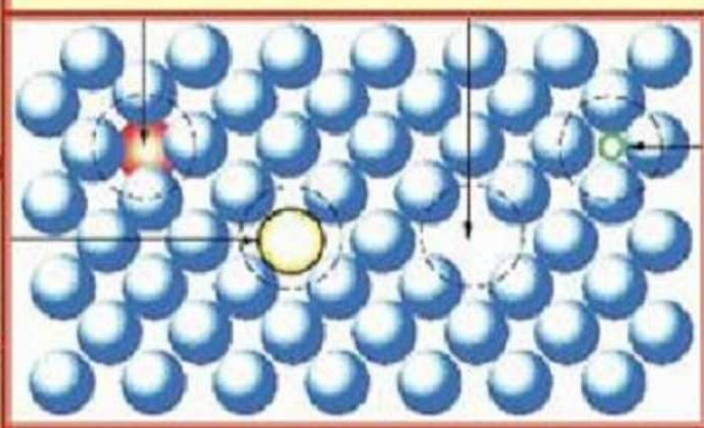


Știința și Ingineria Materialelor

VALERIA SUCIU MARCEL-VALERIU SUCIU

STUDIUL MATERIALELOR



Editura Fair Partners
2008

STUDIUL MATERIALELOR

PROCESARE COMPUTERIZATA A TEXTULUI SI IMAGINII

REFERENTI STIINTIFICI:

Prof. dr. ing. IOAN DRAGAN

Membru al Academiei de Stiinte Tehnice din Romania

Universitatea TEHNICA din Cluj-Napoca

Prof. dr. ing. RAMI SABAN

Universitatea POLITEHNICA Bucuresti

Descrierea CIP a Bibliotecii Nationale a Romaniei

SUCIU, VALERIA

Studiul Materialelor / Valeria Suci, Marcel Valeriu

Suci – Bucuresti: Fair Partners, 2007

p.; cm. – (Studiul Materialelor)

Bibliogr.

ISBN 978-973-1877-01-3

I. Suci, Marcel Valeriu

62.002.3

VALERIA SUCIU

MARCEL VALERIU SUCIU

STUDIUL MATERIALELOR

**Editura FAIR PARTNERS
Bucuresti**

STUDIUL MATERIALELOR

Editor sef:

Prof. dr. ing. RAMI SABAN
Universitatea POLITEHNICA din Bucuresti (Ro)

Editura FAIR PARTNERS
Str. Mihai Bravu, nr. 47-49, Bucuresti
Tel. 021.642.22.29; 0722.798.417
fairpartners@xnet.ro; www.fairpartners.ro

©2008 Editura FAIR PARTNERS

Toate drepturile asupra acestei editii sunt rezervate editurii FAIR PARTNERS.
Nici o parte din acest volum nu poate fi copiată, prin nici un mijloc, fara acordul
scris al editurii FAIR PARTNERS.

INTRODUCERE

Dezvoltarea economica durabila se poate realiza numai prin accelerarea reformelor in sensul consolidarii mecanismelor pietei, bazate pe raportul dintre cerere si oferta, astfel incat acestea sa devina principalul instrument de alocare a resurselor si, implicit, de reducere a rolului statului.

Analizarea rolului inginerilor in conceperea si realizarea reformelor, a strategiilor de dezvoltare ale diverselor sectoare si subsectoare economice devine extrem de importanta in aceasta etapa a dezvoltarii economico-sociale a tarii. Evolutia oricarui specialist in mediul concurential specific economiei de piata, nu se poate produce decat in conditiile acumularii si insusirii unor informatii in timpul instruirii scolare, transformate ulterior, in instrumente de valorizare profesionala. Vietuind intr-un mediu dinamic si chiar agresiv, inginerii si-au insusit cunostinte economice care le-au asigurat cererea pe piata fortei de munca in aceasta etapa de tranzitie continua pe care o strabate societatea romaneasca.

Nu au fost inasa scutiti de insusirea cunostintelor specific ingineresti, care sa faca din ei diagnosticieni ai comportamentului materialelor in tot mai multele aplicatii impuse de progresele ingineresti si stiintifice ale secolului XXI. Cunostinte condensate privind fundamentele teoretice ale stiintei materialelor, evolutia proprietatilor si domeniilor de utilizare, de la binecunoscutele si aparent banalele oteluri, pana la materiale inteligente sau biomateriale, acestea toate reprezinta continutul lucrarii de fata adresata inginerilor de profil mecanic, electrotehnic si metalurgic cu specializare economica.

Logica articulării capitolelor si subcapitolelor lucrării este data de experienta autorilor, care dintru inceputul acestei specializari au instruit generatii intregi de ingineri cu profil economic din facultatile Universitatii Politehnica Bucuresti, in domeniul stiintei materialelor.

In speranta insusirii facile si, mai ales, valorificarii cunostintelor impartasite, uram studentilor nostri 'lectura' usoara. Prin fluxul de informatii pe care il contine, lucrarea nu este exclusivista, ci se indreapta si catre studentii de profil clasic, mecanic, electric, chimic sau metalurgic si altor categorii profesionale interesate in cunoasterea si documentarea in domeniul stiintei si ingineriei materialelor.

Ianuarie 2008

Autorii

Valeria Suciu & MVSuciu

CUPRINS

Cap. 1 Consideratii privind structura materialelor	7
1.1 Introducere in materiologie	7
1.2 Metode de punere in evidenta a structurii	10
1.3 Clasificarea materialelor	23
1.4 Teoria sistemelor in alegerea si proiectarea materialelor	24
Cap. 2 Structura si organizarea solidelor	29
2.1 Principii privind organizarea atomica	29
2.2 Legatura cristalina. Forte interatomice	33
2.3 Sisteme cristaline. Notatii si relatii cristalografice	34
2.4 Alotropia si polimorfismul	38
2.5 Defecte ale retelelor cristaline	39
2.6 Starea metalica	47
Cap. 3 Aliaje si sisteme de aliaje	49
3.1 Functii termodinamice de stare a aliajelor	49
3.2 Natura fazelor in sistemele de aliaje	51
3.3 Constituenti metalografici	57
3.4 Difuzia in metale si aliaje	58
Cap. 4 Diagrame de echilibru binare, reprezentari grafice, interpretare	61
4.1 Caracterizarea starii de echilibru fazic. Legea fazelor	61
4.2 Diagrama cu solubilitate nelimitata a componentilor	63
4.3 Diagrama cu solubilitate partiala in stare solida si reactie peritectica	65
4.4 Diagrama cu solubilitate partiala in stare solida a componentilor si reactie eutectica	67
4.5 Diagrama de echilibru cu compusi cu topire congruenta	70
4.6 Diagrama cu compusi cu topire incongruenta	71
4.7 Diagrama de echilibru cu insolubilitate totala in stare lichida si solida	72
4.8 Diagrama cu solubilitate partiala in stare lichida si reactie monotectica	74
4.9 Diagrame cu transformari in stare solida	75
Cap. 5 Cristalizarea si consecintele ei practice	80
5.1 Structura topiturilor metalice	80
5.2 Cristalizarea primara. Grad de subracire	81
5.3 Termodinamica solidificarii	81
5.4 Mecanismul solidificarii	84
5.5 Solidificarea aliajelor	89
5.6 Consecintele solidificarii	92

Cap. 6 Deformarea plastica a materialelor metalice. Fluaajul si superplasticitatea	95
6.1 Concepte generale privind deformarea plastica	95
6.2 Mecanismul deformarii plastice	96
6.3 Influenta deformarii plastice asupra structurii si proprietatilor materialelor metalice	98
6.4 Influenta temperaturii asupra materialelor deformate plastic la rece. Recristalizarea	99
6.5 Fluaajul materialelor metalice	101
6.6 Superplasticitatea	102
6.7 Ruperea materialelor metalice	105
Cap. 7 Aliaje feroase. Structuri de echilibru ale otelurilor si fontelor	107
7.1 Diagrama de echilibru Fe – C	107
7.1.1 Componentii si fazele sistemului de aliaje Fe – C	107
7.1.2 Puncte si linii critice ale diagramei	110
7.1.3 Reactii zerovariante	112
7.2 Structura si proprietatile otelurilor nealiate	112
7.2.1 Elemente insotitoare si impuritati in oteluri	113
7.2.2 Formarea structurii primare si secundare a otelurilor	113
7.2.3 Clasificarea si simbolizarea otelurilor nealiate	115
7.2.4 Proprietatile otelurilor	116
7.3 Structura si proprietatile fontelor	118
7.3.1 Fontele albe	118
7.3.2 Fontele cenusii	120
7.3.3 Fonte cu grafit nodular	123
7.3.4 Fonte maleabile	123
7.4 Structura si proprietatile otelurilor aliate	125
7.4.1 Clasificarea otelurilor aliate	125
7.4.2 Natura fazelor si constituentilor din oteluri aliate	127
7.4.3 Simbolizarea otelurilor aliate	128
7.4.4 Proprietatile si domeniile de utilizare ale otelurilor aliate	128
7.4.5 Oteluri aliate de uz general	128
7.4.6 Oteluri cu destinatie precizata	129
7.4.6.1 Oteluri pentru rulmenti	129
7.4.6.2 Oteluri pentru arcuri	129
7.4.6.3 Oteluri pentru scule	130
7.4.7 Oteluri cu proprietati speciale	130
7.4.7.1 Oteluri Hadfield	131
7.4.7.2 Oteluri inoxidabile si refractare	131
Cap. 8 Aliaje dure sinterizate	133
8.1 Aliaje dure de tip I	133
8.2 Aliaje dure de tip II	133

Cap. 9 Transformari de faza ale starii solide	137
9.1 Caracterizare generala	137
9.2 Transformari omogene	138
9.3 Transformari eterogene	140
9.3.1 Transformarea eutectoida	141
9.3.1.1 Transformarea austenitei subracite la racire continua	142
9.3.1.2 Transformarea austenitei la racire cu mentinere izoterma	144
9.3.2 Transformarea martensitica	146
9.4 Comportarea materialelor metalice la tratamente termice	150
9.4.1 Clasificarea tratamentelor termice	151
9.4.2 Tehnologia tratamentelor termice	153
9.4.2.1 Tehnologia recoacerilor	153
9.4.2.2 Tehnologia calirilor	158
9.4.2.3 Tehnologia tratamentelor termomecanice	160
9.4.2.4 Tratamente termice de durificare a fontelor	161
9.4.2.5 Tratamente de calire aliaje neferoase	161
9.4.2.6 Tehnologia revenirii si imbattranirii	162
Cap. 10 Structura, caracteristicile si utilizarea aliajelor neferoase	163
10.1 Cuprul si aliajele sale industriale	163
10.1.1 Alamele	164
10.1.1.1 Alamele binare	164
10.1.1.2 Alame speciale (complexe)	167
10.1.2 Bronzurile	168
10.1.2.1 Bronzuri cu staniu	168
10.1.2.2 Bronzuri cu aluminiu	170
10.1.2.3 Bronzuri cu beriliu	171
10.1.2.4 Bronzuri cu Ti, Zr, In, Te	172
10.2 Aluminiul si aliajele sale	172
10.2.1 Aliaje de turnatorie	173
10.2.2 Aliaje deformabile	176
10.2.3 Aliaje deformabile nedurificabile	176
10.2.3.1 Aliaje Al – Mn (seria 3000)	177
10.2.3.2 Aliaje Al – Mg (seria 5000)	177
10.2.4 Aliaje deformabile durificabile	177
10.2.4.1 Aliaje Al – Mg – Si (seria 6000)	177
10.2.4.2 Aliaje Al – Cu (– Mg) (seria 2000)	178
10.2.4.3 Aliaje Al – Zn – Mg (– Cu) (seria 7000)	178
Cap. 11 Materiale plastice, proprietati, caracteristici si utilizari	179
Cap. 12 Materiale ceramice, structura, proprietati si mod de obtinere	185
12.1 Caracterizarea materialelor ceramice	185
12.2 Structura materialelor ceramice tehnice	185

12.3	Modalitati de productie a ceramicelor tehnice	187
12.4	Proprietatile materialelor ceramice	187
12.5	Grupe de materiale ceramice tehnice	189
12.6	Utilizarea materialelor ceramicelor tehnice	190
Cap. 13	Materiale metalice amorse, caracterizare, proprietati, mod de obtinere, utilizari	191
13.1	Introducere	191
13.2	Structura sticlelor metalice	192
13.3	Proprietatile sticlelor metalice si domenii de aplicatii actuale si potentiale	194
13.4	Metode de obtinere a aliajelor amorse prin racire ultrarapida	196
Cap. 14	Materiale compozite, proprietati, caracteristici, mod de obtinere . . .	203
14.1	Definire, tipuri uzuale de compozite	203
14.1.1	Cermeturile	204
14.1.2	Compozite cu fibre continue	205
14.1.3	Compozite cu fibre discontinui	206
14.1.4	Compozite ceramice	206
14.1.5	Materiale ceramice durificate superficial	206
14.2	Comportarea compozitelor	206
14.3	Controlul compozitelor	207
Cap. 15	Materiale structurale si functionale. Caracterizare, proprietati si utilizari	209
15.1	Materiale metalice structurale	209
15.2	Materiale functionale	217
Cap. 16	Materiale noi si avansate cu destinatii speciale	219
16.1	Materiale nanostructurale	219
16.2	Oteluri si superaliaje speciale	224
16.3	Materiale si sisteme magnetice cu proprietati controlate	226
16.4	Monocristalele si materialele ordonate	229
16.5	Materiale biocompatibile	230
16.6	Materiale cu proprietati mecanice speciale	233
Cap. 17	Metode de depunere a straturilor subtiri	237
17.1	Bazele fizico-chimice ale proceselor de depunere a straturilor subtiri in vid	237
17.2	Metoda evaporarii termice si condensarea in stare de vapori	238
17.3	Metoda pulverizarii termice (sputtering)	244
17.4	Metoda placarii ionice	248
Bibliografie		251

Capitolul 1

CONSIDERATII PRIVIND STRUCTURA MATERIALELOR

1.1 INTRODUCERE IN MATERIOLOGIE

Stiinta interdisciplinara care studiaza si proiecteaza materialele poarta numele de *materiologie*, prin materiale intelegandu-se acele materii prime sau semifabricate care sunt destinate obtinerii de bunuri materiale. Materialele pot fi caracterizate prin structura (modul de alcatuire din particule, organizarea interna a acestora) si prin proprietati. La temperaturi si presiuni obisnuite cele mai multe materiale se regasesc in stare solida, aceasta fiind o stare condensata a materiei. Starea condensata este caracterizata prin interactiuni atomice suficient de puternice pentru a conferi materialului un volum definit. Starea lichida este, de asemenea, o stare condensata, aceasta putand fi caracterizata prin intermediul viscozitatii. Viscozitatea reprezinta forta de frecare interna dintr-un fluid si este asemanatoare cu tensiunile de forfecare (alunecare relativa) care apar intr-un solid si care sunt produse de o anumita deplasare a acestuia.

Atat in solide cat si in lichide distanta dintre atomi este de ordinul 10^{-10} m, adica de marime egala cu norul electronic din jurul fiecarui atom. Fortele care asigura coeziunea atat in solide cat si in lichide sunt in general de natura electrica si variaza cu distanta dintre particule. Diferenta dintre cele doua stari condensate este data de miscarea de vibratie in jurul unor centre mai mult sau mai putin fixe. In solide miscarea aceasta este relativ slaba, iar centrele raman fixe situate la distante regulate formand o retea geometrica; in lichide, distanta este cu numai putin mai mare ca in solide, dar atomii executa miscarea cu energii mai mari in jurul unor centre care se misca liber, dar care raman la distante aproximativ egale unele de altele. Majoritatea materialelor se afla la temperaturi obisnuite in stare solida si trec in stare lichida cand temperatura depaseste o anumita valoare. In stare solida se prezinta multe materiale care au proprietati foarte diferite, acestea putand fi intelese pe seama aranjarii atomilor in spatiu.

Dupa distributia mutuala (vecina) a particulelor (atomi, molecule, ioni) se deosebesc trei stari structurale: starea amorfa, starea cristalina si cea mezomorfa.

Starea amorfa a materialelor corespunde distributiei dezordonate a particulelor in spatiu. Intrucat nu se pastreaza o ordine specifica in aranjamentul spatial al particulelor, se constata existenta acelorasi proprietati in orice directie ar fi acestea masurate, adica este prezenta izotropia. Nepastrandu-se o ordine specifica

in aranjamentul spatial al atomilor, ele sunt denumite materiale cu ordine la scurta distanta.

Obtinerea materialelor amorse este usoara, chiar naturala in cazul materialelor anorganice silicate (ceramice uzuale), constituite din ioni complecsi cu mobilitate foarte mica. Este dificila in cazul unor materiale metalice, la care mobilitatea ionilor obliga la raciri ale topiturilor cu viteze mai mari de 10^6 K/s; se produce o transformare de faza de tip tranzitie vitroasa. Ea este specifica sticlelor metalice ce sunt materiale "metastabile" intrucat se produc transformari in stare solida de tip relaxare structurala, devitrifiere etc. Ca modele structurale se poate considera ca solidul amorf este o asamblare de mici cristale (monocristale) material denumit cu *ordine de scurta distanta*, dar exista voci care, presupun inexistenta oricarei ordini cristaline la scara oricat de mica. Absenta cristalinitatii in conditiile existentei unor legaturi chimice identice cu cele ale materialelor cristaline (legatura metalica este prezenta si in solidele metalice cristaline si in sticlele metalice) conduce la aparitia unor caracteristici unice imprumutate de la amorse nemetalice si de la materiale metalice cristaline.

Starea cristalina corespunde distributiei ordonate si repetabile in spatiu a unor particule (ioni, atomi sau molecule). Un solid cristalin este caracterizat de ordine pe domenii intinse (ordine indepartata) sau o configuratie care se repeta in aranjarea atomilor; aceasta configuratie se numeste structura de retea, sau daca se atribuie acestei retele si baza materiala, structura cristalina. Particulele ce formeaza o retea cristalina sunt impachetate compact, dar pentru simplificare, in reprezentarea structurilor cristaline se exagereaza distantele dintre particule invecinate ca in figura 1.1.

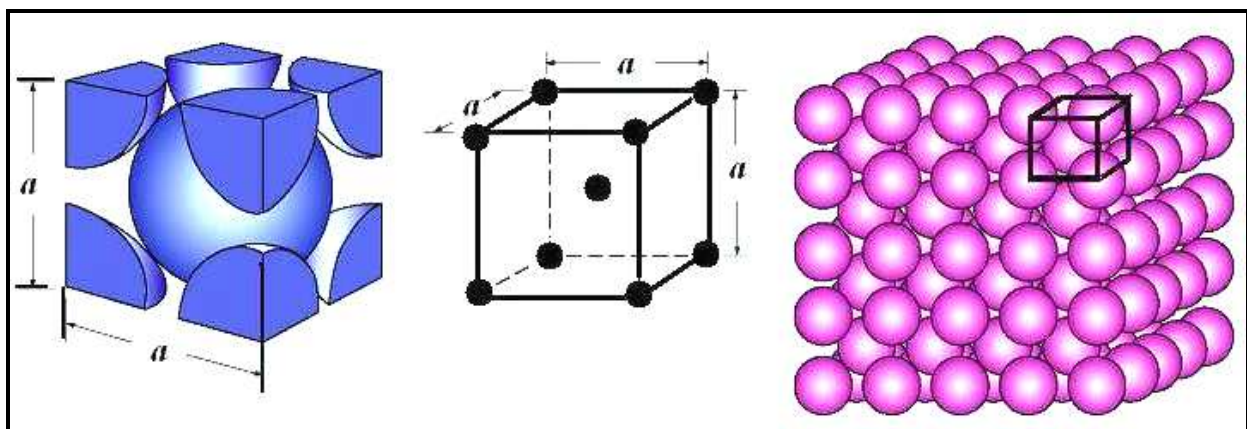


Fig.1.1 Reprezentarea simbolica a unui cristal

Caracteristica esentiala a unui cristal o constituie faptul ca particulele din care este format (ioni, atomi, molecule) sunt distribuite ordonat intr-un ansamblu periodic, specific unei retele geometrice. Un astfel de aranjament care se refera la

intervale regulate in trei dimensiuni, formeaza cristalul. Consecinta acestei repetari ordonate este simetria, ce poate fi exterioara starilor cristalografice reprezentand repetarea regulata a elementelor identice (fete, unghiuri), dar si interioara. Daca cristalul creste liber el va fi marginit de fete paralele care formeaza intre ele unghiuri de marime bine determinata. Cristalele pot fi ionice, covalente sau metalice, dupa tipul de legatura chimica dezvoltata intre particule. Dupa modul de aranjare si dispunere a atomilor intr-un material distingem :

a) *Starea monocristalina* caracterizata prin aceea ca toate particulele au aceeasi ordonare pe cele trei directii spatiale putand exista nativ sau creata artificial;

b) *Starea policristalina* caracterizata prin aceea ca este formata dintr-un numar mare de monocristale de forma, dimensiuni si orientari diferite, dar cu fete lipite. In acest caz aranjarea ordonata si regulata a atomilor se face pe distante mici de ordinul sutelor sau miilor de angstromi, aranjarea suferind o oarecare perturbare descrisa de alte caracteristici geometrice. Sistemele cristaline adoptate sunt determinate de corelatia dintre stabilitatea maxima si continutul minim de energie; in cristale atractia dintre particule predomina si este respectat principiul celei mai compacte aranjari. Cristalele reale prezinta abateri de la aceasta structura idealizata.

Pentru ca este starea ce necesita cea mai mica energie pentru stabilitate, starea cristalina este starea de echilibru pe care o adopta solidele metalice si chiar alte solide anorganice. Starea cristalina, specifica majoritatii materialelor metalice, se obtine in urma solidificarii nederijate. Sub actiunea solicitarilor mecanice cristalele se sparg dupa suprafete plane (clivaj) acolo unde fortele de legatura sunt mai slabe; la amorfe spartura este neregulata. Monocristalele sunt medii anizotrope, proprietatile variind neuniform cu directia (vectorial), la nivelul policristalelor reale prin compensare, mediile pot fi cvasiizotrope.

Starea amorfa este o stare in afara echilibrului, obtinuta prin subraciri cu grade mari ale unor lichide. *Din acest motiv (neechilibru al amorfelor) se atribuie denumirea de corp solid numai corpurilor cristaline.*

Starea mezomorfa este o stare de tranzitie intre cele doua precedente si este specifica topiturilor. Atomii nu sunt fiksi in pozitiiile de echilibru datorita agitatiei termice foarte avansate ce permite salturi in pozitii noi. In stare topita se ajunge temporar la formarea unei anumite stari ordonate a particulelor, dar care nu sunt stabile din cauza miscarii termice perturbatoare. Ordinea este de tip local, proprietatile fiind determinate de imperfectiunile structurale existente in topituri si mai putin de fortele de legatura dintre atomi.

Existenta corpurilor solide (cristalina sau amorfe) ridica problema aparitiei unui tip nou de legatura denumit legatura cristalina ce este determinata cum se va vedea in capitolele urmatoare, de principiul interactiunii electrostatice, putand fi

evaluata cu ajutorul mecanicii cuantice.

Din punct de vedere *al scarii de marire* la care se face examinarea se deosebesc:

a) structura macroscopica pusa in evidenta cu microscopul stereo, cu lupa sau cu ochiul liber;

b) structura microscopica pusa in evidenta cu microscopul metalografic optic cu marimi până la 2000 de ori sau cu cel electronic pan la sute de mii de ori;

c) structura fina sau reticulara, cu referire la modul cum sunt asezati atomii in retea cristalina si pusa in evidenta prin microscopie electronica, ionica sau difractia razelor X;

d) structura atomica cu referire la modul in care sunt alcatuiti atomii din nucleu si electroni;

e) structura nucleara care se refera la partile constitutive ale nucleului.

In mod frecvent in analiza materialelor metalice sunt considerate numai primele trei aspecte ale structurii, adica macrostructura, microstructura si structura reticulara, ultimele doua reprezentand obiectul de investigatie al fizicienilor specializati in fizica solidului.

1.2. METODE DE PUNERE IN EVIDENTA A STRUCTURII

Structura unui material metalic depinde de compozitia chimica, dar si de prelucrarea mecanica si tratamentul termic aplicat acestuia. Acelasi material prezinta structuri diferite dupa starea in care se afla. Evidentierea structurii se face prin metode de analiza fizice, rapide si economice. Pot fi utilizate metode directe, indirecte si chiar auxiliare.

1.2.1 METODE DIRECTE

Cea mai utilizata este analiza metalografica cuprinzand metalografia optica, electronica, de temperaturi joase sau inalte. Metalografia are ca scop studiul structurii pe probe, la grade diferite de examinare putandu-se face o analiza macroscopica sau microscopica.

Analiza macroscopica se efectueaza prin examinarea cu ochiul liber sau cu microscopul stereo a unor suprafete de formare a materialelor metalice (solidificare, condensare, depunere electrolitica etc.) si a unor suprafete special pregatite. Proba de analizat trebuie sa fie cat mai reprezentativa, motiv pentru care este sau nu supusa atacului cu reactivi chimici. Analiza permite punerea in evidenta a unor neomogenitati de compozitie, da informatii asupra particularitatilor, conditiilor, caracterului si calitatii prelucrarilor anterioare (elaborare, turnare, deformare, sudare) existenta unor defecte. Drept aplicatii ale analizei macroscopice

pot fi enumerate: determinarea formei si pozitiei relative a cristalelor, orientarea acestora, determinarea macroscopica a marimii grauntelui, a fulgilor in oteluri, prezentei sulfului prin amprenta Baumann, determinarea porozitatii, a fibrajului, a zonei de influenta termica la imbinarile sudate etc.

Analiza microscopica efectuata pe probe special pregatite, poate fi facuta cu ajutorul microscopului metalografic, optic sau electronic. Microscopul metalografic este un aparat optico-mecanic pentru observarea in lumina reflectata permitand observarea in camp luminos, intunecat, lumina polarizata si fotografierea preparatului/proba. Metoda iluminarii prin reflexie este impusa de structura si proprietatile materialelor opace, astfel ca lumina vine deviata de la un sistem de iluminare, prin obiectiv, spre obiect; razele reflectate de preparat se intorc prin obiectiv spre ocular. Ca mijloc reflectant se foloseste o placa plana semitransparenta (ce foloseste toata apertura obiectului) sau o prisma ce foloseste toata apertura (deschiderea) marind contrastul. In acest ultim caz, iluminarea este oblica ca in figura 1.2. Analiza permite aprecieri calitative, dar si cantitative, primindu-se informatii cu privire la compozitie, caracteristici fizico-mecanice, modificarile de structura generate de influenta mediului etc.

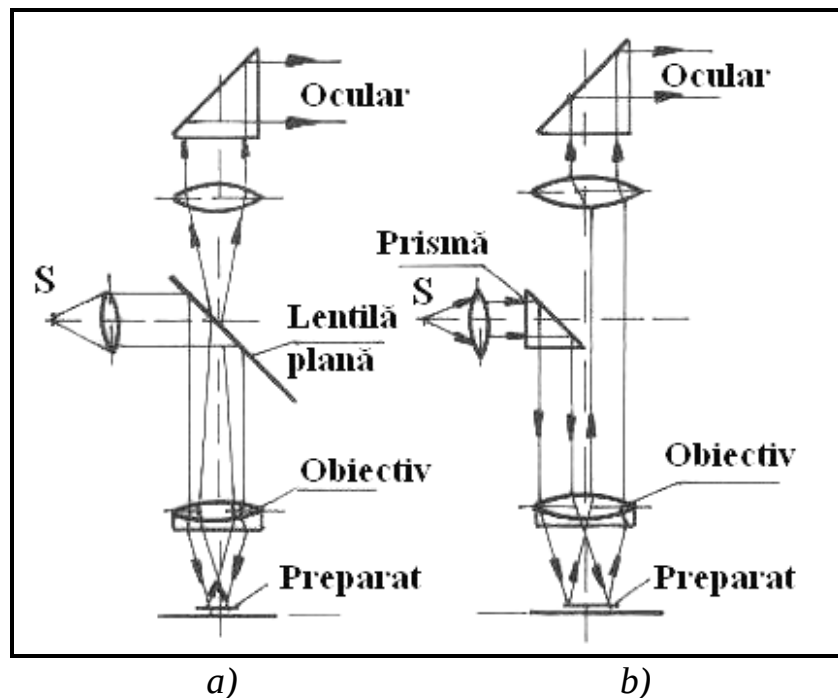


Fig. 1.2. Formarea imaginii la microscopul optic
a) lentila plana b) prisma.

Orice microscop are urmatoarele caracteristici: puterea de separatie, perfectiunea imaginii si grosimentul sau marirea. Puterea de separatie (observarea separata a doua puncte alaturate) se determina cu relatia:

$$d = \lambda/A = \lambda/n \sin \alpha \quad (1.1)$$

in care:

λ este lungimea de unda a luminii utilizate $0,4-0,8 \cdot 10^{-3}$ mm ;

A - apertura inscriptionata pe obiectiv 0,5(0,9)...1,3;

n - indicele de refractie cu valoarea 1;

α - jumatatea unghiului de deschidere a lentilei ($\sim 72^\circ$).

Marirea microscopului se determina ca produs al maririi lentilelor obiectiv si ocular.

$$M = M_{oc} * M_{ob} \quad (1.2)$$

Principial, microscopul electronic poate fi format din elemente echivalente lentilele fiind de tip electrostatic (bobine, condensatori), iar razele fiind alcatuite din electroni. Principiul de functionare comparativ cu cel al microscopului optic este prezentat in figura 1.3.

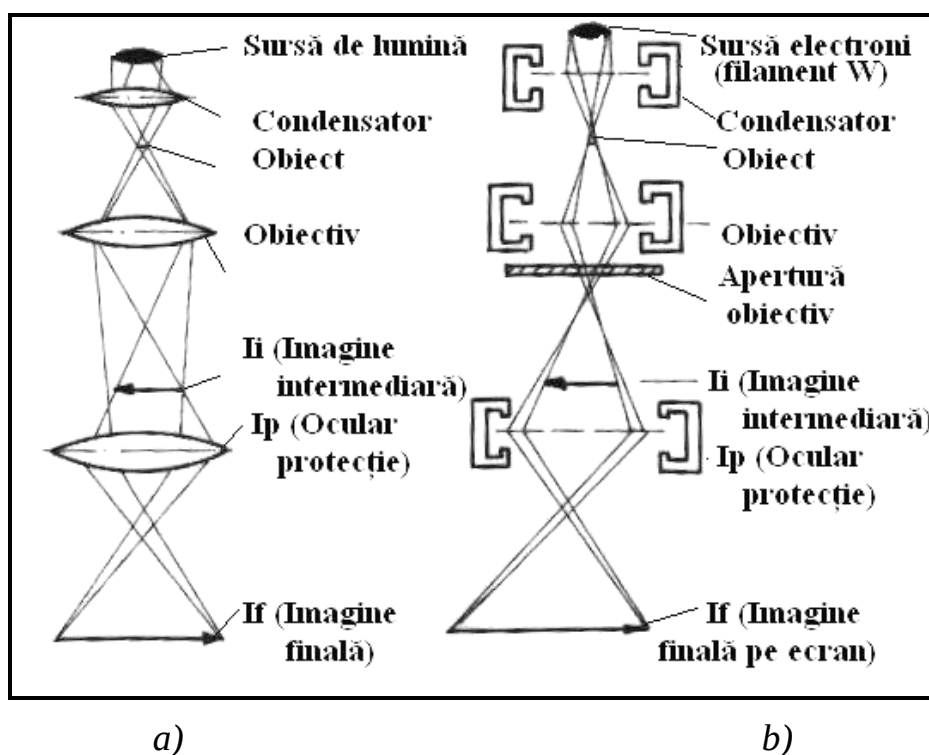


Fig. 1.3.Comparatie intre microscopul optic (a) si cel electronic (b).

Pregatirea probelor implica insa operatii complicate, metoda replicilor constand din obtinerea amprentelor de pe suprafata probei de analizat, fiind cel mai frecvent utilizata.

Se utilizeaza si metoda foliilor metalice a caror grosime variaza intre $50 \dots 500 \text{ \AA}$ (in functie de densitatea materialului si de valoarea tensiunii de accelerare), prelucrate de obicei din table slefuite si ulterior subtiata cu jet de

electrolit, pana la obtinerea unui micro-orificiu, zonele din apropiere ajungand la grosimi cuprinse intre 50...500 Å, putand fi patrunse de un fascicul de electroni.

La un microscop electronic prin transmisie, contrastul imaginii este dat de dispersia electronilor care traverseaza obiectul si mai putin de absorbtia acestora.

Aplicatiile cele mai frecvente se refera la studierea morfologiei transformarilor de faza, a marimii si dispersiei fazelor secundare, a structurii dislocatiilor. Pentru studiul pe microvolume si obtinerea informatiilor despre structura fina se utilizeaza microsonda electronica.

Tot ca metode de investigare a structurii si proprietatilor sunt si cele care folosesc razele X in speta analiza röntgenospectrala si röntgenostructurala bazate pe difractia undelor electromagnetice(cu lungime de unda 100...0,01 Å).

Autoradiografia si microröntgenografia, sunt de asemenea doua metode de studiu direct al structurii. Prima presupune utilizarea unor izotopi radioactivi (prin activarea materialului intr-un reactor) obtinuti prin bombardament neutronic, a doua, utilizarea razelor X (RX) pentru fotografierea unor probe extrem de subtiri 0,01-0,1 mm, imaginea obtinuta fiind o consecinta a diferentelor valorice dintre coeficientii de absorbtie ai constituentilor.

Ultrasonografia este o metoda ce foloseste ultrasunetele, functie de fenomenul fizic produs, putand sa se foloseasca metoda transparentei, metoda ecourilor sau metoda rezonantei. Ele se bazeaza pe legile propagarii vibratiilor sonore, fascicolul ultrasonic, reactionand la atingerea unei suprafete de separare a doua medii cu densitate diferita. Parcursul fascicolului ultrasonor, da indicatii privind structura materialului, dar si a proprietatilor mecanice ale acestuia existand o legatura intre acestea si coeficientul de atenuare al undelor ultrasonice, transformate in impulsuri electrice si inregistrate pe un osciloscop.

1.2.2.METODE INDIRECTE

Metodele indirecte cuprind analiza termica, analiza dilatometrica si cea magnetica.

Analiza termica pune in evidenta efectele termice, relativ mari si deci masurabile ce se produc la racirea sau incalzirea materialului si degajarea sau absorbtia de caldura evidentiate pe curbe grafice in coordonate $T - \tau$ (temperatura/timp, figura 1.4). Se apreciaza drept puncte critice la care au loc transformari, temperaturile la care se constata variatii de la aspectul exponential al curbelor de racire ale unui material ce nu sufera nici o transformare conform legii de racire a lui Newton :

$$T = T_0 e^{-a\tau} \quad (1.3)$$

in care, T_0 este diferenta de temperatura dintre material si mediul extern, a este o constanta de racire, iar τ este timpul de transformare.

Analiza termica ce presupune masuratori efectuate in prezenta unui etalon se numeste analiza termodiferentiala, fiind considerata o metoda mai sensibila ce evidentiaza efectele termice mai mici. In proba si etalon se introduc doua suduri ale unui termocuplu diferential, determinandu-se diferenta de temperatura intre proba si etalon in functie de temperatura probei.

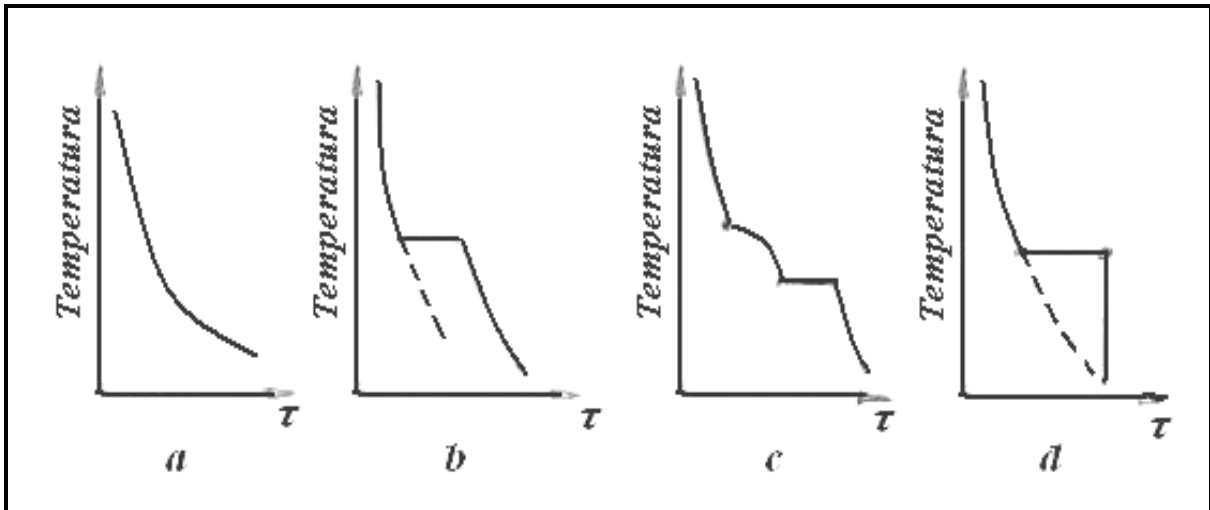


Fig. 1.4. Tipuri de curbe de racire
a) material ideal; b) metal; c) aliaj; d) varianta termodiferentiala

Analiza dilatometrica se bazeaza pe faptul ca dilatarea materialelor este proportionala cu temperatura, atata timp cat nu se produc modificari de tip, distorsiune a rețelei cristaline, transformari de faza, etc. Evidentierea dilatatiei lineare a unei probe in functie de temperatura, ne permite stabilirea tipurilor de transformari ce se produc, fiind cunoscut faptul ca amplitudinea inflexiunilor aparute pe o curba de dilatare este proportionala cu intensitatea transformarilor in stare solida. Curba de dilatare trasata de un mecanism de inregistrare va prezenta puncte de inflexiune ce marcheaza inceputul si sfarsitul modificarilor interne la racirea sau incalzirea unei probe introdusa intr-un tub de cuart. Exista si o varianta de analiza diferentiala, ce presupune existenta unei probe etalon ce nu prezinta transformari in intervalul de temperatura studiat.

Analiza magnetica (defectoscopie magnetica) evidentiaza modificarea fluxului magnetic ca urmare a existentei unor defecte sau a fenomenelor de natura magnetica ce au loc la tratamentele termice.

1.2.3 METODE AUXILIARE

Intrucat compozitia si structura determina proprietatile unui material, adica comportarea lui in raport cu anumite actiuni externe, masurarea acestora prezinta interes deosebit. Proprietatile se pot exprima ca attribute (material plastic, lucios, rezistent, tenace) sau valoric prin caracteristice standardizate ce impun reproduc-

tibilitatea si comparatia lor. Structural dependente, s-a constatat a fi proprietatile fizice, electrice, magnetice si mecanice. Proprietatile mecanice fiind cele mai sugestibile sunt si cele mai utilizate. Ele caracterizeaza materialul din punct de vedere al comportarii la actiunea unor sollicitari mecanice provocate de forte sau momente exterioare. Proprietatile mecanice sunt determinate de macrostructura datorita existentei eterogenitatilor chimice, cristaline sau mecanice sau a unor discontinuitati ce joaca rol de concentratori de tensiune si de microstructura, prin marimea si forma cristalelor, natura si morfologia constituentilor structurali. In cazul materialelor monofazice proprietatile sunt dependente de marimea cristalelor, pe cind in cazul materialelor plurifazice proprietatile metalice sunt determinate de natura, marimea, forma, proportia si distributia fazelor si asociatiilor de faze; proprietatile vor fi medie ponderata a proprietatilor fazelor care le compun. Comportarea in ansamblu a unui material poate fi apreciata prin intermediul proprietatilor mecanice.

Rezistenta mecanica este proprietatea materialelor metalice de a se opune deformarii sau ruperii, sub actiunea unor forte exterioare. Ea se determina prin incercarea la tractiune cind se determina curba lui Hooke in coordonate tensiune-alungire relativa; sub actiunea fortei maxime F_{max} o epruveta standardizata se giteuie si apoi se rupe. In epruveta se dezvoltă reactiuni numite eforturi unitare sau tensiuni si calculate ca rapoart intre forta F si sectiune σ . Daca se solicita static, progresiv o epruveta ca cea din figura 1.5. se determina limita de curgere $R_{p0.2}$, rezistenta la rupere R_m , alungirea A , modulul de elasticitate E si gatuirea la rupere Z .

Daca solicitarea se executa static, dar cu viteza constanta in timp indelungat, se determina limita tehnica de fluaj si rezistenta tehnica de durata. Diferenta dintre lungimea L la o anumita solicitare a epruvetei si lungimea initiala L_0 se noteaza ΔL si reprezinta alungirea absoluta pentru efortul unitar respectiv (fig. 1.6).

Daca aceasta se raporteaza la lungimea initiala L_0 , se obtine alungirea (deformatia) relativa ε pentru un anumit efort unitar :

$$\varepsilon = \Delta L / L_0 \times 100 = [(L - L_0) / L_0] \times 100 \quad [\%] \quad (1.4)$$

Daca relatia de mai sus se aplica dupa ruperea epruvetei se obtine alungirea la rupere A_n (uzual $n=5$):

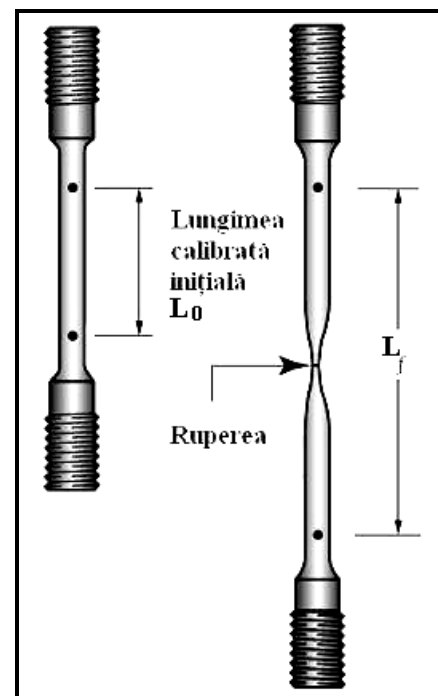


Fig. 1.5 Dimensiunile epruvetei inainte si dupa incercarea la tractiune

$$A_5 = [(L_u - L_0) / L_0] * 100 = (\Delta L / L_0) * 100 \quad [\%] \quad (1.5)$$

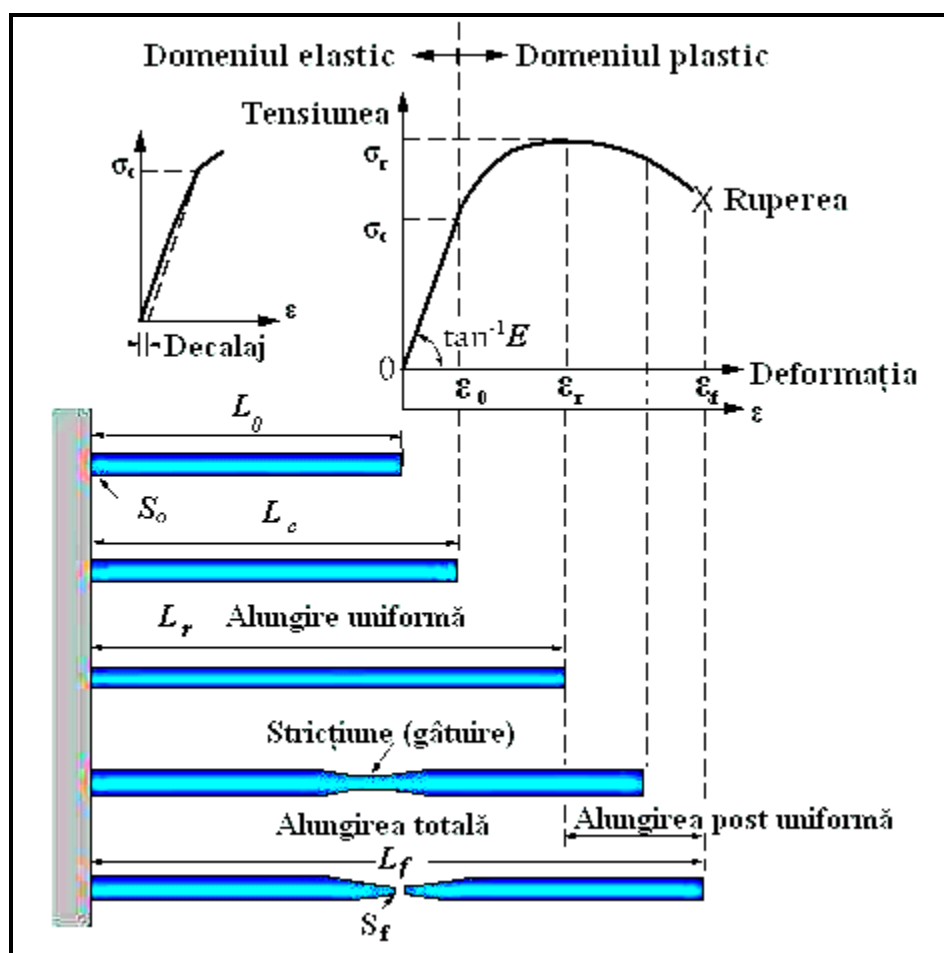


Fig. 1.6 Etapele procesului de deformare a epruvetelor la incercarea la tractiune

Raportand diferenta dintre sectiunea initiala S_0 si finala S_f , la sectiunea initiala S_0 , se obtine gatuirea la rupere (stricțiunea) Z , reprezentand valoarea contractiei relative in zona ruperii.

$$Z = [(S_0 - S_f) / S_0] * 100 \quad [\%] \quad (1.6)$$

Tipurile uzuale de epruvete utilizate pentru incercarea la tractiune, pentru produsele plate si, respectiv pentru rotunde, se prezinta in figura 1.7.

Efortul unitar se exprima prin raportul dintre forta F la o anumita solicitare si sectiunea initiala S_0

$$\sigma = F / S_0 \quad [\text{daN/mm}^2] \quad (1.7)$$

Conform legii lui Hook, a carei expresie grafica este prezentata in fig. 1.8 si 1.9:

$$\sigma = E * \varepsilon \quad \text{si cum} \quad \sigma = F / S_0, \quad \text{iar} \quad \varepsilon = \Delta L / L_0 \quad (1.8)$$

rezulta :

$$F / S_0 = E * L_0 / \Delta L \quad (1.9)$$

sau:

$$E = F * \Delta L / S_0 L_0 \quad (1.10)$$

in care : E este modulul de elasticitate.

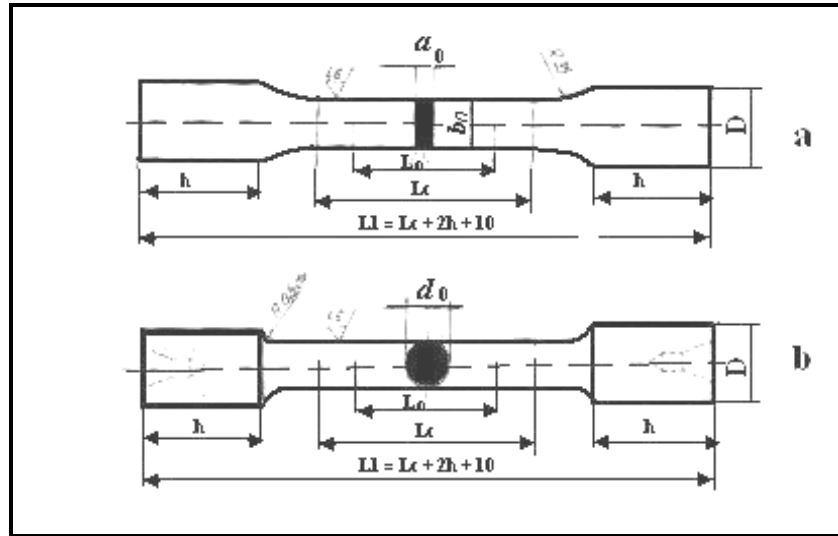


Fig.1.7 Tipuri uzuale de epruvete utilizate pentru incercarea la tractiune.
a) pentru produsele plate si b) rotunde.

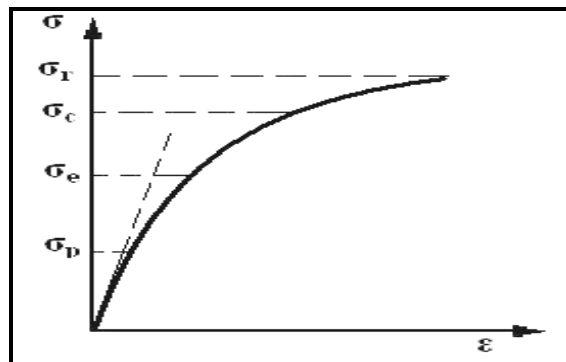


Fig.1.8. Curba conventionala de tractiune statica (σ - ϵ)

Limita de curgere $R_{p0.2}$ se calculeaza ca raport intre efortul unitar la care alungirea remanenta este de 0,2 % si sectiunea initiala :

$$R_{p0.2} = F_{0.2} / S_0 \quad [\text{daN/mm}^2] \quad (1.11)$$

Similar se calculeaza rezistenta la rupere ca raport intre sarcina maxima la ruperea epruvetei si sectiunea initiala

$$R_m = F_m \times / S_0 \quad [\text{daN/mm}^2] \quad (1.12)$$

Diagramele tensiune-deformatie prezentate in figurile 1.8 si 1.9 sunt denumite diagrame tehnice, in acest caz valoarea tensiunii s-a calculat prin raportul dintre sarcina de tractiune F aplicata si sectiunea initiala activa S_0 a epruvetei.

În realitate, un astfel de mod de calcul nu ține cont de micșorarea continuă a secțiunii care are loc pe parcursul operației de încercare la tracțiune.

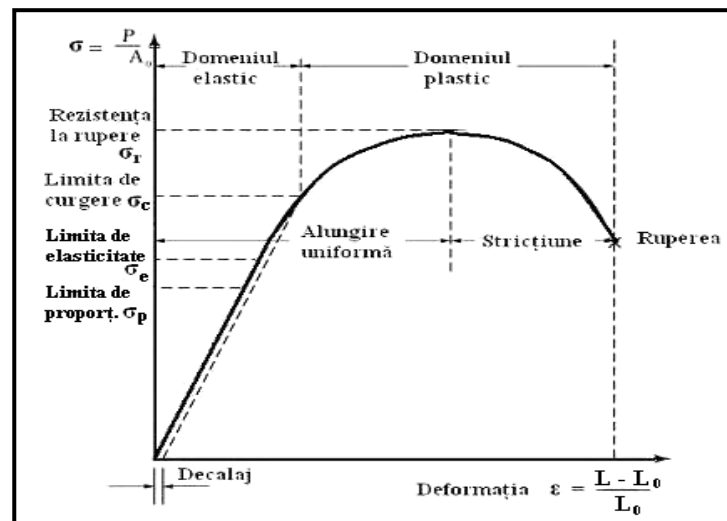


Fig.1.9. Curba specifica tensiune-deformare la încercarea la tracțiune a unui material metalic cu stricțiune

Pentru aprecierea corectă a comportării la curgere a unui material metalic este recomandată așa-numita diagramă reală tensiune-deformare, la care valorile tensiunii sunt obținute prin raportul dintre sarcina F și aria momentană a suprafeței transversale a părții active a epruvetei, ținându-se seama și de relațiile de alungire. În locul alungirii lineare $\varepsilon = (L - L_0) / L_0$, [%] în acest caz se utilizează pentru alungirea reală relația $\varepsilon_r = \ln (L / L_0)$. Ambele mărimi sunt dependente una de cealaltă prin relația $\varepsilon_r = \ln (\varepsilon - 1)$.

În cazul diagramei reale tensiune-deformare tensiunea crește continuu până când se produce ruperea (fig. 1.10).

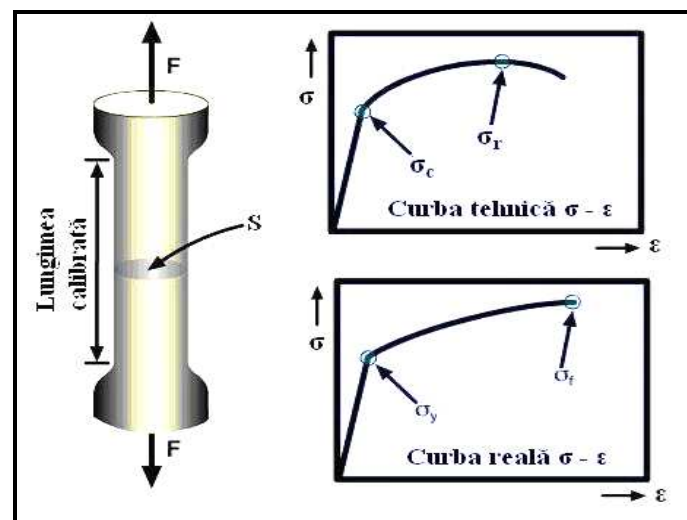


Fig. 1.10 Comparatie între curba tehnică și curba reală tensiune-deformare la încercarea la tracțiune

Efortul unitar necesar rupei este denumit tensiune de rupe si are valoarea mai mare decat rezistenta la tractiune a materialului metalic respectiv.

La o serie de materiale metalice evolutia curbei de curgere este reprezentata prin relatia $\sigma_r = K \varepsilon_r^n$, in care n este exponentul de ecruisare, iar K este o constanta de material. In acest caz cu ajutorul relatiei $d\sigma_r / d\varepsilon_r = \sigma_r$ si al alungirii pana la gatuire (alungirea uniforma) se obtine relatia:

$$\frac{d\sigma_r}{d\varepsilon_r} = \sigma_r = K \varepsilon_r^n = n K \varepsilon_r^{n-1}, \quad (\varepsilon_r)_u = n \quad (1.13)$$

ceea ce inseamna ca alungirea uniforma $(\varepsilon_r)_u$ sau alungirea reala este egala cu exponentul n de ecruisare.

Incarcarile de tractiune permit si aprecierea tenacitatii materialului in functie de aspectul curbelor de curgere (curbe in coordonate σ - ε), aspectul rupei epruvetelor, raportul R_{p02}/R , valorile alungirii si gatuiri

Tenacitatea reprezinta proprietatea unui material de a absorbi energie in domeniul deformatiilor plastice pana la rupe. Ea reprezinta proprietatea de baza a pieselor care au rolul de a amortiza socurile (rezistenta la soc sau rezilienta). Se determina la aplicarea unei sarcini prin soc de catre un ciocan Charpy care cade de la o inaltime h si loveste o epruveta cu o crestatura in U sau V spagand-o. Se noteaza KCU sau KCV.

Elasticitatea este proprietatea materialelor de a se deforma elastic sub actiunea unor forte exterioare mici

Plasticitatea este proprietatea materialului de a se deforma plastic permanent sub actiunea fortelor exterioare; ea se apreciaza prin *ductibilitate* (proprietatea materialelor de a se putea trage la rece in fire subtiri, fara a se rupe), sau prin *maleabilitate* (proprietatea materialelor de a se indoi la 90° fara a se rupe).

Duritatea reprezinta capacitatea unui material de a se opune patrunderii in masa lor a altor corpuri solide care tind sa le deformeze suprafata. Incercarile de duritate (fig. 1.11) sunt la randul lor statice si dinamice.

Metodele statice sunt particularizate prin forma, marimea, natura penetratorului, conditiile de lucru si dimensiunile urmelor, principalele metode fiind Brinell (a), Wickers (b), Rockwell (c). In oricare dintre cazuri este obligatoriu sa se respecte urmatoarele conditii:

penetratorul sa aiba duritatea mai mare ca a materialului supus incercarii;

marimea sarcinii sa fie astfel aleasa incat sa nu produca o deformare generalizata;

suprafetele materialului de analizat sa fie prelucrate corespunzator, pentru a se putea citi amprente.

a) **Metoda Brinell** simbolizata HB se exprima prin raportul dintre sarcina aplicata F si suprafata urmei (calota sferica) pentru care :

$$S = \pi D \{ D - [(D^2 - d^2)/2] \}, \quad (1.14)$$

$$HB = 2F / (D - \sqrt{(D^2 - d^2)}) \quad (1.15)$$

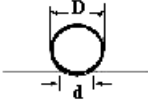
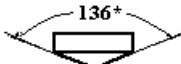
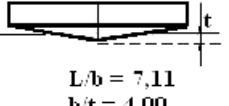
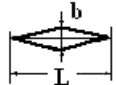
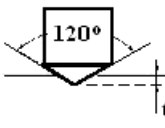
Brinell	Sferă de wolfram sau oțel cu D=10 mm			F 500 kg 1.500 kg 3.000 kg	$HB = \frac{2F}{D - \sqrt{D^2 - d^2}}$		
Vickers	Piramidă de diamant			F 1 ... 120 kg	$HV = \frac{1,854F}{L^2}$		
Knoop	Piramidă de diamant			F 25 g ... 5 kg	$HK = \frac{14,2F}{L^2}$		
Rockwell							
A } C } D }	Con de diamant			F 60 kg 150 kg 100 kg	HRA HRC HRD } = 100...500		
B } F } G }	Sferă de oțel de 1/16 in.					100 kg 60 kg 150 kg	HRB HRF HRG } = 130...500
E	Sferă de oțel de 1/8 in.					100 kg	HRE

Fig.1.11. Metode de determinare a duritatii

Valorile depind de sarcina folosita si diametrul bilei, nefiind comparabile intre ele. Metoda Brinell este contraindicata pentru materialele cu duritate peste 450 HB, pentru ca bila penetratoare se poate deforma. Corespondenta dintre duritate si rezistenta la rupere se prezinta astfel:

Oteluri	120-175 HB	$R_m \approx 0,34$ HB pentru oteluri nealiate
	175-450 HB	$R_m \approx 0,35$ HB pentru oteluri aliate
Aliaje de cupru	- recoapte	$R_m \approx 0,55$ HB
	- ecruisate	$R_m \approx 0,40$ HB
Aliaje de aluminiu	- recoapte	$R_m \approx 0,36$ HB
	- imbatranite	$R_m \approx 0,35$ HB
Aliaje de zinc	- imbatranite	$R_m \approx 0,09$ HB

b) **Metoda Vickers** simbolizata HV la care penetratorul este o piramida patrulatera cu unghiul la varf de 136°. Se exprima similar, dar sectiunea urmei depinde de unghi:

$$S = d^2/2 \sin(136^\circ/2) \quad (1.16)$$

$$HV = F / S, \quad (1.17)$$

$$HV = (2F \sin 136^\circ/2) / d^2 = 1,8544 F / d^2 \quad (1.18)$$

unde d este lungimea diagonalei amprenteii (masurata cu ajutorul microscopului) .

In functie de marimea sarcinii, la determinarea duritatii Vickers se disting trei domenii:

1. sarcini uzuale 1000...50 N
2. sarcini mici 50...5 N
3. microsarcini < 5 N

In practica duritate Vickers se aplica pe tipuri de constituenți ca microduritate (microsarcini). Pentru aceasta se stabileste forta care produce o urma standard pe baza legii care arata ca diagonala d si sarcina F sunt independente:

$$F = a d^n \quad (1.19)$$

unde : a, n sunt constante de material. Empiric, $1HV \sim 1 HB$

c) **Metoda Rockwell** simbolizata HRC,HRA,HRB,determinata la apasarea unei piramide de diamant cu unghi la varf de 120° cu o forta de 150 daN(HRC) sau de 60 daN (HRA); apasarea se poate efectua si cu o bila de otel calit cu diametru de 1,6 mm, cu o forta de 100 daN (HRB).Cifra de duritate se citeste direct pe cadranul etalonat montat pe aparatul de duritate Rockwell.*n intervalul de valori 25...60 HRC*, se poate utiliza relatia $1 HRC \sim 10 HB$

Se determina secvential adancimea urmei fata de un plan de referinta ales conventional. Incercarea se face in trei etape cu sarcina initiala F_o , suprasarcina F_i si din nou sarcina F_o :

$$HR = E - e \quad (1.20)$$

unde $E = 100$ (pentru bila) sau 130 pentru con (E fiind marimea in unitati Rockwell a unei constante conventionale), iar e este adancimea de patrundere remanenta.

Relatia devine $HR = 100 - e$ pentru con de diamant si $HR = 130 - e$ pentru bila de otel calit. Metoda se recomanda pentru valori de duritate cuprinse intre 25...67 HRC, adica aliajelor feroase calite volumic sau superficial si revenite.

Rezistenta la oboseala este definita prin limita de oboseala, adica tensiunea maxima σ pe care poate s-o suporte un material N cicluri fara sa se rupa.

Dintre caracteristicile mecanice cele mai importante sunt:

- rezistenta la rupere;
- limita de curgere;
- alungirea;
- gatuirea;
- modulul de elasticitate.

Proprietatile fizice si chimice mai putin sensibile la influente structurale si mai putin sugestibile, precum proprietatile termice (temperatura de topire, caldura specifica, caldura latentă de topire, conductivitatea termica, coeficientul de dilatare) sau proprietatile electrice, *se constituie in criterii conventionale de alegere a materialelor*. Se stie de exemplu ca functie de legea de variatie a rezistivitatii cu temperatura, fig.1.12, materialele pot fi :

- conductoare (1),
- semiconductoare (2),
- supraconductoare (3)
- izolatoare.

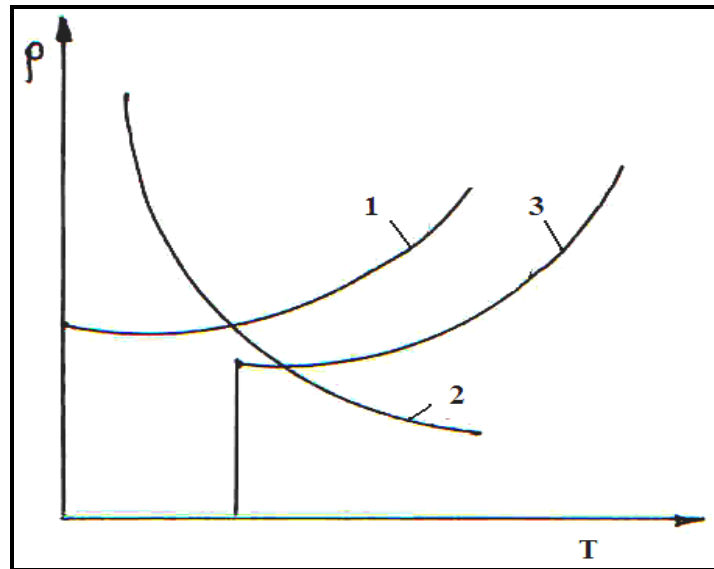


Fig. 1.12 Variatia rezistivitatii electrice cu temperatura:

1 – materiale conductoare; 2 – materiale semiconductoare; 3 – materiale supraconductoare.

Din punct de vedere al proprietatilor chimice, materialele pot fi:

- cu rezistenta la oxidare chimica;
- cu rezistenta la coroziune electrochimica.

Dupa proprietatile mecanice, materialele se pot conventional clasifica in :

- materiale ductile care prezinta deformare plastica mare inainte de rupere;
- materiale fragile la care deformarea este neinsemnata.

De multe ori aceste proprietati se constituie in criterii conventionale in selectarea materialelor. In practica identificarea candidatilor care sa raspunda domeniului de interes, necesita o analiza tehnica, dar si economica performantele structurale si cele ale proprietatilor neasigurand o utilizarea pe scara larga a domeniilor. Extinderea domeniilor beneficiare si dezvoltarea tehnologica ar fi doua modalitati prin care materialele ar castiga concurenta pentru ponderea lor in tehnica.

1.3 CLASIFICAREA MATERIALELOR

Materialele se clasifica luand drept criterii atat *aspectul structurii*, *proprietatile si compozitia chimica*, cat si *domeniile de interes*. Extinderea domeniilor de utilizare ca si dezvoltarea tehnologica sunt doua modalitati prin care materialele in concurenta pentru ponderea lor in tehnica, isi modifica locul in ierarhie. Evolutia materialelor si a proprietatilor lor este determinata de progresele tehnologiei si inovatiile din acest domeniu. La randul lor tehnologiile noi, apar ca raspuns al exigentelor din ce in ce mai severe privind confortul si siguranta omului, a necesitatii ocrotirii mediului inconjurator, etc. De exemplu, dezvoltarea industriei electronice (adica a circuitelor integrate gravate pe siliciu, pe care se bazeaza functionarea tuturor calculatoarelor) a adus initial in prim plan aluminiul si aliajele sale care chiar cu rezistivitate mica, nedifuzand in stratul de siliciu s-a dovedit performant; pe masura ce grosimea conexiunilor gravate pe siliciu a trebuit sa fie micorata asa incat sa se asigure o majorare a circuitelor desenate (la randul lor presupunand folosirea de noi tehnologii ce au pornit de la gravarea cu acid, pana la placarea electronica) au atras atentia materialele pe baza de cupru ce asigura obtinerea de structuri tip sandwich mai performante. Sectorul tehnologic de varf al secolului 21, microelectronica a creat la randul ei etape superioare tehnologice, nanotehnologia, fotonica, biotehnologia, materialele semiconductoare reprezentand adevarate vitamine pentru acestea.

Drept criterii de clasificare, pot fi luate in considerare urmatoarele criterii:

a) Criterii de natura chimica:

- anorganice (clasificate dupa formula chimica, compozitie, etc.)
- organice.

b) Criterii de stare fizica:

- elemente chimice;
- aliaje monofazice;
- compusi chimici;
- aliaje heterofazice.

c) Criterii de utilizare:

- materiale metalice (metale si aliaje metalice);
- materiale naturale (piatra, piei, cauciuc, lemn, etc.)
- ceramice (uzuale si tehnice) ,
- polimeri sintetici (cauciucuri, mase plastice),
- materiale ingineresti (semiconductoare, compozite, sticle metalice, etc.)

Materialele metalice (metale si aliaje metalice) caracterizate de starea metalica, sunt acele materiale cu legaturi specifice metalice, caracterizate de colectivizarea electronilor din banda de valenta si care se misca liber sub forma de "nor electronic" printre ionii pozitivi din care este alcatuit miezul, au proprietati metalice, cum sunt conductivitatea termica si electrica ridicate, ductilitate, luciu metalic etc.

Materialele ceramice sunt acele solide anorganice nemetalice cuprinzând oxizi, boruri, halogenuri, carburi cu utilitate tehnică. Ele pot fi cristaline sau amorfe, pot prezenta legături chimice de tip metalic, dar și ionic sau covalent. Au proprietăți spectaculoase (ecranarea radiațiilor, rezistență la eroziune, transparență la emisia de unde etc.), dar și conservă unele dintre proprietățile uzuale (rămân izolatoare indiferent de temperatură). Ceramicile pot fi produse poroase sau vitrificate. Spre deosebire de proprietățile metalice, ceramicile au proprietăți specifice și anume, nu-și schimbă comportamentul rezistiv la creșterea temperaturii (sunt izolatoare).

Materialele plastice sunt produse sintetice macromoleculare obținute prin producerea unor reacții chimice în substanțe anorganice (petrol, gaze, etc.) sau organice (lemn, stuf etc.). În compoziția unei mase plastice intră de obicei trei categorii de substanțe (compusul macromolecular ca liant, plastifiantul și umplutura de coeziune). Procesele de fabricare ca și cele de prelucrare sunt bine stăpânite, materialele plastice având tendința să detroneze liderul. De altfel, caracteristicile fizico-mecanice ale materialelor plastice, au fost cele care au provocat cercetări soldate cu apariția materialelor compozite.

Materialele lemnoase se pot utiliza ca atare în forma naturală sau ca produse aglomerate, stratificate, impregnate sau nu cu rasini sintetice termoreactive ($CH=O$)

Materialele compozite sunt ansambluri din cel puțin două materiale cu individualitate și care trebuie să asigure stabilirea unor legături de interfază și uneori chiar cristalografice. Unul din componente ductil, denumit „matrice” asigură transferul de sarcină cu care este solicitat înspre al doilea denumit „fibră”, cel mai adesea dur. Fenomenul are la bază diferența de elasticitate a componentelor.

Fenomenele din materiale sunt explicate cu ajutorul teoriei electronice, a legăturilor chimice, a termodinamicii, a cristalografiei și tot ce implică microstructura și modul ei de transformare (pornind de la diagrame de echilibru, obținerea compoziției chimice dorite prin aliere convențională, implantare ionică, aliere prin difuzie, modul de prelucrare structurală și fazică prin tratament termic, mecanic, ultrasonic, magnetic și până la obținerea proprietăților structurale, respectiv de utilizare a materialelor.

1.4 TEORIA SISTEMELOR ÎN ALEGEREA ȘI PROIECTAREA MATERIALELOR

Teoria sistemelor înglobează o analiză organizată a tuturor factorilor ce concură la proiectarea și fabricarea unui produs, precum și o perfecționare a unor metode și practici de alegere a materialelor astfel încât acesta să devină un proces liniar, compromisul între mai multe soluții acceptabile fiind făcut de echipe pluridisciplinare în care inginerului îi revine rolul major. În domeniul economic operatorii analizei sunt indicatorii tehnico-economici ce cuantifică activitatea tehnică:

- indicatori de utilizare intensiva ce pot avea valori medii anuale, dar si o valoare instantanee, concreta (productia obtinuta / unitatea de timp);
- indicatori de utilizare extensiva cu referire la fondul de timp functionabil al unei unitati de productie;
- profilul de productie, cu referire la gama de produse realizate;
- capacitatea de productie caracterizata de productia maxima ce se obtine intr-o perioada de timp, prin utilizarea intensiva a utilajelor;
- randamentul;
- rata de innoire reprezentata de cota din cifra de afaceri obtinuta din implementarea de produse noi.

Pentru ca inginerii sa poata caracteriza performantele unei ramuri industriale, este necesar sa-si insuseasca un ansamblu de principii si tehnici de cercetare, adica o metoda. Dintre procedeele ce caracterizeaza metoda in domeniul economic, se pot enumera: abstractizarea, analiza inductiva si deductiva, metoda logica, metoda istorica.

Evolutia criteriilor de alegere a avut la baza realizarea calitatii si competitivitatii unui produs. Fazele esentiale ale activitatii de proiectare, realizare si implementare a unui produs (material) sau tehnologie noua sunt evidentiata de graful din figura 1.12.

Aprecierea unui produs sau a unei tehnologii este inlesnita de determinarea eficientei economice de utilizare, care are in vedere determinarea urmatoarelor aspecte :

- durata de viata optima;
- conditia de supravietuire;
- beneficiul;
- influentele cheltuielilor de intretinere asupra beneficiului;
- pretul de cumparare-vanzare si evolutia acestuia.

Conditia generala privind aprecierea produsului se exprima prin inegalitatea:

$$\boxed{\text{Venituri} > \text{Cheltuieli de functionare} + \text{Cota de beneficiu}}$$

astfel incat resursele realizate din valorile nou create sa poata sa asigure inlocuirea produsului/tehnologiei "uzate" la un moment dat.

Fazele A-E pot constitui aplicatii independente, care asamblate dau imaginea efortului managerial de introducere a unui nou produs sau tehnologii .

Alegerea produselor si tehnologiilor se face in general pe baza unei analize a cererii reale si potentiale si pe cunoasterea directiilor de progres tehnologic. Pot fi luate in considerare criterii ca cele descrise mai jos :

- orientarea pe produse de serie la pret mic care satisfac cerintele consumatorilor;
- produse diferite prin calitate la pret ridicat;
- produse de calitate superioara, la scara mare;
- produse elitiste orientate sa satisfaca cerintele si bunastarea elitelor sociale.

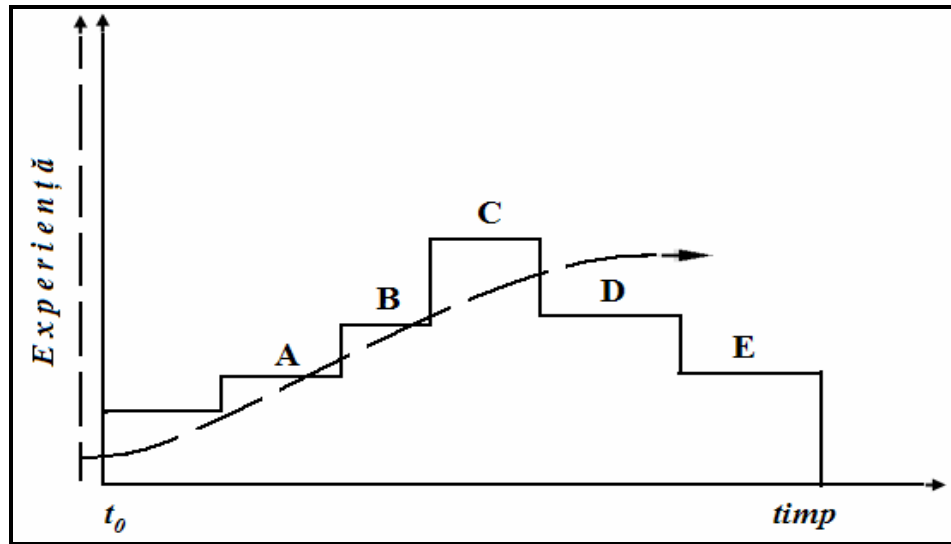


Fig.1.13. Model de simulare a activitatii de proiectare si realizare a produselor sau tehnologiilor noi:

A - studiul preliminar; B - dezvoltare proiect; C - achizitionare echipamente necesare;
D – implementare; E – sprijinire si intretinere productie .

Utilizarea cu preponderenta a unui material/tehnologie se bazeaza in societatile dezvoltate mai putin pregnant pe consum, pe pretul de cost redus, principalele dezavantaje ale caracteristicilor ce valorizeaza materialul fiind usurinta procesarii lui. Proprietatile predominant cerute materialelor, depind de utilizarea lor in tehnica:

- proprietati mecanice pentru domeniul constructiilor (metalice / mecanice);
- proprietati electrice pentru electrotehnica;
- proprietati semiconductoare pentru domeniile electronicii si tehnicii informationale;
- proprietati chimice pentru industria chimica si tehnica reactiva, etc.

Aprecierea oportunitatii folosirii utilizarii unuia sau altuia dintre materiale in diferite domenii, se face exclusiv pe baza compararii proprietatilor lor, considerentele de ordin financiar, sau cele de protectie a mediului, neafectand eficienta in utilizare a materialelor, ci stabilitatea utilizarii lor in timp.

O tratare detaliata a principalelor considerente ce trebuiesc luate in considerare (nivel de tehnicitate al produsului, nivelul de satisfacere a normativelor ecologice, dificultatile financiare ce trebuiesc depasite) sunt prezentate in schema din figura 1.14, pentru intelegerea careia este necesara definirea catorva concepte de proiectare.

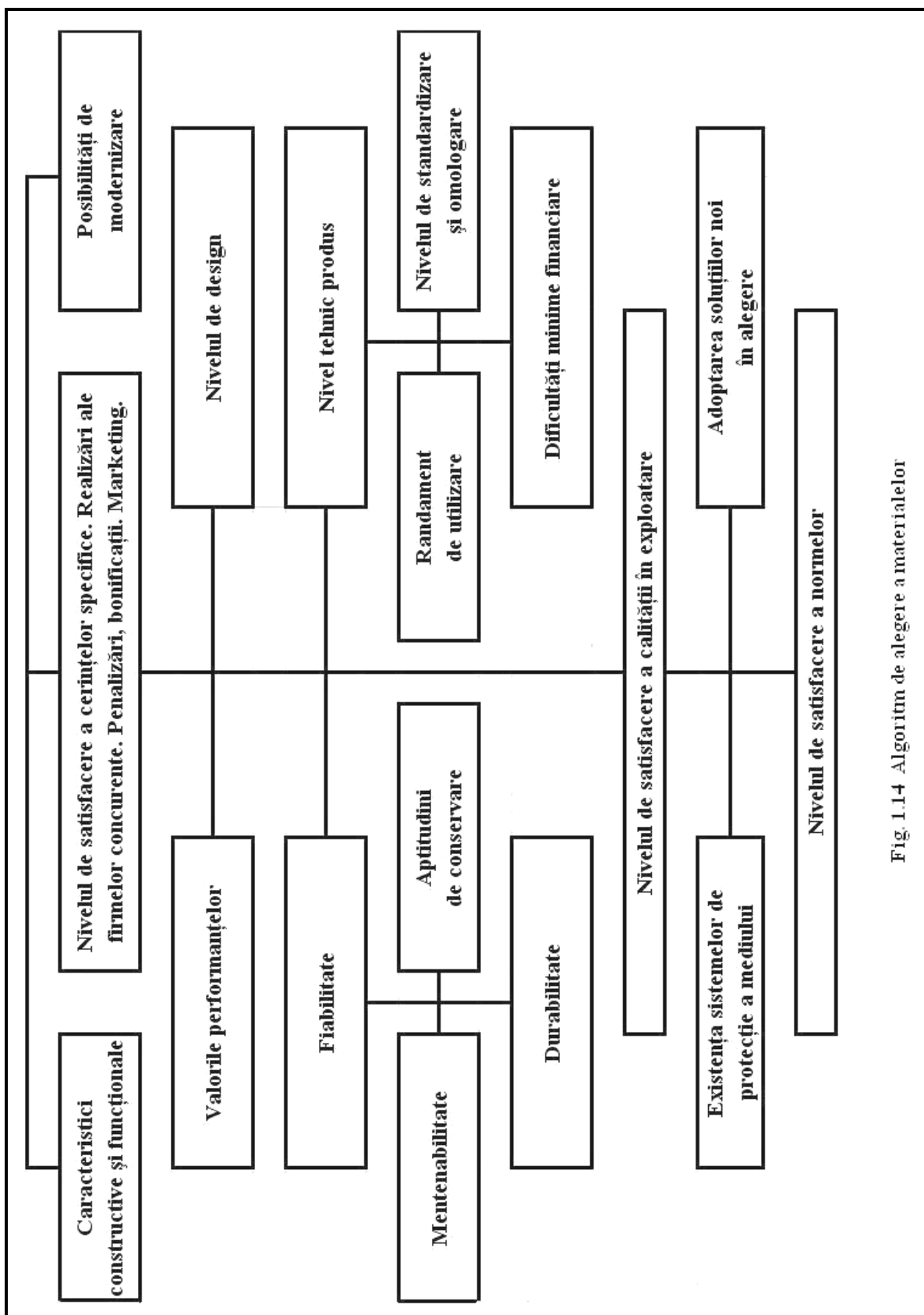


Fig. 1.14 Algoritm de alegere a materialelor

Fiabilitatea si mentenabilitatea, ca parametrii ai concepiei, se definesc drept capacitatea de a indeplini functiile cerute in conditii determinate pentru o durata precizata de timp si, respectiv, probabilitatea de a functiona cu minim de defectiuni si operatii de intretinere. La randul ei, durabilitatea se defineste ca rezistenta la rupere treptata. Procesul de analiza este complex, debutand cu definirea corecta a caracteristicilor, astfel incat sa fie complet satisfacute cerintele consumatorilor (sa se asigure aptitudini functionale, tehnologice etc.) si luand in considerare ansamblul de mijloace destinate realizarii procesului. Odata stabilita natura produsului si performantele la care trebuie sa raspunda se efectueaza analiza propriu-zisa ce duce la disponibilizarea unor materiale, dar si la aparitia altora noi.

Importanta specializarii in inginerie economica

Obiectivul teoriei economice il constituie studierea vietii economice reale a fenomenelor si proceselor economice ce au loc in producerea , schimbul, repartitia si consumul bunurilor materiale si serviciilor , a relatiilor cauzale, tinand cont de confruntarea nevoilor nelimitate cu resursele limitate. Prin cantitatea, calitatea si eficienta utilizarii lor resursele constituie suportul activitatii economice si al satisfacerii nevoilor. Resursele de care dispunem pot fi:

A - primare de tip materiale (minerale, petrol, gaze, fond forestier, etc.)

A - primare de tip uman (resurse de munca, potential demografic, etc.)

B - derivate (create de oameni) de tip echipamente tehnice, instalatii, cunostinte stiintifice.

Exista si un alt criteriu dupa care pot fi caracterizate resursele si anume durata de folosire, resursele fiind nerecuperabile (epuizabile) si regenerabile. Resursele, in legatura directa cu nevoile, reprezinta potentialul material ce sta la baza dezvoltarii productiei de bunuri si servicii, care impun ritmul activitatii economice. Importanta cunostintelor economice pentru ingineri deriva pe de o parte din necesitatea insusirii acelor decizii economice care potrivit cerintelor pietii impun micșorarea consumurilor specifice (pentru protejarea resurselor) concomitent cu perfectionarea echipamentelor, a tehnologiilor, respectand in primul rind criteriile ecologice si de eficienta economica.

Spiritul de competitie presupune ca in cadrul activitatii tehnice nemijlocite pe care o desfasoara inginerii, acestia sa aiba in vedere diminuarea costurilor, imbunatatirea calitatii si fiabilitatii care sa asigure preturi maxime de vinzare pentru a asigura profitul. In activitatea de conducere nemijlocita, inginerii trebuie sa-si insuseasca cunostinte economice si financiare :capital, costuri, rentabilitate, amortizari, investitii, instrumente de plata pe de o parte, iar pe de alta, organizarea productiei si a muncii, aprovizionarea cu materii prime si materiale, consumuri, productivitate, etc.

Capitolul 2

STRUCTURA SI ORGANIZAREA SOLIDELOR

2.1 PRINCIPII PRIVIND ORGANIZAREA ATOMICA

Orice corp este alcatuit din substanta, la randul ei alcatuita din particule. Un complex de particule formeaza un atom, ce se poate considera ca fiind un sistem constituit dintr-un nucleu (alcatuit din protonul cu sarcina electrica pozitiva Z si neutronul neutru) de masa M , in jurul caruia graviteaza n electroni cu sarcina -1 si cu masa m mult mai mica decat a nucleului. Atomul este deci alcatuit din $n+1$ particule.

Prin *configuratie electronica* se va defini modul de distribuire a electronilor functie de energia lor. Intr-o prima apreciere, se considera ca un electron este supus campului nucleului incarcat pozitiv si celui mediu creat de ceilalti electroni, miscare guvernata de ecuatia Schrodinger. Pentru intelegerea structurii atomice, se fac aproximatii mai mult sau mai putin drastice privind interactiile particulelor; cel mai adesea se convine ca fiecare electron se misca intr-un cimp electric total format din campul nucleului si campul mediu al norului electronic, denumita aproximatia *campului central*. Energia electronica totala este suma energiilor fiecarui electron e :

$$E = \sum e_i \quad (2.1)$$

Pentru un electron care se roteste in jurul sarcinii Z , energia sa este $e = -z^2/2n^2$, deci energia totala electronica intr-un atom va fi:

$$E = -\sum z^2/2 n^2 \quad (2.2)$$

In domeniul atomilor, mecanica clasica ce permite predictia traiectoriei si legea de miscare a fiecarui element nu a dat rezultate, motiv pentru care s-a imaginat mecanica ondulatorie. Fundamentata in 1929 de catre Louis de Broglie, mecanica ondulatorie propune la determinarea miscarii unui sistem de particule, o functie complexa ψ de coordonate $x_1, x_2, x_3 \dots$ ale particulelor si de timpul t .

Aceasta functie denumita de unda, nu are sens fizic, dar patrutul modulului sau:

$$P = |\psi(x_1, x_2, \dots, t)|^2, \quad (2.3)$$

reprezinta probabilitatea de a gasi sistemul la momentul t in jurul unui punct de coordonate $(x_1, x_2, \dots)$. Probabilitatea de a gasi sistemul la timpul t in volumul V din spatiul $(x_1, x_2, \dots)$ va fi deci:

$$\int \psi^* \psi d\tau, \quad (2.4)$$

unde ψ^* reprezinta valoarea imaginara conjugata a lui ψ .

Daca volumul V devine infinit, el va contine cu certitudine sistemul si deci:

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (2.5)$$

Intrucat experimental nu se cunoaste miscarea exacta a particulelor (nu se stie pozitia si viteza fiecaruia, conform principiului incertitudinii lui Heisenberg) se apreciaza numai probabilitatea de a gasi particulele intr-un punct dat.

Daca fortele care actioneaza asupra sistemului sunt independente de timp, adica nu depind de coordonate, energia totala E este constanta. Functia de unda ψ este produsul dintre o functie de coordonate spatiale $\varphi(x_1, x_2, \dots, t)$ si o functie de timp si se spune ca sistemul se gaseste intr-o stare stationara.

Problema structurii atomice se rezuma la cautarea acestei functii spatiale $\varphi(x_1, x_2, \dots, t)$ care este solutia ecuatiei de mai sus scrisa simbolic :

$$H(\varphi) = E \times \varphi, \quad (2.6)$$

in care: H este un operator matematic, corelat cu energia, denumit operator hamiltonian, iar E este energia.

Operatorul H , se obtine din expresia clasica a energiei, functie de coordonatele spatiului si impulsuri. Valorile operatorului H sunt reale, iar semnificatia sa este aceea ca el este rezultatul masuratorilor exacte ale anumitor marimi, respectiv a energiei. Functiile proprii ale hamiltonianului, se grupeaza pe grupe de energie egala, denumite straturi. Aceste straturi sunt caracterizate de un numar de ordine " n ", denumit *numar cuantic principal* si simbolizat cu literele K, L, M, N..., putand fi orice intreg pozitiv, avand valori de la 1, 2,n. Energia starii si distanta pana la nucleu cresc cu n . Aceste straturi energetice se impart in nivele, primul strat ($n=1$) simbolizat K avand doar un nivel, al doilea L avand 4 nivele, M avand 9 nivele etc. In general se stabileste ca n straturi energetice contin n^2 nivele.

Ele sunt descrise de *numarul cuantic secundar* simbolizat " l "; acesta da marimea momentului cinetic L conform ecuatiei:

$$L^2 = l(l+1)[h^2 / 4\pi^2] \quad (2.7)$$

Valoarea numarului cuantic secundar se situeaza in intervalul $(0, \dots, n-1)$.

Nivelele sunt notate cu literele $s, p, d, f, \dots$, iar pentru identificarea stratului caruia ii apartin, primesc in fata indicele corespunzator stratului $1s, 2s, 2p, 3s$, etc.

Electronul fiind o particula electrizata, in miscarea sa intr-un spatiu considerat izotrop, si-n prezenta unui camp magnetic, capata o energie magnetica

ce vine si se adauga energiei electronului, in locul unui singur nivel aparand $2l + 1$ subnivele ce corespund valorilor celui de al treilea numar cuantic denumit **numar cuantic magnetic** simbolizat “ m ”, ce ne da componenta momentului cinetic pe o axa particulara, de obicei axa z . Pentru orice electron valoarea lui poate fi orice intreg pozitiv sau negativ de la $-l$ la $+l$.

Un nivel energetic se despică în $2l+1$ subnivele energetice. Numarul cuantic magnetic va aparține multimii $-l, 0, 1, \dots, l$ și va lua $2l+1$ valori, ce descriu orbitalii electronici.

Distributia electronilor pe acesti orbitali nu este arbitrara ci se face dupa “principiul lui Pauli”, care stipuleaza ca într-un sistem dat, doua particule nu pot avea aceleasi caracteristici, sau o stare cuantica nu poate fi ocupata de mai mult de doi electroni.

Intr-un atom nu putem avea mai mult de un singur electron descris de o functie data:

$$\varphi(x, y, z, \sigma) = \phi(x, y, z) f(\sigma), \quad (2.8)$$

unde σ se numeste variabila de spin și nu poate avea decat doua valori. In cazul unui singur electron, spinul electronilor asezati pe orbitali este descris de *numarul cuantic de spin* “ s ” cu valori fixe $-\frac{1}{2}$ și $\frac{1}{2}$.

Principiul lui Pauli trebuie completat cu regula lui Hundt: ”cand electronii pot alege între mai multi orbitali de aceeasi energie, care nu pot fi ocupati fiecare de cate doi electroni, starea de energie minima se realizeaza dispunand electronii astfel incat sa ocupe maximum de orbitali, iar spinul electronilor asezati pe orbitalii ocupati de un singur electron, sa fie acelasi”. Starea fundamentala a unui atom se va obtine asezand electronii pe nivelele cele mai joase, cel mult cate doi electroni pe fiecare nivel.

Se poate concluziona ca numarul electronilor care au aceleasi numere cuantice n și l se obtine stiind ca pentru o valoare a numarului “ l ”, numarul cuantic “ m ” poate lua $(2l+1)$ valori, iar pentru fiecare grup de trei numere cuantice “ n ”, “ l ”, “ m ”, numarul cuantic de spin poate lua doar doua valori diferite $-\frac{1}{2}$ sau $\frac{1}{2}$ functii de orientare a spinului.

Rezulta astfel ca numarul electronilor care au aceleasi numere cuantice “ n ” și “ l ” numiti electroni echivalenti este $2(2l+1)$. Facand $l=0, 1, 2, \dots$ se obtine numarul electronilor $s(2), p(6), d(10)$ etc., care pot intra într-o patura electronica a atomului. Pentru o valoare a numarului cuantic secundar “ l ” land valori $0, 1, 2, \dots, n-1$, atomul va avea $2(2l+1)$ electroni numarul maxim de electroni cu acelasi numar cuantic principal va fi:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2(1+3+5+\dots+(2n-1)) = 2n^2 \text{ electroni} \quad (2.9)$$

Sintetizand, starile energetice ale electronilor in atomi pentru straturile K, L, M, N pot fi prezentate ca in tabelele 2.1 si 2.2.

Notatiile nivelelor si subnivelelor energetice

Tabelul 2.1

n (valori)	1	2	3	4	5
notatii	K	L	M	N	O
l (valori)	0	0,1	0,1,2	0,1,2,3	0,1,2,3,4
notatii	s	$s p$	$S p d$	$s p d f$	$s p d f g$

Numarul maxim de electroni din straturi si substraturi

Tabelul 2.2

Nr. cuantic principal	Strat	Substrat	Nr. maxim de electroni substrat $2(2l+1)$	Nr. electroni strat $2n^2$
1	K	$1s$	2	2
2	L	$2s$ $2p$	2 6	8
3	M	$3s$ $3p$ $3d$	2 6 10	18
4	N	$4s$ $4p$ $4d$ $4f$	2 6 10 14	32

In completarea configuratiei electronice a diferitelor elemente se lucreaza dupa o ordine energetica stabilita prin *regula lui Klecikovski* conform careia se succed in ordine subnivelele cu valori minime pentru $n+l$, la egalitate acordandu-se prioritate subnivelului pentru care n este minim. In functie de numarul de ordine Z regula de completare va fi:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{14} \dots \quad (2.10)$$

De exemplu pentru Na cu $Z = 11$ configuratia electronica va fi: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, iar pentru Ca cu $Z = 20$ va fi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$. Pentru Ti cu $Z = 22$ regula Klecikovski indica urmatoarea configuratie electronica:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2 \quad (2.11)$$

In mod obisnuit un electron dintr-un atom nu poate avea decat anumite energii ce formeaza o serie discreta; electronul se afla in starea cu cea mai mica

energie, stare care se obtine cand n ia valoarea 1. Aceasta este specifica starii fundamentale. Daca electronul primeste o energie egala cu 13,6 eV electronul sare dincolo de orbita pentru care $n=\infty$ incetand sa-i mai apartina atomului. Aceasta stare a atomului este asa numita stare ionizata.

Energia nivelului cel mai inalt ocupat cu electroni la 0 absolut se numeste energia Fermi. Studiul configuratiei electronice reprezinta baza legaturilor chimice ce mentin impreuna atomii pentru a forma structuri stabile, precum moleculele si solidele cristaline. Exista mai multe legaturi chimice ce sunt importante in structura solidelor, acestea asemanandu-se cu niste molecule uriase care-si pastreaza coeziunea cu ajutorul legaturilor chimice. Modificarile in configuratia electronica sunt determinate de forte de legatura interatomica.

2.2 LEGATURA CRISTALINA. FORTE INTERATOMICE

Un cristal ideal este construit prin repetarea regulata in spatiu a unei entitati structurale identice. Pentru simplificare consideram aceste entitati ca fiind atomi.

Pentru a lega atomii in solid trebuie sa se cunoasca distributia spatiala a electronilor si nucleelor si ce anume creeaza conexiunea solidelor cristaline. Interactia electrostatica atractiva dintre sarcinile negative ale electronilor si sarcinile pozitive ale nucleelor este raspunzatoare de coeziune.

Pentru a stabili energia de coeziune va trebui sa cunoastem energia atomilor liberi si cea a cristalului pentru a face diferenta. Daca doi atomi sunt apropiati, distributia lor de sarcina se suprapune treptat ceea ce este echivalent cu aparitia unei energii repulsive a atomilor dintr-un cristal generata de principiul lui Pauli. Doi electroni neputand ocupa aceeasi stare cuantica, atunci cand distributiile de sarcina a doi atomi se suprapun apare o tendinta a electronilor unui atom de a ocupa stările atomului celuilalt deja ocupate de electronii proprii. Asta inseamna ca este necesara o promovare partiala in stari libere de energie mai mare. Energia totala a sistemului se mareste. Stabilirea cuplului de atomi se va face in momentul in care va exista un potential atractiv compensatoriu astfel incat cei doi atomi (ioni, molecule) sa nu devina atomi liberi.

Forța neta reactiva este cea care determina marimea energiei potentiale de interactiune; echilibrul spatial al particulelor la distanta de echilibru se inregistreaza cand energia potentiala rezultanta este minima, ca in figura 2.1.

$$U_p = \int F_r dr = - \int F_A dr + \int F_R dr = \int F_N dr \quad (2.12)$$

in care: $F_N = -A/r^M + B/r^N$ reprezinta forta neta reactiva alcatuita din doua componente reprezentand atractia si al doilea termen respingerea. Energia de coeziune se obtine prin insumarea energiei potentiale rezultante a tuturor perechilor de atomi din cristal.

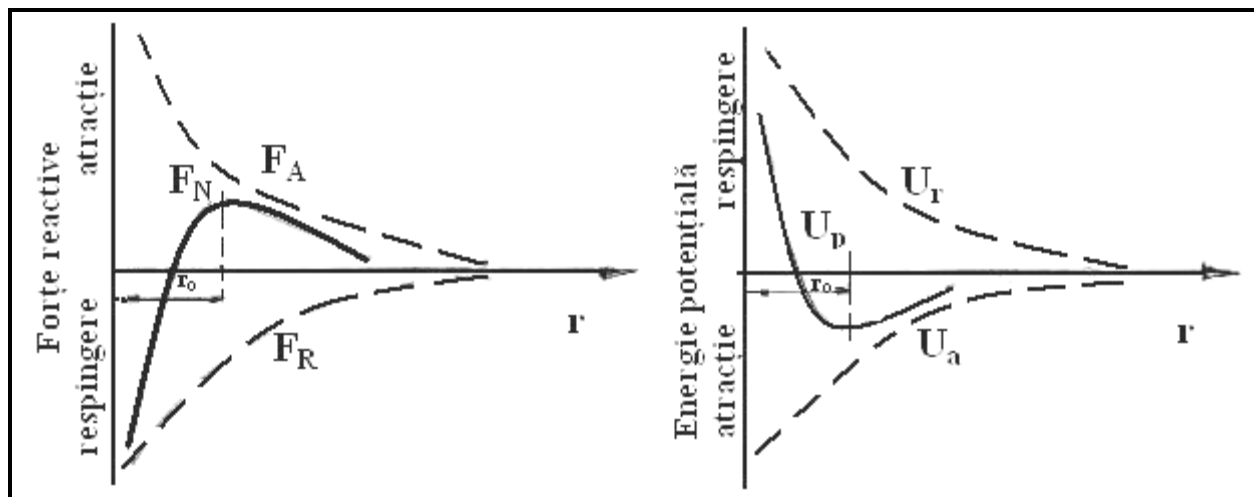


Fig. 2 1. Interacțiunea dintre atomi funcție de distanța r dintre particule

F_A forța de atracție ; F_R forța de respingere; F_N Forța totală

U_r potențial repulsiv; U_a potențial atractiv

U_p energie potențială de interacțiune Lennard-Jones (energie totală de legătură)

2.3 SISTEME CRISTALINE. NOTATII SI RELATII CRISTALOGRAFICE

Cristalul nu este un ansamblu infinit și regulat, el având dimensiuni finite. Existența unor fețe (plane) cristaline interesează un strat limitat de câteva sute de elemente, fiind neglijabil în raport cu numărul mare de elemente ce alcătuiesc cristalul. Pentru ușurința convenim ca un complex de atomi distribuiți periodic sau neperiodic într-un spațiu tridimensional reprezintă o *rețea cristalină*, care se transformă prin asocierea unui atom fiecărui punct al rețelei, într-o structură cristalină.

Punctele unei rețele identice având același număr de vecini se numesc noduri; teoretic ele ar corespunde cu centrul atomilor sugerându-se posibilitatea unei simetrii de translație. Există însă și cvasicristale fără simetrie de translație care au o structură aperiodică.

Convenim ca rețeaua este definită de o celulă elementară, reprezentând cel mai mic grup de elemente ordonate ce se pot reproduce în spațiu, și definită prin șase mărimi geometrice ca în figura 2.2, reprezentând:

a, b, c - parametri celulei (distanța dintre noduri)

α, β, γ - unghiurile dintre fețe.

În spațiu tridimensional există 14 rețele grupate în 7 sisteme corespunzător celor 7 tipuri de celule elementare convenționale ca în tabelul 2.3.

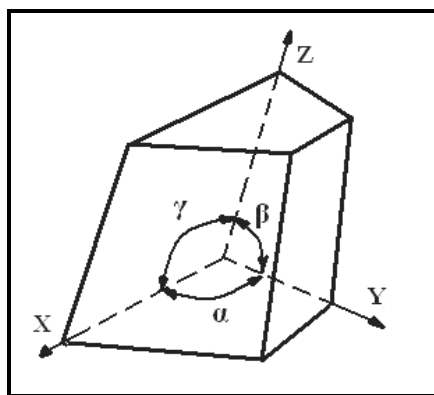


Fig. 2.2. Celula elementara conventionala.

Sisteme cristaline

Tabelul 2.3

Nr. crt.	Sistem	Numar retele	Simbol retea	Valori, axe si unghiuri
0	1	2	3	4
1	Triclinic	1	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
2	Monoclinic	2	P, BCC	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
3	Ortorombic	4	P, BCC, I, FCC	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4	Tetragonal	2	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
5	Cubic	3	P, I, FCC	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
6	Trigonal	1	R	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
7	Hexagonal	1	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 120^\circ$

Nota: P - primara; BCC - baza centrata; I - interior centrat; FCC -fete centrate.

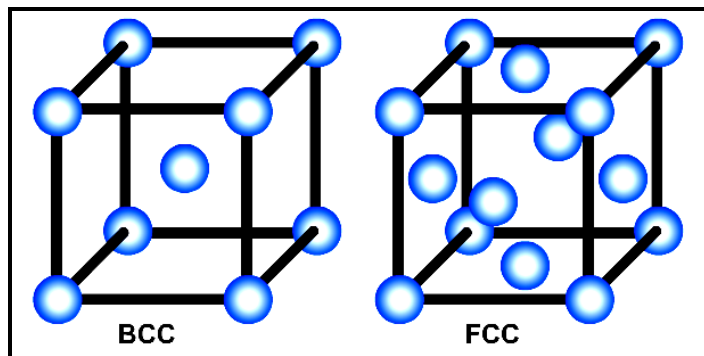


Fig. 2.2.1 Celule elementare

Celulele elementare se caracterizeaza prin numar de vecini, distante, noduri, grad de umplere.

Pentru sistemul cubic acesti parametrii sunt prezentati in tabelul 2.4.

Parametrii celulei elementare

Tabelul 2.4

Caracteristici	Simpla	Cu volum centrat	Cu fete centrate
Volum/celula	a^3	a^3	a^3
Noduri/celula	1	2	4
Noduri pe unitate de volum	$1 / a^3$	$2 / a^3$	$3 / a^3$
Numar coordinatie	6	8	12
Distanta pana la primii vecini	a	$3\frac{1}{2} a / 2 = 0,866 a$	$a / \sqrt{2} = 0,707 a$
Grad de umplere	51	68	74

Pentru a stabili pozitia si orientarea planelor in cristale se utilizeaza indicii Miller determinati astfel:

1) se cauta intersectiile cu axele de coordonate a , b , c , exprimate prin constantele retelei. Pentru cub $a=b=c=1$.

2) se iau valorile reciproce (inverse) ale acestor numere si apoi se reduc la trei numere intregi avand acelasi raport, de obicei cei mai mici intregi. Rezultatul este cuprins in paranteze ($h k l$).

Daca de exemplu un plan este determinat de atomi care au coordonate (400), (010) si (002), relative la vectorii axelor dusi din origine, planul poate fi specificat de cele trei numere 4, 1, 2, dar nu in aceasta ordine. Pentru planul care are taieturile cu axele Ox, Oy, Oz, 4, 1 si respectiv 2, inversele sunt $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{1}$ si $\frac{1}{2}$ indicii lui Miller sunt (1, 4, 2) ca in figura 2.3 .

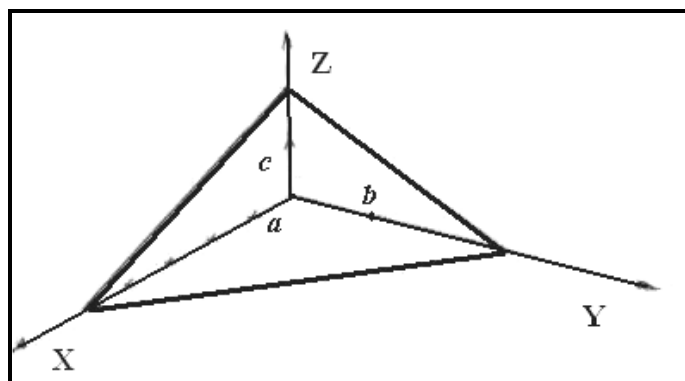


Fig.2.3. Stabilirea indicilor Miller pentru un plan cristalin.

Indicii ($h k l$) pot insemna un singur plan sau o familie de plane paralele. Daca un plan taie axa in partea negativa indicele respectiv este negativ si este indicat cu bara deasupra. Daca o taietura a axei este la infinit, indicele este 0.

Planele echivalente prin simetrie se vor nota cu aceiasi indici, dar in acolade $\{hkl\}$. In figura 2.4 sunt exemplificate pentru sistemul cubic notatii ale unor plane.

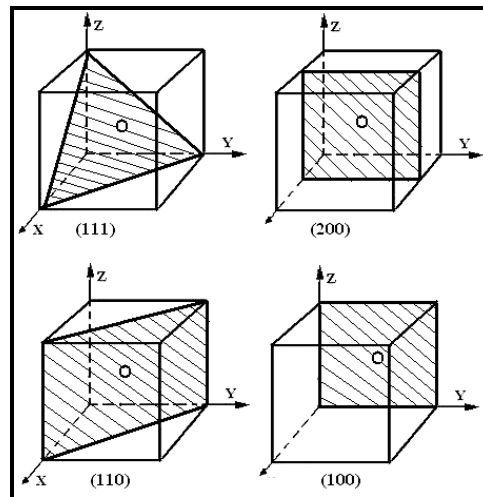


Fig.2.4. Plane cristaline in sistemul cubic.

Pentru stabilirea indicilor Miller, corespunzator unor directii, se iau trei indici incripti in paranteze drepte $[u \ v \ w]$ reprezentand coordonatele unui punct ce reprezinta un atom ce defineste directia respectiva. Ei reprezinta cei mai mici intregi care au aceleasi rapoarte ca si componentele raportate la versorii axelor ale unui vector orientat in directia dorita.

Concret, daca dreapta nu trece prin origine, se duce o dreapta paralela cu ea si care sa treaca prin origine si punctul de coordonate $[u \ v \ w]$ ca in figura 2.5.

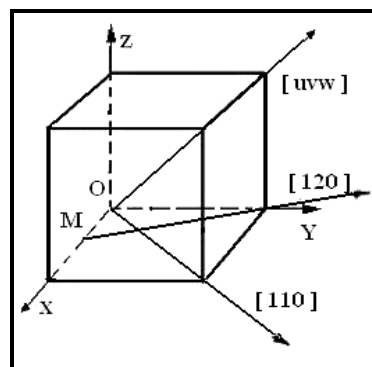


Fig. 2.5 Directii in sistemul cubic.

Dreapta MB trece prin punctul M de coordonate $[\frac{1}{2}, 1, 0]$ si este paralela cu dreapta ce trece prin origine si atomul de coordonate $(1 \ 2 \ 0)$.

Planele si directiile pe care se realizeaza conditia de tangenta se numesc de maxima densitate atomica si pentru ca sunt cele responsabile de alunecarile produse la deformarea plastica se constituie in sisteme de alunecare.

2.4 ALOTROPIA SI POLIMORFISMUL

Un numar de 19 metale prezinta proprietatea de a se prezenta in stare solida in mai multe tipuri de retele. Acest fenomen se numeste alotropie, in general pentru substante numindu-se polimorfism.

Trecerea dintr-o retea in alta (de exemplu Sn trece la 18 °C din retea cub diamant in retea tetragonala) are la baza diferenta de energie libera ΔF (energie Helmholtz) care este o functie de entalpie si de temperatura dupa relatia :

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$$

in care H reprezinta entalpia, T - temperatura, S - entropia.

Variatia energiei F cu temperatura pentru un sistem condensat este o curba descendenta ca cea prezentata in figura 2.6.

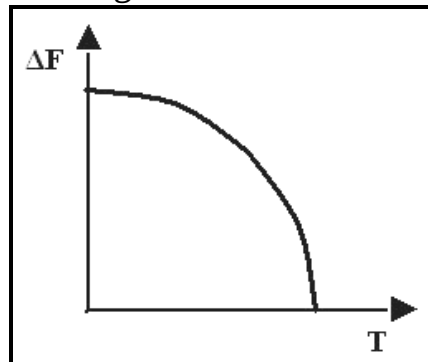
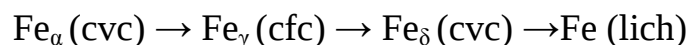


Fig.2.6.Variatia energiei libere cu temperatura

Daca la o temperatura data una dintre formele alotropice are energia libera mai mica, aceasta devine stabila intrucat diferenta de energie libera se constituie ca forta motrice a transformarii. Trecerea de la o forma alotropica la alta se face la temperatura constanta, denumita temperatura de transformare alotropica, cu variatia volumului specific si a compactitatii. Transformarile alotropice sunt reversibile. Varietatile alotropice se simbolizeaza cu litere grecesti asociate ca indici simbolului chimic Sn_{α} , Sn_{β} etc.

Ele sunt stabile in intervale de temperatura bine determinate. Aliajele care se formeaza pe baza unor metale ce prezinta o varietate alotropica sunt denumite aliaje cu transformari alotropice si sunt susceptibile de tratamente termice variate; prin racire rapida se pot stabili formele alotropice de temperaturi inalte, modificandu-se structura si proprietatile aliajelor.

Fierul, cel mai utilizat metal in tehnica prezinta trei forme alotropice stabile dupa cum urmeaza:



2.5 DEFECTE ALE RETELELOR CRISTALINE

Defectele joaca un rol important in determinarea proprietatilor cele mai sensibile structural, cum ar fi limita de curgere, rezistenta la rupere, camp coercitiv etc. Defectele pot avea caracter dinamic sau static. Cele dinamice sunt la scara subatomica (fotoni sau fononi) si apar din intractiunile generate de agitatie termica.

Imperfectiunile statice sunt la nivel atomic si constau din deplasari ale atomilor care se mentin timp indelungat daca temperatura nu este prea ridicata. Fata de regularitatea in asezare a atomilor, presupusa teoretic, in retea cristalina reala pot apare perturbatii localizate la nivelul unor atomi individuali (noduri ale retelei) sau a unor grupuri de atomi (siruri si plane reticulare). Se numesc imperfectiuni sau defecte de retea, atomii sau grupurile de atomi care nu sunt inconjurati in mod identic de atomii vecini (nu au aceeasi coordinatie). Defectele de retea sunt inerente aparand fie in procesul de cristalizare, fie in timpul prelucrarii mecanice sau termice.

Dupa gradul lor de extindere in retea, imperfectiunile pot fi punctuale, liniare si de suprafata. Defectele punctuale pot fi vacante sau atomi straini, cele liniare pot fi de tip dislocatii marginale si elicoidale, iar cele de suprafata de tip limite de graunti, limite de faze, macle, defecte de impachetare, etc.

2.5.1 DEFECTE PUNCTUALE

2.5.1.1 Defecte prin vacante

Vacantele se obtin prin transferul unui atom dintr-un nod interior al retelei spre un nod de la suprafata acesteia sau spre o pozitie interstitiala. Un metal la echilibru termodinamic, contine vacante. Fractia atomica a vacantelor sau probabilitatea ca un loc sa fie vacant este dat de relatia :

$$n = \exp(\Delta S_f / KT) \exp(-\Delta H_f / KT),$$

unde ΔS_f , ΔH_f reprezinta entropia, respectiv, entalpia de formare a unei vacante.

La o temperatura $T = 0$ K, un cristal nu prezinta vacante, dar presupunand ca formarea vacantei se face smulgand un element din interiorul unui cristal format din N elemente identice (noduri) vom avea nevoie de o energie ε . Pentru formarea a n vacante deplasand n elemente ($n < N$) avem $N! / n!(N-n)!$ moduri posibile, iar variatia entropiei va fi:

$$S = R \ln [N! / n!(N-n)!]$$

Pentru n mic fata de N , energia ε putem sa o consideram constanta, iar variatia energiei libere ($U - TS$) per mol va fi:

$$n \varepsilon - R T n (\ln n / N - 1),$$

in conditiile considerarii ca fiind valabila relatia: $\ln n! \approx n \ln n - n$.

La $T = 0$ K cristalul este in echilibru cu $n=0$. Conditia de echilibru la $T = 0$ K se obtine facand nula derivata energiei libere in raport cu n , de unde:

$$n = N e^{-\varepsilon/RT}$$

Luand la 1000° K, $\varepsilon \approx 1$ ev rezulta $n=N*10^{-5}$. Se vede ca un cristal cu vacante este stabil la $T = 0$ K deci un cristal real format la o temperatura oarecare, prezinta defecte. Un caz aparte se intalneste la cristalele ionice. continand pentru compensare electrica un numar egal de ioni pozitivi si negativi. Ele se numesc vacante cationice si vacante anionice. In mod conventional o vacanta se simbolizeaza printr-un patrat ca in figura 2.7.

In interiorul cristalului vacantele sunt in continua miscare datorita agitatii termice, producandu-se permutari intre o vacanta si un atom. Prezenta vacantelor influenteaza cel mai semnificativ, densitatea si conductibilitatea electrica, dar pun si bazele comportarii materialelor in cursul prelucrării tehnologice prin deformare plastica sau tratament termic.

2.5.1.2 Defecte prin atomi straini

Atomii straini pot fi ai impuritatilor si se pot plasa in interstitii daca dimensiunea lor este suficient de mica sau pot substitui un atom propriu al rețelei ca in figura 2.7 si denumiti interstitiali si respectiv substitutionali.

Atomii straini dau nastere unor cimpuri de forte elastice ce distorsioneaza rețeaua din jurul lor pe mai multe distante atomice, ceea ce influentează comportarea materialului la sollicitările exterioare.

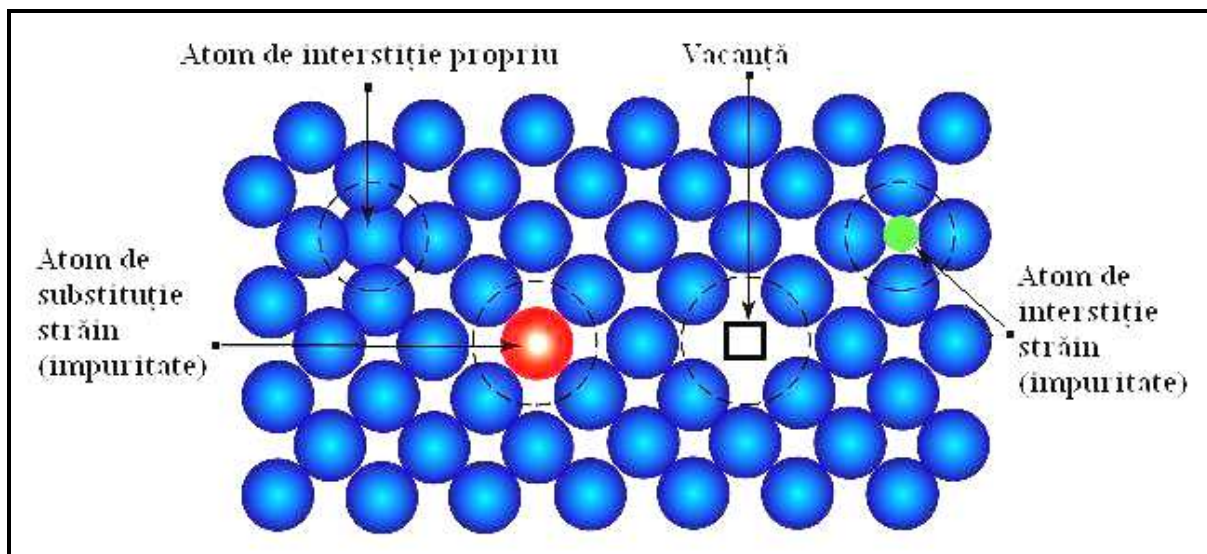


Fig. 2.7 Tipuri de defecte punctuale in cristale

Formarea defectelor punctiforme este insotita de deformarea rețelei, ele constituind centre de contractie sau dilatatie a acesteia.

2.5.2 DEFECTE LINIARE (DISLOCATIILE)

Sunt defectele la nivel *de sir atomic* evidentiuate in fenomenul de alunecare ce are loc in cursul deformarii plastice. Aceste defecte au o dimensiune mai mare decat o distanta interatomica si sunt cunoscute sub denumirea de dislocatii. Ele pot fi:

- 1) marginale, de tip Taylor;
- 2) elicoidale, de tip Burgers.

2.5.2.1 Dislocatiile marginale

Se numeste dislocatie marginala un sir suplimentar de atomi ce se regaseste pe un plan interior al cristalului si care poate fi imaginat ca fiind obtinut prin executarea unei taieturi a partii superioare sau inferioare a cristalului, cu un extraplan ABEF ca in figura 2.8 denumita taietura Volterra .

Sirul suplimentar de atomi EF se formeaza la intersectia extraplanului suplimentar incomplet cu planul pp' al cristalului. In acest caz deasupra acestui plan vom avea $n+1$ atomi in stare comprimata, iar sub plan, n atomi, intr-o retea „extinsa”.

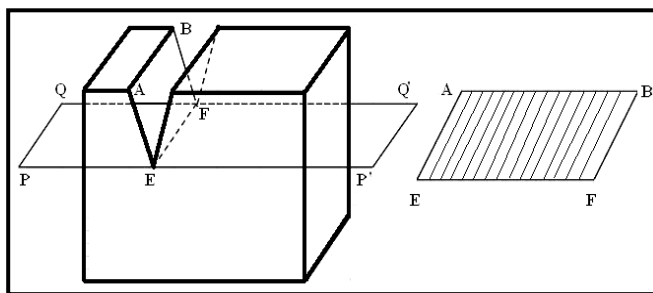


Fig.2.8. Dislocatie marginala obtinuta prin taietura Volterra

Limita dintre partea deja alunecata a cristalului si partea nealunecata, reprezinta dislocatia din fig.2.9

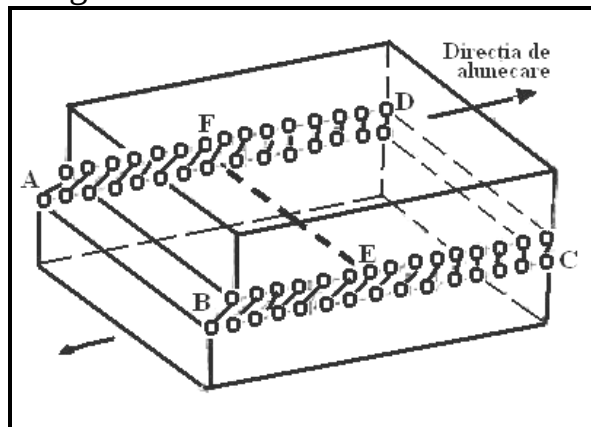


Fig. 2.9. Dislocatie marginala EF in planul de alunecare ABCD

Dislocatia nu se reduce numai la linia care reprezinta miezul dislocatiei, ci cuprinde intreaga regiune din jurul acestei linii in care retea este deformata. Se poate imagina dislocatia ca fiind obtinuta printr-o alunecare incompleta a unei parti din cristal in raport cu restul, directia si marimea alunecarii fiind obtinuta cu ajutorul unui vector de alunecare b vectorul Burgers care se defineste cu ajutorul circuitului Burgers; acesta la randul lui este o linie din cristal obtinuta astfel: se pleaca dintr-un nod al retelei parcurgandu-se n distante interatomice in jos m la dreapta, n in sus m la stanga. Inchiderea circuitului este asigurata de vectorul de alunecare b ca in figura 2.10.

Dislocatiile marginale sunt considerate a fi pozitive si se noteaza T sau negative $\perp$ dupa cum extraplanul incomplet se gaseste in partea superioara sau inferioara a cristalului.

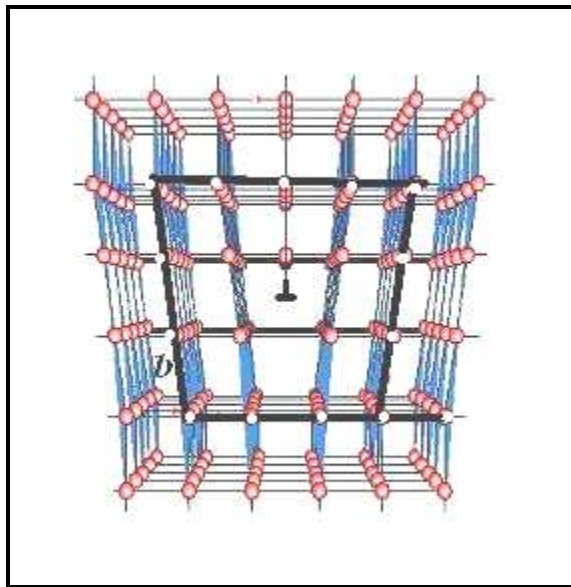


Fig.2.10 Circuit Burgers intr-un cristal cu dislocatie marginala

2.5.2.2 Dislocatiile elicoidale

Se figureaza ca in figura 2.11 unde linia intrerupta EF a verticalei marcheaza dislocatia. Se obtine executand o taietura Volterra urmand a se desprinde cristalul dupa directia xy si apoi se foarfeca paralel cu marginea taieturii pe o distanta atomica ca in figura 2.12 unde o parte a planului de alunecare ABEF a alunecat paralel cu linia de dislocatie EF a cristalului.

Dislocatia elicoidala transforma planele succesive de atomi in suprafata unei elice, de unde si denumirea dislocatiei. Ele pot fi cu rasucire la dreapta (invers S) sau la stanga (S) dupa cum este orientata spirala. Masurarea cantitativa a dislocatiei se face tot cu vectorul de alunecare b care spre deosebire de cel specific dislocatiilor marginale unde este perpendicular pe linia dislocatiei, in acest caz va fi paralel ca in figura 2.13.

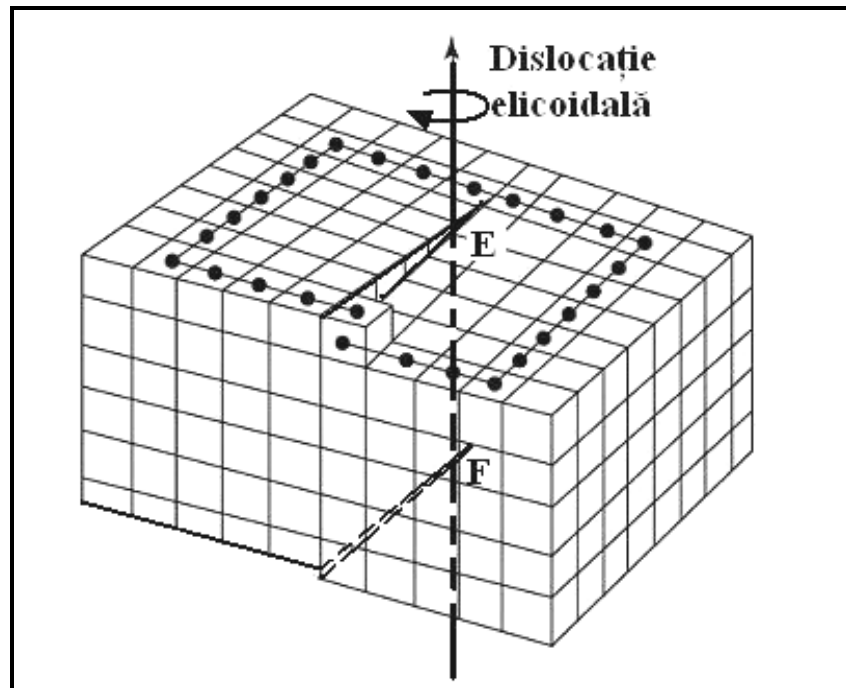


Fig. 2.11 Dislocație elicoidală

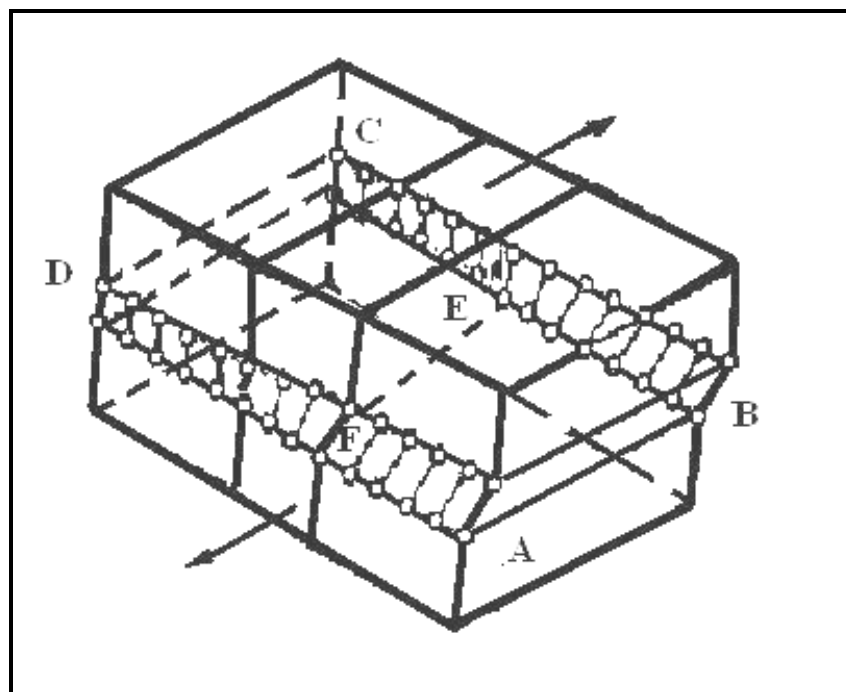


Fig. 2.12. Dislocație elicoidală (după Cottrell)

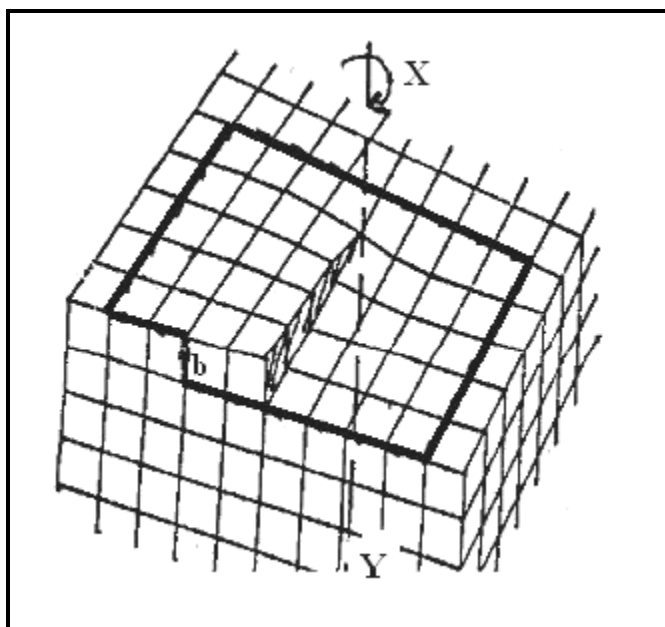


Fig. 2.13. Circuit Burgers intr-o dislocatie elicoidala

Dislocatiile se refera la zone mari din in jurul inimii dislocatiilor energia lor interna fiind de ordinul 6-8 eV. Fiecare dislocatie are un camp de tensiune ce corespunde zonei in care se exercita aceasta energie; campul de tensiune intern actioneaza cu defectele punctiforme atragandu-le. Se pot forma atmosfere Cottrell alcatuite din dislocatii si atomi straini; existenta lor produce o blocare a dislocatiilor ceea ce este echivalent cu o durificare a materialului.

Dislocatiile se multiplica prin mecanismul FRANK-READ ce are la baza existenta unor surse de dislocatii constituite din linii de dislocatii cu capetele blocate care sub actiunea unor sarcini exterioare se curbeaza cu o raza de curbura descrescatoare, ajungand la o forma semicirculara, ca in figura 2.14.

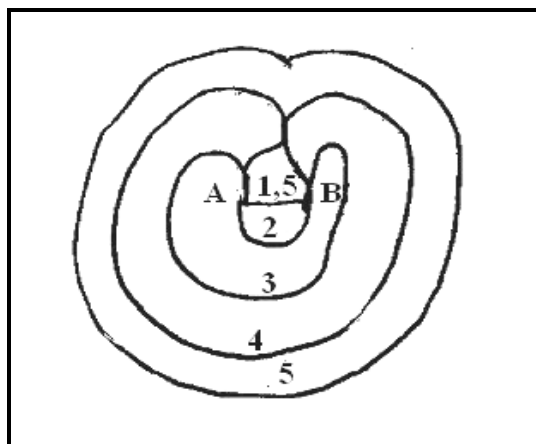


Fig. 2.14. Mecanismul multiplicarii prin surse Frank - Read

Portiunile circulare se intalnesc si se anuleaza reciproc, formandu-se in final o bucla inchisa de dislocatii usor de pus in evidenta prin microscopie electronica, asa ca in figura 2.15.

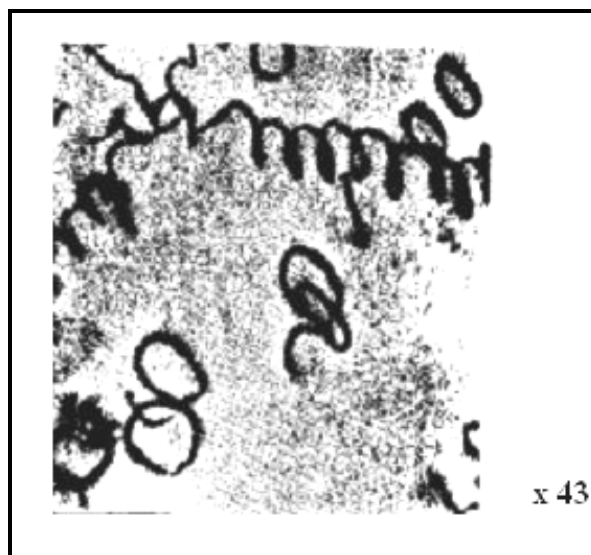


Fig. 2..15 Imagini ale buclelor de dislocatii intr-un aliaj
Al-Mg (microscopie electronica)

Dislocatiile interactioneaza intre ele plastic prin respingere cele de acelasi semn si atractie cele de semn contrar. Consecintele vor fi pe de o parte accentuarea defectului sau in ultimul caz anulara dislocatiilor de semn contrar. Dislocatiile sunt mobile, deplasandu-se in interiorul cristalelor sub actiunea temperaturii sau a unor forte exterioare. Aceste forte in cazul in care forte de legatura din cristal nu sunt pronuntat directionate ci au valori foarte mici, sub 10^5 dyn/cm^2 . Dislocatiile pot face un cristal foarte plastic. Deplasarea unei dislocatii este echivalenta cu o deplasare prin alunecare a unei parti a cristalului. Dislocatiile marginale au linia de dislocatie perpendiculara pe vectorul b ceea ce face ca deplasarea sa se produca intr-un singur plan ce contine dislocatia si vectorul b ; exista posibilitatea ca o astfel de dislocatie sa se deplaseze in directie perpendiculara pe planul de alunecare (climb), dar miscarea presupune existenta unui intreg sir de vacante care sa dea posibilitatea miscarii atomilor dislocatiei. Fenomenul se produce prin difuzie la temperaturi mari.

Dislocatiile elicoidale avand vectorul b paralel cu linia dislocatiei, dau posibilitatea, teoretic, ca deplasarea sa se faca pe oricare plan ce contine dislocatia. In general dislocatiile se deplaseaza numai in planele de maxima densitate atomica, dar concluzia este ca se pot deplasa si in alte plane decat cele de origine.

In prezenta dislocatiei in cristal se produc distorsiuni elastice ca in figura 2.16 care micsoreaza efortul necesar deformarii.

Corpurile cristaline contin dislocatii cu orientari diferite care se pot intersecta unele cu altele sub forma unei retele tridimensionale de dislocatii.

Cantitativ se apreciaza dislocatiile prin densitatea de dislocatii exprimata prin numarul de dislocatii sau lungimea dislocatiilor prezente in unitatea de volum ($\rho = \text{cm}^{-2}$).

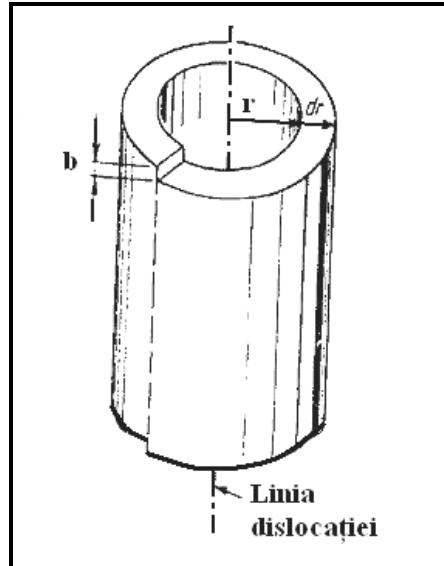


Fig. 2.16 Strat deformat elastic in jurul unei dislocatii elicoidale

Se urmareste proiectarea unor materiale cu densitatea de dislocatii controlata in felul acesta putand controla comportarea in cursul procesarii. Din punct de vedere termodinamic dislocatiile sunt defecte instabile.

2.5.3 DEFECTE DE SUPRAFATA

Sunt defecte care au o singura dimensiune de acelasi ordin de marime cu o distanta interatomica, celelalte doua fiind mai mari si din acest motiv se mai numesc si planare. Aceste defecte sunt suprafete in interiorul corpului care separa portiuni de material care se deosebesc intre ele dintr-un punct oarecare de vedere: dupa structura cristalina, dupa orientarea cristalografica, dupa orientarea magnetizarii spontane etc. in determinarea proprietatilor mecanice, o importanta deosebita o au limitele dintre graunti, sublimitele, limitele intre faze, maclele si defectele de impachetare.

2.5.3.1 Limitele dintre cristale

Limitele intre cristale sunt regiuni de trecere constituite din aranjamente a diferite dislocatii intinse pe aproximativ 5 distante interatomice si separand un graunte de altul.

Cristalele pot fi ale aceleiasi faze sau pot avea naturi diferite. Ele sunt dupa unghiul de dezorientare dintre graunti ($\emptyset$) limite la unghiuri mari sau la unghiuri mici dupa cum unghiul de dezorientare este mai mare sau mai mic de 30.0° . Daca limitele sunt formate din dislocatii marginale se mai numesc si *limite inclinate* iar daca sunt formate din dislocatii elicoidale *limite rasucite*.

2.5.3.2 Sublimatele

În interiorul cristalului apar și sublimate care sunt limite la unghiuri mici (unghiuri de dezorientare de câteva grade) care separă porțiuni din același cristal având aceeași orientare și denumite subgraunți sau blocuri în mozaic ca în figura 2.17.

Sublimatele crescând mult rezistența la rupere a cristalelor se creează intenționat prin tratamente termomecanice incluzând o deformare plastică la rece pentru creșterea densității ρ a dislocațiilor, urmată de o încălzire pentru poligonizare.

În zona limitei energia liberă este foarte mare din cauza numeroaselor defecte ce se aglomerează în această zonă și, din acest motiv, stabilitatea termodinamică este foarte mică.

Rezistența mecanică a limitelor fiind superioară interiorului cristalului, ruperea se produce mai greu pe limită; cu cât materialul are limite mai extinse cu atât va fi mai rezistent. *Transformările structurale se desfășoară preferențial datorită existenței aglomerației de defecte, la limite.*

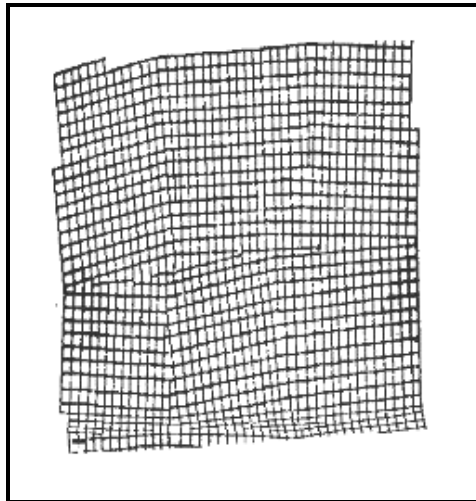


Fig.2.17 Subgraunți într-un cristal

Reteaua de limite și sublimate determină bariere eficiente în calea deplasării dislocațiilor provocând o durificare structurală. Întrucât impuritățile segregă la limite, la temperaturi ridicate acestea sunt responsabile de fluajul materialului.

2.6 STAREA METALICĂ

Trăsătura caracteristică a stării metalice o reprezintă faptul că se poate considera cristalul metalic ca fiind un aranjament de ioni pozitivi cufundat într-o “mare” mai mult sau mai puțin uniformă de sarcină negativă.

De obicei circa 1 sau 2 electroni din atom mai slab legați de acesta aproape

sunt liberi sa se miste si se numesc electroni de conductie sau valenta. Interactiunea miezurilor ionice cu electronii de conductie da intotdeauna o contributie mare la energia de legatura, dar in comparatie cu atomul liber, trasatura caracteristica legaturii metalice este micsorarea energiei cinetice a electronilor de valenta. Electronii de conductie din metale ar fi liberi sa se miste oriunde in interiorul rețelei, daca se neglijeaza fortele dintre ei si miezurile ionice. Modelul schematic al unui cristal monovalent metalic este asemanator cu schema din figura 2.18.

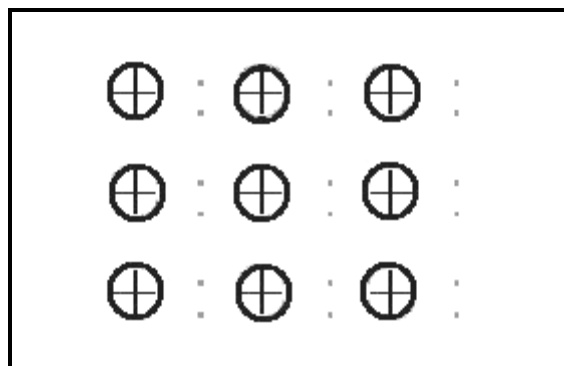


Fig. 2.18 Model schematic al cristalului de Na metalic

De exemplu pentru Na, electronii de valenta ar proveni din electronii 3s ai atomilor liberi. Miezurile atomice contin 10 electroni cu configuratia $1s^2 2s^2 2p^6$

Miezurile ionice umplu numai circa 15 % din volumul cristalului. Interpretarea proprietatilor metalice cu ajutorul modelului electronilor liberi este dezvoltata de teoria cuantica.

Modelul electronilor liberi nu ajuta la elucidarea comportamentului elementelor chimice la actiunea unui camp electric exterior. Electronii sunt distribuiti de fapt in benzi de energie separate prin regiuni de energie pentru care nu exista orbitale electronice de tip unda. Astfel de regiuni interzise se numesc benzi interzise si rezulta din interactiunea electronilor cu ionii. Daca numarul electronilor este astfel incat benzile de energie primara sunt pline sau goale, sistemul se va comporta ca un izolator pentru ca nu exista electroni care sa se poata deplasa. Daca una sau mai multe benzi sunt partial pline (cam intre 10- 90 %) se va comporta ca un metal, iar daca toate benzile sunt complet pline cu exceptia a una sau doua benzi aproape pline sau aproape goale, ca un semiconductor.

Originea benzilor de energie interzisa se regaseste in variatia energiei potentiale a unui electron de conductie in campul miezurilor ionice pozitive care conduce la ingramadirea electronilor in regiuni diferite in raport cu ionii.

Intotdeauna o banda de energie poate fi aproximata prin una sau doua unde. Numarul de orbitali dintr-o banda este $2N$ unde N este numarul de celule primitive din proba.

Capitolul 3

ALIAJE SI SISTEME DE ALIAJE

3.1 FUNCTII TERMODINAMICE DE STARE A ALIAJELOR

Potrivit primei legi a termodinamicii, energia unui amestec de atomi este functie numai de starea acestuia nu si de felul in care se ajunge la aceasta stare. Forta motrice a oricarei transformari se va exprima cu diferenta dintre energiile libere ale celor doua stari neimplicand conditia ca starea cu energie libera mai mica sa fie chiar starea de echilibru absolut, caracterizat prin valoarea maxima a entropiei

Din punct de vedere fizic echilibrul stabil se caracterizeaza prin dinamicitate; echilibrul nu se stabileste datorita absentei sau incetarii unui proces, ci in urma desfasurarii lui simultan in sensuri contrare cu aceeasi viteza. Echilibrul stabil este determinat de egalitatea vitezelor procesului direct si invers. Se impune stabilirea dependentei dintre energiile interne si a entropiei de concentratie.

Pentru corpurile solide, energia interna la temperatura T va fi :

$$U = U_0 + C_p dT$$

unde $C_p dT$ exprima energia de vibratie termica.

Pentru un ansamblu de N atomi format din doi componenti A si B considerand x_A si $x_B = (1 - x_A)$ fractiile molare a celor doi componenti si Z numarul de coordinatie, energia interna a cristalelor formate U_0 va fi :

$$U_0 = ZN/2 [x_A U_{AA} + (1 - x_A) U_{BB} + 2 x_A (1 - x_A) (U_{AB} - (U_{AA} + U_{BB})/2)]$$

Primii doi termeni reprezinta energia interna a fazelor metal pur A, metal pur B, iar al doilea energia necesara formarii solutiei solide sau a compusului definit .

Daca energia de legatura dintre atomii diferiti U_{AB} este mai mica decat media aritmetica a energiei de legatura dintre atomii identici, cel de al treilea termen este negativ si valoarea energiei interne se va micșora .

Daca aceasta va fi mai mare, energia necesara formarii compusului AB va fi mai mica, formarea perechilor de atomi identici AA sau BB necesitand energii mai mari suprima posibilitatea formarii solutiilor solide, acestea devenind instabile. La $T = 0$ K, $S = 0$ si deci, energia libera Helmholtz F, descreste similar energiei interne U_0 ; pentru formarea perechilor de atomi identici este necesara o energie mai mica decat cea pentru formarea de atomi diferiti solutia solida fiind mai stabila.

Daca se ia in considerare numarul si distributiile posibile ale atomilor dizolvatului in retea dizolvantului w , adica entropia de configuratie sau probabilitatea termodinamica de stare S_{conf} , pentru care un ansamblu de N particule N_1 stari, unde N_1 / N defineste fractia molară x_A ($N_1 - N$) fiind numarul nodurilor rețelei cristaline ocupate de atomii B) vom avea:

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

cu specificatia ca N reprezinta numarul de noduri total, N_1 numarul de noduri ocupate in retea de atomii B si K este constanta Boltzmann.

In ipoteza ca entropia vibrationala nu variaza, entropia configurationala la formarea unei solutii solide ΔS va fi :

$$\Delta S = -K [(n_A \ln n_A / (n_A + n_B) + n_B \ln n_B / (n_A + n_B))]$$

unde $n_A = m_A N_A$, $n_B = m_B N_B$, iar m_A si m_B reprezinta numarul de atomi gram; N_A si N_B , numarul lui Avogadro.

Intrucat constanta $R = KN_A$, relatia de mai sus se va scrie :

$$\Delta S = -R [m_A \ln m_A / (m_A + m_B) + m_B \ln m_B / (m_A + m_B)]$$

Entropia de formare a solutiei solide va fi :

$$S = n_A * S_A^0 / N_A + n_B * S_B^0 + \Delta S$$

$$S = m_A S_A^0 + m_B S_B^0 - R [m_A \ln m_A / (m_A + m_B) + m_B \ln m_B / (m_A + m_B)]$$

Entropiile parțiale ale componentilor A si B se obtin prin diferentierea relatiei de mai sus in raport cu m_A si respectiv cu m_B .

$$S_A = S_A^0 - R \ln x_A \text{ si}$$

$$S_B = S_B^0 - R \ln x_B$$

Potentialele chimice ale componentilor A si B sunt :

$$\mu_A = H_A^0 - T * S_A + RT \ln x_A,$$

$$\mu_B = H_B^0 - T * S_B + RT \ln x_B$$

3.2 NATURA FAZELOR IN SISTEMELE DE ALIAJE SOLIDE

Daca simplificam notiunea de aliaj, considerandu-l ca fiind un amestec al unui metal pur cu unul sau mai multe elemente chimice, cele *trei faze specifice aliajelor solide* pot fi usor retinute. Notiunea de faza este receptata diferit, in contextul general, faza se considera acea stare a materiei, individualizata prin caracteristici de omogenitate fizico-chimice si separata distinct de altele prin suprafete de separare. In mod familiar fazele fac distinctie intre starile de agregare a materiei, cunoscute fiind faza solida, faza lichida, faza gazoasa si plasma. In cazul stiintei materialelor vorbim de faze cristaline sau cristale faze care se formeaza din faza lichida, alcatuite din atomi de aceeasi natura sau de naturi diferite. Pentru formarea fazelor condensate din stare lichida este necesara existenta unei energii de retea cristalina ce trebuie furnizata topiturii care este de fapt energia de legatura U_{AA} , U_{AB} , U_{BB} necesare formarii perechilor de atomi de acelasi fel sau de naturi diferite.

In functie de energiile de legatura se pot forma in stare solida trei faze conform celor prezentate in continuare.

3.2.1 FAZA METAL PUR

Se formeaza cand atomii de aceeasi natura stabilesc intre ei legaturi mai puternice decat cei de naturi diferite:

$$U_{AB} < U_{AA}(U_{BB}) \quad (3.12)$$

In acest caz fiecare element formeaza propriile cristale de metal pur, specia unica de atomi va fi aranjata in retele cristaline specifice: cub cu fete centrate CFC, cub cu volum centrat CVC, hexagonal compact HC, ce prezinta datorita legaturilor specifice proprietatile “metalice”: plasticitate mare, rezistenta mecanica scazuta, conductibilitate electrica si termica ridicata, opacitate, luciu metalic, temperaturi fixe pentru transformările de faze, etc. Se identifica prin simbolul chimic din tabloul lui Mendeleev insotit eventual de indici pentru simbolizarea formelor alotropice (de exemplu Ti_{α} , Ti_{β}).

3.2.2 FAZA SOLUTIE SOLIDA

Se formeaza cand intensitatea legaturilor interatomice este identica intre atomii de naturi diferite si cei de aceeasi natura :

$$U_{AB} = U_{AA}(U_{BB})$$

Este o faza cu compozitie variabila ce pastreaza aceeasi retea pe tot domeniul de existenta. Reteaua cristalina este intotdeauna cea a solventului care poate fi un

metal, solutiile solide numindu-se primare (terminale) sau un compus definit, solutii solide secundare sau faze intermediare.

Solutiile solide terminale au proprietati metalice diferite inasa de ale solventului. Ele se pot forma ca urmare a "dizolvarii" atomilor straini prin substitutie sau prin patrunderea in interstitiile solventului. Proprietatile diferite ale solutiilor solide de substitutie fata de ale metalelor pure, se datoreaza modificarii orbitalilor atomilor metalului substituit si deplasarii electronilor spre unul din atomi. Se spune despre un atom A care atrage mai puternic electronii inspre el ca este mai *electronegativ*. Daca atomul substituit cu cel care-l substituie au electronegativitati apropiate sau egale (electronii vor migra la fel de usor spre A sau B). Se pot forma solutii solide pe toata axa de concentratie. Acestea se numesc serii de solutii solide izomorfe ceea ce sugereaza ca cei doi componenti (A si B) au aceeasi retea cristalina si ca este vorba de o solubilitate nelimitata, ca in figura 3.1a.

Cel mai adesea se formeaza solutiile solide terminale, existand o solubilitate limitata a componentilor, ca in figura 3.1b.

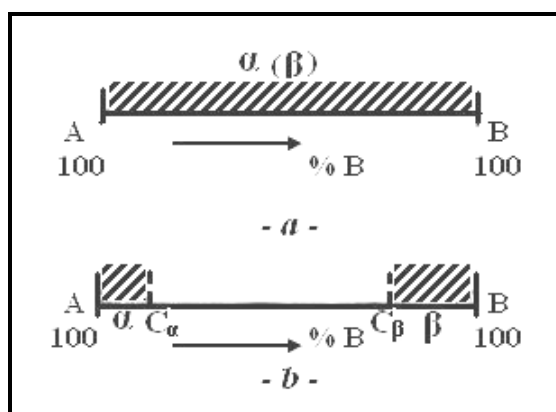


Fig.3.1. Formarea solutiilor solide cu solubilitate nelimitata (a) si cu solubilitate limitata (b).

In acest caz se impune respectarea unei anumite conditii geometrice privind dimensiunile atomilor astfel incat reteaua solventului sa nu sufere distorsiunii elastice importante $(r_A - r_B)/r_A < 15, 5$.

De asemenea, este necesara respectarea conditiei de valenta care sa permita completarea mai usoara a nivelelor libere ale unui element cu valenta mai mica. Se respecta conditia de electronegativitate, dar nu este impus izomorfismul ca in cazul anterior. Solutiile solide reprezinta 90-100 % din volumul aliajelor comerciale reprezentand matricea aliajelor metalice.

Variatia proprietatilor solutiilor solide in functie de compozitie, exprimata grafic in figura 3.2, este urmatoarea: rezistivitatea electrica ρ , rezistenta mecanica R_m si duritatea HB, cresc cu cresterea concentratiei prezentand un maxim la compozitia de 50 % atomi de component B, daca solubilitatea este nelimitata, iar

conductivitatea electrica σ si plasticitatea A se micsoreaza. Solutiile solide se identifica prin simboluri grecesti $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ care au eventual inscise in paranteze solventul. Solutiile solide interstitiale se formeaza intr-un numar limitat de sisteme si anume , atunci cand exista atomi ce pot patrunde (dimensional) in interstiile retelei metalice . Este cazul metalelor de tranzitie ce pot “dizolva” nemetale H, N, B, C, ce respecta in acelasi timp conditia de electronegativitate.

Conditia geometrica va fi:

$$dB/dA < 0,59$$

in care dA si dB reprezinta diametrele atomilor celor doi componenti, in care B este un nemetal X.

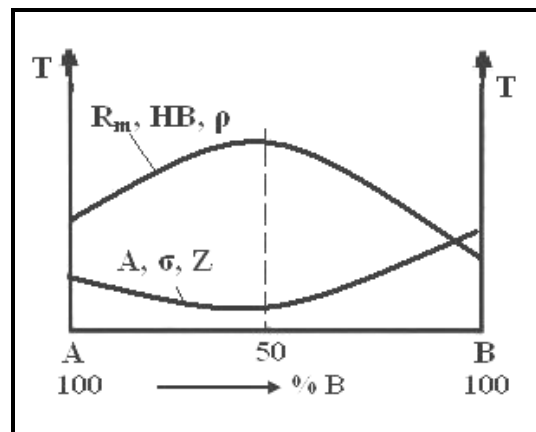


Fig.3.2 Variatia proprietatilor cu concentratia in solutii solide cu solubilitate nelimitata

La dizolvarea prin patrundere, se constata o solubilitate mai mare in metalele cu retea compacta CFC, HC care desi au volum liber total mai mic au dimensiunile interstiilor mai mari. Conventional, cele doua tipuri de solutii solide de substitutie si interstitiale, se reprezinta ca in figura 3.3.

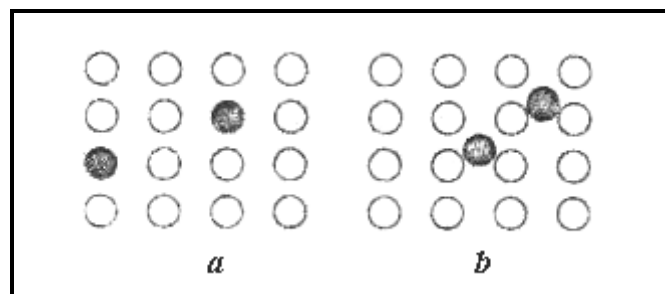


Fig. 3.3 Solutii solide de substitutie si interstitiale

Distributia atomilor straini dizolvati este intamplatoare si atunci solutia

solida este dezordonata dar, la anumite concentratii si tipuri de retele, se poate produce ordonarea acestei distributii obtinandu-se solutii ideale ordonate ca in figura 3.4.

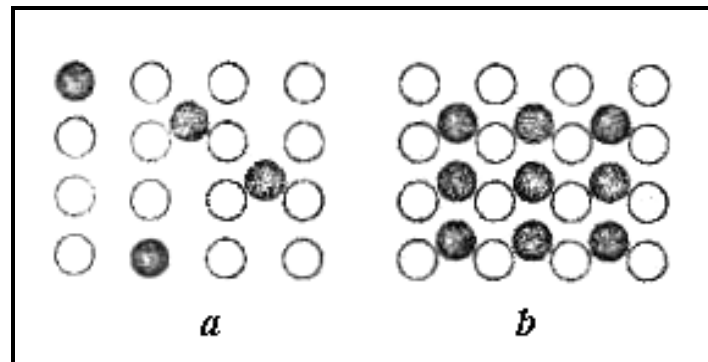


Fig. 3.4 Formarea solutiilor solide dezordonate si ordonate

3.2.3 FAZA COMPUS DEFINIT (INTERMETALIC)

Se obtin compusi definiti atunci cand se stabilesc intre atomii de naturi diferite legaturi mai puternice decat intre atomii de aceeasi natura :

$$U_{AB} > U_{AA} (U_{BB})$$

Sunt materiale monofazice pluricomponente ,cu retea cristalina proprie diferita de a elementelor constitutive si sunt omogene chimic. Ca si compusii chimici se formeaza la anumite concentratii intre componentii, compozitia putand fi reprezentata printr-o formula A_mB_n ce nu respecta stoichiometria. Legatura interatomica foarte puternica cu caracter slab metalic, confera simetrie mica retelelor cristaline de cele mai multe ori atipice metalelor. Din acest motiv compusii definiti sunt duri si fragili intrand intr-o proportie mica si nedorita in matricea aliajelor metalice. Ei se utilizeaza insa si ca faze durificatoare in aliaje obtinute prin tehnologia pulberilor sau in aliaje pretabile la tratamente termice specifice denumite de durificare prin dispersie .

Daca acesti compusi se gasesc intr-o matrice ductila (de obicei solutie solida) se produce ca in figura 3.5 o miscare a dislocatiilor ce este franata de aceste particule dure. La cresterea tensiunii aplicate dislocatia se deplaseaza treptat in jurul fazei secundare. Pentru ca dislocatia sa depaseasca aceste particule este necesara o tensiune mai mare ca o valoare critica :

$$\tau_{cr} = G*b/\lambda$$

unde:

G este modulul de elasticitate,
 b - vectorul Burgers,
 λ - distanta dintre particule.

Tensiunea critica este aproximativ egala cu limita de curgere. Dupa trecerea dislocatiei, fiecare particula ramane inconjurata de o bucla de dislocatii care se va opune miscarii altor dislocatii pentru a caror deplasare vor fi necesare tensiuni aplicate din ce in mai mari .

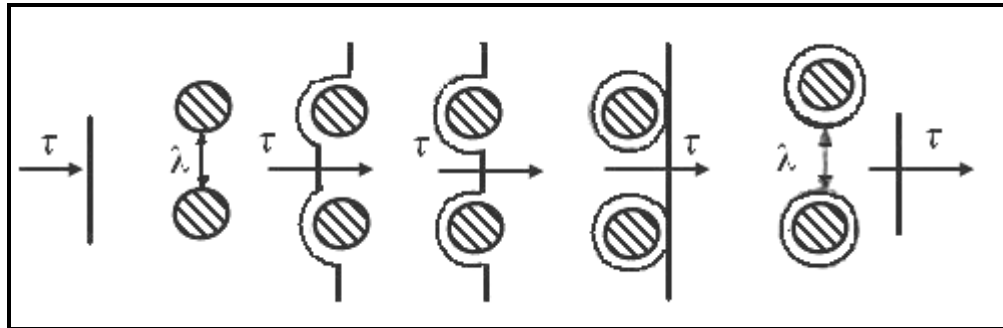


Fig.3.5 Deplasarea dislocatiilor in contextul existentei fazelor secundare .

Compozitia compusilor definiti este fixa, dar in multe cazuri este posibil sa se pastreze reseaua cristalina a compusului la componentii invecinati obtinandu-se prin dizolvare, solutii solide secundare. Factorii care decid formarea compusilor sunt aceeasi cu factorii care decid formarea solutiilor solide, motiv pentru care se apreciaza ca se pot clasifica compusii definiti dupa modul in care depind una din conditiile prezentate anterior in compusi electrochimici (de valenta normala), compusi electronici si compusi geometrici .

3.2.3.1 Compusii de valenta normala

Astfel de compusi se formeaza intre componentii cu diferenta mare de electronegativitate .

3.2.3.2 Compusii geometrici

Sunt de doua tipuri: compusi interstitiali si faze topologice. Primii se formeaza ca si solutiile solide interstitiale, cu respectarea conditiei geometrice $dB/dA < 0,59$ cu observatia ca ei au retea cristalina proprie, fiind cel mai adesea greu fuzibili, duri si fragili. In aliaje, compusii interstitiali au efect durificator. Fazele topologice (faze Laves) se formeaza intre componentii metalici indiferent de apartenenta lor la grupele sistemului periodic al elementelor, daca se respecta conditia geometrica $dA/dB = 1,22$.

In aceste conditii se formeaza retele cu compactitate mai mare decat cea

posibila pentru metale pure. Preponderenta conditiei geometrice face ca unul si acelasi element sa poata juca rol de component A sau B (ex. CaMg_2 si MgCu_2).

3.2.3.3 Compusii electronici (Hume-Rothery)

Apar in sisteme de aliaje, dar pot fi impartiti in trei categorii dupa tipul rețelei cristaline prezentate :

- cub cu volum centrat cu concentratia electronica $3/2$, faze β ;
- cubic complex cu concentratie electronica $21/13$, faze γ ;
- hexagonal compact cu concentratie electronica $7/4$, faze ϵ .

Criteriul de formare al acestor compusi poate fi pus in evidenta daca se exprima compozitia chimica a produsului nu in procente atomice sau masice, ci in concentratie electronica, intelegand prin aceasta raportul intre numarul electronilor de valenta si numarul total de electroni.

Legaturile au caracter predominant metalic datorita acomodarii pe nivele cuantice fara ca energia sa se mareasca. Sunt insa si compusi cu rețele foarte complexe care sunt fragili, neputand fi deformati. In figura 3.6 sunt prezentate celulele elementare pentru un compus electronic si pentru o solutie solida pe baza de compus.

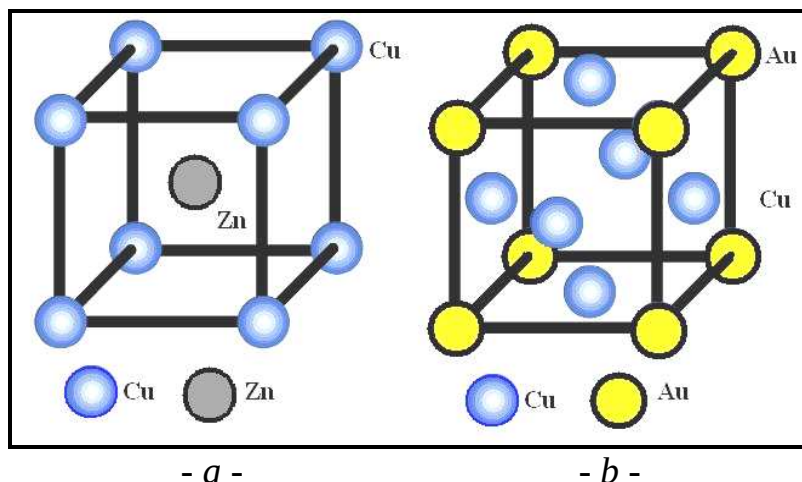


Fig. 3.6 Celule elementare pentru un compus electronic (a) si pentru o solutie solida pe baza de compus (b).

3.3 CONSTITUENTI METALOGRAFICI

Aspectele structurale ale cristalelor fazice la microscop, poarta denumirea de constituenți metalografici sau structurali. Un material policristalin monofazic poate fi format din oricare dintre cele trei cristale de faza analizate, evident vizibile la microscop ca secțiuni poligonale (consecinta a sectionarii materialelor cristaline, obligatoriu de efectuat in obtinerea de slifuri metalografice), cu particularitati date de orientare, formare, marime, etc. ca in figura 3.7 de mai jos.

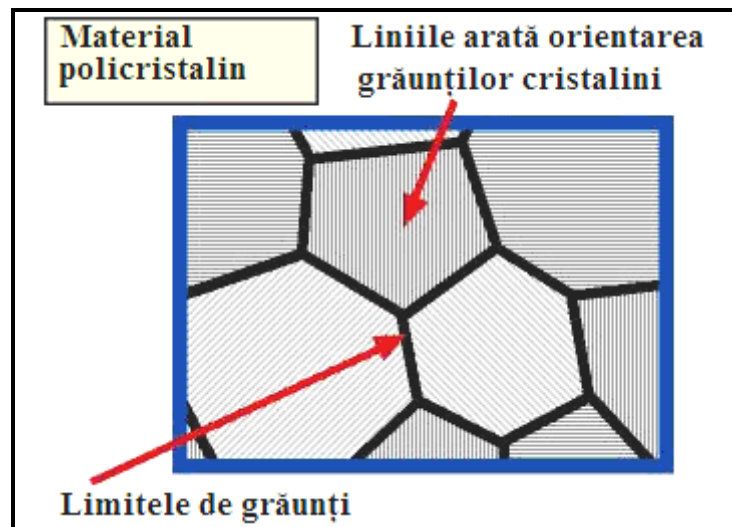


Fig. 3.7 Material policristalin monofazic

În cazul materialelor polifazice, apare și un amestec de cristale fazice, aparute ca urmare a unor reacții ce se desfășoară cu sau fără participarea fazei lichide și denumite eutectice sau eutectoide, amestec ce nu se produce fizic la nivelul atomilor, ci, la scară mecanică, astfel ca nu se pot identifica microscopic aspectul particular al fazelor ce îl formează. Acesta se numește agregat cristalin sau amestec mecanic și reprezintă al patrulea aspect pe care îl pot lua fazele la microscop. În acest mod se explică de ce sunt prezente numai trei faze în aliaje, ele putând forma patru constituenți metalografici.

Metalul pur apare la microscop sub forma de poligoane alotriomorfe (fără simetrie exterioară, asemănătoare unor cercuri împachetate) ce pot sau nu prezenta macle delimitate de fețele cristalului (benzi colorate diferit în cristale). La atacuri puternice nu se atacă numai limitele, ci se colorează diferit și poligoanele rezultate din sectionarea poliedrelor spațiale (cristalelor).

Solutia solidă are două aspecte structurale: dacă este omogenă chimic aspectul este similar metalului pur, dacă este neomogenă chimic, se evidențiază caracterul dendritic al segregăției chimice.

Compusul definit apare la microscop sub forma de poligoane idiomorfe, cu o oarecare simetrie exterioară, consecință a aspectului poliedrilor spațiali mai

complicati adoptati de compusii chimici.

Amestecul mecanic are aspecte diferite de poligoane sau dendrite si este lamelar, punctiform, globular etc. indiferent de natura sa eutectica, eutectoida, peritectoida etc. In figura 3.8 sunt prezentate aspectele schematice ale constituentilor metalografici .

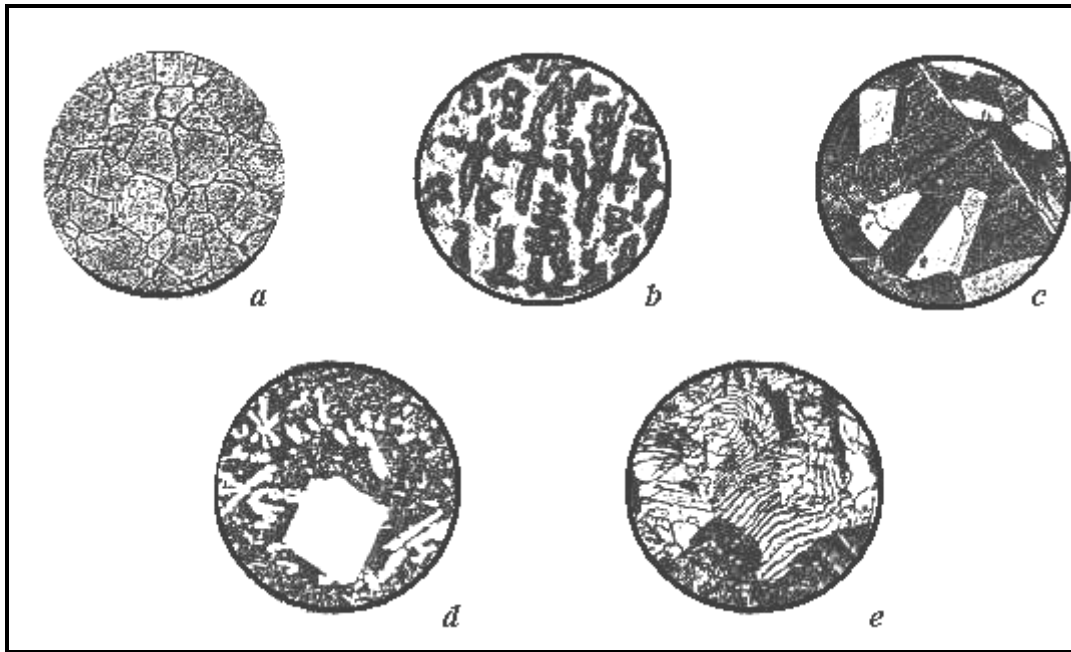


Fig.3.8 Schematizari ale aspectului structural al constituentilor metalografici
a – metal pur; b – solutie solida; c – compus definit; d,e – amestec mecanic.

3.4 DIFUZIA IN METALE SI ALIAJE

3.4.1 LEGILE DIFUZIEI

Determinata de agitatie termica a atomilor, difuzia este un fenomen ce se justifica indeosebi in cristalele reale unde este posibila aparitia unui gradient de concentratie a atomilor de impuritate sau a vacantelor. Miscarea acestora prin solid, generata de gradientul de concentratie $N (dc/dx)$ al unei specii de atomi va fi descrisa de fluxul net al atomilor J_N , printr-o relatie fenomenologica numita “Legea I a lui Fick” :

$$J_N = - D \text{ grad } N$$

unde J_N este numarul de atomi ce traverseaza unitatea de arie in unitatea de timp, constanta D este o constanta denumita difuzivitate si se masoara in cm^2/s .Semnul minus indica faptul ca difuzia se produce dinspre regiunile de concentratie mare spre cele cu concentratie mica.

Constanta de difuzie D variaza adesea cu temperatura conform relatiei:

$$D = D_0 e^{(-E/K_B T)}$$

in care: E este energia de activare a procesului.

Derivata din prima lege a lui Fick, legea a II a exprima dependenta de timp :

$$dc/d\tau = - dJ_N/dx$$

unde $dc/d\tau$ este deriva concentratiei in timp, iar dJ_N/dx a fluxului in spatiu.

3.4.2 MECANISMUL DIFUZIEI

Pentru a difuza un atom, trebuie invinsa bariere de potential prezentata de vecini. Daca bariera are inaltimea E_b , atomul va avea suficienta energie termica pentru a o escalada numai o fractiune de timp :

$$\exp(-E/K_B T)$$

Considerand ν o frecventa caracteristica de vibratie a atomilor atunci probabilitatea f ca in intervalul de o secunda atomul sa aiba suficienta energie termica pentru a depasi bariera este :

$$f = \nu \exp -E/K_B T \quad \text{sau} \quad f = \nu e^{Q_a/RT}$$

unde Q_a este energia de activare a difuziei J/Atom, K_B este constanta Boltzman, f este frecventa salturilor, iar R este constanta Reynolds ($R = K_B/N$).

Energia necesara salturilor din pozitii de echilibru in locuri vacante sau din interstitii in alte interstitii vecine libere conform mecanismelor posibile ale difuziei prezentate in figura 3.9 este data de fluctuatiile termice.

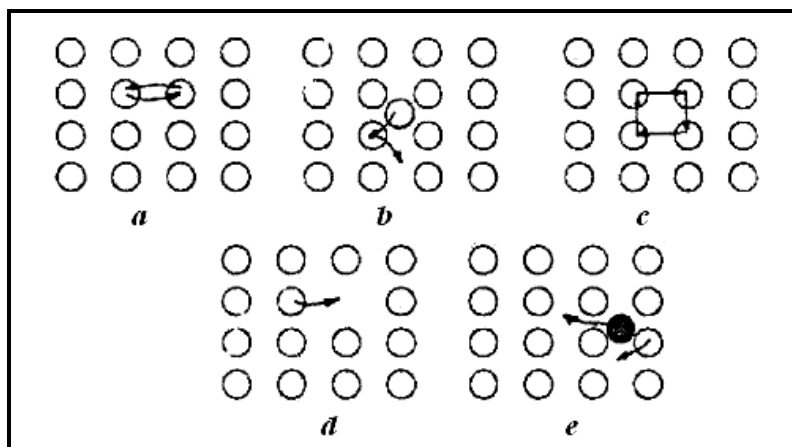


Fig. 3.9 Mecanismul de producere a difuziei la solutiile solide de substitutie (a, b, c, d) si interstitiale (e).

Mecanismele imaginate vor fi schimbarea reciproca a locurilor conf. figura 3.9 a, prin internoduri in figura 3.9 b, ciclic in figura 3.9 c, vacante in figura 3.9 d pentru solutiile solide de substitutie si prin internoduri in figura 3.9 e, pentru solutii solide interstitiale.

Mecanismele prezentate au la baza masurari ale constantelor de difuzie prin tehnica trasorilor radioactivi urmarindu-se distributia in spatiu 1- 2, dar si in timp a unor atomi radioactivi (fig. 3.10 si fig. 3.11).

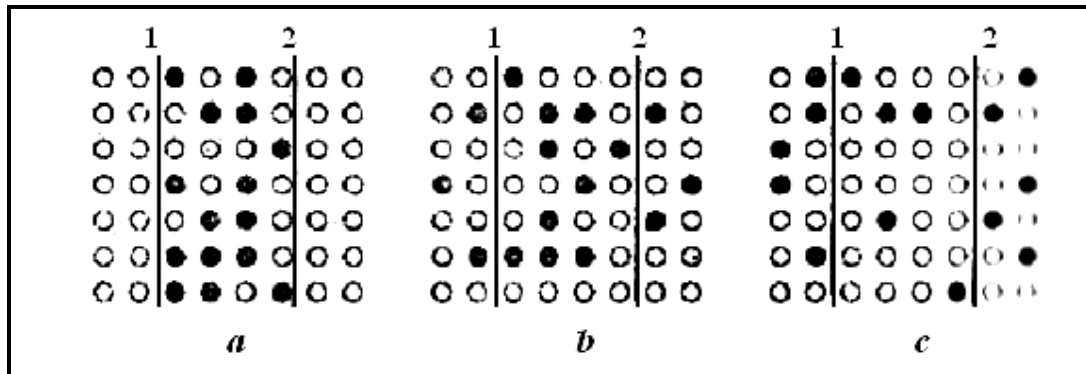


Fig.3.10 Procesul difuziei a) la timpul t ; b) la timpul t_1 , c) la timpul t_2
 ● - atomi marcati radioactivi; ○ - atomi de baza

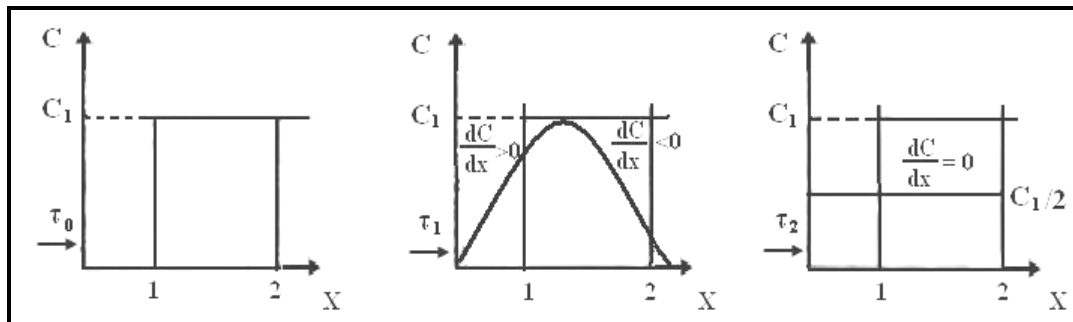


Fig..3.11 Variatia cu distanta a concentratiei "c" a atomilor marcati radioactivi in momentele a,b si c din figura 3.9.

La $t = t_1$ atomii sunt distribuiti numai in centrul probei marcat prin cifrele 1-2; la $t_1 < t < t_2$, atomii au difuzat intr-o parte si alta, iar la $t > t_2$ nu se mai produce difuzia. In acest fel cele doua legi ale lui Fick pot fi :

$$J = - D dc/dx$$

si respectiv

$$dc/d\tau = D d^2c/dx^2 ,$$

pentru spatiu monodimensional.

Intr-un monocristal difuzia poate avea loc numai prin intermediul retelei cristaline, pe suprafata cristalului. Pentru materialele policristaline, difuzia se desfasoara pe suprafata cristalelor, in volumul lor si prin limite si sublimite. Cel mai rapid fenomenul se produce la suprafata si cel mai lent in volum, fenomenul fiind descris de doua inegalitati:

$$D_{supraf.} > D_{lim.} > D_{vol.} \quad \text{si} \quad E_{supraf.} < E_{lim.} < E_{vol.} .$$

DIAGrame DE ECHILIBRU BINARE, REPREZENTARI GRAFICE, INTERPRETARE

4.1 CARACTERIZAREA STARII DE ECHILIBRU FAZIC. LEGA FAZELOR

Pentru un sistem de aliaje format din componentii A si B, complet solubili in stare lichid, variatia energiei libere in stare solida in functie de concentratie poate fi reprezentata ca in figura 4.1. Functie de pozitia relativa a acestor curbe ale energiei libere se poate stabili prin intermediul „principiului tangentei comune” starea stabila, respectiv structura fazica a aliajelor in functie de compozitie, la T constanta. Reprezentările grafice in coordonate temperatura - compozitie care indica limitele de stabilitate ale fazelor dintr-un sistem se numesc diagrame de echilibru fazic. Un aliaj in stare de echilibru termodinamic contine acea faza sau amestec de faze care ii asigura energia libera minima. Considerand o axa de concentratie AB si α si β doua solutii solide ce se formeaza intre cei doi componenti, se construiesc graficul variatiei energiei libere cu temperatura si compozitia la temperatura constanta $T = ct$.

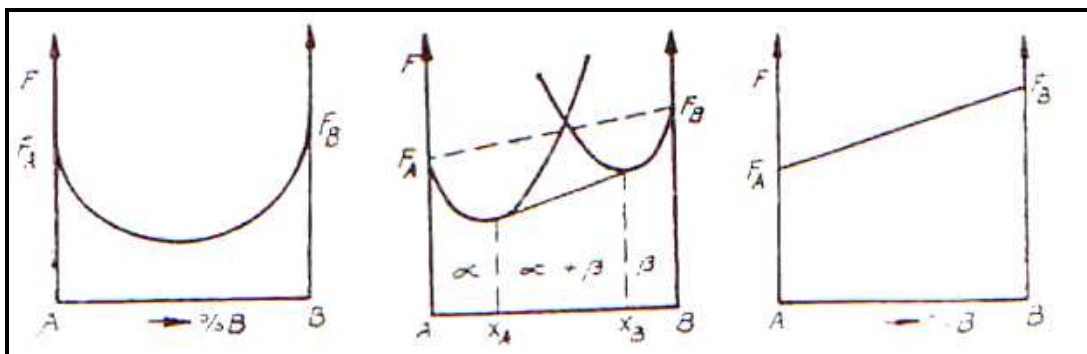


Fig. 4.1 Reprezentarea variatiei grafice a energiilor libere pentru doua faze la $T = ct$.

Criteriul “tangentei comune” care se defineste ca punctul de tangenta al tangentei comune celor doua curbe si care indica concentratia maxima a solutiei solide c_α , respectiv c_β , stabileste domeniul de existenta a fazelor. Aceasta intrucat la depasirea acestor concentratii s-ar produce, generata de un surplus de element de aliere in solutie, cresterea energiei libere.

Daca acest surplus exista, el se va regasi in structura aliajului, sub forma celei de a doua faze, astfel ca pentru a fi in echilibru, aliajul trebuie sa prezinte un amestec al celor doua faze; energia libera a aliajului bifazic va fi media ponderata a energiei libere a solutiilor solide saturate in element de aliere, ce intra in alcatuirea aliajului si care se citeste direct pe ordonata tangentei comune.

Daca $0 < c < c_\alpha$aliajul va fi monofazic (solutie solida α);

daca $C_\beta < c < 100\% B$ aliajul este monofazic β ;

daca $c_\alpha < c < c_\beta$aliajul este bifazic (α si β)

Conform primului principiu al termodinamicii energia unui sistem (ansamblu de atomi) este functie de starea acestuia modul in care s-a ajuns la acea stare neavand nicio importanta. Intr-un sistem de aliaje se formeaza acea faza sau amestec de faze pentru care energia libera este mai mica decat starea initiala de la care se pleaca si deci in diagrama $F = f(c)$, ordonatele sunt minime. Constructia tangentei comune prin care se determina grafic compozitia fazelor in echilibru poate fi exprimata printr-un numarul N de ecuatii din care se deduce legea fazelor a lui Gibbs.

Relatia care exprima faptul ca in punctele de tangenta c_α , c_β , panta curbelor energie libera trebuie sa fie aceeasi este exprimata analitic prin ecuatie:

$$dF_\alpha / dc_\alpha = dF_\beta / dc_\beta$$

Ecuatia care exprima faptul ca punctele de tangenta sunt coliniare este:

$$dF_\alpha / dc_\alpha = (F_\beta - F_\alpha) / (c_\beta - c_\alpha)$$

Ecuatiile de mai sus sunt valabile pentru un sistem binar, dar pentru un sistem cu n componente si φ faze in echilibru este necesara descrierea concentratiei fiecarei faze prin $n-1$ variabile; curba energiei libere se transforma intr-o suprafata in care energia este functie de $n-1$ variabile de concentratie. Egalitatea pantelor se refera la $(\varphi - 1)$ tangente, deci vor apare $(n - 1) * (\varphi - 1)$ ecuatii care sa exprime egalitatea pantelor. In privinta coliniaritatii vor fi necesare $(\varphi - 1)$ ecuatii, deci in total $n(\varphi - 1)$ ecuatii. Cunoasterea numarului de ecuatii ce exprima echilibrul fazelor intr-un sistem, da posibilitatea stabilirii numarului de variabile ce trebuie specificate pentru a se stabili starea de echilibru termodinamic. In general principalii factori de influenta externi unui sistem, se considera temperatura, presiunea si compozitia. Aceasta din urma este caracterizata complet prin specificarea a $n-1$ valori de concentratie, deci pentru φ faze sunt suficiente un numar de variabile de $\varphi (n-1)$. Incluzand si temperatura si presiunea, rezulta un numar de $\varphi (n-1)+2$ variabile.

Intrucat toate variabilele sunt independente, rezulta ca numarul de faze care pot coexista este legat de numarul de componente prin $n(\varphi - 1)$ ecuatii de echilibru. Numarul total de variabile independente va fi:

$$V = [\varphi (n-1)+2] - n(\varphi - 1) = n + 2 - \varphi$$

Legea lui Gibbs care permite stabilirea numarului de grade de libertate ale unui sistem termodinamic va fi:

$$V = n + 2 - \varphi$$

Pentru sisteme condensate in care presiunea este neglijabila ca influenta, legea se simplifica si va fi:

$$V = n + 1 - \varphi$$

4.2 DIAGRAMA CU SOLUBILITATE NELIMITATA A COMPONENTILOR IN STARE LICHIDA SI SOLIDA

Sistemele de aliaje adopta, in conditii de echilibru, acea stare care asigura aliajului energia minima la fiecare compozitie.

Solubilitatea reciproca totala a componentilor atat in stare lichida, cat si solida, se realizeaza cand toti factorii solubilitatii sunt favorabili si se formeaza serii izomorfe de solutii solide.

Diagrama se traseaza, redand in coordonate temperatura-compozitie, compozitiile fazei solide si lichide (determinate cu ajutorul tangentei comune trasate pe curbele energiei libere la temperaturi variabile) la diverse temperaturi; curba ce reda compozitiile de echilibru ale fazei lichide se numeste curba liquidus. La toate temperaturile si compozitiile situate deasupra curbei, aliajele sunt monofazice si anume solutie lichida de compozitia aliajului, ca in figura 4.2.

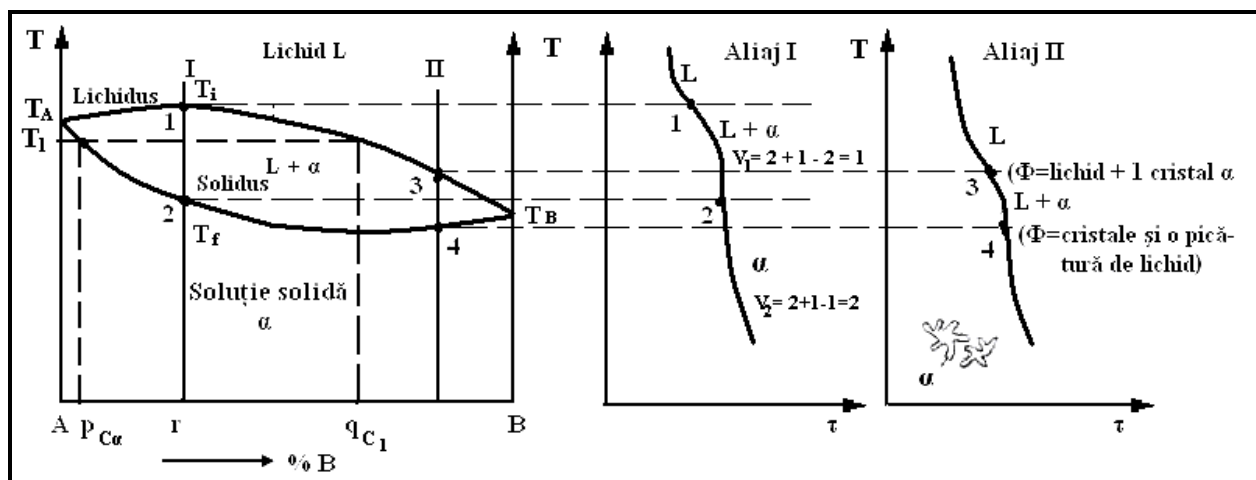


Fig.4.2 Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totala a componentilor si curbe de racire pentru aliaje reprezentative.

Curba ce reda compozitiile de echilibru ale fazei solide la orice temperatura se numeste curba solidus; la toate temperaturile si compozitiile punctelor aflate in aria cuprinsa intre curba liquidus si solidus, aliajele sunt bifazice, alcatuite din lichid si solutie solida.

Concentratia acestor faze in echilibru poate fi apreciata cu ajutorul *reguli orizontalei* care spune ca aceasta este data de abscisa punctelor de intersectie a unei orizontale de temperatura T , cu curbele liquidus c_l si solidus c_s .

Aplicata la temperatura T_1 , aceasta regula determina ca se afla in echilibru in aliaj, faza lichida de compozitie c_l si solutie solida α de concentratie c_α . La o temperatura data, in intervalul de transformare a lichidului in solutie solida,

proportia acestor faze in echilibru si de compozitie fixa c_l si c_α , care intra in alcatuirea aliajului se calculeaza cu ajutorul regulii *segmentelor inverse* (*regula parghiei*).

Aceasta regula precizeaza urmatoarele: cantitatea procentuala a uneia dintre faze se obtine raportand segmentul opus (in raport cu compozitia fazei respective) la suma segmentelor. Segmentele se determina pe orizontala de temperatura de punctele care reprezinta compozitia aliajului si compozitiile fazelor.

Proportia fazelor in echilibru variind liniar cu compozitia (variatie stabilita ca mai sus) poate fi apreciata prin intermediul *diagramelor Tamman*, constructie grafica trasata sub diagrama de echilibru ca un dreptunghi avand baza egala cu axa de concentratie a diagramei; ea poate fi trasata prin similitudine si ca variatie liniara a constituentilor dintr-un domeniu de compozitie, similare celor ce se vor studia pentru diagramele urmatoare.

Cunoscand diagrama de echilibru fazic se pot trasa curbe de racire pentru oricare aliaj, prin aplicarea legii fazelor. Transformarile fazice, adica schimbarea de varianta, conduce la modificari ale formei curbei de racire. Recristalizarea incepe la T_i prin formarea primului cristal de solutie solida si se termina la T_f prin epuizarea ultimei picaturi de lichid, ca in figura 4.2.

Solidificarea solutiilor solide in conditii de echilibru si in afara acesteia

Cand schimburile de caldura cu exteriorul se fac in cantitati extrem de mici echivaland cu o racire lenta, solidificarea se produce la echilibru. Pe parcursul cristalizarii compozitia solutiei lichide variaza continuu dupa curba liquidus a diagramei. Compozitia cristalelor de solutie solida variaza continuu pe curba solidus.

Aceste modificari continue de compozitie a fazelor pe parcursul solidificarii se realizeaza prin difuzie, astfel ca la echilibru compozitia globala a aliajului solidificat este aceasi cu cea a lichidului din care provine si egala in toate cristalele. In conditii practice omogenizarea compositionala prin difuzie a lichidului este posibila, dar nu este posibila cea a cristalelor formate; acestea vor fi neomogene chimic, aparand o segregatie primara de tip dendritic, ca in figura 4.3.

Eliminarea acestei neomogenitati se face printr-o reincalzire tratament numit recoacere de omogenizare. Tratamentul se executa la temperaturi foarte inalte apropiate de temperatura liniei solidus; daca se atinge aceasta temperatura pelicula exterioara a dendritei cu compozitia α_f se topeste. Oxigenul din atmosfera va penetra rapid pelicula si va produce o oxidare interna (arderea aliajului).

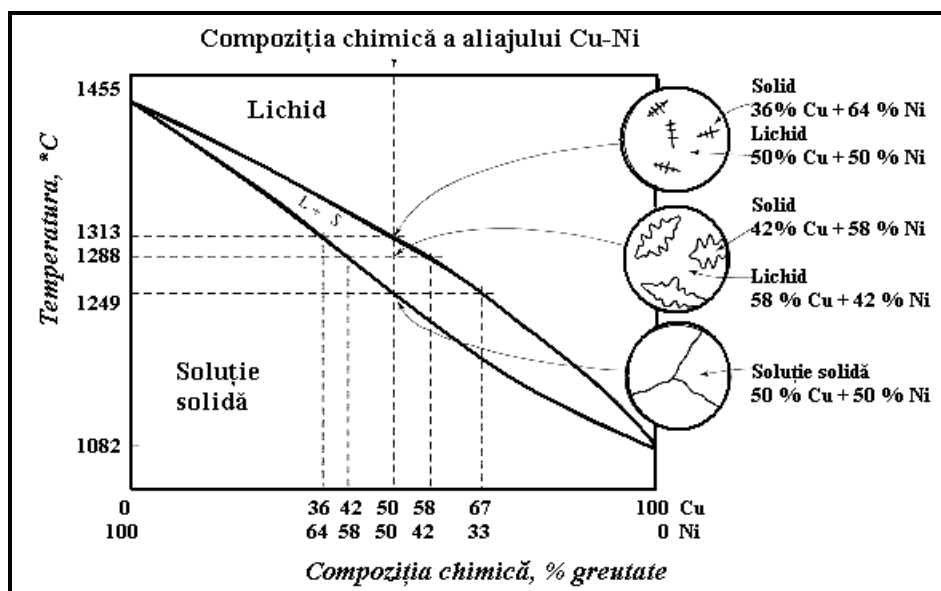


Fig. 4.3 Solidificarea dendritică în condiții reale a unui aliaj Cu-Ni de tip soluție solidă

4.3 DIAGRAMA DE ECHILIBRU FAZIC A UNUL SISTEM CU SOLUBILITATE TOTALĂ ÎN STARE LICHIDĂ, PARȚIALĂ ÎN STARE SOLIDĂ ȘI CU REACȚIE PERITECTICĂ

Compoziția σ_p reprezintă concentrația maxim posibilă pentru soluția solidă α , iar β_p reprezintă concentrația maxim posibilă pentru soluția solidă β . La temperatura T_p compoziția lichidului a ajuns la L_p și cea a solidului la σ_p . În acest moment apare o fază nouă, faza β și ea se produce prin reacția:

$$L_p + \sigma_p \sim \beta_p \quad ((\varphi = 3; \nu = 2+1-3=0))$$

Reacția se numește peritectică și este 0-variantă. La $T < T_l$ în lichid apar dendrite de α ; în urma reacției se formează o fază nouă ca un perete despartitor între fazele reactante. Continuarea reacției presupune un transport atomic prin difuzie efectuat prin pereții despartitor de fază nouă; reacția va fi în consecință foarte lentă.

Aliajul al cărei solidificare a fost descrisă se numește aliaj cu reacție peritectică completă (fig. 4.4). Orice aliaj plasat în stânga sau în dreapta celui de mai sus suferă una dintre reacțiile peritectice parțiale, incomplete, conform relației:

$$L_p + \alpha_p \sim \beta_p + (L) \quad \text{sau} \quad L_p + \alpha_p \sim \beta_p + (\alpha)$$

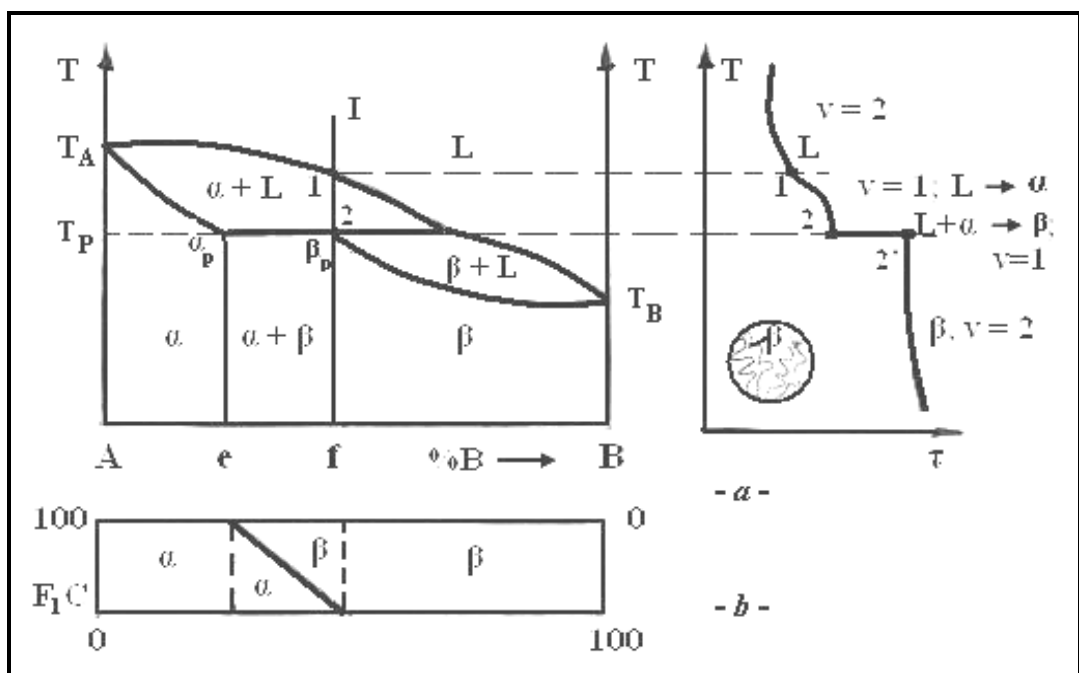


Fig. 4.4. Diagrama de echilibru cu solubilitate totala in stare lichida, partiala in stare solida si reactie peritectica: a) diagrama de echilibru; b) diagrama Tammann.

Varianța cu solubilitatea stării solide variabilă cu temperatura (curbe solvus)

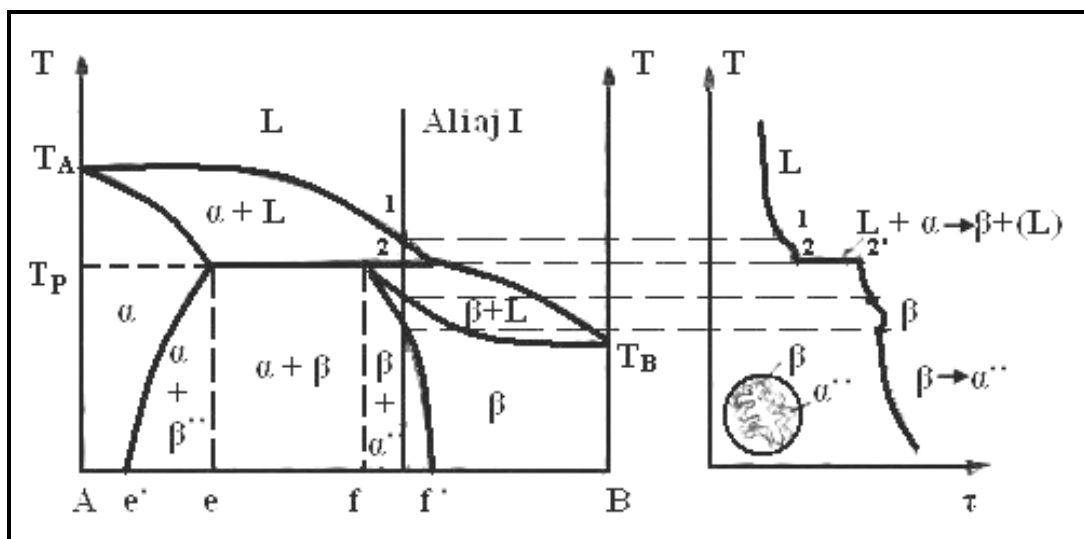


Fig. 4.5 Diagrama de echilibru cu reactie peritectica si curbe solvus

Concentrația în soluție solidă α variază de la $e\%$ la T_p la $e'\%$ la temperatura ordinară (fig. 4.5). În momentul în care cristalele de α se vor raci la temperaturi inferioare lui T_p ca în orice soluție solidă suprasaturată se produce un fenomen de precipitare a excesului de element dizolvat. Pentru a afla natura precipitatelor se aplică regula orizontalei. Rezultă că precipitatele formate sunt de soluție β care se vor depune la limita dendritelor de α , notate β'' .

Diagramele Tamman (fig. 4.6) se construiesc in doua etape: in prima etapa se arata cantitatea de cristale primare considerand α si β solutii solide primare, iar in a doua faza, cele secundare (α'' si β'' solutii solide secundare). Cantitatea maxima de precipitat este mai mica de 100 % si aceasta cantitate apare in aliajul care la temperatura inalta este monofazic si constituit din solutia de concentratie maxima posibila (de concentratie "e").

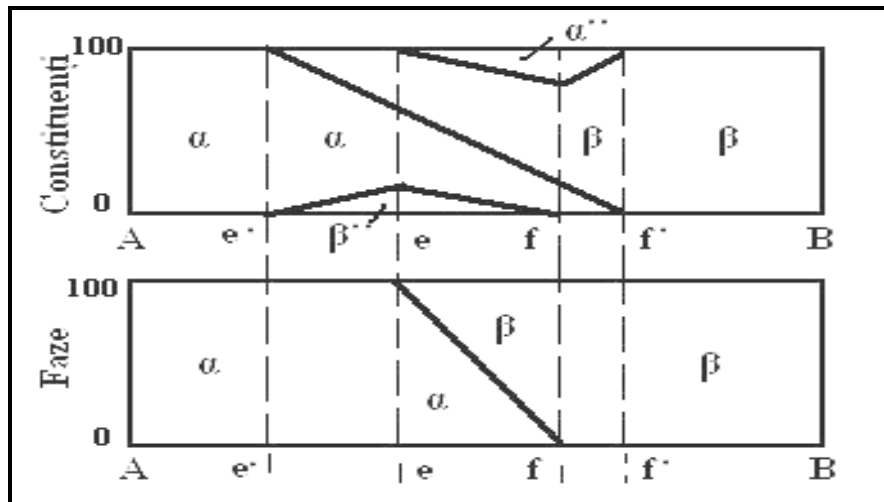


Fig. 4.6 Diagrame Tamman pentru constituenți și faze

Prezenta precipitatelor secundare in aliaje da posibilitatea sa se execute durificarea prin precipitare, tratament specific aliajelor usoare. De exemplu duralul datoreaza duritatea mare tratamentului prin care se dizolva precipitatele secundare din aliajul turnat si se reprecipita in conditii controlate la un grad de dispersie submicroscopica.

4.4 DIAGRAMA DE ECHILIBRU FAZIC CU SOLUBILITATE TOTALA IN STARE LICHIDA, PARTIALA IN STARE SOLIDA SI REACTIE EUTECTICA

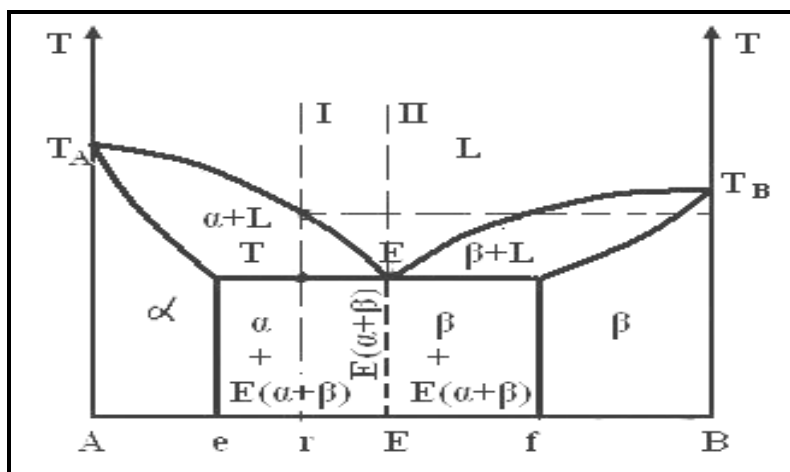


Fig. 4.7 Diagrama cu reactie eutectica si solubilitate partiala in stare solida

Reactia eutectica 0-varianta este de tipul: $L \sim E(S_1 + S_2)$, sau concret:

$$L_E \sim E(\alpha_e + \beta_f)$$

Curbele de racire si diagramele Tammann pentru faze si constitienti sunt prezentate in fig.4.8 si 4.9.

Aceste aliaje se clasifica:

a) dupa numarul de faze in: aliaje monofazice α ($0 \%B < c < e$), aliaje monofazice β ($f < c < 100\%B$) si aliaje bifazice $\alpha + \beta$ ($e < c < f$ aliaje bifazice);

b) dupa cantitatea de eutectic in: aliaje hipoeutectice ($e < c < E$, aliaje eutectice ($c = E$) si aliaje hipereutectice ($E < c < f$).

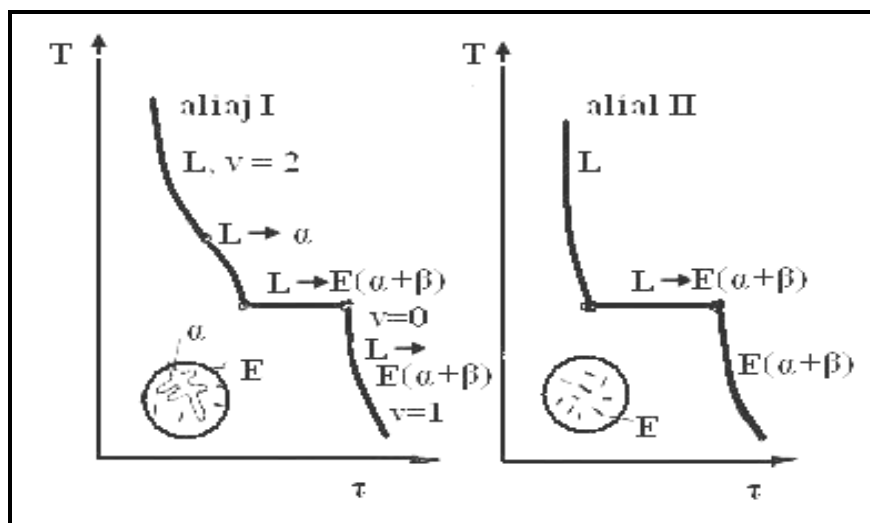


Fig. 4.8 Curbele de racire pentru diagrame de echilibru cu solubilitate partiala in stare solida

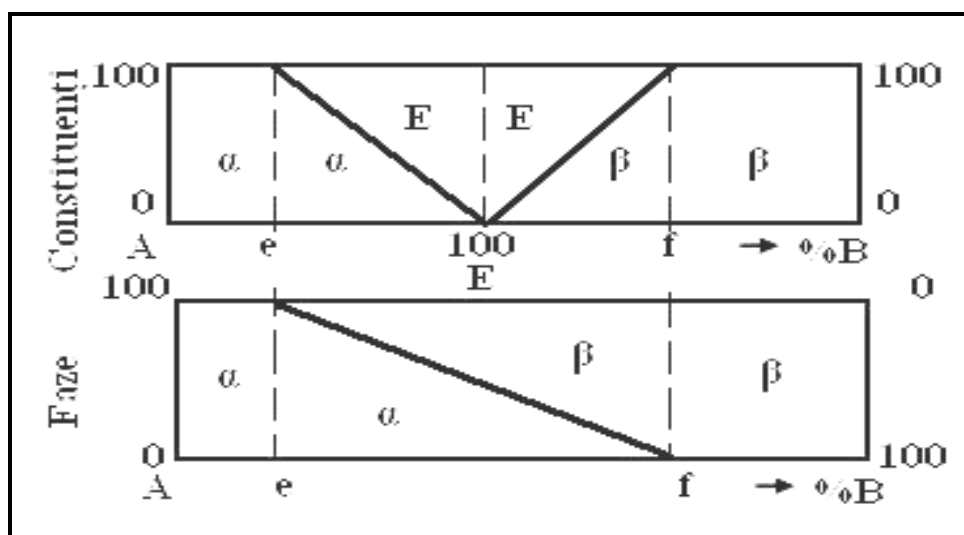


Fig. 4.9 Diagramele Tammann pentru faze si constitienti

Varianta cu solubilitate in stare solida variabila cu temperatura (curbe solvus)

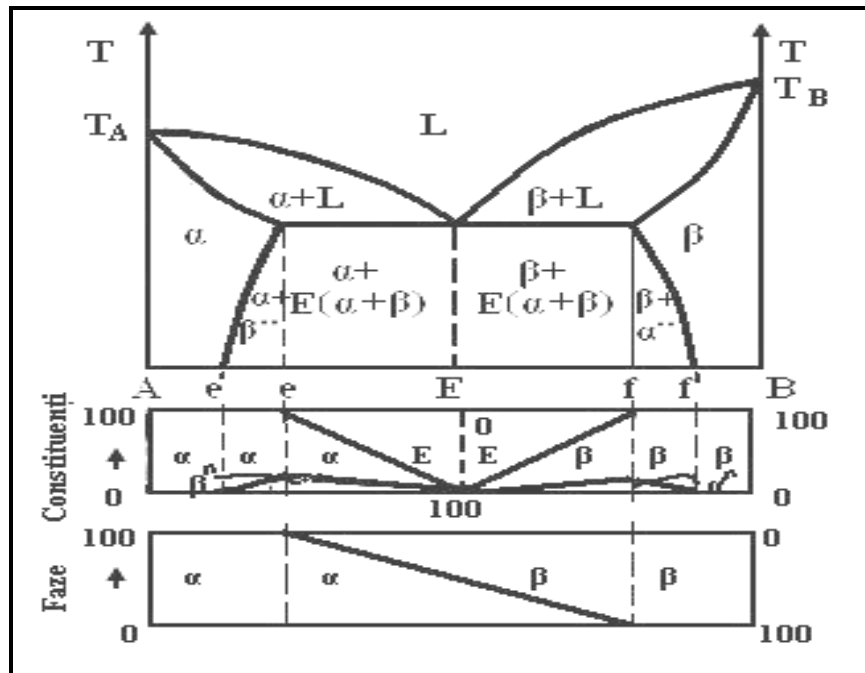


Fig. 4.10 Diagrama cu reactie eutectica si curbe solvus

Clasificarea aliajelor va fi dupa cum urmeaza:

a) Aliaje monofazice: α si, respectiv, β

$$0\% B < c < e' \quad \text{si} \quad f' < c < 100\%B$$

b) Aliaje bifazice cu precipitare:

$$e < c < e' \quad \text{si} \quad f < c < f'$$

c) Aliaje hipoeutectice:

$$e < c < E$$

d) Aliaje hipereutectice:

$$E < c < f$$

Pentru acest tip de diagrama utilizez regula parghiei pentru calculul procentual al celor doua faze α si β ce alcatuiesc aliajul de concentratie c_0 la temperatura T . Cele doua concentratii c_α si respective c_β reprezinta maximul de element B, respective A ce se pot dizolva in solutiile solide α si β . Cantitatea procentuala din cele doua faze, in aliajul dat la temperatura T va fi :

$$\alpha = [(C_\beta - C_0) / (C_\beta - C_\alpha)] \times 100$$

$$\beta = [(C_0 - C_\alpha) / (C_\beta - C_\alpha)] \times 100$$

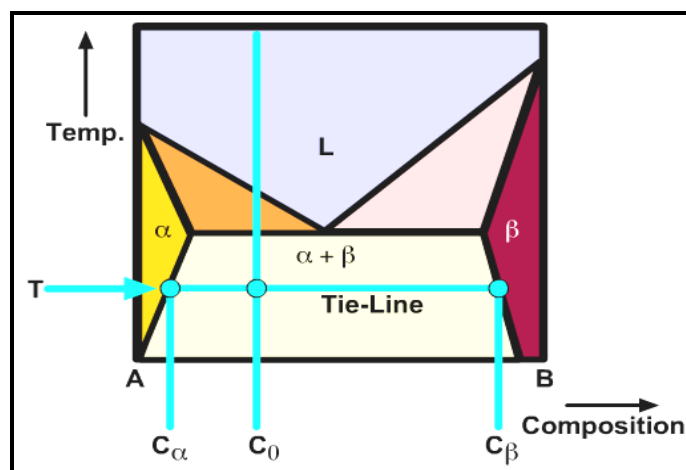


Fig.4.11 Regula parghiei pentru calcul cantitativ al fazelor la temperatura T

In acelasi mod se calculeaza la temperatura ambianta cantitatile de solutii solide secundare ce apar ca precipitate:

$$\% \max \beta'' = (e - e') * 100 / (f' - e')$$

$$\% \max \alpha'' = [(f' - f) / (f' - e')] * 100$$

Admitand ca faza α este ductila si ca solutia solida β'' este fragila inseamna ca aliajele cu cea mai mare capacitate de deformare plastica vor fi aliajele mono-fazice, iar pe masura cresterii continutului de faza fragila scade posibilitatea de prelucrare prin deformare plastica.

4.5 DIAGRAMA DE ECHILIBRU CU COMPUSI CU TOPIRE CONGRUENTA

Compusii cu topire congruenta sunt stabili topindu-se fara descompunere. Ei pot fi considerati ca substante independente, comportandu-se ca noi componentii; practic diagrama va fi alcatuita prin compunerea a doua diagrame.

Compusul astfel format poate avea compozitie fixa sau poate sa formeze o solutie solida secundara in acest ultim caz $C \sim \gamma$.

Varianta cu solubilitate in stare solida variabila cu temperatura (curbe solvus)

Diagramele care contin eutectice si prezinta variatii de solubilitate in stare solida, au precipitari secundare care se produc si in interiorul eutecticului.

De exemplu, eutecticul la temperatura T_{El} alcatuit din $(\alpha_e + \beta_f)$ va fi alcatuit la temperatura ambianta din $(\alpha_{e'} + \beta_{f'})$ in care vor precipita β'' si α'' .

Precipitatele de faza secundara in interiorul eutecticului nu se pot observa distinct la microscop deoarece precipitatele β'' separate din α se contopesc cu faza β a eutecticului, iar precipitatele α'' separate din faza β se contopesc cu α .

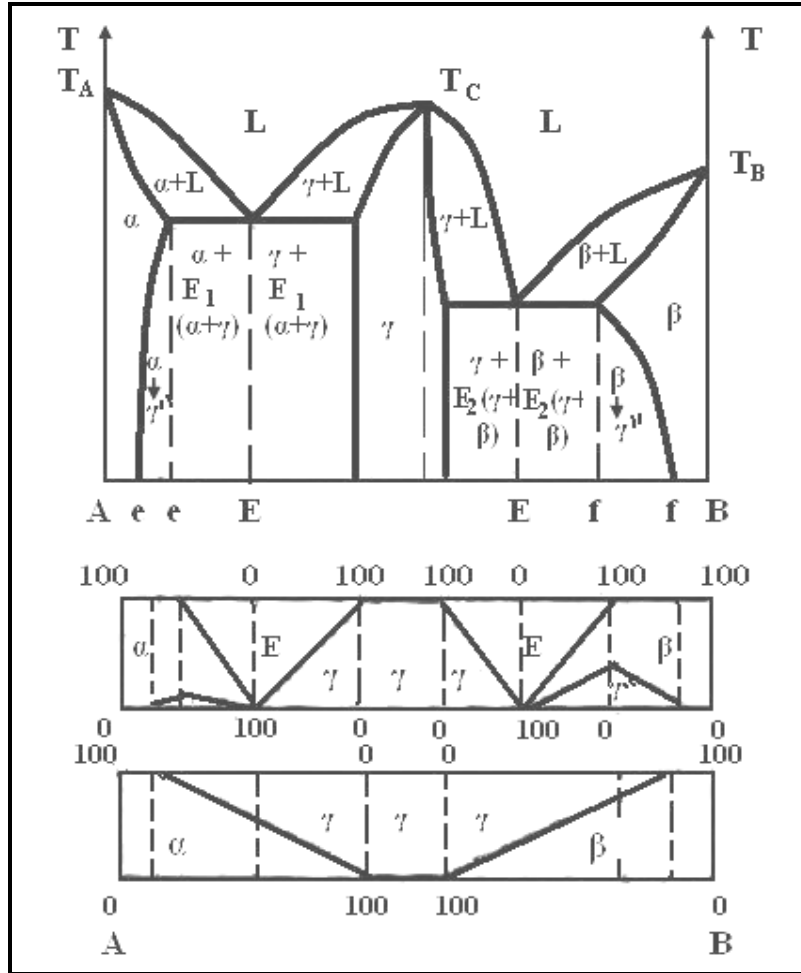


Fig. 4.12 Diagrama cu compus congruent si curbe solvus

4.6 DIAGrame DE ECHILIBRU CU COMPUSI CU TOPIRE INCONGRUENTA

Compusul C (A_mB_n) nu ajunge la incalzire sa atinga linia lichidus; fiind instabil se descompune printr-o reactie peritectica:



Varianta cu solubilitate partiala in stare solida si variatie cu temperatura (curbe solvus)

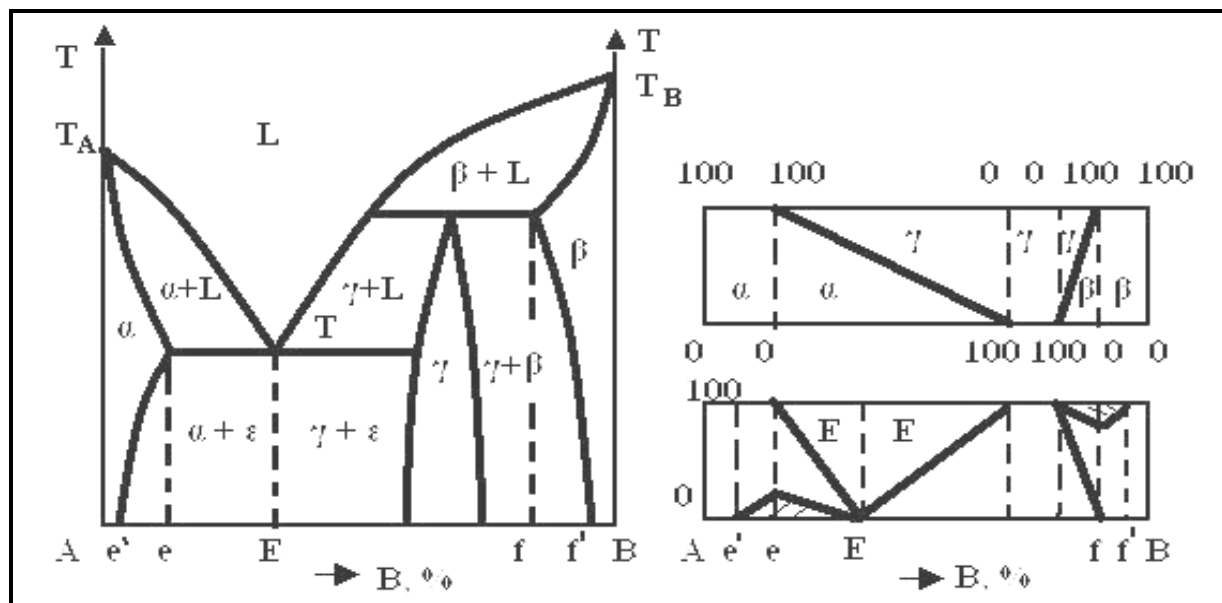


Fig. 4.13 Diagrama cu compus incongruent si curbe solvus

4.7 DIAGrame DE ECHILIBRU CU INSOLUBILITATE TOTALA IN STARE LICHIDA SI SOLIDA

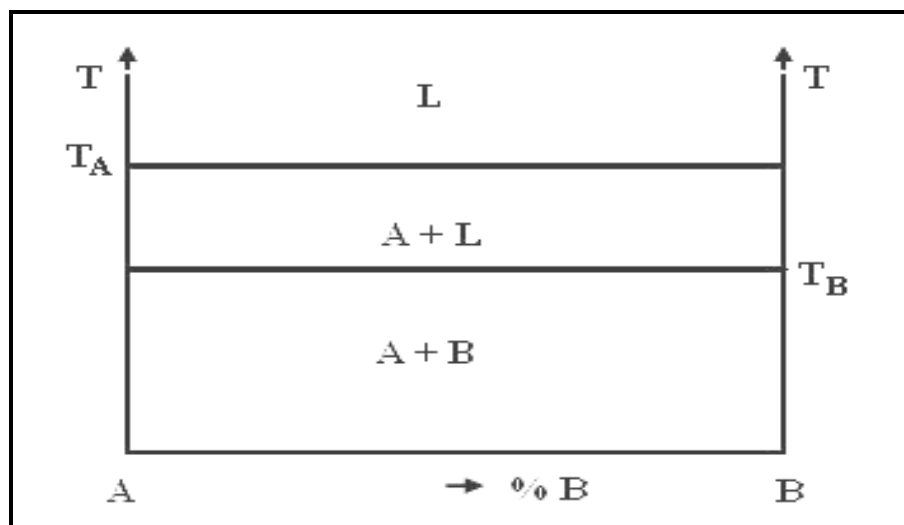


Fig. 4.14 Diagrama cu insolubilitate totala

Diagrama fara solubilitate in stare solida si reactie eutectica

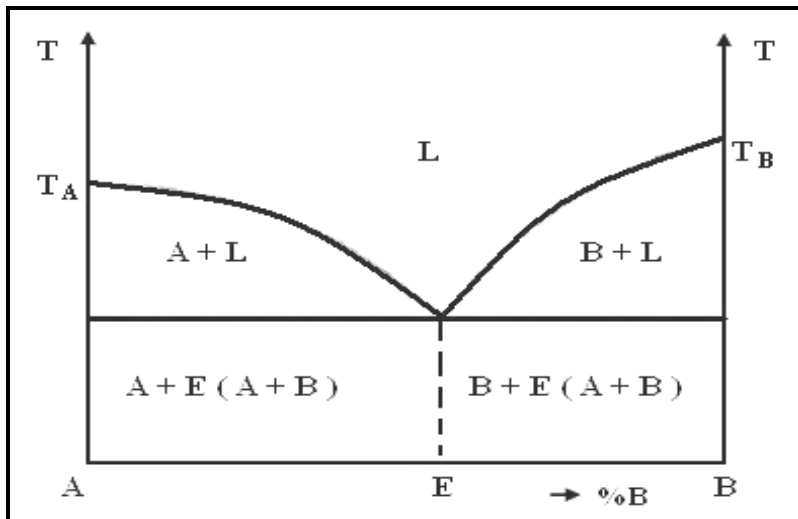


Fig.4.15 Diagrama cu reactie eutectica si insolubilitate in stare solida

Diagrama cu compus congruent si insolubilitate in stare solida

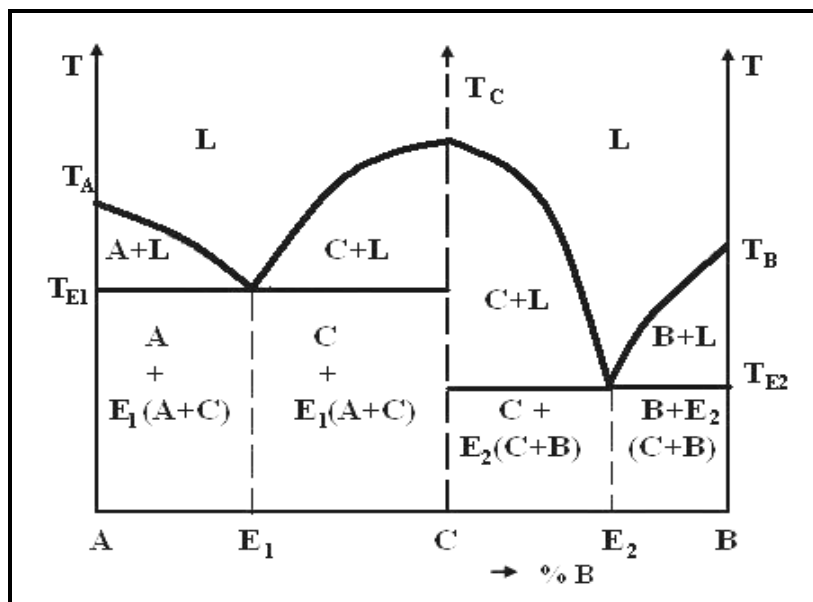


Fig. 4.16 Diagrama cu compus cu topire congruenta.

Diagrama cu compus incongruent fara solubilitate in stare solida

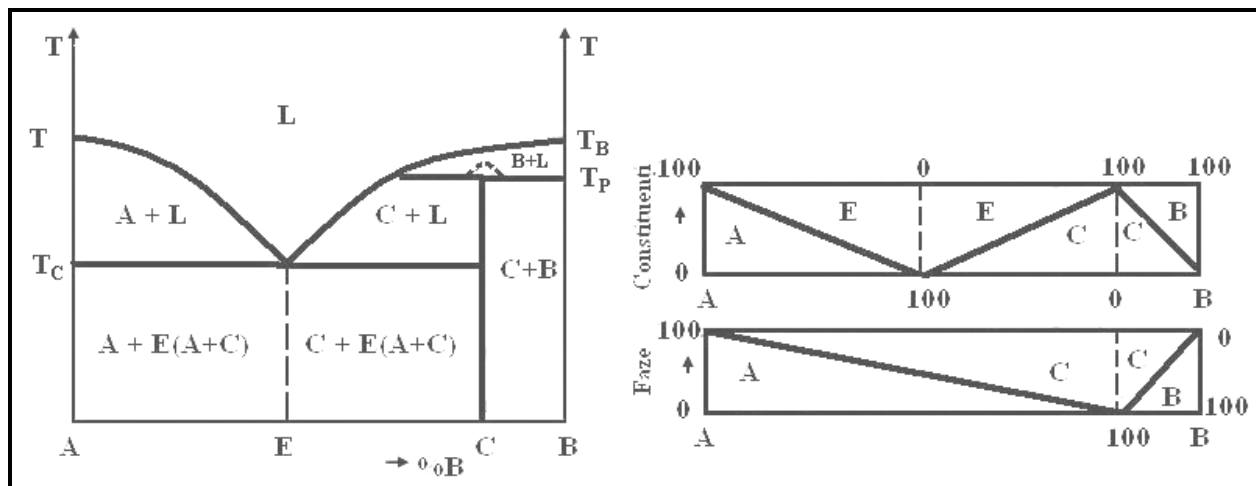


Fig. 4.17 Diagrama de echilibru cu compus cu topire incongruenta si insolubilitate in stare solida

4.8 DIAGRAMA CU SOLUBILITATE INCOMPLETA IN STARE LICHIDA, LACUNA DE MISCIBILITATE SI REACTIE MONOTECTICA

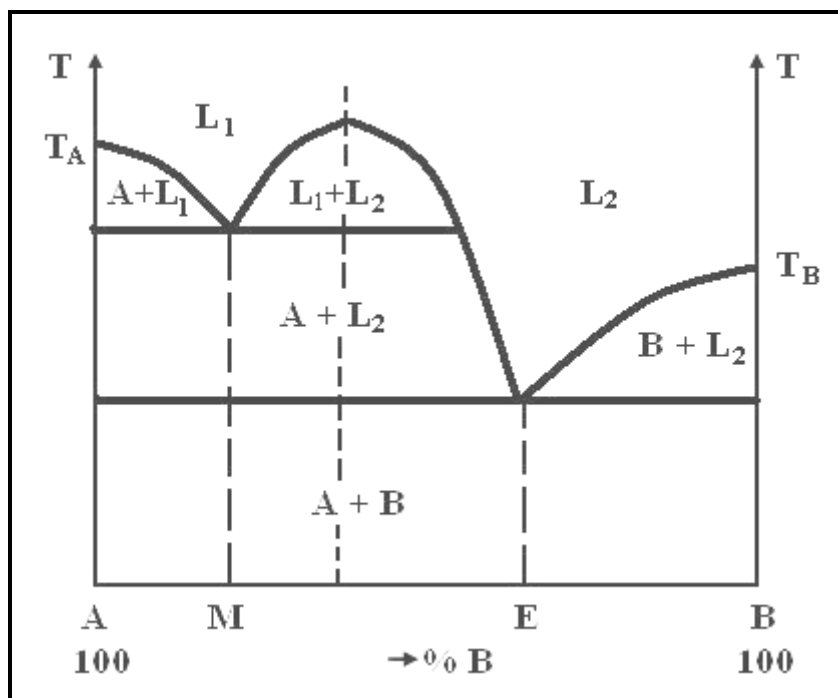


Fig 4.18 Diagrama cu lacuna de miscibilitate in stare lichida si reactie monotectica

Intervalul de sub clopot se numeste lacuna de miscibilitate. Se considera L_1 solutie lichida cu solvent A si L_2 solutie lichida cu solventul B. Reactia este de tipul:



4.9 DIAGrame CU TRANSFORMARI IN STARE SOLIDA

Principala transformare la formarea aliajelor o constituie cristalizarea, exprimata prin echilibrul fazic din aliaje, de curbele liquidus si solidus. Se produc insa transformari si dupa ce aliajele s-au solidificat. Aceste transformari se numesc in stare solida si se produc mult mai lent fiind determinate de difuzia in stare solida. Existenta transformarilor in stare solida este o conditie necesara pentru ca aliajele sa fie tratabile termic. Cauzele aparitiei acestei transformari in stare solida sunt fie variatia solubilitatii in stare solida cu temperatura (manifestata prin aparitia curbelor solvus din diagramele deja studiate), fie transformari alotropice ale componentilor.

Transformarile alotropice ale componentilor produc o transformare in stare solida cunoscuta sub denumirea de recrystalizare fazica. In cursul acestei reactii o faza solida se transforma la racire sau incalzire intr-o alta faza solida cu retea cristalina diferita, dar cu compozitie chimica similara. Cea mai simpla forma a recrystalizarii fazice o reprezinta transformarea alotropica dintr-un metal pur cand la temperatura constanta are loc trecerea dintr-o varietate alotropica in alta. Reactia se produce la incalzire sau racire cu absorbtie sau degajare de caldura latentă. Cand insa o asemenea transformare se produce intr-un solvent A al unei solutii solide, prezenta componentului B dizolvat conduce la ridicarea sau coborarea temperaturii intr-o masura dependenta de continutul de element dizolvat. Recrystalizarea se va produce intr-un domeniu de temperatura si concentratie aparand linii de inceput si sfarsit al recrystalizarii fazice cu caracter ascendent sau descendent.

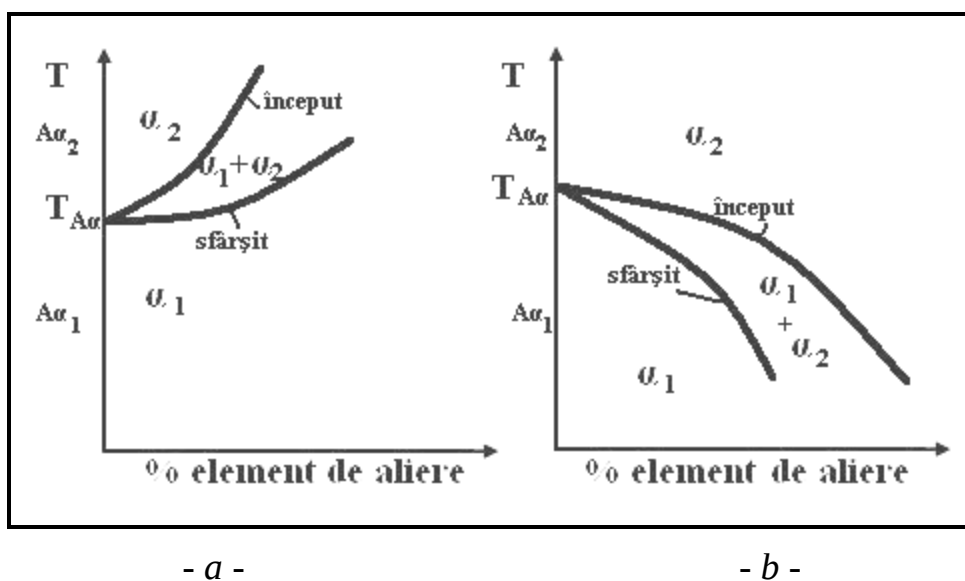


Fig. 4.19 Formarea domeniilor de temperatura si de concentratie la recrystalizarea fazica
a) linii cu caracter ascendent; b) linii cu caracter descendent.

In functie de tipul sistemului de aliaje, diagramele de echilibru formate, atunci cand factorii solubilitatii sunt favorabili, vor fi de tipul:

1. *Diagrama de echilibru fazic cu recrystalizare fazica, varietatea alotropica de temperatura joasa fiind izomorfa cu B.*

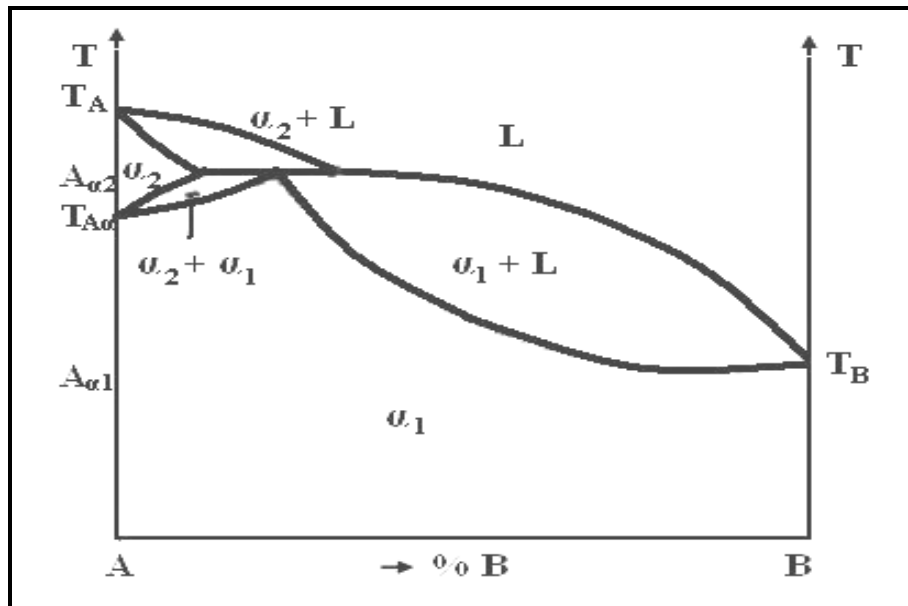


Fig.4.20. Diagrama cu solubilitate in stare solida a varietatilor alotropice joase

Studiind procesul de cristalizare pentru aliaje se observa ca faza α_1 , apare printr-o reactie de tip peritectic: $L_p + \alpha_2 \sim \alpha_1$

Solutia solida α_2 trece in α_1 printr-o reactie de recrystalizare fazica.

2. *Diagrama de echilibru fazic cu recrystalizare fazica, varietatea alotropica de temperaturi ridicate fiind izomorfa cu B*

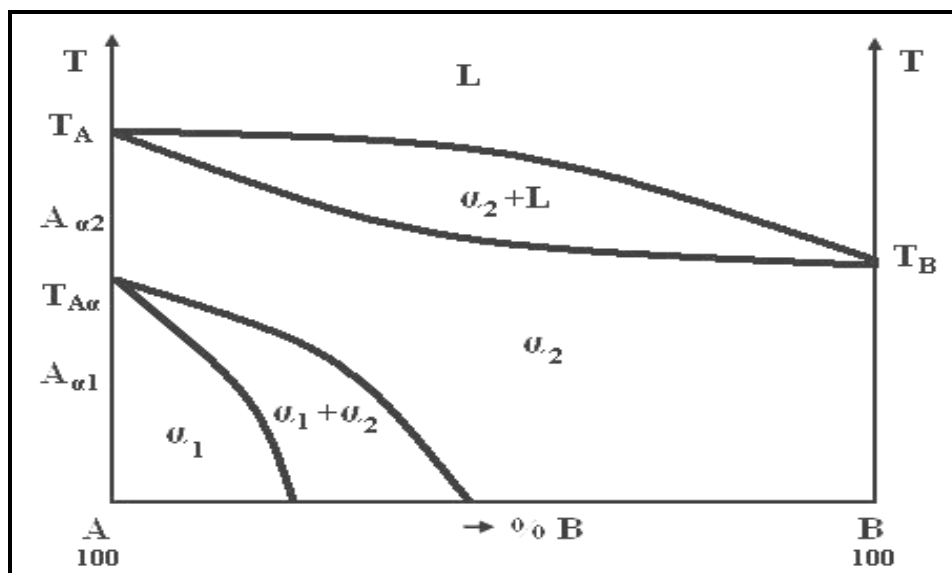


Fig. 4.21 Diagrama cu stabilitate a varietatii alotropice de temperatura inalta

3. Diagrama de echilibru fazic cu recrystalizare fazica si reactie eutectoida

Diagramele de echilibru fazic ce contin linia de recrystalizare fazica pot fi si cu reactie eutectoida, care este o reactie de descompunere a unei solutii solide in alte doua solutii solide.

$$\gamma_1 \sim E_d (\alpha_{2e} - \beta_f)$$

Prin analogie cu reactia eutectica aceasta reactie a primit denumirea de reactie eutectoida), iar rezultatul reactiei ($\alpha_{2e} - \beta_f$) se numeste eutectoid. Morfologia amestecului eutectoid poate fi aceeași cu a unui amestec eutectic (lamelar, in baghete, globular etc.).

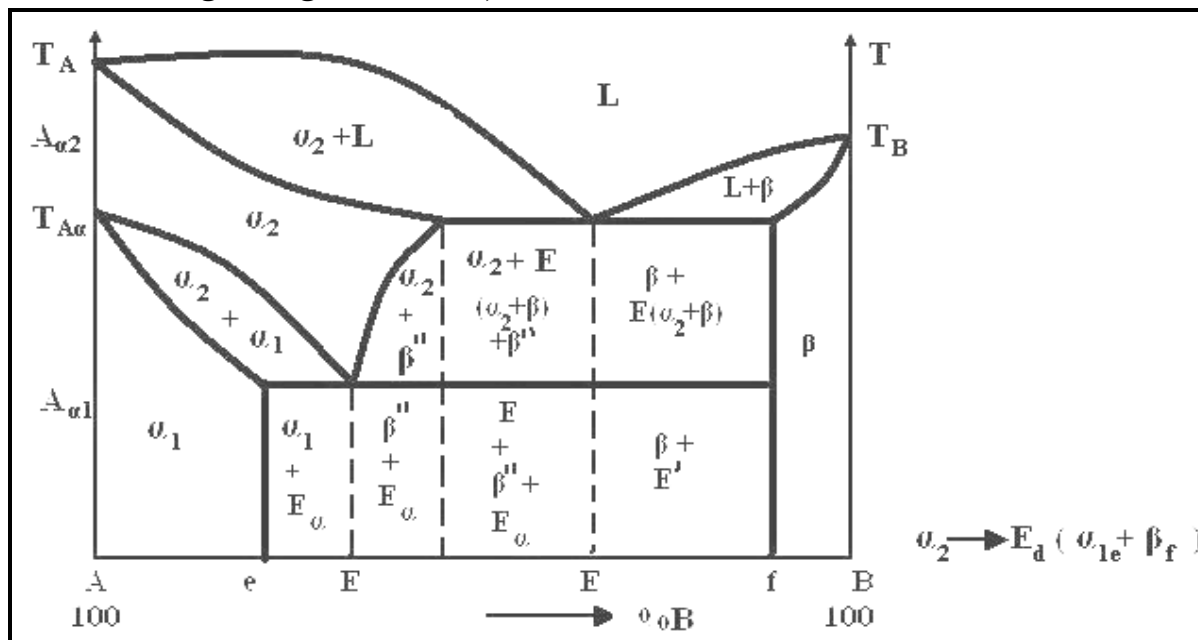


Fig. 4.22 Diagrama de echilibru cu reacție eutectoidă.

Amestecul eutectoid se formeaza prin fenomene de difuzie in stare solida. Deoarece distantele de difuzie in stare solida sunt mici, dimensiunile cristalelor fazelor din amestecul eutectoid sunt si ele foarte mici, de ordinul micronilor.

Finetea amestecului eutectoid este mai avansata decat cea a amestecului eutectic. Reactia eutectoida este susceptibila de grade mult mai mari de subracire decat reactia eutectica.

Cand transformarea eutectoida se produce la un grad foarte mare de subracire, amestecul eutectoid este ultrafin. Cresterea finetei eutectoidului este insotita de cresterea caracteristicilor de duritate si rezistenta mecanica.

4. Diagrama de echilibru fazic cu recrystalizare fazica si reactie peritectoida

Reactia prin care o faza solutie solida ia nastere prin reactia intre doua solutii solide terminale se numeste peritectoida prin analogie cu cea peritectica (fig. 4.23):

$$\alpha_{1p} + \beta_{1p} \sim \alpha_{2p}$$

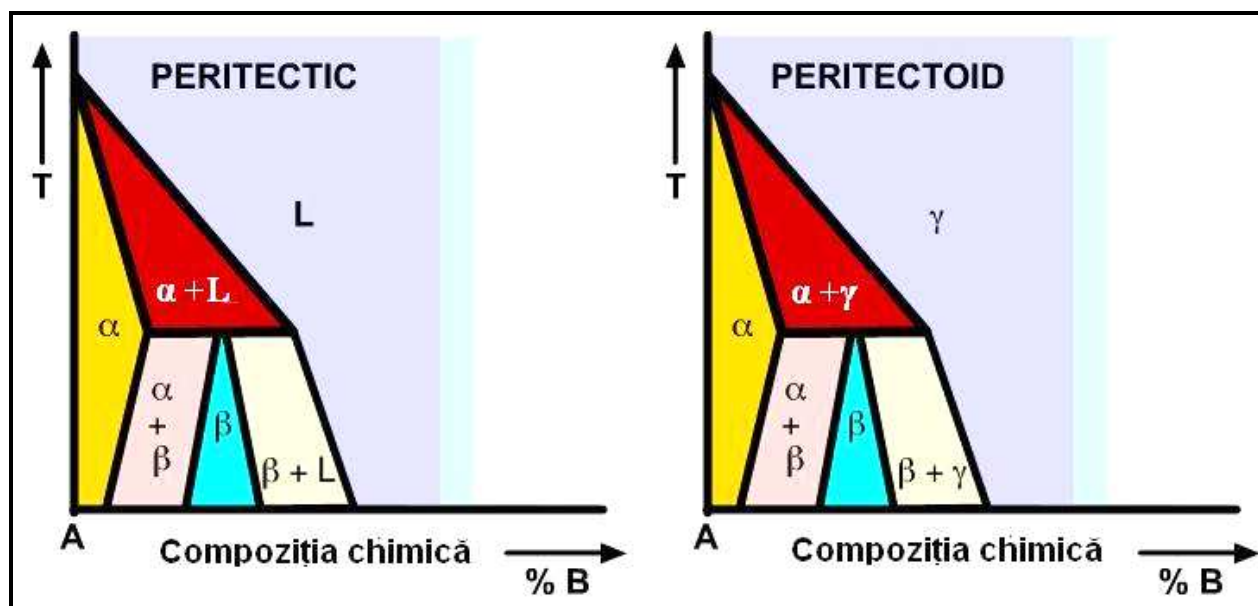


Fig. 4.23 Analogie între diagramele de echilibru cu reacție peritectică și peritectoidă.

Reacțiile eutectoidă, respectiv peritectoidă pot apărea și în diagrame care nu prezintă transformări alotropice ale unuia dintre componente și anume apar atunci când în sistem există un compus stabil numai la temperaturi ridicate sau la temperaturi joase care se transformă în alte faze, ca în figura 4.25 și, respectiv, figura 4.26.

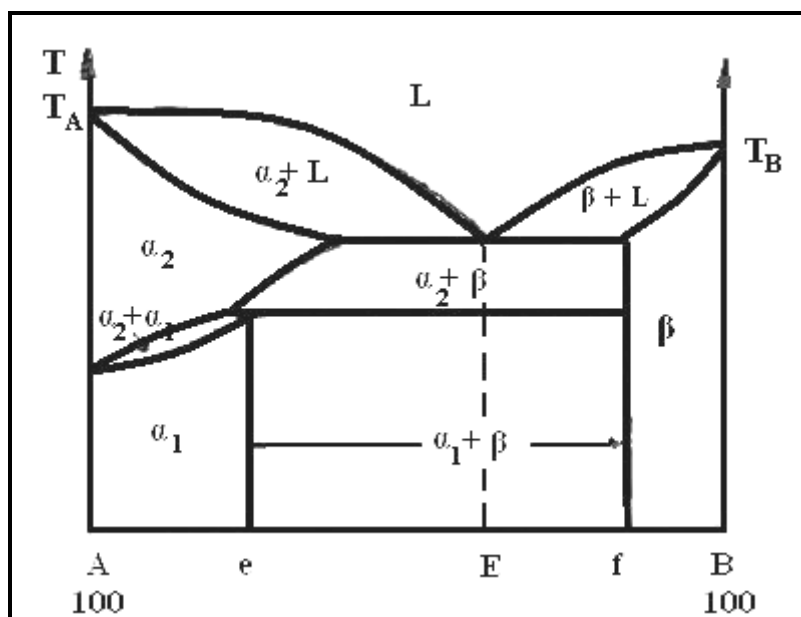


Fig. 4.24 Diagrama cu reacție peritectoidă

5. Diagrama cu compus stabil la temperatura ridicata si reactie eutectoida

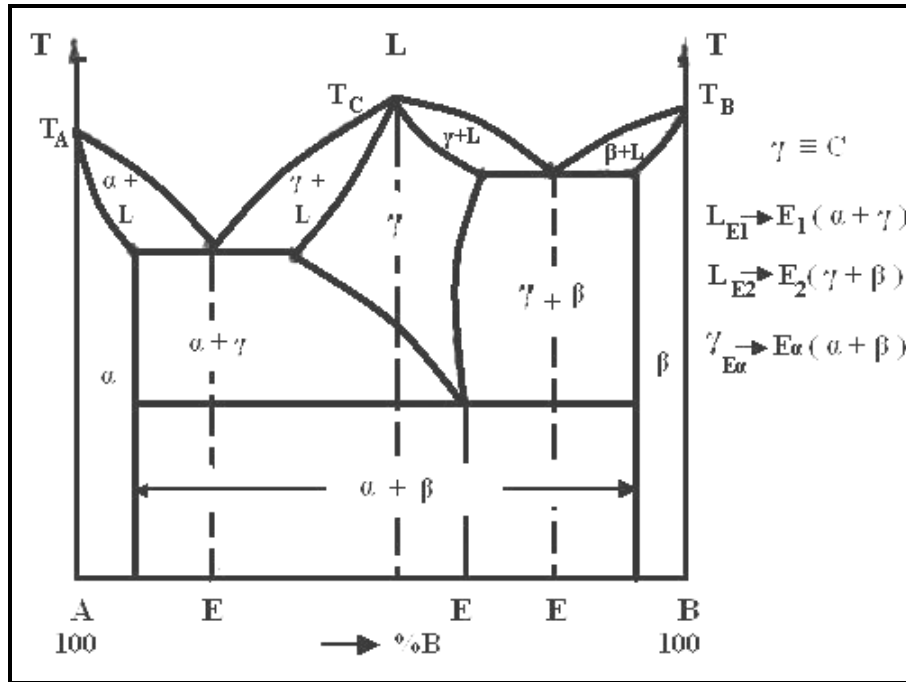


Fig. 4.25 Diagrama cu compus instabil la temperatura ambienta

6. Diagrama cu compus stabil (faza intermediara) la temperaturi joase si reactie peritectoida

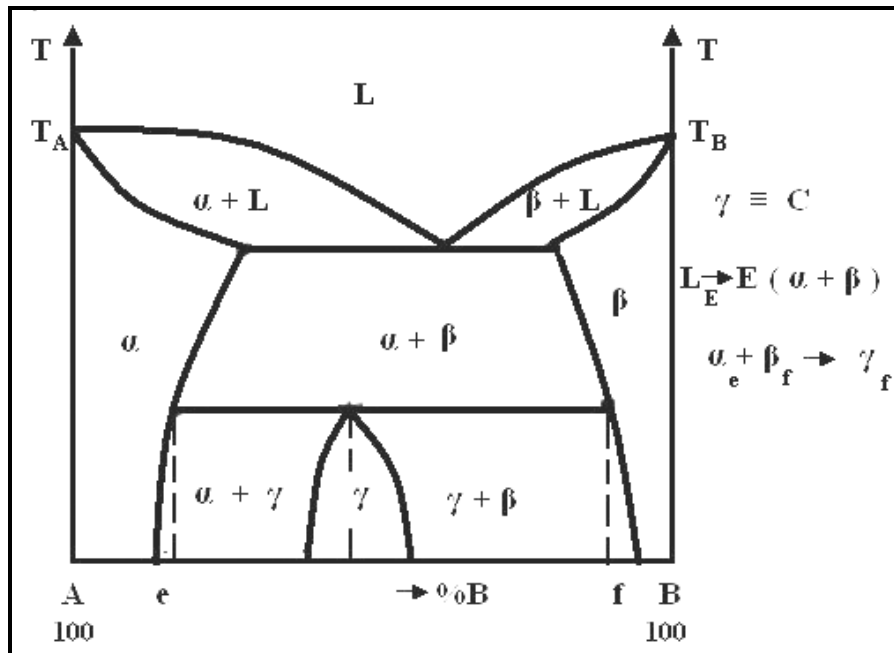


Fig. 4.26 Diagrama cu compus si reactie peritectoida

Faza intermediara γ ia nastere prin reactia dintre solutiile solide terminale. Reactiile eutectoida si peritectoida pot apare si cand ambii componenti prezinta transformari alotropice.

CRISTALIZAREA SI CONSECINTELE EI PRACTICE

5.1 STRUCTURA TOPITURILOR METALICE

Starea lichida proprie metalelor este o stare condensata in care atomii prezinta o distributie ordonata pe distante mici denumita ordine la distanta mica sau ordonare apropiata. Ei nu sunt insa fiksi in pozitiile de echilibru si datorita agitatiei termice, efectueaza oscilatii in jurul pozitiilor de echilibru ceea ce le permite ca dupa doua trei oscilatii sa treaca in pozitii noi. Ordinea este de tip local, schimbându-se in timp. Pentru structura lichidelor au fost propuse mai multe modele, modelul Frenkel presupune existenta in topituri a unor goluri (defecte) ce permit o mobilitate mai mare a entitatilor structurale si deci usurinta in aranjarea ordonata in reseaua cristalina. Modelul Bernal presupune existenta unui lichid fara defecte pe cand modelul Stewart existenta unui grad de orientare a lichidului care presupune vascozitati mari ce ar impiedica difuzia si deci ordonarea in retea. Aceste modele se mai numesc si ale pseudoretelei. Modelele descrise au la baza o premisa comuna si anume, faptul ca indiferent de proprietatile in stare solida determinate de naturile diferite a doua metale, proprietatile topiturilor lor sunt asemanatoare, deci vor fi mai dependente de imperfectiunile structurale decat de natura fortelor de legatura. Considerand lichidul (topitura) ca fiind totalitatea atomilor si moleculelor ce oscileaza cu energie medie $3/2KT$ si frecventa medie n trecerea din stare lichida in stare solida se va face cu aparitia caldurii de cristalizare (L) si micsorarea energiei libere a sistemului ΔF . La temperaturi mai mici decat o temperatura critica se micsoreaza energia libera si se formeaza grupari stabile de atomi cu orientare identica cu a solidului topit.

Proprietatile ce nu depind de ordinea in structura materialului se modifica putin la schimbarea starii de agregare, dar sunt modificate considerabil doua proprietati: capacitatea de deformare si difuzivitatea capacitatea de deformare in lichide se exprima prin fluiditate, care se defineste ca abilitatea substantei de a lua forma recipientului, fiind determinata de viteza de deformare a corpului sub actiunea unei forte statice de forfecare.

Difuzivitatea, exprimand viteza cu care atomii se pot deplasa prin miscare spontana dezordonata este mult mai mare in topituri decat in stare solida. Cristalizarea topituri reprezinta un fenomen complex care implica procese de transfer de masa si transport termic. Ultimele sunt influentate nu numai de caldura de cristalizare, ci si de gradientul termic creat in topituri prin contactul acestora la exterior cu peretii reci ai formeii de turnare. Transportul de masa se realizeaza atat prin convecție, cat si prin difuzie.

5.2 CRISTALIZAREA PRIMARA. GRAD DE SUBRACIRE

Metalele solide obtinandu-se in mod uzual prin solidificarea topiturilor, consecinta structurala fiind formarea cristalelor, procesul de solidificare a primit denumirea de “cristalizare primara”. Ea se studiaza cu ajutorul curbelor de racire sau incalzire cu aspectul celor din figura 5.1. Temperatura T_s care corespunde palierului este temperatura de solidificare a metalului.

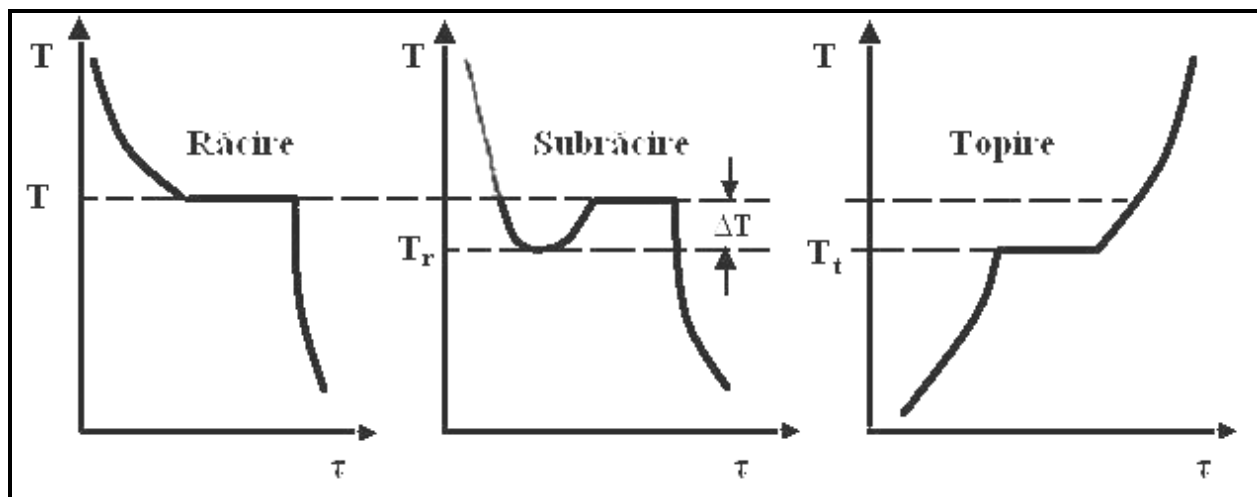


Fig. 5.1. Curbe de racire si incalzire pentru un metal.

Deoarece topirea este fenomenul invers solidificarii, un palier asemanator exista si la incalzire pe curba de incalzire aparand un punct critic asemanator la T_t . Punctul critic obtinut la solidificare coincide cu cel obtinut la incalzire numai in cazurile ideale cand incalzirea si racirea se fac cu viteze mici astfel incit sa se stabileasca pentru fiecare temperatura un echilibru complet.

In general, in conditii reale acest echilibru nu se atinge, intre cele doua temperaturi existand diferente. La solidificare apare un *histerezis termic* care produce o abatere a curbei de racire de la aspectul ideal, solidificarea producandu-se la o temperatura mai mica T_r . Acest fenomen se numeste subracire, iar diferenta $\Delta T = T_s - T_r$ grad de subracire. Fenomenul de subracire se obtine la toate transformarile ce au loc la racirea metalelor, de exemplu solidificarea, transformari polimorfe etc. la incalzire producandu-se un fenomen similar denumit supraincalzire, dar care nu este specific topirii.

5.3 TERMODINAMICA SOLIDIFICARII

Starea unui sistem condensat format dintr-un numar mare de atomi este caracterizata cu ajutorul energiei libere Helmholtz definita cu relatia:

$$F = U - TS,$$

in care:

U este energia interna a sistemului,

T - temperatura absoluta,

S - entropia.

Din punct de vedere termodinamic starea cea mai stabila este cea cu cea mai mica energie libera. Ca urmare, orice transformare care decurge spontan este determinata de faptul ca starea care rezulta din transformare are o energie libera mai mica decat starea initiala. Cu alte cuvinte diferenta dintre energiile lor libere se constituie in forta motrice a transformarii. Considerand un sistem alcatuit din doua faze lichid si solid si notand cu F_s si F_l energiile lor libere, se constata ca la cresterea temperaturii ambele energii scad, dar scade mai rapid F_l , ca in figura 5.2.

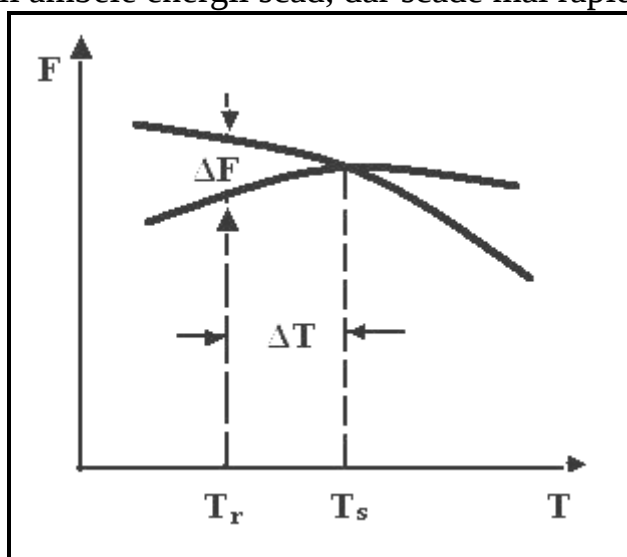


Fig. 5.2 Variatia cu temperatura a energiei libere a starii lichide si solide a unui sistem monofazic.

Rezulta ca exista numai o temperatura la care faza solida se afla in echilibru cu cea lichida T_s ; la aceasta temperatura energiile libere ale celor doua faze sunt egale. Pentru ca solidificarea sa se produca este necesar ca temperatura sa scada sub T_s , deci sa fie subracita topitura, astfel incit sa apara o diferenta $\Delta F = F_l - F_s$ care reprezinta forta motrice a transformarii. La solidificare energia interna a sistemului scade cu o cantitate denumita caldura latentă de solidificare ΔF este dependenta de gradul de subracire si de caldura latentă de solidificare:

$$\Delta F = Q_s \Delta T / T_s.$$

Cu cat gradul de subracire termica este mai mare cu atat ΔF este mai mare. Pentru solidificare este necesar ca $F_s < F_l$, dar si in acest caz solidificarea nu incepe de la sine, ci este necesara activarea procesului. In topituri, pozitiile de echilibru ale atomilor sunt caracterizate prin energii minime ca si in solide. Variatia energiei de interactiune dintre atomii topituri in functie de distanta dintre ei este o curba cu

minim energetic, o curba asemanatoare caracterizand si starea solida. Variatia energiei U cu distanta x dintr-un corp se reprezinta printr-o curba cu doua minime, primul corespunzator starii solide, al doilea starii lichide ca in figura 5.3.

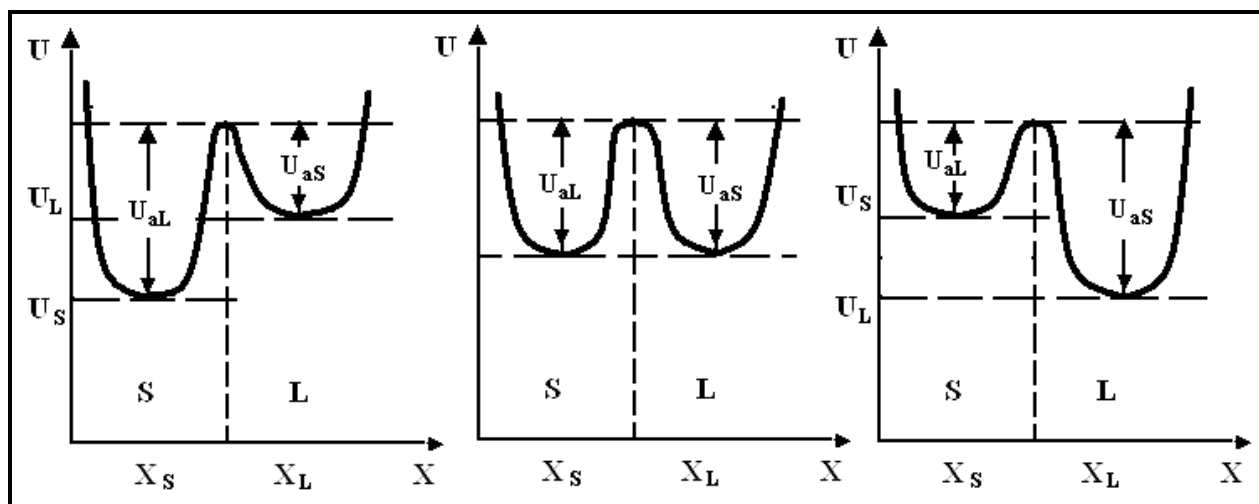


Fig. 5.3 Variatia energiei de interactiune a starii lichide si solide cu distanta interatomica x .
a). $T_r < T_s$; b). $T_r = T_s$; c). $T_r > T_s$

La $T_s > T_r$ minimul energetic este U_s ceea ce arata ca starea de echilibru (materialul este subracit) este cea solida. La $T_s = T_r$, minimele fiind egale, sistemul este metastabil putand oricand sa treaca in stare solida sau lichida. La $T_s < T_l$ lichidul fiind supraincalzit este mai stabil in stare lichida. Solidificarea se va produce in primul caz cand materialul este subracit si cand atomii topiturii primesc o energie egala cu U_{as} pentru a putea depasi bariera de potential dintre cele doua minime. Acest proces se numeste activare, iar Q_{as} energie de activare pentru solidificare. Activarea se face pe seama fluctuatiilor de energie termica. Un model simplificat presupune ca metalul solid este despartit de cel lichid printr-o interfata S/L ce se deplaseaza in topitura sub influenta unui gradient de temperatura normal la interfata.

Deplasarea interfetei este consecinta a doua miscari atomice: in timp ce un numar de atomi trec prin interfata din topitura in solid determinand viteza de solidificare v_s , un alt numar de atomi trec prin interfata din solid in lichid determinand viteza de topire v_t . Viteza efectiva de solidificare va fi diferenta dintre cele doua viteze : $v_{es} = v_s - v_t$ si este o functie de gradul de subracire, variatia fiind conforma figurii 5.4.

Un alt factor de care depinde viteza de solidificare este sansa ca un atom trecand prin interfata S/L sa gaseasca in noua faza un loc in care el sa se aseze convenabil din punct de vedere energetic; factorul se numeste de “acomodare” si este dependent de reseaua cristalina a solidului in formare.

5.4 MECANISMUL SOLIDIFICARII

Din punct de vedere cinetic probabilitatea ca un numar imens de ioni ai topiturii sa isi reorganizeze simultan pozitiile pentru a trece la starea de cristal este foarte redusa, dar datorita fluctuatiilor termice in microvolume este posibila aparitia unor grupari de atomi cu o simetrie intermediara ce se constituie in nuclee de cristalizare. Se poate vorbi de parcurgerea a doua etape in procesul de cristalizare: nucleerea (sau germinarea) si cresterea germenilor.

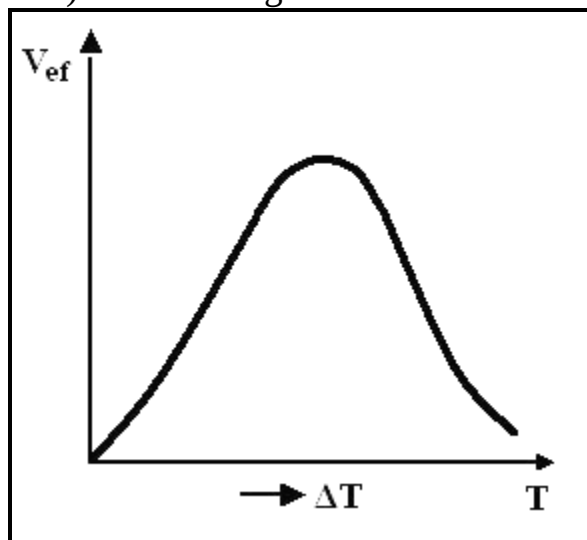


Fig. 5.4 Variatia vitezei efective de solidificare cu gradul de subracire ΔT .

Pentru fiecare topitura, in functie de conditiile termofizice (gradul de subracire, caldura de cristalizare, temperatura de topire, viteza de solidificare, viteza de difuziune etc) va exista un potential de nucleere care poate regla tot procesul solidificarii, ipoteza ce poate fi luata in considerare daca se apreciaza germenii ca fiind formatiuni care isi reorganizeaza orientarea spatiala in zonele cu subracire maxima. Se va considera in continuare subracirea ca fiind fenomenul care caracterizeaza masura abaterii temperaturii de inceput de solidificare fata de temperatura de echilibru. Considerand topitura ca o stare suprasaturata, aparitia germenilor este determinata de actiunea tensiunilor superficiale prin intermediul subracirii ΔT . Tensiunea superficiala a fost definita de Gibbs care a propus echivalenta unui sistem compus din doua faze in contact, cu un sistem alcatuit din doua faze omogene si o faza intermediara denumita strat superficial caracterizat prin energie libera si entropie. Se va produce datorita variatiei suprafetei dA o variatie a energiei libere dF la interfata.

Astfel tensiunea superficiala se determina cu relatia:

$$dF = - S dT + (\partial F / \partial A) dA + \sum \mu_i dn_i,$$

in care:

F, S - sunt energia libera, respectiv entropia;

A - suprafata de separatie;

n_i -numarul de moli ai componentului la suprafata A ,

μ_i - numarul total de moli.

Tensiunea superficiala este $\sigma = F / A$, atunci cand $T = \text{ct}$ si nu se iau in considerare numarul de moli la suprafata.

Pentru ca germenii nou formati sa fie viabili ei au nevoie sa depaseasca o valoare critica r_c care este dependenta de energia libera totala Φ_c , ce are doua componente (fig. 5.5): energia necesara formarii unitatii volumice de faza solida $V\Delta F$ si energia necesara formarii interfetei S/L , ca in relatia de mai jos:

$$\Delta\Phi = -V\Delta F + A\sigma$$

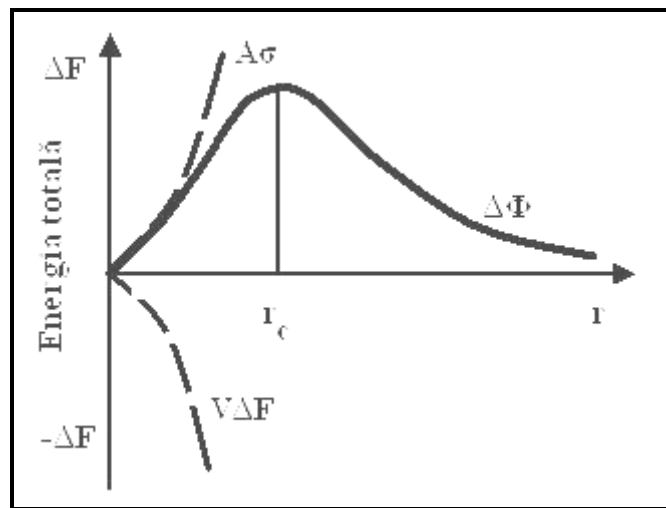


Fig. 5.5 Variatia energiei totale libere la formarea germenilor

Presupunand ca germenii sunt sferici, variatia energiei libere totale se exprima cu relatia:

$$\Delta\Phi = -4/3 \pi r^3 m F + 4 \pi r^2 m \sigma$$

Raza critica se determina din conditia de nul a derivatei energiei totale in raport cu raza:

$$\frac{d(\Delta\Phi)}{dr} = -4\pi^2 \Delta F r + 8\pi \cdot r \sigma = 0 \quad (5.5)$$

de unde se obtine relatia pentru raza critica:

$$r_c = 2 \sigma / \Delta F \quad \text{sau} \quad A = 16 \pi \sigma^3 / 3 (\Delta F_v)^2$$

La valori mici ale razei, energia totala creste, iar la valori mari scade, curba de variatie prezentand un maxim ca in figura 5.6.

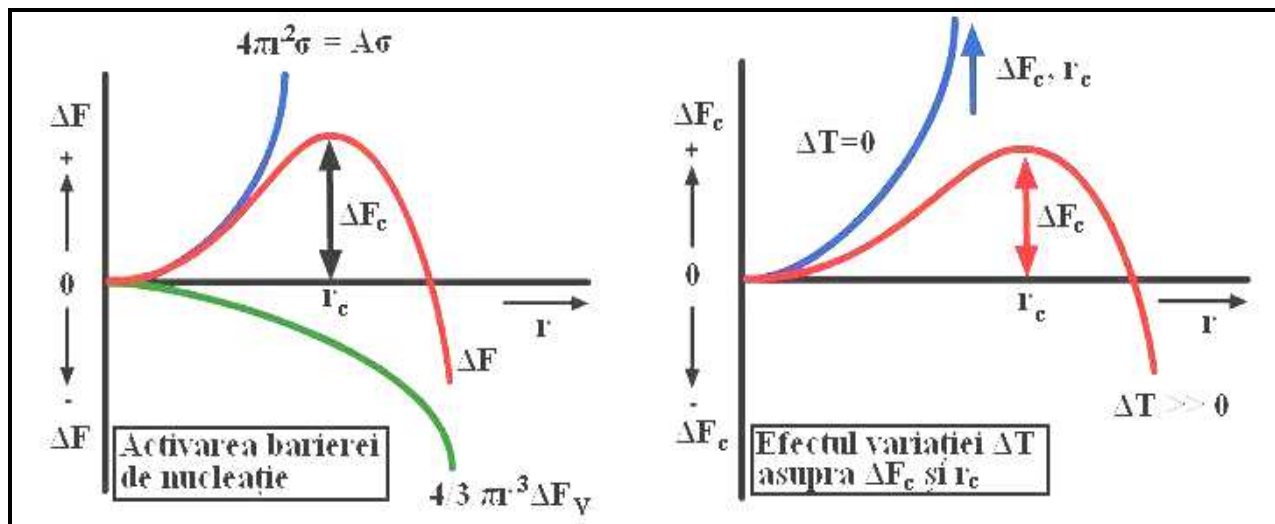


Fig. 5.6 Determinarea razei critice a germenilor si reprezentarea influentei temperaturii

Inlocuind in expresia energiei totale libere, rezulta $\Delta\Phi = 1/3 A \sigma$ ceea ce inseamna ca la formarea germenilor se asigura numai 2/3 din energia necesara formarii germenilor de faza noua, restul de 1/3 fiind asigurata prin fluctuatiile de energie. Daca se inlocuieste in relatia razei critice F se obtine $r_c = 2 \sigma T_s / Q_s \Delta T$, deci raza critica este proportionala cu gradul de subracire; cu cat acesta va fi mai mare cu atat raza critica va fi mai mica, germenii avand raza critica mare devenind viabili ca in figura 5.7.

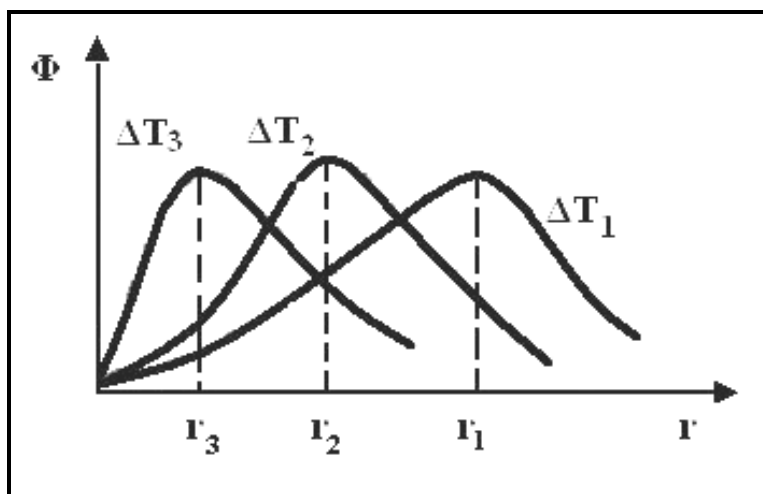


Fig. 5.7 Variatia razei critice cu gradul de subracire prin intermediul variatiei energiei ($\Delta T_1 < \Delta T_2 < \Delta T_3$)

Se poate realiza o activare a nucleerii prin introducerea in topitura a germenilor avand alta natura, denumiti eterogeni si care indeplinesc o conditie de corespondenta structurala Φ cu topitura.

Germinarea eterogena s-ar putea initia si-n conditiile in care exista o interfata S/L, de exemplu topitura-peretele cristalizorului pe care se adsorb atomii straini

avand loc o scadere a tensiunii superficiale active cand unghiul $\Theta - 0^\circ$ (particula fiind perfect udata de topitura), iar temperatura de topire este mai mare decat cea a topiturii.

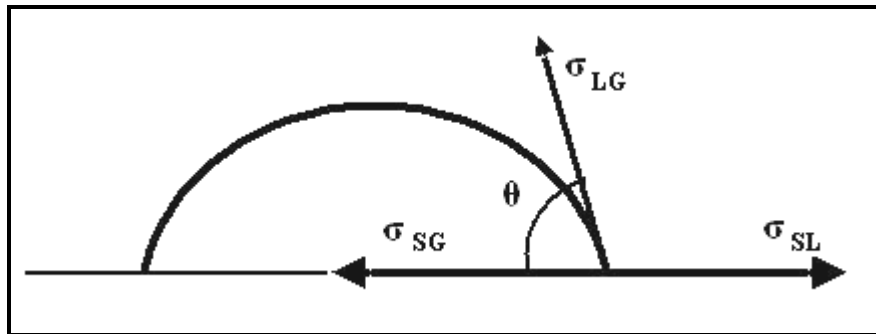


Fig. 5.8 Distributia tensiunilor superficiale la germinarea eterogena

Este necesar sa fie satisfacuta relatia:

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} - \sigma_{LG} \cos \theta$$

Viteza de germinare va fi mai mare decat la germinarea omogena, chiar la grade de subracire mai mici. Particulele introduse pentru activarea germinarii pot fi propriu-zis active si conditionate de corespondenta structurala si dimensionala a retelelor cristaline ,germinarea facandu-se pe suprafete preexistente sau pot fi activizabile , cand se vor constitui in centrii de cristalizare prin patrunderea in porii metalului topit care prin efect de capilaritate creste tensiunea superficiala devenind centrii mai activi.

A doua etapa a cristalizarii se produce ca rezultat al trecerii atomilor din lichidul subracit in nucleeele cristaline. In functie de temperatura de cristalizare si natura materialului, depunerea atomilor se face diferit :

- prin mecanismul natural de adaugare anarhica a atomilor pe intreaga suprafata rugoasa de separatie germene /topitura ,
- dupa mecanismul normal cand structura ordinii apropiate a topiturii este relativ identica cu a solidului,
- prin mecanismul dislocational constand din adaugarea atomilor pe treptele formate de dislocatiile elicoidale.

Atasarea atomilor poate fi asimilata cu o germinare bidimensionala, depunerea lor facandu-se in conditiile existentei unor suprafete pe care sa se faca reduceri ale energiei libere.

Cresterea germenului (considerat sferic) de raza r cu dr este conditionata de aportul unei energii suplimentare necesara formarii suprafetei interfazice cu o valoare mai mare necesara invingerii tensiunii superficiale σ ca in figura 5.9.

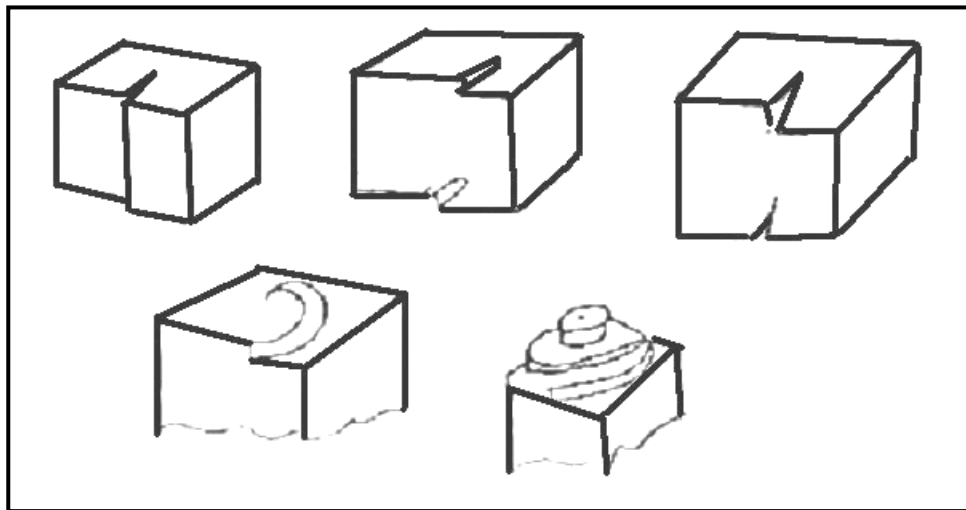


Fig. 5.9 Cresterea germenului sferic: a, b, c, d, e – faze succesive ale cresterii

Considerand dP presiunea necesara invingerii lui σ la interfata S/L este clar ca este mare atunci cand fortele de legatura interatomica a atomilor din germenii bidimensionali (denumiti si grupari sibotoxice) depasesc tensiunea superficiala a lichidului si este functie de gradul de subracire, conform relatiei:

$$P = \Delta T Q_S / T V$$

in care:

T este temperatura topitului,

V - volumul germenului bidimensional.

Cristalizarea va depinde de doi parametri denumiti viteza de nucleere si viteza de crestere notate v_n si v_c . Ele sunt functie de gradul de subracire, variatia grafica fiind prezentata in figura 5.10.

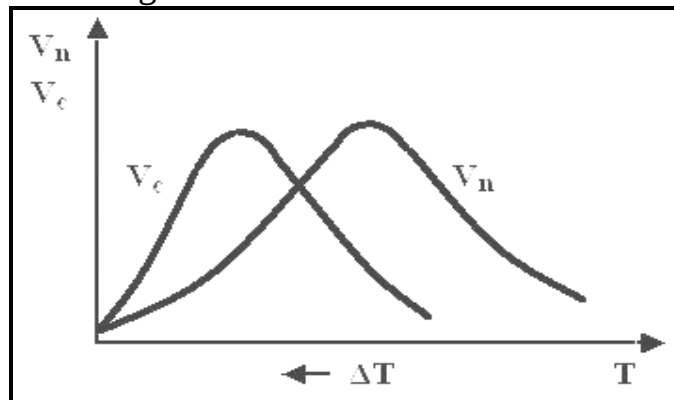


Fig. 5.10 Variatia vitezei de germinare si crestere cu ΔT .

Notand cu N numarul de cristale aparute in unitatea de volum se stabileste o interdependenta a acestora de viteza de nucleere si de crestere:

$$N = (v_n / v_c)^{3/4}$$

Forma cristalelor va depinde de viteza de crestere urmarindu-se realizarea conditiei de echilibru termodinamic prin cresterea cu viteza maxima pe fata cu cea mai mare tensiune superficiala si cea mai mica densitate de atomi. La cresterea libera se micsoreaza treptat fetele de densitate mica si se vor dezvolta cele cu densitate atomica mare prin aparitia dendritelor. Axa principala se formeaza datorita denivelarilor interfetei S/L care avand varful in lichidul subracit va creste mai rapid. La randul ei la interfata axa principala /lichid prin eliberarea Q_s apare un gradient de temperatura perpendicular pe axa si deci vor creste mai rapid denivelarile de pe aceasta interfata formand axe de ordin superior.

5.5 SOLIDIFICAREA ALIAJELOR

Difera net de solidificarea metalelor avand drept consecinta obtinerea unui solid cu alta concentratie decat a topiturii din care provine.

5.5.1 SOLIDIFICAREA ALIAJELOR DE TIP SOLUTII SOLIDE

Se defineste coeficientul efectiv de repartitie K_0 ca fiind raportul intre cantitatea de atomi dizolvati in solid si lichid:

$$K_0 = \frac{C_s}{C_l} \cdot 100 \quad ,$$

unde:

C_s este cantitatea de atomi B in solid;

C_l - cantitatea de atomi B in lichid

Exista doua cazuri dupa cum dizolvatul este mai usor sau mai greu fuzibil ca dizolvantul.

1) $K_0 < 1$, $C_s < C_0$ lichidul fiind mai bogat in atomi de dizolvat.

Aliajul de concentratie C_0 isi incepe solidificarea la temperatura T_0 . Concentratia in atomi de B a solidului poate fi determinata cu ajutorul lui K_0 astfel:

$$C_s = K_0 C_l, \text{ unde } C_l = C_0.$$

2) $K_0 > 1$, $C_s > C_0$ solidul fiind mai bogat in atomi de B.

Aliajul de concentratie C_0 isi incepe solidificarea la temperatura T_0 . Concentratia solidului in atomi de dizolvat va fi

$$C_s = K_0 C_l, \text{ unde } C_l = C_0.$$

Se observa ca functie de temperatura de topire a dizolvatului, concentratia solidului in atomi de dizolvat variaza la interfata S/L avand loc o rejectie sau o imbogatire a solidului in component B. Stratul adiacent interfetei S/L in care se produc modificari compositionale in atomi de B se va numi strat limita de grosime δ . Pentru cele doua cazuri se va produce o variatie a pozitiei liniei lichidus, care va

antrena o variatie a temperaturii acestei curbe ca in figura 5.11.

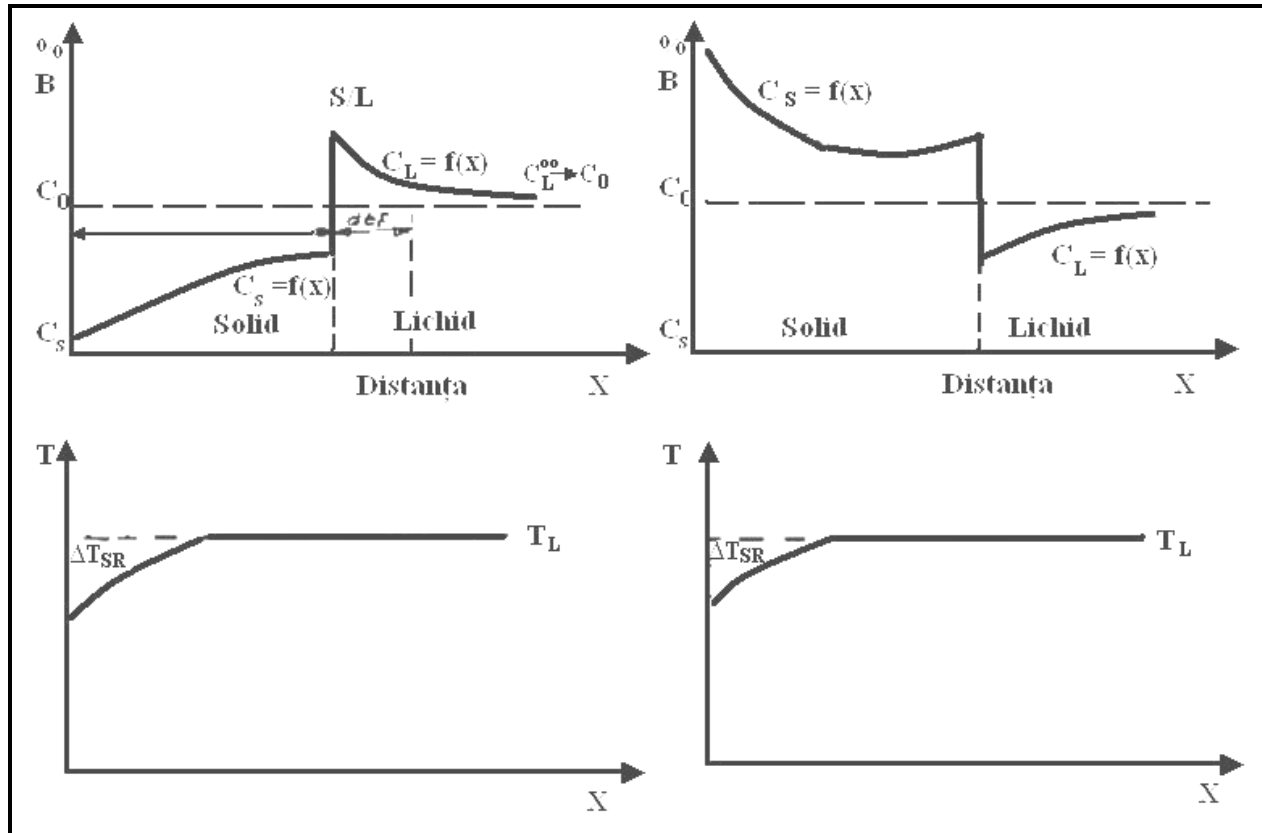


Fig. 5.11 Variatia concentratiei liniei lichidus si a temperaturii acesteia in cazul a) $K_o < 1$; b) $K_o > 1$

Considerand ca temperatura in faza lichida este functie de distanta de la interfata S/L variind liniar si gradientul de temperatura este pozitiv (notat G) se poate afla temperatura reala in stratul de difuzie δ . La interfata S/L distanta $x = 0$, iar temperatura va fi T_i , o functie de temperatura T_o si panta curbei lichidus m .

$$T_i = T_o - C_o/K_o,$$

de unde temperatura in stratul de difuzie va fi:

$$T = T_i + G_x$$

$$T = T_o - mC_o/K_o + Gx$$

Relatia de mai sus sugereaza ca temperatura in stratul δ este mai mica decat temperatura T_l a liniei lichidus si deci aliajul este subracit, ca in figura 5.12. Temperatura reala a lichidului din stratul δ a primit denumirea de *subracire compositionala*, notata ΔT_{SRC} . Ea se poate calcula ca diferenta dintre temperatura lichidus si temperatura interfetei.

$$\Delta T_{SRC} = T_l - T_i = T_l - T_o + m C_o/K_o - Gx,$$

fiind functie de concentratia initiala si panta curbei lichidus. Marimea ei este factorul determinant la solidificarea aliajelor.

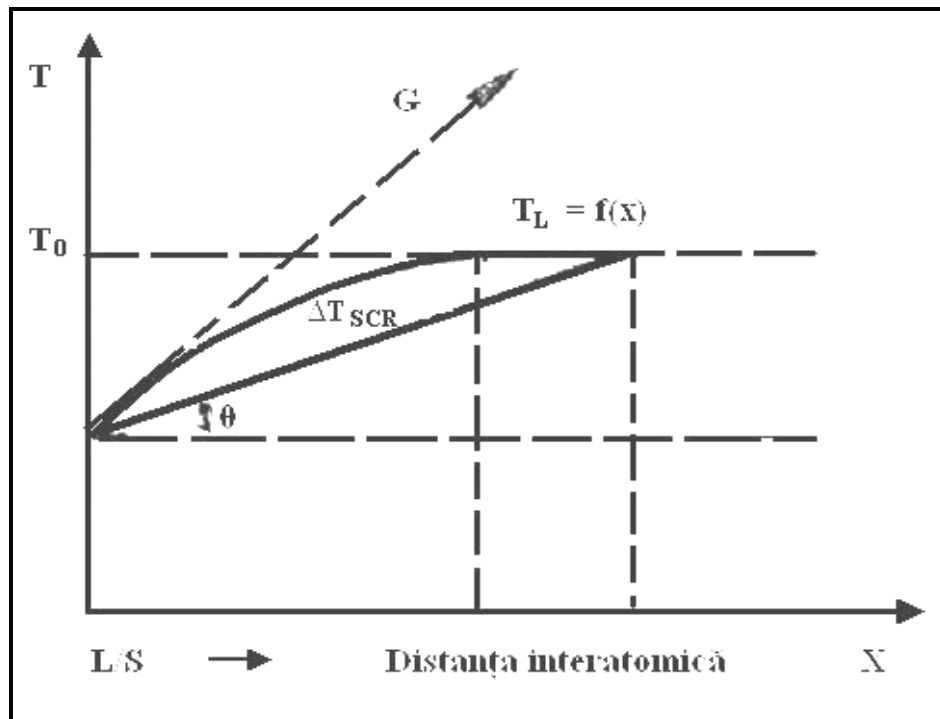


Fig. 5.12 Subracirea compositionala

5.5.2 SOLIDIFICAREA ALIAJELOR DE TIP EUTECTIC

Este cea mai complexa pentru ca din lichid trebuie sa apara simultan doua faze solide cu compozitie chimica diferita una de alta si diferita de a topiturii din care provin. Din punct de vedere metalografic se poate face o clasificare a structurilor eutectice dupa doua criterii:

1. habitusul (infatisarea) cristalin pe care l-ar prezenta fazele eutecticului daca fiecare cristalizeaza separat;
2. forma si distributia particulelor.

Dupa primul criteriu, se cunosc eutectice in care ambele faze prezinta *habitus* alotriomorf, denumite *eutectice normale*, iar dupa al doilea eutectice in care ambele faze prezinta *habitus* idiomorf sau una idiomorf si una alotriomorf dupa al doilea criteriu, eutecticele pot fi: *lamelare*, *fibroase*, *globulare* sau *aciculare*.

La solidificarea eutecticelor subracirea poate fi micsorata de segregatia componentului de aliere, stimulandu-se cresterea germenilor la interfata; solidificarea incepe in acele locuri ale interfetei unde subracire efectiva la suprafata este mai mare. Fazele eutecticului germineaza aproape simultan si cresc competitiv. Desi germinarea fazelor este aproape simultana exista o faza care germineaza prima denumita *faza conducatoare*.

Considerand un aliaj binar AB ce contine eutecticul format din faza α si β , daca faza conducatoare este α primul germene va fi de faza α mai bogat in component A, ceea ce duce la rejectia in topitura a atomilor de B. Se creeaza prin acumulari in fata frontului de cristalizare, conditiile formarii fazei β , care se poate forma pe un germene de α sau in topitura.

In primul caz incepe efectiv cresterea prin dezvoltarea competitiva a celor doi germeni si formarea in aceleasi conditii de noi germeni. In cel de al doilea caz, este necesara germinarea fazei β pe faza α cand cresterea eutectica incepe de la acest nucleu. Dupa germinare, incepe cresterea competitiva a fazelor, viteza de crestere fiind determinata de concentratia in solvent realizata prin rejectie in fata frontului de solidificare si de conductibilitatea termica.

5.6 CONSECINTELE SOLIDIFICARII

5.6.1 MACROSTRUCTURA PRODUSELOR SOLIDIFICATE

In functie de natura materialului de baza si a elementelor de aliere, de geometria si marimea forme de turnare, de temperatura si tehnica de turnare, se pot obtine in mod curent macrostructuri alcătuite din trei zone cristaline ca in figura 5.13 a caror aparitie se explica astfel: cand topitura este turnata in lingotiere, deoarece peretii lingotierei sunt reci, stratul de lichid care vine in contact cu peretii se raceste rapid, temperatura topiturii scazand repede pe o distanta nu prea mare de la peretii lingotierei, sub temperatura de solidificare de echilibru T_s .

In acest fel in imediata apropiere a peretilor lingotierei, rezulta o subracire ΔT foarte mare ceea ce determina o viteza de germinare v_n mare, deci cristale multe orientate la intamplare si echiaxe. In zona cristalelor columnare, temperatura topiturii a crescut apropiindu-se de temperatura T_s .

Ca urmare, viteza de germinare v_n scade putin, astfel incat rolul vitezei de crestere v_c devine preponderent. Datorita degajarii caldurii latente de solidificare, in fata frontului de cristalizare apare un gradient de temperatura negativ, ceea ce determina cresterea sa se produca cu viteze mari in directii perpendiculare pe peretii lingotierei.

La metalele pure aceste cristale columnare ajung pana in centrul lingoului. Zona a treia se formeaza numai in cazul aliajelor, iar mecanismul formarii ei nu este pe deplin elucidat. Una dintre ipoteze prevede formarea lor pe atomii de impuritati ce se aglomereaza in centrul lingoului sau utilizarii germenilor formati la perete, care se desprind de acesta si migreaza datorita curentilor de convecție, inaintea formarii primului strat.

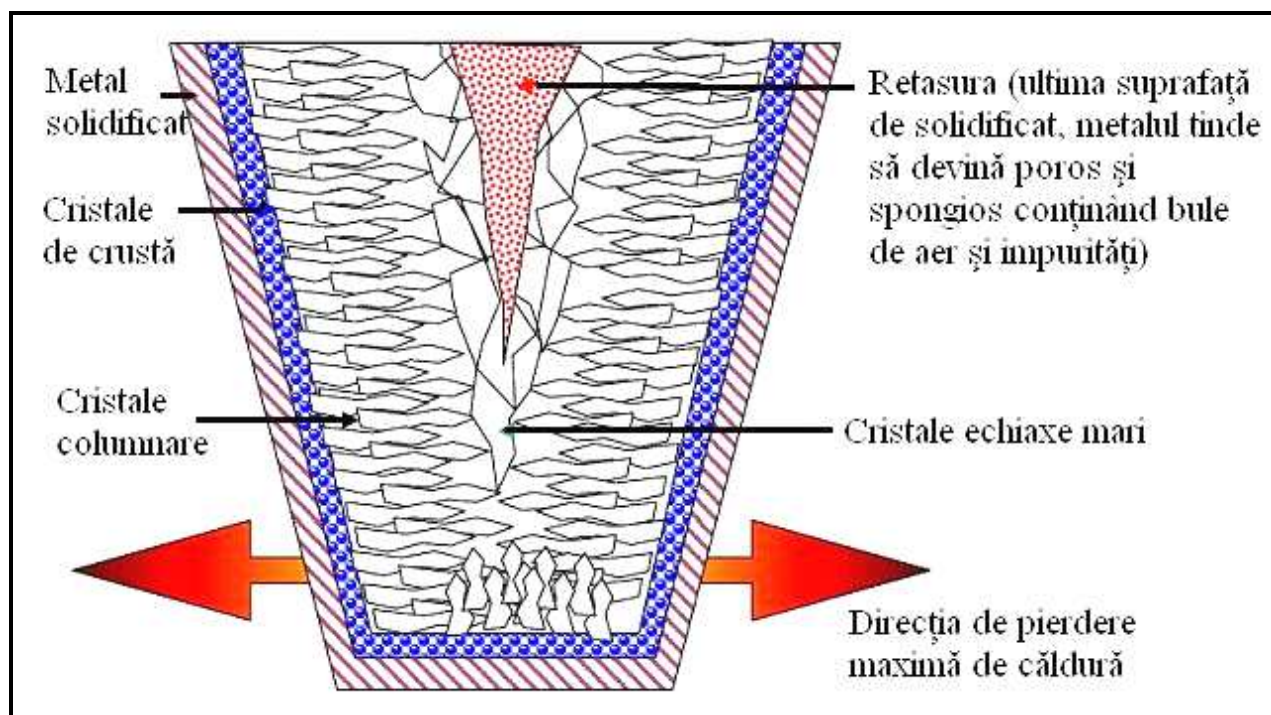


Fig. 5.13 Macrostructura unui lingou turnat cuprinzând trei zone

5.6.2 DEFECTE LA SOLIDIFICARE

Sunt fie de tip geometric, fie de natura chimică. Din prima categorie fac parte retasura, porozitățile și suflurile, din cea de-a doua, segregatiile.

Cavitatea de retasura, reprezintă golul de contractie ce apare atunci când turnarea se face fără plan bazal. Ea poate fi deschisă, închisă sau combinată sau poate fi concentrată sau dispersă ca în figura 5.14.

Micsorarea sau îndepărtarea totală se poate realiza micsorând mult viteza de solidificare a procesului, fie prin utilizarea de maseloteli.

Porozitățile, sunt mici cavități de retasura vizibile cu ochiul liber sau cu microscopul (microporozități).

Suflurile, sunt bule de gaze închise în materialul solidificat având forme regulate sferice spre deosebire de porozități care sunt neregulate. Gazele se concentrează în fața frontului de cristalizare, suferă fenomenul coalescenței, iar dacă viteza de deplasare a acestuia este prea mare nu se vor putea desprinde de interfața S/L ele rămânând în materialul solidificat.

Segregatiile, reprezintă fenomene de îmbogățiri locale în anumite elemente chimice sau impurități. Ele se formează la solidificare, dar și la încălzirea în stare solidă a aliajelor. Sunt determinate de solubilitatea diferită a unor elemente în faza lichidă și solidă, aparând ca rezultat al rejecției și redistribuirii prin difuzie și curenți

de convecție. Segregatiile macroscopice pot fi segregatii după densitate, segregatie zonala și segregatie inversa. Segregatia după densitate este determinată de diferența dintre cristalele primare și restul topiturii; cea normală se produce prin respingerea în topitura de către frontul de cristalizare a elementelor cu $K_0 > 1$; segregatia inversa se produce atunci când crusta exterioară solidificată exercită presiuni asupra topiturii bogată în impurități, astfel încât aceasta se deplasează înspre exterior, miezul rămânând mai sărac în elemente de aliere și impurități.

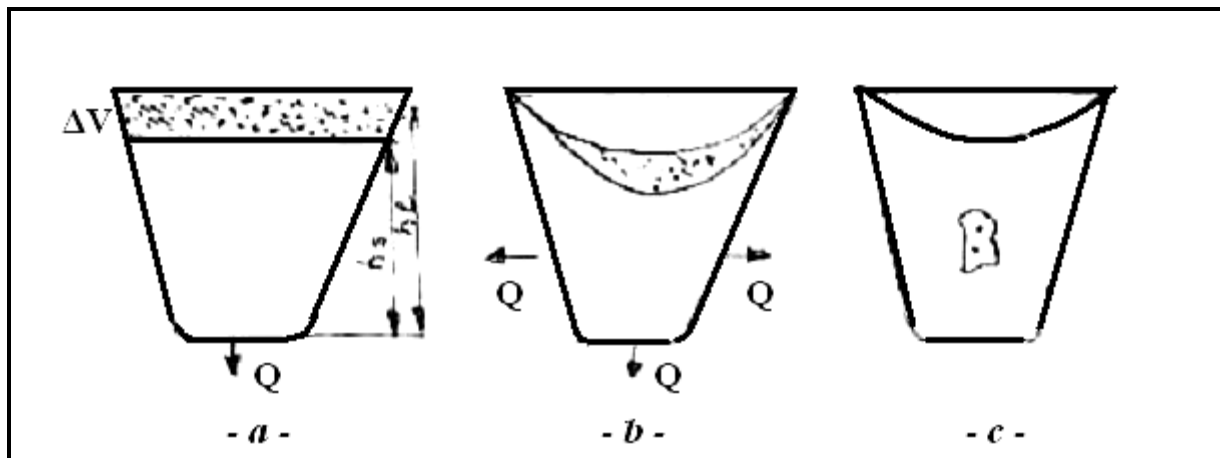


Fig. 5.14 Aspecte ale cavității de retasura
a) închisă; b) deschisă; c) combinată

Prezența incluziunilor nemetalice influențează atât proprietățile tehnologice ale oțelului cât și proprietățile sale de utilizare.

Proprietățile tehnologice ale oțelului (rezistența la deformare, plasticitatea, comportarea la tratament termic) sunt influențate de prezența incluziunilor nemetalice, prin comportarea acestora în timpul procesului de prelucrare și prin solubilitatea lor în austenită. Incluziunile de sulfuri (MnS , FeS) au caracter metalic și sunt relativ moi și plastice; incluziunile de oxizi (în special SiO_2 și Al_2O_3), precum și incluziunile de silicați ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) și spineli ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) au caracter nemetalic și sunt dure și fragile.

Proprietățile de utilizare a oțelurilor sunt influențate defavorabil de prezența incluziunilor nemetalice, deoarece incluziunile întrerup continuitatea masei metalice și acționează ca niște creștături interioare. Solicitățile mecanice nu sunt transmise decât în mică măsură prin incluziunile nemetalice, deoarece rezistența mecanică proprie incluziunilor este foarte redusă și legătura lor cu masa metalică este aproape inexistentă. Incluziunile nemetalice pot servi ca amorse de rupere la oboseală, pot provoca rupturi fibroase (când sunt distribuite în siruri) sau rupturi în terasă (când sunt distribuite în plăci cum este cazul incluziunilor exogene). Din aceste motive pretențiile la *puritatea* fizică a oțelurilor sunt deosebit de mari, mai ales în aplicațiile în care intervin solicitări dinamice și alternante importante.

DEFORMAREA PLASTICA A MATERIALELOR METALICE. FLUAJUL SI SUPERPLASTICITATEA

6.1 CONCEPTE GENERALE PRIVIND DEFORMAREA PLASTICA

Comportarea materialelor la aplicarea unei sarcini mecanice a fost apreciata intotdeauna cu ajutorul curbelor tensiune (σ) - deformatie (ϵ) (fig. 6.1) din care eventual se pot aprecia limita de elasticitate R_e , caracterizand tensiunea necesara pentru ca deformatia sa fie reversibila si limita de curgere $R_{p0.2}$ care marcheaza inceputul deformarii plastice la materialele ductile.

Calculata cu ajutorul teoriei electronice a legaturilor dintre particule s-a constatat ca ea necesita valori foarte mari de ordinul miilor daN/mm². Real insa, la aplicarea unei tensiuni mici de ordinul unitatilor se produce deformarea plastica apreciata ca o modalitate tehnologica de modificare a formei si dimensiunilor unor corpuri solide (fara alterarea integritatii structurale).

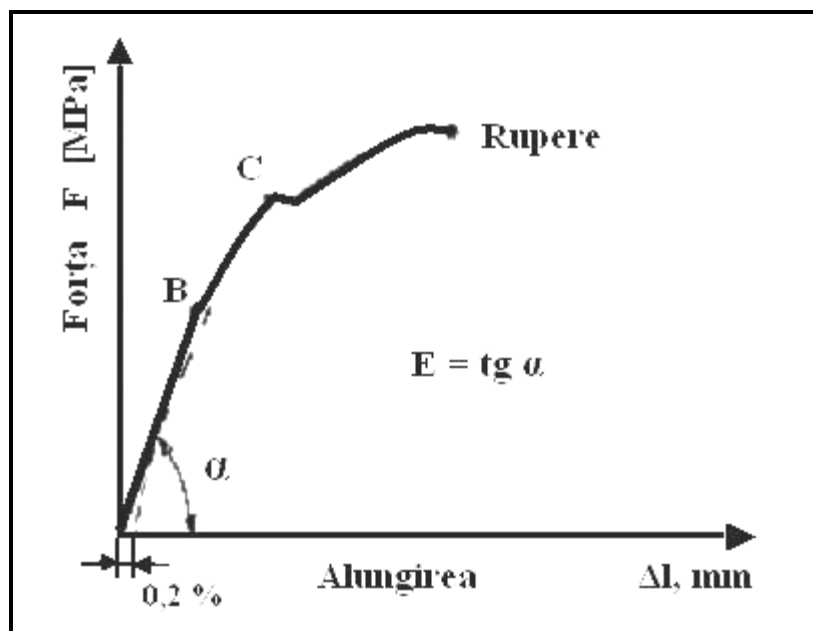


Fig. 6.1 Curba tensiune-deformatie pentru un material conventional

Deformarea plastica a unui material este influentata de temperatura la care aceasta se produce, functie de o constanta de material denumita “prag sau temperatura de recrystalizare” T_{rec} ce este data de temperatura de topire a materialului:

$$T_{rec} = C \cdot T_{top} \text{ (K)},$$

unde C este un coeficient depinzand de natura materialului, cu valoarea de 0,4 pentru metale si 0,7 pentru aliaje de tip solutie solida.

Daca deformarea plastica se produce la temperaturi mai mici decat temperatura de recrystalizare, se vorbeste despre deformare plastica la rece, iar cand se produce la temperaturi mai ridicate de deformare plastica la cald. In ambele cazuri intervin modificari structurale mai mult sau mai putin spectaculoase ce actioneaza asupra proprietatilor materialului, astfel ca procedeele de deformare plastica nu se utilizeaza numai pentru modificarea formei si dimensiunilor unui corp, ci si a proprietatilor acestuia.

Asupra comportarii materialelor la deformare plastica isi pun amprenta parametri tehnologici dati de procedeul de deformare plastica(laminare, forjare, extrudare, trefilare, ambutisare, etc.) ca grad de deformare, viteza de deformare, schema de tensiuni, natura constructiva a utilajului, cit mai ales capacitatea acestuia de a se deforma.

Pentru a intelege deformabilitatea diferita a materialelor este necesar sa se cunoasca mecanismul deformarii plastice.

6.2 MECANISMUL DEFORMARII PLASTICE

Deformarea plastica reprezinta totalitatea fenomenelor de *alunecare*, *maclare*, difuzie si transmigrare a atomilor interfazic sau intercrystalin; poate fi inteleasa prin simplificare la principalul mecanism, alunecarea. Alunecarea se produce pe plane de maxima densitate in atomi; alunecarea bare loc de-a lungul planului numai daca tensiunea (tensiunea de forfecare) atinge o valoare critica. In vecinatatea planului de alunecare apar perturbari elastice care blocheaza celelalte plane de alunecare ce tind la marirea fortei sa se orienteze favorabil *alunecarii*. Alunecarea este favorizata de prezenta dislocatiilor; acestea se pot deplasa prin doua cai sincron si asincron ca in figura 6.2. a unor entitati structurale.

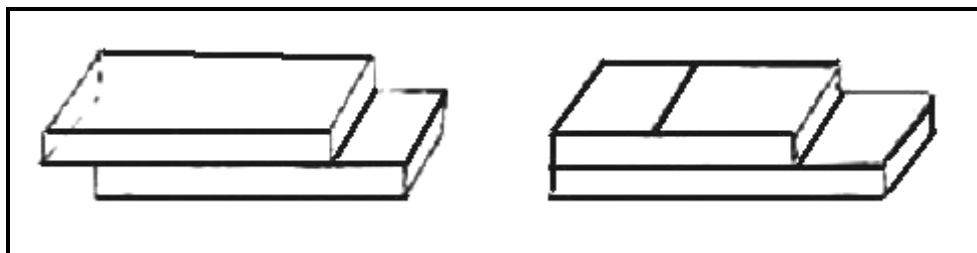


Fig. 6.2 Alunecarea sincrona si asincrona

Limita de curgere depinzand de marimea retelei de dislocatii se apreciaza ca, la baza curgerii intervenita in deformarea plastica sta miscarea dislocatiilor si nu deplasarea tuturor atomilor din planul de alunecare, ca in figura 6.3.

Tensiunea necesara miscarii unei dislocatii este foarte mica, dar trebuie sa se depaseasca o valoare critica τ_{cr} sugerat de conditia ca tensiunea aplicata sa aiba o

componenta paralela cu planul de alunecare. Aceasta tensiune critica va fi maxima intr-un plan de alunecare ce face unghi de 45° cu directia fortei deformatoare. In cazul materialelor policristaline, probabilitatea ca sa existe plane care sa faca unghiuri de 45° sau apropiate de aceasta valoare va fi mai mare. Alunecarea se va produce liber in fiecare cristal, dar este franata de existenta limitelor.

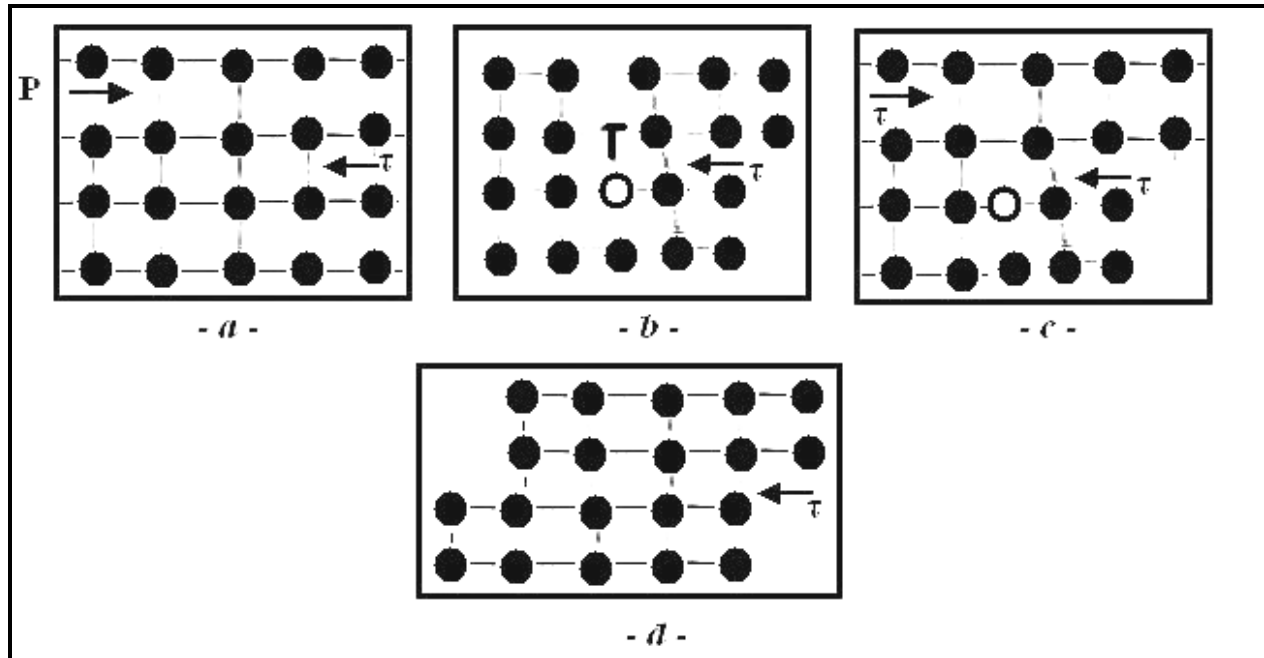


Fig.6.3 Deplasarea prin alunecare a dislocatiilor

Miscarea prin alunecare a unei dislocatii pana in afara planului unic determinat de vectorul Burgers b si linia de dislocatie este catararea, caz in care semiplanul suplimentar este micșorat sau marit cu sir de atomi sau vacante. In cazul dislocatiilor elicoidale se produce asa numita alunecare deviata: cand este intalnit un obstacol in calea deplasarii, dislocatia isi continua miscarea pe un alt plan de alunecare din aceeasi familie (aparute ca urmare a paralelismului vectorului b cu linia de dislocatie). Deplasarii dislocatiilor li se opun limitele, sublimitele, atomii straini dizolvati in retea, incluziunile, particulele de faza secundara etc.

Din acest motiv metalele au plasticitate mai mare decat aliajele, iar teoretic monocristalele mai mare ca agregatele policristaline. Propagarea alunecarii de la grauntii deformati la cei vecini se realizeaza prin excitarea surselor Franck-Read, posibilitate reala numai la concentratii mari de dislocatii, ceea ce sugereaza ca la deformare plastica densitatea de dislocatii creste.

Aceasta concentrare implica eforturi (tensiuni) mai mari. Intrucat limita de curgere este mai mare cu cit diametrul cristalelor este mai mic (limita dintre cristale extinsa) se sugereaza ca orice extindere a limitelor sau sublimitelor va frana procesul de deformare intervenind ecruisajul.

Ecruisarea sau durificarea prin deformare este determinata de franarea miscarii dislocatiilor de catre piedici care se formeaza chiar in procesul deformarii plastice si datorate interactiunii elastice a dislocatiilor, alungirii limitelor de cristal, formarii dislocatiilor imobile, etc.

Capacitatea de ecruisare a unui material se determina prin intermediul coeficientului de ecruisare care este egal cu panta curbei tensiune-deformatie, in domeniul plastic el fiind chiar modulul de elasticitate din domeniul elastic.

6.3 INFLUENTA DEFORMARII PLASTICE ASUPRA STRUCTURII SI PROPRIETATILOR MATERIALELOR METALICE

a) Deformarea plastica la cald

Modificarile structurale ce se produc la nivelul cristalelor, constand din modificarea formei lor, a rotirii cu anumite directii cristaline parale cu directia fortei, ca si fragmentarea grauntilor in subgraunti se produc la deformarea plastica la rece, dar si la deformarea la cald, in acest ultim caz fenomenele producandu-se la temperaturi ridicate, superioare temperaturii de recrystalizare. Difuzia cu viteze mari va anula aceste efecte, materialul ramanand in stare plastica chiar si dupa deformare. Se va produce insa compactizarea golurilor si chiar se pot constata fenomene structurale de natura faramitarii cristalelor si a unor faze fragile cu distribuirea lor mai uniforma. In ambele cazuri se poate produce o orientare preferentiala a cristalelor cu aparitia unei structuri texturate sau a unei structuri fibroase determinata de incluziuni si impuritati insolubile ce produc segregatii puternice, ca in figura 6.4.

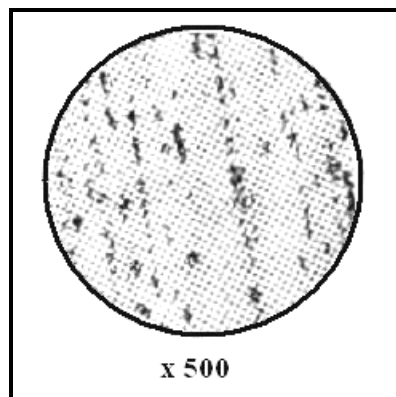


Fig.6.4 Microstructura unui aliaj de aluminiu prezentand structura fibrata dupa deformare plastica

b) Deformarea plastica la rece

In cazul deformarii plastice la rece se produc modificari ale proprietatilor mecanice variabile cu gradul de deformare (deformatia ϵ produsa) ca in figura 6.5.

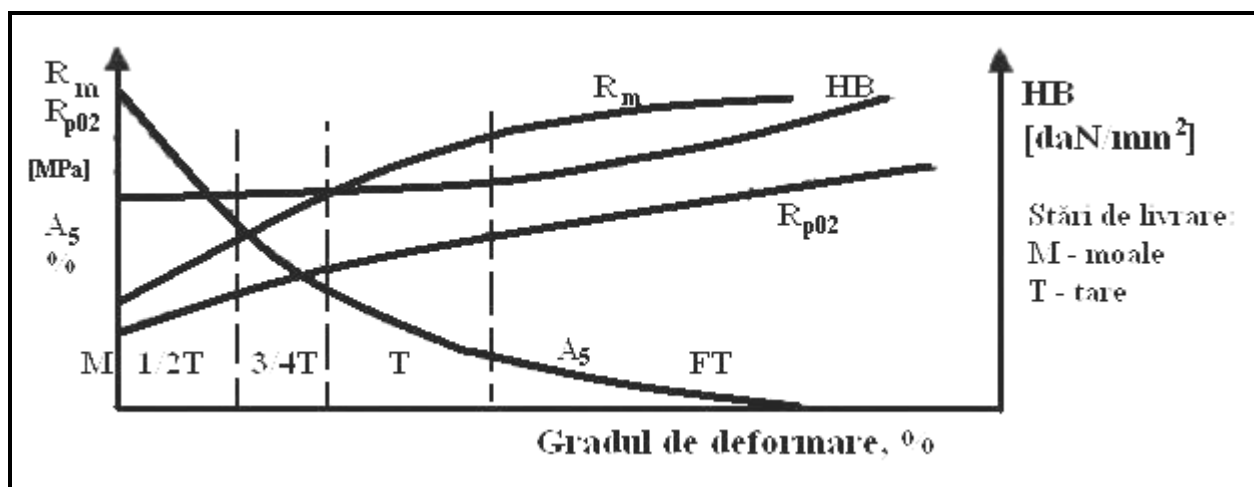


Fig. 6.5 Variatia proprietatilor mecanice la deformarea la rece

6.4 INFLUENTA TEMPERATURII ASUPRA MATERIALELOR DEFORMATE LA RECE. RECRISTALIZAREA

Intrucat in urma deformarii plastice la rece, starea materialului este in afara echilibrului, exista tendinta trecerii spontane a acestuia intr-o stare cu energie libera mai mica. Aceasta trecere se face prin difuzie, temperatura exercitand o influenta mare asupra structurii si proprietatilor .

Mobilitatea atomilor la temperatura ambianta este foarte mica si trecerea in stare de echilibru se face incalzind materialele deformate plastic la rece. Tratamentul se numeste recoacere de recrystalizare si cuprinde trei etape: restaurarea, recrystalizare propriu-zisa si cresterea.

Restaurarea are la randul ei doua subetape, constand din scurgerea defectelor punctiforme spre limitele de cristal sau spre dislocatii, avand drept consecinta:

- anulara unor dislocatii,
- anihilarea unor vacante si atomi interstitiali.

Drept urmare, tensiunile de la nivelul graunilor se micsoreaza, iar proprietatile materialelor sufera modificari, valorile lor tinzand spre cele initiale. Subetapa este cunoscuta sub denumirea de detenta.

A doua subetapa, poligonizarea, se produce la temperaturi apropiate de temperatura de recrystalizare si consta in deplasarea dislocatiilor pentru formarea peretilor de dislocatii, fiecare graunte fragmentandu-se in blocuri in mozaic ca in figura 6.6.

Recrystalizarea primara se produce prin germinare si crestere. Germenii apar in regiunile unde retea este mai puternic deformata elastic, deci mai instabila. Blocurile in mozaic avand deformatii elastice mici, vor juca rol de germeni pentru

recristalizare. Ei sunt inconjurati de cristale puternic deformate si cu energie libera mare ceea ce va duce la trecerea spontana a atomilor din acestea spre gemenii nou formati. Forta motrice a recristalizarii o va reprezenta diferenta de energie libera dintre energia cristalelor puternic deformate si energia cristalelor in formare.

Cresterea cristalelor astfel formate se face la incalzire ulterioara, procesul desfasurandu-se neintrerupt. Forta motrice a cresterii (cresc grauntii mari pe seama celor mici) o constituie micsorarea energiei superficiale.

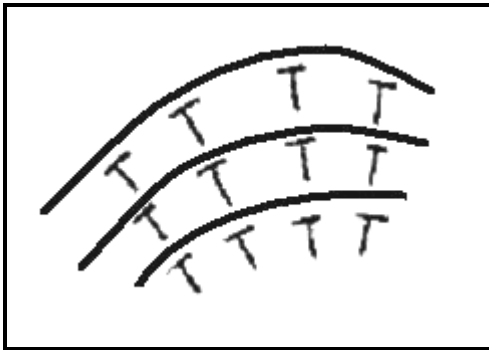


Fig. 6.6 Formarea peretilor de dislocatii la incalzire

Uneori poate avea loc o crestere exagerata a acestor graunti, existand unii care cresc cu viteze foarte mari: fenomenul se numeste crestere cumulativa sau recristalizare secundara. Ea se produce la temperaturi inalte, dupa terminarea recristalizarii primare. Se produce pe langa cresterea exagerata a unor graunti, orientarea mai pronuntata a acestora, deci o texturate de recristalizare avansata. Cauzele ce provoaca acest fenomen constituie germinarea grauntilor pe toata

grosimea materialului si prezenta unor incluziuni dispersate cu dimensiuni mari si densitate de $90,5...2 \cdot 10^{12}$ particule /cm².

Dispozitia la recristalizare secundara a aliajelor depinde de caracteristicile si parametri deformatiei plastice suferite, dar si de dimensiunile pieselor (semifabricatelor) supuse recoacerii de recristalizare. Variatia dimensiunii grauntilor recristalizati este dependenta nu numai de natura materialului, ci si de temperatura de recristalizare si gradul de deformare anterior ca in figura 6.7.

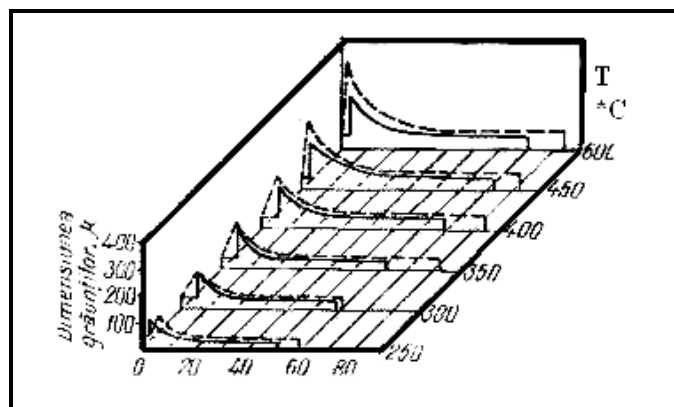


Fig. 6.7. Diagrama ternara de recristalizare

Toate proprietatile mecanice se modifica in sensul cresterii alungirii si scaderii rezistentei la rupere si duritatii ca in figura 6.8.

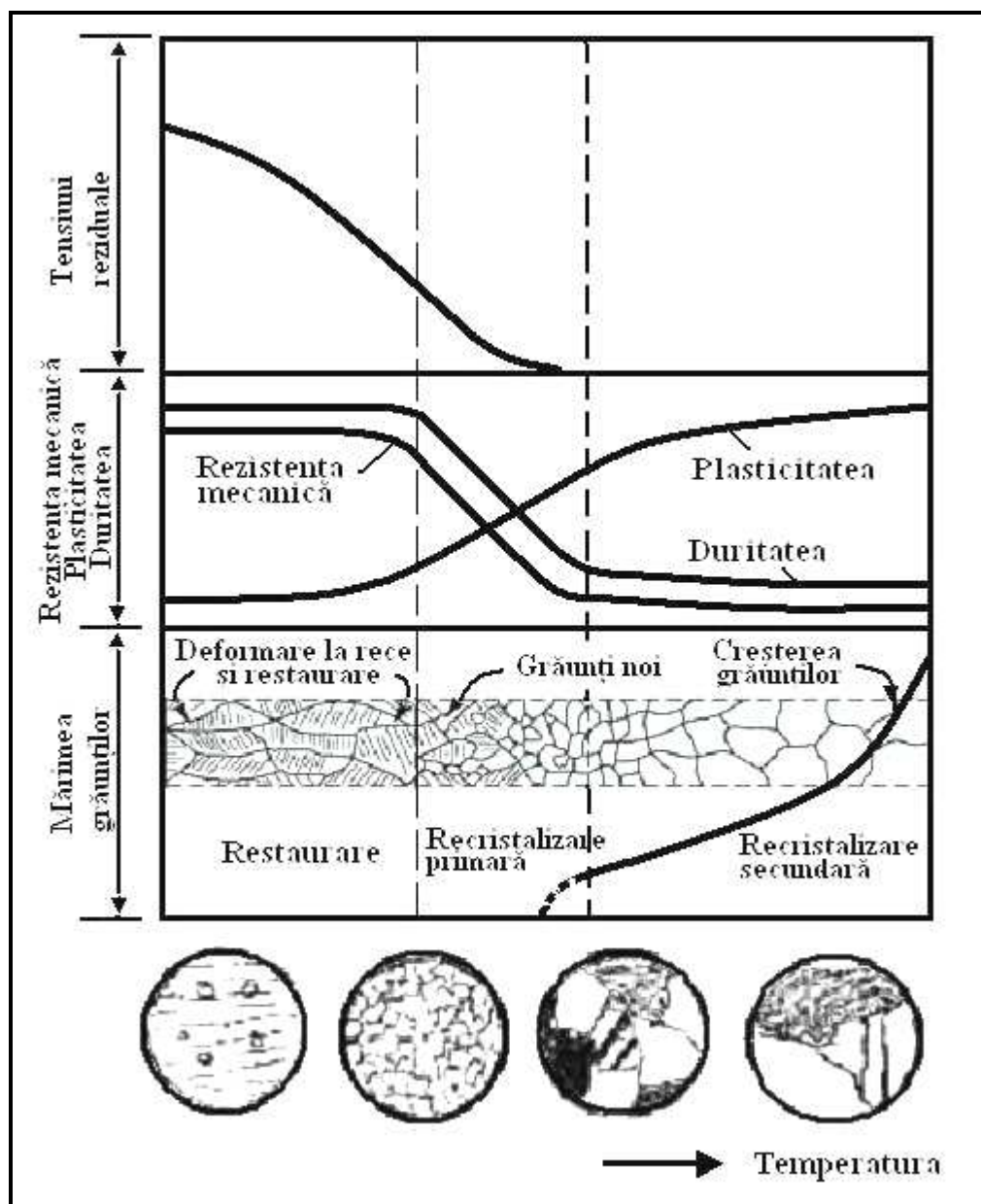


Fig. 6.8 Variația proprietăților mecanice cu evoluția structurii de deformare și a temperaturii

6.5 FLUAJUL MATERIALELOR METALICE

Proprietatea materialelor metalice de a se deforma lent și continuu sub acțiunea unor sarcini constante, chiar mai mici decât cele corespunzătoare limitei de curgere, se numește fluaj. Fluajul este influențat de timp și prezintă importanță practică la temperaturi mai înalte decât temperaturile de recristalizare.

Comportarea la fluaj se caracterizează cu ajutorul “curbelor de fluaj” care reprezintă variația alungirii în timp a unei epruvete, la sarcină și temperatură constantă, ca în figura 6.9.

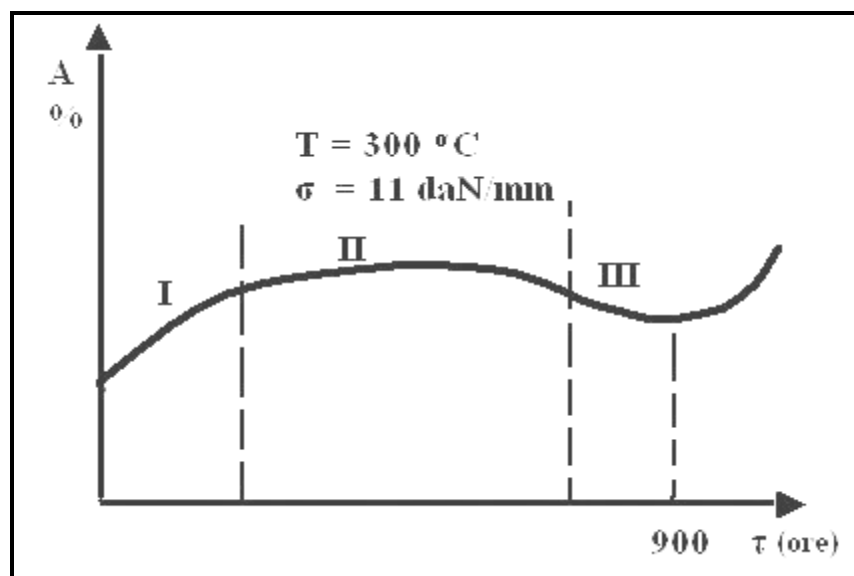


Fig. 6.9 Curba de fluaj pentru un aliaj de aluminiu

Fluajul se produce prin depasire de catre dislocatii (sub actiunea combinata a tensiunii aplicate si a fluctuatiilor termice) a obstacolelor ce se opun alunecarii. Aprecierea comportarii la fluaj se face printr-un parametru denumit “rezistenta sau limita tehnica de fluaj”.

6.6 SUPERPLASTICITATEA

Superplasticitatea reprezinta proprietatea unor materiale de a se deforma plastic foarte mult si uniform fara sa se rupa. Alunecarile sunt mai mari de 200%, materialele deformandu-se fara sa se rupa. Conditia necesara pentru manifestarea superplasticitatii o reprezinta prezenta unei microstructuri fine si stabile obtinuta prin diverse tratamente de tip termic sau mecanic. Superplasticitatea se manifesta la viteze mici de deformare daca sunt indeplinite doua conditii si anume: o granulatie fina si stabila (diametrul grauntilor $< 10\text{ }\mu\text{m}$), si o temperatura ridicata de deformare de ordinul $0,5\text{ }T_f$ (unde T_f este temperatura de topire in grade absolute). Cea de a doua conditie este impusa de faptul ca superplasticitatea este in esenta un proces realizat prin difuzie. Este evident ca in general cele doua conditii sunt contradictorii si incompatibile intrucat temperatura ridicata peste pragul de recristalizare conduce la o crestere a grauntilor in metalele pure si in aliajele monofazice constituite dintr-o solutie solida. Din acest motiv materialele optime din punct de vedere al manifestarii superplastice sunt aliajele bifazice fie eutectice sau eutectoide in care cresterea grauntilor este limitata de prezenta celor doua faze, fie aliaje ce contin precipitate, fin dispersate, dint-o faza secundara ce actioneaza in sensul blocarii cresterii grauntilor.

Conventional superplasticitatea este masurata prin coeficientul de sensibilitate la viteza de deformare m . Intr-adevar intre limita de curgere $R_{p0,2}$

viteza de deformare ε si coeficientul de sensibilitate la viteza de deformare exista relatia:

$$R_{p\ 0,2} = K \varepsilon m$$

unde K este o constanta.

Nu exista o metoda unica de a calcula acest coeficient. Prima reprezentare, numita "mecanica", consta in reprezentarea datelor pentru ε constant.

Cea de-a doua reprezentare, numita "microstructurala" consta in reprezentarea datelor pentru structura constanta, este notata cu S , si tine seama de diferite aspecte ale modificarile microstructurale, caracterizate de mai multi parametri ce nu sunt independenti; unul din parametri este marimea grauntelui de tranzitie D_t .

Daca din punct de vedere cantitativ, proportia de graunti cu diametru D_i depaseste 50 %, majoritatea materialului va avea o comportare superplastica; daca $D_i < D_t$ toata clasa de materiale are o comportare superplastica, iar daca $D_i > D_t$ are o comportare nesuperplastica.

In literatura de specialitate sunt descrise diferite criterii de apreciere a superplasticitatii prin incercari pe probe provenite din otel cu continut ridicat in carbon si cu adaos de elemente alifagene (Al, Si, s.a.), aliaje pe baza de aluminiu (AlCu33), aliaje de titan (Ti 6Al4V), alame bifazice (CuZn40, CuZn80), aliaje pe baza de nichel (INCONEL 713), aliaje pe baza de zinc (ZnAl22), aliaje pe baza de plumb (PbSn62). In functie de compozitia chimica a aliajelor modelarea superplastica a fost realizata prin matritare, prin presare sau presare sub presiunea unui gaz. Indiferent de metoda de modelare mecanismul dominant in procesul de deformare il constituie alunecarea intre graunti. Aceasta alunecare nu se poate produce in mod continuu pe toate interfetele (limite intre grauntii matricei si grauntii fazei secundare) fara participarea unor mecanisme de deformare la limitele de graunte sau in interiorul acestora care sa asigure mentinerea contactului intre graunti; aceste mecanisme sunt denumite mecanisme de acomodare.

In cazul aliajelor TiAl6V, ZnAl22, AlCu33, pentru testarea comportarii superplastice s-a ales ca metoda criteriul microstructural. Conform acestui criteriu microstructura a fost ipotetic inlocuita printr-un grup de marimi de graunte (D_i) cu propriile lor proportii date de functiile normale de distributie $f(D_i)$. Functie de valorile clasei D_i intreaga clasa de graunte poate alege fie comportarea superplastica fie nesuperplastica; comportarea depinde de viteza cu care apar mecanismele in aceasta clasa.

Se stie ca forta conducatoare pentru cresterea grauntilor cuprinde si energia limitelor grauntilor. Cu cat grauntii se maresc, numarul lor descreste, aria limitelor de graunte scade si energia totala este redusa.

Cea mai simpla teorie a cresterii grauntilor in metale pure conduce la o lege

de forma:

$$D_t - D_0 = K_t * e^{-Q/RT}$$

unde D_0 este marimea de graunte initial, D_t este marimea de graunte dupa timpul t la temperatura T , K este o constanta si Q este energia de activare la cresterea grauntelui.

Luand Q (Kcal) de 17 ori punctul de topire si $K=0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$, relatia de mai sus devine:

$$D_t^2 - D_0^2 = 0,1 * e = 9 / T_m$$

unde T_m corespunde temperaturii.

Astfel, singura posibilitate de realizare a comportarii superplastice in metale pure ar fi sa se utilizeze o incalzire rapida si o rata a efortului mare, asa cum a fost demonstrat in cazul nichelului. Acest lucru este greu de realizat in practica.

Cresterea grauntilor in materialele monofazice de tip solutie solida poate fi descrisa de relatia empirica:

$$D = K \times t^n$$

unde: D este diametrul, si n depinde de temperatura, de continutul de impuritati etc.

A fost demonstrat faptul ca adaosuri limitate de anumite elemente reduc rata cresterii, dar depasind concentratiile specifice aceasta este relativ neafectata de adaosuri suplimentare. Este posibil ca rata de crestere sa poata fi reduca destul si materialul sa manifeste comportare superplastica temporara in timpul cresterii lente a grauntilor la incalzire rapida. Procedul este greu aplicabil in prezent.

Prezenta particulelor din faza a doua reduce dramatic rata cresterii grauntilor deoarece exista o interactiune intre limitele grauntilor si particule. Interactiunea rezulta din eliminarea ariei limitelor grauntilor cand limita interactioneaza cu particulele si duce la o micorare generala a energiei. Cu cat grauntii cresc vor intersecta mai multe particule.

La un anumit punct energia pierduta de cresterile suplimentare, este echilibrata de pierderile de energie din particulele ramase; cresterea grauntilor inceteaza astfel. Considerand ipotetic particulele si grauntii sferici se obtine relatia matematica pentru dimensiunea maxima a grauntelui D_{max} :

$$D_{max} = 4R/3f$$

unde R este raza particulei, iar f este fractia volumica.

Rezulta ca particulele pot stabili marimea grauntelui, ceea ce explica de ce, comportarea superplastica a fost gasita la materialele bifazice si necesita o

dimensiune stabila a graunților $D < 10 \mu m$. Aceasta explica și comportarea superplastica în general a compozițiilor eutecticelor și eutectoide. S-a confirmat faptul că pentru stabilizarea mărimii graunțului utilizând o fracție volumică scăzută a fazei secundare, sunt necesare particule mici. Când deformarea plastică intervine în mod obișnuit dincolo de $\frac{1}{2}$ a punctului de topire, este probabilă mărirea particulelor.

Astfel, utilizarea particulelor mici este dificilă în afara de cazul când rata de creștere este scăzută, adică constituentii au limitele graunților scăzute și coeficientul specific de difuzie scăzut. În câteva din cazurile studiate, oțelurile și aliajele eutectoide Zn-Al, finisarea granulației poate fi realizată prin transformare de fază controlată.

Cea mai generală metodă aplicabilă implică solidificarea și recristalizarea dirijată. Germinarea în cazul recristalizării apare în regiuni de deformare greoaie asociată cu limitele graunților sau benzii de tranziție unde există orientări gresite ale rețelei.

6.7 RUPEREA MATERIALELOR METALICE

Alături de comportarea materialelor metalice la deformarea plastică, deosebit de importantă este și comportarea acestora la rupere. Prin rupere se înțelege fragmentarea unui corp sub acțiunea unor tensiuni interne sau externe. Procesele de rupere sunt însoțite, de cele mai multe ori, de procese de deformare plastică, astfel încât acestea reprezintă două capitole importante și inseparabile.

După deformarea plastică ce precede ruperea, sunt ruperi ductile (precedate de deformări însemnate) și ruperi fragile (fără deformări plastice). Caracterul ductil sau fragil al ruperii se apreciază după aspectul microscopic sau macroscopic al ruperii. Comportarea ductilă sau fragilă este determinată de factori operaționali (tensiunea, viteza) structurali (natură, structură, compoziția) și factori de mediu, temperatura și presiunea fiind cei mai importanți. De regulă, la temperaturi înalte se produc ruperi ductile, iar la temperaturi joase, fragile, tranziția de la ruperea ductilă la cea fragilă având loc la o temperatură de tranziție T_r . Tranziția nu se produce brusc, ci are loc într-un domeniu de temperaturi. Se consideră T_{100} temperatura la care ruperea este în procente de 50 % fragilă și 50 % ductilă.

Din punct de vedere fenomenologic *ruperea fragilă* reprezintă despartirea materialului, de obicei cu suprafețe de rupere, perpendicular pe axa efortului de tracțiune și la care, în general, nu poate fi evidențiată deformarea sau modificarea dimensiunilor. Ruperea fragilă poate decurge transcristalin sau intercristalin. Se întâlnește mai ales la metalele și aliajele care cristalizează în sistemele cub cu volum centrat și hexagonal. Sensibilitatea la rupere fragilă este accelerată de scăderea temperaturii și creșterea vitezei de deformare.

Ruperea fragila intercristalina se remarca, de obicei, la materialele metalice cu precipitari sau impuritati plasate la limitele de graunti, insa poate apare si atunci cand acestea lipsesc sau la alte sisteme de cristalizare.

Ruperea ductila, dupa cum rezulta si din denumire, este asociata cu o deformare mai mult sau mai putin plastica. Macroscopic, recunoasterea unei ruperi ductile se face dupa gatuirea care apare in zona ruperii. Aceasta gatuire are loc prin modificarea sesizabila locala a sectiunii transversale in cursul tractiunii. La deformarea in continuare in zona centrala a gaturii, in care schema de tensiuni este triaxiala, se formeaza un numar mare de microfisuri si pori care, crescand, determina aparitia unei fisuri care se mareste perpendicular pe directia efortului. Dupa aparitia acestei fisuri are loc forfecarea restului de sectiune transversala pe suprafete inclinate cu 45° fata de directia efortului.

Problema aparitiei porilor la ruperea ductila este foarte controversata. In mod experimental s-a dovedit ca ruperea ductila, la fel ca si cea fragila, este puternic dependenta de marimea de graunte. Se poate presupune ca in cazul ruperii ductile in focarul gaturii sunt imobilizate dislocatii, care conduc la aparitia porilor; la metalele in care acest proces este improbabil aparitia porilor este explicata prin existenta incluziunilor, ca de exemplu oxizi, sulfuri, silicati etc.

Daca materialele sunt supuse la tractiune cu viteza de deformare constanta, in functie de temperatura, intr-un anumit domeniu de temperaturi poate fi pusa in evidenta trecerea de la ruperea fragila la ruperea ductila. Aprecierea tranzitiei *ductil-fragil* se face trasand curbele de tranzitie pe probe de rezilienta in coordonate energie de rupere - temperatura sau procent de suprafata rupta.

In exploatare, la materialele metalice supuse la tensiuni inferioare limitei de curgere, dar care actioneaza alternant, se produce ruperea la oboseala, dezvoltata in timp prin asocierea microfisurilor. Fenomenul ruperii poate sa apara si in conditii de fluaj. Incercarile efectuate la temperaturi mai ridicate prin mentinerea constanta a sarcinii conduc la ruperea materialului dupa durate mai mult sau mai putin indelungate de timp si in functie de marimea solicitarii. Aceste ruperi au loc in domeniul de fluaj tertiar si se deosebesc sensibil, in special la materialele din sistemul cubic cu fete centrate, de ruperile de la temperatura coborata.

In conditii de fluaj se pot pune in evidenta doua forme de rupere intercristalina: ruperea la punctele de intersectie a mai multor limite de graunte, care apare in special la durate mici de incercare sau la tensiuni ridicate si ruperea prin formarea unui numar mare de micropori sau pori la limita de graunte, de cele mai multe ori perpendicular pe directia efortului. Cauza acestei ruperi, care se produce mai ales la durate indelungate de incercare nu este pana in prezent riguros elucidata.

Capitolul 7

ALIAJE FEROASE, STRUCTURI DE ECHILIBRU ALE OTELURILOR SI FONTELOR

7.1 DIAGRAMA Fe-C

Carbonul este solubil in Fe in proportii mari, formandu-se solutii solide interstitiale. Solutia solida intr-un sistem simplificat, va fi in echilibru cu carbonul liber cristalizat sub forma de grafit; poate fi in echilibru cu o carbura de fier Fe_3C , din acest motiv, exista in realitate doua sisteme de echilibru termodinamic Fe-C

- un sistem stabil Fe-Gr;
- un sistem metastabil Fe- Fe_3C ,

Cel de al doilea sistem se numeste metastabil intrucat cementita (Fe_3C) se descompune chiar la temperaturi relativ scazute ($\sim 540^\circ\text{C}$), daca timpul de reactie este foarte indelungat. Diagrama se studiaza pentru ambele sisteme doar pana la 6,67 % C, compozitia compusului definit.

7.1.1 Componentii si fazele sistemului de aliaje Fe- C

Diagrama de echilibru, atat pentru sistemul stabil cat si pentru cel metastabil este complicata de aparitia unor transformari alotropice ale fierului care se constituie in solvent, asa incat solutiile solide vor suferi recrystalizari fazice. Componentii sistemului stabil sunt fierul si grafitul, iar al celui metastabil vor fi fierul si cementita.

Fierul face parte din grupa metalelor de tranzitie la care orbitalii atomici 3d nu sunt utilizati pentru hibridizare pentru a forma nivele moleculare mai joase, de unde si proprietatile magnetice ale fierului si reactivitatea sa mare. Se topeste la 1538°C , prezinta trei varietati alotropice α , γ si δ si o transformare magnetica la temperatura de 770°C . Transformarile structurale produse se produc la temperaturi fixe indicate pe curba de incalzire sau racire a Fe (fig.7.1) si sunt simbolizate printr-un sistem de notatii $A_2 \dots A_5$, cu urmatoarele semnificatii:

- $A_2 (770^\circ\text{C})$ - temperatura punctului Curie de transformare magnetica;
- $A_3 (912^\circ\text{C})$ - temperatura de transformare alotropica Fe_δ (CVC) - Fe_γ (CFC);
- $A_4 (1394^\circ\text{C})$ - temperatura de transformare alotropica Fe_γ (CFC) - Fe_δ (CVC);
- $A_5 (1538^\circ\text{C})$ - reprezinta temperatura de topire a metalului.

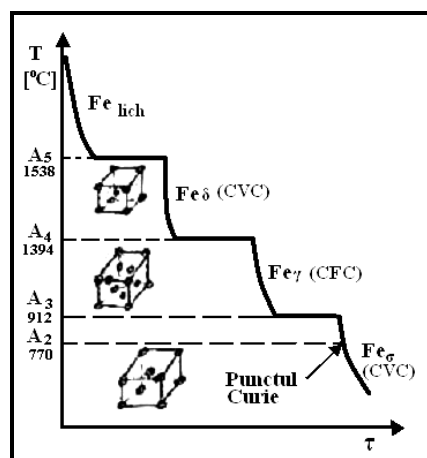


Fig.7.1 Curba de racire a fierului

Grafitul reprezinta o varietate alotropica a carbonului cu structura cristalina hexagonala ca in figura 7.2. Temperatura de topire este $\sim 3.850^{\circ}\text{C}$, neputand fi determinata cu precizie, grafitul ca si diamantul, la presiune normala sublimand. Este elementul structural de care depinde asociatia de proprietati a fontelor cenusii. Este un element moale, lipsit de rezistenta si care incorporat intr-o masa metalica produce o intrerupere a continuitatii acesteia generand efect specific de crestare. Grafitul este rezistent la socul termic, iar conductivitatea sa termica este dubla ca cea a fierului. Prezinta o conductivitate electrica ce se dubleaza la cresterea temperaturii cu 250°C .

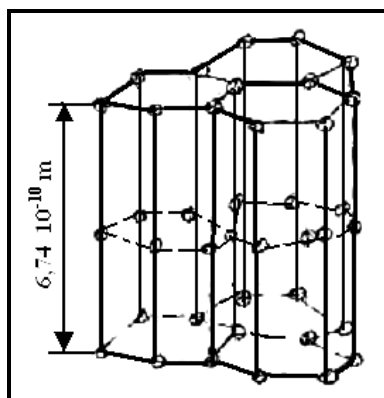


Fig.7.2 Reteaua hexagonala a grafitului

Cementita - Fe_3C numita si carbura de fier este pana la 800°C , un compus definit cu retea ortorombica si cu compozitie constanta 6,67 % C; la temperaturi ridicate continutul ei in C scade pana la 6,4 % C la temperatura eutectica, crescand din nou la 6,67 % C la temperaturi mai inalte. Din punct de vedere al fazelor cementita este un compus interstitial cu legatura predominant covalenta cu o componenta metalica. Cementita este dura si fragila. Aliajele vor avea in conditii diferite de compozitie prezenta cementita primara, secundara sau terciara. Cementita secundara se limiteaza la valori foarte mici, continutul maxim de cementita secundara 22% regasindu-se in aliajul cu 2,11 % C, iar cea terciara 0,3 %

in aliajul cu 0,0218 % C. Se simbolizeaza Ce , Ce'' sau Ce''' . La echilibru, in aliajele Fe-C se vor regasi la diferite temperaturi 5 faze: lichid (L), cementita (Ce), solutii solide de carbon interstitial dizolvat in cele trei varietati alotropice ale fierului si denumite ferita α , austenita γ si ferita δ .

Ferita $\text{Fe}_\alpha(\text{C})$ este solutie solida interstitiala la temperatura ambianta solubilitatea C in Fe_α fiind practic nula. Solubilitatea maxima se regaseste la 727 °C in aliajul cu 0,0218 % C. Datorita solubilitatii scazute a C la temperatura ambianta, ferita se considera fier tehnic pur. Structura cristalina a feritei este CVC, principalele proprietati mecanice fiind apropiate de ale metalului: $A_5 = 40\%$, $R_m = 300 \text{ N/mm}^2$, $\text{HB} = 80 \text{ daN/mm}^2$. Morfologia structurala la echilibru este cea specifica unei solutii solide. Se simbolizeaza cu α sau F.

Austenita $\text{Fe}_\gamma(\text{C})$ este o solutie solida interstitiala de C in Fe_γ prezentand cea mai mare solubilitate a C la temperatura eutectica. Are structura cristalina CFC si prezinta cele mai bune proprietati de plasticitate dintre solutiile solide din sistemul Fe-C. Nu este stabila la temperatura ambianta ea suferind o reactie eutectoida si transformandu-se in perlita.

Ferita δ $\text{Fe}_\delta(\text{C})$ este solutie solida interstitiala de C in Fe_δ care poate sa solubilizeze maxim 0,04 % C la temperatura de reactie peritectica de 1495 °C. Nu este stabila la temperatura ambianta ,ea regasindu-se numai in oteluri aliate. Dupa legile stabilite de N.S.Curnacov, duritatea solutiilor solide se ridica pe masura ce creste proportia celui de al doilea component. Aceasta lege se respecta in linii mari, totusi ea se manifesta diferit in functie de element. Se asteapta ca elementele cu raza atomica mai mare decit a fierului sa durifice mult ferita. Din datele experimentale se constata abateri de la acest principiu; astfel W si Cr cu raze atomice mari durifica ferita in stare turnata in mod diferit.

Din contra elemente ca Ni, Mn cu raze atomice apropiate de ale Fe , provoaca cea mai mare crestere a duritatii feritei in urma alierii. Ni si Mn au retele cristaline diferite de ale feritei, pe cind Cr si W sunt izomorfe cu Fe_α . Se poate trage concluzia ca elementele care nu sunt izomorfe cu Fe, produc cea mai mare crestere a duritatii. Acelasi efect il au elementele si asupra rezistentei la rupere. Elementele care produc acest efect din pacate fragilizeaza otelul, atunci cind sunt utilizate, in procente mai mari de 2-3 %. La fel se petrec lucrurile si la alierea cu W si Mo.

In privinta influentei elementelor de aliere asupra austenitei γ se poate spune ca legile dupa care se produce durificarea ei sunt altele. Elemente izomorfe Fe_γ (W, Cr, Mo, V) se comporta diferit; in timp ce Mo si Mn durifica simtitor austenita, Cr si V, o modifica putin, ca de altfel si Ni. Influenta elementelor de aliere asupra proprietatilor otelului nu este datorata faptului ca schimba compozitia chimica a fazelor, cat mai ales se datoreste schimbarii structurii si indeosebi a finetii granulatiei.

7.1.2 Puncte si linii critice ale diagramei

O notatie cu literele alfabetului permite identificarea liniilor de transformare ale diagramei de echilibru fazic; notatiile cu indicele “prim” se refera la acele linii de transformare fazica ce apar deplasate in diagrama de echilibru stabil in raport cu diagrama metastabila. Coordonatele punctelor din diagrama Fe-C sunt cele din tabelul 7.1.

Coordonatele punctelor din diagrama Fe-C

Tabelul 7.1

Punct		Temperatura [$^{\circ}$ C]		Compozitia [%C]	
A	H	1.538	1495	-	0,10
B	J	1.495	1495	0,5	0,16
C	K	1.148	727	4,3	6,67
C'	K'	1.154	738	4,26	-
D	M	-	770	6,67	-
E	N	1.148	1394	2,11	0
E'	O	1.154	770	2,06	-
F	P	1.148	727	6,67	0,0218
F'	Q	1.154	20	6,67	0,006
G	S	912	727	0	0,77

Oblicitatea liniilor de delimitare a domeniilor monofazice din diagrama reprezinta fie efectul variatiei cu temperatura a solubilitatii carbonului in fier (curbe solvus, liniile ES = variatia solubilitatii carbonului in austenita si PQ = variatia solubilitatii carbonului in ferita) fie efectul continutului de carbon asupra temperaturii recrystalizarii fazice a solventului. Astfel, linia HN reprezinta linia de inceput de recrystalizare fazica $\delta - \gamma$, linia JN reprezinta linia de sfarsit de transformare fazica $\delta - \gamma$, linia GS reprezinta linia de inceput de recrystalizare fazica $\gamma - \alpha$, iar linia GP de sfarsit de recrystalizare fazica $\gamma - \alpha$. Linia solidus este delimitata de punctele AHJECF. Transformarile in stare solida ce se produc in aliaje au fost simbolizate prin ”puncte critice ale otelurilor” avand urmatoarea semnificatie :

1 - temperaturile A_3 (linia GS) reprezinta punctele critice superioare de transformare a austenitei in ferita la racire (Ar_3) si respectiv temperatura de sfarsit de dizolvare a feritei in austenita la incalzire (Ac_3).

2 - temperaturile Ac_{em} (linia ES) reprezinta punctele critice superioare de inceput de separare a cementitei din austenita la racire (Ar_{cem}) si respectiv temperaturile de sfarsit de dizolvare a cementitei in austenita la incalzire (Ac_{cem}).

3 - temperaturile A_1 (linia PSK) reprezinta punctele critice de disparitie a austenitei la racire (Ar_1), respectiv temperatura de inceput de formare a austenitei la

incalzire (A_{C1}).

4 - temperatura A_2 (orizontala MO) reprezinta punctul Curie al feritei cu temperatura fixa 770°C .

5 - temperatura A_0 cu valoare fixa 210°C reprezentand punctul Curie al cementitei.

Temperaturile A_1 desemneaza punctele critice superioare ale otelurilor, iar A_3 si A_{cem} pe cele inferioare. Pentru aliajele tehnice transformările de faza bazate pe transformarea alotropica $\text{Fe}_{\gamma} - \text{Fe}_{\delta}$ nu se produc decat la solidificare, curent, in cursul procesarii, temperaturile utilizate fiind mai mici.

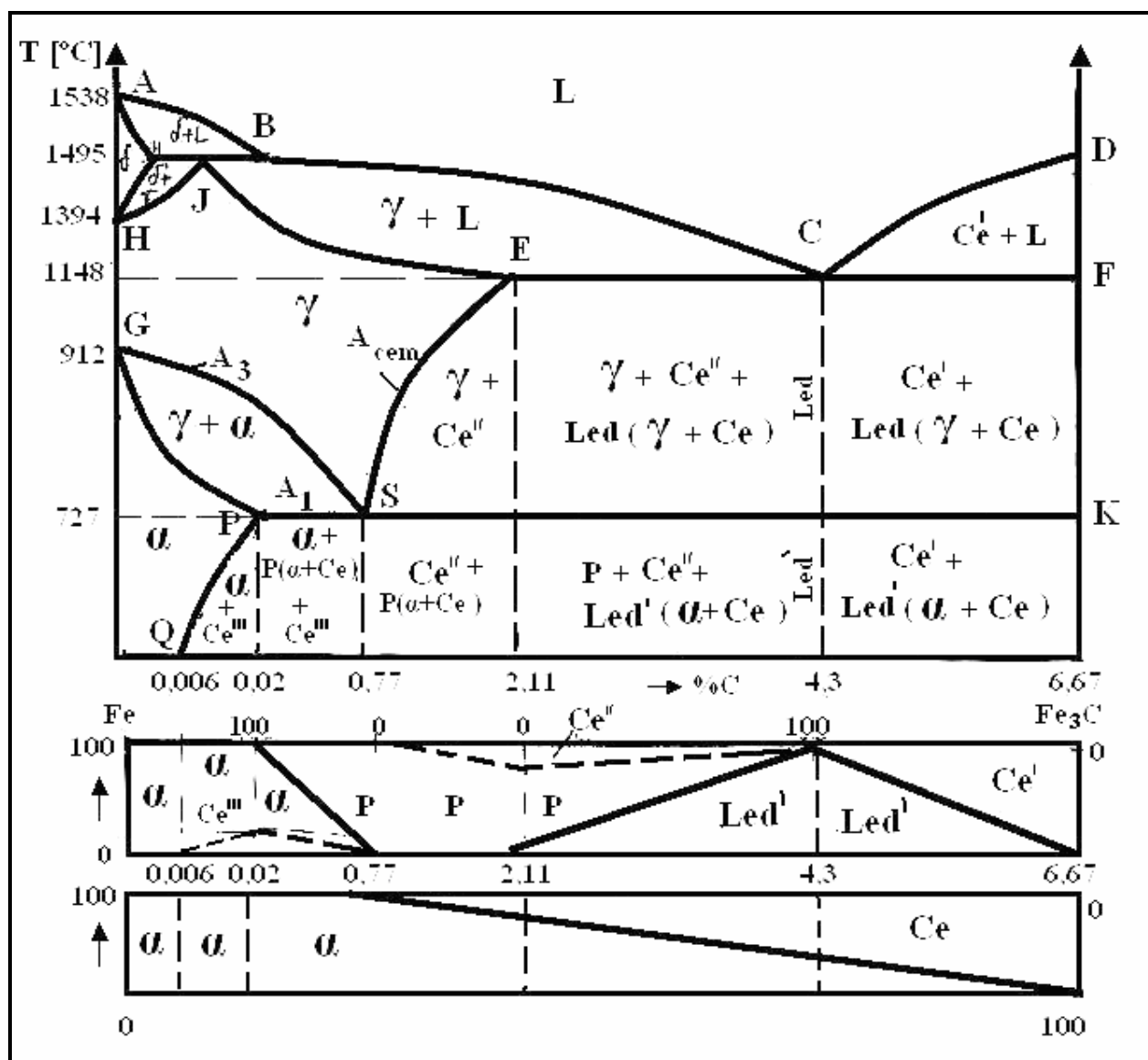
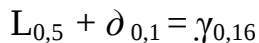


Fig.7.3 Diagrama de echilibru Fe – Fe₃C si diagramele Tamman pentru faze si constituenți

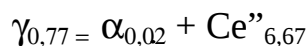
7.1.3 Reactii zero-variante in diagrama Fe- C

La 1495°C in punctul J se produce o reactie peritectica totala de tipul :



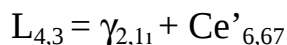
Pentru continuturi in C situate in stanga sau dreapta acestei valori, reactia peritectica este incompleta.

La 727°C austenita, ca urmare a simultaneitatii a doua fenomene (transformarea prin recrystalizare fazica a feritei si precipitarea excesului de C in austenita sub forma de cementita) se descompune dupa reactia eutectoida :

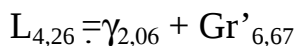


Amestecul format are morfologie lamelara si se numeste perlita.

Reactia eutectica produsa la 1148 si respectiv 1154°C prin descompunerea simultana a lichidului in doua faze este diferita pentru cele doua diagrame dupa cum urmeaza :



si respectiv:



Amestecul eutetic din diagrama Fe-Fe₃C se numeste ledeburita si are aspect morfologic punctiform zebraat, pe cand rezultatul reactiei din diagrama Fe – Gr, nu are caracter eutectic propriu-zis.

7.2 STRUCTURA SI PROPRIETATILE OTELURILOR NEALIATE

Aliajele cu continuturi in carbon mai mici de 2 % sunt alcatuite structural la temperatura ambianta din ferita si cementita. Prin incalzire ele pot fi aduse in stare monofazica, austenitica, stare in care sunt foarte plastice, motiv pentru care aliajele sunt deformabile (forjabile) si se numesc oteluri.

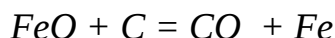
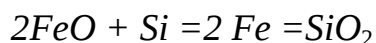
Conform diagramei de echilibru matricea structurala a acestor aliaje este preponderent feritica (pana la 0,4) sau preponderent perlitica, de unde si proprietatile mult variate ale otelurilor carbon.

Daca se adauga si alte elemente de aliere, transformările alotropice ale fierului, microstructura si temperaturile de transformare in stare solida se modifica spectaculos si au drept consecinta aparitia unei varietati de aliaje feroase, cunoscute generic sub denumirea de oteluri aliate.

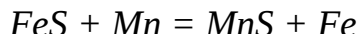
7.2.1 Elemente insotitoare si impuritati in oteluri

Structura primara de solidificare a otelurilor turnate influenteaza proprietatile materialului prin particularitatile micro si macrostructurale generate de eterogenitatea structurala (forma, marimea si orientarea grauntilor in zonele de cristalizare in diverse regimuri termice) si de eterogenitatea chimica. In cazul otelurilor eterogenitatea structurala este eliminata prin deformare sau tratament termic, dar influenta ei se mentine si in produsul finit; aceste efecte “ereditare” explicand diferenta de calitate intre oteluri de aceeasi compozitie, elaborate si turnate diferit. Eterogenitatea chimica este produsa de elemente insotitoare si de impuritati.

Siliciul este introdus in componenta otelului pentru caracterul sau dezoxidant si este acceptat ca element insotitor in limitele 0,1-0,3 %. In prezenta Si se produce reducerea oxizilor fierului evitandu-se actiunea carbonului ce da nastere CO sub forma de “bule” ce produc fierberea otelului.



Manganul are atat rol de dezoxidant cat si de desulfurant, afinitatea lui mare fata de sulf evitand formarea intre fier si sulfura acestuia a eutecticelor cu puncte de topire joase.



MnS ramane insa si ea in structura producand fragilitate la deformarea la cald cand la 900 -1200°C otelul se dezmembreaza. Se admite un continut remanent in Mn de 0,3 -0,6 %.

Aluminiul este un dezoxidant foarte fin adaugat in oala de turnare, admitandu-se continuturi de max. 0,05 %..

Impuritatile cele mai frecvente din oteluri sunt sulful fosforul si gaze ca oxigenul, hidrogenul, etc. Ele se regasesc sub forma de incluziuni in oteluri. Efectele nocive se diminueaza prin utilizarea unor tehnici de elaborare care asigura reducerea concentratiei acestor impuritati.

7.2.2 Formarea structurilor primara si secundara in oteluri

In regiunea otelurilor pe diagrama de echilibru apar doua orizontale de reactie corespunzatoare reactiei peritectice si eutectoide. Modul de solidificare a aliajelor se studiaza pe curbele de racire (fig. 7.4) pe care se constata urmatoarele:

a) oțelurile cu conținut mai mic de 0,1 %C se solidifică într-un interval de temperatură cu formarea soluției solide δ care la răcire este convertită prin recristalizare fazică în austenită.

b) oțelurile cu carbonul între 0,1...0,5 % C își încep solidificarea cu formarea de δ a cărei compoziție variază pe linia AH; la 1495° C se produce descompunerea prin reacție peritectică. Dacă oțelul are mai puțin de 0,16 % C reacția este incompletă, rămânând δ ce se converteste în γ prin recristalizare fazică, după cum dacă are mai mult de 0,16 % C rămâne lichid, care își continuă solidificarea în intervalul BC și JE cu formare de austenită γ .

c) oțelurile cu conținut în C mai mare de 0,5 % se solidifică direct cu formare de soluție solidă γ în intervalul cuprins între BC și JE. Se constată că soluția solidă γ rezultată după solidificare este proprie tuturor oțelurilor indiferent de compoziția în C, motiv pentru care structura primește denumirea de “primară” sau austenitică.

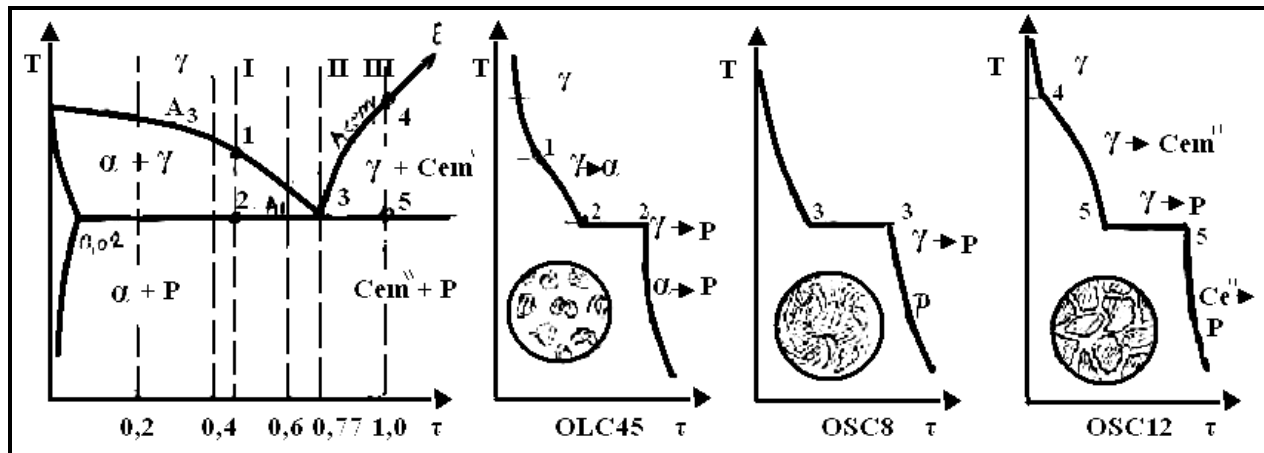


Fig.7.4. Curbe de răcire și aspecte structurale pentru oțeluri

Oțelurile prezintă însă și o structură “secundară” rezultată din descompunerea austenitei la răcire prin reacție eutectoidă. Oțelurile hipoeutectoide cu C mai mic de 0,77 % sunt stabile în stare austenitică până la temperatura indicată de linia GS. La această temperatură (A_{r3}), în intervalul GS...GP începe recristalizarea fazică a austenitei în ferită a cărei formare se produce la limita austenitei și ulterior în interiorul acesteia. Când conținutul în C este mai mic de 0,0218 se produce în plus o precipitare din ferită, a cementitei terțiare, amplasată la limita graunților. Întrucât prezintă Ce''' , diminuează tenacitatea și permeabilitatea magnetică, fenomenul se numește îmbătrânire magnetică în fier. Maximul de Ce''' după se poate calcula prin regula parghiei :

$$\%Ce'''_{\max} = [PQ/KQ] \cdot 100 = [(0,02 - 0,006)/(6,67 - 0,006)] \cdot 100 = 0,3 \%$$

Când conținutul în carbon este situat între 0,02 și 0,77 separarea feritei

proeutectoide se continua pana la temperatura punctului S cand austenita se descompune eutectoid in perlita. Procentul de ferita si perlita se calculeaza pentru fiecare continut in carbon, utilizand regula parghiei. Ce'' nu apare ca un constituent distinct, ea depunandu-se pe lamelele de Ce'' din amestecul perlitic.

In otelurile eutectoide depresiunea punctului A_3 aduce pe acesta in coincidenta cu punctul A_1 , intreaga cantitate de austenita descompunandu-se in perlita. Cantitatile de ferita si cementita ce o compun se calculeaza prin regula parghiei:

$$\%Ce'' = [SQ/KQ] * 100 = 12 \% \quad \% \alpha = [PS/KQ] * 100 = 88 \%$$

In otelurile hipereutectoide austenita este stabila pana A_{cem} unde incepe precipitarea Ce'' proeutectoide. Cum industrial continutul in C se limiteaza la 1,3 % C, cantitatea de Ce'' este mult mai mica decat maximul de 22 % din aliajul cu 2,11 % C. Ea va pare morfologic foarte subtire delimitand fostii graunti de austenita ce se transforma in perlita prin reactie eutectoida.

7.2.3 Clasificarea si simbolizarea otelurilor nealiat

Un prim criteriu de clasificare este cel cu privire la existenta unei transformari eutectoide in diagrama de echilibru, la continuturi mai mici de 2 %C. Din acest punct de vedere otelurile vor fi eutectoide cele cuprinse intre 0,0218 - 0,77 % C, oteluri eutectoide cele cu 0,77 % C si hipereutectoide cele cu mai mult de 0,77 % C. Otelurile se mai pot clasifica si dupa utilizare, dupa cum urmeaza:

a) *otelurile hipoeutectoide* sunt oteluri pentru constructii metalice sau constructii mecanice (piese in constructia de masini). Prezenta unei cantitati mari de ferita asigura tenacitate mare, rezistenta fiind asigurata de perlita. Otelurile pentru constructii sunt elaborate in cuptoare Martin-Bessemer sau in convertizoare cu insuflare de oxigen si se impart in diverse nuante de duritate dupa cum urmeaza:

- *oteluri moi* (0,02...0,2 %C) utilizate pentru obtinerea de semifabricate (table, sarme trefilate etc.) pentru constructii sudate sau piese stantate. In aceasta categorie sunt incluse si otelurile pentru cementare (0,15 0,25 %C) utilizate pentru constructia de piese danturate supuse imbogatirii cu C a straturilor si durificarea acestora;

- *oteluri semimoi* (0,2...0,4 % C) se folosesc pentru obtinerea de profile mai rezistente, iar spre limita superioara de carbon in constructia de piese tratabile termic direct (se pot cali). telurile cu mai mult de 0,3 %C se numesc de imbunatatire, dupa tipul tratamentului termic aplicat;

- *oteluri semidure* (0,4...0,6 % C) sunt oteluri de imbunatatire, folosindu-se la constructia de profile grele netratabile;

- *oteluri dure* (0,6...0,8 % C) utilizate in constructia pieselor tratabile termic.

b) *otelurile hipereutectoide* caracterizate printr-o oarecare fragilitate sunt destinate fabricarii de scule si prezinta doua nuante de duritate:

- oteluri foarte dure (0,8 % C)
- *oteluri extradure* (> 0,8 % C, dar nu mai mult de 1,3 % C).

Pe de alta parte otelurile nealiatate pot fi clasificate in oteluri nealiatate de uz general, prelucrabile prin deformare plastica la cald, rareori tratate termic, oteluri nealiatate de calitate, utilizate pentru tratamente termice de cementare sau imbunatatire, functie de continutul in carbon, oteluri pentru automate cu continut ridicat in S si P, destinate prelucrarii prin aschiere, oteluri pentru deformare plastica la rece cu continut scazut in carbon si Si si otelurile nealiatate turnate in piese, cu continut in carbon 0,1...0,6%.

Simbolizarea otelurilor nealiatate se face tinand cont de continutul in carbon si de utilizare astfel :

1. OL XX - oteluri de uz general, XX reprezentand rezistenta minima la tractiune in daN/mm² (OL37), dar fara sa se impuna un anumit continut in carbon;
2. OLC XX - oteluri de calitate carora li se asigura continutul in C exprimat in sutimi de procente de cele doua cifre XX, dar nu li se impun proprietati la livrare (OLC 45);
3. OSC XX - oteluri pentru scule, cele doua cifre reprezentand continutul in zecimi de carbon (OSC 12).
4. OT XX - oteluri turnate, grupul de cifre de la 400...700 indicand rezistenta minima la rupere.

7.2.4 Proprietatile otelurilor

Otelurile reprezinta materiale tehnice de rezistenta care nu pot fi inlocuite de alte materiale intrucat prezinta o serie dezavantaje cum ar fi :

- rezistenta mecanica mare ;
- pret de cost relativ scazut;
- interval foarte larg al valorilor proprietatilor mecanice (rezistenta la rupere, plasticitate, tenacitate) si valori acceptabile pentru rezistenta la uzura si la coroziune;
- se pot folosi la temperaturi relativ mari;
- se preteaza la tehnologii de fabricatie simple, putandu-se turna, deforma la rece si la cald, suda si prelucra prin aschiere ;

- isi pot modifica proprietatile in limite largi prin procedee de aliere, microaliere, deformari plastice sau tratamente termice.

Evolutia principalelor proprietati mecanice pentru oteluri poate fi apreciata ca functie de continutul in carbon ca in figura 7.5

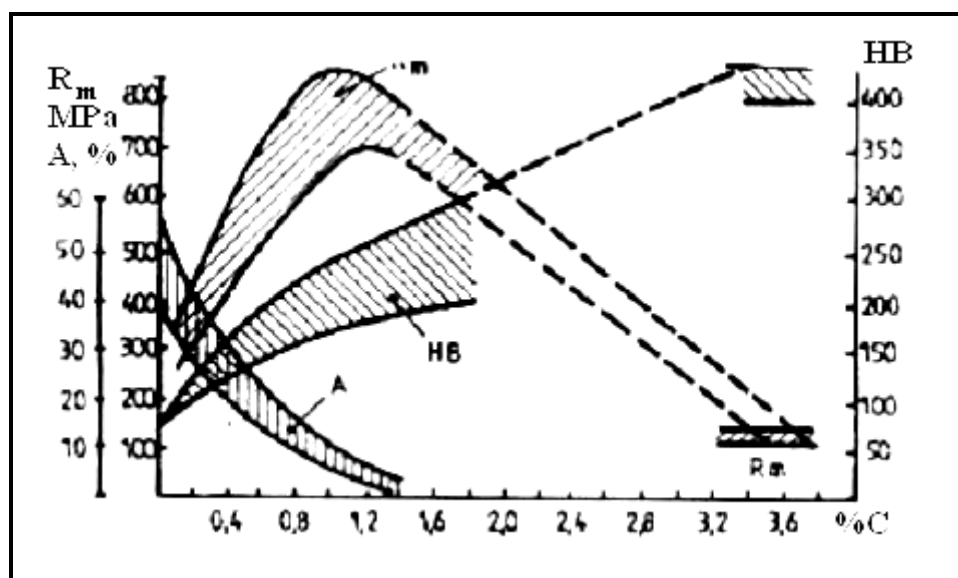


Fig.7.5. Variatia proprietatilor mecanice cu continutul de carbon

Comparativ cu alte materiale tehnice, otelurile detin inca suprematia dupa cum se observa in comparatia privind nivelul rezistentei la rupere din figura 7.6.

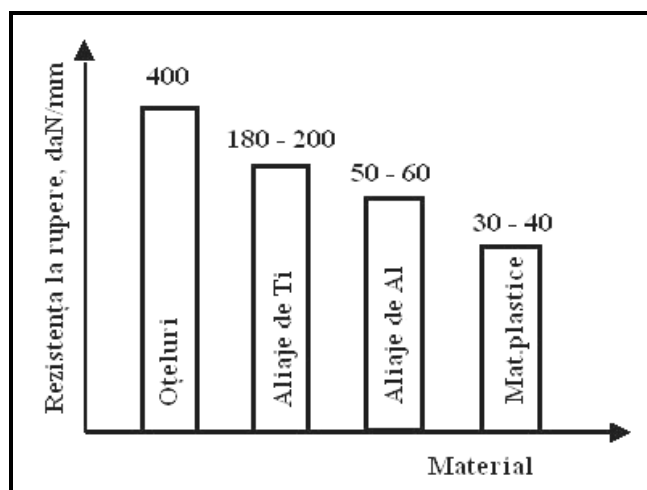


Fig.7.6. Nivelul rezistentei mecanice a altor materialelor tehnice si al otelurilor.

7.3 STRUCTURA SI PROPRIETATILE FONTELOR

Fontele sunt aliaje ale fierului cu carbonul cu continut mai mare de 2 %. Sunt considerate aliaje nedeformabile, intrucat este prezent in structura compusul Fe_3C dur si fragil, dar si grafitul nemetalic, dupa cum carbonul se regaseste legat sau liber, iar structura a fontelor se formeaza pe diagrama Fe -C sau Fe -Gr. Denumirea fontelor se va face de asemenea dupa acelasi criteriu , in albe daca tot C este legat in compus, cenusii daca au carbonul total sub forma de carbon legat in cementita ($C_{\text{leg}} \dots 8\%$) si carbon liber sub forma de grafit sau chiar pestrite daca se regaseste C sub ambele forme (C_{leg} fiind insa numai 2...4 %).

7.3.1 FONTELE ALBE

Sunt fonte de prima fuziune destinate obtinerii oțelurilor si fonte de afinare. Avand carbonul legat in compusul Fe_3C dur si fragil se utilizeaza rar in turnarea de piese ce trebuie sa aibe rezistenta la uzare (bile pentru macinare, blindaje etc.) sau care se supun ulterior maleabilizarii pentru descompunerea cementitei. Sunt aliaje ce cristalizeaza pe diagrama de echilibru metastabil, analiza transformarilor facandu-se pe curbele de racire prezentate in figura 7.7. Dupa continutul in carbon fontele albe sunt hipoeutectice ($C < 4,3\%$) eutectice ($C = 4,3\%$) si hipereutectice ($C > 4,3\%$).

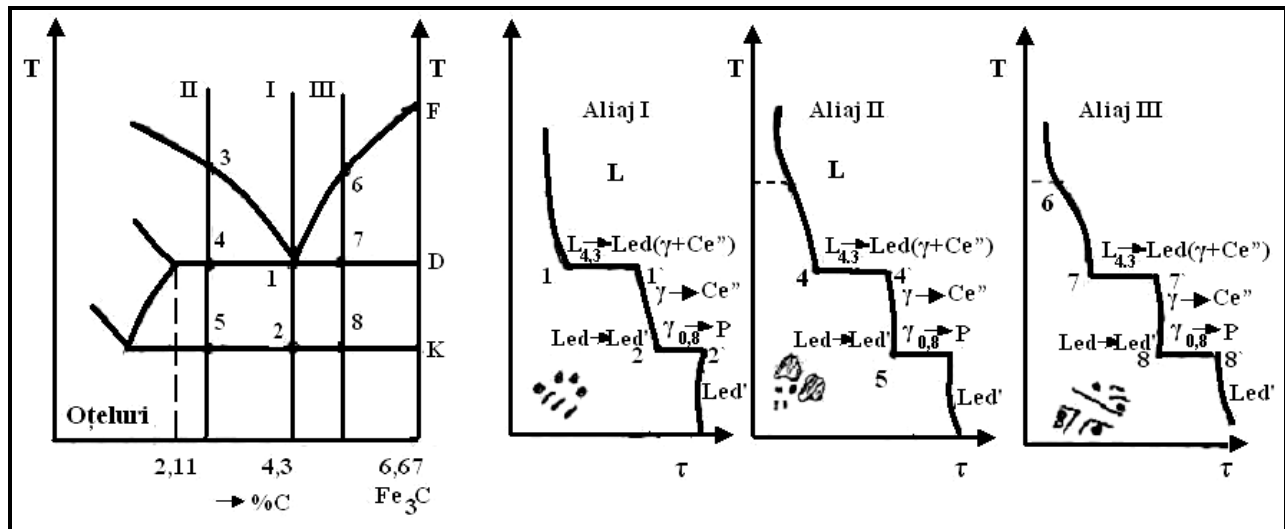
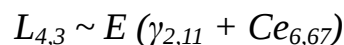


Fig.7.7. Curbe de racire pentru fonte si evolutia structurii.

Fontele eutectice isi incep solidificarea cu depunerea concomitenta din lichid intr-un amestec eutectic a austenitei de 2,11 %C si a cementitei de 6,67 % C conform reactiei:



Calculand procentul de faze din ledeburita de la 1.148° C prin regula segmentilor inversi se obtine :

$$\%Ce_{6,67} = (6,67 - 4,3) * 100 / (6,67 - 2,11) \sim 50 \%$$

$$\%\gamma_{2,11} = (4,3 - 2,11) * 100 / (6,67 - 2,11) \sim 50 \%$$

Intre 1 si 2 intervalul 1148...727 °C, continutul in carbon al austenitei scade la 0,77 % procentul de cementita din ledeburita crescand prin aportul cementitei secundare :

$$Ce_{6,67} = (4,3 - 0,77) * 100 / (6,67 - 0,77) = 60 \%$$

Asta inseamna ca ledeburita la 727 °C va fi alcatuita din 60 % cementita si numai 40 % austenita care se transforma in perlita. Cementita secundara se contopeste cu cea eutectica, asa incat la temperatura ambianta ledeburita poate fi considerata ca fiind alcatuita din 40 % perlita amplasata intr-o masa de cementita. Acest mod de a privi lucrurile permite calculul proprietatilor mecanice ale unei fonte albe ca o medie ponderata intre proprietatile perlitei si cementitei.

Fontele hipoeutectice isi incep solidificarea cu aparitia primelor cristale de austenita de compozitia aliajului respectiv (presupus 3% C) astfel incat lichidul imbogatit in C evolueaza pe curba lichidus, pana atinge 4,3 % C. La temperatura de transformare eutectica in intervalul 4-4' se formeaza ledeburita. Intre 1.148-727 °C austenita va saraci in C pe linia ES, atingand la temperatura eutectoida concentratia de 0,77 % C astfel incat se produce reactia eutectoida pe palierul 5-5'. Proportia constituentilor se calculeaza pe etape prin aceeasi regula a segmentilor inversi astfel:

$$\text{La } 1.148^{\circ}\text{C: } \%L_{ed} = (3 - 2,11) * 100 / (4,3 - 2,11) \sim 40 \%,$$

$$\%\gamma_3 = (4,3 - 3) * 100 / (4,3 - 2,11) \sim 60 \%$$

Austenita separa 22% Ce'', deci % Ce'' = 60*22/100 ~13 %. In final se obtine 40 % Led transformata, 13 % Ce'' si 47 % P.

Fontele hipereutectice solidifica cu formarea din lichid a cementitei primare. Continutul in C al lichidului va scadea la 4,3 %, iar la 1.148 °C se va transforma in ledeburita. In intervalul 7-8 austenita eutectica va depune Ce' astfel ca la temperatura eutectica se va produce transformarea ledeburitei dintr-un amestec de 50 % austenita si 50 % Ce' in amestec de 60 % Ce'. Calculul utilizand regula parghiei se va face la temperatura ambianta luand in considerare compozitia aliajului.

Presupunand ca acesta are 5 % C se obtine :

$$\%Ce' = (5 - 4,3) * 100 / (6,67 - 4,3) \sim 30\%$$

$$\%Led' = (6,67 - 5) * 100 / (6,67 - 4,3) \sim 70\%$$

7.3.2 FONTELE CENUSII

Fontele cenusii sunt aliaje industriale ternare Fe-C-Si, acesta din urma fiind elementul grafitizant si fiind situat in limitele 1,2...7 %. Teoretic continutul in C este cuprins intre 2,04...6,67 % regasindu-se legat in perlita, dizolvat in ferita si liber sub forma de grafit, functie de compozitia chimica a fontei si de conditiile in care are loc solidificarea. La aceeasi compozitie chimica masa metalica in care este inglobat grafitul este functie de constructia piesei (grosimea de perete) si de procedeul de turnare (forma din nisip, cochila, prezenta racitorilor etc.). Fontele cenusii pot fi asemanate cu oteul turnat (masa de baza) in care apar "incluziuni" de grafit in cantitate mare 6...14 %. Intre continutul in C si Si suprafata ocupata de Gr nu este o corespondenta directa deoarece volumul specific al Gr este mult mai mare ca al cementitei. Formarea structurii fontelor cenusii se face pe ambele diagrame Fe-C, solidificarea in sistemul de echilibru stabil Fe-Gr (fig. 7.8) fiind conditionata de posibilitatea de separare a Gr, adica de gradul de grafitizare considerandu-l pe acesta din urma ca proportia de C total separat sub forma de grafit.

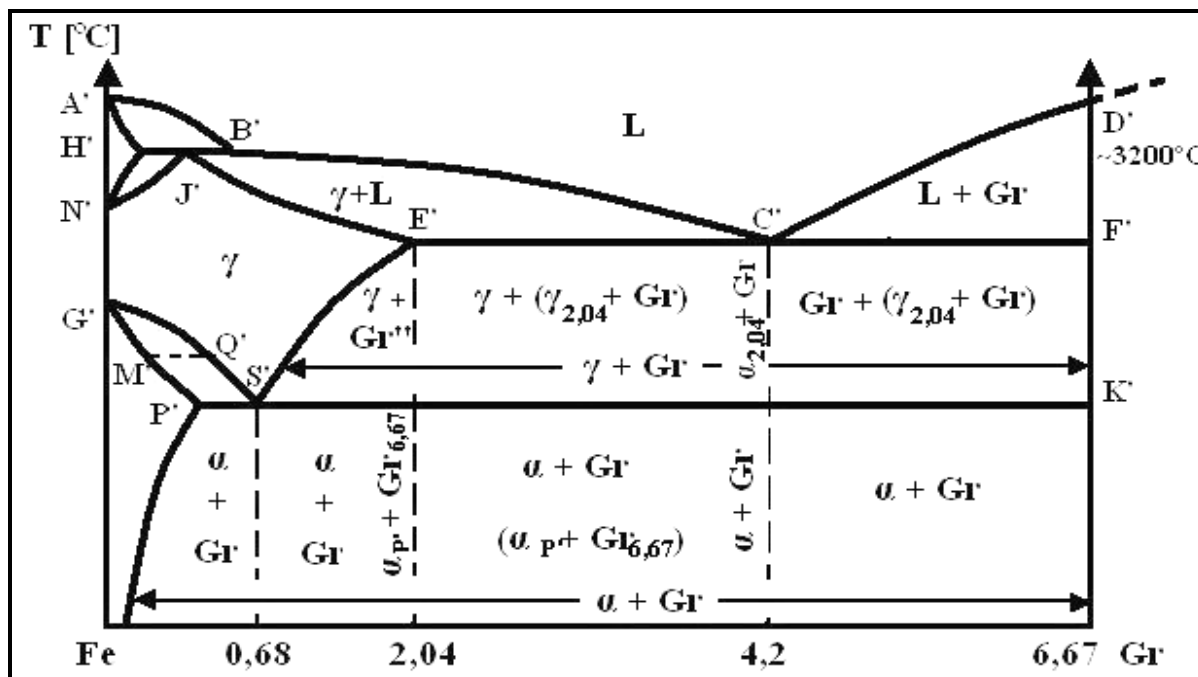


Fig.7.8 Diagrama de echilibru stabil Fe -Gr

La fontele cenusii ca si la oteluri se poate vorbi de o structura primara si una secundara pentru ca indiferent de continutul in C, fontele dupa racirea de solidificare vor fi alcatuite din austenita si grafit. Solidificarea primara are la baza observatia ca reactia eutectica ce se produce la 1.154°C nu conduce la obtinerea unui produs cu caracter eutectic. La aliajele hipoeutectice se separa austenita, urmand ca germenele eutectic sa apara in lichidul eutectic dezvoltandu-se initial complet liber. Lichidul din vecinatate saracind in C se transforma in austenita care creste acoperind lamela de Gr, curband-o, dar continuand sa creasca atata timp cat are extremitatile libere.

Cand este total acoperita, cresterea continua lent prin difuzie ,lamelle de Gr ingrosandu-se. In aliajele hipereutectice lamellele de grafit vor fi drepte si bine dezvoltate, jucand rol de germene pentru grafitul eutectic.

7.3.2.1 Formarea structurii secundare a fontelor cenușii

a) *Dupa diagrama Fe-Gr.* Formarea structurii secundare pe diagrama de echilibru stabil este conditionata de prezenta factorilor ce produc grafitizare completa (feritizarea) cei mai importanti fiind viteza de racire foarte mica (racire de echilibru), continut ridicat de Si, continut redus de element ce “albesc” fonta Mn, Ni, etc. Ca regula generala se considera elemente grafitizante cele care formeaza compusi cu Fe (Si, P) si anrigrfitizante, cele care formeaza carburi avand afinitate mare fata de C. Formarea structurii secundare este determinata pentru fontele hipoeutectice de formarea grafitului secundar din austenita dupa linia S'E' si ulterior prin formarea grafitului eutectoid. Atat grafitul secundar cat si cel eutectoid nu cristalizeaza independent, ci se vor depune pe grafitul eutectic. La temperatura ambianta structura va fi alcatuita dintr-o masa feritica si lamelle de grafit orientate intamplator. Structura fontei hipereutectice este formata din aceeasi constitienti ca si cea hipoeutectica, insa se deosebeste prin prezenta grafitului primar cu aspect de lamelle drepte ca in figura 7.9.

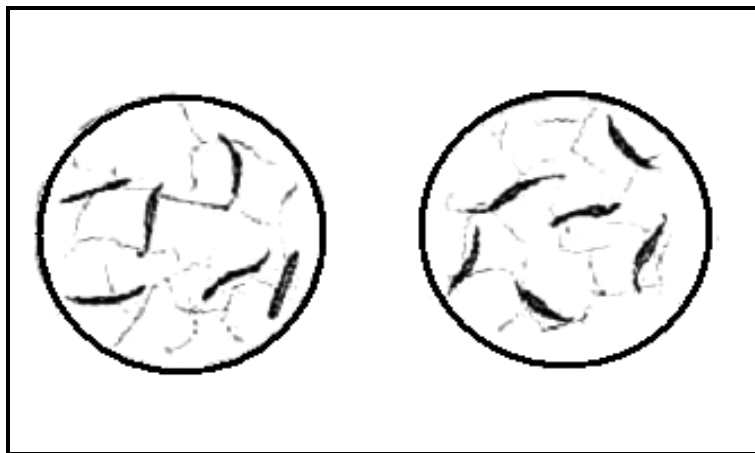


Fig. 7.9 Aspect schematic al structurii fontelor cenușii feritice

b) *Dupa diagrama Fe-Fe₃C.* Descompunerea eutectoida a austenitei, in absenta factorilor grafitizanti se poate produce pe diagrama Fe-Fe₃C, consecinta structurala fiind inlocuirea masei metalice austenitice (din structura primara) printr-o masa metalica perlitica. Ca urmare, procesul de descompunere eutectoida a austenitei in sistemul metastabil, reprezinta un proces de perlitizare a fontelor cu grafit. In cazuri reale descompunerea austenitei se produce intr-un interval de temperatura a carui pozitie depinde de continutul in Si. La continuturi mari de Si intervalul se deplaseaza spre temperaturi mai inalte unde viteza de difuzie a C este mai mare si deci separarea Gr mai usoara, iar la continuturi mai mici intervalul se

deplaseaza la temperaturi mai joase. Intervalul este dependent de viteza de racire, astfel ca la viteze mari perlitizare austenitei este totala, iar la viteze intermediare se produce o perlitizare partiala prin transformarea initial a unei parti a austenitei in ferita si grafit si ulterior transformarea celei ramase netransformata in perlita.

7.3.2.2. Proprietatile fontelor cu grafit industrial

Indiferent de aparitia structurii secundare prin transformari pe diagrama Fe-Gr sau Fe-Fe₃C, se poate generaliza o clasificare a fontelor cenusii dupa natura masei metalice de baza in fonte cenusii feritice, ferito-perlitice si perlitice clasificare ce se poate regasi in diagrama structurala a fontelor Maurer trasata in coordonate de concentratie si-n conditiile in care se considera separat C si Si ca elemente grafitizante si se considera viteza de racire ca fiind cea pentru racirea unor epruvete de diametru 30 mm in forme de turnare constante, ca in figura 7.10.

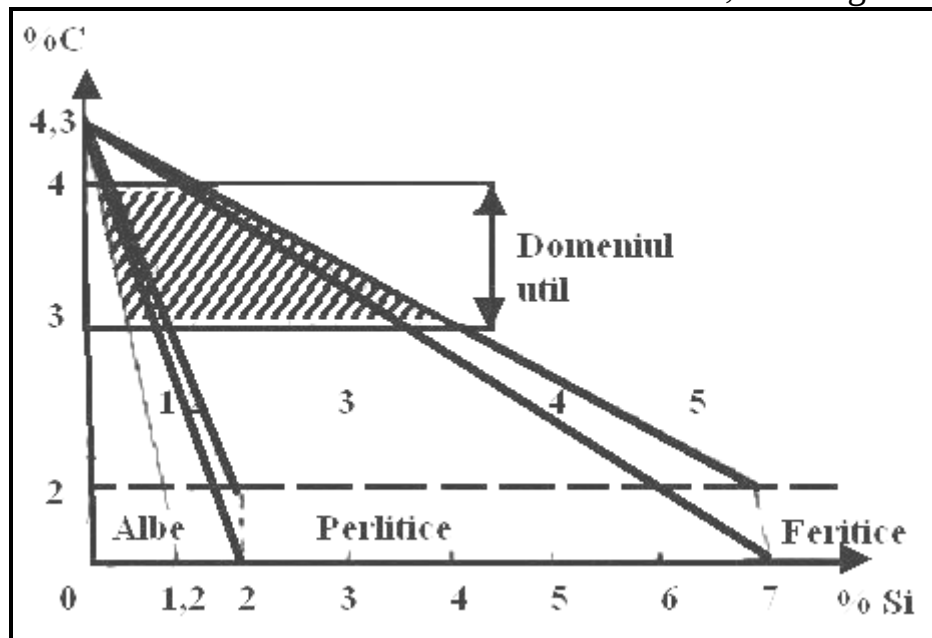


Fig.7.10. Diagrama structurala Maurer pentru fonte:
1 – fonte albe; 2 – fonte pestrite; 3 – fonte cenusii perlitice;
4 - fonte cenusii ferito-perlitice; 5 - fonte cenusii feritice.

Fontele industriale sunt hipoeutectice si contin 2,5-4 %C, fiind materiale ingineresti destinate constructiilor de masini; desi asemanatoare din punct de vedere structural cu otelurile (au aceeasi masa metalica) ele prezinta avantaje certe si anume:

- pret de cost mai redus;
- proprietati bune de turnare avand temperaturi de topire mai joase ca otelul, avand fluiditate buna si contractie la solidificare mica ;
- au capacitate de amortizare a vibratiilor, datorita discontinuitatilor introduse de Gr;

- rezistenta buna la soc termic, la uzura in prezenta sau nu a ungerii (grafitul are rol autoungator);
 - au rezistenta la coroziune;
 - prezinta prelucrabilitate buna prin aschiere;
 - proprietatile mecanice conventionale au valori apreciabile, ca de exemplu $R_m = 60...80 \text{ daN/mm}^2$ si $A_5 = 10...25 \%$ (pentru fonta maleabila sau nodulara)
- Forma grafitului este cea care influenteaza pe departe cel mai considerabil proprietatile mecanice, dar si cantitatea, distributia si marimea separarilor de grafit.

7.3.3 FONTE CU GRAFIT NODULAR

Se obtin prin solidificarea topiturii, schimbarea conditiilor de solidificare in prezenta unor substante care se introduc in cantitati mici astfel incat sa nu se afecteze compozitia aliajului, denumite *modificatori*, precum Mg, Ce, Ba, pamanturi rare, etc. Prin formarea unor nuclee de germinare eterogena grafitul are tendinta de a se depune sub forma concentrica formand noduli de grafit. Fontele nu-si modifica masa metalica de baza ,ele devenind chiar forjabile in domeniul austenitic. Din aceste materiale se executa organe de masini, arbori cotiti, axe cu came, tuburi de presiune, etc. Aspectul structural al fontelor cenusii nodulare sunt prezentate in figura 7.11.



Fig.7.11 Structuri ale fontelor cenusii nodulare

7.3.4 FONTE MALEABILE

Sunt fonte cenusii obtinute prin tratament termic de maleabilizare aplicat pieselor din fonte albe hipoeutectice cu continut restrans de C de 2,8...3,5 % si care prezinta grafit de recoacere sub forma de aglomerari sau cuiburi. Recoacerea de maleabilizare urmareste descompunerea cementitei; se adauga pentru facilitarea grafitizarii un oarecare procent de Si 0,8-1,3 si eventual alte elemente chimice ajutatoare ca Al, Ti, B, sau chiar modificatori.

Tratamentul termic de maleabilizare cuprinde trei stadii de grafitizare:

I. stadiul intai se produce la incalzirea fontei la 900-950°C timp de 4-7 h, cand se produce transformarea Led', P si Ce'' in austenita de concentratia punctului S (0,77% C) si Gr;

II. stadiul al doilea se produce la racire lenta a austenitei de concentratia punctului S care se transforma in austenita de concentratia punctului S' (0,68 % C) si Gr''.

III. stadiul al treilea care se produce diferentiat functie de viteza de racire si de masa metalica proiectata a se obtine dupa cum urmeaza :

III.a masa metalica perlitica ce se obtine aplicand o racire in aer cu viteza mare de la temperatura eutectoida la o temperatura inferioara (~600°C) cand are loc transformarea austenitei pe diagrama de echilibru metastabil in perlita.

III.b masa metalica feritica obtinuta prin racire foarte lenta in acelasi interval de temperaturi producandu-se transformarea pe diagrama de echilibru stabil in ferita si grafit.

III.c masa metalica ferito-perlitica obtinuta prin variatii ale vitezei de racire initial mare, ulterior foarte mica pentru a asigura transformarea austenitei dupa ambele diagrame, ca in figura 7.12.

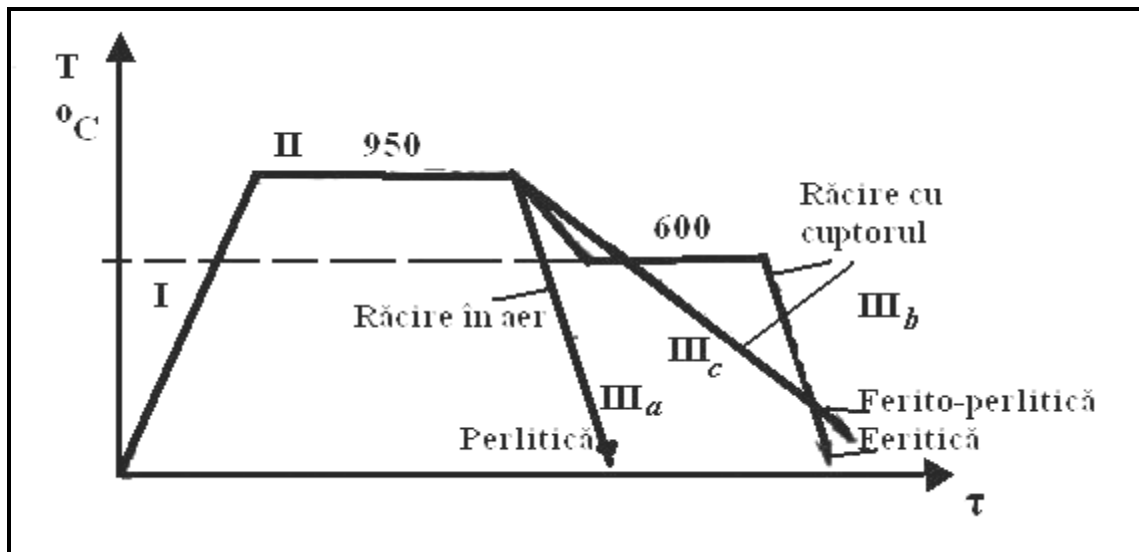


Fig.7.12. Ciclu termic de maleabilizare.

In functie de aspectul sparturii fontele pot fi maleabile cu inima alba fiind total perlitica sau ferito-perlitice si fonte maleabile cu inima neagra total feritice si cu tot grafitul de maleabilizare prezent in structura de unde si culoarea neagra a acestora.

7.4 STRUCTURA SI PROPRIETATILE OTELURILOR ALIATE

Se considera aliate acele oteluri care pe langa elementele insotitoare contin cel putin un element adaugat intentionat. Acest element poate fi chiar unul din elementele insotitoare fiind considerate de aliere atunci cand apar in proportii mai mari ca cele uzuale. Majoritatea elementelor de aliere din oteluri sunt metalele de tranzitie .Scopul alierii este de a modifica proprietatile otelurilor atat pentru a usura prelucrabilitate lor ulterioara cat si pentru a le imbunatati comportarea in serviciu.

7.4.1 CLASIFICAREA OTELURILOR ALIATE

Se poate face dupa mai multe criterii unele dintre ele fiind similare cu cele utilizate la otelurile nealiat si anume :

1 - *dupa numarul elementelor de aliere*, in oteluri aliate cu un element, cu doua sau mai multe elemente de aliere;

2 - *dupa gradul de aliere* (suma elementelor de aliere) in oteluri microaliat, slab aliate, mediu aliate, inalt aliate, dupa cum suma elementelor de aliere este mai mica de 0,2 %, 0,5 %, intre 5...8 %, sau mai mare de 10 %, dar maximum 30 %;

3 - *dupa structura*, bazandu-se pe faptul ca elementele de aliere influenteaza pe de o parte pozitia punctelor diagramei Fe-C, pe de alta pozitia curbilor de transformari structurale in stare solida, cunoscute sub denumire de "curbe in C".

Intrucat la cresterea continutului in element de aliere, indiferent de natura elementului, punctele S si E ale diagramei se deplaseaza spre stanga (continuturi mai mici de C) se vor regasi alaturi de oteluri hipoeutectoide (ferito-perlitice) eutectoide (perlite), hipereutectoide (perlito-cementitice) si oteluri ce vor contine ledeburita si denumite ledeburitice. In diagrame Fe-C se deplaseaza si punctele A₃ si A₄, dar in mod diferentiat pentru doua grupe de elemente de aliere si anume: pentru elementele din grupa Cr (alface) ele se vor deplasa ingustand domeniul austenitic, iar pentru elementele din grupa Ni (gamagene) se vor deplasa largind acest domeniu.

Considerand aceste influente se traseaza diagramele structurale Oberhoffer potrivit carora otelurile aliate cu elemente din grupa Cr (fig.7.13) se impart in:

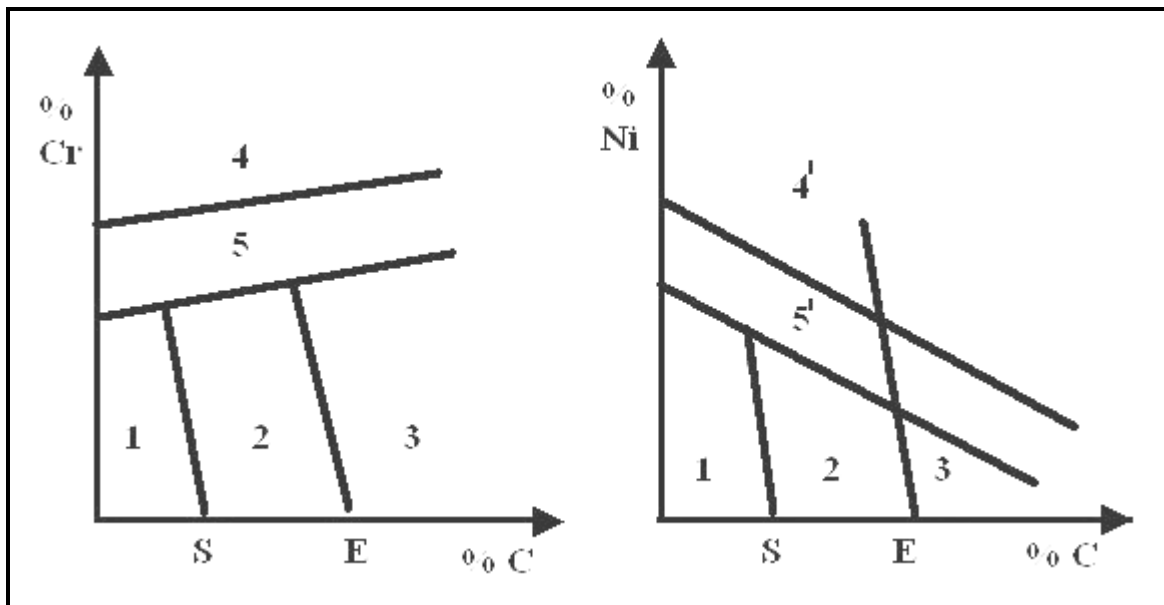
- hipoeutectoide (1), hipereutectoide (2), ledeburitice (3), feritice (4) si semiferitice (5),

iar cele aliate cu elemente din grupa Ni se imparte in:

- hipoeutectoide (1), hipereutectoide (2), ledeburitice (3), austenitice (4') si semiaustenitice (5').

In stare solida *transformarea eutectoica* a austenitei la racire se va produce sau nu in functie de conditiile de aparitie sau nu a difuziei; constituinti de tip

perlitic, bainitic sau martensitic obtinuti pot fi identificati pe diagrame de tip "temperatura - timp – transformare" (diagrame TTT sau curbe in C), care la cresterea continutului in elemente de aliere se deplaseaza aproape fara exceptie la dreapta si mai jos, astfel ca la o racire ceva mai energica a aliajelor in aer (tratamentul se numeste recoacere de normalizare) viteza de racire va intersecta sau nu aceste curbe.



a. elemente din grupa Cr

b. elemente din grupa Ni

Fig.7.13 Clasificarea oțelurilor aliate după structura recoaptă

Clasificarea după structura *in stare normalizată* se va face după domeniul transformării în stare solidă înscris în diagrama TTT, ce este intersectat de aceste viteze în:

- oțeluri cu structura normală perlitică (sunt oțeluri slab aliate) sau bainitică;
- oțeluri martensitice;
- oțeluri austenitice.

În cazul oțelurilor cu conținuturi ridicate în elemente alfa-gene și conținut scăzut în C se obțin oțeluri feritice, iar în cazul oțelurilor care au conținut mare în C și elemente puternic carburigene (afinitate mare față de C formând carburi), oțeluri ledeburitice.

Pe baza acestui criteriu s-au trasat diagramele Guillet pentru oțelurile Mn, oțelurile Ni și oțelurile Cr ca în figura 7.14.

4 - *după destinație* oțelurile aliate vor fi de uz general (construcții metalice și construcții mecanice), cu destinație precizată (rulmenți, arcuri etc.) și cu proprietăți speciale (refractare și inoxidabile, criogenice etc.).

5 - *dupa modul de obtinere* otelurile aliate vor fi clasificate ca si cele nealiate si anume oteluri turnate si oteluri deformabile.

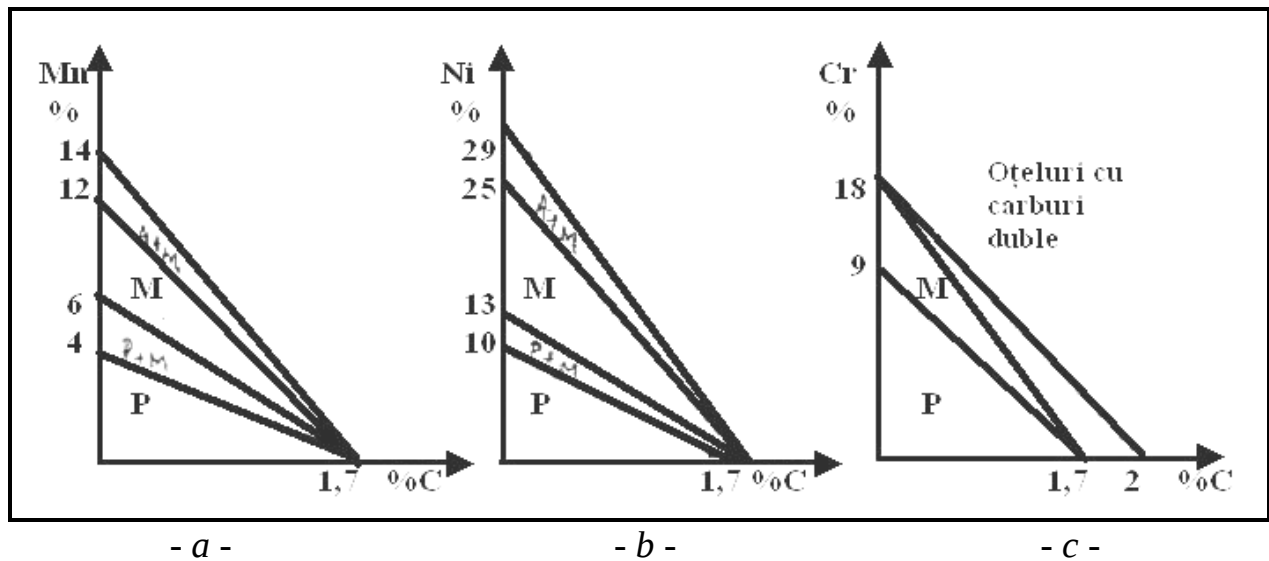


Fig. 7.14. Diagrame structurale Guillet
a) oteluri cu Mn; b) oteluri cu Ni; c) oteluri cu Cr

7.4.2 NATURA FAZELOR SI CONSTITUENTILOR IN OTELURI ALIATE

Cu putine exceptii in otelurile aliate apar aceleasi faze si constitienti ca si in otelurile nealiate: solutii solide, compusi, amestecuri mecanice, elemente in stare libera. Distributia elementelor de aliere este cea care determina aparitia acestor faze si constitienti. Elementele de aliere se pot regasi in aceste oteluri (structural la echilibru) in urmatoare situatii:

- dizolvate in ferita si formand solutii solide ;
- in combinatii cu C cu care formeaza carburi sau prin substituirea atomilor de Fe cu atomi ai elementelor de aliere, cementita aliata;
- in combinatie cu Fe sau unele cu altele formand compusi definiti;
- in combinatie cu impuritatile formand incluziunii metalice;
- in stare libera dispersate in masa de otel.

Majoritatea elementelor de aliere formeaza solutii solide de substitutie; unele dintre aceste solutii formate la temperaturi ridicate se pot transforma la racire in compusi. In prezenta C se dizolva total in ferita, formand solutii solide elementele chimice plasate in tabelul periodic in dreapta Fe (Ni, Co, Si, Cu) ; cele din stanga Fe avand afinitate mare fata de C, formeaza carburi, putandu-se regasi partial si dizolvate in ferita. Generalizand, elementele de aliere din oteluri s-ar putea imparti in elemente necarburigene si elemente carburigene. Carburile din otelurile aliate se impart in faze interstitiale (formate in cazul in care $r_C / r_{Me} > 0,59$) avand formule

de tip Me_2C si MeC si compusi cu retele complexe cu formule Me_3C , Me_4C , Me_7C_3 si Me_6C . Daca exista simultan doua elemente cu tendinta de a forma acelasi tip de carbura, nu se vor forma doua carburi simple, ci una complexa $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}$.

Toate carburile sunt dure si fragile, dar mai putin dure ca cementita. Ele influenteaza duritatea si rezistenta otelurilor, in sensul maririi acestor caracteristici.

7.4.3 SIMBOLIZAREA OTELURILOR ALIATE

Simbolizarea otelurilor aliate difera net de cea a otelurilor nealiate utilizandu-se fie standarde general acceptate de normele internationale, fie simbolizari nationale functie de normele de uzina. In primul caz, se face utilizand simbolul elementului de aliere in ordine crescatoare a proportiei trecute dupa continutul mediu de carbon in sutimi de procente trecut in fata simbolului. Dupa ultimul element de aliere se inscrie procentul in zecimi, dar acesta se inscrie eventual si dupa elementul de aliere mai important. In fata se trece simbolul T, daca otelul este destinat turnarii. De exemplu T20Mn13 reprezinta un otel pentru turnare avand 0,2 % C si un element de aliere, Mn, in proportie de 1,3 %.

7.4.4. PROPRIETATILE SI DOMENIILE DE UTILIZARE ALE OTELURILOR ALIATE

Varietatea otelurilor aliate este foarte mare, ca de altfel si domeniile de utilizare, influenta elementelor de aliere manifestandu-se in cele mai neasteptate domenii: actioneaza asupra transformarilor in stare solida (asupra vitezei, a temperaturilor la care au loc), asupra proprietatilor unor constitienti si asupra comportamentului la procesare al otelurilor.

7.4.5 OTELURI ALIATE DE UZ GENERAL

7.4.5.1 Oteluri pentru constructii metalice

Sunt oteluri utilizate la fabricarea structurilor metalice: grinzi, poduri, conducte, etc., solicitate mecanic, dinamic sau static, exploatate in conditii atmosferice din cele mai diverse, motiv pentru care trebuie sa indeplineasca anumite cerinte :sa fie ieftine, sa aibe proprietati de rezistenta mecanica ridicata pentru a se putea construi structuri usoare, sa-si pastreaza proprietatile intr-un interval acceptabil de temperatura, sa aibe temperatura de tranzitie ductil-fragil cat mai jos, in plus daca se utilizeaza in constructii sudate, sa fie sudabile. Conditia de sudabilitate se poate exprima printr-o formula empirica, functie de continutul in elemente de aliere, dupa cum urmeaza :

$$C_e = \% C + \% \text{Mn}/6 + (\% \text{Cr} + \% \text{Mo} + \% \text{V})/5 + (\% \text{Nb} + \% \text{N})/15 < 0,6$$

unde C_e se numeste carbon echivalent.

Din categoria otelurilor ce raspund cerintelor mai sus enumerate fac parte otelurile slab aliate cu continut in C sub 0,1 %. Se utilizeaza cu succes si otelurile durificabile prin precipitare si cele bainitice.

7.4.5.2. Oteluri pentru constructii mecanice

Din aceasta grupa fac parte otelurile pentru cementare, imbunatatire si nitrurare, denumiri primite de la tipul de tratament termic la care se preteaza aceste oteluri. Otelurile pentru cementare trebuie sa raspunda anumitor criterii si anume capacitate buna de cementare, adica viteza mare de difuzie a C in austenita, absenta carburilor grosolane, prelucrabilitate buna prin aschiere (pentru rectificare finala) adancime mare de patrundere a calirii atat pentru strat cat si pentru miez. Otelurile din aceasta grupa se utilizeaza dupa carburare, calire si revenire joasa. Dintre otelurile pentru cementare, se mentioneaza cele aliate cu Cr, Mn, Cr-Ni, Cr-Mn, Cr-V etc.

Otelurile pentru imbunatatire sunt utilizate la fabricarea fie a pieselor care trebuie sa prezinte rezistenta mare la uzura, fie pentru piese rezistente la coroziune. Se folosesc calite la martensita si revenite la sorbita, nitrurate dur sau moale. Drept elemente de aliere se utilizeaza un numar foarte mare Cr, Mn, Ni, Si, Mo, Ti, Al, etc. In ceea ce priveste utilizarea otelurilor pentru nitrurare, se remarca alierea cu Ti intrucat s-a observat ca se mareste capacitatea de nitrurare si se obtin duritati in stratul superficial mai mari decat la alte oteluri aliate. Se impune insa ca raportul dintre continutul de Ti si cel de C sa fie mai mare de 10. Cele mai utilizate sunt otelurile Cr-Ni-Mo-Ti.

7.4.6 OTELURI CU DESTINATIE PRECIZATA

7.4.6.1 Oteluri pentru rulmenti

Sunt oteluri ce trebuie sa raspunda unor cerinte specifice solicitarilor rulmentilor sau organelor de masina analoge :rezistenta la rupere, la uzura si oboseala foarte ridicate si stabilitate dimensionala buna. Otelurile pentru rulmenti sunt hipereutectoide (%C >1) slab aliate cu Cr, Cr-Si evitandu-se alierea cu elemente care ar mari procentul de austenita reziduala. Se folosesc dupa calire la martensita si revenire joasa.

7.4.6.2 Oteluri pentru arcuri

Sunt oteluri aliate de obicei cu Mn si Si necesitand limita de elasticitate ridicata, rezistenta la oboseala si stabilitate buna in timp a caracteristicilor de plasticitate. De obicei au continut ridicat in C (0,5...0,9 %), dar pot contine si numai 0,6...0,77 % C. La fabricarea arcurilor se pot utiliza oteluri inoxidabile, sau oteluri inalt aliate pentru scule. Pentru recunoasterea destinatiei la sfarsitul simbolului se inscrie litera A (de exemplu 51 Si17A).

7.4.6.3 Oteluri pentru scule

Categoria oțelurilor aliate pentru scule cuprinde mai multe clase și anume oțeluri pentru scule de așchiere, pentru scule de deformare și pentru instrumente de măsură.

Oțelurile pentru scule de așchiere pot fi slab aliate, mediu aliate sau înalt aliate (rapide): drept oțeluri slab și mediu aliate se utilizează frecvent oțeluri cu conținut în C > 0,8 % și conținând Cr, W, V, Mn, Mo (elemente carburigene) supuse tratamentului de calire la martensită și revenire.

Oțelurile înalt aliate sunt de tip ledeburitic complex aliate cu elemente puternic carburigene care pe de o parte formează carburi, iar pe de altă se dizolvă în martensită mărindu-i stabilitatea. Conținutul în C este mai mare de 8%, iar suma elementelor de aliere peste 10 %.

Se utilizează deformate prin forjare (pentru spargerea rețelei de ledeburită aliată formată din carburi fragile) și supuse tratamentului termic calire și revenire joasă. Natura materialului folosit este impusă de viteza de așchiere, temperatura de lucru, solicitările mecanice, duritatea necesară sculei etc.

Cerințele la care trebuie să răspundă un astfel de material sunt:

- conductibilitate bună pentru a ceda ușor căldura dezvoltată în utilizare;
- prelucrabilitate bună prin deformare plastică și așchiere;
- menținerea durității în intervalul de temperatură de lucru;
- stabilitate la roșu;
- rezistență la socuri termice, la oboseală, la oxidare la cald;
- tenacitate și calibrabilitate bună.

Oțelurile pentru scule de deformare la cald sau la rece sunt oțeluri mediu și înalt aliate cu conținut în C > 0,6 % aliate cu Cr, V, Mn, Si, W care răspund la următoarele cerințe: calibrabilitate mare, susceptibilitate la supraîncălzire, la decarburare, duritate bună, rezistență la uzare ridicată.

Oțelurile pentru instrumente de măsură au în mare măsură aceeași compoziție cu cele pentru scule de așchiere și pentru cementare. Se utilizează ca principale elemente de aliere Cr 1,3-1,6 % și Mn 0,9 %. Principala lor caracteristică este coeficientul de dilatare foarte mic și stabilitatea dimensională bună.

7.4.7 OTELURI CU PROPRIETATI SPECIALE

Din această categorie fac multe varietăți utilizate în cele mai diverse domenii industriale, dintre ele mai semnificative fiind cele prezentate mai jos.

7.4.7.1 Otelurile Hadfield

Sunt oteluri cu rezistentă mare la uzare utilizate în construcția pieselor care lucrează în condiții de frecare abrazivă, de presiuni ridicate și soc mecanic. Mai sunt cunoscute și sub denumirea de oteluri austenitice manganoase; conțin 1,3 % C și 11-14 % Mn. În mod obișnuit se folosesc sub formă de produse turnate. Introducerea Mn (element gama gen) în cantități mari, permite obținerea austenitei la temperatura ambiantă; aliată cu Mn austenita este constituențului cu cea mai mare ecruisare, rezistentă sa la deformare crescând până la 4000 %.

7.4.7.2 Oteluri inoxidabile și refractare

Pentru a fi utilizate ca materiale rezistente în condiții ce reclama prezența unor medii corozive (aer, apă, acizi) și la temperaturi de 20...1.000 °C în industria chimică, alimentară, aerospațială, petrolieră se utilizează oteluri înalt aliate cu Cr, Cr-Ni, Cr-Ni-Mo, Cr-Ni-Ti.

Se consideră că procentul cel mai favorabil în Cr de la care se asigură rezistența la coroziune a austenitei este 14 %. Dacă nu se reduce la sutimi procentul de C din otel, fenomenul de coroziune se produce întrucât la limita graunțului de austenita se separă carburi de Cr, Cr_xC_y a căror prezență are două aspecte:

a - se formează pile galvanice la limita carbura /soluție solidă;

b - micșorează limita de graunțe a austenitei prin precipitarea carburilor.

Cum procedeul de elaborare care trebuie să asigure scăderea conținutului în C al otelului este costisitor, se recomandă ca soluție practică stabilizarea otelului prin introducerea unor mici cantități de elemente puternic carburigene (Nb, Ti) care să lege C existent sub formă unor carburi stabile, astfel încât să nu mai rămână carbon disponibil.

Aceste carburi fiind uniform distribuite în masa otelului nu numai la limita de graunțe, dispare pericolul saracirii în C a limitei austenitei. Cantitatea de element stabilizator depinde de procentul de C al otelului fiind obligatoriu de respectat condițiile $Ti / C = 4/1$ și $Nb / C = 10/1$.

Structural se cunosc mai multe tipuri de oteluri inoxidabile prezentate în continuare.

Oteluri martensitice cu 12- 13 % Cr rezistente la coroziune în mediu apos se remarcă prin rezistență, duritate și plasticitate crescută. Se utilizează în stare calită și revenită.

Oteluri austenitice - presupun o aliere suplimentară cu Ni și chiar scăderea conținutului în C pentru a se evita formarea carburilor. Se utilizează în stare calită pentru punere în soluție, tratament în urmăruia se obține austenita sensibilă totuși la coroziunea intercristalină.

Oteluri feritice - presupun concentratii mari de Cr pana la 30% si continut mic in carbon ($C < 0,2 \%$). Nu prezinta transformari in stare solida, motiv pentru care au domenii de utilizare mai restranse. Intre aceste clase structurale se pot obtine si stari intermediara structurale, variind procentul de C, Cr si Ni.

Refractaritatea se obtine aliind otelul cu elemente care fie se dizolva in ferita marind acesteia temperatura de recrystalizare, fie daca sunt in concentratii mari stabilizeaza austenita care este chiar mai refractara decat ferita.

Otelurile refractare, denumite si termostabile, isi pastreaza rezistenta mecanica la temperaturi ridicate, prezentand si rezistenta la coroziiune chimica (la oxidare). La temperaturi mari se manifesta intens fenomenul de fluaj, materialele deformandu-se in timp, chiar la sollicitari mai mici decat limita de elasticitate, putandu-se produce ruperea.

Refractaritatea se obtine prin alierea cu elemente de aliere care fie se dizolva in ferita, marind temperatura de recrystalizare a acesteia si precipita sub forma de compusi intermetalici (incluzand aici si carburile) care franeaza procesele de alunecare, fie stabilizeaza austenita care este mai refractara decat ferita.

In concluzie, pana la 550°C nu este obligatoriu ca otelurile sa fie rezistente la oxidare, folosind ca elemente de aliere Cr, Mo, W, V, Nb, peste aceasta temperatura fiind obligatorie prezenta Cr, Si si Al.

Rezistenta la oxidare in aer, la temperaturi ridicate, a otelurilor refractare este influentata de principalele elemente de aliere (crom, nichel, siliciu, aluminiu etc.).

Refractaritatea acestor oteluri depinde de continutul in crom si nichel. Otelurile refractare aliate si cu siliciu prezinta rezistenta la oxidare sporita datorita formarii oxidului SiO_2 , efect similar avandu-l si participarea aluminiului cu formare de Al_2O_3 .

Microalierea cu titan sau niobiu contribuie la cresterea intr-o oarecare masura a rezistentei la oxidare la temperaturi ridicate. Se constata deci ca adaosurile de elemente alifagene sau gamagene in otelurile refractare conduc la obtinerea diferitelor structuri (martensitice, feritice, austenitice) care, asa cum s-a aratat, joaca un rol important in rezistenta la oxidare a otelurilor refractare.

In afara de natura structurii, rezistenta la oxidare a otelurilor refractare este afectata de marimea graunților cristalini si de prezenta elementelor de microaliere. Oxidarea, fiind de natura intercristalina, este favorizata de granulatii fine ale otelului la temperaturi ridicate. Elementele de microaliere afecteaza marimea graunților cristalini si, prin urmare, influenteaza puternic rezistenta la oxidare. Toate elementele de microaliere favorizeaza cresterea rezistentei la oxidare a otelurilor refractare pe masura ponderii lor, exceptie facand titanul si beriliul care peste 0,4% inrautatesc rezistenta la oxidare a otelurilor refractare.

Capitolul 8

ALIAJE DURE SINTERIZATE

Notiunea de aliaje dure cuprinde materialele sinterizate sau turnate care au ca element de baza compusi duri de tipul carburilor, nitrurilor, borurilor, etc. si metale cu punct de topire ridicat (W, Ta, Mo, Nb, Ti, V). Aliajele sinterizate se obtin prin presarea si sinterizarea unuia sau mai multor compusi duri si greu fuzibili, ale caror particule sunt legate cu un liant metalic. Carburile asigura duritate si rezistenta, iar liantul asigura tenacitate. Primele aliaje dure turnate denumite “steliti”, iar ulterior Widia (de la expresia “Wie Diamant”) au avut la baza carburile de wolfram, legate cu cobalt. Ulterior, dezvoltarea industriei rachetelor, a satelitilor, etc. a condus la diversificarea gamei de materiale dure. Proprietatile aliajelor dure depind de compozitia chimica si de structura. Intrucat marea majoritate a aliajelor dure au prezenta carbura de wolfram, clasificarea lor se face dupa prezenta sau absenta celorlalte carburi :

- aliaje dure de tip I cu o singura carbura si cu compozitia WC – Co;
- aliaje dure de tip II cu un numar mai mare de carburi de tipul WC- TiC - Co, WC – TaC – Co, WC – TiC – TaC(NbC) – Co.

8.1 ALIAJE DURE DE TIP I

Din aceasta categorie fac parte aliaje cu continut de 3...40 %Co, caracterizate de o duritate mare si modul de elasticitate ridicat. Se obtin prin sinterizarea sub presiune ce asigura un grad avansat se stabilitate carburii de wolfram recunoscuta ca faza α . Sub forma de prisma triunghiulara, cristalele de carbura sunt cele care prelucreaza cu usurinta materiale de tip fonta cu crusta dura sau alte materiale dure supuse prelucrării prin ambutisare, stantare sau matritare, aliajele dure de acest tip fiind utilizate la confectionarea sculelor.

In figura 8.1. este prezentata variatia unor caracteristici in exploatare ale aliajelor dure, in functie de continutul in Co.

8.2 ALIAJE DURE DE TIP II

Sunt aliaje cu continut in alte carburi, cum ar fi cea de titan , a carei prezenta asigura o crestere a duritatii si rezistentei la oxidare, in schimb, provocand o diminuare a rezistentei la incovoiere si a modulului de elasticitate. Structural, alaturi de carbura de wolfram, faza α apare si solutia solida TiC (WC), numita faza

β , solutie solida Co (WC), numita faza γ si o serie de carburi duble posedand o duritate ridicata, cel mai adesea sunt utilizate pentru confectionarea placutelor aschietoare, dupa cum urmeaza: compozitiile cu 1...10 % TiC pentru oteluri turnate, prelucrate cu viteze mici si mijlocii de aschiere si variatii mari ale adancimii de aschiere.

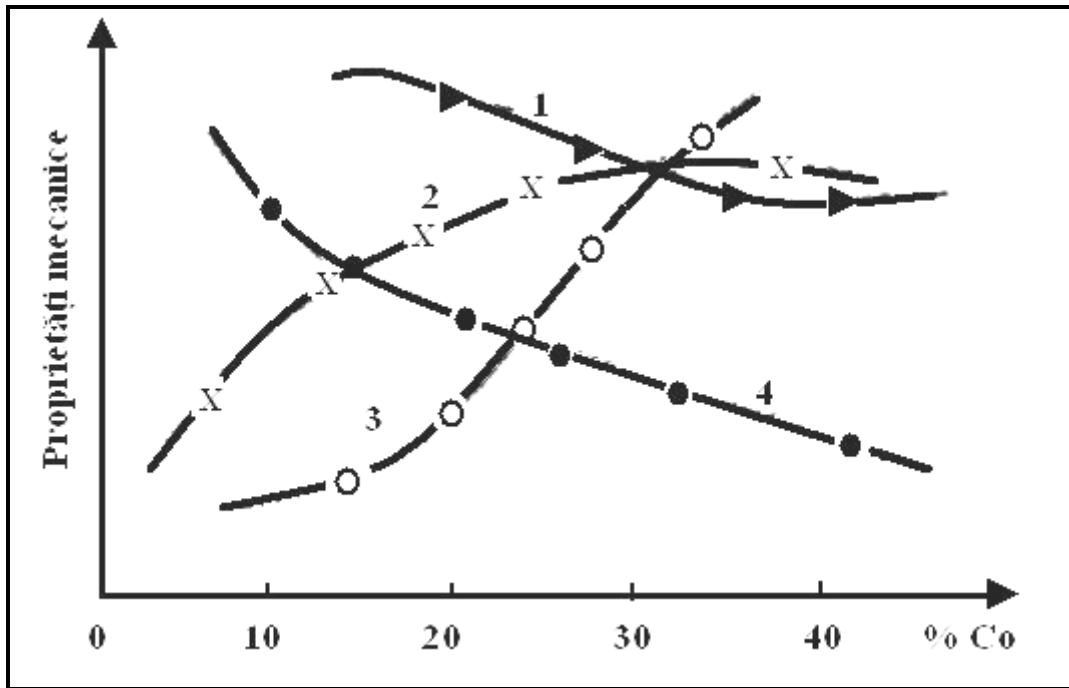


Fig. 8.1 Variatia caracteristicilor aliajelor WC-Co cu continutul in Co:
1 – rezistenta la compresiune; 2 – rezistenta la incovoiere; 3 – rezistenta la uzura; 4 – duritatea.

Prezenta TaC au utilizari asemanatoare, dar au o clasificare proprie dupa cum urmeaza:

- *aliajele din grupa K* sunt destinate prelucrării materialelor feroase cu aschii scurte si a materialelor neferoase;
- *aliajele din grupa M* se folosesc la prelucrarea aliajelor cu aschii lungi sau scurte si a metalelor neferoase;
- *aliajele din grupa P* sunt destinate prelucrării aliajelor feroase cu aschii lungi.

Carburile metalice sinterizate, formate din carburi de wolfram, titan, de tantal si niobiu, etc., intr-un liant metalic (de obicei cobalt, care confera tenacitatea necesara). Produsul obtinut este caracterizat printr-o temperatura mare de topire si duritate mare, mentinuta chiar si in cazul unei temperaturi inalte de exploatare. Materialele astfel obtinute se deosebesc fundamental de celelalte materiale cu proprietati de aschiabilitate prin faptul ca nu contin fier, nu necesita tratament termic, nu se poate forja sau prelucra prin aschiere, ci numai prin

rectificare, electroeroziune si dizolvare electrochimica.

Prin metode chimice se obtine o pulbere cu marimea granulelor de 1..3 μm de carbura de wolfram. Tot prin metode chimice se obtine si al doilea component de baza, cobaltul. Componentii, carbura de wolfram si liantul metalic (cobaltul sau, uneori, nichelul) se omogenizeaza. In pulberea astfel obtinuta se adauga un liant (parafina) pentru a-i conferi o oarecare consistenta la operatiile dinainte de operatia de sinterizare, apoi se preseaza in matrite de forma pieselor ce trebuiesc obtinute. Comprimatul obtinut se presinterizeaza la 800-1000°C. In aceasta faza parafina este eliminata, particulele au inceput sa se sudeze, insa duritatea materialului este mult mai mica, decat duritatea finala, placutele putand fi prelucrate prin aschiere (au consistenta unei crete). Urmeaza etapa finala de sinterizare definitiva care se produce la 1320...1500°C. Dupa operatia de sinterizare placutele au duritate si rezistenta la compresiune foarte mare, ele nemaiputand fi prelucrate decat prin rectificare, lepuire sau prin metode neconventionale.

La unele sortimente de placute, pe langa carbura de wolfram se adauga si alte carburi: carbura de titan (TiC), carbura de tantal (TaC) sau carbura de niobiu (NbC). De asemenea, au aparut sortimente, noi la care carbura metalica sinterizata de baza, este acoperita superficial cu un strat foarte subtire (5...7 μm) dintr-un material cu duritate foarte ridicata.

Ca elemente de acoperire se utilizeaza urmatoarele materiale: carbura de titan, nitrura de titan sau carbonitrura de titan. Exista si placute cu strat multiplu de acoperire, la care primul strat este format din carbura de titan, al doilea din carbonitrura de titan, al treilea din nitrura de titan, iar al patrulea din oxid de aluminiu. Grosimea totala a acestor patru straturi nu depaseste 6 μm ; in unele cazuri numarul straturilor este > 4, iar grosimea totala > 6 μm .

Proprietatile fizico-mecanice ale carburilor metalice sinterizate (CMS), 0, sunt: duritatea, densitatea, plasticitatea, tenacitatea. Duritatea este proprietatea de baza a carburilor metalice, fapt care a impus folosirea lor la prelucrarea metalelor si este determinata de componentii si anume: cu cat continutul de carburi este mai mare, cu atat duritatea este mai ridicata, mergand pana la 90-92 HRA. Simultan cu cresterea duritatii, creste si rezistenta la uzura, insa scade tenacitatea - carburile metalice fiind fragile - adica au rezistenta redusa la socuri si vibratii. Fiind in functie de tenacitate, rezistenta la incovoiere, proprietate de care trebuie sa se tina seama la fabricarea sculelor, este mica.

Pornind de la aceste aspect bine cunoscute se apreciaza ca metoda pulverizarii termice devine cea mai performanta alternativa, iar beneficiul adus in comportarea in exploatare a otelurilor este imens.

Cercetarile actuale demonstreaza ca procedeele chimice pentru sinteza materialelor avansate sunt mai promitatoare decat multe metode conventionale cum

ar fi deformarea plastica, forjarea sau chiar metalurgia pulberilor. Formarea prin pulverizare cu plasma este o metoda care confera o consolidare rapida si poseda o buna aptitudine de procesare prin sinteza chimica, fiind utilizat si pentru sinteza materialelor avansate multifazice.

Formarea si acoperirea prin pulverizare termica cu plasma a fost folosita timp de multi ani si a demonstrat ca este o metoda practica si economica pentru realizarea aliajelor intermetalice dificil de obtinut, ceramice si materiale compozite. Utilizarea pulverizarii cu plasma in incinte cu atmosfera controlata la inceputul anilor '70 a dat posibilitatea pentru trecerii de la o tehnologie de acoperire prin pulverizare termica la una de formare de noi materiale prin pulverizare termica.

Recent pulverizarea cu plasma in atmosfera controlata, modificata pentru plasma reactiva, a fost dezvoltata pentru a putea combina fenomenele de disociere controlata cu cele de reactii chimice produse in jetul de plasma in scopul crearii unor materiale noi (in-situ) sau producerea de faze noi in materialele depozitate.

Prin aceasta imbunatatire, formarea prin pulverizare cu plasma reactiva apare ca o metoda viabila pentru producerea universala de materiale avansate.

Procedeul este o modificare a pulverizarii conventionale cu plasma in sensul ca se adauga elemente reactive care reactioneaza cu particula topita (materialul de adaos). Elementele reactive pot fi lichide, gaze sau amestecuri de reactanti solizi injectati in jetul de plasma, care in contact cu jetul de plasma avand o temperatura ridicata, se descompun sau disociaza pentru a forma reactivi puternici in stare ionizata. Acesti reactivi se pot apoi combina cu materialul de adaos incalzit si topit din jetul plasma formand compusi noi.

Procesul are mai multe aspecte importante (elemente cheie):

- sursa termica (generatorul de plasma);
- un dispozitiv pentru injectarea reactantilor;
- zona de productie a reactiilor si de nucleare a componentelor, fie pe particule fie pe suprafata depusa;
- un jet de gaz pentru a transporta reactantii incalziti si produsele noi (de reactie) spre suprafetele de acoperit.

Reactiile chimice depind de tipul gazului plasmagen respectiv de tipul reactivilor injectati (ex. CH_4 care descompune intr-o forma elementara sau ionica: CH_3^- , CH_4^- sau chiar in carbon atomic. Acestea pot reactiona cu picatura topita (materialul de adaos) producandu-se carburi. (ex. TiC sau WC) sau, in conditii speciale, diamant sau filme cu aspect de diamant.

TRANSFORMARI DE FAZA ALE STARII SOLIDE

9.1. CARACTERIZARE GENERALA

Transformările de faza ale stării solide pot fi studiate cu ajutorul diagramelor de echilibru (variația solubilității stării solide cu temperatura și recristalizările fazice) sau se pot produce în afara acestora. Ele pot fi activate din punct de vedere termodinamic pe cale *termica*, mecanismul de bază fiind difuzia, sau *atermica* prin apariția fenomenului de subracire sau supraîncalzire; forțele motrice sunt de fiecare dată egale cu diferența dintre energiile libere ale fazei mamă care se transformă (matrice) și ale fazelor care apar (germeni).

$$\Delta F = F_g - F_m$$

Intrucât uneori aceste transformări se produc cu variație de volum, în relația de mai sus intervine o energie ΔU_e cheltuită pentru deformarea elastică a rețelei matricei, faza nouă putând fi astfel acomodată.

$$\Delta F = F_g - F_m - \Delta U_e$$

Această energie elastică depinde de aspectul particulei de faza nouă, fiind maximă pentru particulele sferice și minimă pentru cele care au forma de disc, ca în figura 9.1.

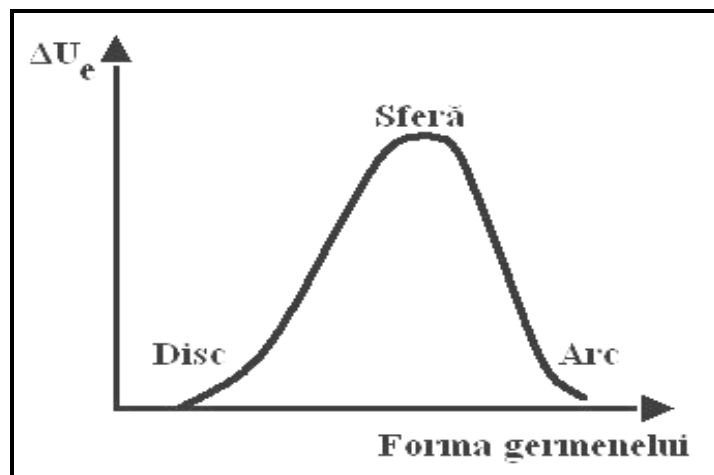


Fig.9.1. Variația energiei de deformare cu forma cu forma germenului

Din punct de vedere al mecanismului, transformările în stare solidă sunt caracterizate prin modul de deplasare al atomilor la trecerea de la faza mamă la cea finală. Dependența sau nu a proporției de faza transformată de temperatura de

transformare si de timp, respectiv vitezele de incalzire si racire, reprezinta elemente ale cineticii transformarii in stare solida. Transformarile in stare solida pot fi studiate si din punct de vedere al morfologiei, respectiv al succesiunii fazelor si constituentilor in timpul trecerii sistemului de la faza initiala la cea finala.

In timpul transformarilor in stare solida au loc modificari de la valoarea medie a compozitiei si energiei, denumite fluctuatii, ce pot fi omofazice cand se produc transformari esentiale in volume mari sau eterofazice cand de regula se produc rearanjari drastice de atomi, localizate in volume mici. Transformarile de faza produse cu fluctuatii omofazice se numesc omogene, iar cele produse de fluctuatii eterofazice, eterogene. Suprafetele de separare faza initiala / faza finala sunt de trei tipuri :

a) *coerente* - trecerea de la germene la matrice se face printr-un plan comun ca in figura 9.2 a; distanta interatomica specifica fiecarei faze o sa fie diferita de unde si deformarea retelei, dar fazele unite prin astfel de interfete respecta anumite relatii cristalografice, denumite relatii de epitaxie.

b) *semicoerente* - trecerea de la o faza la alta se face prin zone de coerenta separate de dislocatii ca in figura 9.2 b;

c) *incoerente* - trecerea de la o faza la alta se face prin zone in care atomii sunt distribuiti intermediar pozitiiilor pe care le-ar fi avut daca ar fi apartinut pe rand matricei si germenului.

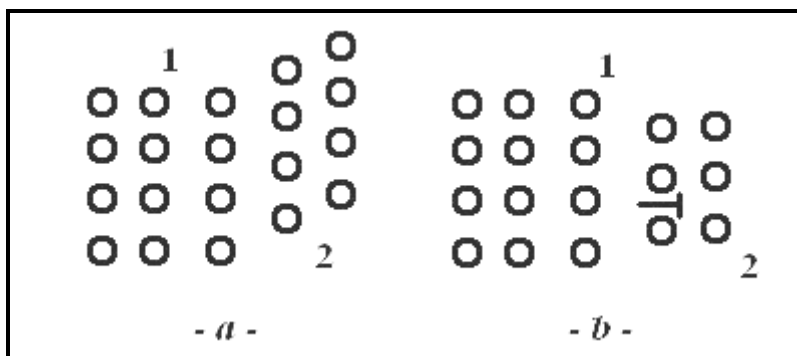


Fig. 9.2 Interfete matrice / germene: a) coerente; b) semicoerente
1- matrice; 2- germene

9.2. TRANSFORMARI OMOGENE

Au loc simultan in tot volumul, fara procese de germinare si crestere ele putand fi transformari ordine dezordine, reactii de precipitare de tip spinoidal, etc.

9.2.1 Transformarea ordine-dezordine

In multe solutii solide in reseaua solventului, atomii de dizolvat ocupa pozitii bine definite formand solutii solide ordonate sau supraretele (faze Kurnacov). Supraretelele se obtin la temperaturi relativ joase, la temperaturi inalte fiind solutii

solide dezordonate. Se spune ca aranjamentul ordonat obisnuit al unei solutii solide de tip CVC este acela in care atomii vecini ai unui atom B sunt in atomi A si reciproc. Acest aranjament se obtine cand interactia dominanta dintre atomi este o atractie intre atomii A si B. O solutie solida este complet ordonata la 0 K. Temperatura notata T_{CK} care separa domeniul de stabilitate al solutiilor solide ordonate de cel al solutiilor solide dezordonate se numeste temperatura Curie Kurnacov.

Structura ordonata se obtine la temperaturi relativ joase, la racirea aliajelor cu viteza mare. Incalzind o solutie solida ordonata la temperatura superioara lui T_{CK} , datorita agitatiei termice se distruge ordinea de distributie a atomilor, rezultand solutie solida dezordonata. Trecerea la incalzire de la starea ordonata la cea dezordonata sau la racire de la starea dezordonata la cea ordonata se numeste transformare ordine-dezordine. Ordinea in distributia atomilor pentru care caracteristica suprafetelor se intinde pe distante foarte mari motiv pentru care se numeste ordine de lunga distanta. Fenomenul de ordine-dezordine se exprima prin gradul de ordine de ordonare care are pentru o transformare de ordinul doi o evolutie grafica redată in figura 9.3.

Gradul de ordonare poate fi investigat cu ajutorul difractiei cu raze X. O masura a ordinii la distanta este parametrul ordinii la distanta ce poate fi calculat pentru cazuri reale dupa cum urmeaza: pentru un aliaj AB cu o structura CVC daca se considera ca este alcatuita din doua retele simple a si b intrepatrune, vecinii cei mai apropiati ai unui atom de pe o retea situandu-se pe cealalta retea, acest parametru P se defineste astfel incat numarul atomilor A pe o retea elementara sa fie:

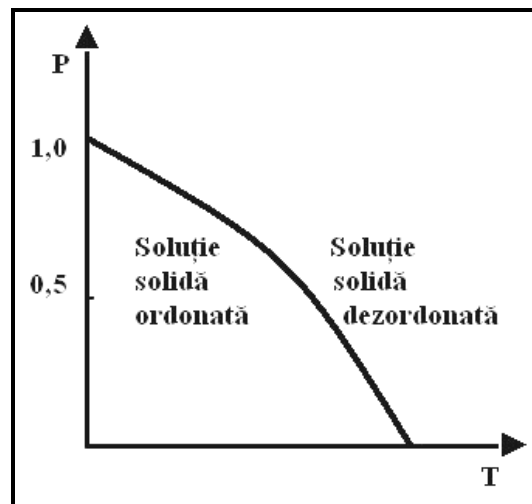


Fig. 9.3. Gradul de ordonare functie de temperatura pentru transformarea de ordinul doi

$\frac{1}{2} (1 - P) N$ (unde N se considera numarul de atomi A si identici B) si:

$\frac{1}{2} (1 + P) N$, pe cealalta retea.

Daca $P = \pm 1$, ordinea este perfecta fiecare celula continand numai un singur tip de atomi, iar daca $P = 0$ fiecare retea contine un numar egal de atomi A si B si nu mai exista ordonare. Considerand energiile de legatura a perechilor vecine, energia de legatura totala a sistemului va fi :

$$E = N_{AA}U_{AA} + N_{BB}U_{BB} + N_{AB}U_{AB}$$

unde N_{ij} este numarul de legaturi, iar U_{ij} energia unei legaturi ij .

Probabilitatea ca un atom A de pe rețeaua a să aibă o legătură AA este egală cu probabilitatea ca un atom A să ocupe un nod particular de pe rețeaua b, al celui mai apropiat vecin, înmulțită cu numărul vecinilor celor mai apropiați care pentru CVC este 8. Pentru numărul atomilor A de pe a și b avem:

$$N_{AA} = 8 \left[\frac{1}{2} (1+P)N \right] \left[\frac{1}{2} (1-P) \right] = 2 (1-P^2) N$$

Dacă se scriu și relațiile de calcul pentru atomii de B și respectiv A și B de pe rețelele a și b vom obține expresia energiei :

$$E = E_o + 2 NP^2 U$$

unde: $E_o = 2 N (U_{AA} + U_{BB} + 2 U_{AB})$ și $U = 2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB}$.

Ordinea la echilibru este determinată de condiția ca energia liberă $F + E - TS$ să fie minimă în raport cu parametrul de ordine P. La temperatura de tranziție $P=0$.

9.3. TRANSFORMARI ETEROGENE

Se produc prin germinare și creștere, după modul de creștere al germenilor transformările eterogene clasificându-se în transformări cu difuzie, fără difuzie și intermediare.

Transformările cu difuzie se realizează la grade mici de subracire când mobilitatea atomilor este mare (are loc difuzia), iar forța motrice necesară transformării este mică. Germenii ating dimensiunea critică prin activare termică, iar creșterea lor se face prin deplasarea interfetelor germene/matrice incoerente. Din această categorie de transformări fac parte transformarea eutectoidă, transformarea eutectoidă inversă, transformarea peritectoidă, unele descompuneri de soluții solide suprasaturate și chiar o parte din transformările ordine dezordine ce se produc eterogen.

Transformările fără difuzie denumite prin forfecare se produc la grade mari de subracire, când mobilitatea atomilor este aproape nulă. Germenii sunt activați pe cale atermică prin subracire, creșterea lor producându-se prin deplasări ale unor grupuri de atomi pe distanțe mai mici decât o distanță interatomică, în alte poziții, dar cu păstrarea aceluiași vecin. Se mai numesc și transformări militare. Interfetele germene/matrice sunt coerente. Constituenții rezultati se numesc martensite și se găsesc atât în aliajele feroase cât și în cele neferoase și chiar în unele metale ce prezintă transformări alotropice. Viteza transformării este foarte mare și independentă de temperatură.

Transformările intermediare sau mixte se produc la grade de subracire intermediare mai mari decât cele necesare transformărilor cu difuzie. Din această categorie de transformări fac parte transformările bainitice și cele masive.

9.3.1 TRANSFORMAREA EUTECTOIDA (Transformarea perlitica)

Transformarea eutectoida se produce in toate aliajele ce prezinta reactie eutectoida, la grade mici de subracire cu putin inferioare temperaturii de reactie. Se produce prin germinare si crestere, forta motrice a transformarii constituind-o diferenta de energie libera intre faza finala si cea initiala, ca in figura 9.4.

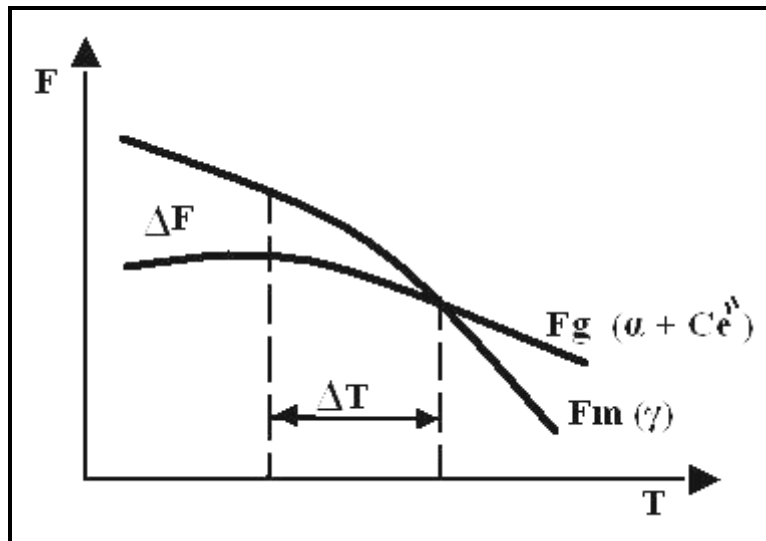


Fig. 9.4 Variatia energiei libere la transformarea eutectoida.

Formarea germenilor este consecinta unor fluctuatii de energie (compozitie) procesul de formare nefiind un proces cu difuzie nici in cazul cand compozitia germenilor de faza noua difera de concentratia matricei, factorul favorizant fiind existenta subracirii. Transformarea este discontinua, celulara: indiferent de compozitia aliajului se produce numai atunci cand acesta a atins compozitia eutectoidului, deci poate fi eventual precedata de precipitarea fazelor proeutectoida.

Amestecul fazic rezultat are caracter lamelar, distanta interlamelara depinzand de gradul de subracire dupa relatia:

$$\lambda = 1/\Delta T,$$

in care: λ este distanta interlamelara si ΔT este gradul de subracire.

Intrucat toate caracteristicile intalnite la transformarea eutectoida din oteluri se regasesc si in cazul altor aliaje, se studiaza transformarea pentru oteluri denumita transformare perlitica ($A_s - P$). Transformarea perlitica consta din separarea simultana a feritei si cementitei din austenita la temperaturi mai mici de 727°C pentru a se asigura subracirea necesara. Transformarea se produce la racire continua, dar si la racire cu mentinere izoterma, parcurgandu-se trei etape :

- a. Transformarea alotropica a Fe_γ - Fe_α ,
- b. Autodifuzia Fe si recrystalizarea feritei la $T > 450^\circ C$,
- c. Difuzia C la $T > 200^\circ C$.

Descompunerea austenitei la existenta unei subraciri se produce din cauza difuziei C, cu variatie de volum specific, ceea ce produce aparitia unor tensiuni de comprimare in solutiile solide care se ecruseaza. Pentru eliminarea acestui ecrusaj trebuie sa se produca in permanenta recrystalizarea si deci pragul de temperatura pana la care se poate merge este de $450^\circ C$ temperatura de recrystalizare a feritei (fenomenul se produce prin autodifuzia atomilor de Fe).

Mecanismul in sine al transformarii perlitice se produce intre Ar_1 si $450^\circ C$; cu cat temperatura de descompunere a austenitei dupa mecanismul perlitic este mai scazuta distantele parcurse prin difuzie de atomii de C vor fi mai mici si perlita rezultata va fi mai fina, ceea ce va duce la o crestere de duritate. Aceste perlitice de diverse grade de finete structurale si nuante diferite de duritate, se vor numi si nota dupa cum urmeaza: perlita grosiera P_g , perlita fina sorbitica P_f , perlita sorbitica P_s si perlita troostitica (troostita) T. Germenele de perlita apare datorita fluctuatiilor de compozitie chimica a C in austenita (prin urmare va fi de cementita care este mai bogata in C).

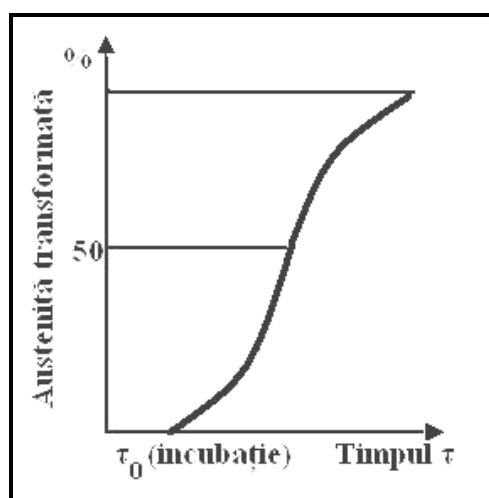


Fig. 9.5 Curba cinetica de transformarea austenitei in perlita.

Cresterea se poate face numai daca din volumele vecine de solutie solida vine un aport de C, ceea ce provoaca saracirea acestor zone care se vor transforma in ferita. Intrucat aceasta faza solida dizolva foarte putin C, acesta va fi impins spre suprafata de separare γ/α unde apare o noua lamela de cementita, aparand de fapt un nodul perlitic si ulterior o colonie perlitica. Formarea lor se produce la suprafata de separare a grauntilor. Viteza de transformare este dependenta de timp si daca initial procentul de faza transformat (austenita subracita) este mic, viteza transformarii creste la 50 % faza transformata ca in figura 9.5.

9.3.1.1 Transformarea austenitei subracite la racire continua

Transformarea perlitica se produce intr-o austenita subracita si instabila, depinzand de viteza de racire prin intermediul gradului de subracire ca in figura 9.6.

Cresterea vitezei de racire provoaca deplasarea punctului Ar_1 in pozitii din ce in ce mai joase Ar_1' depinzand de gradul de subracire ΔT .

Pe masura ce viteza creste, finetea perlitei devine din ce in mai avansata, obtinandu-se, la un moment dat, *troostita*. La viteze mari v_4 , numai o parte din austenita se transforma in troostita, restul subracindu-se pana la circa 200°C cand difuzia C nu mai este posibila, urmand ca transformarea sa se produca prin *mecanismul martensitic*. Punctul A_r' va ajunge in pozitia A_r'' marcand inceputul transformarii martensitice, motiv pentru care se va simboliza M_s .

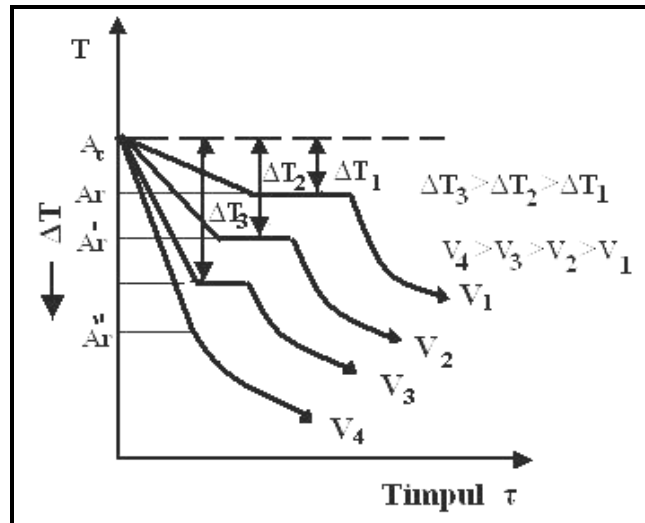


Fig. 9.6 Curbe de racire a austenitei subracite cu viteze diferite pentru un otel eutectoid.

Redand deplasarea pozitiei temperaturii de transformare a austenitei in functie de gradul de subracire, intr-o diagrama, se obtin aspectele din figura 9.7.

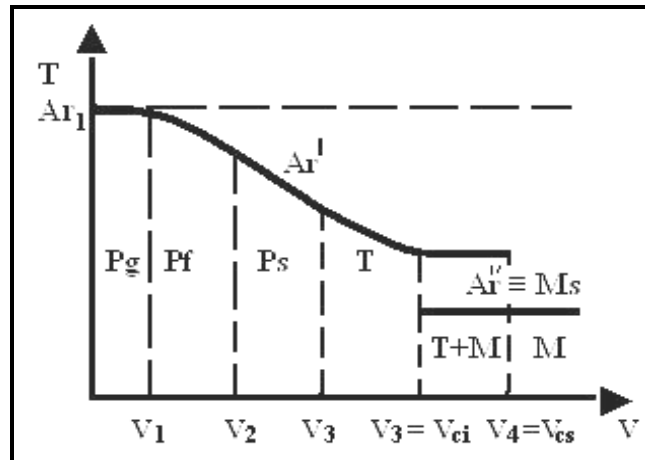


Fig. 9.7 Variatia temperaturii de transformare cu viteza pentru un otel eutectoid.

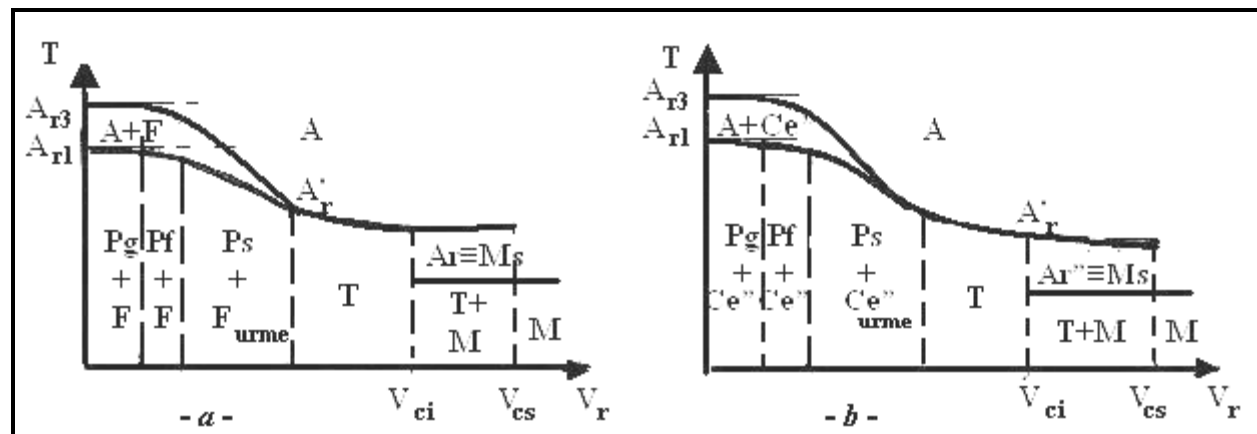


Fig. 9.8 Variatia temperaturii de transformare a austenitei subracite:
a) otel hipoeutectoid; b) otel hipereutectoid.

Viteza de racire de la care incepe transformarea martensitica este denumita *viteza critica inferioara* (v_{ci}), iar viteza la care nu se mai produce transformarea perlitica, *viteza critica superioara* (v_{cs}), sau simplu viteza de calire v_c . Transformarea austenitei subracite in perlita se produce la temperatura constanta numai daca decurge in conditii de echilibru, deci la viteze mici de racire. La viteze mari, ea se produce intr-un interval de temperatura.

9.3.1.2. Transformarea austenitei subracite la racire cu mentinere izoterma

Procesul de descompunere al austenitei in perlita in functie de timp, este reprezentat prin intermediul curbelor cinetice (pentru fiecare temperatura de racire luata in considerare si cuprinsa in intervalul acceptat) ca in figura 9.9, iar pentru ca

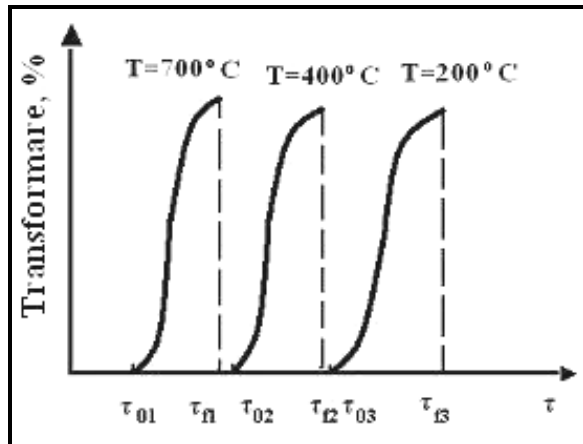


Fig. 9.9 Curbe sigmoidale de transformare in timp a austenitei subracite.

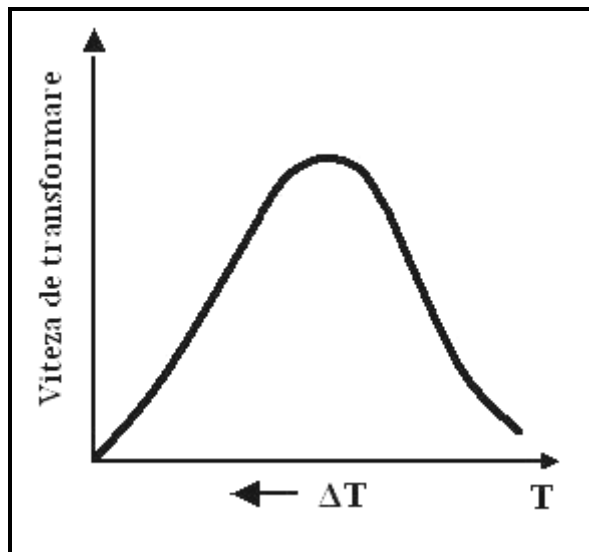


Fig. 9.10 Variatia vitezei de transformare cu temperatura.

transformarea se supune legilor generale ale solidificarii, viteza de transformare va evolua dupa o curba cu maxim pe masura ce gradul de subracire creste, similar vitezei de solidificare, ca in figura 9.10.

Luand in considerare aceste evolutii se pot trasa curbele de transformare izoterma a austenitei subracite, prin transpunerea punctelor de inceput si de sfarsit al transformarii (din curbele sigmoidale) in coordonate temperatura-timp si unirea celor avand aceeasi semnificatie. Punctele de inceput al transformarii austenitei subracite la diverse temperaturi vor forma o curba sub forma literei "C" reprezentand curba de inceput a transformarii A/P.

Punctele de sfarsit de transformare vor forma o curba similara la alti timpi si denumita curba de sfarsit al transformarii. Intre cele doua curbe, vor coexista austenita subracita si produsii de descompunere, functie de viteza de racire, ca in figura 9.11. Curbele sunt cunoscute sub denumirea de diagrame "TTT" (*temperatura/timp/ transformare*)

Deasupra lui A_1 , austenita este stabilă, iar sub A_1 este subracită și instabilă. Măsură metastabilității este dată de segmentul marginit de axa ordonatelor și curba de început de transformare, cel mai mic segment situându-se în jurul temperaturii de 500...550°C când perioada de incubare este cea mai mică.

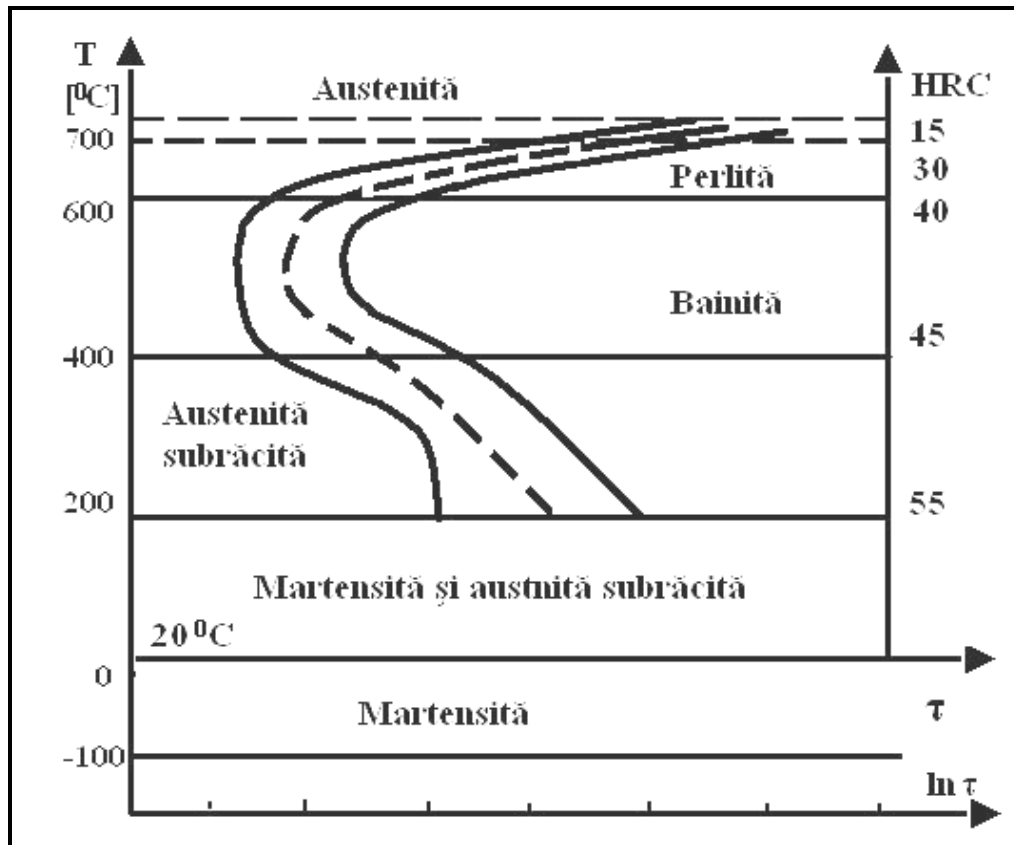


Fig. 9.11 Curba de transformare TTT pentru un oțel eutectoid.

Abscisa se reprezintă în coordonate logaritmice pentru comoditate, întrucât viteza de transformare diferă foarte mult la inflexiunea curbei. Diagramele *TTT* servesc la studiul dependenței de temperatură a stabilității austenitei subracite și a modului cum aceasta se transformă la diferite temperaturi, ca și structurile rezultate. Aspectele complete ale curbelor TTT pentru grupe de oțeluri sunt prezentate în figura 9.12.

Deoarece tratamentele termice se produc în mod curent la răcire continuă se utilizează diagrame *TTT* la determinarea structurilor rezultate la răcirea cu diverse viteze.

Poziția curbelor TTT depinde de gradul de omogenitate al austenitei, de mărimea graunților acesteia, dar și de compoziția chimică.

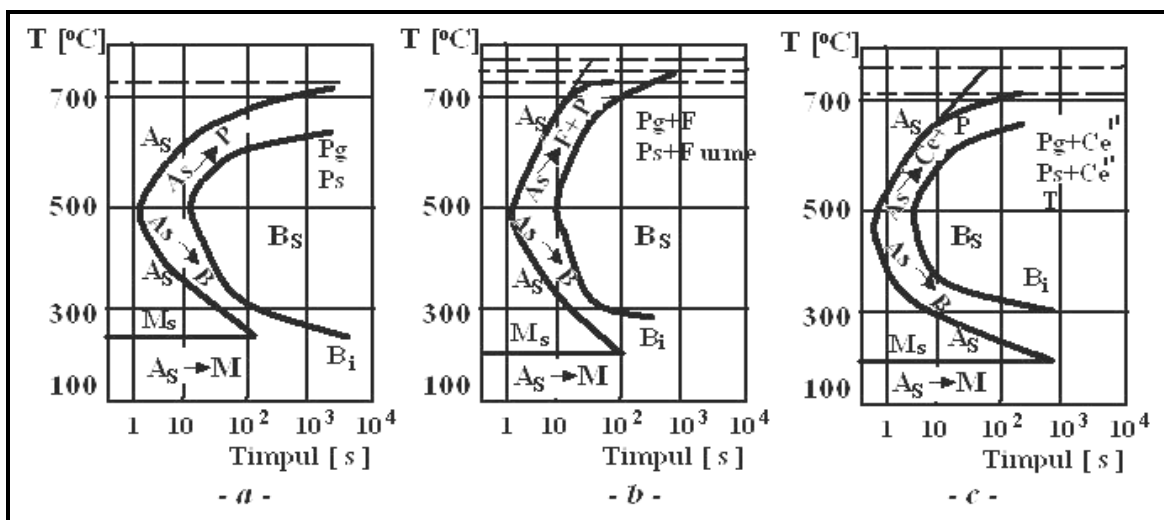


Fig. 9.12 Diagrame TTT pentru oțeluri: *a*-otel eutectoid; *b*-otel hipoeutectoid; *c*-otel hipereutectoid.

9.3.2 TRANSFORMAREA MARTENSITICA

9.3.2.1 Mecanismul transformării martensitice

Transformarea martensitica este o transformare eterogena fara difuzie, care se produce prin germinare si crestere. Are loc atat in metale care prezinta transformari polimorfe, cat si in aliaje care au la temperatura ridicata structura monofazica, iar la temperatura camerei structura bifazica. Forta motrice a transformarii martensitice consta in diferenta dintre energiile libere ale fazei matrice si fazei germene produsa de gradele mari de subracire, ca in figura 9.13.

Din punct de vedere al mecanismului, in esenta, transformarea martensitica se produce prin deplasarea cooperativa a atomilor ceea ce conduce la schimbarea relatiilor cristalografice, fara ca difuzia sa se produca. Energia de activare a mecanismului cresterii noii faze este minima in presupunerea ca deplasarea trebuie sa se produca de o maniera asemanatoare alunecarii sau maclarii. Se poate chiar privi maclarea ca fiind un caz particular al transformarii martensitice in stadiul sau initial, cand faza aparuta este identica cu cea veche.

Volumul transformat, va suferi inevitabil prin schimbarea formei si structurii un proces de acomodare prin deformarea matricei si a germenului. Se poate considera ca transformarea va fi reglata in parte de modul de alunecare al matricei si eventual al fazei noi. Intrucat deformatia necesita o energie elastica considerabila in cristal, transformarea nu poate avea loc prin simpla racire rapida decat daca energia chimica eliberata prin schimbarea fazei este suficient de mare. In acest caz, temperaturile unde forta motrice de natura chimica nu este suficienta se poate furniza energie suplimentara aplicand tensiuni externe (deformarea plastica a materialului).

Transformarea produsa in acest caz este concomitenta cu procesul de deformare plastica, produsul structural obtinut este *martensita de deformare* M_d . Propagarea alunecarii in matrice este generata de existenta unor defecte de impachetare.

Intervalul de temperaturi $M_s - M_f$ in care se produce transformarea martensitica este dependent de compozitia aliajului. Produsul structural al transformarii martensitice este solutie solida suprasaturata in element de aliere, de obicei in afara echilibrului termodinamic, dar poate fi chiar un constituent de echilibru (in cazul metalelor). Sunt cunoscute din punct de vedere morfologic doua tipuri de martensite:

1. martensita cubica cu volum centrat, dar cu un raport supraunitar al parametrilor de retea, deci o prisma tetragonala; martensita este notata cu α ;
2. martensita hexagonal compacta, notata cu ϵ .

Matricea, de obicei cub cu fete centrate, denumita generic austenita, are un sistem de alunecare corespunzator propagarii dislocatiilor, planele $\{111\}$ si directiile $\langle 110 \rangle$ sau prin substituire directiile $\langle 112 \rangle$.

Martensita se formeaza in plachete paralele cu planul (111) al austenitei ca in figura 9.14.

Axa principala a lamelelor de martensita este dirijata in una dintre cele 3 directii $\langle 100 \rangle$ ale planului (111) . Planul de crestere este vecin cu planul (112) care este perpendicular pe planul (111) ce contine directia $\langle 100 \rangle$ a axei principale a lamelei. Intre principalele axe si plane ale matricei si germenului exista relatii de epitaxie :

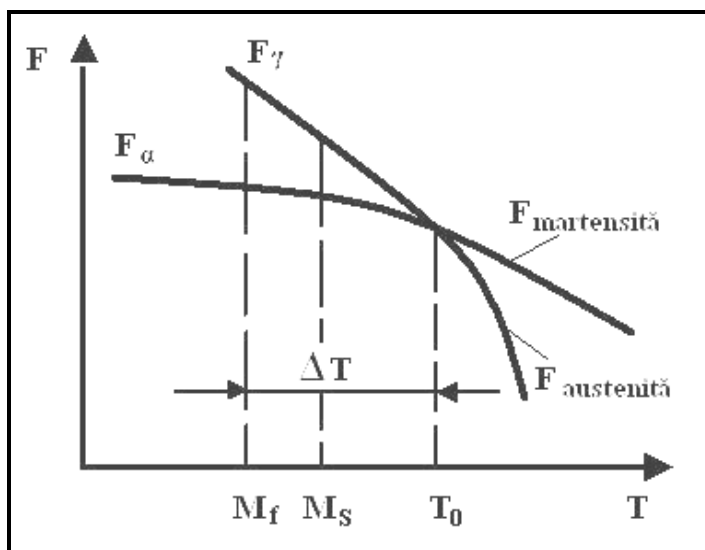


Fig. 9.13 Variatia energiei libere a fazelor participante:
 T_0 - temperatura la echilibru matrice/germene;
 M_s, M_f - temperaturile la care se initiaza si se sfarseste transformarea.

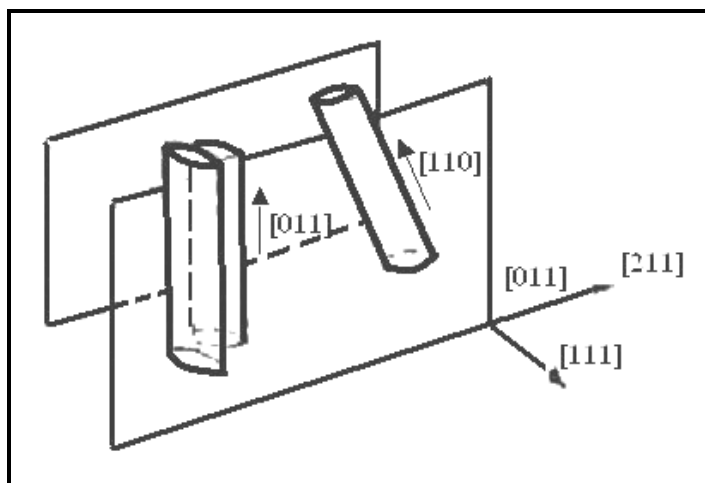


Fig. 9.14 Mecanismul cristalografic de transformare martensitica.

$$(111)_\gamma // (101)_\alpha(0001)_\epsilon$$

$$[110]_\gamma // [111]_\alpha[1210]_\epsilon.$$

Martensitele in acest caz vor avea caracter plachetar. Doua lamele de faza noua paralele si adiacente vor avea orientare relativa ce corespunde macelilor din CFC. Structura cristalografica a martensitelor variaza in functie de compozitia aliajului.

9.3.2.2 Transformarea martensitica in oteluri

In oteluri martensita este o faza in afara echilibrului si reprezinta o solutie solida suprasaturata de carbon in Fe_α .

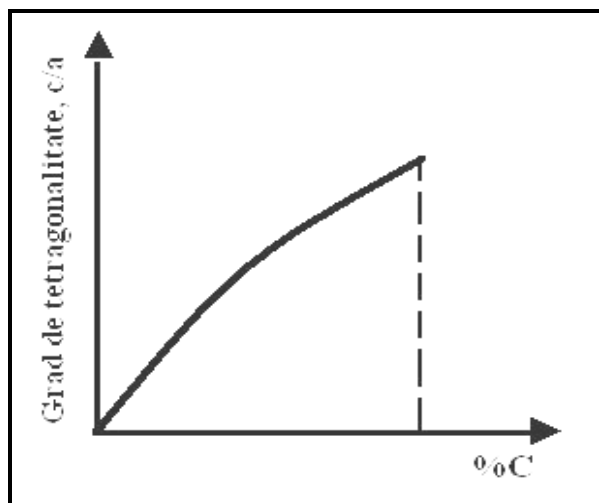


Fig. 9.15 Variatia gradului de tetragonalitate c/a cu continutul in carbon.

Transformarea martensitica se produce la grade mari de subracire 400-500°C, fara difuzia elementelor de interstitie si fara autodifuzia atomilor de Fe. Ea se realizeaza fara modificarea compozitiei chimice a otelului, ceea ce determina o variatie liniara a gradului de tetragonalitate al retelei martensitei ca in figura 9.15.

Transformarea se produce daca viteza de racire este suficient de mare pentru a evita cotul perlitic, astfel incat sa se evite formarea fazelor de echilibru, adica la viteza minima v_{ci} martensita denumindu-se martensita de calire.

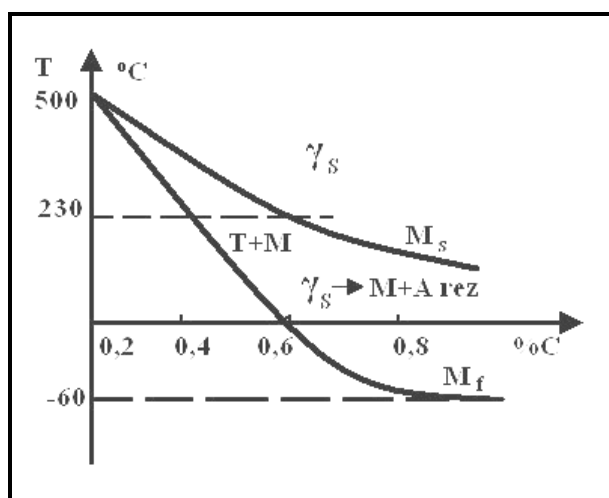


Fig. 9.16 Variatia temperaturilor M_s si M_f cu continutul in C.

In oteluri transformarea se produce ireversibil. Cei doi parametri M_s si M_f depind de continutul in carbon; la 0,6 % C temperatura M_f se transfera sub 0°C, ca in figura 9.16.

Peste 0,6 % C ramane in otel o proportie insemnata de austenita subracita si instabila netransformat, denumita austenita reziduala A_{rez} ,

care contine o cantitate apreciabila de dislocatii si defecte de impachetare, de unde

si metastabilitatea acesteia; in timp aceasta se poate transforma, producand variatii dimensionale.

Transformarea martensitica in oțeluri, este insotita de o crestere de volum specific de ~6%. Martensita din oțeluri prezinta duritate mare si de asemenea fragilitate, proprietati dependente de continutul in carbon ca in figura 9.17.

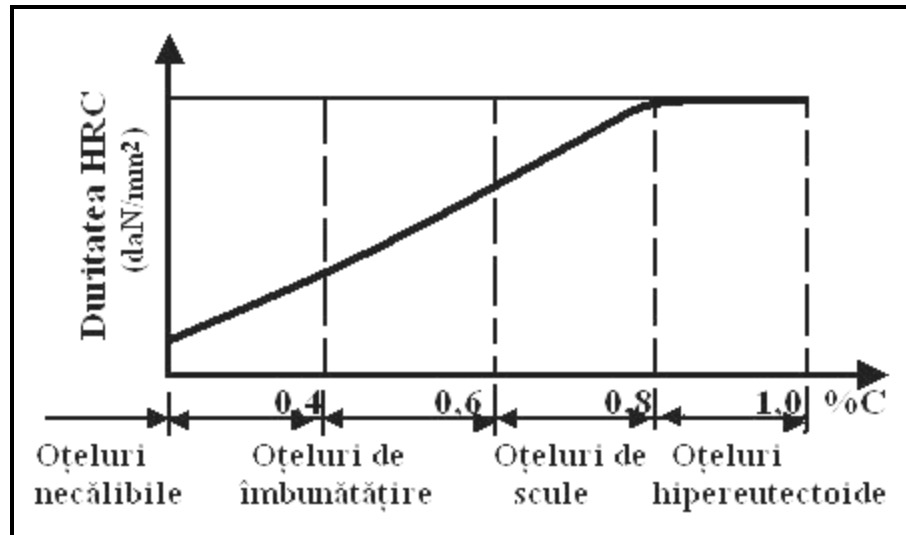


Fig. 9.17 Variatia duritatii martensitei cu continutul in carbon.

Nerealizandu-se prin difuzie, transformarea martensitica in oțeluri este independenta de timp, dar se realizeaza intr-un interval de temperaturi $M_s \dots M_f$. Fiecarei temperaturi ii corespunde o anumita proportie fixa de martensita formata. Din punct de vedere morfologic in oțeluri martensita se prezinta sub mai multe aspecte morfologice in functie de continutul in elemente de aliere:

1. “in sipci” la oțelurile cu continut $< 0,6\%C$, cu tetragonalitate mica si densitate mare de dislocatii;
2. “in plachete” (tipul clasic de martensita) in oțeluri cu continut $> 0,6\%C$, cu densitate mare de macles;
3. “in foi” la oțelurile inoxidabile, asociata martensitei clasice ca aspect, ea este de tip ϵ

Este un constituent structural greu de evidentiat la atacuri metalografice slabe, motiv pentru care aceste martensite se mai numesc si martensite albe si, de asemenea, pentru ca operatia tehnologica prin care se obtine se numeste calire, se numesc si martensite de calire.

9.4 COMPORTAREA MATERIALELOR LA TRATAMENTE TERMICE

În condițiile de desfășurare a transformărilor de fază în stare solidă, se pot face intervenții ceea ce permite influențarea proprietăților materialelor prin tratamente termice. Comportarea materialelor în procesele care se desfășoară în timpul tratamentelor termice este definită de caracteristicile acestora exprimate valoric prin parametri termodinamici și cinetici. Caracteristicile cinetice exprimă dependența vitezei de transformare cu temperatura la care se produce aceasta și de timpul care a trecut de la atingerea acestei temperaturi. Determinarea caracteristicilor cinetice constă în stabilirea variației în timp a proporției de fază transformată în timpul încălzirii și/sau răcirii. Pentru a caracteriza condițiile de încălzire și răcire (temperatura, viteză și durată) se folosește în mod convențional un ciclu grafic al tratamentului termic, incluzând operațiile cele mai importante.

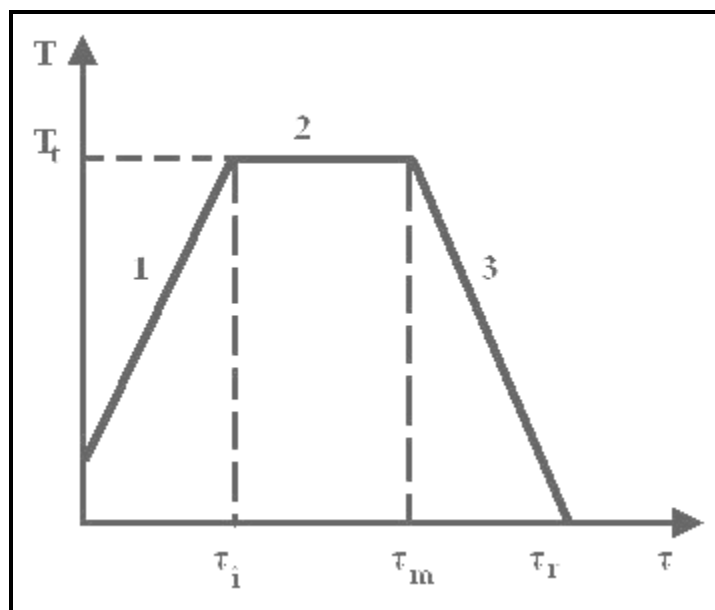


Fig. 9. 18 Ciclu de tratament termic:
1 – încălzire; 2 – menținere; 3 – răcire.

Reprezentat în coordonate $T - \tau$, ciclul de tratament din figura 9.17 da posibilitatea stabilirii parametrilor termici-temporali după cum urmează :

1 - încălzire de la temperatura mediului ambiant sau de la o temperatură a produsului T_o , ce presupune stabilirea timpului de încălzire τ_i și a vitezei de încălzire

$$V_i = (T_t - T_o) / \tau_i ; \quad (9.10)$$

2 - menținerea la temperatura de tratament pentru omogenizarea în volum a temperaturii și pentru desfășurarea transformărilor în stare solidă, ce presupune stabilirea timpului de menținere τ_m ;

3 - racirea de la temperatura de tratament in conditii diferite de mediu dupa tipul de tratament aplicat si executata pana la temperatura ambianta sau alta temperatura finala, ce presupune stabilirea timpului de racire τ_r si a vitezei de racire

$$Vr = (T_t - T_f) / \tau_r \quad (9.11)$$

Bazele tratamentelor termice aplicabile materialelor metalice il constituie desfasurarea alaturi de transformarile de faza in stare solida si altor procese cum sunt:

- procese de transfer de energie termica concomitent uneori cu procese de transfer de energie mecanica, electromagnetica, termosonic etc.
- procese de transfer de masa in timpul incalzirii si racirii in medii ce interactioneaza chimic;
- procese de formare a tensiunilor interne ca urmare a nesimultaneitatii variatiilor de volum specific si a transformarilor structurale de terminate de neuniformitatea temperaturilor si vitezelor de incalzire. Uneori aceste procese se produc concomitent cu procese de deformare plastica sau elastica sub actiunea unor forte mecanice exterioare.

9.4.1 CLASIFICAREA TRATAMENTELOR TERMICE

Criteriul cel mai convenabil de clasificare al tratamentelor termice este variatia cu temperatura a sistemului (produsului metalic) in starea in care se afla inaintea aplicarii tratamentului termic si in starea in care este adus prin aplicarea acestuia. Considerand produsul metalic ca un sistem alcatuit din una sau mai multe faze solide, sub forma de cristale, individualizate prin compozitie chimica, geometria retelei, tipul, densitatea si distributia defectelor structurale si gradul de coerenta sau energia superficiala a interfetelor, starea sa termodinamica este determinata prin valoarea marimii, potential termodinamic:

$$\mu = U - TS + pdV, \quad (9.12)$$

unde: μ este potentialul termodinamic, U energia interna, T temperatura, S entropia, p este presiunea, iar dV este variatia de volum.

Datorita variatiei neglijabile a volumului in timpul transformarilor structurale in stare solida, modificarile energetice care insotesc aceste transformari sunt exprimate cantitativ prin valoarea variatiei energiei libere F a sistemului sau a potentialului termodinamic izobar:

$$F = U - TS. \quad (9.13)$$

Diferentiind expresia de mai sus se obtine :

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (9.14)$$

Pentru procese reversibile, avem $TdS + dU = pdV$, iar pentru $V = \text{ct.}$ si $dV = 0$ si deci $TdS = dU$.

$$dF = -SdT \quad (9.15)$$

$$dF/dT = -S \text{ pozitiv, pentru ca } S > 0.$$

Variatia grafica a energiei libere cu temperatura este o curba descendenta ca in figura 9.19.

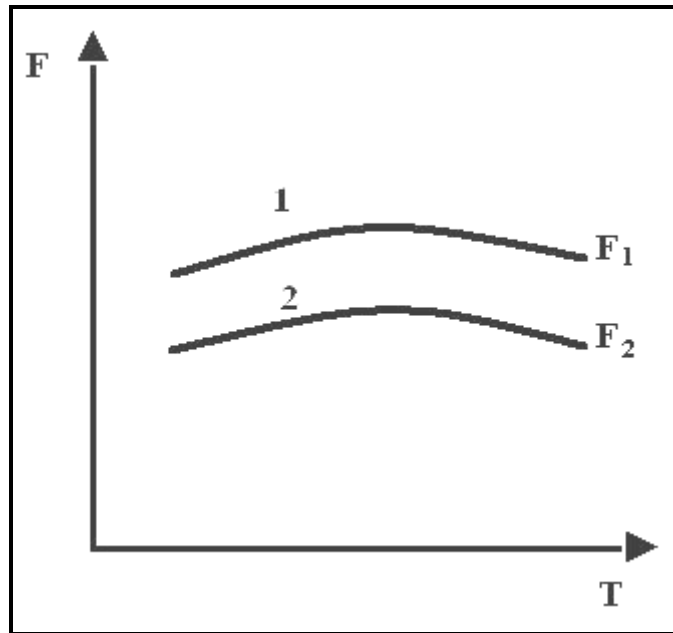


Fig. 9.19 Variatia energiei libere cu temperatura pentru sistem:
1 – înainte; 2 - după aplicarea tratamentului termic

Daca cele doua curbe ale energiei libere nu se intersecteaza, transformările parand a se desfasura cu tendinta revenirii la echilibru si-n afara incalzirii tratamentele termice se vor numi *recoaceri fara transformare de faza*, iar scopul lor este atingerea starii de echilibru intr-un timp mai scurt prin incalzire. Daca cele doua curbe ale energiei libere se intersecteaza, ca in figura 9.20, tratamentul termic se va numi *recoacere cu transformare de faza*, iar scopul lui este atingerea echilibrului din punct de vedere al naturii si numarului fazelor structurale, dar nu si a proportiei acestora. Prin forma si distributia cristalelor de faza, produsul se afla in afara echilibrului termodinamic.

Forța motrice dezvoltată prin incalzire este data de diferentele de energii libere generate de existenta unei supraincalzirii. Rationamentul este valabil si pentru racirea produsului. Transformările de faza care se produc sunt cele identificate pe diagramele de echilibru stabil. Ca si prima grupa de tratamente, incalzirile si racirile se fac cu viteze mici pentru a preveni formarea unor tensiuni interne. Daca se urmareste aducerea produsului intr-o stare cat mai indepartata de

echilibru termodinamic se executa raciri foarte energice care sa asigure aparitia transformarilor de faza fara difuzie neindicate pe diagramele de echilibru. Forta motrice o constituie diferenta de energie libera dintre faza care se transforma si cea care apare, iar tratamentul termic aferent se va numi *calire*.

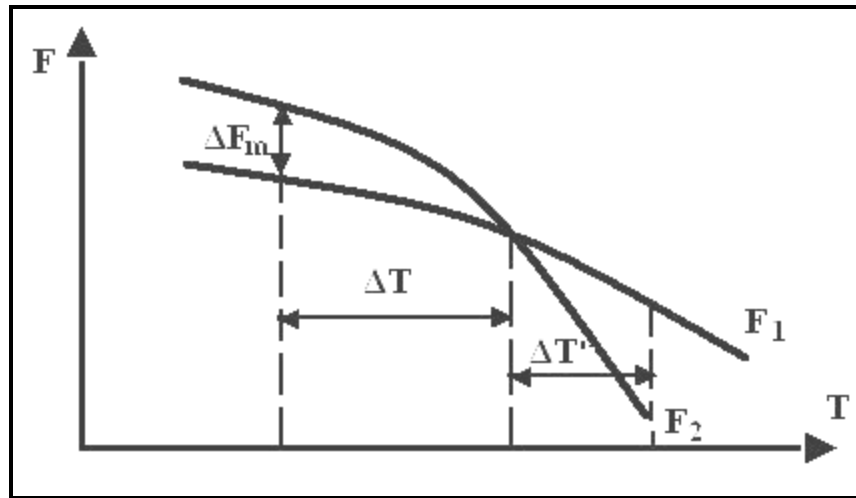


Fig. 9.20 Variatia energiei libere cu temperatura la transformarea de faza

In scopul aducerii produselor calite intr-o stare cat mai avansata de echilibru termodinamic(fara a se reusi in totalitate acest lucru) se executa tratamente termice de *revenire* / *imbatranire*.

9.4.2 TEHNOLOGIA TRATAMENTELOR TERMICE

Prin tehnologie se intelege modul cum se realizeaza la scara industrială tratamentele termice pe produse tratate termic, in utilaje specifice si este caracterizata de parametrii termici si temporali.

9.4.2.1 Tehnologia recoacerilor

Recoacerea este tratamentul termic aplicat produselor turnate, sudate, deformat plastic sau prelucrate mecanic, in vederea stabilirii unei structuri de echilibru, prin corectarea starii de tensiuni si a structurilor defectuoase. Dupa conditiile incalzirii recoacerile se clasifica in recoaceri de ordinul I fara transformare de faza (subcritice) si recoaceri de ordinul II cu transformari de fază (supra sau intercritice). Cele de ordinul I ii cuprind recoacerea de detensionare, de omogenizare si de recristalizare.

9.4.2.1.1 Recoaceri de ordinul I

a) *Recoacerea de detensionare* se aplica produselor turnate, sudate sau deformat plastic la rece pentru indepartarea tensiunilor remanente (partial sau total) in cazul in care nu este urmat de un alt tratament termic ce urmareste

producere modificarilor structurale. Tensiunile aparute in produse pot fi de natură structurală datorită nesimultaneității producerii unor transformari structurale, de natură termică datorită variatiilor de volum specific si mecanice provenite de la prelucrari mecanice prin solicitari diverse. Indepartarea tensiunilor se va face prin incalzire la temperaturi suficient de mari la care energia elastică dată de distorsiunile de retea să fie anulata prin deplasarea planelor atomice. Incalzirea se va face după natura chimică a aliajului si dupa cantitatea de tensiuni remanente responsabilă sau nu de producerea in microvolume a curgerii plastice, ca in figura 9.21.

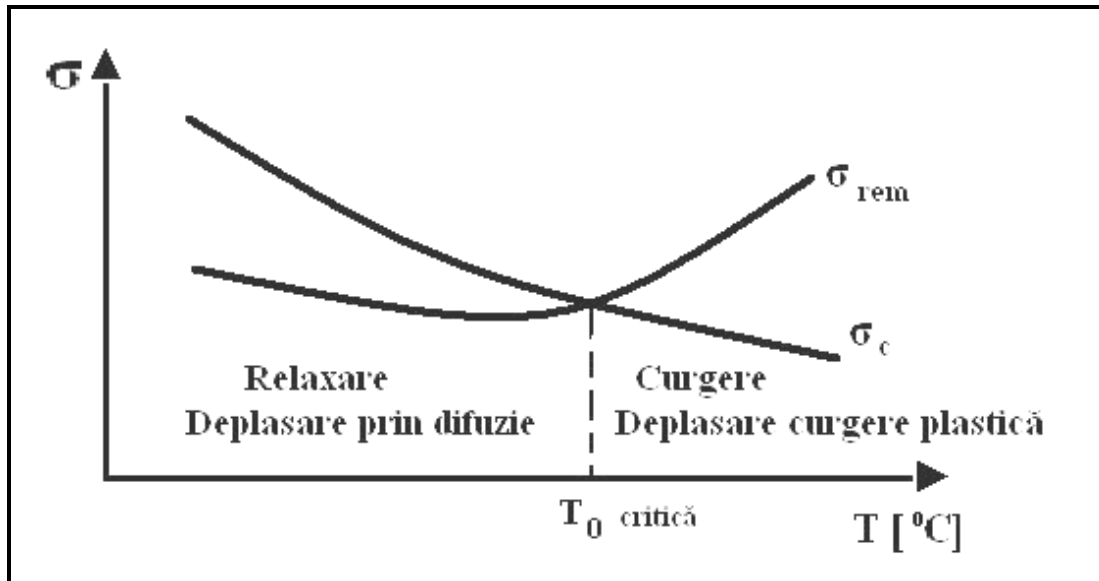


Fig. 9.21 Variatia cu T a tensiunii remanente σ_{rem}

Recoacerea de detensionare se execută de obicei la $T_0 + 20...30^{\circ}\text{C}$. Pentru oteluri si fonte valoarea acestei temperaturi critice este de 550°C , astfel că se asigură o detensionare eficientă pentru oteluri la $600...650^{\circ}\text{C}$, iar pentru fonte la temperaturi de $550...650^{\circ}\text{C}$. Durata de mentinere la temperatura de recoacere nu trebuie să depaseasca 6...8 h, apreciindu-se empiric timpul de mentinere la 2min/mm grosime de piesa. Viteza de incalzire si racire se vor alege cat mai mici pentru a se evita adaosul de tensiunii suplimentare. in practica se utilizeaza $v_{inc}=100-120^{\circ}\text{C/h}$.

b) *Recoacerea de omogenizare* (fig. 9.22) se aplica produselor turnate care prezinta segregatie chimică pentru a indeparta neomogenitatile chimice. Inconveniente structurii segregate sunt legate de scaderea performantelor la deformarea plastică si de rezistenta scazuta la coroziune.

La otelurile nealiate, datorita cantitatii mici de carbon nu este necesară aplicarea recoacerii de omogenizare. Omogenizarea chimică se produce prin difuzie si de aceea temperatura de incalzire trebuie sa se situeze foarte aproape de temperatura reala solidus : $T_{rec} = 0,9 \cdot T_s$.

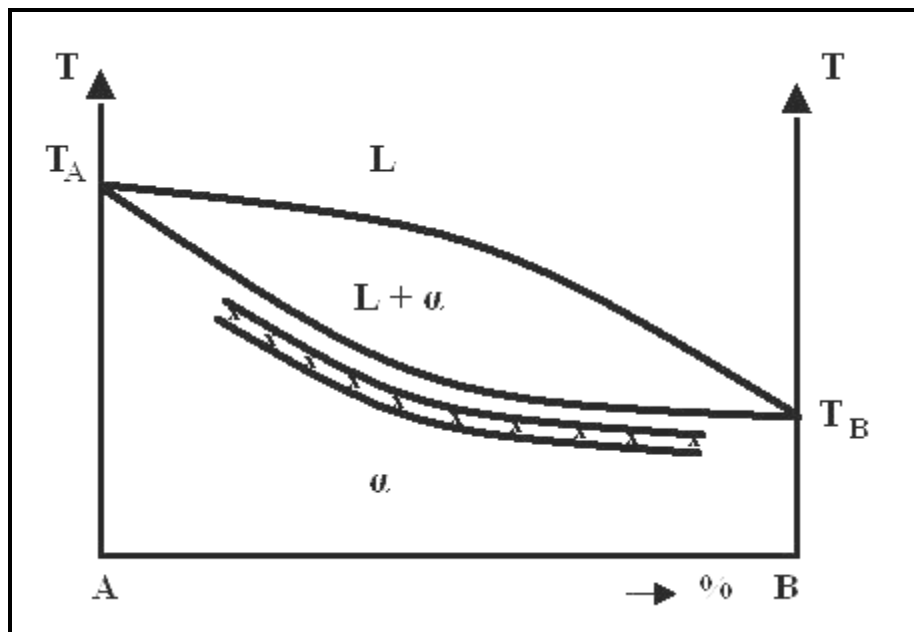


Fig. 9. 22 Intervalul de temperaturi de omogenizare pentru aliaje de tip soluție solidă.

Recoacerea de omogenizare se aplică oțelurilor aliate (fig. 9.23) la temperaturi supracritice în domeniul austenitic.

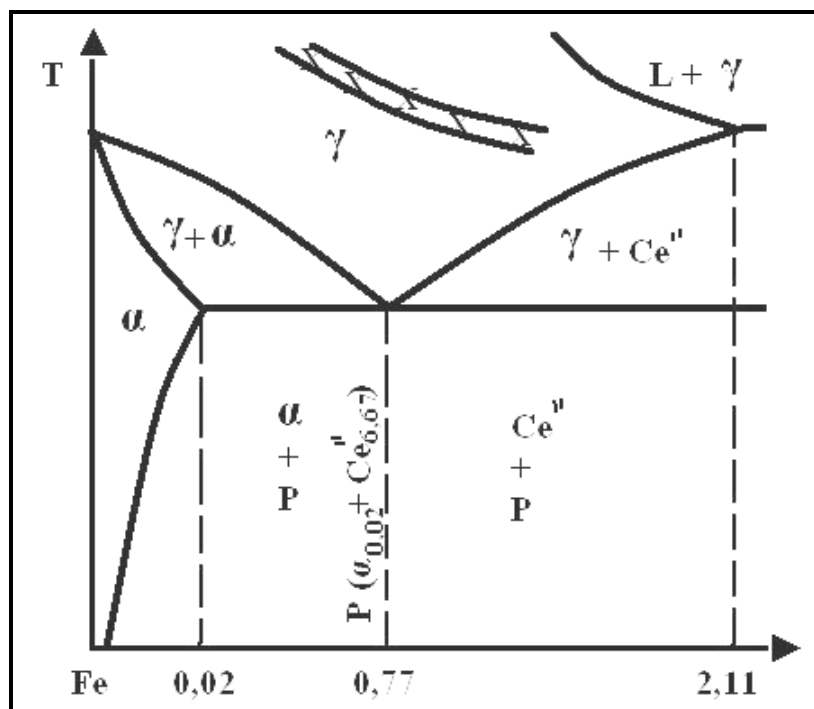


Fig. 9.23 Intervalul de omogenizare pentru oțeluri

Durata de menținere la temperatura de omogenizare este variabilă 10...100 h în funcție de greutatea încărcăturii.

c) *Recoacerea de recrystalizare* aplicată intermediar in procesul de deformare plastică la rece, are drept scop indepartarea ecruisajului. Etapele transformarilor la încălzire au fost studiate, astfel că alegerea temperaturii de incalzire se realizeaza in functie de scopul urmarit: stabilirea unei anumite stări de livrare (ca tratament termic final) sau pentru redobandirea plasticitatii maxime (tratament intermediar). In primul caz aplicată produselor ecruisate total incalzirea se va executa la:

$T_{rec} + (100...300^{\circ}C)$, pentru stare moale “M”;

$T_{rec} + (50...100^{\circ}C)$, pentru starea jumătate tare “ $\frac{1}{2} T$ ”;

la $T < T_{rec}$, pentru starea tare “T”.

Starea de livrare se poate realiza prin alegerea unui grad de deformare corespunzator, ca in figura 9.24 .

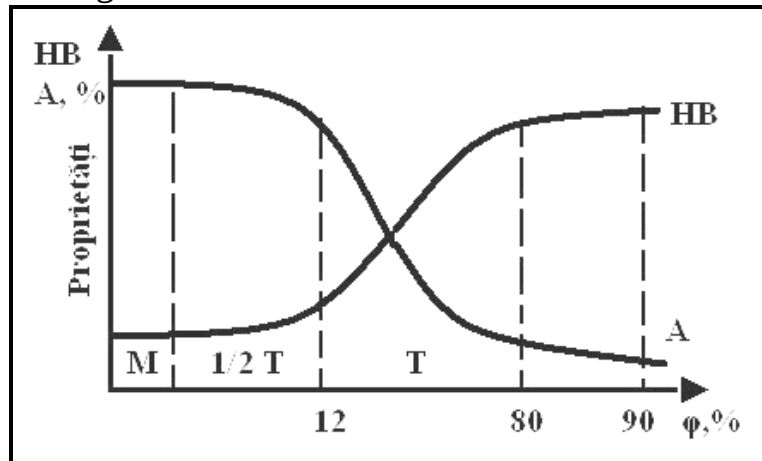


Fig. 9.24 Variatia duritatii si alungirii cu gradul de deformare

Temperatura de recrystalizare T_{rec} , specifica fiecărui material este temperatura minimă la care in timp de o oră un material ecruisat isi reface complet structura, prin aparitia de cristale noi echiaxe fine. Durata de mentinere variaza functie de grosimea produsului deformat luand valori intre 30 min...2 h. Racirea produselor se face in aer.

9.4.2.1.2 Recoaceri de ordinul II

Se clasifica dupa mai multe criterii dupa cum urmează:

a) dupa scopul urmarit:

- recoaceri de regenerare;
- recoaceri de globulizare;

b) dupa temperatura la care se face incalzirea:

- recoaceri complete;
- recoaceri incomplete;
- recoaceri subcritice;

c) după modul de racire:

- recoaceri clasice (racire cu cuptorul);
- normalizare (racire în aer);
- recoaceri izoterme (în bai de saruri la temperaturi constante);
- recoaceri prin pendulare (în jurul unei temperaturi critice).

Scopul urmărit este realizarea unor structuri uniforme cu granulație fină, îmbunătățirea prelucrabilității, detensionare produselor turnate sau deformate plastic.

a) *Recoacerea de regenerare* se aplică în scopul îndepărtării inconvenientelor date de structura de turnare (granulație mare, structura Widmansatten, neuniformitate structurală și chimică etc.) obținându-se în urma tratamentului o distribuție uniformă a constituenților, granulație fină și o uniformitate structurală pe secțiunea produsului.

Temperatura de încălzire pentru calire în cazul oțelurilor este $A_{c3} + 20...40^{\circ}\text{C}$, timpul de menținere variind între 1...1,25 min/mm grosime de produs. Racirea se execută cu cuptorul cu viteze de $100...120^{\circ}\text{C/h}$ ca în figura 9.25.

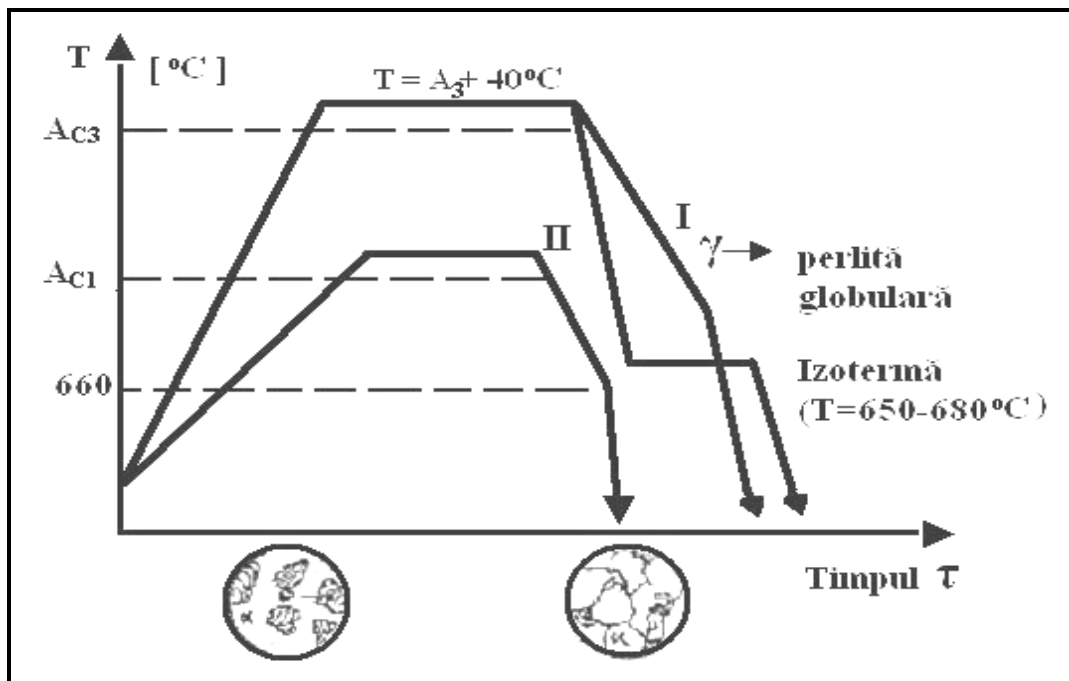


Fig. 9.25 Ciclul termic al recoacerii de regenerare și transformările structurale produse:
I – recoacere completă; II recoacere incompletă

Recoacerea de regenerare se poate executa prin încălziri peste $A_{c1} + 20...40^{\circ}\text{C}$, fiind denumită recoacere incompletă sau prin încălziri peste $A_{c3} + 20...40^{\circ}\text{C}$, fiind denumită recoacere completă.

b) *Recoacerea de normalizare* este asimilata recoacerii clasice, racirea executandu-se in aer. Fata de echilibru se produce aparitia *perlitei sorbitice* si a unei dispersii diferite a procentului de constituenți. Abaterile de la echilibru, sunt determinate de aparitia subracirii, care determina o viteza de difuzie mai mica, ceea ce se traduce prin impiedicarea cresterii particulelor. Ea se executa la temperaturi diferite pentru oțeluri hipoeutectoide ($A_{c3} + 40...60^{\circ}\text{C}$) si cele hipereutectoide ($A_{cem} + 20... 40^{\circ}\text{C}$). Structura obtinuta este caracterizata de efectul de perlitizare (datorita subracirii cantitatea de perlita va fi mai mare ca cea de echilibru) la oțelurile hipoeutectoide si de evitarea separarii cementitei secundare la hipereutectoide. Pentru primele, normalizarea este tratament termic final, pentru oțelurile hipereutectoide, este tratament intermediar.

c) *Recoacerea pentru imbunatatirea prelucrabilitatii*. Structura usor prelucrabila permite obtinerea de aschii usor detasabile, productivitate buna a aschierii, grad redus de uzura al sculelor, calitatea suprafetelor prelucrate. Se mai numeste si recoacere de pendulare, fiind executata la temperaturi situate cu $20...40^{\circ}\text{C}$ sub, respectiv peste A_{c1} .

9.4.2.2 Tehnologia calirilor

Calirea este tratamentul termic ce consta in incalzirea peste liniile de recrystalizare fazica, urmata de racire energica cu viteze mai mari ca vitezele critice pentru a obtine constituenți in afara echilibrului. Parametrii tehnologici sunt temperatura de incalzire, durata mentinerii la aceasta temperatura si viteza de racire. Pentru oțeluri incalzirea se practica la $A_{c3} + 30...40^{\circ}\text{C}$, la oțeluri hipoeutectoide si $A_{c1} + 30...40^{\circ}\text{C}$ la hipereutectoide, ca in figura 9.26.

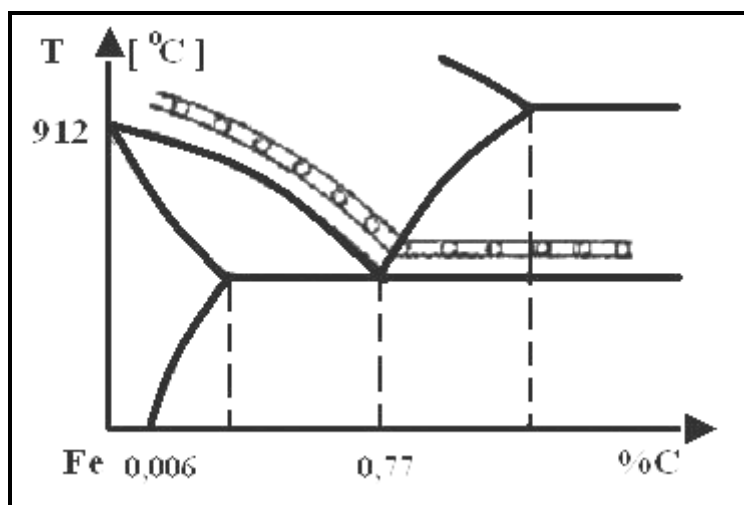


Fig. 9.26 Intervalul de temperaturi de incalzire la oțeluri nealiate

Pentru oțelurile hipereutectoide, incalzirea este intercritica din doua motive: cementita este un constituent dur ce nu se urmareste a fi indepartat, iar incalzirea peste A_{cem} ar conduce la obtinerea in final a unei martensite grosolane.

Durata de mentinere, trebuie sa asigure producerea transformarii la incalzire si tehnologic, se asigura un timp de 1 min/mm grosime de produs tratat. Racirea asigura pe de o parte structuri de calire in profunzimea produsului, iar pe de alta parte stabileste natura constituentilor si o distributie convenabila a tensiunilor interne. Pentru ca sa se obtina numai martensita, viteza de racire trebuie sa fie mai mare ca viteza v_{cs} iar pe de alta parte, pentru a se obtine 50 % martensita si 50 % troostita, ferita, sau bainita, $v_{rac} = v_{cl}$.

In functie de transformarea in stare solida ce se produce la racire, calirea poate fi de punere in solutie sau calire martensitica. La randul ei calirea martensitica se poate executa prin mai multe procedee tehnologice, in cazul otelurilor, cele mai cunoscute fiind ilustrate in figura 9.27.

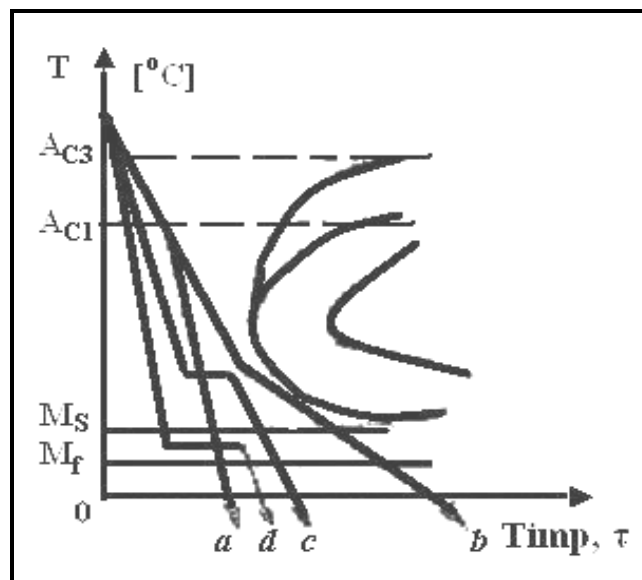


Fig. 9.27 Procedee practice de calire:
a-calirea clasica; b-calirea intrerupta; c-calirea in trepte; d-calire izoterma.

a) *Calirea clasica (continua)* intr-un singur mediu, consta in incalzirea cu mentinere a otelului pentru austenitizare urmata de racire rapida intr-un singur mediu de calire. De obicei viteza de racire este mai mare ca v_{cr} si se obtine austenita reziduala. Mediul obisnuit de racire in acest caz este apa, dar se pot utiliza si ulei, sau aer daca urmarim sa obtinem troostita sau perlita sorbitica. Procedeele se aplica pieselor simple din oteluri carbon si aliate, putand fi automatizate.

b) *Calirea intrerupta (in doua medii)* consta in racirea brusca la inceput a piesei intr-un mediu (apa) pana la temperaturi superioare lui M_s si apoi o racire mai lenta in alt mediu (ulei).

Cu acest procedeu se calesc sculele cu continut ridicat de carbon, racirea rapida asigurand pe o adancime mare, viteze mai mari ca v_{cr} , deci formarea martensitei, iar racirea lenta duce la scaderea tensiunilor interne si inlaturarea

pericolului deformării și fisurării sculei. Este însă dificil de stabilit durata de menținere a pieselor în primul mediu de răcire, o durată prea mică având drept urmare apariția de constituenți de tip perlitic (alături de martensită), iar prea mare, coborând sub M_s , efectul uleiului ca mediu de răcire, este anulat.

c) *Calirea în trepte* poate reduce deformările și evita crapăturile de calire. După austenitizare, piesele sunt răcite până la o temperatură puțin superioară lui M_s , apoi menținut izoterm într-o baie de săruri, până când piesa capătă temperatura băii (5... 15 min), în final executându-se răcirea în aer.

d) *Calirea izoterma* are ca scop obținerea bainitei, procedeul asemănător celui al calirii în trepte, presupune mențineri mai lungi (până la 45 min), astfel încât austenita să se transforme în bainită la temperaturi de menținere cuprinse între 300... 400° C.

e) *Calirea sub 0°C (prin frig)* se aplică ca o continuare a tratamentului de calire martensitică prin răciri la -50...-100 °C, în medii criogene (azot lichid, zapadă carbonică etc.) în scopul transformării austenitei reziduale în martensită pentru produse ce necesită stabilitate dimensională foarte bună (rulmenți, instrumente de măsură, etc.).

f) *Calirea superficială*, aplicată în acele cazuri ce reclamă un strat superficial dur care să reziste la uzură și un miez tenace alcătuit din constituenți perlitici, așa încât distribuția duritatilor pe secțiune să se facă de o manieră bruscă. Tratamentul se bazează pe un mod special de încălzire numai a stratului superficial, al cărui răcire rapidă ulterioară să-i asigure calirea la martensită; se va aplica întotdeauna o revenire joasă pentru detensionare produsului. Încălzirea se face de la o sursă exterioară (de obicei cu flacăra) sau interioară prin curenți de inducție. Ultima modalitate va da și denumirea uzuală a tratamentului de CIF-are. Se mai realizează încălzirea în electrolit, bai de săruri sau prin contact.

Toate tratamentele prezentate se aplică îndeosebi oțelurilor în scopul creșterii durității.

9.4.2.3 Tehnologia tratamentelor termomecanice

Combinarea deformării plastice cu tratamentele termice reprezintă calea cea mai eficientă pentru punerea în funcțiune a tuturor mecanismelor de durificare a oțelurilor (ca aliaje feroase deformabile la cald sau la rece) și această combinație reprezintă esența tratamentelor termomecanice.

Prin tratament termomecanic se înțelege totalitatea operațiilor de deformare, încălzire și răcire, realizate în diferite succesiuni posibile, care au ca rezultat obținerea unei structuri finale și a unor proprietăți corespunzătoare, în condițiile unei mari densități de dislocatii și a unei distribuții specifice a imperfecțiunilor structurale create de deformarea plastică.

Acordarea rolului principal deformării plastice se datorează faptului că prin acest mijloc de acțiune se creează în mod direct imperfecțiunile de cristalinitate și – mai mult decât atât – se asigură și o anumită distribuție orientată a lor, care poate fi determinată prin schema de deformare folosită. Pentru a se atinge nivelul de durificare maxim planele de ușoară alunecare din structură se orientează după direcția tensiunilor tangențiale exterioare, astfel încât să se mărească brusc plasticitatea materialului metalic, chiar în stare durificată.

Pentru a se atinge acest scop de bază, este necesar să se aleagă modalitatea optimă de deformare plastică, cel mai eficient grad de deformare, cea mai bună schema de combinare a tratamentului termic cu deformarea plastică și să se corecteze în mod corespunzător regimul de tratamente termice.

Transformările care stau la baza tratamentelor termomecanice sunt ilustrate prin diagrame de transformare ale austenitei subracite, respectiv prin cicluri termice de calire, reveniri și îmbătrâniri mecanice. Deformarea plastică se efectuează – după caz – asupra austenitei de temperatură înaltă sau subracită sau asupra produselor de transformare ale austenitei subracite: perlita, bainita, martensita, amestecuri de ferită și carburi.

9.4.2.4 Tratamente termice de durificare aplicate fontelor

Se aplică tratamente de durificare acelor produse ce nu au asigurate prin structuri obișnuite caracteristici de rezistență și duritate mari; ele sunt mult mai diversificate și au drept scop obținerea pentru masa metalică de bază a fontelor a acelor constituenți mai duri.

a) *Perlitizarea* se aplică fontelor cenusii feritice sau ferito-perlitice tratamentul constând într-o încălzire peste Ac_3 , mențineri relativ lungi astfel ca austenita să dizolve o parte din Gr, care la răcirea ulterioară în aer se va transforma în pseudoperlita.

b) *Sorbitizarea* constă în calire volumică martensitică și revenire la sorbită, se execută prin încălzirea la $850...900^{\circ}C$ la fontele obișnuite urmate de răciri în ulei sau aer comprimat; în stare caldă ele se supun revenirii la $450-550^{\circ}C$. Dacă duritatea nu crește prea mult, fontele capătă tenacitate superioară.

c) *Calirea izoterma (bainitică)* se aseamăna calirii oțelurilor, menținerea izoterma făcându-se în băi de săruri sau plumb topit, urmărindu-se obținerea bainitei inferioare; piesele capătă rezistență bună la uzură prin frecare sub presiune medie.

d) *Calirea superficială la martensita* se aplică pieselor care lucrează la uzură prin frecare umedă și care au nevoie de miezuri tenace.

9.4.2.5 Tratamente de calire aplicate aliajelor neferoase

Calirea de punere în soluție este un tratament termic aplicat oricărui aliaj ce are compoziția cuprinsă în intervalul “c-d” din diagrama din figura 9.26 în scopul

obtinerii solutiilor solide suprasaturate de la temperaturi inalte, la temperatura ambianta, in scopul imbunatatirii plasticitatii. Daca pentru calirea martensitica era valabila transformarea $\gamma \rightarrow \alpha_{\text{suprasat}}$, pentru calirea de punere in solutie se produce transformarea $\alpha \rightarrow \alpha_{\text{suprasat}}$. Tehnologia tratamentului presupune respectarea unor conditii generate de compozitia chimica, starea de omogenitate structurala, dimensiuni si mediu de incalzire, fiecare aliaj avand viteze specifice de calire uneori foarte deosebite unele de altele. Se urmaresc uniformizarea temperaturii la incalzire si solubilizarea fazelor secundare precipitate la echilibru, iar la racire, evitarea reprecipitarii fazelor secundare si un nivel cat mai mic de tensiuni.

9.4.2.6 Tehnologia revenirii si imbatranirii

Structura de calire indiferent de tehnologia adoptata este una in afara echilibrului, caracteristicile finale ale produselor fiind obtinute numai dupa aplicarea unor incalziri care se accelereze procesele de reechilibrare. Bineinteles ca este vorba de Un echilibru relativ obtinut prin incalziri sub liniile ce marcheaza in diagrame modificari de faza. Revenire se clasifica dupa structurile obtinute si temperatura la care se realizeaza incalzire, in:

a) *Revenirea joasa* aplicata produselor calite volumic sau superficial la martensita prin incalziri la 150- 250° C urmarindu-se obtinerea martensitei de revenire cu duritati mari si mai putin tensionata.

b) *Revenirea medie* aplicata indeosebi otelurilor pentru arcuri prin incalziri la 250..400° C, urmarindu-se obtinerea *troostitei* de revenire cu proprietati elastice.

c) *Revenirea inalta*, realizata la 450...500 °C pentru obtinerea sorbitei de revenire ce asigura o tenacitate crescuta. La toate tratamentele incalzirea se face cu viteza data de grosimea produsului, iar racirea se face in aer si uneori in cuptor, cel mai adesea asigurandu-se pentru durata revenirii o ora la fiecare 25 mm grosime de piesa calita. Tratamentul de calire la martensita si revenire la sorbita se numeste imbunatatire, fiind tratamentul ce asigura cea mai favorabila asociatie de proprietati.

d) *Imbatranirea* se realizeaza de la sine intr-un anumit timp, dat de compozitia materialului (imbatranire naturala) sau se realizeaza prin incalziri sub curba solvus (imbatranire artificiala sau revenire); consecinta ambelor tipuri de tratament va fi precipitarea fazelor secundare insotita de o crestere de duritate, mai mica la cea naturala.

Stabilirea parametrilor se face tinand cont de natura materialului cu ajutorul curbelor de variatie a caracteristicilor mecanice cu temperatura si durata de mentinere numai prin experimentari numeroase. Uneori pentru recapatarea proprietatilor de plasticitate, produselor imbatranite li se aplica un tratament specific, denumit *reversiune*, tratament ce consta in incalzirii de scurta durata care asigura totusi redizolvarea precipitatelor de faza secundara.

STRUCTURA, CARACTERISTICILE SI UTILIZARILE MATERIALELOR METALICE NEFEROASE

10.1 CUPRUL SI ALIAJELE SALE INDUSTRIALE

Cuprul apartine grupei I-a B a sistemului periodic; este un metal greu avand greutatea specifica $8,96 \text{ kg/dm}^3$, temperatura de topire 1083^0 C , cristalizeaza in CFC ne reprezentand transformari polimorfe, are culoare rosie, prezinta conductibilitate termica si electrica ridicata, rezistenta mare la coroziune, iar din punct de vedere al proprietatilor mecanice se poate aprecia ca acestea sunt functie de starea materialului (tabelul 10.1).

Tabelul 10.1

Caracteristicile mecanice ale cuprului

Starea materialului	Rezistenta la rupere [MPa]	Alungirea [%]
Turnat	10...15	15...25
Recopt	25...27	40...50
Ecrusat	40...43	1...2

Cele mai periculoase impuritati sunt Pb si Bi care provoaca fragilitate la cald facand imposibila prelucrarea plastica la cald si O_2 care formeaza cu cuprul un eutectic cu temperatura foarte inalta provocand “boala de hidrogen”(vapori de apa care la deformare la cald produc fisurarea) prin reactia cu gazele reductoare din atmosfera cuptorului. Domeniul principal de utilizare al cuprului ramane industria electrotehnica si constructiile de masini. Aliajele cuprului se impart in doua categorii: aliaje Cu - Zn (cu pana la 45 % Zn) se numesc alame si aliaje Cu - Me (Me = Sn, Al, Pb etc)) se numesc bronzuri. Dupa proprietatile si domeniile de utilizare aliajele cuprului pot fi impartite in urmatoarele categorii : antifriciune, cu conductibilitate termica si electrica ridicata, anticorozive, refractare, criogenice etc.

Aliajele antifriciune suporta solicitari puternice avand rezistenta mare la uzura, comportandu-se bine in regim de curgere limitat. Din aceasta categorie fac parte bronzurile cu plumb binare si complexe cu elemente secundare Sn, Sb, Fe etc. Pentru acoperisul exterior al navelor marine se utilizeaza aliaje complexe cu elemente de aliere Ni, Mn, Cr.

Aliajelor de cupru li se aplica urmatoarele tratamente termice :

- recoaceri cu scopul de a aduce materialul in stare de echilibru din punct de vedere structural si al proprietatilor;
- caliri de punere in solutie si martensitice in scopul obtinerii structurilor in afara echilibrului;
- imbatraniri si reveniri pentru readucerea structurilor calite in stari cat mai apropiate de echilibru.

In tabelul 10.2 sunt date temperaturile recoacerilor de recrystalizare pentru cele mai importante aliaje ale cuprului.

Tabelul 10.2.

Temperaturile de recoacere de recrystalizare pentru aliajele cuprului

Aliaj	T _{rec} [°C]
Cu-Zn (Zn > 25 %)	425...600
Cu-Zn (Zn < 25 %)	425...800
Cu -Ag	475...750
Cu -Cd	400...700
Cu -Cr	975...1000
Cu Be	775...800
Cu -Sn	475...650
Cu - Al	450...800
Cu - Zr	900...950

10.1.1 ALAMELE

Sunt aliajele cuprului cu zincul si eventual continand si alte elemente de aliere fiind denumite alame binare respectiv alame complexe .

10.1.1.1 Alamele binare

Sunt aliaje continand 4...44 % Zn, destinate in special prelucrarii prin deformare plastica. Aliajele industriale se impart dupa compozitie si structura in alame α cu maxim 32 % Zn, alame $\alpha+\beta$ (cu 32...38 % Zn) si alame β (cu Zn peste 38 %). Aliajele continand si alte elemente de aliere se numesc alame speciale si pentru a preciza natura acestora se utilizeaza denumirea de alame cu Si, alame cu Al etc. si sunt destinate in special turnarii pieselor.

Alamele au proprietati superioare cuprului fiind si mai ieftine ca acesta. Sunt

mai rezistente, mai puțin plastice (dar plasticitatea se ameliorează la cald) sunt rezistente la coroziune, au o culoare frumoasă fiind ornamentale. În domeniul α rezistența și alungirea A5 cresc cu procentul de Zn, ductilitatea maximă înregistrându-se la 30 % Zn. Prezența fazei β determină scăderea bruscă a alungirii și creșterea considerabilă a rezistenței la rupere care atinge maximum când în structură este numai soluție solidă β , ca în figura 10.1. Scăderea bruscă ulterioară se datorează fazei γ care este fragilă.

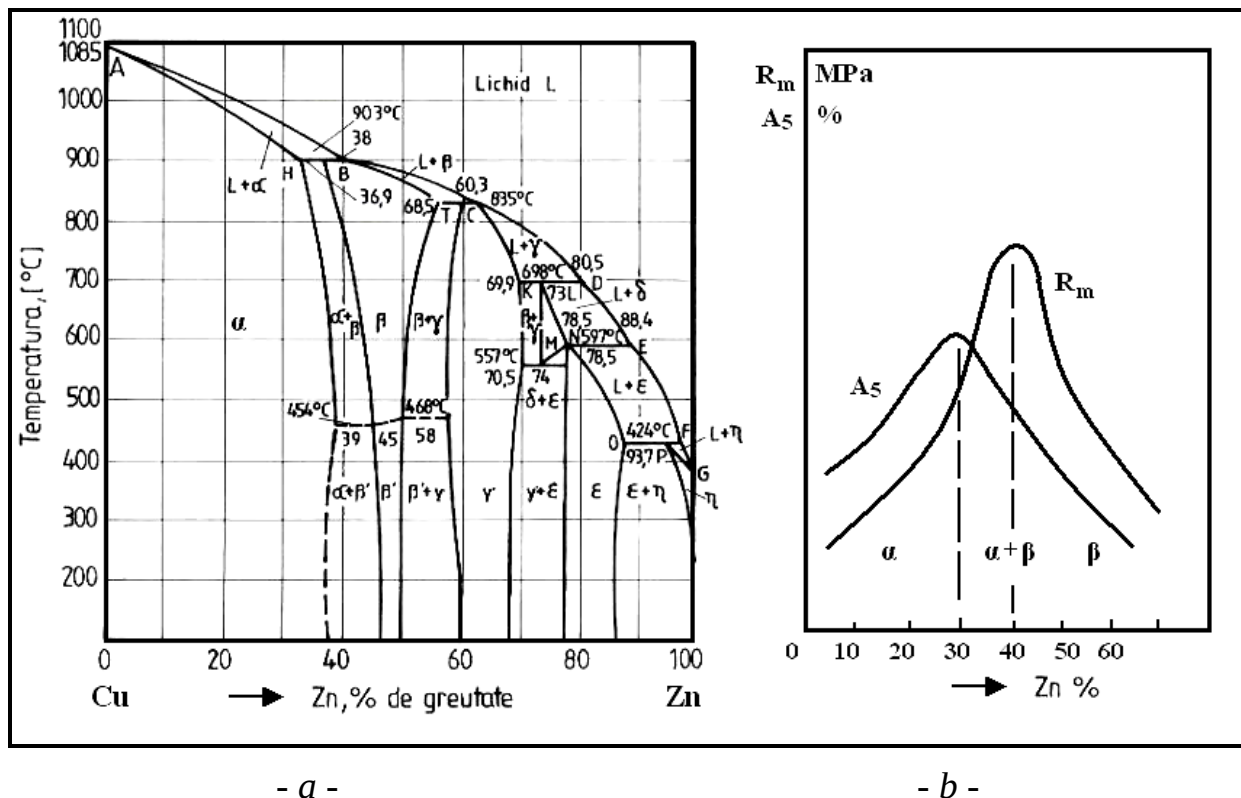


Fig. 10.1. Diagrama de echilibru Cu-Zn (a) și evoluția proprietăților cu compoziția (b).

Deși rezistente la coroziune, alamele sunt susceptibile la coroziunea sezonieră produsă în timpul anotimpurilor umede. Se corectează această deficiență prin tratament de detensionare (200-300 °C) astfel încât să nu se producă înmuierea ($T_t < T_{rec}$) sau utilizând alame cu conținut de Zn mai mic de 15 % stabilizându-se cu 1 % Sn.

a) Alamele α . Prezența soluției solide de substituție a Zn în Cu (CFC) este responsabilă de proprietățile acestor alame conținând până la 30 % Zn. Au proprietăți bune de turnabilitate cele cu mai mult de 90 % Cu (tombacuri roșii) fiind foarte plastice, cu rezistență mare la coroziune, utilizate îndeosebi la construcția țevilor pentru schimbatoare de căldură a radiatoarelor, dar mai ales în industria bijuteriilor. Cele cu Zn cuprins între 15 -20 %, denumite tombacuri galbene, se utilizează în fabricația tablelor, sarmelor (produse înalt prelucrate plastic),

indeosebi pentru electrotehnica. Alamele cu 30 % Zn denumite alame de cartuse sunt alamele cele mai utilizate intrucat au plasticitate maxima suportand grade mari de reducere la rece. Se pot deforma alamele si la cald cu observatia ca trebuie evitata temperatura de 350 °C la care devin fragile datorita eventualei prezente a impuritatilor. Deformarea la rece implica numeroase tratamente termice de recoacere de recrystalizare destinate indepartarii ecrisajului. Structural alamele monofazice se caracterizeaza printr-o tendinta mica de segregare ce poate fi indepartata prin recoaceri de omogenizare sau deformare plastica la cald.

In figura 10.2 se prezinta evolutia structurii pentru cazul descris mai sus.

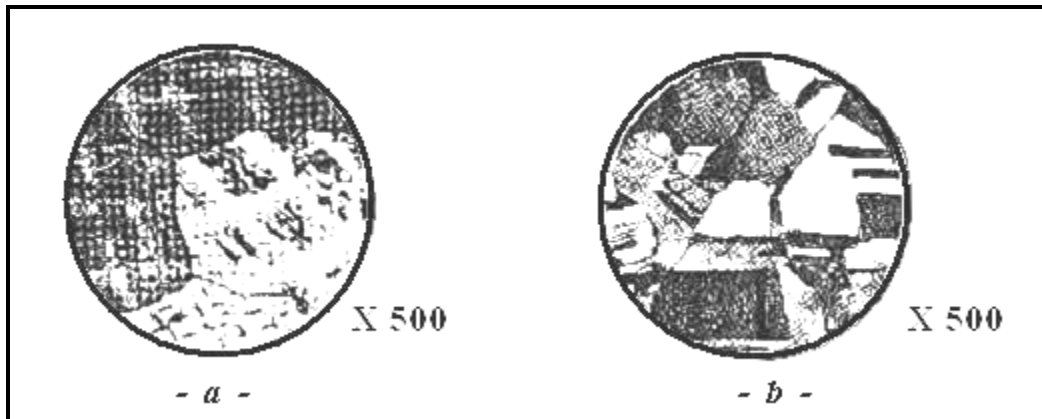


Fig.10.2. Aspecte structurale ale alamelor monofazice:
a) turnata ; b) omogenizata

b) Alamele $\alpha+\beta$. Cele utilizate in tehnica contin sunt destinate turnarii de piese sau produselor deformate plastic la cald. Solutia solida β (compus electronic CuZn) obtinut din α prin reactie peritectica, in functie de viteza de racire va prezenta sau nu o distributie de echilibru. Prezenta o transformare ordine-dezordine la 454 °C alamele din acest domeniu de concentratie pot fi supuse unui tratament neconventional de calire constand din incalzire peste temperatura de transformare cu racire energica ceea ce conduce la suprimarea fazei plastice α si deci la cresterea duritatii si rezistentei prin obtinerea numai a solutiei solide pe baza de compus α . Daca se aplica ulterior o incalzire sub temperatura de transformare se creeaza conditiile reaparitiei fazei plastice α la limita si pe planele de clivaj ale lui β . Distributia fazelor fiind modificata se constata un efect similar din punct de vedere al evolutiei proprietatilor mecanice, cu revenirea. Alamele bifazice se deformeaza de preferinta la cald, practica tratamentelor termice ca si incalzirea pentru deformare fiind conditionate de pericolul dezincarii si al cresterii granulatiei la incalzire. Combinatia cea mai buna de proprietati o are alama de monede Munz metal cu 40 % Zn, alcatuita la turnare dintr-o amplasare a celor doua solutii solide in sistem de tip Wiedmanstatten. Distributia fazei α in faza β poate fi modificata prin deformare plastica la cald.

10.1.1.2 Alame speciale (complexe)

Imbunatatirea proprietatilor de rezistenta mecanica, a plasticitatii, a plasticitatii, a prelucrabilitatii prin aschiere si chiar a rezistentei la coroziune se face prin aliere. Prin introducerea elementelor de aliere se modifica raportul conventional al fazelor si deci proprietatile alamei. Desi se mentine constant continutul de cupru daca o parte din Zn este inlocuit de un element de aliere, raportul intre solutia solida α si β se schimba. Guillet a stabilit coeficienti de echivalenta ai elementelor de aliere in care se exprima faptul ca 1 % element de aliere produce aceiasi constituenti ca si k % Zn . Pentru toate elementele de aliere cu exceptia Ni, Co si Ag coeficientii de echivalenta sunt pozitivi ,adica elementele de aliere ingusteaza domeniul de existenta al fazei α . Cu ajutorul lor se calculeaza titlul efectiv al aliajului (diferit de cel real):

$$t = [\%Zn + \sum k_i c_i] 100 / [\% Cu + \% Zn + \sum k_i c_i] , \quad (10.1)$$

unde: k_i este coeficientul de echivalenta al elementului i;

c_i este concentratia in element i.

Majoritatea alamelor complexe sunt alame bifazice dintre care cele mai importante industrial se prezinta in continuare.

a) **Alamele cu siliciu.** Se utilizeaza cu pana la 2,5 % Si in scopul cresterii fluiditatii (se utilizeaza in toate cazurile ce necesita pereii subtiri) si a prelucrabilitatii prin aschiere. Siliciul reduce mult temperatura de topire a alamelor facand din acestea aliaje pentru lipit atunci cand creste apreciabil continutul in Zn pentru aliaje neferoase, iar cu continuturi mai mici de Zn pentru oteluri si fonte. Continutul in siliciu nu va depasi insa 0,2...0,4 %,rolul sau limitandu-se la cel de dezoxidant. Daca se adauga Pb ca element de aliere, proprietatile antifriciune devin apreciable ceea ce face ca ele sa fie utilizate cu succes ca inlocuitoare a bronzurilor cu Sn la confectionarea lagarelor, bucselor etc.

b) **Alamele cu plumb.** Plumbul actioneaza ca element care faramiteaza aschiile la prelucrarea prin aschiere. El se regaseste sub forma de globule in matricea de cupru, nefiind considerat element propriu-zis de aliere pentru ca practic nu este solubil. In alamele binare ordinare el se regaseste in proportie de 0,3...0,6% ca element insotitor al Zn.

c) **Alamele cu aluminiu.** Cele mai interesante sunt alamele cu continut mare de cupru si 4 % Al, cu structura monofazica, usor prelucrabile. Aluminiul confera rezistenta la coroziune si duritate mare. In cazul cresterii continutului de Zn pana la 30%Zn, ele sufera o transformare de faza ceea ce le confera aptitudini de calire, castigand in duritate pana la 170 HB .

d) **Alamele cu nichel.** Aliajele sunt cunoscute industrial sub denumire de

alpaca. Nichelul este unul din elementele ce maresc domeniul solutiei solide conferind aliajelor plasticitate superioara alamelor obisnuite. Adaosul de Ni maresta substantial si rezistenta la coroziune si la temperaturi inalte pana la 350 °C caracteristicile mecanice ramanand constante. In acelasi timp insa, marind mult temperatura de elaborare aliajele au tendinta sa dizolve gazele, produsele necesitand tehnici de turnare mai ingrijite .

10.1.2 BRONZURILE

Se clasifica in doua mari categorii: bronzuri cu staniu pe baza sistemului Cu-Sn si bronzuri speciale cu Al, Ag, Be etc.

10.1.2.1 Bronzurile cu staniu

Continuă până la 30 % Sn, fiind recunoscute pentru aptitudinile lor la uzura si oboseala, proprietati antifrictiune, sudabilitate, prelucrabilitate prin aschiere, turnabilitate. Se topesc la temperaturi ridicate si au tendinta sa absoarba gaze in intervalul de solidificare prezentand o puternica tendinta la formarea segregatiilor si microretasurilor. Diagrama de echilibru (fig. 10.3) are o constructie complexa, a carei forma depinde de viteza de racire a aliajelor.

Proprietatile mecanice si fizice depind de continutul in staniu; astfel rezistenta inregistreaza un maxim la 15 % Sn, duritatea creste continuu ,iar alungirea scade brusc de la 5 - 6 % Sn. Desi teoretic, solutia solida α se aseamana cu cea asemanatoare aparuta la alame, segregatia puternica a acesteia, face ca proprietatile celor doua tipuri de aliaje monofazice sa fie diferita.

Bronzurile monofazice α , nu pot fi deformate decat dupa o prealabila omogenizare prin recoacere. Se constata din diagrama prezenta fazei η (CVC) corespunzatoare compusului Cu_3Sn stabila la temperaturi inalte si maleabila ,dar care la 586° C se transforma eutectoid. Daca bronzurile au mai mult de 13 % Sn avand in constitutie lor solutie solida δ ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) cu duritate mare, dar cu fragilitate pe masura, nu se pot deforma, fiind destinate turnarii pieselor. Faza δ se regaseste in eutectoid ($\alpha+\delta$) plasat interdendritic, deosebit de fragil. Cresterea procentului de Sn se face insa ca o necesitate a cresterii rezistentei la coroziune.

Bronzurile cu pana la 15,8...30 % Sn se pot trata prin calire si revenire, durificandu-se prin precipitare. Bronzurile cu Sn se pot alia cu alte elemente in scopul modificarii structurii si proprietatilor .Pentru bronzurile monofazice (deformabile) se utilizeaza drept elemente de aliere Pb, Zn, Mg, Cr, Ti, iar pentru cele de turnatorie Zn, Pb, Ni, P, Al. Impuritatile care in mare parte fragilizeaza aliajele sunt Bi,As,Sb, O_2 , adica cele care formeaza cu Cu eutectice. Ca si la alame se pot calcula echivalenti in Sn ai elementelor de aliere, constatandu-se ca suma lor este mai mica de 10% nu apar faze noi.

The figure consists of two graphs. The left graph is a phase diagram for the Cu-Sn system, showing temperature (°C) on the y-axis (0 to 1100) versus composition (% Sn) on the x-axis (0 to 100). The diagram includes various phase regions (L, L+α, L+β, Lichid L, α, α+β, γ, γ+E, L+γ, α+γ, α+δ, α+E, E+γ, C+γ', γ'+B, 8) and critical temperatures (789°C, 250, 30,6, 755°C, 586°C, 520°C, 350°C, 38,2, 39,0, 415°C, 92,4, 227°C, 232°C, 189°C, 60,9, 186°C, 99,3). The right graph shows mechanical properties (Rm [MPa] and AS [%]) on the y-axis (0 to 400) versus composition (% Sn) on the x-axis (0 to 40). The Rm curve (solid line) peaks at approximately 380 MPa for 20% Sn, and the AS curve (dashed line) peaks at approximately 25% for 20% Sn.

Ca domenii de utilizare se evidentiaza, ca aplicatii deosebite. oglinzile de protectie, bijuteriile (85 %Cu, 10 %Sn, 5%Co = argintol), fabricatia monezilor, clopotelor (20-22 % Sn, 0,1 % P, 0,3 % Fe = bronz de clopote), ornamente, medaliile, lipirea instrumentelor diamantate si multe alte aplicatii.

$E_d(a + \delta)$

a

X 500

169

10.1.2.2 Bronzurile cu aluminiu

Aliajele Cu-Al constituie grupa cea mai valoroasa a bronzurilor speciale care pot inlocui multe materiale metalice si pot atinge valori ale proprietatilor mecanice comparabile cu aliajele de Ti, W, oteluri aliate. In tehnica uzuala bronzurile contin pana la 20 % Al. Conform diagramei de echilibru din figura 10.5 se formeaza mai multe solutii solide si compusi, cele mai importante fiind fazele $\alpha\beta$ si γ .

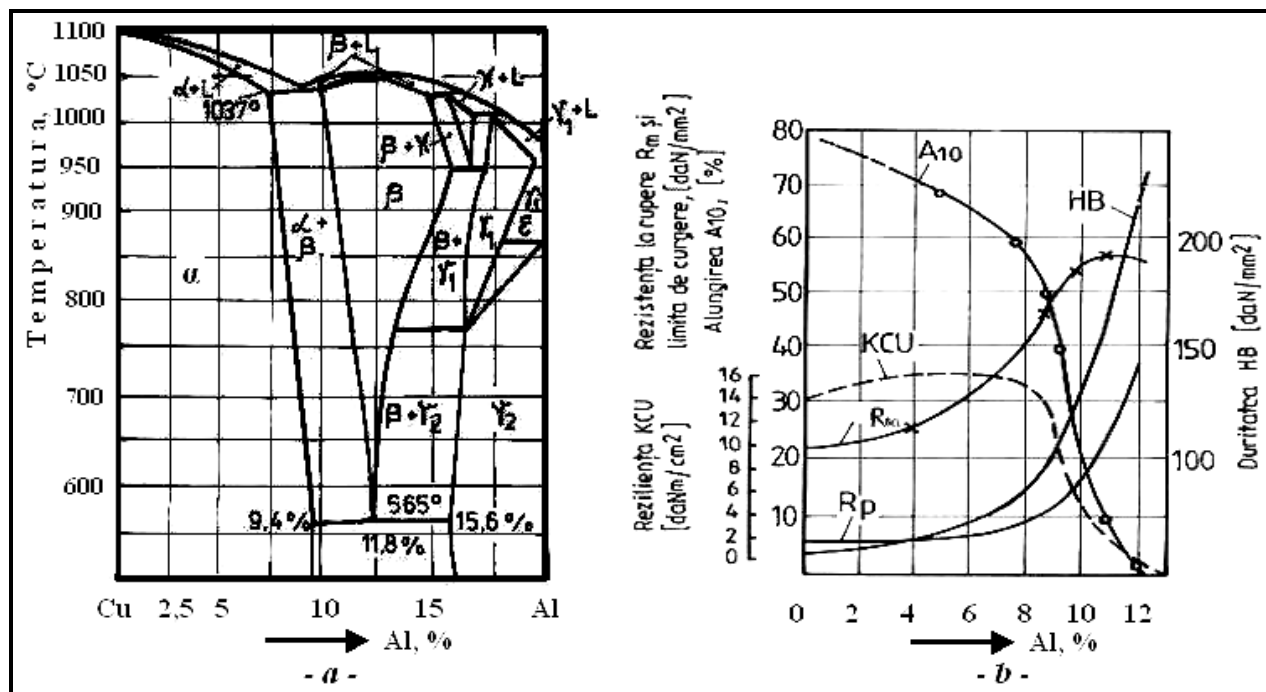
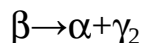


Fig.10.5. Diagrama de echilibru Cu – Al si evolutia proprietatilor.

Solutia solida α contine 9,4 % Al la 585 ° C ,solutia solida β contine 9-15 % Al si la 565 ° C sufera o transformare de tip perlitic cu aparitia mai multor faze metastabile β, β', β'' conform reactiei eutectoide produsa la 565° C:



Transformarea cu difuzie se produce similar transformarii perlitice din oteluri, ca si aceasta putand fi urmarita pe diagrame TTT. La grade mari de subracire, se produce transformarea martensitica reversibila. Schematic transformarile structurale si de proprietati intervenite, pot fi ilustrate ca in figura 10.6. Martensita β este specifica aliajelor cu 13% Al, intrucat pentru cele cu mai mult Al, se obtine martensita β'' . Diferenta majora dintre cele doua tipuri de faze este data de sistemul de cristalizare diferit si anume, trigonal pentru prima si hexagonal pentru cea de a doua.

Solutia solida γ_2 provenita din faza γ (stabila la temperaturi inalte) formata

pe baza compusului electronic $\text{Cu}_{32}\text{Al}_{19}$ este dura si fragila. Bronzurile cu mai putin de 7 % Al au o structura asemanatoare celor cu Sn nu prezinta transformari in stare solida fiind deformabile se utilizeaza la obtinerea unei diversitati mari de semifabricate (table, benzi, tevi, sarme). Intre 7-11 %Al aliajele sunt deformabile la cald, iar cele cu mai mult de 11 % Al intrucat sunt mult superioare proprietatile de turnabilitate si cele antifricțiune se numesc bronzuri de turnatorie.

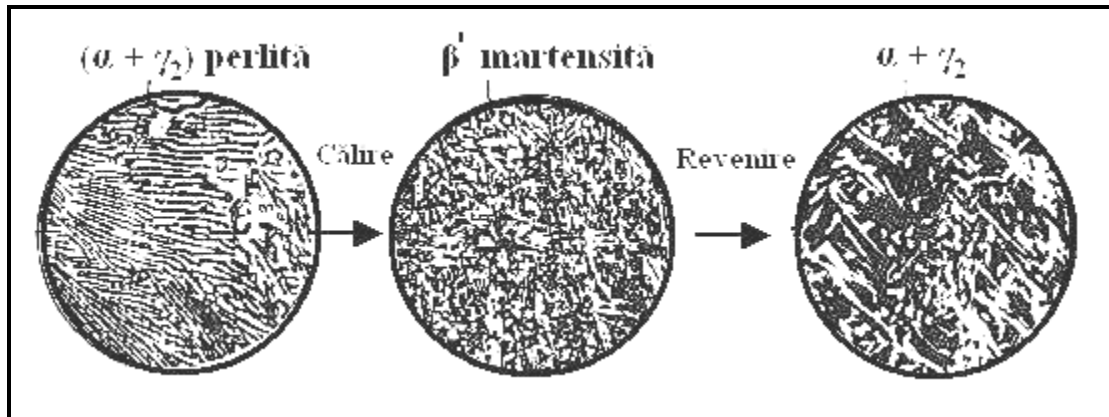


Fig.10.6. Evolutia structurala a unui bronz calit.

Neajunsul acestor bronzuri il constituie “autorecoacerea” constand in separarea la turnare a fazei γ_2 sub forma de retea la limita grauntilor ,structura fragilizandu-se si devenind grosolana. Ele au si dezavantajul prezentei microretasurilor si a incluziunilor (datorate absorbtiei usoare a gazelor) si a dificultatilor la sudare; se pot diminua prin alierea suplimentara cu elemente ca: Fe, Ni, Co, Be, Zn. Adausul cel mai eficient este Ni care imbunatateste caracteristicile mecanice, proprietatile anticorozive si antifricțiune, maresta compactitatea si in plus confera rezistenta la temperaturi ridicate. Cobaltul are actiune similara, in plus conferind o buna sudabilitate. O mentiune speciala trebuie acordata acestor tipuri de aliaje, care in conditiile executarii microalierii cu Mg. Capata proprietati de elasticitate asigurandu-le si deformabilitate la rece buna, ceea ce extinde domeniul de utilizare la cel al resorturilor elastice.

10.1.2.3 Bronzurile cu beriliu

Sunt aliaje caracterizate printr-o mare rezistenta la coroziune, plasticitate buna in stare calita, rezistenta la oboseala, la frecare etc. Daca luam in considerare buna lor conductibilitate si faptul ca nu produc scantei, este justificata utilizarea lor la confectionarea sculelor pentru minerit.

Interes deosebit il prezinta aliajul cu maximum 2 % Be (v. fig. 10.7) care face parte din categoria celor durificabile prin dispersie. Tratamentul termic prin care se asigura durificarea, consta dintr-o calire de la 800°C pentru obtinerea unei suprasaturari maxime a Cu in Be, urmata de imbatranire artificiala la $300...350^{\circ}\text{C}$

care asigura cresterea substantiala de duritate, aliajul prezentand 300...400 HB.

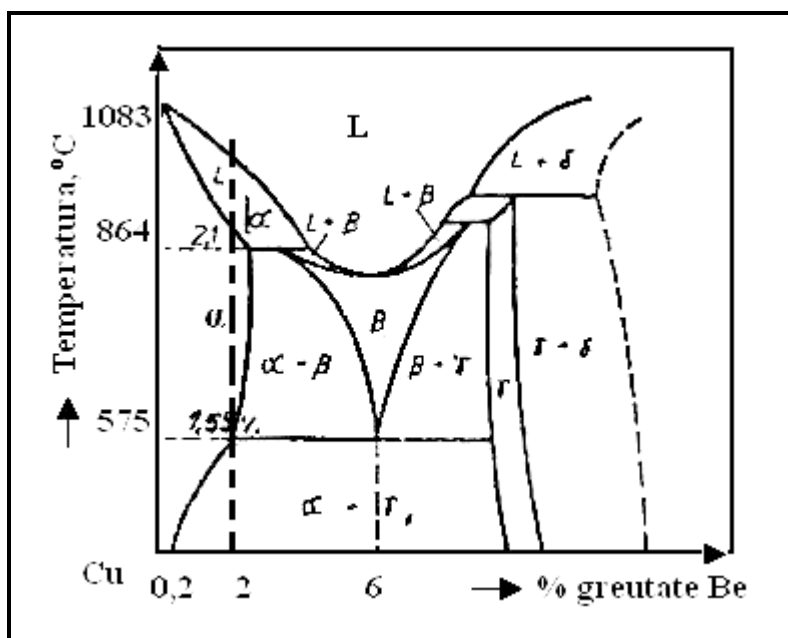


Fig.10.7. Diagrama de echilibru simplificata cupru-beriliu.

10.1.2.4 Bronzuri cu Ti, Zr, In, Te

Sunt bronzuri speciale cu utilizari in industria electronica, nucleara si electrotehnica, fiind cel mai adesea destinate fabricatiei de conductori cu diametre de ordinul micronilor (destinate circuitelor integrate) a contactelor electrice si a electrozilor de sudura. Toate aceste bronzuri sunt caracterizate de conductibilitate electrica foarte ridicata si daca se ia in considerare ca proprietatile lor mecanice pot fi variate prin aplicarea tratamentelor termice de calire si revenire, este de inteles interesul cu care aceste aliaje au fost supuse unor studii amanuntite de catre specialisti.

10.2 ALUMINIUL SI ALIAJELE SALE INDUSTRIALE

Aluminiul apartine grupei a III-a a sistemului periodic fiind, datorita raspandirii sale in natura si al proprietatilor sale deosebite, al doilea element, dupa fier, ca utilizare in tehnica. Industrial, se obtine prin descompunerea electrolitica a aluminei dizolvata in criolit topit, fiind un element puternic energofag ceea ce mai diminueaza din avansul luat in fata altor materiale neferoase. Este un metal rezistent la coroziune, cu plasticitate ridicata, densitate mica $2,7 \text{ kg/cm}^3$. Are temperatura de topire scazuta ceea ce usureaza procesul de aliere ($660,6^\circ\text{C}$) prezentand relativ putine impuritati nocive. Se poate din acest motiv, sa se obtina metalul ultrapur ($<0,001\%$ impuritati) ce se foloseste in tehnica semiconductorilor.

Alierea are ca scop principal, imbunatatirea proprietatilor de rezistenta (limita de curgere, rezistenta la rupere, duritatea) care ajung la valori similare otelurilor; alierea micsoreaza insa plasticitatea si conductibilitatea electrica, motiv pentru care adoptarea unui aliaj, presupune un compromis intre proprietatile care se exclud.

Aliajele de aluminiu pot fi binare sau complecsi se impart conform diagramei pseudobinare din figura 10.8 in aliaje deformabile durificabile sau nedurificabile prin dispersie si aliaje de turnatorie.

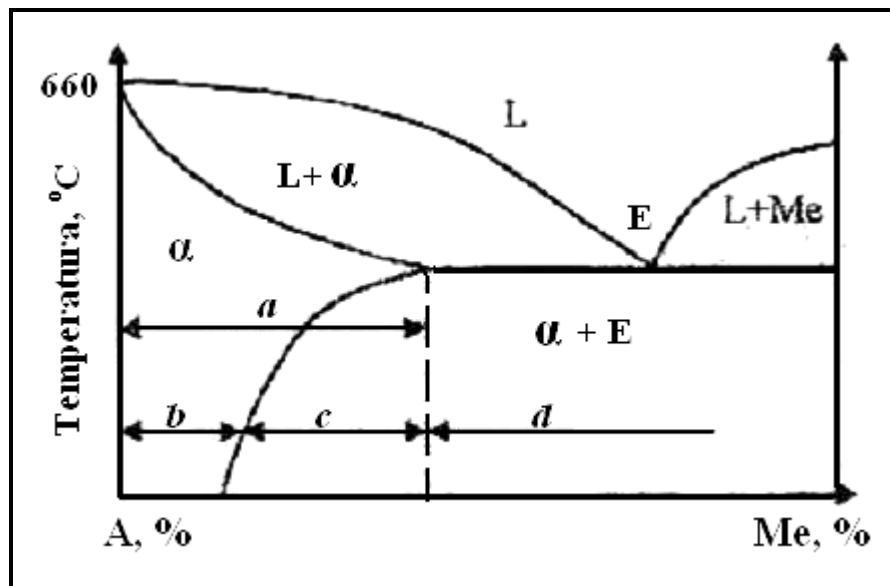


Fig.10.8 Diagrama de echilibru aluminiu - element de aliere.

10.2.1 ALIAJE DE ALUMINIU DE TURNATORIE

Sunt aliaje care din punct de vedere compozitional au o cantitate mai mare de elemente de aliere ce formeaza de obicei eutectice binare sau mai complexe ce contin faze secundare ale elementelor de aliere formate cu aluminiul sau intre ele, de tip compusi a caror plasticitate scazuta este deja acceptata. Cele mai raspandite aliaje de turnatorie, sunt aliajele din grupa Al-Si, Al-Si-Cu, Al-SiMe (Me=alte elemente de aliere), Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Mg, etc.

10.2.1.1 Aliajele Al-Si (Siluminurile)

Sunt aliajele cele mai utilizate in turnatorii fiind cunoscute sub denumirea de aliaje pentru pistoane, datorita principalei lor utilizari. Sunt caracterizate pe langa turnabilitatea lor deosebita, de rezistenta la coroziune, prelucrabilitate prin aschiere buna, sudabilitate. Nu sunt permeabile pentru lichide si gaze si sunt insensibile fata

de fisurarea la cald. Cele mai utilizate aliaje binare sunt cele usor hipereutectice, simbolizate ATSi..., conform fig. 10.9. Acestea au prezent in structura (la racirea lenta) Si plachetar si coltuos, care poate antrena propagarea eventualelor fisuri.

Procedeul de modificare inlatura acest neajuns prin coborarea temperaturii eutectice de la 577°C la 554°C ceea ce da posibilitatea deplasarii virtuale a punctului eutectic la concentratii mai mari de Si.

Se produce o modificare structurala benefica, prin prezenta solutiei solide pe baza de Al. Pentru producerea pieselor turnate in forme metalice (ce presupun o plasticitate mai mare a aliajului) se practica o diminuare a continutului in Si pana la 6...7 %, cu adaus de Fe.

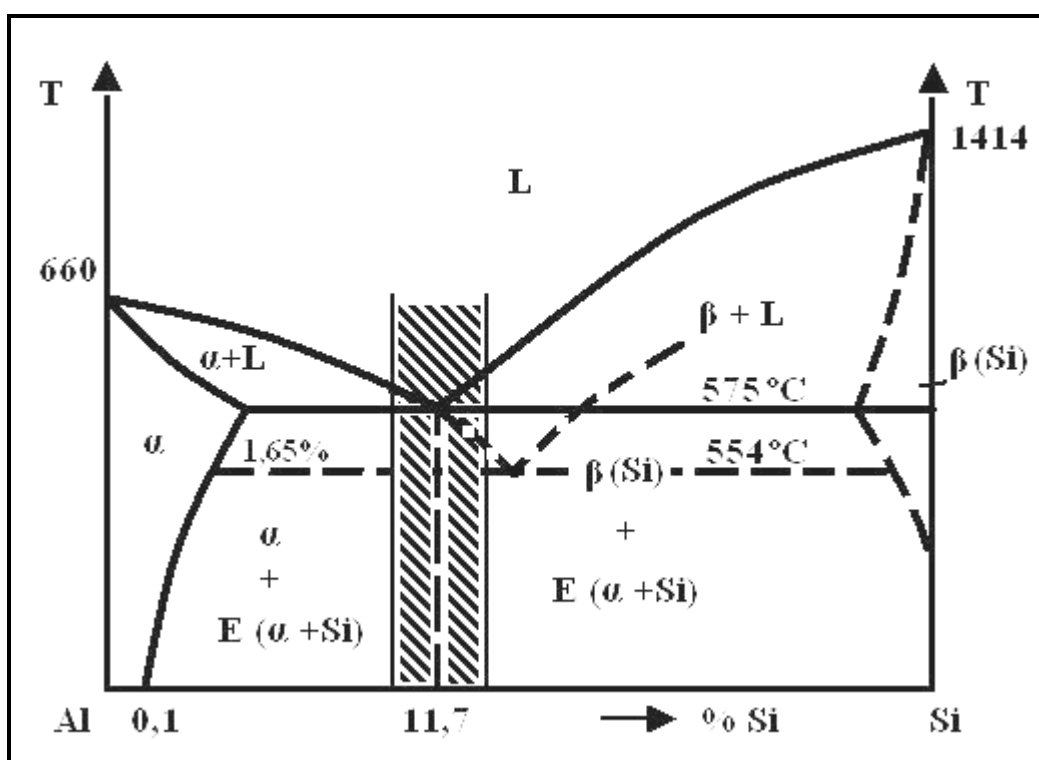


Fig.10.9 Diagrama de echilibru Al - Si

Adausurile complexe din alte elemente de aliere, transforma aliajele in aliaje durificabile prin tratamentul termic de calire si imbatranire.

10.2.1.2 Aliajele Al-Cu (duraluminiurile)

Sunt destinate turnatoriilor aliajele binare cu pana la 14 % Cu, binare sau cu mici adausuri de Mg, si Mn, Si, Cr, simbolizate ATCu.... Conform diagramei din figura 10.10 acestea au prezent in structura eutecticul, dar intr-o cantitate mica,

datorita fragilitatii lui mari.

Aliajele binare nu au utilizare mare in turnatorii, datorita fluiditatii prea mici si a tendintei de a forma fisuri, preferandu-se aliajele microaliate.

10.2.1.3 Aliajele Al-Mg (hidronaluminiurile)

Cele destinate turnatoriilor, contin pana la 15 % Mg si sunt caracterizate de o rezistenta mecanica apreciabila, rezistenta buna la coroziune, densitate mica si proprietatea de a se lustrui perfect, ceea ce le asigura acestor aliaje prioritate in domenii speciale ale tehnicii spatiale.

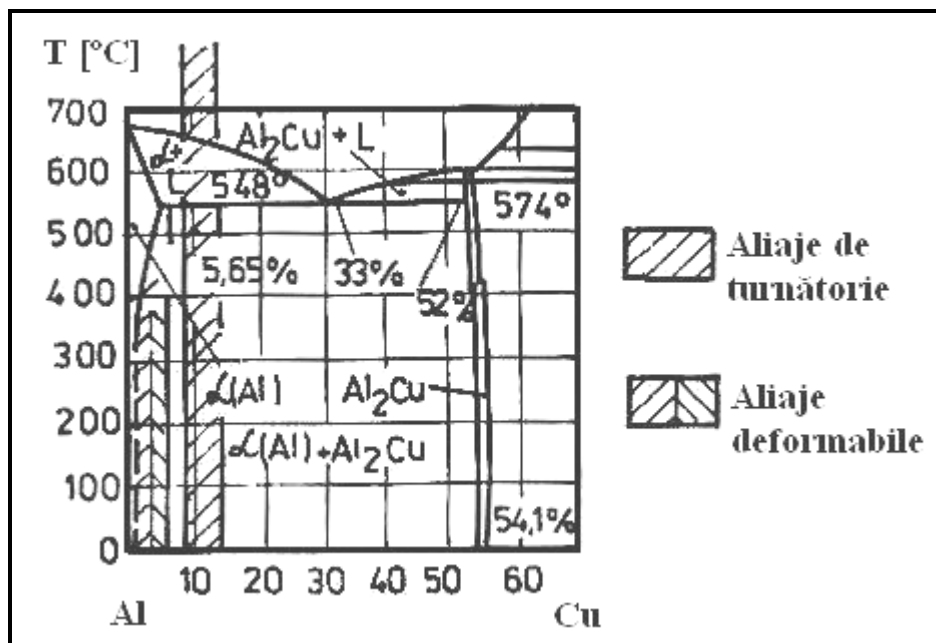


Fig.10.10 Diagrama de echilibru Al - Cu

Aliajele de acest tip, prezinta si unele dezavantaje constand in aparitia la elaborare a unor dificultati generate de tendinta de oxidare si de formare a microporozitatilor, dar si la turnare datorita fluiditatii mici si formarii de retasuri apreciabile. Se aliaza cu elemente ce-i maresc fluiditatea si rezistenta la coroziune, dar nu le pot transforma in aliaje durificabile prin dispersie.

10.2.1.4 Aliajele Al-Zn

Contin aproximativ 12 % Zn si sunt din ce in ce mai utilizate in turnatorii, datorita rezistentei foarte bune la coroziune si a stabilitatii lor dimensionale deosebite.

La continuturi mai mari de Zn si cu adausuri de Cu, aliajele se utilizeaza

pentru turnarea cuzinetilor care, utilizati judicios, sunt superiori celor din bronz cu Sn si comparabili cu cei din bronzurile cu plumb. Acesti cuzineti au pretul de cost scazut, se prelucreaza usor, elimina usor caldura si au greutate mica.

10.2.2 ALIAJE DE ALUMINIU DEFORMABILE

In grupa aliajelor de aluminiu deformabile, sunt incluse atat aliajele nedurificabile structural, avand drept elemente de aliere Mn si Mg, cat si cele durificabile structural care contin ca elemente principale de aliere Cu, Mg+Si, Zn, Li. Elementele de aliere permit obtinerea a numeroase varietati de aliaje, care prezinta o gama de proprietati foarte importante si diversificate.

Schematic, in figura 10.11 se redau principalele grupe de aliaje de aluminiu deformabile utilizate industrial.

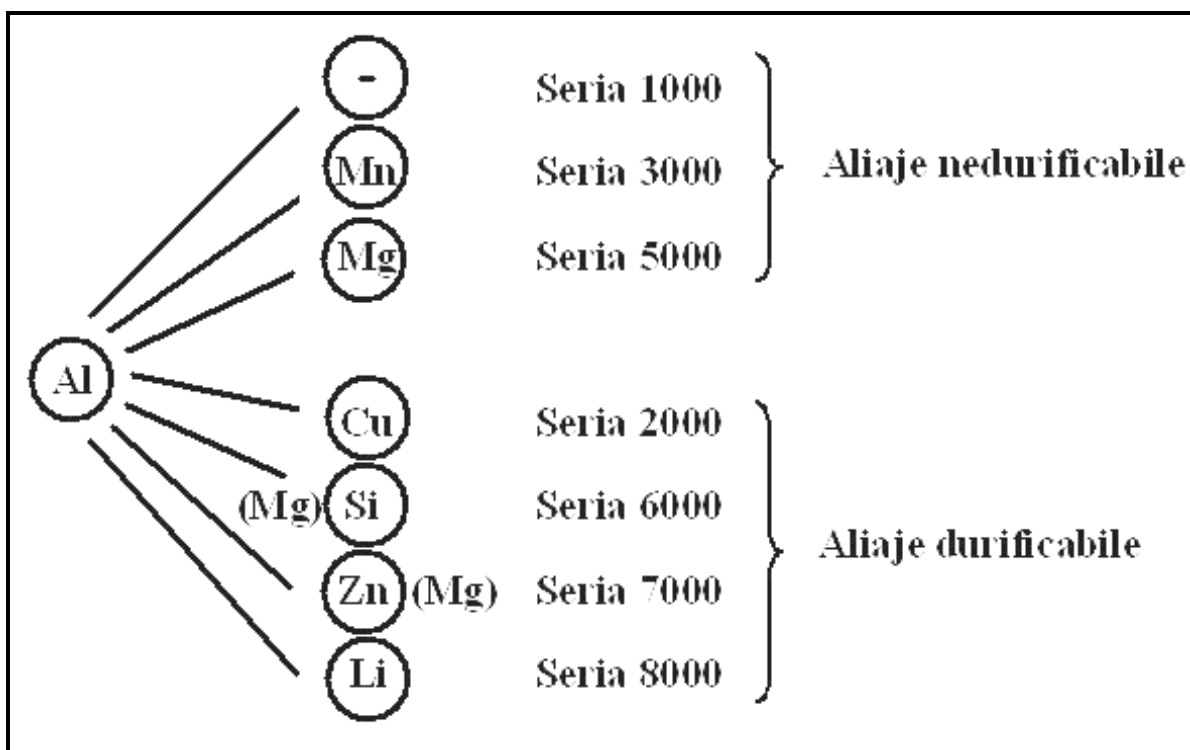


Fig. 10.11 Clasificarea pe serii industriale a aliajelor de aluminiu deformabile

10.2.3 ALIAJE DE ALUMINIU NEDURIFICABILE

Din punct de vedere structural, cu exceptia seriei 1000, reprezentand Al tehnic folosit pe scara larga la placarea celorlalte aliaje (acoperire pentru cresterea rezistentei la coroziune), fie ca aliaj microaliat (se constituie in elemente de microaliere chiar impuritatile mai putin uzuale) datorita proprietatilor lui electrice

deosebite, toate celelalte aliaje au în constituția lor soluție solidă pe baza de aluminiu și eventual ca faze secundare, compusi ai elementelor de aliere. Funcție de starea aliajelor aceștia din urmă se pot dispune în rețea sau precipitați; ei diferă ca proporție și influență asupra aliajelor. Proprietățile și utilizările aliajelor vor fi dependente de gradul de finisare al cristalelor de soluție solidă și de gradul de dispersie, natura și morfologia fazelor secundare.

10.2.3.1 Aliaje Al-Mn (seria 3000)

Există o varietate foarte mare de astfel de aliaje, din această serie de aliaje 3000, utilizându-se sub formă de semifabricate forjate - matritate cele cu rezistență bună la coroziune și sudabilitate, capătate prin aliere suplimentară cu Cu, care mai aduce în plus compactitate mare față de gaze și lichide.

10.2.3.2 Aliaje Al-Mg (seria 5000)

Având conductibilitatea termică foarte bună, aliajele se utilizează sub formă de țevi sudate în industria petrolieră și chiar în industria supersonică (în combinație cu Li) ele dispunând de prelucrabilitate foarte bună. Magneziul are solubilitate bună în Al solid, ajungând până la 15 % în soluția solidă, dar începând de la 5 % Mg aceasta este instabilă și generează dificultăți la deformarea plastică. Aliajele nu se durifică prin precipitare, ca urmare a aplicării tratamentelor specifice de calire și îmbătrânire, dar prezintă o durificare superioară prin ecruisare obținută la deformarea plastică la rece.

10.2.4 ALIAJE DE ALUMINIU DURIFICABILE

Aluminiul formează soluții solide cu majoritatea elementelor cu care se aliază. Probabilitatea de a fi tratat termic este dată de creșterea solubilității în soluția solidă a elementelor de aliere, cu temperatura. La aliajele cu durificare structurală "calibile" durificarea se obține în trei etape după cum urmează :

- punerea în soluție a elementelor durificatoare (faze secundare);
- răcirea rapidă pentru a aduce soluția solidă metastabilă la temperatura ambianță (calirea);
- precipitarea fazelor secundare durificatoare prin descompunerea parțială a soluției solide (îmbătrânire naturală) sau descompunerea la temperaturi ridicate (îmbătrânire artificială) în general sub 220 °C.

10.2.4.1 Aliajele Al(-Mg)-Si (seria 6000)

Au largă utilizare ca produse deformate utilizate în arhitectură sau aeronautică. Au caracteristici mecanice medii $R_{001} = 200$ MPa , $R_m = 250$ MPa. Faza durificatoare este Mg_2Si dimensiunile fazei fiind determinate de prezența fierului și siliciului.

10.2.4.2 Aliajele Al-Cu(-Mg) (seria 2000)

Se utilizeaza rar in industrie ca aliaje binare, a caror durificare ar fi asigurata numai de faza Al_2Cu (faza θ), motiv pentru a majora efectul de durificare prin prezenta altor compusi asigurati de mai multe elemente de aliere. Sunt utilizate o multitudine de aliaje cunoscute sub denumirea de duraluminiu si simbolizate 2014, 2016, 2024, 2058 etc.

Cel mai adesea, ca element suplimentar de aliere, este intalnit Mg care modifica procesul de precipitare prin contributia unor compusi cunoscuti sub denumirea de faza S, Al_2CuMg . Procesele de precipitare se complica cu atat mai mult cu cat participa la el un numar mai mare de faze secundare. In functie de caracteristica urmarita se introduc dupa cum urmeaza: Si – pentru stabilitate la cald, Ni – pentru rezistenta la fluaj, Zr, Cr – pentru diminuarea sensibilitatii de crestere a grauntilor. Conditiiile de tratament termic (calire – imbatranire) sunt cele care influenteaza comportarea aliajelor in exploatare. S-a constatat ca viteza de calire are influenta mai mica asupra proprietatilor mecanice si mai mare asupra rezistentei la coroziune.

Stabilirea marimii vitezei de calire se face cu ajutorul curbelor *temperatura - timp - transformare TTP*, asemanatoare curbelor *TTT* ale otelurilor si construite asemanator acestora. De obicei vitezele de calire trebuie sa fie de ordinul $500\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ in intervale de temperaturi stranse, ceea ce conduce inevitabil la deformarea produselor in timpul calirii;

Se accelereaza in acest mod formarea zonelor Guiner-Preston (ZGP) si imbatranirea naturala.

10.2.4.3 Aliajele Al-Zn-Mg(-Cu) (seria 7000)

Au in compozitia lor de cele mai multe ori combinatia de elemente Cu si Mg. Aliajele sunt din mai multe puncte de vedere superioare aliajelor prezentate anterior, prin proprietatile lor de sudabilitate, rezistenta la rupere si la coroziune superioare.

Efectul durificator maxim este dat de prezenta Zn care formeaza compusul Al_2MgZn_3 , solubil in Al, dar si ai altor compusi ZnAl , Mg_5Al_8 . Tratamentele termice se efectueaza mai usor, unele dintre aliajele acestei serii fiind autocalibile. Asa se explica imbunatatirea unor caracteristici mecanice prin imbatranirea naturala a constructiilor sudate. Aliajele autocalibile, nu-si vor mari duritatea daca continutul in Zn este mic.

MATERIALELE PLASTICE - PROPRIETATI, CARACTERISTICI SI UTILIZARI

Desi o definitie precisa este dificil de formulat, s-a cazut de acord sa se denumeasca materiale plastice toate materialele nemetalice, naturale sau sintetice, care intr-o anumita faza de prelucrare se prezinta in forma plastica. Aceste materiale au la baza substante macromoleculare, denumite si polimeri, alcatuite din molecule in lant, legate prin forte moleculare puternice. In alcatuirea acestora o anumita structura, un monomer, se repeta de nenumarate ori. Materialele plastice au proprietati fizico-mecanice si prelucrabilitate bune, stabilitate chimica deosebita, neinflamabilitate, greutate specifica redusa.

Datorita acestor proprietati care uneori depasesc pe cele ale materialelor clasice utilizate in diferite domenii, materialele plastice au rolul de a inlocui in buna parte metalele si aliajele lor, lemnul si materialele de constructie. Fiecare tona de material plastic folosit ca inlocuitor inseamna economisire a 3...4 tf de metale feroase sau neferoase. Pentru diferite utilizari, exista adesea un material plastic care sa poata inlocui in mod avantajos un material traditional.

Materialele plastice se pot clasifica dupa schema din figura 11.1. In aceasta clasificare, materialele naturale sunt cele care se pot obtine numai ca urmare a unor tratamente chimice, de exemplu celuloza si altele. Materialele de policondensare sunt rezultatele unor condensari repetate ale unor produse obtinute pe cale de condensare a materiilor prime.

Materialele de polimerizare se obtin din monomerii respectivi prin polimerizare, iar materialele poliaditive nu difera de policondensate decat prin aceea ca nu se elaboreaza cu desfacere de molecule, ceea ce face ca pentru fixare sa nu necesite decat o presare mecanica redusa.

Materialele termoreactive (termorigide) sunt materiale plastice care la o anumita temperatura sunt suficient de plastice pentru a putea fi prelucrate prin presare, insa o data racite se intaresc ireversibil, datorita transformarilor chimice suferite. Materialele termoplastice devin plastice ori de cate ori sunt incalzite la temperatura de prelucrare, fara a suferi transformari de natura chimica. Marea majoritate a materialelor plastice nu se pot prelucra in piese ca atare, ci necesita anumite materiale tehnologice sau de adaos, care le dau proprietati mecanice, fizice, electrice etc. deosebite sau posibilitatea de a fi prelucrate cu usurinta. Substantele auxiliare se clasifica in functie de rolul pe care il joaca in tehnologia materialelor plastice, in materiale auxiliare de: stabilizare, plastifiere, lubrifiere, colorare, umplutura.

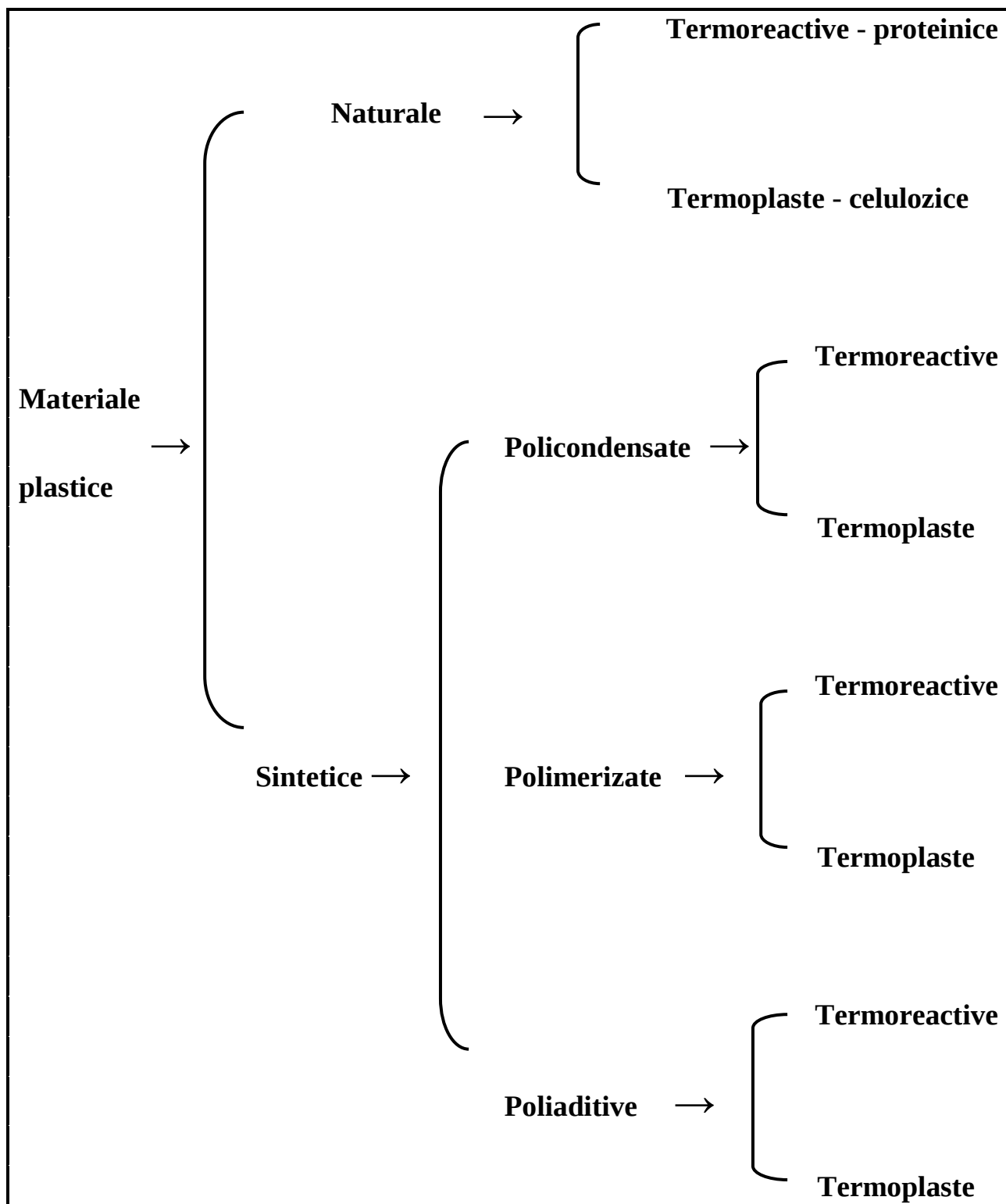


Fig. 11.1 Clasficarea materialelor plastice

Independent de cele aratate mai inainte, sunt cazuri in care unele materiale (cazul frecvent il constituie poliamidele) se pot obtine atat prin polimerizare, cat si prin condensare, dupa cum in alte cazuri se pot aplica succesiv ambele procedee. In multe cazuri, proprietatile materialului se imbunatatesc prin combinare de monomeri cu polimeri.

Toate acestea scot in evidenta o serie de materiale plastice, care se incadreaza concomitent in mai multe grupe ale clasificarii aratate sau nu se incadreaza in niciuna. Se obtin astfel materiale din amestecuri de policlorura de vinil (PCV) si acetat de vinil; policlorura de vinil, butadien si acrilonitril; policlorura de vinil si policlorura de viniliden, cu sau fara acetat de vinil, cu rezistenta mecanica superioara, care poate inlocui pielea si materialele superioare pentru ambalare. Materialele plastice si-au gasit aplicarea in prezent la executarea pieselor cu dimensiuni mari si a celor dezvoltate bidimensional ca folii, tevi, piese de asamblare, recipiente, rezervoare, robinete si piese de trecere etc.

In cazurile in care materialele plastice cu doua dimensiuni apreciabile sunt recomandate datorita proprietatilor izolante, anticorozive, frictiune, antifrictiune sau altele, dar nu sunt in masura sa satisfaca singure conditiile de rezistenta utilizarea lor, se va face cu recurgere la suporturi. In acest sens, tendinta de a executa materiale plastice cu suport din diferite materiale sau tesaturi, ca si placarea cu materiale plastice a pieselor metalice sau nemetalice expuse conditiilor grele de exploatare este din ce in ce mai evidenta.

Faptul ca termoplastele sunt materiale care pot fi inmuiate prin incalzire face ca ele sa fie usor sudabile, fara adaos de material, prin simpla incalzire si presare. Aceasta da posibilitatea executarii de ansambluri sudate, utilajul constand din instalatii de incalzire electrice cu curenti de inalta frecventa sau cu rezistente. Datorita posibilitatii de a executa piese cu adaosuri de prelucrare minime, cu rezistenta mecanica si chimica buna, usor de prelucrat si cu greutate specifica mica exista tendinta de a se executa din materiale plastice prin presare, injectie sau extrudare multe dintre piesele de masini solicitate la socuri, la uzura etc. in special pentru mecanismele silentioase.

Astfel, poliamidele ca materiale pentru pinioane, bucxse pentru lagare de alunecare, carcase pentru rulmenti, constituie materiale economice si comod de prelucrat. Comportarea lor buna in medii de ulei la temperaturi de obicei inalte le face utilizabile si la fabricarea garniturilor.

Poliesterul se utilizeaza in cantitati crescande pentru piese transparente colorate, pentru faruri de autovehicule si datorita comportarii bune la temperaturi joase se recomanda pentru diferite piese ale utilajelor din industria frigorifica.

Adezivii, chiturile si vopselele cu baza de materiale plastice au o larga perspectiva de utilizare ca materiale de asamblare si de protectie in constructia de

masini. Principalele materii prime pentru fabricarea materialelor plastice sunt: gazul metan, piatra de var, carbunele, produsele petroliere rezultate de la operatiile de cracare a titeiului si o gama intrega de alte substante naturale de origine minerala, vegetala si animala.

Materialele termoreactive utilizate curent sunt: fenoplastele si aminoplastele.

Fenoplastele - materiale obtinute prin policondensarea fenolului cu formaldehida - sunt cunoscute cu denumirea de novolac, daca reactia a avut loc in mediu acid, si bachelite, daca reactia a avut loc in mediu bazic. Dupa faza in care se intrerupe reactia, bachelitele obtinute sunt denumite: rezol (bachelia A), rezitol (bachelita B) sau rezita (bachelitaC).

Aminoplastele - materiale obtinute prin reactia de policondensare dintre uree si formaldehida - in cazul rasinilor carbomidice sau dintre melamina si formaldehida, in cazul rasinilor aminotriazimice, sunt rasini asemanatoare rasinilor fenolice, care sub actiunea combinata a caldurii si presiunii, sufera o reactie ireversibila capatand o structura tridimensionala. Aminoplastele sunt materiale opace si stabile la lumina, daca sunt colorate cu diversi coloranti. La caldura isi pierde insa stabilitatea, descompunandu-se cu formare de goluri si fisuri. In plus, un dezavantaj fata de fenoplaste il constituie higroscopicitatea apreciabila.

Polietilena, material termoplastic din grupa polimerilor olefinici, este o hidocarbura parafinica cu formula chimica – $[CH_2 - CH_2]_n$. Ea se obtine prin polimerizarea monomerului de baza – etena – in conditii energice de temperatura si presiune.

Polietilena de inalta presiune se obtine prin polimerizarea radicala, la presiuni mai mari de 1000 atm (primul procedeu de polimerizare). Polietilena de inalta presiune are o greutate specifica mica ($0,92 \text{ kg/dm}^3$ la 200°C). Acest procedeu se aplica in industria de sinteza.

Polietilena de joasa presiune are o structura mai ordonata si temperatura de topire mai ridicata decat polietilena de inalta presiune (417K fata de 300K). La temperatura obisnuita, polietilena nu este solubila in nici un solvent, la temperatura $> 340\text{K}$ se dizolva in CCl_4 , toluen, xilen s.a.

Are stabilitate chimica, impenetrabilitate la apa, indici fizico - mecanici superiori.

Polipropilena - are formula chimica $[-CH_2 - CH -]_n$ - este produsul de polimerizare al propenei ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$). Polipropilena de joasa presiune este un polimer cristalin cu proprietati fizico - mecanice bune. Astfel, polipropilena sub forma de fire are cea mai inalta rezistenta mecanica dintre firele organice (naturale sau artificiale); este stabila chimic, deoarece se foloseste pentru producerea de containere tuburi de acoperire electroizolante.

Policlorura de vinil (PCV) este una dintre numeroasele materiale termoplastice si se situeaza pe primul loc in ceea ce priveste productia si domeniile de utilizare, atat in tara noastra cat si in alte tari. PCV-ul face parte din familia polimerilor vinilici, derivati in final ai carbunelui si calcarului, conform reprezentarii schematice date in cele ce urmeaza:

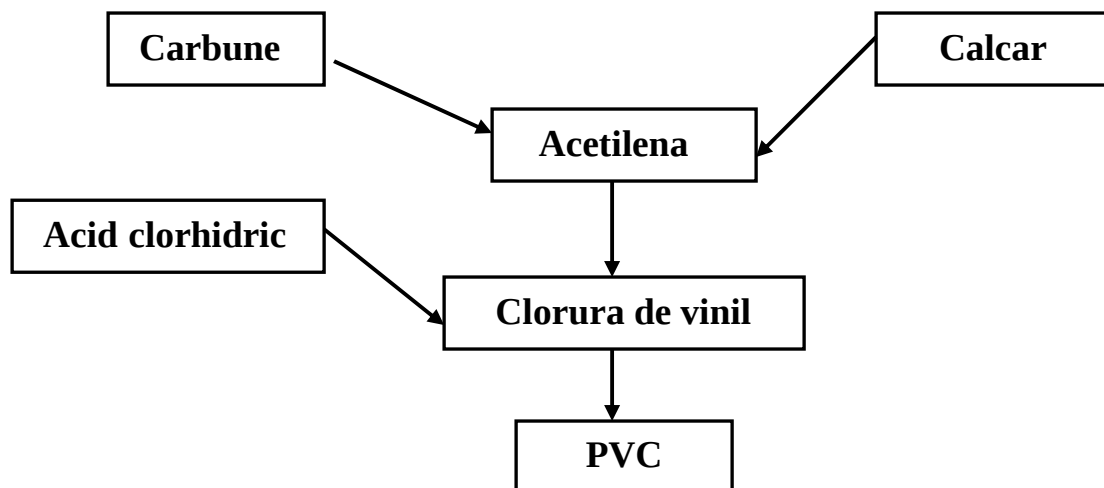


Fig.11.2 Reprezentarea schematica a obtinerii policlorurii de vinil.

Prin tratarea acetilenei cu acid clorhidric se obtine clorura de vinil (monomerul) in stare gazoasa, care la -140°C se condenseaza devenind un lichid limpede ca apa. Lichidul obtinut se polimerizeaza prin diferite- metode de obicei la diferite temperaturi si presiuni inalte, in prezenta anumitor initiatori si catalizatori. Prin polimerizarea in bloc se obtin blocuri, placi, bare etc. de PCV. Prin polimerizare in emulsie apoasa sau in suspensie se obtine o pulbere de PCV cu masa moleculara mare.

Polistirenul - material plastic din grupa polimerilor vinilici, este o rasina sintetica obtinuta prin polimerizarea monomerului vinil-benzen, stirenul $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$. Stirenul este un lichid incolor, limpede, cu greutatea specifica $0,905 \text{ kg/dm}^3$, cu punct de fierbere la 145°C si de solidificare la $-30,60^{\circ}\text{C}$.

Se obtine prin cracarea benzenului etilic, produs de condensare a etilenei cu benzenul. Stirenul are o puternica inclinare spre polimerizare care se poate efectua prin oricare din cele trei metode: in bloc, in solutie sau in suspensie. Proprietatile polistirenului depind in mare masura de gradul de polimerizare, deci de greutatea moleculara, care se situeaza intre 180000 pentru polimerizatele in bloc si 800 000 pentru polimerizatele in emulsie. Toate calitatile de polistiren se caracterizeaza prin rezistenta la acizi si substante alcaline concentrate sau slabe, cu exceptia acidului azotic concentrat, rezistenta la alcool si uleiurile minerale si lipsa de rezistenta fata de solventii organici.

Poliamidele se folosesc in prezent pe scara larga in constructia de masini si utilaje. Se intrebuinteaza indeosebi policaprolactama - poliamida de baza din grupa B, turnata sub presiune. Piese din acest material termoplastic, deoarece se asambleaza cu piese metalice, trebuie sa fie executate cu precizie. In Rusia este in curs de elaborare si experimentare un sistem de tolerante stabilit pe baza calculului preciziei economice de fabricare.

Piese din policaprolactama turnata sub presiune pot fi prelucrate pe masini -unelte, insa tehnologia nu este economica si recomandabila, deoarece stratul superficial obtinut prin turnare are proprietati mecanice superioare, in special in ceea ce priveste rezistenta la uzura si nu este bine sa fie inlaturat prin aschiere. Tehnologia economica a pieselor din caprolactama si in general din poliamide este turnarea sub presiune la dimensiunile finale.

Factorii care trebuie considerati la stabilirea sistemului de tolerante sunt:

- caracteristicile materialului de baza (greutatea moleculara, vascositatea, continutul de fractiuni cu greutate moleculara mica, umiditatea etc.);
- distributia temperaturilor in cilindrul de incalzire;
- temperatura formei de presare;
- distributia presiunii, indeosebi a presiunii finale si remanente in cilindrul de incalzire si in forma de presare;
- cantitatea de material din cilindrul de incalzire;
- durata turnarii pieselor si caracteristicile constructive ale formei de presare (precizia dimensiunilor, calitatea suprafetei elementelor de formare, rigiditatea elementelor care preiau eforturile la turnare etc.).

Cercetarile au aratat ca dublarea sau triplarea duratei de mentinere sub presiune, respectiv de la 7 pana la 20 s maximum, dublarea presiunii pistonului, de la circa 200 pana la circa 400 kg/cm² concomitent cu micșorarea aproximativ la jumatate, respectiv de la circa 7 pana la circa 3%, a continutului de fractiuni cu greutate moleculara mica creeaza posibilitatea ridicarii cu o clasa a preciziei pieselor turnate sub presiune.

Policaprolactama sau capronul primar (particule) si deseurile de la tricotaje, bine degresate in prealabil, constituie cele mai ieftine poliamide din care se executa roti dintate, lagare, buce etc. Caracteristicile mecanice ale pieselor obtinute din aceste materiale sunt insa inferioare celor obtinute din alte poliamide mai scumpe. Tinand seama ca structura (cristalina sau amorfă) influenteaza proprietatile fizico-mecanice si antifricțiune ale pieselor din poliamide, in sensul ca structura cristalina asigura rezistenta mecanica, duritatea si rezistenta la uzura, piesele se trateaza termic in scopul obtinerii acestei structuri. Trebuie insa aratat ca structura cristalina scade elasticitatea si rezistenta la sarcini dinamice.

MATERIALE CERAMICE - STRUCTURA, PROPRIETATI SI MOD DE OBTINERE

12.1 CARACTERIZAREA MATERIALELOR CERAMICE

Materialele ceramice sunt de natură anorganică și nemetalică, fiind obținute prin combinarea unui sau mai multor metale cu un nemetal, de unde și denumirea de ceramice. Din punct de vedere al apariției ele pot fi tradiționale sau ceramice tehnice. Materialele ceramice tradiționale includ ceramicele arse sticlă, porțelanul, cărămida și betonul. Orice solid anorganic nemetalic utilizat la temperaturi înalte, este un material ceramic tehnic, cu precizarea că materialele ceramice tehnice cuprind oxizii unor metale, borurile, carburile și halogenurile cu utilitate industrială.

Cele mai larg utilizate ceramice avansate sunt sticlele modificate, silico-aluminatii, bioxidul de zirconiu și altele. Folosita ca atare sau înglobată în materiale compozite, ceramica tehnică este considerată al treilea material din punct de vedere al importanței; ponderea cea mai mare o deține industria electronică, calculatoarele, construcțiile de mașini, aeronautică, tribologie, biotehnică, etc.

Trei caracteristici fac din materialele ceramice materiale ale viitorului :

- resursele naturale aparent nepuizabile ;
- obținerea produselor la cotele finale, evitându-se prelucrările mecanice ;
- proprietățile lor spectaculoase.

12.2 STRUCTURA MATERIALELOR CERAMICE

Materialele ceramice pot fi solide cristaline, dar și necristaline.

12.2.1 Structura cristalină

În cazul apariției cristalinității, se formează rețele tridimensionale având la bază prezenta legăturilor de tip ionic sau covalent, cristalele fiind ionice sau covalente după cum se întrepătrund sau nu straturile electronice exterioare.

Cristalele formate din ioni de mărimi diferite și de naturi diferite uniți prin puterea atracției electrostatice sunt specifice multor oxizi și halogenuri și sunt de tipul NaCl adică anionii sunt dispuși în sistemul cu fete centrate, iar cationii mai mici în pozițiile interstțiale octaedrice.

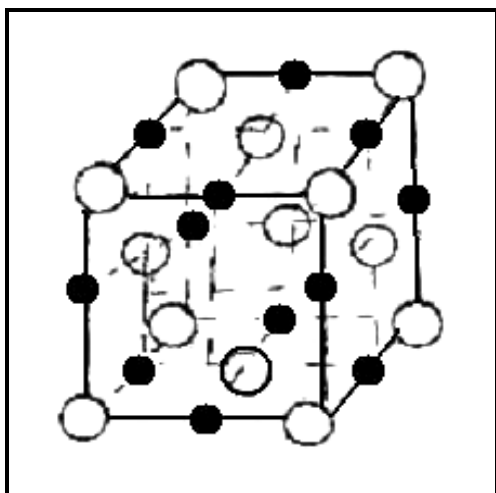


Fig. 12.1 Structura cristalină de tip NaCl pentru un material ceramic:
● Na⁺, ○ Cl⁻.

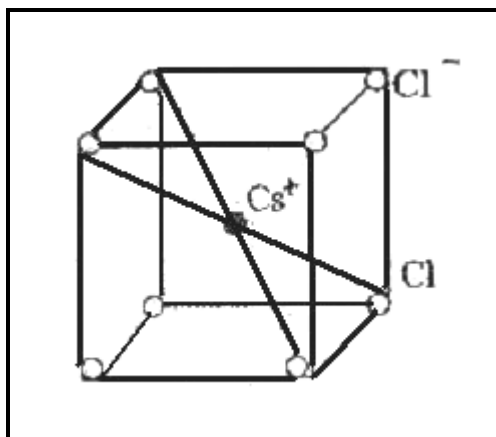


Fig. 12.2 Structura de tip CsCl pentru un material ceramic.

Rezulta de fapt doua structuri de tip CFC intrepatrunse, colturile uneia ocupand pozitiile (1/2 0 0) ale celeilalte ca in figura 12.1.

Daca ionii au aproximativ aceeasi dimensiune se formeaza cristale cu structura CsCl, rezultand structuri de tip CVC ca in figura 12.2.

Cristalele covalente difera prin aceea ca toate legaturile care pornesc de la un atom sunt spatial dirijate, relatia unghiurilor depinzand de numarul si tipul de electroni implicati in interschimb ca si de substratul electronic pe care se regasesc.

Sistemele de cristalizare sunt si de aceasta data asemanatoare metalelor de tip cub, tetragonal cu volum centrat. Defectele structurale regasite in ceramice sunt aceleasi ca in metale (vacante, dislocatii, limite, etc.) dar numarul planelor de alunecare este mai mic, iar vectorul Burgers necesar producerii dislocatiilor mult mai mare, de unde si deosebirile fundamentale intre cele doua tipuri de materiale, ceramicele fiind fragile si avand plasticitate redusa.

12.2.2 Structura necristalina

Materialele ceramice la care structura nu este periodica sau repetabila, fiecare atom fiind inconjurat de un numar aproximativ egal de atomi vecini, numai pozitia primului inel de coordinare fiind fixata cu precizie sunt necristaline.

Exista deci coordinatie de ordinul I fara repetabilitate pe spatii mai largi.

In cazul ceramicelor de tip sticla modificata, cel mai adesea atomi proveniti de la asa numiti modificali de retea, sau ai unor elemente ce favorizeaza amorfizarea, se acomodeaza in retea deschisa a sticlei obisnuite, dand varietati de sticla modificata: sticla silico-sodică, silico-calcica, alcalino-plumbica etc.

12.3 MODALITATILE DE PRODUCERE A CERAMICELOR TEHNICE

Producerea ceramicelor are la baza procese chimice de purificare a materiilor prime rezultate sub forma de pulbere foarte fina si foarte pura, tehnologiile de obtinere avand la baza doua etape distincte:

Etapa I:

Sinteza si prelucrarea pulberilor cuprinzand:

- a) obtinerea pulberilor din materiale naturale,
- b) prepararea amestecurilor si aditivarea pentru sinteza chimica.

Etapa II:

Realizarea microstructurii prin operatiile de:

- a) uscare a produselor presate,
- b) sinterizarea cu reactie,
- c) finisarea finala.

In prima etapa se obtin pulberi de puritate avansata, preferandu-se procedeele chimice, dar si mecanice (macinare umeda). Pulberile produse sunt amestecate cu aditivi si supuse presarii la cotele finale sub presiune sau extrudate.

In etapa a II-a principala operatie este sinterizarea produselor presate si uscate. Instalatiile sunt foarte diversificate functie de natura materialului, forma si destinatia produsului, conditiile de lucru.

Evidentierea structurii se face prin tehnici specifice materialelor metalice (microscopie)sau tehnici specifice, investigatie acustica (unde acustice de 100 Mhz, kryptonoscopie etc.

12.4 PROPRITATILE MATERIALELOR CERAMICE

Materialele ceramice se caracterizeaza printr-o serie de performante iesite din comun:

- proprietati electrice si magnetice variind de la izolatori la supraconductori, piezoelectricsi, feromagnetici,
- stabilitate chimica foarte buna,
- refractaritate.

In plus utilizarile din aeronautica au la baza alte proprietati spectaculoase cum sunt:

- ecranarea radiatiilor infrarosii;

- rezistentă la eroziunea meteoritilor;
- rezistentă la presiuni mari de ordinul 10^4 barri;
- transparentă la emisia de unde de înaltă frecvență;
- conductibilitate termică ce le permit constituirea în scuturi termice necesare la intrarea în atmosferă.

a) Proprietățile mecanice ale ceramicelor atât cristaline cât și necristaline, sunt legate de fragilitatea la temperatură ambiantă. Această fragilitate are două cauze majore:

- mobilitatea extrem de redusă a dislocațiilor sau absența planelor de alunecare la materialele cristaline, cauzate de legăturile interatomice predominante;
- imposibilitatea moleculelor de a se deplasa la temperaturi mai mici decât cea de amorfizare.

Din cauza comportamentului fragil al ceramicelor acestea sunt sensibile față de modul de distribuire al zgirieturilor și creștăturilor superficiale. Pentru a mări rezistența lor se aplică diverse procedee de inducere a unor tensiuni de comprimare în stratul superficial; proprietățile astfel obținute sunt superioare celor ale materialelor metalice. La materialele ceramice un rol important îl joacă influența temperaturii asupra rezistenței la rupere.

Pentru comparația cu proprietățile materialelor metalice, în figura 12.3 sunt prezentate curbele de variație a deformărilor materialelor ceramice tehnice mai uzuale comparativ cu cele ale materialelor metalice.

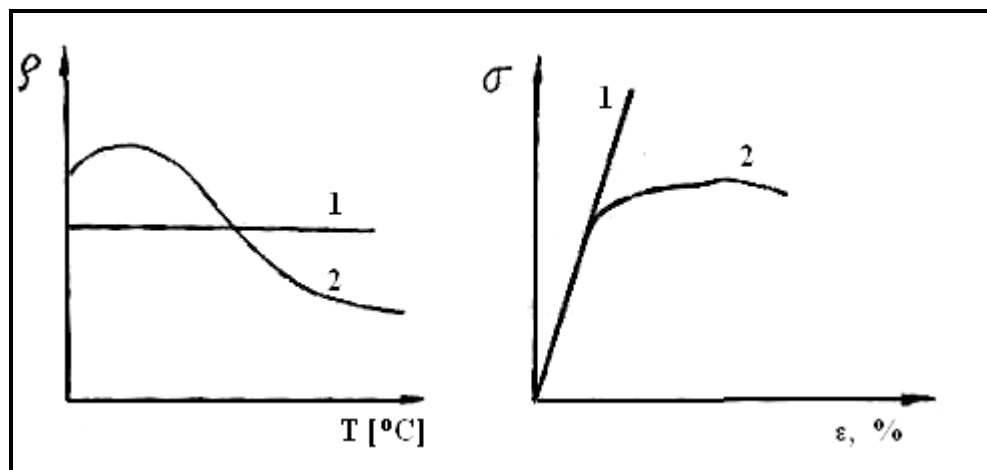


Fig.12.3. Curbe tensiune-deformație. 1-materiale ceramice 2 -metale

b) *Proprietățile termice ale ceramicelor* sunt determinate de existența legăturilor covalente sau ionice, la care conducția caldurii nu se realizează prin intermediul electronilor liberi, ci prin intermediul undelor elastice de tip fononice interacționează reciproc. Marea majoritate a ceramicelor vor fi izolatori termici și

vor avea coeficienti de dilatare termica liniara scazuti. Valorile ridicate ale modulului de elasticitate impreuna cu coeficientii mici de dilatare termica, fac din ceramice materiale care la socuri termice vor manifesta scaderi ale rezistentei la rupere, atunci cand se ating valori critice ale variatiei de temperatura.

c) *Proprietatile electrice ale ceramicelor* sunt legate de conductivitatea electrică, motiv pentru care majoritatea lor sunt izolatori(SiO_2 , $\text{Si}_3 \text{N}_4$) semiconductori(oxizi ai metalelor de tranzitie) sau conductori.

Ultimul considerent are in vedere performantele iesite din comun ale ceramicelor: proprietati electrice si magnetice variind de la izolatori la supraconductori, piezoelectrics, feromagnetici, stabilitate chimica foarte buna si refractaritate.

12.5 GRUPE DE MATERIALE CERAMICE TEHNICE

12.5.1 Carburile

Obtinue prin tehnici diverse au proprietati deosebite :duritate foarte mare, sensibilitate mijlocie la socuri termice, temperaturi de topire ridicate. Au rezistenta scazuta la oxidare, dar au rezistenta mare la fluaj, abraziune, conductibilitate termica ridicata ceea ce le face utilizabile cu precadere in fabricatia sculelor aschietoare.

Cunoscute sub denumirea de placute de carburi, se utilizeaza datorita pretului modic, a vitezei mari de aschiere, a rezistentei mari la uzura si stabilitatii termice. Principalul dezavantaj il constituie fragilitatea lor in prezenta socurilor mecanice si a vibratiilor.

12.5.2 Oxizii

Au cel mai adesea utilitate tehnica datorita rezistentei mecanice si chimice foarte bune si mai ales a refractaritatii lor. Inconvenientul principal il constituie dificultatea in prelucrarea si rezistenta scazuta la socuri termice. Au densitati medii, dilatare liniara de ordinul 10^{-6} , conductibilitate termica $0,025 \text{ J/scm K}$ la 200°C .

12.5.3 Whiskersurile (fibre monocristaline)

Primele fibre monocristaline nemetalice au fost de grafit pirolitic, apoi corindon (Al_2O_3) silice (SiO_2) magnezie (MgO) etc. Sunt materiale cristaline obtinute din faza gazoasa prin sublimare in conditii particulare avand lungimea de 1-10 mm si diametre de la $1\mu\text{m}$ la mai multi. Sunt utilizate la realizarea materialelor compozite ca fibre durificatoare.

12.6 UTILIZAREA MATERIALELOR CERAMICE

În proporție de 67 % din producția de materiale ceramice se folosește în domeniul microelectronicii, de la fabricația pachetelor și substraturilor de circuite integrate (suporturi plăci pe care se montează circuitele electronice) la condensatori, transductoare electronice sau filtre electronice.

Spectaculoasă este însă utilizarea ceramicilor în construcția de mașini îndeosebi în fabricația motoarelor termice de la simplii izolatori (bujii) la construcția pistoanelor, a chiulaselor, camasilor de cilindri sau chiar motoare cu aprindere prin compresie realizate integral din materiale ceramice. Se evidențiază utilizarea lor la echipamentele anexe în fabricația navelor aerospațiale sau în transporturi navale, terestre, feroviare. Din punct de vedere al comportării lor tribologice, materialele ceramice au devenit medii protectoare împotriva degradării suprafețelor, fiind interesante în fabricația lagarelor, ghidajelor, rulmenților etc.

Materialele ceramice utilizate pentru creșterea rezistenței la uzare și la coroziune sunt oxizii metalici, utilizați în stare pură sau în amestec cu diferiți oxizi în vederea optimizării proprietăților de exploatare. La realizarea depunerilor ceramice sunt utilizate, pentru pulverizare, produse naturale sau amestecuri ceramice care să se topească și să nu se disocieze în produse gazoase la temperaturi înalte și care să formeze prin topire picături fine, nu fire.

Oxizii de aluminiu sunt oxizii ceramici cei mai utilizați atât pentru protecția împotriva uzurii, cât și împotriva coroziunii, fără socuri mecanice sau termice. Un adaos de alți oxizi ceramici la pulberile cu baza Al_2O_3 , mărește ductilitatea și capacitatea de preluare a socurilor termice. Temperaturile maxime de exploatare ale acestor amestecuri de pulberi ceramice oxidice variază în funcție de tipul și proporția de elemente de adaos, între 504°C pentru amestecurile $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ și 1200°C pentru amestecurile $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$. Oxidul de aluminiu are o paletă largă de utilizări: de la protecția discurilor fixe (harddisk) destinate tehnicii de calcul până la straturi dielectrice (în amestec cu 3...13% TiO_2).

Dioxidul de titan și amestecurile sale cu oxizii de crom au durități mai reduse decât amestecurile ce au la bază oxidul de aluminiu. Astfel, amestecurile $\text{TiO}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ se utilizează la realizarea straturilor depuse prin pulverizare în jet de plasmă, obținându-se straturi cu o rezistență mai redusă la uzare și la coroziune în diverși agenți corosivi (solubile în H_2SO_4 și în baze), dar cu o rezistență la oboseală mai ridicată.

Oxizii de crom prezintă o rezistență la coroziune și o stabilitate termică mai redusă decât amestecurile pe bază de oxid de aluminiu, dar rezistența la uzare este deosebit de mare și prezintă și o capacitate marită de preluare a socurilor termice.

Domenii foarte interesante au devenit pentru ceramice industria metalurgică ce necesită materiale refractare și tehnologia prelucrării mecanice a uneltelor și sculelor.

Capitolul 13

MATERIALE METALICE AMORFE CARACTERIZARE, PROPRIETATI, MOD DE OBTINERE, UTILIZARI

13.1 INTRODUCERE

Materialele metalice amorfe sau sticlele metalice s-au obtinut in urma cu 30 de ani, prin racirea topiturilor metalice cu viteze de raci mai mari de 10^6 K/s, evitandu-se in acest fel cristalizarea.

Tranzitia de la starea lichida la starea solida se produce in acest caz progresiv prin cresterea viscozitatii la scaderea temperaturii, aceasta atingand valori de ordinul 10^{13} [poise] in momentul tranzitiei vitroase. Topitura se rigidizeaza transformandu-se intr-un solid amorf lipsit de ordinea specifica in aranjamentul spatial al atomilor pentru solidele cristaline si anume ordinea la lunga distanta.

Aliajele amorfe sau sticlele metalice sunt materiale omogene macroscopic si microscopic fiind caracterizate de o ordine la scurta distanta de natura topologica si chimica in aranjamentul spatial al atomilor. Inlocuirea cristalizarii prin tranzitie vitroasa este usoara in cazul topiturilor silicate constituite din ioni complecsi cu mobilitate mica, dar dificila in cazul topiturilor metalice in care fluiditatea mare si viscozitatea redusa indica mobilitati mari ale ionilor metalici.

Procedee de racire ultrarapida cu viteze de peste 10^6 grade pe secunda pot produce tranzitia vitroasa a topiturilor metalice, in timp ce sticla silicata obisnuita se obtine la simpla racire in aer.

In absenta cristalinitatii aliajele amorfe sunt caracterizate de ductilitate si duritate nemaientalnite la materialele metalice obisnuite. Aliajele amorfe din grupa fierului pot atinge rezistente la rupere de $350 \text{ [daN/mm}^2\text{]}$ si duritatii de $\text{HV}=1000 \text{ [daN/mm}^2\text{]}$.

Datorita omogenitatilor lor chimice si structurale unele aliaje amorfe sunt competitive din punct de vedere a rezistentei la coroziune, cu platina.

Aliajele amorfe pe baza de Fe, Co, Ni, sunt materiale feromagnetice, au capacitatea de magnetizare comparabila cu a aliajelor de tip permalloy. In absenta cristalinitatii aliajele amorfe sunt lipsite de anizotropie magnetocristalina (care determina pierderi de energie importante la magnetizarea si demagnetizarea materialelor magnetice clasice).

Datorita naturii lor vitroase si caracterului termodinamic metastabil, in aliajele amorfe se manifesta transformari in stare solida inexistente in materialele metalice cristaline, dar prezente in sticlele clasice, ca de exemplu: relaxarea structurala, tranzitia vitroasa, cristalizarea prin devitrificatie etc..

Proprietatile fizice, mecanice, chimice, magnetice, deosebite ale aliajelor amorfe precum si modul lor de asociere specific sunt o consecinta a caracterului duplex metalic si amorf al acestor materiale.

Desi interesul stiintific pentru aliajele amorfe s-a manifestat imediat dupa descoperirea lor, interesul industrial a aparut in momentul perfectarii unor tehnici de productie capabile sa fabrice in proces continuu produse utilizabile tehnic (fire si benzi cu grosimi de cateva zeci de microni si in cantitati de ordinul kilogramelor, cu productivitati de zeci de metri pe secunda).

Procedeele continui de obtinere a benzilor si firelor din aliajele amorfe prin solidificare ultrarapida a unor topituri metalice de anumite compozitii - de obicei axate pe compozitia unor eutectice sau compusi usor fuzibili - evita operatiile metalurgice costisitoare de deformare plastica si tratament termic, prin care se obtin in tehnologiile clasice sarmele foarte fine si tablele foarte subtiri.

Se poate afirma ca solidificarea ultrarapida cu obtinerea de aliaje amorfe reprezinta o revolutie in metalurgie (mai precis in micrometalurgie sau metalurgia de mic tonaj), nu numai prin calitatea noua a materialului metalic obtinut dar si printr-o tehnologie de fabricatie simpla, ingenioasa si fara risipa de material metalic si energie.

13.2 STRUCTURA STICLELOR METALICE

Un aliaj amorf are o structura caracterizata printr-o ordine in aranjamentul spatial al particulelor constitutive manifestata pe scurta distanta.

Ordinea la scurta distanta este specifica si lichidelor, de acea aliajele amorfe pot fi considerate ca lichide subracite, in care aranjamentul geometric al particulelor din starea lichida se pastreaza si in starea solida.

Pentru sticlele metalice s-au propus mai multe modele structurale, doua dintre ele au gasit cea mai larga acceptie:

- modelele microcristaline;
- modelele structurale cu distributie intamplatoare continua.

Modelele structurale microcristaline considera ca structura solidului amorf este o asamblare de mici cristale cu diametrul sub $20\text{\AA}$, separate prin discontinuitati analoge limitelor de graunte.

Modelele structurale cu distributie intamplatoare, dimpotriva, nu presupun existenta unei ordini cristaline la scara oricat de mica.

13.2.1 Modelul microcristalin si modelul cu impachetare densa intamplatoare

In sticlele amorfe aranjamentele atomice sunt sensibil mai ordonate decat in starea lichida, fiindu-le caracteristica ordinea la distanta din structurile cristaline compacte ale metalelor.

Cargill propune pentru solidele amorfe modele structurale alcatuite din microcristalite de diferite dimensiuni, explicand largirea maximelor de difractie prin tensiunile interne din microcristalite cat si prin prezenta defectelor de impachetare. El calculeaza dimensiunea minima a cristalitelor $D \approx 57\text{\AA}$, care nu concorda cu datele obtinute experimental deduse din valorile de intensitate din imaginile de difractie.

Maitrepiere propune si solide amorfe cu structuri microcristaline dar este combatut cu date de catre Dixmier si Duwez care nu gasesc aplicabilitatea acestui model la aliajele amorfe Ni-Pd-P.

In aceasta situatie ei sustin modelul cu impachetare densa intamplatoare propus de Bernal pe care il gasesc perfect aplicabil structurii aliajelor amorfe din sistemul:

$$(Pd_{50} + Ni_{50})_{100-x} P_x \text{ unde } x = 15 \div 27.5$$

Cu alte modificari si completari ulterioare modelul propus de Bernal explica structura lichidelor si a sticlelor metalice.

Acest model considera lichidul ca un ansamblu de particule, omogen, neregulat, fara regiuni cristaline si dens fara a mai admite goluri an care sa poata fi plasate particule. Functia de distributie radiala exprima probabilitatea de agasi un atom la o distanta r de un atom dat. Functia de distributie radiala a lichidelor si solidelor amorfe indica in majoritatea cazurilor o densitate maxima de 8-12 vecini la o distanta r_0 de atomul dat, distanta care difera foarte putin de distanta de minima apropiere intre atomi in solidul cristalin corespunzator.

Conform modelului propus de Bernal pentru structura lichidelor si solidelor amorfe, distributia spatiala a particulelor dintr-o structura densa, neregulata, este descrisa de trei parametri :

1. N_1 - numarul de vecini imediati;
2. r_1 - distanta medie la care se afla acestia fata de atomul dat;
3. λ_1 - variatia lui r pentru acesti vecini.

Bernal defineste si notiunea de vecini geometrici in modul urmator: intr-un ansamblu de puncte cu distributie intamplatoare se construiesc planele care taie la jumătate distantele ce leaga un punct de altul; punctele corespunzatoare intersectiilor cu fetele celui mai mic poliedru convex astfel obtinut reprezinta

vecinii geometrici ai punctului aflat in interiorul poliedrului. Numarul vecinilor geometrici este 14 atat in aranjamentele regulate de puncte cat si in cele neregulate.

Caracterul neregulat al poliedrelor care inconjoara fiecare atom implica absenta ordinii la lunga distanta si simetria (fig. 13.1)

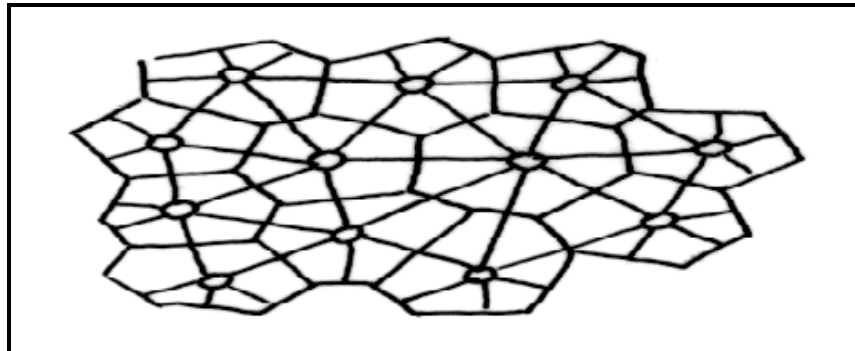


Fig. 13.1 Caracterul neregulat al poliedrelor ce inconjoara fiecare atom.

Modelul lui Bernal poate fi descris ca o asamblare de goluri poliedrice, in varfurile carora sunt plasati atomii, ale caror muchii au lungimi cu maxim 15% mai mari decat diametrul sferei atomice.

Aranjamentul dens neregulat pe care l-a obtinut Bernal prin modelul de impachetare densa intamplatoare ocupa un volum pe sfera cu 10% mai mare decat intr-o impachetare densa cristalina, dar nu a obtinut densitati intermediare.

Informatiile structurale care se obtin actual pentru aliaje amorse, fie prin calorimetrie, fie prin masuratori de vascozitate, difuzivitate, fie prin rezonanta magnetica nucleara sau prin interpretarea imaginilor de difractie, nu sunt atat si precise ca in cazul materialelor cristaline.

13.3 PROPRIETATILE STICLELOR METALICE SI DOMENII DE APLICATII ACTUALE SI POTENTIALE ALE ACESTORA

Proprietatile fizice, mecanice si chimice ale sticlelor metalice reprezinta caracteristici unice, neasociate intr-un asemenea mod in nici o alta clasa de substante cunoscute. Absenta cristalinitatii conduce la valori ridicate ale rezistentei la rupere in sticlele metalice, usurinta de magnetizare, atenuare extrem de redusa a undelor acustice si o rezistivitate electrica apreciabila. Omogenitatea structurala si compositionala, conduce la o mare rezistenta la coroziune electrochimica specifica sticlelor metalice.

Avand legaturi interatomice de tip metalic, sticlele metalice prezinta proprietati care le diferentiaza net de sticlele clasice nemetalice cum sunt: ductilitatea care le asigura posibilitatea de a fi prelucrate prin deformare plastica si o comportare nefragila la rupere, conductivitatea electrica si termica, proprietati optice specifice (opacitate si luciu metalic).

13.3.1 Proprietati mecanice

Rezistenta la rupere. Caracteristica R_m in sticlele metalice se apropie de rezistenta teoretica, probabil datorita absentei periodicitatii de translatie.

Unele sticle metalice pe baza de Fe au $R_m=350 \text{ daN/mm}^2$ depasind otelurile de inalta rezistenta.

In prima aproximatie, rezistenta la tractiune este proportionala cu modulul lui Young, $R_m = E_f \cdot E$ constanta de proportionalitate avand valoarea $E_f=2 \cdot 10^{-10}$.

Limita de curgere are valori care pot urca pana la 3,63 GPa in sticla metalica $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, valori comparabile cu ale celor mai rezistente oteluri.

Deformarea plastica a sticlelor metalice este concentrata in benzi de forfecare puternic localizate, oarecum analoge cu benzile de alunecare in care se produce deformarea plastica in materialele metalice cristaline. Diferenta consta in faptul ca benzile de forfecare din sticlele metalice nu sunt supuse restrictiilor cristalografice impuse alunecarii in cristale. De aceea in sticlele metalice nu apare ecruisajul.

Fluajul care se manifesta la temperaturi ridicate in sticlele metalice implica vascozitati de ordinul $\sim 10^{16} \text{ Ns/m}^2$, dar temperatura la care se realizeaza aceasta vascozitate se poate etala de la $0,55T_g$ pana la $0,8T_g$.

Rezistenta la oboseala. Oboseala in sticlele metalice se manifesta dupa o durata de viata mai scurta decat in materialele metalice cristaline, deoarece nu actioneaza un proces analog ecruisajului care sa disperseze alunecarea localizata si in felul acesta sa extinda timpul necesar pentru nasterea fisurilor de oboseala.

13.3.2 Rezistenta chimica

Omogenitatea chimica si structurala conduce la formarea unui film de pasivare uniform care le asigura o rezistenta la coroziune in metalele clasice, cum sunt limitele de graunte, impuritati segregate etc.

13.3.3 Proprietati electrice

Rezistivitatea electrica ρ a sticlelor metalice prezinta doua caracteristici distincte:

a) un minim al rezistivitatii de tip Kondo sub care ρ variaza proportional cu logaritmul temperaturii absolute

b) o valoare relativ mare a rezistivitatii ($\rho \sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$) si un coeficient de temperatura mic al rezistivitatii la temperatura ambianta, rezistivitate care isi schimba semnul cu compozitia.

13.3.4 Proprietati magnetice

Datorita absentei simetriei cristaline, sticlele metalice sunt moi din punct de vedere magnetic. Sticlele metalice feromagnetice sunt constituite din metale de tranzitie cu adaosuri de metaloizi. Comportarea lor poate fi explicata in termenii unui model rigid al benzilor de energii in care metaloidul furnizeaza electroni pentru banda de energie incompleta a metalului de tranzitie. Absenta limitelor de graunte si a particulelor de faze secundare permite limitelor intre domeniilor magnetice sa se deplaseze aproape liber, asigurand sticlelor metalice o mare usurinta de magnetizare.

Totusi anumite conditii de prelucrare (recoacere in camp magnetic, tensiuni interne neuniforme aparute in procesul de calire) pot sa provoace o oarecare anizotropie magnetica asociata cu anizotropii structurale si compositionale.

Structura domeniilor magnetice in sticlele metalice este in esenta similara cu cea observata in aliajele cristaline, asa cum se constata in figura 13.2.

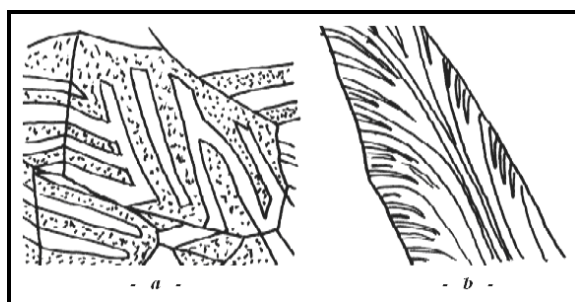


Fig.13.2 Structura domeniilor magnetice:

a- in aliajul feromagnetic cristalin tip permalloy;

b - in sticla metalica feromagnetica cu magnetostrictiune nula din sistemul Fe-Co

Pentru sticla metalica pe baza de Fe-Co cu magnetostrictiune aproape nula, structura domeniilor magnetice reflecta modelul de curgere, directia de magnetizare fiind paralela cu lungimea benzii la centrul acesteia perpendiculara pe lungimea benzii la marginile acesteia.

13.4 METODE DE OBTINERE A ALIAJELOR AMORFE PRIN RACIRE ULTRARAPIDA

Pentru obtinerea aliajelor amorfe sunt necesare viteze de racire de 10^6 K/s. Metodele de obtinere trebuie sa asigure solidificarea topiturii cu o viteza mai mare decat viteza critica q_{cr} de evitare a cristalizarii, de asemenea procedeul de solidificare a trebuie sa asigure racirea topiturii si uneori chiar sub T_g , temperatura de tranzitie vitroasa, aceasta fiind conditia mentinerii in stare amorfa a aliajului.

Dintre metodele de solidificare rapida amintim :

1. *Depunerea electrolitica* - aliajul se formeaza prin depunere din vapori pe un suport-substrat in conditiile in care un atom care trece din stare gazoasa in stare solida este impiedicat sa difuzeze mai mult de o distanta interatomica.

2. *Electrodepunerea si depunerea chimica* - consta din depunerea din solutie apoase prin electroliza sau prin depunere chimica. S-au obtinut filme din aliaje amorfe binare, ternare, complexe (Ni-P; Ni-B; Co-P; Ni-Co-Fe-P).

3. *Implantare ionica* - utilizeaza bombardarea cu ioni de mare energie urmarind detasarea atomilor din metalul initial si colectarea lor pe un substrat in depozite groase de ordinul milimetrilor.

13.4.1 **Procedee discontinue de obtinere a aliajelor amorfe**

Metoda tunului - consta in topirea unei cantitati foarte mici de aliaj ~ 25 mg, intr-un creuzet de grafit care are la partea inferioara un orificiu de ~1mm. Prin intermediul unei unde de soc topitura este ejectata din creuzet in alta camera pe un substrat metalic racit. Proiectarea topitunii cu viteza sunetului pe suprafata suportului le determina sa se intinda in foite. Aceste foite au de la 15 μm la 0.1 μm (la margini).

Metoda de centrifugare - consta in topirea aliajului intr-un creuzet de grafit prevazut cu un orificiu de $\varnothing = 0.6 \text{ mm}$. Prin centrifugarea creuzetului, topitura este proiectata pe un suport cilindric de Cu care inconjoara creuzetul. Viteza de racire este de 2÷3 ordine de marime mai mica decat in metoda tunului si foitele sunt relativ groase.

Metoda pistonului - consta in forjarea intre un piston si o nicovala a unei picaturi din aliajul topit. Declansarea pistonului este facuta de picatura in cadere, urmarita de o celula fotoelectrica.

Metoda catapultei de torsiune- aliajul este topit intr-un creuzet, care se afla la capatul unei bare de torsiune. Bara este pusa in miscare si oprita brusc de un absorbant de soc, proiectand topitura pe un suport de Cu. Metoda a fost inventata de Roberge & Herman.

Grosimea foitelor de aliaje amorfe este de 40÷60 μm si nu au suferit efectele deformarii plastice.

13.4.2 **Procedee continue de obtinere a aliajelor amorfe**

Prin aceste procedee se obtin aliaje amorfe sub forma de fire sau benzi subtiri, continue.

a. Procedeu de tragere a firelor din topitura (Taylor)

Procedeu constă din tragerea firului metalic din topitura aflată într-un tub de cuarț închis. Tragerea firului se face împreună cu un înveliș de cuarț care devine vascos la trecerea printr-o sursă de încălzire. Solidificarea firului din capilarul de sticlă se face datorită pierderilor de căldură prin radiație și convecție care se produce după îndepărtarea de sursa de încălzire. Se realizează viteze de răcire de $10^4 \div 10^6$ K/s.

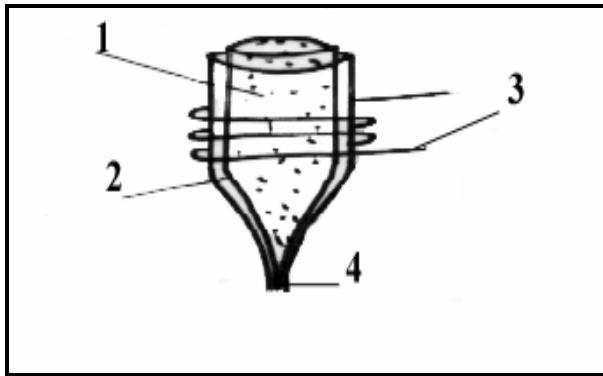


Fig. 13.3 Procedeu Taylor:
1 – bară metalică; 2 – tub de cuarț;
3 – dispozitiv de încălzire;
4 – fibră sau bandă

b. Procedeu de extruziune în stare lichidă cu solidificarea jetului metalic liber

Procedeu ilustrat în figura 13.4 constă în extrudarea cu viteză foarte mare a aliajului topit, printr-un orificiu fin de la baza creuzetului. Lichidul este forțat să treacă prin orificiu acționând cu presiune asupra lichidului din creuzet. Se aplică pentru obținerea firelor de polimeri și a sticlelor silicate.

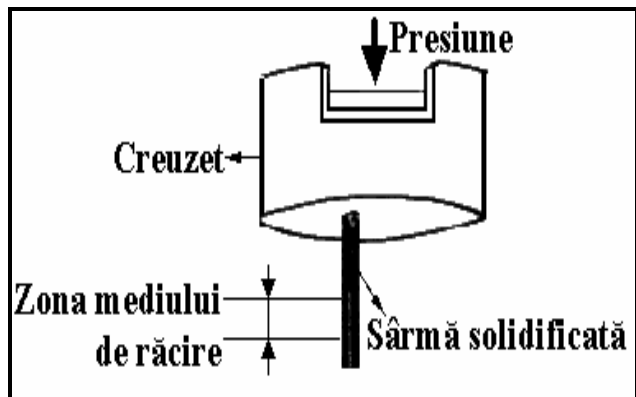


Fig.13.4. Extruziune cu solidificare liberă.

Un procedeu de stabilizare a jetului lichid în fluidul de răcire pentru obținerea firelor de aliaje amorse a fost brevetat de Kovash și este prezentat în figura 13.5.

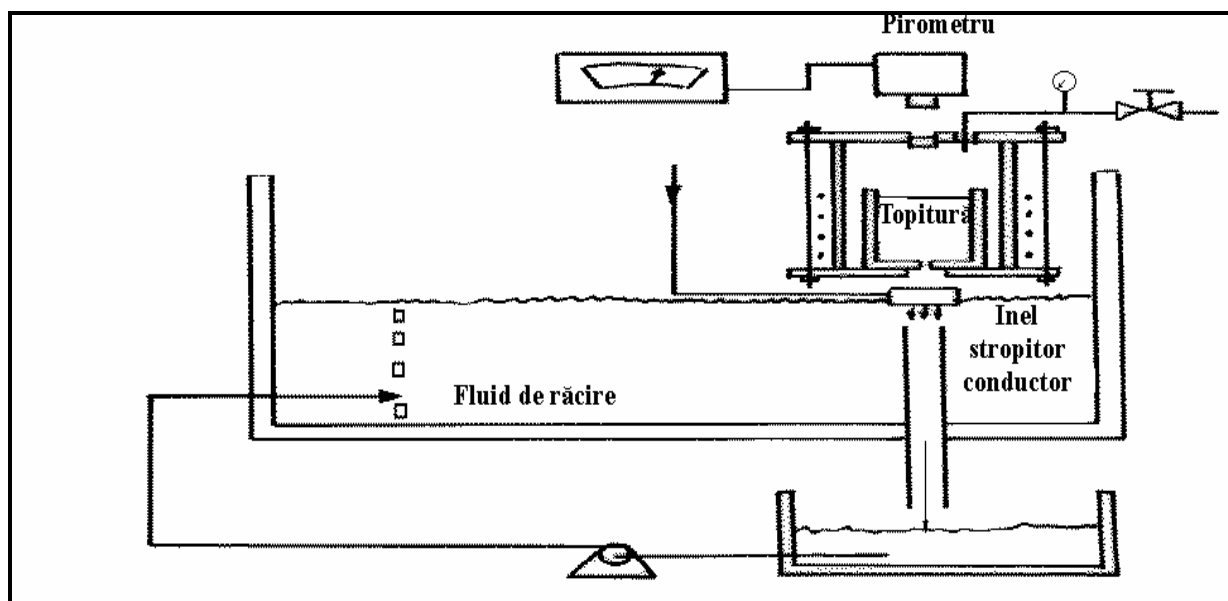


Fig.13.5. Procedul Kovach

Topitura se afla intr-un creuzet ceramic prevazut la partea inferioara cu orificiul cu dimensiuni de 20...200 μm , creuzetul fiind conectat la o sursa de gaz inert sub presiune.

Aliajul este topit prin inductie utilizand un generator de inalta frecventa de 450 Hz. Sub incinta etansa de topitura se afla un rezervor cu apa la $8 \pm 20^\circ\text{C}$ care reprezinta fluidul de racire corespunzator aliajelor cu temperatura de topire mai mica de 700°C . Pentru aliaje cu temperaturi de topire mai mari se pot utiliza medii de racire mai active, de exemplu apa cu sare. Fluidul de racire este recirculat din rezervor prin intermediul unor tevi. Topitura este condusa in fluidul de racire, aflat la $0.25 \pm 0.5\text{ cm}$ sub incinta de topire, prin intermediul unei conducte de quart. Filamentele se depoziteaza pe o bobina.

Pentru un quart de 1.4 cm diametru, se realizeaza fara stropirea tevii o viteza de 200 cm/s.

c. Procedul de extruziune in stare lichida cu laminarea jetului

Procedul utilizeaza cilindri din otel calit sau din otel placat prin cromare dura. Interiorul cilindrilor este racit cu azot lichid.

La utilizarea acestui procedeu trebuie sa se sincronizeze foarte bine viteza de iesire a jetului extrudat prin orificiul creuzetului cu viteza de laminare.

Se obtin benzi de aliaje cu structura modificata microcristalina deoarece contactul dintre topitura si cilindrii este foarte scurt ($2.5 \cdot 10^{-4}\text{ s}$) si racirea benzii se continua si in aer cu o viteza de racire de 10^3 K/s .

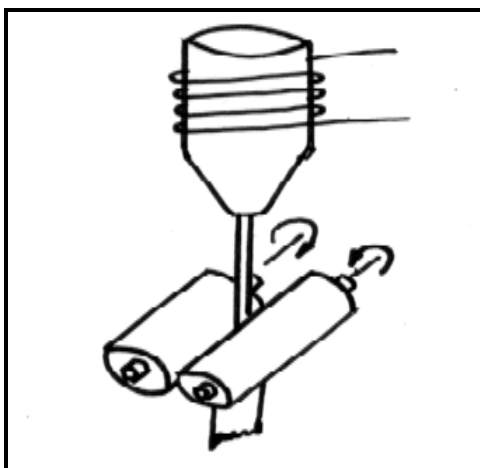


Fig. 13.6.Extruziune cu laminarea lichidului

d. Procedeul de extruziune in stare lichida cu solidificarea jetului pe bloc de racire

Procedeul consta in extruziunea jetului de topitura care cade pe un disc in rotatie. Se impun doua conditii:

- se limiteaza grosimea benzii ca viteza de racire la solidificare sa depaseasca viteza minima de vitrificare q_{cr} ;
- timpul de contact al benzii pe suportul metalic sa fie suficient de lung, pentru ca in momentul desprinderii de suport acesta sa aibe temperatura sub temperatura cotului curbei de inceput de cristalizare, t_N , evitandu-se cristalizarea si permitand obtinerea de aliaje amorfe.

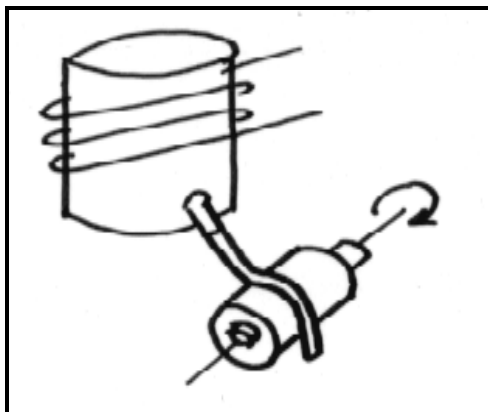


Fig.13.7. Extruziune a lichidului solidificat pe bloc de racire

- e. Procedeu de extruziune in stare lichida cu solidificarea jetului pe bloc de racire reprezentat de suprafata interioara a unui cilindru (racire centrifugala)

Topitura iese printr-un orificiu lateral practicat in creuzetul de topire, din grafit, cu un debit determinat de diametrul orificiului si presiunea gazului inert din creuzet. In timpul functionarii creuzetul se deplaseaza pe verticala astfel incat jetul de topitura sa nu atinga banda solidificata anterior.

- f. Procedeu de extruziune in stare lichida cu solidificarea jetului pe bloc de racire in panta

Jetul de topitura loveste aproape perpendicular suprafata interna inclinata a discului de racire in rotatie. Se imprima benzii o acceleratie radiala, care o determina la un contact fortat si foarte bun cu suportul, desprinzand-o in acelasi timp dupa o anumita distanta de contact.

- g. Procedeu de extruziune in stare lichida cu solidificarea jetului pe suprafata exterioara a discului de racire

In acest procedeu suportul de racire este reprezentat de suprafata laterala exterioara plata a unui disc de racire aflat in miscare de rotatie in jurul unui ax orizontal.

- h. Metoda extractiei din topitura a firelor si a benzilor

In procedeele de extractie din topitura suportul de racire il constituie periferia metalica a unui disc in miscare, care vine in contact cu jetul topit. In miscare discul antreneaza o cantitate mica de aliaj topit care ramane si se solidifica pe disc un timp de ordinul milisecundelor, numit timp de rezidenta, dupa care banda continua amorfa se desprinde de pe disc sub actiunea contractiei de la solidificare si a fortei centrifuge.

Metoda extractiei din topitura poate fi aplicata in doua variante:

- h.1 procedeul extractiei din creuzet
- h.2 procedeul extractiei din picatura suspendata

h.1 Procedul de extracție din creuzet

Instalația necesită un cuptor (încălzit cu rezistență sau prin inducție) pentru încălzirea topiturii. Principial metoda este prezentată în figura 13.8.

Discul de extracție este confecționat din tablă de Cu sau alama cu grosimea de 1mm și este răcit cu apă prin interior. El se rotește în jurul unui ax orizontal și cu periferia antrenează topitura din creuzet. Pentru a se asigura funcționarea continuă discul trebuie menținut în contact permanent cu suprafața topiturii. Acest lucru se realizează fie prin coborârea discului în topitura, fie prin păstrarea suprafeței topiturii la un nivel constant prin alimentarea continuă a creuzetului.

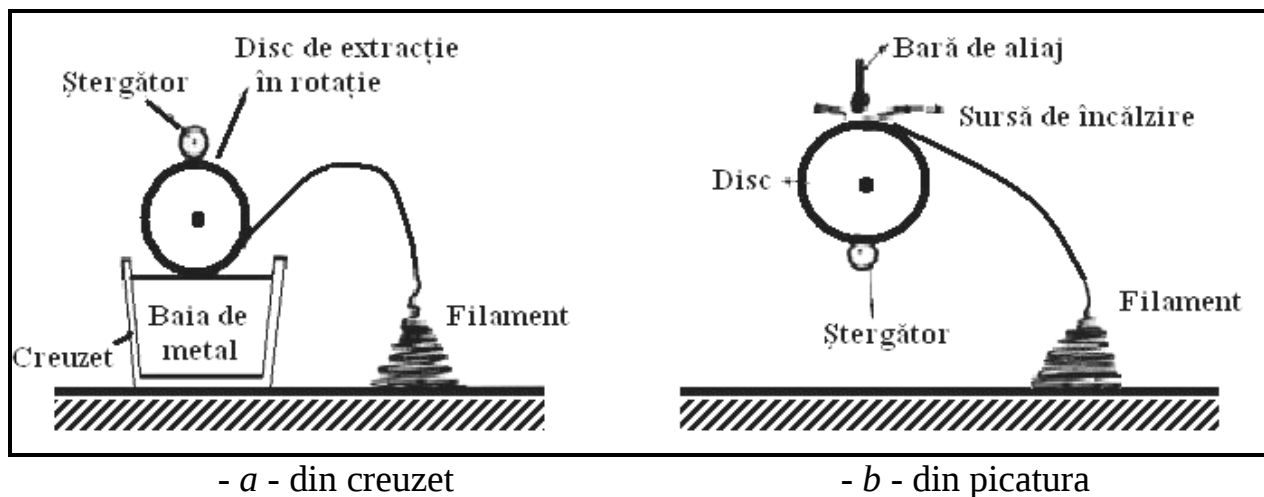


Fig.13.8 Procedul de extracție din creuzet și din picatura

h.2 Procedul de extracție din picatura suspendată

Procedul de extracție din picatura suspendată în care sursa de metal lichid este constituită din capatul inferior topit a unei bare aflate deasupra discului de extracție. Bara cu diametrul de 6...25 mm este topită la capatul inferior cu o sursă de căldură, care determină formarea unei picături care se menține prin propria sa tensiune superficială. Ritmul de formare al picăturii lichide trebuie să fie egal cu cel de extracție din picatura pe discul în mișcare de rotație. Operația se desfășoară în aer, picătura topită ea protejată de oxidare de către flacăra reductoare.

Cele două procedee permit obținerea de fibre și filamente cu grosimi de 1,5...0,025 mm, cu viteze de răcire ce pot depăși 10^6 K/s, cu structuri cristaline sau amorfe.

Capitolul 14

MATERIALE COMPOZITE - PROPRIETATI, CARACTERISTICI, MOD DE OBTINERE

14.1. DEFINIRE, TIPURI UZUALE DE COMPOZITE

Compozitele, materiale performante privind raportul rezistenta mecanica si greutate specifica sunt alcatuite dintr-o faza rezistenta si rigida (fibre) dispersata intr-o matrice ductila. Compozitele au caracteristic faptul ca proprietatile celor doua componente sunt complementare, proprietatile ansamblului fiind superioare proprietatilor componentelor individuale. Participantele la formarea unui compozit nu trebuie sa fie obligatoriu in numar de doua, dar materialele componente trebuie sa asigure o compatibilitate cristalografica si stabilirea unei legaturi fie prin existenta unei solubilitati partiale (sau posibilitatea formarii unei alte faze cu miscibilitate partiala cu componentele), prin mecanismul difuziei ,sau prin cel al fenomenelor de suprafata. Proprietatile compozitului se bazeaza pe un transfer al solicitarii de la matricea ductila la fibra dura. Matricea indeplineste doua roluri, pe de o parte asigura transferul solicitarilor mecanice fibrelor ,pe de alta permite incorporarea fibrelor. O comportare solidara sub efort a ansamblului matrice - fibra este impusa de formarea legaturilor la interfata matrice-fibra. Parghia prin care se face transferul sarcinii o reprezinta diferenta de alungire intre fibra si matrice rezultata din modulul de elasticitate diferit al componentelor. Definind gradul de transfer al sarcinii ca raport intre modulul de elasticitate al fibrelor si al matricei E_f/E_m ,iar gradul de durificare ca fiind raportul intre solicitarea mecanica a fibrelor si a matricei σ_f/σ_m se stabileste “criteriul Knock” dupa care sunt recunoscute materialele ce pot sau nu sa se constituie in compozite :

- imbinarea de materiale cu grad de durificare subunitar nu formeaza un compozit,

- imbinarea de materiale cu grad de transfer al sarcinii subunitar nu formeaza un compozit.

Pentru a asigura efectul durificator asa incat solicitarea la care este supus materialul sa fie transferata de matricea ductila, fibrelor dure, este necesar ca acestea din urma se depaseasca o anumita valoare critica a volumului ocupat de ele in matrice data de relatia :

$$V_{cr} = (R_{m_m} - \sigma_m) / (R_{m_f} - \sigma_m) ,$$

unde: R_{m_m} este rezistenta la rupere a matricei, R_{m_f} este rezistenta la rupere a fibrei, iar σ_m este solicitarea in matrice in momentul ruperii fibrei.

Fibrele vor fi cu atat mai solicitate cu cit modulul lor este mai ridicat comparativ cu matricea si cu cat fractia in volum a fibrelor va fi mai mare:

$$\sigma_f / \sigma_m = E_f * V_f / E_m * V_m,$$

Clasificarea compozitelor se poate face dupa criteriul momentului descoperirii astfel :

- cermeturi;
- compozite cu fibre continui;
- compozite cu fibre discontinui;
- compozite ceramice;
- compozite ceramice durificate superficiale cu metale.

14.1.1 Cermeturile

Au fost descoperite de germani in cel de al doilea razboi mondial si reprezinta combinatii eterogene ale metalelor si aliajelor metalice cu o faza (sau mai multe) ceramica constituind 50-85 % din amestec. Este deci un amestec de ceramice + metal.

Premizele aparitiei lor au fost tendintele de a lupta contra temperaturii prin obtinerea unui material care sa aiba caracteristici metalice: ductilitate, conductibilitate termica, rezistenta la rupere, rezilienta. Calitatea cermetului ca a oricarui compozit depinde de indeplinirea conditiilor mai sus enuntate.

Fabricarea cermeturilor se face prin mai multe metode: turnare, infiltrare, presare. Procedeul de turnare presupune o suspensie coloidala a pulberii metalice si ceramice turnate in forme poroase. Dupa filtrarea fazei lichide acesta se depune pe peretii formeii. Dupa uscare cermetul este retras din forma si supus sinterizarii.

Procedeul infiltrarii consta in punerea in contact al scheletului ceramic si a metalului pulverulent, care la introducerea in cuptor sufera o topire a metalului ce curge si se depune pe scheletul ceramic poros.

Presarea cuprinde o comprimare a pulberilor intr-un curent de tensiune de inalta si voltaj scazut, ce parcurge cermetul sau comprimare facuta prin presare cu explozie.

Caracteristicile unui cermet sunt apreciabile, pentru ilustrare dandu-se cateva valori la limita inferioara a acestora, dupa cum sunt prezentate in tabelul 14.1.

Caracteristicile cermeturilor

Tabelul 14.1.

Porozitate aparenta	0%
Densitate aparenta	5,92
Coeficient de dilatare intre 25-1315°C	$10,35 \cdot 10^{-6} /K$
Rezistenta la soc termic	excelenta
Rezistenta la oxidare	excelenta pana la 1100°C
Modul de elasticitate (20 ° C)	33000
Rezilienta (epruveta fara taietura)	0,14 daJ /cm ²
Rezistenta la rupere	27,2 la 20° C si 14 la 1300° C
Temperatura de lucru	1300 ° C serviciu continuu si 1650° C timpi scurți

14.1.2 Compozite cu fibre continue

Sunt alcatuite din matrice care poate fi metalica, plastica sau ceramica, incluzand o fractie volumica de fibre durificatoare. Proprietatile compozitului vor fi dependente de geometria fibrelor, de diametrul :

1. unidirectionale;
2. orientate intamplator;
3. tesute ;
4. cablate.

Metodele de obtinere cuprind procedee de incorporare indirecta a fibrelor (fibrelor sunt preparate separat) si incorporare directa. Indirect se poate realiza incorporarea fibrelor fie prin lipire, prin infiltrare, prin metalurgia pulberilor, depunere electrolitica a matricei in jurul fibrelor, depunere chimica sau deformarea plastica a matricei (presarea la cald tip sandwich a straturilor alternante de fibre si matrice). Incorporarea directa ia in considerare formarea fibrelor si cresterea matricei simultan fie prin solidificare (unidirectionala a eutecticelor unde faza minoritara a eutecticului creste sub forma de fibre in directia gradientului termic, lichidul cristalizat ulterior constituind matricea) fie prin deformare plastica la rece a structurilor bifazice in care faza cu modulul de elasticitate ridicat si rezistenta mecanica, la cald, la grade mici de deformare, se alungeste (dupa mecanismul cunoscut de la deformare plastica) constituindu-se in adevarate fibre incorporate intr-o a doua faza foarte ductila si rezistenta la oxidare ce nu sufera fenomene vizibile de alungire.

14.1.3 Compozite cu fibre discontinue

Sunt cele la care lungimea este egala cu a compozitului si reprezinta un caz particular al celor cu fibre continui la care s-a remarcat stabilitatea comportamentului atunci cand in interior s-a produs ruperea unor fibre.

14.1.4 Compozitele ceramice

Au aparut ca raspuns la adaptabilitatea deosebita a ceramicelor la caracteristicile unei matrice: refractaritate, rigiditate, stabilitate chimica etc., fibrele fiind incorporate in scopul ameliorarii rezistentei la socuri mecanice si a tenacitatii. Coeziunea interfetei matrice-fibra este slaba, transferul de sarcina nefiind perfect. Intre coeficientul de dilatare liniar al componentelor exista o diferenta mare. Rasinile sunt cele mai reprezentative ceramice utilizate datorita posibilitatilor de a se transforma in paste cu ajutorul unui liant si de a se constitui in matrice .

14.1.5 Materiale ceramice durificate superficial

Reprezinta ultima generatie de compozite metalo-ceramice avand la baza durificarea suprafetei care anuleaza limitarea performantelor in domeniul fragilitatii. Primele astfel de materiale au fost tuburi alumino-ceramice imbracate cu un strat de pulbere de nichel aluminat. Sub actiunea temperaturii si presiunii, prin tehnici speciale, pulberea ceramica se solidarizeaza cu suprafata interna a tuburilor. Pentru indepartarea oxigenului din aluminat tuburile se ard avand tendinta de a-si micșora diametrul. Apar tensiuni ce maresc rezistenta suprafetei exterioare a tubului. Tehnologia poate fi extinsa si la alte compozite.

Dupa starea de agregare a matricei si a materialului dispersat, compozitele pot fi de tip lichid-solid (suspensii, barbotine), lichid-lichid (emulsii), gaz-solid (structuri fagure, aerodispersii) si solid-solid cele mai sus descrise.

14.2 COMPORTAREA COMPOZITELOR

a) *rezistenta la frecare* este data de particularitatile procesului de frecare, dar cum se stie ca intensitatea lui poate fi diminuada prin lubrifierea suprafetelor cuplate sau durificarea suprafetei s-au proiectat compozite care sa reziste in ambele variante; in primul caz se realizeaza compozite metalice unde matricea metalica realizeaza portanta, iar fibrele dispersate ,nemetalice, se comporta ca lubrifiant. Durificarea superficiala a fost descrisa, anterior.

b) *rezistenta la coroziune si oxidare* sunt influentate de natura matricei, microstructura acesteia, calitatea interfetei, natura fibrelor si nu in ultimul rand de caracteristicile fizico-chimice ale mediului. Cel mai adesea sunt folosite in mediu coroziv compozite cu matrice pe baza de Al si fibre din grafit mizandu-se pe formarea $Al(OH)_3$ care impiedica inaintarea procesului de coroziune.

c) *stabilitatea dimensională* la variația de temperatură este o caracteristică specifică compozitelor, matricele având de obicei coeficient de dilatare mare. Acesta este redus de prezența fibrelor și de existența interfețelor care se comportă ca bariere termice.

d) *rezistența la oboseală* depinde de natura componentelor și forma materialului de ranforsare, de nivelul solicitărilor ciclice, cât mai ales de modul de realizare al suprafeței de contact.

14.3 CONTROLUL COMPOZITELOR

Se realizează prin practici distructive (încercări mecanice, tehnologice, chimice, termice) și nedistructive (unde electromagnetice, lichide penetrante, radiografic, holografice sau ultrasunete). Pot fi puse în evidență defecte diverse tipuri cum ar fi: porozități, dezlipiri, orientarea fibrelor, fisuri, umiditate, stare de tensiuni, dar om supraveghere globală a comportării în exploatare.

Materiale ale mileniului următor, datorită obținerii relativ lejere, a inepuizabilității materialelor care se constituie în materii prime și nu în ultimul rând al robusteții lor, compozitele reprezintă obiect de cercetare a numeroase domenii tehnice, după cum acestea sunt beneficiare ale utilizării lor: industria aerospațială, fabricarea articolelor sportive, industria mecanică și electrică.

Răspunsuri bune și confirmate în timp, au deja compozitele de tip matrice plastică (rasini epoxidice sau poliester) și fibre de sticlă, bor sau carbon. Aplicațiile în domeniul temperaturilor înalte au confirmat valoarea compozitelor de tip matrice și fibre din carbon.

Compozitele au practic două faze: o fază cu efect de ranforsare, constituită cel mai adesea din fibre, care sunt incluse în cea de-a doua fază, în matrice. Fibrele de ranforsare pot fi din metal, ceramice sau din polimeri.

O clasificare pe considerente comerciale a materialelor compozite se face însă luând în considerare calitatea matricei:

- compozite ranforsate cu materiale plastice;
- compozite cu matrice metalică;
- compozite cu matrice ceramică;
- compozite tip sandwich.

În condițiile existenței unei legături fibre-matrice și a unei corecte alegeri a materialului fibrelor și a matricei, are loc un transfer al solicitărilor mecanice de la matrice la fibre; în acest caz compozitele manifestă rezistență mecanică apropiată de cea a fibrelor, fără a prezenta însă fragilitate.

Pe acest principiu au fost realizate materiale compozite cu performante exceptionale, care isi gasesc utilizari industriale in pofida pretului uneori foarte ridicat, datorat tehnologiilor costisitoare de obtinere:

- compozite cu fibre de sticla si fibre de carbon incorporate in rasini sintetice,

- compozite cu fibre de bor sau cu fibre de carbura de siliciu in matrice de aluminiu (cu aplicatii in constructiile aeronautice, ca de exemplu pentru executia paletelor elicopterelor, anumite elemente de structura ale avioanelor etc.).

Cele mai importante utilizari ale compozitelor sunt insa de asteptat in urma cercetarilor actuale de incorporare a fibrelor ceramice intr-o matrice metalica rezistenta la oxidare la temperaturi inalte.

De la aceste materiale se asteapta depasirea actualului zid termic care le limiteaza la circa 900°C, limita ce este atinsa doar de superaliajele pe baza de cobalt si nichel si care reprezinta o cerinta pentru utilizarea materialelor metalice in conditii de sollicitari mecanice mari in mediu oxidant. In numeroase aplicatii industriale ar fi de dorit utilizarea unor materiale care sa permita atingerea unor temperaturi de functionare de 1.200°C (spre exemplu in constructia turbinelor cu gaze) sau chiar 3.000°C pana la circa 5.000°C in constructiile aerospatiale.

MATERIALE STRUCTURALE SI FUNCTIONALE CARACTERIZARE, PROPRIETATI, UTILIZARI

În practică majoritatea utilizatorilor diferențiază explicit materialele structurale din care sunt realizate produsele, de cele funcționale care sunt utilizate complementar pentru funcțiile lor suplimentare. Materialele structurale sunt în măsură să furnizeze structura unei mari cantități de produse industriale, o mică parte fiind considerate polivalente (în realitate nici un material structural, nu acoperă complet nevoile tuturor sectoarelor).

Materialele care nu prezintă caracteristicile furnizate de structura produselor, dar care răspund în special altor caracteristici funcționale specifice (chimice, electrice, magnetice, optice, etc.) sunt considerate materiale funcționale.

Aceste materiale acoperă o piață de consum mai restantă și segmentată, începând de la cele mai simple funcții ale materialelor până la cele mai avansate. Între aceste două tipuri de necesități mai există o gamă intermediară între materialele structurale și cele funcționale și anume cele ale caror întrebări se bazează pe caracteristici între proprietățile structurale de bază, la care se adaugă câteva funcționalități specifice.; ele se numesc speciale sau tehnice (oteluri speciale, ceramice tehnice, etc.).

15.1 MATERIALE METALICE STRUCTURALE

În ceea ce privește dezvoltarea materialelor structurale, trei mari direcții sunt conturate, după cum urmează :

- direcția care leagă capacitatea structurală și proprietățile de rezistență în raport cu rezistența la coroziune;
- direcția care leagă capacitățile structurale de proprietățile de rezistență mecanică la temperaturi înalte;
- direcția care leagă capacitățile structurale de proprietățile electrice.

Selectarea materialelor pentru aplicații structurale, presupune luarea în considerare a mai multor elemente, precum ușurința cu care materialul poate fi transformat în produs finit și modul în care proprietățile sale pot fi modificate pe parcursul procesării, intenționat sau întâmplător. Se poate spune că ele determină forma obiectelor industriale jucând rol determinant în remodelarea proceselor de producție.

Cum cele mai importante sectoare ce beneficiaza de materialele structurale sunt: transporturile, industria ambalajelor si constructiile civile si industriale, criteriul cel mai important din punct de vedere mecanic dupa care sunt apreciate materialele structurale este rezistenta specifica, dar nu se neglijeaza economia de energie implicata sau protectia mediului. In functie de modul de folosire, materialele pot fi turnate in produse finite sau intermediare, apoi prelucrate prin procede de deformare plastica.

Intensitatea reactiei materialelor feroase la acste operatii, este diferita de cea a materialelor neferoase, la acestea din urma sesizandu-se o mai mare diferenta considerabila intre proprietatile peselor turnate si produselor fasonate ale aceluiasi material. Pentru a obtine aceste produse fasonate, atat pentru materialele feroase, cit si pentru cele neferoase, se folosesc procese ce variaza de la turnare si metalurgia pulberilor sinterizate, pana la deformarea la cald sau rece; fiecare metoda induce caracteristici fizice si mecanice unice in produsul finit.

Aplicatiile structurale care necesita greutate redusa, rezistenta inalta, proprietati non-magnetice, puncte inalte de topire sau rezistenta la coroziune chimica si atmosferica, beneficiaza de calitatlie materialelor neferoase ce intrunesc aceste cerinte. Aceste materiale sunt potrivite pentru aplicatii electrice si electronice, precum si in arhitectura.

Caracteristicile materialelor neferoase utilizate in arhitectura sunt prezentate in continuare.

Importanta materialelor neferoase in arhitectura si constructii continua sa creasca prin aparitia unor finisaje noi pentru suprafete ce ofera grade diferite de protectie si o varietate aproape infinita de culori. De la usile exterioare pana la fatadele zgarii-norilor din numeroase orase, materialele neferoase au un rol determinant in designul si aspectul tuturor tipurilor de constructii. Principalele calitati pe care se mizeaza sunt: durabilitatea, versatilitatea, reciclabilitatea, prietenia fata de mediu, usurinta obtinerii, rezisteta mecanica inalta, rezistenta la coroziune.

Aluminiul si aliajele sale

Caracteristicile esentiale ale aluminiului si aliajelor sale fac din acestea materiale ideale pentru constructii, neluand in considerare potentialul lor ca materiale pentru constructii aerospatiale sau marine; sunt usoare, puternice, durabile in timp si necesita intrrtinere minima.

Flexibile si usor de manevrat (ceea ce le confera un potential enorm in design) pot fi indoite, subtiate, sudate si taiate in cele mai provocante si dinamice forme geometrice. Cind sunt taiate, proprietatea lor de rezistenta la coroziune face ca marginile sa nu aibe nevoie de protectie.

Oxidarea naturala a aluminiului reprezinta o bariera mereu prezenta in calea atacurilor atmosferice. Inert si tare, oxidul de aluminiu protejeaza materialul de dedesubt, refacandu-se spontan daca este deteriorat sau zgariat. Parte integranta a metalului, acest strat de oxid se intareste foarte incet in timp si se inchide la culoare in mod gradual, in functie de nivelul poluarii atmosferice.

Aluminiul este necombustibil, dar se topeste la 660°C , aceasta insemnand ca in caz de incendiu, un acoperis construit din doua rinduri de aluminiu cu izolatii necombustibile (solutie constructiva des intalnita astazi) are functie de sacrificiu. Acoperisul se va topi peste locul incendiului salvind structura cladirii.

Adeseori la fatadele cladirilor se folosesc folii de aluminiu, avantajul constind in tehnologia care se aplica si care permite extractia oricarei umiditati. De asemenea, prin tehnologiile aplicate, fatadele cladirilor pot "respira" un proces natural ce impiedica coroziunea si deteriorarea cladirii.

Fatada care respira este un izolator ce reduce consumul de energie pentru incalzire sau racire si prin urmare, reduce in mod substantial consumul de energie. Datorita acestui efect se realizeaza o imbunatatire majora din punct de vedere ecologic, economisindu-se resursele naturale si energia.

Desi sunt usoare, prin prelucrarea la rece sau chiar la cald, aluminiul si aliajele sale devin materiale foarte rezistente. La temperaturi sub 0°C aluminiul este mai rezistent decat la temperatura ambianta si la fel de ductil.

Aluminiul si aliajele sale sunt disponibile ca produse prelucrate prin deformare (table si folii, fire, conducte, bare de diverse profile, etc.) in toate formele comerciale comune, dar si finisate si colorate superficial prin diverse procedee mecanice sau chimice.

Din ce in ce mai des isi fac loc produse comerciale ce pot fi sudate, lipite (cu alama) sau imbinat, devenind o alegere optima pentru constructorii de locuinte. Inca din anii 1950 potentialul prelucrarii prin extrudare sau presare a fost eficientizat si maximizat datorita schimbarilor in infatisarea fatadelor din sticla; in multe situatii aceste materiale sunt responsabile de dezvoltarea unui grad mai mare de sofisticare a finisajelor pentru pereti si podele si a produselor asociate.

Daca se mai iau in considerare si proprietatile speciale ale aliajelor de aluminiu. cum ar fi conductibilitatea electrica ridicata, sau faptul ca reflecta energia radianta in intregul spectru, ca sunt nemagnetice si nu fac scintei, realizam enormul potential pe care aceste materiale le au ca materiale structurale.

Beriliul si aliajele sale

Printre celelalte metale beriliul are o combinatie unica de proprietati: densitate redusa ($2/3$ din cea a aluminiului), caldura specifica inalta, rezistenta

specifica mare, excelenta stabilitate dimensionala si transparenta la razele X. Cu toate acestea beriliul fiind foarte scump, se utilizeaza cu precadere la obtinerea unor aliaje de cupru cu proprietati de rezistenta la coroziune, sudabilitate si prelucrabilitate buna ce conduc la utilizarea lor la confectionarea arcurilor, diafragmelor, contactelor arcuite si scule pentru lucrari de minierit. Utilizarea beriliului si a aliajelor proprii este mai frecventa in constructii de masini, datorita greutatii specifice mici si posibilitatii lor de a fi utilizate in conditii de temperaturi inalte.

Plasticitatea beriliului si aliajelor sale (ca proprietate tehnologica) este destul de redusa in stare brut turnata. In vederea distrugerii structurii de turnare, cel mai frecvent materialele se deformeaza prin extrudare, avind nevoie anterior ca semifabricatele sa fie acoperite cu niste "teci" din otel moale avind scopul protejarii de oxidare a aliajelor, de ameliorare a frecarilor la deformare.

De asemena prin extrudare se pot prelucra si semifabricate obtinute prin metalurgia pulberilor. Semifabricatele astfel obtinute, ca si cele forjate, au cel mai adesea proprietati anizotrope, beriliului fiindu-i specifica obtinerea la deformare a structurii texturate.

Toate aceste particularitati la deformare a beriliului si aliajelor sale, fac ca acestea sa aibe rezistenta la impact destul de scazuta comparativ cu a altor materiale.

Totodata, se utilizeaza si pentru ca, la fel cu alte materiale usoare, se acopera in aer cu o pelicula protectoare de oxid ceea ce ii confera protectie la coroziune, dar nu atunci cind este expus perioade indelungate la apa de la robinet sau apa de mare, sau medii corozive cu umiditate mare.

Rezistenta la coroziune in mediu acvatic sau gazos poate fi imbunatatita prin aplicarea conversiei chimice si a placarii metalice sau nonmetalice. In mod tipic beriliul apare in aparatele de zbor militar, si in sistemele de frinare a navetelor spatiale, in structurile rachetelor, si in sistemele acestora de ghidare, in oglinzi si sisteme optice, in structuri pentru sateliti si ferestre cu raze X.

Cobaltul si aliajele sale

Cobaltul este utilizat in multe aliaje tari pentru magnti, materiale ceramice si sticle speciale. Deoarece, cobaltul, in ultimii ani, s-a constituit intr-una din cele mai volatile pietre, folosirea produselor secundare s-a impus la obtinerea unor aliaje cu W cu preponderenta folosite in confectionarea bateriilor, a unor produse chimice (catalizatori, produse de nutritie, coloranti).

Superaliajele pe baza de cobalt sunt aliaje cu refractaritate buna si proprietati mecanice ce le fac compatibile cu folosirea lor la confectionarea turbinelor cu gaz,

turboreactoarelor, rachetelor etc.

Cel mai adesea superaliajele au ca elemente de aliere alaturi de Co metale ca Ni, Cr, Fe, si adaosuri de Ti, Mo, W, Nb, B. Acestea se obtin prin turnarea de precizie. O alta categorie de aliaje de cobalt cel mai adesea obtinute prin alierea cu Ni, Cu, Cr, sau Fe sunt aliaje pentru magneti permanenti utilizate la confectionarea instrumentelor de masura electrice, generatoare, magnetouri, etc

Zirconiul si aliajele sale

Principala utilizare a zirconiului era, pana de curand, confectionarea tevilor pentru reactoarele nucleare, deoarece acest element nu absoarbe neutroni.

In prezent utilizari masive ale acestui metal ca si a aliajelor sale se regasesc in constructii si anume in industria de procesare a substantelor chimice.

Aplicatiile includ cuptoare si schimbatoare de caldura (pentru producerea de hidrogen, peroxid, etc.), precum si coloane de uscare, tevi si accesorii, adaposturi pentru pompe si valve, dar si vase pentru reactoare.

Relativ putine metale pot fi utilizate in procesele chimice care sa necesite contact alternativ cu acizi puternici si cu alcalii.

Cu toate acestea Zr nu prezinta rezistenta la acidul fluorhidric si este atacat rapid, chiar la concentratii scazute.

Nichelul si aliajele sale

Aplicatiile structurale(mai ales in constructii) care necesita rezistenta specifica la coroziune sau anduranta sporita la temperaturi ridicate, gasesc aceste proprietati necesare in nichel si aliajele sale. In functie de tipul de proprietati speciale ale aliajelor de nichel acestea se pot clasifica dupa cum urmeaza:

- aliaje cu rezistivitate electrica mare;
- aliaje cu forta termoelectromotoare mare;
- cu coeficient de temperatura al rezistivitatii electrice mare;
- cu proprietati magnetice;
- cu dilatare termica foarte redusa;
- cu refractaritate si rezistenta la temperaturi inalte;
- rezistenta mare la coroziune si oxidare.

In functie de domeniul de utilizare cel mai adesea nichelul si aliajele sale, sunt recunoscute in industria chimica, farmaceutica, pentru aparatura medicala si de

laborator, in industria alimentara, dar mai ales in constructii navale si civile. Si nichelul formeaza o pelicula de oxid protectoare ceea ce-l face interesant pentru confectionarea monezilor, a tacamurilor, a obiectelor de decoratiuni interioare si unele elemente din constructii civile.

Plumbul si aliajele sale

Plumbul este cel mai adesea utilizat drept material de constructii pentru captusirea rezervoarelor, tevi si echipamente utilizate in prepararea acidului sulfuric si in rafinarea si procesarea titeiului. Se foloseste in protectia fata de razele X si radiatii atomice in prepararea tetraetilului de plumb, a plumbului pentru gloante, a pigmentilor din vopsele, compusi organici si anorganici de plumb.

Titanul si aliajele sale

Titanul a devenit un material de constructie competitiv, imunitatea sa la coroziune, rezistenta si proprietatile fizice combinandu-se de asa maniera incat devin attribute ce-l situeaza pe un loc de top in cadrul materialelor structurale; durabilitatea si costurile mici de intretinere il fac unul din cele mai eficiente materiale de constructie din zilele noastre.

Datorita relativei sale inertii in majoritatea atmosferelor titanul este considerat prietenos fata de mediul inconjurator, fiind si reciclabil in proportie de 100%, precum si produsul unei resurse ce se poate renoi. Pe langa faptul ca are o rezistenta mecanica excelenta titanul si aliajele sale sunt durabile si rezistente la socuri; pe de alta parte fiind mai flexibile, rezista mult mai bine decat alte materiale folosite in arhitectura in caz de cutremur sau alte miscari violente.

Pentru un metal, titanul este un excelent izolator. Conductivitatea sa termica este foarte scazuta crescand astfel eficienta energetica a cladirilor. In prelucrarea lor se pot folosi procese standard de formare sau de deformare a materialelor metalice, dar si metode tipice de sudura, pelicula de oxid formata in atmosfera restaurandu-se de la sine. In plus aliajele de titan se pot prelucra prin tehnici secundare de procesare incluzand profilarea, fasonarea, impuscarea abraziva, placarea si perforarea.

Titanul este utilizat in restaurarea unor obiective din antichitate precum Partenonul si pentru a repara structura podurilor din beton, folosindu-se ca stalpi de sustinere. In Japonia se utilizeaza titaniu pur pentru acoperisuri, cadre de ferestre, cornise si frontoane pereti tip panou, balustrade, locasuri de ventilare, diverse dependinte interioare si exterioare.

In SUA titanul este folosit masiv in constructiile civile specifice din sticla, aceasta ca urmare faptului ca are coeficientul de dilatare termic mai mic decat al

otelului ($\frac{1}{2}$ din acesta) al aluminiului sau al cuprului. Practic, este egal cu cel al sticlei si cimentului, facandu-l compatibil cu aceste materiale. Materialele din aceasta gama se furnizeaza in forma de rulouri, folii, panouri compozite si tuburi. Designul produselor folosite in constructii se concentreaza pe toate aceste caracteristici ale titnului si aliajelor sale, dar si pe economia pe termen lung derivata din durabilitatea materialelor.

Zincul si aliajele sale

Mult timp singura utilizare a zincului ca material structural a fost ca material de depunere si anume otelul acoperit cu Zn, designerii si constructorii cautand performanta structurala pe termen indelungat pentru cele mai aspre aplicatii in aer liber. Acest material rezista atacurilor vanturilor, apei si sarii de pe drumuri si din case. Zincul este un material nontoxic si usor de manevrat. Consecinta a structurii sale hexagonale, zincul are o comportare deosebita la deformarea plastic, recrystalizand chiar la temperatura ambianta. O alta particularitate a zincului este anizotropia ridicata prezenta in produsele deformate, ceea ce conduce la adoptarea unor procedee specifice de laminare care sa micșoreze anizotropia proprietatilor si anume: laminarea in pachete, sau laminarea in rulouri.

Din totalul productiei de aliaje de zinc cel puțin un sfert se folosesc ca produse deformate pentru industria alimentara, poligrafie, industria navala si electrotehnica, restul in constructii pentru invelitori. Tone de zinc sunt recuperate anual din poduri, cladiri si automobile sfaramate.

Alte materiale structurale

Materialele pentru ambalaje sunt considerate materiale structurale. Din fig. 15.1 se observa modul in care acestea s-au adaptat cerintelor domeniului.

Situatiile nu au ramas pe loc si odata cu evolutia permanenta a stiintei materialelor s-a permis o adaptare functionala continua si crescanda a materialelor in scopul ca acestea sa raspunda cerintelor utilizatorilor lor. Este frapant sa se constate cat se lărgeste gama de aplicatii ale unui material pentru utilizările functionale.

Aparitia de noi ramuri industriale si evolutia de baza a materialelor catre domenii noi, se traduce printr-o scadere a consumului specific de materiale si prin micșorarea masei produselor.

Reducerea consumului de energie, datorata pietei de consum a petrolului ca si reducerii noxelor, a facut ca sectorul ambalajelor sa constituie o piata pe care se duce o lupta continua pentru extinderea procedeeleor de reciclare si evident, o lupta concurentiala intre materiale ce trebuie sa se adapteze cerintelor.

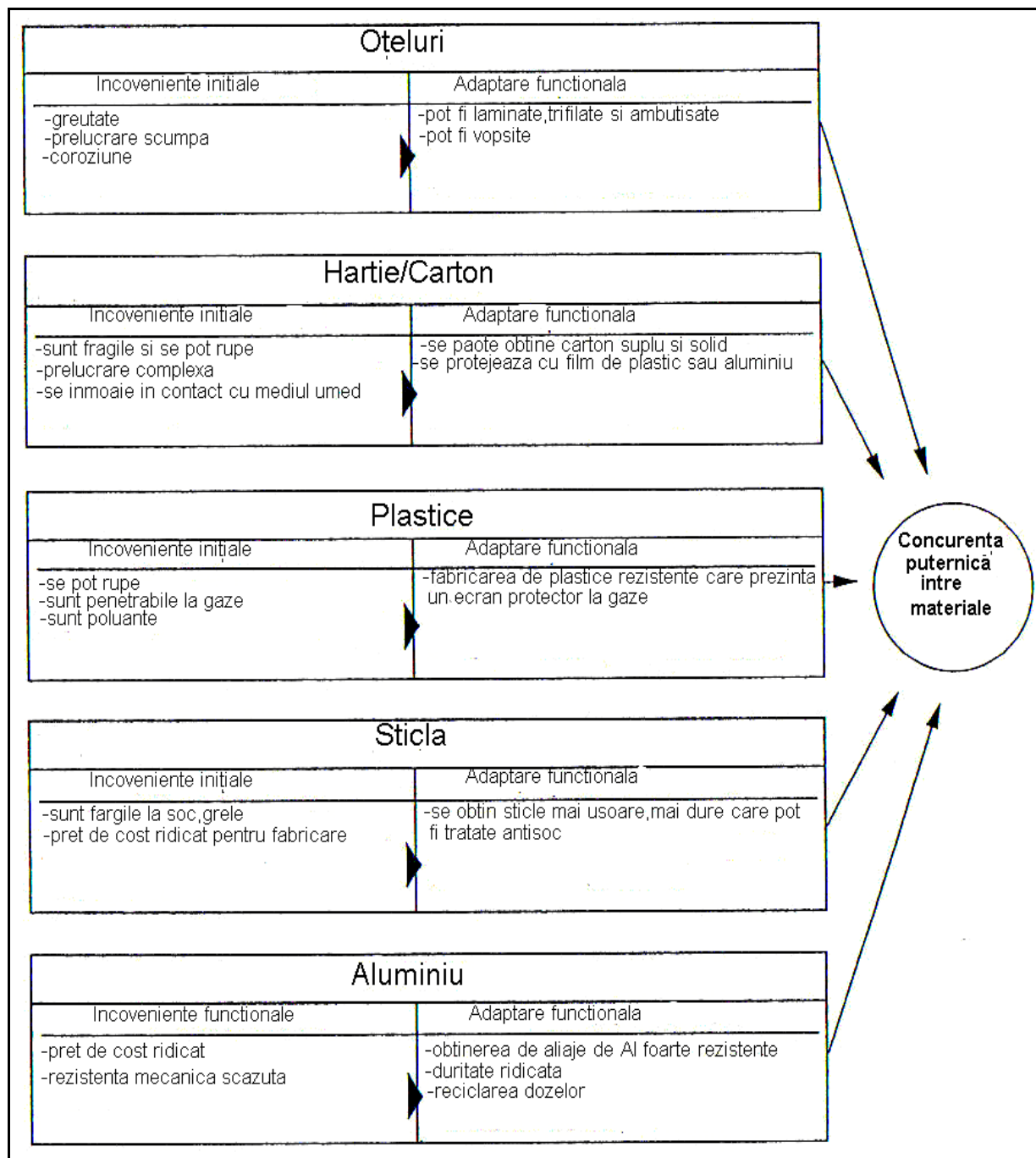


Fig. 15.1. Adaptarea funcțiilor principalelor materiale pentru furnituri (ambalaje pentru bauturi)

15.2 MATERIALE FUNCTIONALE

Toate materialele, care permit prin caracteristicile lor functionale sa ofere un raspuns adecvat cerintelor caracteristice unei anumite aplicatii , se numesc materiale functionale. Un material ale carui functii pot raspunde proprietatilor cerute la utilizarea sa, este un material functional, astfel ca un material structural poate fi la un moment dat considerat ca fiind un material functional.

La trecere in revista a problematii alegerii optime a materialelor, se observa ca exista o mare varietate si o tipologie foarte diversa a functionalitatilor acestora.

Daca anumite functionalitati se pot considera de baza, ca de exemplu rezistenta la coroziune, ele se diversifica in practica in functie de foarte multe subfunctii (referindu-ne la coroziune acesta se poate produce in diferite medii) care in functie de caz, impune anumite exigente de natura si de importanta diferite. Privit prin prisma utilizatorilor de material, poate exista o mare diversitate a functionalitatii specifice ca de exemplu: protectie UV, ecran de gaze poluante: N₂, O₂, CO₂ etc. Majoritatea utilizarilor au un numar restrans de functii si materialele ce raspund acestora pot fi diverse.

De exemplu, un obiect uzual din care se poate bea un lichid, poate fi in functie de loc si timp, fabricat din: sticla, plastic, carton, metal (aluminiu, otel aliat sau nealiat), ceramica, portelan sau lemn.

De asemenea pentru sticla, aceasta poate fi obisnuita prelucrarea fiind diferita: prin turnare, prin suflare, etc. Elementele comune care fac ca aceste materiale asa de diferite sa fie utilizate in acelasi suport functional, tin in acest caz de faptul ca ele pot permite forma necesara a obiectului de a contine lichid cu rigiditate suficienta pentru scopul definit mai sus si mai ales impiedica o relatie de poluare intre material si continut.

In functie de utilizari se tine cont si de alte functii aditionale legate de pret, fiabilitate si mentenanta ridicate, securitatea utilizarii, facilitatea de a fi curatat, estetica, valoarea artistica, etc.

Deci, exista destule “functii” a caror importanta relativa determina alegerea unui material in raport cu altul.

Este evident ca in exemplul luat, nu se tine cont de numeroasele proprietati ale materialului si acestea, nu joaca nici un rol in selectie (de exemplu in cazul inoxului rezistenta sa la temperaturi nu se ia in calcul in acest caz). Invers, in cazul logic al utilizarii, este cazul foarte rar, ca tinand cont de o buna adaptare la principalele functii, un material sa corespunda optim la tot ansamblul de cerinte ale produsului.

Fiecare material de baza este caracterizat prin niste limite functionale sau *inconveniente specifice* care impiedica o coordonare perfecta intre material si utilizarea sa.

Astfel obiectele din sticla, portelan, ceramica sunt fragile la socuri, plasticul are o suprafata care se degradeaza repede, cartonul e fragil la rupere, metalele au probleme de oxidare si pot avea probleme cu aliajul care se poate degrada, etc.

Corelarea ideala a functiilor (greutate mica, fiabilitate, ecran termic, calitatea suprafetei, cost scazut) nu a putut fi perfecta pentru nici un material dat in figura 15.2.

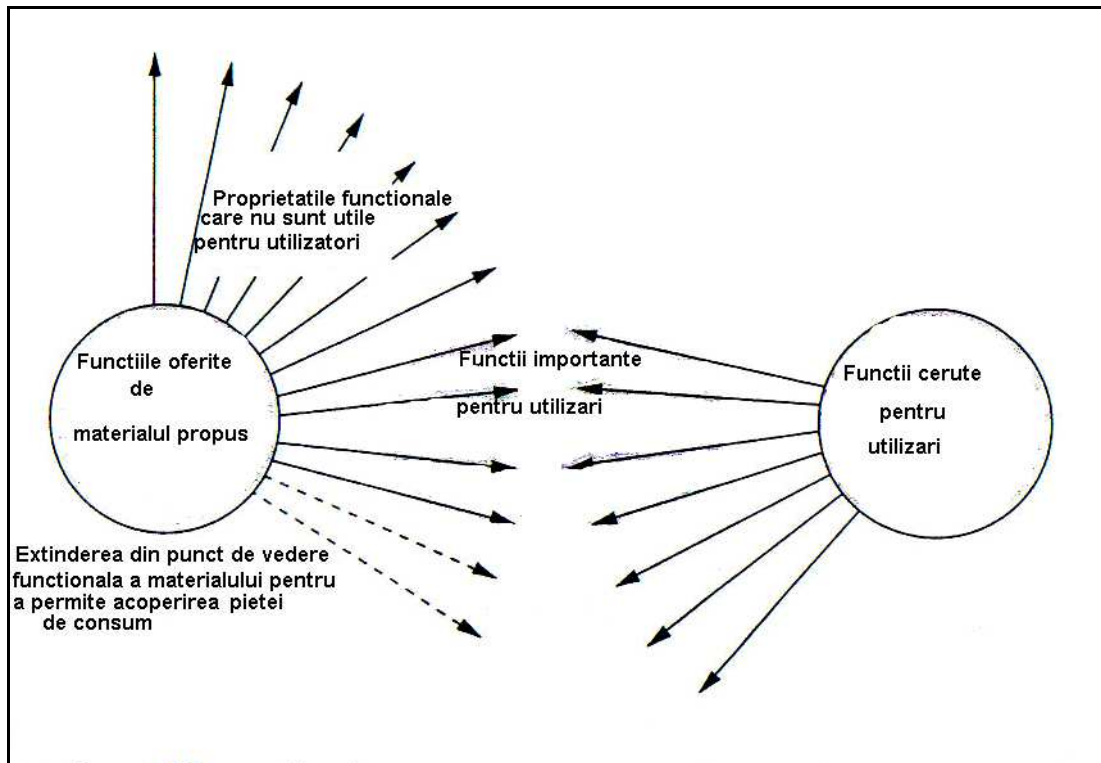


Fig. 15.2.Relatie intre functiile cerute si oferite in cuplul material – aplicatie

Situatiile nu au ramas pe loc si odata cu evolutia permanenta a stiintei materialelor s-a permis o adaptare functionala continua si crescanda a materialelor in scopul ca acestea sa raspunda cerintelor utilizatorilor lor.Este frapant sa se constate cat se largeste gama de aplicatii ale unui material pentru utilzarile functionale.

MATERIALE NOI SI AVANSATE CU DESTINATII SPECIALE

16.1 MATERIALE NANOSTRUCTURALE

Materialele nanostructurale sunt rezultate ale dezvoltarii, nanostiintei care ne ajuta sa umplem o lacuna majora in cunoasterea fundamentala a materiei. Intre capatul mic si cel mare al scarii, la nanoscala intermediara, care este pragul natural unde toate sistemele vii si artificiale functioneaza, sunt cunoscute mult mai putine lucruri. Proprietatile si functiile de baza ale structurilor si sistemelor materiale sunt definite la scara nano si chiar mai important, pot fi schimbate in functie de organizarea materiei, la nivelul interactiunilor moleculare "slabe" (*cum ar fi legaturile hidrogenului, dipolul electrostatic, fortele Van der Waals, forte de suprafata, forte electrofluidice etc.*).

Nanotehnologia reprezinta stiinta si tehnologia care prezinta capacitatea de a intelege, controla si manipula materia la dimensiuni nanometrice, ceea ce reprezinta o scara de la nivelul atomilor si moleculelor individuale pana la nivelul "supramolecular" al ciorchinilor de molecule, de ordinul a 100 de diametre moleculare. Operarea la aceste dimensiuni implica intelegerea si stapanirea unor principii stiintifice noi si a unor proprietati noi, care se manifesta atat la scara micro cat si la scara macro si care sunt folosite pentru dezvoltarea de materiale, dispozitive si sisteme cu proprietati, functii si performante noi.

Nanotehnologia se considera importanta, deoarece **va patrunde in toate sectoarele tehnologice**. Ea beneficiaza de o abordare interdisciplinara sau "convergenta", care impune participarea unor specialisti din domenii extrem de variate, cum ar fi:

- a) stiintele fundamentale: fizica, chimie, matematica;
- b) inginerie (electronica, electrotehnica, comunicatii, automatica, chimie, calculatoare, mecanica, metalurgie, aviatie);
- c) medicina si biologie.

Se asteapta inovatii ce pot contribui la rezolvarea multelor probleme care privesc societatea de astazi, cu referire la domeniul medical, tehnologia informatiei, producerea si stocarea energiei, stiinta materialelor, studiul proprietatilor materiei, domeniul mancarii, apei si a mediului inconjurator, securitate, etc. asa incat materialele nanostructurale, sunt menite sa sprijine cercetarea in domeniul medicinei, biotehnologiei, agriculturii, mediului, aerospacial s.a.

Progresul si varietatea aplicatiilor in energetica, mediu, sanatate depind tot mai mult de aportul noilor materiale, materialelor inteligente, multifunctionale, biomateriale, materiale structurale, etc. O clasificare a acestor tipuri de materiale, dupa criteriul proprietatilor ar arata ca mai jos:

1. nanomateriale si nanostructuri pentru aplicatii biomedicale si de mediu;
2. nanomateriale si nanostructuri cu proprietati functionale;
3. nanopori (in membrane);
4. nanostructuri(nanofibre, nanotuburi);
5. nanoparticule (nanopulberi)
6. nanocompozite;
7. nanostructurate (cristale fotonice);
8. nanomateriale magnetice;
9. polimeri nanostructurati;

In domeniul nanoparticulelor, doar materialele nanocristaline de mari dimensiuni au in prezent aplicabilitate in sectoarele industriale. Se fac eforturi pentru a utiliza materiale nanocristaline in aplicatii din energetica (de ex. conversia energiei solare) la mediu (decontaminarea aerului in spatii inchise), in medicina (vectori pentru medicamente), in electronica (materiale piezoelectrice, microlaseri). Rezultatele cercetarilor din domeniul nanostiintei pot contribui la crearea de noi sectoare cum ar fi cel al materialelor inteligente si a sistemelor microelectromecanice (MEMS –uri), al materialelor nanostructurate.

Se preconizeaza dezvoltarea productiei de dispozitive magnetofluidice precum: etansari rotitoare magnetofluidice, traductoare de debit si contoare de debit de gaz, amortizoare magnetoreologice. De asemenea se are in vedere utilizarea unor tipuri speciale de lichide magnetice ca agent termic controlabil magnetic. O alta directie se refera la utilizarea unor compozite magnetofluidice in tehnica (nanocompozite polimerice), respectiv in biologie si medicina.

In domeniul ”materialelor noi” un interes deosebit se acorda urmatoarelor:

- materiale noi, avansate si nanomateriale pe baza de aliaje neferoase
- materiale noi, avansate si nanomateriale pe baza de compozite si ceramice

Materiale avansate si nanomateriale pe baza de aliaje neferoase

Sunt materiale aparute ca urmare a progresului inregistrat in stiinta materialelor, dar si a adaptarii materialelor, functia mimetica, creind materiale cu proprietati spectaculoase.

Aliaje speciale cu baza metale mai putin uzuale, metale nobile, metale rare cu aplicatii in electronica, microelectronica, electrotehnice, se incadreaza in aceasta categorie de materiale;noi generatii de aliaje speciale cu proprietati ridicate, pe baza

de Al, Ti, Cu, Ni, Zn, Pb, compusi intermetalici, semifabricate si produse din acestea, cu aplicatii in industriile constructoare de mijloace de transport, echipamente chimice, metalurgice, electrotehnica, electronica.

Aliaje speciale nanostructurate obtinute prin prelucrari plastice, metalurgia pulberilor, sau depuneri termice, electrochimice, cu proprietati inalte fizico-mecanice, de rezistenta la coroziune, de biocompatibilitate, pe baza de Ni, Ti, Al, Ag, alte metale si aliaje, ca si aliajele amorfe si quasicristaline din sisteme metalice complexe cu proprietati deosebite si aplicatii speciale, aliaje inteligente cu memoria formei din sistemul Cu-Al-Ni Cu-Zn-Al cu utilizari in industria auto, aeronautica, aparate electrocasnice, si din sisteme complexe Ni-Ti cu aplicatii in medicina, reprezinta o parte din aceste materiale, pe care datorita complexitatii lor le vom enumera, dar nu le vom studia mai profund, ele fiind obtinute plecand de la cunostinte avansate de stiinta materialelor.

Materiale avansate si nanomateriale pe baza de ceramice si compozite

Materialele ceramice se definesc ca fiind materiale nemetalice, de natura anorganica greu solubile in apa obtinute natural, sau artificial la temperaturi si presiuni ridicate. Dupa domeniul de utilizare materialele ceramice se clasifica in:

1. ceramice de uz casnic (vase, tuburi, rezervoare, conducte, robineti, etc)
2. ceramice pentru constructii (caramizi, tigla, faienta, gresie, etc)
3. ceramice tehnice, ce pot fi la randul lor *silicioase* sau vitroceramice (sticla de siliciu, fibre de sticla, carburi de siliciu, etc.), *oxidice* de forma Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO etc. folosite la fabricarea semiconductorilor sau ceramice *magnetice* folosite la fabricarea feritelor pentru memorii magnetice si *carbonice* (carbon si fibre de carbon).
4. ceramice metalice cu cermeti rezistenti la temperaturi inalte, la coroziune si sollicitari complexe, cunoscute si sub denumirea de aliaje dure.

Tehnologiile de elaborare a ceramicii tehnice parcurg urmatoarele etape:

A. Sinteza pulberii cu:

- obtinerea pulberii din minerale naturale prin sinteza chimica;
- prepararea amestecului prin amestecare si aditivare.

B. Realizarea microstructurii necesare:

- formarea prin turnare;
- uscarea;
- sinterizarea;
- finisarea.

Stabilirea formei constructive a produselor din ceramica trebuie facuta in legatura cu rolul sau functional, modul de solicitare si natura materialului. Fiind comparativ cu otelurile mult mai fragile, cu valori reduse ale rezistentei la incovoiere tehnologia de obtinere este fie formarea prin laminare (pentru produse de tip placi, profile, table de ceramica) sau cel mai adesea prin presare directa in forme, utilizand presiuni ce variaza intre 1...20 MPa, prin pr3esare izostatica si prin extruziune. Prin aceste metode se obtin produse cu configuratii complicate si forme geometrice foarte variate.

Pulberi ceramice nanocristaline si materiale sinterizate pe baza de alumina, zirconie, carburi, nitruri si oxi-nitruri de Si si Al, pentru aplicatii structurale (pentru industriile energetica, de aparare, chimie si petrochimie, prelucrarea metalelor, realizarea de protectii anticorozive si la uzura), pulberi si produse ceramice sinterizate pe baza de titanati, zirconati si zircono-titanati dopate cu pamanturi rare, cu aplicatii in electronica si electrotehnica: condensatori, semiconductori PTCR, piezoelectrics, ceramica optoelectronica. materiale ceramice nanocristaline bioinerte si biocompatibile, indeosebi pe baza de fosfati de calciu, alumina si zirconie, sunt la randul lor materiale avansate din categoria ceramicelor si compozitelor.

Posibilitatile oferite de diferite domenii de utilizare a materialelor nanostructurale sunt concentrate in tabelul 16.1.

Utilizari ale materialelor nanostructurale

Tabelul nr 16.1

Material	Tehnologia informatiei	Energetica	Transporturi	Tehnologia fabricatiei	Medicina	Mediu
0	1	2	3	4	5	6
Ceramica structurala si materiale dure	Ceramica transparenta pentru lentile cu solicitari mecanice mari	Turbine ceramice, lagare, pale te acoperite pentru tur bine	Componente motoare, materiale de frictiune, autolubre fiante, lagare din SixNy	Scule tolerante la degradare, lagare SiN scule taietoare scule mai dure decat diamantul (C3N4)	Implan-turi de lunga durata, proteze	Cresterea randament producerea energiei, membra ne, sensori, adsorbanti
Ceramica functionala si piezo	Microsensori microactuatoris ubstrat AlN pentru electronica de putere	Sensori de gaz, supraveghe re de sistem	Monitorizare, sensoristica pentru motoare		Neuro-stimula tori, hiperter-mie tumori ceramici magnetice	Sensori de gaz, economii de energie prin optimiz. sistemelor
Polimeri	Computere optice, sist. coloranti, conductori organici, ecrane plate	Schimbator de caldura, materiale plastice	Baterii usoare, polimeri electro-luminiscenti		Medicatie adaptata, inlocuitor de piele, membrane biolog.	Economie materii prime si purtatori de energie

Tabelul nr 16.1 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6
Materiale optice/fotonice	Conductori de lumina pana la 100 GB/sec., semi-conductori optici, memorii optice	Circuite cu pierderi mici	Diode luminescente polimerice de mare suprafata, tehnici de actionare si semnalizare		Materiale sensibile pentru reducerea solicitarii la radiatie	Sonde on-line pentru noxe
Semiconductori de temperatura ridicata (SiC, CBN, C3N4)	Electronica de mare putere	Transformatori de energie eficienti	Actionare si senzoriala de motoare			Economie de energie si combustibil
Straturi diamant	Ecrane plate, electronica de mare putere, componente active, pasive			Scule aschietoare acoperite cu diamant		Economie de resurse, marirea duratei de viata
Superaliaje si compusi intermetalici		Componente de turbina de mare solicitare	Componente rezistente la temperaturi mari pentru motoarele generatiilor urmatoare			Solicitarea redusa a mediului prin producerea eficienta a energiei
Nanomateriale	Comutatori si conductori moleculari, electronica cuantica	Nanocompozite ceramice pentru componente de turbina				Cresterea randamentului la producerea energiei
Magneti de inalta energie si magnetostrictori	Memorii noi, micro-interruptori	Generatori de mare putere, comutatoare rapide	Levitatie magnetica, motoare compacte			Reducerea noxelor prin reglare optimizata
Materiale multifunctionale adaptive	Optica adaptiva	Componente auto-optimizante si autoreparabile, amortizoare inteligente		Scule inteligente	Adaptarea medicatiei locale in functie de nevoie din depozite implantate de medicamente	Securitate, durata de viata
Materiale cu memoria formei	Microactuatori	Elemente consum redus de energie	Reglare de temperatura,	Conexiune SDV/componenta		Economie de energie

16.2 OTELURI SI SUPERALIAJE SPECIALE

În prezent se cercetează și oțeluri noi cu proprietăți fizico-chimice speciale: inoxidabile cu înaltă rezistență, inoxidabile cu durificare structurală, rezistență la acizi prezentând și avantajul înlăturării sudurilor fragile. Dintre aceste oțeluri, cele mai remarcabile sunt oțelurile: inoxidabile și anticorozibile, refractare, pentru temperaturi joase, magnetice, nemagnetice, oțeluri pentru rezistențe electrice și oțeluri cu alte proprietăți speciale.

Una dintre cele mai importante probleme ale utilizării oțelurilor inoxidabile prin implicațiile sale tehnice, economice și sociale este coroziunea localizată, și în special coroziunea fisurată sub tensiune. Deși există cercetări în acest domeniu, problema coroziunii fisurante sub tensiune, sub aspectul mecanismelor de inițiere și propagare și a factorilor de influență asupra acestora nu este pe deplin elucidată.

Un număr tot mai mare de cercetători leagă comportarea oțelurilor inoxidabile de o serie de factori metalurgici dintre care, cei mai importanți sunt: microstructura și mai ales morfologia și distribuția fazelor precipitate, puritatea în incluziuni nemetalice, conținutul în elemente reziduale, limita de graunte și dislocațiile.

Un aspect controversat în analiza fenomenului îl constituie rolul hidrogenului în procesul de propagare a fisurilor, o serie de cercetări bazate pe corelarea parametrilor electrochimici cu analizele microfractografice ale rupeiilor venind în sprijinul acestei idei. De aici rezultă importanța factorilor legați de material care au un rol esențial în transportul hidrogenului. Fenomenul de coroziune fiind de natură electro-chimică pentru interpretarea influenței factorilor metalurgici, asupra procesului de coroziune fisurată sub tensiune, se face apel la conceptele electro-chimice.

Compoziția chimică a oțelurilor inoxidabile influențează cinetica proceselor de coroziune atât prin elementele de aliere de bază cât și prin elementele reziduale, acțiunea lor fiind dependentă de forma în care se găsesc în oțel. S-a impus astfel realizarea de noi mărci de oțeluri inoxidabile, care prin modul de aliere să corespundă unor condiții severe de coroziune.

Pe de altă parte elaborarea unor oțeluri cu caracteristici mecanice ridicate și modul de elasticitate mare (pentru elemente elastice) capabile să reziste la acțiunea mediilor agresive este o problemă deosebit de importantă. Experiența existentă arată că, fie și pentru oțelurile austenitice proprietățile necesare se obțin sau prin tratament termic (calire + îmbătrânire) sau prin tratament termo-mecanic (calire + deformare + îmbătrânire).

Coroziunea intergranulară este explicată și demonstrată experimental prin modificări structurale ale limitelor de graunte datorate prezentei fazelor Hägg și a fazelor intermetalice bogate în crom. Structura influențează rezistența la coroziune intergranulară în măsura în care diferiții factori metalurgici modifică transformările

la limita de graunte.

Domeniul de susceptibilitate la coroziunea intergranulara este inclus in domeniul de inceput de precipitare a carburilor de crom. Se poate determina susceptibilitatea la coroziune intergranulara numai din considerente termodinamice, intre activitatea termodinamica a carbonului si $T_{\max}$ existand o dependenta liniara.

Elementele de aliere, temperatura de punere in solutie, gradul de deformare, marimea de graunte, temperatura de sensibilizare, tratamentul termic de stabilizare, care deplaseaza curbele de inceput de transformare a austenitei suprasaturate in austenita si diferite faze intermediare spre dreapta diminueaza tendinta la coroziune intergranulara. Factorii structurali pot diminua tendinta la coroziune intergranulara fara a o elimina.

Intre asigurarea imunitatii totale sau partiala la coroziune intergranulara si cresterea proprietatilor mecanice a otelurilor inoxidabile se face un compromis: un otel foarte rezistent la coroziune intergranulara are proprietati mecanice scazute iar asigurarea proprietatilor mecanice ridicate poate diminua rezistenta la coroziune.

Mecanismul de manifestare a coroziunii sub tensiune fiind favorizat de capacitatea de blocare a dislocatiilor pe planele de alunecare “active”, structura influenteaza coroziunea sub tensiune prin modul de dispunere a dislocatiilor (rezistenta creste de la o dispunere neomogena a dislocatiilor la o dispunere in pereti de dislocatii, apoi aglomerari de dislocatii pana la o structura celulara).

Otelurile inoxidabile austenitice obisnuite au o rezistenta scazuta la coroziunea sub tensiune in medii specifice, datorita unei substructuri formate din pereti de dislocatii. Elementele de aliere din otelurile inoxidabile austenitice modifica rezistenta la coroziune sub tensiune, prin modificarea configuratiei dislocatiilor si a scaderii energiei defectelor de impachetare.

Aliaje pe baza de Ni (superaliaje)

In ultimul timp se incearca o dezvoltare a *compusilor intermetalici monofazici* prin imbunatatirea proprietatilor aliajelor pe baza pe nichel la temperaturi inalte. Trei astfel de sisteme de aliaje bogate in nichel de interes sunt: Ni_3Al , $NiAl$ si Ni_3Si . $NiAl$ are punctul de topire cel mai mare ($1640^{\circ}C$), dar si cea mai mica densitate dintre aceste aliaje.

Comportarea la intindere si la fluaj a Ni_3Si si Ni_3Al a fost mult timp studiata; aspectul cel mai remarcabil al comportarii celui de-al doilea compus este cresterea neobisnuita a tensiunii de deformare plastica odata cu cresterea temperaturii, a fost produsa o serie de noi aliaje cu continut de fier, zirconiu si hafniu cu duritati comparabile cu cele ale unor superaliaje vechi cum este Waspaloy. Durificarea cu filamente reprezinta o modalitate noua si mult mai promitatoare de a obtine intermetalice structurale la temperatura inalta. Pentru o sortare granulometrica potrivita materialele cele mai indicate sunt SiC , Al_2O_3 si fibrele din aliaj de W.

Se cerceteaza combinatii specifice matrice-fibre. Aliajele Hastelloy si IN 600 sunt tipice. La temperaturi inalte rezistenta la oxidare este asigurata de filme protectoare din Al_2O_3 si de Cr_2O_3 . Exista o tendinta puternica de diminuare a continutului de crom la superaliajele moderne, acesta fiind cunoscut atat pentru deteriorarea rezistentei la temperaturi ridicate cat si pentru scaderea energiei limitei de antifaza γ' .

In concluzie, trebuie evidentiata faptul ca molibdenul si wolframul sunt considerate elementele dizolvate cele mai vatamatoare avand in vedere rezistenta la coroziune la cald.

Cu toate acestea, pentru durificare este necesar numai unul sau amandoua aceste elemente, deoarece alierea realizata pentru imbunatatirea stabilitatii suprafetei este des opusa alierii pentru durificare. Aluminiul si tantalul sunt elementele dizolvate cele mai indicate atat in asigurarea duritatii cat si a stabilitatii suprafetei.

16.3 MATERIALE SI SISTEME MAGNETICE CU PROPRIETATI CONTROLATE

Eficacitatea unui magnet permanent se apreciaza prin valoarea energiei campului magnetic din intrefier si cum aceasta energie este direct proportionala atat cu produsul (BH) cat si cu volumul magnetului permanent, acesta trebuie sa functioneze la o asemenea inductie incat produsul (BH) sa fie maxim, adica volumul magnetului sa fie minim.

Asadar, pentru utilizarea optima a unui material magnetic dur cu Br si Hc cunoscute, intr-un circuit magnetic cu inductie intrefier data, trebuie ca dimensiunile magnetului sa fie astfel alese incat produsul dintre inductia magnetica si intensitatea magnetica corespunzatoare punctului de functionare sa fie maxim. Valoarea maxima a acestui produs numita indice calitate este cu atat mai mare cu cat Br si Hc sunt mai mari, iar ciclul de histerezis se apropie mai mult de unul dreptunghiular.

Materialele magnetice dure caracterizate printr-un ciclu histerezis lat, cu camp coercitiv si inductie remanenta mare sunt clasificate astfel:

- a. oteluri cu structura martensitica;
- b. aliaje sarace in carbon cu transformare alfa-gama;
- c. aliaje alni si alnico cu calire dispersiunara;
- d. aliaje maleabile texturate;
- e. aliaje de fier si cobalt cu metale pretioase;
- f. magneti sinterizati din pulberi alni si alnico;

- g. magneti din pulberi de fier si fier-cobalt;
- h. magneti din aliaje pe baza de mangan;
- i. magneti din ferite.

Proprietatile intrinseci ale unui material, sunt temperatura de ordonare magnetica (temperatura Curie in corpurile feromagnetice), magnetizarea spontana si anizotropia magnetica. O alta proprietate esentiala este coercivitatea.

Campul coercitiv reprezinta intensitatea campului magnetic aplicat intr-o directie antiparalela la magnetizare si necesar reversarii acesteia.

Coercivitatea este strans legata de anizotropia magnetica; ea poate fi puternica in aliajele sau compusii ce asociaza la elementele de tranzitie elemente pamant rar (Nd, Sm).

Totodata, coercivitatea este o proprietate de natura extrinseca, ce depinde intr-o masura critica, de microstructura sau de *nanostructura* materialului. Plecand de la valoarea coercivitatii, se disting trei mari categorii de materiale: materiale moi, materiale dure si materiale pentru inregistrari magnetice. Pentru alte doua categorii de materiale, una dintre proprietatile lor fizice depinde de starea lor magnetica: rezistivitatea la materialele magnetorezistive si dimensiunile, la materialele magnetostrictive.

Prezinta importanta materialele magnetice si supraconductoare care se clasifica, dupa proprietati, in materiale magnetice moi, materiale magnetice dure, materiale pentru memorii magnetice, materiale moleculare, materiale magnetostrictive. O alta clasificare, dupa aplicatii, le imparte in materiale pentru electronica de spin, materiale magnetice si microsisteme, materiale magnetice si supraconductoare.

Aplicatiile materialelor magnetice vizeaza trei domenii:

- 1. energie;
- 2. informatii ;
- 3. telecomunicatii.

Studiile sistematice cantitative ale compusilor intermetalici pe baza de pamanturi rare au constituit o parte importanta de cercetare ale caror proprietati sunt fie originale (compusi prezentand «gap»in structura de banda la temperaturi joase), fie sunt importante pentru aplicatii (nitruri ale compusilor intermetalici, siliciuri ale pamanturilor rare).

Utilizarea procedeelor de fabricatie a materialelor cu calitate ridicata, in particular a monocristalelor, poate constitui o baza indispensabila pentru studiile cantitative ulterioare ale proprietatilor magnetice (de exemplu, metoda “melt spinning” deschide campuri noi de cercetare prin prepararea aliajelor amorfe sau microcristaline).

Difractia cu neutroni constituie o tehnica esentiala de studiere a materialelor magnetice. Difractia magnetica si dicroismul magnetic al razelor X s-au dezvoltat in ultimul timp ca metode complementare ale difractiei cu neutroni. Activitatile de dezvoltare a straturilor subtiri reprezinta in strainatate o directie majora de cercetare (prin ablatia unei tinte cu ajutorul unui fascicul de electroni pulsatoriu).

Obtinerea pe plan mondial pentru prima data a straturilor epitaxiale de compusi intermetalici, cum ar fi bi-straturile Fe/pamanturi rare ilustreaza interesul utilizarii acestei tehnici de fabricatie prin ablatie cu fascicul de electroni. Studiile proprietatilor cu totul originale ale multistraturilor («sandwich») pe baza de aliaje amorfe pamant rar-cobalt se orienteaza spre prepararea de sisteme modelate, pe de o parte pentru a analiza mecanismele de formare a peretilor, pe de alta parte pentru a pune in evidenta proprietatile specifice pe care le pot prezenta aceste sisteme (suscetibilitate puternica, anomalie a magnetostrictiunii). Prepararea retelelor de particule magnetice prin litografie constituie o tema promitoare in domeniul cercetarii. Sunt intreprinse eforturi pentru dezvoltarea metodelor de masurare a magnetizarii de foarte inalta sensibilitate. In domeniul magnetismului la scara nanoscopica sunt abordate cum ar fi proprietatile dinamice ale nanoparticulelor.

In domeniul supraconductorilor cu temperatura critica ridicata sunt studiate proprietatile magnetice ale compusilor magnetici ai compusilor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ si La_2CuO_4 in stare mixta, pentru a se intelege mecanismele de fixare a vortexului. O importanta a capatat si cercetarile in domeniul sistemului MgB_2 .

O alta directie de studiu este cea a texturarii materialelor (magnetice, ca si supraconductoare) prin presare. Se propune, o intelegere noua, din punct de vedere teoretic, a supraconductivitatii in ceramici cuprate. Considerand aceste materiale ca fiind izolanti de tip Mott, ar putea sa existe excitare de tip excitonic care sa conduca eventual la un mecanism de supraconductivitate.

Cercetarea de materiale noi pentru aplicatii se apropie tot mai mult de stiinta materialelor si a magnetismului, atat la scara microscopica, cat si la scara macroscopica. Astazi materialele magnetice isi gasesc aplicatii, plecand de la industria de automobile si ajungand la tehnica medicala (de exemplu, executia valvelor cardiace al caror element activ este actionat de un magnet permanent minuscul).

Directiile de cercetare in domeniul materialelor magnetice, sunt in domeniul magnetilor permanenti sinterizati pe baza de Nd-Fe-B, atingerea unor valori ale produsului energetic maxim de peste 57 MGOe, cresterea stabilitatii termice, astfel incat sa permita temperaturi maxime de functionare peste 225°C si imbunatatirea rezistentei la coroziune, in special pentru climat cald si umed, fara modificari microstructurale ale magnetilor.

16.4 MONOCRISTALELE SI MATERIALELE ORDONATE

Multistraturile prezinta un mare interes practic din mai multe puncte de vedere. Pe plan stiintific straturile subtiri magnetice si multistraturile prezinta un caz foarte favorabil de studiere a materialelor magnetice. Astfel, straturile subtiri magnetice au o structura de domenii magnetice foarte regulata, fiind practic monodomeniale in grosime, asa incat, spre deosebire de cazul corpurilor masive, toate observatiile efectuate la suprafata permit cunoasterea structurii reale de domenii in volum.

Proprietatile magnetice ale straturilor subtiri, cum ar fi anizotropia, punctul Curie, magnetizatia spontana si dependenta de temperatura a acesteia, sunt puternic influentate de grosimea esantionului. Straturile se depun prin diverse metode, dintre care cele mai frecvent folosite sunt depunerea prin evaporare in vid, electrodepunerea si pulverizarea in vid pe un suport nemagnetic.

O noua metoda este metoda ablatiei laser. Astfel, pentru obtinerea straturilor subtiri de permalloy, la inceput a fost folosita mai ales evaporarea, in vreme ce mai recent a fost preferata pulverizarea.

In vederea constituirii unei teorii satisfacatoare privitoare la comportarea lor, au fost intens studiate experimental atat straturile subtiri obtinute din elementele feromagnetice pure cat si cele realizate din diferite aliaje, cu structuri mai mult sau mai putin complexe.

In privinta aplicatiilor, straturile subtiri, prezinta un interes exceptional in contextul actual, al dezvoltarii industriei mijloacelor de calcul si al inregistrarii magnetice si magnetooptice a sunetului si imaginii. Aplicatiile pot fi grupate in urmatoarele categorii:

- Capete magnetice de inregistrare si/sau lectura
- Memorii de scriere/lectura : discuri magnetic dure si flexibile, benzi magnetice
- Memorii numai pentru lectura: discuri magneooptice, pe baza de efect Kerr polar; memorii functionand pe baza efectelor Faraday, magnetorezistiv urias si colosal, termoelectric etc.;
- Transformatoare si convertizoare de inalta frecventa
- Aplicatii pentru microunde: atenuatoare, filtre, generatoare, inductante variabile;
- Senzori si elemente de masura a caror iesire este functie de intensitatea campului magnetic, de deplasarea liniara sau unghiulara, de intensitatea curentului etc.;
- Traductoare magnetice, capabile sa realizeze in prezenta campului magnetic deplasari de ordinul micrometrilor;
- Imprimante magnetice;
- Comutatoare cu straturi subtiri supraconductoare.

16.5 MATERIALE BIOCOMPATIBILE

Materialele biocompatibile sunt substante, altele decat nutrienti si medicamente, care vin in contact cu tesuturile vii sau cu alte lichide biologice prezente in corpul uman si care au proprietatea de a fi tolerate, in mod tranzitoriu sau permanent de acestea. Prefixul bio face referire la ceva viu, sau care rezulta viata, la introducerea unui obiect sau a unui sistem inert intr-un organism.

Definitia este destul de vaga, daca se tine cont ca sunt obiecte atat de eterogene cum ar fi o valva cardiaca, sau chiar o inima artificiala, o lentila corneana, un implant stomatologic, o artera sangvina sau un implant ortopedic. Acestea inlocuiesc partial sau total un organ functional si asigura aceleasi functii cu acesta si pot fi construite din materiale biocompatibile specifice fiecarui organ in parte. Aceste materiale trebuie sa indeplineasca anumite conditii, sa aiba o combinatie de proprietati chimice, mecanice, fizice si biologice, care sa le faca potrivite pentru siguranta in exploatare in mediu fiziologic, un mediu foarte ostil si sensibil.

Daca este relativ usor de a gasi un material care sa satisfaca cerintele functionale, este foarte dificil de a-l gasi pe acela care sa fie capabil sa-si pastreze performantele pe o perioada lunga de timp fara deteriorare, cu efecte nedorite induse in organism.

Dezvoltarea cercetarii materialelor biocompatibile este un proces in evolutie impulsionat de cresterea numarului de accidente si a duratei medii de viata.

Interactiunile dintre biomateriale si tesutul viu sunt foarte complexe putandu-se identifica patru fenomene specifice ce se constituie unitar in "*conceptul biocompatibilitatii*" si anume:

I - evenimentele initiale care au loc la interfata, strans legate cu fenomenele fizico-chimice care au loc la timpi masurati in secunde sau minute, urmarind contactul dintre biomaterial si tesuturi;

II - efectul pe care il are prezenta unui corp strain asupra tesutului care inconjoara implantul, care poate fi masurat in orice moment, de la minut la ani;

III - modificarile observate in material, ca un rezultat al prezentei sale in tesuturi, in mod normal descrise sub forma de coroziune sau degradare;

IV - consecinte ale reactiei de la interfata, care se vad sistematic pe suprafata corpului sau in anumite zone specifice, recunoscute medical ca dezvoltare de alergii specifice, initiere unor tumori sau aparitia proceselor infectioase.

Interfata biomaterial - tesut, care este stabilita prin implantare, este aproape inevitabil, o interfata material – sange, si evenimentele initiale sunt dominate de absorbtia proteinelor din sange pe suprafata implantului. La acest contact s-a stabilit ca au loc o serie de fenomene fizico-chimice in conditii fiziologice specifice. Natura precisa a mecanismului prin care suprafetele straine (ale biomaterialelor) initiaza coagularea sangelui nu este foarte clara, dar in unele cazuri

au putut fi evidentiuate fenomene care conduc la acest lucru.

Viitorul biomaterialelor depinde de intelegerea interactiunii lor cu sangele, producand o rezistenta ridicata la formarea de cheaguri (coagulare).

Cresterea numarului de probleme legate de obtinerea de materiale hemocompatibile (compatibile cu sangele), necesita stabilirea unor metode sigure, reproductibile si eficiente de selectare a lor, dependente de tehnologia de realizare si de conditiile de functionare.

Chirurgia ortopedica a devenit in ultimii ani o adevarata chirurgie reparatorie evitand pe cat posibil sacrificarea unui organ sau membru. Introducerea materialului in organism determina o interactiune implant – tesut, care poate genera adevarate conflicte. Acestea pot fi toxice, mecanice, electrochimice si biologice. Se poate ajunge chiar la grave vatamari ale osului precum si a montajului utilizat

Se constata o concentratie a proteinelor la interfata, proteinele fiind sporadic solubile, si o crestere a absorbtiei acestora pe masura ce solubilitatea descreste.

Datorita acestor fenomene, functie de calitatea biomaterialului, de locul de implantare si de alte cauze, se produc coroziuni la suprafata implantului.

Osul va veni in mod normal in contact cu un biomaterial in trei situatii posibile:

- In cazul unei fracturi osoase, in care implantul este utilizat ca un dispozitiv (placa, tije, surub etc.) pentru a sustine fracturile osoase impreuna pana la vindecare.

- In cazul unei leziuni osoase care necesita reparatie. Aceasta poate fi un proces resorbtiv, un proces de imbatranire, ca rezultat la traumei la interventie chirurgicala. Aici implantul este folosit pentru facilitarea vindecarii osului, natura implantului fiind foarte importanta.

- In cazul in care implantul este inserat in os cu scopul reconstructiei in tesuturile adiacente. Osul insasi actioneaza ca un punct de fixare, de siguranta.

Daca exista materiale care sunt inerte fata de tesutul uman, lipsite de influenta asupra osului, exista si materiale (bioactive), care influenteaza formarea noului os pe suprafata lor, avand loc astfel osteogeneza la interfata tesutului fara os, preexistent initial. In al treilea rand, exista materiale care permit cresterea osului la suprafata lor, in contact direct os-material, avand loc in acest caz un proces de osteointegrare.

In cazul metalelor, mediul fiziologic este extrem de ostil. Fenomenele de coroziune in practica clinica sunt bine cunoscute, numai metalele nobile(Au), anumite metale din clasa platinelor precum si cele pasive (Ti, Cr) pastreaza o rata de coroziune la nivel aparent acceptabil.

Aceasta coroziune este atribuita, in principal, ionului de clorid din solutiile sarate, respectiv proteinelor din lichidele extracelulare, care actioneaza la nivelul structurii cristaline a metalului. Prin aceasta actiune are loc o slabire a interactiunilor interatomice si se produc eliberari de ioni de metal din tesutul inconjurator. In acest caz, un avantaj il au metalele pasive, respectiv titanul .

Titanul a fost introdus in domeniul medical in anii '40, cercetandu-se reactia osului la implantele metalice. Au fost implantate un numar de metale, inclusiv titan, otel inoxidabil si aliaj Co-Cr in femurul unui sobolan constatandu-se ca nu au existat reactii adverse.

Studii ulterioare, prin anii '50, au confirmat lipsa oricaror reactii adverse de titan. Cercetarile si observatiile ulterioare au condus la concluzia esentiala ca acest material intruneste calitatile cele mai inalte, in comparatie cu celelalte metale, care-l sustin ca material ideal in implantomatologia endoosoasa.

Contaminarea cavitatii osoase cu particule de metal este inevitabila in timpul protezarii osoase prin frezare si este una din problemele majore in implantologie. Numeroase implantate, total biocompatibile, sunt inserate prin folosirea frezelor din alte metale, ceea ce prin contrast, duce la aparitia unor probleme de toxicitate, lasand numeroase depuneri metalice sub forma unor aschii care irita sau a unor fragmente in interiorul cavitatii osoase ce compromit in final calitatea biomaterialului folosit pentru implant.

La contactul cu osul sanatos se constata ca in jurul implantului de titan nu se produce acea bariera de tesut fibros, din contra el permite osului sa creasca foarte aproape de suprafata lui, realizandu-se un contact virtual. Osul va creste in spatiile din suprafata implantului (de aici necesitatea unei anumite stari a suprafetei) avand loc asa zisul fenomen de ostointegrare.

Un pas important in chirurgia ortopedica moderna a fost introducerea in 1926 a unui otel inoxidabil Cr-Ni care reprezinta de fapt precursorul otelului in austenitic cu molibden, utilizat actualmente, deoarece este foarte rezistent la coroziune cu solutie salina.

In ultimii 25 de ani progresul rapid al implanturilor a fost posibil doar prin colaborare dintre chirurgi, biologi si ingineri. Astfel, un obstacol important a fost cunoasterea perfecta a organismului uman ce inconjoara implantul, ca si a proprietatilor biomecanice ale sistemului musculo-scheletic si a cinematicii articulatiei.

Mergand in paralel cu dezvoltarea stiintifica si tehnica **materialelor metalice** fac fata la achizitiile deosebite de azi. Crearea implanturilor actuale a avut ca o consecinta aparitia noii patologii, nebanuite, evidentiata putin cate putin: infectie, intoleranta chimica, intoleranta mecanica, unele dintre aceste procese mascandu-le pe celelalte.

Biomaterialele au aparut in urmatoarele domenii:

- proteze si organe artificiale;
- produse care se elimina;
- senzori si produse analitici;
- membrane in biologie si biotehnologie.

Protezele exploateaza un domeniu larg de materiale. Pentru implanturi, metalele si aliajele necorozive sunt suplimentate cu materiale plastice de inalta

performanta, materiale compozite in special de tipul carbon - carbon - sau anumite materiale ceramice bine tolerate de organism.

Ca si valvele de inima biologice, sunt realizate valve din nitinol, siliciu si carbon. Arterele artificiale sunt bazate pe rasini din poliesther sau fluorocarbon. Siliconul este des utilizat pentru implanturi permanente sau proteze "sociale" (maini artificiale, nasuri etc.). Metalele in stomatologie sunt inlocuite prin materiale compozite si ceramice. Organele artificiale, de exemplu hemodializele, se bazeaza pe o gama variata de materiale plastice sofisticate.

Selectia materialelor se bazeaza pe imbunatatirile in ceea ce priveste biocompatibilitatea. Noi materiale se utilizeaza pentru proteze noi care inca nu exista, de exemplu tendoane artificiale, organe implanturi. Printre materialele utilizate ca senzori biologici si produsi analitici, o atentie trebuie indreptata nu numai asupra materialelor destinate grefelor, de regula polimeri, dar si mineralelor cu afinitate specifica ridicata. Acesta este un sector cu o rapida dezvoltare. Asa - numitele materiale "de casa" devin larg raspandite. Exista deja uzine pentru microcapsule bazate pe produse active farmaceutice, care pot obtine optimum de proprietati pentru o buna performanta.

Un alt material de viitor pentru biologie este membrana, care deja este utilizata la dializa rinichilor sau pentru industria alimentara. Materialul de baza porneste de la celuloza si include diferiti polimeri sau substante minerale. Precizia de taiere a acestor materiale trebuie sa aiba o mare acuratete. Nivele mai ridicate ale permeabilitatii fac posibila cresterea tehnicilor de filtrare.

16.6 MATERIALE CU PROPRIETATI MECANICE SPECIALE

Metodele moderne pentru ridicarea rezistentei mecanice a otelurilor sunt: alierea complexa si aplicarea unor tratamente termo-mecanice. Tratamentele termo-mecanice propriu-zise, cuprind deformarea plastica a solutiilor, in special a celor austenitice sau a celor cu baza de nichel, urmata de imbatranirea la temperaturi inferioare temperaturilor de recristalizare. Pornind de la aceste premise atenta cercetatorilor s-a indreptat in ultimii ani cu predilectie inspre obtinerea unor proprietati ridicate de rezistenta prin finisarea granulatiei, realizata prin controlul parametrilor termici ai procesului de laminare sau prin stabilirea foarte judicioasa a parametrilor tratamentului de normalizare.

In prezent in constructia de automobile se utilizeaza tot mai mult otelurile cu inalta rezistenta in scopul micșorării masei automobilului si, ca urmare, in scopul reducerii consumului de combustibil pe unitatea de parcurs si al creșterii securității in circulatie.

Dupa estimarile specialistilor, in S.U.A. tablei cu inalta rezistenta mecanica pentru automobile i-au revenit in anul 1985 cca. 10% din consumul de metal, ceea ce reprezinta 3 mil. tone din tabla fabricata, in Germania la unele autoturisme - pana la 18%. In acelasi timp, in Japonia, la uzinele firmei Nippon Steel, Nippon

Kokan, Kawasaki Steel, procentul de tabla cu inalta rezistenta mecanica pentru automobile a fost de cca. 50% din productia totala de tabla. In aceeași perioadă, în Japonia productia de oteluri cu inalta rezistenta mecanica a crescut cu 70%.

Potrivit aprecierilor specialistilor, cresterea de 1,3...1,5 ori a rezistentei otelurilor pentru constructia de automobile va permite micșorarea masei automobilului cu 15...17%. Marea varietate a mecanismelor de schimbare și control a proprietatilor mecanice a acestor produse (durificarea ca urmare a formarii unei structuri cu dispersie fina, durificare ca urmare a formarii unei solutii solide, durificarea prin formarea unei structuri bifazice, durificarea prin dispersie, durificarea ca urmare a ecruisarii) explica ponderea ridicata în astfel de aplicatii industriale.

La elaborarea *otelurilor cu inalta rezistenta* pentru constructia de automobile au fost studiate mecanisme de durificare și influenta acestora asupra rezistentei și a plasticitatii fata de procedeul de durificare. Principalele mecanisme de durificare ale acestor oteluri sunt: deformarea la rece (ecruisarea), finisarea cristalelor, durificarea solutiilor solide, solidificarea prin dispersie și realizarea structurii formata din martensita prin calire.

Cu toate ca ecruisarea este metoda de durificare cea mai economica, aceasta nu este utilizata deoarece în general se atinge durificarea ca urmare a micșorarii plasticitatii. Majoritatea otelurilor slab aliate cu inalta rezistenta au granulație foarte fina. La tabla din otel laminat la cald (grosimea tablei peste 1.8mm) maruntirea graunților se atinge prin faptul ca laminarea în caje finisoare se realizeaza la o temperatura relativ scazuta; un astfel de regim de laminare opreste cresterea graunțului austenitic.

O alta cale de incetinire a creșterii graunțului este introducerea adaosurilor de elemente de aliere. Astfel, titanul și niobiului pot forma în austenita carburi care opresc deplasarea limitelor graunților, iar vanadiul opreste cresterea graunților fara separarea de faze noi.

Totodata temperatura scazuta de infasurare a ruloului permite obtinerea unor graunți de ferita cu dimensiuni minime, desi un rol principal îl are dimensiunea graunțului initial de austenita. La tabla din otel laminata la rece maruntirea graunților este atinsa, în general, ca urmare a recrystalizarii la o temperatura minima posibila.

Deoarece finisarea graunților marește temperatura de recrystalizare, aceasta nu este indicata la recoacerea tablei din otel dupa laminarea la rece. La otelurile cu inalta rezistenta laminate la cald graunții sunt mai fini decat graunții otelurilor laminate la rece.

La durificare, ca urmare a realizarii unei solutii solide de substitutie cu fosfor, siliciu și mangan, se obtin oteluri cu rezistenta la rupere de maxim 500N/mm². În unele oteluri continutul de siliciu poate atinge 0.5%, iar continutul de fosfor 0.1%. Acest tip de otel are o valoare ridicata a coeficientului de anizotropie plastica.

În oțelurile slab aliate cu înaltă rezistență mecanică, datorită micro-alierii cu vanadiu, niobiu și titan se realizează o repartizare uniformă a carburilor și carbonitrurilor foarte fine. Deși carburile formate în austenită pot duce la durificarea oțelului, efectul de bază îl realizează apariția în timpul transformărilor austenito-feritice a unei rețele de carburi foarte fine, care apare în timpul înfășurării benzii laminate în rulou.

Ca urmare a faptului că repartizarea dorită a carburilor poate fi obținută doar într-un interval limitat de temperatură, este necesar să se controleze temperatura benzii la intrarea pe rulou. Carburile și carbonitrurile sunt instabile la temperaturile de recristalizare ale oțelurilor laminate la rece, iar mărirea dimensiunilor carburilor, care are loc rapid reduce la minimum aportul acestora la durificare.

Cu ajutorul metodei de durificare prin dispersie se obțin relativ ușor table din oțel cu o rezistență la rupere de circa 800 MPa, dar plasticitatea acestora este mai mică decât la oțelurile durificate prin procedeul anterior.

Oțelurile cu structură bifazică, formată din ferită și martensită și cunoscute sub denumirea de oțeluri "dual fazice DP" se caracterizează printr-o combinație foarte bună a plasticității și rezistenței mecanice (rezistența la rupere depășește 490 MPa). Pe lângă martensită în zonele din apropierea acestora există porțiuni de austenită reziduală și de banită inferioară. În mod obișnuit, volumul celei de a doua faze este de 10...20%.

Un factor important la formarea proprietăților este dimensiunea zonelor martensitice. S-a calculat teoretic și s-a stabilit experimental că finisarea zonelor martensitice îmbunătățește substanțial proprietățile oțelurilor bifazice. De regulă oțelurile bifazice se obțin prin recoacere în zona bifazică □ □.

Un rol important în dezvoltarea unor ramuri de vârf ale tehnicii moderne, de exemplu a industriei aerospațiale, joacă oțelurile de înaltă rezistență mecanică, oțeluri caracterizate prin valori foarte ridicate ale proprietăților mecanice: $R_m \approx 1500-2500 \text{ N/mm}^2$; $R_{p0.2} = 1500 \text{ N/mm}^2$; $A_5 \approx 7\%$ etc. Din această categorie fac parte oțelurile durificabile prin dispersie. Se deosebesc *oțeluri durificabile prin precipitare de carburi* și *oțeluri martensitice durificabile prin precipitare de compusi intermetalici numite și oțeluri maraging*.

Oțelurile durificabile prin precipitare de carburi conțin circa 5% Cr, circa 1% Mo și respectiv 0.5% V. După revenire la temperaturi de ordinul a 500°C duritatea oțelului crește în raport cu duritatea oțelului după calire martensitică ca urmare a precipitării unor carburi fine de tipul Mo₂C și VC.

Un exemplu îl reprezintă oțelul cu compoziția:

C=0.37...0.44%; Si=0.8...1%; Cr =4.75...5.25%; Mo=1.2...1.4%; V=0.4...0.6%

utilizat în stare obținută prin calire martensitică și dubla revenire, prima la 620°C iar a doua la 570°C, timp de 2h.

Dupa tratament se obtin urmatoarele caracteristici:

$R_m=180\ldots200 \text{ daN/mm}^2$; $R_{p0.2}=150 \text{ daN/mm}^2$; $A_5=7\%$.

Otelurile martensitice de tip *maraging* au un continut scazut in carbon (circa 0.03% C) si aproximativ 18% Ni, 10%Co, 3%Mo, 0.5%Ti, 0.4%Al. Un astfel de otel, dupa calire, are structura formata din martensita saraca in carbon, caracterizata prin limita de curgere si rezistenta la rupere mare si plasticitate ridicata. Denumirea de oteluri maraging provine din combinatia a doi termeni "martensit" plus "ageing" (martensita imbatranita).

Aceasta martensita in sipci (~ 30 HRC) sufera in timpul tratamentului termic de imbatranire modificari structurale in urma proceselor de precipitare semicoerenta a fazelor intermediare metastabile de forma Ni_3Mo si Ni_3Ti (faza Ni_3Ti cu structura hexagonala, este similara cu carburile din oteluri),ridicand considerabil duritatea materialului la valori de 50...62 HRC. Aceste faze sunt puternic dispersate in faza initiala martensitica, de aici si denumirea tipului de otel. Structura otelului obtinut are o inalta densitate de dislocatii, care apare prin rearanjarea martensitei in placi.

Prin revenire la 480...500°C se produce precipitarea unor particule fine de compusi intermetalici de tip TiNi sau Ni_3Ti care maresc considerabil rezistenta la rupere pastrand o mare plasticitate datorita continutului ridicat in elemente de aliere. Racirea pentru calire a otelurilor maraging se face in aer; in stare calita otelurile sunt deformabile prin laminare, forjare si pot fi prelucrate prin aschiere si sudare.

Grupa otelurilor maraging isi datoreaza complexul excelat de proprietati (rezistenta, tenacitate, ductilitate) in primul rand elementului Ni. Metalurgia fizica a acestor oteluri se bazeaza pe aliajul binar Fe – Ni, ce reuseste sa asigure o transformare martensitica la orice viteza de racire, transformare totala de tip masiv ce produce o martensita de Ni, cu muchii zimtate prelucrabila (28...32 HRC) cu mare densitate in dislocatii. De remarcat ca aceasta martensita rezultata in urma unui tratament de punere in solutie la cca. 820°C este lipsita de tetragonalitate, celula elementara fiind extrem de aproape de ferita.

Celelalte elemente de aliere contribuie fie la facilitarea mecanismului de precipitare prin imbatranire cum este Co, fie la crearea unor precipitate diverse ca forma, dimensiuni si compozitie chimica. Finetea principalelor intermetalice este favorizata si de densitatea mare in dislocatii a martensitei. Durificarea pe acest fond de martensita moale cu mare densitate in dislocatii creaza o durificare structurala asociata cu tenacitate ridicata.

Aceste oteluri se utilizeaza de regula pana la temperaturi de 450°C cu rezultate excelente. La temperaturi mai mari de 550°C precipitatele incep sa devina grosolane si necoerente, formandu-se faze stabile de forma Fe_2Ni s-au Fe_2Mo , aparand totodata si austenita in structura.

METODE DE DEPUNERE A STRATURILOR SUBTIRI

17.1 BAZELE FIZICO-CHIMICE ALE PROCESELOR DE DEPUNERE A STRATURILOR SUBTIRI IN VID

Particulele de depunere, prin energia si natura lor, au o mare influenta asuprastructurii, compozitiei si compactitatii depunerii. In functie de destinatia functionala a peliculei, in procesul de depunere se controleaza: timpul de depunere, grosimea, rezistenta electrica, sau un alt parametru. Clasificarea metodelor de depunere a straturilor subtiri in vid, des utilizata in literatura de specialitate, cuprinde doua grupe de metode:

- metode fizice de depunere din vapori (PVD – Physical Vapour Deposition).
- metode chimice de depunere din vapori (CVD – Chemical Vapour Deposition).

Pornind de la starea de agregare a materialului de depunere si de la procesele fizice si chimice de generare, de transport si de nucleatie a depunerii, metodele fizice, chimice si fizico-chimice de depunere a straturilor subtiri in vid se pot clasifica in patru tipuri de baza, din care deriva o multitudine de variante.

1. **Metoda evaporarii termice si condensarii din stare de vapori**, este metoda in care particulele de depunere sub forma de vapori, neutre din punct de vedere electric si cu o energie de 0,1...0,3 eV, sunt obtinute prin evaporarea in vid a materialului de depunere, aflat in stare solida.

2. **Metoda pulverizarii** (sputtering) este metoda de depunere a straturilor subtiri in vid, in care materialul de depunere sub forma de atomi neutri sau grupari de atomi neutri, cu energii cuprinse intre 10 eV si 40 eV, este obtinut prin pulverizarea in vid a materialului de depunere, aflat in stare solida.

3. **Metoda placarii ionice** este metoda de depunere, in care particulele materialului de baza pentru cresterea peliculei, obtinute prin evaporare termica sau pulverizare in vid, sau particulele materialului secundar de depunere, moleculele gazului reactiv, sunt in mare parte ionizate printr-un anumit procedeu (traversare a unei zone cu plasma sau bombardarea cu electroni). Gradul de ionizare al particulelor de depunere, dupa datele culese din literatura de specialitate, variaza obisnuit intre 0,5% si 30%.

Gradul de ionizare al materialului de depunere influenteaza direct

coeficientul de activare energetica al substratului (si aderenta materialului depus) precum si structura (dimensiunea cristalitelor), compactitatea si compozitia stratului depus.

4. Metoda depunerii chimice a vaporilor la presiune scazuta este o metoda de depunere a straturilor subtiri in vid, la care materialul de depunere aflat la temperatura inalta sub forma de compusi gazeosi (vapori), reactioneaza cu substratul incalzit si se depune selectiv pe aceasta.

17.2. METODA EVAPORARII TERMICE SI CONDENSAREA IN STARE DE VAPORI

Metoda evaporarii termice si condensarii din faza de vapori asigura depunerea de straturi subtiri, din substante simple, cu o compozitie, care respecta intr-un grad foarte ridicat compozitia stratului evaporat. Peliculele depuse prin evaporare termica pot avea o structura care variaza de la un grad extrem de ridicat de ordonare (cazul cresterii epitaxiale pe suport monocristalin) pana la un grad de neordonare completa (cazul depunerilor amorfe sau sticloase). Majoritatea metalelor si materialelor semiconductoare in stare de straturi subtiri se prezinta sub forma policristalina fiind compuse dintr-un numar mare de graunti cristalini separati prin suprafete de separare numite interfete sau granite.

In cazul materialelor masive sau trase in foi subtiri, configuratia limitelor dintre cristalite, dimensiunea si orientarea acestora, depinzand de prelucrarile mecanice sau termice anterioare.

a) Evaporarea termica

Evaporarea termica este fenomenul fizic de trecere a substantelor din faza condensata (solida) in stare de vapori, ca urmare a incalzirii, pana la temperaturi inferioare temperaturii de fierbere.

Trecerea substantelor din stare solida in stare lichida si apoi in stare de vapori, sau din stare solida in stare de vapori, prin sublimare, precum si in sens invers, fac parte din fenomenele cunoscute sub denumirea de transformari de faza si se supun termodinamicii clasice si relatiilor de faza ale lui Gibbs.

In general vorbind, evaporarea unui material se poate produce la orice temperatura diferita de zero absolut. Probabilitatea mai mare de a parasii suprafata materialului o au moleculele (atomii) mai "incalzite", situate la suprafata materialului, unde energia de legatura este mai redusa. Cu cresterea temperaturii energia medie a moleculelor creste, depasind energia de legatura a moleculelor de suprafata, ceea ce intensifica procesul de evaporare, materialul evaporat fiind astfel adus in stare de vapori.

Evaporarea termica si condensarea in stare de vapori (evaporare termica),

este un proces fizic de depunere a straturilor subtiri in vid, in care materialul ce trebuie depus pe substrat (piesa de acoperit), aflat in stare solida, este adus in stare de vapori ca urmare a incalzirii in vid pana la evaporare, urmat de recondensarea vaporilor pe substrat, aflat la o temperatura mai scazuta. Energia particulelor de depunere (a vaporilor) este scazuta, fiind intre 0,1 si 0,3 eV.

Procesul de depunere are de regula o durata scurta (sub 1...2 minute), datorita unei rate ridicate de evaporare a materialului si a grosimilor uzuale de depunere reduse.

Depunerea straturilor subtiri prin evaporare termica rezistiva este cea mai folosita pentru realizarea de acoperiri cu rol functional si decorativ, datorita simplitatii si eficientei.

In esenta ea consta in urmatoarele etape:

- Trecerea materialului din faza condensata (solida sau lichida) in faza gazoasa (de vapori), prin evaporare termica.
- Traversarea de catre vaporii materialului a spatiului dintre sursa de evaporare si substrat (piesa de acoperit).

Metalele si aliajele metalice evaporate au comportare de vapori, deoarece temperatura de obtinere a lor in procesul de evaporare (in general de peste 1000°C) este inferioara temperaturii critice (in general de peste 3000°C) de trecere in faza gazoasa.

Presiunea vaporilor p_s , corespunzatoare starii de echilibru se numeste presiune de saturatie a vaporilor, iar vaporii astfel obtinuti se numesc vapori saturati.

Practica a aratat ca procesul de depunere se produce cu viteza acceptabila, daca presiunea de vapori se stabileste de exemplu 1,3 Pa.

Temperatura materialului la care presiunea vaporilor este de 1,3 Pa se numeste temperatura conventionala de evaporare si este prezentata in tabelul 17.1.

Din tabel se vede ca pentru unele materiale temperatura conventionala de evaporare este mai mica decat temperatura de topire. Aceste materiale se evaporă foarte intens in stare solida (sublimeaza).

In realitate procesul de evaporare nu are loc la echilibru, cand se realizeaza vaporii saturati, ci intr-un proces dezechilibrat, cand materialul se evapora intens sub forma de vapori, care se condenseaza apoi pe stratul relativ rece.

Presiunea vaporilor materialului nu va atinge niciodata valoarea de saturatie, materialul indepartandu-se din evaporator cu o viteza determinata, care se poate calcula cu relatia:

$$w = c(p_s - p)/p_0$$

in care: w = viteza de evaporare (cantitatea de material in grame ce paraseste un cm^2 de suprafata in timp de o secunda)

c = constanta

p_s = presiunea vaporilor saturati

p_0 = presiunea gazelor reziduale din camera tehnologica

p = presiunea adevarata de dezechilibru a vaporilor

Tabel nr.17.1

Temperatura conventionala de evaporare (pentru $p_s = 1,3 \text{ Pa}$)

Nr.	Elementul	Masa	t_{topire}	t_{cev}
crt.		atomica	(°C)	(°C)
1.	Ag	107,4	961	1047
2.	Al	27	660	1150
3.	Au	197	1063	1465
4.	Bi	209	271	698
5.	C	12	3700	2681
6.	Cd	112,4	321	264
7.	Co	58,9	1490	1650
8.	Cr	52	1800	1205
9.	Cu	63,5	1083	1273
10.	Fe	55,8	1535	1447
11.	Ge	72,6	959	1251
12.	Mn	54,9	1244	980
13.	Mg	24,3	651	443
14.	Mo	95,9	2662	2533
15.	Ni	58,7	1455	1510
16.	Pd	106,4	1555	1556
17.	Pt	195	1774	2090
18.	Sb	121,8	630	678
19.	Si	28	1415	1342
20.	Ta	181	2996	3070
21.	Ti	47,9	1725	1546
22.	W	183,9	3382	3309

Relatia de mai sus ne arata ca viteza de evaporare creste cu scaderea presiunii gazelor reziduale din camera tehnologica. La presiuni ridicate ale gazelor

reziduale se produce o franare a difuziei vaporilor de material si implicit o reducere a vitezei de evaporare. Franarea difuziei vaporilor in spatiul inconjurator poate sa apara si la presiuni inalte de saturare, ca pot fi atinse numai la temperaturi mari ale evaporatoarelor.

Conditii suficient de prielnice pentru difuzia si evaporarea materialului au loc la presiuni de vaporii mai mari de 133 Pa si la presiunea gazului inconjurator nu mai mare de 0,13 Pa, cand vaporii pot sa se imprastie liber si uniform in spatiul tehnologic.

In aceste conditii de presiune a gazelor reziduale si de presiune a vaporilor, viteza de evaporare a materialului poate fi evaluata cu aproximatie cu ajutorul formulei data de Langmuir:

$$w=4,38\cdot10^{-3}\cdot p_s\cdot(M/T)^{1/2}$$

unde: w = viteza de evaporare ($\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$)

M = masa moleculara a materialului in (kg/Kmol)

T = temperatura evaporatorului (a materialului) la evaporare in (K)

P_s = presiunea vaporilor saturati in (Pa).

Prin evaporare termica materialul de depunere este adus in stare de vaporii, constituiti din particule neutre, sub forma de atomi, molecule sau grupari de atomi. In principal, in majoritatea cazurilor de evaporare termica particulele vaporii sunt constituite din atomi neutri.

Din cauza ionizarii termice, atomii vaporii contin totusi o cantitate neinsemnata de particule incarcate.

De asemenea, prin utilizarea de surse speciale de evaporare, sub forma de creuzete inchise cu un orificiu ingust de evacuare a materialului evaporat, se obtin vaporii sub forma de clusteri, ce constau din grupari de 100...2000 atomi, uniti prin forte van der Waals.

In cazul evaporarilor prin arc electric, sau prin iradiere cu fascicul laser, materialul de depunere, adus sub forma de vaporii, contine o cantitate insemnata de atomi ionizati. Astfel, la descarcările in arc electric, tensiunea redusa si curenții mari de descarcare incalzesc puterinc catodul, pe care-l transforma in particule ionizate (in proportie de 60...90%) si atomii neutrii cu o energie cinetica de 10...1000 eV.

Vaporii de material obtinuti prin arc electric, asigura o depunere eficienta prin placare ionica simpla sau reactiva.

In evaporarea termica cu incalzire inductiva, rezistiva sau cu tun cu fascicul electronic, particulele vaporii sunt neutre din punct de vedere electric.

b) Condensarea materialului pe substrat

Cealalta faza in procesul de obtinere a straturilor subtiri prin evaporare termica, o constituie condensarea substantei evaporate pe suprafata substratului a carui temperatura este inferioara temperaturii de evaporare. Materialul ce se depune pe substrat este neutru din punct de vedere electric, iar energia particulelor este de (0,1...0,5) eV.

Cand atomii (sau moleculele) incidenti ai materialului se apropie la mai putin de cateva distante atomice de substrat, ei intra in campul de forta al suprafetei substratului unde au loc urmatoarele interactii posibile:

1) reflexia atomilor incidenti ca urmare a ciocnirilor elastice cu atomii substratului, atomii reflectati isi pastreaza in cea mai mare parte energia initiala. Timpul in care ei raman pe substrat este foarte scurt, de ordinul picosecundelor.

2) adsorbția fizica a atomilor incidenti ca urmare a stabilirii de legaturi Van der Waals, cu atomii de suprafata ai substratului.

3) adsorbția chimica a atomilor. Chemosorbția atomilor incidenti, ca urmare a stabilirii de legaturi intre atomii incidenti si atomii de suprafata ai substratului. Pentru ca chemisorbtia sa se produca este necesara o anumita energie de activare.

4) asocierea atomilor sau moleculelor de gaz cu atomi sau grupari de atomi ai materialului evaporat deja adsorbiti de substrat. In acelasi timp cu atomii sau moleculele incidente ai substantei evaporate, la substrat ajung si molecule de gaz rezidual, care in miscarea lor haotica lovesc substratul impurificand pelicula depusa si infuentand proprietatile acesteia.

De o importanta deosebita pentru structura, compozitia si aderenta la substrat a peliculei depuse este etapa de inceput a depunerii – etapa de nucleatie. In esenta, etapa de nucleatie este o transformare de faza si anume din faza de vapori in faza solida sau vapori-faza amorfa-faza solida sau vapori-faza lichida (amorfa)-faza solida.

Pentru cea mai mare parte din aplicatii, materialul substratului (a piesei pe care se face depunerea) si a peliculei depuse, sunt impuse prin conditiile functionale ale piesei finite. In anumite situatii materialul substratului si al peliculei de depunere pot fi si alese.

Alegerea materialului substratului si materialului de depunere, trebuie sa tina cont de compatibilitatea celor doua materiale pentru asigurarea unei aderente corespunzatoare depunerii, a unor proprietati prestabilite, precum si unui pret de cost cat mai scazut al depunerii.

Ca materiale pentru realizarea straturilor subtiri, practic, in aplicatii se utilizeaza: sticlele, ceramicele si metalele.

Ca materiale de depunere prin evaporare termica, se utilizeaza practic aproape toate elementele din tabelul periodic, ca si multe aliaje si compusi chimici.

Compatibilitatea materialului substratului si al materialului de depunere, pentru a asigura aderenta este legata in primul rand de *constantele de retea* ale celor doua materiale si de *coeficientii de dilatare termica ai acestora*.

Pentru a se elimina tensiunile la zona de separatie substrat-condensat si pentru a asigura o aderenta buna pe un domeniu cat mai mare de temperaturi, coeficientii de dilatare termica ai substratului si ai peliculei depuse, trebuie sa fie apropiati.

Constanta de retea a celor doua materiale (substrat-condensat) are o importanta extrema in *cresterea epitaxiala a straturilor subtiri*.

In esenta, procesul de epitaxie consta in transportul atomilor dintr-o faza solida, lichida sau gazoasa la suprafata unui suport monocristalin si in ocuparea unor pozitii ordonate in urma difuziei la suprafata, astfel incat suportul monocristalin care creste sa continue structura cristalina a cristalului.

Planeitatea si rugozitatea suprafetei au influente mari asupra structurii si porozitatii depunerii, pelicula depusa urmarind suprafata substratului. Aspectul zgruntuos al cresterii peliculei se datoreste fie transmiterii structurii suprafetei substratului, fie datorita cresterii preferentiale in structura columnara, ce prezinta porozitate maxima. Numai pe substrate cu rugozitate redusa se pot obtine pelicule cu luciu metalic deosebit.

Temperatura substratului are influenta asupra depunerii (permitand obtinerea de pelicule cu structura de amorf la cristalin), precum si asupra aderentei acesteia la substrat. Ea infuenteaza extrem de mult si marimea grauntilor depunerilor cristaline. Uneori pentru a preveni aparitia unei structuri columnare se maresta temperatura substratului.

c) Aderenta depunerii

Metode de prelucrare a suprafetei substratului in vederea asigurarii aderentei particulelor depuse in vid, aplicate diferentiat functie de substrat si de tehnologia de depunere, au in vedere:

1) realizarea unei suprafete chimic curate a substratului, prin indepartarea impuritatilor de la suprafata si a gazelor de adsorbite.

2) activitatea acesteia in vederea realizarii de legaturi fizico-chimice stabile si puternice intre substrat si condensat.

Aceste prelucrari se executa in doua etape. Intr-o prima etapa, premergatoare procesului de depunere, prin metode fizico-chimice si mecanice se asigura indepartarea impuritatilor organice si neorganice de la suprafata substratului,

precum si activarea acestuia pentru imbunatatirea aderenței depunerilor.

Dintre aceste metode preliminare de prelucrare a suprafetei pieselor de depunere, cele mai uzuale se refera la:

- curatirea prin spalare in medii lichide sau de vapori ;
- curatirea prin ultrasunete;
- reducerea rugozitatii prin polizare sau slefuire mecanica;
- acoperirea cu lac a suprafetelor metalice rugoase sau a celor nemetalice, ce prezinta gazari mari, pentru realizarea de acoperiri aderente si stralucitoare;
- activarea prin sablare.

Cea de-a doua etapa de curatire a suprafetei substratului, se executa in camera tehnologica de depunere, precedand operatia de depunere propriu-zisa si are ca scop asigurarea unei suprafete activate si chimic curate.

Intre aceste metode de curatire si activare a suprafetei substratului se disting:

- incalzirea substratului
- curatirea si activarea prin bombardament cu fascicul de electroni generati de un tun electronic
- curatirea si activarea prin bombardament cu electroni si ioni din plasma descarcarii luminiscente
- curatirea si activarea prin bombardament cu ioni sau atomi neutri, generati de un generator de ioni, sau de atomi neutri.

Ca o regula generala, imbunatatirea curateniei suprafetei reduce necesitatea temperaturilor inalte.

17.3 METODA PULVERIZARII TERMICE (SPUTTERING)

Intre tehnologiile de baza pentru realizarea straturilor subtiri prin metode fizice in vid se afla si pulverizarea (sau sputtering-ul) cu o multitudine de variante practice.

Pulverizarea este fenomenul fizic de expulzie a atomilor de la suprafata unui material solid, ca urmare a bombardarii acestuia cu particule energetice. Ca particule energetice de bombardament se pot utiliza:

- atomi neutri;
- electroni de foarte inalta energie;
- neutroni ;
- ioni.

De obicei se folosesc ioni grei de gaz inert (ioni pozitivi), cel mai adesea fiind folosit argonul. In cazul utilizarii ionilor pozitivi de gaz inert ca particule de bombardament, sursa de generare a acestora este descarcarea luminiscenta, iar fenomenul de pulverizare are denumirea de **pulverizare catodica**. Accelerarea si sporirea energiei ionilor pozitivi de bombardament se realizeaza, in acest caz prin polarizarea tinteii la un potential negativ de pana la 5 kV.

Prin pulverizarea catodica, ca fenomen fizic, a fost descoperita in 1852 de Grove, apoi, cativa ani mai tarziu, de Plüker, care au constatat ca tuburile cu descarcari in gaze, atunci cand functioneaza timp indelungat, metalul din care sunt realizati electrozii se depune putin cate putin pe peretii de sticla ai tubului de descarcare. Se stie acum ca acesti electrozi sunt bombardati fara incetare, in timpul functionarii, de catre ionii ce se formeaza in descarcarea luminiscenta din tub. In 1877 Wright a propus utilizarea pulverizarii catodice pentru a realiza depuneri metalice de straturi subtiri. Aceasta idee indrasneata nu a gasit in epoca aplicatii deoarece cu mijloacele tehnice si cunostintele de atunci viteza de depunere era foarte scazuta, iar contaminarea peliculelor era foarte frecventa si greu de inlaturat.

Principiul pulverizarii magnetron. In esenta, la pulverizarea catodica tip magnetron se porneste de la aranjamentul pulverizarii clasice ce utilizeaza un catod plan, prevazut cu ecran de limitare a plamei si un anod, la care se adauga, imediat in spatele catodului un sistem magnetic si la o distanta in fata catodului (tinteii de pulverizare), in mod optional, un anod suplimentar.

Magnetii sau electromagnetii ce creeaza un camp magnetic din fata catodului sunt astfel aranjati incat sa existe cel putin o regiune in fata catodului in care locul geometric al liniilor campului magnetic, paralel la suprafata tinteii, este o curba inchisa.

Prin adaugarea la un catod de pulverizare a unui sistem magnetic se obtine un dispozitiv de pulverizare numit “catod Penning” si prin adaugarea la acesta a unui anod care sa asigure o anumita configuratie a campului electric, se realizeaza un dispozitiv special de pulverizare, cu campurile electric si magnetic incrucisate, numit sistem de pulverizare tip magnetron, sau magnetron.

Uneori anodul care asigura o anumita configuratie campului electric dintre acesta si catod, nu este integrat in constructia dispozitivului de pulverizare ci apartine sistemului de pulverizare numi “sistem de pulverizare magnetron”.

Existenta campurilor electric si magnetic incrucisate duce la modificarea substantiala a distributiei spatiale a sarcinilor electrice ce apar in descarcarea luminiscenta, prin configurarea acestora la suprafata tinteii de pulverizare.

Particulele incarcate din plasma pulverizarii catodice sprijinite de camp magnetic, influentata sensibil de existenta campurilor electric si magnetic incrucisate sunt:

- ionii pozitivi de argon si eventual azot, de regula simplu ionizati (Ar^+ si N_2^+), generati in numar mare si care bombardeaza catodul, respectiv anodul, in pulverizarii magnetron reactive.

- electronii secundari eliberati din tinta de pulverizare sub bombardamentul ionic;

- electronii secundari rezultati la anod ca urmare a bombardamentului electronic si electronii rezultati prin ionizarea gazului de lucru (Ar).

Parametrii de baza ai pulverizarii catodice magnetron sunt:

- a) tensiunea intre electrozi (tensiunea anod-catod)
- b) curentul (sau densitatea de curent) in descarcare, respectiv puterea medie disipata in descarcare
- c) marimea inductiei campului magnetic
- d) presiunea de lucru.

De marimea si stabilitatea parametrilor enumerati, care se interconditioneaza intre ei, depinde stabilitatea descarcarii si eficienta procesului de depunere.

Sistemele de pulverizare magnetron sunt sisteme de pulverizare la tensiune scazuta. Tensiunea de alimentare in sistemele de pulverizare magnetron nu depaseste 1000 V c.c. Tensiunea practica de lucru pentru pulverizarea tinte este de (300...700) V. Tinta cu rol de catod, este polarizata negativ, iar anodul de regula este la potential nul.

Totusi, in anumite sisteme de pulverizare (de ex. la magnetizarea plasticelor) pentru o captare mai mare a electronilor scapati din capcana magnetica, in vederea reducerii bombardarii cu electroni a substratului, se recomanda ca anodul suplimentar al dispozitivului de pulverizare sa fie polarizat la un potential pozitiv mic (40...50) V. In multe sisteme de pulverizare magnetron nu sunt prevazute cu anod suplimentar. De asemenea, in multe sisteme de pulverizare magnetron se utilizeaza polarizarea negativa a substratului in scopul realizarii unor depuneri reactive.

Curentul, respectiv densitatea de curent in descarcare, depinde de o multime de factori ca de exemplu: tensiunea de lucru, presiunea gazelor de lucru, inductia campului magnetic, configurati sistemului magnetic, natura materialului tinte de pulverizare si se limiteaza prin puterea sursei de alimentare. Densitatea de curent pentru sistemele de pulverizare magnetron atinge valorile medii de: 80 mA/cm^2 pentru magnetron cilindrice, 160 mA/cm^2 pentru magnetron cu tinta conica si 200 mA/cm^2 pentru magnetron cu tinta plana.

In zona centrala a tinte de pulverizare densitatile de curent ce se ating sunt mai mari datorita intensificarii plasmei in zona centrala de erodare.

În mod corespunzător, puterea medie obținută în sistemele de pulverizare magnetron este de 40 W/cm^2 pentru magnetronul cu catod cilindric, 80 W/cm^2 pentru magnetroanele cu tintă conică și de 100 W/cm^2 pentru magnetronul cu tintă plană.

Puterea maximă admisă în sistemele de pulverizare magnetron este limitată de condițiile de răcire ale țintei de pulverizare și de conductibilitatea termică a materialelor.

Parametrul cel mai important pentru multe caracteristici determinate ale pulverizării magnetron este geometria și mărimea inducției câmpului magnetic la suprafața țintei de pulverizare.

Valoarea câmpului magnetic determină curentul de descărcare și de asemenea structura descărcării. Creșterea inducției magnetice duce la creșterea curentului de descărcare, precum și a densității ionilor în apropierea catodului. La utilizarea inducției de peste $0,1 \text{ T}$ se creează și crește o cădere de potențial în apropierea anodului, ca rezultat a apariției sarcinii spațiale negative în apropierea lui. Datorită acestei căderi de potențial apare o accelerare a electronilor în această zonă, care vor determina o ionizare importantă în această zonă, care va duce la intensificarea bombardării cu electroni a substratului.

Sistemele de pulverizare magnetron pot lucra la presiuni de lucru de la 10^{-2} Pa la 1 Pa și mai sus. Pentru a elimina impurificarea peliculelor depuse, cu gaze reziduale, precum și a asigura distanțe mari între tinta de pulverizare și substrat, este util să se folosească presiuni de lucru cât mai scăzute. Prin alegerea corespunzătoare a câmpului magnetic la suprafața țintei de pulverizare, a geometriei și configurației electrozilor, precum și a tensiunilor de lucru în pulverizarea catodică magnetron poate să fie scăzută până la 10^{-2} Pa .

Tensiunea limită de aprindere a pulverizării catodice magnetron este mai scăzută decât la pulverizarea catodică tip diodă în c.c., datorită câmpului magnetic care asigură o concentrare a electronilor mai mare, în zona capcanei magnetice, decât în restul spațiului tehnologic.

Sistemele de pulverizare magnetron, față de celelalte sisteme clasice de pulverizare catodică, au două avantaje esențiale și anume:

a) rata de pulverizare a țintei (și implicit rate de depunere pe substrat) este foarte ridicată, fiind cu două ordine de mărime mai mare decât la pulverizarea catodică tip diodă.

b) încălzirea substratului este mult mai redusă decât la pulverizarea catodică tip diodă (și decât la evaporarea termică), datorită reducerii bombardamentului cu electroni secundari a substratului prin reținerea acestora de către capcana magnetică și captarea celor "termalizați" și scăpați din plasmă de către anodul suplimentar.

Reducerea incalzirii substratului in pulverizarea magnetron, in anumite conditii, face posibila utilizarea avantajoasa a sistemelor de pulverizare magnetron la acoperirea straturilor cu rezistenta termica scazuta (plastice, polimeri, sticle etc.).

Pentru a cunoaste limitările ce asigura o incalzire a substratului este necesara o analiza asupra resurselor termice de incalzire a substratului si a raspunsului termic al substraturilor in timpul acoperirii.

Sursele termice principale de incalzire a substratului in pulverizarea catodica magnetron sunt:

- 1) energia de condensatie a atomilor depusi pe substrat
- 2) energia cinetica a atomilor depusi pe substrat
- 3) radiatia plasmei
- 4) energia cedata la catod de catre ionii neutralizati sau reflectati de aceasta
- 5) energia electronilor 'scapati din capcana magnetica' si necapturati de anodul suplimentar

17.4 METODA PLACARII IONICE

Termenul de placare ionica a fost introdus in anul 1964 de catre D.M. Marttox (USA-NASA), pentru a defini procesul de depunere a straturilor subtiri in care substratul este supus unui bombardament intens cu ioni inaintea si in timpul depunerii, mai exact substratul este supus bombardamentului cu ioni ai gazului de lucru in timpul depunerii. Ionizarea materialului de depunere se obtine prin trecerea materialului evaporat prin plasma descarcarii luminescente, stabilita intre sursa de evaporare termica (cu rol de anod) si substrat (cu rol de catod).

Metoda placarii ionice tip Mattrox sub forma placarii ionice reactive a fost utilizata initial pentru realizarea depunerii de nitrura de titan prin evaporarea termica a titanului dintr-o sursa de evaporare termica (tun electronic), in prezenta unei descarcari luminescente cu atmosfera de Ar si N₂, stabilita intre evaporator, ce constituie anodul, si substrat, ce constituie catodul descarcarii.

In plasma descarcarii luminescente, stabilita intre anod (evaporatori) si catod (substrat) se produce ionizarea unui numar (relativ redus) de vapori de material (de Ti), obtinuti prin evaporare, precum si unor atomi de gaz inert si de gaz reactant. Acesti ioni pozitivi accelerati de potentialul negativ al substratului va supune substratul unui bombardament lejer si alaturi de atomii de metal depusi pe strat vor asigura depunerea unor pelicule cu o aderenta si o structura imbunatatita.

Ulterior termenul de placare ionica a fost extins si pentru alte procedee de depunere a straturilor subtiri, in care o parte din materialul de depunere a fost adus in stare de ioni, cum ar fi Bias Sputteringul, procese tip PVD (Physical Vapour

Deposition) asistate de plasma, procese tip CVD (Chemical Vapour Deposition) asistate de plasma.

În functie de locul de generare a particulelor ionizate de depunere, metoda placarii ionice poate fi:

- 1 - cu generarea particulelor ionizate de depunere in spatiul tehnologic de lucru;
- 2 - cu generarea particulelor ionizate de depunere in afara spatiului tehnologic de lucru.

Clasificarea metodelor de depunere prin placare Mattrox

Prima metoda de depunere prin placare ionica se poate clasifica functie de modul de generare a materialului de depunere si de modul de ionizare a acestuia in:

1) Procese tip PVD asistate de plasma

- a) Placare ionica de tip Mattrox (Placare ionica sustinuta de evaporare termica rezistiva si asistata de plasma descarcarii luminiscente).
- b) Placarea ionica reactiva (Reactive Ion Plating).
- c) Evaporarea reactiva activata (Activated Evaporation Process).
- d) Placarea ionica reactiva activata (Activated Reactive Ion Plating).

2) Procese intense de evaporare in arc electric cu ionizarea concomitenta a materialului de depunere

- a) Placare ionica prin evaporare cu arc termoionic
- b) Placare ionica cu evaporare prin descarcare cu catod cavitat
- c) Placare ionica prin evaporare cu arc catodic punctual

3) Procese tip PVD sau Sputtering asistate de emisie termoelectronica

- a) Placare ionica cu clusteri
- b) Placare ionica cu pulverizare magnetron asistata de emisie termoelectronica.

4) Procese tip CVD asistate de plasma

- a) Depunerea prin plasma a peliculelor subtiri anorganice
- b) Polimerizarea prin descarcare luminiscenta

5) Alte tipuri de procese de placare ionica

- a) Placarea ionica prin pulverizare speciala
- b) Placarea ionica prin evaporare cu fascicul laser.

Mai exista o a doua metoda de depunere prin placare ionica, **cu generarea particulelor ionizate de depunere in afara spatiului** tehnologic propriu-zis.

De regula, aceste surse de ioni lucreaza la presiuni mai ridicate (1...15 Pa), se monteaza in exteriorul camerei tehnologice, aflate la presiuni mai scazute (de regula sub 5×10^{-2} Pa), fiind cuplate etans la aceasta prin sisteme specializate.

Prezenta ionilor de material intre particulele care se de depun pe substrat asigura placarii ionice urmatoarele *particularitati* esentiale:

- a) posibilitatea curatirii prin pulverizare a substratului inaintea depunerii;
- b) patrunderea ionilor de metal in profunzimea substratului, pe adancimi de pana la cativa microni;
- c) posibilitatea acoperiri pieselor cu o configuratie geometrica complicata;
- d) depunerea dirijata si eficienta a materialului de depunere.

Depunerile obisnuite in vid (prin evaporare sau polarizare) permit acoperirea numai pe o singura fata a substratului. Datorita ionizarii partiale a particulelor de depunere si datorita deplasarilor spre substrat in camp electric si cu ciocniri pe parcurs se produce o dispersare si o depunere a acestora atat pe fata dinspre sursa care genereaza particule de depunere, cat si pe fata opusa a acesteia. Dispersarea particulelor ionizate permite de asemenea ca prin placare ionica sa poata fi acoperite piese cu suprafete neregulate, precum si interioarele pieselor tubulare.

<http://suciu.eu>

Bibliografie

1. Murgulescu I. G. s.a., *Teoria molecular cinetica a materiei*, Editura Academiei, Bucuresti, 1979.
2. Nanu A., *Tehnologia materialelor*, Editura Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1972.
3. Gadea Suzana si Petrescu Maria, *Metalurgie fizica si studiul metalelor*, vol. I, II si III, Editura Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1979.
4. Geru N., *Metalurgie fizica*, Editura Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1981.
5. Sontea S. s.a., *Metale si aliaje neferoase de turnatorie*, Editura Scrisul Romanesc, Craiova, 1981.
6. Kittel S., *Fizica solidului*, Editura Tehnica, Bucuresti, 1976.
7. Azaroff L., *Introduction To Solid*, New York, 1970.
8. Opechowski W., *Crystallographic and Metacrystallographic Group* Vancouver, 1986.
9. *** *Metals Handbook*, vol. 7 si 8, Ohio, 1983.
10. Sternberg S. s.a., *Chimie fizica*, Editura Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1981.
11. Georgescu L. s.a., *Fizica starii lichide*, Editura Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1983.
12. Matt N., *Deformation Of Metals*, Iron and Steel, England, 1990.
13. Petty E., *Physical Metallurgy Of Engineering Materials*, Londra, 1990.
14. Brandt N. B. s.a., *Electronic Structure Of Metals*, Mir Publisher Moscow, 1975.
16. Stanescu C. s.a., *Tehnologie si masini unelte*, Editura I.P. Bucuresti, 1987.
17. Ionescu S. *Neomateriale ingineresti*, Editura I.P. Bucuresti, 1990.
18. *** *Properties of metal matrix-grafit particle composites*, International Materials Review, 1992.
19. Stefanescu F., *Compozite metalice*, Editura Matrix Rom, Bucuresti, 1996.
20. Dumitrescu C., Saban R., *Metalurgie fizica tratamente termice*, Editura Fair Parteners 2001.
21. Cosmeleata G, Suci V. *Materiale si tehnologii pentru ingineri economisti*, Editura Man-Dely 2004.
22. Institutul National de Cercetare - Dezvoltare pentru Microtehnologie IMT-Bucuresti Strategia de cercetare-dezvoltare in domeniile materiale noi, micro si nanotehnologii, in perspectiva integrarii in spatiul de cercetare european, Bucuresti 2004.