$\frac{kT}{ZV} = -\frac{1-2x_A}{\ln x_A - \ln(1-x_A)} \quad (6.34)$$

de unde:

$$\frac{x_A}{1-x_A} = e^{-\frac{ZV}{kT}(1-x_A)} \quad (6.35)$$

În domeniul valorilor mici se poate considera $1 - x_A$ aproximativ egal cu $1 - 2x_A$ și aproximativ egal cu 1, iar ecuația (6.35) devine:

$$x_a = e^{-\frac{ZV}{kT}} \quad (6.36)$$

care reprezintă ecuația curbei de variație a solubilității cu concentrația, figura 6.13, dependență exponențială.

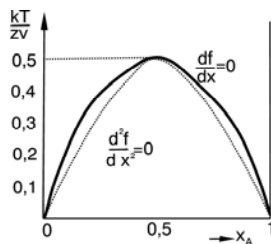


Figura 6.14. Variația solubilității cu concentrația la aliaje cu solubilitate parțială în stare solidă

Punctele de inflexiune ale curbei de variație a energiei libere atomice cu concentrația se obțin prin anularea derivatei de ordinul 2 a funcției respective:

$$\frac{d^2f}{dx_A^2} = -2ZV + kT\left(\frac{1}{x_A} + \frac{1}{1-x_A}\right) = 0 \quad (6.37)$$

de unde se obține:

$$x_A(1 - x_A) = \frac{kT}{2ZV} \quad (6.38)$$

căreia îi corespunde linia punctată din figura 6.14, numită curbă spinoidală.

CAPITOLUL 7. DIAGrame DE ECHILIBRU

Legătura între concentrație și factorii de echilibru (temperatură și presiune) poate fi reprezentată grafic cu ajutorul diagramelor de echilibru. Diagramele de echilibru stau la baza întregii teorii moderne a aliajelor metalice.

Dacă se ia în considerație și presiunea ca factor de echilibru, atunci numărul coordonatelor în care se trasează diagramele de echilibru depinde de numărul componentelor ce formează sistemul de aliaje. Astfel, pentru un sistem simplu (monocomponent) diagrama de echilibru se trasează în două coordonate: temperatură-presiune; pentru sistemele de aliaje binare, diagrama de echilibru se trasează în trei coordonate: T - P - x_B ; unde x_B este fracția molară a componentului B, ($x_A + x_B = 1$); pentru sistemele ternare, diagrama de echilibru se trasează în 4 coordonate: T-P- x_B - x_C , unde x_B , x_C sunt fracțiile molare ale componentelor B și C ($x_A + x_B + x_C = 1$) etc.

Diagrama T-P pentru un sistem monocomponent cu trei faze în stare solidă este dată în figura 7.1.a, în care există trei puncte triple, iar diagrama de echilibru, la presiune constantă, care reprezintă o secțiune izobară prin diagrama T-P este dată în figura 7.1.b. În general aliajele metalice se formează și există la presiune atmosferică (constantă), ca atare diagramele de echilibru sunt reprezentări grafice în coordonate T-concentrația componentelor, care dau variația stării sau constituției unui sistem de aliaje.

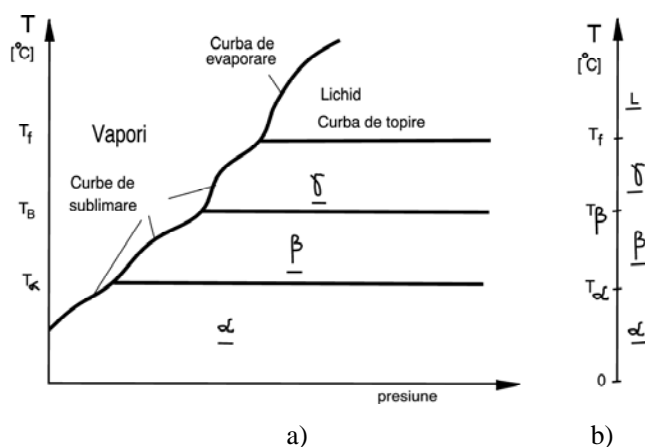


Figura 7.1. Diagramă de echilibru a unui sistem monocomponent

Concentrația în general este exprimată prin procente în greutate a unui component față de greutatea totală a aliajului (n grame B la 100 grame A+B), însă uneori concentrația componentelor se poate exprima și în procente atomice (i atomi de B, la 100 atomi de A+B).

De exemplu compusul chimic dintre fier cu masa atomică 55,84 și carbon cu masa atomică 12, Fe_3C , conține: $\frac{12}{12+(3 \cdot 55,84)} = 6,67\%$ de greutate carbon și $\frac{1}{1+3} = 25\%$ atomice de carbon.

Curbele dintr-o diagramă de echilibru sunt curbe de variație a solubilității cu concentrația: ele separă în spațiul diagramei de echilibru domenii de existență ale anumitor faze în echilibru ce satisfac

legea fazelor.

În orice diagramă de echilibru a unui sistem binar există curbe ce indică transformări primare (solidificare) cum sunt curbele lichidus și curbele solidus și curbe ce indică transformări secundare (transformări polimorfe, variația solubilității cu concentrația etc.).

Curba lichidus dintr-o diagramă de echilibru reprezintă locul geometric al tuturor punctelor critice de început al solidificării la răcire sau de sfârșit de topire la încălzire. Deasupra liniei lichidus, în diagrama de echilibru aliajul se află în totalitate în stare lichidă, iar sub linia lichidus în general coexistă cristale solide și soluții lichide.

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

7.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu transformări primare

Starea unui aliaj binar pe o diagramă de echilibru este dată de un punct de coordonate temperatură și concentrație.

7.1.1. Construirea diagramelor de echilibru ale sistemelor binare

Constă în determinarea punctelor critice pe curbele de răcire, respectiv încălzire, prin metoda analizei termice a unui număr cât mai mare de aliaje dintr-un sistem, translarea acestor puncte critice din planul temperatură timp într-un plan temperatură-concentrație și unirea punctelor critice de același fel cu o linie continuă, obținându-se în final curbele din diagrama de echilibru.

Pentru construirea precisă a diagramei de echilibru a unui sistem binar de aliaje care prezintă și transformări secundare, analiza termică este completată cu analiză dilatometrică, analiză microscopică, radiații X, măsurarea rezistivității electrice, măsurarea magnetismului, a forțelor electrice în funcție de temperatură, deoarece orice transformare din interiorul unui sistem de aliaje implică variația mai mult sau mai puțin pronunțată a acestor caracteristici.

7.1.2. Clasificarea diagramelor de echilibru ale sistemelor de aliaje binare

Sistemele binare de aliaje metalice, deci și diagramele de echilibru ce le reprezintă, se clasifică după mai multe criterii: solubilitatea componentelor, natura reacțiilor dintre faze, capacitatea componentelor de a forma compuși chimici, natura transformărilor secundare etc.

Cea mai folosită clasificare a diagramelor de echilibru se face după solubilitatea reciprocă a componentelor.

a. După solubilitatea reciprocă a componentelor în stare lichidă se disting:

a.1. Diagrame ale sistemelor cu insolubilitate totală a componentelor; componentele în stare lichidă sunt nemiscibile; ele se așează după greutatea specifică în straturi suprapuse. Acest caz se

întâlnește foarte rar, atunci când componenții au proprietăți (greutate specifică, raze atomice, punct de fuziune etc.), foarte diferite: Pb-Fe, Fe-Ca. Aceste componente în condiții normale de solidificare nu pot forma aliaje în stare solidă, ci formează materiale metalice stratificate.

a.2. Diagrame ale sistemelor cu solubilitate totală în stare lichidă; când cele două componente formează o singură soluție lichidă, omogenă, nelimitată. Este cazul majorității aliajelor metalice: Cu-Ni, Fe-C; Cu-Si; Cu-Zn; Cu-Al; Pb-Sb; Pb-Sn etc.

a.3. Diagrame ale sistemelor cu solubilitate limitată (parțială) în stare lichidă; când cele două componente formează o soluție lichidă numai pentru anumite concentrații și temperaturi. Pentru restul concentrațiilor soluția lichidă se descompune în două soluții lichide conjugate așezate după greutatea specifică. Exemple: Cu-Fe; Cu-Pb; Zn-Pb etc

b. După solubilitatea reciprocă a componentelor în stare solidă

Pentru a putea vorbi despre solubilitatea componentelor în stare solidă trebuie considerat cazul precedent (a₂) când componentele sunt solubile nelimitat în stare lichidă.

b.1. Diagrame ale sistemelor cu insolubilitate totală în stare solidă a componentelor când în timpul solidificării și după solidificare se obține un amestec mecanic de două faze de tip eutectic. Se întâlnește la sistemele formate din componente cu structuri cristaline diferite: Bi-Cu, Pb-Sb, Ag-Pb etc.

b.2. Diagrame ale sistemelor cu solubilitate totală în stare solidă; când componentele sunt solubile reciproc unele în altele în orice proporție, formând la și după solidificare o singură soluție solidă omogenă: Cu-Ni, Ag-Au, Au-Ni, Co-Ni, Au-Pt, Bi-Sb etc.

b.3. Diagrame ale sistemelor cu solubilitate limitată (parțială) în stare solidă; sunt formate între componente care formează soluții solide numai pentru anumite concentrații până la saturație (solubilitate maximă); în rest se formează amestecuri mecanice de tip eutectic sau peritectic. Se întâlnesc la marea majoritate a aliajelor metalice: Fe-Cu, Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al etc.

Deci clasificarea diagramelor sistemelor binare de aliaje după solubilitatea componentelor se poate face sintetic după următoarea schemă:

A. În stare lichidă:		B. În stare solidă:
a ₁ – total insolubile	→	b ₄ – total insolubile
a ₂ – total solubile	→	b ₁ – total insolubile
	→	b ₂ – total solubile
	→	b ₃ – parțial solubile
a ₃ – parțial solubile	→	b ₅ – total insolubile
	→	b ₆ – parțial solubile

După natura transformărilor în stare solidă diagramele de echilibru pot fi: cu transformări polimorfe (alotropice), cu descompunere parțială a soluțiilor solide și cu descompunere totală a soluțiilor solide cu formare de eutectoid.

7.1.3. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă (b₂)

Forma diagramei de echilibru a acestor sisteme cu serii continue de soluții solide rezultă din analiza variației energiei libere F a fazelor lichidă și solidă cu concentrația și temperatura.

Variațiile energiilor libere F_L și F_α ale celor două faze (lichid - L și solid - α) din aceste sisteme la diferite temperaturi, $T_1 < T_2 = T_A < T_3 < T_4 = T_B < T_5$ sunt date în figura 7.2.a, ca atare tot sistemul se va afla sub formă de soluție solidă stabilă.

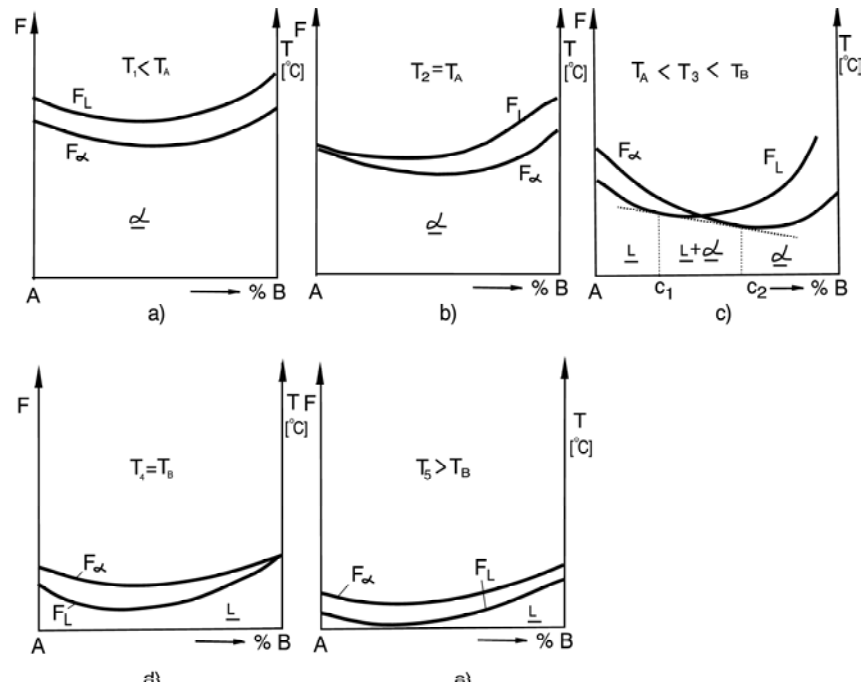


Figura 7.2. Variația energiei libere a fazelor sistemelor cu solubilitate totală

La creșterea temperaturii ($T_2 = T_A$, figura 7.2.b) se va micșora atât energia liberă a soluției solide cât și a soluției lichide însă energia liberă a soluției lichide scade cu o viteză mai mare, iar cele două curbe de variație a energiilor libere vor avea un punct comun pe ordonata componentului A. Ca atare, toate aliajele se vor afla în stare solidă cu excepția componentului A care se va găsi atât în stare solidă cât și lichidă. Crescând temperatura în continuare ($T_A < T_3 < T_B$) energiile libere ale celor două faze se vor micșora, curbele respective coboară apropiindu-se de axa absciselor și se vor intersecta (figura 7.2.c). Tangenta comună la minimele celor două curbe dă intervalul de concentrații C_1C_2 , unde se află în echilibru cele 2 faze $L + \alpha$. În intervalul de concentrații AC_1 există numai fază lichidă L, iar în intervalul C_2B există în echilibru numai faza solidă α . La creșterea în continuare a temperaturii ($T_4 = T_B$, figura 7.2.d), cele două curbe se vor intersecta într-un punct pe ordonata componentului B, care marchează începutul topirii acestui component. La această temperatură curba de variație a energiei libere a soluției lichide F_L , se află sub curba de variație a energiei libere a soluției solide

F_{α} , ca atare toate aliajele, cu excepția componentului B se vor afla în stare lichidă. La temperatura ($T_5 > T_B$, figura 7.2.e) $F_L < 0^\circ\text{C}$ pentru totalitatea concentrațiilor sistemului. Ca atare aliajele se vor găsi în stare lichidă.

Trasând într-un plan temperatură-concentrație izotermele $T_1, T_2 = T_A, T_3, T_4 = T_B$ și T_5 și dacă se reprezintă pe fiecare izotermă concentrațiile fazelor lichidă și solidă aflate în echilibru și unind punctele de același fel (cele care reprezintă concentrațiile fazei lichide, respectiv cele care reprezintă concentrațiile fazei solide) se obține curba lichidus respectiv curba solidus, care formează diagrama de echilibru, figura 7.3.

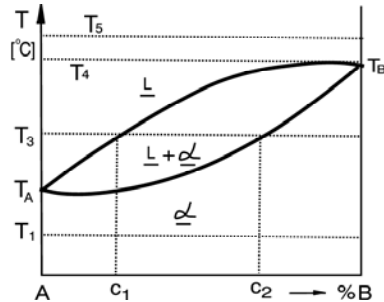


Figura 7.3. Diagrama de echilibru a sistemelor cu solubilitate totală în stare solidă

Deasupra curbei lichidus aliajele se află în totalitate în stare lichidă, între curba lichidus și solidus coexistă cristale de soluție solidă și soluție solidă, iar sub linia solidus, în tot intervalul de concentrații, aliajul se află sub formă de soluție solidă.

Pentru construirea unei asemenea diagrame de echilibru se trasează curbele de răcire ale 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 ($b_1, b_2 \dots b_n$) de solidificare. Translând punctele critice de pe curbele de răcire într-un plan alăturat în coordonate temperatură-concentrație și unind punctele de același fel $Aa'_1a'_2 \dots a'_nB$, respectiv $Ab'_1b'_2 \dots b'_nB$ cu linii continue se obțin curbele lichidus respectiv solidus, figura 7.4.

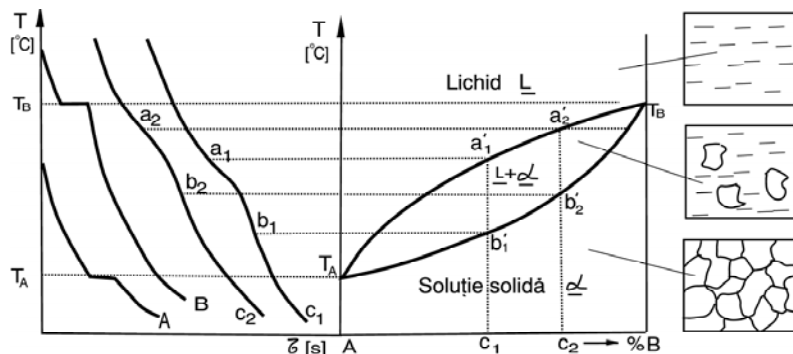


Figura 7.4. Trasarea diagramei de echilibru prin analiza termică

Se observă că toate aliajele din sistemul cu solubilitate totală a componentelor în stare solidă se solidifică și se topesc într-un interval de temperatură, fiecare aliaj având temperatura sa proprie de început și sfârșit de solidificare. Aceste sisteme binare, în domeniile monofazice (L sau α) sunt bivariante:

$$V = 2 - 1 + 1 = 2.$$

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, Ce-S, Pt-Ir, Mo-Ti, Mo-W, Ti-Nb, Ti-W etc.

Diagramele de echilibru ale sistemelor cu solubilitate totală în stare solidă pot prezenta și unele aspecte particulare, când liniile lichidus și solidus au un punct comun în interiorul axei concentrațiilor, formând minime, maxime, sau puncte de inflexiune, figura 7.5.a.b.c.

Un asemenea punct comun al curbelor lichidus și solidus se numește punct congruent în care aliajul cu concentrația respectivă se solidifică și se topește la o temperatură fixă, spre deosebire de restul aliajelor ce solidifică într-un interval de temperatură. Diagrame cu minimum, figura 7.5.b., se întâlnesc la numeroase sisteme: As-Sb, Au-Cu, Au-Ni, Co-Rh, Cr-Mo, Cu-Mn, Fe-V, As-Sb etc. Diagramele cu punct de maximum se întâlnesc mai ales la sistemele cu formare de compuși chimici.

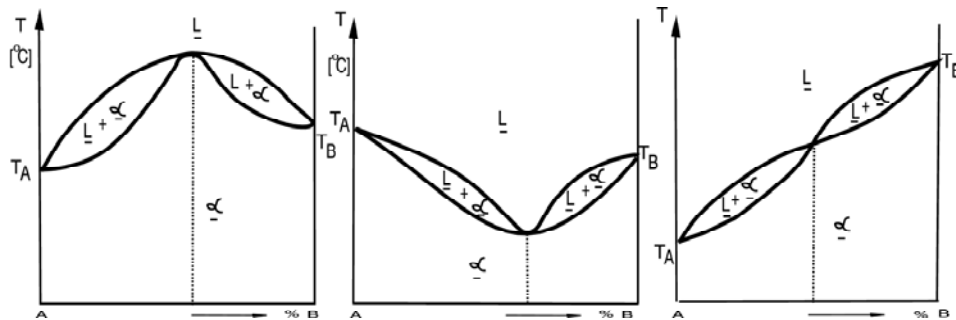


Figura 7.5. Diagrame de echilibru cu solubilitate totală cu punct de maximum, minimum și de inflexiune

7.1.3.1. Regula pârghiei. Aplicarea ei la sistemele cu solubilitate totală

Regula pârghiei sau regula segmentelor inverse permite determinarea cantităților fazelor existente la o anumită temperatură în intervalul de solidificare. În timpul solidificării, pe măsura coborârii temperaturii, raportul dintre fazele lichidă și solidă se modifică neîncetat. Astfel, în timp ce cantitatea de fază solidă crește, cantitatea de fază lichidă descrește până la dispariție.

Se consideră aliajul Si-Sb cu concentrație medie C_0 aflat la temperatura $T_0 = 500^\circ\text{C}$ corespunzător punctului K din diagrama din figura 7.6, în care cantitatea de soluție solidă existentă la temperatura respectivă este Q_S , iar cantitatea de lichid cu Q_L ($Q_S + Q_L = 100$).

Dacă $Q_L \cdot C_2$ reprezintă cantitatea de component B în soluția lichidă, iar $Q_S \cdot C_1$ reprezintă cantitatea de component B în soluția solidă (C_1 și C_2 fiind concentrațiile componentului B în solid, respectiv în lichid), atunci suma lor dă cantitatea de component B în tot aliajul solid și lichid la un loc, cu concentrația C_0 :

$$Q_S C_1 + Q_L C_2 = Q C_0 \quad (7.1)$$

dar $Q_S + Q_L = Q$ deci:

$$Q_S C_1 + Q_L C_2 = (Q_S + Q_L) C_0 \quad (7.2)$$

de unde:

$$Q_S(C_1 - C_0) = Q_L(C_0 - C_2) \quad (7.3)$$

sau

$$\frac{Q_L}{Q_S} = \frac{C_1 - C_0}{C_0 - C_2} = \frac{KS}{KI} \quad (7.4)$$

care reprezintă legea pârghiei, deoarece $C_1 - C_0 = KS$ și $C_0 - C_2 = KI$ sunt brațele pârghiei LS sprijinită în K.

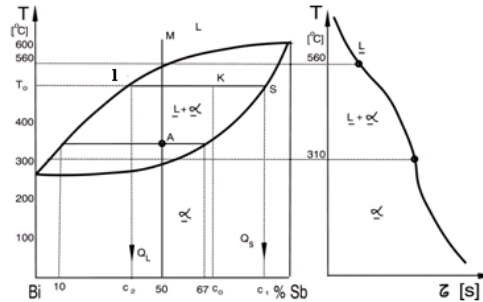


Figura 7.6. Aplicarea legii pârghiei la sistemele cu soluții solide

Regula pârghiei afirmă că raportul cantităților de lichid și solid este direct proporțional cu inversul raportului segmentelor determinate pe izoterma respectivă de curbele lichidus și solidus.

Înlocuind în relația (7.4) $Q_L = 100 - Q_S$, respectiv $Q_S = 100 - Q_L$, se pot obține cantitățile de fază lichidă, respectiv solidă raportate la cantitatea întregă a aliajului.

$$Q_L = \frac{C_1 - C_0}{C_1 - C_2} \cdot 100 = \frac{KS}{IS} \cdot 100 \quad (7.5)$$

$$Q_S = \frac{C_0 - C_2}{C_1 - C_2} \cdot 100 = \frac{KI}{IS} \cdot 100$$

De asemenea, cu ajutorul regulii pârghiei se pot determina concentrațiile fazei existente în echilibru în intervalul de solidificare. Astfel, intersecția izotermei cu linia solidus (punctul s) dă concentrația fazei solide ($C_1\%B$), iar intersecția izotermei cu linia lichidus (punctul l) dă concentrația fazei lichide ($C_0\%B$). Se observă că pe măsura răcirii, concentrațiile celor două faze se modifică continuu.

7.1.3.2. Solidificarea aliajelor cu solubilitate totală în stare de echilibru

Aliajele metalice cu solubilitate totală, în stare de echilibru, corespunzătoare diagramei de echilibru și care satisfac legea fazelor se obțin în urma solidificării cu viteze foarte mici de răcire când compoziția lichidului și a solidului este uniformă în tot intervalul de solidificare. Pentru a urmări modul cum se produce solidificarea în condiții de echilibru a unui asemenea aliaj, se consideră diagrama de

echilibru a sistemului de aliaje Bi-Sb din figura 7.6, în care se ia aliajul cu 50%Sb aflat în stare topită în punctul M.

Pe măsura răcirii, aliajul se menține în stare topită până la intersecția verticalei cu linia lichidus (560°C) când se formează primul cristal de soluție solidă α , cu concentrația de 95% Sb, lichidul având 50% Sb. Răcind în continuare, se depun noi cristale de soluție solidă astfel că în punctul A la 350°C cristalele ce se formează conțin 67% Sb, (intersecția izotermei cu linia solidus), iar lichidul existent conține doar 10% Sb, concentrație dată de intersecția izotermei cu linie lichidus. Când temperatura scade la 310°C, la atingerea liniei solidus, ultima cantitate delichid săracă în Sb și bogată în Bi (5% Sb) trece în soluție solidă. Dacă viteza de răcire este foarte mică, atunci în timpul solidificării are loc uniformizarea concentrației în soluția lichidă și în soluția solidă prin difuzia Sb din faza solidă în faza lichidă și difuzia Bi din faza lichidă în faza solidă, obținându-se în final o soluție solidă omogenă cu concentrația de 50% Sb și 50% Bi.

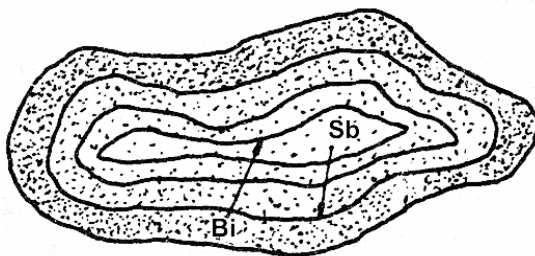


Figura 7.7. Soluție solidă neomogenă obținută în afară de echilibru prin transformare primară

Dacă viteza de răcire nu este suficient de mică fenomenul la difuzie a componentelor dintr-o fază în alte nu mai are timp să se producă iar în final se va obține o soluție solidă neomogenă în care primele cristale formate (axele principale ale dendritelor), conțin foarte mult stibiu, iar ultimele cristale formate conțin foarte mult bismut figura 7.7. Acest fenomen de neomogenitate chimică în interiorul grăunților se numește segregare intracristalină sau dendritică, aliajul respectiv aflându-se în stare în afară de echilibru obținută din transformare primară. Segregația dendritică este cu atât mai accentuată cu cât intervalul de solidificare este mai mare, 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 printr-o încălzire a aliajului la temperaturi situate sub linia solidus, când datorită creșterii mobilității atomilor, elementul mai greu fuzibil din centrul grăunților difuzează spre exterior, iar elementul ușor fuzibil aflat în cantitate mare în exteriorul grăunților difuzează spre centrul acestora, realizând omogenizarea soluțiilor solide. Acest procedeu se numește recoacere de omogenizare prin difuzie.

7.1.4. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje cu solubilitate totală în stare lichidă și insolubilitate totală a componentelor în stare solidă (b₁)

Sistemele de aliaje formate din componente complet solubile în stare lichidă, dar la care în timpul solidificării componentele se separă formând amestecuri mecanice de tip eutectic se numesc sisteme cu insolubilitate totală în stare solidă, având o diagramă de echilibru specifică, diferită de cea a sistemelor cu solubilitate totală în stare solidă. Aceste diagrame de echilibru au linia lichidus formată din două curbe înclinate ce se întâlnesc într-un punct pe linia solidus, care este formată dintr-o izotermă situată la o temperatură inferioară temperaturilor de topire ale celor două componente și două linii verticale pe cele două ordonate. Din această categorie fac parte sistemele de aliaje: Pb-Sb, Al-Si, Fe-S, Al-Be, Bi-Cu, Sb-Ge, Zn-Ge, Be-Si, Bi-Cd, Au-Te, Ga-Zn, Pb-As etc.

Nu există sisteme de aliaje din care la răcire se separă componente pure, ci se separă întotdeauna soluții solide foarte apropiate de componentele pure (au dizolvate în ele cantități infime de alte componente) deci în mod teoretic nu există nici diagrame cu insolubilitate totală perfectă, însă pentru a simplifica lucrurile, solubilitatea infimă a componentelor în stare solidă se consideră practic insolubilitate.

Forma diagramei de echilibru a acestor sisteme cu insolubilitate totală în stare de echilibru se obține analizând curbele de variație ale energiei libere F a fazei lichide și a amestecului mecanic format, cu concentrația, date în figura 7.8.a, b, c, d, e, f.

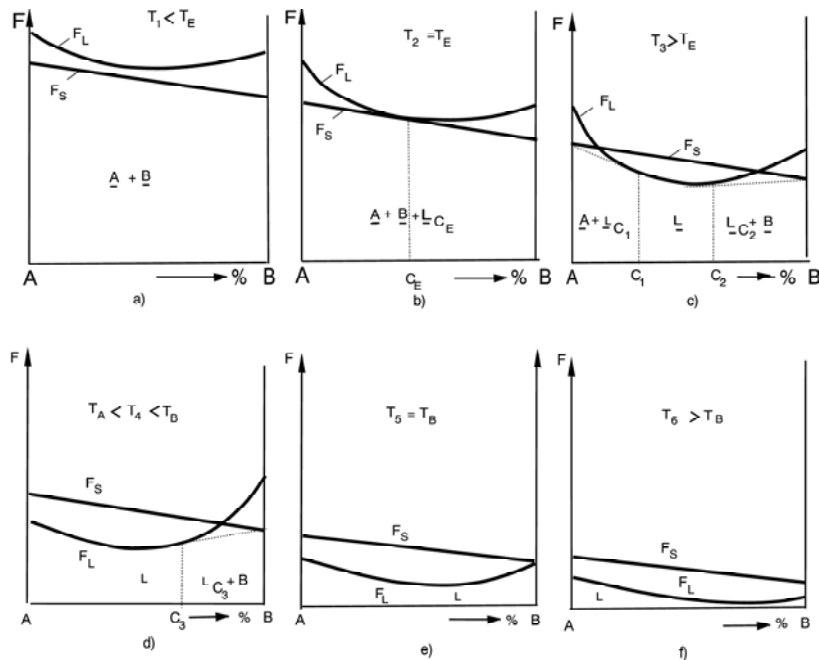


Figura 7.8. Curbele de variație ale energiei libere cu concentrația aliajelor cu insolubilitate totală în stare solidă

La temperatura T_1 când $F_L > F_S$, se află în echilibru starea solidă formată dintr-un amestec de cristale $A + B$ cu energie inferioară în tot domeniul concentrațiilor, figura 7.8.a. Crescând temperatura la $T_2 = T_E$, curbele de variație ale energiei libere coboară la valori mai mici (F_L coboară mai repede decât

F_S) și au un punct comun la concentrația C_E când curba F_L este tangentă la dreapta F_S și când există în echilibru lichid și amestecul de cristale $A + B$, figura 7.8.b. La această temperatură (T_E), constantă, are loc la încălzire reacția de descompunere a eutecticului $\underline{A} + \underline{B} \rightarrow \underline{L}$, iar la răcire are loc reacția eutectică $\underline{L} \rightarrow \underline{A} + \underline{B}$.

Încălzind la o temperatură imediat superioară temperaturii eutectice $T_3 > T_E$ curbele de variație ale energiei libere cu concentrația coboară și se intersectează în două puncte, figura 7.8.c. Între concentrațiile c_1 și c_2 se află în echilibru lichidul, la stânga concentrației c_1 se află în echilibru cristalele de component A și lichid, iar la dreapta concentrației c_2 se află în echilibru lichidul și cristale de component B.

La temperatura T_4 cuprinsă între temperaturile de topire ale celor doi componenți $T_A < T_4 < T_B$, cele două curbe coboară în continuare și se intersectează într-un punct C_3 , figura 7.8.d. La această temperatură componentul A s-a topit în lichid, iar componentul B coexistă cu lichidul în domeniul concentrațiilor C_3B .

Încălzind aliajul în continuare la temperaturi egale sau superioare temperaturii de topire a componentului B, $T_5 = T_B$ și $T_6 > T_B$, curba de variație a energiei libere a lichidului cu concentrația aliajului se află sub dreapta de variație a energiei libere a solidului, figura 7.8.e și figura 7.8.f, ca atare toate aliajele sistemului se vor afla în stare lichidă.

Trecând într-un plan temperatură-concentrație cele 5 valori ale temperaturilor, $T_1 < T_2 = T_E < T_3$, $T_A < T_4 < T_5 = T_B < T_6$ și concentrațiile: c_1 , c_E , c_2 și c_3 se obțin punctele critice de început și sfârșit de solidificare. Unind cu o linie continuă punctele de același fel se obțin curbele lichidus $T_A E T_B$ și o linie frântă solidus $T_A T_2 E T_3 T_B$, care au trei puncte comune T_A , E și T_B , figura 7.9.

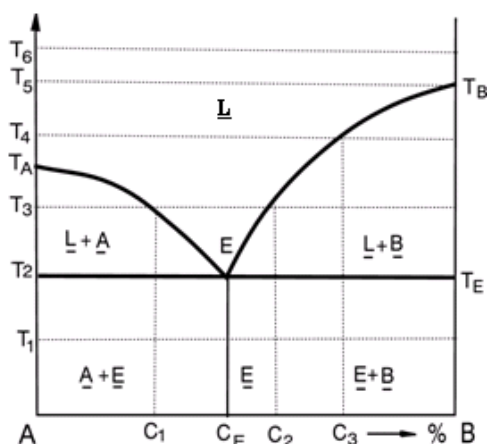


Figura 7.9. Diagrama de echilibru a sistemelor tip amestec mecanic

Curba lichidus se definește ca fiind locul geometric al tuturor punctelor critice ce marchează începutul solidificării la răcire sau sfârșitul topirii la încălzirea aliajelor. Linia frântă solidus este locul geometric al tuturor punctelor critice de sfârșit de solidificare la răcire sau de început de topire la încălzire la temperatura constantă a tuturor aliajelor sistemului.

Diagrama de echilibru a sistemelor cu insolubilitate totală în stare solidă se construiește pe cale

experimentală prin analiză termică. Astfel, se construiesc curbele de răcire pentru cei doi componenți A, B și încă pentru n aliaje din sistem, printre care și aliajul eutectic cu concentrația c_E pe care se determină punctele critice de început și de sfârșit de solidificare. Se observă că atât curbele de răcire ale componentelor pure A și B cât și curba de răcire a eutecticului pur prezintă un singur palier, deci ele se vor solidifica și topi la temperatură constantă. Pentru restul de aliaje, curbele de răcire au câte un punct de inflexiune situat la temperaturi diferite unde începe solidificarea componentului A sau B și un palier situat la aceeași temperatură pentru toate aliajele, unde se termina solidificarea cu formarea unui amestec mecanic de două faze denumit eutectic.

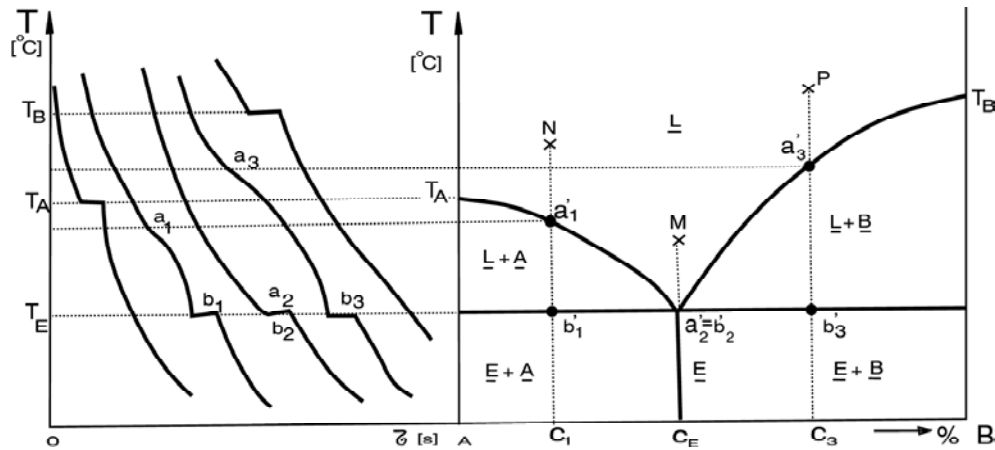


Figura 7.10. Construirea diagramei de echilibru a sistemelor tip amestec mecanic

Translând punctele critice de pe curbele de răcire într-un plan alăturat în coordonate temperatură-concentrație și unind punctele critice de același fel cu linii continue se obține diagrama de echilibru a sistemului cu insolubilitate totală, figura 7.10.

Aliajul cu concentrația c_E se numește aliaj eutectic. El conține în structură 100 % eutectic, figura 7.10.b. Aliajele situate la stânga concentrației eutectice $A \dots c_E$ se numesc aliaje hipoeutectice, având în structură cristale de component pur A, și eutectic, figura 7.11 iar aliajele situate la dreapta concentrației eutectice $c_E \dots B$ se numesc aliaje hipereutectice, având în structură cristale de component pur B și eutectic, figura 7.11.c



Figura 7.11. Structura aliajelor cu eutectic

7.1.4.1. Solidificarea aliajelor cu formare de eutectic

Urmărind solidificarea în condiții de echilibru (răcire cu viteză mică) a aliajului hipoeutectic cu concentrația c_1 din figura 7.10, care se afla în stare lichidă în punctul N se observă că prin răcire la intersecția verticalei cu linia lichidus a_1 apare primul cristal de solid a cărui concentrație este data de intersecția orizontalei cu linia solidus (verticala lui 100% A), deci va fi component pur A. Solidificarea continuă pe măsura răcirii, 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, ce are concentrația eutecticului, dată de intersecția orizontalei cu linia lichidus c_E , se va descompune într-un amestec de cristale $\underline{A} + \underline{B} = \underline{E}$ denumit eutectic. În aliajul eutectic cu concentrația c_E aflat în punctul M, în stare lichidă la răcire, în punctul $a'_2 = b'_2$ are loc reacția eutectică prin care lichidul se descompune la temperatură constantă în amestec mecanic de două faze (eutectic) $\underline{L} \rightarrow \underline{A} + \underline{B} = \underline{E}$.

Răcind aliajul hipereutectic cu concentrație c_3 aflat în punctul P în stare lichidă, în intersecția cu linia lichidus (punctul p_3) se formează primul cristal de component B (după aceeași regulă a orizontalei ca la aliajul hipoeutectic c_1). Solidificarea continuă cu formare de noi cristale B pe măsura răcirii, până când la intersecția verticalei cu izoterma solidus (b'_3) ultima cantitate de lichid, cu concentrația eutecticului c_E se descompune într-un amestec mecanic de cristale $\underline{A} + \underline{B} = \underline{E}$.

Sistemul aflat deasupra liniei lichidus, unde există o singură fază (soluția lichidă), este bivariant: $V = 2 - 1 + 1 = 2$. În intervalul de solidificare, unde există două faze ($\underline{L} + \underline{A}$ sau $\underline{L} + \underline{B}$) sistemul este monovariant: $V = 2 - 2 + 1 = 1$. Pe porțiunea izotermă a liniei solidus, unde există în echilibru trei faze $\underline{L}, \underline{A}$ și \underline{B} sistemul este invariant: $V = 2 - 3 + 1 = 0$. Sub izoterma solidus, unde există un amestec de două faze $\underline{A} + \underline{B}$ sistemul este monovariant: $V = 2 - 2 + 1 = 1$.

7.1.4.2. Regula pârghiei aplicată la aliajele cu formare de eutectic

Pentru a determina cantitatea (în greutate) a fazelor existente, atât în domeniul de solidificare cât și în domeniul aflat sub linia solidus, se folosește regula pârghiei sau regula segmentelor inverse.

Astfel, pentru aliajul hipoeutectic cu concentrația c_1 situat la temperatura TK în punctul K, figura 7.12.a, raportul cantităților de faze existente este invers proporțional cu raportul segmentelor alăturate.

$$\frac{Q_A}{Q_L} = \frac{KI}{SK}; \frac{Q_L}{Q_A} = \frac{SK}{KI}$$

(7.6)

$$\frac{Q_A}{Q} = \frac{KI}{SI}; \frac{Q_L}{Q} = \frac{SK}{SI}$$

Aplicând regula pârghiei pe linia solidus în punctul b, unde ultima cantitate de lichid trece în

eutectic se poate determina raportul cantităților de faze solide existente sub linia solidus:

$$\frac{Q_L}{Q_A} = \frac{Q_E}{Q_A} = \frac{ab}{be}, \frac{Q_E}{Q} = \frac{ab}{ae}, \frac{Q_A}{Q} = \frac{ab}{ae} \quad (7.7)$$

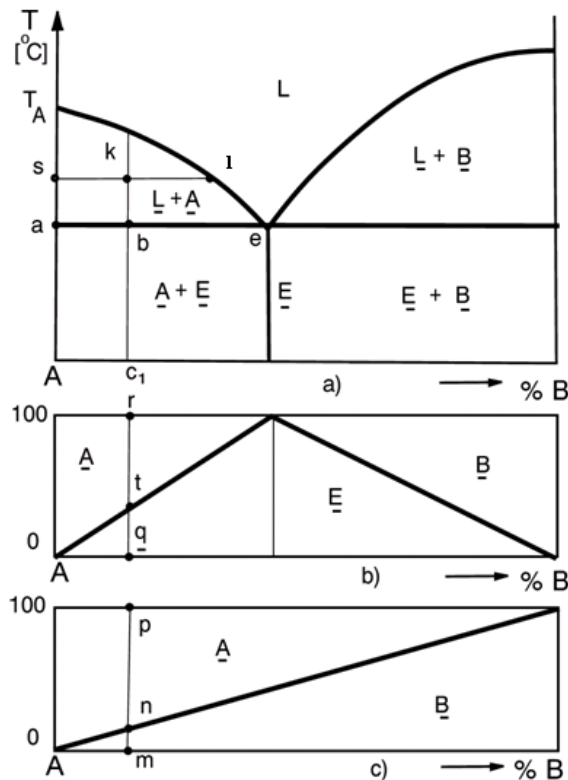
Deci, este posibilă calcularea cantității de eutectic și a cantității de component A existente în aliajul cu concentrația C_1 la temperatura ambiantă:

$$Q_E = \frac{ab}{ae} \cdot Q, Q_A = \frac{be}{ae} \cdot Q \quad (7.8)$$

unde: $Q = 100\%$.

Astfel pentru aliajul din sistemul Pb-Sb, cu 5%Sb, la care eutecticul se formează la 13% Sb, cantitatea de eutectic este:

$$Q_E = \frac{ab}{ae} \cdot 100 = \frac{5}{13} \cdot 100 = 38\%$$



De asemenea, problema poate fi pusă și invers: cunoscându-se cantitatea de eutectic dintr-un aliaj Pb-Sb hipoeutectic ca fiind 38% și că eutecticul se formează la 13% Sb să se determine concentrația aliajului respectiv:

$$ab = \frac{Q_E \cdot ae}{Q} = \frac{38 \cdot 13}{100} = 5\% \text{ Sb} \quad (7.9)$$

Figura 7.12. Aplicarea regulii pârghiei. Diagrama constituenților și fazelor

7.1.4.3. Diagrama de faze și de constituenți

Cantitățile de faze și constituenți existente în sistemul de aliaje cu insolubilitate totală în stare solidă la temperatura mediului ambiant pot fi determinate grafic cu ajutorul diagramei fazelor respectiv

diagrama constituenților care sunt grafice situate sub diagrama de echilibru, în coordonate concentrație - cantități în procente de fază sau constituenți (abscisă respectiv ordonată).

Astfel, aliajul hipoeutectic cu concentrația $c_1\%$ B la temperaturi situate sub linia solidus conține în structură o cantitate de eutectic ($\underline{E} = \underline{A} + \underline{B}$) dată de mărimea segmentului qt și o cantitate de constituent liber \underline{A} , dată de mărimea segmentului tr din figura 7.12.b, care reprezintă diagrama constituenților. Cantitățile de fază atât libere cât și legate în eutectic sunt date de diagrama fazelor, figura 7.12.c; mărimea segmentului mn dă cantitatea totală de fază \underline{B} iar mărimea segmentului np dă cantitatea totală de fază \underline{A} (atât liberă cât și legată în eutectic).

Segregația în sistemele de aliaje cu insolubilitate totală în stare solidă poate fi microscopică (intercristalină) când se referă la diferența de compoziție chimică a grăunților ce formează structura aliajului și macroscopică (după greutatea specifică) când cristalele de fază \underline{A} sau \underline{B} sunt mai grele decât lichidul în care solidifică și în timpul unei răcirii foarte lente se depun pe fundul vasului creând o diferență de compoziție în domenii macroscopice.

De asemenea, sunt sisteme de aliaje cu componente solubile în stare lichidă și insolubile în stare solidă care în mod practic nu formează eutectic numindu-se sisteme cu eutectic pierdut. Astfel de sisteme se formează între Bi și Cu când eutecticul se formează pentru o concentrație apropiată de 100% Bi, figura 7.13. De asemenea, sistemul Al-Be formează un eutectic pierdut apropiat de 0% Al (1,1 % Al). În aceste sisteme temperatura de solidificare a eutecticului coincide cu temperatura de solidificare a unuia dintre componenți.

Din aceasta categorie de sisteme cu eutectic pierdut mai fac parte următoarele sisteme: Al-Sn, Cu-Li, Ga-Ge, Sn-Ge, Ge-Pb etc.

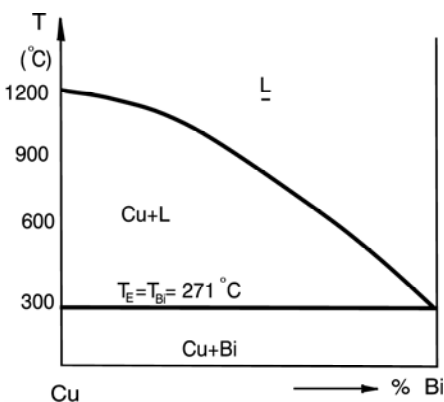


Figura 7.13. Diagrama de echilibru cu eutectic pierdut

7.1.5. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu solubilitate totală în stare lichidă și solubilitate parțială în stare solidă (b_3)

Așa cum s-a văzut și în subcapitolul precedent nu există componenți solubili în stare lichidă și perfect insolubili în stare solidă; toate componentele prezintă o mai mare sau mai mică solubilitate.

În cele mai multe din sistemele de aliaje metalice, componentele sunt solubile unele în altele pentru anumite domenii de concentrații, iar pentru restul concentrațiilor componentele formează aliaje cu

eutectic sau cu peritectic.

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

Diagramele de echilibru ale acestor sisteme au un aspect ca și cum ar fi formate din două diagrame: cu solubilitate și cu insolubilitate în stare solidă.

Forma diagramelor de echilibru ale acestor sisteme se obține din analiza variației energiei libere F a aliajelor cu concentrația, pentru diverse temperaturi: $T_1 < T_2 = T_E < T_3 = T_B < T_4 = T_A < T_5$, figura 7.14.a,b,c,d,e.

La temperatura T_1 , curba de variație a energiei libere a solidului (curba cu două minime) F_S se află sub curba de variație a energiei libere a lichidului, F_L . Ca atare, la această temperatură sistemul de aliaje se va afla în stare solidă: între concentrațiile $c_1 \dots c_2$ va exista amestecul mecanic de două faze $\underline{\alpha} + \underline{\beta}$. La stânga concentrației c_1 va exista faza $\underline{\alpha}$, iar la dreapta concentrației c_2 va exista faza $\underline{\beta}$, figura 7.14.a. La temperatura $T_2 = T_E$, curba de variație a energiei libere a lichidului coboară mai repede decât curba de variație a energiei libere a solidului astfel că minimele celor două curbe au o tangentă comună, fig.7.14.b. La această temperatură, între concentrațiile c_1 și c_2 se vor afla în echilibru trei faze: lichid cu concentrația c_E , soluție solidă α cu concentrația c_1 și soluția solidă β cu concentrația c_2 .

La temperatura $T_3 = T_B$ începe topirea componentului B; în stare de echilibru se află, la stânga concentrației c_3 , soluția solidă α , între concentrațiile $c_3 \dots c_4$, soluție solidă α și lichid, iar între $c_4 \dots B$ se află numai lichid, figura 7.14.c.

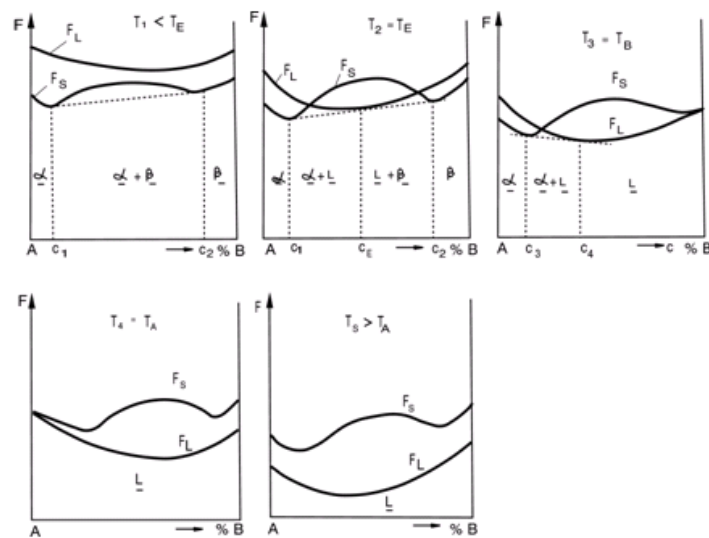


Figura 7.14. Variația energiei libere cu concentrația aliajelor cu solubilitate parțială în stare solidă

La creșterea în continuare a temperaturii la $T_4 = T_A$ și la $T_5 > T_A$ începe topirea componentului A; curba de variație a energiei libere a lichidului F_L se află sub curba de variație a energiei libere a solidului; ca atare aliajele se vor găsi în tot domeniul concentrațiilor în stare lichidă, figura 7.14.c și figura 7.14.d.

Reprezentând cele 5 temperaturi și cele 6 concentrații într-un plan temperatură-concentrația componentelor și unind cu linii continue punctele rezultate din analiza variației energiei libere a fazelor lichidă și solidă cu concentrația, se obține diagrama de echilibru a acestor sisteme, figura 7.15.a. Curba lichidus este identică cu curba lichidus a sistemelor cu insolubilitate totală în stare solidă, iar curba solidus este formată din două arce curbe racordate cu un segment de dreaptă orizontală.

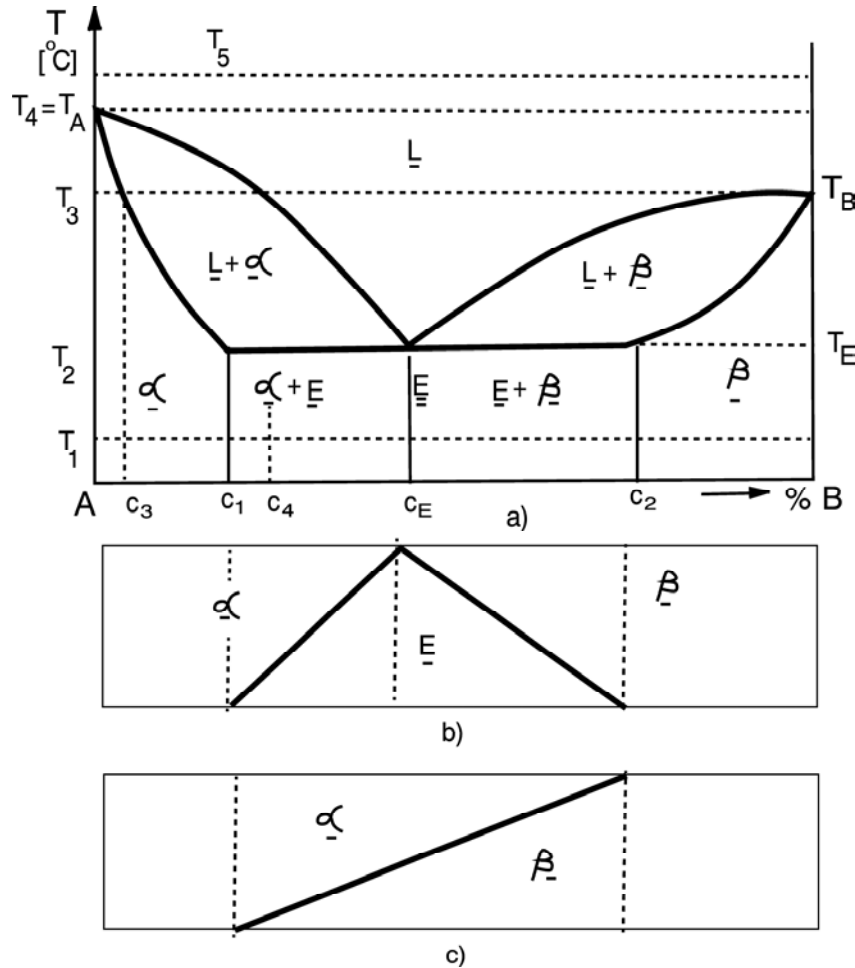


Figura 7.15. Diagrama cu solubilitate parțială în stare solidă

Construirea unei asemenea diagrame se face de asemenea prin metoda analizei termice, când se trasează curbele de răcire ale celor două componente A, B și a aliajelor cu concentrația c_3 , c_4 , c_E , c_5 și c_6 , după care se translează punctele critice într-un plan alăturat temperatură-concentrație, unindu-se punctele critice de același fel cu linii continue, obținându-se astfel liniile lichidus și solidus, figura 7.16.

În figura 7.15.b și figura 7.15.c sunt date diagramele constituenților și fazelor în echilibru pentru diverse concentrații.

Solidificarea acestor aliaje 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 în domeniul A... c_1 ,

din figura 7.16, solidificarea începe și se termină cu formare de soluție solidă α ; pentru aliajele din domeniul de concentrații $c_1 \dots c_E$ 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 lichidul se descompune total în eutectic; pentru aliajele cuprinse între $c_E \dots c_2$ solidificarea începe cu formare de soluție solidă β și se termină cu formare de eutectic, iar pentru aliajele cuprinse între $c_2 \dots B$ solidificarea începe și se termină cu formare de soluție solidă β . Concentrațiile c_1 și c_2 reprezintă limite de maximă solubilitate a componentelor.

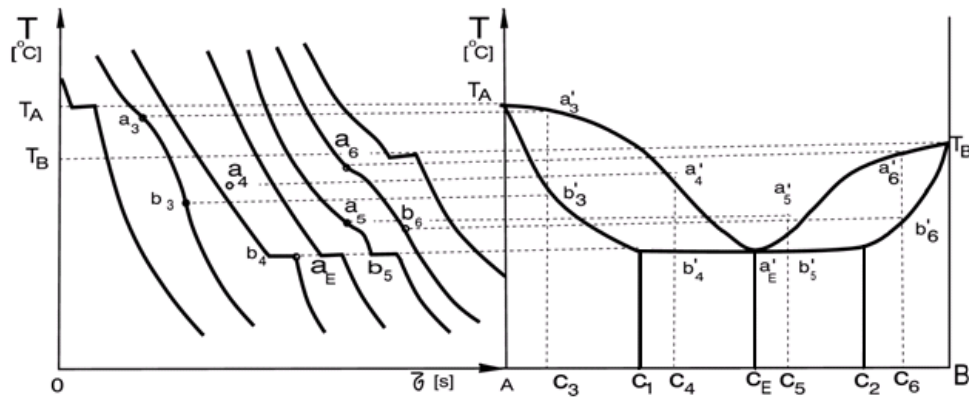


Figura 7.16. Constituirea diagramei de echilibru a sistemelor cu solubilitate limitată în stare solidă

În cazul diagramei din figura 7.11, eutecticul este format din amestecul mecanic a două soluții solide ($\underline{E} = \underline{\alpha} + \underline{\beta}$) și provine din descompunerea unei soluții lichide pe porțiunea orizontală a liniei solidus. Asemenea sisteme sunt Al-Si, Bi-Sn, Cr-Ni, Pb-Sb, Pb-Sn, Pt-Cr, Al-Ge etc. Există sisteme la care doar un singur component este solubil în celalalt, în acest caz sistemele se numesc cu solubilitate parțială unilaterală, când eutecticul este format dintr-o soluție solidă și un component ($\underline{E} = \underline{\alpha} + \underline{B}$), figura 7.17.

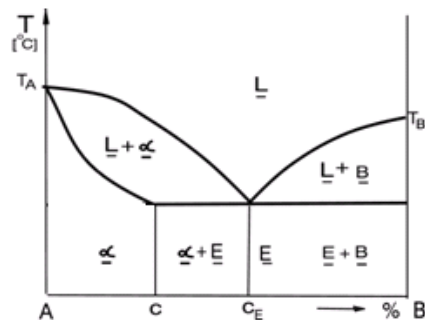


Figura 7.17. Diagrama de echilibru cu solubilitate limitată unilaterală în stare solidă

Toate sistemele de aliaje care au solubilitate parțială în stare solidă a componentelor prezintă în stare solidă o variație a solubilității cu concentrația; solubilitatea reciprocă a componentelor scade pe măsura micșorării temperaturii existând sub linia solidus curbe de variație a solubilității ce vor fi descrise în cadrul prezentării diagramei de echilibru cu transformări secundare (descompunerea parțială a

soluțiilor solide).

7.1.5.2. Diagrame ale sistemelor cu solubilitate parțială în stare solidă cu transformare peritectică

Transformarea peritectică este o transformare primară care constă din reacția dintre o soluție lichidă și o fază solidă la temperatură constantă situată între temperaturile de topire a celor două componente, 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 rezultând o nouă soluție solidă. Forma diagramei de echilibru a sistemelor cu solubilitate parțială și cu formare de peritectic, soluție solidă, rezultă din analiza modului de variație a energiilor libere ale fazei solide și lichidă cu concentrația sistemului.

Pe cale experimentală această diagramă de echilibru, se obține ca și celelalte diagrame de echilibru prin metoda analizei termice figura 7.18. Linia lichidus T_ACT_B este formată din două ramuri de curbe: T_AC după care începe solidificarea soluției solide α și CT_B după care începe solidificarea soluției solide β .

Linia solidus $T_{Ab}T_B$ este formată din două arce de curbe T_{AA} și bT_B , după care se termină solidificarea soluțiilor solide α respectiv β , unite între ele printr-un segment de dreaptă orizontală ab , pe care are loc reacția peritectică.

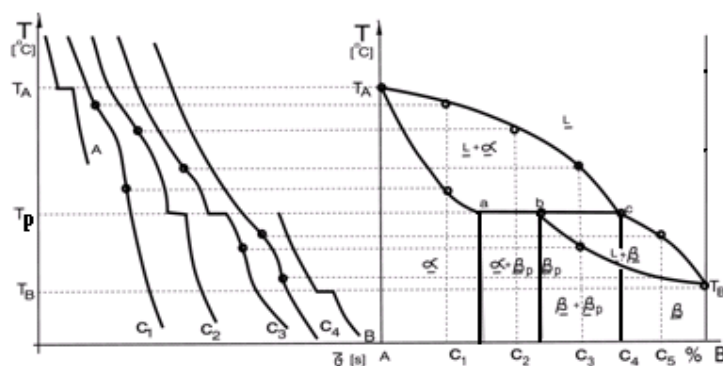


Figura 7.18. Construirea diagramei de echilibru cu formare de peritectic

Solidificarea aliajelor din asemenea sisteme are loc diferit în funcție de natura fazelor ce se formează. Astfel, solidificarea aliajelor omogene cuprinse între concentrațiile $A \dots c_1$ și $c_5 \dots B$, figura 7.19.a, are loc în mod identic cu solidificarea aliajelor cu formare de soluții solide α respectiv β . Aliajele cuprinse între concentrațiile $c_1 \dots c_5$ se solidifică diferit pe porțiunile izotermei ab și bc , când se formează peritecticul.

Din aliajul cu concentrația c_2 , figura 7.19.a, ce se află în stare lichidă în punctul M , la răcire, când verticala taie linia lichidus, se formează primul cristal de soluție solidă α . Solidificarea continuă cu formare de noi cristale de soluție solidă α până la intersecția verticalei cu izoterma ab (linia solidus) când

are loc reacția peritectică, lichidul cu concentrația c_5 reacționând cu soluția solidă α cu concentrația c_1 formându-se soluție solidă β_p , rămânând în surplus soluție solidă α , ($L + \alpha \rightarrow \beta_p + \alpha_{surplus}$).

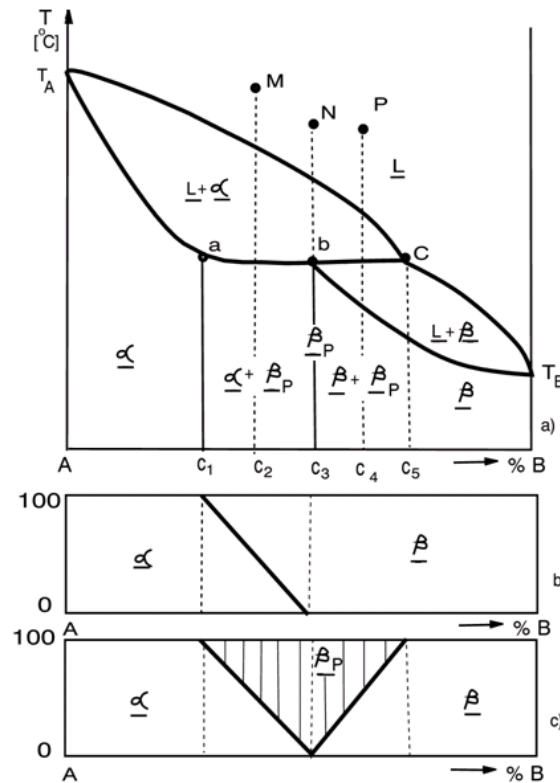


Figura 7.19. Diagramă de echilibru cu peritectic. Diagrama fazelor și constituenților

Pentru aliajul cu concentrația c_3 care în punctul N se află în stare lichidă, solidificarea începe cu formarea de soluție solidă α , care continuă să se formeze până în punctul b, când are loc reacția peritectică dintre lichidul cu concentrația c_5 și soluția solidă α de concentrație c_1 cu formare de soluție solidă β_p ($L + \alpha \rightarrow \beta_p$).

La răcirea aliajului cu concentrația c_1 , care în punctul B, se află în stare lichidă, solidificarea începe de asemenea cu formare de soluție solidă α , care la temperatura corespunzătoare izotermei bc va reacționa cu lichidul formând soluția solidă β_p , rămânând în surplus lichid care se va solidifica sub formă de soluție solidă β până la atingerea liniei solidus. În timpul solidificării, lichidul își modifică concentrația după linia lichidus, iar solidul își modifică continuu concentrația după linia solidus.

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 nicio deosebire. Ca atare în stare solidă aliajele vor fi omogene între concentrațiile A... c_1 (soluție solidă α) și între concentrațiile c_3 ... B (soluție solidă $\beta \equiv \beta_p$) și vor fi eterogene între domeniul c_1 ... c_3 ($\alpha + \beta_p$).

Cantitățile de fază lichidă și solidă în intervalul de solidificare se determină cu ajutorul regulii pârghiei, iar cantitățile de constituenți și faze existente la temperatura mediului ambiant se

determină cu ajutorul diagramelor de constituenți și de faze, figura 7.19.b și figura 7.19.c. Astfel de diagrame prezintă sistemele: Hg-Cd, Pt-Ag, Sn-Sb, Cu-Zn, Cu-Sn, Fe-C etc.

Aceste sisteme prezintă în stare solidă variație a solubilității cu temperatura; din punctul de maximă solubilitate a și din punctul b apar două curbe după care solubilitatea scade odată cu scăderea temperaturii, excepție fac sistemul Cu-Zn care prezintă o solubilitate retrogradă.

7.1.6. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje cu solubilitate totală în stare lichidă cu formare de compuși chimici

Compușii chimici sau intermetalici au temperatură fixă de solidificare ca și componentele pure, ei putându-se forma în orice tip de diagramă prezentată anterior, când conferă diagramelor un aspect complex.

Compușii chimici pot fi stabili până la temperatura de topire când se numesc compuși cu topire congruentă și nestabili până la topire, când se descompun înainte de a se topi și când se numesc compuși cu topire incongruentă. Caracteristic prezenței unui compus este faptul că linia lichidus în dreptul formării acestuia prezintă un punct de maximum.

7.1.6.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu compuși ce se topesc congruent

Compușii chimici cu concentrație constantă se formează în acele sisteme în care componentele A și B sunt insolubile reciproc sau unilateral. Astfel, compusul chimic C cu concentrația constantă c_c din figura 7.20, formează cu componentele A și B două eutectice, $E_1 = A + C$ și $E_2 = B + C$. În tot domeniul de concentrații (excepție făcând aliajul cu concentrația c_c) aliajele sunt eterogene. Sistemele care posedă asemenea diagrame de echilibru sunt: Mg-Sn, Mg-Ca, Mg-Zn, Mg-Bi, Al-Sb, Al-Ni etc.

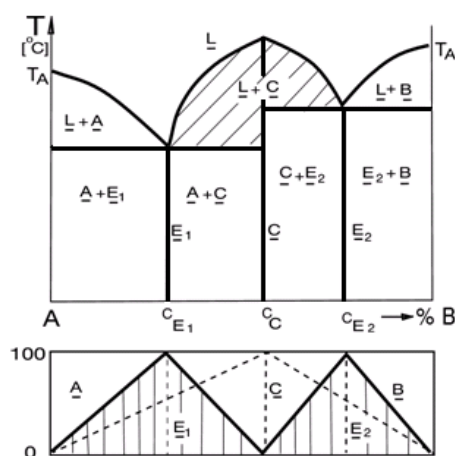


Figura 7.20. Diagrama de echilibru, a sistemelor cu compuși chimici stabili, de compoziție constantă

De asemenea, există sisteme în care componentele sunt total solubile în stare lichidă și parțial

solubile în stare solidă când se pot forma compuși chimici cu concentrație variabilă, cum este cazul compusului chimic γ din figura 7.21 care este stabil până la temperatura de topire și care există în domeniul concentrațiilor $c_1 \dots c_2$.

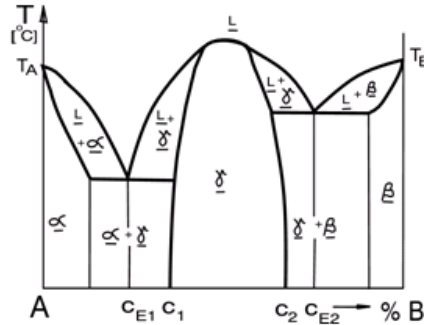


Figura 7.21. Diagrama de echilibru a sistemelor cu compuși chimici stabili de compoziție variabilă

7.1.6.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu compuși ce se topesc incongruent

Asemenea compuși nestabili până la temperatura de topire apar în sisteme a căror componenți sunt complet solubili în stare lichidă și total insolubili în stare solidă, prin reacție peritectică, la temperatură constantă situată între temperaturile de topire ale celor două componente, figura 7.22.

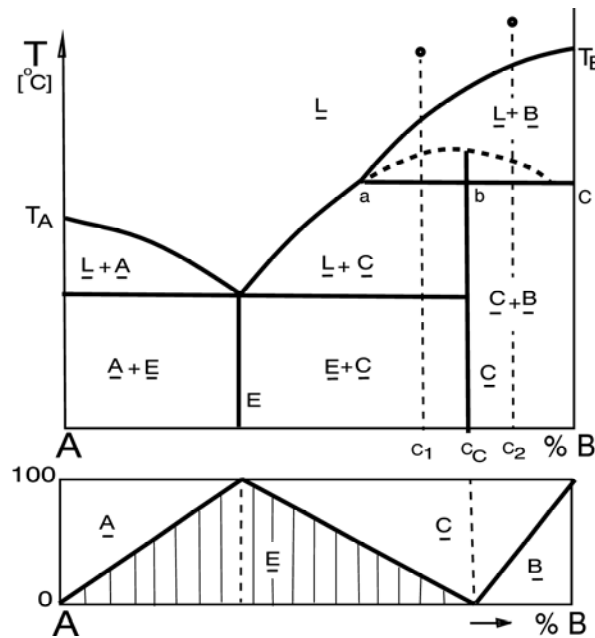


Figura 7.22. Diagrama de echilibru a sistemelor cu compuși chimici instabili până la topire (cu topire incongruentă sau cu formare de peritectic)

În acest caz din reacția peritectică se formează un compus chimic $A_m B_n$ care se descompune la încălzire într-o fază lichidă și solidă înainte de a se topi și care formează cu cele două componente amestecuri mecanice.

Diagrama de echilibru în dreptul compusului chimic cu topire incongruentă prezintă un maximum ascuns.

Reacție peritectică decurge pe izoterma abc în mod diferit, în funcție de concentrație. Astfel, solidificarea aliajului cu concentrația c_1 din figura 7.22 începe cu formare de component pur B la intersecția verticalei cu linia lichidus. La intersecția verticalei cu porțiunea ab (izoterma abc) are loc reacția dintre lichid și componentul solid B din care rezultă compusul chimic C rămânând în surplus lichid: $\underline{L} + \underline{B} \rightarrow \underline{C} + \underline{L}_{\text{surplus}}$. Solidificarea continuă cu separare de compus chimic C din lichid, terminându-se cu formare de eutectic. Aliajul cu concentrația c_c solidifică similar cu cel precedent, doar că în reacția peritectică se consumă integral atât lichidul cât și componentul B, rezultând compus chimic nestabil C: $\underline{L} + \underline{B} \rightarrow \underline{C}$. Aliajul cu concentrația c_2 solidifică similar cu aliajele c_1 și c_c , doar că la intersecția izotermei bc, din reacția peritectică, rezultă în surplus component B care se menține până la temperatura ordinară: $\underline{L} + \underline{B} \rightarrow \underline{C} + \underline{B}$.

În stare solidă aceste sisteme sunt eterogene, structura lor fiind formată din $\underline{A} + \underline{E}$; $\underline{E} + \underline{C}$ sau $\underline{C} + \underline{B}$.

Sisteme de aliaje în care se formează un compus chimic cu topire incongruentă din reacție peritectică sunt: Mg-Ni, Al-Ni, Al-Co etc.

7.1.7. Diagrame ale sistemelor cu solubilitate parțială în stare lichidă și insolubilitate totală în stare solidă (b_5)

Cele două componente care formează aliajul sunt solubile unele în altele în stare lichidă numai pentru anumite domenii de concentrații și temperaturi. Pentru restul concentrațiilor și temperaturilor se formează două soluții lichide conjugate stratificate după greutatea specifică figura 7.23.

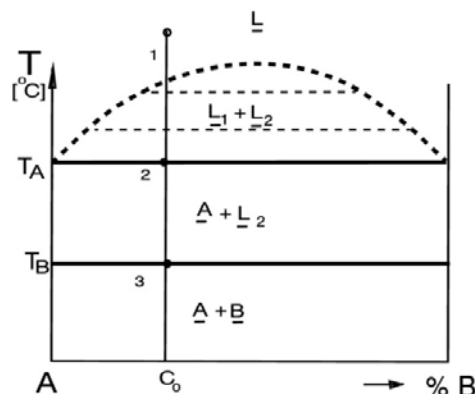


Figura 7.23. Diagramă de echilibru a sistemelor cu solubilitatea parțială în lichid și insolubilitate totală în solid

Urmărind solidificarea aliajului cu concentrația c_0 din figura 7.23, în punctul 1, din soluția lichidă omogenă L se separă două soluții lichide L_1 și L_2 conjugate, stratificate. În punctul 2 se produce la temperatură constantă solidificarea componentului A, care coexistă cu lichidul L_2 până în punctul 3 când se produce și solidificarea acestuia. După solidificare, aliajele se prezintă stratificate după greutatea

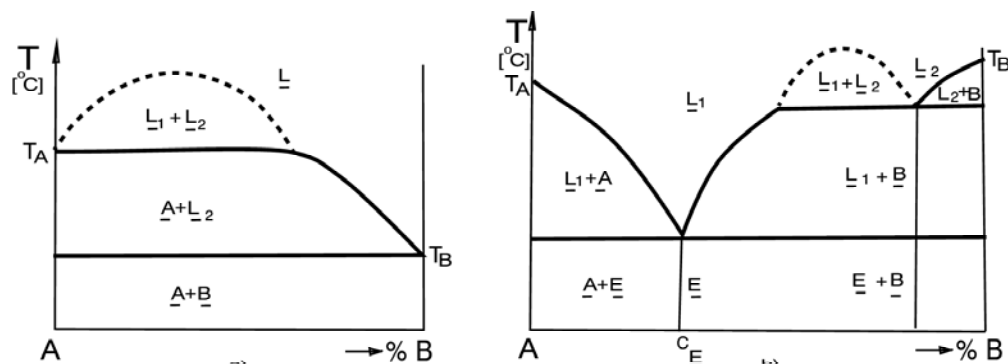


Figura 7.24. Diagramă de echilibru a sistemelor cu solubilitatea parțială în lichid numai pentru anumite concentrații și insolubilitate totală în solid

specifică sau sub formă de amestec mecanic grosolan când baia topită a fost agitată în timpul solidificării și când aliajul obținut se numește aliaj tip emulsie. Este posibil, ca solubilitatea parțială în stare lichidă să nu se manifeste pentru toate concentrațiile, ci numai pentru anumite domenii de concentrație când se formează eutectice (figura 7.24.a și 7.24.b) cum este cazul sistemelor Cu-Pb etc. Când la solidificarea unor asemenea aliaje se formează un compus chimic cu concentrație constantă cu topire incongruentă (nestabil până la temperatura de topire), sistemul se numește cu transformare sintectică, figura 7.25.

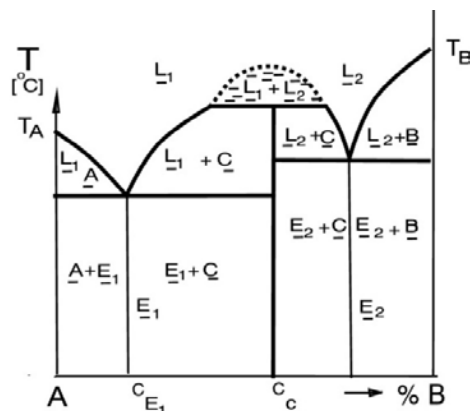


Figura 7.25. Diagramă de echilibru cu solubilitate parțială în lichid și insolubilitate totală în solid cu transformare sintectică

7.1.8. Diagrame de echilibru ale sistemelor binare cu solubilitate parțială atât în stare lichidă cât și în stare solidă a componentelor (b₆)

Componentele acestor sisteme formează soluții lichide și soluții solide doar pentru anumite concentrații, figura 7.26.a. Linia lichidus punctată reprezintă variația solubilității în stare lichidă a

sistemului. Pe izoterma aMc are loc reacția monotectică, când din lichidul L_1 cu concentrația c_M se separă lichid L_2 cu concentrația c_c și soluție solidă α de concentrație c_a . Reacția monotectică, decurge la temperatură constantă până la dispariția lichidului L_1 , astfel că sub izoterma aMc coexistă în echilibru lichidul L_2 și soluția solidă α . Lichidul L_2 se descompune în amestec mecanic de două soluții solide $\alpha + \beta$ la atingerea temperaturii de transformare eutectică, astfel că în stare solidă în domeniul concentrațiilor c_a și c_2 sistemul este eterogen format din amestecul mecanic a celor două soluții solide. Asemenea diagrame de echilibru prezintă sistemele: Al-Bi, Bi-Zn, Al-Cd, Al-In etc. Curba de răcire a aliajelor cuprinse între $c_a \dots c_M$ are un punct de inflexiune și două paliere.

În cazul când componentele A și B sunt parțial solubile atât în stare lichidă și solidă se poate forma un compus chimic nestabil cu topire incongruentă de compoziție variabilă (fază intermediară) din transformare sintectică, figura 7.26. b.

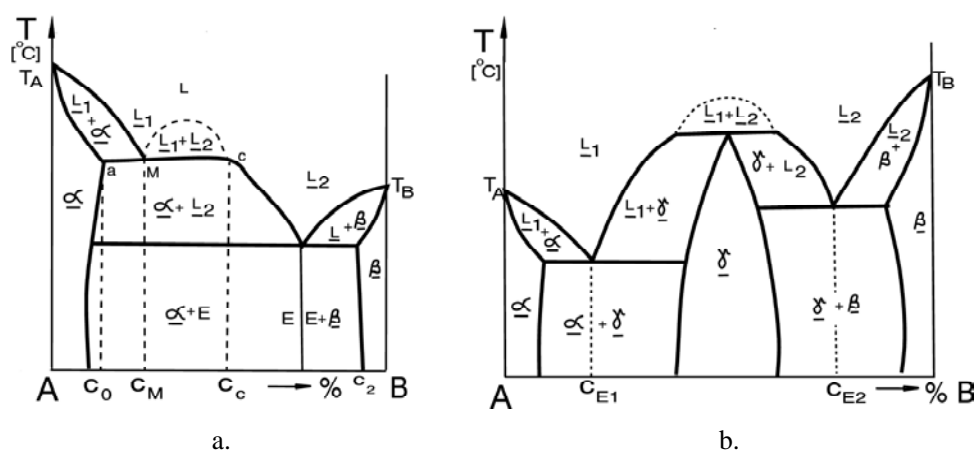


Figura 7.26. Diagrame de echilibru a sistemelor cu solubilitate parțială în lichid și solid.
a. cu transformare monotectică; b. cu transformare sintectică

7.1.9. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu insolubilitate totală atât în stare lichidă cât și solidă (b₄)

Componentele acestor sisteme (Ag-Ti, Fe-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 7.27. Deasupra liniei lichidus se află două lichide stratificate după greutatea specifică, iar sub linia solidus se află dispuse cele două metale de asemenea, după greutatea lor specifică.

Dacă în timpul solidificării baia metalică se agită stratificarea este împiedicată și se obține în final un aliaj tip emulsie.

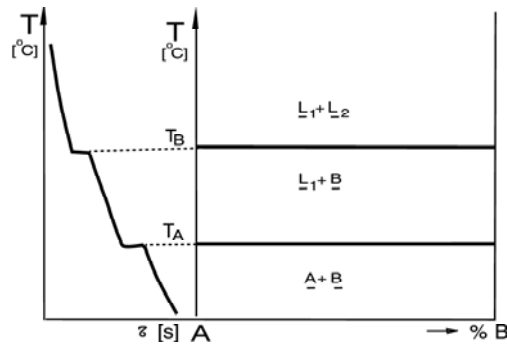


Figura 7.27. Diagrama de echilibru a sistemelor cu insolubilitate totală în stare lichidă și solidă

Curba de răcire a oricărui aliaj din aceste sisteme prezintă două paliere corespunzătoare temperaturilor de topire a celor două componente.

7.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu transformări secundare

Transformările secundare în sistemele de aliaje metalice se manifestă în starea de agregare solidă fiind însoțite de cedare sau absorbție de căldură, variația dilatării liniare, modificarea microstructurii, modificarea proprietăților fizico-mecanice și tehnologice etc.

Cauzele care produc transformări secundare în sistemele de aliaje metalice pot fi: polimorfismul componentelor, variația solubilității soluțiilor solide și modificarea unor proprietăți fizice (magnetice sau electrice). Toate transformările secundare, cu excepția celor provocate de modificarea proprietăților fizice, provoacă modificarea numărului de faze și constituenți din aliaje. Sunt foarte puține sisteme de aliaje tehnice care nu posedă transformări secundare. Doar unele sisteme cu insolubilitate totală în stare solidă, cum sunt Pb-Sb, Al-Sb, Cu-Bi, Sb-Fe etc. și unele sisteme cu solubilitate totală în stare solidă, cum sunt: Cu-Ni și altele, sub linia solidus nu prezintă nici o transformare. Toate sistemele cu solubilitate parțială și foarte multe sisteme cu solubilitate nelimitată în stare solidă au transformări secundare.

Transformările secundare sunt prezente pe diagramele de echilibru de linii curbe sau linii drepte orizontale.

7.2.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu transformări secundare datorate variației solubilității

Toate sistemele de aliaje binare care au solubilitate limitată în stare solidă prezintă în această stare de agregare o variație continuă a solubilității reciproce a componentelor cu variația temperaturii.

Solubilitatea reciprocă a componentelor crește pe măsura creșterii temperaturii datorită creșterii posibilităților de difuzie a atomilor componentelor.

Aceste sisteme se mai numesc sisteme cu descompunere parțială a soluțiilor solide, deoarece la temperatura mediului ambiant mai rămâne soluție solidă obținută din transformare primară

nedescompusă. Descompunerea parțială a soluțiilor solide se manifestă în sisteme cu solubilitate limitată în stare solidă cu formare de eutectic și cu formare de peritectic. În figura 7.28 este dată diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje cu formare de eutectic și cu descompunerea parțială a soluției

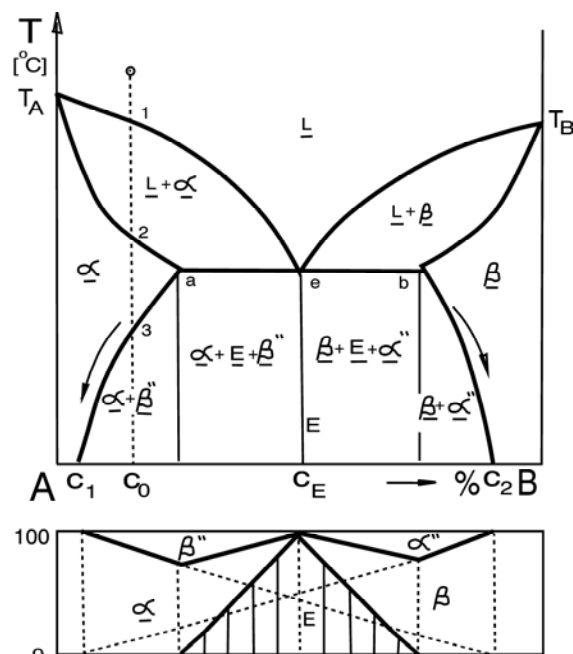


Figura 7.28. Diagrame de echilibru cu eutectic și descompunere parțială a soluțiilor solide

solide. După liniile de variație a solubilității ac_1 și bc_2 se separă fazele secundare aflate în partea opusă a diagramei de echilibru β'' respectiv α'' . Urmărind solidificarea unui aliaj cu concentrația c_0 , la răcire, în punctul 1, se formează primul cristal de soluție solidă α , iar în punctul 2 ultima cantitate de lichid trece în soluție solidă α . În punctul 3 începe descompunerea soluției solide α , cu separare de soluție solidă secundară β' . Pe măsura răcirii, soluția solidă α devine tot mai săracă în B (solubilitatea lui B în A scade după linia ac_1) și din ea continuă separarea soluției solide β'' . Procesul de separare a soluției solide secundare β'' (din soluția solidă primară α) are loc la răcirea tuturor aliajelor situate în domeniul de concentrație $c_1 \dots c_E$, iar separarea soluției solide secundare α'' , din soluția solidă primară β , are loc pentru toate aliajele situate în domeniul concentrațiilor $c_2 \dots c_E$.

Aliajele acestor sisteme sunt omogene în domeniile concentrațiilor $a \dots c_1$ și $c_2 \dots B$, unde se află soluțiile solide nedescompuse α respectiv β și eterogene în domeniul concentrațiilor $c_1 \dots c_2$, unde se află unde se află un amestec mecanic de două faze $\alpha + \beta$, de tip eutectic.

Descompunerea parțială a soluțiilor solide cauzată de variația solubilității componentelor în stare solidă are loc și în sistemele cu formare de peritectic, figura 7.29, când după liniile de solubilitate ac_1 și bc_2 , se separă soluțiile solide secundare β'' și α'' .

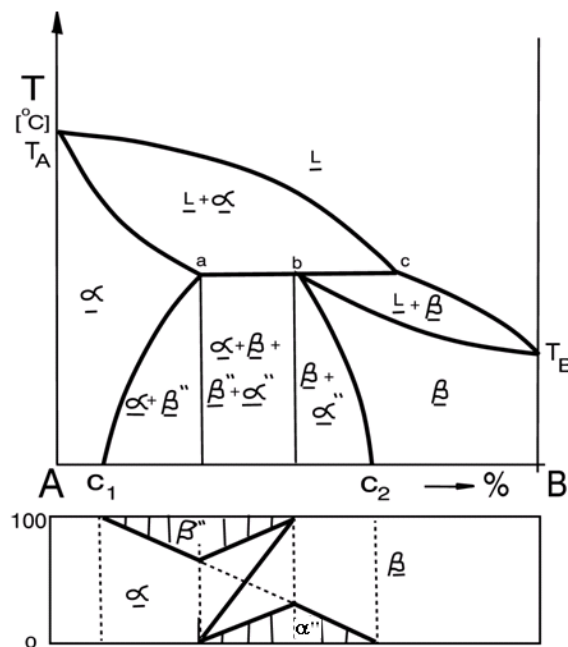


Figura 7.29. Diagrama de echilibru cu peritectic și descompunere parțială a soluției solide

Variația solubilității componentelor în stare solidă poate avea ca efect descompunerea soluției solide nelimitate α , într-o nouă soluție solidă γ , formată pe baza unui compus chimic C, după liniile de variație a solubilității C_{c_1} și C_{c_2} , figura 7.30. Asemenea sisteme de aliaje se numesc sisteme cu transformări secundare ordine-dezordine, deoarece la răcire după liniile de variație a solubilității C_{c_1} și C_{c_2} soluția solidă dezordonată α se ordonează formând o fază intermediară γ .

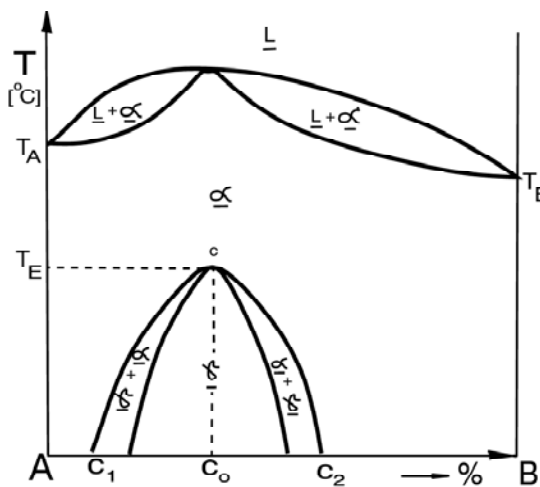


Figura 7.30. Diagramă de echilibru cu descompunerea parțială a unei soluții solide într-un compus chimic de compoziție variabilă

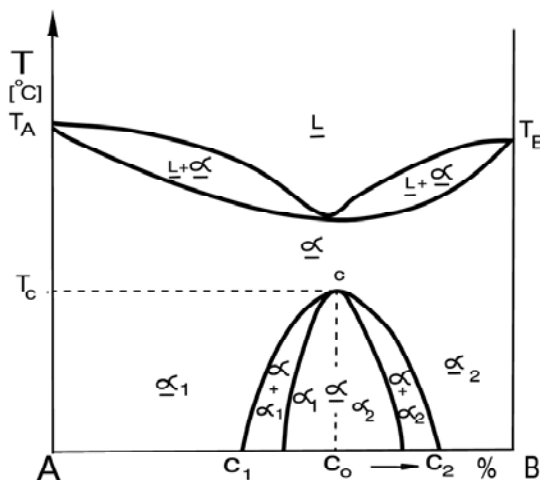


Figura 7.31. Diagramă de echilibru cu descompunere spinoidală a soluției solide

La aliajele cu solubilitate totală în stare solidă cu punct de minim, variația solubilității în stare

solidă poate determina transformări secundare cu descompunere spinoidală, figura 7.31, când soluția solidă α obținută din solidificare se descompune în două soluții solide α_1 și α_2 .

7.2.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu transformări polimorfe

Transformările polimorfe ale componentelor se pot transmite întregului sistem sau numai unei părți din sistem. Transformările polimorfe (alotropice) se pot întâlni în toate sistemele de aliaje cu solubilitate totală, cu solubilitate parțială sau insolubilitate totală în stare solidă a componentelor.

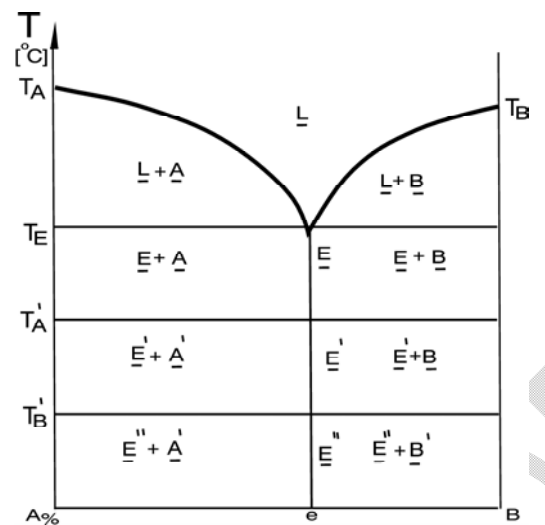


Figura 7.32. Diagramă de echilibru a sistemului cu insolubilitate totală în stare solidă și cu transformări polimorfe ale componentelor

În sistemele de aliaje cu insolubilitate totală în stare solidă cu formare de eutectic, transformările secundare datorate polimorfismului componentelor se manifestă în tot domeniul concentrațiilor sub forma unor linii orizontale corespunzătoare temperaturilor de transformare alotropică a componentelor, figura 7.32.

În figura 7.32, T_A' reprezintă temperatura de transformare alotropică a componentului A care determină modificarea constituenților aflați cub această temperatură (A' , B și $E' = A' + B$); T_B reprezintă o temperatură de transformare polimorfă a componentului B, care de asemenea, antrenează modificări ale constituenților structurali situați sub acesta temperatură (A' , B' și $E'' = A' + B'$) etc.

În sistemele cu solubilitate nelimitată în stare solidă transformările datorate alotropiei se manifestă sub forma a doua curbe înclinate aflate sub linia solidus. Transformările alotropice ale componentelor determină modificarea rețelei cristaline a soluției solide și determină variația solubilității acesteia.

Când ambele componente ale unui sistem cu solubilitate totală stare solidă prezintă transformări polimorfe, diagrama de echilibru poate avea una din formele din figura 7.33. a, b, c, d, e. În figura 7.33 a este dată diagrama de echilibru a unui sistem în care ambele componente prezintă transformări polimorfe, iar fazele alotropice obținute în urma transformării polimorfe sunt solubile nelimitat, formând în tot domeniul concentrațiilor o nouă soluție solidă α . În figura 7.33.b se prezintă cazul când în urma transformărilor alotropice formele alotropice existente sub T_{A_1} și T_{B_1} sunt total insolubile unele în

alte, formând un amestec mecanic de două faze denumit eutectoid. Pe izoterma aeb soluția solidă β cu concentrația c_{ED} , sedescompune într-un amestec mecanic $A_{\alpha} + B_{\beta}$: din acest motiv această diagramă se numește diagramă cu transformare eutectoidă. Eutectoidul este un amestec mecanic de două faze provenit din descompunerea unei soluții solide la temperatura constantă.

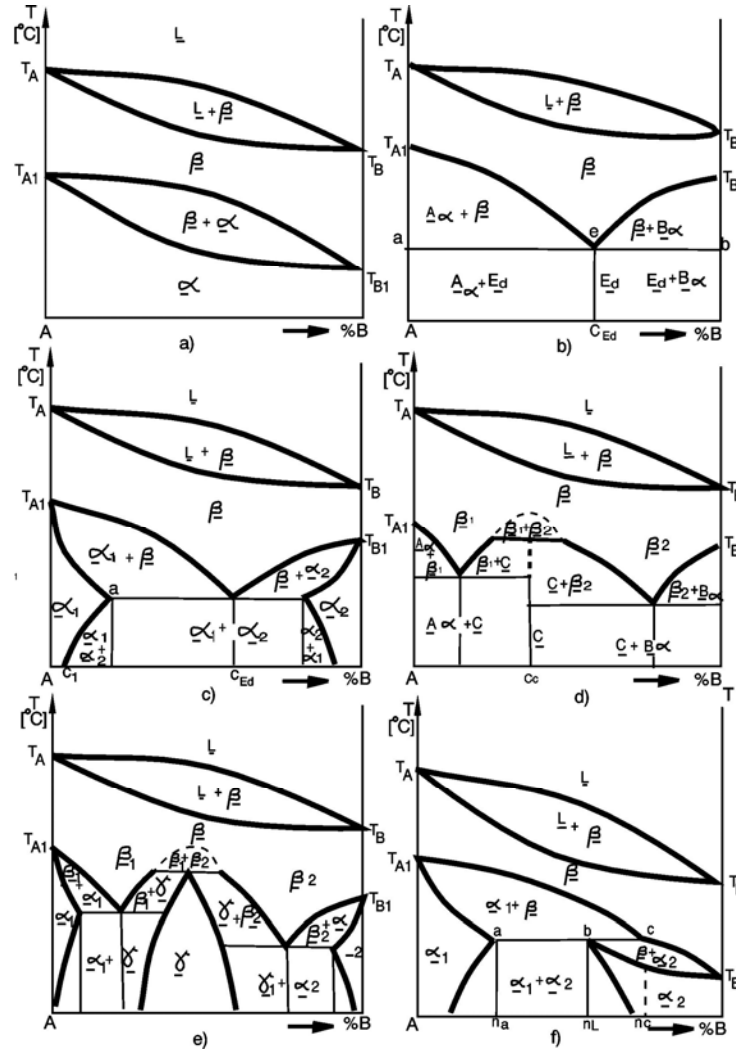


Figura 7.33. Diagrama de echilibru cu solubilitate totală în lichid și solid cu transformări polimorfe ale ambilor componenți

Aliajul cu concentrația c_{ED} din figura 7.33.b, se numește aliaj eutectoid, aliajele situate la stânga acestei concentrații ($A...c_{ED}$) se numesc hipoeutectoide, iar aliajele situate la dreapta acestei concentrații ($c_{ED}...B$) se numesc aliaje hipereutectoide.

Când în urma transformărilor polimorfe formele alotropice existente sub T_{A1} și T_{A2} , α_1 respectiv α_2 , sunt parțial solubile unele în altele, se obțin sisteme cu transformări eutectoide și descompuneri parțiale ale soluțiilor solide, figura 7.33.c. În acest caz pe linia izotermă soluția solidă α cu concentrația c_{ED} se descompune în soluțiile solide α care formează eutectoidul, iar pe liniile de variație a solubilității.

reciproce a componentelor, α_1 și β_2 , soluțiile solide α_1 și α_2 se descompun parțial și din ele se separă α_2'' respectiv α_1'' .

Este posibil, ca în sistemele de aliaje cu transformări alotropice ale celor două componente să se producă transformări sintectoidice când se poate forma un compus chimic cu compoziție constantă, figura 7.33.d sau un compus chimic cu compoziție variabilă, (faza intermediară) figura 7.33.e.

De asemenea, în sistemele în care cele două componente au transformări alotropice, este posibil să se producă transformări peritectoidă, figura 7.33.f, când soluția solidă β reacționează la temperatură constantă cu soluția solidă α_1 rezultând o altă soluție solidă α_2 cu menținere în surplus (cantități ce nu se consumă integral în reacție) 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 dată în figura 7.34. În acest sistem forma alotropică a componentului A situată sub T_{A_1} , prezintă o solubilitate parțială, pentru componentul B. Când faza alotropică situată peste T_{A_1} are solubilitate totală pentru B, iar faza alotropică situată sub T_{A_1} este insolubilă în componentul B, se produce o transformare monotectoidă, figura 7.35.

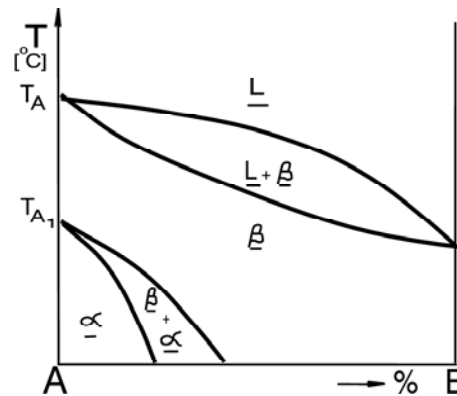


Figura 7.34. Diagrama de echilibru cu solubilitate totală în lichid și solid cu transformare polimorfă a componentului A

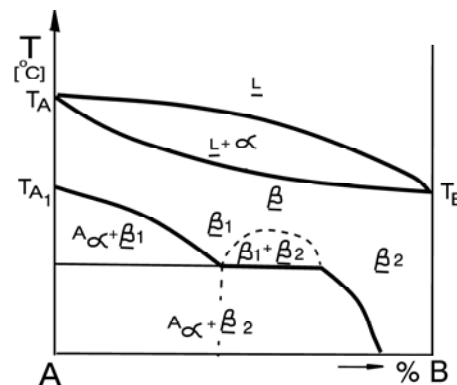


Figura 7.35. Diagramă de echilibru a sistemului cu transformare monotectoidă

Când un component A prezintă două transformări alotropice la temperaturile T_{A_1} și T_{A_2} sistemele prezintă o diagramă de echilibru ca cea dată în figura 7.36. În aceste sisteme formele alotropice ale

componentului A aflate la temperaturi superioare temperaturii de transformare T_{A_1} și inferioare temperaturii T_{A_2} (β) prezintă o solubilitate totală pentru componentul B, iar forma alotropică a componentului A situată între temperaturile T_{A_1} și T_{A_2} (α) prezintă o solubilitate parțială pentru componentul B.

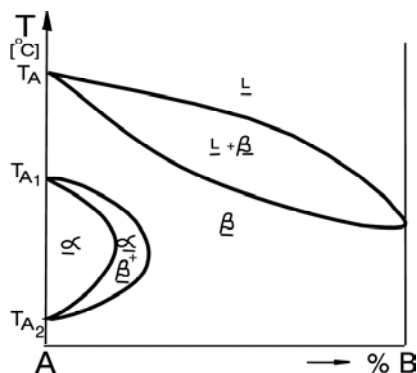


Figura 7.36. Diagrama de echilibru cu două transformări alotropice a componentului A

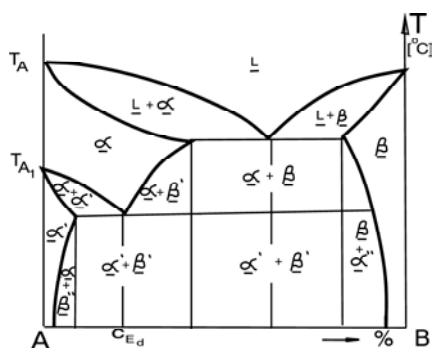


Figura 7.37. Diagramă de echilibru cu descompunere totală a soluției solide

7.2.3. Diagrame de echilibru ale sistemelor cu transformări secundare datorate atât alotropiei unui component cât și variației solubilității componentelor

Asemenea transformări secundare se întâlnesc la sistemele care prezintă solubilitate totală în stare lichidă și solubilitate parțială în stare solidă a componentelor. Când componentul A prezintă o transformare polimorfă la temperatura T_{A_1} , temperatură care coboară pe măsura creșterii concentrației lui B în A și când solubilitatea reciprocă a componentelor variază cu temperatura, sistemele respective prezintă o transformare eutectoidă prin care soluția solidă α cu concentrația c_{ED} se descompune total într-un amestec de două faze $\alpha' + \beta'$ care se numește eutectoid, figura 7.37. Formele alotropice existente atât la temperatură înaltă α cât și la temperatură joasă α' au o solubilitate parțială față de componentul B.

Când temperatura, de transformare alotropica T_{A_1} a componentului A urcă pe măsura creșterii concentrației componentului B și când solubilitatea reciprocă componentelor variază cu temperatura sistemele respective prezintă o transformare peritectoidă figura 7.38.

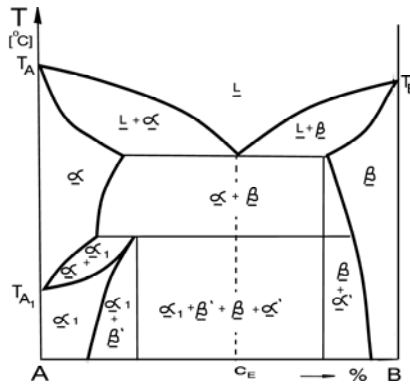


Figura 7.38. Diagramă de echilibru cu peritectoid

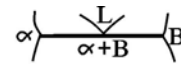
Pe izoterma situată în domeniul solid soluția solidă β reacționează cu soluția solidă α din care rezultă, o nouă soluție solidă α_1 , menținându-se în surplus soluția solidă β sau α .

7.3. Transformări invariante în sistemele de aliaje binare

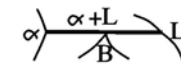
În urma studiului diagramelor de echilibru ale sistemelor de aliaje binare cu transformări primare și transformări secundare se constată că pe liniile izoterme, atât în stare lichidă cât și în stare solidă se află în echilibru trei faze, deci pe aceste izoterme variația sistemului este nulă: $V = 2 - 3 + 1 = 0$.

Transformările invariante din sistemele de aliaje binare sunt:

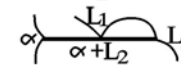
1. Transformarea eutectică : $L \leftrightarrow S_1 + S_2$



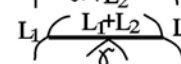
2. Transformarea peritectică : $L + S_1 \rightarrow S_2$



3. Transformarea monotectică : $L_1 \rightarrow L_2 + S$



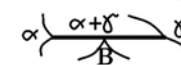
4. Transformarea sintectică : $L_1 + L_2 \rightarrow S$



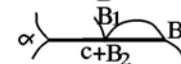
5. Transformarea eutectoidă : $S_1 \rightarrow S_2 + S_3$



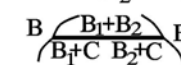
6. Transformarea peritectoidă : $S_1 + S_2 \rightarrow S_3$



7. Transformarea monotectoidă : $S_1 \rightarrow S_2 + S_3$



8. Transformarea sintectoidă : $S_1 + S_2 \rightarrow S_3$



1

7.4. Dependența proprietăților fizico-mecanice și tehnologice de forma diagramei de echilibru a sistemelor de aliaje binare (Legea lui Kurnakov)

Forma diagramei de echilibru a unui sistem de aliaje binar, care depinde de natura componentilor și de natura fazelor formate la și după solidificare dă indicații asupra modului de variație a proprietăților fizico-mecanice și tehnologice. Bazele dependenței proprietăților aliajelor de forma diagramei de echilibru au fost puse de către N.S. Kurnakov.

Legea lui Kurnakov

Proprietățile fizico-mecanice ale aliajelor: greutatea specifică, conductibilitatea electrică, coeficientul de dilatare termică, duritatea, rezistența mecanică, alungirea, gătuirea etc. variază în funcție de compoziția chimică în același fel ca și energia liberă. Astfel, aceste proprietăți variază cu compoziția după o linie dreaptă înclinată pentru sistemele sau domeniile din sistemele eterogene și după o curbă concavă sau convexă pentru sistemele omogene.

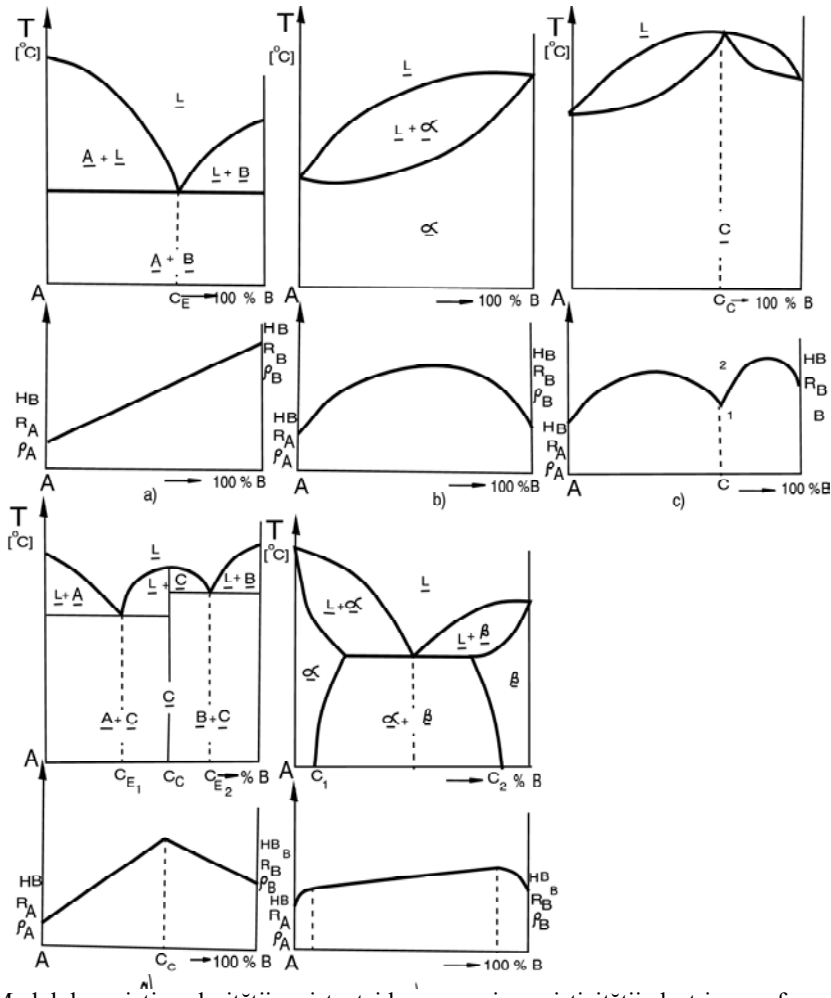


Figura 7.39. Modul de variație a durității rezistenței la rupere și a rezistivității electrice, cu forma diagramei de echilibru

În dreptul unui compus chimic proprietățile prezintă valori maxime sau minime. Când compusul chimic are concentrația constantă, punctul de maximum sau minimum este un punct unghiular iar când compusul chimic are compoziție variabilă proprietățile prezintă un punct de maximum sau minimum simplu.

În figura 7.39.a, b, c, d, e, sunt date modurile cum variază proprietățile fizico-mecanice (duritatea, rezistența mecanică, rezistivitatea electrică și rezistența la rupere) pentru câteva sisteme omogene și eterogene de aliaje.

Conductibilitatea electrică (inversul rezistivității) are valori ridicate pentru metalele pure, iar pe

măsura impurificării cu alte componente, conductibilitatea electrică scade brusc (rezistivitatea crește). Deci, dacă componentele care impurifică metalele sunt insolubile în acestea, influența lor asupra proprietăților fizico-mecanice este mai mică, în timp ce dacă componentele sunt solubile unele în altele influența lor asupra proprietăților este mai importantă.

Pentru un sistem de aliaje binar ce prezintă o diagramă de echilibru complexă, modul cum variază unele proprietăți fizico-mecanice este dat de figura 7.40.

Proprietățile tehnologice ale aliajelor metalice variază de asemenea în funcție de concentrația sistemelor și în funcție de numărul și cantitatea de faze existente în sistem.

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

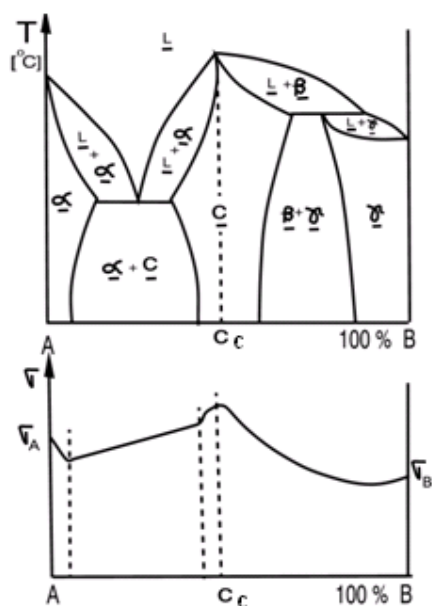


Figura 7.40. Variația conductibilității electrice cu concentrația unui sistem complex

Variația caracteristicilor ce definesc proprietățile tehnologice (plasticitatea, rezistența la deformarea la cald, fluiditatea, contracția și tendința de segregare) în funcție de compoziția unui sistem de aliaje cu solubilitate limitată bilaterală și cu descompunere parțială a soluțiilor solide este dată în figura 7.41.a,b,c,d,e. Din figura 7.41 se observă că aliajele omogene formate din soluțiile solide α și β au proprietăți bune de deformabilitate plastică (figura 7.41.a și figura 7.41.b) și proprietăți de turnabilitate scăzute, în timp ce aliajele eterogene (cele care conțin eutectic) au proprietăți de turnabilitate bune și proprietăți de deformabilitate plastică scăzute (figura 7.41,c,d,e).

Determinarea proprietăților fizico-mecanice și tehnologice ale aliajelor metalice funcție de compoziție și forma diagramei de echilibru se face cu o suficientă aproximație nepermițând obținerea unor valori precise, ci orientative și comparative, întrucât valorile proprietăților depind de foarte mulți factori legați de structura macroscopică, microscopică și atomo-cristalină ce nu pot fi ilustrați de

diagramele de echilibru.

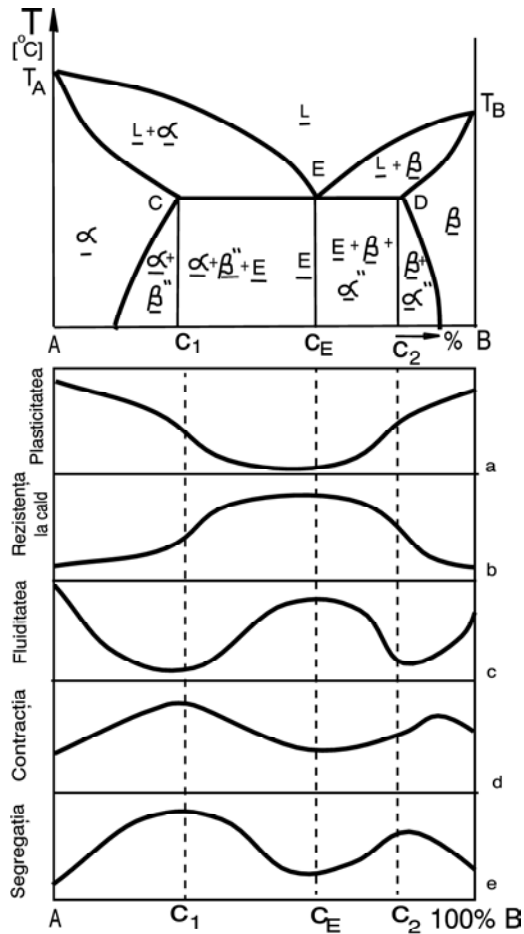


Figura 7.41. Variația proprietăților tehnologice cu concentrația unui sistem de aliaje

7.5. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje ternare

În tehnică sunt folosite foarte rar sisteme de aliaje binare, majoritatea sistemelor de aliaje tehnice sunt ternare sau polinare.

Studiul acestor sisteme de aliaje se poate efectua fie pe diagrame binare formate între două din cele mai importante componente, restul de componente fiind considerate ca elemente de aliere sau impurități când se cercetează influența lor asupra diverselor aspecte legate de diagrama de echilibru, structură și proprietăți, fie direct pe diagrame de echilibru construite în trei, patru sau mai multe coordonate.

Diagramele de echilibru ale sistemelor ternare sunt reprezentări grafice spațiale în trei coordonate: concentrațiile a două componente situate într-un plan orizontal (planul concentrațiilor) și temperatura situată pe o axă verticală.

Planul concentrațiilor reprezintă 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.

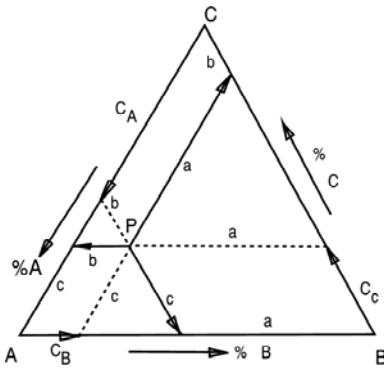


Figura 7.42. Determinarea compoziției unui aliaj ternar prin metoda paralelelor

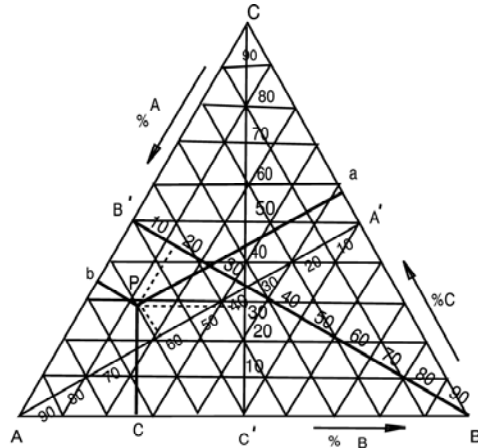


Figura 7.43. Determinarea compoziției unui aliaj ternar prin metoda perpendicularelor

Compoziția unui aliaj ternar într-un punct oarecare P, din interiorul triunghiului concentrațiilor, figura 7.42, este dată de segmentele a,b,c, determinate de paralelele duse prin punctul P la laturile triunghiului. Cantitatea de component în întreg aliajul corespunzătoare punctului P este dată de segmentele situate pe cele trei paralele opuse vârfului în care se află 100% componentul respectiv:

$$a = c_A; b = c_B; c = c_C$$

Suma segmentelor a, b, c care formează unghiuri la 120° în punctul P este egală cu suma concentrațiilor și egală cu fiecare latură a triunghiului echilateral care este împărțită în 100 diviziuni:

$$a + b + c = c_A + c_B + c_C = AB = AC = BC = 100\%$$

Astfel, concentrația componentului A (c_A) în aliajul situat în punctul P se obține pe laturile AB sau AC, ducând o paralelă prin P la latura opusă vârfului A (BC) și fiind egală cu segmentele delimitate de această paralelă pe laturile respective: $c_A = a$. În același mod pot fi aflate și concentrațiile componentelor B și C ducând paralele prin punctul P la laturile triunghiului opuse vârfurilor respective AC și AB: $c_B = b$; $c_C = c$.

Compoziția aliajului situat în punctul P mai poate fi determinată ducând perpendiculare din punctul P pe cele trei laturi ale triunghiului concentrațiilor, figura 7.43.

Lungimile acestor perpendiculare exprimă în procente concentrațiile componentelor aflate în vârfurile opuse perpendicularelor: $P_a = c_A$, $P_b = c_B$ și $P_c = c_C$. Se observă că perpendicularele P_a , P_b și P_c sunt paralele cu înălțimile triunghiului echilateral, iar suma lor este egală cu aceste înălțimi, care sunt împărțite în 100 diviziuni.

$$P_a + P_b + P_c = AA' = BB' = CC' = 100\%$$

Astfel, aliajul corespunzător punctului P din triunghiul concentrațiilor (figura 7.43) conține 59%; 12% B și 29% C.

Sistemele de aliaje ternare se clasifică după aceleași criterii ca și aliajele binare: după solubilitatea componentelor în stare lichidă și solidă, după capacitatea componentelor de a forma compuși chimici, după caracterul transformărilor secundare etc.

Întrucât diagramele sistemelor ternare au o mai mică aplicabilitate în studiul acestor aliaje se vor prezenta doar două cazuri: când componentele sunt solubile în stare lichidă și insolubile în stare solidă și când componentele sunt solubile reciproc atât în stare lichidă cât și în stare solidă.

7.5.1. Diagrame de echilibru ale sistemelor ternare de aliaje cu solubilitate în stare lichidă și insolubilitate totală a componentelor în stare solidă

În acest caz cele trei componente formează o singură soluție lichidă omogenă, iar la solidificare componentele se separă formând amestecuri mecanice de tip eutectic, binare sau ternare.

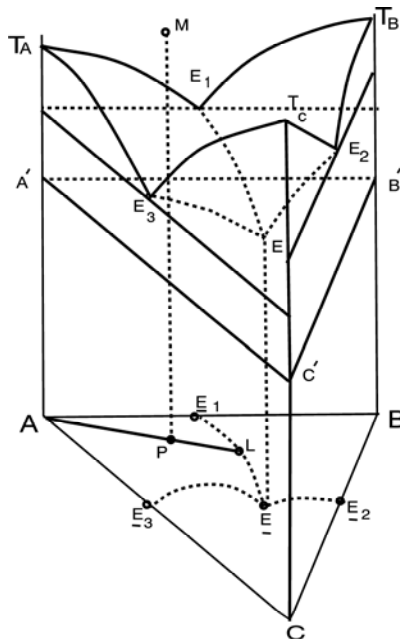


Figura 7.44. Diagrama ternară spațială a sistemului cu insolubilitate totală a componentelor în stare solidă

Diagrama de echilibru spațială a acestor sisteme de aliaje este formată din trei diagrame de echilibru a celor trei sisteme de aliaje binare cu insolubilitate totală în stare solidă construite pe suprafețele laterale ale unei prisme cu baza un triunghi echilateral, figura 7.44. O astfel de diagramă de echilibru are o suprafață profilată lichidus sprijinită pe curbele $T_A E_1$; $T_B E_2$; $T_C E_3$; EE_1 ; EE_2 ; EE_3 , deasupra căreia se află soluția lichidă omogenă și o suprafață plană orizontală, paralelă cu baza prismei triunghiulare drepte, denumită suprafață solidus $A'B'C'$ sub care se află eutectice binare E_1 , E_2 , E_3 și eutecticul ternar E . Suprafața lichidus are un punct comun cu suprafața solidus a cărei compoziție

corespunde eutecticului ternar ($\underline{E} = \underline{A} + \underline{B} + \underline{C}$), care solidifică la temperatura constantă și cea mai coborâtă.

Eutecticele binare $E_1 = A + B$; $E_2 = B + C$; $E_3 = C + A$ solidifică după curbele E_1E_2 , E_2E_3 respectiv E_3E_1 .

Componentul A va începe să se solidifice după porțiunea suprafeței lichidus $T_AE_1EE_2T_A$, componentul B se va solidifica după suprafața $T_BE_1EE_2T_B$, iar componentul C va începe să se separe după suprafața $T_CE_1EE_2T_C$.

Prin rabatarea suprafețelor laterale ale prisme cu unghiuri de 90° în planul triunghiului concentrațiilor, se obține diagrama sistemului ternar pe suprafața plană, figura 7.45.

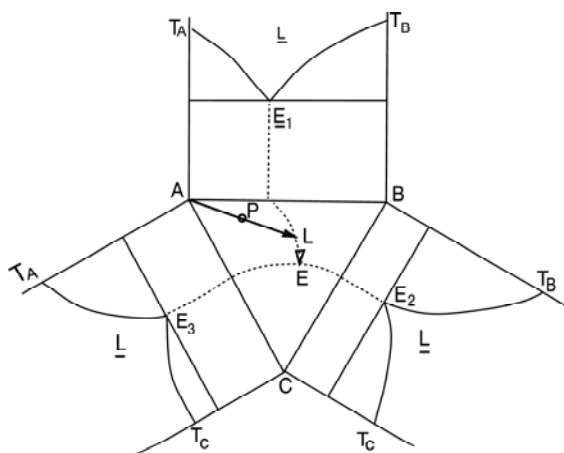


Figura 7.45. Diagramă ternară plană a sistemelor cu insolubilitate totală a componentelor în stare solidă

Proiecția diagramei de echilibru spațiale pe planul bazei figura 7.46, indică existența a șase zone, cu următorii constituenți structurali: componente pure (\underline{A} , \underline{B} , \underline{C}), amestecuri mecanice binare ($E_1 = \underline{A} + \underline{B}$, $E_2 = \underline{B} + \underline{C}$, $E_3 = \underline{C} + \underline{A}$) și amestecul mecanic ternar ($\underline{E} = \underline{A} + \underline{B} + \underline{C}$).

Pentru a observa modul cum decurge solidificarea aliajelor ternare se consideră răcirea lentă a unui aliaj corespunzător punctului P din domeniul AE_1EA (figura 7.44) care, deasupra suprafeței lichidus în punctul M, se află în stare topită. La intersecția verticalei MP cu suprafața lichidus începe cristalizarea componentului A, iar lichidul, pe măsura răcirii se îmbogățește tot mai mult în componentele B și C după linia PL până ajunge la concentrația punctului L, când începe cristalizarea simultană a componentelor A și B, sub formă de eutectic.

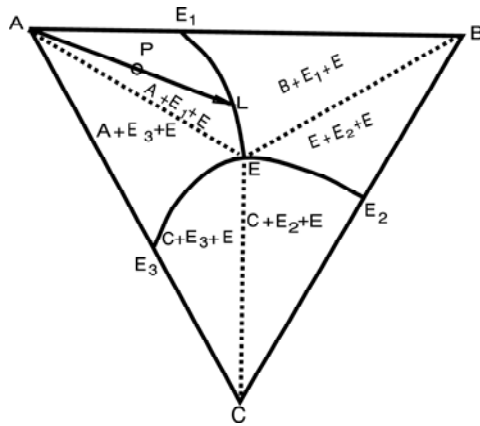


Figura 7.46. Proiecția diagramei ternare pe triunghiul concentrațiilor

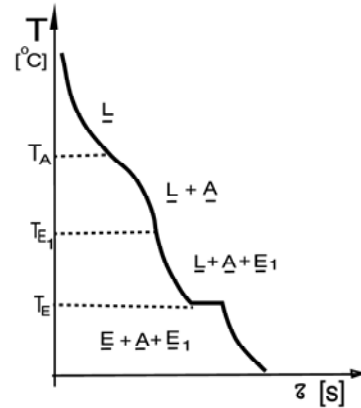


Figura 7.47. Curba de răcire a unui aliaj ternar cu insolubilitate totală a componentelor în stare solidă

Curba de răcire a acestui aliaj ternar prezintă două puncte de inflexiune corespunzătoare începutului solidificării componentului \underline{A} și eutecticului \underline{E}_1 și un palier corespunzător temperaturii de solidificare a eutecticului ternar \underline{E} , figura 7.47.

În mod similar decurge solidificarea oricărui aliaj ternar situat în oricare domeniu o triunghiului concentrații.

La sistemele de aliaje ternare, ca și la aliajele binare, se pot aplica legea fazelor și regula pârgheii.

Astfel, sistemul de aliaje ternare cu insolubilitate totală în stare solidă în domeniul situat deasupra suprafeței lichidus este trivariant: $V = 3 - 1 + 1 = 3$, în domeniul situat sub suprafața solidus sistemul este monovariant: $V = 3 - 3 + 1$, iar pentru suprafața solidus sistemul este invariant: $V = 3 - 4 + 1 = 0$.

Deci, într-un sistem de aliaje ternare cu insolubilitate totală în stare solidă numărul maxim de faze ce pot exista în echilibru este de patru (la temperatura corespunzătoare reacției eutectice faza lichidă trece în trei faze solide).

Regula pârgheii sau regula segmentelor inverse se aplică în secțiuni izoterme prin diagrama de echilibru spațială.

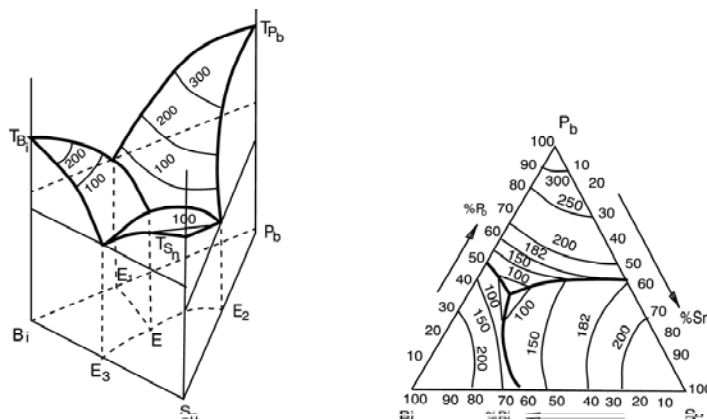


Figura 7.48. Diagrama sistemului ternar Bi-Pb-Sn

Aprecierea temperaturilor de început de solidificare a aliajelor ternare se face trasând pe

triunghiul concentrațiilor curbe izoterme în mod analog cu trasarea curbelor de nivel pe o hartă plană pentru aprecierea altitudinii terenului.

Diagrame de echilibru a sistemului de aliaje ternare Bi-Pb-Sn, cu izotermele respective în proiecție diagraamei pe triunghiul concentrațiilor este dată în figura 7.48. a, b.

Eutecticul ternar al sistemului Bi-Pb-Sn cristalizează la temperatura de 96°C și corespunde compoziției: 52,5% Bi; 32% Pb; 1,5% Sn.

Câteva secțiuni la temperaturile de 200°C, 150°C, 100°C, 96°C și 90°C sunt date în figura 7.49. a, b, c, d, e. Se observă că domeniul ocupat de lichid (L) scade continuu până dispare la 96°C. Aliajul corespunzător punctului P, inițial se află în stare topită, figura 7.49.a, apoi începe să se solidifice, astfel că sub 96°C se află în stare solidă, figura 7.49.a.

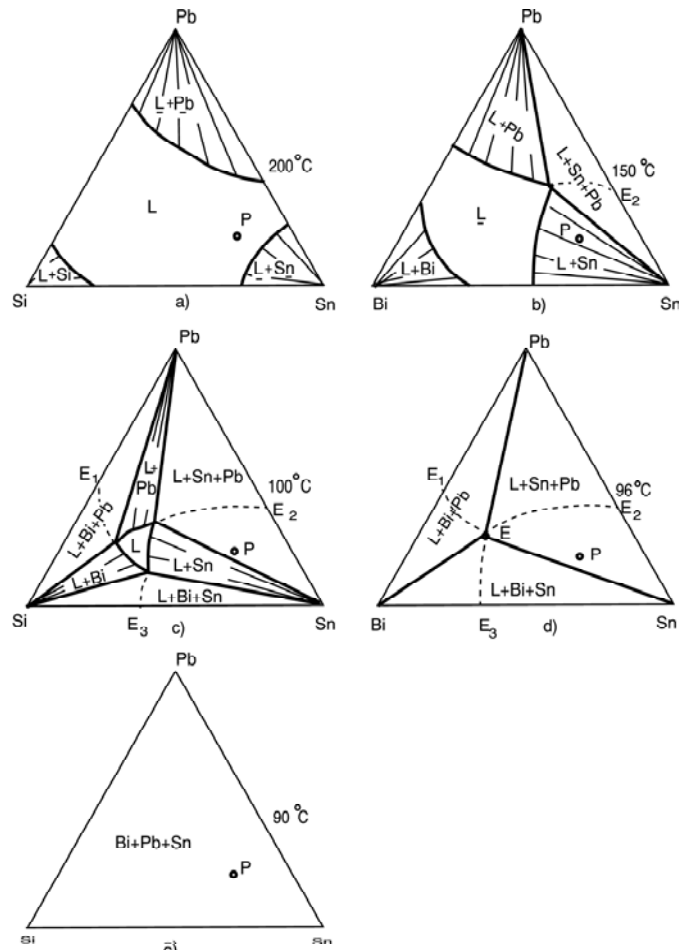


Figura 7.49. Secțiuni izoterme prin diagrama sistemului ternar Bi-Pb-Sn

7.5.2. Diagrame de echilibru ale sistemelor de aliaje ternare cu solubilitatea totală a componentelor în stare lichidă și în stare solidă

Sistemele de aliaje ternare ale căror componente sunt solubile reciproc atât în stare lichidă cât și în stare solidă, prezintă o diagramă de echilibru ca cea din figura 7.50. Forma acestei diagrame de

echilibru rezultă din trei diagrame de echilibru binare aflate pe cele trei suprafețe laterale ale unei prisme triunghiulare drepte.

Suprafețele lichidus și solidus sunt suprafețe curbe spațiale convexe și concave care reprezintă locul geometric al tuturor punctelor critice de început și de sfârșit de solidificare ale aliajelor sistemului.

Deasupra suprafeței lichidus și sub suprafața solidus, sistemul având o singură fază (lichidă sau solidă) este trivariant: $V = 3 - 1 + 1 = 3$, iar în intervalul de solidificare unde lichidul coexistă cu soluția solidă, sistemul este bivariant: $V = 3 - 2 + 1 = 2$.

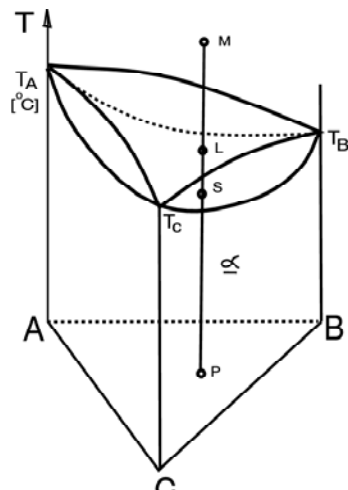


Figura 7.50. Diagrama spațială a sistemului ternar cu solubilitate totală a componentelor

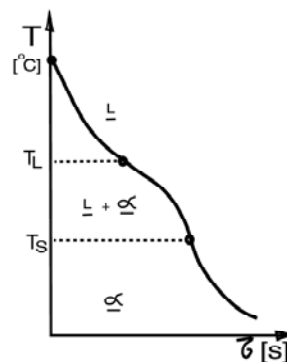


Figura 7.51. Curba de răcire a unui aliaj ternar cu solubilitate totală a componentelor

Urmărind solidificarea unui aliaj ternar corespunzător punctului P, figura 7.50, care în punctul M se află în stare lichidă, se observă că la intersecția verticalei MP cu suprafața convexă lichidus (punctul L) apare primul cristal de soluție solidă ternară α , care continuă să se solidifice până în punctul S, de intersecție a verticalei MP cu suprafața concavă solidus, când ultima cantitate de lichid solidifică sub formă de soluție solidă α . Curba de răcire a unui astfel de aliaj ternar este dată în figura 7.51 și are două puncte de inflexiune corespunzătoare începutului și sfârșitului solidificării soluției solide. Pentru aprecierea temperaturilor de început și sfârșit de solidificare a acestor aliaje ternare se proiectează pe triunghiul concentrațiilor izoterme aparținând suprafeței lichidus și solidus separat, care reprezintă curbele de intersecție ale unei familii de plane orizontale (paralele cu planul bazei prisme) cu suprafețele lichidus respectiv solidus.

Prin rabatarea suprafețelor laterale ale prisme triunghiulare drepte cu unghiuri de 90° se obține diagrama de echilibru a sistemelor de aliaje ternare reprezentată într-un plan, figura 7.52.

Pentru ușurarea interpretării diagramelor spațiale a sistemelor de aliaje ternare, uneori se folosesc secțiuni verticale perpendiculare pe triunghiul concentrațiilor, numite diagrame pseudobinare. Dacă planul secțiunii verticale este paralel cu o față laterală a prisme ($P \parallel T_B B C T_C$), figura 7.53.a,b, se obține o secțiune izocomponentă, aliajele din această secțiune au conținutul în A constant.

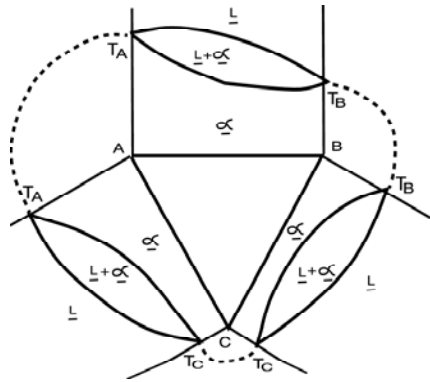


Figura 7.52. Diagrama plană a sistemului ternar cu solubilitate totală a componentelor în stare solidă

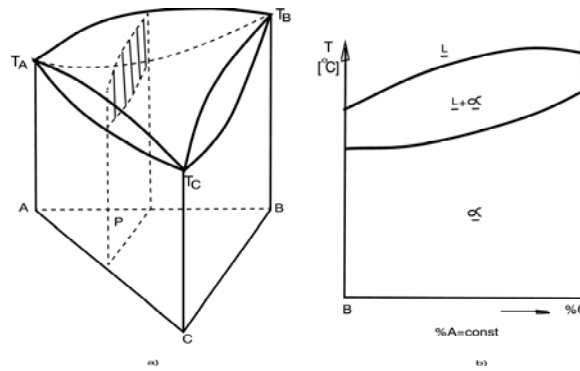


Figura 7.53. Diagramă izocomponentă (secțiune verticală)

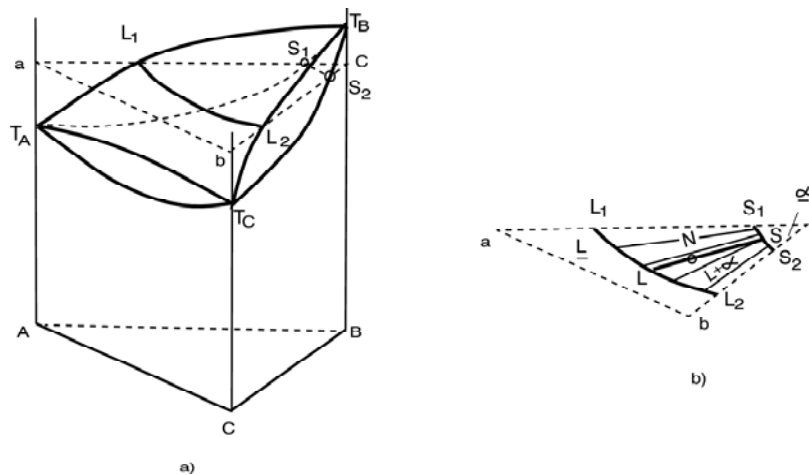


Figura 7.54. Secțiune izotermă printr-o diagramă ternară spațială

Aplicarea regulii pârgheii acestor sisteme de aliaje ternare se face numai în secțiuni izoterme (a, b, c), figura 7.54.a, b.

În planul $L_1L_2S_2S_1$ cantitățile de faze lichidă și solidă existente în punctul N se determină aplicând regula segmentelor inverse similar ca la aliajele binare:

$$Q_L = \frac{NS}{LS} \cdot 100\% \text{ și } Q_\alpha = \frac{LN}{LS} \cdot 100\% \quad (7.10)$$

În diagramele de echilibru ale sistemelor de aliaje ternare cu solubilitate totală în stare solidă, curbele după care variază compoziția fazelor lichidă și solidă în intervalul de solidificare sunt curbe

spațiale ce nu pot fi determinate decât pe cale experimentală. Un asemenea sistem de aliaje este format între componentele Mn-Cu-Ni.

Cercetarea sistemelor de aliaje ternare este puțin avansată din cauza dificultății interpretării diagramelor de echilibru spațiale, de aceea sistemele de aliaje ternare, cuaternare și în general polinare se studiază folosind diagrame de echilibru binare, între două din cele mai importante componente ce se află în cantități mai mari, iar restul componentelor cercetându-se sub aspectul influenței lor asupra formei diagramei, constituenților structurali și asupra proprietăților aliajelor.

7.6. Stări în afară de echilibru ale sistemelor de aliaje metalice

Solidificarea aliajelor metalice cu viteză mică de răcire, determină formarea în domeniul solid a unor faze ce satisfac legea fazelor și care corespund stării de echilibru stabil termodinamic. Aceste stări rămân stabile un timp nelimitat dacă factorii fizici de echilibru nu se modifică.

Dacă viteza de răcire nu este suficient de mică ca să permită terminarea tuturor transformărilor posibile, se obțin stări care nu mai corespund diagramelor de echilibru iar fazele ce se formează nu mai satisfac legea fazelor. Aceste stări au o stabilitate scăzută și se numesc stări în afară de echilibru sau stări metastabile, ele tinzând să treacă spontan în timp în stări de echilibru stabil. Trecerea din stări metastabile ale sistemelor de aliaje în stări stabile are loc la temperatura ambiantă într-un timp îndelungat sau printr-o activare termică (încălzire) într-un timp mai scurt.

Viteza de trecere de la starea metastabilă la starea stabilă este o funcție exponențială de temperatură:

$$v = v_0 \cdot e^{-\frac{Q_a}{RT}} \quad (7.11)$$

unde Q_a este energia de activare, v_0 este o constantă, iar T este temperatura.

Aliajele în afară de echilibru se pot obține atât în urma transformărilor primare (solidificare) cât și în urma transformărilor secundare ce au loc în sistemele de aliaje metalice.

7.6.1. Stări în afară de echilibru obținute în urma transformărilor primare

Aceste stări se pot obține la sistemele de aliaje cu solubilitate totală și la sistemele cu solubilitate parțială fiind direct legate de fenomenul de segregare microscopică.

Dacă aliajele unui sistem binar cu solubilitate totală în stare lichidă și în stare solidă a componentelor sunt răcite cu viteză mare, la solidificare nu mai este timp să se producă omogenizarea totală a soluției solide și se obține în final o soluție solidă neomogenă care se află în stare de în afară de echilibru. Grăunții de soluție solidă neomogeni sunt bogați în centru în component greu fuzibil și bogați spre exterior în component ușor fuzibil, o astfel de neomogenitate chimică a grăunților de soluție solidă se

numește segregare dendritică.

De asemenea, cu cât viteza de răcire este mai mare cu atât mai accentuat este fenomenul de subrăcire și drept consecință curbele lichidus și solidus se deplasează spre temperaturi inferioare, figura 7.55, determinând modificarea concentrației de echilibru a fazelor lichidă și solidă, obținându-se în final cristalele de soluție solidă cu o altă concentrație decât cea corespunzătoare echilibrului stabil pentru temperatura considerată.

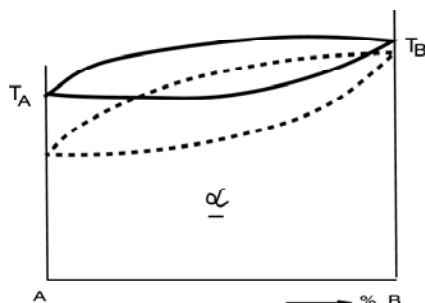


Figura 7.55. Solidificarea soluțiilor solide nelimitate în stare metastabile

Dacă aliajele unui sistem binar cu solubilitatea totală în stare lichidă și solubilitate limitată în stare solidă a componentelor sunt răcite cu viteză mare, omogenizarea soluției solide terminale nu mai are timp să se producă, ca atare grăunții de soluție solidă vor fi înveliți la exterior cu un strat de eutectic formând o stare metastabilă ce se menține până la temperatura mediului ambiant. Formarea eutecticului la exterior se datorează faptului că ultima cantitate de lichid care solidifică, are o concentrație foarte apropiată de cea a eutecticului. În plus, datorită vitezei mari de răcire liniile diagramei de echilibru se deplasează la stânga și spre temperaturi mai joase, figura 7.56, determinând ca aliajele omogene formate din soluția solidă α să devină aliaje eterogene formate în soluție solidă și eutectic.

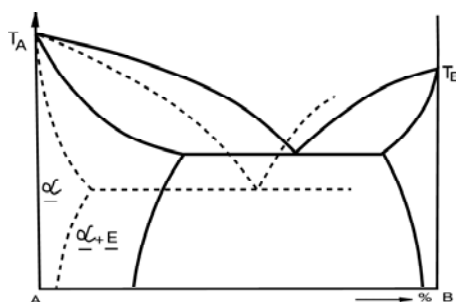


Figura 7.56. Solidificarea soluțiilor solide terminale în stare metastabilă

Starea metastabilă formată din soluție solidă și eutectic poate fi eliminată prin încălziri îndelungate la temperaturi situate sub linia solidus, când componentul greu fuzibil difuzează de la interiorul spre exteriorul grăunților, iar componentul ușor fuzibil difuzează de la exteriorul la interiorul grăunților producându-se astfel omogenizarea soluției solide.

Astfel de structuri în afară de echilibru se obțin în mod curent la aliajele Cu-Sn (bronzuri). Aliajele Cu-Sn, cu până la 14% Sn, la echilibru sunt formate din soluție solidă, însă în condiții practice de răcire aliajele cu peste 5% Sn conțin la temperatura ambiantă soluție solidă și peritectoid în afară de echilibru.

7.6.2. Stări în afară de echilibru obținute în urma transformărilor secundare

Stările în afară de echilibru se obțin cu foarte multă ușurință în sistemele de aliaje care prezintă transformări secundare datorate alotropiei sau variației solubilității componentelor în stare solide dintr-o răcire a acestora cu o viteză mărită.

Operația prin care se obțin stări în afară de echilibru în mod voit în sistemele cu transformări secundare se numește călire.

Această operație constă în încălzirea unui aliaj cu concentrația c_0 , din figura 7.57 până în domeniul soluției solide (T_M) menținere până la omogenizarea soluției solide α și răcirea ulterioară cu viteză mare, când din soluția solidă α nu mai are timp să se separe faza β secundară, obținându-se la temperatura mediului ambiant soluția solidă omogenă α în afara de echilibru. O astfel de călire se numește călire de punere în soluție. La temperatura mediului ambiant, în timp îndelungat din soluția solidă α va precipita faza secundară β caracteristică stării de echilibru. Precipitarea este accelerată dacă aliajul se încălzește la temperaturi situate sub linia de variație a solubilității. Deoarece aliajul în urma precipitării fazei secundare se durifică, operația se numește durificare prin precipitare sau îmbătrânire naturală (la temperatura ambiantă) sau artificială (realizată prin încălzire).

Obținerea stărilor în afară de echilibru în sistemele cu transformări secundare este o pârghie importantă de modificare a proprietăților fizico-mecanice și tehnologice ale aliajelor metalice. Unul și același aliaj metalic în diverse stări stabile și metastabile posedă caracteristici foarte diferite.

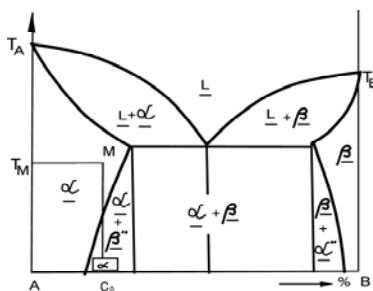


Figura 7.57. Călire de punere în soluție într-un sistem de aliaje cu transformări secundare

Stările în afara de echilibru și transformările secundare care le produc stau la baza tratamentelor termice, tratamente de largă utilitate tehnică.

7.7. Diagrama de echilibru a sistemului de aliaje fier-carbon (Fe-C)

Din toate aliajele feroase cea mai mare importanță pentru tehnică o prezintă aliajele formate între fier și carbon, cunoscute sub denumirea de oțeluri și fonte.

Diagrama de echilibru completă a sistemului de aliaje Fe-C este dată în figura 7.58. Întrucât carbonul sub forma sa alotropică de grafit, nu se lichefiază ci sublimază, se impune prezentarea

diagramei de echilibru Fe-C ce cuprinde și fazele în stare de agregare gazoasă. Se observă că diagrama de echilibru Fe-C nu are o precizie bine determinată pentru concentrații mari de carbon, din cauza cercetărilor reduse în acest domeniu.

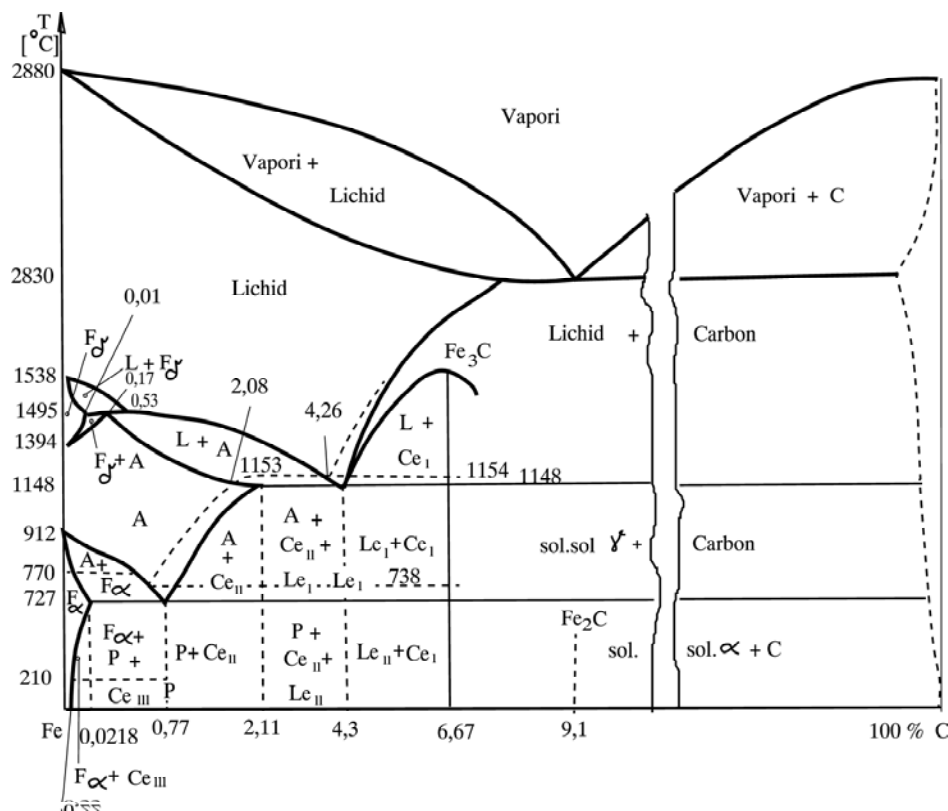


Figura 7.58. Diagrama de echilibru a sistemului de aliaje Fe-C

Diagrama de echilibru Fe-C în domeniul lichid și solid pentru concentrații reduse de carbon, este o diagramă de echilibru complexă formată din 4 diagrame de echilibru binare simple: o diagramă cu peritectic, o diagramă cu eutectic, o diagramă cu descompunerea totală a soluției solide și o diagramă cu descompunerea parțială a soluției solide.

Deoarece importanța pentru tehnică nu prezintă decât aliajele ce conțin până la 6,67% C, în continuare se vor prezenta doar transformările, constituenții și fazele din acest domeniu (0 - 6,67 % C) al diagramei de echilibru.

7.7.1. Faze și constituenți în sistemele de aliaje Fe-C

Între fier și carbon, până la concentrația de 6,67 % C, se formează două sisteme: un sistem metastabil care se obține la răcire cu viteza moderată, când din lichid se formează compusul chimic Fe_3C , motiv pentru care acest sistem se mai numește sistem Fe- Fe_3C și un sistem stabil, când din lichid la răcire cu viteză foarte mică se separă carbonul în stare alotropică de grafit, motiv pentru care acest sistem se numește sistemul stabil Fe-C_{grafit}. Deci carbonul solubil în fierul lichid, la solidificare sau după

solidificare, se separă fie sub formă de carbură de fier sau de carbon grafit, în funcție de viteza de răcire și de compoziția chimică.

În sistemul metastabil Fe-C se formează patru faze: soluția lichidă, ferita, austenita, și cementita și doi constituenți bifazici de tip amestec mecanic, ledeburita (eutectic) și perlita (eutectoid).

Soluția lichidă (\underline{L}) este formată din amestecul intim al atomilor de fier lichid și carbon. Există în domeniul monofazic peste linia lichidus și în domeniul bifazic între linia lichidus și linia solidus, pe lângă ferită, austenită, cementită sau carbon liber.

- Ferita, (ferita alfa \underline{F}_α și ferita delta \underline{F}_δ) reprezintă o soluție solidă de interstiție a carbonului dizolvat în fier cristalizat în sistem cubic cu volum centrat.

Ferita poate să existe la temperaturi mai mari de 1394°C când este cunoscută sub denumirea de ferita delta, care este nemagnetică și care poate dizolva maximum 0,09% C la temperatura de 1394°C și poate exista la temperaturi mai mici de 912°C când este cunoscută sub denumirea de ferită alfa, care este magnetică sub temperaturi de 770°C (punctul Curie al fierului) și care dizolvă maximum 0,0218%C la temperatura de 727°C. Cele două ferite reprezintă una și aceeași fază, deosebindu-se între ele doar prin parametrul rețelei (mai mare la ferita delta). Ferita delta se obține direct din soluția lichidă, iar ferita alfa se obține prin transformarea alotropică a fierului gama. Ferita se poate găsi în aliajele Fe-C în stare liberă sau pe lângă alte faze.

Ferita alfa dizolvă la temperatura mediului ambiant o cantitate foarte mică de carbon, maximum 0,002 C. Proprietățile feritei sunt foarte apropiate de cele ale fierului pur ($R=30 \text{ daN/mm}^2$, $KCU=20 \text{ daJ/cm}^2$, $HB = 80 \text{ daN/mm}^2$, $A = 40\%$ și $z = 70 \%$). La microscopul optic, ferita, în urma atacului cu nital, apare de culoare albă sub formă de câmp poliedric sau în rețea.

- Cementita (\underline{C}_e) reprezintă compusul chimic format între fier și carbon ce corespunde formulei Fe_3C care conține 6,67% C și 93,33% Fe. În funcție de locul de formare, cementita poate fi cementită primară (\underline{C}_{eI}) ce se formează din lichid, cementită secundară (\underline{C}_{eII}) ce se formează din austenită după linia de micșorare a solubilității carbonului în fier gama de la 2,11%C (1147°C) la 0,77% C (723°C) și cementită terțiară (\underline{C}_{eIII}) care se separă din ferita alfa după linia de scădere a solubilității carbonului în fier alfa de la 0,02 %C (727°C) la 0,002% C (20°C) toate cele trei tipuri de cementită au aceeași rețea cristalină, ortorombică, aceeași formulă chimică Fe_3C , deosebindu-se doar prin gradul de dispersie: \underline{C}_{eI} fiind cea mai grosolană, iar cementita terțiară \underline{C}_{eIII} fiind cea mai fină.

La temperatura de 210°C (punctul Curie al cementitei) cementita devine magnetică la răcire. Cementita se află în aliajele Fe-C fie în stare liberă fie pe lângă alte faze în amestecuri mecanice, doar la concentrația de 6,67% C ocupă tot domeniul, de 100 % \underline{C}_e (curba lichidus prezintă din punct de maximum pentru această compoziție).

Cementita este faza cea mai dură și fragilă din aliajele Fe-C, $HB 800 \text{ daN/mm}$. La microscop, cementita apare de culoare albă (atac cu nital) sau albastră (atac cu picrat de natriu) sub formă de câmp sau rețea fină.

▪ Austenita (A), este o soluție solidă a carbonului dizolvat în fier gama cristalizat în sistem cubic cu fețe centrate. Poate lua naștere din soluția lichidă după linia lichidus, din reacție peritectică după izoterma de 1493°C, când lichidul reacționează cu ferita obținându-se austenita (peritectic soluție solidă) rămânând în surplus ferită sau lichid și poate lua naștere din transformarea alotropică a feritei delta (alfa) în austenită în domeniul de temperaturi de 1493°C și 1400°C. Austenita poate exista în domenii monofazice sau bifazice pe lângă alte faze: lichid, ferită, cementită. Austenita fiind cristalizată în sistem c.f.c. care are foarte multe plane de alunecare, este cea mai plastică fază din aliajele Fe-C. Ea poate dizolva maximum 2,06 % C la temperatura de 1148°C. În oțelurile carbon și în fontele obișnuite austenita în echilibru nu poate exista decât la temperaturi mai mari de 723°C. În aliajele Fe-C aliate cu Ni, Mn, Co, Pt etc. austenita poate exista în echilibru chiar la temperatura mediului ambiant. La microscopul vacueterm, austenita apare sub formă de grăunți poliedrici.

▪ Perlita (P), este un amestec mecanic bifazic format din descompunerea totală a austenitei la temperatura de 727 °C în ferită alfa și cementită ($\underline{A} \rightarrow \underline{F}_\alpha + \underline{C}_{eII}$). Perlita se afla în echilibru numai sub temperatura de 727°C, aliajele Fe-C cu 0,77% carbon conțin 100% perlită. Proprietățile perlitei au valori intermediare între cele ale feritei și cementitei: HB = 205 daN/mm², R = 85 daN/mm², KCU = 3 – 6 daJ/cm², A = 15%.

Perlita conține 88,2% ferită și 11,8% cementită. La microscop, în urma atacului cu nital apare sub forma unor insule întunecate iar la puteri de mărire peste 300:1 se poate distinge aspectul lamelar sau globular al perlitei.

▪ Ledeburita (Le), reprezintă eutecticul aliajelor Fe-Fe₃-C metastabile. În funcție de temperatura la care se formează poate fi:

- ledeburita primară (Le_I) care este un amestec mecanic bifazic format prin descompunerea soluției lichide la temperatura constantă de 1147°C în austenită și cementită primară ($\underline{L} \rightarrow \underline{A} + \underline{C}_{eI} = \underline{Le}_I$);

- ledeburita secundară (Le_{II}) care este un amestec mecanic format la temperatura constantă de 723°C prin descompunerea austenitei din ledeburita primară în ferită și cementită secundară. Deci, ledeburita secundară este formată din perlită și cementită primară sau din ferită și cementită. Aliajele Fe-C cu 4,3% C conțin 100 % ledeburită. Ledeburita, provenind dintr-o transformare primară prezintă o structură mai grosolană decât eutectoidul (perlita). Ledeburita este un constituent dur și fragil cu bune proprietăți de turnare.

În sistemul de aliaje Fe-C_{grafit} (stabil) în domeniul fontelor (peste 2,06 % C) apar doi constituenți noi: carbonul grafit și eutecticul cu grafit.

▪ Grafitul, este o stare alotropică a carbonului cristalizat în sistem hexagonal. Grafitul nu se lichefiază, el sublimază la temperatura de 3870°C. Atomul de carbon grafit posedă patru electroni de valență: trei care participă la legătura covalentă cu alți atomi în plan și un electron care intră în gazul electronic ce participă astfel la legătura de tip metalic dintre straturile de atomi. Grafitul se află în aliajele Fe-C cu peste 2,06 % C sub liniile lichidus și solidus (punctate), existând în echilibru pe lângă

alte faze: lichid, austenită sau ferită. Proprietățile fizico-mecanice ale grafitului sunt foarte scăzute: conductibilitate electrică și termică mică, luciu metalic slab, rezistență mecanică nulă, plasticitate scăzută și duritate foarte mică.

▪ Eutecticul cu grafit este format din austenită și carbon grafit și ia naștere fie din soluția lichidă fie din descompunerea cementitei sub temperatura de 1154°C în austenită și carbon grafit sau sub temperatura de 738°C în ferită și carbon grafit. Formarea grafitului este favorizată de o viteză mică de răcire, de prezența unor cantități mari de carbon și siliciu în aliajele Fe-C și este defavorizată de o viteză mare de răcire sau de prezența unor cantități mari de mangan și sulf.

Eutecticul cu grafit este fragil, însă prezintă proprietăți bune de turnare. La concentrația de 4,26% C în aliajele Fe-C (sistem stabil) există 100% eutectic cu grafit.

La răcire cu viteză relativ scăzută austenita se transformă la temperaturi sub 727°C în perlită. La răcirii cu viteză mai mare (grade mai mari de subrăcire) austenita se transformă în amestecuri mecanice ferită-carburice, cunoscute sub denumirea de constituenți de tranziție: sorbită, troostită și bainită, care diferă între ele prin natura fazei carburice și prin gradul de dispersie care crește odată cu creșterea vitezei de răcire.

La grade mari de subrăcire (viteze mari de răcire) austenita se menține în stare subrăcită și apoi se transformă în martensită, care este soluția solidă suprasaturată a carbonului dizolvat în fier alfa, cristalizat în sistemul tetragonal.

Toți acești constituenți bifazici (sorbita, troostita, bainită) sau monofazici (martensita) sunt stări în afară de echilibru (metastabile).

7.7.2. Tipuri de transformări în diagrama de echilibru Fe-C

În domeniul aliajelor Fe-C tehnice (sub 6,67% C) și sub temperatura de 1538°C au loc două tipuri de transformări: primare (peritectică și eutectică) și în stare solidă (descompunere totală a soluției solide, austenită și descompunerea parțială a soluției solide, ferită).

Transformarea peritectică este o transformare primară invariantă ce se produce pe izoterma de 1495°C când în urma reacției dintre lichid și ferita delta ia naștere austenita.

Transformarea eutectică este o transformare primară invariantă, ce are loc pe izoterma de 1498°C când soluția lichidă se descompune într-un amestec mecanic de austenită și cementită denumit ledeburită primară. Transformarea eutectoidă constă în descompunerea totală a austenitei la temperatură constantă de 727°C într-un amestec mecanic de ferită și cementită denumit perlită.

Transformările peritectică, eutectică și eutectoidă sunt transformări invariante: $V = 2 - 3 + 1 = 0$.

Descompunerea parțială a feritei în ferită săracă în carbon și cementită terțiară are loc pe linia de variație a solubilității carbonului în fier de la 0,02% C (723°C) la 0,006% C (20°C).

În aliajele Fe-C se mai produc două transformări magnetice: la $769^{\circ}\text{C} = A_2$ – punctul curie al feritei și la $210^{\circ}\text{C} = A_0$ – punctul Curie al cementitei.

Transformările în aliajele Fe-C sunt influențate de concentrația aliajelor în carbon. Astfel, pe măsură ce concentrația în carbon crește, punctele critice (transformări alotropice) ale fierului se deplasează în sus (A_4 de la 1400°C urcă până la 1493°C) sau în jos (A_3 de la 910°C coboară până la 723°C) și apare de la $0,02\%$ C un nou punct critic $A_1 = 723^\circ\text{C}$, care indică transformarea eutectoidă.

Concentrația de $2,06\%$ C împarte aliajele Fe-C în oțeluri ($0 - 2,06\%$ C) și în fonte ($2,06 - 6,67\%$ C).

Oțelurile situate la stânga concentrației de $0,81\%$ C se numesc hipoeutectoide, oțelurile cu $0,81\%$ C se numesc oțeluri eutectoide și oțelurile situate la dreapta concentrației de $0,81\%$ C se numesc oțeluri hipereutectoide.

Similar se clasifică și fontele: hipoeutectice ($2,06 - 4,3\%$ C) eutectice ($4,3\%$ C) și hipereutectice ($4,3 - 6,67\%$ C).

CAPITOLUL 8. SOLIDIFICAREA ALIAJELOR METALICE

Mecanismul solidificării aliajelor metalice se deosebește net de cel al solidificării metalelor pure: în timp ce la solidificarea metalelor pure compoziția rămâne constantă, la solidificarea aliajelor are loc o modificare continuă a compoziției. Caracteristic solidificării aliajelor este faptul că solidul care cristalizează are o compoziție chimică diferită de cea a lichidului din care se formează. Acest lucru determină ca solidificarea aliajelor să fie însoțită pe lângă subrăcirea termică, care constă în scăderea temperaturii de transformare cauzate de viteze mai mari de răcire și de subrăcire constituțională, care constă în scăderea temperaturii de transformare cauzată de modificarea compoziției chimice. Subrăcirea constituțională se poate defini ca fiind subrăcirea produsă prin modificări de temperatură combinate cu modificări de compoziție chimică.

Pentru a pune în evidență subrăcirea constituțională se consideră un aliaj care solidifică monodimensional (de la stânga la dreapta) și se definește coeficientul de distribuție al atomilor de dizolvat (coeficient de raportare) K_0 , ca fiind egal cu raportul dintre concentrația dizolvatului în solid C_1 și concentrația dizolvatului în lichid C_0 :

$$K_0 = \frac{C_1}{C_0} = \frac{C_S}{C_L} \quad (8.1)$$

În funcție de valoarea coeficientului de raportare, liniile lichidus și solidus pot să urce, pe măsura creșterii concentrației dizolvatului în dizolvant, când $K_0 > 1$ sau pot să coboare, când $K_0 < 1$, figura 8.1.a,b.

Solidificarea aliajului cu concentrația C_0 din figura 8.2 începe la temperatura T_1 , la intersecția cu linia lichidus, prin apariția unei interfețe lichid-solid, primul cristal de solid format are concentrația $C_1 = K_0 C_0$, deci conține mai puțin component B decât lichidul din care s-a format, care are concentrația C_0 , ca atare lichidul care urmează să solidifice va fi mai bogat în component B și mai sărac în component A decât lichidul inițial.

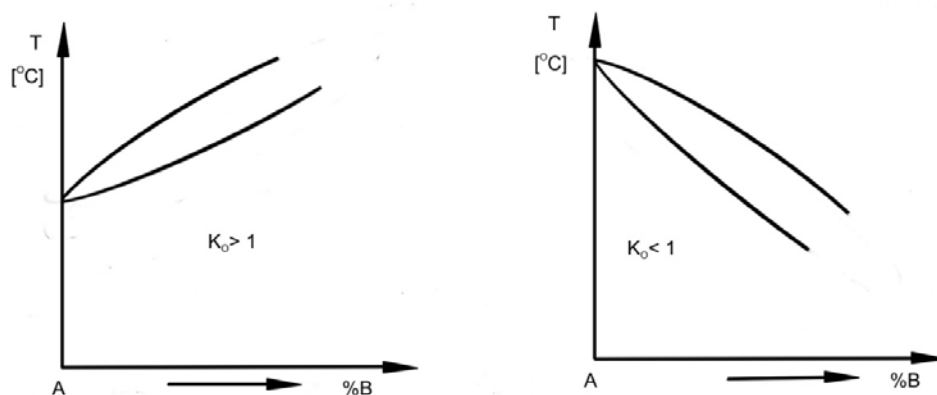


Figura 8.1. Variația liniilor lichidus și solidus cu concentrația dizolvatului

Modificarea compoziției lichidului din vecinătatea interfeței se accentuează pe măsura creșterii

acestei interfețe. Concomitent cu modificarea concentrației lichidului are loc și modificarea concentrației solidului ce se formează. În punctul 2, lichidul are concentrația C_3 , iar solidul format are concentrația C_2 (date de regula orizontalei) ca atare solidificarea în acest punct se va produce la o temperatură mai mică $T_2 < T_1$. Concentrația maximă C_4 a atomilor de component B din lichidul vecin interfeței care crește, are loc la o scădere a temperaturii $T_3 < T_2$, când solidul care se formează are concentrația C_0 egală cu concentrația medie a aliajului și când sistemul ajunge într-o stare staționară corespunzătoare echilibrului.

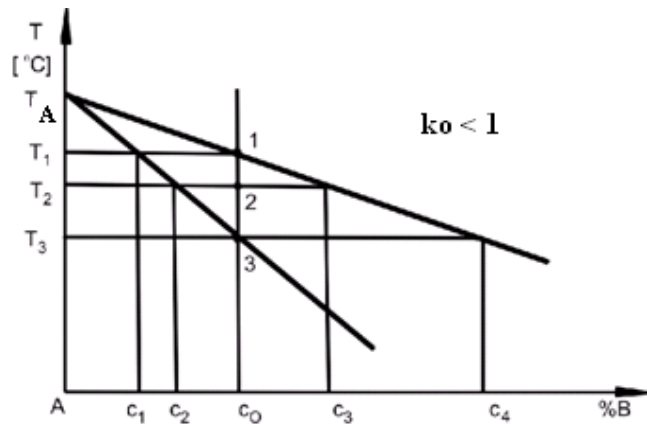


Figura 8.2. Subrăcirea constituțională

Modul cum variază concentrația dizolvatului B în lichid și solid odată cu creșterea distanței x de la interfața solid-lichid spre lichid este dat în figura 8.3.a,b: când $K_0 < 1$, după un timp de la atingerea stării staționare, concentrația lui B crește în solid și scade în lichid, figura 8.3.a, iar când $K_0 > 1$ concentrația lui B scade în solid și crește în lichid, figura 8.3.b.

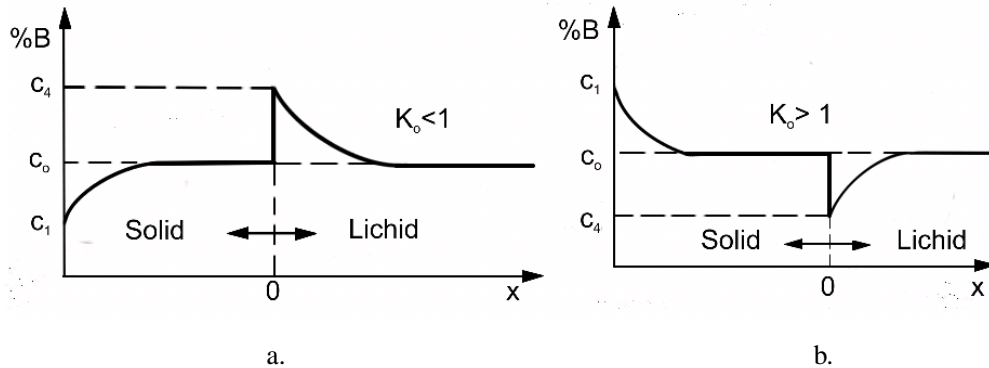


Figura 8.3. Variația concentrației dizolvatului în lichidul din fața interfeței solid-lichid

La solidificarea în condiții de echilibru are loc o deplasare continuă a atomilor componentelor A și B. Atomii componentului B sunt împinși continuu de la interfața solid-lichid spre lichid. Deplasarea atomilor de dizolvat depinde de coeficientul de difuzie D și de viteza cu care înaintează interfața solid-lichid R . Fluxul de atomi care difuzează în unitatea de volum și unitatea de timp fiind $D\left(\frac{\delta^2 C}{\delta x^2}\right)$, iar fluxul

de atomi care părăsește același volum datorită solidificării fiind $R\left(\frac{\delta C}{\delta x}\right)$, se poate scrie ecuația distribuției atomilor corespunzătoare stării staționare:

$$D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} + R \frac{\delta C}{\delta x} = 0 \quad (8.2)$$

unde C este concentrația dizolvatului și x este distanța de la interfață spre lichid. Soluția ecuației (8.2) este:

$$C_L = C_0 \left(1 + \frac{1-K_0}{K_0} e^{-\frac{R}{D}x}\right) \quad (8.3)$$

Temperatura de început de solidificare teoretică a lichidului de compoziție C_L este:

$$T_S = T_A - mC_L \quad (8.4)$$

unde T_A este temperatura de solidificare a solventului.

Substituind relația (8.3) în relația (8.4) se obține temperatura teoretică de început de solidificare pentru lichidul din fața interfeței solid-lichid a cărei concentrație variază continuu conform curbelor din figura 8.3. Temperatura T_i la care solidifică lichidul de compoziție $\frac{C_0}{K_0}$, vecin interfeței solid-lichid, la un moment dat este:

$$T_i = T_A - m \frac{C_0}{K_0} \quad (8.5)$$

Continuând raționamentul mai departe, rezultă că temperatura reală de solidificare într-un punct x din lichid este:

$$T_r = T_i + \frac{dT}{dx} \cdot x \quad (8.6)$$

unde $\frac{dT}{dx}$ este gradientul de temperatură în lichid.

Modul de variație a concentrației lichidului C_L din fața interfeței și a temperaturilor teoretice și reale de solidificare T_S și T_r la distanța x de la interfața solid-lichid este dat în figura 8.4. Rezultă că pentru orice distanță x , lichidul se află la o temperatură T_r mai mică decât temperatura teoretică de solidificare la echilibru T_S , adică lichidul se află în stare de subrăcire constituțională provocată de modificarea concentrației dizolvatului.

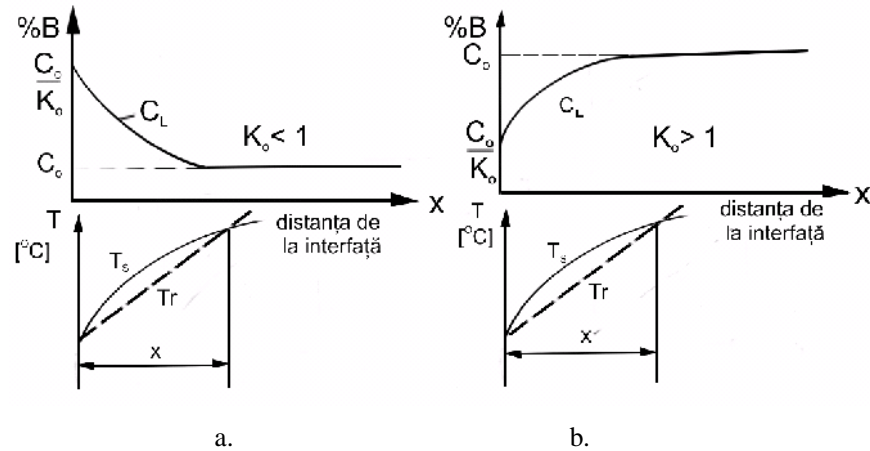


Figura 8.4. Variația temperaturilor teoretice și reale de solidificare cu distanța de la interfața solid-lichid

Forma cristalelor obținute în urma solidificării aliajelor metalice depinde de valoarea subrăcirii constituționale și de grosimea stratului de lichid subrăcit din fața interfeței solid-lichid.

Astfel, când subrăcirea constituțională este mare, iar grosimea stratului de lichid subrăcit x este mare, aliajele cristalizează sub formă dendritică. Când grosimea stratului de lichid subrăcit este mică, iar subrăcirea constituțională este mare se obține în urma solidificării o structură celulară, iar când subrăcirea constituțională are valori mici se obțin cristale alungite neregulate.

8.1. Solidificarea lingourilor

Lingourile sunt blocuri mari de material metalic de 6 până la 120 tone (oțeluri, fonte etc.) obținute direct prin turnare în forme metalice denumite lingotiere.

Lingourile formează materia primă din care se obțin prin laminare sau forjare semifabricate (șagle, platine, brame și blumuri) destinate fabricării de piese și organe de mașini prin deformare plastică.

Solidificarea cantităților mari de materiale metalice are loc în mod diferit față de solidificarea cantităților mici de materiale metalice.

La solidificarea cantităților mici de material metalic, datorită uniformității condițiilor în care are loc răcirea (aceeași viteză de răcire și același grad de subrăcire) în orice punct al lor, se obțin structuri uniforme cu grăunți echiaxiali, figura 8.5.

La solidificarea cantităților mari de material metalic, cum este cazul lingourilor, condițiile de solidificare diferă de la exterior spre interiorul acestora formându-se zone de cristalizare primară diferite, figura 8.6. Astfel, la exteriorul lingourilor, unde lichidul vine în contact direct cu pereții reci ai lingotierei și unde există asperități și particule străine (praf, zgură), ce constituie germeni străini de cristalizare, viteza de cristalizare este foarte mare, gradul de subrăcire mare și viteza de germinare foarte mare – toate acestea determinând formarea unui strat subțire cu grăunți mici echiaxiali orientați la întâmplare. Această zonă modifică condițiile de răcire ale straturilor interioare de material metalic. După prima zonă urmează o zonă formată din cristalite mari columnare – alungite pe direcția gradientului de temperatură, adică

perpendicular pe pereții lingotierei. Această a doua zonă se numește zonă de transcristalizare; ea influențează puternic rezistența lingoului. Locul de întâlnire al cristalelor columnare (pe diagonala secțiunii transversale A-A) formează zone de minimă rezistență.

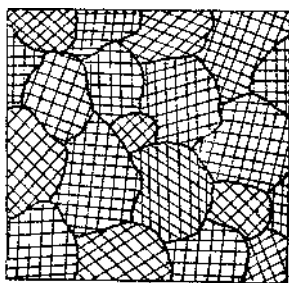


Figura 8.5. Structura după solidificarea unei cantități mici de material metalic

Pentru a elimina zonele de minimă rezistență, muchiile lingotierei se rotunjesc.

Formarea cristalelor columnare este rezultatul unei subrăcirii mai mici, când viteza de creștere a cristalelor este maximă, iar viteza de germinare este medie. Cristalele din aceasta zonă nu pot să crească decât spre interiorul lingoului, deoarece spre exterior se află deja material solidificat iar în sus și în jos cristalele vor crește puțin datorită incomodării reciproce în dezvoltarea lor.

În centrul lingoului, unde viteza de răcire este foarte mică (pierderile de căldură în exterior sunt scăzute), atât viteza de germinare cât și viteza de creștere a cristalelor sunt mici deci li se va permite puținilor germeni să se dezvolte mult și se obțin grăunți mari, echiaxiali, neorientați.

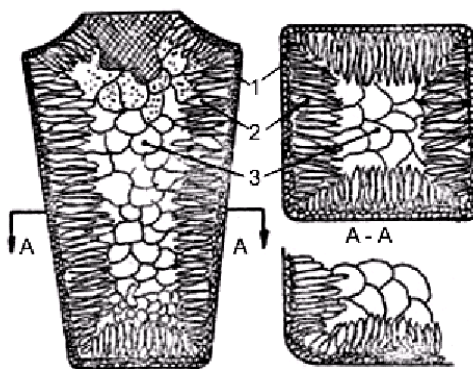


Figura 8.6. Structura lingoului

Formarea celor trei zone de solidificare ale lingourilor poate fi explicată și prin variația temperaturii teoretice T_s și reale T_r de solidificare a lichidului distanța de la perețele lingotierei.

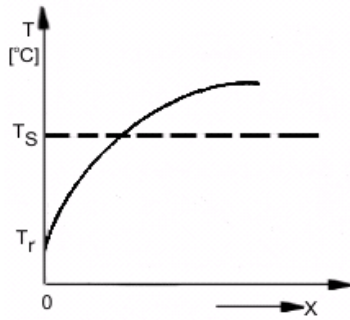


Figura 8.7. Variația temperaturii topiturii la contactul cu pereții lingotierei

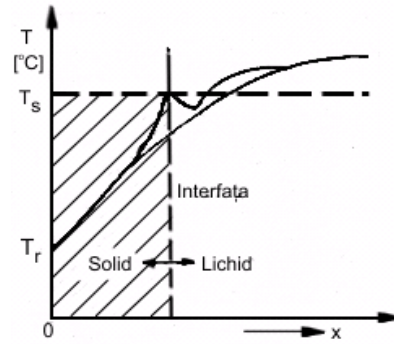


Figura 8.8. Variația temperaturii topiturii a solidificarea zonei columnare

La contactul topiturii cu perețele rece al lingotierei temperatura lichidului scade brusc, figura 8.7, creând o subrăcire ($\Delta T = T_s - T_r$) mare, care este cauza obținerii în final agrăunților mici echiaxiali. În zona cristalelor columnare temperatura topiturii a crescut mult apropiindu-se de temperatura teoretică de solidificare T_s . Când temperatura topiturii crește suplimentar, figura 8.8, datorită eliberării căldurii latente de solidificare din prima zonă solidificată, în lichidul din fața interfeței solid-lichid apare un gradient de temperatură negativ, care constituie cauza creșterii dendritice a cristalelor cu viteză mare pe direcția pierderii căldurii. Dacă materialul metalic care solidifică în lingotieră este un metal pur, lipsește subrăcirea constituțională și atunci cristalele columnare se dezvoltă până la axa centrală a lingoului fără să se formeze ultima zonă cu grăunți grosolani echiaxiali.

La solidificarea aliajelor metalice în lingotiere, subrăcirii de natură termică i se adaugă și subrăcirea constituțională, care determină o viteză de germinare și o viteză de creștere a cristalelor mici, care au ca efect formarea celei de a treia zone cu grăunți echiaxiali.

Cele trei zone cu structuri diferite ale lingourilor, pot fi explicate cu ajutorul diagramei de variație a vitezei de creștere a cristalelor (V_c) și a vitezei de germinare (n) odată cu creșterea gradului de subrăcire termică ΔT , figura 8.9. Dependența dintre structură, viteza de germinare și viteza de creștere a cristalelor este arătată prima dată de către G. Tamann.

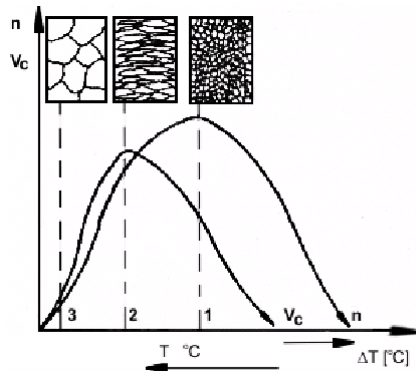


Figura 8.9. Dependența structurii de viteza de germinare (n) și viteza de creștere a cristalelor (V_c)

Structura eterogenă a lingourilor poate fi eliminată prin încălzirea acestora la temperaturi ridicate și răcirea lor cu viteză moderată în urma cărora se obțin în toată masa lingoului grăunți globulari uniformi ca mărime și neorientați.

8.1.1. Defecte de solidificare ale lingourilor

Condițiile concrete în care se produce solidificarea lingourilor duc în mod inevitabil la apariția unor defecte în masa acestora după solidificare cum ar fi: retasuri, segregatii, sufluri, zone de minimă rezistență etc.

Retasura, reprezintă un gol sub formă de pâlnie cu suprafețele interioare neregulate și oxidate, ce se formează în general în partea superioară a lingoului, ca efect al fenomenului de contracție ce însoțește solidificarea. Uneori retasura se prelungește spre interiorul lingoului când se numește retasură axială difuză care duce la rebutarea lingoului. Prevenirea acestui lucru se realizează printr-o răcire dirijată a lingoului: partea superioară a lingoului se răcește cu viteză mică, menținându-se starea lichidă în această zonă un timp mai îndelungat lucru ce permite formarea unei retasuri concentrate în partea de sus a lingoului, parte ce se îndepărtează ulterior prin tăiere.

Segregația macroscopică este fenomenul de neomogenitate chimică în diverse zone ale lingoului provocată de procesul selectiv de solidificare. Este cauzată de separarea și gruparea impurităților din zona solidificată în zona lichidă. Dacă impuritățile au o greutate specifică mai mare decât cea a lichidului cesolidifică, ele vor cădea la baza lingoului producând o segregatie după greutatea specifică, sau inferioară. Dacă greutatea lor specifică este mai mică decât a lichidului, se vor ridica dând o segregatie superioară. De asemenea, segregatia macroscopică poate fi directă când impuritățile, ușor fuzibile, trec spre centrul lingoului, și inversă când impuritățile greu fuzibile sunt prinse la exteriorul lingourilor. În general, segregatia macroscopică la lingouri se localizează spre centrul lingoului și în vecinătatea retasurii.

Suflurile, sunt goluri sferoidale ce conțin gaze (CO_2 , H_2 , N_2). Ele au drept cauză diferența de solubilitate a gazelor în materialul metalic topit și solidificat. Suflurile care se află pe suprafața exterioară a lingoului se numesc pori. Suflurile interioare care au pereții neoxidați dispar, sudându-se în timpul deformării plastice, în timp ce porii având pereți oxidați nu se sudează și constituie amorse de fisurare în timpul deformării plastice a lingourilor.

Zonele de minimă rezistență, sunt diagonalele din secțiune transversală unde se întâlnesc cristalele columnare. Acestea se elimină prin rotunjirea muchiilor lingotierei, figura 8.6.